

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Departamento de Química Inorgánica



*Tiosemicarbazonas derivadas del ácido
5-acetilbarbitúrico y sus complejos.
Síntesis, caracterización y propiedades*

María Lourdes Gómez Rodríguez

Santiago de Compostela, Septiembre de 2005

Memoria para optar el Grado de Doctor por
la Universidad de Santiago de Compostela,
que presenta la Graduada en Química,
María Lourdes Gómez Rodríguez.



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

ALFONSO CASTIÑEIRAS CAMPOS, CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

HAGO CONSTAR,

Que el presente trabajo de investigación titulado *Tiosemicarbazonas derivadas del ácido 5-acetilbarbitúrico y sus complejos. Síntesis, caracterización y propiedades* fue realizado bajo mi dirección por la Graduada en Química Doña MARÍA LOURDES GÓMEZ RODRÍGUEZ en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, y autorizo su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del Grado de Doctor por parte de la interesada.

Santiago de Compostela, 1 de Septiembre de 2005

María Lourdes Gómez Rodríguez

Alfonso Castiñeiras Campos

Agradecimientos

Al profesor Dr. Alfonso Castiñeiras, por la dirección de la investigación a la que se refiere la presente memoria.

A todos los compañeros que han estado o están en el Departamento, en especial a Elena Bermejo, Isa, Raúl y Susana, por hacer más ameno el trabajo, por su amistad y por su ayuda inestimable.

A Manuel y a mi familia, especialmente a mis padres por su apoyo y entrega.

A la Xunta de Galicia, por la Beca predoctoral durante los años 2001 – 2004.

A mis padres

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	15
1. Ácido barbitúrico y sus derivados	18
1.1 Estructura	18
1.2 Actividad biológica	24
1.3 Relación estructura-actividad	27
2. Tiosemicarbazonas	30
2.1 Estructura	30
2.2 Actividad biológica	37
2.3 Relación estructura actividad	43
Bibliografía	46
II. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL	51
III. PARTE EXPERIMENTAL	55
1. Disolventes y reactivos	57
2. Síntesis de precursores y ligandos	59
2.1 Síntesis del ácido 5-acetilbarbitúrico	59
2.2 Síntesis de tiosemicarbazidas disustituidas	59
2.3 Síntesis de los ligandos	59
3. Síntesis de los complejos	61
3.1 Complejos de Ni ^{II} , Pd ^{II} y Pt ^{II}	65
3.2 Complejos de Zn ^{II} y Cd ^{II}	69
3.3 Complejos de Cu ^{II}	77
4. Técnicas de caracterización	79
Bibliografía	83
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	85
1. Análisis elemental y propiedades físicas	87
1.1 Análisis elemental	87
1.2 Solubilidad	94
Bibliografía	94

2. Espectrometría de masas	99
2.1 Impacto electrónico	99
2.2 FAB	102
Bibliografía	107
3. Análisis estructural por difracción de rayos X	108
3.1 Estructura de HAB4DH·DMSO	108
3.2 Estructuras de los complejos con índice de coordinación 4	112
- Complejos con el ligando monodesprotonado:[Cu(AB4Hexim)Cl] ...	112
- Complejos con el ligando doblemente desprotonado	115
Complejos mononucleares:	
[Pd(AB4DM-H)(DMSO)]·DMSO y	
[Pt(AB4DM-H)(DMSO)]·DMSO	
Complejos tetranucleares:	
[Pt(AB4M-H)] ₄ ·2/2DMSO·2DMSO·5H ₂ O y	
[Pt(AB4E-H)] ₄ ·4DMSO·2H ₂ O	
3.3 Estructuras de los complejos con índice de coordinación 5	130
- Geometría bipiramidal trigonal distorsionada	132
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	
[Zn(AB4M)(OAc)(EtOH)]	
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	
[Zn(AB4DM)I(H ₂ O)]·H ₂ O	
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	
- Geometría piramidal tetragonal distorsionada	143
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·2H ₂ O	
[Zn(AB4E)I(MeOH)]	
[Zn(AB4DM)I(H ₂ O)]·DMSO	
[Cu(AB4DM)(H ₂ O) ₂](NO ₃)·H ₂ O	
3.4 Estructura de los complejos con índice de coordinación 6	156
[Ni(AB4DM) ₂]·2H ₂ O	
Bibliografía	160
4. Espectroscopía IR	163
4.1 Infrarrojo medio	163
1. Vibraciones de tensión características de la cadena tiosemicarbazona	
2. Vibraciones de tensión características del anillo barbitúrico	
3. Vibraciones de tensión características de otros ligandos	
4.2 Infrarrojo lejano	183
Complejos de Ni ^{II} , Pd ^{II} y Pt ^{II}	184
Complejos de Zn ^{II} y Cd ^{II}	185
Complejos de Cu ^{II}	191
Bibliografía	193

5. Momentos magnéticos	197
Complejos de Ni ^{II}	198
Complejos de Cu ^{II}	199
Bibliografía	201
6. Espectroscopía electrónica	202
Complejos de Ni ^{II}	202
Complejos de Pd ^{II} y Pt ^{II}	206
Complejos de Cu ^{II}	207
Bibliografía	210
7. Resonancia paramagnética electrónica	211
Bibliografía	215
8. Conductividad molar	216
Bibliografía	219
9. Espectroscopía de RMN	220
9.1 RMN de ¹ H	220
1. Ligandos	222
2. Complejos	225
9.2 RMN de ¹³ C	228
1. Ligandos	228
2. Complejos	230
9.3 Espectros de correlación HMQC y HMBC	234
Bibliografía	236
10. Espectroscopía de resonancia magnética heteronuclear	237
RMN de ¹⁹⁵ Pt	237
RMN de ¹¹³ Cd	240
Bibliografía	242
11. Voltametría cíclica	243
Bibliografía	254
12. Actividad biológica	255
12.1 Procedimiento experimental	256
12.2 Resultados	259
Bibliografía	266
V. CONCLUSIONES	267
VI. ANEXO	273
1. Espectros de masas	275
2. Espectros IR-medio	309

3. Espectros IR-lejano	359
4. Espectros electrónicos	411
5. Espectros RPE	435
6. Espectros RMN- ¹ H	449
7. Espectros RMN- ¹³ C	485
8. Espectros HMQC	519
9. Espectros HMBC	525
10. Espectros RMN- ¹⁹⁵ Pt	531
11. Espectros RMN- ¹¹³ Cd	537
12. Voltamogramas	541

I

INTRODUCCIÓN

La Química de Coordinación se sigue manteniendo en la actualidad como una de las áreas de investigación más activas. Desde finales del siglo XIX los compuestos de coordinación han sido objeto del interés de los químicos inorgánicos, tanto por su importancia en relación con el problema general del enlace químico, como por sus únicas y atractivas propiedades. En la actualidad, la Química de Coordinación, desde el punto de vista de la investigación química, puede considerarse como un manto que abarca áreas como la catálisis, los materiales magnéticos, los superconductores, los nanomateriales, los polímeros inorgánicos, la Química Bioinorgánica, los clusters y compuestos con enlace metal-metal, la Ingeniería cristalina, los compuestos moleculares, la Química Medioambiental, la Química Organometálica y la Química Inorgánica Supramolecular, entre otras.

La investigación que se recoge en la presente memoria se enmarca en el campo de una Química de Coordinación actual y comprende la síntesis, caracterización espectroscópica y estructural y estudio del comportamiento físico-químico y biológico de un conjunto de compuestos obtenidos de la interacción de diversas tiosemicarbazonas derivadas del ácido 5-acetilbarbitúrico (Fig. 1) y los iones metálicos divalentes de los grupos 10, 11 y 12 de la tabla periódica.

La razón fundamental de utilizar estas tiosemicarbazonas como bases de Lewis, se encuentra en el hecho de que, en general, tanto los ácidos barbitúricos como las tiosemicarbazonas, por separado, no solamente se comportan como agentes coordinantes, sino también, por sí, o por algunos de sus complejos metálicos, presentan una significativa actividad biológica *in vitro* y, en ocasiones, también *in vivo*, de modo que, con cierta lógica, podría esperarse que la conjunción química de ambos compuestos, potenciase estas propiedades.

La elección de Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) como ácidos de Lewis, se justifica tanto por la reconocida capacidad coordinativa que exhiben, como por su importante implicación en actividades biológicas, toxicológicas y/o catalíticas.

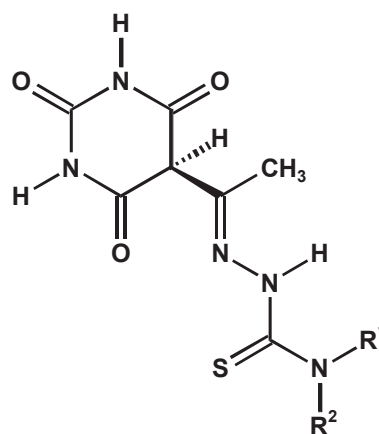


Fig. 1

1. ÁCIDO BARBITÚRICO Y SUS DERIVADOS

1.1 Estructura

El ácido barbitúrico o la 2,4,6-pirimidíntriona, carece de actividad depresora central pero la presencia de grupos alquilo o arilo en la posición 5 le confiere actividad hipnótico-sedante. El barbital es un derivado dietílico que fue utilizado por primera vez como agente hipnótico-sedante en 1903.

El químico alemán Adolf von Bayer, Nobel de Química en 1905, descubrió el ácido al investigar los cálculos renales. Le llamó barbitúrico en honor a su novia de aquella época Bárbara.

– Tautomerismo y solvatación del anillo en los barbituratos

Los derivados del ácido barbitúrico o barbituratos surgen al introducir en la malonilurea distintos sustituyentes en la posición 5^{1,2} (Fig. 2).

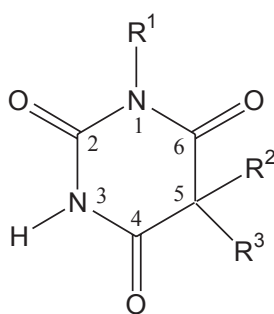
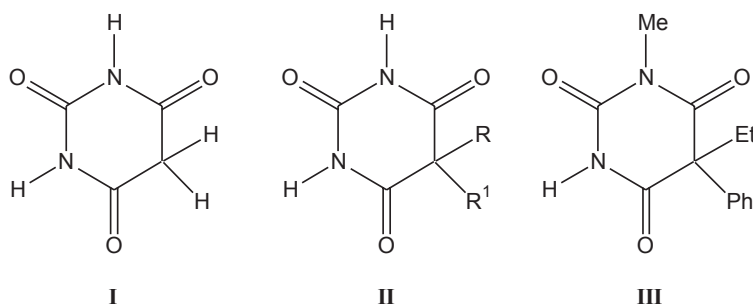


Fig. 2

Aunque estos compuestos aparecen recogidos en el *Chemical Abstracts* por sus nombres IUPAC, se sigue utilizando el nombre “ácido barbitúrico” con los prefijos que indiquen los distintos sustituyentes.

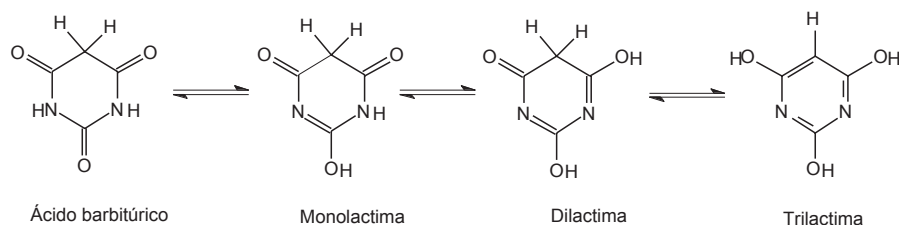
Los términos ácido barbitúrico y barbituratos se utilizan indistintamente para designar a los derivados del compuesto **I**, mientras que las subclases y los compuestos individuales se nombran según el tipo de sustitución, por ejemplo, ácidos 5,5-dialquilbarbitúricos (**II**) o ácido 5-etil-5-fenil-1-metilbarbitúrico (**III**)¹.



Estos compuestos poseen un carácter ácido, que en el caso del ácido barbitúrico depende de tres factores³:

- (a) Sistema cíclico conjugado y simétrico en la forma enólica.
- (b) Metileno activo entre 2 grupos carbonílicos.
- (c) Presencia de un tipo de sistema diimino carbonílico en la forma tautómera.

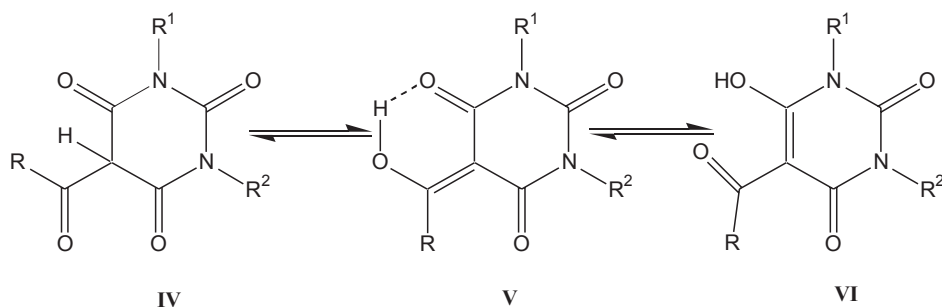
El carácter ácido de los cuatro átomos de hidrógeno se atribuye a la tautomería lactama-lactima. Como el ácido barbitúrico contiene tres grupos lactama, uno, dos, o todos ellos pueden adoptar, en principio, la estructura de función lactima, tal como se representa a continuación⁴:



Estudios por difracción de rayos X indican que el tautómero tricetónico es la forma predominante, por lo menos en estado cristalino. Sin embargo, aunque podría pensarse que en disolución acuosa el tautómero predominante fuera la trilactima, la espectroscopia ultravioleta, en principio, ha descartado esa posibilidad pues en el espectro no se han encontrado las absorciones características de la estructura de trihidroxipirimidina. La espectroscopia ultravioleta también reveló que el ácido barbitúrico, el ácido 1-metilbarbitúrico y el ácido 1,3-dimetilbarbitúrico exhiben un espectro similar, lo que constituye una prueba más en contra de la existencia de la trilactima. Por lo tanto, el ácido barbitúrico en disolución acuosa se caracteriza por un equilibrio entre el ácido barbitúrico, la monolactima y la dilactima. De igual modo, se demostró también, que en las disoluciones acuosas de ácidos barbitúricos 5,5-disustituidos predomina la forma tautómera dioxo (en medio alcalino), o la forma trioxo (en medio ácido)^{3,4}.

Los derivados 1,3-disustituidos-5-acilo del ácido barbitúrico (IV) enolizan con la ayuda del grupo carbonilo en posición 5. La formación de un enlace intramolecular con el grupo carbonilo C-4 o C-6 origina el compuesto (V), y la transfe-

rencia de un protón conduce a la forma monohidroxo (VI), como demuestran los estudios por RMN- ^1H y UV.



Como se puede observar en la Figura 3, en disolución acuosa las formas hidroxí de los barbituratos están en equilibrio con sus bases conjugadas mono y dianiónicas¹.

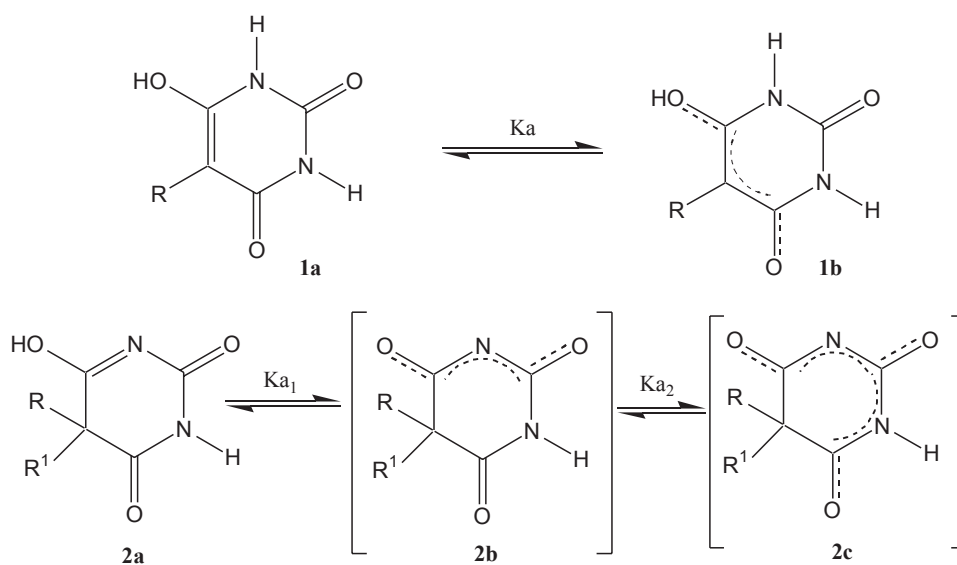


Fig. 3

Ese equilibrio ácido-base es fuertemente dependiente de la posición y de la naturaleza de los sustituyentes como se muestra en la siguiente tabla^{1,5}, donde se recogen las constantes de acidez de algunos barbituratos.

Ácido barbitúrico	pK _{a1}	pK _{a2}
5-cloro	0,00	—
5-bromo	0,26	—
5-fenil	2,54	—
Sin sustituyentes	4,10	12,60
1-metil	4,35	12,90
5-etil-5-fenil	7,41	12,14
1-metil-5,5-disustituido	7,9-8,8	—

La constante de disociación (pK) del ácido barbitúrico no sustituido es 4,10; el valor del pK de los ácidos barbitúricos 5,5-disustituidos varía entre 7,1 y 8,1. Los no sustituidos, 1-sustituidos, 5-sustituidos, 1,3-disustituidos y 1,5-disustituidos son fuertemente ácidos, ya que en estos compuestos la disociación del hidrógeno en posición 5 tiene lugar con facilidad. Las sales de los ácidos barbitúricos se forman fácilmente por tratamiento con bases. Los ácidos barbitúricos disustituidos en 5,5, tiobarbitúricos disustituidos en 5,5 y barbitúricos trisustituidos en 1,5,5 son débilmente ácidos, debido a que estos compuestos se hallan predominantemente en su forma tautómera trioxo.

Además, la resonancia y los efectos inductivos de los sustituyentes, originan también cambios en la constante de acidez. Los monoaniones **1b** y **2b** son 10^4 y 10^8 veces menos ácidos que sus ácidos conjugados neutros. La influencia de los efectos electrónicos de los sustituyentes en el segundo paso de la ionización es menos clara. La fuerza ácida es prácticamente independiente de la longitud de la cadena de los grupos alquilo unidos al átomo de carbono C-5 del anillo. Así, por ejemplo, $\Delta pK_{a1}=0,07$ para los ácidos 5-etil-5-n-pentil y 5,5-dietil barbitúricos. La introducción de un grupo metilo en la posición α de una cadena alquílica unida al C-5 hace que aumente el pK_{a1} aproximadamente 0,2 unidades, mientras que la introducción de un grupo metilo en los átomos de carbono β o γ apenas modifica dicho valor.

Por otra parte, se ha comprobado que un aumento de la fuerza iónica del disolvente provoca una disminución del pK_{a1} y una mayor solvatación en los barbituratos 5,5-disustituidos¹.

– Reactividad de los barbituratos

El ácido barbitúrico tiene dos hidrógenos activos en la posición 5 que pueden ser reemplazados por distintos sustituyentes para conseguir que la molécula

sea biológicamente activa. Introducir en esa posición grupos alquilo simples es sencillo, y es similar a la que se realiza en ésteres malónicos. Para introducir sustituyentes más complejos se utilizan derivados del indol.

Por otra parte, dado que los átomos de hidrógeno imido toman parte en el tautomerismo, la alquilación de estos compuestos conduce a mezclas de derivados O- y N-alkilados. La alquilación directa del ácido barbitúrico ocurre preferentemente en el átomo de carbono C-5, y no en las posiciones 1 o 3. Sin embargo, en la reacción del ácido barbitúrico con diazometano el producto principal obtenido fue el 1-metil-6-metoxiuracil.

La alquilación de barbituratos monosustituidos en posición 1 o 5 origina productos N- y/o O-alkilados. Por otra parte, predomina la N-metilación en los barbituratos 5,5-disustituidos y en los 1,5,5-trisustituidos.

En cuanto a la estabilidad del anillo pirimidínico es conveniente destacar que la degradación hidrolítica de los barbituratos medicinales y sus sales es un proceso importante pero indeseable desde el punto de vista farmacéutico. Se sabe que los sustituyentes del anillo influyen notablemente en su estabilidad. Así, por ejemplo, el efecto estérico de los sustituyentes situados en el átomo de carbono C-5 ejerce una gran influencia en el grado de hidrólisis. La elongación de la cadena carbonada lateral, especialmente la sustitución de un metilo por un grupo etilo, disminuye dicho grado. Efectos similares originan:

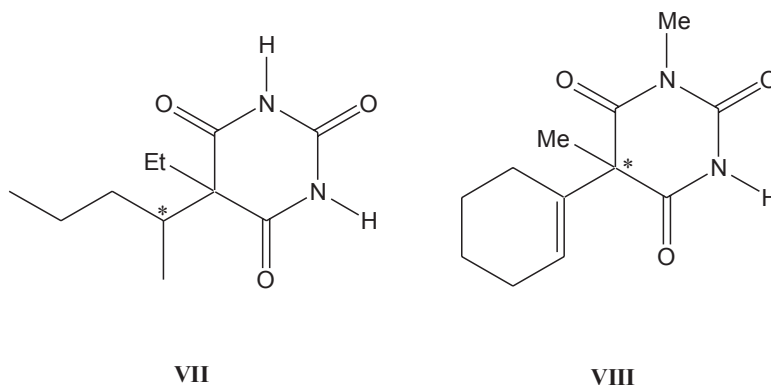
- La ramificación de la cadena lateral, especialmente en la posición α , debido a que los sustituyentes largos protegen el anillo de ataques nucleófilos.
- La introducción de un átomo de bromo en dicha cadena, debido a los efectos electrónicos que dicho átomo ejerce.

– *Isómeros ópticos*

Hay dos tipos de barbituratos ópticamente activos que atraen la atención de químicos y farmacéuticos: aquellos en los que el carbono asimétrico está situado fuera del anillo en algún sustituyente del carbono C-5 (**IV**) y aquellos en los que el centro asimétrico es el propio carbono C-5 (**V**).

La separación de mezclas racémicas de ambos tipos de compuestos fue llevada a cabo por Knabe y colaboradores⁶. Los enantiómeros se obtuvieron por

cristalización fraccionada de las sales preparadas a partir de ácidos barbitúricos con hidróxido de N-metilquinina. Pero este método a veces se considera poco útil debido a los bajos rendimientos y a la baja pureza óptica.



Blaschke⁷ consiguió la separación de enantiómeros del compuesto **VIII** y varios barbituratos 1-metil-5,5-disustituídos mediante cromatografía de columna, pero para determinados sustituyentes en C-5 (fenil, propil y 1-ciclopentenil, etil) sólo se consiguió una separación parcial, y para otros (etil, propil y 2'-pentil, vinil) no se observó separación.

También se han desarrollado métodos sintéticos para obtener enantiómeros de barbituratos ópticamente puros, pero requieren utilizar como producto de partida enantiómeros de configuración conocida^{8,9}.

Compuestos con distinta configuración (R o S) del centro quiral han mostrado poseer diferente actividad farmacológica. Por ejemplo, el (R)-(-)-5-etil-1-metil-5-fenilbarbiturato es un agente sedante mientras que su isómero (S)-(+) puede causar excitación del sistema nervioso central^{10,11}. Separando los enantiómeros se conseguiría separar también la actividad terapéutica de los mismos y disminuir algunos efectos indeseables^{12,13}. Pero la falta de métodos sintéticos eficientes de los diferentes enantiómeros han hecho que sean las mezclas racémicas las que se utilicen como fármacos.

– Capacidad coordinativa

Los complejos metálicos de los barbituratos son importantes en cuanto a la detección clínica e identificación de dichos fármacos se refiere¹⁴⁻¹⁷. Además se ha

observado que muchos barbituratos incrementan su actividad cuando son administrados como complejos metálicos. Así, se sabe ya que la forma activa del amobarbital es su complejo de cobre, que es un agente anticonvulsionante mucho más efectivo que el ligando sin coordinar¹⁸.

Los barbituratos pueden coordinar de muy diversas formas, lo que da lugar a que sus complejos metálicos posean una gran variedad de estructuras. Pueden coordinar a través de uno o ambos átomos de nitrógeno desprotonados, a través de los oxígenos cetónicos y, en el caso del ácido barbitúrico, a través del grupo CH₂ desprotonado ($pK_a = 4$ para el ácido barbitúrico, debido a los protones ionizables de dicho grupo CH₂) dando potencialmente una amplia gama de complejos metálicos^{19,20}. Han mostrado ser, además, ligandos muy versátiles para la preparación de complejos polinucleares²¹.

La mayoría de los estudios se han centrado en los metales de la primera serie de transición, pero hay pocos estudios relativos a complejos del ácido barbitúrico con metales como el platino, oro o plata²⁰.

Se han obtenido una serie de complejos con metales del grupo del platino y otros metales de transición, coordinados a ligandos como el ácido violúrico (1H,3H-pirimidín-2,4,5,6-tetraona 5-oxima) o el ácido purpúrico {5-[hexahidro-2,4,6-trioxopirimidín-5-il)imino]-2,4,6 (1H,3H,5H)-pirimidíntriona}²². Levi y Hubley²³ sintetizaron una serie de doce complejos de cobre con barbituratos y, basándose en los datos de sus espectros IR sugirieron que la coordinación de los ligandos barbiturato al cobre tenía lugar a través de un átomo de oxígeno. Pero posteriores análisis por difracción de rayos X de complejos del tipo $M(II)(barb)_2L_2$, donde M es un metal de transición, L representa una base orgánica (piridina o α -picolina) y barb es el anión de un ácido barbitúrico sustituido, demostraron que el metal está unido a un átomo de nitrógeno desprotonado del ácido y no a un átomo de oxígeno^{15,24}.

1.2 Actividad biológica

De los distintos barbituratos, son los sustituidos en la posición 5 los que han mostrado poseer distintas actividades biológicas, entre las que destacan la anestésica y la bactericida.

Son una clase de agentes psico-terapéuticos muy usados por sus propiedades tranquilizantes, sedantes e hipnóticas. Constituyen una de las familias de

agentes medicinales más importantes y están entre los medicamentos más usados par el tratamiento de la epilepsia^{3,4}.

El estudio del ácido barbitúrico [2,4,6-(1H,3H,5H)-pirimidíntriona] y sus derivados comienza en el año 1864, en el que von Bayer sintetizó dicho ácido. En 1903 Fisher y von Mering descubrieron el valor terapéutico del ácido 5,5-dietil barbitúrico (barbital) como agente hipnótico¹.

Desde que se descubrió su actividad farmacológica, se han llevado a cabo intensos estudios para conocer sus propiedades, efectos fisiológicos, mecanismos de acción bioquímicos y las relaciones estructura-actividad.

Se ha estudiado mediante distintos métodos la actividad antitumoral de algunos ácidos barbitúricos que contienen en la posición 5 grupos acilo, halógenos o bencilo²⁵.

Los 5-halo, 5-acil, 5-benciliden y 5-fenilcarbamoil derivados de los ácidos 1-hidro, 1-metil y 1-fenil barbitúrico, fueron sintetizados y examinados mediante 3 métodos:

- (a) CAP (*cylinder agar plate*) para probar su actividad antideshidrogenasa contra células tumorales de la ascitis²⁶.
- (b) Mediante el método de cultivo celular para el estudio de su actividad inhibidora del crecimiento del hepatoma ascítico en ratas²⁷.
- (c) Método *in vivo* para analizar su actividad antitumoral contra el carcinoma *Ehrlich* en ratones²⁸.

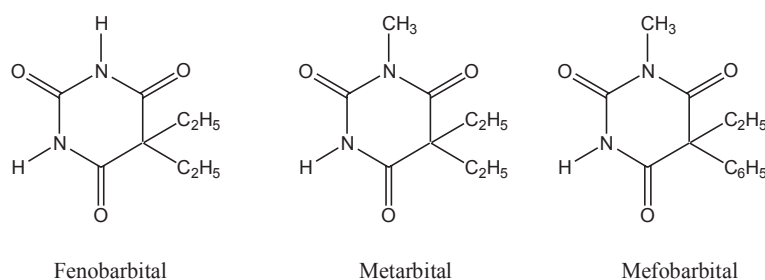
Entre los compuestos probados, el sodio 5-fenilcarbamoilbarbiturato sódico mostró una potente actividad antitumoral, tanto en los tests biológicos *in vivo* (c) como *in vitro* (b).

Algunos también poseen actividad antibacteriana como los ácidos 5-bencilbarbitúrico y 5,5-dibromobarbitúrico²⁹, y algunos complejos de platino con barbituratos y ligandos amina han mostrado poseer actividad antitumoral²⁰.

Estos compuestos se incluyen dentro de los fármacos hipnótico-sedantes, ya que ejercen un efecto depresor sobre el eje cerebroespinal. Estos fármacos deprimen la actividad neuronal así como la actividad del músculo esquelético, del liso y del cardíaco. Pueden producir distintos grados de depresión: sedación, hipnosis o anestesia, según el compuesto, la dosis y la vía de administración⁴. El

primer miembro de la serie, el barbital, se lleva usando de forma continuada desde 1903.

Algunos barbituratos poseen también propiedades anticonvulsivas. Paradójicamente, otros producen convulsiones a grandes dosis. Distintos estudios han demostrado que son variaciones en la conformación molecular las que determinan que un barbiturato posea propiedades convulsivas o anticonvulsivas³⁰. El fenobarbital, el mefobarbital y el metarbital son algunos barbituratos anticonvulsivos de uso clínico⁴.



En este trabajo se ha sintetizado el ácido 5-acetilbarbitúrico. Muchos medicamentos nuevos son diseñados utilizando dicho ácido como precursor. Los 5-acetilbarbituratos poseen una gran variedad de aplicaciones farmacéuticas e industriales³¹. Así, por ejemplo, se ha comprobado que el ácido 5-acetilbarbitúrico presenta actividad bactericida y fungicida³². También algunas bases de Schiff derivadas de ácidos 5-acilbarbitúricos han mostrado poseer propiedades anticancerígenas³³.

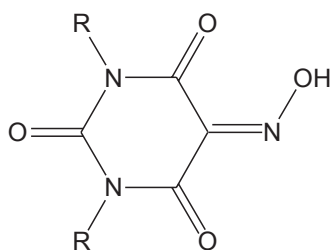


Fig. 4

También los ácidos violúricos (compuestos derivados del ácido 5-isonitroso) (Figura 4), poseen un gran número de aplicaciones analíticas en la identificación y determinación de distintos iones metálicos, por su gran capacidad para formar complejos con ellos en distintas condiciones de temperatura y acidez²².

Los complejos de metales de transición con barbituratos de fórmulas $M(II)(barb)_2L_2$ son importantes en la detección clínica e identificación de tales drogas. Hay numerosos métodos para la determinación

de barbituratos y tiobarbituratos basados en sus reacciones de complejación con Hg(II)³⁴, Cu(II)¹⁸, y también con Co(II)³⁵, Sn(II)²¹ y Ni(II)³⁶.

1.3 Relación estructura-actividad

Aunque se han identificado muchas características estructurales requeridas para la actividad hipnótica, no se dedujo ninguna relación clara entre estructura y actividad. En 1951, Sandberg enunció su postulado fundamental: para que un ácido barbitúrico tenga una buena actividad hipnótica debe ser un ácido débil y tener un coeficiente de reparto lípido/agua comprendido entre ciertos límites.

Sobre las bases del primer criterio, los derivados del ácido barbitúrico se dividen en dos clases: hipnóticos y compuestos inactivos:

<i>Hipnóticos</i>	<i>Inactivos</i>
Ácidos barbitúricos 5,5-disustituidos	Ácidos barbitúricos 1-sustituidos
Ácidos tiobarbitúricos 5,5-disustituidos	Ácidos barbitúricos 5-sustituidos
Ácidos barbitúricos 1,5,5-trisustituidos	Ácidos barbitúricos 1,3-disustituidos
	Ácidos barbitúricos 1,5-disustituidos
	Ácidos barbitúricos 1,3,5,5-tetrasustituidos

Los ácidos barbitúricos 1,3,5,5-tetrasustituidos, que no tienen carácter ácido, son inactivos. Sin embargo su metabolismo da lugar a ácidos barbitúricos 1,5,5-trisustituidos activos.

Además de sus efectos depresores (actividad hipnótica o anestésica) muchos compuestos activos producen, como ya se ha comentado, convulsiones que impiden su uso clínico. Mediante el segundo criterio, el coeficiente de reparto, es posible determinar si un compuesto particular de la clase activa tiene o no actividad. Para la actividad hipnótica se requieren las siguientes características estructurales⁴:

1. La duración del efecto depende principalmente de los sustituyentes en la posición 5, que confieren liposolubilidad. Para una actividad óptima, la suma de los átomos de carbono de los dos sustituyentes del carbono 5 debe estar entre seis y diez.

2. Dentro de la misma serie, el isómero con la cadena ramificada tiene mayor actividad y menor duración. Cuanto mayor es la ramificación más potente es el fármaco.
3. Los estereoisómeros tienen aproximadamente la misma potencia.
4. Dentro de la misma serie, los alil, alquenil, y cicloalquenil análogos insaturados tienen mayor potencia que los análogos saturados con el mismo número de átomos de carbono.
5. Los sustituyentes alicíclicos y aromáticos comunican mayor potencia que los sustituyentes alifáticos del mismo número de átomos de carbono.
6. La introducción de un átomo de halógeno en el sustituyente 5-alquilo aumenta la potencia.
7. La introducción de grupos polares (OH, NH₂, RNH, CO, COOH y SO₂H) sobre el sustituyente 5-alquilo disminuye la potencia.
8. La metilación imida (transición de un ácido barbitúrico 5,5-disustituido a 1,5,5-trisustituido) aumenta el tiempo de inducción y disminuye la duración de la acción.
9. La sustitución del oxígeno carbonílico en la posición 2 por azufre da lugar a tiobarbituratos con rápido inicio y corta duración de la acción.
10. La introducción de más átomos de azufre (2,4-ditio) disminuye la potencia. Los ácidos barbitúricos 2,4,6-tritio, 2-imino, 4-imino, 2,4-diimino y 2,4,6-triimino carecen de actividad.

Fischer observó que diversos hipnóticos contienen un carbono cuaternario. Esto le llevó a sintetizar barbitúricos 5,5-disustituidos.

Resultados de cálculos de orbital molecular realizados por Pullman y colaboradores concuerdan con los datos obtenidos por difracción de rayos X, ya que mostraron que los sustituyentes en la posición 5 ejercen una influencia despreciable en la distribución de carga en el anillo del barbitúrico. De esto concluyeron que es probable que la actividad farmacológica de los barbitúricos dependa de las propiedades electrónicas del sistema anular, quizá de su capacidad de formar puentes de hidrógeno con la adenina⁴.

Además se cree que los sustituyentes en la posición 5 pueden ser los responsables del transporte del fármaco a los puntos de acción y pueden estar involucrados en el contacto adecuado con estos puntos.

– Modificaciones en el átomo de carbono número cinco

A medida que se eleva el número de átomos de carbono sobre la posición 5, también aumenta el carácter lipofílico de los ácidos barbitúricos sustituidos.

La ramificación, la insaturación, el cambio de sustituyentes alquílicos por otros alicíclicos o aromáticos y la introducción de un halógeno en los sustituyentes alquílicos incrementan la liposolubilidad de los derivados del ácido barbitúrico. Sin embargo, se llega a un límite, ya que a medida que aumenta el carácter lipófilo, disminuye el carácter hidrófilo.

Aunque el carácter lipófilo determina la capacidad de los compuestos para cruzar la barrera hematoencefálica, también es importante el carácter hidrófilo ya que determina la solubilidad en los fluidos biológicos y garantiza que el compuesto alcance dicha barrera. La introducción de grupos polares en los sustituyentes alquilo disminuye la liposolubilidad por debajo de los niveles adecuados.

– Modificación sobre el nitrógeno

La sustitución de un hidrógeno imida por un grupo alquilo aumenta la liposolubilidad. El resultado es una mayor brevedad en la inducción y duración de la acción. Al aumentar el tamaño del sustituyente alquilo crece la liposolubilidad pero el carácter hidrófilo no alcanza a ser suficiente. Además, la unión de grupos alquilo voluminosos (a partir del grupo etilo) sobre el átomo de nitrógeno imprime propiedades convulsivas a los barbituratos. La unión de sustituyentes alquilo sobre ambos nitrógenos anula la acidez de estos fármacos y por tanto su actividad.

– Modificación sobre el oxígeno

La sustitución de oxígeno por azufre aumenta la liposolubilidad. Ya que los niveles cerebrales máximos de tiobarbiturato se alcanzan rápidamente el inicio de la acción es rápido. En consecuencia, estos fármacos se utilizan como anestésicos intravenosos. La sustitución de más de un oxígeno carbonílico por un azufre o un grupo imino disminuye las propiedades hidrófilas más allá de los límites necesarios, lo que anula la actividad⁴.

2. TIOSEMICARBAZONAS

2.1 Estructura

Las tiosemicarbazonas tienen de fórmula general:

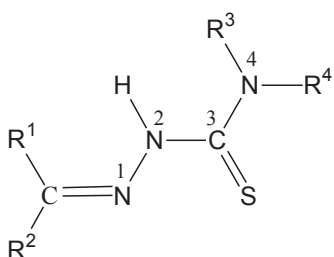
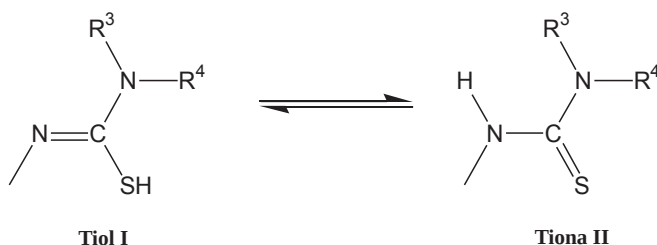


Fig. 5

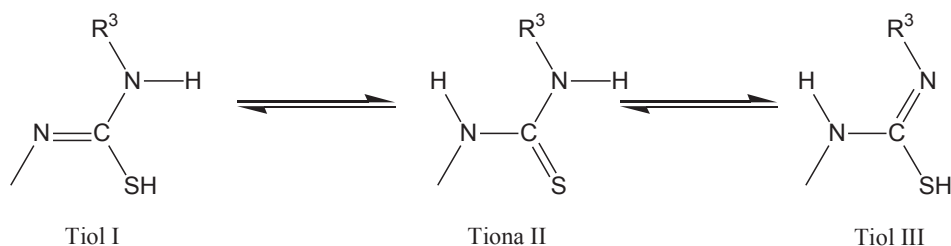
La cadena N(1)-N(2)-C(3)-N(4), de acuerdo con el sistema de numeración de la IUPAC, presenta un cierto grado de delocalización electrónica que impide la libre rotación. También son posibles diversas conformaciones en torno a estos enlaces y distintas configuraciones alrededor del enlace C-N(1), lo que hace que estas moléculas sean ligandos potencialmente versátiles, dada la existencia de átomos

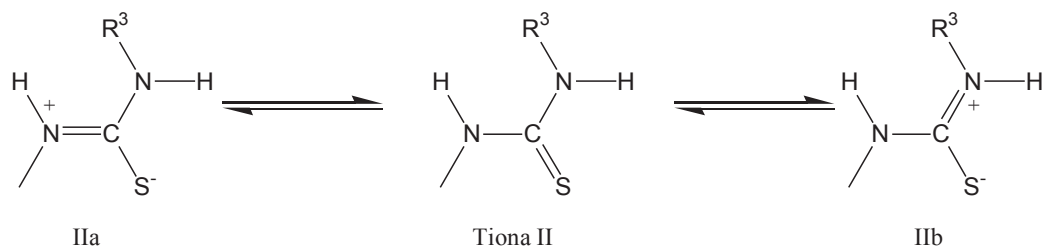
de nitrógeno con pares electrónicos susceptibles de ser donados.

Una característica general de las tiosemicarbazonas es la tautomería *tiol-tiona* que presentan. La forma *tiona* actúa como ligando bidentado neutro, mientras que la pérdida del protón de la forma *tiol*, hace que actúe como ligando bidentado aniónico.



Si R³ o R⁴ son átomos de hidrógeno, además de las formas tautómeras **tiol I** y **tiona II**, también es posible otra forma **tiol III**³⁷ e igualmente las formas iónicas **IIa** y **IIb** pueden contribuir a **II**.





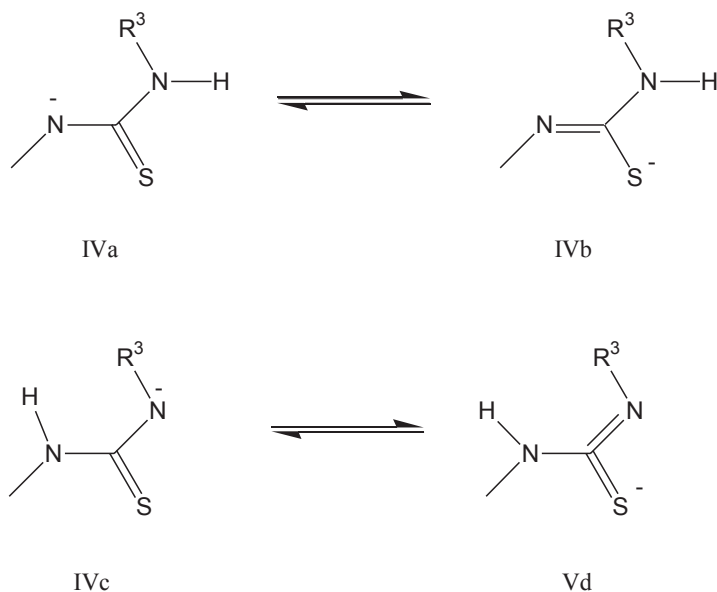
– Estructura de las tiosemicarbazonas en estado sólido

Todas las moléculas estudiadas por difracción de rayos X adoptan en los cristales la forma tiona^{38,39}. Por otra parte, los datos de distancias de enlace en el esqueleto tiosemicarbazona indican que la formulación de la Figura 3 para estos compuestos es sólo aproximada, ya que la carga π se delocaliza de forma que las uniones N(1)-N(2) y N(2)-C(3) tienen también un cierto carácter múltiple. En cuanto a las configuraciones más frecuentes, la disposición EEE con respecto a C-N(1), N(1)-N(2) y N(2)-C(3) parece ser la adoptada sin excepción. Ello puede ser debido a razones meramente estéricas, a que tal disposición favorece la formación del enlace hidrógeno intramolecular N(4)-H—N(1) probablemente fuerte a juzgar por las distancias interatómicas observadas.

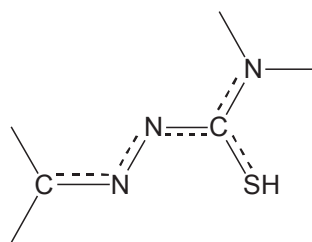
– Estructura de las tiosemicarbazonas en disolución

Cuando se incorporan como soluto a disolventes orgánicos de diversa constante dieléctrica, las tiosemicarbazonas parecen encontrarse, al igual que en estado sólido, en forma tiona de acuerdo con diversos estudios de espectroscopia IR y medida de momentos dipolares. En estas disoluciones coexisten, sin embargo, al menos en algunos casos, isómeros Z, E con respecto al enlace C-N(1), que pueden ser separados por cromatografía y pueden ser identificados por RMN de ^1H ⁴⁰. Tampoco puede descartarse la presencia de diferentes conformeros con respecto a los otros enlaces del resto tiosemicarbazona, aunque su fácil interconversión no permite su aislamiento.

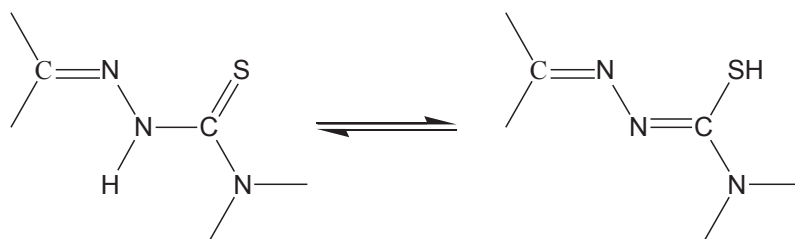
En medio básico la estructura resonante **IIa** y consecuentemente el anión **IVb** son las formas principales. Esto es posible por la mayor estabilidad otorgada al anión **IVb** a través de una unidad conjugada C=N-N=C, donde la delocalización π rebaja la energía libre del sistema.



En resumen, y como ya han apuntado algunos autores⁴¹, las tiosemicarbazonas pueden considerarse como sistemas delocalizados planos, como se muestra en la siguiente figura:



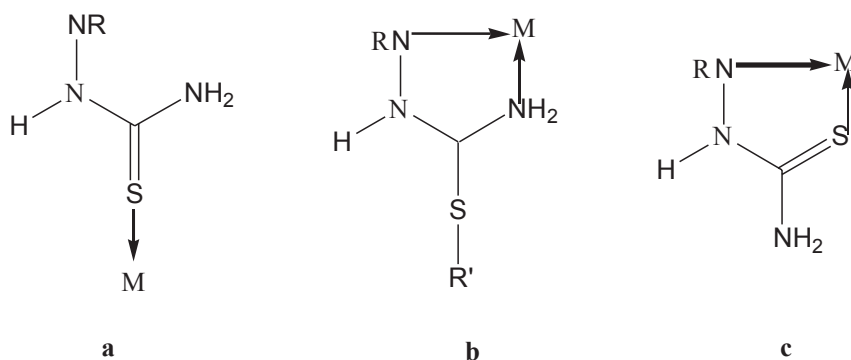
En disolución, las tiosemicarbazonas probablemente mantienen una mezcla de tautómeros *tiona* y *tiol* del tipo⁴²:



de modo que, desde un punto de vista coordinativo, la forma *tiona* actúa como un ligando bidentado neutro, mientras que la pérdida del protón de la forma *tiol* hace que actúe como ligando bidentado monoaniónico, como se ha comentado anteriormente. En consecuencia, dependiendo de las condiciones de preparación (especialmente del pH), el complejo puede ser catiónico, neutro o aniónico. Sin

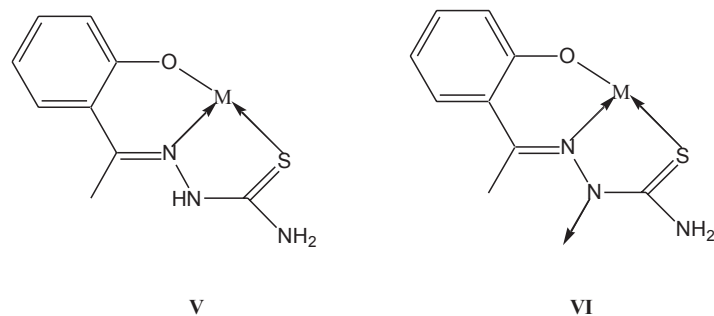
embargo, la mayoría de las investigaciones a cerca de los complejos metálicos con tiosemicarbazonas han implicado el ligando en forma tiona, mientras que los complejos con tiosemicarbazonas en la forma tiol son menos numerosos. No obstante ha sido posible también aislar complejos que contienen ambas formas tautómeras del ligando. Así, Padhye y colaboradores⁴² han preparado quelatos de cobalto neutros de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona-1-tiosemicarbazona que, de acuerdo con los datos magnéticos y espectrales, contienen ambos ligandos tautómeros, y Ablov y Geberleu⁴³ han explicado que la formación de ambas formas tautómeras se debe al ion metálico central, como ocurre en los complejos de cobalto con salicilaldehído tiosemicarbazona.

Se ha demostrado^{44,45} que las moléculas de tiosemicarbazona existen en la configuración *trans* **a** y mientras se complejan en esta configuración se comportan como ligandos monodentados dadores sólo por el átomo de azufre, pero Geberleu y colaboradores⁴⁶ indican que pueden ser dadores también a través del átomo de nitrógeno hidrazínico y del átomo de nitrógeno amida **b** si el azufre está sustituido, mientras que Coghi y colaboradores⁴⁷ explican que este cambio de configuración es en base a los efectos estéricos y a las formas protonada-desprotonada.



En la mayoría de los complejos estudiados, la tiosemicarbazona coordina al ion metálico en la configuración *cis* **c**, con un ligando bidentado unido a través del átomo de azufre tiona-tiol y al átomo de nitrógeno hidrazínico en un monómero bidentado⁴², con formación de un anillo quelato de cinco miembros que le confiere una estabilidad extra.

Cuando en la proximidad de los centros dadores SN existe una coordinación adicional, estos ligandos pueden comportarse como ligandos tridentados **V** y aún en algunos casos tetradentados **VI**, originando así polímeros.



Pero las tiosemicarbazonas con mayor potencial terapéutico son aquellas en las que el nitrógeno azometino está unido a un heterociclo, especialmente aquellas en las que el heterociclo está unido en la posición 2, dejando el heteroátomo como un tercer donador, por ejemplo el N si se trata de piridina, pirazina, etc., o el oxígeno si se trata de un N-óxido de piridina u otro ciclo distinto (XII). Esto hace que dichas tiosemicarbazonas sean consideradas como ligandos potencialmente tridentados. De ellas, piridina e isoquinolina son los dos sistemas de heterociclos en los que más se ha investigado la relación estructura-actividad.

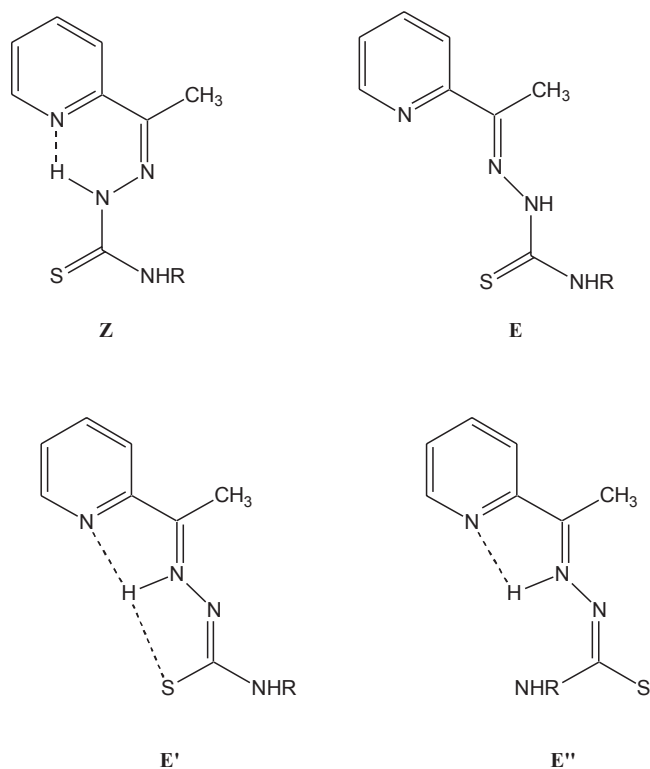
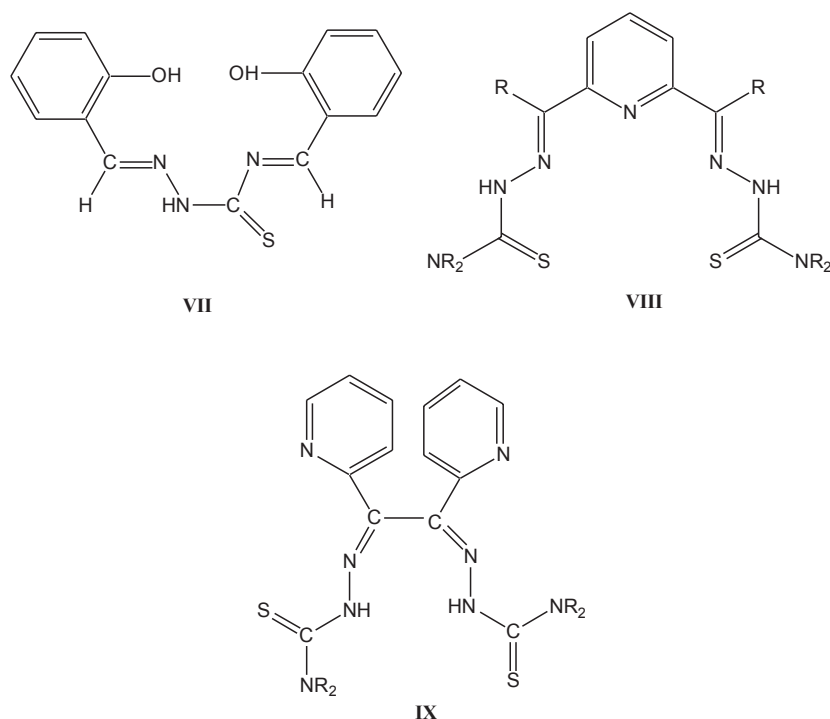


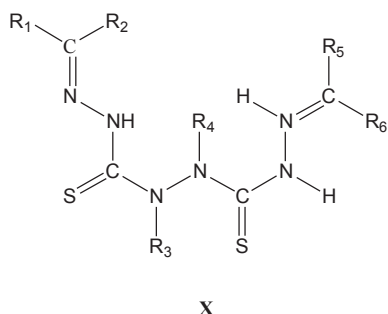
Fig. 6

West y colaboradores⁴⁸⁻⁵³ han realizado numerosos estudios con tiosemicarbazonas heterocíclicas, y en especial las derivadas de piridina, y de ellos se ha podido constatar la existencia de diversos isómeros (Figura 4) en relación con la situación de la piridina respecto al sustituyente del nitrógeno imínico y del grupo azometino respecto al grupo tioamida.

El número de átomos dadores posibles puede ser superior a cuatro mediante procesos de condensación. Así, en presencia de diferentes sales metálicas, estos ligandos son capaces de condensar el nitrógeno terminal N(4) mediante otro aldehído o cetona, para originar ligandos tetradentados del tipo **VII**, o bien a partir de bis aldehídos o cetonas dando lugar a bistiosemicarbazonas como la 2,6-diacetil-bis(tiosemicarbazona) **VIII** que puede actuar como ligando pentadentado, o las piridil-bis(tiosemicarbazonas) **IX** que, en ocasiones, se comporta como ligando hexadentado.



La presencia simultánea de dos funciones tiosemicarbazona también puede lograrse por condensación de cetonas y ditiosemicarbazidas⁵⁴ dando lugar a las ditiosemicarbazonas **X** que también contienen un alto número de átomos potencialmente dadores.



Además se han encontrado casos en los que el átomo de nitrógeno N(3) también dona^{55,56}. Se conocen al menos dos mecanismos en relación con este comportamiento dador:

- El basado en la donación de uno, dos o los tres pares electrónicos al centro metálico.
- El que implica la desprotonación del hidrógeno inicialmente enlazado al átomo de nitrógeno hidrazínico del grupo azometino, lo que ocurre preferentemente frente a algunos iones de metales de transición.

En resumen, el comportamiento coordinativo que presentan las tiosemi-carbazonas es muy variado y además de la coordinación a través del átomo de azufre del grupo tiocarbonilo y de quelatación N,S derivada de la conformación Z más frecuente, existen otros muchos modos de coordinación. Los principales se recogen en la Figura 7.

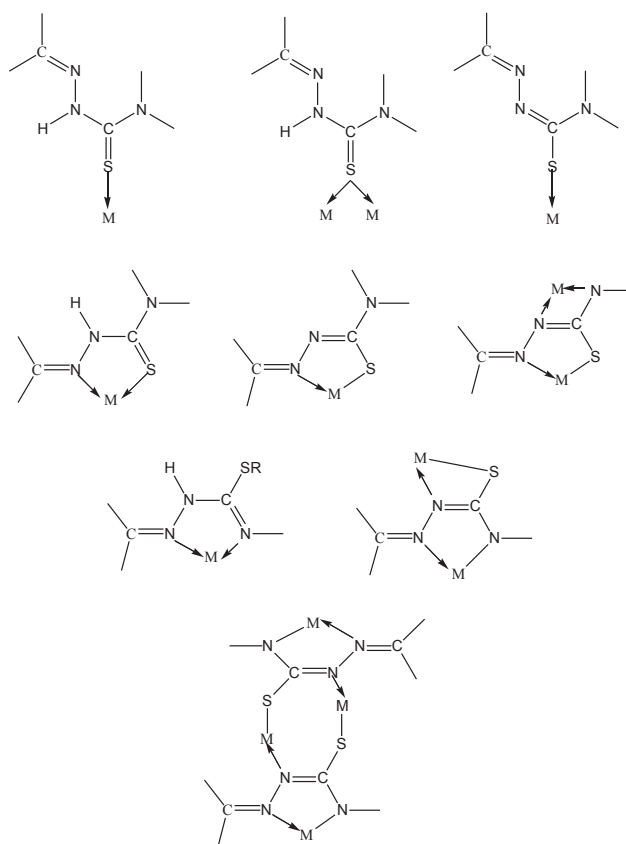
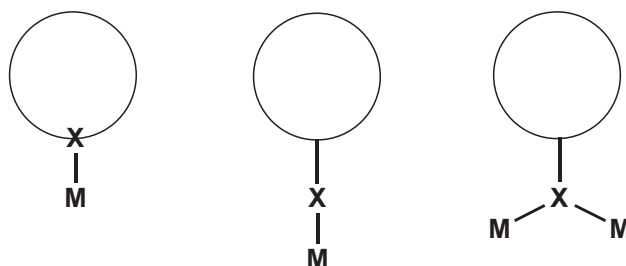


Figura 7

Estos modos se ven ampliados si el átomo de carbono del grupo azometino presenta un sustituyente, especialmente radicales aromáticos, con algún átomo dador, pues, al menos, habrán de tenerse en cuenta algunas posibilidades de coordinación de dicho átomo, tal como se recoge en el esquema:



2.2 Actividad biológica

Las tiocarbanilidas y tiosemicarbazonas obtenidas a través de una reacción de condensación de derivados 5-sustituidos del ácido barbitúrico con tiosemicarbazidas, presentan también actividad biológica. Estos agentes inhiben el crecimiento de bacterias y hongos a través del envenenamiento por los grupos sulfhidrilo. En particular destacan las bases de Schiff derivadas de ácidos 5-acilbarbitúricos, a los que muchos autores atribuyen propiedades anticancerígenas³¹.

Las primeras informaciones sobre la potencial actividad de las tiosemicarbazonas, se remontan a 1946 cuando Domag y colaboradores⁵⁷ descubrieron que eran activas frente a las bacterias productoras de la tuberculosis realizando estudios sobre sulfamidas. En 1950 Hamre y colaboradores⁵⁸ indicaron que la p-acetamidobenzaldehído tiosemicarbazona (Figura 8) era activa frente a virus de la familia *poxviridae* (virus vacuna).

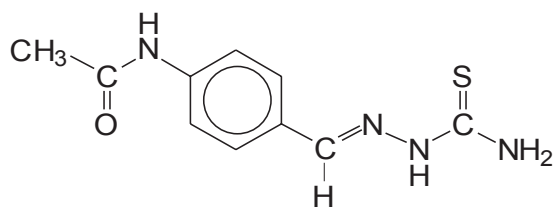


Figura 8

En 1956, Brockman y colaboradores⁵⁹ descubrieron que la 2-formilpiridina tiosemicarbazona era activa contra la leucemia L210, L82T y L4946 en ratones.

Más recientemente se utilizaron complejos de Fe(II) y Cu(II) de esa tiosemicarbazona y se observó que su actividad era mayor que la del ligando libre⁶⁰, pero debido a que en estos complejos el grupo amino es susceptible de sufrir transformaciones metabólicas que lo inactivan, es necesario incluir un nitrógeno terciario dentro de diferentes tipos de anillos aromáticos⁶¹.

Estudios posteriores sobre las tiosemicarbazonas han puesto de manifiesto que poseen también propiedades antimaláricas⁶² y antifúngicas⁶³. Debido a la similitud existente entre la bacteria productora de la tuberculosis y la causante de la lepra se han encontrado derivados de la 2-acetilpirimidina tiosemicarbazona activos contra la lepra. Su actividad parece ser debida a su gran capacidad quelatante⁶⁴.

También los complejos de tiosemicarbazonas han sido objeto de distintos estudios biológicos, sobre todo los de metales de transición en estado de oxidación (II) y (III), tales como hierro, cobalto, níquel y cobre⁶⁵. Los complejos de metales divalentes fueron evaluados por su actividad antitumoral contra células leucémicas P388 en ratones⁶⁶. Recientemente se han sintetizado complejos de paladio y platino con tiosemicarbazonas que poseen actividad antitumoral^{67,68}. Incluso complejos *trans* son activos, lo que contradice la generalización usual de que la estructura *cis* es un requisito previo para la actividad antitumoral de los complejos de platino⁶⁹.

Diversos estudios con complejos de hierro y cobre también han demostrado que son más activos en la destrucción de las células y en la inhibición de la síntesis del ADN que las tiosemicarbazonas libres⁷⁰.

Se ha comprobado que los complejos de Cu(II)⁷¹ de tiosemicarbazonas heterocíclicas son más inhibidores del crecimiento fúngico que los de Ni(II), aunque se ha encontrado un incremento en la actividad sobre *Aspergillus niger* en aquellos complejos de níquel que presentan un aumento en el tamaño del sustituyente en la posición 4N.

Recientemente también se han hecho estudios de tiosemicarbazonas con metales de los grupos principales, encontrando en muchos casos que también exhiben actividad biológica. Así recientemente se ha ensayado la actividad anti-SIDA a dosis normales para una serie de complejos de Ga(III) con una selección de 2-acetilpiridina tiosemicarbazonas⁷².

Las tiosemicarbazonas heterocíclicas ejercen también propiedades terapéuticas beneficiosas en las células de mamíferos por inhibición de la ribonucleótido reductasa, una enzima clave en la síntesis de los precursores del ADN. La subunidad no hemo del hierro se revela inactiva por la acción de algunas tiosemicarbazonas, probablemente debido a la coordinación del hierro por parte de un ligando tridentado NNS, o también a la complejación del ligando libre con el hierro del enzima. Los estudios de complejos de hierro y cobre han puesto de manifiesto que podían ser más activos en la destrucción de células y en la inhibición de la síntesis del ADN que las tiosemicarbazonas sin complejar. Además, en el caso de la 5-hidroxi-2-formiltiosemicarbazona, se pudo comprobar que originaba lesiones en el ADN. Estas observaciones supusieron en su momento un importante avance en la síntesis de un elevado número de complejos de metales de transición con 2-heterociclo tiosemicarbazonas y también con los llamados S-alquilditiocarbamatos⁷³.

A continuación se analizarán más detalladamente algunas de estas propiedades:

– *Actividad antitumoral*

Los únicos compuestos anticancerígenos, junto con las glioxal bis(tiosemicarbazonas), son las N-heterociclo tiosemicarbazonas, la 2-formil-3-hidroxipiridina tiosemicarbazona y la 2-formil-5-hidroxipiridina tiosemicarbazona. Un estudio sistemático de 2-formil tiosemicarbazonas de dieciséis anillos heterocíclicos diferentes, revelan que la cadena lateral de la tiosemicarbazona debe estar adyacente al N-heterociclo y que un ligando tridentado NNS conjugado es esencial para que presenten actividad anticancerígena.

Un importante avance en el estudio de esta actividad ha sido el descubrimiento de que la 1-formil isoquinolina tiosemicarbazona es muy activa frente a una gran variedad de tumores de ratones⁷⁴, demostrándose que es un potente inhibidor de la síntesis del ADN del sarcoma 180 de las células ascíticas *in vivo* y tiene efecto también en el ARN y en la síntesis de proteínas. Se encontró igualmente que el hierro está implicado en esa interacción y que la ribonucleótido difosfato reductasa (RDR) tiene una gran afinidad por el hierro(II). No obstante, no se puede afirmar con absoluta certeza que la inhibición del RDR sea el único mecanismo de la actividad antitumoral de las tiosemicarbazonas.

Cada vez son más las tiosemicarbazonas que muestran ser potentes citotóxicos inhibiendo el crecimiento de células leucémicas en humanos⁷⁵, y muchas de

ellas poseen actividad antitumoral⁷⁶⁻⁷⁸. La mayoría se han estudiado también coordinadas al cobre(II)⁷⁹ y algunas, como la 5-formiluracil tiosemicarbazona, pueden inducir apoptosis⁸⁰. En la mayoría de los casos estos compuestos inhiben la síntesis de la purina, la IMP deshidrogenasa y la α -ADN polimerasa⁸¹. También se estudió la actividad antitumoral de complejos de paladio(II) y platino(II) en el intercambio de cromátidas hermanas en la cinética de proliferación de linfocitos en ratas y humanos, así como contra la leucemia P388⁸² y en células tumorales resistentes al *cis*-platino^{83,84}.

Los complejos de cobre(II) son los que más atención han despertado ya que, además de que poseen actividad contra el cáncer, son activos contra infecciones, úlceras, convulsiones, etc. Dichas propiedades son debidas a sus características redox y a su acción a través del radical superóxido dentro de la célula.

Las variables en función de las cuales se ha estudiado la actividad citotóxica *in vitro* las tiosemicarbazonas son las siguientes⁸⁵:

- Volumen molar de Van der Waals de los sustituyentes de los ligandos, como una medida de los efectos estéricos.

- El logaritmo de P (coeficiente de partición octanol-agua), como un parámetro lipofílico.

- Constantes específicas (K_s) de la acción de los complejos de cobre(II) a través de radicales superóxido. Se ha descubierto que el crecimiento y desarrollo de malformaciones celulares está provocado por un acentuado proceso de formación de radicales libres, originado por acciones químicas o radioactivas. De los diferentes tipos de radicales, el superóxido es el que se genera en el interior de la célula. En condiciones normales es eliminado por la superóxido dismutasa (SOD), una enzima reguladora que cataliza su desproporción. Por ello, para modelar la acción reguladora de la SOD se han estudiado los complejos de cobre(II)⁸⁶.

- Variación de los modos de tensión C=N (ΔCN) en los espectros de IR de los complejos en relación con los ligandos libres, como medida del carácter π aceptor de la unión con el ion cobre(II) a través del átomo de nitrógeno en las semi y tiosemicarbazonas.

Los dos primeros parámetros están relacionados con factores de transporte y los dos últimos tienen características electrónicas relacionadas con procesos redox, si bien K_s es un factor cinético.

La acción antitumoral de los complejos metálicos con tiosemicarbazonas puede interpretarse a partir de uno de los siguientes mecanismos de reacción⁸⁷:

- a) Inhibición de la ribonucleótido reductasa (RDR) mediante la coordinación de la tiosemicarbazona al hierro(II) que es el centro activo. Este mecanismo implicaría una disociación del complejo para liberar una molécula de tiosemicarbazona con una estereoisomería adecuada para bloquear el centro activo de la RNR. En este mecanismo se conjugan tanto efectos estéricos como electrónicos.
- b) Oxidación de la tiosemicarbazona al correspondiente 2-amino-1,3,4-tiadiazol por efecto de la reducción del metal. Este mecanismo concuerda con el hecho de que sean los complejos de cobre(II) y cobalto(II) los de mayor citotoxicidad. En principio, la oxidación está más favorecida en el caso de tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos que de las derivadas de cetonas, puesto que facilitan la formación de ciclos.
- c) Interacción del complejo metálico, mediante procesos redox, con el radical superóxido u otro radical importante biológicamente hablando. Este mecanismo permitiría explicar la mayor citotoxicidad de los complejos de cobre(II) puesto que, en algunos compuestos de este metal, se ha observado su acción dismutante sobre el radical superóxido.

También se tuvieron en cuenta otros metales como cobalto⁸⁸, diorganoes-tánnicos derivados de la piridoxal tiosemicarbazona que inhiben la proliferación de FLC (*Friend Erithroleucaemia Cells*)⁸⁹, hierro⁹⁰, paladio⁹¹, entre otros. Se estudiaron también algunas bistiosemicarbazonas tales como cetoxal bistiosemicarbazona⁹² y complejos de la 2,6-diacetilpiridina bis(N4-azabicyclo) tiosemicarbazona con manganeso(II), hierro(II) y hierro(III), cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II), paladio(II)⁹³ y platino(II)⁹⁴.

– *Actividad antibacteriana, antifúngica y antiparásita*

Las tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos presentan un amplio espectro de actividades antimicrobianas. En particular las tiosemicarbazonas α (N)-heterocíclicas y sus complejos metálicos inhiben el crecimiento de bacterias gram positivas (*Neisseria gonorrhoeae*, *Neisseria meningitides*, *Staphylococcus faecalis*, *Streptococcus faecalis* y *D. Enterococcus*), pero no son buenas inhibidoras de bacterias gram negativas como *Pseudomonas*, *Klebsiella-Enterobacter*, *Shigella*, *Escherichia coli* y *Proteus*⁹⁵.

Varias tiosemicarbazonas han mostrado poseer una alta actividad antifúngica frente a distintas especies (*Macrophomina phaseolina*, *Fusarium oxysporum*, *Apergillus niger*, *Amathia alternata*, *Paecilomyces variotii* y otras) como es el caso de la vainillín tiosemicarbazona (VTSC) y sus complejos de fórmulas $[M(VTSC)_2(H_2O)_2] \cdot X_2$ (con $M = Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$ o $Ni(II)$ y $X = Cl$) y $[M(VTSC)X_2] \cdot H_2O$ (donde $M = Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ o $Hg(II)$ y $X = Cl$)⁶⁵. También los N-derivados de la 2-acetilpiridina⁹⁶, del salicilaldehído⁹⁷, del anisalaldehído⁹⁸, del tiofeno⁹⁹ y de la piridina¹⁰⁰. Esta actividad es debida a su habilidad para quelatar metales esenciales necesarios en el metabolismo de los hongos. Dicha capacidad quelatante parece estar estrechamente relacionada con la presencia del grupo SH adyacente a un átomo de nitrógeno. Además se ha comprobado que los quelatos metálicos son más potentes que los agentes quelatantes¹⁰¹.

Trabajos recientes han mostrado que complejos de Bi(III) con tiosemicarbazonas inhiben in vitro el crecimiento de *Helicobacter pylori*, la bacteria causante de la úlcera^{102,103}, y que tiosemicarbazonas derivadas de tiofeno presentan actividad amebicida, la cual aumenta al complejarse con rutenio y platino¹⁰⁴. La posibilidad de uso clínico de esos complejos parece remota debido a su alto coste.

– Actividad antiviral

En cuanto a las propiedades antivirales se utilizaron inicialmente tiosemicarbazonas aromáticas (tiosemicarbazona del benzaldehído y derivados) aunque pronto pasaron a un segundo plano al notificar Thompson y colaboradores en 1953 la actividad antiviral de las tiosemicarbazonas heterocíclicas⁵⁹. Estas, en principio, fueron derivadas de la piridina y de la quinolina alcanzando el mayor auge con la isatina, uno de cuyos derivados [N-metilisatina (metisazona)] fue utilizado con éxito en la prevención de la viruela. Estos compuestos parece que afectan selectivamente a la síntesis de las proteínas víricas produciendo probablemente una alteración de los ARN víricos tardíos. El efecto profiláctico del fármaco (Marboran) puede ser atribuido a su efecto inmediato sobre la multiplicación vírica en contraste con el efecto retardado de la respuesta inmune de la vacuna¹⁰⁵. No es efectivo cuando se padece la viruela ya que la enfermedad aparece después de que la multiplicación vírica ha alcanzado un máximo¹⁰⁶.

Aunque ha desaparecido el interés en la aplicación clínica de estos productos como consecuencia de la total erradicación de la viruela, el valor potencial de las tiosemicarbazonas en la virología médica aún sigue siendo elevado. Así, la

tiosemicarbazona del 3-isatín en presencia de cationes divalentes de metales de las primeras series de transición puede inactivar prácticamente al contacto cualquier tipo de partícula vírica madura. La capacidad de las tiosemicarbazonas de inhibir a los poxvirus podría deberse a la presencia de cobre en estos virus⁵⁸.

– *Aplicaciones en radiofarmacia*

Es importante destacar el posible uso de complejos de tiosemicarbazonas como radiofármacos^{107,108}, tanto para fines de diagnóstico como para radioterapia.

Así, complejos radioactivos de Cu(II) con bis(tiosemicarbazonas) han mostrado poseer una alta selectividad para localizar células hipóxicas. La selectividad de estos compuestos bioeductivos depende claramente del potencial redox Cu(II)/Cu(I). Un claro ejemplo es el complejo ⁶²Cu-ATSM (ATSM=diacetil-bis(4N-metiltiosemicarbazona)).

Complejos de ⁶⁴Cu con bis(tiosemicarbazonas) han demostrado poseer importantes aplicaciones en radioterapia. La administración continuada de ⁶⁴Cu-ATSM a ratones poseedores de tumores de colon humanos GW39, ha originado un incremento del tiempo de vida sin provocar toxicidad.

– *Otras propiedades biológicas de las tiosemicarbazonas*

Quelatos de Pt(II) y Ru(III) con derivados de la o-vainillín tiosemicarbazona y de la 2-acetiltiosemicarbazona han sido evaluados por su actividad antimalárica en ratones infectados con *Plasmodium berghei*, mostrando poseer una actividad significativa.

También hay ejemplos de complejos de tiosemicarbazonas con Cu(II) que mimetizan la acción de ciertos enzimas, como por ejemplo algunos de cobre que imitan la acción de la superóxido dismutasa¹⁰⁹.

2.3 Relación estructura-actividad

Klayman y colaboradores¹¹⁰⁻¹¹² realizaron estudios sobre la efectividad frente a la malaria de la 2-acetilpiridina tiosemicarbazona, sus N-derivados, selenoderivados y complejos con metales de transición, proponiendo como mecanismo de acción la inhibición de la ribonucleósido difosfato-reductasa y llegando a las siguientes conclusiones:

- El cambio de un grupo tiocarbonilo por uno carbonilo aumenta la actividad, mientras que si el cambio es por un átomo de selenio, se mantiene la actividad.
- El punto de unión de la cadena al anillo heterocíclico deber ser por la posición 2 del anillo, ya que si es través de las posiciones 3 o 4 se anula la actividad.
- La sustitución del anillo piridínico por fenilo conlleva pérdida de actividad.
- La sustitución del anillo piridínico por otro anillo aromático como el fenilo, origina una disminución de la actividad.
- Los grupos voluminosos o radicales cíclicos, como es el caso de la incorporación de anillos de 4-9 o 13 miembros, aumentan la actividad, si bien los más activos son los de 6 miembros como fenilo o ciclohexil.
- Casi todos los compuestos con selenio en sustitución del azufre son menos tóxicos que los correspondientes con oxígeno, si bien los ligandos tridentados con selenio poseen menor actividad.
- Los complejos metálicos pueden, paradójicamente, poseer mayor actividad o pueden combinar la actividad primaria del ligando con efectos secundarios beneficiosos¹¹³.

Los estudios estructura-actividad ayudan a dilucidar los requisitos para una interacción óptima entre el enzima y el inhibidor. Así, por ejemplo, una modificación en los sustituyentes N4 de la tiosemicarbazona provoca también una variación en la actividad biológica. Se ha demostrado también que en esas relaciones estructura-actividad juegan un papel importante los efectos electrónicos y lipofílicos¹¹⁴.

Por tanto, como conclusión podemos decir que:

- Estos ligandos pueden ser catiónicos, aniónicos o neutros aunque la forma que más aparece es la neutra y a veces la aniónica.
- Los más utilizados son los mono, bi o tridentados, y en la coordinación pueden participar el átomo de azufre, uno o más átomos de nitrógeno y otros heteroátomos que estén presentes, por ejemplo el oxígeno.

- Los índices de coordinación encontrados son:
 - Índice de coordinación siete: geometría de bipirámide pentagonal.
 - Índice de coordinación seis: geometría octaédrica.
 - Índice de coordinación cinco: geometría de bipirámide trigonal o piramidal cuadrada.
 - Índice de coordinación cuatro: geometría plano-cuadrada o tetraédrica.
- La actividad de las tiosemicarbazonas se incrementa, en general, al complejarse con metales de transición.
- Los complejos formados pueden ser mononucleares o polinucleares.

Bibliografía

1. Bojarski, J. T.; Mokrosz, J. L.; Barton, H. J.; Paluchowska, M. H. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **38**, 1987.
2. Masoud, M. S.; Heiba, A. M.; Ashmawy, F. M. *Transition Met. Chem.*, **8**, 124, 1983.
3. Korolkovas, A.; Burckhalter, J. *Química Farmacéutica*, Ed. Guanabara Dosis, 1982.
4. Foye, W. O. *Principios de Química Farmacéutica*, Ed. Reverté, 1986.
5. Tripathi, R. M.; Ghose, R.; Ghose, A. K. *Indian J. Chem.*, **27A**, 1100, 1988.
6. Knabe, J.; Kräuter, R.; Philipson, *Tetrahedron Lett.*, 571, 1965.
7. Blaschke, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 13, 1980.
8. Cook, C. E.; Talent, C. R. *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 203, 1969.
9. Rice, K. C. *J. Org. Chem.*, **47**, 3617, 1982.
10. Murata, M.; Uchida, H.; Achiwa, K. *Chem. Pharm. Bull.*, **40**(10), 2605, 1992.
11. Murata, M.; Achiwa, K. *Tetrahedron Lett.*, **32**(46), 6763, 1991.
12. Carroll, F. I.; Philip, A.; Naylor, D. M. *J. Med. Chem.*, **24**, 1241, 1981.
13. Bojarski, J. *Impact of Stereochemistry on Drug Development and Use*, Ed. John Wiley, 1997.
14. Fazakerley, G. V.; Linder, P. W.; Nassimbeni, L. R.; Rodgers, A. L. *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 193, 1974.
15. Caira, M. R.; Fazakerley, G. V.; Linder, P. W.; Nassimbeni, L. R. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **9**, 1101, 1973.
16. Wang, B. C.; Craven, B. M. *Chem. Comm.*, 290, 1971.
17. Jiménez, A.; Jiménez, H.; Borrás, J.; Ortiz, R. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **14**(8), 1099, 1984.
18. Pezeshk, A.; Greenaway, F. T.; Sorenson, J. R. *J. Inorg. Chim. Acta*, **80**, 191, 1983.
19. Weigand, W.; Plener, V.; Nöth, H.; Krossing, I.; Knizek, J.; Schmidt, M. *Z. Naturforsch.*, **53b**, 1135, 1998.
20. Fawcett, J.; Henderson, W.; Kemmitt, R. D. W.; Russell, D. R. Upreti, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1897, 1996.
21. Jalil, N. S. N.; Aminu, S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26**(3), 385, 1996.
22. Romero, M. A.; Salas, J. M.; Simard, M.; Quirós, M.; Beauchamp, A. L. *Polyhedron*, **9**, 2733, 1990.
23. Levi, L.; Hubley, C. E. *Anal. Chem.*, **28**, 1591, 1956.
24. Caira, M. R.; Fazakerley, G. V.; Linder, P. W.; Nassimbeni, L. R. *Acta Cryst.*, **B29**, 2898, 1973.
25. Ukita, C.; Kato, Y.; Mori, M.; Nishizawa, H. *Chem. Pharmac. Bull.*, **8**, 1021, 1960.
26. Yamazaki, S.; Nitta, K.; Hikiji, T.; Nogi, M.; Takeuchi, T.; Yamamoto, T.; Umezawa, H. *J. Antibiotics*, **9**, 135, 1956.

27. Katsuta, H.; Takaoka, H.; Hori, M.; Okumuna, H.; Yasukawa, M.; Sato, S.; Suzuki, S. *Japan. J. Exptl. Med.*, **27**, 447, 1957.
28. Egashira, Y.; Takano, K.; Yamada, M.; Hirokawa, Y.; Mizuno, D.; Abe, M.; Masamune, Y. *Japan. J. Med. Sci. & Biol.*, **12**, 463, 1959.
29. Škoda, J.; Čihák, A.; Gut, J.; Prystaš, M.; Pískala, A.; Párkányi, C.; Šorm, F. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **27**, 1736, 1962.
30. Andrews, P. R.; Mark, L. C.; Winkler, D. A.; Jones, G. P. *J. Med. Chem.*, **26**, 1223, 1983.
31. Jursic, B. S.; Neumann, D. M. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8435, 2001.
32. Kamel, M. M. *Pharmazie*, **37**, 147, 1982.
33. Sasaki, I.; Gaudemer, A.; Chiaroni, A.; Riche, C. *Inorg. Chim. Acta*, **112**, 119, 1986.
34. Bourdon, R.; Nicaise, A. M.; Pollet, J.; Frejaville, J. P. *Ann. Biol. Clin.*, **32**, 109, 1974.
35. Masoud, M. S.; Heiba, A. M.; Soliman, E. M. *Transition Met. Chem.*, **14**, 175, 1989.
36. Wang, B.; Walker, W. R.; Li, N. C. *J. Coord. Chem.*, **3**, 179, 1973.
37. Gingras, B. A.; Somorjai, R. L.; Bayley, C. H. *Can. J. Chem.*, **39**, 973, 1961.
38. Ferrari, M.; Fava, G.; Leporati, E.; Pelizzi, C.; Tarasconi, P.; Tosi, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2455, 1986.
39. Belicchi, M.; Gasparri, G.; Tarasconi, P.; Pelizzi, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 361, 1989.
40. Antonini, I.; Claudi, F.; Franchetti, P.; Grifantini, M.; Martelli, S. *J. Med. Chem.*, **20**, 447, 1977.
41. Palenik, G. J.; Rendle, D. F.; Cortes, W. S. *Acta Crystallogr.*, **30B**, 2390, 1974.
42. Padhye, S. B.; Kauffman, G. B. *Coord. Chem. Rev.*, **63**, 127, 1985.
43. Ablov, A. V.; Gerbeleu, N. V. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **22**, 109, 1977.
44. Domiano, P.; Gasparri Fava, G.; Nardelli, M.; Sgarabotto, P. *Acta Crystallogr.*, **35B**, 343, 1969.
45. Andreeti, G. D.; Domiano, P.; Gasparri Fava, G.; Mardelli, M.; Sgarabotto, P. *Acta Crystallogr.*, **26B**, 1005, 1970.
46. Gerbeleu, N. V.; Revenko, M. D.; Levats, V. M. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **22**, 1009, 1977.
47. Coghi, L.; Lanfredi, A. M. M.; Tiripicchio, A. *J. Chem. Soc., Perkin Tras.*, **2**, 1808, 1976.
48. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **19**(4), 426, 1994.
49. West, D. X.; Kozub, N. M.; Bain, G. A. *Transition Met. Chem.*, **21**(1), 52, 1996.
50. West, D. X.; Ingram, J. J.; Kozub, N. M.; Bain, G. A.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **21**(3), 213, 1996.
51. West, D. X.; Stark, A. M.; Bain, G. A.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **21**(4), 289, 1996.
52. West, D. X.; Bain, G. A.; Butcher, R. J.; Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S.; Jasinsky, J. P.; Li, Y.; Pozdniakiv, R. Y. *Polyhedron*, **15**(4), 665, 1996.
53. West, D. X.; Carlson, C. S.; Bouck, K. J.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **16**(2), 271, 1991.

54. Swearingen, J. K.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, **25**, 241, 2000.
55. Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Brasolin, L.; Bortoluzzi, A. J.; Burrow, R. A.; Hörner, M. Z. *Naturforsch*, **53b**, 81, 1998.
56. Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Macías, A.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Sánchez, A.; Sordo, J. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 53, 1993.
57. Bowman, W. C.; Rand, M. J. *Farmacología. Bases Bioquímicas y patológicas. Aplicaciones clínicas*, 2ª ed., Ed. Interamericana, México, 1985.
58. Pfau, C. J. *Handb. Exp. Pharmacol.*, **61**, 147, 1982.
59. Brockman, R. W.; Thomson, J. R.; Belly, M. I.; Skipped, H. E. *Cancer Res.*, **16**, 167, 1956.
60. Antholine, W. E.; Knight, J. M.; Petering, D. H. *J. Med. Chem.*, **19**, 339, 1976.
61. Agrawal, K. C.; Booth, B. A.; De Nuzzo, S. M.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, **19**(10), 1209, 1976.
62. Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P. *J. Med. Chem.*, **22**, 855, 1979.
63. Thimmaiah, K. N.; Chandrappa, G. T.; Lloyd, W. D.; Párhányi, C. *Transition Met. Chem.*, **10**, 299, 1985.
64. Collins, F. M.; Klayman, D. L.; Morrison, N. E. *J. Gen. Microbiol.*, **128**, 1349, 1982.
65. Thimmaiah, K. N.; Chandrappa, G. T.; Lloyd, W. D.; Párhányi, C. *Transition Met. Chem.*, **10**, 299, 1985.
66. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valle, G.; Papageorgiou, A. *J. Inorg. Biochem.*, 147, 1997.
67. Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demertzis, M.; Coluccia, M. *J. Inorg. Biochem.*, **78**, 347, 2000.
68. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M. A.; Miller, J. R.; Papadopolou, C.; Dodorou, C.; Filousis, G. *J. Inorg. Biochem.*, **86**, 555, 2001.
69. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. *Polyhedron*, **13**(12), 1917, 1994.
70. Saryan, L. A.; Ankel, E.; Krishnamurti, C.; Antholine, W.; Pettering, D. H. *Biochem. Pharmacol.*, **30**, 1595, 1981.
71. West, X.; Lockwood, M. A.; Liberta, A. E.; Chen, X.; Willet, R. D. *Transition Met. Chem.*, **18**, 221, 1993.
72. Kratz, F.; Nuber, B.; Weib, J.; Keppler, B. K. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **21**, 1601, 1991.
73. West, D. X.; Padhye, S. B.; Sonawane, P. B. *Struct. Bonding*, **76**, 1, 1991.
74. French, F. A.; Blanz, E. J.; Do Amaral, Jr. J. R.; French, D. A. *J. Med. Chem.*, **13**(6), 1124, 1970.
75. Liu, M. C.; Lin, T. S.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, **35**(20), 3667, 1992.
76. Liu, M. C.; Lin, T. S.; Penketh, P.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, **38**(21), 4234, 1995.
77. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Leporati, E.; Pelosi, G.; Rossi, R.; Tarasconi, P.; Albertini, R.; Bonati, A.; Lunghi, P.; Pinelli, S. *J. Inorg. Biochem.*, **70**(2), 117, 1998.

78. Rodríguez-Argüelles, M. C.; Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelizzi, C.; Pelosi, G.; Albertini, R.; Bonati, A.; Dall'Aglia, P. P.; Lunghi, P.; Pinelli, S. *J. Inorg. Biochem.*, **66**(1), 7, 1997.
79. West, D. X.; Liberta, A. E.; Rajendran, K. G.; Hall, I. H. *Anticancer Drugs*, **4**(2), 241, 1993.
80. Miller, M. C.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; West, D. X.; Hall, I. H. *Anticancer Res.*, **18**(6A), 4131, 1998.
81. Miller, M. C.; Bastow, K. F.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; Song, S. C.; West, D. X.; Hall, I. H. *Arch. Pharm.*, **331**(4), 121, 1998.
82. Quiroga, A. G.; Pérez, J. M.; Montero, E. I.; Masaguer, J. R.; Alonso, C.; Navarro-Ranninger, C. *J. Inorg. Biochem.*, **70**(2), 117, 1998.
83. Quiroga, A. G.; Pérez, J. M.; López-Solera, I.; Masaguer, J. R.; Luque, A.; Roman, P.; Edwards, A.; Alonso, C.; Navarro-Ranninger, C. *J. Med. Chem.*, **41**(9), 1399, 1998.
84. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valle, G.; Papageorgiou, A. *J. Inorg. Biochem.*, **68**(2), 147, 1997.
85. Cao, R.; García, A.; Castell, E. *Monatshefte für Chemie*, **123**, 487, 1992.
86. García, A.; Cao, R.; Canales, C. *Rev. Cubana*, **23**(1-2), 29, 1989.
87. Cao, R.; Díaz, A. *Rev. Cubana*, **23**(1-2), 25, 1989.
88. Albertini, R.; Fava, G. G.; Pinelli, S.; Tarasconi, P.; Starcich, B. *Bull. Soc. Hall Biol. Sper.*, **67**(7), 673, 1991.
89. Casas, J. S.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Russo, U.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez-López, A.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Bonati, A.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.*, **69**(4), 283, 1998.
90. Borges, R. H.; Paniago, E.; Beraldo, H. *J. Inorg. Biochem.*, **65**(4), 267, 1997.
91. Papageorgiou, A.; Iakovidou, Z.; Mourelatos, D.; Mioglou, E.; Boutis, L.; Kotsis, A.; Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; West, D. X.; Demertzis, M. A. *Anticancer Res.*, **17**(1A), 247, 1997.
92. Paterling, H. G.; van Giessen, G. J.; Crim, J. A.; Buskirk, H. H. *J. Med. Chem.*, **9**(3), 420, 1966.
93. Matesanz, A. I.; Pérez, J. M.; Navarro, P.; Moreno, J. M.; Colacio, E.; Souza, P. *J. Inorg. Biochem.*, **76**(1), 29, 1999.
94. Van Giessen, G. J.; Peterin, H. G. *J. Med. Chem.*, **11**(4), 695, 1968.
95. Dobek, A. S.; Klayman, D. L.; Dickson Jr., E. T.; Scovil, J. P.; Tramont, E. C. *Antimicrob. Agents Chemother.*, **18**, 27, 1980.
96. West, D. X.; Carlson, C. S.; Galloway, C. P.; Liberta, A. E.; Daniel, C. R. *Transition Met. Chem.*, **15**, 91, 1990.
97. Akbar Ali, M.; Kabir, M. H.; Nazimuddin, M.; Majumder, S. M. M. H.; Tarafder, M. T. H.; Khair, M. A. *Indian J. Chem.*, **27A**, 1064, 1988.
98. Bamgboye, T. T.; Bamgboye, O. A. *Inorg. Chim. Acta*, **133**, 247, 1987.
99. Kanoongo, N.; Singh, R.; Tandon, J. P. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1385, 1989.
100. Parwana, H. K.; Singh, G.; Talwar, P. *Inorg. Chim. Acta*, **108**, 87, 1985.

101. Bhoon, Y. K.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L. *Indian J. Chem.*, **22A**, 267, 1983.
102. Beraldo, H.; *Quim. Nova*, **27**, 461, 2004.
103. Briand, G.; Bufford, N.; *Chem. Rev.*, **99**, 2601, 1999.
104. Shailendra, N. B.; Naqvi, F. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **13**, 689, 2003.
105. Davies, B. D.; Dulbecco, R.; Eisen, H. N.; Ginsberg, H. S. *Tratado de Microbiología*, 3^a ed., Ed. Salvat, 891, Barcelona, 1984.
106. Goodman, A.; Goodman, L. S.; Gilman, A. *Las bases farmacológicas de la terapéutica*, 6^a ed, Ed. Médica Panamericana, 1215, Buenos Aires, 1981.
107. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J. *J. Med. Chem.*, **22**(11), 1367, 1979.
108. Beraldo, H.; Gambino, D. *Mini-Reviews in Med Chem.*, **4**, 31, 2004.
109. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J. *Eur. J. Med. Chem.- Chim. Therap*, **16**(4), 317, 1981.
110. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Bruce, J. J. *J. Med. Chem.*, **26**, 35, 1983.
111. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F. *J. Med. Chem.*, **25**, 1261, 1982.
112. Tinland, B. *Il Farmaco*, **31**(12), 888, 1976.
113. Beyer, L.; Herrero, V. F. *Química Inorgánica*, Ed. Ariel, 2000.
114. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochamann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley&Sons, Canada, 1999.

II

OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

La química de complejos metálicos de ligandos importantes biológicamente, es un campo de continua investigación, dado que su estudio contribuye a comprender el papel del ligando en los sistemas biológicos y puede aportar conocimientos adicionales para el desarrollo de nuevos agentes terapéuticos basados en centros metálicos.

Los ácidos barbitúricos son uno de esos compuestos biológicamente activos, cuya química de coordinación se ha investigado debido a que sus complejos metálicos son importantes en la detección e identificación de los fármacos barbiturato, porque el ácido barbitúrico y sus derivados son una clase de agentes psicoterapéuticos utilizados por sus propiedades tranquilizantes, sedantes e hipnóticas y porque los barbituratos son algunos de los componentes más frecuentes de muchos fármacos.

Los ácidos barbitúricos pueden coordinar a través de los átomos de nitrógeno desprotonados, de los átomos de oxígeno carbonilo y del grupo CH_2 desprotonado, originando una gran variedad de complejos metálicos, tanto mono como polinucleares.

Continuando los estudios sobre tiosemicarbazonas que mantiene el Grupo de Investigación, se pretende en el presente trabajo sintetizar, caracterizar y estudiar algunas de las propiedades de diversas tiosemicarbazonas derivadas del ácido 5-acetilbarbitúrico y sus complejos metálicos. Estas síntesis deben entenderse en orden a obtener moléculas bifuncionales que, al igual que ciertos antibióticos, puedan ser capaces de unirse a los ácidos desoxirribonucleicos y también formar complejos con metales de transición que puedan realizar alguna función esencial.

Consecuentemente, en el siguiente trabajo se pretende:

1. La síntesis y caracterización estructural en fase sólida y en disolución del ácido 5-acetilbarbitúrico.
2. La síntesis y caracterización estructural en fase sólida y en disolución de tiosemicarbazonas derivadas del ácido anterior.
3. La síntesis, caracterización estructural y espectroscópica y propiedades de los complejos metálicos resultantes de la reacción entre dichas tiosemicarbazonas y los iones Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) , Cu(II) , Zn(II) y Cd(II) .
4. Estudio de la actividad biológica de las tiosemicarbazonas sintetizadas y sus complejos de Pd(II) y Pt(II) .

El planteamiento experimental para abordar los anteriores objetivos implica, en los respectivos compuestos, la utilización secuencial de las siguientes técnicas:

A. SÍNTESIS

- A.1. Análisis químico
- A.2. Estudio de algunas propiedades físicas
- A.3. Espectrometría de masas

B. ESTUDIO EN FASE SÓLIDA

- B.1. Análisis estructural por difracción de rayos X
- B.2. Espectroscopia IR
- B.3. Espectrometría de masas
- B.4. Espectroscopia electrónica
- B.5. Resonancia paramagnética electrónica
- B.6. Medida de susceptibilidades magnéticas

C. ESTUDIO EN DISOLUCIÓN

- C.1. Medida de solubilidades
- C.2. Medida de conductividades
- C.3. Espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C , HMQC, HMBC
- C.4. Espectroscopia de RMN heteronuclear de ^{195}Pt y ^{113}Cd
- C.5. Voltametría cíclica
- C.6. Medida de la citotoxicidad en la línea celular Hela-229

III

PARTE EXPERIMENTAL

1. DISOLVENTES Y REACTIVOS

– *Reactivos de síntesis:*

- Tiosemicarbazida (ALDRICH)
- 4-metil-3-tiosemicarbazida (ALDRICH)
- 4-etil-3-tiosemicarbazida (ALDRICH)
- Dimetilamina (ALDRICH)
- Piperidina (ALDRICH)
- Hexametenimina (ALDRICH)
- Disulfuro de carbono (ALDRICH)
- Ácido cloroacético (ALDRICH)
- Hidrazina (ALDRICH)
- Urea (MERCK)
- Ácido malónico (ALDRICH)
- Anhídrido acético (ALDRICH)

– *Aceptores:*

- Tetracloropaladato potásico: K_2PdCl_4 (ABCR)
- Tetracloroplatinato potásico: K_2PtCl_4 (ABCR)
- Acetato de cobre(II): $\text{Cu}(\text{OOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FLUKA)
- Cloruro de cobre(II): $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SCHERING-KAHLBAUM)
- Nitrato de cobre(II): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)
- Perclorato de cobre(II): $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH)
- Cloruro de cinc(II): ZnCl_2 (ABCR)
- Cloruro de cadmio(II): CdCl_2 (ALDRICH)
- Bromuro de cinc (II): ZnBr_2 (FLUKA)
- Bromuro de cadmio (II): $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH)
- Yoduro de cinc (II): ZnI_2 (ABCR)
- Yoduro de cadmio (II): CdI_2 (ALDRICH)
- Acetato de cinc(II): $\text{Zn}(\text{OOCH}_3)_2$ (ABCR)
- Acetato de cadmio(II): $\text{Cd}(\text{OOCH}_3)_2$ (ABCR)
- Acetato de níquel(II): $\text{Ni}(\text{OOCH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA)

– *Dadores:*

- 5-acetilbarbitúrico tiosemicarbazona (HAB4DH)
- 5-acetilbarbitúrico-⁴N-metiltiosemicarbazona (HAB4M)
- 5-acetilbarbitúrico-⁴N-etiltiosemicarbazona (HAB4E)
- 5-acetilbarbitúrico-⁴N-dimetiltiosemicarbazona (HAB4DM)
- 5-acetilbarbitúrico-⁴N-piperidintiosemicarbazona (HAB4Pip)
- 5-acetilbarbitúrico-⁴N-hexametilenimintiosemicarbazona (HAB4Hexim)

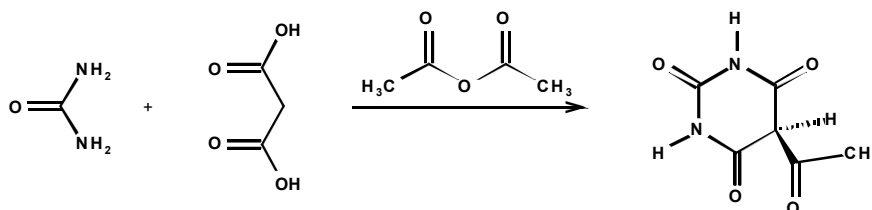
– *Disolventes:*

- Acetona (PANREAC)
- Acetonitrilo (SCHARLAU)
- Cloroformo (NORMASOLV)
- Diclorometano (PANREAC)
- Dimetilformamida (NORMASOLV)
- Dimetilsulfóxido (SCHARLAU)
- Dimetilsulfóxido-d₆ (SDS)
- Etanol (PANREAC)
- Metanol (PANREAC)

2. SÍNTESIS DE PRECURSORES Y LIGANDOS

2.1 Síntesis del ácido 5-acetilbarbitúrico

Para la obtención del ácido 5-acetilbarbitúrico (5-AcB) se ha llevado a cabo una reacción de condensación entre la urea y el ácido malónico¹. La reacción es la siguiente:



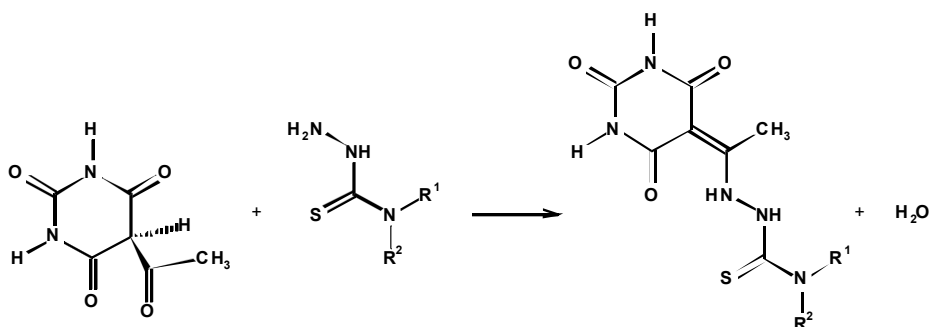
Para ello se preparó una disolución de 10 g (0.096 mol) de ácido malónico en 30 ml de anhídrido acético recientemente destilado (que actúa como reactivo y como disolvente de la reacción) y se le añadió, en pequeñas porciones, 5 g de urea (0.083 mol) y unas gotas de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$. La mezcla se calentó cuidadosamente a reflujo, elevando lentamente la temperatura durante 2 horas hasta llegar a 135°C . Se mantuvo a reflujo 3 horas más y, una vez fría, se filtró la suspensión sobre una placa filtrante obteniéndose un precipitado marrón claro. Para la purificación del mismo, se disolvió en 300 ml de una disolución acuosa de amoníaco 2 M hirviendo. A continuación se añadió carbón activo y se llevó de nuevo a ebullición. Una vez fría, se filtró la mezcla para separar el carbón activo y la disolución amarilla resultante se acidificó con $\text{HCl}(\text{c})$, apareciendo un precipitado blanquecino que se filtró y se secó a vacío. El rendimiento obtenido fue del 72,5%.

2.2 Síntesis de las tiosemicarbazidas disustituidas

Como es conocido, las tiosemicarbazonas se pueden preparar, con un excelente rendimiento, mediante una reacción de condensación entre aldehídos o cetonas con tiosemicarbazidas²⁻⁴. Muchas de estas son comerciales, pero algunas se han preparado en el laboratorio, como las derivadas de 4-dimetil, 4-piperidina y 4-hexametilenimina. Para ello se ha seguido el método descrito por Scovill⁵.

2.3 Síntesis de los ligandos

La preparación de los ligandos se ha llevado a cabo mediante una reacción de condensación entre el ácido 5-acetilbarbitúrico y la correspondiente tiosemicarbazida de acuerdo con la reacción:



R ¹	R ²	LIGANDO	R ¹	R ²	LIGANDO
H	H	HAB4DH	Me	Me	HAB4DM
H	Me	HAB4M	Piperidina		HAB4Pip
H	Et	HAB4E	Hexametenimina		HAB4Hexim

A una suspensión del ácido 5-acetilbarbitúrico en 20 ml de etanol y, manteniendo la agitación constante, se añadió lentamente una disolución de la tiosemicarbazida correspondiente en 15 ml del mismo disolvente y a continuación dos gotas de H₂SO₄(c). Una vez finalizada la adición, se mantuvo a reflujo durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, la suspensión resultante se dejó enfriar, se filtró y se lavó con etanol, obteniéndose un precipitado blanquecino.

Las cantidades utilizadas de los reactivos se recogen en la Tabla PE-1.

Por evaporación lenta a temperatura ambiente de las disoluciones en DMSO preparadas para los estudios de RMN, se obtuvieron cristales adecuados para análisis estructural por difracción de rayos X del ligando HAB4DH. Los datos cristalinos y las características experimentales de refinamiento se incluyen en la tabla PE-2.

Tabla PE-1. Cantidades de reactivos utilizadas en la síntesis de los ligandos

LIGANDO	5-AcB		Tiosemicarbazida	
	gramos	mol	gramos	mol
HAB4DH	1.7	0.01	0.9	0.01
HAB4M	1.7	0.01	1.1	0.01
HAB4E	1.7	0.01	1.2	0.01
HAB4DM	1.7	0.01	1.2	0.01
HAB4Pip	1.7	0.01	1.6	0.01
HAB4Hexim	1.7	0.01	1.7	0.01

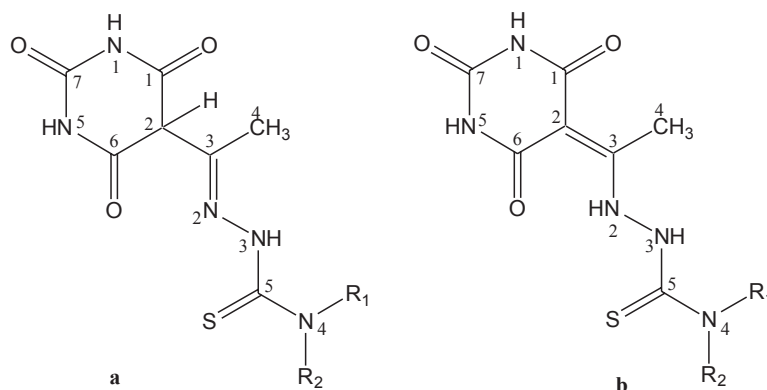
Tabla PE-2. Datos cristalinos y de refinamiento de HAB4DH·DMSO

Compuesto	HAB4DH·DMSO
Fórmula empírica	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₄ S ₂
Peso fórmula	321.38
Temperatura / K	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No.2)
Dimensiones de la celda unidad	
<i>a</i> / Å	8.1322(3)
<i>b</i> / Å	8.9386(4)
<i>c</i> / Å	10.0589(2)
α / °	78.839(3)
β / °	85.285(3)
γ / °	74.452(4)
Volumen / Å ³	690.75(4)
Z	2
Densidad calculada / mg/m ³	1.545
Coeficiente absorción / mm ⁻¹	3.718
<i>F</i> (000)	336
Tamaño del cristal (mm)	0.32 × 0.24 × 0.12
Intervalo de medidas de θ / °	4.48 - 69.95
Límite de los índices / <i>h,k,l</i>	-9/9, 0/10, -12/12
Reflexiones medidas / únicas	2790/2609
Total de la medida hasta θ / %	100.0
Corrección de absorción	Ψ -scan
Transmisión máxima / mínima	0.664 y 0.383
Datos / parámetros	2609/199
Calidad de análisis sobre <i>F</i> ²	1.030
Índices <i>R</i> final [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0500, <i>wR</i> ₂ =0.1373
Índices <i>R</i> (datos totales)	<i>R</i> ₁ =0.0723, <i>wR</i> ₂ =0.1521
σ (<i>I</i>) pico/hueco / e·Å ⁻³	0.391 / -0.232

3. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

Aunque inicialmente se pensó que la estructura de los ligandos sería semejante a la de otras tiosemicarbazonas (a), el estudio estructural por difracción de rayos X de los cristales de HAB4DH, indica que, en este caso, el átomo de nitrógeno N(2) se encuentra protonado (b). Debido a que este átomo participa de forma

activa en la formación de los complejos, se llevó a cabo una vía de síntesis distinta para los complejos de cinc y cadmio en metóxido sódico, con el fin de desprotonar dicho átomo de nitrógeno y favorecer la formación del complejo.



En las tablas PE-3 a PE-8 se indican las cantidades utilizadas en la síntesis de estos complejos.

Tabla PE-3. Cantidades utilizadas en la síntesis de los complejos derivados de HAB4DH

COMPUESTO	HAB4DH		Sal metálica	
	gramos	mmol	gramos	mmol
[Ni(AB4DH)(OAc)(H ₂ O) ₂]	0.19	0.78	0.19	0.78
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	0.19	0.78	0.25	0.78
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	0.19	0.78	0.32	0.78
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	0.19	0.78	0.20	0.78
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·MeOH	0.19	0.78	0.19	0.78
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·H ₂ O	0.19	0.78	0.26	0.78
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	0.19	0.78	0.18	0.78
[Cd(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	0.19	0.78	0.15	0.78
[Cd(AB4DH)Br(MeOH)]	0.19	0.78	0.28	0.78
[Cd(AB4DH)I(HAB4DH)]·MeOH	0.19	0.78	0.28	0.78
[Cd(AB4DH)(HAB4DH)(OAc)]·H ₂ O	0.19	0.78	0.22	0.78
[Cu(AB4DH)(OAc)]	0.19	0.78	0.16	0.78
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	0.19	0.78	0.19	0.78
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	0.19	0.78	0.13	0.78
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	0.19	0.78	0.29	0.78

Tabla PE-4. Cantidades utilizadas en la síntesis de los complejos derivados de HAB4M

COMPUESTO	HAB4M		Sal metálica	
	gramos	mmol	gramos	mmol
[Ni(AB4M)(OAc)]·4H ₂ O	0.20	0.78	0.19	0.78
[Pd(AB4M)Cl]	0.20	0.78	0.25	0.78
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	0.20	0.78	0.32	0.78
[Zn(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	0.20	0.78	0.12	0.78
[Zn(AB4M)Br(H ₂ O)]	0.20	0.78	0.19	0.78
[Zn(AB4M)I(MeOH)]	0.20	0.78	0.26	0.78
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	0.20	0.78	0.18	0.78
[Cd(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	0.20	0.78	0.15	0.78
[Cd(AB4M)Br(H ₂ O)]	0.20	0.78	0.28	0.78
[CdI ₂ (HAB4M) ₂]·MeOH	0.20	0.78	0.28	0.78
[Cd(AB4M)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	0.20	0.78	0.22	0.78
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	0.20	0.78	0.16	0.78
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	0.20	0.78	0.19	0.78
[Cu(AB4M)Cl]	0.20	0.78	0.13	0.78
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	0.20	0.78	0.29	0.78

Tabla PE-5. Cantidades utilizadas en la síntesis de los complejos derivados de HAB4E

COMPUESTO	HAB4E		Sal metálica	
	gramos	mmol	gramos	mmol
[Ni(HAB4E)(OAc) ₂]	0.30	1.10	0.28	1.10
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	0.20	0.74	0.24	0.74
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	0.20	0.74	0.30	0.74
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	0.20	0.74	0.10	0.74
[Zn(AB4E)Br(H ₂ O)]	0.20	0.74	0.19	0.74
[Zn(AB4E)I(MeOH)]·2H ₂ O	0.20	0.74	0.24	0.74
[Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]	0.20	0.74	0.16	0.74
[Cd(AB4E)Cl(H ₂ O)]	0.20	0.74	0.14	0.74
[Cd(AB4E)Br(MeOH)]·MeOH	0.20	0.74	0.26	0.74
[Cd(HAB4E) ₂ I ₂]·MeOH	0.20	0.74	0.27	0.74
[Cd(AB4E)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	0.20	0.74	0.19	0.74
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	0.20	0.74	0.15	0.74
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	0.20	0.74	0.18	0.74
[Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH	0.20	0.74	0.13	0.74
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)·(H ₂ O)	0.20	0.74	0.27	0.74

Tabla PE-6. Cantidades utilizadas en la síntesis de los complejos derivados de HAB4DM

COMPUESTO	HAB4DM		Sal metálica	
	gramos	mmol	gramos	mmol
[Ni(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	0.20	0.74	0.18	0.74
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	0.20	0.74	0.24	0.74
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	0.20	0.74	0.30	0.74
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	0.20	0.74	0.10	0.74
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]	0.20	0.74	0.19	0.74
[Zn(AB4DM)I(CH ₃ OH)]	0.20	0.74	0.24	0.74
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	0.20	0.74	0.16	0.74
[Cd(AB4DM)Cl(CH ₃ OH)]	0.20	0.74	0.14	0.74
[CdBr ₂ (HAB4DM) ₂]·MeOH	0.20	0.74	0.26	0.74
[Cd(AB4DM)I(HAB4DM)]·H ₂ O	0.20	0.74	0.27	0.74
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	0.20	0.74	0.19	0.74
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	0.20	0.74	0.15	0.74
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	0.20	0.74	0.18	0.74
[Cu(AB4DM)Cl]·1 / 2EtOH	0.20	0.74	0.30	0.74
[Cu(AB4DM)(H ₂ O)]·ClO ₄	0.20	0.74	0.27	0.74

Tabla PE-7. Cantidades utilizadas en la síntesis de los complejos derivados de HAB4Pip

COMPUESTO	HAB4Pip		Sal metálica	
	gramos	mmol	gramos	mmol
[Ni(AB4Pip)(OAc)]·3H ₂ O	0.20	0.64	0.16	0.64
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	0.20	0.64	0.21	0.64
[Pt(AB4Pip)Cl]·6H ₂ O	0.20	0.64	0.27	0.64
[Zn(AB4Pip)Cl(HAB4Pip)]	0.20	0.64	0.10	0.64
[Zn(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]·H ₂ O	0.20	0.64	0.15	0.64
[Zn(AB4Pip)I(HAB4Pip)]·MeOH	0.20	0.64	0.21	0.64
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	0.20	0.64	0.14	0.64
[Cd(AB4Pip)Cl]·2MeOH	0.20	0.64	0.12	0.64
[Cd(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]·H ₂ O	0.20	0.64	0.23	0.64
[Cd(AB4Pip)I(HAB4Pip)]·H ₂ O	0.20	0.64	0.23	0.64
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	0.20	0.64	0.17	0.64
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7 / 2H ₂ O	0.20	0.64	0.13	0.64
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	0.20	0.64	0.15	0.64
[Cu(AB4Pip)Cl]·1 / 2EtOH	0.20	0.64	0.11	0.64
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)]·EtOH	0.20	0.64	0.24	0.64

Tabla PE-8. *Cantidades utilizadas en la síntesis de los complejos derivados de HAB4Hexim*

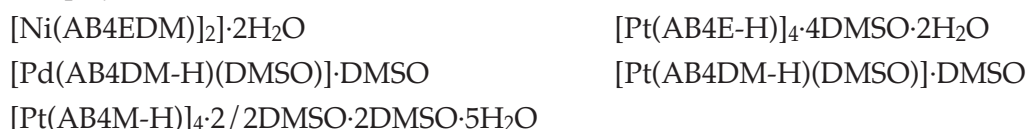
COMPUESTO	HAB4Hexim		Sal metálica	
	gramos	mmol	gramos	mmol
[Ni(AB4Hexim)(OAc)]·2H ₂ O	0.20	0.62	0.15	0.62
[Pd(AB4Hexim)Cl]·7 / 2H ₂ O	0.20	0.62	0.20	0.62
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	0.20	0.62	0.26	0.62
[Zn(AB4Hexim)Cl(HAB4Hexim)]·H ₂ O	0.20	0.62	0.10	0.62
[Zn(AB4Hexim)Br(HAB4Hexim)]·H ₂ O	0.20	0.62	0.15	0.62
[Zn(AB4Hexim)I(H ₂ O)]	0.20	0.62	0.20	0.62
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	0.20	0.62	0.15	0.62
[Cd(AB4Hexim)Cl]·MeOH	0.20	0.62	0.12	0.62
[Cd(AB4Hexim)Br]·MeOH	0.20	0.62	0.21	0.62
[Cd(AB4Hexim)I]·MeOH	0.20	0.62	0.23	0.62
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	0.20	0.62	0.17	0.62
[Cu(AB4Hexim)(OAc)]·5H ₂ O	0.20	0.62	0.12	0.62
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1 / 2H ₂ O	0.20	0.62	0.15	0.62
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1 / 2EtOH	0.20	0.62	0.11	0.62
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	0.20	0.62	0.23	0.62

3.1 Complejos de níquel(II), paladio(II) y platino(II)

A una suspensión de la tiosemicarbazona en 20 ml de etanol se adicionó, manteniendo constante la agitación, una disolución de la sal metálica de paladio o platino en 10 ml de agua. En el caso de los complejos de níquel la disolución de la sal se realizó en etanol.

La mezcla se puso a reflujo durante 1 hora y se mantuvo agitando durante 7 días a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se separó por filtración, se lavó con pequeñas porciones de etanol y se dejó secar sobre cloruro cálcico.

Por evaporación lenta de las disoluciones preparadas para la realización de los espectros de resonancia magnética nuclear, se han obtenido cristales únicos adecuados para un estudio estructural por difracción de rayos X de los siguientes complejos:



En las tablas PE-9 a PE-11 se incluyen los datos cristalinos y las características experimentales de refinamiento de los mismos.

Tabla PE-9. Datos cristalinos y de refinamiento para $[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
y $[\text{Pd}(\text{AB4DM-H})(\text{DMSO})] \cdot \text{DMSO}$

Compuesto	$[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Pd}(\text{AB4DM-H})(\text{DMSO})] \cdot \text{DMSO}$
Fórmula empírica	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{NiS}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_5\text{PdS}_3$
Peso fórmula	635.33	531.94
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}(\text{No.2})$	$P\bar{1}(\text{No.2})$
Dimensiones de la celda unidad		
a / Å	10.2231(6)	6.547(2)
b / Å	12.9966(13)	13.218(4)
c / Å	13.1332(10)	13.463(4)
α / °	63.518(6)	117.118(4)
β / °	81.209(6)	96.563(5)
γ / °	87.715(7)	92.827(5)
Volumen / Å ³	1542.7(2)	1023.4(6)
Z	2	2
Densidad calculada / mg/m ³	1.368	1.726
Coeficiente absorción / mm ⁻¹	2.657	1.247
$F(000)$	660	540
Tamaño del cristal (mm)	0.36 × 0.20 × 0.6	0.79 × 0.08 × 0.05
Intervalo medidas θ / °	3.80 – 72.94	1.72 – 26.41
Límite índices / h,k,l	-12/12, -16/0, -16/14	-8/8, -16/14, 0/16
Reflexiones medidas / únicas	6436/6150	4154/4154
Total de la medida hasta θ / %	100	98.8
Corrección absorción	Ψ -scan	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.6758 / 0.4480	0.9403 / 0.4391
Datos / parámetros	6150/349	4154/244
Calidad del análisis sobre F^2	1.073	1.059
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0436$, $wR_2=0.1276$	$R_1=0.0402$, $wR_2=0.0888$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0585$, $wR_2=0.1323$	$R_1=0.0706$, $wR_2=0.1031$
$\sigma(I)$.pico/hueco / e·Å ⁻³	0.420 / -0.382	0.732 / -1.054

Tabla PE-10. Datos cristalinos y de refinamiento para $[Pt(AB4M)]_4 \cdot 2/2DMSO \cdot 2DMSO \cdot 5H_2O$ y $[Pt(AB4E)]_4 \cdot 4DMSO \cdot 2H_2O$

Compuesto	$[Pt(AB4M-H)]_4$ $\cdot 2/2DMSO \cdot 2DMSO \cdot 5H_2O$	$[Pt(AB4E-H)]_4$ $\cdot 4DMSO \cdot 2H_2O$
Fórmula empírica	$C_{38}H_{64}N_{20}O_{20}Pt_4S_7$	$C_{44}H_{72}N_{20}O_{18}Pt_4S_8$
Peso fórmula	2125.87	2206.06
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$ (No.14)	$P\bar{1}$ (No.2)
Dimensiones celda unidad		
a / Å	13.5744(13)	12.123(4)
b / Å	38.072(4)	12.574(4)
c / Å	14.0267(14)	24.711(7)
α / °	90	78.424(5)
β / °	115.239(2)	86.563(5)
γ / °	90	84.010(5)
Volumen / Å ³	6557.1(11)	3667(2)
Z	4	2
Densidad calculada / mg/m ³	2.153	1.998
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	8.811	7.907
$F(000)$	4064	2120
Tamaño del cristal (mm)	0.19 × 0.18 × 0.04	0.25 × 0.07 × 0.05
Intervalo de medidas de θ / °	1.07 – 24.71	0.84 – 24.79
Límites de los índices / h,k,l	-14/15, 0/44, -16/0	-14/14, -14/14, 0/29
Reflex. medidas / únicas	11155/11155	12566/12566
Total medidas hasta θ / %	98.2	99.5
Corrección absorción	SADABS	SADABS
Transmisión max. / min.	0.770 / 0.442	0.6932 / 0.2425
Datos / parámetros	11155/709	12566/718
Calidad anal. sobre F^2	1.061	0.951
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0431$, $wR_2=0.1076$	$R_1=0.0652$, $wR_2=0.1679$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0700$, $wR_2=0.1197$	$R_1=0.1292$, $wR_2=0.1923$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e·Å ⁻³	1.390 / -2.164	3.490 / -2.848

Tabla PE-11. Datos cristalinos y de refinamiento para $[Pt(AB_4DM-H)(DMSO)] \cdot DMSO$

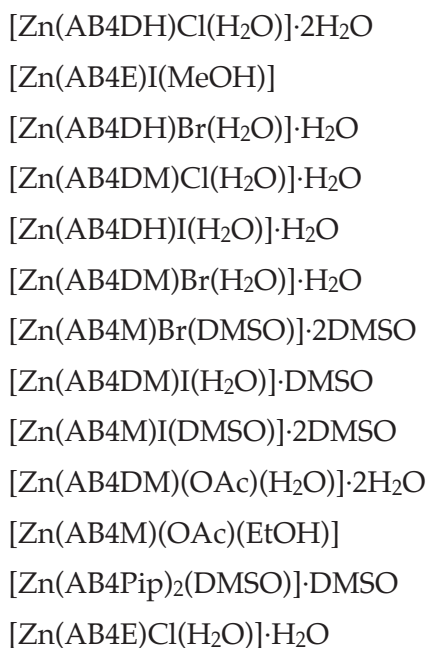
Compuesto	$[Pt(AB_4DM-H)(DMSO)] \cdot DMSO$
Fórmula empírica	$C_{13}H_{23}N_5O_5Pt_4S_3$
Peso fórmula	620.63
Temperatura / K	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No.2)
Dimensiones celda unidad	
a / Å	6.6141(15)
b / Å	13.122(3)
c / Å	13.394(3)
α / °	116.863(3)
β / °	96.683(4)
γ / °	92.316(4)
Volumen / Å ³	1024.3(4)
Z	2
Densidad calculada / mg/m ³	2.012
Coeficiente absor. / mm ⁻¹	7.189
$F(000)$	604
Tamaño del cristal (mm)	0.27 × 0.08 × 0.07
Intervalo de medidas de θ / °	1.72 – 26.41
Límites de los índices / h,k,l	-8/8, -16/16, -16/16
Reflex. medidas / únicas	8127/4180
Total medidas hasta θ / %	99.1
Corrección absorción	Ψ -scan
Transmisión max. / min.	0.6330 / 0.2470
Datos / parámetros	4180/244
Calidad anal. sobre F^2	1.061
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0329$, $wR_2=0.0728$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0499$, $wR_2=0.0806$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e·Å ⁻³	1.704 / -1.467

3.2 Complejos de cinc(II) y cadmio(II)

A una suspensión de la tiosemicarbazona en 20 ml de metanol, en el que previamente se adicionó la cantidad adecuada de metóxido sódico, se le añadió lentamente una disolución de la correspondiente sal de cinc o cadmio en 20 ml de metanol. La mezcla se mantuvo agitando durante aproximadamente una semana a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se separó por filtración, se lavó con pequeñas porciones de metanol y se dejó secar sobre cloruro cálcico.

Es importante destacar que aunque las reacciones fueron realizadas en una relación ligando:sal metálica, 1:1, algunos de los complejos obtenidos contienen dos moléculas de ligando.

Por evaporación lenta de las aguas madres y de las disoluciones en DMSO preparadas para el estudio por resonancia magnética nuclear, se obtuvieron cristales únicos adecuados para un estudio estructural por difracción de rayos X de los complejos:



Los datos cristalinos y características experimentales de refinamiento de estos complejos se indican en las tablas PE-12 a PE-18.

Tabla PE-12. Datos cristalinos y de refinamiento para $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$

Compuesto	$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$
Fórmula empírica	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}_6\text{SZn}$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_5\text{SZn}$
Peso fórmula	397.11	423.56
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}(\text{No.2})$	$P\bar{1}(\text{No.2})$
Dimensiones celda unidad		
<i>a</i> / Å	9.3251(14)	8.814(3)
<i>b</i> / Å	9.4907(15)	9.270(3)
<i>c</i> / Å	10.080(2)	10.109(3)
α / °	62.416(13)	67.062(5)
β / °	87.802(19)	66.011(5)
γ / °	66.776(14)	67.015(5)
Volumen / Å ³	715.1(2)	668.0(4)
Z	2	2
Densidad calculada / mg/m ³	1.844	2.106
Coeficiente absor. / mm ⁻¹	5.825	5.012
<i>F</i> (000)	404	420
Tamaño del cristal (mm)	0.36 × 0.20 × 0.16	0.25 × 0.10 × 0.05
Intervalo de medidas de θ / °	5.03 – 75.96	2.29 – 26.41
Límites de los índices / <i>h,k,l</i>	-11/10, -11/0, -12/11	-9/11, -10/11, 0/12
Reflex. medidas / únicas	3167/2980	2657/2657
Total medidas hasta θ / %	99.9	96.9
Corrección absorción	Ψ -scan	SADABS
Transmisión max. / min.	0.968 / 0.762	0.7877 / 0.3672
Datos / parámetros	2980/240	2957/181
Calidad anal. sobre F^2	1.024	1.068
Índices <i>R</i> final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0410$, $wR_2=0.1083$	$R_1=0.0712$, $wR_2=0.1681$
Índices <i>R</i> (datos totales)	$R_1=0.0542$, $wR_2=0.1156$	$R_1=0.1176$, $wR_2=0.1991$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e.Å ⁻³	0.502 / -0.573	2.542 / -1.785

Tabla PE-13. Datos cristalinos y de refinamiento para $[Zn(AB4DH)I(H_2O)] \cdot H_2O$
y $[Zn(AB4M)Br(DMSO)] \cdot 2DMSO$

Compuesto	$[Zn(AB4DH)I(H_2O)] \cdot H_2O$	$[Zn(AB4M)Br(DMSO)] \cdot 2DMSO$
Fórmula empírica	$C_7H_{12}IN_5O_5 \cdot SZn$	$C_{14}H_{28}BrN_5O_6S_4Zn$
Peso fórmula	472.80	635.93
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No.2)	$P\bar{1}$ (No.2)
Dimensiones celda unidad		
a / Å	9.057(3)	8.9235(14)
b / Å	9.683(3)	12.0255(19)
c / Å	10.248(3)	12.7982(19)
α / °	64.599(4)	104.901(3)
β / °	68.52(5)	100.294(3)
γ / °	68.065(4)	93.162(3)
Volumen / Å ³	730.2(4)	1298.4(3)
Z	2	2
Densidad calculada / mg/m ³	2.150	1.627
Coeficiente absor. / mm ⁻¹	3.965	2.843
$F(000)$	459	648
Tamaño del cristal (mm)	0.25 × 0.14 × 0.09	0.26 × 0.18 × 0.09
Intervalo de medidas de θ / °	2.27 – 26.38	1.68 – 26.42
Límites de los índices / h,k,l	-10/11, -10/12, 0/12	-11/10, -15/14, 0/16
Reflex.. medidas / únicas	2930/2930	5197/5197
Total medidas hasta θ / %	97.8	97.5
Corrección absorción	SADABS	SADABS
Transmisión max. / min.	0.7167 / 0.4373	0.7839 / 0.5252
Datos / parámetros	2930/0/200	5197/0/280
Calidad anal. sobre F^2	1.047	0.863
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0459$, $wR_2=0.1132$	$R_1=0.0423$, $wR_2=0.0878$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0776$, $wR_2=0.1295$	$R_1=0.0820$, $wR_2=0.0971$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e·Å ⁻³	0.821 / -1.282	1.018 / -0.597

Tabla PE-14. Datos cristalinos y de refinamiento para $[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{I}(\text{DMSO})]\cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$

Compuesto	$[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{I}(\text{DMSO})]\cdot 2\text{DMSO}$	$[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$
Fórmula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{IN}_5\text{O}_6\text{S}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{IN}_5\text{O}_6\text{SZn}$
Peso fórmula	682.92	426.75
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}(\text{No.2})$	$P2_1/n (\text{No.14})$
Dimensiones celda unidad		
a / Å	9.0462(19)	9.585(5)
b / Å	12.200(3)	9.440(5)
c / Å	12.835(3)	20.218(10)
α / °	105.352(4)	90
β / °	101.246(4)	103.316(8)
γ / °	91.966(3)	90
Volumen / Å ³	1334.1(5)	1780.1(15)
Z	2	4
Densidad calculada / mg/m ³	1.700	1.592
Coeficiente absor. / mm ⁻¹	2.427	1.536
$F(000)$	684	880
Tamaño del cristal (mm)	$0.32 \times 0.20 \times 0.17$	$0.19 \times 0.07 \times 0.06$
Intervalo de medidas de θ / °	1.68 – 26.43	2.07 – 22.14
Límites de los índices / h,k,l	-11/11, -15/14, 0/16	-10/10, -9/6, -21/21
Reflex. medidas / únicas	5448/5448	9294/2191
Total medidas hasta θ / %	99.2	91.5
Corrección absorción	SADABS	SADABS
Transmisión max. / min.	0.6831 / 0.5106	0.9135 / 0.7590
Datos / parámetros	5448/290	2191/235
Calidad anal. sobre F^2	1.000	0.874
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0289, wR_2=0.0716$	$R_1=0.0509, wR_2=0.1080$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0423, wR_2=0.0758$	$R_1=0.1126, wR_2=0.1279$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e.Å ⁻³	0.522 / -0.417	0.651 / -0.755

Tabla PE-15. Datos cristalinos y de refinamiento para $[Zn(AB4E)Cl(H_2O)] \cdot H_2O$ y $[Zn(AB4E)I(EtOH)]$

Compuesto	$[Zn(AB4E)Cl(H_2O)] \cdot H_2O$	$[Zn(AB4E)I(EtOH)]$
Fórmula empírica	$C_9H_{16}ClN_5O_5SZn$	$C_{10}H_{16}IN_5O_4SZn$
Peso fórmula	407.15	494.61
Temperatura / K	213(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No.2)	$P\bar{1}$ (No.2)
Dimensiones celda unidad		
<i>a</i> / Å	8.8381(10)	8.311(2)
<i>b</i> / Å	9.2374(8)	10.596(3)
<i>c</i> / Å	10.4211(11)	11.047(3)
α / °	100.484(8)	62.644(4)
β / °	110.139(6)	89.747(5)
γ / °	99.796(9)	73.741(4)
Volumen / Å ³	760.06(13)	820.6(4)
Z	2	2
Densidad calculada / mg/m ³	1.779	2.002
Coeficiente absor. / mm ⁻¹	5.448	3.528
<i>F</i> (000)	416	484
Tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.10 × 0.05	0.21 × 0.15 × 0.11
Intervalo de medidas de θ / °	5.03 – 64.93	2.10 – 26.39
Límites de los índices / <i>h,k,l</i>	-1/9, -10/10, -12/11	-10/10, -11/13, 0/13
Reflex.. medidas / únicas	3022/24718	3339/3339
Total medidas hasta θ / %	95.8	99.2
Corrección absorción	Ψ -scan	SADABS
Transmisión max. / min.	0.958 / 0.734	0.6976 / 0.5245
Datos / parámetros	2471/200	3339/199
Calidad anal. sobre <i>F</i> ²	1.034	1.079
Índices <i>R</i> final [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0493, <i>wR</i> ₂ =0.1183	<i>R</i> ₁ =0.0539, <i>wR</i> ₂ =0.1467
Índices <i>R</i> (datos totales)	<i>R</i> ₁ =0.0872, <i>wR</i> ₂ =0.1343	<i>R</i> ₁ =0.0937, <i>wR</i> ₂ =0.1716
σ (<i>I</i>) pico/hueco / e.Å ⁻³	0.689 / -0.813	1.109 / -1.317

Tabla PE-16. Datos cristalinos y de refinamiento para $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Compuesto	$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Fórmula empírica	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{O}_5\text{SZn}$	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{BrN}_5\text{O}_5\text{SZn}$
Peso fórmula	407.15	451.61
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$ (No.14)	$P2_1/n$ (No.14)
Dimensiones celda unidad		
a / Å	9.3061(5)	9.3608(15)
b / Å	17.8525(10)	18.070(3)
c / Å	9.5093(4)	9.5913(15)
α / °	90	90
β / °	100.868(4)	100.823
γ / °	90	90
Volumen / Å ³	1551.51(14)	1593.5(4)
Z	4	4
Densidad calculada / mg/m ³	1.743	1.882
Coeficiente absor. / mm ⁻¹	5.338	4.209
$F(000)$	832	904
Tamaño del cristal (mm)	$0.48 \times 0.12 \times 0.08$	$0.38 \times 0.13 \times 0.10$
Intervalo de medidas de θ / °	4.95 – 72.93	2.25 – 26.43
Límites de los índices / h,k,l	-11/0, 0/22, -11/11	-11/11, 0/22, 0/11
Reflex.. medidas / únicas	3281/3093	9875/3269
Total medidas hasta θ / %	99.9	99.7
Corrección absorción	Ψ -scan	SADABS
Transmisión max. / min.	0.6747 / 0.1838	0.6783 / 0.2977
Datos / parámetros	3093/196	3269/199
Calidad anal. sobre F^2	1.032	1.036
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0592$, $wR_2=0.1514$	$R_1=0.0361$, $wR_2=0.0903$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.1175$, $wR_2=0.1760$	$R_1=0.0529$, $wR_2=0.1005$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e.Å ⁻³	0.733 / -1.112	0.617 / -0.821

Tabla PE-17. Datos cristalinos y de refinamiento para $[Zn(AB4DM)I(H_2O)] \cdot DMSO$
y $[Zn(AB4DM)(OAc)(H_2O)] \cdot 2H_2O$

Compuesto	$[Zn(AB4DM)I(H_2O)] \cdot DMSO$	$[Zn(AB4DM)(OAc)(H_2O)] \cdot 2H_2O$
Fórmula empírica	$C_{11}H_{20}IN_5O_5S_2Zn$	$C_{11}H_{21}N_5O_8SZn$
Peso fórmula	558.71	448.76
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	1.54184
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No.2)	$P\bar{1}$ (No.2)
Dimensiones celda unidad		
a / Å	8.3667(17)	9.5079(4)
b / Å	8.4632(18)	10.3648(9)
c / Å	15.475(3)	10.5667(8)
α / °	74.792(4)	107.034(8)
β / °	76.724(4)	95.679(6)
γ / °	71.945(3)	109.699(5)
Volumen / Å ³	992.1(3)	914.48(11)
Z	2	2
Densidad calculada / mg/m ³	1.870	1.630
Coeficiente absor. / mm ⁻¹	3.035	3.403
$F(000)$	552	464
Tamaño del cristal (mm)	0.17 × 0.10 × 0.03	0.56 × 0.24 × 0.14
Intervalo de medidas de θ / °	2.59 – 26.45	4.49 – 72.96
Límites de los índices / h,k,l	-10/10, -10/10, 0/19	-11/0, -12/12, -13/13
Reflex. medidas / únicas	4067/4067	3891/3657
Total medidas hasta θ / %	99.0	100.0
Corrección absorción	SADABS	Ψ -scan
Transmisión max. / min.	0.9145 / 0.6265	0.6473 / 0.2516
Datos / parámetros	4067/236	3657/238
Calidad anal. sobre F^2	1.036	1.043
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0272$, $wR_2=0.0626$	$R_1=0.0650$, $wR_2=0.1820$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0404$, $wR_2=0.0685$	$R_1=0.0747$, $wR_2=0.1923$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e·Å ⁻³	0.598 / -0.469	1.170 / -1.934

Tabla PE-18. Datos cristalinos y de refinamiento para $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]\cdot\text{DMSO}$

Compuesto	$[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]\cdot\text{DMSO}$
Fórmula empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_4\text{Zn}$
Peso fórmula	842.34
Temperatura / K	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}(\text{No.2})$
Dimensiones de la celda unidad	
a / Å	10.844(2)
b / Å	11.010(2)
c / Å	16.520(3)
α / °	104.992(3)
β / °	102.416(3)
γ / °	97.987(3)
Volumen / Å ³	1820.7(6)
Z	2
Densidad calculada / mg/m ³	1.537
Coeficiente absorción / mm ⁻¹	0.966
$F(000)$	880
Tamaño del cristal (mm)	0.35 × 0.29 × 0.28
Intervalo de medidas de θ / °	1.96 – 26.26
Límite de los índices / h,k,l	-13/13, -13/13, 0/20
Reflexiones medidas / únicas	20493/7314
Total de la medida hasta θ / %	99.2
Corrección de absorción	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.7737 / 0.7286
Datos / parámetros	7314/460
Calidad de análisis sobre F^2	1.046
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0380$, $wR_2=0.0986$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0532$, $wR_2=0.1101$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e·Å ⁻³	0.996 / -0.431

3.3 Complejos de cobre(II)

A una suspensión de la tiosemicarbazona en 20 ml de etanol se le añadió lentamente y manteniendo constante la agitación, una disolución de la correspondiente sal de cobre en 15 ml del mismo disolvente. La mezcla se mantuvo agitando durante una semana a temperatura ambiente y el precipitado obtenido se separó por filtración, se lavó con pequeñas porciones de etanol y se dejó secar sobre cloruro cálcico.

Se han obtenido cristales únicos adecuados para un estudio estructural por difracción de rayos X de los siguientes complejos:



Los datos cristalinos y las características experimentales de refinamiento de los mismos se muestran en la tabla PE-19.

Tabla PE-19. Datos cristalinos y de refinamiento para $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]$

Compuesto	$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]$
Fórmula empírica	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CuN}_6\text{O}_9\text{S}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClCuN}_5\text{O}_3\text{S}$
Peso fórmula	449.89	423.37
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	1.54184
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No.2)	$Pbca$ (No.61)
Dimensiones de la celda unidad		
a / Å	9.039(4)	12.8807(7)
b / Å	13.289(2)	12.3524(5)
c / Å	14.880(2)	20.9062(8)
α / °	81.526(8)	90
β / °	78.678(17)	90
γ / °	76.91(2)	90
Volumen / Å ³	1697.2(8)	3326.3(3)
Z	4	8
Densidad calculada / mg/m ³	1.761	1.691
Coeficiente absorción / mm ⁻¹	3.544	4.723
$F(000)$	924	1736
Tamaño del cristal (mm)	0.52 × 0.16 × 0.08	0.40 × 0.32 × 0.16
Intervalo medidas θ / °	3.05 – 71.92	4.23 – 72.92
Límite índices / h,k,l	0/11, -15/16, -17/18	0/15, 0/15, 0/25
Reflexiones medidas / únicas	7117/6675	3557/3319
Total de la medida hasta θ / %	100.0	100.0
Corrección absorción	Ψ -scan	Ψ -scan
Transmisión máxima / mínima	0.7647 / 0.2602	0.5187 / 0.2538
Datos / parámetros	6675/ .469	3319/ .217
Calidad del análisis sobre F^2	1.030	1.014
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0528$, $wR_2=0.1419$	$R_1=0.0320$, $wR_2=0.0911$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.1120$, $wR_2=0.1702$	$R_1=0.0456$, $wR_2=0.0970$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e.Å ⁻³	0.644 / -0.786	0.328 / -0.309

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Análisis químico

Se determinó el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los distintos compuestos sintetizados en un analizador elemental CARLO ERBA EA 1108 y PERKIN-ELMER 240B.

Puntos de fusión

Se observó la evolución de los compuestos al elevar la temperatura determinando los puntos de fusión mediante un aparato BÜCHI.

Solubilidad

Se utilizaron disolventes de diferente constante dieléctrica para ensayar la solubilidad de los compuestos.

Espectrometría de masas

Los espectros de masas de las tiosemicarbazonas se realizaron mediante la técnica del impacto electrónico (IE). Para ello se utilizó un espectrómetro de masas cuadrupolar HEWLETT PACKARD HP5988A, en el que la energía utilizada para ionizar la muestra y fragmentarla es adquirida por una interacción con electrones emitidos desde un filamento incandescente. La cámara de ionización se mantiene a baja presión para minimizar las colisiones ion-molécula.

Para los complejos se utilizó la técnica FAB (*Fast Atom Bombardment*). Se usó una energía de 8 kV en el cañón atómico y el xenón fue el gas de bombardeo. Las muestras van inmersas en una matriz (disolvente polar y viscoso con bajo punto de ebullición) que en este caso fue alcohol 3-nitrobencílico (MNBA). Su función es provocar la ionización de la muestra. Los resultados para cada compuesto se obtuvieron tras la sustracción del espectro de la matriz correspondiente.

Estos espectros se incluyen en el Anexo.

Difracción de rayos X

En aquellos casos en que se obtuvieron cristales únicos adecuados, se realizó un análisis estructural de los mismos por difracción de rayos X, utilizando los

difractómetros automáticos CAD4, MACH3 de Enraf Nonius y SMART CCD-1000 de Bruker.

Los datos se tomaron a temperatura ambiente o a baja temperatura, según los casos, utilizando radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) o Cu- K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), con la técnica ω -scan, utilizando los paquetes de programas CAD4-Express⁶ o SMART, se redujeron con los programas GENHKL⁷ o SAINT y se corrigieron para Lorentz y polarización⁸ y también de absorción por un método semiempírico (Ψ -scan)⁸ o empírico (SADABS)⁹.

Las estructuras se resolvieron por el método de Patterson o por métodos directos¹⁰ y subsiguientes mapas de diferencias de Fourier y se refinaron en F^2 utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados, con parámetros de desplazamiento anisotrópicos para los átomos pesados¹¹. 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 estaban unidos, con valores de los parámetros térmicos isotrópicos 1,2 superiores al del correspondiente átomo pesado. En los casos en que fue necesario, se estableció la configuración absoluta refinando el *parámetro de Flack*¹². Los factores atómicos de dispersión se tomaron de *Internacional Tables of Crystallography*¹³.

Las representaciones gráficas fueron generadas mediante los programas ZORTEP¹⁴, SCHAKAL¹⁵, PLATON¹⁶ y DIAMOND¹⁷.

Espectroscopia infrarroja

Estos espectros se registraron en un espectrofotómetro BRUKER IFS-66V que posee 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 compartimento de la muestra, permitiendo un 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 incorpora un ordenador COMPAQ y software OPUSIR-2.

Se prepararon pastillas en KBr de los distintos compuestos sintetizados para el IR medio en un intervalo de 4000 - 500 cm^{-1} y en nujol entre polietileno para el IR lejano en el intervalo 500 - 100 cm^{-1} . Los espectros registrados se incluyen en el Anexo.

Espectroscopia de Resonancia magnética nuclear

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

Para realizar estos espectros se utilizó un espectrofotómetro BRUKER AMX-300 operando a 300.14 y 75.40 MHz. Las muestras se registraron disueltas en DMSO- d_6 y los desplazamientos químicos se refieren a tetrametilsilano (TMS), utilizando la señal de DMSO como referencia interna. Se utilizaron tubos de 5 mm de diámetro externo.

– Resonancia magnética nuclear de correlación

Los espectros de RMN de correlación HMQC y HMBC se realizaron en DMSO y en un espectrómetro BRUKER AMX-500 operando a 500.14 y 125.76 MHz. Se utilizaron también tubos de 5 mm de diámetro externo.

– Resonancia magnética heteronuclear

Los espectros de RMN heteronuclear de ^{195}Pt y ^{113}Cd se registraron en el espectrómetro BRUKER AMX-500. Para ello se prepararon disoluciones del orden de 10^{-2} M en 2,5 ml de DMSO (1 ml del deuterado y 1,5 ml del no deuterado) y se utilizaron tubos de 10 mm de diámetro externo

Estos espectros se incluyen en el Anexo.

Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica

Estos espectros se registraron con un equipo BRUKER EMX que trabaja a la frecuencia de microondas entre 9400 y 9800 MHz (Banda X) y que dispone de un electroimán que barre desde 50 hasta 14300 Gauss y un accesorio para variar la temperatura desde 450 K hasta 110 K a base de gas de nitrógeno enfriado y desde 200 K hasta 4 K a base de gas de helio. También se dispone de un goniómetro para trabajar con monocristales.

Espectroscopia electrónica

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

Los espectros registrados se incluyen en el Anexo.

Medidas de conductividades

Las medidas de conductividad molar se realizaron en un conductivímetro WTW modelo LF3. El disolvente utilizado fue DMF, previamente secada sobre tamices moleculares 4 Å. La concentración de las disoluciones fue del orden de 10^{-3} M. Los resultados obtenidos se encuentran en la discusión de resultados de dicha técnica.

Medidas de susceptibilidades magnéticas

Se determinaron los valores de susceptibilidad magnética y de momento magnético de los complejos sintetizados a temperatura ambiente (25°C), utilizando un magnetómetro PPMS (*Physical Property Measurement System*) Quantum Design, modelo SQUID.

Voltametría cíclica

Para la realización de los voltamogramas se utilizó un potencióstato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273, conectado a una celda provista de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un electrodo de disco de grafito, el de referencia de calomelanos saturado y el tercer electrodo de hilo de platino. En todas las medidas se utilizó como disolvente DMF y como electrolito de soporte $(\text{Bu})_4\text{NClO}_4$, con una concentración 0.1 M. La concentración de la especie electroactiva incorporada en cada caso fue 10^{-3} M.

Preparación de las disoluciones

Las disoluciones se prepararon por pesada mediante una balanza analítica digital SARTORIUS modelo 2642, con dispositivo de pesada y sensibilidad de 0.05 mg.

Bibliografía

1. Biltz, H.; Wittek, H. *Chem. Ber.*, **54**, 1035, 1921.
2. Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P. *J. Med. Chem.*, **22**, 855, 1979.
3. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F. *J. Med. Chem.*, **25**, 1261, 1982.
4. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Bruce, J. J. *J. Med. Chem.*, **26**, 35, 1983.
5. Scovill, J. P. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **60**, 15, 1991.
6. Nonius, B. V. *CAD-Express Software, Ver. 5.1/1.2. Enraf Nonius, Delft, Holanda*, 1994.
7. Kretschmar, M. *GENHKL. Programa para la reducción de datos de un difractor CAD4*, Universidad de Tübingen, Alemania, 1997.
8. North, A. C. T.; Phillips, D. C.; Mathews, F. S. *Acta Crystallogr.*, **A24**, 351, 1968,
9. Sheldrich, G. M. *SADABS. Programa de corrección empírica de absorción de los datos de un detector de área*, Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
10. Sheldrich, G. M. *Acta Crystallogr.*, **A46**, 467, 1990.
11. Sheldrich, G. M. *SHELXS-97. Programa para refinar estructuras cristalinas*, Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
12. Flack, H. D. *Acta Crystallogr.*, **A39**, 876, 1983.
13. *International Tables for Crystallography, Vol. C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.
14. Zsolnai, L. *ZORTEP. Programa para presentación de elipsoides térmicos*. Universidad de Heidelberg, Alemania, 1997.
15. Keller, E. *SCHAKAL. Programa para la representación gráfica de modelos cristalográficos y moleculares*, Universidad de Freiburg, Alemania, 1997.
16. Spek, A. L. *PLATON. Herramienta de trabajo para múltiples aplicaciones cristalográficas*, Universidad de Utrecht, Holanda, 1998, 1999, 2000.
17. Brandenburg, K.; Putz, H. *DIAMOND. Visualización de estructuras cristalinas y moleculares, Ver. 3.0.4.*, Crystal Impact, Bonn, Alemania, 2005.

IV

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS

1.1 Análisis elemental

Las reacciones entre los diferentes ácidos de Lewis y los ligandos tiosemi-carbazona han conducido finalmente a la formación de sólidos cristalinos o microcristalinos cuyos análisis (Tablas A-1 - A-6) ponen de manifiesto la existencia, en general, de una molécula de ligando desprotonada por átomo metálico y la existencia de un ligando aniónico adicional procedente de la sal de partida. Las únicas excepciones son los complejos $[\text{CdI}_2(\text{HAB4M})_2] \cdot \text{MeOH}$, $[\text{CdI}_2(\text{HAB4E})_2] \cdot \text{MeOH}$ y $[\text{CdBr}_2(\text{HAB4DM})_2] \cdot \text{MeOH}$ donde existen dos moléculas de ligando sin desprotonar y, consecuentemente, los iones haluro de partida.

Una situación intermedia, como se puede observar en las tablas, se encuentra en algunos complejos que presentan dos moléculas de ligando, estando una de ellas desprotonada.

Muchos complejos presentan también moléculas de disolvente que, en algunos casos están incorporadas a la esfera de coordinación del metal, pero en otros son de cristalización. En este último caso, de la dificultad de su eliminación se infiere su participación en enlaces de hidrógeno, favorecidos por la presencia de los grupos carbonilo y amino del anillo barbitúrico de las tiosemi-carbazonas.

Este tipo de enlace puede justificar, en parte, el hecho de que la mayoría de los ligandos y complejos no funde por debajo de 300 °C.

Como podía esperarse los ligandos son incoloros, mientras que la coloración de los complejos depende del ion metálico. Los complejos de los metales de transición tienen la coloración típica de dichos compuestos, mientras que los complejos de cinc son también incoloros y los de cadmio amarillos.

Tabla A-1. Análisis elemental y algunas propiedades del ligando HAB4DH y de sus complejos

COMPUESTO	Color	P.f. (°C)	%C	%H	%N	%S	R (%)**
5-AcB	Blanco	270*	42.0 (42.4)	3.9 (3.6)	17.1 (16.5)	-	50.5
HAB4DH	Blanco	255	34.9 (34.6)	3.7 (3.7)	28.0 (28.8)	12.9 (13.2)	80.9
[Ni(AB4DH)(OAc)(H ₂ O) ₂]	Marrón	265	27.5 (27.3)	3.9 (3.8)	18.2 (17.7)	8.3 (8.1)	90.6
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	Marrón	>300	19.0 (19.2)	2.6 (3.2)	15.5 (15.9)	7.5 (7.3)	41.7
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	Verde	>300	16.9 (16.8)	2. (2.2)	13.5 (14.0)	6.0 (6.4)	56.1
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	Blanco	275	21.3 (21.2)	2.9 (3.6)	16.9 (17.6)	8.6 (8.1)	67.6
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·MeOH	Blanco	265	21.6 (21.9)	3.2 (3.2)	15.9 (16.0)	7.3 (7.3)	70.6
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·H ₂ O	Blanco	>300	17.8 (17.9)	2.8 (2.6)	14.8 (14.9)	6.7 (6.8)	25.7
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	Blanco	>300	26.4 (26.8)	3.3 (3.8)	17.0 (17.4)	8.1 (8.0)	43.3
[Cd(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	Amarillo	260	19.4 (19.7)	2.8 (2.8)	15.8 (16.4)	7.1 (7.5)	52.5
[Cd(AB4DH)Br(MeOH)]	Amarillo	>300	21.3 (20.6)	2.7 (2.6)	15.5 (15.0)	7.6 (6.9)	40.8
[Cd(AB4DH)I(HAB4DH)]·MeOH	Amarillo	280	23.6 (23.8)	2.9 (2.8)	17.9 (18.5)	8.2 (8.5)	36.5
[Cd(AB4DH)(OAc)(HAB4DH)]·H ₂ O	Beige	>300	28.3 (28.5)	3.2 (3.3)	20.4 (20.7)	8.9 (9.5)	10.2
[Cu(AB4DH)(OAc)]	Verde	260	30.0 (29.5)	3.1 (3.6)	9.2 (8.7)	19.6 (19.1)	85.1
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	Verde	275	26.3 (26.1)	3.2 (3.4)	20.1 (20.3)	8.2 (7.8)	40.3
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	Azul	270	27.4 (27.9)	3.2 (3.6)	19.0 (18.1)	8.1 (8.3)	67.2
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	Verde	280	21.4 (21.8)	2.9 (2.4)	16.3 (16.6)	7.3 (7.6)	78.3

Entre paréntesis valores teóricos

* Temperatura de descomposición

** Rendimiento

Tabla A-2. Análisis elemental y algunas propiedades del ligando HAB4M y de sus complejos

COMPUESTO	Color	P.f. (°C)	%C	%H	%N	%S	R (%)**
HAB4M	Blanco	260*	37.8 (37.4)	4.4 (4.3)	26.9 (27.2)	12.1 (12.5)	78.4
[Ni(AB4M)(OAc)(H ₂ O) ₂].2H ₂ O	Marrón	265	26.5 (26.9)	4.3 (4.7)	16.5 (16.0)	8.0 (7.2)	58.0
[Pd(AB4M)Cl]	Marrón	>300	23.9 (24.1)	2.5 (2.5)	17.1 (17.5)	7.9 (8.1)	39.8
[Pt(AB4M)Cl].3H ₂ O	Marrón	>300	17.1 (17.7)	2.3 (2.9)	12.4 (12.9)	6.4 (5.9)	73.1
[Zn(AB4M)Cl(H ₂ O)].MeOH	Blanco	>300	27.2 (26.6)	3.6 (3.9)	18.0 (17.2)	8.4 (7.8)	66.3
[Zn(AB4M)Br(H ₂ O)]	Blanco	265	20.7 (20.6)	2.2 (2.6)	15.1 (15.0)	6.9 (6.9)	69.4
[Zn(AB4M)I(MeOH)]	Blanco	280	23.1 (22.5)	2.9 (2.9)	15.1 (14.6)	6.6 (6.7)	22.7
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	Blanco	281	29.4 (30.1)	3.8 (3.8)	17.4 (17.5)	8.1 (8.0)	40.4
[Cd(AB4M)Cl(H ₂ O)].MeOH	Blanco	245*	30.0 (29.5)	3.6 (3.1)	21.0 (20.1)	9.0 (8.7)	71.9
[Cd(AB4M)Br(H ₂ O)]	Amarillo	260	20.6 (20.6)	2.5 (2.6)	15.1 (15.0)	6.9 (6.9)	70.5
[CdI ₂ (HAB4M) ₂].MeOH	Amarillo	270	22.6 (22.4)	2.7 (2.9)	15.9 (15.3)	6.9 (7.2)	31.5
[Cd(AB4M)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	Beige	>300	27.6 (27.5)	3.3 (3.2)	16.5 (16.1)	7.4 (7.3)	68.9
[Cu(AB4M)(OAc)].2H ₂ O	Verde	273	28.3 (28.9)	3.8 (4.1)	17.1 (16.8)	7.4 (7.7)	75.3
[Cu(AB4M)(NO ₃)].EtOH	Verde	275	27.8 (28.1)	3.2 (3.7)	19.8 (19.6)	7.8 (7.5)	42.17
[Cu(AB4M)Cl]	Azul	260	27.4 (27.4)	2.9 (2.8)	19.5 (19.7)	8.8 (9.0)	83.9
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	Verde	270	21.7 (21.5)	2.9 (2.9)	15.2 (15.7)	7.0 (7.2)	52.8

Entre paréntesis valores teóricos

* Temperatura de descomposición

** Rendimiento

Tabla A-3. Análisis elemental y algunas propiedades del ligando HAB4E y de sus complejos

COMPUESTO	Color	P.f. (°C)	%C	%H	%N	%S	R (%)**
HAB4E	Blanco	270*	40.1 (39.9)	4.7 (4.8)	25.6 (25.8)	11.2 (11.8)	78.4
[Ni(OAc) ₂ (HAB4E)]	Verde	>300	34.7 (34.9)	4.3 (4.3)	16.0 (15.6)	7.0 (7.2)	58.0
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	Marrón	>300	25.9 (25.1)	3.2 (3.3)	15.9 (16.3)	8.0 (7.5)	65.6
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	Marrón	>300	19.2 (20.1)	2.9 (3.0)	13.1 (13.1)	5.7 (5.9)	72.7
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	Blanco	>300	26.7 (26.6)	4.0 (4.0)	17.3 (17.2)	7.4 (7.8)	67.7
[Zn(AB4E)Br(H ₂ O)]	Blanco	>300	25.1 (24.9)	3.5 (3.3)	15.8 (16.2)	6.6 (7.3)	67.4
[Zn(AB4E)I(MeOH)]·2H ₂ O	Blanco	>300	22.2 (22.6)	3.3 (3.8)	13.9 (13.2)	5.7 (6.0)	71.4
[Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]	Blanco	287	33.8 (33.8)	4.4 (4.5)	16.6 (16.4)	6.9 (7.5)	72.2
[Cd(AB4E)Cl(H ₂ O)]	Blanco	270	25.3 (24.8)	3.3 (3.2)	15.8 (16.1)	7.1 (7.3)	64.9
[Cd(AB4E)Br(MeOH)]·MeOH	Amarillo	>300	25.3 (25.1)	3.1 (3.8)	14.0 (13.3)	6.5 (6.1)	80.6
[CdI ₂ (HAB4E) ₂]·MeOH	Amarillo	>300	25.1 (25.1)	3.3 (3.8)	14.4 (13.9)	6.5 (6.4)	41.5
[Cd(AB4E)(OAc)]·1/2(H ₂ O)	Beige	>300	32.6 (32.9)	3.6 (4.1)	19.7 (19.2)	8.1 (8.8)	89.6
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	Verde	277	30.1 (30.8)	4.6 (4.4)	17.1 (16.3)	7.8 (7.4)	66.1
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	Verde	275	29.3 (29.9)	3.6 (4.1)	18.7 (19.0)	7.3 (7.3)	25.2
[Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH	Azul	>300	31.1 (30.6)	3.6 (3.8)	18.0 (17.9)	7.9 (8.2)	78.5
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)(H ₂ O)	Verde	>300	23.2 (23.0)	3.4 (3.4)	14.8 (14.9)	6.7 (6.8)	81.7

Entre paréntesis valores teóricos

* Temperatura de descomposición

** Rendimiento

Tabla A-4. Análisis elemental y algunas propiedades del ligando HAB4DM y de sus complejos

COMPUESTO	Color	P.f. (°C)	%C	%H	%N	%S	R (%)**
HAB4DM·H ₂ O	Amarillo	280	37.3 (37.3)	5.1 (5.2)	24.5 (24.2)	11.2 (11.1)	60.7
[Ni(AB4DM)(OAc)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O	Marrón	>300	29.0 (29.8)	3.9 (4.7)	17.9 (18.5)	7.5 (7.3)	58.1
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	Marrón	>300	21.6 (21.5)	4.4 (4.4)	13.6 (13.9)	6.0 (6.3)	78.5
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	Verde	>300	19.5 (19.5)	3.1 (3.3)	12.2 (12.6)	5.7 (5.8)	66.7
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	Blanco	220	26,3 (26.6)	3,7 (3.9)	16,8 (17.2)	8,1 (7.9)	66.3
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]	Blanco	240	25.2 (24.9)	3.4 (3.3)	16.3 (16.1)	6.9 (7.4)	69.4
[Zn(AB4DM)I(MeOH)]	Amarillo	>300	24.6 (24.3)	2.7 (3.3)	14.2 (14.2)	7.0 (6.5)	11.1
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	Amarillo	>300	29.5 (29.4)	4.2 (4.7)	15.5 (15.6)	8.0 (7.5)	33.2
[Cd(AB4DM)Cl(MeOH)]	Amarillo	>300	27.4 (26.7)	3.3 (3.6)	16.1 (15.6)	8.0 (7.1)	52.1
[CdBr ₂ (HAB4DM) ₂]·MeOH	Amarillo	>300	27.1 (26.5)	3.4 (3.2)	17.3 (17.1)	7.8 (7.9)	34.3
[Cd(AB4DM)I(HAB4DM)]·H ₂ O	Beige	>300	27.0 (27.1)	3.1 (3.4)	17.5 (17.5)	7.6 (8.0)	34.9
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	Blanco	>300	27.4 (27.6)	3.1 (4.0)	15.0 (14.6)	6.7 (6.7)	47.8
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	Azul	280	29.5 (29.5)	4.1 (4.7)	15.8 (15.7)	8.0 (7.2)	70.8
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	Azul	260	27.8 (27.3)	3.4 (3.1)	20.6 (21.2)	8.3 (8.1)	58.9
[Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH	Azul	240	30.8 (30.6)	3.5 (3.8)	18.2 (17.8)	7.6 (8.2)	76.7
[Cu(AB4DM)(H ₂ O)]·ClO ₄	Verde	>300	23.4 (23.1)	3.5 (3.4)	14.9 (14.9)	6.1 (6.8)	45.6

Entre paréntesis valores teóricos

* Temperatura de descomposición

** Rendimiento

Tabla A-5. Análisis elemental y algunas propiedades del ligando HAB4Pip y de sus complejos

COMPUESTO	Color	P.f. (°C)	%C	%H	%N	%S	R (%)**
HAB4Pip	Beige	>300	40.8 (41.5)	6.1 (6.1)	20.7 (20.2)	9.8 (9.2)	75.8
[Ni(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O) ₂ ·H ₂ O	Marrón	>300	33.8 (34.9)	4.9 (5.2)	15.1 (14.5)	6.2 (6.6)	70.9
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	Marrón	>300	28.4 (28.5)	4.3 (4.4)	13.9 (13.8)	6.0 (6.3)	48.0
[Pt(AB4Pip)Cl]·6H ₂ O	Marrón	>300	21.8 (22.2)	3.6 (4.3)	11.2 (10.8)	4.0 (4.9)	34.5
[Zn(AB4Pip)Cl(HAB4Pip)]	Beige	>300	39.6 (39.9)	4.8 (4.6)	19.2 (19.4)	8.3 (8.9)	77.6
[Zn(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]·H ₂ O	Amarillo	>300	36.6 (36.7)	4.5 (4.5)	17.8 (17.7)	7.6 (8.2)	80.8
[Zn(AB4Pip)I(HAB4Pip)]·MeOH	Amarillo	>300	36.0 (35.5)	4.6 (4.4)	16.3 (16.6)	7.9 (7.6)	87.3
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	Amarillo	282	35.6 (35.7)	4.2 (4.9)	15.3 (14.9)	7.3 (6.8)	69.5
[Cd(AB4Pip)Cl(MeOH)]·MeOH	Amarillo	>300	32.2 (32.2)	3.9 (4.6)	13.6 (13.4)	5.8 (6.1)	54.8
[Cd(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]·H ₂ O	Amarillo	>300	34.5 (34.6)	4.7 (4.2)	16.6 (16.8)	7.6 (7.7)	11.3
[Cd(AB4Pip)I(HAB4Pip)]·H ₂ O	Amarillo	>300	32.7 (32.8)	3.7 (4.0)	16.4 (15.9)	7.1 (7.3)	46.6
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	Beige	280	30.7 (31.4)	3.9 (4.7)	13.7 (13.1)	6.7 (6.0)	76.2
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7/2H ₂ O	Azul	275	33.3 (33.9)	5.2 (5.3)	14.1 (14.1)	6.5 (6.5)	96.5
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	Verde	>300	29.6 (29.4)	4.5 (4.5)	17.1 (17.1)	6.7 (6.5)	66.8
[Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH	Azul	280	36.1 (36.1)	4.0 (4.4)	16.3 (16.2)	7.7 (7.4)	28.1
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)]·EtOH	Verde	>300	32.3 (32.3)	4.3 (4.3)	13.9 (13.5)	5.9 (6.2)	78.6

Entre paréntesis valores teóricos

* Temperatura de descomposición

** Rendimiento

Tabla A-6. Análisis elemental y algunas propiedades del ligando HAB4Hexim y de sus complejos

COMPUESTO	Color	P.f. (°C)	%C	%H	%N	%S	R (%)**
HAB4Hexim·H ₂ O	Blanco	>300	45.5 (45.5)	6.0 (6.1)	20.4 (20.4)	9.0 (9.3)	68.8
[Ni(AB4Hexim)(OAc)(H ₂ O) ₂]	Verde	>300	37.5 (37.7)	5.3 (5.3)	15.3 (14.9)	6.5 (6.7)	58.4
[Pd(AB4Hexim)Cl]·7/2H ₂ O	Marrón	>300	29.5 (29.5)	4.8 (4.7)	12.9 (13.2)	5.9 (6.1)	58.4
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	Verde	>300	26.3 (26.4)	3.2 (3.7)	11.5 (11.8)	5.4 (5.4)	63.1
[Zn(AB4Hexim)Cl(HAB4Hexim)]·H ₂ O	Blanco	>300	40.6 (40.6)	5.0 (5.1)	18.0 (18.2)	7.9 (8.3)	62.3
[Zn(AB4Hexim)Br(HAB4Hexim)]·H ₂ O	Blanco	>300	37.7 (38.4)	4.9 (4.8)	17.1 (17.2)	7.8 (7.9)	33.7
[Zn(AB4Hexim)I(H ₂ O)]	Amarillo	>300	30.0 (29.2)	3.0 (3.8)	13.0 (13.1)	5.8 (6.0)	62.2
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	Amarillo	>300	41.2 (41.3)	5.5 (5.5)	14.6 (14.2)	6.7 (6.5)	56.6
[Cd(AB4Hexim)Cl(MeOH)]·	Amarillo	>300	33.1 (33.4)	4.1 (4.4)	13.7 (13.9)	6.5 (6.4)	60.0
[Cd(AB4Hexim)Br(MeOH)]	Amarillo	>300	30.4 (30.6)	4.4 (4.0)	12.6 (12.8)	5.5 (5.8)	46.5
[Cd(AB4Hexim)I(MeOH)]	Amarillo	>300	27.9 (28.2)	3.9 (3.7)	12.0 (11.8)	5.5 (5.4)	33.5
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	Beige	>300	37.6 (37.6)	4.4 (5.0)	13.0 (12.9)	5.7 (5.9)	76.8
[Cu(AB4Hexim)(OAc)]·5H ₂ O	Azul	280	33.6 (33.6)	5.5 (5.8)	13.5 (13.0)	5.1 (5.9)	82.6
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1/2H ₂ O	Verdel	>300	34.2 (34.0)	4.2 (4.2)	18.0 (18.3)	6.3 (6.9)	16.7
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1/2EtOH	Azul	>300	38.1 (37.7)	4.3 (4.7)	16.2 (15.7)	6.9 (7.2)	47.0
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)	Verde	>300	32.3 (32.0)	4.1 (3.7)	14.0 (14.4)	6.2 (6.6)	21.1

Entre paréntesis valores teóricos

* Temperatura de descomposición

** Rendimiento

1.2 Solubilidad

Como es conocido, la solubilidad de una especie química depende fundamentalmente de su naturaleza y de la constante dieléctrica del disolvente. Por esa razón, para explorar la solubilidad de los compuestos estudiados en la presente memoria, se ha seleccionado un conjunto de disolventes de diferente polaridad con constantes dieléctricas cuyos valores oscilan entre 4.7 del cloroformo y 78.5 del agua¹.

Del estudio realizado, que se recoge en las Tablas A.7-13, se deduce un comportamiento normal para la solubilidad de este tipo de compuestos, con escasa solubilidad en los disolventes de pequeña constante dieléctrica pero también en disolventes polares como acetona, alcoholes o agua. La solubilidad, sin embargo, es apreciable en acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

No se encuentra correlación alguna entre la solubilidad y el tipo de ligando, tipo de metal o tipo de anión de partida. Sin embargo se observa que los complejos de cobre tienen una solubilidad mucho más acusada que la de los demás complejos o ligandos.

Bibliografía

1. Nilles, G. P.; Schuetz, R. D. *J. Chem. Ed.*, **50**(4), 267, 1973.

Tabla A-7. Solubilidad de HAB4DH y de sus complejos en algunos disolventes

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMSO	EtOH	MeOH
HAB4DH	PS	PS	I	I	I	PS	S	PS	I
[Ni(AB4DH)(OAc)(H ₂ O) ₂]	PS	S	I	I	I	S	S	PS	I
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	I	S	I	I	PS	S	S	I	PS
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	I	S	I	PS	PS	S	S	I	PS
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	I	PS	I	I	I	S	S	I	PS
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·MeOH	PS	S	PS	I	PS	S	S	PS	PS
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·H ₂ O	I	S	PS	PS	PS	S	S	PS	I
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	I	PS	I	I	I	PS	PS	I	PS
[Cd(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	I	PS	I	PS	PS	S	PS	I	I
[Cd(AB4DH)Br(MeOH)]	I	S	PS	PS	PS	S	I	PS	PS
[Cd(AB4DH)I(HAB4DH)]·MeOH	I	S	I	I	I	PS	PS	PS	I
[Cd(AB4DH)(OAc)(HAB4DH)]·H ₂ O	I	S	I	I	I	PS	PS	I	PS

Tabla A-8. Solubilidad de HAB4M y de sus complejos en algunos disolventes

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMSO	EtOH	MeOH
HAB4M	PS	PS	I	I	I	PS	S	PS	I
[Ni(AB4M)(OAc)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	PS	S	I	I	I	S	S	PS	I
[Pd(AB4M)Cl]	I	S	I	I	PS	S	S	I	PS
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	I	S	I	PS	PS	PS	S	I	PS
[Zn(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	I	PS	I	I	I	S	S	I	PS
[Zn(AB4M)Br(H ₂ O)]	PS	S	I	PS	I	S	S	PS	PS
[Zn(AB4M)I(MeOH)]	PS	S	I	PS	PS	S	S	PS	I
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	I	PS	I	I	I	PS	PS	I	I
[Cd(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	I	PS	I	I	PS	S	PS	I	I
[Cd(AB4M)Br(H ₂ O)]	I	S	I	I	PS	PS	I	PS	I
[CdI ₂ (HAB4M) ₂]·MeOH	I	S	I	I	I	PS	PS	PS	I
[Cd(AB4M)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	I	S	I	PS	I	PS	PS	I	PS

I: Insoluble; S: Soluble; PS: Parcialmente soluble

Tabla A-9. Solubilidad de HAB4E y de sus complejos en algunos disolventes

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMSO	EtOH	MeOH
HAB4E	PS	PS	I	I	I	S	S	PS	I
[Ni(OAc) ₂ (HAB4E)]	PS	S	I	I	I	S	S	PS	I
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	I	S	I	I	PS	S	S	I	PS
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	I	S	I	PS	S	S	S	I	PS
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	I	PS	I	I	PS	S	S	I	PS
[Zn(AB4E)Br(H ₂ O)]	PS	S	PS	I	S	S	PS	PS	PS
[Zn(AB4E)I(MeOH)]·2H ₂ O	I	S	PS	PS	PS	S	S	PS	I
[Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]	I	PS	I	I	I	PS	PS	I	PS
[Cd(AB4E)Cl(H ₂ O)]	PS	PS	I	PS	PS	S	PS	I	I
[Cd(AB4E)Br(MeOH)]·MeOH	I	S	PS	PS	I	S	I	PS	PS
[Cd ₂ (HAB4E) ₂]·MeOH	PS	S	I	I	I	PS	PS	PS	I
[Cd(AB4E)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	I	S	I	I	I	PS	PS	I	PS

Tabla A-10. Solubilidad de HAB4DM y de sus complejos en algunos disolventes

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMSO	EtOH	MeOH
HAB4DM·H ₂ O	PS	S	I	I	PS	PS	S	PS	I
[Ni(AB4DM)(OAc)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O	PS	S	I	PS	I	S	S	PS	I
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	I	PS	I	I	PS	S	S	I	PS
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	I	S	I	PS	PS	S	S	I	PS
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	I	PS	I	I	I	S	S	I	PS
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]	PS	S	PS	I	P	S	PS	PS	PS
[Zn(AB4DM)I(MeOH)]	I	S	PS	PS	PS	S	S	PS	I
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	I	S	I	I	PS	S	S	I	PS
[Cd(AB4DM)Cl(MeOH)]	I	PS	I	PS	PS	S	PS	I	I
[CdBr ₂ (HAB4DM) ₂]·MeOH	I	S	PS	PS	PS	S	I	PS	PS
[Cd(AB4DM)I(HAB4DM)]·H ₂ O	I	S	I	I	I	PS	PS	PS	I
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	PS	S	I	I	I	PS	PS	I	PS

Insoluble; S: Soluble; PS: Parcialmente soluble

Tabla A-11. Solubilidad de HAB4Pip y de sus complejos en algunos disolventes

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMSO	EtOH	MeOH
HAB4Pip	PS	PS	I	I	PS	S	S	I	I
[Ni(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O) ₂]:H ₂ O	PS	S	I	I	I	S	S	PS	I
[Pd(AB4Pip)Cl]:3H ₂ O	I	S	I	I	PS	S	S	I	PS
[Pt(AB4Pip)Cl]:6H ₂ O	I	S	I	PS	PS	S	S	I	PS
[Zn(AB4Pip)(HAB4Pip)Cl]	I	PS	I	I	I	S	S	I	PS
[Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)Br]:H ₂ O	PS	S	I	I	I	S	S	PS	PS
[Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)]:MeOH	I	S	I	PS	I	S	S	PS	I
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]:H ₂ O	I	PS	I	I	I	PS	PS	PS	PS
[Cd(AB4Pip)Cl(MeOH)]:MeOH	I	PS	I	PS	PS	S	PS	I	I
[Cd(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]:H ₂ O	I	S	I	PS	I	S	I	PS	PS
[Cd(AB4Pip)I(HAB4Pip)]:H ₂ O	I	S	I	I	I	PS	PS	PS	I
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]:2H ₂ O	I	S	I	I	I	PS	PS	I	PS

Tabla A-12. Solubilidad de HAB4Hexim y de sus complejos en algunos disolventes

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMSO	EtOH	MeOH
HAB4Hexim·H ₂ O	I	I	I	I	I	S	S	I	I
[Ni(AB4Hexim)(OAc)(H ₂ O) ₂]	PS	PS	I	I	I	S	S	I	I
[Pd(AB4Hexim)Cl]:7/2H ₂ O	I	PS	I	I	PS	S	S	I	PS
[Pt(AB4Hexim)Cl]:2H ₂ O	I	I	I	PS	PS	S	S	I	PS
[Zn(AB4Hexim)(HAB4Hexim)Cl]:H ₂ O	I	PS	I	I	I	S	S	I	PS
[Zn(HAB4Hexim)(AB4Hexim)Br]:H ₂ O	PS	I	I	I	PS	S	S	PS	PS
[Zn(AB4Hexim)I(H ₂ O)]	I	S	I	PS	PS	S	S	PS	I
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	I	PS	I	I	I	PS	PS	I	PS
[Cd(AB4Hexim)Cl(MeOH)]:	I	I	I	PS	PS	S	PS	I	I
[Cd(AB4Hexim)Br(MeOH)]	I	PS	I	PS	PS	S	I	PS	PS
[Cd(AB4Hexim)I(MeOH)]	I	PS	I	I	I	PS	PS	I	I
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	I	PS	I	I	I	PS	PS	I	PS

Insoluble; S: Soluble; PS: Parcialmente soluble

Tabla A-13. Solubilidad de los distintos complejos de cobre sintetizados

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMSO	EtOH	MeOH
[Cu(AB4DH)(OAc)]	PS	PS	PS	I	PS	S	I	I	I
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	PS	PS	I	PS	PS	S	I	I	PS
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	PS	S	PS	PS	I	PS	S	I	PS
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	I	S	PS	PS	I	PS	PS	I	PS
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	PS	S	PS	I	PS	S	I	I	PS
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	PS	PS	I	PS	I	S	S	I	PS
[Cu(AB4M)Cl]	PS	S	PS	PS	PS	PS	S	I	PS
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	I	S	PS	PS	I	PS	S	I	PS
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	PS	PS	PS	I	PS	S	I	I	PS
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	PS	PS	I	PS	I	S	PS	I	PS
[Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH	PS	S	PS	PS	I	PS	S	I	PS
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)(H ₂ O)	I	PS	PS	PS	I	PS	S	I	PS

Tabla A-13. (Continuación)

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMSO	EtOH	MeOH
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	PS	S	PS	I	PS	S	PS	I	I
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	PS	PS	I	PS	I	S	PS	I	I
[Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH	PS	S	PS	PS	I	PS	S	I	PS
[Cu(AB4DM)(H ₂ O)]·ClO ₄	I	S	PS	PS	I	PS	S	I	PS
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7/2H ₂ O	PS	S	PS	I	PS	S	PS	I	I
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	PS	PS	I	PS	I	S	PS	I	PS
[Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH	PS	S	PS	PS	I	PS	S	I	I
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)]·EtOH	I	S	PS	PS	I	PS	S	I	PS
[Cu(AB4Hexim)(OAc)]·5H ₂ O	PS	S	PS	I	PS	S	PS	I	I
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1/2H ₂ O	PS	PS	I	PS	I	S	PS	I	PS
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1/2EtOH	PS	S	PS	PS	I	PS	S	I	PS
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	I	S	PS	PS	I	PS	S	I	I

Insoluble; S: Soluble; PS: Parcialmente soluble

2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

2.1 Impacto electrónico

Los espectros de masas del ácido 5-acetilbarbitúrico y de los ligandos se realizaron mediante la técnica de Impacto Electrónico. Es una técnica de las llamadas “duras”, ya que las muestras (que tienen que estar en fase gas), necesitan altos vacíos y temperaturas altas en la fuente de ionización. Además, la energía comunicada a la molécula para ionizarla y fragmentarla es adquirida por una interacción con los electrones emitidos desde un filamento caliente (filamento de metal que, calentado eléctricamente hasta la incandescencia, emite electrones libres). La cámara de ionización se mantiene a baja presión para minimizar las colisiones ion-molécula. Del patrón de fragmentación del ion molecular se pueden deducir algunas características de la molécula.

Las características más destacadas de los espectros de estas sustancias son:

- La fragmentación del ácido 5-acetilbarbitúrico coincide con la encontrada en la bibliografía para dicho compuesto^{1,2}.
- En la mayoría de los espectros aparece el pico correspondiente al ion molecular, excepto en los espectros de los ligandos HAB4Hexim y HAB4Pip. La intensidad de estos picos es relativamente baja, lo que indica su baja estabilidad comparada con compuestos similares como pueden ser los derivados de 2-acetilpiridina tiosemicarbazona.
- La fragmentación de todas las tiosemicarbazonas es bastante similar. Es común la pérdida de los distintos sustituyentes unidos directamente al nitrógeno N(4).
- El fragmento correspondiente al ácido 5-acetilbarbitúrico ($m/z = 170$) aparece en la fragmentación de todos ellos y, en ocasiones, con una abundancia relativamente elevada.

Estas fragmentaciones son muy similares a las encontradas en otras tiosemicarbazonas³⁻⁵. Las señales más significativas y sus asignaciones se recogen en las Tablas M-1 – M-7. Estos espectros se encuentran en el Anexo.

Tabla M-1. Señales más significativas en el espectro de masas de 5-AcB

<i>m/z</i>	A. R. *(%)	Asignación
170	100	C ₆ H ₆ O ₄ N ₂ (5-AcB)
155	99	C ₅ H ₃ O ₄ N ₂
112	39	C ₅ H ₄ O ₃
69	63	C ₃ HO ₂
58	7	CH ₂ ON ₂

A.R.: Abundancia relativa; *Intensidad relativa respecto al pico base

Tabla M-2. Señales más significativas en el espectro de masas de HAB4DH

<i>m/z</i>	A. R. *(%)	Asignación
243	2	C ₇ H ₉ O ₃ N ₅ S (HAB4DH)
227	1	C ₇ H ₇ O ₃ N ₄ S
226	11	C ₇ H ₆ O ₃ N ₄ S
169	7	C ₆ H ₇ O ₃ N ₃
168	3	C ₆ H ₆ O ₃ N ₃
60	100	CH ₄ ON ₂

A.R.: Abundancia relativa; *Intensidad relativa respecto al pico base

Tabla M-3. Señales más significativas en el espectro de masas de HAB4M

<i>m/z</i>	A. R. *(%)	Asignación
257	24	C ₈ H ₁₁ O ₃ N ₅ S (HAB4M)
242	4	C ₇ H ₈ O ₃ N ₅ S
226	2	C ₇ H ₆ O ₃ N ₄ S
169	80	C ₆ H ₇ O ₃ N ₃
168	13	C ₆ H ₆ O ₃ N ₃
154	11	C ₆ H ₆ O ₃ N ₂
128	28	C ₄ H ₄ O ₃ N ₂
60	31	CH ₄ ON ₂

A.R.: Abundancia relativa; *Intensidad relativa respecto al pico base

Tabla M-4. Señales más significativas en el espectro de masas de HAB4E

<i>m/z</i>	A. R. *(%)	Asignación
271	3	C ₉ H ₁₃ O ₃ N ₅ S (HAB4E)
226	24	C ₇ H ₆ O ₃ N ₄ S
183	18	C ₆ H ₇ O ₃ N ₄
170	10	C ₆ H ₆ O ₄ N ₂
169	100	C ₆ H ₇ O ₃ N ₃
140	94	C ₅ H ₄ O ₃ N ₂
128	83	C ₄ H ₄ O ₃ N ₂

A.R.: Abundancia relativa; *Intensidad relativa respecto al pico base

Tabla M-5. Señales más significativas en el espectro de masas de HAB4DM·H₂O

<i>m/z</i>	A. R. *(%)	Asignación
271	36	C ₉ H ₁₃ O ₃ N ₅ S (HAB4DM)
256	22	C ₈ H ₁₀ O ₃ N ₅ S
226	33	C ₇ H ₆ O ₃ N ₄ S
183	24	C ₆ H ₇ O ₃ N ₄
169	53	C ₆ H ₇ O ₃ N ₃
140	100	C ₅ H ₄ O ₃ N ₂

A.R.: Abundancia relativa ; *Intensidad relativa respecto al pico base

Tabla M-6. Señales más significativas en el espectro de masas de HAB4Pip

<i>m/z</i>	A. R. *(%)	Asignación
226	39	C ₇ H ₆ O ₃ N ₄ S
183	100	C ₆ H ₇ O ₃ N ₄
170	20	C ₆ H ₆ O ₄ N ₂
169	12	C ₆ H ₇ O ₃ N ₃
154	57	C ₆ H ₆ O ₃ N ₂
128	14	C ₄ H ₄ O ₃ N ₂

A.R.: Abundancia relativa; *Intensidad relativa respecto al pico base

Tabla M-7. Señales más significativas en el espectro de masas de *HAB4Hexim·H₂O*

<i>m/z</i>	A. R. *(%)	Asignación
198	23	C ₇ H ₁₀ O ₃ N ₄
183	20	C ₆ H ₇ O ₃ N ₄
170	33	C ₆ H ₆ O ₄ N ₂
169	100	C ₆ H ₇ O ₃ N ₃
154	65	C ₆ H ₆ O ₃ N ₂
140	79	C ₅ H ₄ O ₃ N ₂
128	67	C ₄ H ₄ O ₃ N ₂

A.R.: Abundancia relativa; *Intensidad relativa respecto al pico base

2.2 FAB

Los espectros de masas de los distintos complejos se registraron utilizando la técnica FAB (fuente de bombardeo por átomos rápidos), especialmente recomendada para moléculas polares de alto peso molecular que no sean volátiles y que no tengan una gran estabilidad térmica⁶⁻¹¹.

Las muestras van inmersas en un disolvente polar de alta viscosidad y bajo punto de ebullición (matriz), cuya función es provocar la ionización de la muestra a analizar. Para estos complejos se ha empleado la matriz MNBA (alcohol 3-nitro-bencílico) y como disolvente DMSO, aunque en algunas ocasiones las muestras se disolvieron directamente en la matriz.

En los espectros de los complejos aparecen también los picos de la matriz y, además, pueden aparecer picos correspondientes a fragmentos formados por la asociación entre la matriz y la muestra, o bien entre el disolvente y la muestra.

La fragmentación ha tenido lugar de forma similar a otros complejos metálicos sometidos a la misma técnica^{10,11,12-15}. Raramente se observa el pico correspondiente al ion molecular. Es importante señalar que la asignación de picos en estos espectros es bastante complicada debido a que con mucha frecuencia se pueden producir uniones de distintos fragmentos y de varias moléculas de ligando, originándose especies muy complejas difíciles de identificar. Además, en muchos casos, se observan fragmentos que corresponden al ligando protonado y, asimismo, especies derivadas de la fragmentación de los propios ligandos.

Los picos más significativos corresponden a los fragmentos $[MLX]^+$, $[ML]^+$ y L^+ , donde M representa el metal, L el ligando y X el anión. Tal fragmentación, con frecuencia implica la unión o pérdida de algunos átomos de hidrógeno en dichos fragmentos.

La presencia de esas especies nos suministra una idea sobre el mecanismo concerniente a la ruptura de la molécula, ya que en los complejos del tipo $[MLX]$, probablemente se pierde primero el átomo de halógeno, obteniéndose la especie $[ML]^+$.

En compuestos en los que el metal está unido a dos moléculas de tiosemicarbazona, se observa con frecuencia la señal correspondiente al fragmento $[ML_2]^+$, si bien en ocasiones esta señal también está presente en los espectros de otros complejos como consecuencia de una asociación ya que, como se ha indicado anteriormente, la pérdida de un átomo de halógeno puede dar lugar a la unión con otra molécula de ligando pasando de un índice de coordinación cinco a uno superior. Sin embargo, esta asociación no se observa en los complejos de Pd(II) y Pt(II) debido a que su geometría de coordinación más frecuente es la plano cuadrada y un número de coordinación superior es muy poco favorable.

En algunos casos se observan también fragmentos que corresponden a especies derivadas de la fragmentación de los propios ligandos. El más significativo es el $m/z = 169$ que aparece en los espectros de un gran número de complejos con una abundancia significativa.

En las Tablas M-8 - M.13 se muestran las señales más significativas y sus asignaciones. Estos espectros se recogen en el Anexo.

Tabla M-8. Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos derivados de HAB4DH

Complejo	[MLX] ⁺	[ML] ⁺	[L] ⁺	C ₇ H ₇ O ₃ N ₄ S
[Ni(AB4DH)(OAc)(H ₂ O) ₂]	–	–	244(5)	227(4)
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	–	349(12)	244(23)	227(27)
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	–	437(9)	244(20)	227(36)
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O		308(10)	244(5)	227(7)
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·MeOH	388(42)	308(77)	244(11)	–
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·H ₂ O	–	308(9)	–	227(4)
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	368(5)	308(20)	244(9)	227(11)
[Cd(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	391(37)	355(19)	244(2)	–
[Cd(AB4DH)Br(MeOH)]	436(1)	–	–	–
[Cd(AB4DH)I(HAB4DH)]·MeOH	482(35)	355(11)	244(2)	–
[Cd(AB4DH)(OAc)(HAB4DH)]·H ₂ O	–	–	244(2)	227(2)
[Cu(AB4DH)(OAc)]	366(11)	306(56)	–	–
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	369(86)	306(69)	244(8)	227(10)
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	–	306(3)	244(2)	–
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	–	306(9)	244(2)	–

Entre paréntesis abundancia relativa en %

Tabla M-9. Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos derivados de HAB4M

Complejo	[MLX] ⁺	[ML] ⁺	[L] ⁺	C ₆ H ₆ O ₃ N ₄ S
[Ni(AB4M)(OAc)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	375(2)	315(4)	258(5)	214(8)
[Pd(AB4M)Cl]	–	–	258(3)	214(13)
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	–	–	258(4)	214(16)
[Zn(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	358(5)	322(50)	258(28)	214(10)
[Zn(AB4M)Br(H ₂ O)]	402(6)	322(12)	258(2)	214(2)
[Zn(AB4M)I(MeOH)]	450(11)	322(66)	–	214(5)
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	382(2)	322(2)	258(2)	214(8)
[Cd(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	–	–	–	214(3)
[Cd(AB4M)Br(H ₂ O)]	–	–	–	214(2)
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	–	320(12)	258(2)	214(5)
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	–	320(10)	258(3)	214(7)
[Cu(AB4M)Cl]	–	320(12)	258(2)	214(6)
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	–	320(50)	–	214(2)

Entre paréntesis abundancia relativa en %

Tabla M-10. Señales más significativas de los espectros de masas (FAB)
para los complejos derivados de HAB4E

Complejo	[ML] ⁺	[L] ⁺
[Ni(OAc) ₂ (HAB4E)]	329(10)	272(2)
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	376(6)	272(7)
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	465(4)	272(7)
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	336(3)	272(4)
[Zn(AB4E)Br(H ₂ O)]	336(66)	
[Zn(AB4E)I(MeOH)]·2H ₂ O	–	272(3)
[Cd(AB4E)Cl(H ₂ O)]	–	272(6)
[Cd(AB4E)Br(MeOH)]·MeOH	–	272(3)
[CdI ₂ (HAB4E) ₂]·MeOH	385(3)	272(3)
[Cd(AB4E)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	385(2)	272(3)
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	334(6)	272(7)
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	334(52)	272(4)
[Cu(AB4E)Cl]·1 / 2EtOH	334(18)	272(2)
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)(H ₂ O)	334(13)	272(2)

Entre paréntesis abundancia relativa en %

Tabla M-11. Señales más significativas de los espectros de masas (FAB)
para los complejos derivados de HAB4DM

Complejo	[ML] ⁺	[L] ⁺
[Ni(AB4DM)(OAc)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O	329(9)	272(2)
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	376(3)	272(2)
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	465(2)	272(2)
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	336(7)	272(3)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]	336(2)	272(8)
[Zn(AB4DM)I(MeOH)]	336(2)	272(2)
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	–	272(3)
[Cd(AB4DM)Cl(MeOH)]	–	272(3)
[CdBr ₂ (HAB4DM) ₂]·MeOH	–	272(2)
[Cd(AB4DM)I(HAB4DM)]·H ₂ O	–	272(3)
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	–	272(2)
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	334(3)	272(2)
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	334(9)	272(2)
[Cu(AB4DM)Cl]·1 / 2EtOH	334(9)	272(2)
[Cu(AB4DM)(H ₂ O)]·ClO ₄	334(42)	–

Entre paréntesis abundancia relativa en %

Tabla M-12. Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos derivados de HAB4Pip

Complejo	[ML] ⁺	[L] ⁺
[Ni(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O) ₂].H ₂ O	369(28)	312(2)
[Pd(AB4Pip)Cl].3H ₂ O	418(2) 312(4)	
[Pt(AB4Pip)Cl].6H ₂ O	–	312(3)
[Zn(AB4Pip)(HAB4Pip)Cl]	376(13) / 687(2)*	312(2)
[Zn(AB4Pip)Br(HAB4Pip)].H ₂ O	376(5)	–
[Zn(AB4Pip)I(HAB4Pip)].MeOH	376(3)	–
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)].H ₂ O	376(8)	–
[Cd(AB4Pip)Cl(MeOH)].MeOH	423(3)	–
[Cd(AB4Pip)Br(HAB4Pip)].H ₂ O	423(2)	312(2)
[Cd(AB4Pip)I(HAB4Pip)].H ₂ O	423(7)	312(5)
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)].2H ₂ O	–	312(2)
[Cu(AB4Pip)(OAc)].7 / 2H ₂ O	374(19)	–
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)].3H ₂ O	374(49)	–
[Cu(AB4Pip)Cl].1 / 2EtOH	374(9)	–

*Datos correspondientes al fragmento [ML₂]⁺; Entre paréntesis abundancia relativa en %

Tabla M-13. Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos con HAB4Hexim

Complejo	[ML] ⁺	[L] ⁺
[Ni(AB4Hexim)(OAc)(H ₂ O) ₂]	383(13)	326(2)
[Pt(AB4Hexim)Cl].2H ₂ O	519(2)	–
[Zn(AB4Hexim)Cl(HAB4Hexim)].H ₂ O	390(67) / 715(12)*	326(2)
[Zn(AB4Hex)Br(HAB4Hexim)].H ₂ O	390(66) / 715(14)*	326(3)
[Zn(AB4Hexim)I(H ₂ O)]	390(2)	–
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	390(4)	326(2)
[Cd(AB4Hexim)I(MeOH)]	437(16)	326(2)
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	437(2)	326(2)
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)].1 / 2H ₂ O	388(4)	326(2)
[Cu(AB4Hexim)Cl].1 / 2EtOH	388(32)	326(2)
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	388(38)	–

*Datos correspondientes al fragmento [ML₂]⁺; Entre paréntesis abundancia relativa en %

Bibliografía

1. Branko, S. J.; Neumann, D. M. *Tetrahedron Letters*, **42**, 8435, 2001.
2. Bojarski, J. T.; Mokrosz, J. L.; Barton, H. J.; Paluchowska, M. H. *Advances in heterocyclic Chemistry*, **38**, 229, 1987.
3. García, I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
4. Atmani, A. M.; Aubagnacm, J. L. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **91**(4), 2890, 1982.
5. Maquestiau, A.; Van Haverbeke, Y.; Misprenue, H.; Flammang, R.; Harris, J. A.; Howe, I.; Beynon, J. H. *Org. Mass Spectrom.*, **15**(3), 144, 1980.
6. Bowen, R. D.; Danks, T. N.; Mitchell, D.; Thomas, S. E. *Org. Mass Spectrom.*, **23**, 674, 1988.
7. Balasanmugan, K.; Miller, J. M.; *Org. Mass Spectrom.*, **23**, 267, 1988.
8. Miller, S. M. *J. Organomet. Chem.*, **249**, 299, 1983.
9. Bojensem, G. *Org. Mass Spectrom.*, **20**, 413, 1989.
10. Sunner, J. A.; Kulatunga, T. N.; Kebarte, P. *Anal. Chem.*, **58**, 1312, 1986.
11. Miller, J. M. *Mass Spectrom. Rev.*, **9**, 131, 1989.
12. Malachowski, M. R.; Davidson, M. G. *Inorg. Chim. Acta*, **162**, 19, 1989.
13. Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Willer, W.; Strähle, J. *Polyhedron*, **12**, 1083, 1993.
14. Cerny, R. L.; Bursey, M. M.; Jamenson, D. L.; Malchowski, M. R.; Sorrel, T. N. *Inorg. Chim. Acta*, **89**, 89, 1984.
15. Castiñeiras, A.; Carballo, R.; Pérez, T. *Polyhedron*, **20**, 441, 2001.

3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se ha realizado un estudio estructural por difracción de rayos X de un total de 21 compuestos de los que se han obtenido monocristales óptimos, de los cuales uno corresponde al ligando HAB4DH y 20 a complejos de zinc, cobre, níquel, paladio y platino.

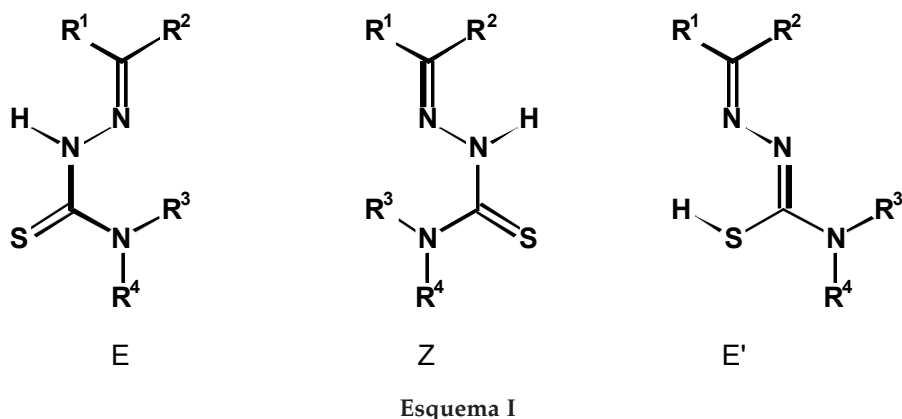
A efectos de racionalizar los estudios estructurales por difracción de rayos X de los complejos, se ha procedido a una primera clasificación según el índice de coordinación del metal y dentro de cada uno de ellos se ha considerado el comportamiento de cada ligando según se encuentre monodesprotonado, bidesprotonado o en su forma neutra.

3.1 Estructura de HAB4DH·DMSO

La unidad asimétrica de HAB4DH·DMSO está constituida por una molécula de la tiosemicarbazona y una molécula de DMSO de cristalización desordenada sobre dos posiciones representadas por S2A - S2B y C22A - C22B con factores de ocupación de 0.5. En la figura RX-1 se representa su estructura molecular, incluyendo la molécula de DMSO en una de sus posiciones.

En las Tablas RX-1 - RX-3 se recogen los parámetros de posición, las distancias y ángulos de enlace más significativos y los enlaces de hidrógeno de este ligando, respectivamente. Las tiosemicarbazonas son susceptibles de adoptar distintas conformaciones^{1,2} (véase Esquema I):

1. Generalmente, la cadena tiosemicarbazona C(7)-N(2)-N(3)-C(8)-S(1), en estado sólido, es plana y adopta una conformación tipo **E**, de modo que el grupo tiocarbonilo está en posición *trans* con respecto al grupo hidrazínico N(2)-N(3).
2. Por medio de una rotación de 180° alrededor del enlace C(7)-N(2), la tiosemicarbazona adopta una conformación tipo **Z** que se puede considerar una conformación tipo **E** invertida.
3. La conformación tipo **E'** la poseen aquellas tiosemicarbazonas en las cuales el N(4) se sitúa en posición *trans* con respecto a N(2) pero el grupo tiocarbonilo está en posición *cis* con respecto a N(2)-N(3).



Según esta nomenclatura, la conformación que presenta la estructura de este ligando puede definirse como de tipo *E'*, de modo que el grupo tiocarbonilo, C(18)-S(1), está en posición *cis* con respecto al grupo hidrazínico, N(12)-N(13), como se aprecia en la figura RX-1.

Probablemente esta conformación esté impuesta por la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares en los que participa la molécula de DMSO de cristalización.

Las distancias y ángulos de enlace de las tiosemicarbazonas dependen de varios factores como el tipo de isómero presente, los sustituyentes del N(14), etc. Así, la 2-formilpiridina, la 2-acetilpiridina y la 2-piridínformamida tiosemicarbazona presentan variaciones en estos parámetros³⁻⁹. Aún así, no existe una correlación lógica entre las distintas distancias de enlace, aunque se sabe que pequeñas variaciones de las mismas pueden ser atribuidas a los enlaces de hidrógeno¹⁰.

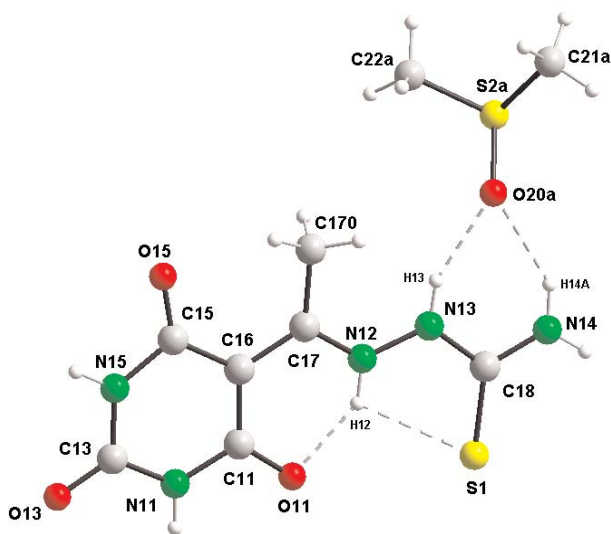


Figura RX-1. Estructura molecular de HAB4DH·DMSO

Tabla RX-1: Distancias de enlace (Å) en HAB4DH·DMSO

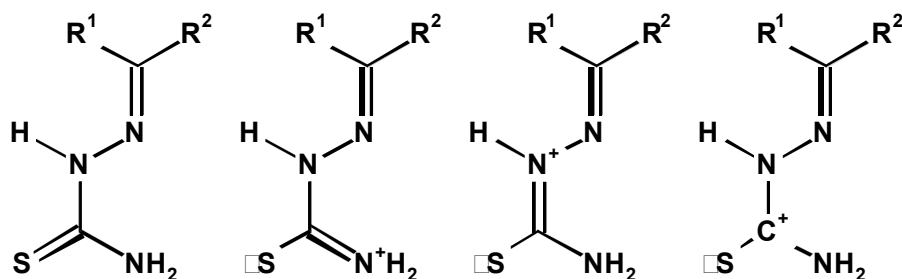
S(1)-C(18)	1.677(3)
O(11)-C(11)	1.245(3)
O(13)-C(13)	1.226(3)
O(15)-C(15)	1.230(3)
N(11)-C(13)	1.359(3)
N(11)-C(11)	1.377(3)
N(12)-C(17)	1.317(3)
N(12)-N(13)	1.371(3)
N(13)-C(18)	1.358(3)
N(14)-C(18)	1.324(3)
N(15)-C(13)	1.353(3)
N(15)-C(15)	1.385(3)
C(11)-C(16)	1.435(4)
C(15)-C(16)	1.448(3)
C(16)-C(17)	1.426(3)
C(17)-C(19)	1.484(4)

Uno de los aspectos estructurales mas destacables se deriva del tautomerismo que conduce a la emigración del átomo de hidrógeno, originalmente unido a C16, al átomo N12, de modo que dicho átomo de carbono experimenta una transformación desde sp^3 a sp^2 , como lo muestran las distancias alrededor de él que toman valores entre 1.426(3) y 1.448(3) Å, intermedias entre un enlace C-C sencillo, 1.54 Å, y uno doble, 1.34 Å¹¹, y los correspondientes ángulos de enlace próximos a 120°, lo que pone de relieve la existencia de un carácter parcial de doble enlace alrededor de C16.

La longitud del enlace N(12)-N(13) es de 1.371(3) Å, lo que concuerda con los valores obtenidos para otras tiosemicarbazonas. La distancia teórica para un enlace N-N es 1.44 Å^{12,13}. El acortamiento de esta distancia se debe de nuevo a la delocalización electrónica anteriormente mencionada. La distancia del enlace N(12)-C(17) es de 1.317 Å lo que indica la existencia de un cierto carácter de doble enlace, hecho que apoya la hipótesis anterior.

El valor que presenta la distancia de enlace S(1)-C(18) es de 1.677(3) Å y, por tanto, se encuentra dentro del rango comprendido entre un enlace sencillo (1.82 Å) y uno doble (1.56 Å)⁴, concordante con la existencia de la forma *tiona* en fase sólida. Esta distancia de enlace, por otra parte, es similar a la que presentan otras tiosemicarbazonas y además de demostrar la existencia de un considerable

carácter de doble enlace es una consecuencia de la participación de varias formas canónicas, como las señaladas en el esquema II³:



Esquema II

Los otros dos enlaces, N(13)-C(18) y N(14)-C(18), tienen distancias de 1.358(3) y 1.324(3) Å, respectivamente, que son considerablemente más cortas que la de un enlace Csp²-N (1.446 Å) calculada a partir de la suma de los radios covalentes de ambos átomos y obviamente debe a la existencia de un carácter parcial de doble enlace⁸ provocada por la delocalización electrónica a lo largo de toda la cadena tiosemicarbazona. El hecho de que la distancia C(18)-N(14) sea ligeramente inferior a la distancia C(18)-N(13) se puede deber a que N(14) forma parte de un grupo NH₂ mientras que N(13) forma parte de un grupo NH, lo que hace que sea mayor el carácter de doble enlace del enlace C(18)-N(14)¹³.

Tabla RX-2. Ángulos de enlace (°) en HAB4DH·DMSO

C(13)-N(11)-C(11)	125.1(2)	O(15)-C(15)-N(16)	127.2(2)
C(17)-N(12)-N(13)	125.3(2)	N(15)-C(15)-C(16)	115.5(2)
C(18)-N(13)-N(12)	119.1(2)	C(17)-C(16)-C(11)	119.5(2)
C(13)-N(15)-C(15)	127.5(2)	C(17)-C(16)-C(15)	122.0(2)
O(11)-C(11)-N(11)	116.7(2)	C(11)-C(16)-C(15)	118.5(2)
O(11)-C(11)-C(16)	125.1(2)	N(12)-C(17)-C(16)	117.5(2)
N(11)-C(11)-C(16)	118.2(2)	N(12)-C(17)-C(19)	118.7(2)
O(13)-C(13)-N(15)	122.2(3)	C(16)-C(17)-C(19)	123.8(2)
O(13)-C(13)-N(11)	122.6(3)	N(14)-C(18)-N(13)	114.1(3)
N(15)-C(13)-N(11)	115.1(2)	N(14)-C(18)-S(1)	124.0(2)
O(15)-C(15)-N(15)	117.3(2)	N(13)-C(18)-S(1)	121.9(2)

La parte de la cadena tiosemicarbazona se desvía del plano medio una distancia promedio de 0.0141 Å, considerándose consecuentemente plana, como

sucede en otros compuestos de este tipo^{7, 9}. El anillo barbitúrico es igualmente plano y forma con la cadena tiosemicarbazona un ángulo de 2.8 (1)°.

En la red cristalina, la molécula presenta enlaces de hidrógeno intra e inter-moleculares, muy comunes en las estructuras cristalinas de las tiosemicarbazonas. En dichos enlaces participan los grupos NH del anillo barbitúrico y de la cadena tiosemicarbazona, como dadores protónicos y los grupos carbonilo, el átomo de azufre del grupo tiocarbonilo y el oxígeno de la molécula de dimetilsulfóxido, como aceptores. Los parámetros de enlace correspondientes a estas interacciones débiles se recogen en la tabla RX-3.

Tabla RX-3: Parámetros de enlace de hidrógeno en HAB4DH·DMSO (Å, °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(15)-H(15)···S(11) ¹	0.86	2.41	3.262(2)	173.3
N(12)-H(12)···O(11)	0.86	1.79	2.516(3)	141.4
N(12)-H(12)···S(1)	0.86	2.48	2.918(2)	112.1
N(13)-H(13)···O(20) ²	0.86	1.93	2.738(3)	155.1
N(14)-H(14A)···O(20) ²	0.86	2.17	2.922(3)	146.1
N(14)-H(14B)···O(15) ³	0.86	2.09	2.948(3)	171.4
N(11)-H(11)···O(13) ⁴	0.86	1.99	2.840(3)	171.4

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes: **1** $x+1, y-1, z$; **2** $-x+1, -y+1, -z$; **3** $x-1, y+1, z$; **4** $-x+1, -y, -z+1$

3.2 Estructura de los complejos con índice de coordinación 4

– Complejos con el ligando monodesprotonado

Se han obtenido cristales de un único complejo con índice de coordinación cuatro y con la tiosemicarbazona monodesprotonada que corresponde a la fórmula [Cu(AB4Hexim)Cl]. En la figura RX-2 se representa la estructura molecular del compuesto y en las tablas RX-4 y RX-5 se incluyen los parámetros de enlace mas significativos. La unidad asimétrica está constituida por una molécula que contiene un átomo de cobre coordinado por una tiosemicarbazona a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo en posición 2 respecto a la cadena tiosemicarbazona en el anillo barbiturico, el átomo de nitrógeno azometino y el átomo de azufre del grupo tiocarbonilo, completando la coordinación un cloruro que se

sitúa en posición *trans* respecto al átomo de nitrógeno. Como quiera que el estado de oxidación del cobre es II la tiosemicarbazona está en su forma tiolato habiendo perdido el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno azometino, N(12).

En la esfera de coordinación del metal, la longitud del enlace Cu-S de 2.231(1) Å es algo inferior a la media de 2.292 Å encontrada en tiolatos de cobre(II) donde el átomo de azufre está unido a un átomo de carbono sp^2 , pero concuerda bien con los valores encontrados en otros complejos de cobre(II) con tiosemicarbazonas desprotonadas.¹⁴ El valor para la distancia Cu-N, por su parte, encaja bien en el intervalo encontrado en otros complejos de cobre(II) con índice de coordinación 4 y con ligandos tipo bases de Schiff y tiosemicarbazonas^{15,16} y la distancia Cu-O es igual a otras distancias donde el átomo de oxígeno pertenece a un grupo tipo cetónico.¹⁷ Finalmente, la longitud de enlace de 2.233(1) Å encontrada para Cu-Cl no se diferencia de la distancia promedio dada para complejos de cobre(II) con número de coordinación 4 y cloro terminal.¹⁴

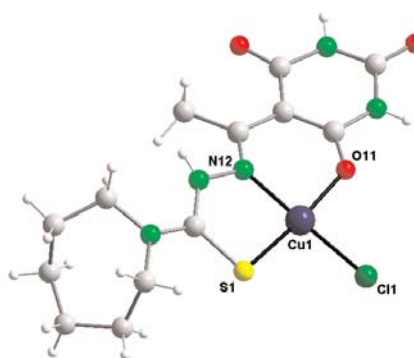


Fig. RX-2. Estructura molecular de [Cu(AB4Hexim)Cl]

Tabla RX-4. Distancias y ángulos de enlace (°) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo [Cu(AB4Hexim)Cl]

Distancias (Å)	
Cu(1)-O(11)	1.909(3)
Cu(1)-N(12)	1.958(3)
Cu(1)-S(1)	2.231(1)
Cu(1)-Cl(1)	2.233(1)
Ángulos (°)	
O(11)-Cu(1)-N(12)	87.85(7)
O(11)-Cu(1)-S(1)	172.63(7)
N(12)-Cu(1)-S(1)	87.51(6)
O(11)-Cu(1)-Cl(1)	91.23(5)
N(12)-Cu(1)-Cl(1)	178.46(6)
S(1)-Cu(1)-Cl(1)	93.28(2)

Los ángulos de enlace en el entorno coordinativo del cobre(II) oscilan desde $87.85(7)^\circ$, en O(11)-Cu(1)-N(12), hasta $93.28(2)^\circ$, en S(1)-Cu(1)-Cl(1) indicando una ligera desviación de la geometría cuadrado plana regular.

La *tetraedralidad* para un complejo tetracoordinado de cobre puede caracterizarse por el ángulo subtendido por dos planos, en que cada uno abarca al cobre y a dos átomos dadores adyacentes.¹⁸ Para complejos estrictamente cuadrado planos con simetría puntual D_{4h} , la *tetraedralidad* es de 0° , mientras que para complejos tetraédricos con simetría puntual D_{2d} , la *tetraedralidad* es de 90° . Extrapolando este concepto a [Cu(AB4Hexim)Cl], encontramos que el ángulo entre los planos Cu(1)-O(11)-N(12) y Cu(1)-S(1)-Cl(1) es de $5.9(1)^\circ$, confirmando la disposición cuadrado plana del cromóforo CuCINOS.

El ión cobre(II) se desvía solo $0.0634 \text{ \AA}$ del plano medio formado por los cuatro átomos dadores ($Rms = 0.04 \text{ \AA}$). Este plano forma un ángulo de $13.83(8)^\circ$ con el que constituye la cadena tiosemicarbazona ($Rms = 0.10 \text{ \AA}$) que, a su vez, forma un ángulo de $22.4(1)^\circ$ con el anillo barbitúrico, que igualmente es plano ($Rms = 0.02 \text{ \AA}$).

Tabla RX-5. Distancias y ángulos de enlace más significativos correspondientes a la cadenatiosemicarbazona en [Cu(AB4Hexim)Cl]

<i>Distancias (Å)</i>	
C(11)-O(11)	1.264(3)
C(16)-C(17)	1.446(3)
C(17)-N(12)	1.317(3)
N(12)-N(13)	1.398(3)
N(13)-C(18)	1.346(3)
C(18)-S(1)	1.714(2)
C(18)-N(14)	1.325(3)
<i>Ángulos (°)</i>	
O(11)-C(11)-C(16)	127.2(2)
C(11)-C(16)-C(17)	121.5(2)
N(12)-C(17)-C(16)	119.6(1)
C(15)-C(16)-C(17)	121.1(2)
C(17)-N(12)-N(13)	114.6(2)
N(12)-N(13)-C(18)	119.5(2)
N(13)-C(18)-S(1)	120.0(2)
N(13)-C(18)-N(14)	117.2(2)
S(1)-C(18)-N(14)	122.8(2)

En la tiosemicarbazona coordinada, los parámetros de enlace, en relación con el ligando libre, no se modifican significativamente, si bien, como resultado de la monodesprotonación y la consiguiente redistribución de densidad electrónica, la mayoría de las distancias y ángulos experimentan ligeras variaciones. Sin embargo, las mayores alteraciones encontradas en estos parámetros, se registran en la distancia de enlace C-S, que aumenta considerablemente desde 1.677(3) a 1.714(2) Å, resultado del paso del átomo de azufre desde su forma *tiona* a *tiolato*, y el ángulo C(17)-N(12)-N(13) que disminuye desde 123.3(2) hasta 114.6(2)° como resultado de la implicación del átomo N(12) en la coordinación y de la paralela pérdida del átomo de hidrógeno al que está unido en el ligando libre.

En la red cristalina se distinguen varios enlaces de hidrógeno de tipo intramolecular en los que intervienen los tres enlaces N-H como dadores protónicos y los dos átomos de oxígeno de los grupos carbonilo del anillo barbitúrico, O(13) y O(15) y el átomo de cloro, de moléculas vecinas, como aceptores. En la tabla RX-6 se muestran los parámetros estructurales correspondientes a tales interacciones.

Tabla RX-6. Parámetros de enlace de hidrógeno en [Cu(AB4Hexim)Cl] (Å, °)

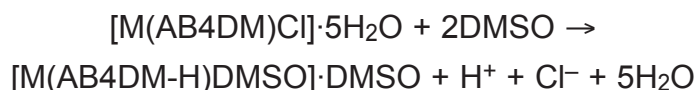
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(11)-H(11A)...O(15) ¹	0.88	1.99	2.852(3)	165.1
N(13)-H(13A)...O(13) ²	0.82	2.23	2.941(3)	144.9
N(15)-H(15A)...Cl(1) ³	0.86	2.64	3.435(2)	154.2

Posiciones equivalentes: 1 -x+1, y-1/2, -z+1/2; 2 x-1/2, y, -z+1/2; 3 -x+1, y+1/2, -z+1/2

– Complejos con el ligando doblemente desprotonado

Complejos mononucleares

La cristalización en dimetilsulfóxido de los complejos de fórmula [Pd(AB4DM)Cl]·5H₂O y [Pt(AB4DM)Cl]·3H₂O, en donde el ligando se encuentra monodesprotonado, ha dado lugar a la formación de cristales de los compuestos [Pd(AB4DM-H)DMSO]·DMSO y [Pt(AB4DM-H)DMSO]·DMSO en los que el ligando cloro ha sido reemplazado por una molécula de dimetilsulfóxido, lo cual es muy frecuente en este tipo de compuestos. Esto origina una segunda desprotonación del ligando, de acuerdo con la siguiente reacción:



En las figuras RX-3 y RX-4 se representan las estructuras moleculares de ambos complejos y en la tabla RX-7 se indican los parámetros de enlace correspondientes a la coordinación del metal.

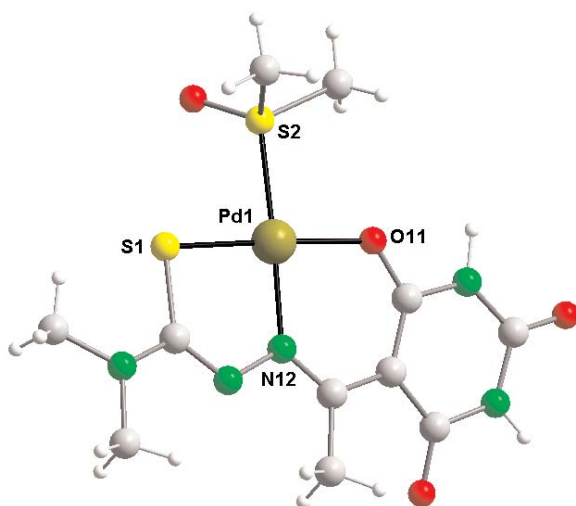


Fig. RX-3. Estructura molecular de [Pd(AB4DM-H)DMSO]

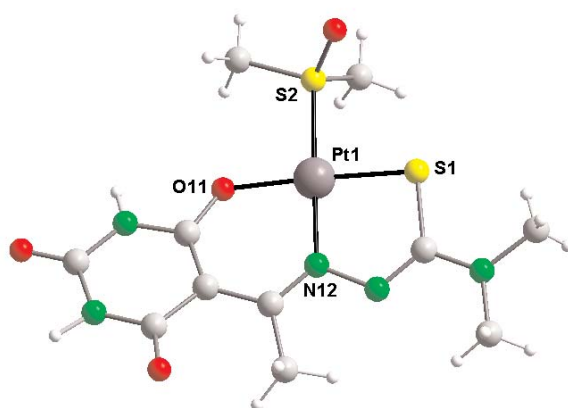


Fig. RX-4. Estructura molecular de [Pt(AB4DM-H)DMSO]

Ambos complejos son isotópicos y están constituidos por una molécula de complejo y otra de DMSO de cristalización. En la estructura molecular de cada complejo, la geometría de coordinación entorno al ion metálico es cuadrado plana con la tiosemicarbazona, bidesprotonada por pérdida de los dos átomos de hidrógeno unidos a los átomos N(12) y N(13), comportándose como un ligando tridentado ONS, como parece usual en estas tiosemicarbazonas. La cuarta posición de coordinación está ocupada por el átomo de azufre de la molécula de DMSO.

La sustitución del ion cloruro por la molécula de DMSO y las consecuente desprotonación adicional del ligando, influye en las distancias de enlace M-S(1) y M-N(12) en las que está implicada la tiosemicarbazona, que son ligeramente superiores a las obtenidas en clorocomplejos similares. Las distancias Pd-O(11) y Pt-O(11) de 2.003(3) y 2.008(4) Å, respectivamente, concuerdan con los valores encontrados para estos enlaces en otros complejos de paladio y platino con tiosemicarbazonas tridentadas ONS^{19,20}. Las distancias M-S(2), que implican el DMSO, de 2.273(13) Å en el complejo de paladio y de 2.241(15) Å en el de platino, no difieren significativamente de las otras distancias M-S(1), sobre todo en el com-

plejos similares. Las distancias Pd-O(11) y Pt-O(11) de 2.003(3) y 2.008(4) Å, respectivamente, concuerdan con los valores encontrados para estos enlaces en otros complejos de paladio y platino con tiosemicarbazonas tridentadas ONS^{19,20}. Las distancias M-S(2), que implican el DMSO, de 2.273(13) Å en el complejo de paladio y de 2.241(15) Å en el de platino, no difieren significativamente de las otras distancias M-S(1), sobre todo en el com-

plejo de platino(II), aunque son algo mayores debido al diferente carácter del átomo de azufre, al que parece ser mas sensible el paladio(II). Estas distancias son, sin embargo, ligeramente menores que las distancias M-Cl de los clorocomplejos²¹⁻²⁴, probablemente debido al menor *efecto trans* del azufre respecto al cloro.

Tabla RX-7. Parámetros de enlace más significativos en los complejos $[Pd(AB4DM-H)DMSO] \cdot DMSO$ y $[Pt(AB4DM-H)DMSO] \cdot DMSO$

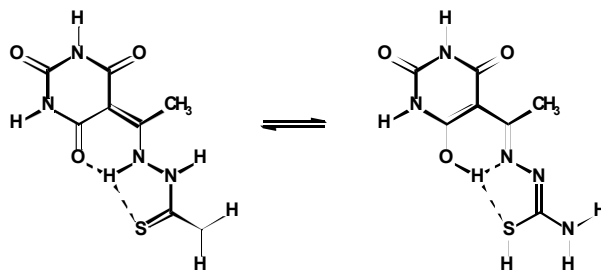
[Pd(AB4DM-H)DMSO]·DMSO		[Pt(AB4DM-H)DMSO]·DMSO	
<i>Distancias (Å)</i>			
Pd(1)-N(12)	1.997(3)	Pt(1)-N(12)	1.994(4)
Pd(1)-O(11)	2.003(3)	Pt(1)-O(11)	2.008(4)
Pd(1)-S(1)	2.237(13)	Pt(1)-S(1)	2.239(17)
Pd(1)-S(2)	2.273(13)	Pt(1)-S(2)	2.241(15)
<i>Ángulos (°)</i>			
N(12)-Pd(1)-O(11)	91.68(13)	N(12)-Pt(1)-O(11)	90.71(18)
N(12)-Pd(1)-S(1) 8	6.26(10)	N(12)-Pt(1)-S(1)	86.72(14)
O(11)-Pd(1)-S(1)	177.40(10)	O(11)-Pt(1)-S(1)	177.21(12)
N(12)-Pd(1)-S(2)	177.65(10)	N(12)-Pt(1)-S(2)	178.59(14)
O(11)-Pd(1)-S(2)	90.62(9)	O(11)-Pt(1)-S(2)	90.30(12)
S(1)-Pd(1)-S(2)	91.46(5)	S(1)-Pt(1)-S(2)	92.29(6)

Cuando se observan los ángulos de enlace alrededor del centro metálico, que están comprendidos entre 86.2(1) y 92.3(1)° en ambos complejos, se deduce una muy pequeña distorsión del poliedro de coordinación. Esta distorsión, en términos de *tetraedralidad*, es de 1.6(2)° en el complejo de paladio(II) y de 1.4(3)° en el de platino(II). Sin embargo, la planaridad se manifiesta en que, para los dos complejos, la máxima desviación de los átomos dadores al plano medio que los contiene es de 0.019 Å para el átomo N(12). Dicho plano contiene también al átomo metálico.

En relación con la tiosemicarbazona, la doble desprotonación que experimenta en la coordinación debe inducir a algunas modificaciones substanciales en sus parámetros de enlace, que pueden deducirse al compararlos con los de HAB4DH vista anteriormente.

Debe considerarse que los tautomerismos *tiona-tiol* y *ceto-enólico* (Esquema III) son los que conducen a la formación de la forma *tiolato-enolato* en la tiosemi-

carbazona complejada y esto, cuando menos, debe manifestarse en un aumento en las distancias C(18)-S(1) y C(11)-O(11) en ambos complejos.



Esquema III

Tabla RX-8. *Parámetros de enlace mas significativos en [Pd(ABDM-H)(DMSO)] y en [Pt(ABDM-H)(DMSO)]*

	[Pd(ABDM-H)(DMSO)]	[Pt(ABDM-H)(DMSO)]
<i>Distancias (Å)</i>		
S(1)-C(18)	1.769(5)	1.758(7)
O(11)-C(11)	1.276(5)	1.281(7)
N(12)-C(17)	1.294(5)	1.292(7)
N(12)-N(13)	1.410(5)	1.436(7)
N(13)-C(18)	1.287(6)	1.297(8)
N(14)-C(18)	1.350(6)	1.358(8)
C(16)-C(17)	1.458(6)	1.448(8)
<i>Ángulos (°)</i>		
C(17)-N(12)-N(13)	115.1(3)	113.6(5)
C(18)-N(13)-N(12)	116.5(4)	115.9(5)
O(11)-C(11)-C(16)	128.2(4)	127.1(5)
C(11)-C(16)-C(17)	123.2(4)	124.9(5)
C(15)-C(16)-C(17)	120.3(4)	119.6(5)
N(12)-C(17)-C(16)	123.3(4)	121.5(5)
N(13)-C(18)-N(14)	118.5(5)	117.7(6)
N(13)-C(18)-S(1)	123.5(4)	124.0(5)
N(14)-C(18)-S(1)	117.9(4)	118.3(5)

Efectivamente, esto es lo que se observa en la tabla RX-8 donde la distancia promedio C(18)-S(1) para ambos complejos es de 1.764(6) Å, frente a 1.728(3) Å, que es la distancia que por término medio presentan las tiosemicarbazonas bisusituadas en N(4), y en menor cuantía en el enlace C(11)-O(11), que de tener una lon-

gitud de 1.245(3) Å en HAB4DH pasa a tener un valor promedio de ambos complejos de 1.279(6) Å.

Como consecuencia de la referida superposición de tautomerismos, la cadena tiosemicarbazona debe experimentar una redistribución de densidad electrónica que conduce a una concentración de esta sobre los enlaces N(12)-C(17) y N(13)-C(18), aumentando su carácter parcial de doble enlace y, consecuentemente, a un acortamiento en su longitud, pasando en el primero de 1.317(2) Å en HAB4DH hasta el valor promedio de 1.293(6) Å y de 1.358(3) Å en HAB4DH hasta el valor promedio de 1.292(7) Å, en el segundo enlace.

Este reordenamiento ocasiona retirada de densidad electrónica en el enlace N(12)-N(13) que se alarga hasta 1.410(5) Å en el complejo de paladio(II) y 1.436(7) Å en el de platino(II), frente a 1.371(3) Å observado en HAB4DH.

La doble desprotonación de la tiosemicarbazona y la consiguiente coordinación al metal provoca también variaciones en algunos ángulos de enlace. Concretamente, el ángulo C(17)-N(12)-N(13), que en las tiosemicarbazonas libres oscila entre 116.6(2) y 122.8(3)°, según estén sustituidas en N(4) o no, y que en HAB4DH es de 125.3(2)°, en los presentes complejos de paladio(II) y platino(II) toma valores de 115.1(3) y 113.6(5)°, respectivamente. También el ángulo N(14)-C(18)-S(1) acorta su valor desde un valor promedio de 120.7(3)° en tiosemicarbazonas bisustituidas en N(4) al valor promedio de 118.1(5)° en los presentes complejos.

Tabla RX-9. Parámetros de enlace de hidrógeno (Å, °) en $[Pd(AB4DM-H)DMSO] \cdot DMSO$ y $[Pt(AB4DM-H)DMSO] \cdot DMSO$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
<i>[Pd(AB4DM-H)DMSO]·DMSO</i>				
N(11)-H(11A)...O(13) ¹	0.98	1.82	2.786(5)	168.0
N(15)-H(15A)...O(31) ²	0.90	1.92	2.813(5)	168.3
<i>[Pt(AB4DM-H)DMSO]·DMSO</i>				
N(11)-H(11)...O(13) ³	0.94	1.89	2.765(7)	154.0
N(15)-H(15A)...O(31) ⁴	0.98	1.85	2.807(7)	164.0

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes: **1** -x-1, -y+2, -z; **2** -x, -y+1, -z; **3** -x, -y+1, -z; **4** x-1, y, z-1

En ambos complejos, la cadena tiosemicarbazona es plana y forma ángulos de $16.7(2)^\circ$, en el complejo de paladio(II), y de $15.3(3)^\circ$ en el de platino(II) con el anillo barbitúrico al que está unido y que también es plano. Sin embargo, la coordinación del ión metálico a través del átomo de oxígeno O(11), que tiene una distribución electrónica tetraédrica, provoca que el plano de la cadena tiosemicarbazona forme ángulos de $8.8(2)$ y $6.8(2)^\circ$ con el correspondiente plano de coordinación del paladio(II) y platino(II), respectivamente.

En este sentido, los complejos ganan en estabilidad como consecuencia de la rigidez del sistema tricíclico plano formado por el anillo barbitúrico y los dos anillos quelato de seis y cinco miembros formados en la coordinación.

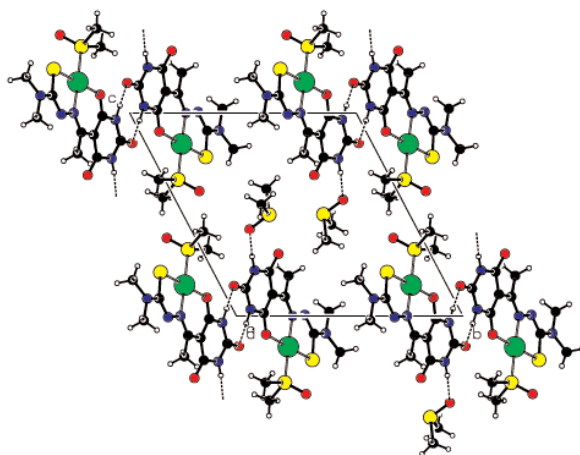


Fig. RX-5. Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Pd}(\text{AB4DM-H})\text{DMSO}]\cdot\text{DMSO}$

En la estructura cristalina, la molécula de DMSO de cristalización está unida al complejo mediante un enlace de hidrógeno entre el enlace N(15)-H y el átomo de oxígeno O(31) (Tabla RX-9). Al mismo tiempo, esta red está estabilizada por la formación de enlace de hidrógeno intermolecular entre dos moléculas vecinas (Tabla RX-9) en el que participan el enlace N(11)-H y el átomo O(13) de cada anillo barbitúrico, dando lugar a pares que pueden considerarse como dímeros planos, como se representa en las figuras RX-5 y RX-6, originándose así capas de doubles moléculas aisladas apiladas a lo largo de la dirección $[100]$ con distancias de apilamiento suficientemente elevadas como para que pueda considerarse la existencia de interacciones de tipo $\pi-\pi$, probablemente debido al volumen que ocupan tanto la molécula de DMSO de coordinación como la de cristalización.

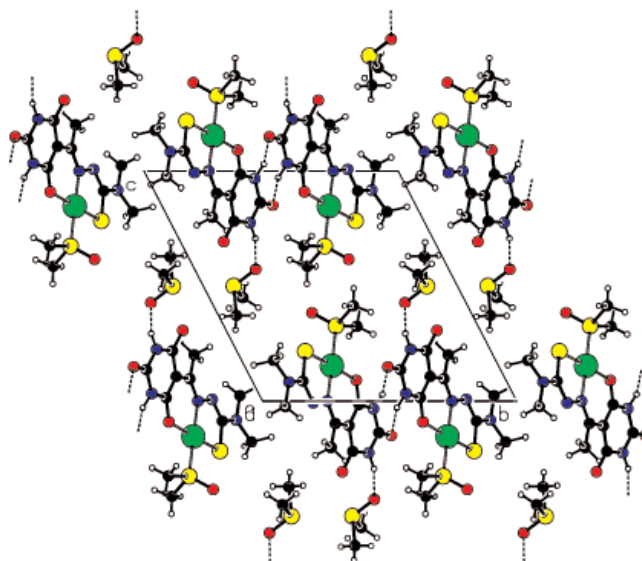
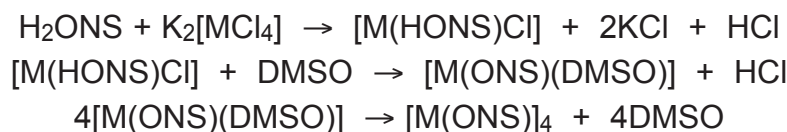


Fig. RX-6 Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Pt}(\text{AB4DM-H})\text{DMSO}]\cdot\text{DMSO}$

Complejos tetranucleares

La recristalización en dimetilsulfóxido de los complejos $[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduce a la formación de los nuevos compuestos $[\text{Pt}(\text{AB4M-H})]_4\cdot 2/2\text{DMSO}\cdot 2\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}(\text{AB4E-H})]_4\cdot 4\text{DMSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en donde AB4M-H y AB4E-H representan los ligandos HAB4M y HAB4E doblemente desprotonados.

En páginas anteriores ya hemos señalado la facilidad de desplazamiento de un ligando haluro por una molécula de disolvente dador y la paralela desprotonación de la tiosemicarbazona en complejos con estos ligandos. Además, el DMSO y otros disolventes dadores como la dimetilformamida favorecen la agregación de monómeros, como se ha visto en otros complejos polinucleares con tiosemicarbazonas como $[\text{Pd}(\text{Ap3Pr})]_3\cdot \text{DMF}$ ($\text{Ap3Pr} = \text{N}(3)\text{-propíl tiosemicarbazona}$)¹⁹ o $[\text{Pd}(\text{TSDO})]_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{DMF}$ ($\text{TSDO} = 6\text{-amino-5-formíl-1,3-dimetiluracíl tiosemicarbazona}$)²⁵, por lo que las estructuras de los complejos mononucleares de paladio(II) y platino(II) descritas en páginas anteriores, parecen sugerir que son intermediatos potenciales en la formación de especies tetranucleares como las que ahora estudiamos de modo que el proceso de formación de estas especies puede esquematizarse como sigue:



donde H_2ONS representa la tiosemicarbazona neutra.

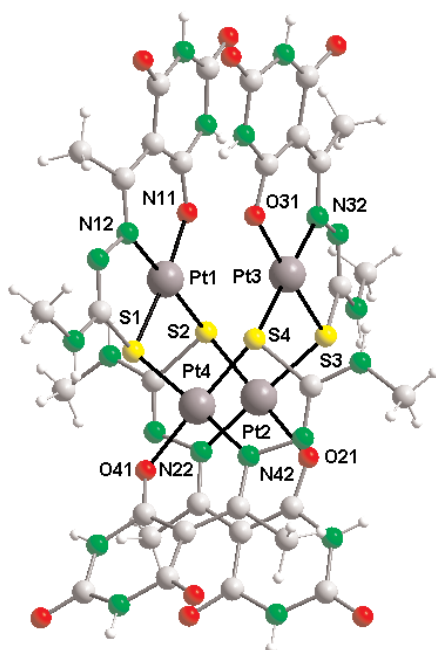


Fig. RX-7. Estructura molecular de $[\text{Pt}(\text{AB4M-H})]_4$

Por otra parte, la formación de especies tetranucleares de metales del grupo del níquel es bastante conocida, especialmente en paladio(II) y platino(II), bien con ligandos dadores por oxígeno²⁶, pero mayoritariamente con tiolatos puente²⁷. Mas recientemente, se han sintetizado algunos complejos tetranucleares de paladio(II) y platino(II) con diversas tiosemicarbazonas tridentadas, bien como consecuencia de una ciclometalación²⁸⁻³⁰ o por la presencia de un grupo dador adicional²⁵, de modo que los presentes compuestos, hasta donde conocemos, constituyen las primeras estructuras tetranucleares de platino(II) con tiosemicarbazonas tridentadas funcionalizadas bidesprotonadas.

Prescindiendo, de momento, de las moléculas de cristalización, ambos complejos presentan una estructura molecular similar que se representa en la figura RX-7, para el complejo con la N(4)-metil tiosemicarbazona. Dicha estructura esta constituida por unidades cuadrado planas PtONS_2 donde cada átomo metálico se

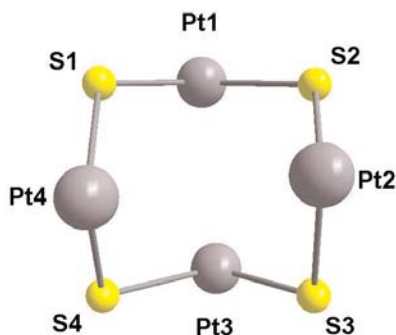


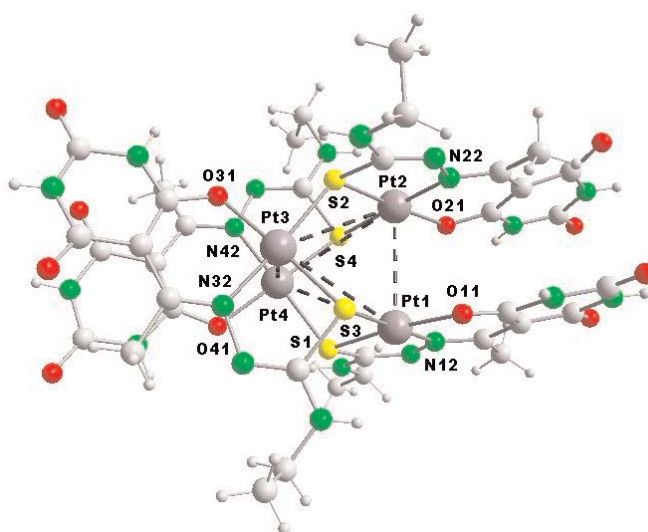
Fig. RX-8. Representación del anillo de ocho miembros Pt_4S_4

encuentra tetracoordinado por los átomos de oxígeno enolato, nitrógeno azometino y azufre tiolato que actúa como puente entre cada dos átomos de platino(II). Estas cuatro unidades al unirse forman un anillo de ocho miembros Pt_4S_4 con una conformación tipo bote (Fig. RX-8), en donde los átomos de platino y de azufre se alternan. En la tabla RX-10 se incluyen los ángulos de torsión en dicho anillo para cada complejo.

Tabla RX-10. Ángulos de torsión (°) en el anillo Pt_4S_4 en cada complejo que se indica

[Pt(AB4M-H)] ₄		[Pt(AB4E-H)] ₄	
Pt(1)-S(1)-Pt(4)-S(4)	-37.47	Pt(1)-S(1)-Pt(4)-S(4)	55.75
S(1)-Pt(4)-S(4)-Pt(3)	-50.11	S(1)-Pt(4)-S(4)-Pt(2)	65.76
Pt(4)-S(4)-Pt(3)-S(3)	57.63	Pt(4)-S(4)-Pt(2)-S(2)	-52.12
S(4)-Pt(3)-S(3)-Pt(2)	58.17	S(4)-Pt(2)-S(2)-Pt(3)	-70.83
Pt(3)-S(3)-Pt(2)-S(2)	-60.17	Pt(2)-S(2)-Pt(3)-S(3)	44.16
S(3)-Pt(2)-S(2)-Pt(1)	-70.37	S(2)-Pt(3)-S(3)-Pt(1)	61.60
Pt(2)-S(2)-Pt(1)-S(1)	50.54	Pt(3)-S(3)-Pt(1)-S(1)	-47.33
S(2)-Pt(1)-S(1)-Pt(4)	70.90	S(3)-Pt(1)-S(1)-Pt(4)	-58.83

Como se observa en la figura RX-9, que representa la molécula de [Pt(AB4E-H)]₄, el clúster Pt_4S_4 puede describirse como la interpenetración de un cuadrado *quasi*-plano de átomos de azufre en un tetraedro de átomos de platino, de modo que los átomos de platino se sitúan alternados, dos por encima y los otros dos por debajo de ese plano. En un tetraedro regular, el valor de los tres ángulos alrededor de cada vértice es de 60°, mientras que en un cuadrado plano ideal existe un ángulo de 90° y dos de 45°. En las estructuras que describimos aquí, los ángulos Pt-Pt-Pt, alrededor de cada átomo metálico, en el poliedro Pt_4 , tienen valores promedio de 63.97, 64.91 y 51.17°, en [Pt(AB4M-H)]₄, y de 64.55, 64.97 y 50.59°, en [Pt(AB4E-H)]₄, mientras que los valores promedio de los ángulos S-S-S en el cuadrado S_4 son 89.91, 45.03, 45.16°, en [Pt(AB4M-H)]₄, y de 89,62, 44.63 y 45.76°, en [Pt(AB4E-H)]₄, lo que nos suministra una idea del grado de distorsión del núcleo de los complejos.

**Fig. RX-9.** Estructura molecular de [Pt(AB4E-H)]₄

En cada pseudo-tetraedro Pt_4 , existen dos tipos de distancias $Pt \cdots Pt$. Unas mas cortas, con valores promedio de 3.283(1) Å, en $[Pt(AB4M-H)]_4$, y de 3.231(1) Å, en $[Pt(AB4E-H)]_4$, (Tabla RX-11), que unen pares de átomos por encima y por debajo del cuadrado S_4 , que aún no siendo indicadoras de un enlace directo $Pt \cdots Pt$, sí puede postularse una débil interacción entre tales átomos, de acuerdo con valores encontrados en otros complejos polinucleares de platino(II)³¹. Las restantes distancias $Pt \cdots Pt$ tienen valores que oscilan entre 3.690(1) y 3.932(1) Å, bastante superiores a las encontradas en otros complejos tetranucleares análogos^{28,29}.

Tabla RX-11: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en $[Pt(AB4M-H)]_4$ y $[Pt(AB4E-H)]_4$

$[Pt(AB4M-H)]_4 \cdot 2/2DMSO \cdot 2DMSO \cdot 5H_2O$		$[Pt(AB4E-H)]_4 \cdot 4DMSO \cdot 2H_2O$	
Pt(1)-N(12)	2,001(9)	Pt(1)-N(12)	2,005(14)
Pt(1)-O(11)	2,009(7)	Pt(1)-O(11)	2,007(11)
Pt(1)-S(1)	2,221(3)	Pt(1)-S(1)	2,232(4)
Pt(1)-S(2)	2,306(3)	Pt(1)-S(3)	2,306(4)
Pt(1)-Pt(3)	3,259(1)	Pt(1)-Pt(2)	3,215(1)
Pt(1)-Pt(2)	3,690(1)	Pt(1)-Pt(4)	3,781(1)
Pt(1)-Pt(4)	3,870(1)	Pt(1)-Pt(3)	3,840(1)
Pt(2)-N(22)	1,989(9)	Pt(2)-N(22)	1,994(14)
Pt(2)-O(21)	2,014(8)	Pt(2)-O(21)	2,022(10)
Pt(2)-S(2)	2,230(3)	Pt(2)-S(2)	2,216(4)
Pt(2)-S(3)	2,302(3)	Pt(2)-S(4)	2,292(4)
Pt(2)-Pt(4)	3,307(1)	Pt(2)-Pt(4)	3,722(1)
Pt(2)-Pt(3)	3,706(1)	Pt(2)-Pt(3)	3,810 (1)
Pt(3)-N(32)	1,988(9)	Pt(3)-N(32)	1,988(15)
Pt(3)-O(31)	2,021(8)	Pt(3)-O(31)	2,017(11)
Pt(3)-S(3)	2,226(3)	Pt(3)-S(3)	2,221(4)
Pt(3)-S(4)	2,310(3)	Pt(3)-S(2)	2,308(5)
Pt(3)-Pt(4)	3,932(1)	Pt(3)-Pt(4)	3,247(1)
Pt(4)-N(42)	1,988(9)	Pt(4)-N(42)	1,989(14)
Pt(4)-O(41)	2,039(8)	Pt(4)-O(41)	2,010(12)
Pt(4)-S(4)	2,226(3)	Pt(4)-S(4)	2,228(4)
Pt(4)-S(1)	2,304(3)	Pt(4)-S(1)	2,293(4)

El entorno de coordinación de cada átomo de platino(II) es similar al descrito en los complejos mononucleares de Pd^{II} y Pt^{II} reseñados anteriormente. Cada tiosemicarbazona se encuentra bidesprotonada ocupando tres de las posiciones de

coordinación alrededor de cada átomo metálico. La cuarta posición, *trans* al átomo de nitrógeno azometina, está ocupada por el átomo de azufre de otra tiosemicarbazona coordinada. Considerando pues cada unidad PtONS_2 , las distancias de enlace Pt-N, entre 1.988(9) y 2.005(1) Å, y Pt-O, entre 2.007(1) y 2.039(8) Å, en ambos complejos, son análogas a las encontradas en otros complejos similares.^{26,28,29}

Por otra parte, hay dos distancias Pt-S diferentes en cada complejo. Las que corresponden a átomos de azufre de la propia tiosemicarbazona tienen valores comprendidos entre 2.216(4) y 2.232(4) Å, mientras que las que implican átomos de azufre de tiosemicarbazonas unidas a otro átomo de platino(II), tienen valores comprendidos entre 2.292(4) y 2.310(4) Å. Esto significa que los puentes tiolato son asimétricos, pero, en cualquier caso, ambos grupos de distancias son inferiores a las encontradas en otros complejos de platino con tiolatos^{14,28}, incluidos tiosemicarbazonatos.^{29,32}

En cada complejo, los ángulos alrededor de los átomos de platino (Tabla RX-12) tienen valores que oscilan entre 84.4(3) – 98.5(1)°, en $[\text{Pt}(\text{AB4M-H})]_4$, y 85.6(3) – 97.5(2)°, en $[\text{Pt}(\text{AB4E-H})]_4$, lo que da una idea de la distorsión en la geometría de coordinación. Además, en cada unidad monómera PtONS_2 , el átomo metálico se desvía solo un máximo de 0.068(4) Å del plano medio formado por cada conjunto de los cuatro átomos dadores. Estos planos de coordinación forman ángulos que oscilan de 1.4(2) a 18.7(3)° en $[\text{Pt}(\text{AB4M-H})]_4$, y de 2.9(7) a 15.7(5)°, en $[\text{Pt}(\text{AB4E-H})]_4$, con su correspondiente cadena tiosemicarbazona que, a su vez, forma un ángulo diedro que tiene valores desde 5.7(8) hasta 33.9(4)° con el plano medio del anillo barbiturato al que está unida.

En cada tiosemicarbazona, las distancias promedio para los enlaces C-S, de 1.80(2) Å, y C-O, de 1.28(2) Å, ponen de manifiesto el carácter tiolato y enolato de los átomos de azufre y oxígeno, respectivamente, y los ángulos de enlace experimental variaciones, en comparación con los esperados para los ligandos libres, similares a las comentadas en los complejos de paladio(II) y platino(II) monómeros ya estudiados en páginas anteriores.

Tabla RX-12. Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en $[Pt(AB4M)]_4$ y $[Pt(AB4E)]_4$

$[Pt(AB4M)]_4 \cdot 2/2DMSO \cdot 2DMSO \cdot 5H_2O$		$[Pt(AB4E)]_4 \cdot 4DMSO \cdot 2H_2O$	
N(12)-Pt(1)-O(11)	93.1(4)	N(12)-Pt(1)-O(11)	90.7(5)
N(12)-Pt(1)-S(1)	85.4(3)	N(12)-Pt(1)-S(1)	86.2(4)
O(11)-Pt(1)-S(1)	174.6(3)	O(11)-Pt(1)-S(1)	176.5(3)
N(12)-Pt(1)-S(2)	177.8(3)	N(12)-Pt(1)-S(3)	176.2(4)
O(11)-Pt(1)-S(2)	86.7(2)	O(11)-Pt(1)-S(3)	85.6(3)
S(1)-Pt(1)-S(2)	94.6(1)	S(1)-Pt(1)-S(3)	97.5(2)
N(22)-Pt(2)-O(21)	92.4(3)	N(22)-Pt(2)-O(21)	91.6(5)
N(22)-Pt(2)-S(2)	86.,9(3)	N(22)-Pt(2)-S(2)	86.9(4)
O(21)-Pt(2)-S(2)	176.1(2)	O(21)-Pt(2)-S(2)	176.3(4)
N(22)-Pt(2)-S(3)	177.6(3)	N(22)-Pt(2)-S(4)	177.2(4)
O(21)-Pt(2)-S(3)	86.1(2)	O(21)-Pt(2)-S(4)	88.0(3)
S(2)-Pt(2)-S(3)	94.8(1)	S(2)-Pt(2)-S(4)	93.4(2)
N(32)-Pt(3)-O(31)	91.9(3)	N(32)-Pt(3)-O(31)	91.9(5)
N(32)-Pt(3)-S(3)	85.9(3)	N(32)-Pt(3)-S(3)	86.0(4)
O(31)-Pt(3)-S(3)	177.6(2)	O(31)-Pt(3)-S(3)	177.3(4)
N(32)-Pt(3)-S(4)	177.6(3)	N(32)-Pt(3)-S(2)	178.3(4)
O(31)-Pt(3)-S(4)	86.9(2)	O(31)-Pt(3)-S(2)	86.4(4)
S(3)-Pt(3)-S(4)	95.3(1)	S(3)-Pt(3)-S(2)	95.8(2)
N(42)-Pt(4)-O(41)	91.4(3)	N(42)-Pt(4)-O(41)	92.8(5)
N(42)-Pt(4)-S(4)	84.4(3)	N(42)-Pt(4)-S(4)	86.1(4)
O(41)-Pt(4)-S(4)	174.8(2)	O(41)-Pt(4)-S(4)	174.5(4)
N(42)-Pt(4)-S(1)	176.7(3)	N(42)-Pt(4)-S(1)	179.2(4)
O(41)-Pt(4)-S(1)	85.6(2)	O(41)-Pt(4)-S(1)	86.4(3)
S(4)-Pt(4)-S(1)	98.5(1)	S(4)-Pt(4)-S(1)	94.6(2)

Para ambos complejos, en la red cristalina, las moléculas de cristalización actúan como nexos de unión entre las unidades tetranucleares mediante el establecimiento de numerosos enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo N-H...O (Tablas RX-13 y RX-14), reforzando así los que se establecen entre unas moléculas de tetramero y sus vecinas mas próximas. Además, distancias O...O del orden de 2.71 - 3.10 Å, sugieren la existencia también de otros enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y las moléculas de DMSO de cristalización³³. Se forma así una fuerte red tridimensional en la que, en $[Pt(AB4M-H)]_4$, existen además interacciones π - π de apilamiento (*stacking*) que contribuyen a reforzar la estructura cristalina de este compuesto.

Tabla RX-13. *Parámetros de enlace de hidrógeno (Å, °) en [Pt(AB4M-H)]₄·2/2DMSO·2DMSO·5H₂O*

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(11)-H(11)...O(61) ¹	0.86	1.99	2.85(2)	178.5
N(14)-H(14)...O(3)	0.86	2.26	2.99(2)	142.0
N(15)-H(15)...O(71) ²	0.86	2.05	2.90(2)	170.3
N(15)-H(15)...S(7) ²	0.86	2.98	3.74(2)	149.2
N(21)-H(21)...O(2) ¹	0.86	2.07	2.92(2)	170.7
N(24)-H(24)...O(33) ³	0.86	2.27	2.91(1)	131.1
N(25)-H(25)...O(45) ⁴	0.86	2.02	2.84(1)	158.0
N(31)-H(31)...O(5) ⁵	0.86	2.07	2.91(2)	165.0
N(34)-H(34)...O(25) ⁶	0.86	2.22	2.93(1)	139.0
N(35)-H(35)...O(1) ²	0.86	2.20	3.01(1)	159.1
N(41)-H(41)...O(51)	0.86	1.96	2.81(2)	166.8
N(44)-H(44)...O(15) ⁷	0.86	2.08	2.85(1)	149.3
N(45)-H(45)...O(23) ⁴	0.86	2.06	2.91(1)	169.6

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes: **1** $x+1, y, z+1$; **2** $x+1, -y+1/2, z+1/2$; **3** $x, -y+1/2, z-1/2$; **4** $-x-1, -y, -z$; **5** $x-1, -y+1/2, z-1/2$; **6** $-x, -y, -z$; **7** $x, -y+1/2, z+1/2$

Tabla RX-14. *Parámetros de enlace de hidrógeno en [Pt(AB4E-H)]₄·4DMSO·2H₂O (Å, °)*

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(11)-H(11)...O(60)	0.86	2.02	2.70(3)	134.7
N(14)-H(14)...O(70) ¹	0.86	2.13	2.83(3)	139.2
N(15)-H(15)...O(25) ²	0.86	2.03	2.872(18)	166.5
N(21)-H(21)...O(23) ³	0.86	2.03	2.854(19)	159.4
N(25)-H(25)...O(13) ²	0.86	1.95	2.789(17)	164.8
N(31)-H(31)...O(80)	0.86	1.84	2.70(3)	173.1
N(31)-H(31)...S(8)	0.86	2.82	3.60(2)	152.1
N(34)-H(34)...O(2) ⁴	0.86	2.19	3.03(4)	164.4
N(35)-H(35)...O(45) ⁵	0.86	2.02	2.86(2)	164.1
N(41)-H(41)...O(43) ⁶	0.86	1.95	2.802(19)	168.6
N(44)-H(44)...O(50) ⁷	0.86	1.90	2.76(3)	172.4
N(45)-H(45)...O(33) ⁵	0.86	1.93	2.752(19)	159.9

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes: **1** $x+1, y-1, z$; **2** $-x+1, -y, -z$; **3** $-x+2, -y, -z$; **4** $x, y-1, z$; **5** $-x+2, -y+1, -z+1$; **6** $-x+2, -y, -z+1$; **7** $x+1, y+1/2, z$

Una circunstancia notable en los compuestos tetranucleares es la coplanaridad de pares de tiosemicarbazonas en cada tetrámero, que definen ángulos diedros entre planos medios de 15.5(2)° y 16.1(3)°, en [Pt(AB4M-H)]₄ y de 18.6(6)° y 1.5(8)°, en [Pt(AB4E-H)]₄ y se encuentran separados 3.259(1) – 3.307(1) Å y 3.215(1)

– 3.247(1) Å, respectivamente. Estos parámetros son concordantes con la existencia de interacciones π – π de apilamiento antiparalelo intramolecular, tal como describe Janiak en compuestos de cobre(II) con ligandos heterocíclicos nitrogenados³⁴, y se visualiza en el esquema, donde se indican los parámetros geométricos que permiten evaluar la existencia de las interacciones π – π de apilamiento (Fig. 10).

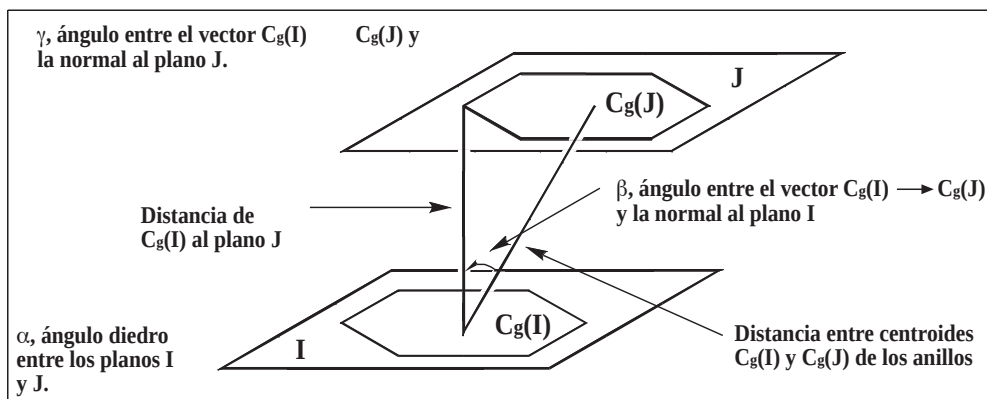


Fig. 10

Para considerar una interacción π – π de apilamiento debe tenerse en cuenta que los anillos aromáticos deben estar paralelos y a una distancia entre sus centros próxima a 3.56 Å, que es la distancia entre capas en el grafito, que se toma como referencia. Sin embargo, con frecuencia tales anillos no son paralelos y/o se encuentran desplazados uno respecto al otro y la distancia entre sus centros aumenta en relación con la situación ideal, de modo que, entonces, en la interacción de apilamiento solo participan algunos de los átomos de ambos anillos. Entonces, el valor de α , que es el ángulo diedro entre planos, suministra información a cerca del paralelismo de los anillos apilados, tomando valores entre 0° (planos paralelos) y 45° (planos oblicuos). Para valores de α superiores a 45°, debe considerarse la inexistencia de interacciones π – π de apilamiento, y pueden aparecer otras de tipo C–H... π ³⁵. Además, β y γ suministran una medida del grado de deslizamiento existente entre ambos anillos, considerándose valores para estos ángulos de hasta 30°.

En [Pt(AB4M-H)]₄, las referidas interacciones π – π de apilamiento intramolecular, de acuerdo con los parámetros geométricos, son algo diferentes (Tabla RX-15). Así, las que implican los anillos barbiturato de las moléculas de tiosemicarbazona coordinadas a los átomos Pt(1) y Pt(3), [N(11)–N(31)], vienen definidas por un ángulo diedro α de 6.15° y ángulos de deslizamiento cercanos a 20°. Sin embar-

go, aquellas que corresponden al par N(21)-N(41) presentan un ángulo diedro de 20.23° y ángulos de deslizamiento superiores a 30° que, como se recoge anteriormente, se considera como el valor límite para este tipo de apilamiento.

Tabla RX-15. Parámetros de las interacciones π - π de apilamiento de $[Pt(AB4M-H)]_4$ y $[Pt(AB4E-H)]_4$

Anillos	$d[Cg(I)-Cg(J)]$ (Å)	$d_{\perp}[Cg(I)-P(J)]$ (Å)	$d_{\perp}[Cg(J)-P(I)]$ (Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
$[Pt(AB4M-H)]_4$						
N(11)-N(31)	3.894	3.538	3.515	6.09	25.50	24.69
N(11) ^a -N(31)	3.656	3.445	3.410	8.15	21.18	19.11
N(21)-N(41)	4.480	3.518	3.671	20.23	34.96	38.24
$[Pt(AB4E-H)]_4$						
N(11)-N(21)	3.721	3.384	3.438	6.15	22.51	24.58
N(31)-N(41)	3.808	3.323	3.505	9.48	23.01	29.23

^{a)} $x, 1/2-y, -1/2+z$

Este compuesto da lugar también a interacciones π - π de apilamiento intermoleculares a través precisamente del par N(11)-N(31), en donde participan la molécula de referencia y la que corresponde a la posición equivalente $x, 1/2-y, 1/2-z$, de modo que ambas resultan relacionadas por un eje helicoidal de orden dos (Fig. RX-11).

Aunque la distancia entre centroides es de 3.656 Å, los restantes parámetros de esta interacción (Tabla RX-10) muestran un ligero alejamiento de la disposición paralela entre anillos, lo que conduce a un valor promedio de la distancia de apilamiento de 3.43 Å. En la red tridimensional, este apilamiento se repite a lo largo de la dirección [001] tal como se representa en la figura RX-12.

Es de destacar que un apilamiento similar no se produce en la dirección per-

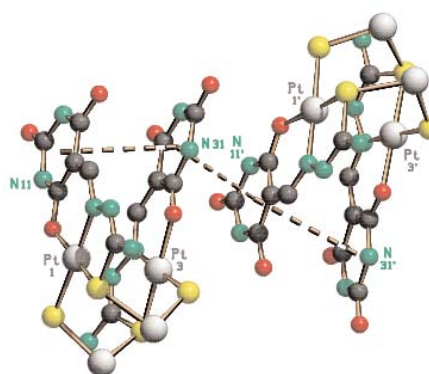


Fig. RX-11. Representación de la interacción π - π de apilamiento en $[Pt(AB4M-H)]_4$ (para mayor claridad se han eliminado las moléculas de ligando 2 y 4, los grupos metilo y los átomos de hidrógeno)

pendicular, es decir [100] donde deberían estar implicados los pares de anillos N(21)-N(41), probablemente como consecuencia de la disposición considerablemente oblicua de ambos anillos.

En el tetrámero $[\text{Pt}(\text{AB4E-H})]_4$ se detectan también interacciones π - π de apilamiento intramolecular entre pares de anillos barbituratos opuestos similares a las del derivado de HAB4M (Tabla RX-15), pero en el empaquetamiento tridimensional las moléculas están situadas a distancias suficientemente grandes que hacen descartable cualquier interacción intermolecular.

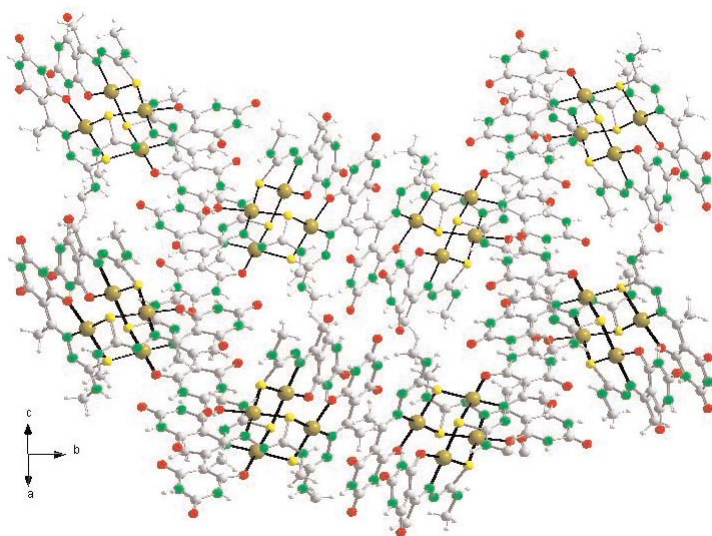


Fig. RX-12. Vista en la dirección perpendicular al plano {101} de $[\text{Pt}(\text{AB4M-H})]_4$ donde se observa el apilamiento intermolecular en la dirección [001].

3.3 Estructura de los complejos con índice de coordinación 5

Se han aislado cristales de 14 complejos con índice de coordinación cinco, trece de ellos son complejos de cinc(II) y uno es de cobre(II). Todos se han obtenido por evaporación lenta de las aguas madres o de las disoluciones preparadas en DMSO para la realización de los espectros de RMN. Todos estos compuestos han cristalizado con un número de 0 a 2 moléculas de H_2O o DMSO.

Con el número de coordinación cinco, para el entorno del metal, se conocen dos posibles geometrías: bipiramidal trigonal (*bpt*) y piramidal cuadrada (*pc*). En general, la geometría de coordinación adoptada en numerosos complejos como

los que estudiamos ahora es intermedia entre las ideales *bpt* y *pc*, por lo que es deseable sistematizar tales geometrías utilizando un parámetro basado en datos estructurales. En este sentido, se conocen varios procedimientos que permiten estimar el grado de distorsión entre ambas geometrías extremas.

Esta distorsión, δ , se puede calcular rigurosamente utilizando la descripción de Muetterties y Guggenberger³⁶, comparando los ángulos formados por la normal a caras politópicas con los de una *bpt* ideal. Cuando consideramos una geometría *bpt* ideal, el valor de δ es 0, mientras que si se trata de una geometría *pc* ideal, este valor es de 1³⁷.

Una estimación similar, pero mas sencilla, puede llevarse a cabo a partir del parámetro estructural τ , introducido por Addison y col.³⁸, para analizar el grado de distorsión desde la geometría piramidal tetragonal hasta bipiramide trigonal.

En un sistema pentacoordinado, tal como el que se representa en la figura RX-13, la geometría *pc* está asociada con $\alpha = \beta = 180^\circ$, tomando A como el ligando axial (β es el mayor ángulo basal BMC). Para la geometría *bpt* perfecta, α se hace igual a 120° y BMC se transforma en el eje principal. En la gran mayoría de los sistemas piramidal cuadrados reales, M está desplazado fuera del plano BCDE hacia A, de modo que esas geometrías C_{4v} tienen usualmente $\alpha = \beta < 180^\circ$ y pueden caracterizarse por el valor de $(\beta - \alpha)$, que es 0° para un poliedro de coordinación con simetría puntual C_{4v} y 60° para uno D_{3h} . Se define así el parámetro geométrico $\tau = (\beta - \alpha)/60$ que es aplicable a estructuras pentacoordinadas con un índice del grado de trigonalidad, dentro de la serie estructural continua entre bipiramidal trigonal y piramidal rectangular. Para una geometría piramidal tetragonal perfecta, τ es 0, mientras que es 1, cuando la geometría es una bipiramide trigonal perfecta. En este planteamiento, el átomo dador A se escoge de acuerdo con el criterio de que no debe ser ninguno de los cuatro átomos que definen los dos ángulos basales mayores, α y β .

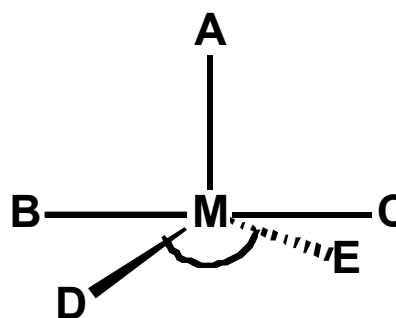


Fig. RX-13

Debido a que el Zn^{2+} posee su capa *d* completa, no es posible esperar que existan efectos de estabilización por campo ligando. Por lo tanto, la estereoquímica de sus compuestos está determinada únicamente por factores de tamaño, inte-

racciones electrostáticas y fuerzas de enlaces covalentes³⁹. En muchos casos, el zinc(II) forma compuestos que poseen un índice de coordinación seis o cuatro y una estructura plano cuadrada, como en el bis(glicinil)zinc, pero, en general, el número de coordinación más frecuente es cinco.

Para racionalizar la discusión estructural en los compuestos que presentan este número de coordinación, agruparemos las estructuras de acuerdo con los valores del *índice del grado de trigonalidad*, τ , de modo que consideraremos las estructuras moleculares con una geometría bipiramidal trigonal distorsionada, si presentan valores de τ próximos a 0.50 o superiores, y por el contrario, con una geometría piramidal tetragonal a todas las demás. Dentro de cada grupo, haremos una distinción en función del átomo metálico.

Estos complejos tienen una estequiometría que, con carácter general, puede representarse por la fórmula $[\text{Zn}(\text{ONS})\text{X}(\text{D})]$, donde ONS representa a la tiosemicarbazona, X, un ligando monoaniónico (haluro o acetato) y D, un ligando neutro (H_2O , MeOH, EtOH o DMSO, según los casos). Las excepciones son los compuestos $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]\cdot\text{DMSO}$ y $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, donde el ligando aniónico está reemplazado por otra molécula de tiosemicarbazona o una molécula de agua, respectivamente. En el caso del compuesto de cobre(II) existe además un nitrato como contraión.

En consonancia con lo anterior, la electroneutralidad de estos complejos exige que la tiosemicarbazona se encuentre en forma de tiosemicarbazonato, es decir, desprotonada, de modo que está coordinada al metal a través del átomo de oxígeno O(11) cetónico, en posición 2 del anillo barbitúrico, del átomo de nitrógeno N(12) azometina y del átomo de azufre tiolato. Las otras dos posiciones de coordinación están ocupadas por el ligando aniónico, o su sustituto, y por el átomo de oxígeno de la molécula de agua, alcohol o DMSO.

– Geometría bipiramidal trigonal distorsionada

En la Tabla RX-16, se incluyen los complejos que presentan una geometría de coordinación *bpt* con indicación del correspondiente *índice del grado de trigonalidad*, τ , y en las tablas RX-17 y RX-18 se relacionan las distancias y ángulos de enlace correspondientes a la esfera de coordinación del zinc(II) en estos compuestos.

Tabla RX-16. Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal τ en los complejos pentacoordinados con geometría bipiramidal trigonal distorsionada que se indican

COMPUESTO	β	α	Δ	τ
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	164.3(1)	129.7(1)	34.6	0.58
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	167.1(1)	129.9(1)	37.2	0.62
[Zn(AB4M)(OAc)(EtOH)]	168.4(4)	127.9(2)	40.5	0.67
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	162.4(2)	133.5(1)	28.9	0.48
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	166.3(2)	127.8(1)	38.5	0.64
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	166.2(1)	129.6(1)	36.6	0.61
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	166.2(2)	137.2(1)	29.0	0.48
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	157.1(1)	125.5(1)	31.6	0.53

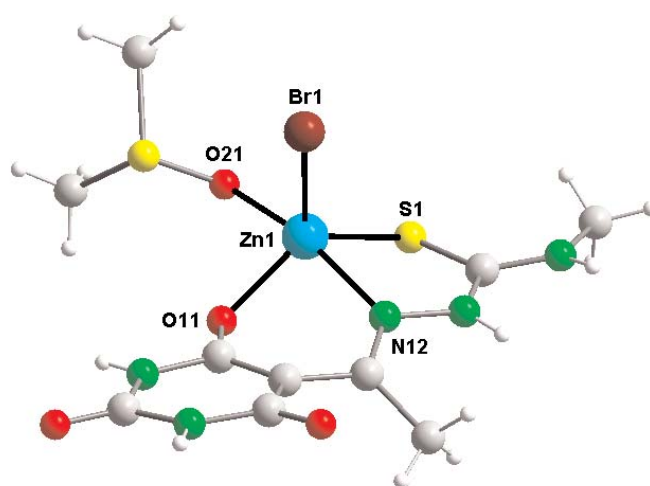


Fig. RX-14. Estructura molecular de [Zn(AB4M)Br(DMSO)]

Tabla RX-17. Distancias de enlace (Å) correspondientes a la esfera de coordinación, de los compuestos que se indican

COMPUESTO	Zn(1)-S(1)	Zn(1)-N(12)	Zn(1)-O(11)	Zn(1)-X	Zn(1)-D
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	2.376(1)	2.127(3)	2.003(3)	2.422(1)	2.078(3)
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	2.372(1)	2.112(2)	2.014(1)	2.632(1)	2.070(2)
[Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)]	2.401(3)	2.136(7)	2.070(5)	1.975(5)	2.165(16)
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	2.353(2)	2.130(4)	2.025(4)	2.324(2)	2.045(4)
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	2.347(2)	2.123(5)	2.003(4)	2.296(2)	2.081(4)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	2.348(1)	2.127(3)	2.005(3)	2.427(1)	2.087(3)
[Zn(AB4DM)(AcO)(H ₂ O)]·2H ₂ O	2.357(10)	2.117(3)	2.001(3)	1.996(4)	2.106(4)
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	2.387(1)	2.131(2)	2.043(2)	2.314(1)	2.134(2)

Tabla RX-18. Ángulos de enlace (°) correspondientes a la esfera de coordinación de los compuestos que se indican

COMPUESTO	S(1)-Zn(1)-N(12)	S(1)-Zn(1)-O(11)	S(1)-Zn(1)-X	S(1)-Zn(1)-D	N(12)-Zn(1)-O(11)
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	82.09(9)	129.67(9)	118.99(4)	92.11(8)	83.9(1)
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	82.13(6)	129.87(7)	119.03(3)	92.69(6)	84.43(8)
[Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)]	81.6(2)	128.0(2)	108.5(2)	98.4(4)	85.4(2)
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	83.7(1)	133.5(1)	110.21(7)	94.2(1)	87.7(2)
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	81.7(1)	127.9(1)	119.82(7)	93.3(1)	85.4(2)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	82.03(9)	129.58(9)	119.64(3)	92.79(8)	85.38(1)
[Zn(AB4DM)(AcO)(H ₂ O)]·2H ₂ O	81.41(8)	124.41(9)	137.2(1)	90.9(2)	85.3(1)
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	80.63(6)	125.47(6)	118.88(3)	89.50(5)	84.39(8)

COMPUESTO	N(12)-Zn(1)-X	N(12)-Zn(1)-D	O(11)-Zn(1)-X	O(11)-Zn(1)-D	X-Zn(1)-D
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	96.79(9)	164.3(1)	110.53(8)	88.7(1)	98.90(9)
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	94.42(6)	167.09(9)	109.98(6)	89.95(8)	98.43(9)
[Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)]	100.2(2)	168.4(4)	123.4(2)	85.5(4)	90.8(5)
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	99.7(1)	162.4(2)	115.8(1)	86.3(2)	97.5(1)
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	99.7(2)	166.3(2)	112.1(1)	87.7(2)	93.9(2)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	98.60(9)	166.2(1)	110.44(8)	88.2(1)	95.06(8)
[Zn(AB4DM)(AcO)(H ₂ O)]·2H ₂ O	101.5(2)	166.2(2)	98.3(1)	89.8(2)	92.0(2)
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	107.97(7)	157.08(9)	115.63(6)	84.65(8)	94.92(6)

Con excepción de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en estos complejos el ordenamiento de los ligandos alrededor del zinc(II), de acuerdo con la geometría *bpt* distorsionada, es de tal forma que las posiciones axiales están ocupadas por el átomo dador de la molécula neutra (O) y el átomo de nitrógeno azometina, N(12) de la tiosemicarbazona (Fig. RX-14), mientras que en las posiciones ecuatoriales se ubican el átomo dador del ligando aniónico y los átomos de oxígeno cetónico, O(11) y azufre tiolato, S(1), de la tiosemicarbazona que ocupa una disposición facial (Fig. RX-15).

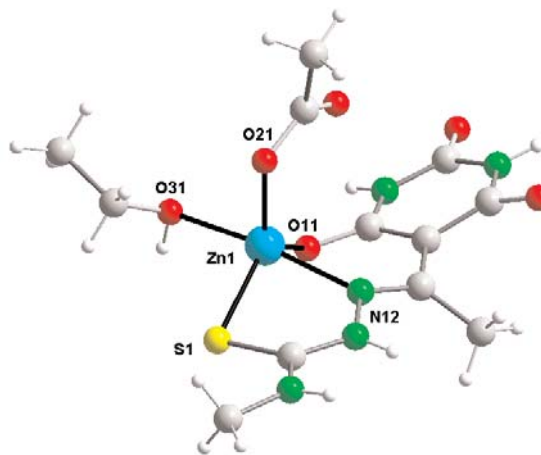


Fig. RX-15. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$

De este modo, α es el ángulo S(1)-Zn(1)-O(11), cuyo valor oscila entre $125.47(6)^\circ$ en $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]\cdot \text{DMSO}$ y $133.5(1)^\circ$, en $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. RX-16), y β el ángulo N(12)-Zn(1)-D, que tiene valores comprendidos entre $157.08(9)^\circ$, en $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]\cdot \text{DMSO}$ y $168.4(4)^\circ$, en $[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{AcO})(\text{EtOH})]$.

En $[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la orientación del ligando aniónico (AcO) respecto a la tiosemicarbazona provoca que esté mas alejado del átomo de azufre tiolato (Fig. RX-17) de modo que ahora el ángulo α es S(1)-Zn(1)-O(1), que vale $133.2(1)^\circ$, en contraste con S(1)-Zn(1)-O(11) = $124.41(9)^\circ$, y β sigue siendo N(12)-Zn(1)-O(3) cuyo valor es $166.2(2)^\circ$.

Cuando se analiza la tabla RX-16 puede observarse que los valores mas bajos para α y β corresponden a $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]\cdot \text{DMSO}$ (Fig. RX-18) y la explicación puede encontrarse en el hecho de que en esta estructura el ligando aniónico es una segunda molécula de la correspondiente tiosemicarbazona que se comporta como un ligando monodentado y coordina

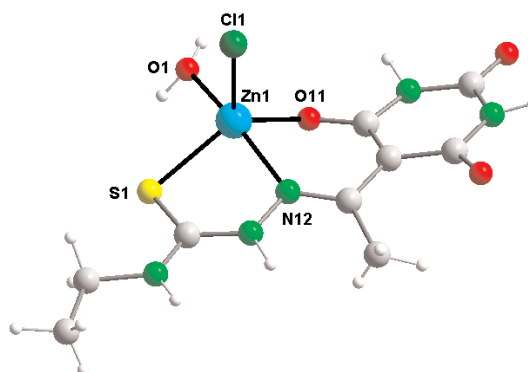


Fig. RX-16. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$

al zinc(II) solamente por el átomo de azufre tiolato. Esta circunstancia provoca una redistribución de átomos alrededor del metal con objeto de minimizar los contactos.

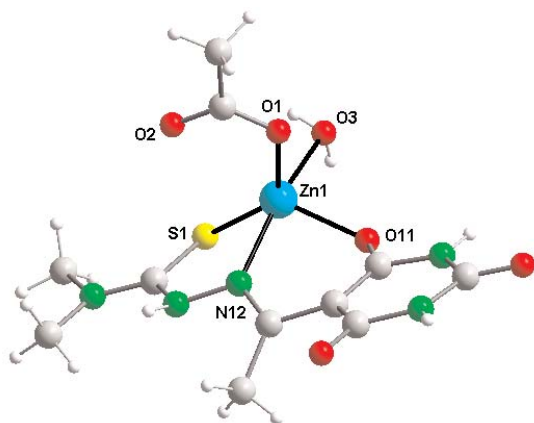


Fig. RX-17. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$

Como puede observarse en la tabla RX-16, el valor de τ para los ocho complejos, que está comprendido entre 0.48 y 0.67, difiere significativamente de la unidad, lo que nos indica que estos complejos poseen una geometría de coordinación bipiramidal trigonal altamente distorsionada hacia piramidal tetragonal. Esta distorsión del poliedro de coordinación puede explicarse teniendo en cuenta que

la tiosemicarbazona actúa como ligando tridentado quelatante que coordina al zinc(II) formando dos anillos de cinco y seis miembros respectivamente, provocando diversas tensiones que originan modificaciones en los ángulos, como puede observarse en la tabla RX-18.

En la esfera de coordinación del zinc(II), las distancias de enlace entre el metal y los átomos dadores de la correspondiente tiosemicarbazona no experimentan variaciones significativas de un complejo a otro (Tabla RX-17). La longitud de enlace promedio entre el cinc y el nitrógeno azometino es de 2.125(4) Å, semejante a la existente en otros complejos de cinc análogos y más corta que en aquellos complejos en los que el ligando no se encuentra desprotonado⁴⁰.

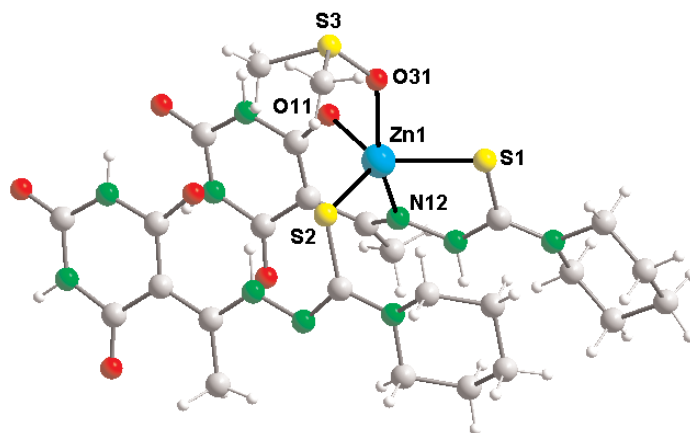


Fig. RX-18. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]$

La longitud promedio para los enlaces Zn-S es de 2.368(3) Å, que no difiere de las que presentan otros complejos de cinc con ligandos dadores a través de átomos de azufre de grupos tiocarbonilo^{41,42}. En [Zn(AB4Pip)₂(DMSO)]·DMSO la distancia enlace entre el átomo de cinc y el de azufre del ligando que actúa como monodentado, 2.314(1) Å, es menor que la del ligando que actúa como tridentado, 2.387(1) Å, y esto puede deberse al menor impedimento estérico existente en el primer caso.

Las distancias de enlace entre el átomo de cinc y el oxígeno del grupo carbonilo oscilan entre 2.001(3) y 2.070(5) Å y son similares a las que presentan otros complejos análogos⁴².

Obviamente donde existe una mayor variación en la longitud de enlace es en el enlace Zn-X dado que depende del tipo de ligando aniónico, no obstante los valores mas pequeños se encuentran en los complejos en que este ligando es acetato. En [Zn(AB4M)(OAc)(EtOH)] esta distancia es de 1.975(5) Å y en [Zn(AB4DM)(AcO)(H₂O)]·2H₂O de 1.996(4) Å, que difieren muy poco de las encontradas en otros complejos de cinc con carboxilatos^{43,44}. En estos dos complejos la distancia del zinc(II) al otro átomo de oxígeno del acetato es de 3.058(6) Å, en el primero y de 4.821(18) Å, en el segundo. Las distancias zinc(II)-halógeno son algo mayores cuando las comparamos con los valores usualmente encontrados en complejos de zinc(II) con haluros terminales e índice de coordinación 5, que son 2.257 Å (Zn-Cl), 2.370 Å (Zn-Br) y 2.574 Å (Zn-I).¹⁸

La distancia entre el zinc(II) y el átomo dador del ligando neutro, todos ellos dadores a través del átomo de oxígeno, se corresponden bien con las distancias Zn-O ya comentadas. Las excepciones son [Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)], donde el etanol se encuentra desordenado en dos posiciones, [Zn(AB4DM)(AcO)(H₂O)]·2H₂O y [Zn(AB4Pip)₂(DMSO)]·DMSO, probablemente por la influencia del ligando aniónico.

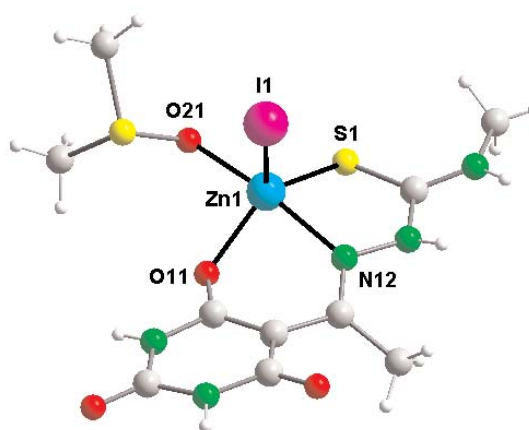


Fig. RX-19. Estructura molecular de [Zn(AB4M)I(DMSO)]

Tabla RX-19. Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona, en los compuestos que se indican

COMPUESTO	S(1)-C(18)	O(11)-C(11)	N(12)-C(17)	N(12)-N(13)	N(13)-C(18)	N(14)-C(18)	C(16)-C(17)
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	1.696(4)	1.264(4)	1.302(5)	1.389(4)	1.339(5)	1.327(5)	1.443(5)
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	1.705(3)	1.266(3)	1.296(3)	1.389(3)	1.349(3)	1.313(3)	1.455(4)
[Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)]	1.717(8)	1.273(9)	1.310(9)	1.383(9)	1.371(10)	1.325(10)	1.466(10)
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	1.695(6)	1.266(6)	1.302(7)	1.387(6)	1.359(7)	1.321(7)	1.453(7)
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	1.711(6)	1.258(6)	1.298(7)	1.399(6)	1.351(7)	1.333(7)	1.470(7)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	1.710(4)	1.266(4)	1.302(5)	1.399(4)	1.357(5)	1.325(4)	1.459(5)
[Zn(AB4DM)(AcO)(H ₂ O)]·2H ₂ O	1.713(4)	1.259(4)	1.297(5)	1.409(4)	1.346(5)	1.324(5)	1.460(5)
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	1.705(3)-1.759(3)	1.263(3)-1.235(3)	1.295(3)-1.303(3)	1.398(3)-1.382(3)	1.337(3)-1.299(3)	1.338(4)-1.369(4)	1.442(4)-1.235(3)

Tabla RX-20. Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona, en los compuestos que se indican

COMPUESTO	C(17)-N(12)-N(13)	C(18)-N(13)-N(12)	O(11)-C(11)-C(16)	C(11)-C(16)-C(17)	C(15)-C(16)-C(17)
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	117.4(3)	119.8(3)	127.0(4)	121.7(3)	120.1(3)
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	117.0(2)	119.6(2)	127.0(2)	122.1(2)	120.1(2)
[Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)]	118.2(7)	120.2(7)	126.7(8)	122.7(7)	118.3(8)
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	117.3(4)	120.3(4)	127.1(5)	122.2(5)	120.6(5)
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	116.5(3)	118.6(5)	128.7(5)	121.9(5)	118.9(5)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	117.0(3)	119.0(3)	127.6(3)	122.7(3)	119.0(3)
[Zn(AB4DM)(AcO)(H ₂ O)]·2H ₂ O	116.1(3)	118.7(3)	127.4(3)	121.6(3)	119.9(3)
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	115.2(2)-122.2(2)	119.9(2)-114.3(2)	126.6(2)-125.5(2)	121.5(2)-120.1(1)	118.7(2)-121.2(2)

COMPUESTO	N(12)-C(17)-C(16)	N(13)-C(18)-N(14)	N(13)-C(18)-S(1)	N(14)-C(18)-S(1)
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	118.3(3)	114.8(3)	122.6(3)	122.7(3)
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	117.8(2)	115.7(2)	121.5(2)	122.9(2)
[Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)]	118.6(8)	116.6(8)	120.9(7)	122.6(7)
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	118.4(5)	115.5(5)	123.1(4)	121.4(4)
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	117.4(5)	117.5(6)	121.4(4)	121.0(5)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	117.5(3)	117.4(4)	121.3(4)	121.2(3)
[Zn(AB4DM)(AcO)(H ₂ O)]·2H ₂ O	117.5(3)	117.7(3)	121.1(3)	121.1(3)
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	119.2(2)-119.9(2)	116.8(2)-116.6(2)	121.3(2)-124.3(2)	121.9(2)-119.1(2)

En estos complejos, los parámetros de enlace de las tiosemicarbazonas experimentan, con algunas excepciones, las lógicas modificaciones relacionadas con su coordinación al metal, en parte ya discutidas en otras estructuras anteriores. En las tablas RX-19 y RX-20 se incluyen los valores de las distancias y ángulos de enlace mas significativos para cada complejo. Obviamente la monodesprotonación de las tiosemicarbazonas, originando el ligando tridentado tiosemicarbazonato, con el átomo de azufre en forma de tiolato, debe reflejarse, como así es, en un alargamiento del enlace C-S que, de tener un valor cercano a 1.68 Å⁴¹ – en HAB4DH es de 1.677(3) Å – pasa a tener en los complejos un valor medio de 1.707(5) Å. Este alargamiento es menos significativo de lo que podía esperarse, sin duda debido a una redistribución de la densidad electrónica a lo largo de la cadena tiosemicarbazona, como se puede observar al analizar las restantes distancias de enlace, y mas concretamente en el enlace O(11)-C(11) cuya longitud media es de 1.264(5) Å. Es como si la pérdida del átomo de hidrógeno sobre N(12) se repartiese por un igual entre S(1) y O(11), como si se formase, coloquialmente hablando, una forma “semitiolato – semienolato”. Desde luego, este comportamiento en las tiosemicarbazonas es notoriamente diferente al observado en la segunda molécula de tiosemicarbazona en [Zn(AB4Pip)₂(DMSO)]·DMSO, que se comporta como ligando monodentado a través del átomo de azufre, donde el enlace S(1)-C(18) tiene una longitud de 1.759(3) Å, claramente de un enlace sencillo, y N(13)-C(18) y C(16)-C(17) de 1.299(3) y 1.235(3) Å, respectivamente, claramente de enlace doble.

Los ángulos de enlace también experimentan alguna modificación (Tabla RX-20), siendo la mas notoria el acortamiento hasta el valor medio de 116.8(3)° del ángulo C(17)-N(12)-N(13). Nuevamente en [Zn(AB4Pip)₂(DMSO)]·DMSO, los ángulos de enlace de la molécula de tiosemicarbazona que coordina al zinc(II) solo por el azufre, se modifican de forma diferente a la otra molécula. Aquella, al no estar N(12) coordinado al metal, el ángulo C(17)-N(12)-N(13), que es de 122.2(2)°, no podrá diferenciarse en exceso del que debe tener el ligando libre. En realidad, existe una diferencia de 7° con el valor de dicho ángulo en la otra molécula y de 5.5° en C(18)-N(13)-N(12).

La conformación de las tiosemicarbazonas en estos complejos, en general presenta variaciones poco significativas en relación con lo esperado para los ligandos libres. Es decir, el anillo barbitúrico y la cadena tiosemicarbazona deben ser planos con un ángulo diedro entre ellos próximo a 0°, lo que corresponde a la planaridad de la molécula, tal como pudo comprobarse en HAB4DH.

En los complejos, tal como puede analizarse en la tabla RX-21, el anillo barbitúrico conserva su planaridad ($R_{ms} = 0.01-0.05$), pero la cadena tiosemicarbazona pierde algo de su planaridad (R_{ms} medio = 0.11) como consecuencia de la coordinación al zinc(II) por N(12), entre otros átomos, que, impuesto por la geometría de coordinación *bpt* distorsionada, provoca una desviación de los átomos N(12) y C(17) por encima y por debajo, indistintamente, del plano medio, siendo, en general, mayor y del orden de 0.203(3) Å en N(12).

Tabla RX-21. *Parámetros conformacionales significativos de las tiosemicarbazonas en los complejos que si indican*

COMPUESTO	Barbitúrico <i>Rms</i> (Å)	TSC <i>Rms</i> (Å)	Desviación (Å)	Átomo	$\angle$ (°)
[Zn(AB4M)Br(DMSO)]·2DMSO	0.0316	0.1072	0.215(3)	N(12)	7.6(2)
[Zn(AB4M)I(DMSO)]·2DMSO	0.0328	0.0997	0.202(2)	N(12)	9.0(2)
[Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)]	0.0469	0.0941	0.190(6)	N(12)	13.6(3)
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	0.0230	0.0728	0.127(4)	N(12)	9,6(3)
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	0.0316	0.1193	0.213(4)	N(12)	7.1(2)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	0.0315	0.1118	0.205(3)	N(12)	7.9(1)
[Zn(AB4DM)(AcO)(H ₂ O)]·2H ₂ O	0.0215	0.1389	0.249(3)	N(12)	4.8(2)
[Zn(AB4Pip) ₂ (DMSO)]·DMSO	0.0409	0.1448	0.223(2)	C(17)	21.1(2)
	0.0148	0.0316	0.055(3)	N(12)	9.4(2)

El ángulo diedro medio entre los planos medios de ambos grupos es del orden de 8.5°, superior a 2.8° que, por ejemplo, presenta HAB4DH. Existen no obstante algunas desviaciones de este comportamiento. Así, en los complejos que contienen acetato como ligando aniónico, este ángulo es del orden de 5° superior o inferior al valor promedio, sin duda debido a la acomodación entre ambos ligandos, tiosemicarbazona y acetato y a la orientación de uno con respecto al otro, pues mientras en [Zn(AB4M)(AcO)(EtOH)] el segundo oxígeno del acetato, O(22) se sitúa encima de O(11), en [Zn(AB4DM)(AcO)(H₂O)]·2H₂O, se sitúa encima del átomo de azufre. Un efecto similar debe justificar el ángulo de 21.1(2)° en [Zn(AB4Pip)₂(DMSO)]·DMSO.

Un análisis mas profundo en el valor de los ángulos entre los planos del barbitúrico y de la tiosemicarbazona (Tabla RX-21) permite observar que aumentan en el orden: [Zn(AB4M)Br(DMSO)] < [Zn(AB4M)I(DMSO)] < [Zn(AB4M)(OAc)(EtOH)] y [Zn(AB4DM)Cl(H₂O)] < [Zn(AB4DM)Br(H₂O)].

Esto sugiere la existencia de un significativo efecto estérico que influye en este parámetro, ya que dicho ángulo aumenta al aumentar el tamaño de los ligandos. Además se observa también que para complejos con el mismo halógeno el ángulo aumenta al aumentar el tamaño de los sustituyentes en N(14), como demuestra el mayor valor en $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ respecto a $[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Br}(\text{DMSO})]\cdot 2\text{DMSO}$.

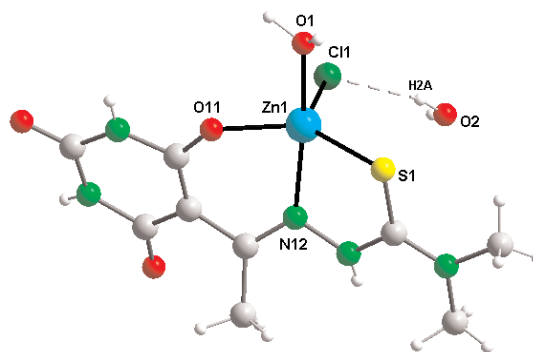


Fig. RX-20. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

En $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]\cdot\text{DMSO}$ se mantiene la planaridad de los anillos en la tiosemicarbazona que actúa como monodentada, pero el ángulo diedro entre ambos, que debía ser próximo a 0° tiene un valor de $9.4(2)^\circ$.

La red cristalina de estos complejos está marcada por la existencia de numerosos enlaces de hidrógeno, tanto intra- como intermoleculares, en los que participan extensamente las moléculas de cristalización.

Cuando el disolvente de cristalización es agua, existen enlaces de hidrógeno entre estas moléculas y el ligando aniónico, como es el caso de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig. RX-20), con una distancia $\text{O}\cdots\text{Cl}$ de $3.347(9) \text{ \AA}$ o $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig. RX-21), con una distancia $\text{O}\cdots\text{Br}$ de $3.466(3) \text{ \AA}$. Pero si el disolvente de cristalización es DMSO entonces las interacciones por enlace de hidrógeno se establecen entre el átomo de oxígeno de estas moléculas y la molécula de tiosemicarbazona a través de sus enlaces N-H, con distancias $\text{N}\cdots\text{O}$ promedio de $2.854(4) \text{ \AA}$.

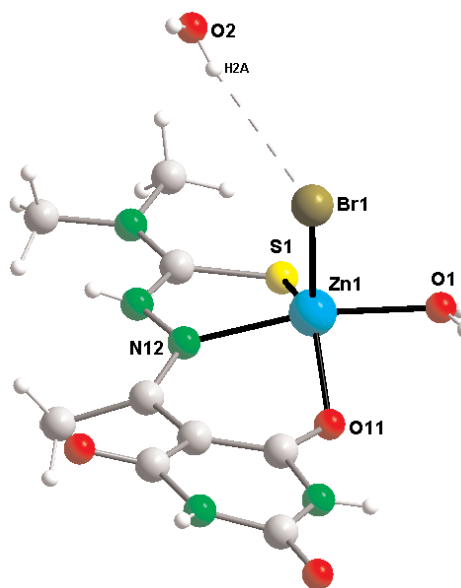


Fig. RX-21. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Además, existen también enlaces de hidrógeno intermoleculares en donde participan los enlaces N-H y C=O de las moléculas de tiosemicarbazona.

En definitiva, en la red cristalina se crea un entramado tridimensional de enlaces de hidrógeno que, sin duda, estabilizan cada sistema.

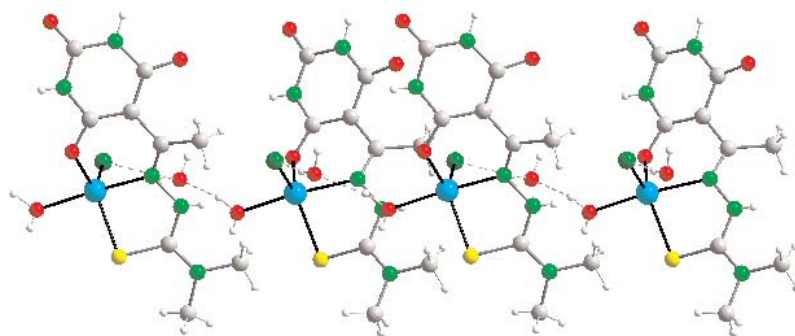


Fig. RX-22. Fragmento del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Un caso llamativo lo constituyen las redes cristalinas de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{X}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br), donde la molécula de cristalización forma también enlace de hidrógeno con el agua de coordinación de una molécula de complejo vecina (operación de simetría: $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$), con una distancia $\text{O}\cdots\text{O}$ promedio de $2.790(5)$ Å, constituyendo así una unión del tipo $-\text{Zn}-\text{X}\cdots\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Zn}-$ que da lugar a un polímero 1D en la dirección $[101]$ (Fig. RX-22 y RX-23). Estas cadenas se unen unas a otras a través de enlaces de hidrógeno adicionales, ya comentados, que originan el empaquetamiento tridimensional.

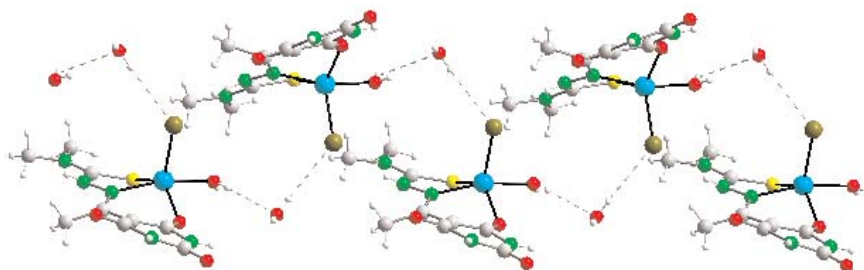


Fig. RX-23. Fragmento del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

– Geometría piramidal tetragonal distorsionada

En la Tabla RX-22, se incluyen los complejos que presentan una geometría de coordinación *pc* con indicación del correspondiente *índice del grado de trigonalidad*, τ , y en las tablas RX-23 y RX-24 se relacionan las distancias y ángulos de enlace correspondientes a la esfera de coordinación del metal en estos compuestos.

Tabla RX-22. Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal τ en los complejos pentacoordinados con geometría tetragonal piramidal distorsionada que se indican

COMPUESTOS	β	α	Δ	τ
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	156.7(1)	144.1(1)	12.6	0.21
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	155.7(4)	141.2(2)	14.5	0.24
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·2H ₂ O	156.3(2)	139.6(2)	16.7	0.28
[Zn(AB4E)I(MeOH)]	149.8(3)	140.8(2)	9.0	0.15
[Zn(AB4DM)I(H ₂ O)]·DMSO	151.2(1)	132.8(1)	18.4	0.31
[Cu(AB4DM)(H ₂ O) ₂](NO ₃)·H ₂ O	173.2(1)	168.9(1)	4.3	0.24
	176.8(1)	162.4(1)	14.4	0.07

En los complejos de zinc(II), de acuerdo con la geometría piramidal tetragonal distorsionada (Fig. RX-24), la molécula de tiosemicarbazona monodesprotonada se comporta como un ligando tridentado, como cabía esperar, a través del átomo de oxígeno del grupo cetónico, O(11), en posición α respecto a la cadena tiosemicarbazona, el átomo de nitrógeno azometino, N(12), y el átomo de azufre tiolato, S(1), ocupando tres posiciones contiguas del plano basal. La cuarta posición de coordinación en este plano está ocupada por el átomo de oxígeno de la molécula del dador neutro (H₂O o MeOH), mientras que la posición apical la ocupa el ligando haluro, X, (Fig. RX-25).

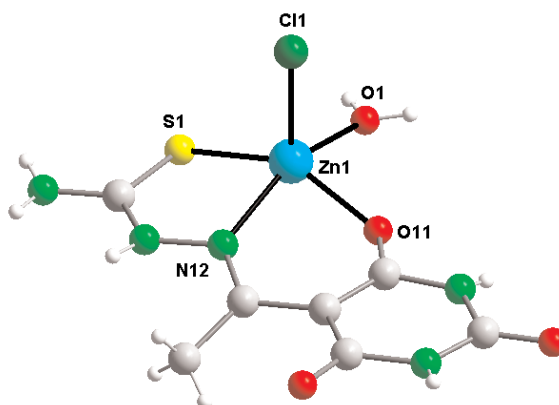


Fig. RX-25. Estructura molecular de [Zn(AB4DH)Cl(H₂O)]

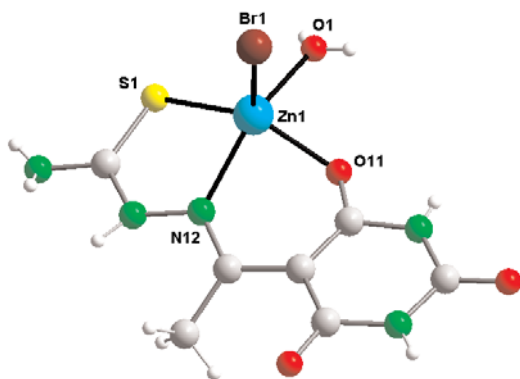


Fig. RX-25. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$

De acuerdo con la disposición de los átomos dadores, α es el ángulo S(1)-Zn(1)-O(11) cuyo valor oscila entre $149.8(3)^\circ$ en $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$ (Fig. RX-26) y $156.7(1)^\circ$ en $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mientras que β es el ángulo N(12)-Zn(1)-D, que presenta valores comprendidos entre $132.8(1)^\circ$ en $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$ y 144.1° en $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Un análisis de la tabla RX-22 refleja que el valor de τ para los complejos de zinc(II) está comprendido entre 0.15 y 0.31. Dado que estos valores se alejan de cero, puede considerarse que la geometría de coordinación piramidal tetragonal presenta una notoria distorsión hacia *bpt*.

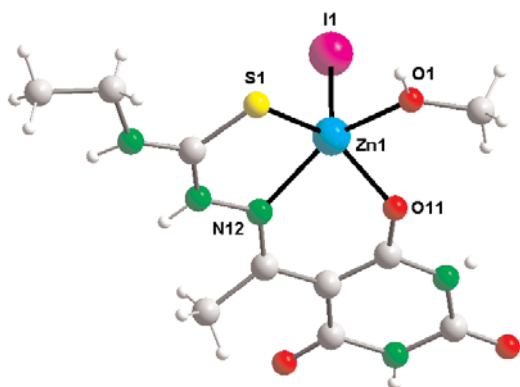


Fig. RX-26. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$

Cuando consideramos la esfera de coordinación del metal, las distancias de enlace entre el zinc(II) y los átomos dadores de las correspondientes tiosemicarbazonas no varían significativamente de un complejo a otro (Tabla RX-23). Así las distancias Zn(1)-S(1) están comprendidas entre 2.325(3) y 2.352(2) Å, las Zn(1)-N(12) entre 2.138(6) y 2.184(2) Å y las Zn(1)-O(11) entre 1.959(7) y 2.012(2) Å. Sin embargo, cuando

comparamos estas distancias con las que presentan los complejos con una geometría de coordinación *bpt* distorsionada, vistos anteriormente, se observa un ligero acortamiento en Zn(1)-S(1), un valor medio de 2.336(4) Å frente a 2.368(3) Å y en Zn(1)-O(11), con un valor medio de 1.997(4) Å frente a 2.016(8) Å, pero un ligero alargamiento en Zn(1)-N(12), con un valor medio de 2.161(5) Å frente a 2.125(4) Å. Dado que no se encuentra una correlación lógica que pueda relacionarse con la correspondiente tiosemicarbazona, estas modificaciones, pueden ser una consecuencia de la variación en el carácter covalente de estos enlaces forzada por la geometría impuesta.

Tabla RX-23. Distancias de enlace ($\text{\AA}$) correspondientes a la esfera de coordinación de los compuestos que se indican

COMPUESTO	M(1)-S(1)	M(1)-N(12)	M(1)-O(11)	M(1)-X	M(1)-D
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.333(1)	2.147(3)	1.975(2)	2.337(1)	2.096(3)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	2.325(3)	2.158(8)	1.959(7)	2.438(2)	2.078(7)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.327(2)	2.177(6)	1.962(4)	2.639(2)	2.101(6)
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$	2.352(2)	2.138(6)	1.978(6)	2.629(2)	2.103(6)
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{DMSO}$	2.342(10)	2.184(2)	2.012(2)	2.604(6)	2.094(2)
$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$	2.247(12) - 2.248(2)	1.959(4) - 1.946(4)	1.908(3) - 1.912(3)	2.441(4) - 2.491(4)	1.962(3) - 1.932(4)

Tabla RX-24. Ángulos de enlace ($^\circ$) correspondientes a la esfera de coordinación de los compuestos que se indican

COMPUESTO	S(1)-M(1)-N(12)	S(1)-M(1)-O(11)	S(1)-M(1)-X	S(1)-M(1)-D	N(12)-M(1)-O(11)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	83.7(1)	144.1(1)	105.5(1)	93.7(1)	83.7(1)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	83.4(2)	141.2(2)	114.7(9)	92.1(2)	83.9(3)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	83.7(2)	139.1(1)	113.6(1)	92.1(2)	82.9(2)
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$	83.7(2)	140.8(3)	112.8(1)	90.0(2)	82.9(2)
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{DMSO}$	82.1(1)	132.8(1)	120.6(1)	88.1(1)	81.6(1)
$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$	88.3(2) - 88.0(1)	168.9(1) - 162.4(1)	98.4(1) - 101.7(1)	93.4(1) - 93.9(1)	91.1(1) - 91.6(2)

COMPUESTO	N(12)-M(1)-X	N(12)-M(1)-D	O(11)-M(1)-X	O(11)-M(1)-D	X-M(1)-D
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	104.2(1)	156.7(1)	110.2(1)	85.0(1)	98.9(1)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	104.7(2)	155.7(3)	103.9(2)	84.9(3)	98.8(2)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	105.0(1)	156.3(2)	106.7(1)	85.4(2)	98.1(2)
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$	107.1(2)	149.8(3)	106.3(2)	83.6(2)	102.6(3)
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{DMSO}$	103.9(1)	151.2(1)	106.2(1)	85.5(1)	104.4(1)
$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$	96.1(1) - 87.7(1)	173.2(2) - 176.8(2)	92.7(1) - 95.8(1)	85.9(1) - 85.8(2)	90.2(1) - 94.4(2)

Hemos comentado que en el plano basal se encuentra situado también el átomo de oxígeno de la molécula del ligando neutro (H_2O o MeOH), que está a una distancia promedio de $2.094(5) \text{ \AA}$ que no difiere del promedio de $2.096(5) \text{ \AA}$ y tampoco difieren de los encontrados en otros complejos de zinc(II) con similares características⁴⁵⁻⁴⁷.

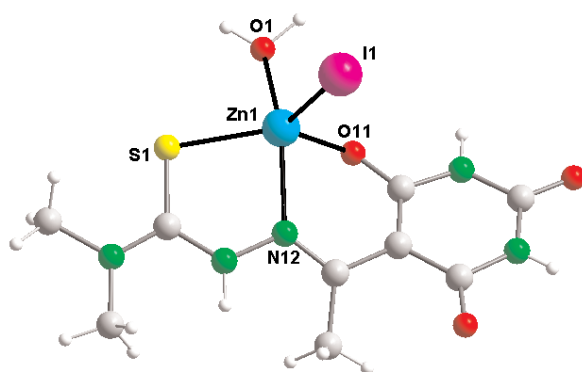


Fig. RX-27. Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]$

Las distancias apicales $\text{Zn}(1)\text{-X}$, no están afectadas por el cambio de geometría de coordinación del ion metálico ya que son similares a las encontradas en los complejos anteriores y son del mismo orden de magnitud que las que presentan los complejos de zinc(II) con igual número de coordinación y donde el haluro es un ligando terminal¹⁸.

La distorsión hacia *bpt* se observa también en los ángulos de alrededor del zinc(II) en el plano basal (Tabla RX-24), que están comprendidos, para todos los complejos, entre $81.6(1)$ y $93.7(1)^\circ$ y la distorsión desde *pc* hasta piramidal tetragonal se puede deducir de los valores de los ángulos que forma el enlace $\text{Zn}(1)\text{-X}$ con los enlaces basales, que oscilan entre $98.1(2)$ y $120.6(1)^\circ$, en lugar del valor ideal de 90° .

Tabla RX-25. Parámetros referentes a la planaridad basal en los complejos que si indican

COMPUESTO	$\angle(^\circ)$	Plano basal <i>Rms</i> ($\text{\AA}$)	Desviación ($\text{\AA}$)	Átomo	Distancia M al plano medio ($\text{\AA}$)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.7(2)	0.1135	0.127(1)	O(11)	0.537(1)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.2(4)	0.1279	0.143(4)	O(11)	0.570(4)
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.8(3)	0.1455	0.163(3)	O(11)	0.580(3)
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$	3.8(3)	0.0834	0.093(4)	O(11)	0.633(4)
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMSO}$	12.4(1)	0.1640	0.180(2)	O(11)	0.695(1)
$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.9(2)	0.0450	0.049(2)	O(11)	0.152(2)
	4.5(2)	0.1383	0.155(2)	O(21)	0.177(2)

Tabla RX-26. Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona en los compuestos que se indican

COMPUESTO	S(1)-C(18)	O(11)-C(11)	N(12)-C(17)	N(12)-N(13)	N(13)-C(18)	N(14)-C(18)	C(16)-C(17)
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	1.707(4)	1.266(4)	1.305(4)	1.384(4)	1.338(49)	1.319(5)	1.460(4)
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	1.688(11)	1.261(11)	1.307(10)	1.373(10)	1.362(13)	1.324(12)	1.449(12)
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·2H ₂ O	1.689(8)	1.260(7)	1.298(8)	1.402(7)	1.342(9)	1.347(9)	1.465(8)
[Zn(AB4E)I(MeOH)]	1.682(8)	1.352(9)	1.296(9)	1.398(8)	1.345(9)	1.335(10)	1.457(10)
[Zn(AB4DM)I(H ₂ O)]·DMSO	1.700(3)	1.266(3)	1.300(4)	1.392(3)	1.360(4)	1.325(4)	1.459(4)
[Cu(AB4DM)(H ₂ O) ₂](NO ₃)·H ₂ O	1.698(5)	1.267(5)	1.312(5)	1.398(5)	1.367(6)	1.334(6)	1.444(6)
	1.712(5)	1.281(5)	1.318(6)	1.392(5)	1.356(6)	1.326(6)	1.436(6)

Tabla RX-27. Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona en los compuestos que se indican

COMPUESTO	C(17)-N(12)-N(13)	C(18)-N(13)-N(12)	O(11)-C(11)-C(16)	C(11)-C(16)-C(17)	C(15)-C(16)-C(17)
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	116.2(3)	121.6(3)	127.7(3)	122.2(3)	120.3(3)
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	116.8(8)	120.9(8)	128.4(9)	121.3(8)	120.5(8)
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·2H ₂ O	118.4(6)	120.0(6)	128.4(5)	121.0(3)	121.1(5)
[Zn(AB4E)I(MeOH)]	117.4(6)	117.4(6)	126.8(7)	121.2(6)	121.4(6)
[Zn(AB4DM)I(H ₂ O)]·DMSO	117.6(2)	117.6(2)	127.2(3)	121.3(3)	120.2(3)
[Cu(AB4DM)(H ₂ O) ₂](NO ₃)·H ₂ O	114.9(1)	119.2(4)	127.0(4)	122.3(4)	121.3(4)
	115.7(4)	118.8(4)	126.0(4)	123.0(4)	120.4(4)

COMPUESTO	N(12)-C(17)-C(16)	N(13)-C(18)-N(14)	N(13)-C(18)-S(1)	N(14)-C(18)-S(1)
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	118.7(3)	117.0(3)	122.5(3)	120.5(3)
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	119.1(8)	117.3(9)	122.5(7)	120.2(8)
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·2H ₂ O	118.4(6)	115.8(7)	124.5(3)	119.6(6)
[Zn(AB4E)I(MeOH)]	120.3(5)	115.1(7)	123.1(4)	121.1(6)
[Zn(AB4DM)I(H ₂ O)]·DMSO	117.9(3)	116.9(3)	121.8(2)	121.3(2)
[Cu(AB4DM)(H ₂ O) ₂](NO ₃)·H ₂ O	121.0(4)	116.5(4)	121.2(3)	122.3(3)
	120.6(4)	117.2(5)	121.1(4)	121.7(4)

En el poliedro de coordinación, la base de la pirámide tetragonal no es realmente plana y el valor de R_{ms} oscila entre 0.08, en $[Zn(AB4E)I(MeOH)]$, y 0.16, en $[Zn(AB4DM)I(H_2O)] \cdot DMSO$ (Tabla RX-25), en justa correspondencia con el valor de τ calculado, es decir, aquel complejo que tiene un valor de τ mas bajo (0.15) es el que presenta menor distancia hacia bpt y, consecuentemente, los átomos de la base se aproximan mas a la planaridad.

Considerando el plano basal medio, los cuatro átomos se sitúan por encima y por debajo del mismo, siendo O(11), en todos los casos, el átomo mas desviado e igualmente la magnitud de la desviación se puede también relacionar con el valor de τ (Tabla RX-25). En el poliedro de coordinación, como es usual y ya expusimos al presentar la base del cálculo del *índice de grado de trigonalidad*, el zinc(II) se sitúa por encima de dicho plano a una distancia promedio de 0.603(5) Å (Tabla RX-25).

En estos complejos, los parámetros de enlace de las tiosemicarbazonas experimentan iguales variaciones que las ya comentadas anteriormente. En las tablas RX-26 y RX-27 se incluyen los valores de las distancias y ángulos de enlace más significativos para cada complejo. No obstante, es de resaltar el hecho de que el valor medio de la distancia de enlace S(1)-C(18) es 1.693(7) Å, inferior al que presentaban los complejos de zinc(II) con geometría de coordinación bpt distorsionada que es de 1.707(5) Å. Esta circunstancia es mas notable, si cabe, si se recuerda que la longitud de enlace para un enlace doble C=S tiene una valor de 1.68 Å⁴¹ y que en HAB4DH es de 1.677(3) Å. Así, puede decirse que la desprotonación de la tiosemicarbazona, en la complejación frente al zinc(II), afecta poco a la longitud de enlace C-S cuando el número de coordinación del metal es 5 y sobre todo si la geometría de coordinación es piramidal tetragonal. De hecho, en donde la longitud de enlace es mas baja, 1.682(8) Å en $[Zn(AB4E)I(MeOH)]$ es donde también la distorsión hacia bpt es mas pequeña ($\tau = 0.15$).

En las tiosemicarbazonas coordinadas, los ángulos de enlace (Tabla RX-27) tampoco varían significativamente de los valores encontrados en los complejos con geometría de coordinación próxima a bpt .

La conformación de la tiosemicarbazona en los complejos de zinc(II) ahora estudiados, no se diferencia mucho de la que presentan los complejos de zinc(II) con geometría de coordinación bpt distorsionada, si bien, como puede observarse en la tabla RX-28, existen ligeras variaciones hacia una mayor planaridad del ligando, seguramente impuesta por la geometría de coordinación pc distorsionada.

Así, el anillo barbitúrico es algo mas plano pues tiene un valor medio *Rms* de 0.02 Å frente al valor medio de 0.03 Å que presentaban los otros complejos, y la planaridad de la cadena tiosemicarbazona es también mayor dado que el valor medio *Rms* ahora vale 0.09 Å y en los anteriores complejos 0.11, lo que motiva que la mayor desviación al plano medio, aunque en general siga siendo de N(12), sea de 0.132(4) frente a 0.203(3) Å. Este aumento de planaridad en ambos fragmentos se traduce en que el ángulo diedro entre planos medios tiene un valor medio de 6.6(4)° frente a 8.1(2)° que presentaban los anteriores complejos de zinc(II), prescindiendo en ambos casos de los valores extremos.

Tabla RX-28. *Parámetros conformacionales significativos de las tiosemicarbazonas en los complejos que se indican*

COMPUESTO	Barbitúrico <i>Rms</i> (Å)	TSC <i>Rms</i> (Å)	Desviación (Å)	Átomo	Ø (°)
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	0.0136	0.0833	0.152(2)	N(12)	2.9(2)
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·H ₂ O	0.0141	0.0819	0.145(7)	N(12)	7.3(5)
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·2H ₂ O	0.0141	0.0816	0.138(5)	N(12)	5.8(4)
[Zn(AB4E)I(MeOH)]	0.0204	0.0703	0.115(6)	N(12)	6.6(4)
[Zn(AB4DM)I(H ₂ O)]·DMSO	0.0132	0.0727	0.110(2)	C(17)	17.9(1)
[Cu(AB4DM)(H ₂ O) ₂](NO ₃)·H ₂ O	0.0248	0.0711	0.109(3)	C(17)	13.1(3)
	0.0221	0.0317	0.050(4)	N(22)	4.9(3)

Como en los casos anteriores, la red cristalina de estos compuestos está caracterizada por la existencia de numerosos enlaces de hidrógeno inter- e intra-moleculares, en especial en los complejos con HAB4DH donde el grupo tioamina juega un papel importante.

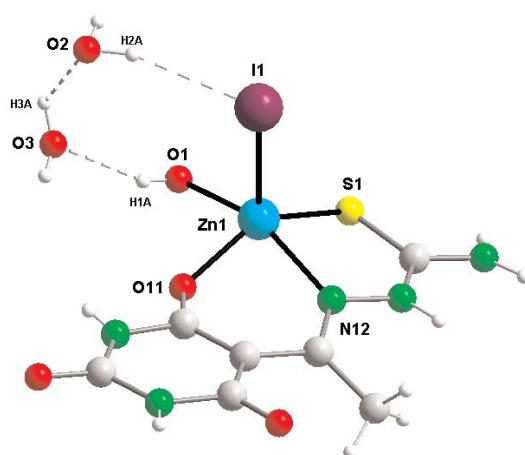


Fig. RX-28. Estructura molecular de [Zn(AB4DH)I(H₂O)]·2H₂O

Con frecuencia, las moléculas de cristalización están unidas mediante enlace hidrógeno a la de coordinación y al halógeno coordinado, formando curiosas agrupaciones que forman ciclos de diferente tamaño, como el que presenta el $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, visualizado en la figura RX-28.

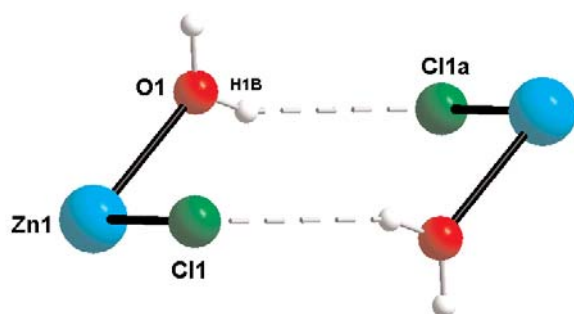


Fig. RX-29. Detalle de la formación de unidades dimeras en $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En otros casos, como en $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la molécula de agua coordinada está comprometida en el enlace de hidrógeno con el átomo de cloro coordinado de una molécula de complejo vecina, $\text{O}(1)\text{-H}(1\text{B})\cdots\text{Cl}(1)$ (0.71; 2.68; 3.363 Å; 161.5°; $-x+1, -y, -z+2$), y viceversa, dando lugar a unidades dimeras (Fig. RX-29).

Estas unidades dimeras, a su vez, se unen a otras mediante nuevos enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$, concretamente $\text{N}(13)\text{-H}(13)\cdots\text{Cl}(1)$ (0.78; 2.68; 3.416 Å; 158.4°; $-x+1, -y+1, -z+1$) y $\text{N}(14)\text{-H}(14\text{B})\cdots\text{Cl}(1)$ (0.79; 2.55; 3.313 Å; 160.0°; $-x+1, -y+1, -z+1$), dando lugar a estructuras 2D en el plano ab , tal como se representa en la figura RX-30.

La visualización de unidades dimeras por formación de enlaces de hidrógeno también puede alcanzarse a partir precisamente de los enlaces $\text{N-H}\cdots\text{X}$, tal como se representa en la figura RX-31, correspondiente a $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde se muestran los enlaces $\text{N}(13)\text{-H}(13)\cdots\text{I}(1)$ (1.05; 2.88; 3.744 Å; 139.9°; $-x+1, -y+1, -z+1$) y $\text{N}(14)\text{-H}(14\text{A})\cdots\text{I}(1)$ (1.00; 2.67; 3.625 Å; 160.5°; $-x+1, -y+1, -z+1$) entre dos moléculas de complejo vecinas simétricamente relacionadas por un centro de inversión.

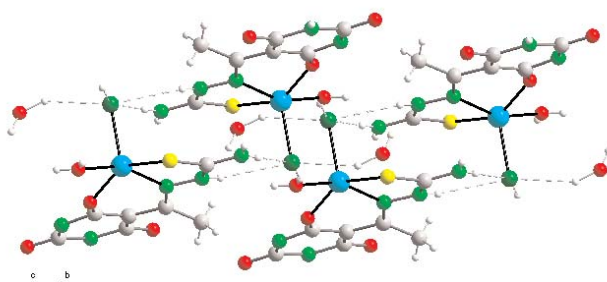


Fig. RX-30. Fragmento del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{HAcB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A su vez, estos dímeros se unen a otros mediante nuevos enlaces de hidrógeno entre NH y CO de anillos barbitúrico, tales como N(11)-H(11)···O(13) (0.67; 2.24; 2.876 Å; 157.4°; $-x, -y, -z+1$) y N(15)-H(15)···O(15) (0.72; 2.20; 2.906 Å; 164.1°; $-x, -y, -z+2$), dando lugar a estructuras 2D a lo largo del plano bc , tal como se representa en la figura RX-32.

Otro modo también de formación de dímeros por enlace de hidrógeno es el que presenta en el $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$ donde el átomo de hidrógeno de la molécula de metanol coordinada establece una interacción con el yodo del complejo vecino del tipo O-H···I (0.87; 2.78; 3.582 Å; 154.9°; $-x, -y+1, -z+2$), en donde las distancias entre átomos de cinc son del orden de 5,51 Å (Fig. RX-33).

Enlaces de hidrógeno entre unidades dimeras del tipo N(13)-H(13)···I(1) (0.86; 2.98; 3.774 Å; 152.8°; $-x, -y, -z+2$) y N(14)-H(14)···I(1) (0.96; 2.76; 3.650 Å; 151.5°; $-x, -y, -z+2$), originan una estructura unidimensional en la dirección [010] como se muestra en la figura RX-34, así como otros donde participan los enlaces NH y CO del anillo barbiturato de

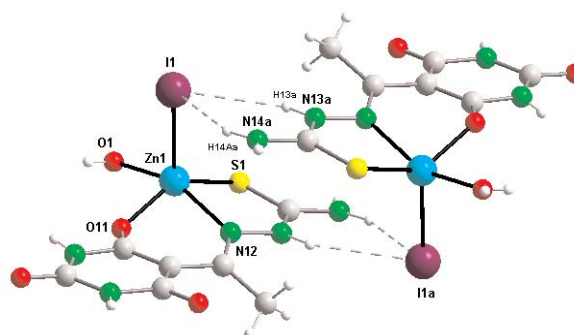
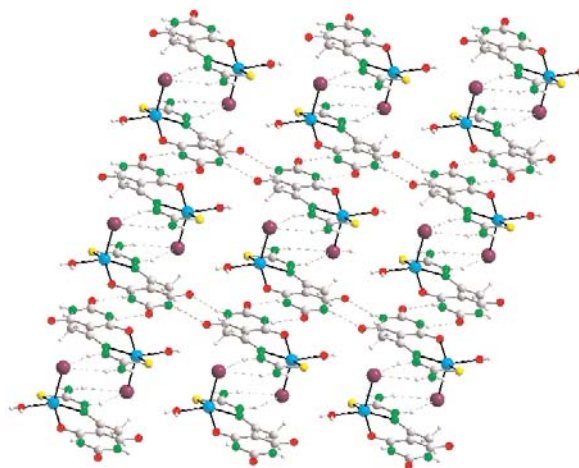
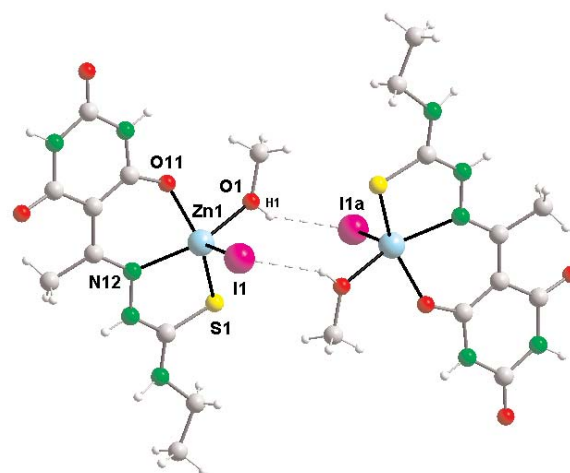


Fig. RX-31

Fig. RX-32. Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a lo largo del plano bc .Fig. RX-33. Formación de unidades dimeras en $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$

moléculas vecinas, que une las cadenas 1D para formar láminas bidimensionales, en donde distancias entre átomos metálicos son: $\text{Zn}(1)\text{-Zn}(1a) = 5.506 \text{ \AA}$ y $\text{Zn}(1)\text{-Zn}(1b) = 6.753 \text{ \AA}$.

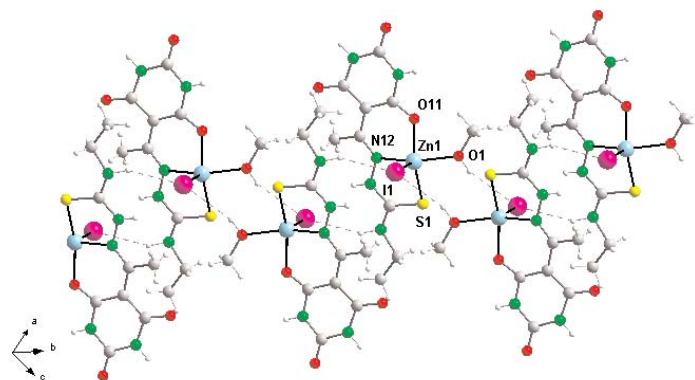


Fig. RX-34. Fragmento del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{HAcB4E})\text{I}(\text{MeOH})]$

El compuesto $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}$ es el que presenta un menor número de enlaces de hidrógeno, participando sólo los átomos de la molécula de agua que establecen enlaces intra e intermoleculares, y los grupos $\text{N}(11)\text{-H}(11)$ y $\text{N}(15)\text{-H}(15)$ que interaccionan con el oxígeno $\text{O}(13)$ y con el $\text{O}(21)$ de una molécula vecina respectivamente, originando estructuras bidimensionales en el plano bc , como se muestra en la figura RX-35.

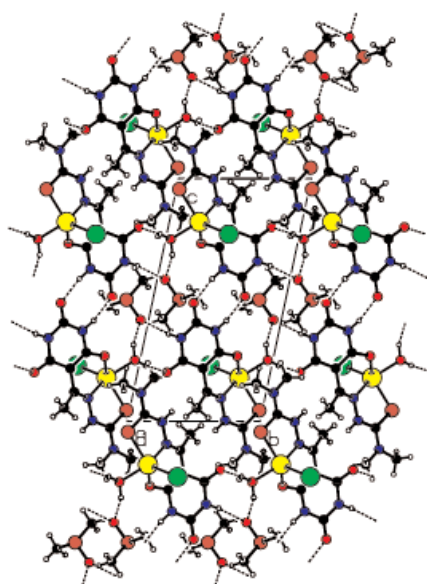


Fig. RX-35. Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMSO}$

En $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, las distancias y ángulos mas importantes se incluyen en las tablas RX-23, RX-24, RX-26 y RX-27. La unidad asimétrica está constituida por dos moléculas cristalográficamente independientes formadas por un catión $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, un anión nitrato y una molécula de agua de cristalización. Cada átomo de cobre está coordinado por una molécula de tiosemicarbazona a través de sus átomos de azufre tiolato, nitrógeno azometina y oxígeno cetónico usuales y por los átomos de oxígeno de dos moléculas de H_2O , que completan la pentacoordinación. De acuerdo con el valor del *índice del grado de trigonalidad*, ambos cationes son diferen-

tes, dado que el poliedro de coordinación del metal en la molécula I, que corresponde al átomo Cu(1), puede definirse como piramidal tetragonal ($\tau = 0.07$), mientras que en la molécula II, que corresponde al átomo Cu(2), existe alguna distorsión hacia piramidal trigonal ($\tau = 0.24$) (Tabla RX-22). En cualquier caso, cada átomo de cobre tiene una coordinación tipo 4+1, en donde los átomos dadores de la molécula de tiosemicarbazona y el átomo de oxígeno de una molécula de agua, O(12) o O(22), ocupan las posiciones basales, en tanto que el átomo de oxígeno de una segunda molécula de agua, O(14) o O(24), ocupan la posición apical de las pirámides. En la figura RX-36 se representa el catión complejo correspondiente a la molécula I.

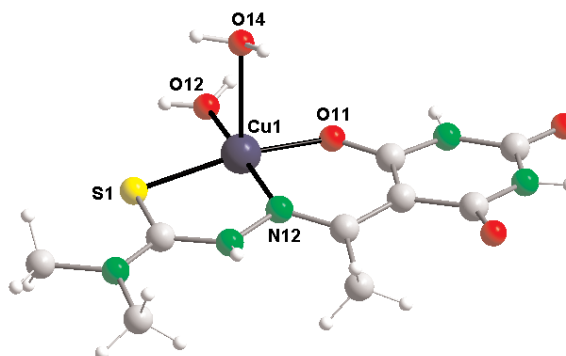


Fig. RX-36. Estructura del catión de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ en la molécula I

La desviación promedio de los átomos de cada plano basal medio (R_{ms}) es de 0.05 y 0.14 Å en los cationes I y II, respectivamente, y el átomo de cobre(II) está situado a una distancia de 0.155(2) y 0.177(2) Å, por encima de dicho plano (Tabla RX-25).

Las distancias Cu-S de 2.247(1) y 2.248(1) Å son muy similares a las encontradas en otros complejos de cobre con tiosemicarbazonas, por ejemplo, con la 2-acetilpiridina-4N-metiltiosemicarbazona⁴⁸. Las distancias Cu-N azometina de 1.959(4) y 1.946(4) Å, no se diferencian significativamente de las encontradas en otros complejos de cobre(II) con tiosemicarbazonas⁴⁸⁻⁵¹. Las distancias Cu-O basales de 1.908(3) y 1.912(3) Å para cada uno de los cationes, son similares a las encontradas en otros complejos de cobre con bases de Schiff derivadas del ácido barbitúrico⁵². Estos valores no se diferencian de los encontrados en la estructura de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]$ discutida en páginas anteriores. Las longitudes de los enlaces entre el cobre(II) y las moléculas de agua en el plano basal, de 1.962(3) y 1.932(4) Å, son algo mas largas que las que corresponden al grupo carbonilo de la tiosemicarbazona, pero se encuentran en el intervalo de valores encontrados para enlaces Cu-OH₂ en complejos de cobre(II) con número de coordinación cinco¹⁸. Como debía esperarse, recordando un *efecto Jahn Teller*, los enlaces Cu-O apicales, con longitudes de 2.441(4) y 2.491(4) Å, son más largos que los enlaces del plano basal, pero significativamente más cortos que los obtenidos normalmente en complejos piramidal cuadrados de cobre(II).

En ambos cationes complejos, los valores de los ángulos de enlace entorno al átomo metálico (Tabla RX-27), entre 85.9(1) y 98.4(1)° en la molécula **I** y entre 85.8(2) y 101.7(1)° en la molécula **II**, muestran también el grado de distorsión en relación con la geometría ideal. En comparación con la estructura de [Cu(AB4Hexim)Cl], en relación con la coordinación de la tiosemicarbazona, la mayor diferencia se observa en el ángulo *trans* O-Cu-S que tiene valores de 168.9(1) y 162.4(1)°, en los cationes **I** y **II**, respectivamente, mientras que en [Cu(AB4Hexim)Cl] es de 172.6(1)°.

Al igual que en los complejos de zinc(II), los parámetros de enlace en la tiosemicarbazona coordinada, en general no se diferencian mucho de los estimados en la tiosemicarbazona libre, siendo nuevamente de resaltar el hecho de la pequeña diferencia existente en la longitud del enlace C-S que es de 1.698(5) y 1.712(5) Å, en la que el átomo de azufre tiene carácter tiolato, y el correspondiente a un enlace C=S *tiona*. Igualmente, los ángulos C(17)-N(12)-N(13) y C(27)-N(22)-N(23) con valores de 114.9(4) y 115.7(4)°, respectivamente, son significativamente mas pequeños (Tabla RX-27).

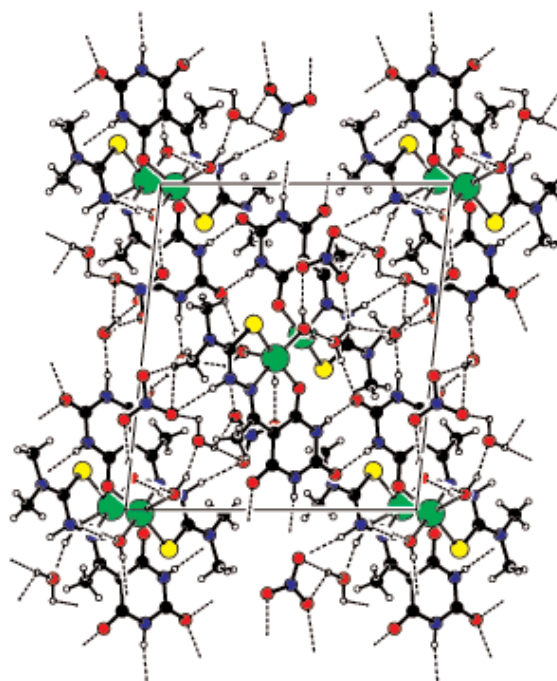
La conformación de la tiosemicarbazona en ambas moléculas de complejo es un reflejo de la distorsión de la geometría de coordinación alrededor del átomo metálico. En ambas moléculas el anillo barbitúrico se mantiene plano, el valor de *Rms* promedio es de 0.02 Å, pero la planaridad de la cadena tiosemicarbazona es algo diferente. La molécula **I** tiene un valor de *Rms* de 0.07 Å, mientras que este valor en la molécula **II** es de 0.03 Å (Tabla RX-28). Esta diferencia, es la responsable de que el ángulo diedro entre ambos planos sea de 4.9(3) y 13.1(3)°, respectivamente y, consecuentemente, que el ángulo diedro entre la cadena tiosemicarbazona y el plano basal medio del poliedro de coordinación sea de 1.9(2)° en la molécula **I** y de 4.5° en la molécula **II**.

El empaquetamiento cristalino de [Cu(AB4DM)(H₂O)₂](NO₃)·H₂O está caracterizado por la existencia de numerosos enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares en donde toman parte los enlaces NH de las moléculas de la tiosemicarbazona y OH de las moléculas de agua de coordinación y cristalización como aceptores y los átomos de oxígeno de los carbonilos, iones nitrato y moléculas de agua como dadores. Esto da lugar a un entramado de enlaces de hidrógeno, originando una estructura 2D en el plano *bc*. En la tabla RX-29 se incluyen los parámetros geométricos que definen estos enlaces de hidrógeno y en la figura RX-37 se representa una proyección sobre el plano *bc* de la red cristalina.

Tabla RX-29. Enlace de hidrógeno en $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{\AA}$, $^\circ$)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O(12)-H(12A)...O(31) ¹	0.81	1.99	2.757(6)	159.2
O(12)-H(12B)...O(14) ²	0.78	1.97	2.741(5)	172.4
O(14)-H(14A)...O(1)	0.95	2.25	2.906(5)	126.0
O(14)-H(14A)...O(33) ³	0.95	2.57	3.132(6)	118.3
O(14)-H(14B)...O(23) ⁴	0.87	1.91	2.773(5)	169.7
N(11)-H(11)...O(23) ⁵	0.84	1.96	2.786(5)	67.6
N(13)-H(13)...O(42)	0.90	2.29	3.080(7)	147.6
N(15)-H(15)...O(15) ⁶	0.89	1.95	2.834(5)	170.9
O(22)-H(22A)...O(24) ⁷	0.91	1.82	2.716(5)	166.7
O(22)-H(22B)...O(41) ⁸	0.72	1.94	2.646(5)	170.2
O(24)-H(24A)...O(2)	1.00	1.79	2.765(6)	163.3
O(24)-H(24B)...O(22) ⁷	0.66	2.10	2.716(5)	156.5
N(21)-H(21)...O(13) ⁹	0.75	2.04	2.787(5)	173.2
N(23)-H(23)...O(32)	1.06	2.16	3.162(7)	157.0
N(25)-H(25)...O(1) ⁴	0.97	1.90	2.862(5)	171.5
O(1)-H(1A)...O(43)	1.05	1.91	2.878(7)	152.1
O(1)-H(1A)...O(42)	1.05	2.53	3.333(7)	133.4
O(1)-H(1B)...O(25) ³	1.04	1.78	2.809(6)	169.6
O(2)-H(2B)...O(33)	1.09	2.11	2.855(7)	123.4
O(2)-H(2B)...O(32)	1.09	2.33	3.409(8)	174.2

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes: 1 $-x+1, -y+1, -z+1$; 2 $-x+2, -y+1, -z+1$; 3 $x+1, y, z$; 4 $-x+1, -y, -z+1$; 5 $x+1, y+1, z$; 6 $-x+2, -y+1, -z$; 7 $-x, -y, -z$; 8 $-x+1, -y, -z$; 9 $x-1, y-1, z$

**Fig. RX-37.** Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

3.4 Estructura de los complejos con índice de coordinación 6

Con este número de coordinación se ha sintetizado el compuesto de fórmula $[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuya estructura se representa en la figura RX-38. En la tabla RX-30 se incluyen las longitudes y ángulos de enlace mas significativos, correspondientes a la esfera de coordinación del níquel(II).

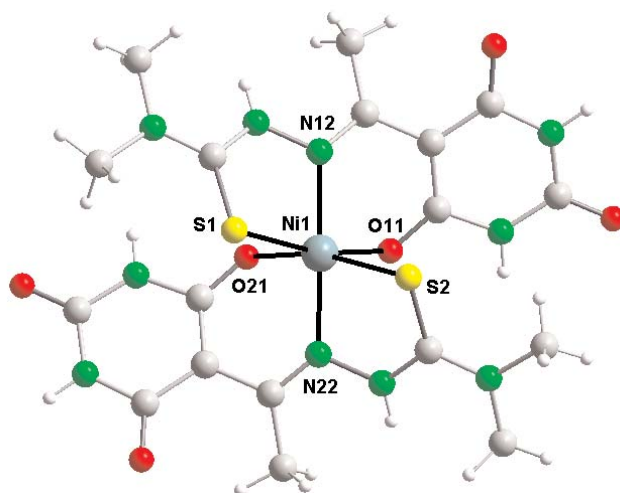


Fig. RX-38. Estructura molecular de $[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2]$

El ion níquel(II) se encuentra octaédricamente coordinado por dos ligandos tridentados ONS dispuestos en una configuración *mer*, estando presente un único isómero de la molécula quiral. La coordinación para ambos ligandos, como es habitual, se produce a través del átomo de oxígeno cetónico del anillo barbitúrico, en posición α respecto a la cadena tiosemicarbazona y los átomos de nitrógeno azometino y azufre tiolato.

Como se puede apreciar en la tabla RX-30, hay una pequeña diferencia entre ambas tiosemicarbazonas, en cuanto a las distancias de enlace al metal, que son del orden de 0.010-0.015 Å superiores en la segunda molécula, que contiene el átomo S(2). La mayor diferencia entre las longitudes de enlace del átomo dador al metal en los dos ligandos, de 0.015 Å, se produce para el enlace Ni-S. Esta es similar a la encontrada en bis(isoquinoleína-1-carboxialdehído tiosemicarbazonato) de níquel(II), $[\text{Ni}(\text{Iq4DH})_2]$, que tiene una diferencia en las longitudes de enlace Ni(1)-N(12) y Ni(1)-N(22) de igual magnitud⁵², en contraste con las diferencias existentes en bis(acetilpirazina 4N-dimetiltiosemicarbazonato) de níquel(II), $[\text{Ni}(\text{Pz4DM})_2]$ donde esas diferencias son de 0.029 y 0.003 Å, respectivamente⁵³.

Tabla RX-30. Distancias y ángulos de enlace ($\text{\AA}$, $^\circ$) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en $[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<i>Distancias ($\text{\AA}$)</i>			
Ni(1)-N(12)	2.022(2)	Ni(1)-N(22)	2.032(2)
Ni(1)-O(11)	2.082(2)	Ni(1)-O(21)	2.100(2)
Ni(1)-S(1)	2.402(1)	Ni(1)-S(2)	2.387(1)
<i>Ángulos ($^\circ$)</i>			
N(12)-Ni(1)-O(11)	84.61(8)	N(22)-Ni(1)-O(21)	85.77(7)
N(12)-Ni(1)-S(1)	81.69(6)	N(22)-Ni(1)-S(2)	81.63(6)
O(11)-Ni(1)-S(1)	165.90(6)	O(21)-Ni(1)-S(2)	166.74(5)
N(12)-Ni(1)-O(21)	88.98(7)	N(22)-Ni(1)-O(11)	88.97(7)
N(12)-Ni(1)-S(2)	103.09(6)	N(22)-Ni(1)-S(1)	104.37(6)
O(11)-Ni(1)-S(2)	89.36(6)	O(21)-Ni(1)-S(1)	90.07(6)
O(11)-Ni(1)-O(21)	86.32(7)	S(2)-Ni(1)-S(1)	97.00(3)
N(12)-Ni(1)-N(22)	171.96(8)		

Las distancias promedio de los enlaces Ni-S, 2.395(1) $\text{\AA}$ y Ni-N, 2.027(2) $\text{\AA}$ son del orden de magnitud de las que presentan $[\text{Ni}(\text{Iq4DH})_2]$ ⁵², 2.418 y 2.020 $\text{\AA}$, $[\text{Ni}(\text{Pz4DM})_2]$ ⁵³, 2.395 y 2.016 $\text{\AA}$, o los complejos de níquel(II) con isatín- β -tiosemicarbazona^{54,55}. Como cabía esperar, estas distancias son significativamente superiores a las encontradas en $[\text{Ni}(\text{Ap4DM})_2]$, donde Ap4DM es el ligando 2-hidroxi-acetofenona ⁴N-dimetiltiosemicarbazona^{56,57} doblemente desprotonado y en $[\text{Ni}(\text{Ac4DH-H})_2]$, donde Ac4DH es la acetona tiosemicarbazona⁵⁸, dado que la geometría de coordinación del níquel(II) en estos complejos es cuadrado-plana.

La longitud promedio de los enlaces Ni-O, 2.091(2) $\text{\AA}$, se encuentra en el intervalo encontrado en otros complejos hexacoordinados de níquel(II) con tiosemicarbazonas funcionalizadas con átomos de oxígeno dadores¹⁸.

Los ángulos de enlace Ni-tiosemicarbazona (Tabla RX-30) muestran también una diferencia con el cambio en el número de coordinación. $[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2]$ y los otros complejos hexacoordinados mencionado anteriormente tienen ángulos de enlace similares, pero estos ángulos son mas pequeños que los encontrados en los complejos tetracoordinados. Una comparación de los ángulos entre $[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2]$ y $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]$, muestra una gran diferencia en el ángulo S-M-O, aproximadamente 165.9 y 166.7° frente a 177.6°, respectivamente. Esta disminución en los ángulos puede deberse a un efecto estérico interligandos, que

produce también diferencias de 3 y 6°, aproximadamente, en los ángulos N-M-O y N-M-S, respectivamente. Por lo demás, la distorsión de la simetría octaédrica aparece indicada en el valor del ángulo N(12)-Ni(1)-N(22) de 171,96(8)° y en el valor de los ángulos *cis* que oscila entre 81,63(6)° y 104,37(6)°.

Tabla RX-31. Distancias y ángulos de enlace (Å, °) más significativos correspondientes a las tiosemicarbazonas en $[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<i>Distancias (Å)</i>			
C(11)-O(11)	1,252(3)	C(21)-O(21)	1,254(3)
C(16)-C(17)	1,461(4)	C(26)-C(27)	1,468(3)
C(17)-N(12)	1,289(3)	C(27)-N(22)	1,290(3)
N(12)-N(13)	1,397(3)	N(22)-N(23)	1,404(3)
N(13)-C(18)	1,357(4)	N(23)-C(28)	1,362(3)
C(18)-S(1)	1,704(3)	C(28)-S(2)	1,699(3)
C(18)-N(14)	1,326(4)	C(28)-N(24)	1,331(3)
<i>Ángulos (°)</i>			
O(11)-C(11)-C(16)	127,3(2)	O(21)-C(21)-C(26)	126,7(2)
C(11)-C(16)-C(17)	120,7(2)	C(21)-C(26)-C(27)	120,7(2)
N(12)-C(17)-C(16)	118,4(2)	N(22)-C(27)-C(26)	118,4(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120,3(2)	C(25)-C(26)-C(27)	120,7(2)
C(17)-N(12)-N(13)	116,6(2)	C(27)-N(22)-N(23)	116,7(2)
N(12)-N(13)-C(18)	118,6(2)	N(22)-N(23)-C(28)	117,2(2)
N(13)-C(18)-S(1)	120,7(2)	N(23)-C(28)-S(2)	121,6(2)
N(13)-C(18)-N(14)	116,1(3)	N(23)-C(28)-N(24)	116,0(2)
S(1)-C(18)-N(14)	123,2(2)	S(2)-C(28)-N(24)	122,4(2)

Obviamente, como ya hemos comentado, las distancias de enlace de las tiosemicarbazonas que deben estar mas afectadas en la coordinación al metal, son las que implican los átomos dadores, es decir, C-S, C-N y C-O, por lo que pueden esperarse significativas diferencias en comparación con un valor estimado para el ligando libre (Tabla RX-31). Tales diferencias se observan también en otros complejos hexacoordinados de níquel(II), que presentan valores muy similares a los encontrados en $[\text{Ni}(\text{AB4DM})_2]$, donde los valores promedio para las referidas distancias son 1.701(3), 1.290(3) y 1.253(3) Å, respectivamente, que se corresponden bien con los encontrados en tales complejos para C-S y C-N, cuyos valores promedio son 1.724 y 1.293 Å, respectivamente⁵²⁻⁵⁵. Una corta distancia C-S en conjunción con una larga distancia Ni-S es una evidencia del débil enlace por ese

átomo de la tiosemicarbazona al metal, en contraste con el fuerte enlace Ni-N, como lo demuestra la considerable disminución en los ángulos C(17)-N(12)-N(13) y C(27)-N(22)-N(23) de 116.6(2) y 116.7(2)°, respectivamente (Tabla RX-31).

Ambas tiosemicarbazonas, en la complejación, pierden la planaridad que las caracteriza y, aunque los anillos barbitúrico de las dos moléculas se mantengan planos ($R_{ms} = 0.01$ y 0.02 Å) y las cadenas tiosemicarbazona conserven un cierto carácter plano similar al visto en anteriores complejos ($R_{ms} = 0.09$ y 0.07 Å), siendo la máxima desviación del plano medio $0.161(2)$ Å, para el átomo N(12), y $0.113(1)$ Å, para C(27), sin embargo, el ángulo diedro entre los planos medios del anillo barbitúrico y de la cadena tiosemicarbazona es de $50.50(7)$ y $49.81(9)$ ° para las moléculas **I** y **II**, respectivamente, en contraste con valores cercanos a 8° encontrados en la mayoría de los complejos donde el metal está pentacoordinado.

El empaquetamiento cristalino está caracterizado por la presencia de dos moléculas de agua de cristalización que posibilita la existencia de un mayor número de enlaces de hidrógeno, entre los que destacan N(13)-H(13)⋯O(1) ($0.86, 2.46, 2.955$ Å, 116.9°), O(2)-H(2A)⋯O(1) ($0.92, 1.92, 2.826$ Å) y N(23)-H(23)⋯O(2) ($0.86, 2.26, 2.789$ Å, 119.6° ; $-x+1, -y+1, -z$), además de aquellos que implican al anillo barbitúrico como O(1)-H(1A)⋯O(23) ($0.94, 1.77, 2.710$ Å, 173.7° ; $-x+1, -y+1, -z+1$), O(1)-H(1B)⋯O(25) ($0.94, 1.86, 2.754$ Å, 158.5° ; $x+1, y, z$) o N(25)-H(25)⋯O(25) ($0.86, 2.03, 2.183$ Å, 173.3° ; $-x, -y+1, -z+1$). Todos ellos contribuyen a estabilizar la red cristalina tridimensional.

Bibliografía

1. West, D. X.; Ingram, J. J.; Kozub, N. M.; Bain, G. A.; Liberta, A. E., *Transition Met. Chem.*, **21**(3), 213, 1996.
2. West, D. X.; Carlson, C. S.; Liberta, A. E.; Scovill, J. P., *Transition Met. Chem.*, **15**, 383, 1990.
3. Restivo, R.; Palenik, G. J., *Acta Crystallogr.*, **B26**, 1397, 1970.
4. Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *Acta Crystallogr.*, **C51**, 2172, 1995.
5. Brown, J. N.; Agrawal, K. C., *Acta Crystallogr.*, **B34**, 1002, 1978.
6. Brown, J. N.; Agrawal, K. C., *Acta Crystallogr.*, **B33**, 980, 1977.
7. Biyuskhkin, V. N.; Chumakov, Y. M.; Samus, N. M.; Baka, I. D., *Zh. Struk. Khim.*, **8**(1), 140, 1987.
8. Bathia, S. C.; Gautam, P.; Chatrath, A. K.; Jain, P. C., *J. Indian Chem. Soc.*, **74**, 769, 1997.
9. Kuroda, R.; Neidle, S.; Wilman, D. E. V., *Acta Crystallogr.*, **C40**, 465, 1984.
10. Palenik, G. J.; Rendle, D. F.; Carter, W. S., *Acta Crystallogr.*, **B30**, 2390, 1974.
11. Atkins, P. W. *General Chemistry*, Omega, Estados Unidos, 1989.
12. Bathia, S. C.; Guatam, P.; Chatrath, A. K.; Jain, P. C., *Indian J. Chem. Sect. B*, **32B**(12), 1237, 1993.
13. Cahttopadhyay, D.; Mazumdar, S. K.; Banerjee, T.; Ghosh, S.; Mak, T. C. W. *Crystallogr.*, **C44**(6), 1025, 1998.
14. Bürgi, H.-B.; Dunitz, J. D. (ed.) *Structure Correlation*, Vol. 2, VCH, Alemania, 1994.
15. Ali, M. A.; Dey, K. K.; Nazimuddin, M.; Smith, F. E.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Jasinski, J. M., *Polyhedron*, **15**(19), 3331, 1996.
16. Castiñeiras, A.; Bermejo, E.; Valdés-Martínez, J.; Espinosa-Pérez, G.; West, D. X., *J. Mol. Struct.*, **522**, 271, 2000.
17. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelizzi, C.; Pelosi, G.; Tarasconi, P., *Inorg. Chim. Acta*, **269**, 297, 1998.
18. Gutierrez, L.; Alzuet, G.; Borrás, J.; Liu-González, M.; Sanz, F.; Castiñeiras, A., *Polyhedron*, **20**, 703, 2001.
19. Yadav, P. N.; Demetzi, M. A.; Kovala-Demertzi, D.; Castiñeiras, A.; West, D. X., *Inorg. Chim. Acta*, **332**(1), 204, 2002.
20. Annibale, G.; Cattalini, L.; Canovese, L.; Pitteri, B.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio, C. M.; Tobe, M. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1101, 1986.
21. Kovala-Demertzi, D.; Demetzi, M. A.; Miller, J. R.; Papadopoulou, C.; Dodorou, C.; Filousis, G., *J. Inorg. Biochem.*, **86**, 555, 2001.
22. Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demetzi, M.A.; Coluccia, M., *J. Inorg. Biochem.*, **78**, 347, 2000.
23. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mössmer, C.; Salberg, M. M.; West, D. X., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 965, 1999.

24. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M.A.; Castiñeiras, A.; West, D. X., *Polyhedron*, **17**, 3739, 1998.
25. Hueso-Ureña, F.; Illán-Cabeza, N. A.; Moreno-Carretero, M. N.; Peñas-Chamorro, A. L.; Faure, R., *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 323, 1999.
26. Mahtani, H. K., Chang, Sh.-Ch., Ruble, J. R., Black, I. N. L., Stein, P. B., *Inorg. Chem.*, **32**, 4946, 1993.
27. Smith, G., Kennard, C. H. L., Mak, P. C. W., *J. Organomet. Chem.*, **290**, C7, 1985; Craig, D. C., Dance, I. Q., *Polyhedron*, **6**, 1157, 1987; Erbert, K. H., Massa, W., Donath, H., Lorberth, J., Seo, B.-S., Herdtweck, E., *J. Organomet. Chem.*, **559**, 203, 1998.
28. Kawamoto, T.; Nagasawa, I.; Kuma, H.; Kushi, Y., *Inorg. Chem.*, **35**, 2427, 1996.
29. Quiroga, A. G.; Pérez, J. M.; López-Solera, I.; Masaguer, J. R.; Luque, A.; Román, P.; Edwards, A.; Alonso, C.; Navarro-Ranninger, C., *J. Med. Chem.*, **41**, 1399, 1998.
30. Vila, J. M., Pereira, M. T., Ortigueira, J. M., Graña, M., Lata, D., Suarez, A., Fernández, J. J., Fernández, A., López-Torres, M., Adams, H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4193, 1999.
31. Yamaguchi, T., Shibata, A., Ito, T. A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4031, 1996; Gibson, D., Lippard, S. J., *Inorg. Chem.*, **25**, 219, 1986.
32. Castiñeiras, A.; Gil, M.; Bermejo, E.; West, D. X., *Polyhedron*, **20**, 449, 2001.
33. Jeffrey, G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
34. Janiak, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3885, 2000.
35. Suezawa, H., Yoshida, T., Umezawa, Y., Tsuboyama, S., Nishio, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3148, 2002.
36. Muetterties, E. L., Guggenberger, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1748, 1974.
37. Castiñeiras, A., Vázquez, C., Carballo, R., Maichle-Mössmer, C., Strähle, J., *Polyhedron*, **13**, 435, 1994.
38. Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J., Verschoor, G. C., *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349, 1984.
39. Cotton, F. A.; Wikilson, G.; Murillo, C. A.; Bochamann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed., John Wiley&Sons, Inc., Canadá, 1999.
40. Bino, A.; Cohen, N., *Inorg. Chim. Acta*, **200**, 11, 1993.
41. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X., *Polyhedron*, **18**, 3695, 1999.
42. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; Ketcham, K. A.; West, D. X.; El-Sawaf, A. K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 492, 2002.
43. Bresolin, L.; Burrow, R. A.; Hörner, M.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A., *Polyhedron*, **16**(23), 3947, 1997.
44. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelizzi, C.; Tarasconi, P. J., *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2153, 1992..
45. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Carballo, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; Liberta, A. E.; West, D. X., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 878, 2000.

46. Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Bordinhao, J.; Saldanha de Oliveira, J.; Bortoluzzi, J.; Hörner, M., *Z. Naturforsch.*, **56b**, 927, 2001.
47. Labisbal, E.; Sousa-Pedrares, A.; Castiñeiras, A.; Swearingen, J. K.; West, D. X., *Polyhedron*, **21**, 1553, 2002.
48. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P., *Transition Met. Chem.*, **20**, 84, 1995.
49. García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Polyhedron*, **18**, 3703, 1999.
50. Ketcham, K. A.; García, I.; Bermejo, E.; Swearingen, J. K.; Castiñeiras, A.; West, D. X., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 409, 2002.
51. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Romack, T. J.; Billeh, I. S.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Staples, R. J., *J. Mol. Struct.*, **570**, 129, 2001.
52. Mathew, M.; Palenik, G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6310, 1969.
53. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Gebremedhin, H.; Castiñeiras, A.; Liberta, A. E., *Polyhedron*, **12**, 1887, 1993.
54. Gyepes, E.; Pavelcik, F.; Beno, A., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 975, 1981.
55. Rodríguez-Argüelles, M. C.; Sánchez, A.; Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelizzi, C.; Pelosi, G.; Albertini, R.; Lunghi, P.; Pinelli, S., *J. Inorg. Biochem.*, **73**, 7, 1999.
56. Sasaki, I.; Gaudemer, A.; Chiaroni, A.; Riche, C., *Inorg. Chim. Acta*, **112**, 119, 1986.
57. West, D. X.; Yang, Y.; Klein, T. L.; Goldberg, K. I.; Liberta, A. E.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S., *Polyhedron*, **14**(20-21), 3051, 1995.
58. Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Soriano-García, M.; Rubio, M.; Gómez-Lara, J.; Vázquez-M, M. A.; Carranza, S., *Polyhedron*, **8**(6), 727, 1989.

4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Dado que el número de bandas activas en infrarrojo depende de la simetría de las moléculas, el análisis de los espectros infrarrojo nos puede ayudar a determinar dicha simetría y a confirmar la presencia de determinados enlaces o grupos atómicos ya que poseen vibraciones características. Las moléculas poseen también un número importante de vibraciones llamadas de “esqueleto” debidas a la trama molecular a la que están unidos los grupos, las cuales implican a todos los átomos de la molécula. Las bandas de absorción se componen así de interacciones y varían de unas moléculas a otras, lo que hace que cada molécula posea un espectro infrarrojo único diferente del de cualquier otra.

Por todo ello, la espectroscopia infrarroja ha sido utilizada como procedimiento de caracterización de los distintos complejos sintetizados, por varios motivos:

- Caracterizar los ligandos de acuerdo con los modos de vibración de los grupos funcionales propios de las tiosemicarbazonas, teniendo en cuenta también estudios realizados anteriormente.
- Determinar la presencia de ligando en los complejos.
- Conocer qué átomos dadores de los ligandos coordinan al metal para formar los complejos, observando las modificaciones que se producen en la posición de algunas bandas de los ligandos originadas por las interacciones ácido-base de Lewis y por la aparición de bandas nuevas en los complejos que no estaban presentes en los ligandos.
- Establecer la geometría de coordinación que adoptan en fase sólida los compuestos sintetizados, gracias a las bandas debidas a vibraciones metal-ligando.

Para todo ello se ha analizado, en primer lugar, la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 500 cm^{-1} y, posteriormente, la región del infrarrojo lejano comprendida entre los 500 y los 100 cm^{-1} .

4.1 Infrarrojo medio

En las Tablas IR-1 – IR-7 se recoge la asignación de las bandas más características de los ligandos y sus complejos.

1. Cadena tiosemicarbazona

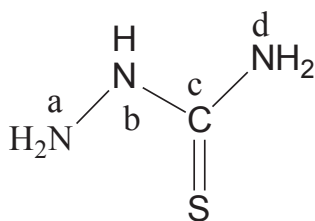
La asignación de las bandas más características se ha realizado teniendo en cuenta anteriores estudios realizados sobre tiosemicarbazonas en el grupo de investigación y otros datos encontrados en la bibliografía¹⁻¹⁶.

VIBRACIONES $\nu(\text{N-H})$

En la región $3450\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aparecen los modos de tensión asimétricos y simétricos de los grupos NH_2 y NH , y en las regiones $1650\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ y $800\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas que corresponden a deformaciones degeneradas y deformaciones fuera del plano respectivamente¹⁷.

Debido a que la principal diferencia entre los ligandos preparados es el radical sobre el N(4), nos basaremos en un estudio realizado con tiosemicarbazidas en el que se examinan estos grupos y se compara la tiosemicarbazida simple con las mono y disustituidas¹⁸.

En el espectro de la tiosemicarbazida se observan bandas fuertes a 3370 , 3260 , 3170 , 1640 y 1620 cm^{-1} . La sustitución de uno de los átomos de hidrógeno del átomo N^d por un grupo metilo, da lugar a la pérdida de la banda que aparece a 3370 cm^{-1} , mientras que el reemplazamiento $\text{N}^b\text{-H}$ por $\text{N}^b\text{-CH}_3$ produce una



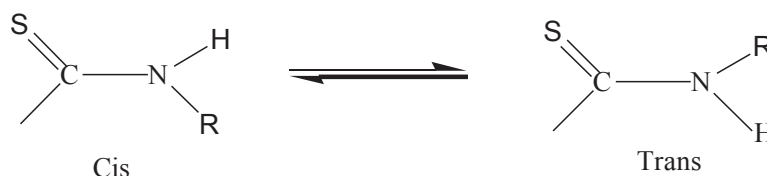
importante disminución en la intensidad de la banda que aparece a 3170 cm^{-1} . Por lo tanto, puede deducirse que la banda que aparece a 3370 cm^{-1} corresponde a los modos $\nu_a(\text{N}^d\text{-H}_2)$, mientras que la banda que aparece a 3170 cm^{-1} debe tener contribución de los modos $\nu(\text{N}^b\text{-H})$ y $\nu(\text{N}^d\text{-H}_2)$.

Las bandas próximas a 1645 y a 1620 cm^{-1} pueden deberse a $\delta(\text{N}^a\text{H}_2)$ y $\delta(\text{N}^d\text{H}_2)$ respectivamente. La de 1645 cm^{-1} está presente sólo cuando existe N^aH_2 y la de 1620 cm^{-1} aparece sólo cuando existe N^dH_2 . El motivo de que esta banda no aparezca en algunas tiosemicarbazidas no sustituidas se cree que puede deberse a que hidrazina retira carga y hace que esa banda esté enmascarada por la banda C=N y otras, apareciendo a menor energía.

Si comparamos los distintos ligandos sintetizados observamos que la banda de mayor energía está en el HAB4DH, a 3430 cm^{-1} , que corresponde a

$\nu_a(\text{NH}_2)^{19}$, lo que concuerda con la presencia del grupo NH_2 ausente en el resto de los ligandos.

Las tioamidas secundarias presentan una banda fuerte alrededor de $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, que en algunas ocasiones aparece desdoblada debido a la existencia de isomería *cis-trans*²⁰, sin embargo, en fases condensadas, las tioamidas presentan generalmente una única banda fuerte cerca de 3300 cm^{-1} .



Normalmente, al formarse los complejos estas bandas se desplazan a frecuencias menores, aunque en algún caso se encuentran a frecuencias mayores. Este hecho es difícil de explicar, aunque no hay duda de que con la coordinación, el entorno electrónico del grupo NH_2 cambia²¹. Las modificaciones en los modos de tensión del grupo amino en los complejos, en relación al ligando libre, se pueden deber tanto a la formación del enlace coordinado desde el grupo tioamida al metal como al establecimiento o modificación del enlace de hidrógeno.

En los complejos desprotonados cabe esperar la desaparición de la banda $\nu(\text{NH})$ aunque en algunos casos esto no se observa debido probablemente a la aparición de otras bandas como consecuencia de las interacciones de hidrógeno²².

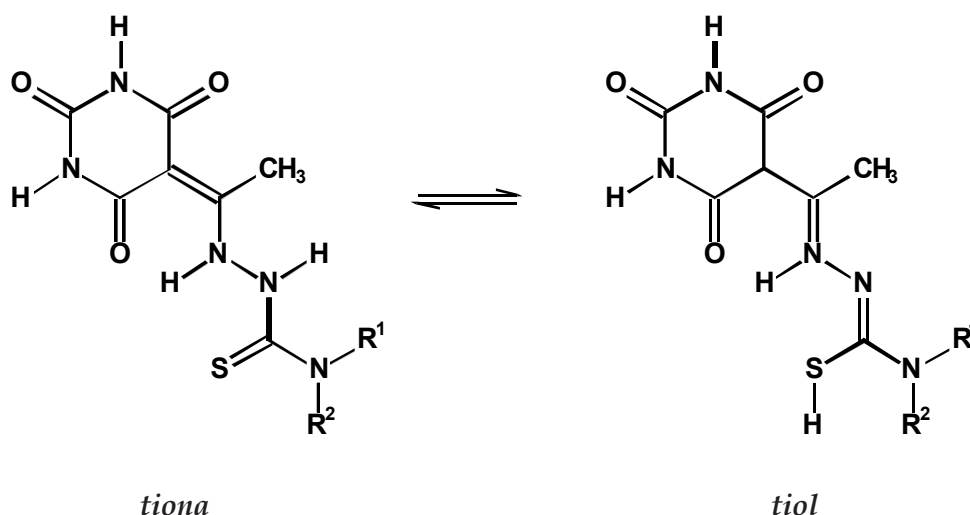
En los complejos no desprotonados se espera un desplazamiento a frecuencias menores de esta banda, debido al aumento de la polaridad de la unión N-H , a la formación de enlaces de hidrógeno y a la existencia de formas tautómeras.

En aquellos casos en los que el complejo presente enlaces de hidrógeno intermoleculares las bandas $\nu(\text{NH})$ aparecen a frecuencias aproximadamente 200 cm^{-1} más bajas que si no existiese dicha asociación. Si el enlace de hidrógeno es intramolecular (como ocurre con los aniones haluro coordinados al metal) el desplazamiento de dichas bandas es menor, debido a que son enlaces más débiles por la menor basicidad del halógeno cuando coordina.

En aquellos ligandos y complejos en los que N⁴ está disustituido o tiene un anillo incorporado se debería observar la ausencia de algunas bandas NH, pero debido probablemente a que en torno a 3400 cm⁻¹ aparece la banda $\nu(\text{OH})$ que a veces puede estar solapada o confundirse con las bandas anteriores^{23,24}, la desaparición de las mismas es difícil de apreciar.

La banda $\delta(\text{NH})$, que se encontraría en torno a los 1650 cm⁻¹, aparece combinada con las bandas $\nu(\text{C=O})$.

Una banda debida al grupo S-H debería aparecer en la región de 2550-2600 cm⁻¹. La ausencia de dicha banda en los espectros de las tiosemicarbazonas nos confirma la existencia en estado sólido de la forma tautómera *tiona*²⁵.



VIBRACIONES $\nu(\text{CN})$

La intensidad y posición de esta banda presentan notables variaciones en función de los cambios que se puedan producir en el entorno del grupo CN, lo que origina que su identificación sea compleja.

En los ligandos, las bandas correspondientes a los modos de vibración $\nu(\text{CN})$ ²⁶ aparecen en torno a 1590 cm⁻¹, pero el desplazamiento en los complejos no sigue una sistemática concreta ya que se pueden encontrar tanto desplazamientos a mayor como a menor frecuencia²⁷⁻³⁰, debido a la existencia de un gran número de bandas en esta zona, lo que complica la asignación de las mismas.

En el intervalo de $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aparece una banda que puede atribuirse a $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$ pero también puede ser debida a una combinación de $\delta(\text{NH})$ y $\nu(\text{CN})$ o incluso a una combinación de las tres, por lo que es difícil de saber con claridad a cuál corresponde³¹. En este trabajo se ha asignado la banda $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$ que aparece a menor frecuencia que la $\nu(\text{CN})$.

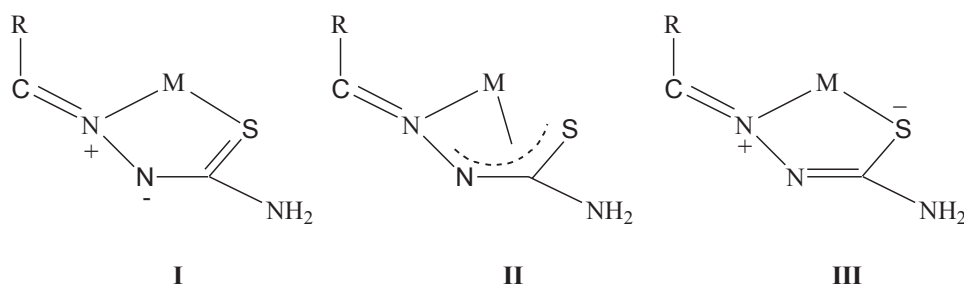
VIBRACIONES $\nu(\text{CS})$

La región donde aparece esta vibración depende del tipo de compuesto o de los átomos que están unidos al carbono del grupo tiocarbonilo. En los compuestos aquí recogidos el átomo unido es un nitrógeno, lo que origina que la banda correspondiente a esta vibración pueda aparecer en las siguientes regiones del espectro^{32,33}: $1570\text{-}1395$, $1420\text{-}1260$, $1140\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, e incluso cerca de los 800 cm^{-1} .

La banda próxima a los 800 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración $\text{C}=\text{S}$ puros, mientras que la que aparece a $1110\text{-}1075\text{ cm}^{-1}$ puede estar acoplada con la vibración N-C-N . Este valor puede disminuir dependiendo de los grupos unidos al nitrógeno que está enlazado al carbono tiocarbonilo.

El grupo $\text{C}=\text{S}$ es menos polar que el grupo carbonilo por lo que la banda es relativamente débil y aparece a números de onda bajos, en una zona en la que pueden tener lugar acoplamientos, lo que hace notablemente difícil su identificación.

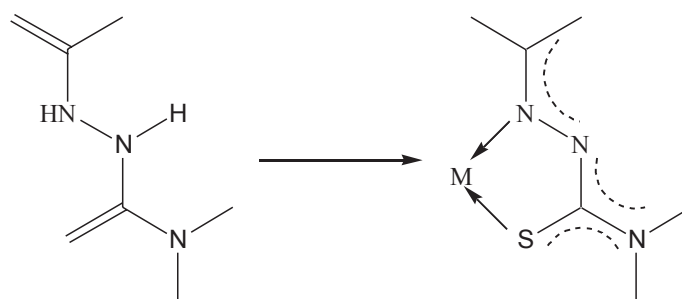
Debido al sistema $\text{N-C}=\text{S}$ presente en las tiosemicarbazonas, se observa un fuerte acoplamiento y aparecen bandas con mayor o menor carácter C-S . La unión del metal al grupo $\text{C}=\text{S}$ se puede realizar de tres formas diferentes:



En el caso **I**, la reducción de la constante de fuerza en el enlace $\text{C}=\text{S}$ sería pequeña, mientras que en el caso **III** desaparecería el carácter de doble enlace y, por tanto, el caso **II** sería una situación intermedia entre ambas.

La complejidad del sistema $-C-N(H)-N(H)-C(=S)-NH_2$ hace difícil la caracterización de esta banda y, aún cuando se identifica, es muy difícil saber cuál de las tres posibles situaciones es la correcta. Sin embargo, la pequeña variación de la banda debida a la vibración $\nu(CS)$ hacia frecuencias menores, junto con la pequeña variación de la distancia $C=S$ entre los complejos metálicos y los ligandos libres (observada mediante difracción de rayos X) nos hace suponer coordinación a través del par electrónico del azufre.

En los complejos desprotonados se debería observar una mayor disminución de la banda $\nu(CS)$ debido a la enolización del enlace, sin embargo en algunos casos no se aprecia esto.



En la región de $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas que han sido asignadas a $\nu(CS)+\nu(CC)$ ³⁴ y que se encuentran desplazadas, en general, a frecuencias menores en los complejos. Estas bandas pueden tener una contribución de la $\nu(CN)$ ³⁵.

VIBRACIONES $\nu(N-N)$

En torno a 1000 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a los modos de tensión N-N. Esta banda aparece normalmente desplazada a frecuencias mayores³⁶ en los complejos debido a la delocalización de carga y al incremento del carácter parcial de doble enlace²⁰.

2. Anillo barbitúrico

VIBRACIONES $\nu(N-H)$

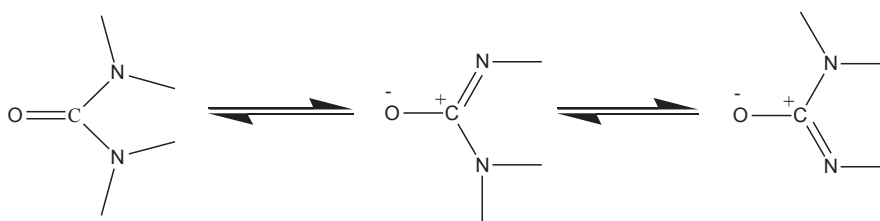
Las absorciones de los grupos N-H tienen lugar en la región comprendida entre los 3250 y los 3050 cm^{-1} . En los espectros infrarrojo de los barbituratos³⁷ generalmente se observan dos bandas distintas: una fuerte sobre los 3200 cm^{-1} y otra menos intensa a 3100 cm^{-1} . En complejos derivados del ácido barbitúrico la

posición de estas bandas apenas varía, lo que sugiere que el metal no se une a ninguno de esos átomos de nitrógeno⁴¹.

VIBRACIONES $\nu(\text{C}=\text{O})$

Ningún barbiturato, con excepción del luminal, absorbe a frecuencias más altas que 3300 cm^{-1} , lo que indica que el proceso de enolización, que tiene lugar en medio alcalino y conduce a la formación del grupo OH, no se produce en estado sólido³⁸.

En el espectro del ácido 5-acetilbarbitúrico las bandas debidas a modos de tensión característicos de los grupos carbonilo aparecen entre 1700 y 1780 cm^{-1} . La banda de frecuencia más baja está asociada con vibraciones del grupo carbonilo que está flanqueado por dos átomos de nitrógeno de los que puede captar carga y asumir carácter de enlace simple polar:



Esto origina que dicho grupo carbonilo sea, en principio, más nucleófilo que los otros dos, ya que estos solamente están unidos a un átomo de nitrógeno.

La banda a 1730 cm^{-1} corresponde a eso dos grupos carbonilo. La tercera banda es debida a sus vibraciones perpendiculares al eje de simetría de la molécula y ocurren a la frecuencia más alta³⁹.

Sin embargo, una vez formados las distintas tiosemicarbazonas el anterior comportamiento queda, en parte, anulado por la influencia de la cadena tiosemicarbazona que induce al grupo carbonilo en posición *orto* a ser el más nucleófilo y, consecuentemente, a que sea este el que coordina al centro metálico vía la previa enolización basada en el átomo de hidrógeno sobre el N2.

Después de la complejación cabe esperar un desplazamiento de las bandas debidas a estos grupos a frecuencias más bajas⁴⁰⁻⁴², pero como ocurre con otras bases de Schiff derivadas de uracilo, la presencia de grupos amido y de una función imina origina una superposición de bandas en la región de $1720\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que es difícil de resolver³⁸.

Tabla IR-1. Frecuencias de las bandas de infrarrojo medio (cm^{-1}) más significativas del ligando HAB4DH y de sus complejos

COMPUESTO	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ + $\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$
5-AcB	3282f 3217f	1779d 1740f 1704f	1522f	–	–	–
HAB4DH	3430f 3297m 3211f,a 3104m	1725f 1644f,a	1627f,a 1553f	1377m 1282f 1239f	1039m	830d
[Ni(AB4DH)(OAc)(H ₂ O) ₂]	3289m,a 3182m,a	1714f 1640m,a	1588f 1531m,a	1234m	1065m	810m
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	3274f,a 3147f,a 3031f,a	1703f,a 1631f,a	1591f,a 1577f,a 1510m	1312m 1241m	1043d	804m
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	3376m,a 3291m,a 3167m,a	1713f 1617f	1583f 1477m	1254d 1240m	1033d	800d
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	3301m 3180m,a 3068m	1693f 1622f,a	1598f,a 1564m 1518m	1308m 1264d 1250d	1016d	795m
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·MeOH	3292f 3219m 3176m,a 3157m	1692f 1653m 1623f,a	1560m 1516m	1303d 1264d 1251d	1017d	793m
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·H ₂ O	3285m 3222m 3157m	1693f 1611f,a	1559m 1516f	1302d 1251d	1019d	792m
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	3291f 3183f	1710f 1616f,a	1456f,a	1242m	1047m	785m
[Cd(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	3292m,a 3173m,a	1739m 1711m 1623f,a	1564m,a 1463f,a	1357m 1267d	1115m,a	800d
[Cd(AB4DH)Br(MeOH)]	3305m,a 3181m	1737m,a 1626f	1519m 1461f	1266d	1054d	816d
[Cd(AB4DH)I(HAB4DH)]·MeOH	3303m 3182m,a	1733m,a 1627f	1516m	1314df 1265d	1059d	815d
[Cd(AB4DH)(OAc)(HAB4DH)]·H ₂ O	3293m 3189m	1715f 1626f	1514m 1462f	1286d 1268d	1065m	785m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-2. Frecuencias de las bandas de infrarrojo medio (cm^{-1}) más significativas del ligando HAB4M y de sus complejos

COMPUESTO	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ + $\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$
HAB4M	3329m 3184m 3111m 3066m	1718f 1655d 1633f	1575f 1517m	1382m 1362m 1296m 1236m	1047d	831m
[Ni(AB4M)(OAc)(H ₂ O) ₂].2H ₂ O	3307m,a 3217m,a	1710f 1630m,a	1574h	1315d 1286d 1248d	1044d	813d
[Pd(AB4M)Cl]	3425m,a 3045d	1711f 1652m	1596f 1564m	1301d 1265m 1233d	1056d	822d
[Pt(AB4M)Cl].3H ₂ O	3404m,a 3229m,a 3045d	1716f 1650m,a	1599f 1565m	1308d,a 1265m 1235d	1053d	802m
[Zn(AB4M)Cl(H ₂ O)].MeOH	3436m 3278m 3169m,a	1693f 1636f 1606f	1581m 1525m	1318m 1292m 1257m 1244d	1038m	811m
[Zn(AB4M)Br(H ₂ O)]	3274m 3148m,a 3055m,a	1693f 1603f,a	1523f	1317m 1293m 1248m	1037d	809d
[Zn(AB4M)I(MeOH)]	3262m 3165m,a 3069m,a	1694f 1629f,a	1598f,a 1519m	1314f 1290f 1247m	1037m	808d
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	3435m,a 3274m 3174m 3059m,a	1693f 1611f,a	1524m	1320d 1293m 1248d	1039m	809d
[Cd(AB4M)Cl(H ₂ O)].MeOH	3330m 3181m,a 3110d 3060m	1719f 1695m 1633f	1578m 1542m 1516m	1292d 1257m 1241m	1036m	830m
[Cd(AB4M)Br(H ₂ O)]	3337m 3177m,a 3113d	1722f 1695f 1623f	1591d 1537f	1292d 1257m 1234m	1036m	799m
[CdI ₂ (HAB4M) ₂].MeOH	3347m,a 3180m,a 3108d	1721f 1694f 1657m 1624f	1530f,a	1289m 1255d	1036d	800d
[Cd(AB4M)(OAc)].1/2(H ₂ O)	3345m 3179m,a	1711f 1625f	1587f 1536f	1291m 1251m	1037m	798m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-3. Frecuencias de las bandas de infrarrojo medio (cm^{-1}) más significativas del ligando HAB4E y de sus complejos

COMPUESTO	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ + $\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$
HAB4E	3329m 3184m 3111d 3066d	1718f 1655d 1633f	1575f 1517m	1382m 1362m 1296d 1236m	1047d	831m
[Ni(HAB4E)(OAc) ₂]	3339m 3193m,a 3047m	1701f 1659f	1572f 1550f	1298d 1272m	1051d	802m
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	3329m,a 3279m,a 3211m,a 3040d	1710f 1658f	1593f 1562f	1300m 1262m 1232m	1052d	804d
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	3337m,a 3335m,a 3217m,a 3043d	1717f 1660f	1595f 1564f	1305m 1261m 1235d	1051d	803d
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	3267f 3165m,a 3075m	1701f 1638f	1606f 1567f 1520f	1303d 1281m	1048m	806m
[Zn(AB4E)Br(H ₂ O)]	3449m,a 3263m 3159m,a 3076m,a	1703f 1624f	1606f 1565f 1517m	1302d 1280d	1048m	805m
[Zn(AB4E)I(MeOH)]·2H ₂ O	3191m,a 3055m,a	1711f,a 1624f,a	1571h 1521m	1281d 1247dm	1075m,a	-
[Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]	3327m 3194m,a 3050m,a	1706f 1658m	1575f	1301m 1276d	1048d	789d
[Cd(AB4E)Cl(H ₂ O)]	3332m 3180m,a	1723f 1694f 1661m	1622f 1575f 1522f	1288m 1255m 1232d	1052d	810d
[Cd(AB4E)Br(MeOH)]·MeOH	3329m 3176m	1722f 1695f 1657f	1621f 1525f	1287m 1251m,a	1045d	833m,a
[CdI ₂ (HAB4E) ₂]·MeOH	3358m,a 3165m	1724f 1631f	1587f 1544f	1285m 1232m	1056d	799d
[Cd(AB4E)(OAc)]·1/2(H ₂ O)	3290m,a 3174m 3067m	1715f 1622f	1539m	1301d 1281m 1245m	1049d	787m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-4. Frecuencias de las bandas de infrarrojo medio (cm^{-1}) más significativas del ligando HAB4DM y de sus complejos

COMPUESTO	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ $+\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$ $+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})$ $+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$
HAB4DM·H ₂ O	3380m,a 3172m 3106m	1728f 1664f	1617f 1577f 1530m	1375f 1318f 1235m	1060d	839m
[Ni(AB4DM)(OAc)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O	3372m,a 3207m,a 3185m,a	1707 1627mf	1588f 1537m	1319d 1301d 1265m	1060m	804m
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	3401m,a 3176m 3056m	1714f 1650f	1584f 1520h	1303m 1253d,a	1059m	825m
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	3181m,a 3046m	1715f 1653f	1586f 1550h	1300d 1258m,a	1061d	
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	3398m 3252m 3183m 3050m	1692f 1638f	1610f 1558f	1295m 1258d 1234m	1033d	833m
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]	3425f,a 3056h	1692f 1617f,a	1563f	1235m	1072m,a	825m
[Zn(AB4DM)I(MeOH)]	3338m,a 3283m 3249m 3183m	1706f 1664f	1627f 1563f 1555f	1264m 1232d	1021d	808m
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	3180f,a 3021m	1726f 1633f	1584f 1539f	1258m	1066m	809d
[Cd(AB4DM)Cl(MeOH)]	3433m,a 3177m,a	1719f 1695f 1624f	1517m	1261m,a	1079d	817d
[CdBr ₂ (HAB4DM) ₂]·MeOH	3316m,a 3178m 3079d 3049m	1721f 1695f 1625f	1587m 1517m	1269m	1082m,a	826m
[Cd(AB4DM)I(HAB4DM)]·H ₂ O	3441m,a 3183m,a	1721f 1695f 1624f	1517m	1255m,a	1077d	804m
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	3345m,a 3168m	1726f 1627f	1582f 1527f	1258m	1061d	807m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-5. Frecuencias de las bandas de infrarrojo medio (cm^{-1}) más significativas del ligando HAB4Pip y de sus complejos

COMPUESTO	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ + $\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$
HAB4Pip	3341m 3183m,a 3111m	1718f 1675f 1636f	1577f 1512f	1380m 1357m 1302m 1273m 1248m	1041d	831m
[Ni(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O) ₂].H ₂ O	3195m,a	1712f 1624m,a	1591f 1523m	1299d 1285d 1248m	1022m	825d
[Pd(AB4Pip)Cl] ₃ H ₂ O	3436m 3193m,a 3043m	1711f 1657f,a	1580f 1550h	1281m 1240f	1054d	804m
[Pt(AB4Pip)Cl] ₆ H ₂ O	3350m,a 3184m	1714f 1662f,a 1633f,a	1581f 1570f	1279d 1242m	1017d	821m
[Zn(AB4Pip)(HAB4Pip)Cl]	3173m,a 3085m	1716f 1651f	1600f 1550m	1286d 1247m	1064d	804m
[Zn(AB4Pip)Br(HAB4Pip)].H ₂ O	3417m,a 3198m,a 3089m,a	1716f 1617f,a	1548m	1247m 1263m	1078d	822m
[Zn(AB4Pip)I(HAB4Pip)].MeOH	3175m,a 3090m	1716f 1650f	1601f 1550m	1286m 1264m 1217d	1064d	804m
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)].H ₂ O	3426m,a 3043d	1708m 1630m	-	1296d 1236d	1088f,a	
[Cd(AB4Pip)Cl(MeOH)].MeOH	3349m 3189m,a	1718f 1626f	1520h	1261m 1246m 1219m	1024m	804d,a
[Cd(AB4Pip)Br(HAB4Pip)].H ₂ O	3425m,a 3352m 3191m	1712f 1624f	1518h	1246m	1073d,a	816d
[Cd(AB4Pip)I(HAB4Pip)].H ₂ O	3433m,a 3350m 3192m	1713f 1629f	-	1262d 1246m 1219m	1078d	810d
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)].2H ₂ O	3341m 3278m 3183m,a	1724f 1627f	1583f 1533d	1273d 1244m 1221m	1022d	810d

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-6. Frecuencias de las bandas de infrarrojo medio (cm^{-1}) más significativas del ligando HAB4Hexim y de sus complejos

COMPUESTO	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ + $\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$
HAB4Hexim·H ₂ O	3338m 3178m,a 3019m	1728f 1623f	1578f 1516h	1366m 1316m 1273m 1241d	1040d	831d
[Ni(AB4Hexim)(OAc)(H ₂ O) ₂]	3315m,a 3190m,a	1709f 1623f	1589f 1519m	1300m 1263m	1030d	815m
[Pd(AB4Hexim)Cl]·7/2H ₂ O	3385m 3174m,a	1717f 1655ff	1576f 1546f	1294m 1262m 1241d	1040d	812m
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	3383m 3196m,a 3042m	1714f 1659m,a	1580f 1551f	1296m 1264m 1241d	1034d	808m
[Zn(AB4Hexim)Cl(HAB4Hexim)]·H ₂ O	3251m 3052m	1693f 1639f	1610f 1558f	1296m 1233m	1059d	808m
[Zn(AB4Hexim)Br(HAB4Hexim)]·H ₂ O	3347m 3189m	1710m 1627f	1564m	1263m 1248d	1068d,a	812d
[Zn(AB4Hexim)I(H ₂ O)]	3348m 3184m	1706f 1671f	1618f 1589m	1241m		799m
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	3353m 3181m,a	1707m	1616f 1590f	1272d 1243m		829d,a
[Cd(AB4Hexim)Cl(MeOH)]	3435m,a 3172m 3086m,a	1685f 1618f	1618f	1292m 1270m 1244m	1046m	
[Cd(AB4Hexim)Br(MeOH)]	3432m,a 3182m,a	1685f	1618f	1292m 1270m 1243m	1044d	808d
[Cd(AB4Hexim)I(MeOH)]	3430m 3191m,a	1708f	1611f 1528m	1274m 1248d	1047d	823d
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	3374m,a 3348m,a 3184m,a	1710f 1628f	1584m	1294d 1267m 1241d	1030d	805d

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-7. Frecuencias de las bandas de infrarrojo medio (cm^{-1}) más significativas de los complejos de cobre

COMPUESTO	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ + $\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$
[Cu(AB4DH)(OAc)]	3298m 3212m,a 3038m,a	1724f 1644f 1627f	1554f	1283m 1240m	1041m	819m
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	3337d 3142m,a	1705m,a 1641m,a 1624m,a	1590f 1481m,a	1316d 1247d	1066d	806d
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	3305m 3133m	1703f 1670f 1638m	1581f 1518h	1297f 1247d	1038d	796m
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	3359m 3269m	1730f 1702d 1671f 1623f	1598f	1310m 1245m	1088f	799m
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	3393m 3333m 3173m,a 3050m,a	1718f 1629m,a	1597f 1551m	1301d 1245d	1044d	824m
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	3298m,a 3171m 3031m	1721f 1628m	1594f	1306d 1246m	1041m	800m
[Cu(AB4M)Cl]	3270m 3167m 3032m	1795f 1705m 1640m	1601f 1522d	1306m 1245d	1036m	810d
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	3209m 3155m 3031m,a	1738m 1715f 1643f	1592f 1515m	1302m 1248d	1048m	820m
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	3360m,a 3185m,a	1715f 1646f,a	1594f	1299m 1240d	1052d	816d
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	3435m,a 3202m,a 3040m,a	1714m 1640m,a	1592f	1293m 1237d	1052m	816d
[Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH	3421m,a 3257m 3211m	1719f 1629m 1579f	1579f	1292m 1246d	1049m	815m,a
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)(H ₂ O)	3402m 3188m	1738h 1704f 1640f	1597f 1518m	1309d 1284m 1210d	1051m	812d

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-7. (Continuación)

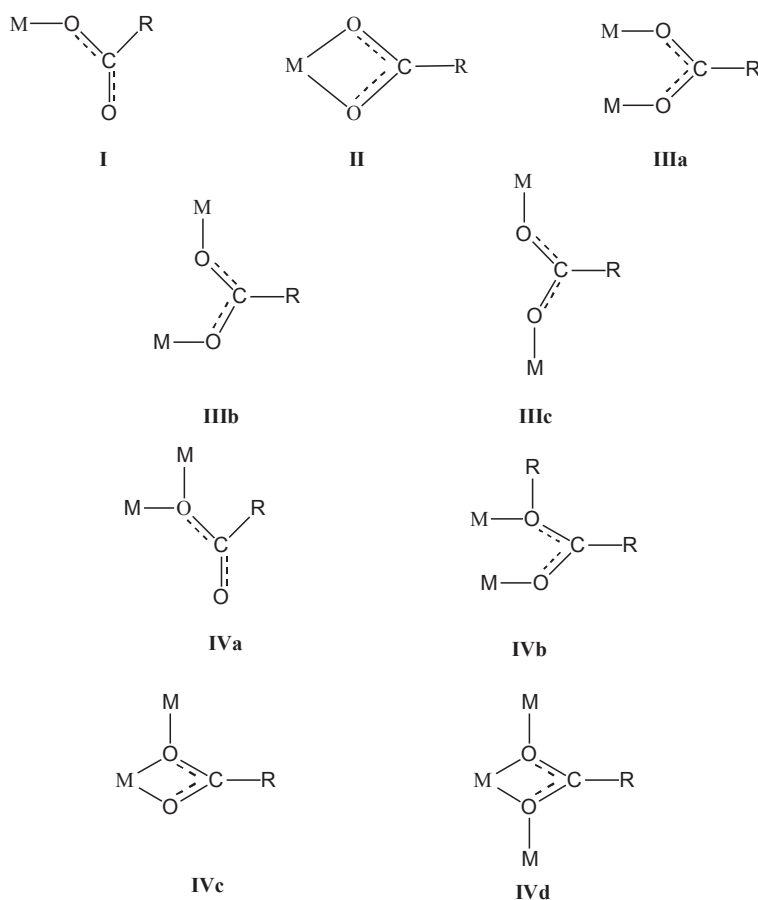
COMPUESTO	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ + $\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})$ + $\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	3178m,a 3053h,a	1717f 1637m,a	1591f 1529m	1295d 1268d,a	1040d	810d
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	3402m,a 3327m 3190m	1709f 1643m	1586f 1512m	1297m,a 1242m	1038d	807d
[Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH	3156m,a 3084m,a	1711f 1642f	1583f	1306m 1241m	1060d	808m
[Cu(AB4DM)(H ₂ O)]·ClO ₄	3398m,a 3345m,a 3159m,a 3057m	1701f 1665f 1640f	1579f	1308m 1240m	-	811m
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7/2H ₂ O	3418m,a 3184m,a 3052m,a	1710f 1667m	1589f	1293m 1245m 1225m	1023m	803d
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	3347m 3185m 3134m	1726f 1672f 1620f	-	1247m	1037d	796d
[Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH	3352m 3281m 3194m,a	1714f 1642f	1579f	1308m 1289d 1212d 1253m	1029d	803d
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)]·EtOH	3376m,a 3169m,a	1717f	1589f	1300d 1246m	1045h	785m,a
[Cu(AB4Hexim)(OAc)]·5H ₂ O	3429m,a 3169m,a 3042m,a	1702f 1671f	1587f	1297m 1245d	1031d	812d
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1/2H ₂ O	3345m 3185m	1711f,a 1671f 1619f	1590f 1565h	1311d 1297d 1247m	1092f	799m
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1/2EtOH	3257m,a	1710f 1653f	1589f 1560f	1309m 1277m 1241m	1032d	808m,a
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	3467m,a 3171m,a 3037m,a	1711f 1652f	1590f 1561f	1309m 1276m 1245m	1030d	809d

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

3. Otros ligandos

VIBRACIONES DEL CH_3COO^-

El ion carboxilato puede coordinarse al metal de distintas formas: como ligando unidentado (I), como ligando quelato (II), como bidentado puente en una configuración *syn-syn* (IIIa), *syn-anti* (IIIb) o *anti-anti* (IIIc), como ligando puente monoatómico solo (IVa) o con otro puente adicional (IVb), o bien en una disposición de puente y quelato (IVc y IVd)⁴³.



Deacon y Phillips⁴³ realizaron varios estudios de espectros de infrarrojo de complejos con acetatos de los que conocían su estructura cristalina y llegaron a las siguientes conclusiones:

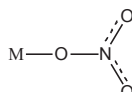
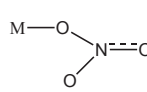
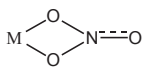
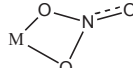
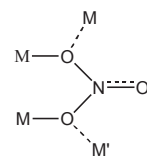
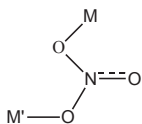
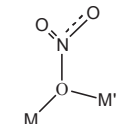
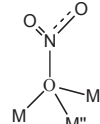
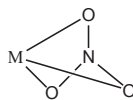
1. Los complejos con acetatos unidentados poseen valores de $\Delta [\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)]$ mucho mayores que los complejos iónicos.

2. Los complejos con acetatos bidentados quelato poseen una D significativamente menor que para los complejos iónicos.
3. Los valores de Δ para complejos con acetatos puente son mayores que los complejos con acetatos bidentado quelato y se acercan a los valores iónicos.

Debido a que en la zona en la que deberían aparecer las bandas $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ y $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente)⁴⁵⁻⁴⁹ se encuentran también las debidas a los grupos carbonilo y a $\nu(\text{CN})$, no ha sido posible la asignación de las mismas y, por tanto, la coordinación de los acetatos no puede ser deducida en base a esta técnica.

VIBRACIONES DEL NO_3^-

El grupo nitrato es muy versátil debido a sus distintos modos de coordinación, aunque mediante estudios estructurales se han encontrado cuatro tipos de nitratos coordinados: bidentado simétrico, bidentado asimétrico, unidentado (C_s) y puente. Además, en un mismo complejo puede haber varios tipos de nitrato coordinados^{44,50}.

Ion libre (D_{3h})Unidentado (C_{2v})Unidentado (C_s)Bidentado simétrico (C_{2v})Bidentado asimétrico (C_s)Puente syn-syn o anti-anti (C_{2v})Puente (C_s)Puente syn-anti (C_{2v})Puente (C_s)Tridentado (C_{2v})

Resulta difícil diferenciar si el nitrato está coordinado. Normalmente para los nitratos unidentados y bidentados existen al menos tres bandas que corresponden a ν_5 en el rango 1490-1630 cm^{-1} , ν_1 en el rango de 1270-1290 cm^{-1} y ν_2 en el de 990-1040 cm^{-1} , pero la separación de las bandas que están a mayor frecuencia (ν_5 y ν_1) son mayores para los complejos con nitratos bidentados que para los monodentados⁵¹⁻⁵³.

El espectro infrarrojo del ion nitrato en compuestos iónicos (simetría D_{3h}) muestra tres bandas: ν_2 (deformación fuera del plano), ν_3 (tensión doblemente degenerada) y ν_4 (flexión en el plano doblemente degenerada). ν_1 (tensión simétrica) es normalmente inactiva, pero a veces llega a ser débilmente activa debido a distintas interacciones⁵⁴⁻⁵⁶.

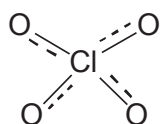
Las bandas observadas para los complejos sintetizados en este trabajo, junto con los datos aportados por otras técnicas de caracterización, concuerdan con la presencia del ion nitrato actuando como ligando unidentado (Tabla IR-8). Dado que la banda ν_2 es muy débil y se encuentra en una zona con un gran número de bandas débiles, sólo se han asignado la ν_5 y la ν_1 .

Tabla IR-8. Frecuencias más significativas (cm^{-1}) del grupo NO_3^-

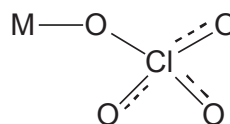
COMPUESTO	$\nu_5(\text{NO}_3^-)$	$\nu_1(\text{NO}_3^-)$
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	1384f	1247d
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	1385f	1246m
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	1384f	1237d
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	1383f	1297m,a
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	1384f	1247m
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1/2H ₂ O	1384f	1247m

VIBRACIONES DEL ClO_4^-

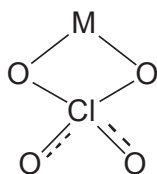
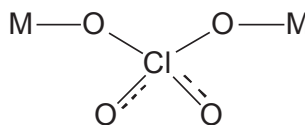
El anión perclorato puede aparecer de las siguientes formas⁴⁴:



Ion libre (T_d)



Unidentado (C_{3v})

Bidentado (C_{2v})Bidentado puente (C_{2v})

En general, este ion coordina al metal cuando sus complejos se preparan en disolventes no acuosos, pero en la mayoría de los casos se encuentra como contraión ya que es un ion poco coordinante.

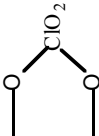
Tiene una estructura tetraédrica y pertenece al grupo puntual T_d , teniendo nueve grados de libertad distribuidos entre cuatro modos normales de vibración. La asignación de estos modos se muestra en la Tabla IR-9.

Cuando el grupo perclorato está unido al metal lo hace a través de un enlace covalente parcial de uno de sus átomos de oxígeno y este átomo deja de ser equivalente a los otros tres y se rebaja la simetría a C_3 . Si son dos átomos de oxígeno los que están implicados en la coordinación obtenemos una simetría C_{2v} ⁵⁷⁻⁵⁹.

En general, las frecuencias triplemente degeneradas ν_3 y ν_4 son las que se observan en el infrarrojo de los percloratos unidentados y libres, donde ν_3 es una banda fuerte con un máximo poco definido y que está ocasionalmente desdoblada. A veces se observa una banda ν_1 , que está teóricamente prohibida en el infrarrojo, como una banda débil a 930 cm^{-1} y puede llegar a ser débilmente permitida debido a la distorsión del ion a una simetría más baja que la suya.

Las bandas asignadas para los complejos derivados de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ se recogen en la Tabla IR-10. Como muestran las bandas, no se pueden diferenciar por esta técnica los complejos donde el perclorato actúa como contraión de aquellos en los que está coordinado al metal.

Tabla IR-9. Vibraciones del grupo ClO_4^- en función de la simetría

Estado de ClO_4^-	Simetría	ν_2	ν_6	ν_1	ν_4	ν_3	ν_5
$-\text{O}^*-\text{ClO}_3$	C_{3v}	$\text{A}_1(\text{I,R})$ Tensión ClO	$\text{E}(\text{I,R})$ Rocking	$\text{A}_1(\text{I,R})$ Tensión s. ClO_3	$\text{E}(\text{I,R})$ Flexión s. ClO^*	$\text{A}_1(\text{I,R})$ Flexión s. ClO_3	$\text{A}_1(\text{I,R})$ Flexión a. ClO_3
		↑		↙	↗	↙	↗
ClO_4	Td	ν_1 $\text{A}(\text{R})$	ν_2 $\text{E}(\text{R})$	ν_3 $\text{F}_2(\text{I,R})$	ν_4 $\text{F}_2(\text{I,R})$		
		Tensión s.	Flexión s.	Tensión s.	Flexión a.		
	C_{2v}	ν_2	ν_4	ν_1	ν_8	ν_3	ν_9
		↓	↓	↓	↓	↓	↓
		$\text{A}_1(\text{I,R})$ ClO_2^* Tensión s.	$\text{A}_1(\text{I,R})$ Cl-O_2^* Flexión s.	$\text{A}_1(\text{I,R})$ Cl-O_2 Tensión s.	$\text{B}_2(\text{I,R})$ Cl-O_2^* Tensión a.	$\text{A}_1(\text{I,R})$ Cl-O_2 Flexión s.	$\text{B}_2(\text{I,R})$ Rocking

A y B, no degenerado. E, doblemente degenerado. F, triplemente degenerado; I, activo en IR. R, activo en Raman; s, simétrica. a, antisimétrica. O*, referente al átomo que coordina.

Tabla IR-10. Frecuencias más significativas (cm^{-1}) del grupo ClO_4^-

COMPUESTO	$\nu_3 (\text{ClO}_4^-)$	$\nu_4 (\text{ClO}_4^-)$
$[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{ClO}_4)] \cdot 1/3\text{EtOH}$	1122f - 1088f	636m
$[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{ClO}_4)]$	1122f - 1065f	606m,a
$[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1120f - 1080f	633m
$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{ClO}_4$	1121f - 1088f	627m
$[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{ClO}_4)] \cdot \text{EtOH}$	1121f - 1090f	627m
$[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{ClO}_4)]$	1121f - 1094f	677m

4.2 Infrarrojo lejano

Además de algunas bandas debidas a vibraciones de los ligandos, en esta región aparecen las bandas correspondientes a los modos de tensión metal-ligando y a algunos modos de deformación de los ángulos de enlace del entorno de coordinación del metal. Estas últimas son bandas de muy baja intensidad y de poco interés a los efectos de una discusión estructural estimativa, además de difíciles de localizar, por lo cual se han considerado sólo los modos de tensión más significativos.

En las Tablas IR-11 – IR-19 se incluyen las frecuencias más significativas correspondientes a las bandas observadas en esta región y su probable asignación, para lo que se han tenido en cuenta otras asignaciones propuestas para complejos similares con otras tiosemicarbazonas, recogidos en la bibliografía⁶⁰⁻⁷¹. Las bandas más características en esta zona son la metal-halógeno, metal-nitrógeno azometino, metal-oxígeno, metal azufre y, en algunos casos, metal-acetato.

En la región $500\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ se observan las bandas M-N y M-S, apareciendo las primeras a mayor frecuencia que las segundas. En ocasiones la existencia de otras bandas en el mismo intervalo dificulta la asignación de las mismas.

Las bandas M-O encontradas concuerdan con los valores obtenidos en la bibliografía para otros complejos análogos⁷²⁻⁷⁵.

Las bandas metal-halógeno se sitúan normalmente⁷⁶ a frecuencias inferiores a 325 cm^{-1} y su posición depende de factores tales como:

- Número de coordinación del metal: un aumento de dicho número origina una disminución de la frecuencia.

- Masa del metal: al aumentar ésta se suele observar un desplazamiento a frecuencias menores.
- Masa del halógeno: se observa un aumento de frecuencia al aumentar la masa del halógeno, aunque en ocasiones es difícil de apreciar⁷⁷.

– *Complejos de Ni^{II}, Pd^{II} y Pt^{II}*

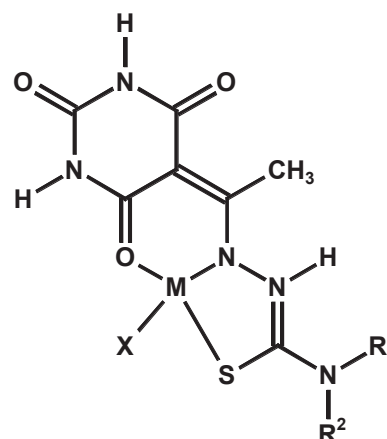
En la tabla IR-11, se incluye la asignación propuesta para los modos de tensión metal-ligando halógeno-metal correspondientes a los complejos de estos metales.

Tabla IR-11. Frecuencias IR metal-ligando y halógeno-metal (cm^{-1}) propuestas para los complejos que se indican

COMPUESTO	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-O})$
[Ni(AB4DH)(OAc)(H ₂ O) ₂]	465m,a	351d		254m
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	474m	388m,a	346f	263f
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	401d	355d	322f	231d
[Ni(AB4M)(OAc)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	465m	346m,a		253m,a
[Pd(AB4M)Cl]	466d	350h	335m	278d
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	401f	337m		257d
[Ni(HAB4E)(OAc) ₂]	466f		376m	260f
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	467f	396f	326m	278m
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	465m		319f,a	
[Ni(AB4DM)(OAc)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O	476m	347f	390m	226f
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	467m	395m	351d	254m
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	469f	393m	323m	278d
[Ni(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O	467f	344d		254f
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	470m	386f		279f
[Pt(AB4Pip)Cl]·6H ₂ O	466m	394m	323m	254m
[Ni(AB4Hexim)(OAc)(H ₂ O) ₂]	466m		395m	286f,a
[Pd(AB4Hexim)Cl]·7/2H ₂ O	465m	395m	339m,a	272d
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	465m	398h	316f,a	255d

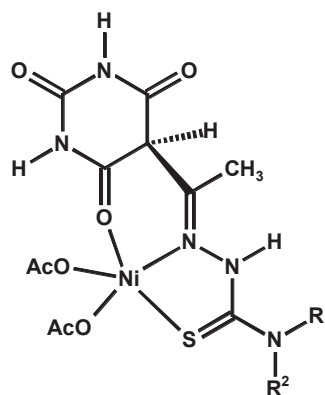
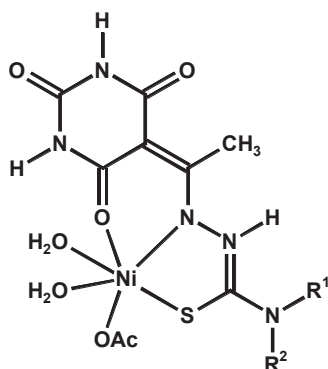
En los complejos de paladio y platino el metal se encuentra coordinado al ligando desprotonado y a un átomo de cloro, adoptando la estructura plano-cuadrada típica de estos metales y, por lo tanto, los espectros de estos compuestos

deben presentar un mínimo de cuatro bandas que se han asignado a los modos de tensión M-N, M-O, M-S y M-Cl, confirmando así que la tiosemicarbazona actúa como ligando tridentado ONS y la existencia del átomo de cloro también como ligando, lo que, por otra parte, es concordante con los datos estructurales obtenidos de la difracción de rayos X.



[M(L)X] (M = Pd, Pt; X = Cl)

En cuanto a los complejos de níquel, la ayuda de otras técnicas de caracterización nos ha permitido asignar una estructura octaédrica para todos ellos excepto para el [Ni(HAB4E)(OAc)₂] que presenta una geometría entre bipiramidal trigonal y piramidal tetragonal.



- Complejos de Zn^{II} y Cd^{II}

La mejor guía para la asignación de las bandas debidas a los modos de tensión metal-halógeno es su dependencia con la masa del halógeno. Clark y Dunn⁷⁸ encontraron que para cloro-, bromo- e yodo-complejos análogos de metales de la primera serie de transición, incluyendo el cinc, la relación $\nu(\text{MBr})/\nu(\text{MCl})$ está comprendida entre 0.65-0.85 y la relación $\nu(\text{MI})/\nu(\text{MCl})$ es próxima a 0.64^{79,80}. Este

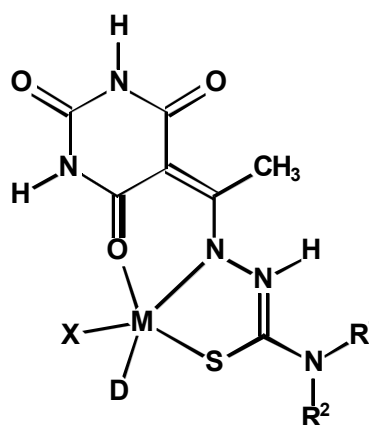
criterio se ha extendido a los complejos de cadmio(II), basándose en las frecuencias de vibración activas en infrarrojo de los iones complejos MX_4^{2-} , que dan relaciones $\nu(\text{Cd-Br})/\nu(\text{M-Cl}) = 0.70$ y $\nu(\text{Cd-I})/\nu(\text{M-Cl}) = 0.56$, y luego en los datos experimentales⁸¹⁻⁸³.

Tabla IR-12. Relación de frecuencias para los complejos derivados de haluros de cinc y cadmio

Compuestos	$\nu(\text{M-Br})/\nu(\text{M-Cl})$	$\nu(\text{M-I})/\nu(\text{M-Cl})$
[Zn(AB4DH)X]	0.89	0.89
[Cd(AB4DH)X]	0.69	0.68
[Zn(AB4M)X]	0.76	0.76
[Cd(AB4M)X]	0.76	0.67
[Zn(AB4E)X]	0.68	0.67
[Cd(AB4E)X]	0.79	0.65
[Zn(AB4DM)X]	0.72	0.70
[Cd(AB4DM)X]	0.70	0.69
[Zn(AB4Pip)X]	0.67	0.60
[Cd(AB4Pip)X]	0.76	
[Zn(AB4Hexim)X]	0.75	
[Cd(AB4Hexim)X]	0.74	0.60

Para los complejos con haluros de cinc y cadmio los cocientes calculados se encuentran recogidos en la Tabla IR-12, en donde puede observarse que los valores concuerdan con los recogidos en la bibliografía^{44,84}.

Como nos confirman también los datos obtenidos mediante difracción de rayos X, la mayoría de los complejos de cinc presentan un índice de coordinación 5 a expensas de tres átomos donadores del ligando monodesprotonado, un átomo de halógeno y una molécula de disolvente. Esto queda igualmente confirmado mediante la espectroscopia infrarroja, ya que se observan las bandas M-N, M-S, M-O y M-X.



[M(L)XD] (M = Zn o Cd, X = Cl, Br, I, AcO; D = disolvente)

Tabla IR-13. Frecuencias IR metal-ligando y halógeno-metal (cm^{-1}) propuestas para los complejos que se indican

COMPUESTO	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-O})$
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	463m,a	385m,a	232f,a	429m
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{MeOH}$	466f	359d	206f	425f
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	463m	383m,a	206f	422f
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	464m	385m,a	202f	430f,a
$[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	430m	352d	278d	424m
$[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{MeOH})]$	432f	343d	193m	419f
$[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{HAB4DH})]\cdot \text{MeOH}$	430f,a		188f,a	412f,a
$[\text{Cd}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{HAB4DH})]\cdot \text{H}_2\text{O}$		352d - 322m		394m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-14. Frecuencias IR metal-ligando y halógeno-metal (cm^{-1}) propuestas para los complejos que se indican

COMPUESTO	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-O})$
$[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{MeOH}$	459m	377m	258m	418f
$[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	461f	333f	197f	418f
$[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{I}(\text{MeOH})]$		335m	171m,a	426m
$[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$	464m	337h		426f - 393m
$[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{MeOH}$	431m	349m,a	254d	418m
$[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	432f	346m	193m	415m
$[\text{CdI}_2(\text{HAB4M})_2]\cdot \text{MeOH}$		344m,a	170h - 151m	
$[\text{Cd}(\text{AB4M})(\text{OAc})]\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	433f,a	344m.a		395m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-15. Frecuencias IR metal-ligando y halógeno-metal (cm^{-1}) propuestas para los complejos que se indican

COMPUESTO	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-O})$
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	451m	340m,a	255f	420f
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	449m	337m	191f	420m
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	465m	337m,a	177f,a	428m,a
$[\text{Zn}(\text{AB4E})(\text{OAc})(\text{MeOH})]$	441f	327m	397f	417f - 397f
$[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$	440f	332d	254m,a	397f
$[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{MeOH})]\cdot \text{MeOH}$	438f	328d	202m	398f
$[\text{CdI}_2(\text{HAB4E})_2]\cdot \text{MeOH}$		393m	164f,a	
$[\text{Cd}(\text{AB4E})(\text{OAc})]\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	424f	321m		394f

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-16. Frecuencias IR metal-ligando y halógeno-metal (cm^{-1}) propuestas para los complejos que se indican

COMPUESTO	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-O})$
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	469m	355m	268f	436f
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	470m	355m	194f,a	435f,a
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{MeOH})]$	441m,a	336m	187f,a	426m
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	444m	345m,a	414m	383d
$[\text{Cd}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{MeOH})]$	438m		289m,a	412m
$[\text{CdBr}_2(\text{HAB4DM})_2]\cdot\text{MeOH}$		393m - 323m	202f - 147d	
$[\text{Cd}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{HAB4DM})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	413f	322m	200f,a	393m
$[\text{Cd}(\text{AB4DM})(\text{OAc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	434m	339f,a		416m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Tabla IR-17. Frecuencias IR metal-ligando y halógeno-metal (cm^{-1}) propuestas para los complejos que se indican

COMPUESTO	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-O})$
$[\text{Zn}(\text{AB4Pip})(\text{HAB4Pip})\text{Cl}]$	468m	350d	302m	420m,a
$[\text{Zn}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	469m		177f,a	420h
$[\text{Zn}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{I}]\cdot\text{MeOH}$	468m	346d	144m	425f
$[\text{Zn}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	432f	336m		393m - 432f
$[\text{Cd}(\text{AB4Pip})\text{Cl}(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$	433m,a	334m	186f,a	396m
$[\text{Cd}(\text{AB4Pip})\text{Br}(\text{HAB4Pip})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	425m	328d	170f,a	418h
$[\text{Cd}(\text{AB4Pip})\text{I}(\text{HAB4Pip})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	-	325m,a	158f,a	393d
$[\text{Cd}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	415m	-		395m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

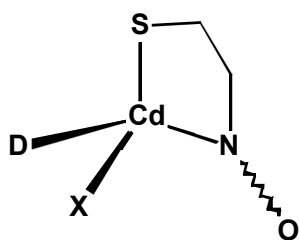
En los complejos de cinc de fórmula general $[\text{M}(\text{L})\text{X}(\text{HL})]$, por analogía con estructuras conocidas de otros complejos similares de dichos metales, debe esperarse para el metal un número de coordinación cinco conseguido a expensas de un ligando actuando como tridentado, el otro como monodentado a través del átomo de azufre y un halógeno o grupo acetato, según el caso. Dicha coordinación está también confirmada por la estructura del cristal $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})]\cdot\text{DMSO}$.

Tabla IR-18. Frecuencias IR metal-ligando y halógeno-metal (cm^{-1}) propuestas para los complejos que se indican

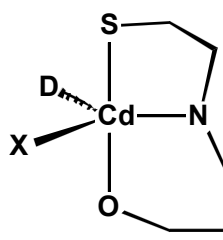
COMPUESTO	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-O})$
$[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	471m	355m	270f	435f
$[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	452m	337m	171f,a	431m
$[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]$	466m	322m	154m	444f
$[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$	449m	320d		432m,a - 393m
$[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}(\text{MeOH})]$	433f	337m	273m	404m
$[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{Br}(\text{MeOH})]$	433f	337m	176d	404m
$[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{MeOH})]$	445h	296d	148m	421f,a
$[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})] \cdot (\text{EtOH})$	444f	322m		393m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

En el caso de los complejos de cadmio(II), no conviene olvidar que Pearson⁸⁵ en su escala de blandura de iones metálicos, califica al ion Cd^{2+} como un *ácido blando*, a diferencia del Zn^{2+} que lo califica como *ácido frontera*. Esto significa, cuando menos, que las posibilidades de que las presentes tiosemicarbazonas coordinen al cadmio(II) como ligandos tridentados ONS son poco favorables y consecuentemente debe esperarse que actúen como ligandos bidentados a través de sus átomos de azufre tiolato y de nitrógeno azometina, formando un anillo quelato de cinco miembros que contribuye a la estabilización del sistema. Así, en los complejos de cadmio(II) que responden a la fórmula general $[\text{Cd}(\text{TSC})\text{XD}]$ probablemente la geometría de coordinación del metal sea tetraédrica diostorsionada, con un esqueleto CdNSXD (I), aunque pueda existir una contradicción con el carácter de *base dura* de D. Una alternativa poco probable, sería una geometría bipiramidal trigonal distorsionada y un esqueleto CdONSXD (II) similar a la que presentan los complejos de zinc(II).

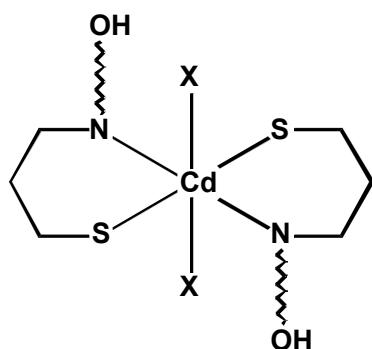


I

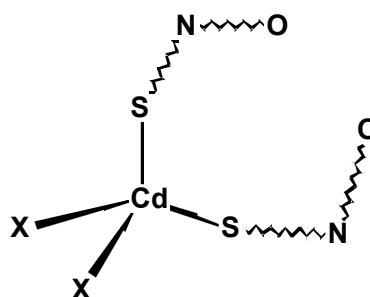


II

En el caso de los complejos de cadmio(II) que responden a una fórmula general $[\text{Cd}(\text{TSC})_2\text{X}_2]$, podemos considerar una primera posibilidad en la que cada tiosemicarbazona actúe como ligando bidentado neutro NS en su forma *enol*, y que la geometría de coordinación sea octaédrica (III), en cualquiera de sus isómeros, lo cual es muy poco probable, o bien que la geometría de coordinación sea tetraédrica con simetría puntual C_{2v} (IV) y donde cada una de las tiosemicarbazonas se comporta como ligando monodentado a través del átomo de azufre tiocarbonilo.



III



IV

Nos inclinamos por esta última opción presente en complejos de dihaluros de cadmio con ligandos con átomos de azufre tiocarbonilodadores como $[\text{CdI}_2(\text{ETTC})_2]$ (ETTC = etilentrítioarbonato)⁸⁶ o con ligandos con grupos tioamida, como $[\text{CdI}_2(\text{BCTA})_2]$ (BCTA = bencenocarbotioamida)⁸⁷ o $[\text{CdX}_2(\text{DEBCTA})_2]$ (DEBCTA = N,N-dietilbencenocarbotioamida, X = Br, I)⁸⁸.

De acuerdo con esta propuesta, que implica un esqueleto CdS_2X_2 , deben esperarse ocho vibraciones fundamentales activas en infrarrojos ($4\text{A}_1 + 2\text{B}_1 + 2\text{B}_2$) y solamente una activa en Raman (A_2) que pueden describirse como $\nu_s(\text{CdX})$ (A_1), $\nu_{as}(\text{CdX})$ (B_1), $\delta(\text{XCdX})$ (A_1), $\nu_s(\text{CdS})$ (A_1), $\nu_{as}(\text{CdS})$ (B_2), $\delta(\text{SCdS})$ (A_1), un modo de *torsión* (A_1) y dos modos *rocking* ($\text{B}_1 + \text{B}_2$) no localizados en un grupo particular, pero implicando oscilaciones CdX_2 en el plano y fuera del plano, respectivamente⁴⁴.

En concordancia con lo anterior, en los espectros de estos complejos de cadmio deberán observarse dos bandas asignables a vibraciones de tensión cadmio-halógeno y otras dos debidas a cadmio-azufre, así como alguna mas debida a deformaciones.

Las frecuencias $\nu(\text{Cd-X})$, donde $X = \text{Br}$ o I , aparecen por debajo de 200 cm^{-1} y en consonancia con ello se ha procedido a asignar a $\nu(\text{CdBr})$ a las bandas que aparecen a 202 y 147 cm^{-1} , aunque esta última pueda ser debida a deformaciones CdBr_2 . Los modos $\nu(\text{CdI})$ se han asignado a las bandas que aparecen a 170 - 151 y 164 cm^{-1} en $[\text{CdI}_2(\text{HAB4M})_2]$ (Tabla IR-14) y $[\text{CdI}_2(\text{HAB4E})_2]$ (Tabla IR-15), respectivamente.

En cuanto a los modos de tensión cadmio-azufre, como ya se ha explicado anteriormente, debería aparecer dos bandas entre 350 y 300 cm^{-1} , pero solo en $[\text{CdBr}_2(\text{HAB4DM})_2]$ se cumple esto (Tabla IR-16). En los complejos que contienen yodo como ligando, se observa una sola banda en la región 400 - 300 cm^{-1} . La segunda banda posiblemente sea muy débil y no se vea o puede estar acoplada con alguna que las tiosemicarbazonas presentan en esa zona.

En cuanto a los complejos con acetato, que tienen de fórmula $[\text{Cd}(\text{TSC})(\text{OAc})]$, donde la tiosemicarbazona se encuentra monodesprotonada, y que contienen un número variable de moléculas de disolvente de cristalización, de acuerdo con anteriores consideraciones, se trata de especies dinucleares con doble puente acetato, donde cada átomo de cadmio se encuentra tetraédricamente coordinado por una tiosemicarbazona que actúa como ligando bidentado NS a través del átomo de azufre tiolato y el de nitrógeno azometina, y de dos átomos de oxígeno de dos grupos acetato que pueden estar como puentes monoatómicos o como bidentados puente, en alguna de sus tres posibles configuraciones. Posiblemente sea esta última disposición, o una mezcla de ambas, debido a un cierto impedimento estérico como consecuencia del volumen que ocupa cada tiosemicarbazona. En cualquier caso deben esperarse, al menos, cuatro bandas debidas a los modos de tensión $\nu(\text{CdS})$, $\nu(\text{CdN})$ y dos $\nu(\text{CdO})$. En los espectros ahora estudiados únicamente se han localizado tres bandas que se han asignado de acuerdo con datos encontrados en compuestos similares.

– Complejos de Cu^{II}

Los complejos de cobre(II) responden, en consonancia con el análisis estructural por difracción de rayos X, a dos estequiometrías, $[\text{Cu}(\text{TSC})\text{X}]$ y $[\text{Cu}(\text{TSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con geometrías cuadrado plana y piramidal tetragonal distorsionadas. En cualquier caso, los espectros IR en la región 500 - 100 cm^{-1} presentan bandas que se han asignado a los modos $\nu(\text{CuO})$, $\nu(\text{CuN})$, $\nu(\text{CuS})$ y $\nu(\text{CuCl})$, en su caso.

Tabla IR-19. Frecuencias IR metal-ligando y halógeno-metal (cm^{-1}) propuestas para los complejos de cobre(II) que se indican

COMPUESTO	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-O})$
[Cu(AB4DH)(OAc)]	442m	383m		555m
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	450f	393m		552d
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	434f	338f	232m	552m
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	445h	304m		553m
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	433f	387m,a		555m / 528d
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	424m	393f		555m
[Cu(AB4M)Cl]	442f	365m,a	241m	558m
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	444f	374m		553m
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	426f	323m		555m / 532d
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	446f	322m		554m
[Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH	435m	378m	231f	557m
[Cu(AB4E)(H ₂ O)](ClO ₄)·H ₂ O	440d	345d		553m
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	425d	312f,a		572m / 527d
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	425m	312f		552d
[Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH	449f	314m		553m
[Cu(AB4DM)(H ₂ O)]·ClO ₄	446m,a			553m
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7/2H ₂ O	430m			550m / 515d
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	431f	320h		532m
[Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH	429f		231m	529m
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)]·EtOH	427m,a	323m,a		554m
[Cu(AB4Hexim)(OAc)]·3H ₂ O	433d	321m,a		559m / 528d
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1/2H ₂ O	433f	322m		532m
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1/2EtOH	433f	317f	244m	556m
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	441m	316m		555m

f: fuerte; m: media; d: débil; h: hombro; a: ancha

Aunque en muchos de los espectros de estos compuestos debería aparecer mas de una banda atribuible a los modos $\nu(\text{CuO})$ correspondientes a la coordinación de la tiosemicarbazona a través del grupo carbonilo del anillo barbitúrico, al anión y/o agua coordinados, en general, solamente se ha localizado una banda de intensidad media en la región 550 cm^{-1} (Tabla IR-19) que se propone asignar a dichos modos, pero no es posible decidir a que tipo de tales vibraciones de tensión corresponde.

En algunos complejos con acetato se observa una banda débil cercana a 530 cm^{-1} que se propone como una segunda vibración $\nu(\text{CuO})$. Quizá esta segunda banda corresponda a la existencia de puentes acetato entre centros metálicos, lo que daría lugar a distancias mayores y en consecuencia darían lugar a vibraciones a frecuencias mas bajas.

Bibliografía

1. West, D. X.; Makeever, R. M.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L. *Polyhedron*, **3**(8), 947, 1984.
2. Jain, S. K.; Garg, B. S.; Bhoon, Y. K.; Klayman, D. L.; Scovill, J. P. *Spectrochim. Acta*, **41A**(3), 407, 1985.
3. West, D. X.; Huffman, D. L.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **16**(6), 565, 1991.
4. West, D. X.; Borowy, L. D. *Transition Met. Chem.*, **16**(1), 5, 1991.
5. West, D. X.; Carlson, C. S.; Bouck, K. J.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **16**(2), 271, 1991.
6. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Albert, J. N.; Liberta, A. E. *Spectrochim. Acta*, **49A**(12), 1809, 1993.
7. West, D. X.; Yang, Y.; Klein, T. L.; Goldberg, K. I.; Liberta, A. E.; Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A. *Polyhedron*, **14**(12), 1681, 1995.
8. West, D. X.; Thientanavanich, I.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **20**(3), 303, 1995.
9. West, D. X.; Ingram, J. J.; Kozub, N. M.; Bain, G. A.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **21**(3), 213, 1996.
10. West, D. X.; Salbert, M. M.; Bain, G. A.; Liberta, A. E.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S. *Transition Met. Chem.*, **21**(3), 206, 1996.
11. West, D. X.; Owens, M. D. *Transition Met. Chem.*, **23**(1), 87, 1998.
12. Domínguez, J. R. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 1996.
13. Pérez, T. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 1998.
14. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; El-Sawaf, A. K.; Van Meurs, F.; Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E. *Polyhedron*, **18**(22), 2919, 1999.
15. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, **19**, 1873, 2000.
16. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, **55b**, 511, 2000.
17. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Carballo, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**(6), 961, 1999.
18. Wiles, D. M.; Suprunchuk, T. *Can. J. Chem.*, **47**, 1087, 1969.
19. Bamgboye, T.; Bamgboye, O. A. *Inorg. Chim. Acta*, **105**, 223, 1985.
20. Russell, R. A.; Thomson, H. W. M. *Spectrochim. Acta*, **8**, 136, 1956.
21. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Sordo, J.; García-Tasende, M. S.; Vázquez-López, E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4289, 1997.
22. West, D. X.; Ahrweiller, P. M.; Ertem, G.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Flippen, A.; Judith, L. *Transition Met. Chem.*, **10**, 264, 1985.
23. Mohan, M.; Gupta, N. S.; Kumar, M.; Antholine, W. E.; Ahmed, M. J.; Jha, N. K. *Transition Met. Chem.*, **19**, 265, 1994.

24. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Tarasconi, P.; Pelizzi, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 361, 1989.
25. Ali, M. A.; Dey, K.; Nazimuddin, M.; Smith, F. E.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Jesinski, J. M. *Polyhedron*, **15**(19), 3331, 1996.
26. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Owens, M. D.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **22**(4), 366, 1997.
27. Agarwala, B. V.; Himgorani, S.; Puri, V.; Khetrapal, C. L.; Naganagowda, G. A. *Transition Met. Chem.*, **19**(4), 426, 1994.
28. West, D. X.; Scovill, J. P.; Silverton, J. V.; Bavoso, A. *Transition Met. Chem.*, **11**, 123, 1986.
29. Rastogi, D. K. ; Sharma, K. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2219, 1974.
30. Adejumbi, J. A.; Goddard, D. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 910, 1977.
31. Mahadevaooam, D. D.; Ananda Murthy, A. S. *Aust. J. Chem.*, **25**(7), 1565, 1972.
32. Willes, D. M.; Gingras, B. A.; Suprunchuk, T. *Can. J. Chem.*, **45**, 469, 1967.
33. Willes, D. M.; Suprunchuk, T. *Can. J. Chem.*, **45**, 2258, 1967.
34. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Tarasconi, P.; Pelizzi, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 361, 1989.
35. Jain, S. K.; Garg, B. S.; Bhoon, Y. K. *Spectrochim. Acta*, **42A**(9), 959, 1986.
36. Garg, B.; Prathapachandra Kurup, M. R.; Jain, S. K. *Transition Met. Chem.*, **16**, 111, 1991.
37. Levi, L.; Huble, C. E. *Anal. Chem.*, **28**, 1591, 1956.
38. Sasaki, I.; Gaudemer, A.; Chiaroni, A.; Riche, C. *Inorg. Chim. Acta*, **112**, 119, 1986.
39. Bojarski, J. T.; Mokrosz, J. L.; Barton, H. J.; Paluchowska, M. H. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **38**, 229, 1987.
40. Jiménez, A.; Jiménez, H.; Borrás, J.; Ortiz, R. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **14**(8), 1099, 1984.
41. Masoud, M. S.; Heiba, M. A.; Ashmawy, M. F. *Transition Met. Chem.*, **3**, 124, 1983.
42. Neelam Jalil, N. S.; Aminu, S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26**(3), 385, 1996.
43. Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord Chem. Rev.*, **33**, 227, 1980.
44. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed., Wiley, USA, 1997.
45. Bresolin, L.; Burrow, R. A.; Hörner, M.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A. *Polyhedron*, **16**(23), 3947, 1997.
46. Greenaway, A. M.; O'Connor, C. J.; Overman, J. W.; Sinn, E. *Inorg. Chem.*, **20**, 1408, 1981.
47. Alyea, E. C.; Dia, S. A.; Ferguson, G.; Khan, M. A.; Roberts, P. J. *Inorg. Chem.*, **18**(9), 2433, 1979.
48. Edwards, D. A.; Hayward, R. N. *Can. J. Chem.*, **46**, 3443, 1968.
49. Alyea, E. C.; Dia, S. A. *Can. J. Chem.*, **57**, 83, 1968.
50. Addison, C. C.; Logan, N.; Wallwork, C. S.; Garner, C. D. Q. *Rev. Chem. Soc.*, 289, 1971.

51. Kleywegt, G. J.; Wiesmeijer, W. G. R.; Van Driel, G. J.; Driessen, W.; Reedijk, J.; Noordik, J. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2177, 1985.
52. Lever, A. B. P.; Mantovani, E.; Ramaswamy, B. S. *Can. J. Chem.*, **49**, 1957, 1971.
53. Goodgame, D. M. L.; Cotton, F. A. *J. Chem. Soc.*, 3735, 1961.
54. Curtis, N. F.; Curtis, Y. M. *Inorg. Chem.*, **4**(6), 804, 1965.
55. Smith, B. *Infrared Spectral Interpretation*, CRC Press LLC, USA, 1999.
56. Casas, J. S.; Castellano E. E.; Condori, F.; Couce, M. D.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Varela, J. M.; Zuckerman-Schpechor, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4421, 1997.
57. Hathaway, B. J.; Underhill, A. E. *J. Chem. Soc.*, 3091, 1961.
58. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; El-Sawaf, A. K.; Van Meurs, F.; Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E. *Polyhedron*, **18**(22), 2919, 1999.
59. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Rijn, J. V.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349, 1984.
60. Monaci, A.; Tarli, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 499, 1980.
61. Mostafa, M. M.; El-Hammid, A.; Shallaby, M.; El Asmy, A. *Transition Met. Chem.*, **6**, 303, 1981.
62. Saha, N.; Mukherjee, N. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **14**(8), 1151, 1984.
63. Puniyani, S.; Srivastava, T. S. *Indian J. Chem.*, **24**^a, 240, 1985.
64. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, **12**, 365, 1987.
65. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, **13**, 277, 1988.
66. Casas, J. S.; Castaño, M. V.; García-Tasende, M. S.; Martínez-Santamaría, I.; Sordo, J.; Castellano, E. E.; Zuckerman-Schpechor, J. *J. Chem. Research*, 324, 1992.
67. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Gebremedhin, H.; Castiñeiras, A.; Liberta, A. E. *Polyhedron*, **12**(15), 1887, 1993.
68. Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Hiller, W.; Strähle, J. *Polyhedron*, **12**(9), 1083, 1993.
69. Castiñeiras, A.; Bermejo, E.; West, D. X.; Ackerman, L. J.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron*, **18**(10), 1463, 1999.
70. El-Sawaf, A. K.; West, D. X.; El-Saied, F. A.; El-Bahnasawy, R. M. *Transition Met. Chem.*, **23**(4), 417, 1998.
71. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Papageorgiou, A.; West, D. X. *Polyhedron*, **16**(20), 3625, 1997.
72. Masoud, M. S.; Heiba, A. M.; Soliman, E. M. *Transition Met. Chem.*, **14**, 175, 1989.
73. Sasaki, I.; Gaudemer, A.; Chiaroni, A.; Riche, C. *Inorg. Chim. Acta*, **112**, 119, 1986.
74. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Polyhedron*, **18**, 3695, 1999.
75. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mössmer, C.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, **54b**, 777, 1999.
76. Coates, G. E.; Ridley, D. *J. Chem. Soc.*, 166, 1968.
77. Clark, R. J. H. *Spectrochim. Acta*, **21**, 955, 1965.

78. Clark, R. J. H.; Dunn, T. M. *J. Chem. Soc.*, **1**, 1198, 1963.
79. Clark, R. J. H.; Williams, C. S. *Inorg. Chem.*, **4**, 350, 1965.
80. Deacon, G. B.; Green, J. H. S.; Harrison, D. J. *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1921, 1968.
81. Arquero, A.; Masaguer, J. R.; Castiñeiras, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **531**, 183, 1984.
82. Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Conde, M. C. G.; Hiller, W. *Polyhedron*, **12**(13), 1655, 1993.
83. Castiñeiras, A.; Díaz, G.; Florencio, F.; García-Blanco, S.; Martínez-Carrera, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **567**, 101, 1988.
84. West, D. X.; Carlson, C. S.; Liberta, A. E.; Scovill, J. P. *Transition Met. Chem.*, **15**, 383, 1990.
85. Perason, R. G., *Chem. in Britain*, **3**, 103, 1967.
86. Castiñeiras, A., Vidal, C. F., Bastida, R., Macías, A., Hiller, W., *Polyhedron*, **7**, 2503, 1988.
87. Castiñeiras, A.; Arquero, A.; Masaguer, J. R.; Ruíz-Amil, A.; Martínez-Carrera, S.; García-Blanco, S., *Polyhedron*, **4**, 143, 1985.
88. Castiñeiras, A.; Arquero, A.; Masaguer, J. R.; Martínez-Carrera, S.; García-Blanco, S.; *Z. anorg. allg. Chem.*, **539**, 219, 1986.

5. MOMENTOS MAGNÉTICOS

Se ha medido la susceptibilidad magnética de los complejos paramagnéticos de níquel y cobre introduciendo las muestras en un campo magnético H que crea una magnetización M en el interior de las mismas. Con los datos obtenidos de H y M se realizó una representación gráfica, que al ajustarla linealmente se obtuvo la pendiente $M/H = \chi$, donde χ es la susceptibilidad magnética. Esto nos permite calcular la susceptibilidad molar χ_M a partir de la siguiente expresión:

$$P_m \cdot M/H = \chi_M$$

en donde P_m es el peso molecular del complejo.

Lo que realmente mide el aparato es la susceptibilidad total de la muestra, pero el tratamiento de datos se realiza sobre la susceptibilidad paramagnética, que se calcula eliminando la contribución diamagnética. Por lo tanto¹:

$$\chi_M(\text{medida}) = \chi_M(\text{paramagnética}) - \chi_M(\text{diamagnética})$$

Factores como la polarización del ion, que varía de un compuesto a otro, podrían afectar a la contribución diamagnética. Se podrían asignar valores medios para el cálculo de la susceptibilidad diamagnética, pero se cometería un considerable error. Por ello se han utilizado como factores de corrección las constantes diamagnéticas de Pascal y las correcciones constitutivas $\lambda^{2,3}$.

Para el cálculo de $\chi_M(\text{diamagnética})$ se utilizó la ecuación de Pascal²:

$$\chi_M(\text{diamagnética}) = \sum n_A \cdot \chi_A + \sum \lambda$$

en donde n_A es el número de átomos de A de susceptibilidad atómica χ_A en la molécula, y λ es la corrección constitutiva que depende de la naturaleza de los enlaces.

Para el cálculo de los momentos magnéticos se empleó la siguiente ecuación:

$$\mu = \sqrt{\chi_M(\text{paramagnética}) - \chi_M(\text{diamagnética}) \cdot T}$$

– *Complejos de níquel(II)*

Para un sistema d^8 como el Ni(II), el valor de la contribución de espín al momento magnético es de 2.83 MB. Sin embargo, en las tablas pueden observarse valores 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 degenerado⁴. Como se puede deducir de la Tabla MM-1 no se puede utilizar el valor de los momentos magnéticos a temperatura ambiente para distinguir entre complejos tetraédricos y complejos con índice de coordinación cinco de alto espín.

Tabla MM-1. Valores típicos de los momentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente de complejos de níquel(II) en varios entornos de coordinación

Coordinación	μ_{ef} (MB)
Octaédrica	2.9 – 3.3
Bipiramidal trigonal	3.2 – 3.8
Piramidal cuadrada	3.2 – 3.4
Tetraédrica	3.2 – 4.0
Plano-cuadrada	Diamagnético

Normalmente son mayores los momentos magnéticos para complejos tetraédricos y bipiramidales trigonales, ya que poseen estados degenerados y se espera también una mayor contribución orbital para complejos piramidales cuadrados ya que tienen un nivel de energía cerca del estado fundamental⁵.

Como se puede observar en la Tabla MM-2 todos los complejos de níquel son paramagnéticos y con valores de μ concordantes con las geometrías propuestas ya en páginas anteriores y confirmadas por difracción de rayos X.

El valor de 3.40 MB obtenido para $[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{HAB4E})]$ es similar a los encontrados para otros compuestos octaédricos⁶⁻¹¹, lo que puede ser normal debido a la clara relación existente entre la geometría de pirámide cuadrada con simetría C_{4v} asignada para este compuesto y la de los complejos tetragonales con índice de coordinación seis, ya que la única diferencia entre estas dos geometrías es la eliminación o separación de uno de los ligandos del complejo tetragonal¹². Por otra parte, este valor confirma la interpretación estructural realizada para este compuesto a partir de su espectro IR en el intervalo $500 - 100 \text{ cm}^{-1}$ vista en el capítulo anterior.

Tabla MM-2. Valores de momentos magnéticos de los complejos de Ni(II)

COMPUESTO	μ_{eff} (MB)
[Ni(AB4DH)(OAc)(H ₂ O) ₂]	3.12
[Ni(AB4M)(OAc)(H ₂ O) ₂] $\cdot$ 2H ₂ O	3.60
[Ni(OAc) ₂ (HAB4E)]	3.40
[Ni(AB4DM)(OAc)(H ₂ O) ₂] $\cdot$ H ₂ O	3.16
[Ni(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O) ₂] $\cdot$ H ₂ O	3.34
[Ni(AB4Hexim)(OAc)(H ₂ O) ₂]	3.25

– Complejos de cobre(II)

Para un sistema d^9 como el Cu(II), el valor de la contribución de espín al momento magnético es de 1.73 MB, pero debido también a la contribución orbital, pueden obtenerse valores mayores.

La mayoría de los complejos de cobre sintetizados presentan valores comprendidos entre los 1.82 y los 2.26 MB lo que confirma que se trata de complejos monómeros¹³⁻¹⁵. Sin embargo, los complejos [Cu(AB4M)(ClO₄)], [Cu(AB4Hexim)(ClO₄)], [Cu(AB4Pip)(OAc)] $\cdot$ 7/2H₂O, [Cu(AB4Pip)(NO₃)] $\cdot$ 3H₂O, [Cu(AB4Pip)Cl] $\cdot$ 1/2EtOH, [Cu(AB4Pip)(ClO₄)] $\cdot$ EtOH presentan valores comprendidos entre 1.24 y 1.51 MB que pueden deberse a la existencia en estos complejos de ciertas interacciones entre centros de Cu(II)^{17,18} lo cual es posible por formación de puentes tiolato, acetato y/o cloruro. Los momentos magnéticos de estos complejos se encuentran recogidos en la Tabla MM-3.

Tabla MM-3. *Valores de momentos magnéticos de los complejos de Cu(II)*

COMPUESTO	μ_{eff} (MB)
[Cu(AB4DH)(OAc)]	1.99
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	1.82
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	2.23
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1 / 3EtOH	2.10
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	2.16
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	2.19
[Cu(AB4M)Cl]	1.87
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	1.24
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	2.07
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	1.98
[Cu(AB4E)Cl]·1 / 2EtOH	2.04
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)(H ₂ O)	2.26
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	2.07
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	2.14
[Cu(AB4DM)Cl]·1 / 2EtOH	1.85
[Cu(AB4DM)(H ₂ O)]·ClO ₄	2.25
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7 / 2H ₂ O	1.45
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	1.50
[Cu(AB4Pip)Cl]·1 / 2EtOH	1.30
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)]·EtOH	1.45
[Cu(AB4Hexim)(OAc)]·5H ₂ O	2.11
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1 / 2H ₂ O	2.01
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1 / 2EtOH	1.89
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	1.51

Bibliografía

1. Dessyn, H. O.; Herman, M. A. *Spectrochim. Acta*, **23A**(8), 2457, 1967.
2. West, D. X.; Makeever, T.; Scovill, J. P. ; Klayman, D. L. *Polyhedron*, **3**(8), 947, 1984.
3. Mukkanti, K.; Pandeya, K. B.; Singh, R. P. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **15**, 613, 1985.
4. West, D.X.; Huffman, D. L.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **16**(6), 565, 1991.
5. Hathaway, B. J. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **5**, 1987.
6. Hossain, M. E.; Begum, J.; Alam, M. N.; Nazimuddin, M.; Ali, M. A. *Transition Met. Chem.*, **18**, 497, 1993.
7. West, D. X.; Carlson, C. S.; Whyte, A. C.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **15**, 43, 1990.
8. Chandra, S. *Polyhedron*, **4**(4), 663, 1985.
9. Sigh, B.; Srivastava, U. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19**(3), 279, 1989.
10. West, D. X.; Nassar, A. A.; El-Saied, F. A.; Ayad, M. I. *Transition Met. Chem.*, **23**, 423, 1998.
11. West, D. X.; Galloway, D. S. *Transition Met. Chem.*, **13**, 410, 1988.
12. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^a Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.
13. Chandra, S.; Gupta, L.; Tyagi, V. P. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26**(1), 125, 1996.
14. West, D. X.; Owens, M. D. *Transition Met. Chem.*, **23**, 87, 1998.
15. West, D. X.; Thientanavanich, I.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **20**, 303, 1995.
16. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **19**, 426, 1994.
17. West, D. X.; Stark, A. M.; Bain, G. A.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **21**, 289, 1996.
18. West, D. X.; Kozub, N. M.; Bain, G. A. *Transition Met. Chem.*, **21**, 52, 1996.

6. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Se ha realizado la asignación de los espectros electrónicos de los complejos de Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} y Cu^{II} mediante el uso de diagramas de energía de Tanabe–Sugano, de acuerdo con el desdoblamiento de términos de las configuraciones d^8 y d^9 , además de tener en cuenta los resultados en otros sistemas¹⁻⁶.

Los espectros electrónicos realizados por absorción de radiación ultravioleta-visible dan información relevante para la caracterización estructural de algunos complejos de metales de transición, ya que nos permite:

- Conocer el índice de coordinación del átomo metálico en el complejo.
- Conocer la geometría de coordinación que presenta el compuesto.

Los espectros fueron realizados con las muestras en estado sólido y operando entre 300 y 2000 nm.

– Complejos de níquel(II)

Debido a las transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados que surgen como consecuencia del desdoblamiento del término fundamental ^3F , los complejos de Ni^{II} , Pd^{II} y Pt^{II} son compuestos coloreados.

Las configuraciones d^8 son propensas a formar complejos diamagnéticos plano-cuadrados con índice de coordinación 4, especialmente con ligandos de campo fuerte o en aquellos casos en los que el impedimento estérico dificulte los números de coordinación altos. Esto hace que los complejos de Ni^{II} puedan ser de los siguientes tipos:

- Complejos paramagnéticos octaédricos.
- Complejos paramagnéticos tetraédricos.
- Complejos diamagnéticos plano-cuadrados, análogos a los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} . El diamagnetismo es consecuencia de que los ocho electrones están apareados en los cuatro orbitales d de menor energía.
- Complejos pentacoordinados de alto y bajo espín.

Para los complejos de Ni^{II} los dos estados triplete (alto espín) y singlete (bajo espín) pueden ser estado fundamental, dependiendo del valor relativo de la repulsión interelectrónica y de la energía de estabilización del campo cristalino,

que depende de la covalencia de los enlaces metal-ligando, de la naturaleza de los ligandos y de la stereoquímica de los complejos. Cuando la repulsión interelectrónica es mayor que la energía de estabilización de campo cristalino, Δ , el complejo será de espín bajo. Cuando Δ es mayor que la repulsión será más estable la configuración de alto espín. En las situaciones intermedias, cuando $\Delta \approx P$, el estado fundamental depende de las condiciones externas como la presión y la temperatura.

En la figura E-1 se muestran las energías de los niveles electrónicos en varias geometrías de coordinación.

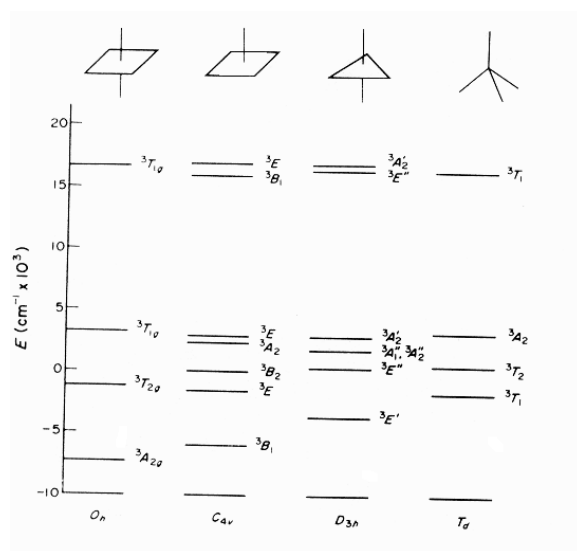


Fig. E-1

Como se ha podido comprobar mediante el cálculo de los momentos magnéticos, todos los complejos de Ni^{II} sintetizados en este trabajo son paramagnéticos y, por lo tanto, ninguno de ellos presentará una geometría plano-cuadrada. Las geometrías obtenidas son las siguientes:

a) Complejos hexacoordinados

En el caso de un sistema d^8 en un campo octaédrico, el diagrama de Tanabe-Sugano pone de manifiesto que deben esperarse tres transiciones permitidas de espín. Dichas transiciones aparecen representadas en la Figura E-2 y dan lugar, en los espectros electrónicos, a bandas que frecuentemente aparecen en los intervalos 7000-13000, 11000-20000 y 19000-27000 cm^{-1} , respectivamente. Pueden aparecer,

además, otras bandas debidas a transiciones prohibidas, como $^1E_g \leftarrow ^3A_g$, o debido a acoplamientos espín-órbita, que originan un desdoblamiento de la banda intermedia¹⁻⁹.

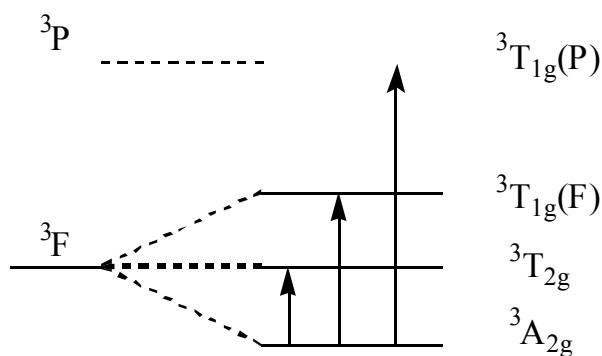


Fig. E-2

Igualmente, en ocasiones, las transiciones de menor energía pueden aparecer en los espectros como bandas desdobladas o multipletes, debido a una disminución de simetría derivada de diferentes átomos dadores alrededor del átomo metálico, dando lugar a diferentes distancias metal-ligando. Esto provoca desdoblamientos en los términos de menor energía, lo que origina bandas más anchas, hombros o, incluso, un mayor número de bandas.

Tabla E-1. Frecuencias (cm^{-1}) asignadas en los espectros electrónicos de los complejos octaédricos de Ni^{II}

Compuesto	$^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$	$^3T_{1g} \leftarrow ^3A_{2g}$	$^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}$
$[\text{Ni}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$	25840	15528	10460
$[\text{Ni}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	15129	10173
$[\text{Ni}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	26455	15385	11299
$[\text{Ni}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	26111	16978	-
$[\text{Ni}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$	26702	15256	11514

Como se observa en la Tabla E-1 en la mayoría de los espectros de los complejos se observan tres bandas, lo que nos confirma una estructura octaédrica. La banda correspondiente a la transición $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}$ aparece en ocasiones oscurecida por bandas de transferencia de carga. También se observa una banda a mayor energía que esta última, en torno a 28000 cm^{-1} , que corresponde probablemente a

una combinación de bandas de transferencia de carga y bandas debidas a transi-
tos electrónicos en el propio ligando.

b) Complejos pentacoordinados

Mientras la mayoría de los complejos con índice de coordinación 6 son de alto espín (a no ser que uno o más ligandos estén a grandes distancias), los complejos con índice de coordinación 5 pueden ser de espín bajo o alto, y los de índice de coordinación 4 serán de espín alto si el entorno es tetraédrico o pseudotetraédrico y de espín bajo si la geometría es plano-cuadrada¹⁻⁵.

En contraste con el resto de los complejos de níquel, el de fórmula $[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{HAB4E})]$ posee un índice de coordinación cinco, aunque fue sintetizado bajo las mismas condiciones de reacción. Debido al paramagnetismo de dicho complejo se puede deducir que es de alto espín, sin embargo es bastante complicado asignar su geometría exacta.

Los complejos piramidales cuadrados poseen un nivel fundamental no degenerado $^3B_1$ con una simetría C_{4v} , y el siguiente estado excitado es el ^3E . Las interacciones π producen pequeñas variaciones en los niveles de energía al igual que se observó en los compuestos octaédricos.

Los espectros electrónicos de estos complejos piramidales cuadrados se caracterizan por presentar una banda de energía cerca de la región IR desde 4000 a 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} ($^3A_2(\text{P}) \leftarrow ^3B_1$) y una más intensa en la región 10000-29000 cm^{-1} ($^3E(\text{P}) \leftarrow ^3B_1$).

En el caso de los compuestos bipiramidales, sus espectros se caracterizan por poseer cuatro bandas. La primera está cerca de la región IR en el rango de 5000-8000 cm^{-1} , la segunda en el rango 8000-14000 cm^{-1} , la tercera banda está en la región 17000-20000 cm^{-1} y la cuarta, que es la más intensa, corresponde a la transición múltiple de ^3F a $^3P(^3E''$ y $^3A_2')$ ¹⁰.

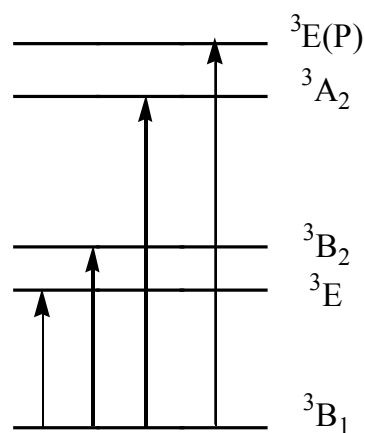


Fig. E-3

Aunque es difícil asignar las bandas $d-d$ en este complejo ya que puede haber alguna oscurecida por las bandas de transferencia de carga y del ligando, parece ajustarse mejor a una geometría piramidal cuadrada que a una bipirámide trigonal¹¹. Así, la tiosemicarbazona ocuparía tres posiciones basales de esta aproximada pirámide cuadrada y la otra posición basal junto con la apical estarían ocupadas por dos átomos de oxígeno de los grupos acetato. Los tránsitos se encuentran representados en la figura E-3.

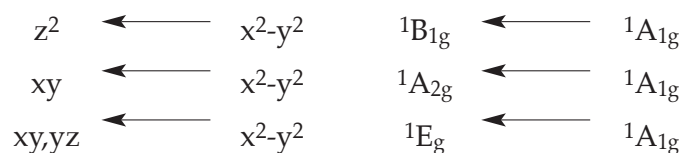
Es importante destacar que para una geometría bipiramidal trigonal se esperaría una sola banda a baja frecuencia en torno a 7500 cm^{-1} , mientras que para una geometría piramidal cuadrada se esperarían dos bandas en torno a 8000 cm^{-1} y 10500 cm^{-1} , por lo que la aparición de estas dos bandas nos confirma la geometría piramidal cuadrada propuesta para este complejo¹² con una significativa distorsión hacia bipiramidal trigonal.

Tabla E-2. Frecuencias (cm^{-1}) asignadas en el espectro electrónico del complejo pentacoordinado de Ni^{II} obtenido

Frecuencia (ν)	Transición
15015	$(P)^3 E \leftarrow {}^3B_1$
12547	${}^3A_2 \leftarrow {}^3B_1$
10526	${}^3B_2 \leftarrow {}^3B_1$
7321	${}^3E \leftarrow {}^3B_1$

– Complejos de paladio(II) y platino(II)

Los espectros electrónicos de los complejos plano-cuadrados de paladio(II) y platino(II) pueden presentar tres bandas correspondientes a las tres transiciones permitidas siguientes^{1,3,5,13-18}:



En ocasiones las transiciones $d-d$ no se observan claramente debido a que se encuentran oscurecidas por bandas de transferencia de carga.

En los complejos de estos metales el acoplamiento espín-órbita es más importante que en otros metales menos pesados, lo que se traduce en un mayor solapamiento de bandas en los espectros en fase sólida y, además, las bandas de transferencia de carga (TC) interfieren en la mayoría de las bandas que deben esperarse.

En la Tabla E-3 se recogen las bandas más significativas de los espectros electrónicos de estos complejos.

Tabla E-3. Frecuencias (cm^{-1}) asignadas en los espectros electrónicos de los complejos plano-cuadrados de Pd^{II} y Pt^{II}

Compuesto	$^1B_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$	$^1A_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$	$^1E_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$
[Pd(AB4DH)Cl]·4H ₂ O	28490	23148	–
[Pd(AB4M)Cl]	28653	22883	20833
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	28653	22883	20833
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	29155	–	19194
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	28694	21368	19268
[Pd(AB4Hexim)Cl]·7/2H ₂ O	28248	22727	21459
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	28169	22222	15015
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	28169	22727	–
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	25126	23474	15129
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	28409	22727	15385, 14065
[Pt(AB4Pip)Cl]·6H ₂ O	29283	23175	17937
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	27894	23310	17857, 15385

– Complejos de cobre(II)

El Cu^{II} es un sistema d^9 y es estereoquímicamente muy flexible. La presencia de nueve electrones hace que algunos de ellos estén en orbitales σ antienlazantes, y es quizás este hecho junto con el efecto Jahn-Teller en algunos casos, el que origina que este ion dé lugar a una gran cantidad de estereoquímicas. Además, hay que tener en cuenta que de los iones de la primera serie, el Cu^{II} es el que presenta un mayor acoplamiento espín-órbita¹.

Es frecuente que los complejos de Cu^{II} presenten estereoquímicas altamente distorsionadas y muy variadas, lo que dificulta el uso de la espectroscopia electrónica como único método para identificar la estructura de dichos complejos. Los complejos aquí sintetizados probablemente sean cuadrado-planos distorsionados

ya que estos se suelen presentar sobre todo con ligandos más simples que éste, como el ligando etilendiamina, o con ligandos macrocíclicos. Pero debido a que, para una configuración d^9 la geometría plano-cuadrada está fuertemente favorecida, en este caso vendrá impuesta por la planaridad del ligando.

Tabla E-4. Frecuencias (cm^{-1}) asignadas en los espectros electrónicos de los complejos de Cu^{II}

Compuesto	Bandas TC e intraligando	$d-d$
[Cu(AB4DH)(OAc)]	29070	15015
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	29718, 21906	17021, 15637
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	29762, 20725	15468, 14368
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	29028, 21209	14826
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	28653, 26178	15385
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	28653, 23474	15128
[Cu(AB4M)Cl]	29762, 20964	16090
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	29542, 21529	16077, 14276
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	28169	15528
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	29586, 20576	15015
[Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH	29499, 20812	15637, 14440
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)(H ₂ O)	30349, 22297	15408, 14409
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	28409, 25445	17544, 14184
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	29325, 21786	17544, 15649, 14184
[Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH	29326	16502, 14420
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7/2H ₂ O	30120, 26667	15106
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	28653, 22321	14472
[Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH	28902, 21097	14728
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)]·EtOH	23502	14959, 12017
[Cu(AB4Hexim)(OAc)]·5H ₂ O	23337	17637
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1/2H ₂ O	29586, 22075	17391, 15385
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1/2EtOH	30395, 21954	16260, 15408, 14368
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	29940, 22727	15468, 14409

En torno a los 26000 cm^{-1} aproximadamente aparece una banda de transferencia de carga del ligando al metal, asignada a transiciones $S \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$. En la zona comprendida entre los 21000 y 25000 cm^{-1} aparece otra asignada a transiciones $O \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$. Además la banda que se encuentra en torno a los 30000 cm^{-1} se debe a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del ligando.

En todos los espectros aparece también una banda compuesta asimétrica correspondiente a transiciones $d-d$. Se trata, en la mayoría de los casos, de una banda ancha y débil. En diferentes estudios se ha demostrado que esta banda asimétrica está formada por varias bandas simétricas superpuestas. De hecho, en alguno de los espectros realizados para este trabajo, se pueden observar varias de estas bandas¹⁹⁻²⁵. En la Tabla E-4 se incluyen las frecuencias correspondientes a los máximos de estas bandas.

Bibliografía

1. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2ª Ed. Elsevier, Amsterdam, 1984.
2. Basolo, F.; Johnson, R. C. *Coordination Chemistry*, 2ª rev., Science Reviews, 1986.
3. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2ª Ed., Pergamon Press, Oxford.
4. Drago, R. S. *Physical Methods for Chemist*, 2ª Ed., Saunders College Publishing, 409, Florida, 1992.
5. Cotton, F. A. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª Ed., New York, 1999.
6. Hathaway, B. J. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, 5, Oxford, 1987.
7. West, D. X.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **17**, 568, 1992.
8. West, D. X.; Kickwood, M. A. M.; Gebremedhin, H. *Polyhedron*, **12**, 1887, 1993.
9. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, **12**, 365, 1987.
10. Bi, S.; Gao, E.; Tian, L.; Liu, S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28**(8), 1299, 1998.
11. Shen, H. Y.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P. *Transition Met. Chem.*, **24**, 581, 1999.
12. Teotia, M. P.; Gurtu, J. N.; Rana, V. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 821, 1980.
13. Kovala-Demertzi, D.; Miller, J. R.; Kourkoumelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Demertzis, M. A. *Polyhedron*, **18**, 1005, 1999.
14. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M.; Yadav, P. N.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, **24**, 642, 1999.
15. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valle, G.; Papageorgiou, P.; West, D. X. *J. Inorg. Biochem.*, **68**, 147, 1997.
16. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Raptopoulou, C. P. *Polyhedron*, **13**(12), 1917, 1994.
17. Garg, A.; Tandon, J. P. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **13**(1), 89, 1983.
18. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Papageorgiou, P.; West, D. X. *Polyhedron*, **16**(20), 3625, 1997.
19. West, D. X.; Liberta, A. E. *Coordination Chemistry Reviews*, **123**, 49, 1993.
20. Bindu, P.; Kurup, M. R. P. *Transition Met. Chem.*, **22**, 578, 1997.
21. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Owens, M. D.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, **22**, 366, 1997.
22. West, D. X.; Dietrich, S. L.; Thientanavanich, I.; Brown, C. A. *Transition Met. Chem.*, **19**, 195, 1994.
23. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Lombao, A. *Polyhedron*, **10**, 1579, 1991.
24. West, D. X.; Huffman, D. L.; Saleda, J. S. *Transition Met. Chem.*, **16**, 565, 1991.
25. West, D. X.; Carlson, C. S.; Bouck, K. J. *Transition Met. Chem.*, **16**, 271, 1991.

7. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) 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, $\mathbf{H}$. Es una técnica extraordinariamente selectiva ya que en el caso de un material diamagnético impurificado, únicamente es sensible a los sistemas paramagnéticos existentes¹.

Los principales parámetros que pueden ser estudiados por esta técnica son^{1,2,3}:

- La anisotropía del tensor g
- La estructura hiperfina
- La estructura superfina
- El desdoblamiento a campo nulo o estructura fina

El Cu^{II} es un catión que permite ser estudiado con gran eficacia por esta técnica, debido a que al ser de configuración d^9 posee un único electrón desapareado. Esto, unido a que los isótopos ^{63}Cu y ^{65}Cu tienen un espín nuclear $I = 3/2$, hace que se origine, por interacción entre el espín del electrón, $S = 1/2$ y el espín nuclear $I = 3/2$, un espectro característico de cuatro señales, según se muestra en la Figura RP-1.

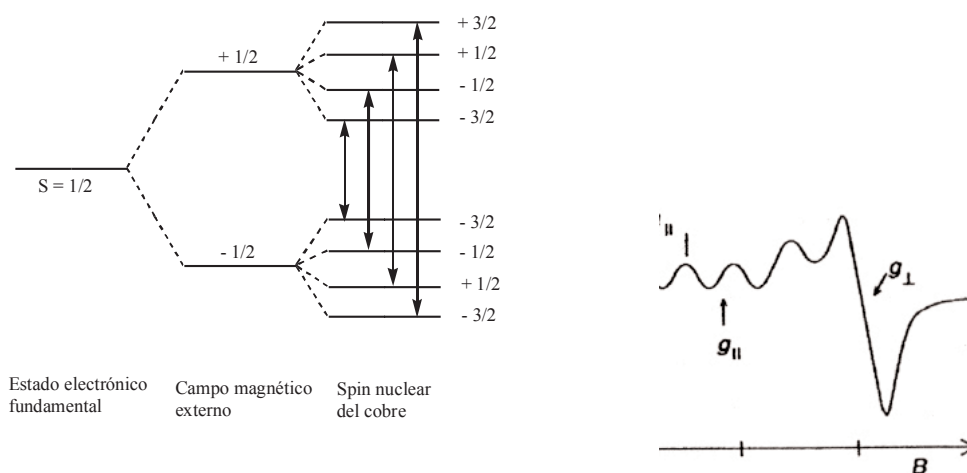


Fig. RP-1. Origen del espectro RPE para el $\text{Cu}(\text{II})$

Los espectros de los complejos de cobre sintetizados se realizaron en estado sólido a una temperatura de 300 K ya a frecuencias de microondas constantes. Estos espectros fueron procesados con los programas WIN-EPR y ORIGIN 6.1.

Se utilizó un marcador de Cr^{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^{1,2}:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H$$

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 10^9s^{-1} , g es la constante giromagnética cuyo valor para el cromo(II) es 1.9797, 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.

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 conduciendo a lo que se conoce 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 se presentan como la primera derivada y son diferentes según las señales sean rómbicas o axiales, según se muestra en la Figura RP-2.

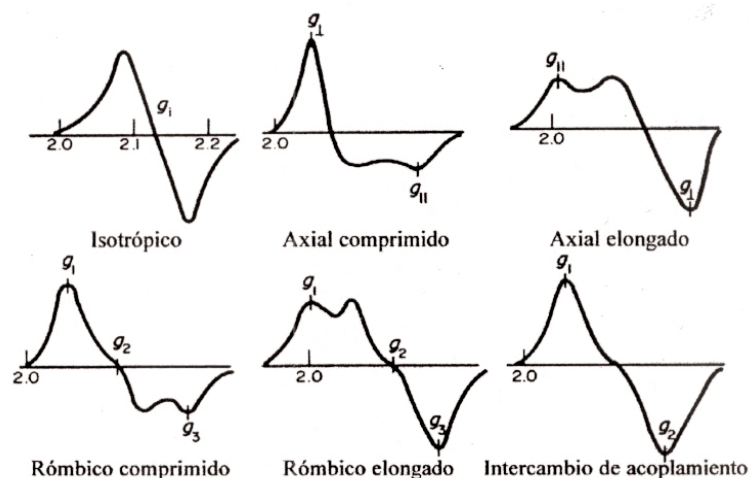


Fig. RP-2. Diferentes espectros de RPE para complejos de Cu(II)

Para un octaedro regular el valor de g es isotrópico y toma valores comprendidos entre 2.10 y 2.13. Para sistemas axiales se pueden distinguir entre las estructuras alargada y comprimida, no sólo por la forma de los espectros que se muestran en la figura, sino también por los valores numéricos del factor g . Para un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ es $g_{\perp} > g_{\parallel} > 2,0$ y para un estado fundamental d_{z^2} es $g_{\perp} > g_{\parallel} > 2,0$ y para un estado fundamental d_{z^2} es $g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2,0$.

En la tabla RP-1 se recogen los valores de g correspondientes a cada complejo.

Analizando los espectros de los distintos compuestos, se observa que algunos son isotrópicos y otros presentan anisotropía axial. Así, para los complejos isotrópicos solamente se aprecia una señal de la que deduciremos el valor de g_{iso} .

En los espectros de los complejos anisotrópicos aparecen dos señales y, por lo tanto, tendremos dos valores de g ($g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$) g_{av} . En ningún caso aparecen complejos con anisotropía total, en los que aparecerían tres señales con tres valores de g (g_1 , que sería el equivalente a $g_{\parallel}$, g_2 y g_3 , que sería el equivalente a $g_{\perp}$) y g_{av} ¹. Además, se observa que todos los complejos que presentan anisotropía axial poseen un valor de $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$, y poseen un valor de G , según la ecuación $G = (g_{\perp} - 2)/(g_{\parallel} - 2)$, entre 3 y 5, lo que indica que el estado fundamental^{4,5} para estos complejos será $d_{x^2-y^2}$, lo que concuerda con una estructura intermedia entre la tetraédrica y la plano-cuadrada.

Tabla RP-1. Valores de g de los complejos de cobre^{II}

COMPUESTO	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g_{av}	G
[Cu(AB4DH)(OAc)]	—	—	2.084	—
[Cu(AB4DH)(NO ₃)]·EtOH	2.193	2.055	2.078	3.509
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	—	—	2.079	—
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	2.322	2.143	2.150	2.252
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	—	—	2.101	—
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	2.184	2.051	2.080	3.608
[Cu(AB4M)Cl]	2.167	2.044	2.059	3.795
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	2.204	2.051	2.064	4.000
[Cu(AB4E)(OAc)]·2H ₂ O	—	—	2.097	—
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	2.194	2.052	2.076	3.731
[Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH	—	—	2.093	—
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)(H ₂ O)	—	—	2.064	—
[Cu(AB4DM)(OAc)]·3H ₂ O	—	—	2.104	—
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	2.189	2.043	2.059	4.395
[Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH	2.268	2.065	2.120	4.123
[Cu(AB4DM)(H ₂ O)]·ClO ₄	2.204	2.047	2.059	4.340
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7/2H ₂ O	—	—	2.172	—
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)]·3H ₂ O	2.272	2.085	2.153	3.200
[Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH	—	—	2.160	—
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)]·EtOH	—	—	2.181	—
[Cu(AB4Hexim)(OAc)]·5H ₂ O	—	—	2.084	—
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1/2H ₂ O	—	—	2.108	—
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1/2EtOH	—	—	2.081	—
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	2.372	2.095	2.170	3.916

El índice de coordinación cuatro de los complejos lo corroboran también los relativamente bajos valores de $g_{\parallel}$. Estos valores indican además una fuerte coordinación y un grado de covalencia significativa en los enlaces⁶. Además se observa un ligero aumento de $g_{\parallel}$ al aumentar el volumen de los sustituyentes del nitrógeno N(4), al igual que ocurre en otros complejos similares⁷.

Bibliografía

1. Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227, 1980.
2. Dessyn, H. O.; Herman, M. A. *Spectrochim. Acta*, **23A**(8), 2457, 1967.
3. West, D. X.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K. *Transition Met. Chem.*, **25**, 80, 2000.
4. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J. *Transition Met. Chem.*, **19**, 426, 1994.
5. García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriourtia, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron*, **18**, 3703, 1999.
6. West, D. X.; Kozub, N. M.; Bain, G. A. *Transition Met. Chem.*, **21**, 52, 1996.
7. West, D. X.; Stark, A. M.; Bain, G. A.; Liberta, E. A. *Transition Met. Chem.*, **21**, 289, 1996.

8. CONDUCTIVIDAD MOLAR

El comportamiento ionóforo de los compuestos sintetizados puede conocerse midiendo la conductividad molar de sus disoluciones. Además, por extrapolación, podemos determinar la existencia o no de especies iónicas en fase sólida, lo que constituye una aportación más al conocimiento estructural de dichos complejos cuando no es posible hacer un análisis por difracción de rayos X.

El disolvente adecuado para tal estudio ha de poseer una alta facilidad de purificación, una alta constante dieléctrica, baja viscosidad y conductividad molar específica y nula o muy baja capacidad dadora. Ha de tenerse en cuenta, no sólo la posibilidad de coordinación del disolvente sino también la existencia en la disolución de equilibrios como los originados por el intercambio de ligando, solvólisis, etc., que pueden dar lugar a cambios en el tipo de electrolito.

Por razones de solubilidad de los complejos, el disolvente seleccionado fue la dimetilformamida (DMF) que posee una constante dieléctrica de 36.7 y una viscosidad de 0.786. Aunque se ha utilizado mucho la DMF para medir la conductividad de compuestos de coordinación y existen datos disponibles para un elevado número de complejos que cubren todos los tipos de electrolitos usuales, han existido muchos problemas a la hora de interpretar esos valores. No obstante, en la actualidad puede aceptarse para electrolitos 1:1 valores de la conductividad molar¹ del orden de $65\text{-}90\text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ a una concentración aproximada de 10^{-3} M , y para electrolitos 2:1 valores en el intervalo $130\text{-}170\text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Su principal desventaja es la alta capacidad dadora que presenta frente a algunos iones metálicos y una frecuente presencia de efectos disociativos y de solvólisis en sus disoluciones.

En la Tabla MC-1 se recogen los valores obtenidos para los complejos de cobre(II). Como se puede observar, sólo los complejos $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ y $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ presentan valores comprendidos entre 65 y $90\text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ lo que nos confirma que son electrolitos 1:1. Los demás presentan valores por debajo de ese intervalo tratándose, por lo tanto, de no electrolitos y pudiendo adscribirse la pequeña conductividad al resultado de una hidrólisis parcial en la DMF utilizada, a la liberación de moléculas de agua de cristalización y a diferentes grados de solvólisis con parcial liberación de algún anión coordinado, como se ha propuesto para otros complejos similares^{2,3}.

Tabla MC-1. Valores de la conductividad molar ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) de disoluciones 10^{-3}M en DMF, de los complejos de Cu^{II} que se indican

COMPUESTO	Λ_{M}	COMPUESTO	Λ_{M}
$[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{OAc})]$	25	$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{OAc})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12
$[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{NO}_3)]\cdot\text{EtOH}$	27	$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{NO}_3)]$	54
$[\text{Cu}(\text{AB4DH})\text{Cl}]\cdot\text{EtOH}$	22	$[\text{Cu}(\text{AB4DM})\text{Cl}]\cdot 1/2\text{EtOH}$	24
$[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{ClO}_4)]\cdot 1/3\text{EtOH}$	17	$[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{ClO}_4$	83
$[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{OAc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	$[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})]\cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$	9
$[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{NO}_3)]\cdot\text{EtOH}$	14	$[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{NO}_3)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30
$[\text{Cu}(\text{AB4M})\text{Cl}]$	16	$[\text{Cu}(\text{AB4Pip})\text{Cl}]\cdot 1/2\text{EtOH}$	27
$[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{ClO}_4)]$	61	$[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{ClO}_4)]\cdot\text{EtOH}$	63
$[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{OAc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42	$[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	11
$[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)]\cdot\text{EtOH}$	27	$[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)]\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	20
$[\text{Cu}(\text{AB4E})\text{Cl}]\cdot 1/2\text{EtOH}$	16	$[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]\cdot 1/2\text{EtOH}$	35
$[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})$	86	$[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{ClO}_4)]$	35

Los complejos de níquel, cinc y cadmio presentan valores de conductividad molar muy bajos, concordantes con su carácter no electrolítico. En la Tabla MC-2 se recogen dichos valores.

Tabla MC-2. Valores de la conductividad molar ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) de disoluciones 10^{-3}M en DMF, de los complejos que se indican

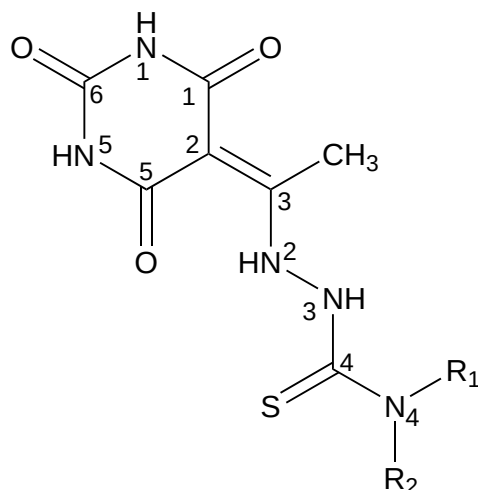
COMPUESTO	Λ_m	COMPUESTO	Λ_m	COMPUESTO	Λ_m
$[\text{Ni}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$	3	$[\text{Ni}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	$[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{HAB4E})]$	6
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10	$[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{MeOH}$	14	$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	9
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{MeOH}$	7	$[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	12	$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	8
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	12	$[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{I}(\text{MeOH})]$	17	$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7
$[\text{Zn}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	11	$[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$	14	$[\text{Zn}(\text{AB4E})(\text{OAc})(\text{MeOH})]$	12
$[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	$[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{MeOH}$	10	$[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$	16
$[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{MeOH})]$	11	$[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	14	$[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{MeOH})]\cdot \text{MeOH}$	18
$[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{HAB4DH})]\cdot \text{MeOH}$	11	$[\text{CdI}_2(\text{HAB4M})_2]\cdot \text{MeOH}$	11	$[\text{CdI}_2(\text{HAB4E})_2]\cdot \text{MeOH}$	14
$[\text{Cd}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{HAB4DH})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	12	$[\text{Cd}(\text{AB4M})(\text{OAc})]\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	11	$[\text{Cd}(\text{AB4E})(\text{OAc})]\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	13
$[\text{Ni}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	$[\text{Ni}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$	13	$[\text{Ni}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$	8
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	9	$[\text{Zn}(\text{AB4Pip})(\text{HAB4Pip})\text{Cl}]$	19	$[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})(\text{HAB4Hexim})\text{Cl}]\cdot \text{H}_2\text{O}$	13
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	12	$[\text{Zn}(\text{AB4Pip})\text{Br}(\text{HAB4Pip})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	17	$[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})\text{Br}(\text{HAB4Hexim})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	16
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{MeOH})]$	12	$[\text{Zn}(\text{AB4Pip})\text{I}(\text{HAB4Pip})]\cdot \text{MeOH}$	11	$[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]$	13
$[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17	$[\text{Zn}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	11	$[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$	11
$[\text{Cd}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{MeOH})]$	9	$[\text{Cd}(\text{AB4Pip})\text{Cl}(\text{MeOH})]\cdot \text{MeOH}$	19	$[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}(\text{MeOH})]\cdot$	10
$[\text{CdBr}_2(\text{HAB4DM})_2]\cdot \text{MeOH}$	10	$[\text{Cd}(\text{AB4Pip})\text{Br}(\text{HAB4Pip})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	13	$[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{Br}(\text{MeOH})]$	19
$[\text{Cd}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{HAB4DM})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	13	$[\text{Cd}(\text{AB4Pip})\text{I}(\text{HAB4Pip})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	11	$[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{MeOH})]$	8
$[\text{Cd}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	14	$[\text{Cd}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	$[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$	14

Bibliografía

1. Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81, 1971.
2. Girolami, G. S.; Rauchfuss, T. B.; Angelici R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual*, 3^a Ed., University Science Books, USA, 1998.
3. Koch, K. R. J. *Coord. Chem.*, **22**, 289, 1991.

9. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La numeración seguida a la hora de asignar estos espectros ha sido:



9.1 RMN de ^1H

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se realizaron disolviendo las muestras en DMSO- d_6 . Esta técnica permite:

- Caracterizar los ligandos y sus correspondientes complejos.
- Observar los desplazamientos de las señales para deducir una posible coordinación del ligando.
- Conocer la forma en la que se encuentra el ligando (protonado o desprotonado).

La asignación de estos espectros se ha realizado teniendo en cuenta datos recogidos en la bibliografía¹⁻¹⁸.

En las Tablas H-1 - H-6 se incluyen las señales de los ligandos y de sus respectivos complejos. Estos espectros se recogen en el Anexo.

Tabla H-1. Datos más significativos de los espectros de RMN ^1H (δ en ppm) del ligando HAB4DH y de sus complejos

COMPUESTO	N1H	N2H	N3H	N4H ₂	N5H	CH ₃	C2H
5-AcB	11.77	–	–	–	11.05	2.57	2.46
HAB4DH	10.85	13.01	10.10	8.06a	10.62	2.53	–
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	11.07	–	–	8.27-8.13	10.53	2.4 2.	44
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	11.34	–	–	(1)	10.70	2.57	2.44
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	10.17	–	–	5.89a	10.17	2.32	3.15
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·MeOH	10.39	–	–	7.73a	10.39	2.34	3.15
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·H ₂ O	10.52	–	–	8.12a	10.52	2.37	3.15
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	10.18	–	–	5.99a	10.18	2.32	2.46
[Cd(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	9.82	–	–	5.83	9.82	2.24	2.46
[Cd(AB4DH)Br(MeOH)]	10.05	–	–	(1)	10.05	2.27	2.46
[Cd(AB4DH)I(HAB4DH)]·MeOH	10.12	14.28	–	6.13a-7.76a	10.12	2.28- 2.462	2.35-2.18
[Cd(AB4DH)(OAc)(HAB4DH)]·H ₂ O	9.54	–	10.64	(1)	9.54	2.31	2.47

(1): Intercambia con el disolvente; (2): Solapada; a: ancha, m: multiplete; t: triplete; d: doblete

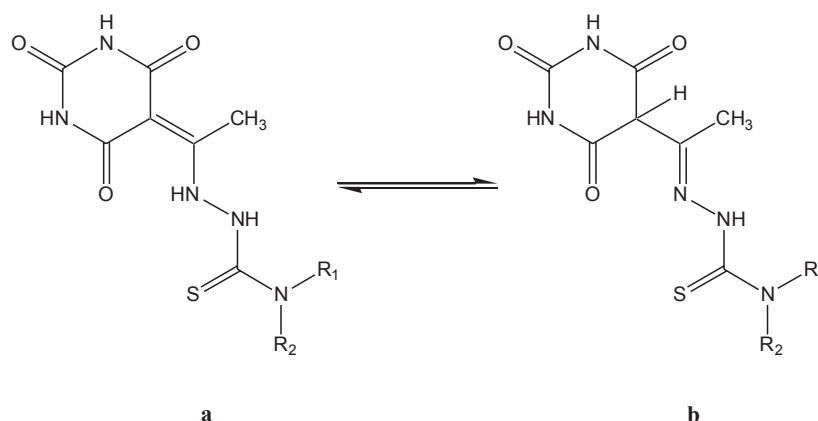
Tabla H-2. Datos más significativos de los espectros de RMN ^1H (δ en ppm) del ligando HAB4M y de sus complejos

COMPUESTO	N1H	N2H	N3H	N4H	N5H	CH ₃	N4Me	C2H
HAB4M	10.84	13.06	9.96	8.33	10.57	2.51	2.88d	–
[Pd(AB4M)Cl]	11.11	–	–	6.80	10.57	2.59	2.71a	(2)
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	11.34	–	–	7.10	10.70	2.72	2.60a	2.67
[Zn(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	10.32	–	–	8.10	10.32	2.35	2.86a	2.49
[Zn(AB4M)Br(H ₂ O)]	10.36	–	–	(1)	10.36	2.36	2.87a	(2)
[Zn(AB4M)I(MeOH)]	10.38	–	–	8.29a	10.38	2.35	2.87a	2.45
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	10.15	–	–	6.14	10.15	2.36	2.70d	2.47
[Cd(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	10.20	–	–	(1)	10.02	2.28	2.68d	3.16
[Cd(AB4M)Br(H ₂ O)]	10.20	–	–	(1)	10.02	2.28	2.68d	2.89
[CdI ₂ (HAB4M) ₂]·MeOH	10.49	14.40	–	7.76	9.49	2.28	2.68d	(2)
[Cd(AB4M)(OAc)]·(H ₂ O)	9.92	–	–	6.30	9.92	2.29	2.71	2.46

(1): Intercambia con el disolvente; (2): Solapada; a: ancha, m: multiplete; t: triplete; d: doblete

1. Ligandos

Como ocurre con las bases de Schiff derivadas del ácido barbitúrico¹, el intercambio de un protón origina la posible existencia en disolución de dos isómeros, uno con un doble enlace carbono-carbono (**a**) y otro con un doble enlace carbono-nitrógeno (**b**):



Dicho equilibrio molecular es sensible a la temperatura de forma que, a temperatura ambiente, el isómero (**a**) es el más abundante (aproximadamente un 90%), en estado sólido. Cuando se encuentran en disolución, si el disolvente posee una capacidad calorífica lo suficientemente alta que permita superar la elevada energía de activación del equilibrio, la cantidad del isómero (**b**) aumentará significativamente, pudiendo llegar a ser la forma predominante. Este hecho, unido a la existencia de equilibrios ceto-enólicos y a la posible existencia en disolución de otros isómeros^{19,20} típicos de este tipo de tiosemicarbazonas, complica significativamente la interpretación de estos espectros de resonancia magnética nuclear.

Los datos obtenidos mediante esta técnica parecen indicar que, en disolución, el ligando HAB4DH y los monosustituidos se encuentran en la forma (**a**).

En los espectros de dichos compuestos los protones del anillo barbitúrico N(1)H y N(5)H originan dos señales diferentes, correspondiendo la más desapantallada al protón N(1)H, al igual que ocurre en el espectro del ácido 5-acetilbarbitúrico. La señal del protón N(2)H en estos ligandos se encuentra a campo más bajo que la correspondiente al protón N(3)H, debido a la participación del primero en un enlace de hidrógeno intramolecular con uno de los grupos carbonilo del anillo barbitúrico, como queda confirmado en la estructura obtenida por difracción de rayos X para el ligando HAB4DH.

Tabla H-3. Datos más significativos de los espectros de RMN ^1H (δ en ppm) del ligando HAB4E y de sus complejos

COMPUESTO	N1H	N2H	N3H	N4H	N5H	CH ₃	N4CH ₂	N4CH ₃	C2H
HAB4E	10.83	13.09	9.89	8.40	10.61	2.50	3.41	1.07t	–
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	11.10	–	–	6.89	10.56	2.58	2.94c	1.07t	(2)
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	11.34	–	–	7.08	10.69	2.60	3.20m	1.08t	2.45d
[Zn(AB4E)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	10.18	–	–	7.00	10.18	2.35	(2)	1.07t	2.46a
[Zn(AB4E)Br(H ₂ O)]	10.36	–	–	(1)	10.36	2.35	(2)	1.12t	(2)
[Zn(AB4E)I(MeOH)]·2H ₂ O	10.24	–	–	(1)	10.24	2.35	(2)	1.06t	2.48d
[Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]	10.15	–	–	6.10	10.15	2.33	3.22m	1.06t	2.45
[Cd(AB4E)Cl(H ₂ O)]	10.19	–	–	(1)	10.19	2.26	3.20a	1.07t	2.47
[Cd(AB4E)Br(MeOH)]·MeOH	10.14	–	–	6.05	10.14	2.25	3.15m	1.07t	2.46
[CdI ₂ (HAB4E) ₂]·MeOH	10.19	14.33	–	6.15	10.05	2.28	3.40m	1.06t	2.47
[Cd(AB4E)(OAc)]·(H ₂ O)	10.14	–	–	(1)	9.94	2.65	3.18a	1.08	2.46

(1): Intercambia con el disolvente; (2): Solapada; a: ancha, m: multiplete; t: triplete; d: doblete

Tabla H-4. Datos más significativos de los espectros de RMN ^1H (δ en ppm) del ligando HAB4DM y de sus complejos

COMPUESTO	N1H	N2H	N3H	N5H	CH ₃	N4Me ₂	C2H
HAB4DM·H ₂ O	10.53	13.51	–	10.53	2.60	3.10	2.45
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	10.73	–	–	10.25	2.48	3.03	2.58
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	10.72	–	–	10.30	2.48	3.10	2.57
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	10.26	–	–	10.26	2.37	3.21	2.58
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]	10.28	–	–	10.28	2.37	3.15	2.48
[Zn(AB4DM)I(MeOH)]	10.86	–	–	10.86	2.36	3.06	2.46
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	10.15	–	–	10.15	2.35	3.03	2.45
[Cd(AB4DM)Cl(MeOH)]	10.08	–	–	10.08	2.63	3.10	2.44
[CdBr ₂ (HAB4DM) ₂]·MeOH	10.12	14.22	–	10.12	2.63	3.05	2.43
[Cd(AB4DM)I(HAB4DM)]·H ₂ O	10.11	14.23	–	10.11	2.63	3.06	2.44
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	9.85	–	–	9.85	2.26	3.05	2.45

(1): Intercambia con el disolvente; (2): Solapada; a: ancha, m: multiplete; t: triplete; d: doblete

Sin embargo los ligandos disustituídos parecen tener en disolución una conformación tipo *E'* (Figura 1), al igual que se comprobó para otros ligandos similares⁵, ya que la señal correspondiente al protón N(3)H no aparece y la originada por N(2)H se encuentra ahora entorno a los 13.5 ppm. Los protones N(1)H y N(5)H originan una única señal entorno a los 10.6 ppm.

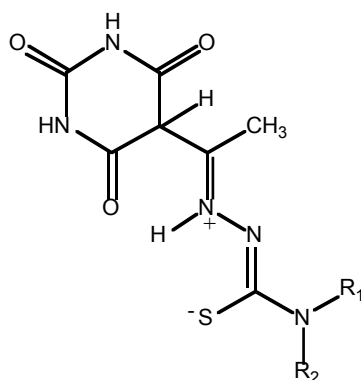


Fig. 1

Sin embargo, se pudo observar que estas especies evolucionan con el tiempo. Así, por ejemplo, se registró un espectro del ligando HAB4Hexim después de transcurridos unos días desde su preparación y se observó la aparición de señales que parecían indicar la presencia del isómero **a**, al igual que en los ligandos HAB4DH y monosustituídos.

Los protones del grupo metilo aparecen en todos los ligandos en torno a 2.2 y 2.8 ppm.

Tabla H-5. Datos más significativos de los espectros de RMN ¹H (δ en ppm) del ligando HAB4Pip y de sus complejos

COMPUESTO	N1H	N2H	N3H	N5H	CH ₃	Ha	H _b	H _c	C2H
HAB4Pip	10.48	13.61	–	10.48	2.57	3.80m	1.53a	1.59a	2.45
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	11.15	–	–	11.00	2.58	3.42m	1.52a	1.52a	2.44
[Pt(AB4Pip)Cl]·6H ₂ O	11.38	–	–	10.72	2.70	3.57a	1.53a	1.53a	2.45
[Zn(AB4Pip)Cl(HAB4Pip)]	10.23	13.61	–	10.23	2.35	3.66	1.50a	1.50a	2.53
	10.49			10.49	2.57	3.79			2.47
[Zn(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]·H ₂ O	10.22	13.61	–	10.22	2.35	3.66	1.50a	1.50a	(2)
	10.49			10.49	2.57	3.79			2.47
[Zn(AB4Pip)I(HAB4Pip)]·MeOH	10.24	13.57	–	10.24	2.36	3.67	1.50a	1.50a	2.53
	10.52	13.57		10.52	2.56	3.80			2.47
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	10.17	–	–	10.17	2.34	3.65a	1.44a	1.55a	2.47
[Cd(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]·H ₂ O	10.00	14.29	–	10.00	2.47	3.66a	1.43a	1.53a	2.53
	10.86	14.29		10.86	2.62				2.40
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	9.85	–	–	9.85	2.27	3.67a	1.45a	1.55a	2.40

(1): Intercambia con el disolvente; (2): Solapada; a: ancha, m: multiplete; t: triplete; d: doblete

Tabla H-6. Datos más significativos de los espectros de RMN ^1H (δ en ppm) del ligando HAB4Hexim y de sus complejos

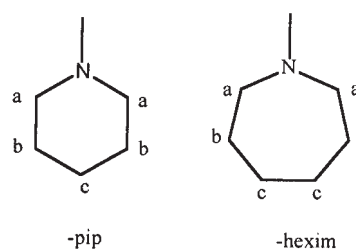
COMPUESTO	N1H	N2H	N3H	N5H	CH ₃	H _a	H _b	H _c	C2H
HAB4Hexim·H ₂ O	10.85	13.46	–	10.85	2.55	3.79	1.49	1.72	2.45
[Pd(AB4Hexim)Cl]·7/2H ₂ O	11.12	–	–	10.57	2.57	3.56t	1.48a	1.69a	2.44
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	11.34	–	–	10.70	2.69	3.64t	1.47a	1.70a	2.44
[Zn(AB4Hexim)Cl(HAB4Hexim)]·H ₂ O	10.19	13.56	–	10.19	2.34	3.70	1.47a	1.70a	2.47
	10.46			10.46	2.56	3.78			2.45
[Zn(AB4Hexim)Br(HAB4Hexim)]·H ₂ O	10.20	13.51	–	10.20	2.34	3.70	1.47a	1.71a	2.46
	10.50	13.51		10.50	2.56	3.79			2.45
[Zn(AB4Hexim)I(H ₂ O)]	10.85	–	–	10.45	2.47	3.68t	1.44a	1.70a	2.45
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	10.15	–	–	10.15	2.46	3.67	1.44a	1.68a	2.36
[Cd(AB4Hexim)Cl(MeOH)]	10.06	–	–	10.06	2.61	3.69	1.44a	1.66a	2.46
[Cd(AB4Hexim)Br(MeOH)]·	10.09	–	–	10.07	2.61	3.69	1.44a	1.66a	2.46
[Cd(AB4Hexim)I(MeOH)]	10.09	–	–	10.07	2.61	3.69	1.44a	1.66a	2.46
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	9.84	–	–	9.84	2.78	3.70	1.44a	1.68a	2.46

(1): Intercambia con el disolvente; (2): Solapada; a: ancha, m: multiplete; t: triplete; d: doblete

En el ligando HAB4DH los dos protones unidos a N(4) originan una única señal bastante ancha a 8.06 ppm. En HAB4M y HAB4E el único protón unido a N(4) origina señales a 8.33 y 8.40 ppm respectivamente.

Los protones pertenecientes a los anillos unidos a N(4) (tiosemicarbazonas HAB4Pip y HAB4Hexim), se han designado tal y como se muestra en la Figura 2.

En los espectros de estos dos ligandos, los protones **H_a** son los que originan la señal a campo más bajo y los **H_b** los que la originan a campo más alto.

**Fig. 2**

2. Complejos

Los complejos de níquel(II) no presentan señales en RMN por ser paramagnéticos.

En muchos complejos se observan las señales desdobladas debido a la existencia de varios conformeros lo que complica significativamente su asignación.

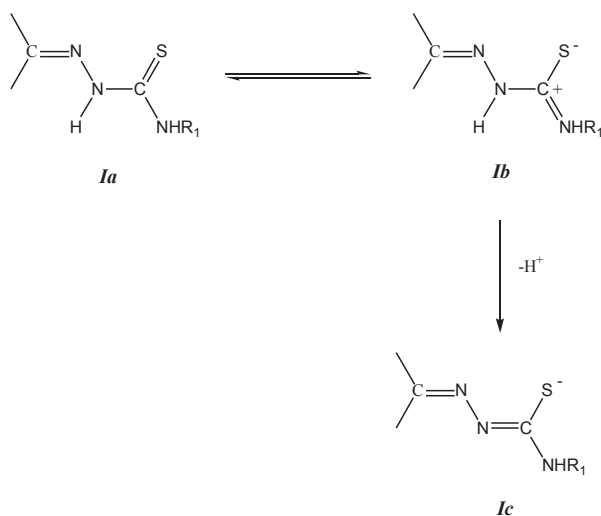
El estudio de estos espectros junto con los datos obtenidos de los espectros de correlación HMQC y HMBC de algunos de ellos revelan que la desprotonación se produce por pérdida del protón N(2)H. Además, una vez disueltos los complejos derivados de HAB4DH y de los ligandos monosustituídos se produce una migración del protón N(3) hacia el átomo de carbono C(2).

En la mayoría de los complejos de cinc y cadmio se observa una única señal para los protones N(1)H y N(5)H, originándose además un apantallamiento de dicha señal con respecto a los ligandos libres. Sin embargo en los complejos de paladio y platino dichos protones presentan señales diferentes, y la correspondiente a N(1)H experimenta un desplazamiento considerable a campo bajo. Este desapantallamiento podría ser debido a un cierto grado de solvólisis²¹, en la que el ion cloruro es desplazado de la esfera de coordinación del átomo metálico:



Ese intercambio del ion cloruro en posición *trans* por una molécula de disolvente fue confirmado por difracción de rayos X al obtener los cristales de fórmulas $[Pd(AB4DM-H)DMSO] \cdot DMSO$ y $[Pt(AB4DM-H)DMSO] \cdot DMSO$, en los que AB4DM-H representa el ligando HAB4DM doblemente desprotonado.

Las señales de los protones unidos a N(4) en los complejos derivados de los ligandos HAB4DH, HAB4M y HAB4E se desplazan a campo alto. Este hecho es concordante con la formación de la especie **Ic** debido a cambios en los enlaces de hidrógeno cuando se modifica la configuración del grupo C(5)-N(4) al formarse el complejo²².



En el caso de los derivados de HAB4DH los protones unidos a N(4) originan una sola señal ancha, debido también a la formación de la estructura *Ic* después de la desprotonación, reduciéndose el carácter de doble enlace de la unión C(5)-N(4) que hace posible la libre rotación del grupo N(4)H₂ sobre C-N a temperatura ambiente. En algunos casos las señales de estos protones no aparecen debido a que son fácilmente intercambiables con los deuterios del disolvente.

La señal del grupo metilo C(4)H₃ se desplaza, en general, a campo alto al formarse los complejos.

A campo alto podemos observar también las señales correspondientes a los distintos grupos unidos a N(4):

- En los complejos derivados del ligando HAB4M, la señal del grupo metilo unido a N(4) experimenta un ligero apantallamiento. En algunos casos dicha señal es un doblete debido al acoplamiento de esos protones con el unido a N(4) y en otros se trata de una señal ancha. Este mismo desplazamiento se observa en la señal correspondiente a los protones CH₂ del grupo etilo para los complejos derivados de HAB4E, que en el ligando libre se encuentra a 3.41 ppm y en los complejos aparece entre los 2.94 y los 3.40 ppm. En algunos casos esta señal se encuentra solapada por la señal del agua del DMSO. Sin embargo la señal triplete de los protones CH₃ de dicho grupo apenas varía al formarse los complejos.
- En los complejos derivados de HAB4DM se observa una única señal que integra por seis protones, correspondiente a los dos grupos metilo. Dicha señal se encuentra apantallada con respecto a su posición en el ligando libre.
- Las señales correspondientes a los anillos en la posición N(4) de los complejos derivados de HAB4Pip y HAB4Hexim se desplazan a campo alto, siendo dicho apantallamiento más acusado en el caso de los protones Ha.

En los complejos derivados de HAB4DH y de los ligandos monosustituídos, el paso del isómero **a** al isómero **b** de las tiosemicarbazonas origina la aparición de la señal del protón C(2)H. Al igual que en los disustituídos dicha señal se encuentra en torno a los 2.50 ppm, aunque debido a su proximidad con la señal de los protones del DMSO en ocasiones se encuentra solapada.

En la mayoría de los complejos que poseen dos ligandos unidos al átomo metálico, aparecen señales diferenciadas para la tiosemicarbazona desprotonada y para la protonada.

En la Tabla H-7 se recogen las señales debidas a los protones del grupo metilo del acetato.

Tabla H-7. Desplazamientos químicos (δ , ppm) correspondientes al metilo del grupo acetato

COMPUESTO	-CO ₂ -CH ₃
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	1.90
[Cd(AB4DH)(OAc)(HAB4DH)]·H ₂ O	1.91
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	1.88
[Cd(AB4M)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	1.86
[Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]	1.89
[Cd(AB4E)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	1.88
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	1.88
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	1.85
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	1.89
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	1.87
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	1.84
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	1.84

9.2 RMN de ¹³C

Para la asignación de estos espectros, realizados disolviendo los compuestos en dimetilsulfóxido, se han tenido en cuenta datos recogidos en la bibliografía y en estudios realizados en el Departamento de Química Inorgánica con diversas tiosemicarbazonas^{1-4,7,10,17,19,11,12,23-25}.

En ocasiones la escasa solubilidad de algunos compuestos ha dificultado la obtención de espectros de calidad aceptable.

En las Tablas C-1 a C-6 se recogen las asignaciones propuestas para los ligandos y sus correspondientes complejos.

1. Ligandos

En la Tabla C-1 se observan las señales correspondientes a los carbonos del ácido 5-acetilbarbitúrico. Se observa que, al formarse las distintas tiosemicarbazonas, la señal correspondiente al carbono C(3) se desplaza a campo alto, debido a la transformación del grupo carbonilo en grupo azometino al producirse la condensación. Otro cambio significativo que tiene lugar es el apantallamiento de la señal correspondiente a C(2). En principio, debido a que en la tiosemicarbazona la

forma con enlace $C_2 = C_3$ es la predominante frente a la que posee el enlace $C_3 = N_2$, como se ha discutido anteriormente, cabría esperar que la señal de C(2) se desplazase a campo bajo. Sin embargo, el menor efecto desapantallante del grupo C-N frente al C=O origina que el desplazamiento sea a campo alto.

Debido a la asimetría del átomo de carbono C(2) en el ácido 5-acetilbarbitúrico, se observan dos señales diferentes para los carbonos C(1) y C(6). Dicha asimetría desaparece al formarse los ligandos debido a la mayor estabilidad de la forma **a** vista en el apartado anterior. Esto origina que, en los espectros de las tio-semicarbazonas, se observe una única señal para ambos átomos. En el caso del ligando HAB4M la presencia de dos señales diferentes puede ser debida al isomerismo *E* / *Z* alrededor del enlace $C_2 = C_3$ o bien a la presencia en disolución de cierta cantidad de la forma **b** del ligando¹⁰.

El aumento de la delocalización electrónica al formarse los ligandos también origina el desapantallamiento de las señales correspondientes a C(1), C(6) y C(7). Como ocurre en otros barbituratos análogos el desplazamiento de C(1) y C(6) es bastante mayor que el de C(7).

La señal correspondiente a C(4) (carbono del grupo metilo) se desplaza a campo alto debido al menor efecto inductivo del grupo C-N frente al C=O presente en el ácido 5-acetilbarbitúrico.

Tabla C-1. Señales más significativas de los espectros de RMN ¹³C del ligando HAB4DH y de sus complejos (δ en ppm)

COMPUESTO	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
5-AcB	158.74	95.71	195.34	24.15	–	168.15	149.41
HAB4DH	174.04	88.77	167.85	15.71	181.98	174.04	149.61
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	158.53	90.22	163.40	20.07	164.95	158.53	149.56
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	158.31	90.87	164.43	20.45	166.57	158.31	149.27
[Zn(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O	157.97	89.15	165.54	19.87	–	157.97	150.22
[Zn(AB4DH)Br(H ₂ O)]·MeOH	159.59	88.17	165.25	18.99	173.64	159.59	149.58
[Zn(AB4DH)I(H ₂ O)]·H ₂ O	161.23	88.57	165.71	19.58	173.99	161.23	149.98
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	159.77	89.22	165.93	20.05	174.42	159.77	150.41
[Cd(AB4DH)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	158.77	89.60	165.81	20.74	174.02	158.77	150.60
[Cd(AB4DH)Br(MeOH)]	164.01	89.12	166.15	20.12	174.45	164.01	150.63
[Cd(AB4DH)I(HAB4DH)]·MeOH	163.71- 174.13	88.83	165.34- 165.84	19.85- 16.63	175.67	163.71- 174.13	150.13
[Cd(AB4DH)(OAc)(HAB4DH)]·H ₂ O	163.70- 174.14	88.82	165.76	19.77- 16.29	175.16	163.70- 174.14	149.98

2. Complejos

La señal correspondiente al átomo de carbono del grupo tiocarbonilo se apantalla al formarse los complejos. Esto puede atribuirse a la tautomería *tiol-tiona* que experimenta la tiosemicarbazona al desprotonarse y también al efecto inductivo del metal. Este desplazamiento nos pone de manifiesto la coordinación a través del átomo de azufre.

En los complejos con un único ligando el desplazamiento de la señal del carbono C(3) a campo alto es debido a la coordinación del ligando a través del nitrógeno del grupo azometina, que origina una reorganización de la carga electrónica a través del esqueleto de la tiosemicarbazona.

La señal de C(4) experimenta un desapantallamiento al tener lugar la complejación debido al aumento del carácter de doble enlace de la unión $C_3 - C_4$ como consecuencia de la delocalización electrónica.

Tabla C-2. Señales más significativas de los espectros de RMN ^{13}C del ligando HAB4M y de sus complejos (δ en ppm)

COMPUESTO	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	CH ₃
HAB4M	174.07	89.65	167.56	15.79	181.96	174.79	149.63	31.28
[Pd(AB4M)Cl]	159.18	90.60	162.35	19.85	164.51	159.18	149.42	32.52
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	158.66	90.90	164.42	20.20	165.61	160.93	149.29	32.40
[Zn(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	–	88.67	165.66	19.59	174.09	–	149.93	30.41
[Zn(AB4M)Br(H ₂ O)]	–	89.01	165.94	19.94	174.37	–	150.22	30.47
[Zn(AB4M)I(MeOH)]	–	89.17	165.89	20.13	174.41	–	150.41	30.31
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	158.57	89.36	165.71	20.02	174.27	158.57	150.42	29.44
[Cd(AB4M)Cl(H ₂ O)]·MeOH	163.81	89.64	167.53	18.54	174.03	163.81	149.89	31.28
[Cd(AB4M)Br(H ₂ O)]	163.76	89.10	165.83	20.19	174.13	163.76	150.12	29.68
[Cd(AB4M)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	164.60	88.82	165.58	20.84	174.12	164.60	150.33	29.58

A campo alto se encuentran las señales correspondientes a los átomos de carbono de los sustituyentes del nitrógeno N(4):

- En los espectros de los complejos derivados de HAB4M se observa un apantallamiento del carbono del grupo metilo unido a N(4), excepto en los de paladio y platino en los que tiene lugar un ligero desapantallamiento.

- En los espectros de los derivados de HAB4E la señal correspondiente al carbono del $-\text{CH}_3$ del grupo etilo varía poco con respecto al ligando libre. La correspondiente al carbono del CH_2 se encuentra en ocasiones solapada con la señal del DMSO.
- Con respecto a los complejos derivados de HAB4DM, en sus espectros se observó una única señal para los carbonos de los dos metilos, lo que indica que son equivalentes en disolución. Esta señal se desplaza, en la mayoría de los casos, a campo alto.
- En los derivados de los ligandos HAB4Pip y HAB4Hexim se observa un ligero desplazamiento de la señal correspondiente a los carbonos C_a , mientras que las correspondientes a los carbonos C_b y C_c apenas varían.

Tabla C-3. Señales más significativas de los espectros de RMN ^{13}C del ligando HAB4E y de sus complejos (δ en ppm)

COMPUESTO	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	CH_2	CH_3
HAB4E	174.06	89.56	167.55	15.79	180.97	174.06	149.63	(1)	14.10
$[\text{Pd}(\text{AB4E})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	158.97	90.62	164.54	19.87	175.02	158.97	149.45	40.60	14.17
$[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	158.44	90.89	164.42	20.19	175.16	158.44	149.30	41.13	14.28
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	88.81	165.61	19.54	–	–	150.12	(1)	14.13
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$	–	89.00	165.90	19.78	176.43	–	150.34	(1)	14.44
$[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	89.07	165.50	19.76	176.11	–	150.18	37.88	14.53
$[\text{Zn}(\text{AB4E})(\text{OAc})(\text{MeOH})]$	158.13	89.13	165.47	19.80	172.31	158.13	150.21	38.55	14.59
$[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$	164.90	–	165.34	16.12	173.70	164.90	149.68	37.16	13.68
$[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$	159.57	90.12	165.70	17.07	176.42	159.57	151.02	37.67	14.83
$[\text{Cd}(\text{HAB4E})_2\text{I}_2]\cdot\text{MeOH}$	174.11	88.81	165.79	16.55	175.80	174.11	149.97	37.25	14.12
$[\text{Cd}(\text{AB4E})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$	159.59	89.27	165.32	20.68	174.20	159.59	150.37	37.47	14.38

(1): Solapada

La asignación de las señales correspondientes a los átomos de carbono del anillo barbitúrico ha sido realmente difícil debido a la existencia en disolución de distintas formas tautómeras, sobre todo en el caso de los complejos de cinc y cadmio. Lo más destacable, en general, es el apantallamiento que experimenta la señal correspondiente a C(1) y C(6) como consecuencia de la delocalización electrónica. El apantallamiento que se debería observar en la señal de C(2) en los derivados de HAB4DH, HAB4M y HAB4E como consecuencia de la migración de un protón hacia dichos carbono, se ve amortiguado también por dicha delocalización electrónica originada tras la coordinación.

Tabla C-4. Señales más significativos de los espectros de RMN ^{13}C del ligando HAB4DM y de sus complejos (δ en ppm)

COMPUESTO	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	2CH ₃
HAB4DM·H ₂ O	171.27	88.30	165.91	16.34	181.40	171.27	150.02	40.66
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	157.07	90.28	164.75	20.35	171.12	157.07	149.55	41.37
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	161.50	92.25	165.25	19.36	169.80	161.50	150.10	40.55
[Zn(AB4DM)Cl(H ₂ O)]·H ₂ O	–	89.05	165.61	20.07	–	–	149.84	(1)
[Zn(AB4DM)Br(H ₂ O)]	165.21	89.03	165.56	20.02	–	165.21	150.13	40.12
[Zn(AB4DM)I(MeOH)]	164.13	88.78	165.49	19.84	174.06	164.13	149.91	(1)
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	157.71	88.71	164.96	19.27	172.20	157.71	149.69	38.55
[Cd(AB4DM)Cl(MeOH)]	163.57	85.64	165.30	16.25	172.70	163.57	149.67	(1)
[Cd(HAB4DM)I(AB4DM)]·(H ₂ O)	174.11-164.07	-88.80	165.83-165.12	16.76-20.47	175.70	174.11-164.07	149.97	39.54
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	159.19	89.63	165.67	21.05	174.20	159.19	150.48	(1)

(1): Solapada

Tabla C-5. Señales más significativos de los espectros de RMN ^{13}C del ligando HAB4Pip y de sus complejos (δ en ppm)

COMPUESTO	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Ca	Cb	Cc
HAB4Pip	174.10	87.93	170.06	16.17	180.09	174.10	149.81	49.14	25.36	23.80
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	162.10	91.12	164.90	19.98	176.55	162.10	149.42	49.61	25.18	23.44
[Pt(AB4Pip)Cl]·6H ₂ O	160.83	91.03	167.56	20.33	167.56	160.83	149.34	49.45	25.27	23.43
[Zn(AB4Pip)Cl(HAB4Pip)]	–	88.86	165.21	19.65	179.50	–	149.87	48.71	25.04	23.55
[Zn(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]·H ₂ O	–	89.21	165.54	19.98	–	–	149.83	49.07	25.37	23.60
[Zn(AB4Pip)I(HAB4Pip)]·MeOH	–	89.21	165.54	19.69	179.79	–	150.20	49.13	25.37	23.84
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	165.52	89.29	168.02	19.83	174.11	165.52	150.25	47.37	25.35	24.43
[Cd(AB4Pip)Cl(MeOH)]·MeOH	165.69	88.82	168.37	16.94	174.11	165.69	150.10	47.64	25.38	23.43
[Cd(AB4Pip)Br(HAB4Pip)]·H ₂ O	164.96	88.82	167.17	16.91	174.11	164.96	150.22	47.67	25.37	23.43
[Cd(AB4Pip)I(HAB4Pip)]·H ₂ O	165.00	88.78	168.33	16.85	174.07	165.00	149.91	47.73	24.64	23.38
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	165.67	88.83	167.30	20.97	174.11	165.67	150.46	47.49	25.34	23.42

Tabla C-6. Señales más significativos de los espectros de RMN ^{13}C del ligando HAB4Hexim y de sus complejos (δ en ppm)

COMPUESTO	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Ca	Cb	Cc
HAB4Hexim·H ₂ O	174.23	88.27	171.82	16.11	180.53	174.23	149.86	50.85	26.76	26.26
[Pd(AB4Hexim)Cl]·7/2H ₂ O	162.12	90.59	164.50	18.53	–	162.12	149.42	51.51	27.48	26.35
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	160.73	90.95	164.47	18.57	166.37	160.73	149.35	51.15	27.52	26.42
[Zn(AB4Hexim)Cl(HAB4Hexim)]·H ₂ O	–	88.87	165.20	18.29	173.79	–	149.65	49.24	27.33	26.55
[Zn(AB4Hexim)Br(HAB4Hexim)]·H ₂ O	–	89.20	165.54	19.97	174.14	–	149.98	50.73	27.63	26.86
[Zn(AB4Hexim)I(H ₂ O)]	164.26	88.83	–	23.43	174.11	164.26	149.96	50.12	26.29	26.03
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	165.47	89.25	166.92	19.79	174.10	165.47	149.95	49.29	27.89	26.41
[Cd(AB4Hexim)Cl(MeOH)]	164.12	88.77	165.02	16.69	174.05	164.12	149.90	49.79	27.66	26.46
[Cd(AB4Hexim)Br(MeOH)]·	164.12	88.77	165.04	16.67	174.05	164.12	149.90	49.82	27.64	26.45
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	162.31	89.10	166.44	16.65	174.05	162.31	151.29	50.15	27.25	26.09

En aquellos casos en los que el metal se encuentra unido a dos moléculas de ligando, estando solamente una de ellas desprotonada, se observan señales diferentes para algunos átomos de carbono de cada tiosemicarbazona debido a su diferente tipo de coordinación. Así, para el ligando protonado únicamente es la señal del carbono C(5) la que se desplaza con respecto al ligando libre, poniendo de manifiesto que se une al metal únicamente a través del átomo de azufre. Para el ligando desprotonado el desplazamiento de las señales es similar a lo comentado para los complejos con una única tiosemicarbazona, lo que confirma que actúa como tridentado.

En algunos compuestos la proximidad de las señales correspondientes a las dos tiosemicarbazonas hace que no sea posible diferenciarlas.

En los complejos con acetatos de cinc y cadmio aparecen dos nuevas señales correspondientes a los dos carbonos del grupo acetato. Estas señales se recogen en la Tabla C-7.

Tabla C-7. Desplazamientos químicos (δ , ppm) correspondientes a los carbonos del grupo acetato

COMPUESTO	-CH ₃	-C=O
[Zn(AB4DH)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	21.48	172.52
[Cd(AB4DH)(OAc)(HAB4DH)]·H ₂ O	21.14	175.93
[Zn(AB4M)(OAc)(H ₂ O)]	21.63	173.70
[Cd(AB4M)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	21.64	175.55
[Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]	21.13	174.28
[Cd(AB4E)(OAc)(H ₂ O) _{1/2}]	21.41	174.80
[Zn(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	21.75	175.73
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	21.75	175.73
[Zn(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	21.33	–
[Cd(AB4Pip)(OAc)(H ₂ O)]·2H ₂ O	21.59	175.12
[Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	21.97	176.10
[Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]	22.57	176.10

9.3 Espectros de correlación: HMQC Y HMBC

Los espectros bidimensionales de correlación carbono-hidrógeno han sido de gran ayuda a la hora de dilucidar las señales de protón y carbono discutidas anteriormente, sobre todo las del anillo barbitúrico y el C(5) que son las que aparecen más próximas entre sí.

Los espectros de correlación a corta distancia (HMQC) han ayudado sobre todo a la asignación del carbono C(4) y a los pertenecientes a los grupos unidos a N(4).

Los de correlación a larga distancia (HMBC) han permitido diferenciar los carbonos del anillo barbitúrico y el carbono C(5). En estos espectros se pueden observar las siguientes correlaciones:

- Entre el carbono C(2) y los protones del grupo C(4)H₃.
- Entre los átomos de carbono C(1) y C(6) y los protones del grupo C(4)H₃.
- Entre el átomo de carbono C(4) y el protón N(2)H.
- Entre el carbono C(5) y los protones de los grupos unidos a N(4) en los ligandos sustituidos.

Pero la aportación fundamental de estos espectros ha sido el poder saber qué isómero es el predominante en cada uno de los ligandos. Así, el acoplamiento observado entre el protón N(2)H y los carbonos C(1) y C(6) nos ha permitido deducir que en los ligandos disustituidos el isómero predominante es el *E'*, como se ha discutido anteriormente.

Los espectros bidimensionales realizados se encuentran recogidos en el Anexo.

Bibliografía

1. Jursic, B. S.; Neumann, D. M. *Tetrahedron Letters*, **42**, 8435, 2001.
2. Jursic, B. S.; Neumann, D. M. *Tetrahedron Letters*, **42**, 4103, 2001.
3. Guerin, D. J.; Mazeas, D.; Musale, M. S.; Naguib, F. N. M.; Al Safarjalani, O. N.; El Kouni, M. H.; Panzica, R. P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **9**, 1477, 1999.
4. Andrews, P. R.; Jones, A. J.; Jones, G. P.; Marker, A.; Owen, E. A. *Eur. J. Med. Chem.-Chim. Therap.*, **16**(2), 145, 1981.
5. García, I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
6. Neville, G. A.; Cook, D. *Can. J. Chem.*, **47**, 743, 1969.
7. Schimdt, A.; Hetzheim, A.; Albrecht, D. *Heterocycles*, **43**(10), 2153, 1996.
8. Murata, M.; Uchida, H.; Achiwa, K. *Chem. Pharm. Bull.*, **40**(10), 2605, 1992.
9. Chin, T.; Gao, Z.; Lelouche, I.; Shin, Y. K.; Purandare, A.; Knapp, S.; Isied, S. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12849, 1997.
10. Bojarski, J. T.; Mokrosz, J. L.; Barton, H. J.; Paluchowska, M. H. *Advances in heterocyclic Chemistry*, **38**, 229, 1987.
11. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, **19**, 1873, 2000.
12. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Naturforsch.*, **55b**, 511, 2000.
13. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; García-Tasende, M. S.; Sordo, J. *Inorg. Chim. Acta*, **267**, 169, 1998.
14. Castiñeiras, A.; Bermejo, E.; Ackerman, L. J.; Beraldo, H.; West, D. X. *J. Mol. Struct.*, **477**, 1, 1997.
15. Alonso, R.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Pérez, T.; Carballo, R. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 818, 1997.
16. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M.; Yadav, P. N.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, **24**(6), 642, 1999.
17. Offiong, O. E.; Martelli, S. *Transition Met. Chem.*, **22**, 263, 1997.
18. Hueso-Ureña, F.; Illan-Cabeza, N. A.; Moreno-Carretero, M. N.; Penas-Chamorro, A. L.; Faure, R. *Inorg. Chem. Commun.*, **2**(8), 323, 1999.
19. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J. *Transition Met. Chem.*, **19**, 426, 1994.
20. West, D. X.; Bain, G. A.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Pozdniakiv, R. Y.; Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron*, **15**(4), 665, 1996.
21. Koch, K. R. J. *Coord. Chem.*, **22**, 289, 1991.
22. Casas, J. S.; Castaño, M. V.; García-Tasende, M. S.; Martínez-Santamarta, I.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Castellano, E. E.; Zukerman-Schpector, J. J. *Chem. Res.*, **3**, 136, 1993.
23. Stratmann, J. *Pharm. Acta Helv.*, **64**(9), 1989.
24. Casas, J. S.; Castaño, M. V.; García-Tasende, M. S.; Martínez-Santamarta, I.; Sordo, J.; Castellano, E. E.; Zukerman-Schpector, J. J. *Chem. Res. (S)*, 324, 1992.
25. Casas, J. S.; Castaño, M. V.; García-Tasende, M. S.; Martínez-Santamarta, I.; Sordo, J.; Castellano, E. E.; Zukerman-Schpector, J. J. *Chem. Res. (M)*, 2626, 1992.

10. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA HETERONUCLEAR

– RMN de ^{195}Pt

El único isótopo de platino cuyo espín nuclear es distinto de cero y que tiene una abundancia y sensibilidad razonable es el ^{195}Pt . Al igual que en otros sistemas, el disolvente juega un papel muy importante en el desplazamiento químico (δ) de las señales correspondientes al ^{195}Pt . Si los espectros se realizan en un disolvente polar, como el dimetilsulfóxido (DMSO), las señales se desplazarán a frecuencias mayores con respecto a las señales obtenidas en disolventes apolares como cloroformo o diclorometano.¹

Dicho desplazamiento dependerá también del estado de oxidación del platino y de su entorno coordinativo. Así, para un esqueleto PtN_3O la señal aparecerá entorno a -2400 ppm, mientras que en un esqueleto PtN_4 se encontrará alrededor de -2800 ppm.

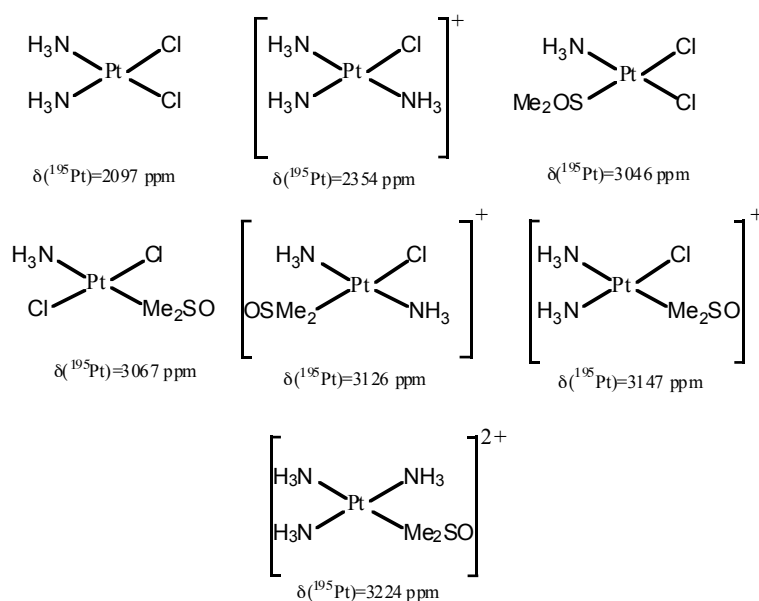


Fig. P-1

Igualmente, el efecto *trans* de los ligandos es otro de los factores importantes que determinan la posición de las señales. Para ligandos iguales, los desplazamientos químicos serán función de la disposición de los mismos alrededor del metal. En la figura P-1 se muestran algunos ejemplos de este efecto.

Además, con frecuencia los complejos de Pt^{II} 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 Gutmann², de modo que en un disolvente tal como DMSO, los complejos de tipo $[\text{Pt}(\text{LH})\text{Cl}]$ experimentan una solvólisis como la que se indica en la siguiente ecuación:



lo que, en el espectro RMN de ^{195}Pt , origina un apantallamiento de la señal.

Este efecto apantallante de sustituir un ion cloruro por una molécula de DMSO, conduce a una señal de -2959 ppm para el $[\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]^-$, frente a -3450 ppm para el *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$. Por el contrario, el anómalo valor de -3231 ppm para $[\text{Pt}(\text{DMSO})_4]^{2+}$ se debe a que dos ligandos están unidos mediante dos átomos de azufre y los otros dos mediante dos átomos de oxígeno.

Tabla P-1. Asignación de las señales de RMN- ^{195}Pt de los compuestos indicados

Compuesto	δ (ppm)
$[\text{Pt}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	-3350
$[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-3343
$[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3344 / -3355
$[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-2731 / -2953 / -3348
$[\text{Pt}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3373
$[\text{Pt}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3368

A pesar de todo, y debido a la baja solubilidad de los complejos en otros disolventes, los espectros se han realizado en DMSO y para su estudio se han tenido en cuenta diversas asignaciones establecidas para sistemas similares⁴⁻¹⁴. En la Tabla P-1 se muestran las señales obtenidas para los distintos complejos de platino, cuyos espectros se recogen en el Anexo.

Los valores de δ obtenidos para $[\text{Pt}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ponen de manifiesto un comportamiento similar, dado que aparece una única señal, próxima a -3350 ppm, indicativa de igual entorno coordinativo para todos los complejos, la cual es debida al proceso de solvólisis que conduce a la sustitución del ion cloruro por el DMSO.

El espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presenta dos señales muy próximas, a -3344 y -3355 ppm. Claramente estas señales indican que la solvólisis se ha producido como en los anteriores complejos. En los complejos que estamos estudiando, tal como se ha podido demostrar mediante difracción de rayos X, el complejo catiónico formado en la solvólisis pueden experimentar un segundo equilibrio de desprotonación como el que se señala en la ecuación:



De este modo, la existencia de ambas señales pudiera deberse a la presencia de las dos especies que contienen el disolvente coordinado, $[\text{Pt}(\text{AB4E})(\text{DMSO})]^+$ y $[\text{Pt}(\text{AB4E-H})\text{DMSO}]$ y, consecuentemente, el mismo esqueleto PtONS_2 .

En el espectro RMN de ^{195}Pt de $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aparecen tres señales diferentes. La situada a -2953 ppm es la debida al propio complejo y las situadas a -3348 y -2731 ppm corresponden a los productos de solvólisis resultantes de la sustitución del ion cloruro por DMSO y agua, respectivamente.

Para un estudio mas detallado del proceso de solvólisis que experimentan estos complejos en DMSO y en especial $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se registraron espectros de una misma disolución a distintos tiempos. En la figura P-2, se muestra la evolución del espectro con el tiempo.

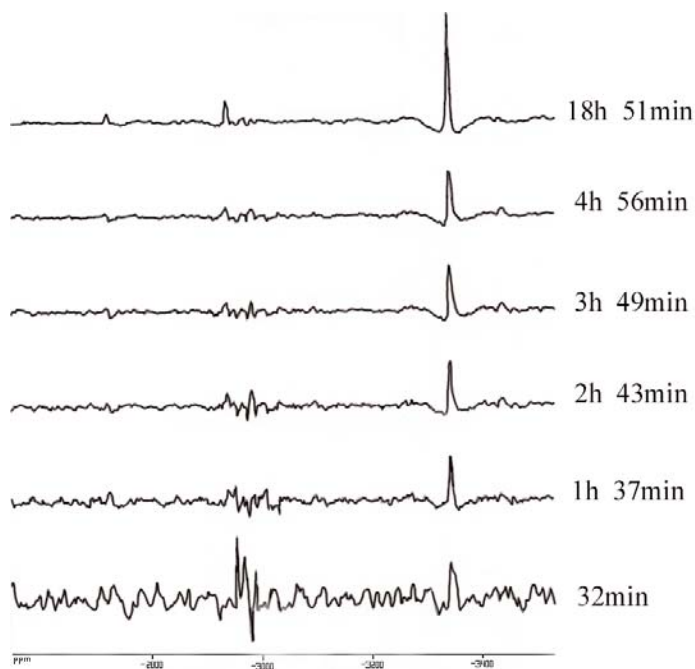


Fig. P-2. Evolución con el tiempo del espectro de RMN de ^{195}Pt de $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

El espectro, registrado una vez preparada la disolución en DMSO, presenta una única señal a -2950 ppm que se debe a la existencia de $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}]$ en la misma. Sin embargo, una vez transcurridos 32 minutos, se aprecia una segunda señal a -3348 ppm, lo que indica que inicialmente las únicas especies existentes en disolución son $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}]$ y $[\text{Pt}(\text{AB4DM})(\text{DMSO})]^+$. Poco a poco la señal debida a esta última especie (-3348 ppm) va aumentando su intensidad mientras que paralelamente se produce una disminución en la intensidad de la primera (-2953 ppm), lo que nos indica que el proceso de solvólisis se incrementa con el tiempo. A su vez, va apareciendo una nueva señal a -2731 ppm que se debe a la especie $[\text{Pt}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})]^+$, resultado de un segundo equilibrio de hidrólisis, menos importante, que se superpone al primero. Estos procesos de solvólisis se han confirmado experimentalmente mediante difracción de rayos X de $[\text{Pt}(\text{AB4DM-H})\text{DMSO}]\cdot\text{DMSO}$.

Si bien se han postulado diferentes caminos para los procesos de solvólisis de complejos del tipo $[\text{PtCl}_2\text{N}_2]$ (N = ligando monodentado), en los que la sustitución de un Cl o un N por una molécula de DMSO, implica un desplazamiento de la señal de cerca de 1000 o 600 ppm, respectivamente¹⁵⁻¹⁷, el apantallamiento de cerca de 400 ppm observado en los presentes complejos nos permite asignarlo a un esqueleto PtONS_2 .

– RMN de ^{113}Cd

El ^{113}Cd tiene un espín de $1/2$, un razonable radio giromagnético γ y una abundancia natural de un 12.26%. Los desplazamientos de sus señales son notablemente sensibles a la naturaleza de los átomos dadores, al número de coordinación, a la geometría, a la concentración, al disolvente, etc¹⁸⁻²⁰.

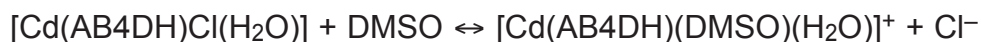
El tiempo de relajación para haluros inorgánicos aumenta en el orden de $^{113}\text{CdI}_2 < ^{113}\text{CdBr}_2 < ^{113}\text{CdCl}_2$. Normalmente estas resonancias están apantalladas debido a una contribución paramagnética a la constante de apantallamiento. La introducción de uniones covalentes aumentará dicha contribución. Además, los núcleos de ^{113}Cd unidos covalentemente dan resonancias desapantalladas con respecto a las correspondientes $^{113}\text{Cd}^{+2}$ solvatadas²¹.

Sólo se han obtenido señales en los espectros de ^{113}Cd de los complejos con haluros de cadmio derivados de HAB4DH, debido probablemente a la poca solubilidad de los restantes. En la Tabla CD-1 se recogen los desplazamientos químicos de dichas señales.

Tabla CD-1. *Asignación de las señales de RMN de ^{113}Cd*

Compuesto	δ (ppm)
$[\text{Cd}(\text{AB}_4\text{DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	338 - 240
$[\text{Cd}(\text{AB}_4\text{DH})\text{Br}(\text{MeOH})]$	290
$[\text{Cd}(\text{AB}_4\text{DH})(\text{HAB}_4\text{DH})\text{I}]\cdot\text{MeOH}$	290

En los espectros de $[\text{Cd}(\text{AB}_4\text{DH})\text{Br}(\text{MeOH})]$ $[\text{Cd}(\text{AB}_4\text{DH})\text{I}(\text{HAB}_4\text{DH})]\cdot\text{MeOH}$ se observa una única señal que concuerda con la existencia de un único centro metálico. Sin embargo, en el de $[\text{Cd}(\text{AB}_4\text{DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ se observan dos señales: una a 338 ppm debida al propio complejo y otra menos intensa y más ancha a 240 ppm, que probablemente sea debida a un cierto grado de solvólisis, que provoque el desplazamiento del ion cloruro de la esfera de coordinación del átomo de cadmio similar a la comentada en los complejos de Pt^{II} :



En la tabla anterior se observa también un apantallamiento de la señal a medida que disminuye la electronegatividad del halógeno.

Bibliografía

1. Harris, R. K.; Mann, B. M. *NMR and the periodic table*, Academia Press, Nueva Cork, 1978.
2. Pugmire, R. J.; Grant, D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 687, 1968.
3. Pregosin, P. S. *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, **17**, 285, 1986; Gama de Almeida, Hubbard, J. L.; Farrell, N. *Inorg. Chim. Acta*, **200**, 149, 1992.
4. Kovala-Demertzi, D.; Demertzi, M. A.; Miller, J. R.; Papadopoulou, C.; Dodorou, C.; Filousis, G. J. *Inorg. Biochem.*, **86**, 555, 2001.
5. Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demertzi, M. A.; Coluccia, M. J. *Inorg. Biochem.*, **78**, 347, 2000.
6. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mösmer, C.; Salberg, M. M.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 965, 1999.
7. Koch, K. R. *J. Coord. Chem.* **22**, 289, 1991.
8. Castiñeiras, A.; Bermejo, E.; West, D.X.; Ackerman, L. J.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron*, **18**, 1463, 1999.
9. Tsiveriotis, P.; Hadjiliadis, N.; Stavropoulos, G. *Inorg. Chim. Acta*, **261**, 83, 1997.
10. Bierbach, U.; Hambley, T. W.; Roberts, J. D.; Farrell, N. *Inorg. Chem.*, **35**, 4865, 1996.
11. John, S.; Kerrison, S.; Sadler, P. J. *J. C. S. Chem. Comm.*, 861, 1977.
12. Sundquist, W. I.; Ahmed, K. J.; Hollis, L. S.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.*, **26**, 1524, 1987.
13. Al-Allaf, T.; Castan, P.; Turpin, R.; Wimmer, S. *Trans. Met. Chem.*, **17**, 579, 1992.
14. Marzilli, L. G.; Hayden, Y.; Reily, M. D. *Inorg. Chem.*, **25**, 974, 1986.
15. Kerrison, S. J. S.; Sadler, P. J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 861, 1977.
16. Sundquist, W. I.; Ahmed, K. J., Hollis, L. S., Lippard, S. J., *Inorg. Chem.*, **26**, 1524, 1987.
17. Yoo, J., Kim, J., John, Y. S., Do, J., *Inorg. Chim. Acta*, **263**, 53, 1997.
18. Summers, M. F. *Coord. Chem. Rev.*, **86**, 43, 1988.
19. Ackerman, J. J. H.; Orr, T. V.; Bartuska, V. J.; Maciel, G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(2), 341, 1979.
20. Drakenberg, T.; Björk, N.; Portanova, R. *J. Phys. Chem.*, **82**(22), 2423, 1978.
21. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Sordo, J.; García-Tasende, M. S.; Vázquez-López, E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4289, 1997.

11. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

De un modo sistemático, y para cada complejo, se realizaron voltamogramas en un amplio rango de potencial (con un potencial inicial de 0.9 V vs. ECS y un vértice de -2.2 V vs. ECS, o similares), con el fin de poner de manifiesto todos los picos que se generan dentro del mismo. A continuación se realizaron medidas con rangos de potencial que delimitasen regiones en las que apareciesen picos individuales o subconjuntos de picos, con el fin de averiguar las posibles conexiones entre las reacciones electroquímicas asociadas.

Las figuras V-1 a V-3 muestran el aspecto de los voltamogramas obtenidos con tres de los complejos de Cu^{2+} estudiados, registrados en un rango de potenciales amplio, en los que se aprecian algunos de los rasgos característicos del conjunto de las especies objeto de la memoria. Se observan, en primer lugar, dos sistemas de picos, I y II, con sus respectivas formas catódica (I_c , II_c) y anódica (I_a , II_a), siendo II_a escasamente visible (y ausente en la mayor parte de los casos). A potenciales más negativos se registran uno o dos picos catódicos (III y IV) sin los correspondientes picos anódicos. Finalmente a potenciales más positivos que los del sistema I se observa un pico anódico (V) sin la correspondiente forma catódica, que en algunos casos está casi completamente solapado con la señal correspondiente a la descarga del electrolito de soporte. En el caso particular de los complejos $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{NO}_3)]$ y $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{OAc})]$ se observan picos adicionales de menor entidad (figuras V-4 y V-5).

En todos los casos en los que aparece, el pico I_a presenta la forma característica correspondiente a un proceso electródico que tiene lugar a partir de un reactivo adsorbido sobre la superficie del electrodo. En general el uso de un potencial de vértice más negativo que un determinado valor (del orden de -1.1 V) da lugar a la desaparición de I_a , incluso con tiempos de retardo prolongados (véase figura V-6), lo que indica que es a partir de este potencial cuando la adsorción tiene lugar de una forma apreciable.

El sistema II se encuentra muy próximo al anterior, de forma que los parámetros de II_c (especialmente el potencial de semipico) sólo se pueden estimar de forma aproximada. Esta proximidad es indicio de que ambos sistemas de picos se deben a un mismo tipo de reacción electroquímica que tiene lugar con moléculas de estructura ligeramente diferente. El hecho de que II_a apenas sea visible indica que la reacción de oxidación correspondiente es extremadamente lenta o incluso inexistente.

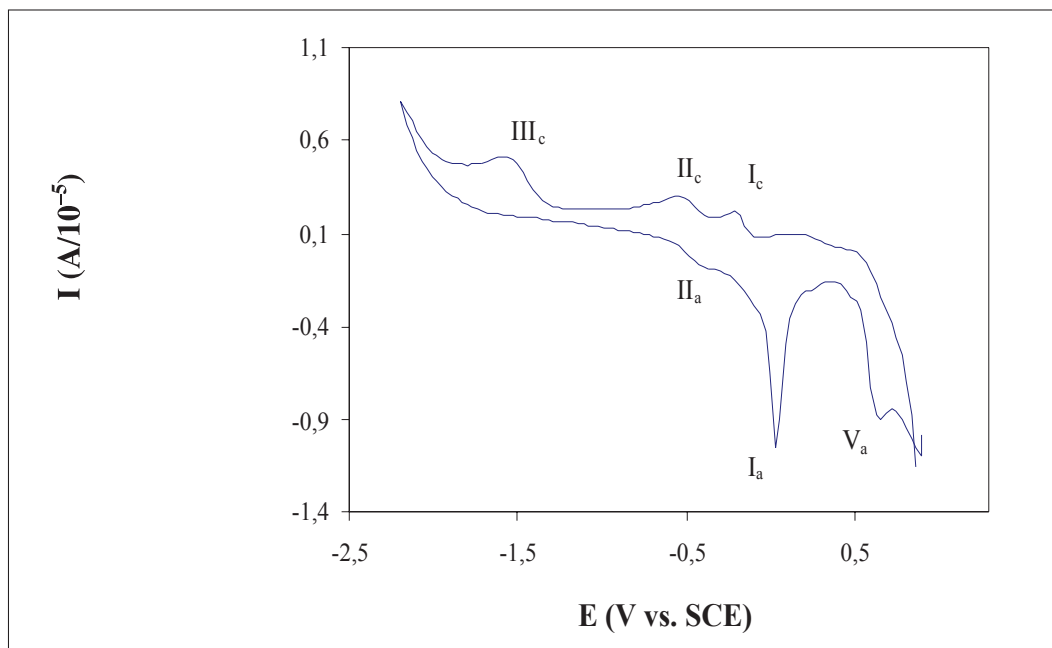


Fig. V-1: Voltamograma obtenido con una disolución de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$. $E_i = 0.9 \text{ V}$; $E_v = -2.2 \text{ V}$; $r = 0 \text{ s}$; $E_f = 0.9 \text{ V}$; $v = 0.02 \text{ V/s}$.

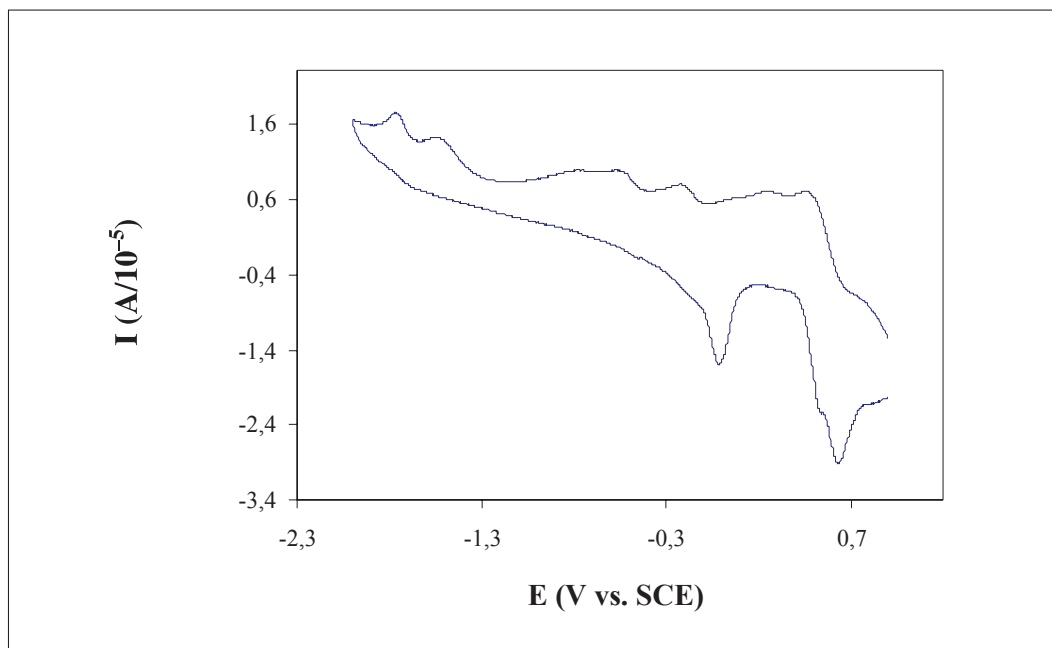


Fig. V-2: Voltamograma obtenido con una disolución de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$. $E_i = 0.9 \text{ V}$; $E_v = -2 \text{ V}$; $r = 0 \text{ s}$; $E_f = 0.9 \text{ V}$; $v = 0.2 \text{ V/s}$.

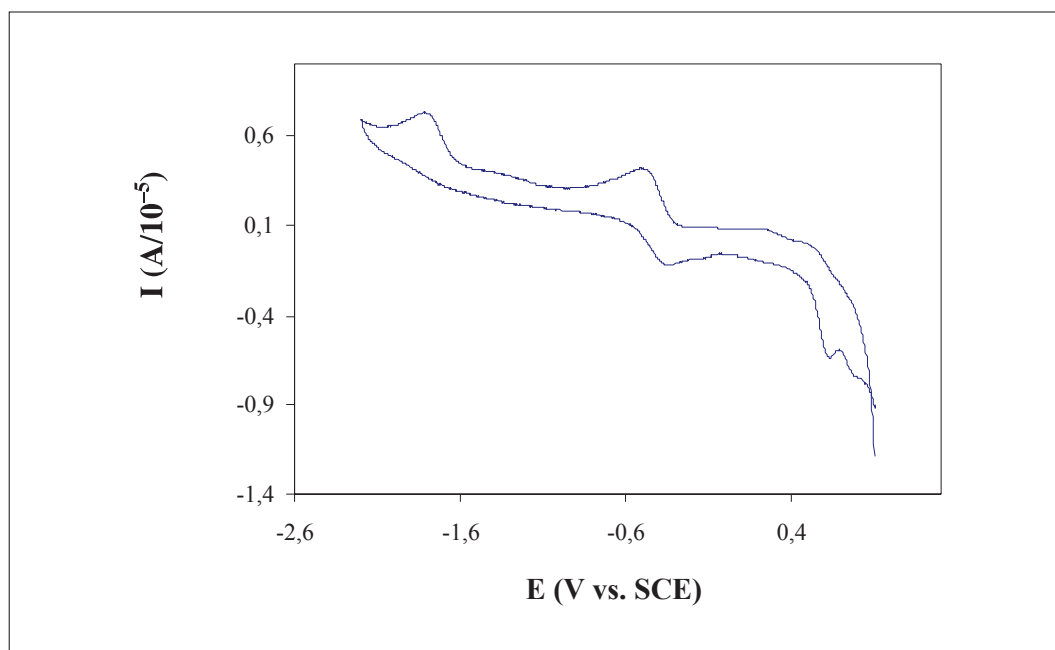


Fig. V-3: Voltamograma obtenido con una disolución de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$. $E_i = 0.9 \text{ V}$; $E_v = -2.2 \text{ V}$; $r = 0 \text{ s}$; $E_f = 0.9 \text{ V}$; $v = 0.02 \text{ V/s}$.

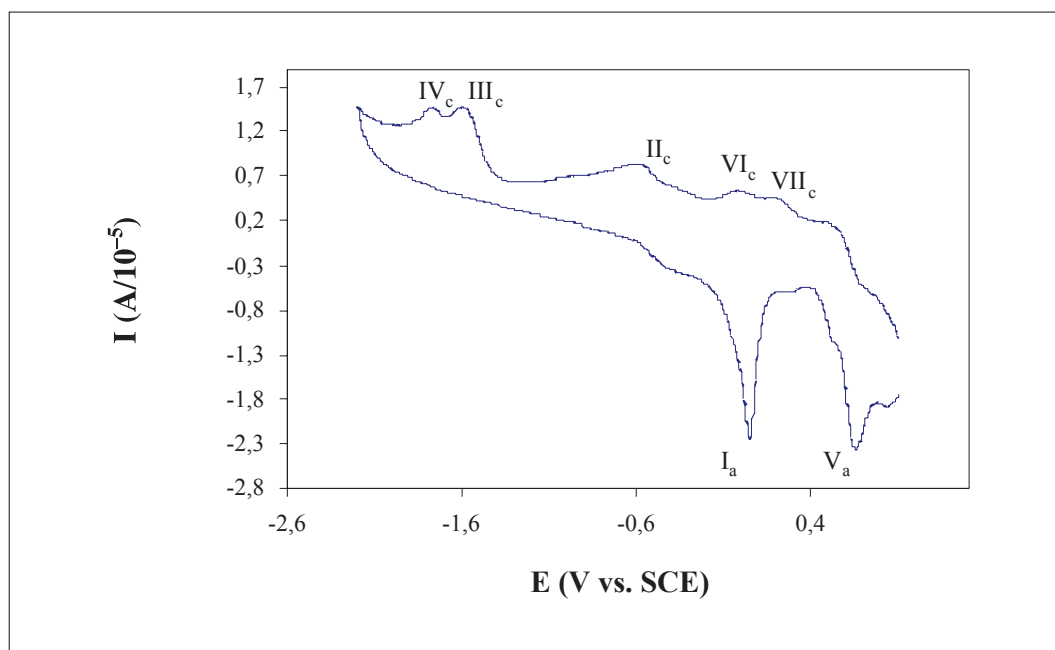


Fig. V-4: Voltamograma obtenido con una disolución de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{NO}_3)]$. $E_i = 0.9 \text{ V}$; $E_v = -2.2 \text{ V}$; $r = 0 \text{ s}$; $E_f = 0.9 \text{ V}$; $v = 0.02 \text{ V/s}$.

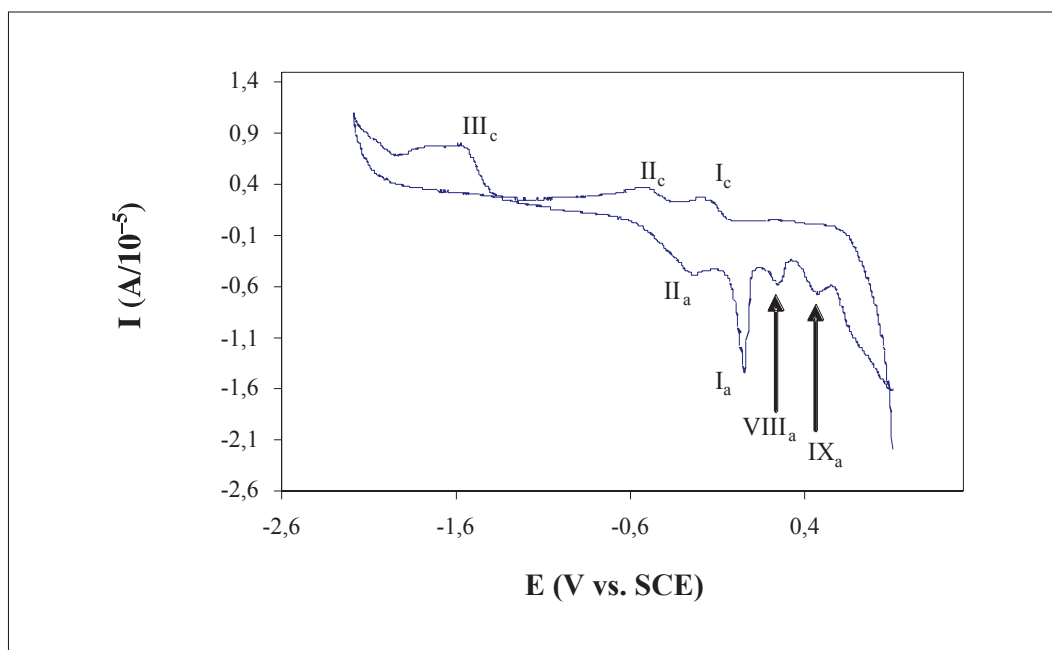
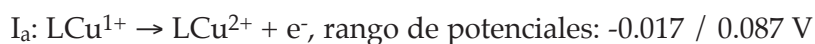


Fig. V-5: Voltamograma obtenido con una disolución de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{OAc})]$. $E_i = 0.9 \text{ V}$; $E_v = -2.2 \text{ V}$; $r = 0 \text{ s}$; $E_f = 0.9 \text{ V}$; $v = 0.02 \text{ V/s}$.

La posición de ambos sistemas en la escala de potenciales, permite atribuirlos a la reducción y posterior reoxidación del catión Cu^{2+} según el esquema¹:



Las características de I_a demuestran que la diferencia entre las estructuras de los complejos que dan lugar a I o II, afecta a la adsorción de sus formas reducidas sobre la superficie del electrodo. La geometría prácticamente plana del ligando justificaría la existencia de una cierta capacidad de adsorción por parte del mismo, y el hecho de que afecte solamente a la forma reducida de una de las variantes del complejo (la que da lugar al pico I_a) indica la existencia de un factor adicional que determinaría dicha adsorción².

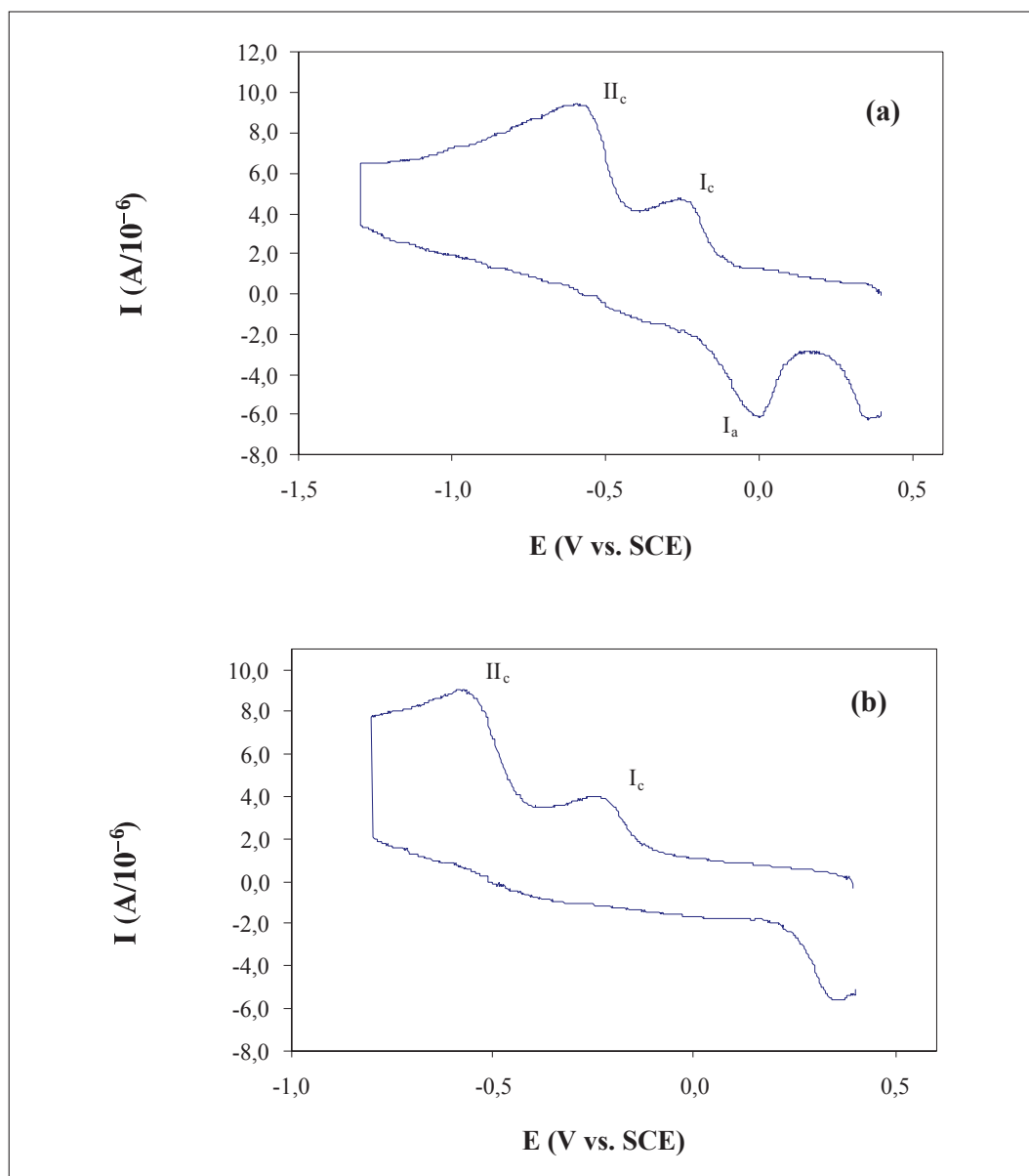


Fig. V-6: Voltamogramas obtenidos con disoluciones de $[Cu(AB4DM)Cl] \cdot 1/2EtOH$. $E_i = 0.4$ V; $r = 10$ s; $E_f = 0.4$ V; $v = 0.2$ V/s. (a) $E_v = -1.3$ V. (b) $E_v = -0.8$ V.

En el caso de los complejos, $[Cu(AB4DH)(OAc)]$, $[Cu(AB4E)(NO_3)] \cdot EtOH$, $[Cu(AB4E)Cl] \cdot 1/2EtOH$, $[Cu(AB4DM)(OAc)] \cdot 3H_2O$, y $[Cu(AB4Hexim)(NO_3)] \cdot 1/2H_2O$ el hecho de partir de potenciales iniciales muy positivos (del orden de 2 V vs. ECS) favorece la aparición del pico I_c en detrimento de II_c (véase a modo de ejemplo la figura V-7). Este comportamiento nos indica que L y L' representarían respectivamente las formas oxidada y reducida de algún componente de la estructura del

ligando, siendo con toda probabilidad V_a el pico resultante la oxidación electroquímica de $L'Cu^{2+}$ a LCu^{2+} . Por otro lado, la aparición de este pico cuando se realiza un voltamograma en una región de potencial restringida al intervalo en el que aparece el mismo (figura V-8), demuestra que el correspondiente proceso electrónico no depende de los relacionados con los restantes picos.

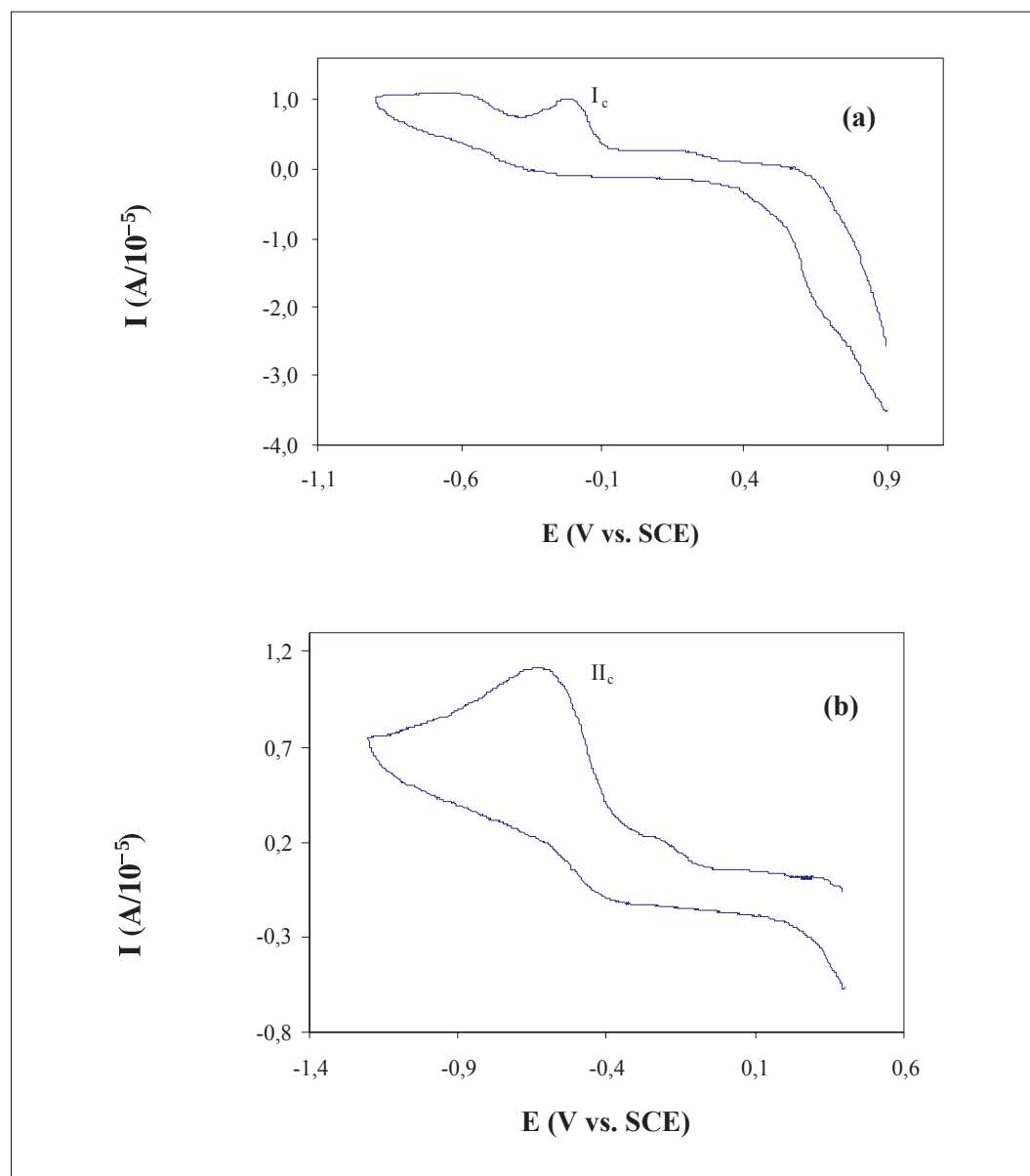


Fig. V-7: Voltamogramas obtenido con disoluciones de $[Cu(AB4DH)(OAc)]$. $r = 0$ s; $v = 0.2$ V/s. (a) $E_i = E_f = 0.9$ V. (b) $E_i = E_f = -0.4$ V.

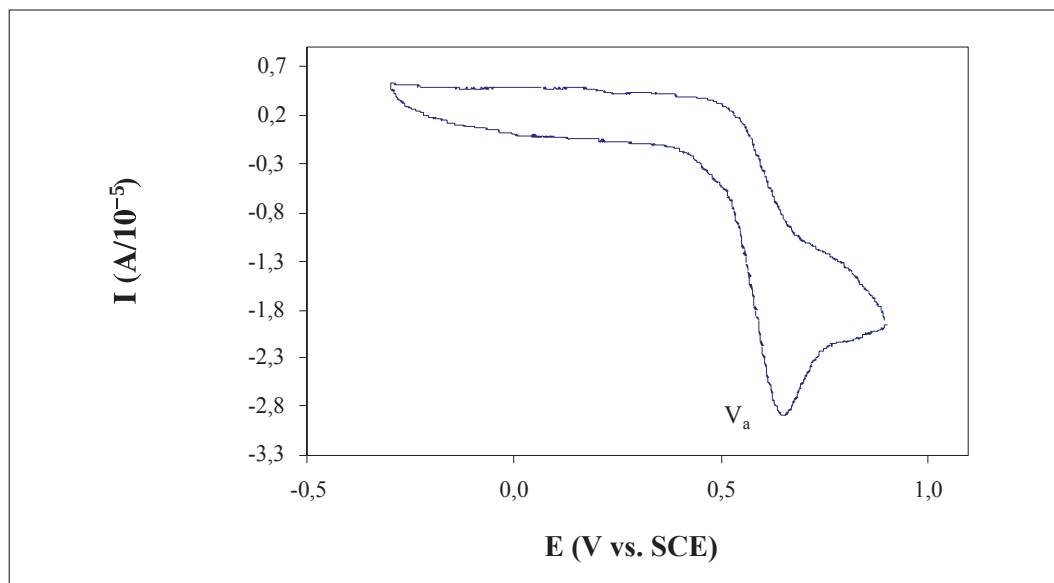
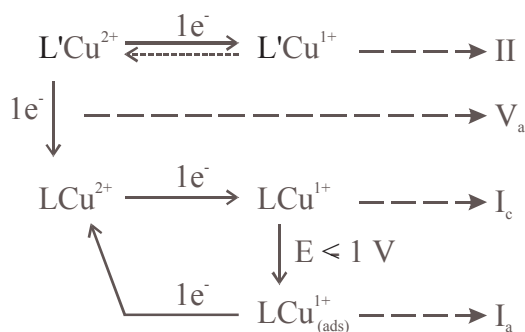


Fig. V-8: Voltamograma obtenido con una disolución de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{OAc})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. $E_i = 0.9 \text{ V}$; $E_v = -0.3 \text{ V}$; $r = 0 \text{ s}$; $E_f = 0.9 \text{ V}$; $v = 0.2 \text{ V/s}$.

El conjunto de los procesos electroquímicos descritos se puede resumir mediante el siguiente esquema:



De las diferentes posibilidades en relación con la naturaleza de L y L', la más probable es la que asocia la primera forma con la existencia de un sistema de dobles enlaces conjugados como el existente en la estructura representada en la figura V-8, ya que dicha característica favorecería la adsorción de esta especie sobre la superficie electroquímica, lo que justificaría la aparición del pico I_a . La figura V-9 correspondería al esquema más probable de la reacción de conversión de L' en L.

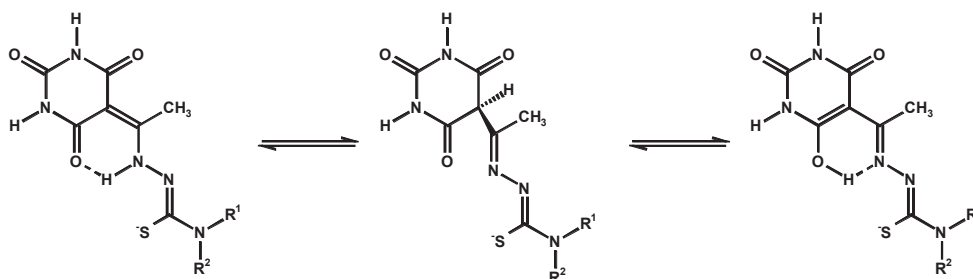


Fig. V-8. Representación del sistema de enlaces conjugados en el anión tiosemicarbazonato

De un modo semejante a lo que ocurre con los sistemas I y II, los picos III y IV están, con toda seguridad, asociados a un mismo tipo de reacción electroquímica en la que se parte de especies ligeramente diferentes. Tal diferencia sería la misma que da lugar a la existencia de los sistemas I y II, como lo demuestra el hecho de que en los casos en los que se produce este desdoblamiento, también se produce el del pico III en III y IV. Cabe esperar que la reacción electroquímica asociada a estos picos conduzca a la formación de especies tales como SCN^- , S_8 , SO_4^{2-} o algún tipo de ciclación, detectadas en numerosas ocasiones por difracción de rayos X³.

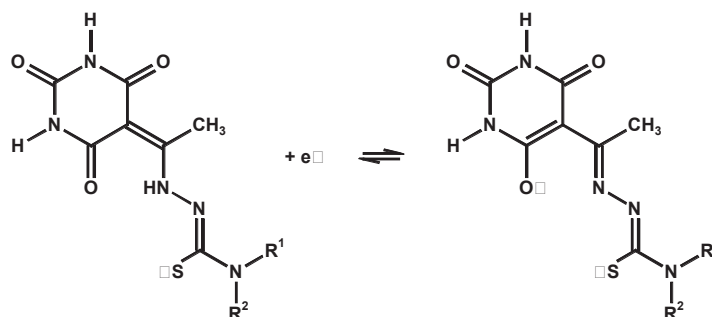


Fig. V-9. Esquema de la oxidación primaria del monoanión tiosemicarbazonado

A la hora de estimar los potenciales de reducción del Cu^{2+} , los parámetros de interés son los potenciales de pico (E_p) o semipico ($E_{p/2}$) de I_c o II_c . Para un proceso reversible la relación entre ambos tipos de potenciales vendría dada por la expresión:

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$$

Que para $n=1$ y una temperatura de 20°C tomaría el valor: 0.056 V.

En estas condiciones el valor del potencial formal del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ($E^{\circ'}$) se podría calcular mediante la expresión:

$$E^{\circ'} = E_p + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Re}}} + 1.109 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$$

La divergencia entre el valor de $E_p - E_{p/2}$ de referencia antes indicado y los obtenidos en nuestro caso, permite evaluar el grado de irreversibilidad del proceso electródico estudiado, lo que a su vez se traduce en el grado de incertidumbre de los valores de $E^{\circ'}$ calculados.

Igualmente es posible juzgar la reversibilidad de un proceso electródico a partir de la diferencia entre los potenciales de los picos catódico y anódico, en relación con el valor de referencia para un proceso reversible, dado por la expresión:

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$$

que para $n=1$ y 20 °C tomaría el valor de 0.058 V. A pesar de este hecho y de que también sería posible estimar el valor de $E^{\circ'}$, la mala definición del pico II_a así como el hecho de que I_a sea el resultado de una reacción en superficie, desaconsejan el uso de este procedimiento alternativo^{4,5}.

En la Tabla V-1 se resumen todos los parámetros descritos correspondientes a los sistemas I o II, incluidos los últimos antes citados, aunque no se utilicen en la estimación de $E^{\circ'}$.

Tabla V-1: Potenciales de pico y semipico de los sistemas I y II, y parámetros calculados a partir de los mismos

Sustancia	Sistema	$(E_p)_c$ (V vs ECS)	$(E_p)_a$ (V vs ECS)	$(E_p)_a - (E_p)_c$ (V)	$[(E_p)_a + (E_p)_c]/2$ (V)	$(E_p/2)_c$ (V vs ECS)	$(E_p/2)_c - (E_p)_c$ (V)	E° (V vs ECS)
[Cu(AB4DH)(OAc)]	I	-0.225	0.066	0.290	-0.079	-0.153	0.072	-0.196
	II		-0.620			-0.462	0.158	-0.591
[Cu(AB4DH)Cl]·EtOH	I	-0.242				-0.156	0.086	-0.213
	II	-0.562				-0.458	0.104	-0.533
[Cu(AB4DH)(ClO ₄)]·1/3EtOH	I	-0.249				-0.148	0.102	-0.221
	II	-0.580	-0.355	0.225	-0.467	-0.464	0.116	-0.551
[Cu(AB4M)(OAc)]·2H ₂ O	II	-0.626	-0.383	0.242	-0.505	-0.479	0.147	-0.597
[Cu(AB4M)(NO ₃)]·EtOH	II	-0.586	-0.327	0.259	-0.456	-0.438	0.148	-0.557
[Cu(AB4M)Cl]	I	-0.224				-0.146	0.078	-0.195
	II	-0.716				-0.520	0.196	-0.687
[Cu(AB4M)(ClO ₄)]	I	-0.224				-0.154	0.070	-0.195
	II	-0.596				-0.486	0.110	-0.567
[Cu(AB4E)(NO ₃)]·EtOH	I	-0.244	0.087	0.331	-0.078	-0.178	0.066	-0.215
	II	-0.614				-0.482	0.132	-0.585
[Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH	II	-0.764				-0.562	0.202	-0.735
[Cu(AB4E)(H ₂ O)]·(ClO ₄)(H ₂ O)	I	-0.226	0.079	0.305	-0.073	-0.148	0.078	-0.198

Tabla V-1 (Continuación): Potenciales de pico y semipico de los sistemas I y II, y parámetros calculados a partir de los mismos

Sustancia	Sistema	(E _p) _c (V vs ECS)	(E _p) _a (V vs ECS)	(E _p) _a - (E _p) _c (V)	[(E _p) _a + (E _p) _c]/2 (V)	(E _p /2) _c (V vs ECS)	(E _p /2) _c - (E _p) _c (V)	E ^o (V vs ECS)
[Cd(AB4DM)(OAc)(H ₂ O)]·H ₂ O	II	-0.708	-0.371	0.337	-0.539	-0.518	0.190	-0.679
[Cu(AB4DM)(NO ₃)]	I	0.057						
	II	-0.580				-0.482	0.098	-0.551
[Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH	I	-0.234				-0.170	0.064	-0.205
	II	-0.582				-0.494	0.088	-0.553
[Cu(AB4Pip)(OAc)]·7/2H ₂ O	I	0.067						
	II	-0.632	-0.422	0.209	-0.527	-0.506	0.126	-0.603
[Cu(AB4Pip)(NO ₃)·3H ₂ O	I	-0.302	0.085	0.387	-0.109	-0.203	0.099	-0.274
	II	-0.608						
[Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH	I	-0.322				-0.234	0.088	-0.293
	II	-0.636				-0.540	0.096	-0.607
[Cu(AB4Pip)(ClO ₄)·EtOH	I		-0.017					
	II	-0.720				-0.516	0.204	-0.692
[Cu(AB4Hexim)(NO ₃)]·1/2H ₂ O	I		0.074					
	II	-0.628				-0.502	0.126	-0.599
[Cu(AB4Hexim)Cl]·1/2EtOH	I	-0.250				-0.184	0.066	-0.221
	II	-0.604				-0.516	0.088	-0.575
[Cu(AB4Hexim)(ClO ₄)]	I	0.085						
	II	-0.604				-0.506	0.098	-0.576

Bibliografía

- 1 Kumbhar, A. S.; Padhye, S. B.; West, D. X.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.* **16**, 276, 1991.
- 2 Eisner, V; Eisner, E. K. En Bard, A. J.; Lund, H. (Eds.) *Encyclopedia of Electrochemistry of Elements*, Marcel Dekker, Nueva York, Vol. 13, 1979.
- 3 Kitaev, Yu. P.; Budnikov, G. K.; Arbuzov, A. E. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **2**, 244, 1962; **5**, 824, 1965.
- 4 John, R. P.; Sreekanth, A.; Rajakannan, V.; Ajith, T. A.; Kurup, M. R. P. *Polyhedron* **23**, 2549, 2004.
- 5 Chikat, R. C.; Belapure, A. R.; Padhye, S. B.; West, D. X. *Polyhedron* **24**, 889, 2005.

12. ACTIVIDAD BIOLÓGICA

En 1969 se descubrió la actividad antitumoral del *cis*-diclorodiaminoplatino(II) (CDDP), y se observó que el correspondiente isómero *trans* no presenta esta propiedad¹. 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 de la influencia de los factores estructurales y electrónicos sobre las propiedades antitumorales de los compuestos de coordinación². Aunque sobre estas investigaciones se han logrado avances, todavía no son suficientes como para llegar a conclusiones definitivas.

El *cis*-platino es una de las sustancias más utilizadas en el tratamiento de determinados cánceres como son el de testículos, ovarios, cabeza, cuello o vejiga. Pero presenta también efectos laterales que limitan su uso, debido a su toxicidad. Por ello existe un creciente interés en el desarrollo de nuevos complejos de platino que sean menos tóxicos y presenten un mayor campo de aplicación. Se sabe que la variación en la naturaleza del grupo amino puede tener un efecto significativo 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 NH₃ del *cis*-platino por aminas cíclicas. Aunque algunos datos sugieren que el mecanismo del cisplatino puede producirse en otros compuestos, la mayoría de las pruebas demuestran que es el ADN el objetivo biológico primario de dicho compuesto de platino³.

Este hecho, unido al gran poder de las tiosemicarbazonas como inhibidoras de la 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 metálicos de paladio(II) y platino(II) con tiosemicarbazonas sean objeto de numerosos estudios citotóxicos⁴.

Muchos trabajos en los que se ha analizado, a partir de valores de citotoxicidad de compuestos de coordinación con tiosemicarbazonas, qué incidencia tienen los factores electrónicos y estructurales sobre esta propiedad, permiten extraer las siguientes conclusiones⁵:

- La estructura de los complejos, expresada en términos del número de coordinación, no es un factor determinante en la actividad citotóxica de los mismos. Así, se han encontrado complejos de distintos metales de

transición con tiosemicarbazonas citotóxicamente activos con números de coordinación cuatro, cinco y seis.

- La citotoxicidad depende de la propia tiosemicarbazona y, en la mayoría de los casos, los compuestos de coordinación presentan mayor actividad que las propias tiosemicarbazonas. No ocurre así, por ejemplo con la 4-(m-aminofenil)-2-formilpiridina tiosemicarbazona que tiene una gran actividad *in vivo* contra el sarcoma 180 en células ascíticas, mientras que sus complejos metálicos son totalmente inactivos⁶.
- Los complejos más citotóxicos son los de los metales que más fácilmente experimenten procesos redox.
- Para que un complejo sea citotóxico no es necesario que posea dos iones cloruro enlazados directamente al metal, como ocurre en el CDDP.

De estas consideraciones se puede concluir que los efectos estructurales no son determinantes en las propiedades citotóxicas de los complejos pero sí los factores electrónicos. Esta condición debe ser común en compuestos de coordinación caracterizados por su labilidad cinética y conformacional. En estos casos los factores electrónicos inciden sobre las propiedades citotóxicas a través del enlace químico, fundamentalmente sobre las potencialidades de desarrollar reacciones del tipo redox. En este sentido, la presencia de ligandos orgánicos puede conformar los efectos electrónicos del complejo.

En este trabajo se ha estudiado la actividad citotóxica de los todos los ligandos sintetizados y de sus complejos de Pd^{II} y Pt^{II}. Son muchos los estudios realizados con este tipo de complejos metálicos^{7,8} y tienen el objetivo de investigar si las tiosemicarbazonas actúan sinérgicamente en complejos que contienen el ligando y el ion metálico, y para correlacionar la estructura de los mismos con la actividad biológica.

12.1 Procedimiento experimental

– Línea celular 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), frecuentemente en este tipo de estudios⁹. Estas células se cultivaron con medio de crecimiento

DMEM (*Dulbecco Modified Eagle's Medium*) suplementado con un 10% de FCS (*Fetal Calf Serum*) y L-Glutamina 2 mM en una atmósfera de 95% de O₂ y 5% de CO₂, a una temperatura de 37 °C. Estas células se expandieron una vez por semana a placas de 150 mm de diámetro.

– *Estudio de la citotoxicidad de los compuestos*

La inhibición del crecimiento celular inducida por los compuestos se evaluó, por cuadruplicado, usando un sistema basado en una tinción celular por cristal violeta y su posterior acetilación¹⁰.

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 horas en medio de crecimiento. Posteriormente se añadieron los compuestos disueltos en medio con 0,5% de DMSO en un rango de concentraciones de 0.1 µM a 1 mM, manteniendo la misma proporción de DMSO en cada pocillo (0.5%). Al cabo de 48 horas (a 37° C y en una atmósfera de 5% de CO₂ y 95% de O₂) se procede a la fijación de las células a la placa con 10 µl de una solución de glutaraldehído al 11%, manteniendo bajo agitación a temperatura ambiente, durante 15 minutos. Una vez fijadas se retiró el medio y se lavaron 4 veces con agua destilada.

A continuación se procedió a la tinción de las células con 100 µl de una solución de cristal violeta 0,1%. Esta solución se preparó diluyendo 0.1g de cristal violeta en 100 ml de tampón compuesto por: ácido fosfórico 200 mM, ácido fórmico 200 mM y ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfónico (MES) 200 mM a pH = 6. Se mantuvo la placa con agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Se retiró el colorante, se lavó 4 veces con agua destilada y se procedió a su secado.

Posteriormente se añadieron 100 µl de ácido acético al 10% y se mantuvieron bajo agitación durante 15 minutos, a temperatura ambiente, para que la coloración fuese homogénea en todos los pocillos. Finalmente se realizó una lectura de absorbancia en un espectrofotómetro de placa a una longitud de onda de 595 nm (BioRad Microplate Reader 3550-UV).

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

Se incluyó en todos los experimentos un control con el medio en el que van disueltos los compuestos, en el que se observó una inhibición del crecimiento del 10% con respecto a un control en el que las células se encuentran en medio de crecimiento sin DMSO.

Dado que existen descritas diferentes potencias citotóxicas para el *cis-platino*, que dependen del método de medida, el tiempo de exposición y obviamente de la línea celular utilizada, con valores de IC_{50} en el intervalo de 0.8 a 7 μM en células HeLa-229¹¹, y con objeto de disponer de un control propio, se han realizado los mismos experimentos con *cis-platino*.

Todos los compuestos se estudiaron en suspensión, a excepción del *cis-platino* que se encontraba en disolución y se filtró previamente a través de un filtro con tamaño de poro de 0.20 μm de diámetro.

– *Análisis y expresión de los resultados*

Los parámetros utilizados para la evaluación de los compuestos fueron la POTENCIA INHIBITORIA (la inversa de la IC_{50}) y la EFICACIA (expresada como el % máximo de inhibición alcanzado por los compuestos).

Los datos se expresaron como el % DE INHIBICIÓN DEL CRECIMIENTO, que se calculó de acuerdo con la expresión:

$$\% \text{ Inhibición} = 100 - [(AO \times 100)/AT]$$

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 tampón.

Se evaluó la POTENCIA INHIBITORIA de los compuestos mediante el cálculo de las curvas concentración-% inhibición de los mismos, que se ajustaron a la ecuación:

$$E = E_{\min} + (E_{\max} - E_{\min}) / (1 + 10^{[(\log IC_{50} - x) \cdot n]})$$

donde $E_{\min}$ y $E_{\max}$ se corresponden con el efecto mínimo y el efecto máximo, respectivamente; 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 Prism¹².

12.2 Resultados

Los compuestos HAB4DH, HAB4M, HAB4E, HAB4DM·H₂O, HAB4Pip, HAB4Hexim·H₂O, [Pt(AB4E)Cl]·2H₂O, [Pd(AB4DM)Cl]·5H₂O [Pt(AB4Pip)Cl]·6H₂O, no presentaron una actividad inhibitoria elevada, como se muestra en la Tabla B-1, por lo que no fue posible realizar curvas de inhibición del crecimiento celular. Los compuestos [Pd(AB4DH)Cl]·3H₂O, [Pt(AB4DH)Cl]·3/2H₂O, [Pd(AB4M)Cl], [Pt(AB4M)Cl]·3H₂O, [Pd(AB4E)Cl]·H₂O, [Pt(AB4DM)Cl]·3H₂O, [Pd(AB4Pip)Cl]·3H₂O, [Pd(AB4Hexim)Cl], [Pt(AB4Hexim)Cl]·7/2H₂O presentaron una inhibición del crecimiento celular elevada.

Tabla B-1. Porcentaje de inhibición del crecimiento celular

Compuesto	Concentración (mM) %	Inhibición del crecimiento
HAB4DH	1	21(1)
HAB4M	1	22(2)
HAB4E	1	6(2)
HAB4DM·H ₂ O	1	6(4)
HAB4Pip	1	32(2)
HAB4Hexim·H ₂ O	1	22(1)
[Pt(AB4E)Cl]·2H ₂ O	1	34(2)
[Pd(AB4DM)Cl]·5H ₂ O	1	21(2)
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	1	33(4)

El orden de eficacia de los compuestos evaluados, teniendo en cuenta los valores recogidos en la Tabla B-2, fue: [Pd(AB4Pip)Cl]·3H₂O $\approx$ *cis*-platino $\approx$ [Pt(AB4DH)Cl]·3/2H₂O $\approx$ [Pd(AB4Hexim)Cl] $\approx$ [Pt(AB4DM)Cl]·3H₂O > [Pt(AB4Hexim)Cl]·2H₂O > [Pd(AB4E)Cl]·H₂O > [Pd(AB4DH)Cl]·3H₂O > [Pd(AB4M)Cl] > [Pt(AB4M)Cl]·3H₂O.

El orden de potencia de los compuestos evaluados fue: *cis*-platino >> [Pt(AB4DM)Cl]·3H₂O > [Pd(AB4M)Cl] > [Pt(AB4Hexim)Cl]·2H₂O > [Pd(AB4DH)Cl]·3H₂O > [Pd(AB4Pip)Cl]·3H₂O > [Pd(AB4Hexim)Cl] > [Pd(AB4E)Cl]·H₂O $\approx$ [Pt(AB4DH)Cl]·3/2H₂O > [Pt(AB4M)Cl]·3H₂O, como demuestran los datos recogidos en la Tabla B-3.

Tabla B-2. Eficacia inhibidora del crecimiento celular

Compuesto	E _{max} (% inhibición)	Error estándar de la media (% inhibición)
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	61	2
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	76	3
[Pd(AB4M)Cl]	53	2
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	48	4
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	64	3
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	72	10
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	77	1
[Pd(AB4Hexim)Cl]	73	3
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	67	3
<i>cis</i> -Platino	76	2

Tabla B-3. Potencia inhibitoria del crecimiento celular

Compuesto	IC ₅₀ (μM)	Error estándar de la media (μM)
[Pd(AB4DH)Cl]·3H ₂ O	335	10
[Pt(AB4DH)Cl]·3/2H ₂ O	566	5
[Pd(AB4M)Cl]	230	15
[Pt(AB4M)Cl]·3H ₂ O	612	7
[Pd(AB4E)Cl]·H ₂ O	564	21
[Pt(AB4DM)Cl]·3H ₂ O	162	9
[Pd(AB4Pip)Cl]·3H ₂ O	388	5
[Pd(AB4Hexim)Cl]	466	10
[Pt(AB4Hexim)Cl]·2H ₂ O	296	10
<i>cis</i> -Platino	0.45	0.03

De este estudio se puede concluir que la actividad de los complejos de paladio(II) y platino(II) difiere de la de los ligandos libres, como ocurre con los derivados de la 2-acetilpiridina tiosemicarbazona¹³ y otros compuestos similares. De hecho, ninguno de los ligandos libres aquí estudiados ha mostrado poseer poder inhibitorio del crecimiento celular.

Por otra parte, en los complejos de paladio(II) sintetizados que han demostrado actividad, se observa que, al igual que en los complejos de paladio(II) con 2-acetilpiridina tiosemicarbazona, un aumento en el volumen del sustituyente del N(4) origina un incremento de la actividad antitumoral. Este hecho está inversamente relacionado con la facilidad de reducción¹⁴.

En las figuras B-1 a B-9 se recogen las curvas obtenidas en el análisis de la inhibición de estos compuestos frente a la línea celular HeLa-229 a distintas concentraciones. Con fines comparativos, en la figura B-10 se incluye ese comportamiento para el *cis*-platino. Como puede observarse, en todos los casos, el comportamiento se ajusta a una sigmoide al igual que el *cis*-platino.

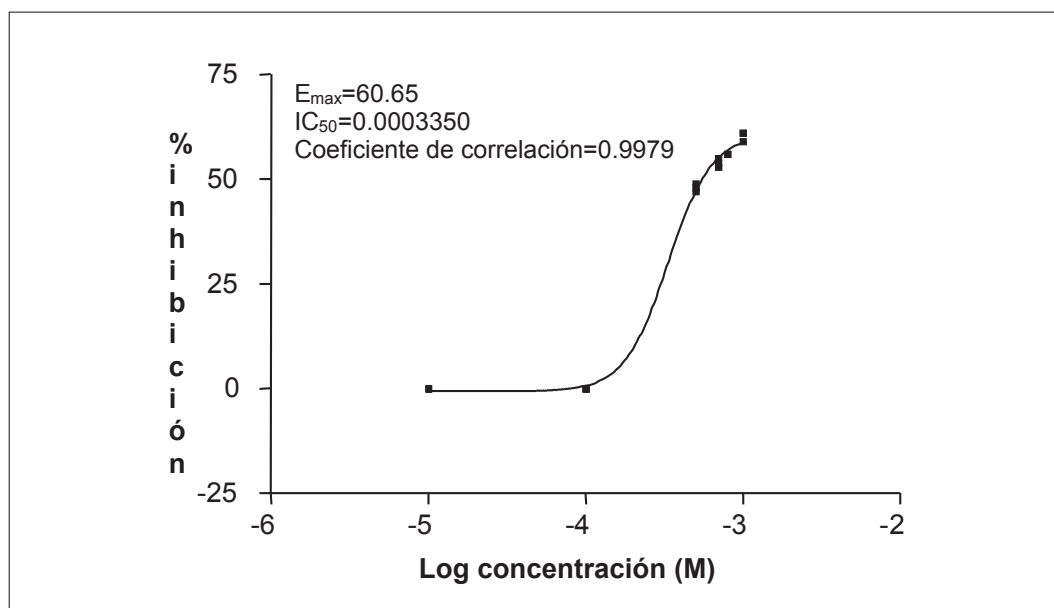


Fig. B-1. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por $[\text{Pd}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

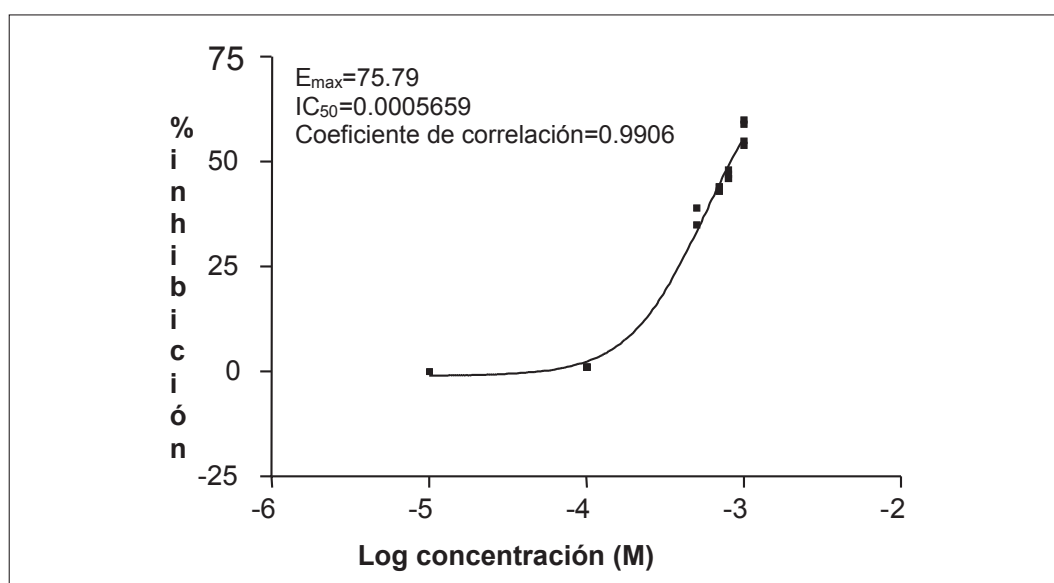


Fig. B-2. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por $[\text{Pt}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$

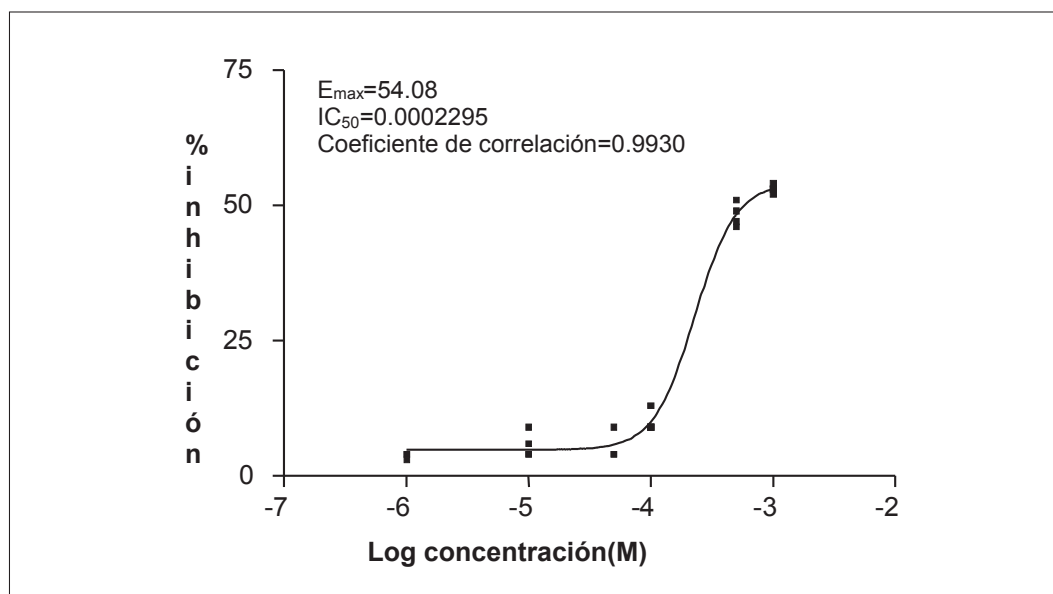


Fig. B-3. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por [Pd(AB4M)Cl]

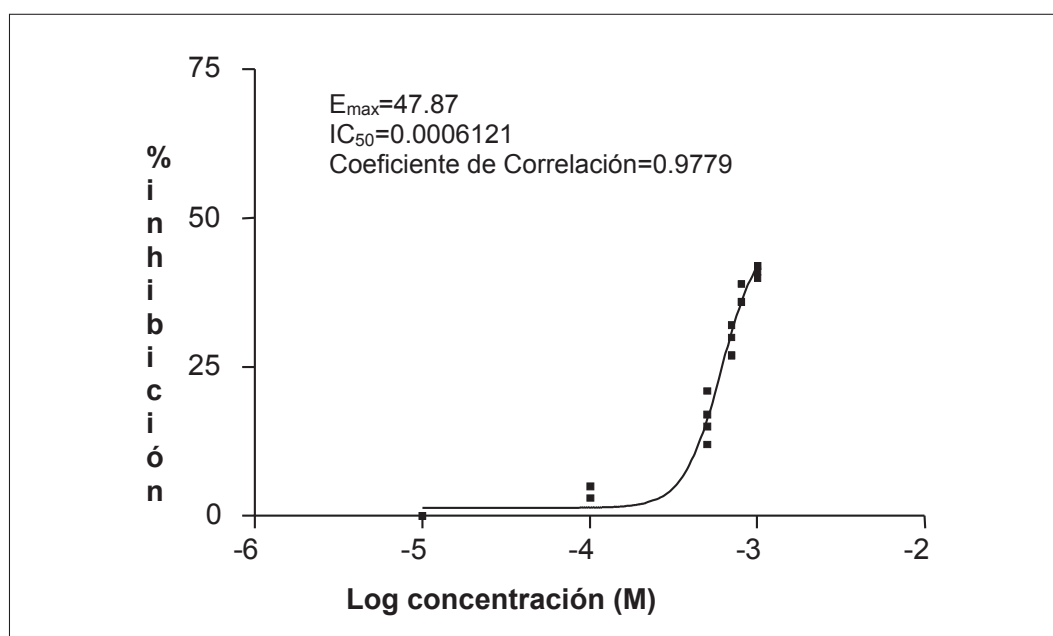


Fig. B-4. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por [Pt(AB4M)Cl]·3H₂O

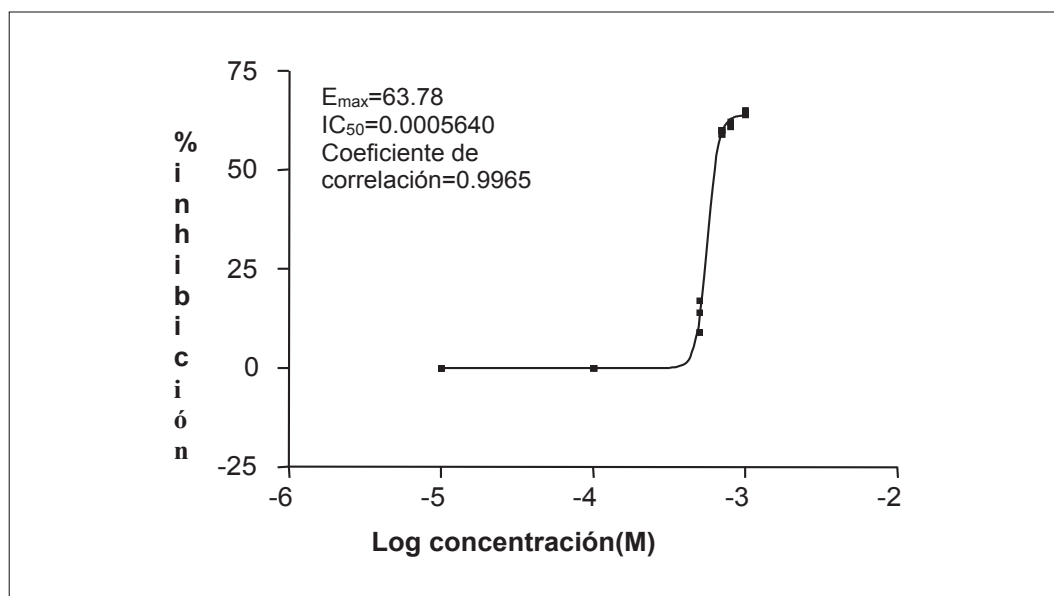


Fig. B-5. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por $[\text{Pd}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

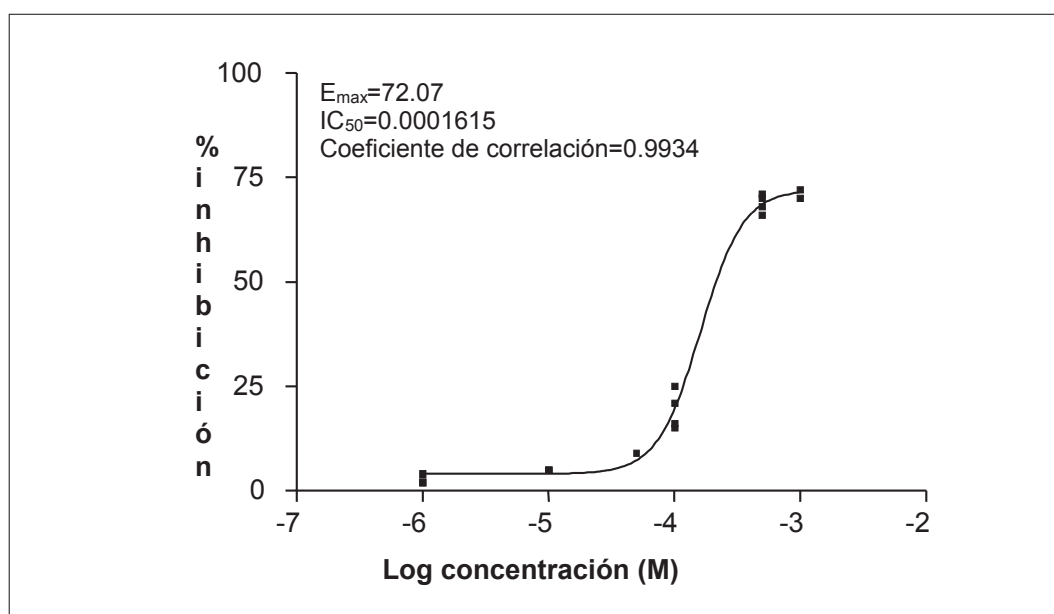


Fig. B-6. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

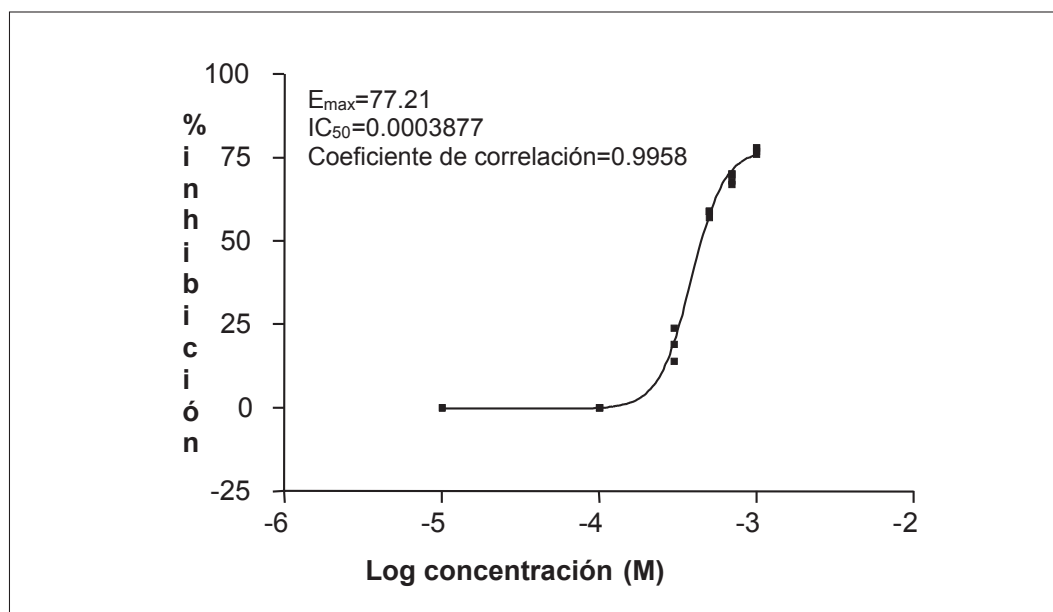


Fig. B-7. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por [Pd(AB4Pip)Cl]·3H₂O

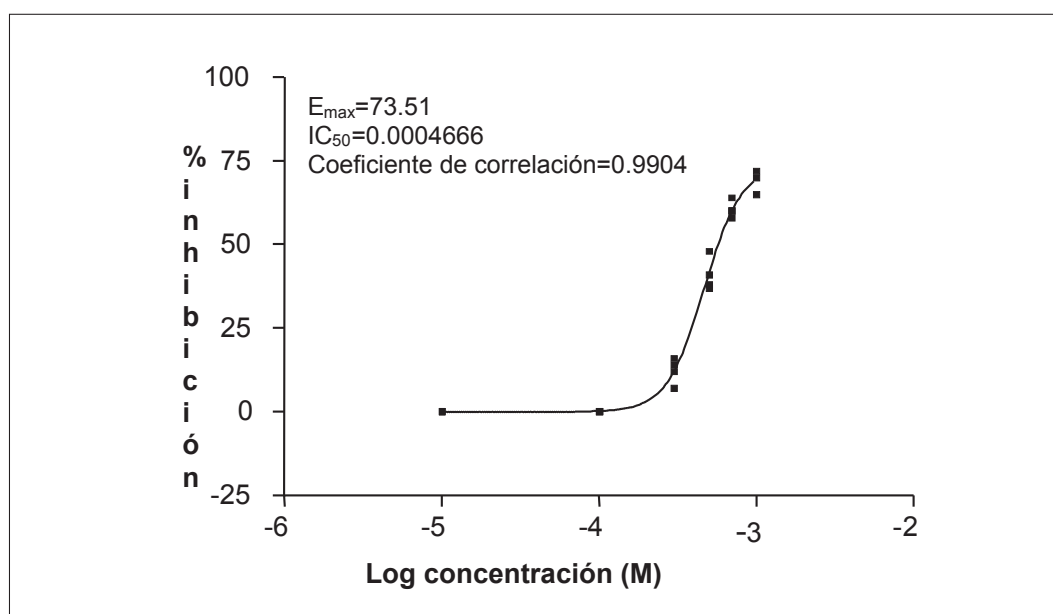


Fig. B-8. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por [Pd(AB4Hexim)Cl]

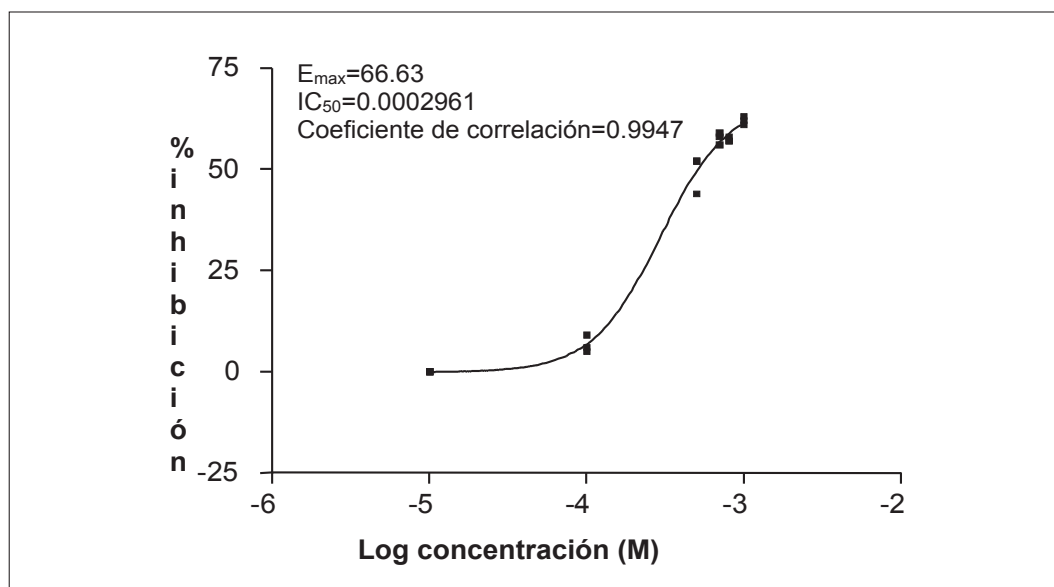


Fig. B-9. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por $[Pt(AB4Hexim)Cl] \cdot 2H_2O$

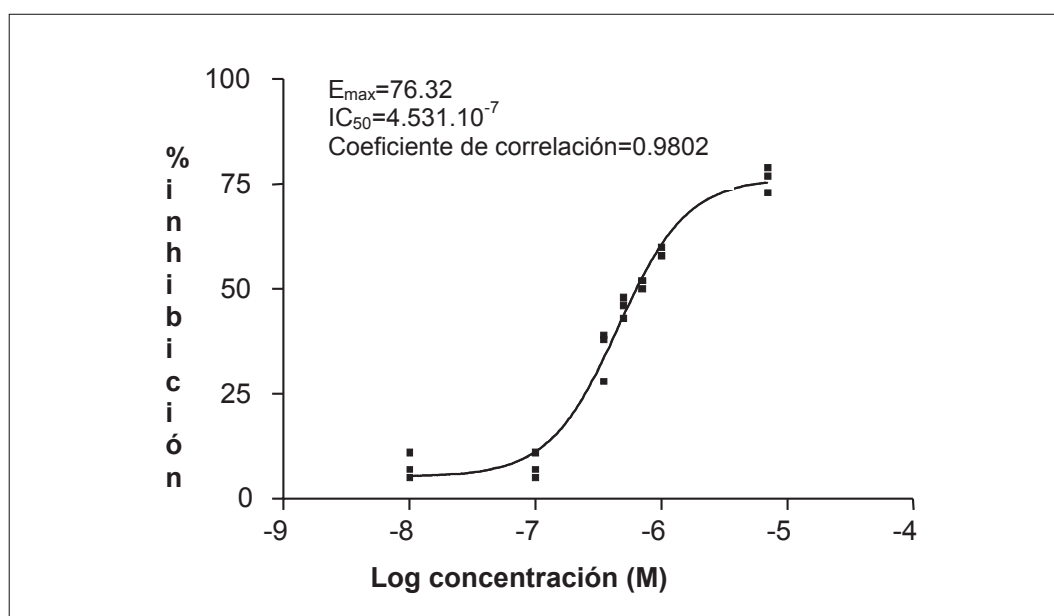


Fig. B-10. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el cis-platino

Bibliografía

1. Rosenberg, B.; VanCamp, L.; Trosko, J. E.; Mansour, V. H.; *Nature*, **222**, 385, 1969.
2. Cao, R.; Contrera, A.; *Rev. Cubana Farm*, **19**, 399, 1985.
3. Gümüş, F.; Pamuk, İ.; Özden, T.; Yıldız, S.; Diril, N.; Öksüzoğlu, E.; Gür, S.; Özkul, A. *J. Inorg. Biochem.*, **94**, 255, 2003.
4. Papageorgiou, A.; Iakoviduv, Z.; Mourelatos, D.; Mioglou, E.; Boutis, L.; Kotsis, A.; Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; West, D. X.; Demertzis, M. A. *Anticancer Res.*, **17**, 247, 1997.
5. Cao, R.; Díaz, A.; *Rev. Cubana Farm.*, **23**, 25, 1989.
6. Mohan, M.; Sharma, P.; Jha, N. K. *Inorg. Chim. Acta*, **107**, 91, 1985.
7. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A. *Polyhedron*, **13**, 1917, 1994.
8. Kovala-Demertzi, D.; Miller, J. R.; Kourkouvelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Demertzis, M. A. *Polyhedron*, **18**, 1005, 1999.
9. Al-Allaf, T. A. K.; Rashan, L. J.; Abu-Surrah, A. S.; Fawzi, R.; Steimann, M. *Transition Met. Chem.*, **23**, 403, 1998.
10. Kueng, W.; Silber, E.; Eppenberger, U., *Anal. Biochem.*, **182**, 16, 1989.
11. Quiroga, A. G., Pérez, J. M., Montero, E. I., Masaguer, J. R., Alonso, C., Navarro-Ranniger, C., *J. Inorg. Biochem.*, **70**, 117, 1998.
12. GraphPad Prism, V. 2.01, *GraphPad Software Inc.*, 1996.
13. Iakovidou, Z.; Papageorgiou, A.; Demertzis, M. A.; Mioglou, E.; Mourelatos, D.; Kotsis, A.; Yadav, P. N.; Kovala-Demertzi, D. *Anti-Cancer Drugs*, **12**, 65, 2001.
14. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Papageorgiou, A.; West, D. X. *Polyhedron*, **16**, 3625, 1997.

V

CONCLUSIONES

1. Por condensación entre el ácido 5-acetilbarbitúrico y tiosemicarbazida, 4-metil, 4-etil, 4-dimetil, 4-piperidín y 4-hexametilenimín tiosemicarbazida se han obtenido los siguientes compuestos: 5-acetilbarbitúrico tiosemicarbazona (HAB4DH), 5-acetilbarbitúrico-⁴N-metiltiosemicarbazona (HAB4M), 5-acetilbarbitúrico-⁴N-etiltiosemicarbazona (HAB4E), 5-acetilbarbitúrico-⁴N-dimetiltiosemicarbazona (HAB4DM), 5-acetilbarbitúrico-⁴N-piperidintiosemicarbazona (HAB4Pip), 5-acetilbarbitúrico-⁴N-hexametilenimintiosemicarbazona (HAB4Hexim), que se caracterizaron mediante análisis elemental, espectrometría de masas de impacto electrónico, espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C, HMQC, HMBC y, en el caso de HAB4DH, mediante difracción de rayos X.
2. El análisis estructural por difracción de rayos X de HAB4DH revela que es plana y posee una configuración tipo *E'*, de modo que el carbono cuaternario del anillo barbitúrico, C(16), se ha transformado en terciario por migración del átomo de hidrógeno al átomo N(12), con el consiguiente traslado del doble enlace desde C(17)=N(12) a C(16)=C(17).
3. Los espectros RMN de estos ligandos muestran que, en disolución de DMSO, esa disposición se mantiene solo en las tiosemicarbazonas ⁴N disustituidas.
4. Los análisis elementales y los espectros de masas de los 97 sólidos obtenidos de las reacciones entre las seis tiosemicarbazonas y diversas sales de níquel(II), paladio(II), platino(II), cobre(II), cinc(II) y cadmio(II), en relación molar metal-ligando 1:1, indican que en la mayoría de los casos, existe una molécula de ligando desprotonada por átomo metálico así como un ligando aniónico adicional procedente de la sal de partida y un número variable de moléculas de disolvente. Sin embargo, en diez complejos existe además una segunda molécula de ligando neutra y en [CdI₂(HAB4M)₂], [CdI₂(HAB4E)₂] y [CdBr₂(HAB4DM)₂], ambas moléculas de ligando son neutras.
5. El estudio de los espectros infrarrojo de los complejos parece indicar que, en la mayoría de los casos, la coordinación de las tiosemicarbazonas se establece a través de los átomos de azufre tiocarbonilo, nitrógeno azometino y oxígeno del grupo carbonilo en posición α del anillo barbitúrico. Sin embargo, en los complejos de fórmula general [CdX₂(TSC)₂], las moléculas de tiosemicarbazona actúan como ligandos monodentados neutros a través

de su átomo de azufre del grupo tiona, sugiriendo una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada para ellos.

6. En los complejos de los metales de transición, un estudio conjunto de sus espectros electrónicos, momentos magnéticos, medidas de conductividad molar y espectros de resonancia paramagnética electrónica (en los complejos de Cu^{II}), sugiere una geometría de coordinación cuadrado plana en los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} , entre piramidal trigonal y bipiramidal trigonal en $[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{HAB4E})]$ y octaédrica en los restantes complejos de $\text{Ni}(\text{II})$. Los complejos de Cu^{II} probablemente presenten una geometría cuadrado plana o piramidal tetragonal distorsionada.
7. La cristalización de los complejos obtenidos, ha permitido efectuar un análisis estructural por difracción de rayos X de 20 de ellos, cuyo resultado confirma los datos espectroscópicos sobre el comportamiento de las tiosemicarbazonas como ligandos tridentados ONS. Además, se comprueba que, en estado sólido, las tiosemicarbazonas mantienen el doble enlace $\text{C}(16)=\text{C}(17)$, aunque ligeramente debilitado.
8. En todas las estructuras cristalinas determinadas existen diversas moléculas de disolvente, coordinadas o de cristalización, que dan lugar a diferentes enlaces de hidrógeno intra- e inter-moleculares contribuyendo a la estabilización del empaquetamiento tridimensional y, en muchos casos, a la formación de polímeros 1D, 2D y 3D.
9. A partir de disoluciones saturadas de $[\text{Pd}(\text{AB4DM})\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en DMSO se obtuvieron productos cristalinos, cuyo análisis estructural por difracción de rayos X se corresponde con las fórmulas $[\text{Pd}(\text{AB4DM-H})(\text{DMSO})]\cdot \text{DMSO}$ y $[\text{Pt}(\text{AB4DM-H})(\text{DMSO})]\cdot \text{DMSO}$, en donde el metal se coordina por la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado ONS, y al átomo de azufre de la molécula de DMSO en un esqueleto MONS_2 cuadrado plano. Estas estructuras confirman la existencia de solvólisis y una segunda desprotonación de estas tiosemicarbazonas en dicho disolvente.
10. La cristalización de disoluciones saturadas de $[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMSO ha dado lugar a monocristales cuyo estudio por difracción de rayos X revela las estructuras tetrámeras $[\text{Pt}(\text{AB4M-H})]_4\cdot 2/2\text{DMSO}\cdot 2\text{DMSO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}(\text{AB4E-H})]_4\cdot 4\text{DMSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En estas estructuras cada átomo de platino consigue su tetracoordinación, en una

geometría PtONS_2 cuadrado plana, a expensas de una tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado bidesprotonado ONS y un segundo átomo de azufre de la tiosemicarbazona coordinada a un Pt^{II} vecino, que actúa como puente entre centros metálicos. En la red cristalina de estos compuestos se produce un apilamiento π - π entre unidades tetrámeras, además de la disposición paralela de pares de ligandos en cada tetrámero.

11. Con algunas excepciones, los complejos de Zn^{II} y Cd^{II} poseen un índice de coordinación cinco, a expensas de una molécula de tiosemicarbazona monodesprotonada que actúa como ligando tridentado ONS, un monoanión y una molécula neutra. En aquellos casos en que ha sido posible aplicar difracción de rayos X, se han podido desdoblar estos complejos en dos grupos según su entorno de coordinación y de acuerdo con su índice de grado de trigonalidad τ : a) con estructura bipiramidal trigonal distorsionada ($0.48 < \tau < 0.67$) y b) con estructura piramidal tetragonal distorsionada ($0.15 < \tau < 0.31$).
12. En algunos complejos de Zn^{II} y Cd^{II} de número de coordinación cinco, la molécula neutra (disolvente) está sustituida por una segunda molécula de tiosemicarbazona, que no está desprotonada y actúa como ligando monodentado a través del átomo de azufre. Este comportamiento contrasta con el observado en $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})_2(\text{DMSO})] \cdot \text{DMSO}$ donde, de acuerdo con el análisis estructural por difracción de rayos X, la segunda molécula de tiosemicarbazona, que está monodesprotonada, reemplaza al ligando aniónico, pero se comporta igualmente como ligando monodentado.
13. La cristalización de las disoluciones de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{NO}_3)]$ en agua y de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]$ en etanol da origen a monocristales de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]$, respectivamente, cuyas estructuras determinadas mediante difracción de rayos X, confirman las predicciones establecidas mediante técnicas espectroscópicas y magnéticas, respecto a las geometrías de coordinación cuadrado plana y piramidal tetragonal para los complejos de Cu^{II} .
14. El estudio de los espectros de RMN de los complejos nos indica, no solamente la monodesprotonación de la tiosemicarbazona, sino también, en algunos casos, la coexistencia de distintas especies en disolución. Además, al igual que ocurre con las tiosemicarbazonas disustituidas libres, se produce la migración del protón unido a N(3) hacia el átomo C(2).

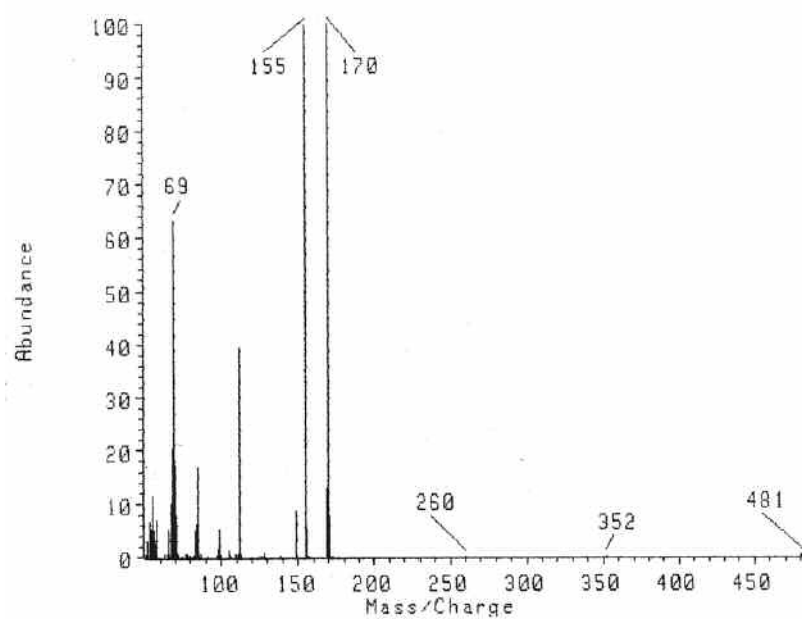
En el caso del complejo de níquel $[\text{Ni}(\text{HAB4E})(\text{OAc})_2]$ su evolución en disolución hacia una especie octaédrica paramagnética, ha impedido su estudio mediante esta técnica.

15. El estudio de los espectros de RMN de ^{195}Pt de los complejos de Pt^{II} en DMSO, ha permitido asignar el número de centros metálicos presentes y su entorno de coordinación, si bien, la presencia de señales adicionales sugiere un efecto de solvólisis del disolvente, en el que inicialmente el ligando Cl se sustituye por DMSO que se coordina a través de su átomo de azufre, aunque posteriormente se produce también un segundo proceso de desprotonación de la tiosemicarbazona, como se ha podido confirmar por difracción de rayos X.
16. Debido a la escasa solubilidad de los complejos de Cd^{II} , sólo ha sido posible el estudio por RMN de ^{113}Cd de los derivados de HAB4DH, posibilitando en esos casos la asignación del número de centros metálicos presentes, aunque también en algún caso se ha producido solvólisis.
17. De las tiosemicarbazonas y de sus complejos de Cu^{II} se ha realizado un estudio voltamétrico, que pone de manifiesto la oxidación irreversible de aquellas que conduce a su desulfuración y la presencia de un proceso casi reversible en el que toma parte el par $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$.
18. Los estudios de citotoxicidad frente al carcinoma humano de cervix en la línea celular HeLa-229 para las tiosemicarbazonas y para los complejos de Pd(II) y Pt(II) han mostrado un poder inhibitorio nulo en las tiosemicarbazonas. Se calculó el valor de IC_{50} para los complejos que presentan una actividad comparable a la del *cis*-platino, encontrando valores superiores a los de éste, aunque el comportamiento de los complejos se ajusta también a una signoide.

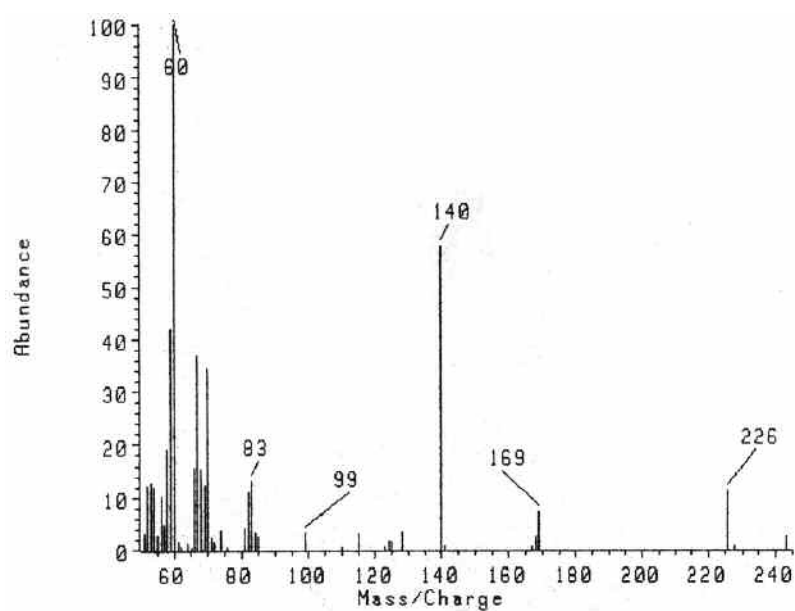
VI

ANEXO

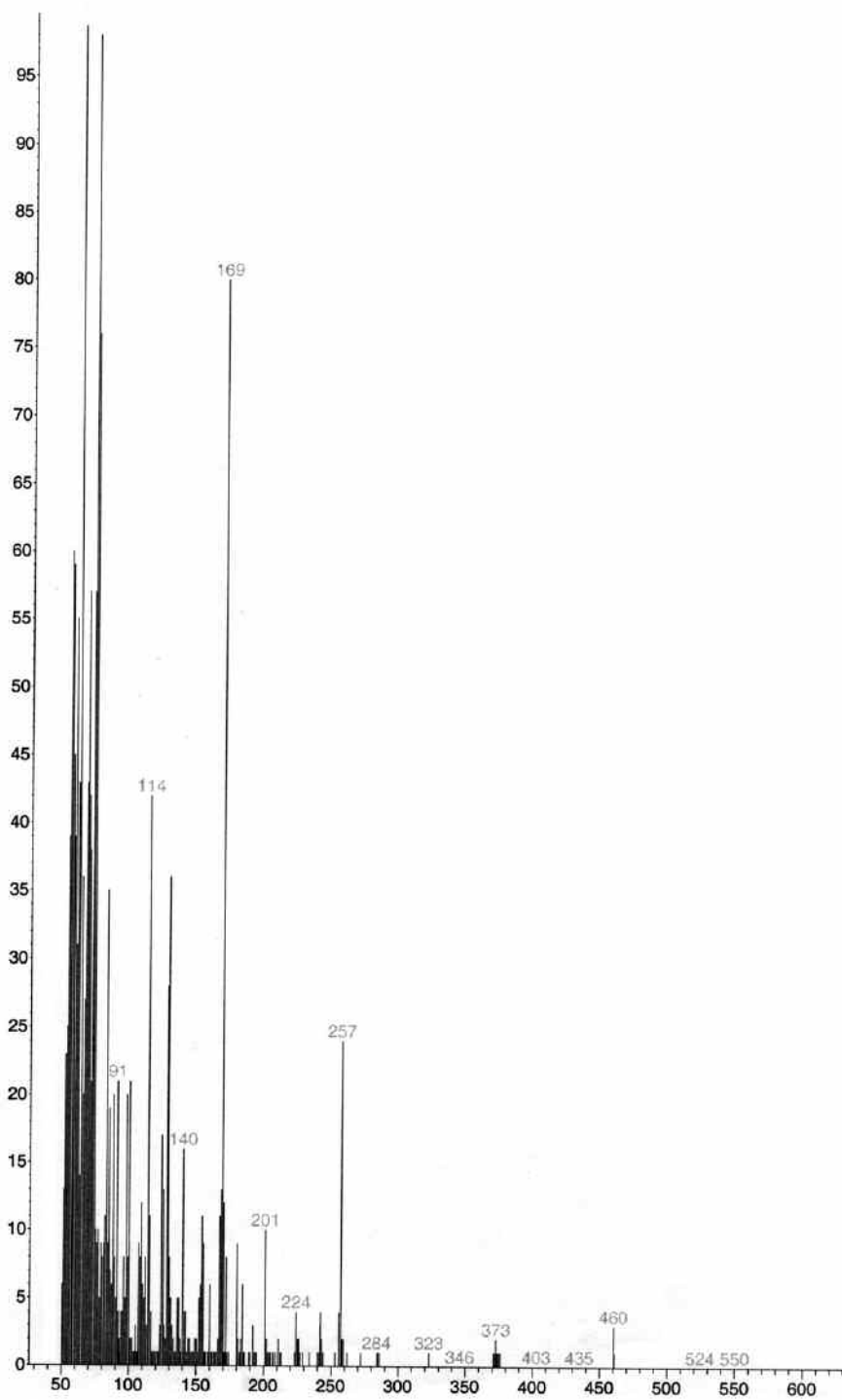
1. ESPECTROS DE MASAS



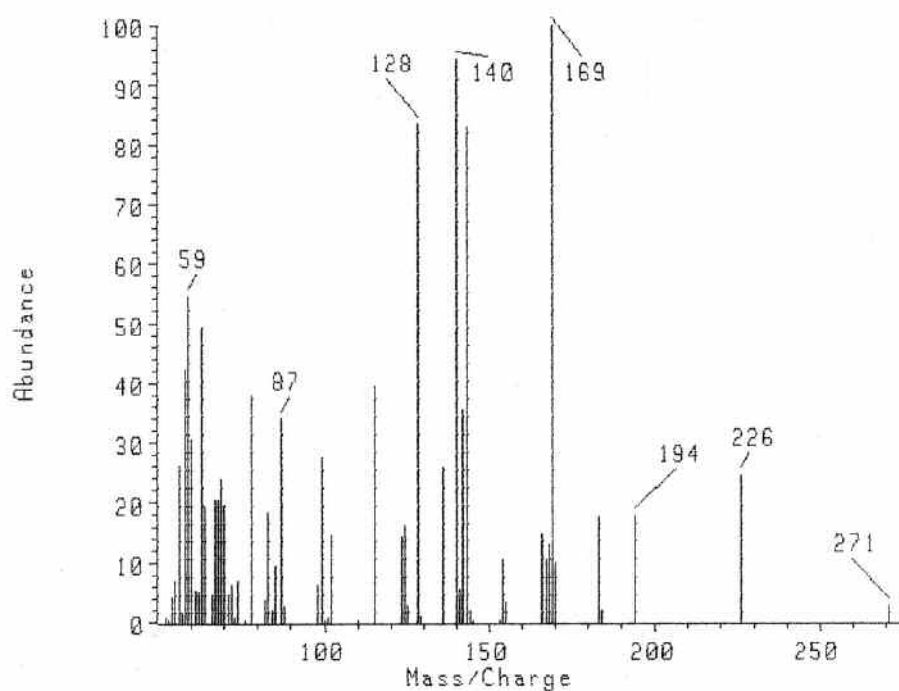
Espectro de masas de 5-AcB



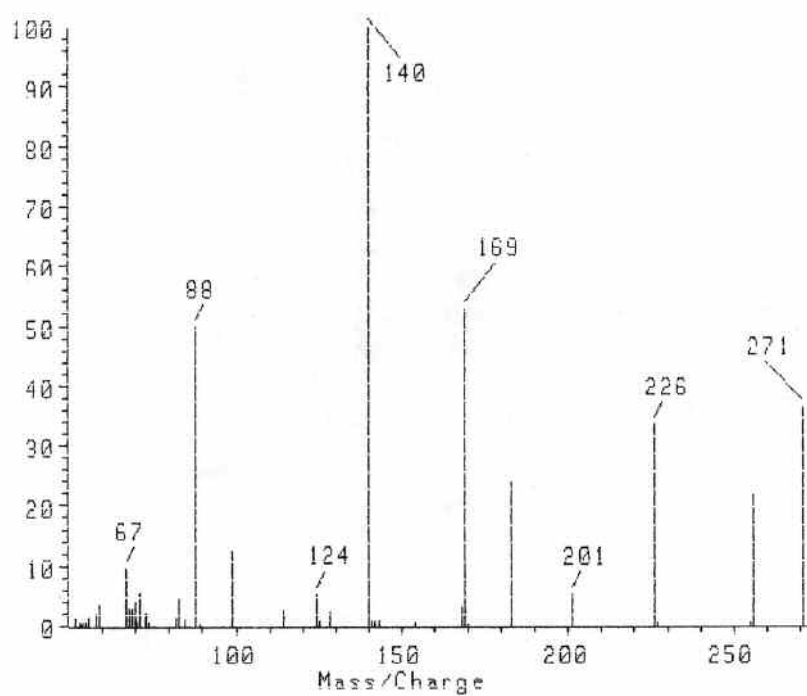
Espectro de masas de HAB4DH

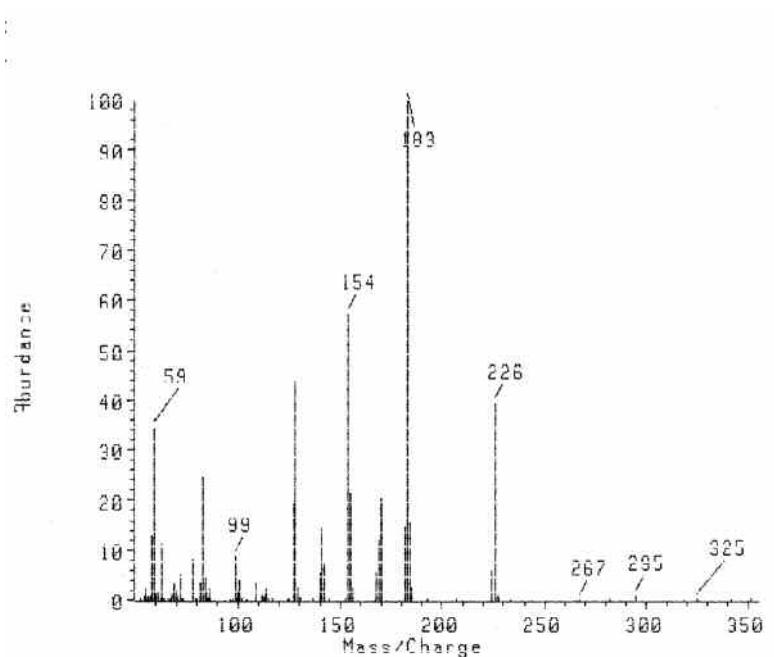


Espectro de masas de HAB4M

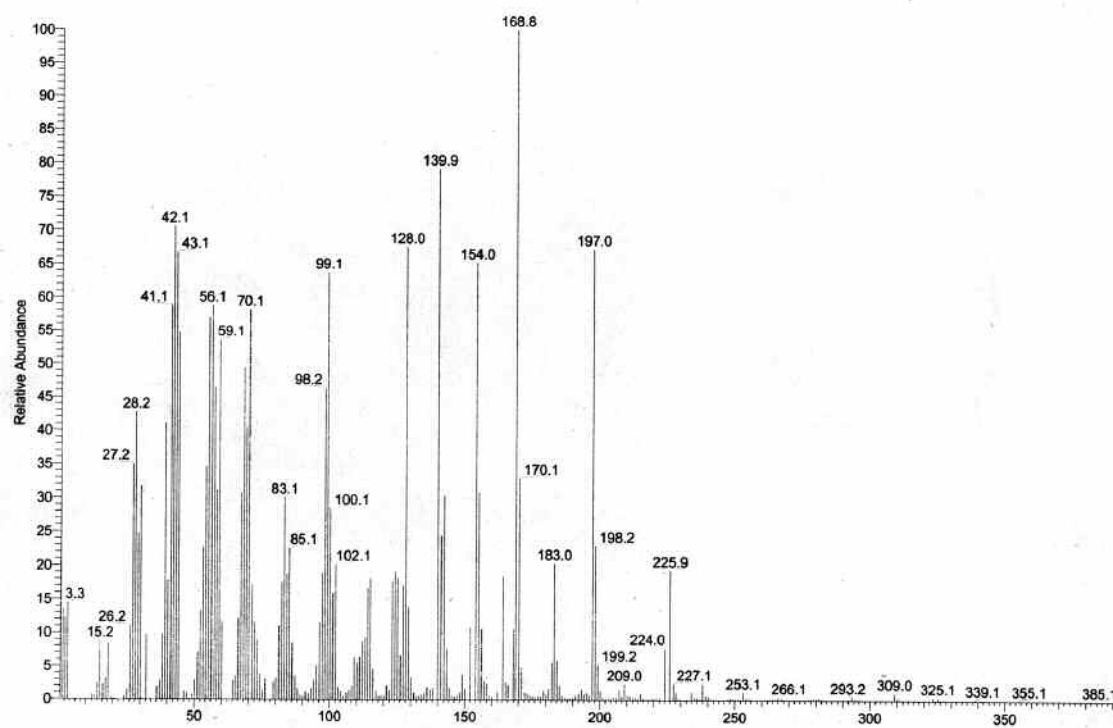


Espectro de masas de HAB4E

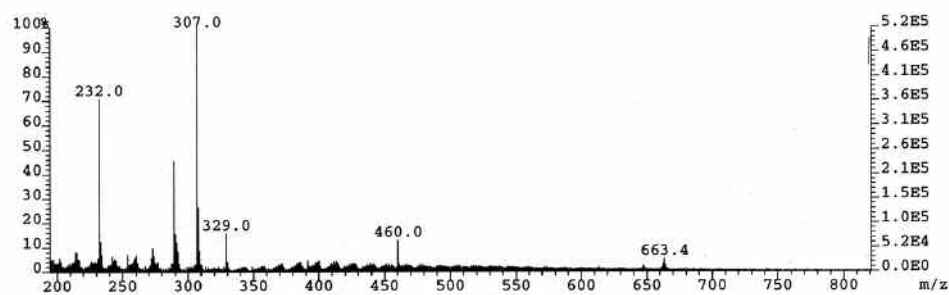
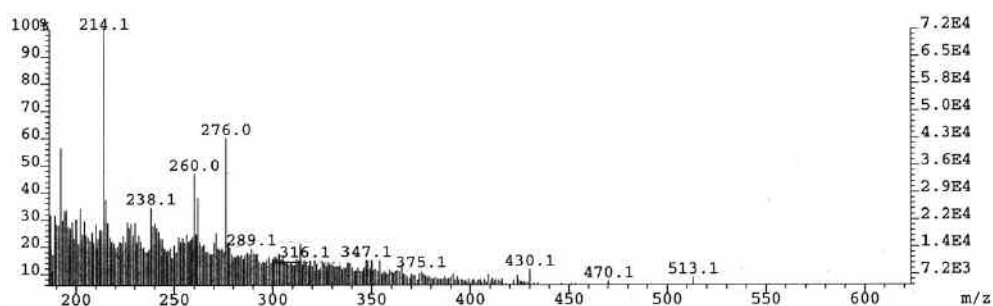
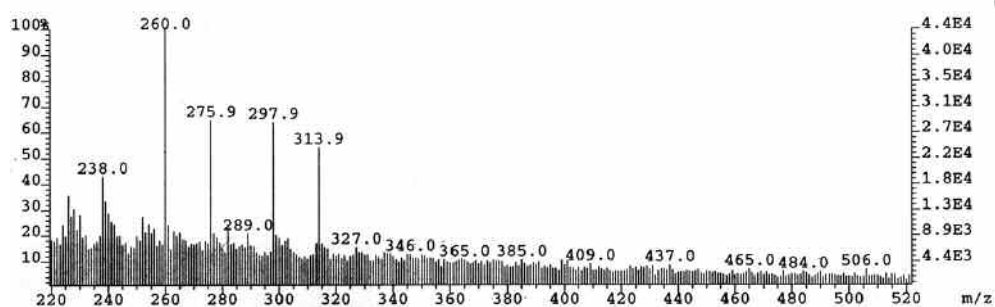
Espectro de masas de HAB4DM·H₂O

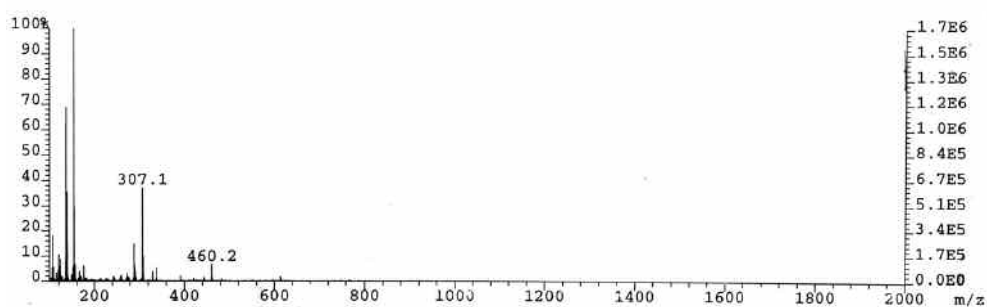


Espectro de masas de HAB4Pip

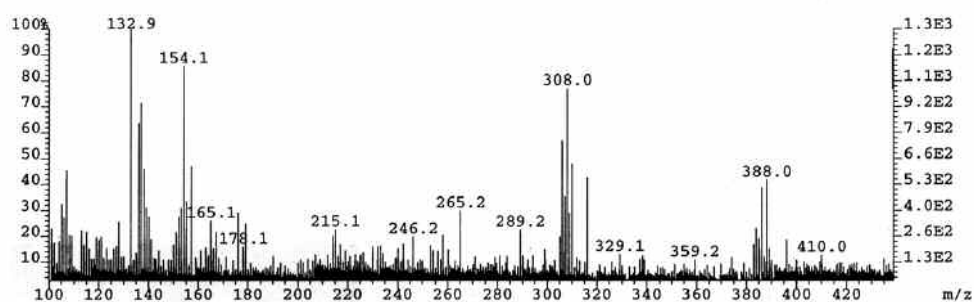


Espectro de masas de HAB4Hexim·H₂O

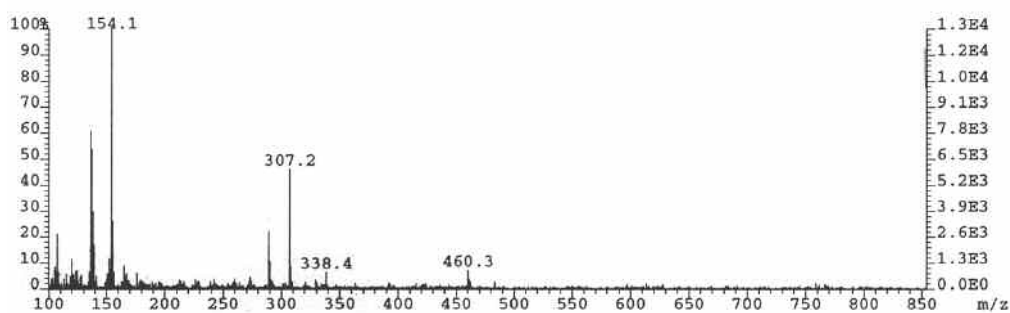
Espectro de masas de $[\text{Ni}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ Espectro de masas de $[\text{Pd}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$



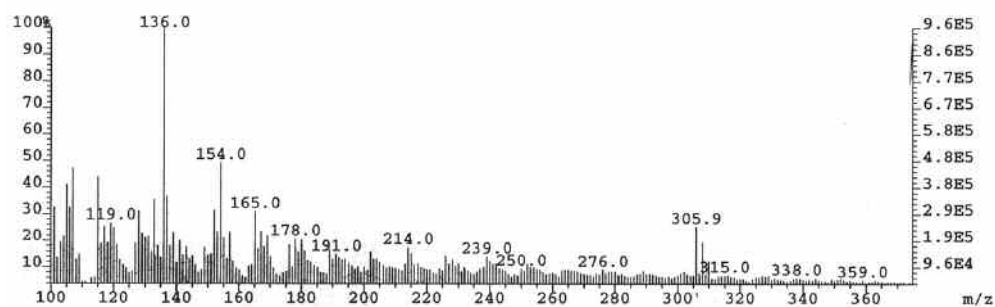
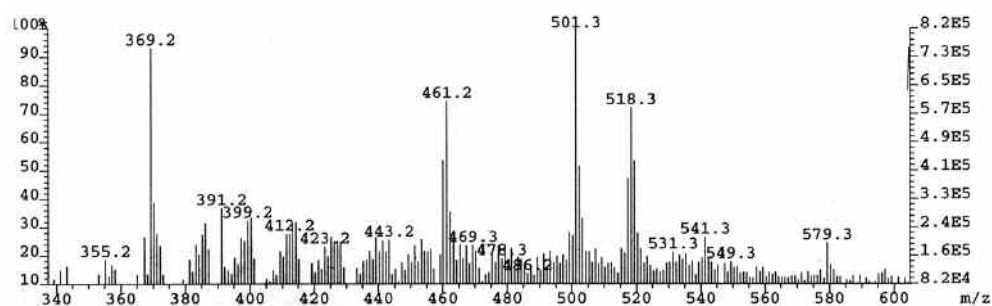
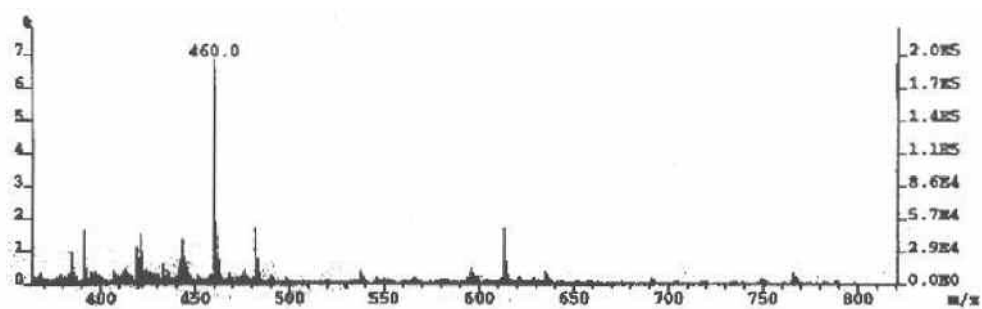
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

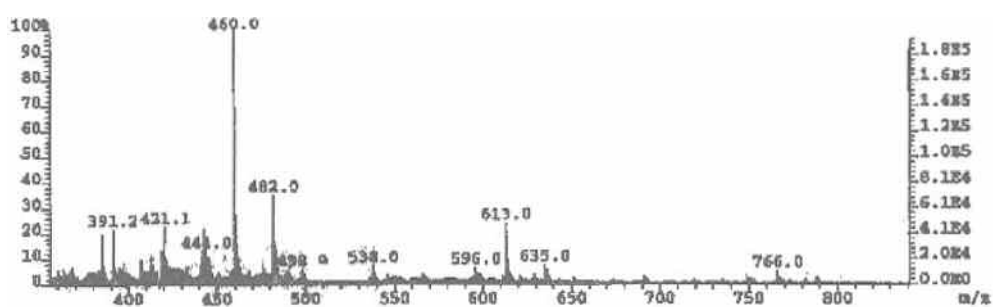


Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{MeOH}$

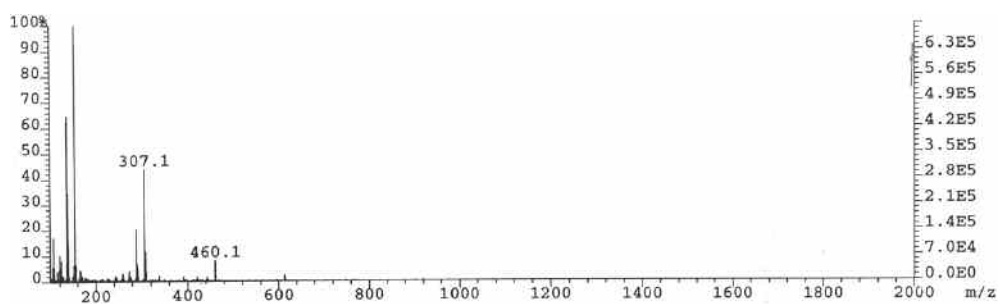


Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$

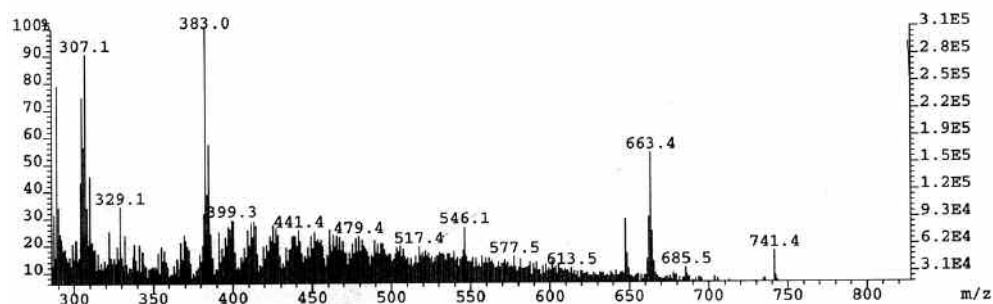
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{MeOH})]$



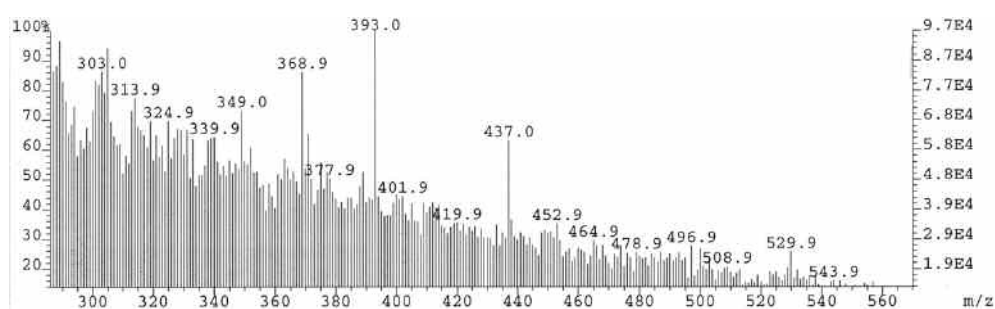
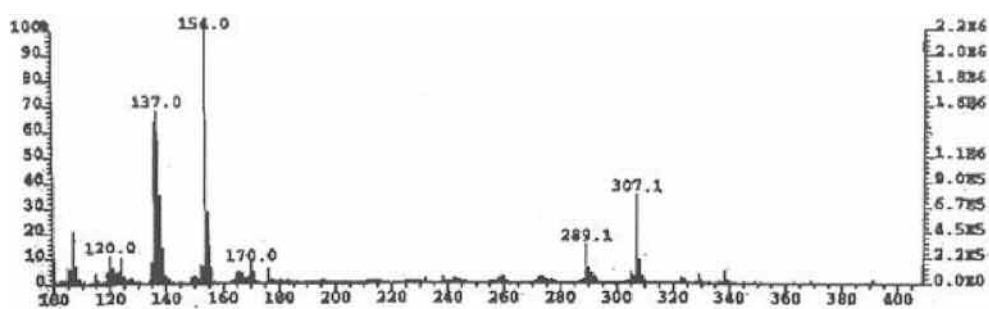
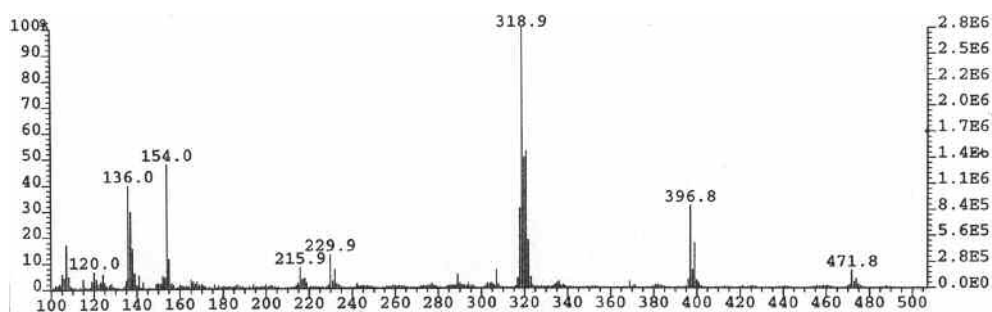
Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{HAB4DH})(\text{AB4DH})\text{I}]\cdot\text{MeOH}$

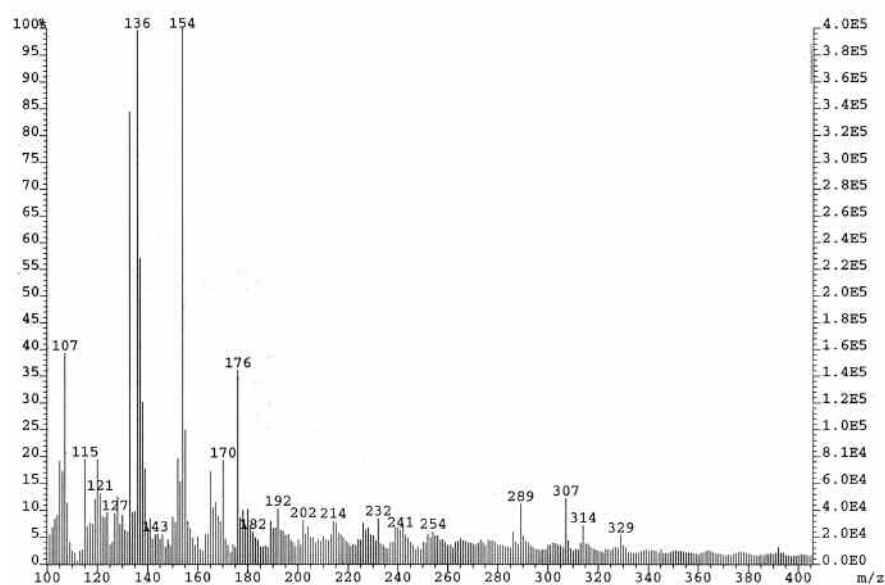


Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{HAB4DH})(\text{AB4DH})(\text{OAc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

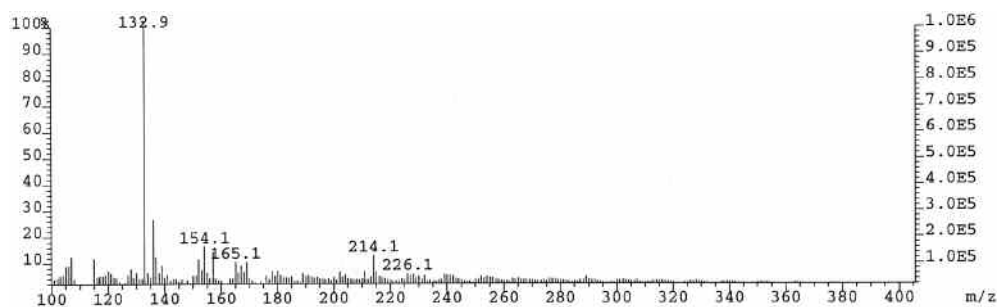


Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{OAc})]$

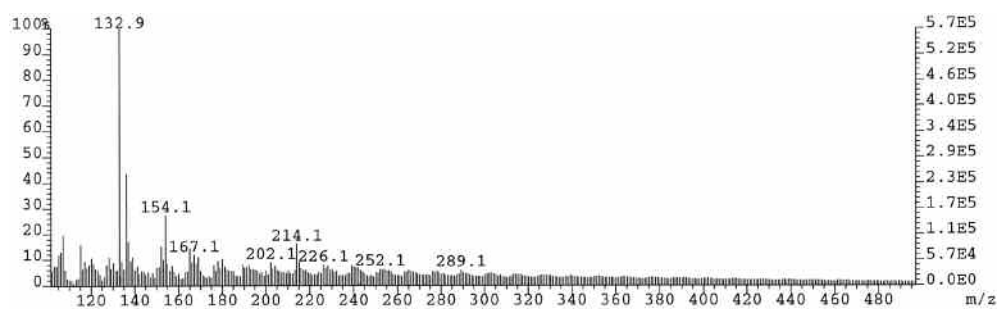
Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot \text{EtOH}$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{ClO}_4)] \cdot 1/3\text{EtOH}$



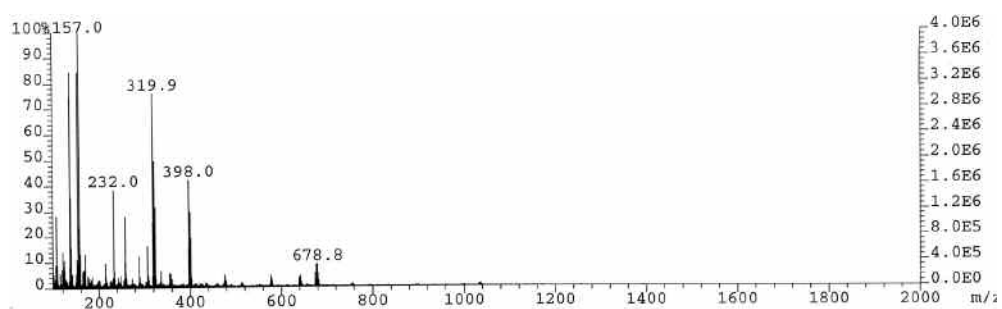
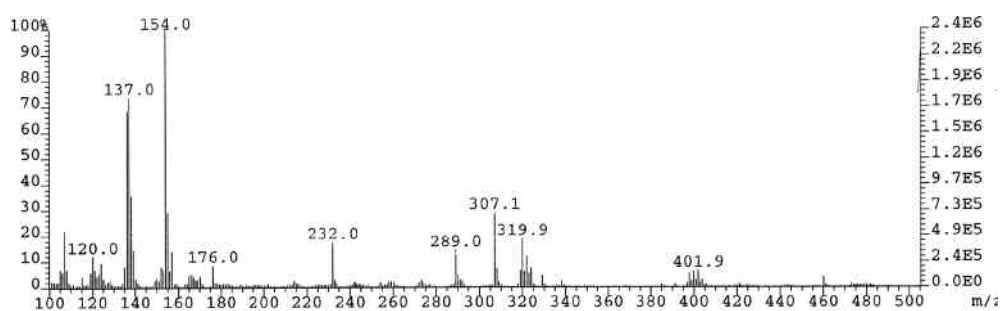
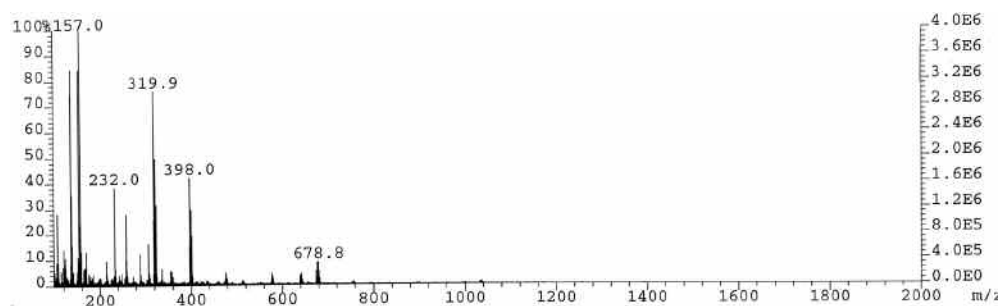
Espectro de masas de $[\text{Ni}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

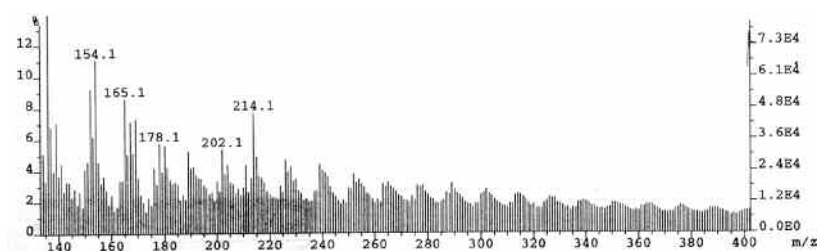


Espectro de masas de $[\text{Pd}(\text{AB4M})\text{Cl}]$

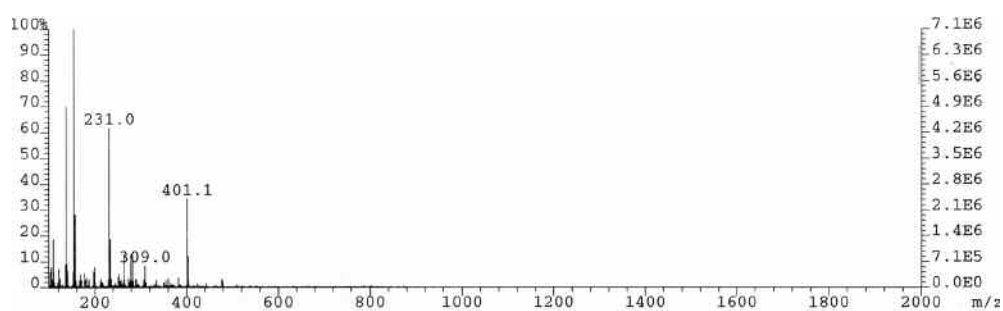


Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

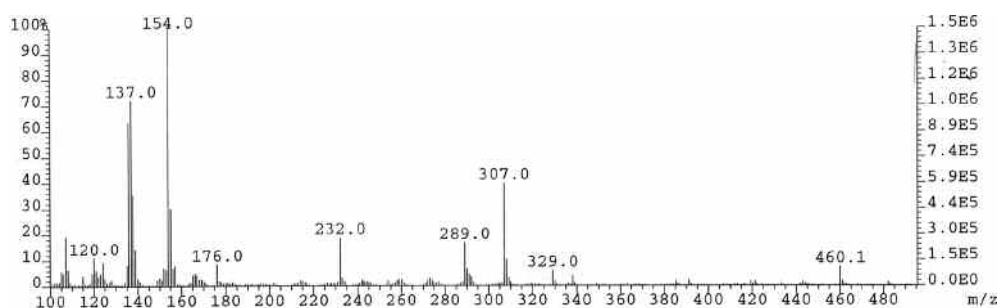
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$ Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$ Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$



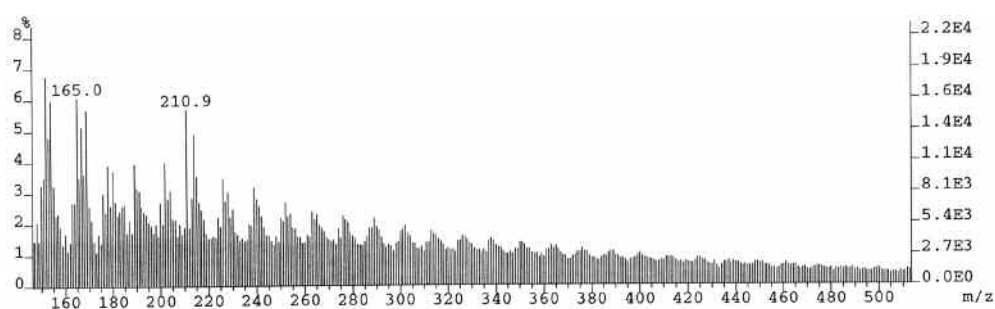
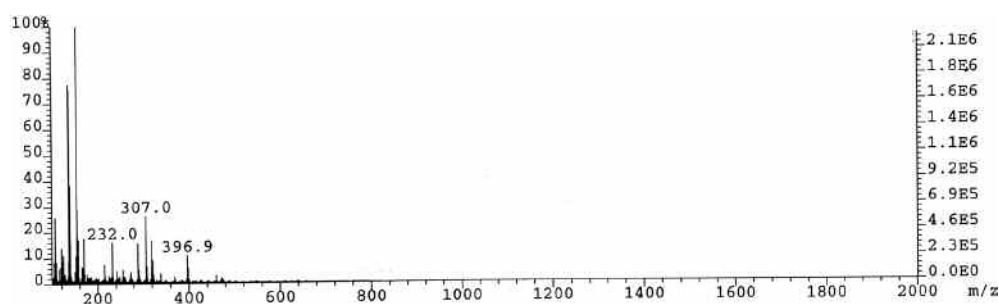
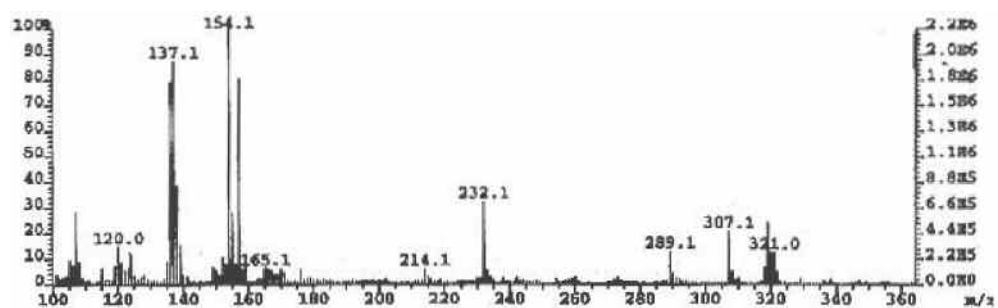
Espectro de masas de $[Zn(AB4M)(OAc)(H_2O)]$

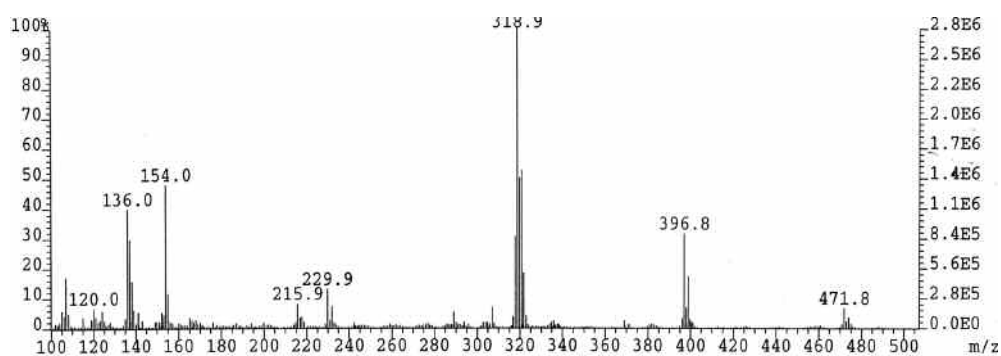


Espectro de masas de $[Cd(AB4M)Cl(H_2O)] \cdot MeOH$

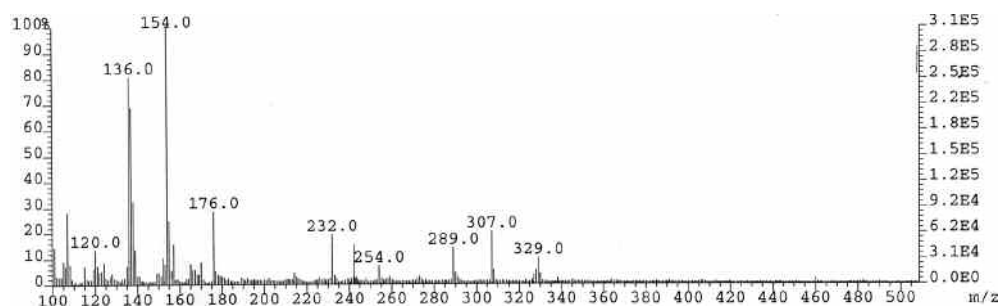


Espectro de masas de $[Cd(AB4M)Br(H_2O)]$

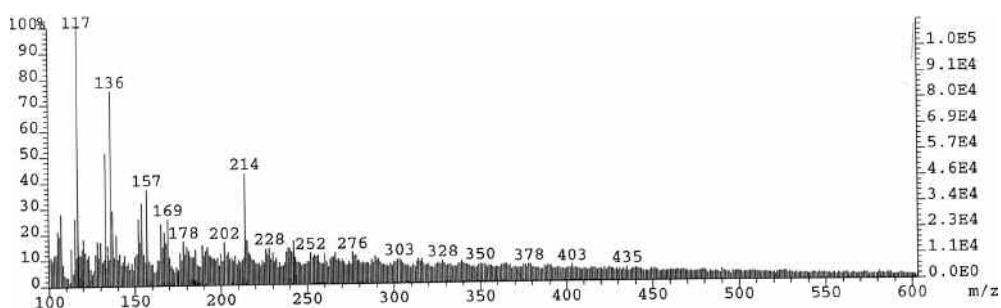
Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4M})\text{Cl}]$



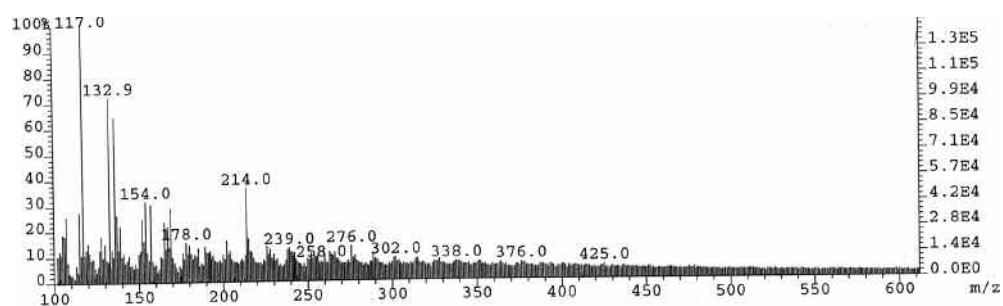
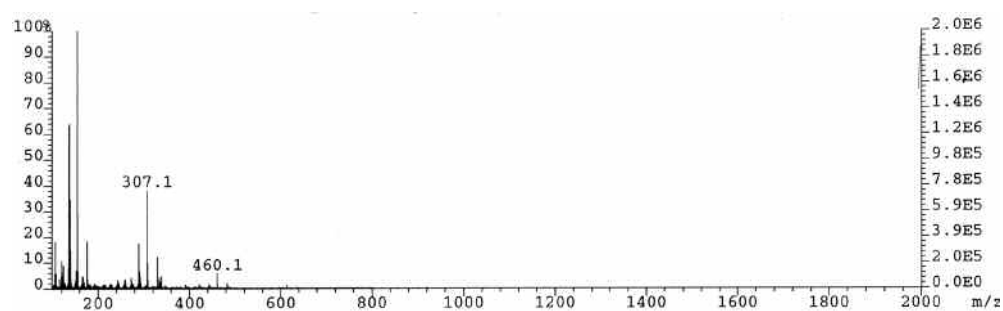
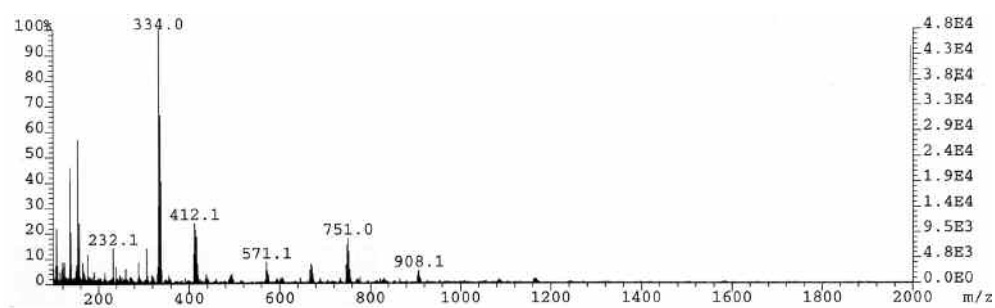
Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{ClO}_4)]$

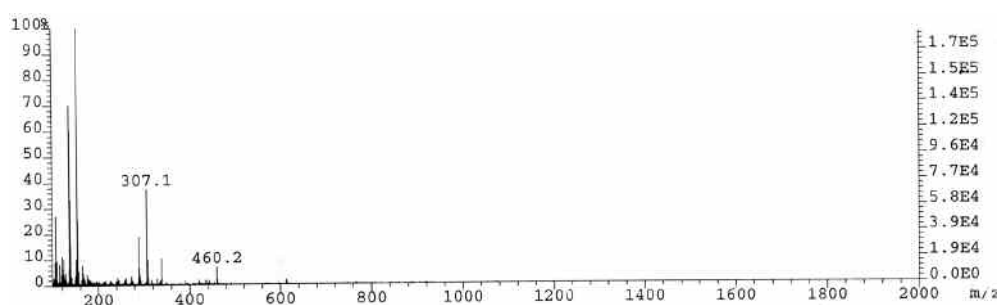


Espectro de masas de $[\text{Ni}(\text{HAB4E})(\text{OAc})_2]$

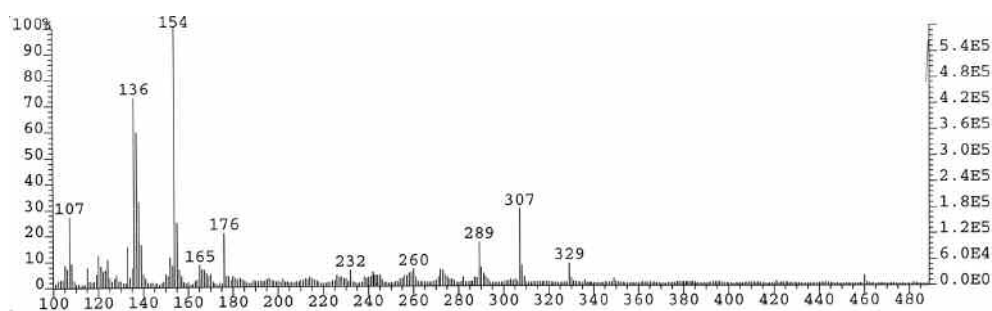


Espectro de masas de $[\text{Pd}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

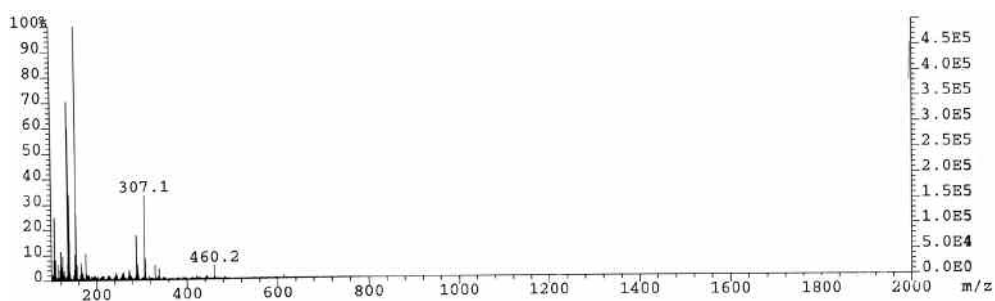
Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$



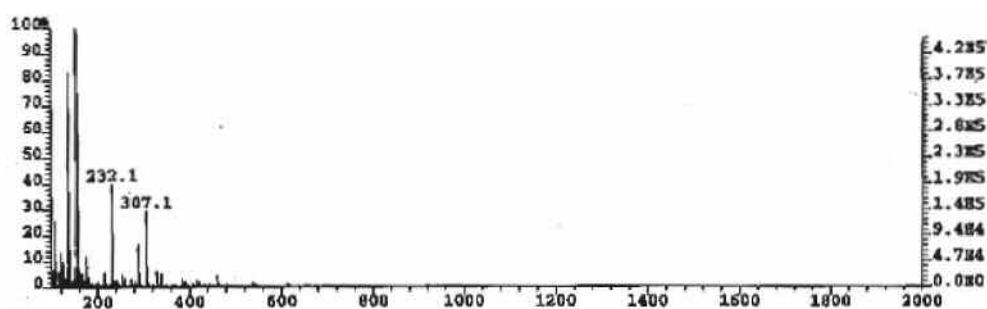
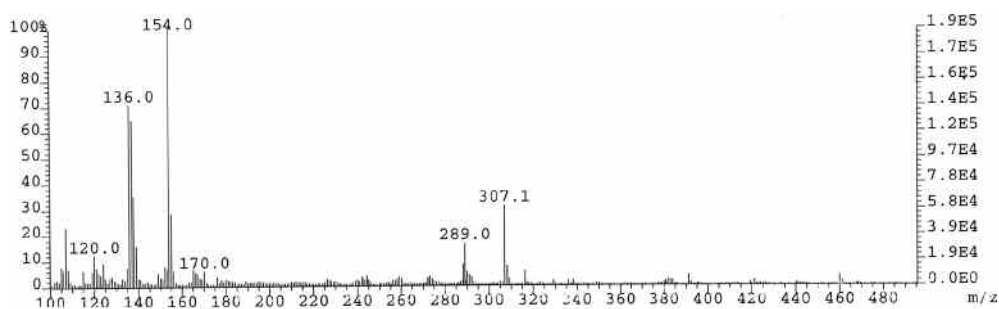
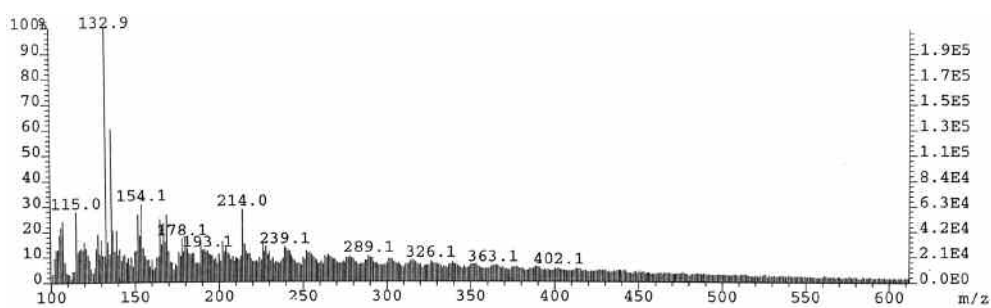
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

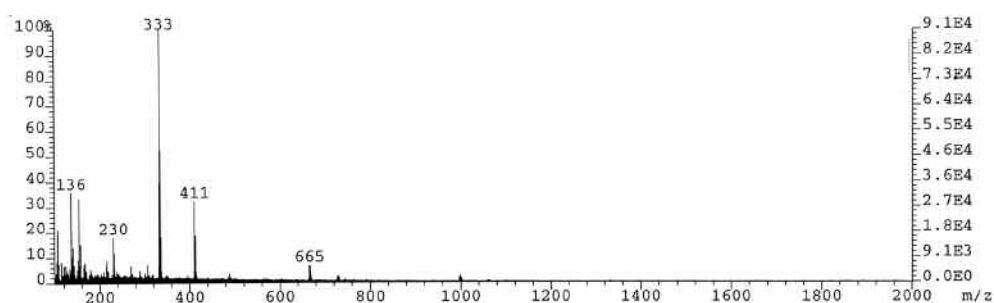


Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$

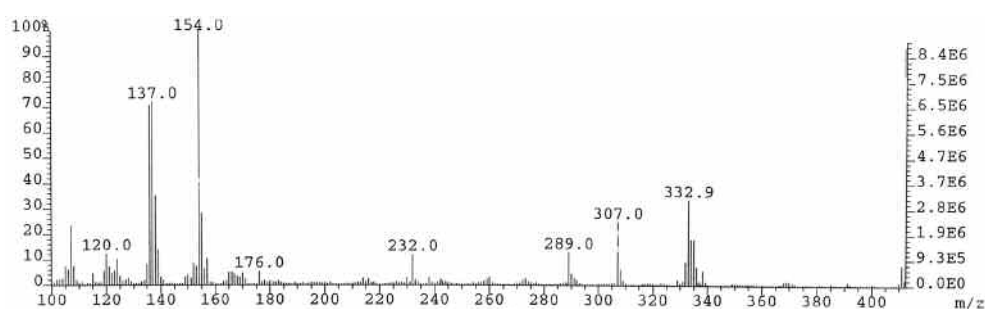


Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$

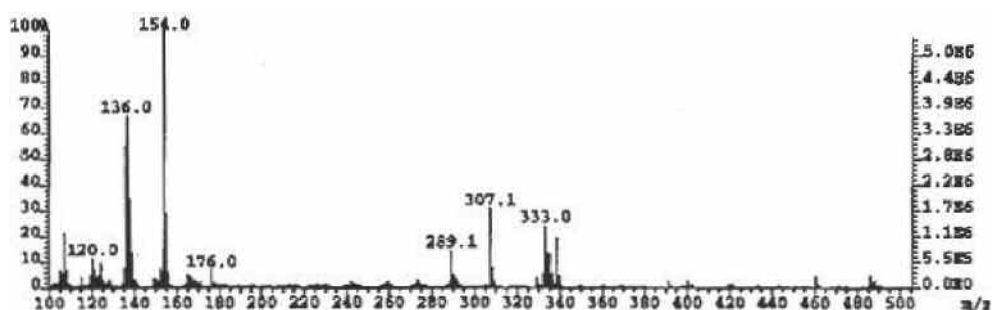
Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{HAB4E})_2\text{I}_2] \cdot \text{MeOH}$ Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4E})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_{1/2}]$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



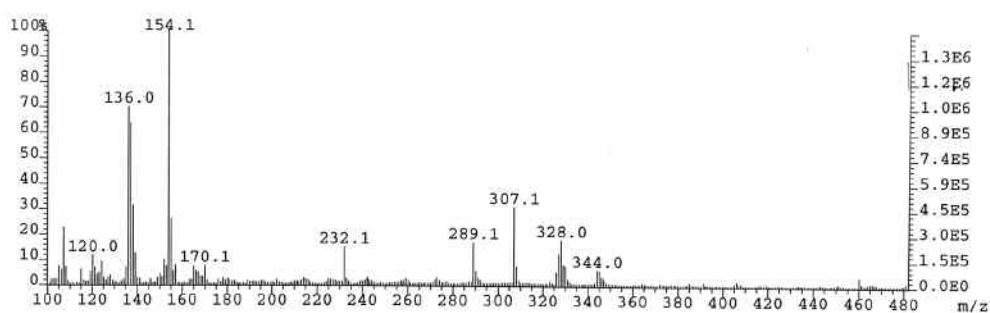
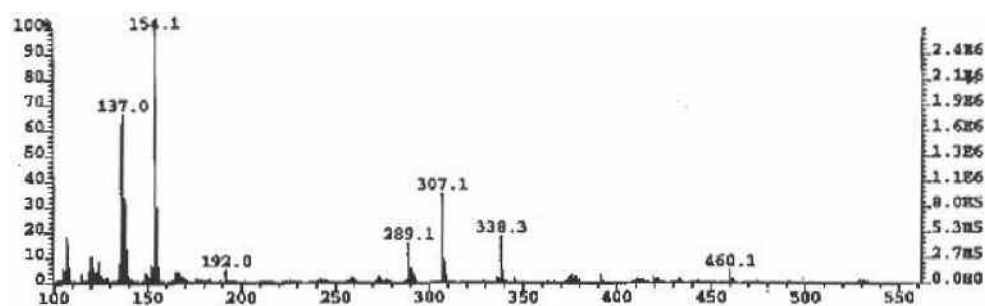
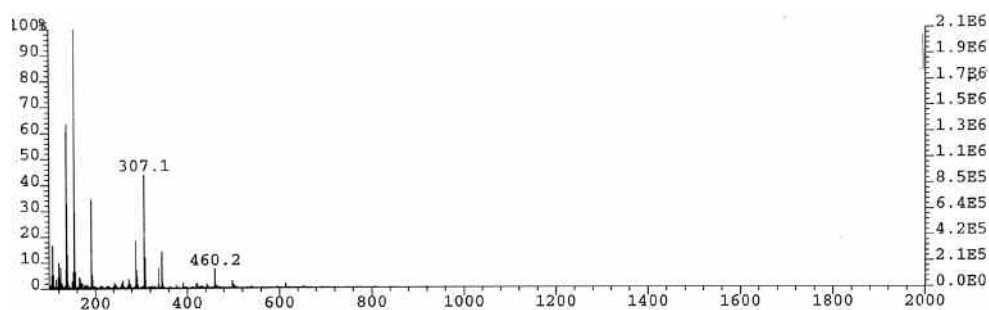
Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

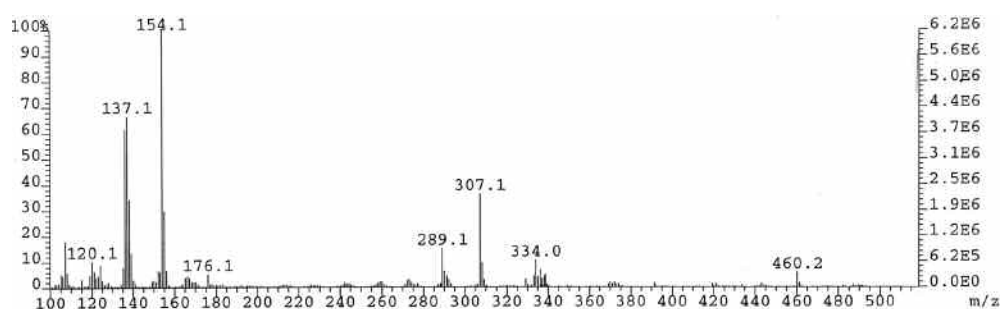


Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

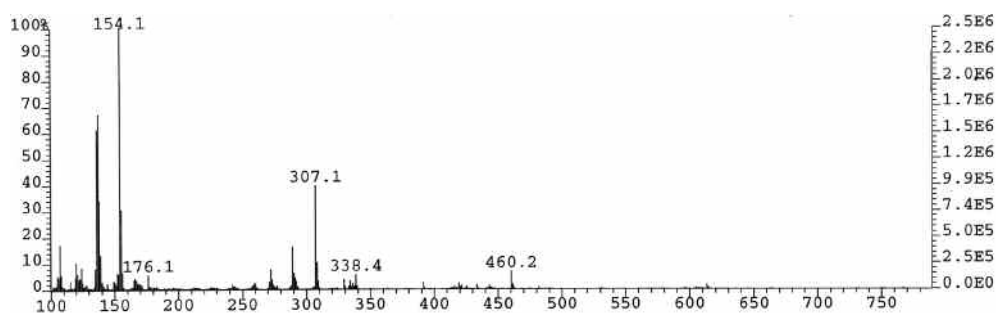


Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$

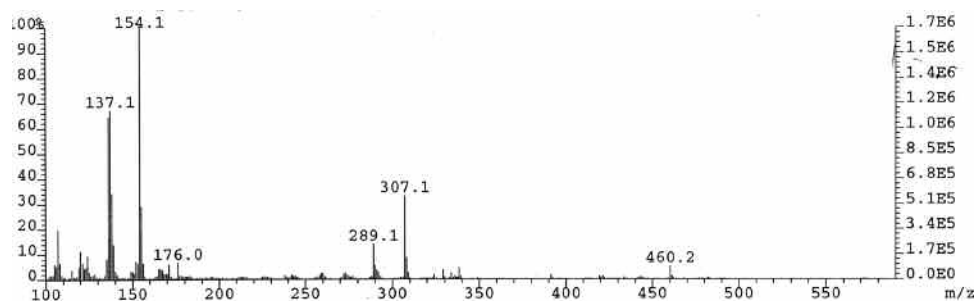
Espectro de masas de $[\text{Ni}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Pd}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



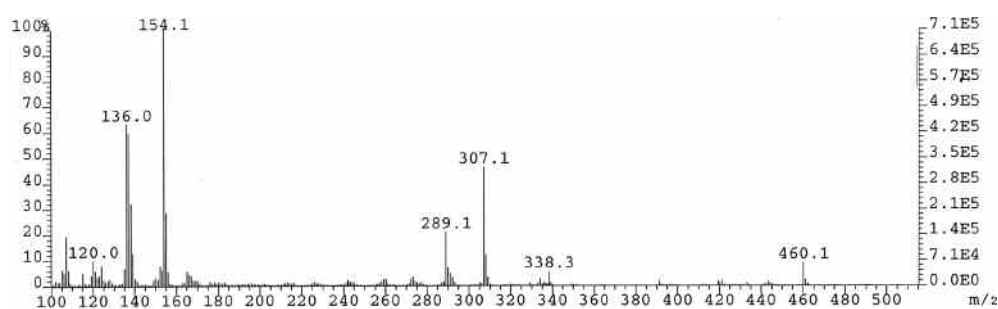
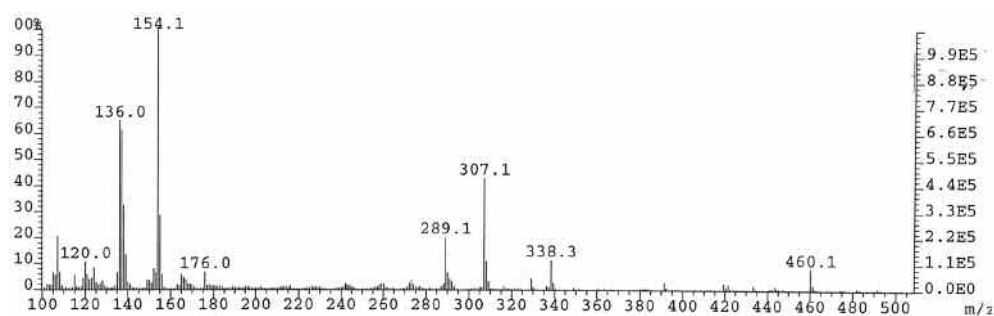
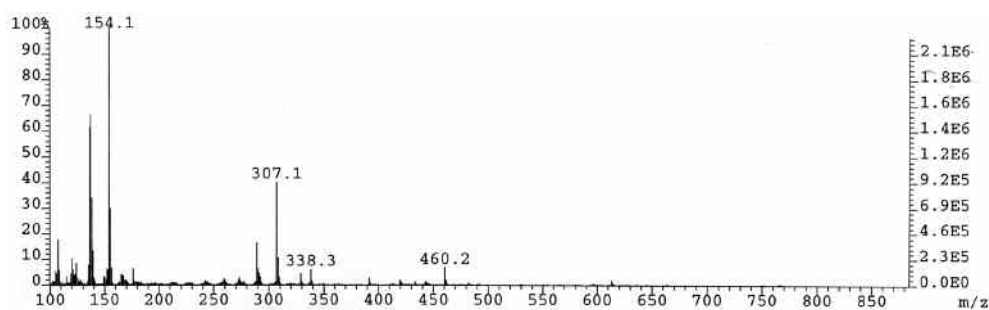
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

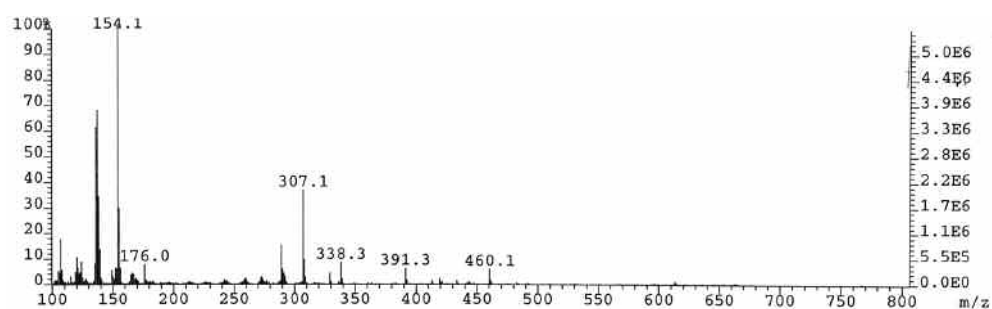


Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$

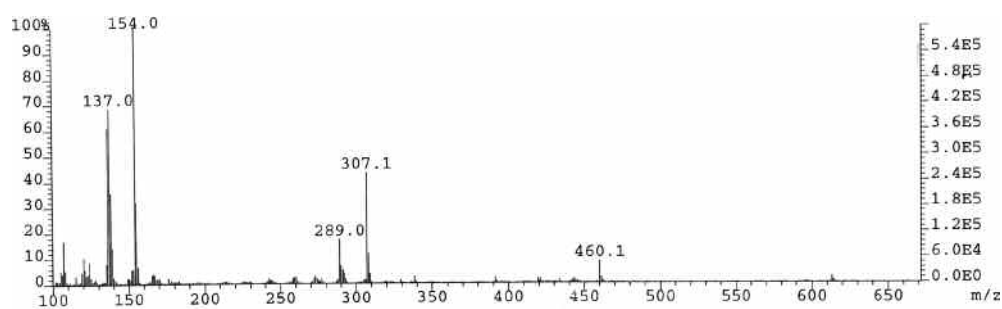


Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{MeOH})]$

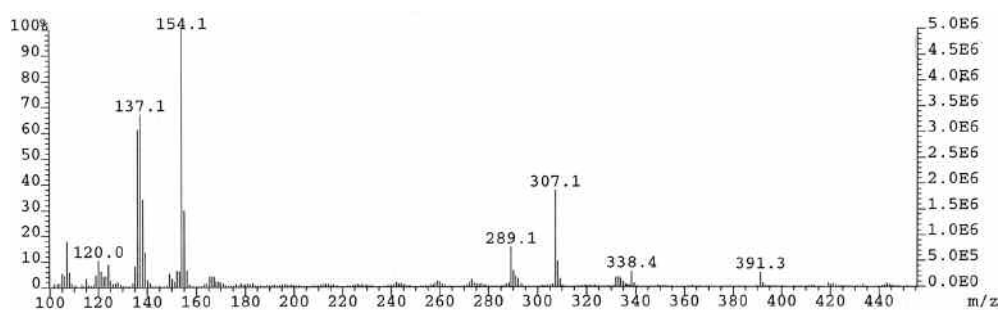
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{MeOH})]$ Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{HAB4DM})_2\text{Br}_2] \cdot \text{MeOH}$



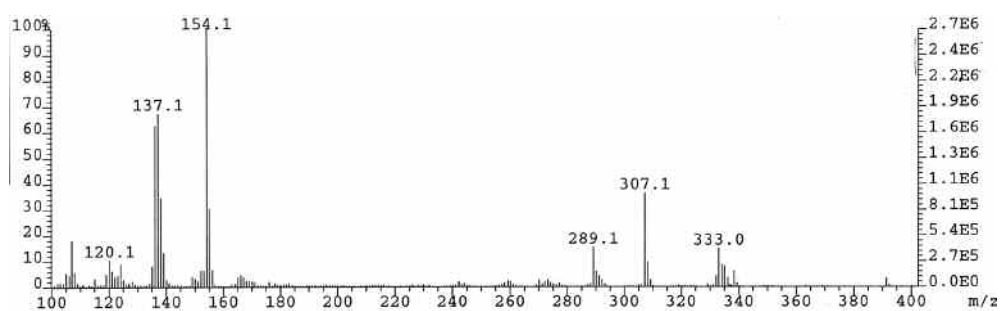
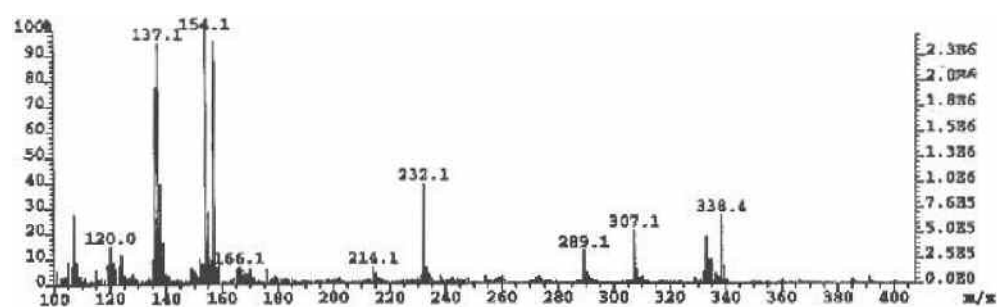
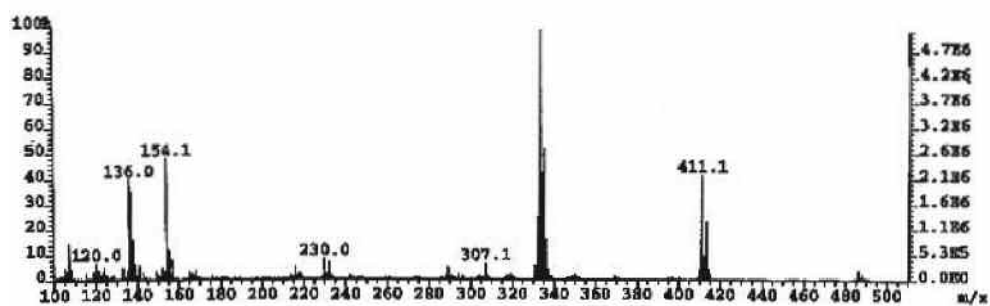
Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{HAB4DM})(\text{AB4DM})\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

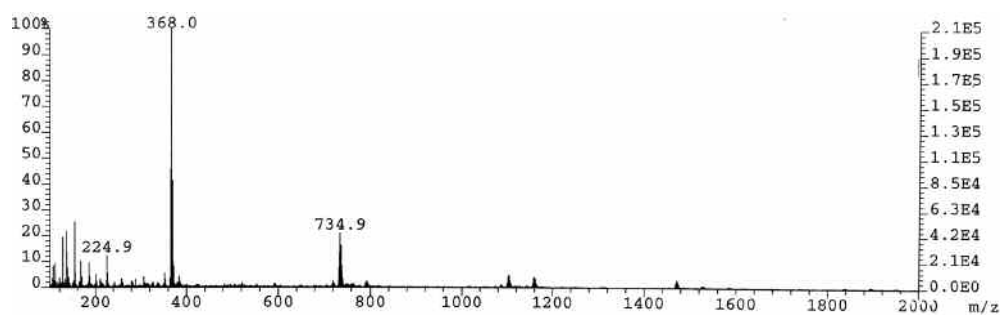


Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

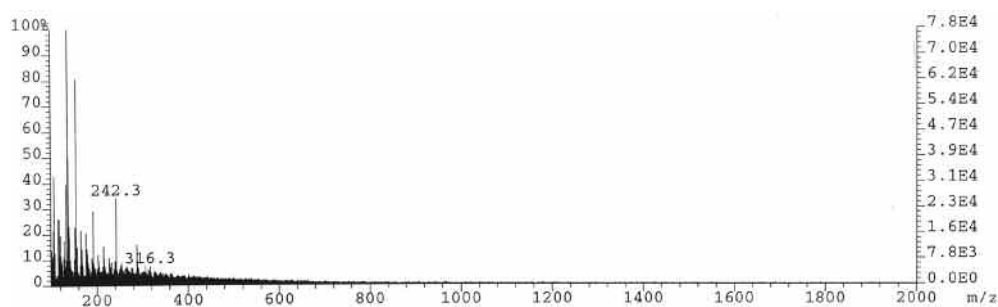


Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{OAc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

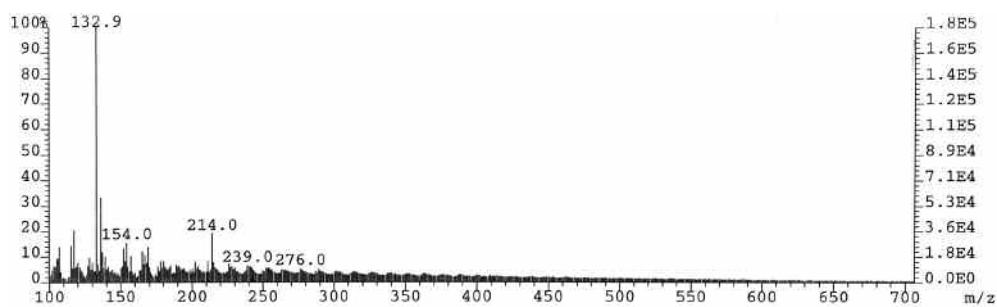
Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{NO}_3)]$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{ClO}_4$



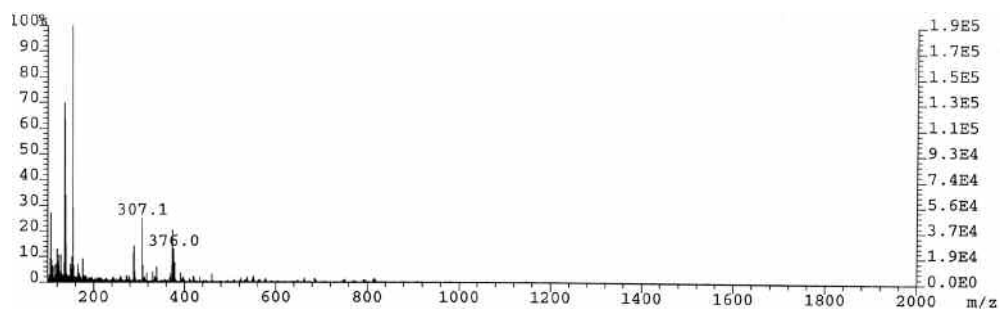
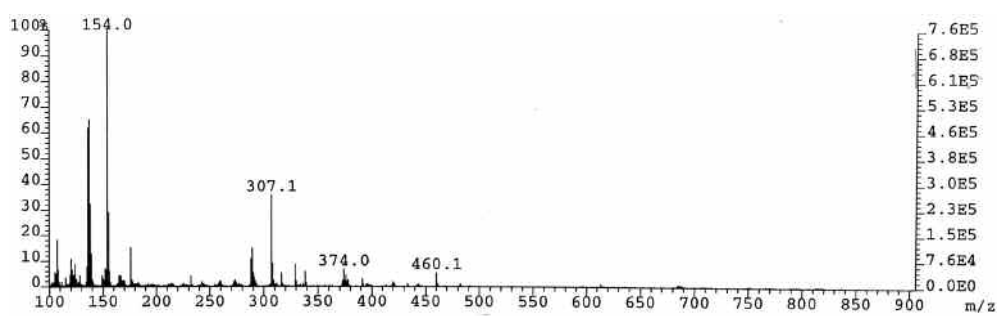
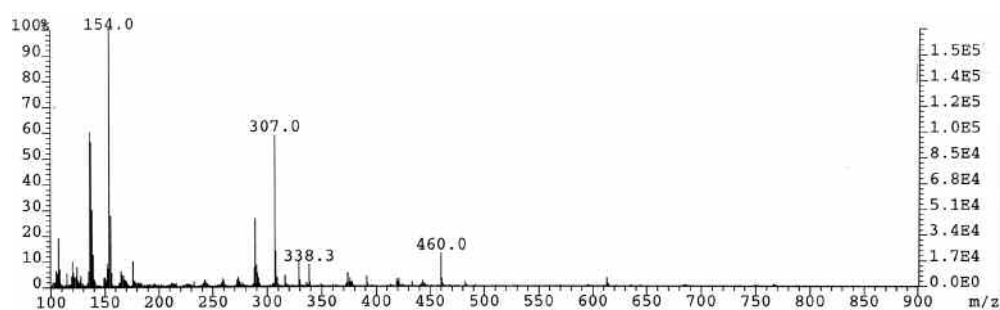
Espectro de masas de $[\text{Ni}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

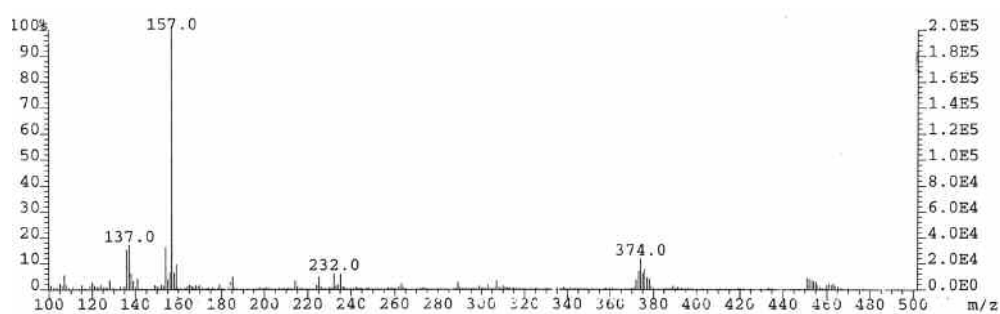


Espectro de masas de $[\text{Pd}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

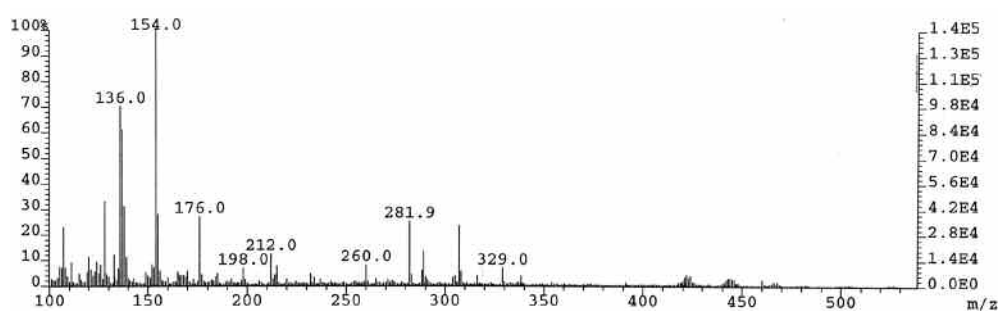


Espectro de masas de $[\text{Pt}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

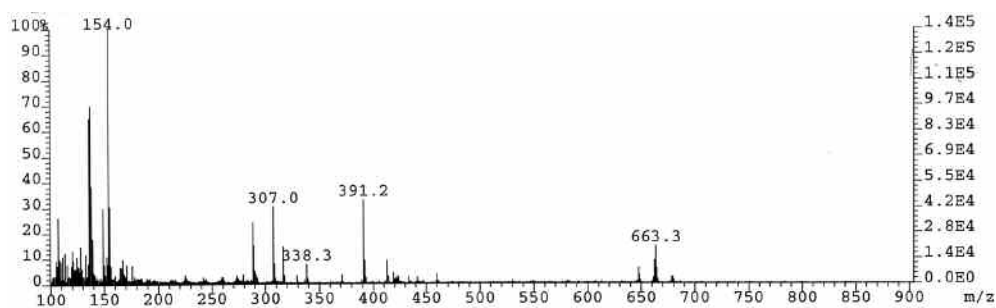
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})(\text{HAB4Pip})\text{Cl}]$ Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{I}] \cdot \text{MeOH}$



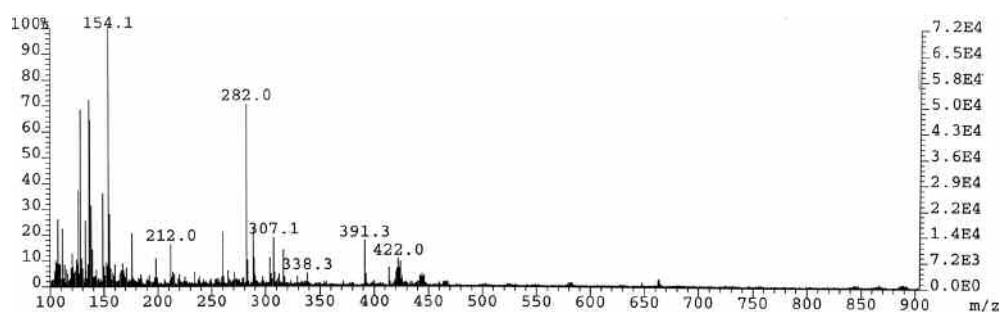
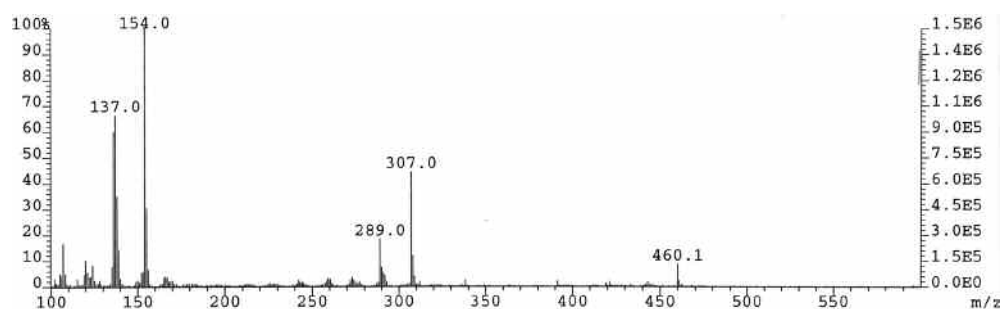
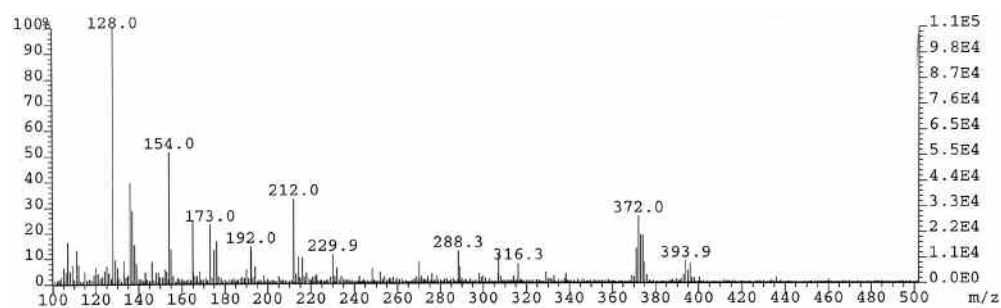
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

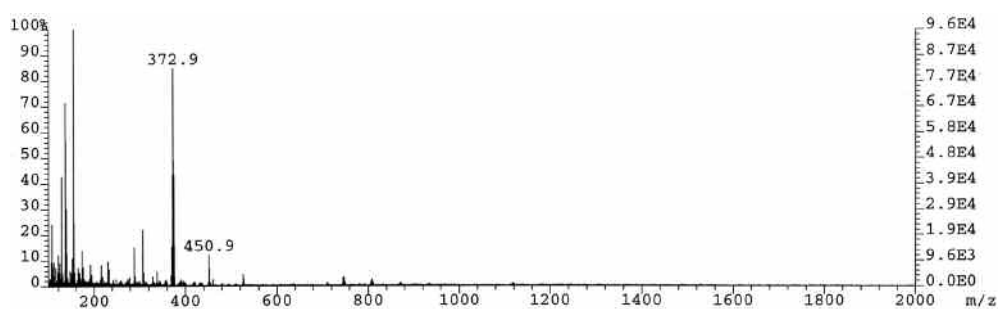


Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4Pip})\text{Cl}(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$

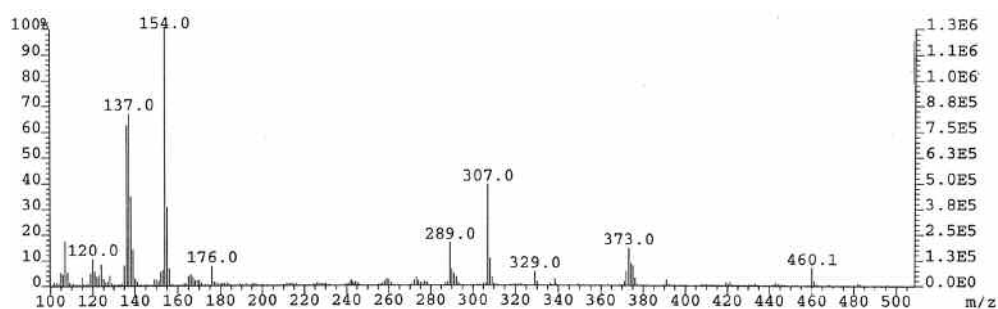


Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

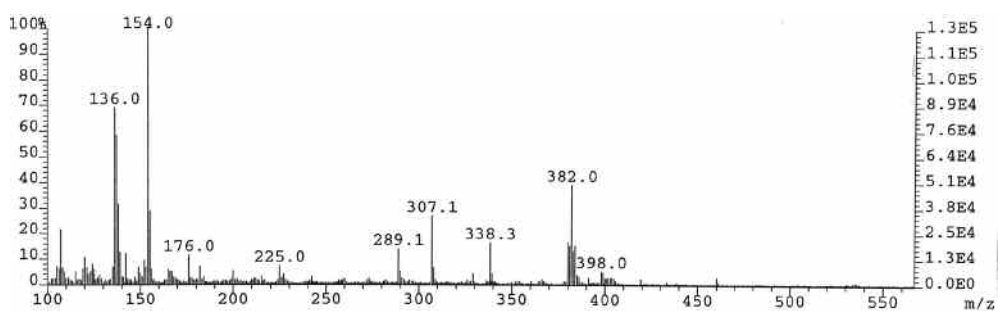
Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Cd}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$



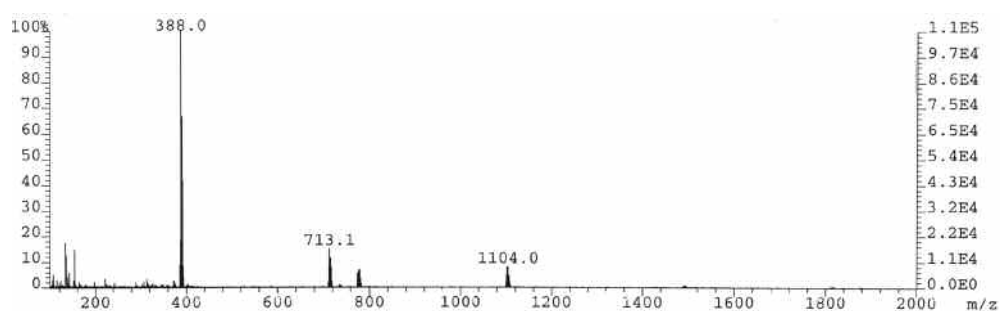
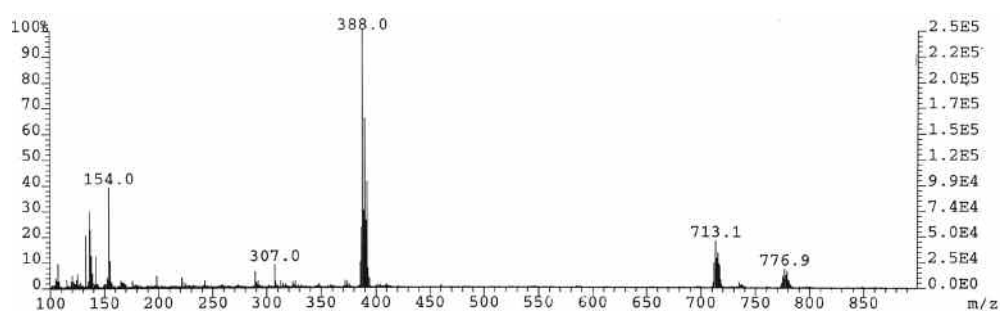
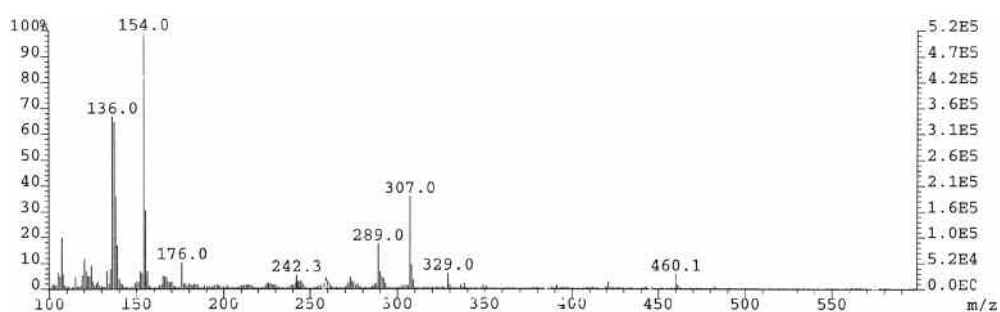
Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{NO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

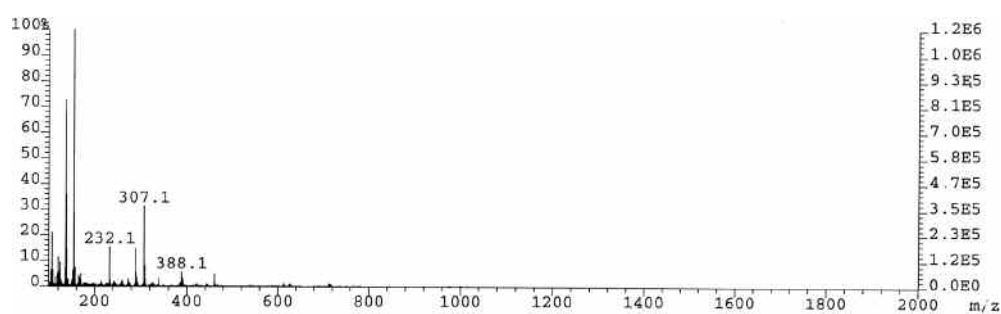


Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

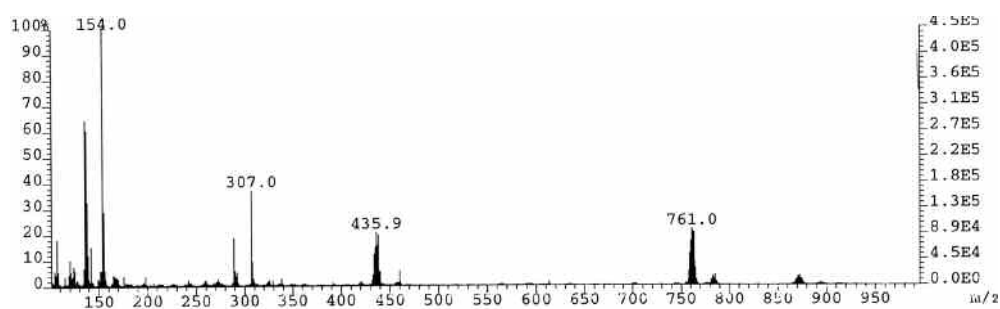


Espectro de masas de $[\text{Ni}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$

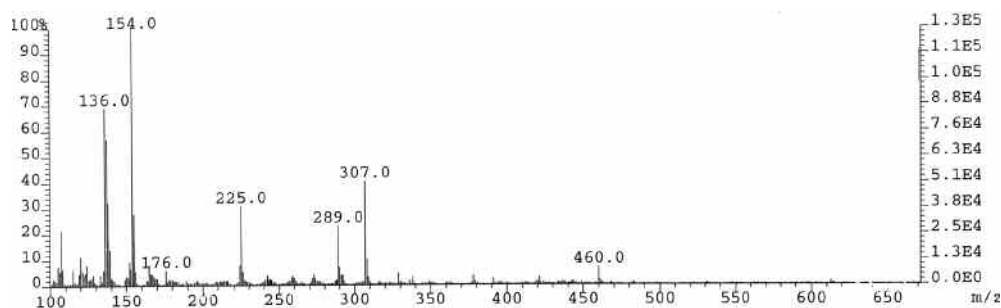
Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]$



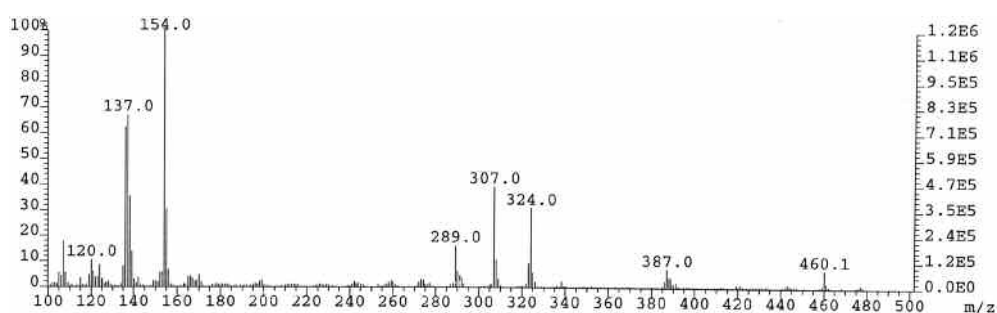
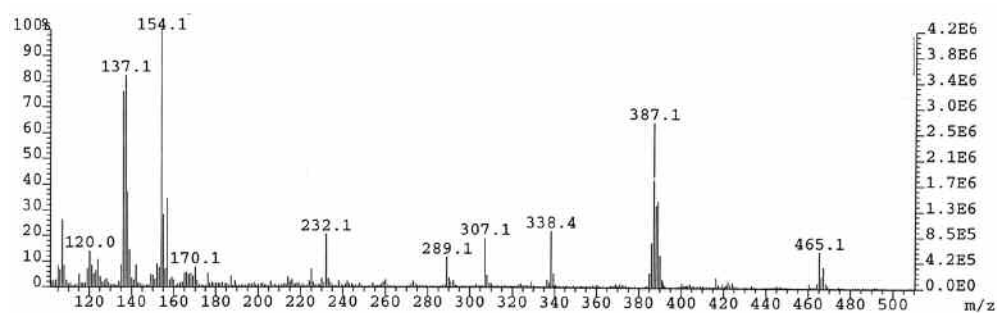
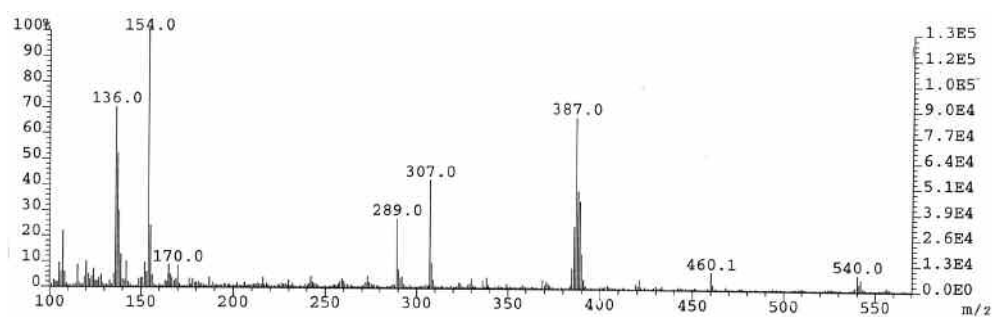
Espectro de masas de [Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]



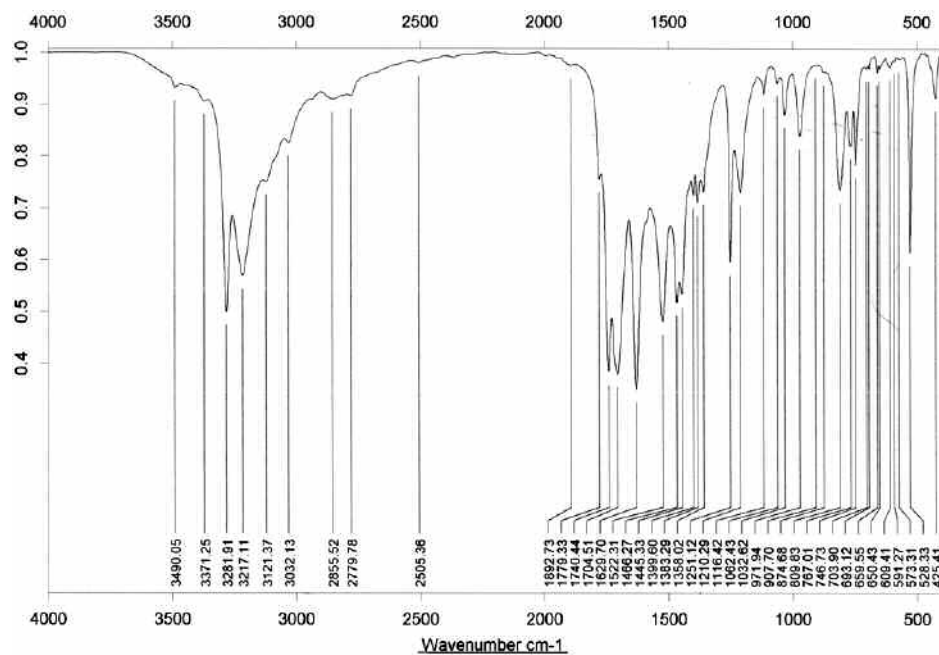
Espectro de masas de [Cd(AB4Hexim)I(MeOH)]



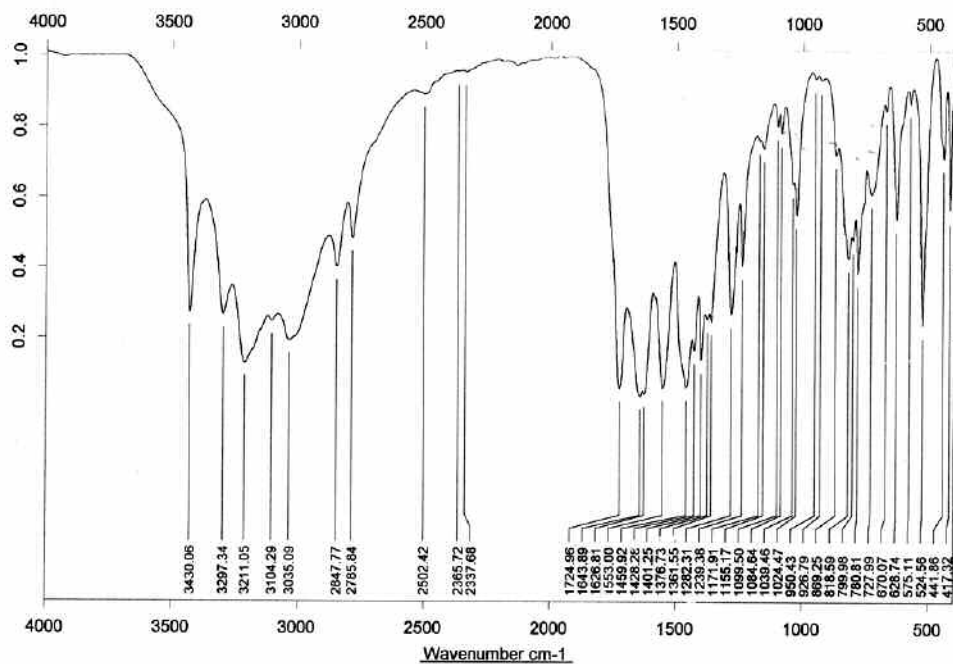
Espectro de masas de [Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]

Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$ Espectro de masas de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{ClO}_4)]$

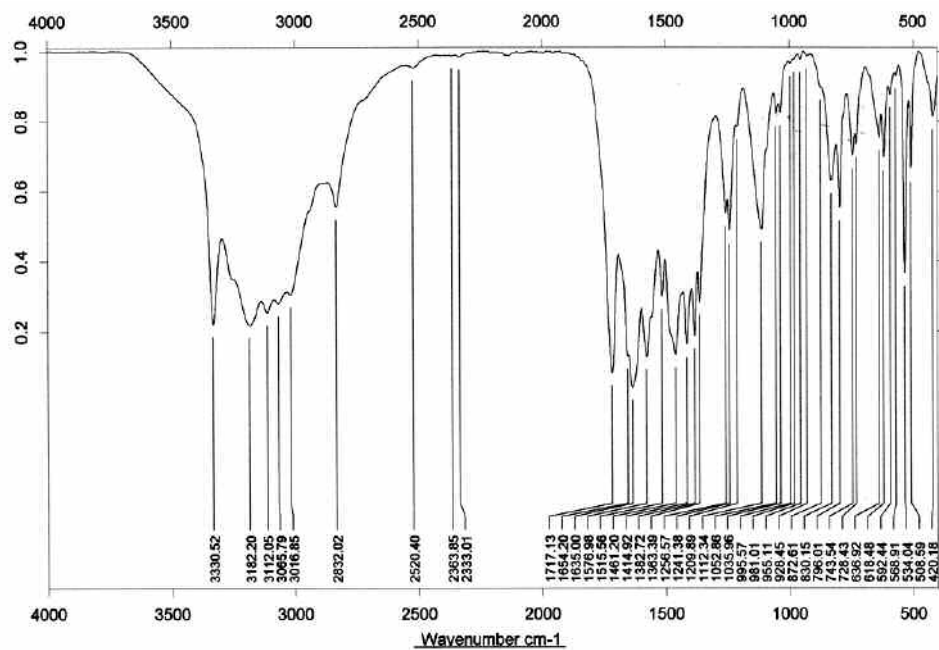
2. ESPECTROS IR-MEDIO



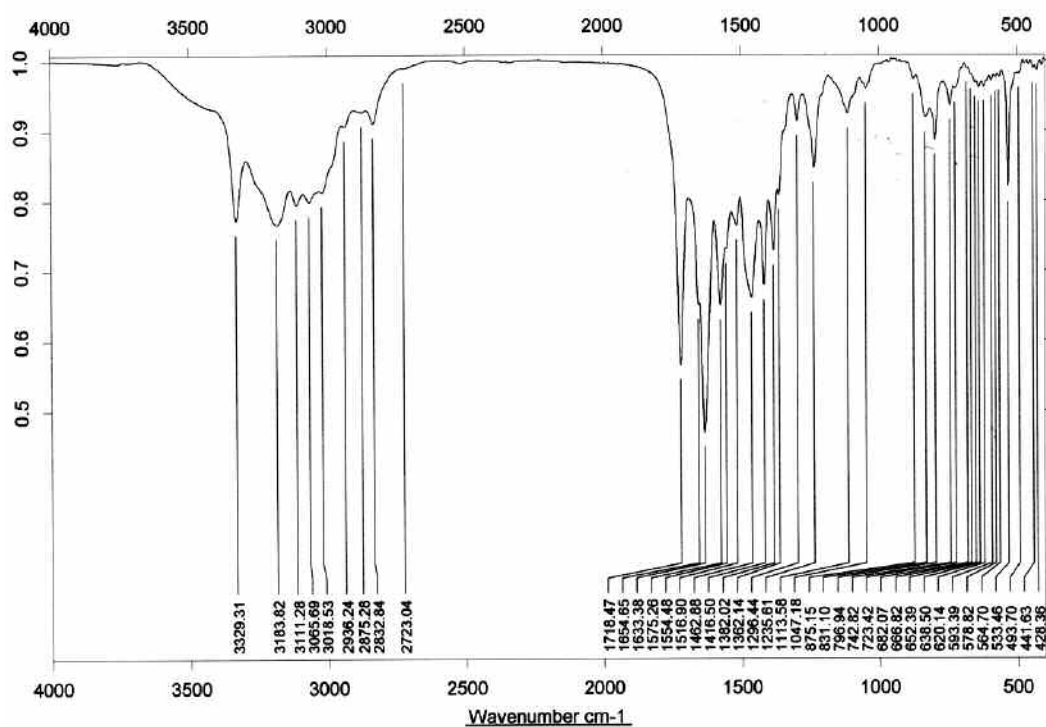
Espectro infrarrojo medio de 5-AcB



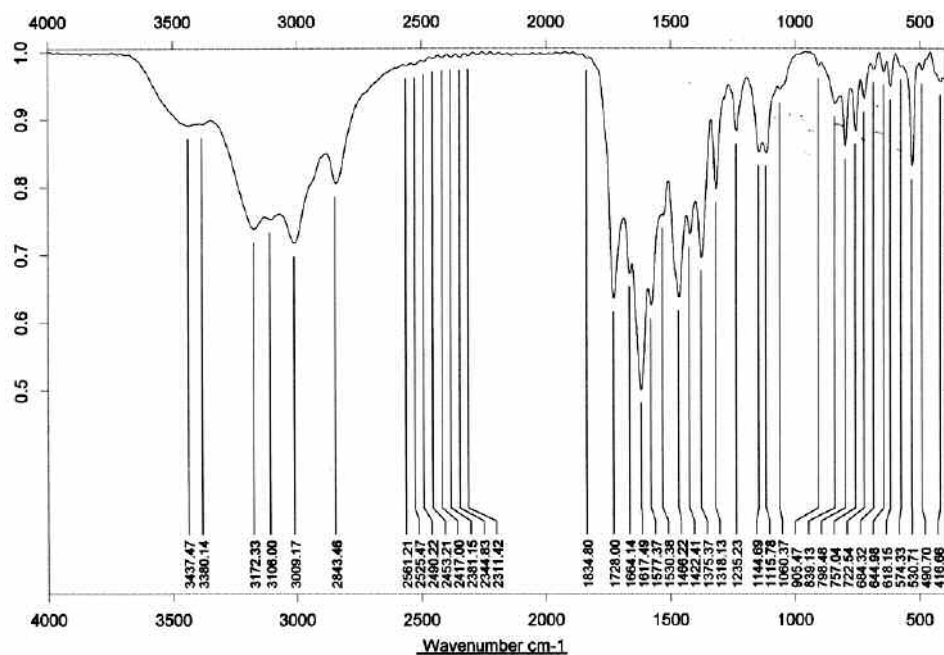
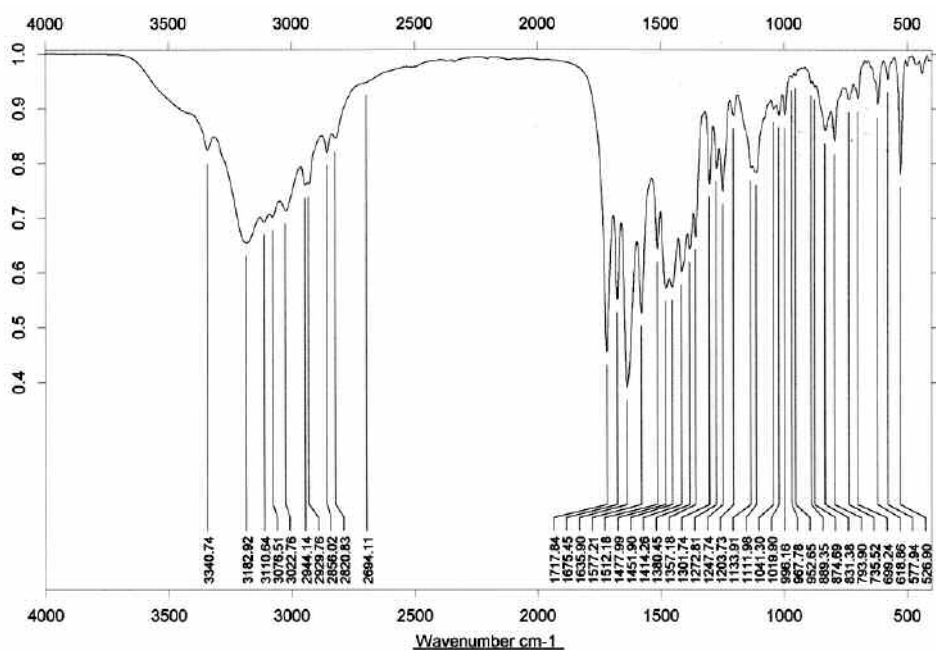
Espectro infrarrojo de HAB4DH



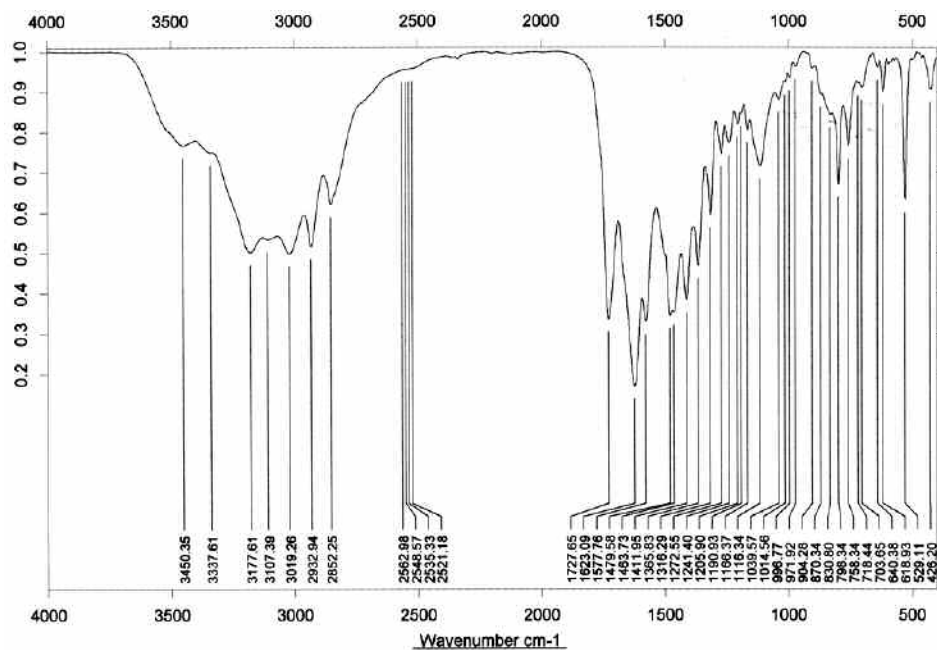
Espectro infrarrojo de HAB4M



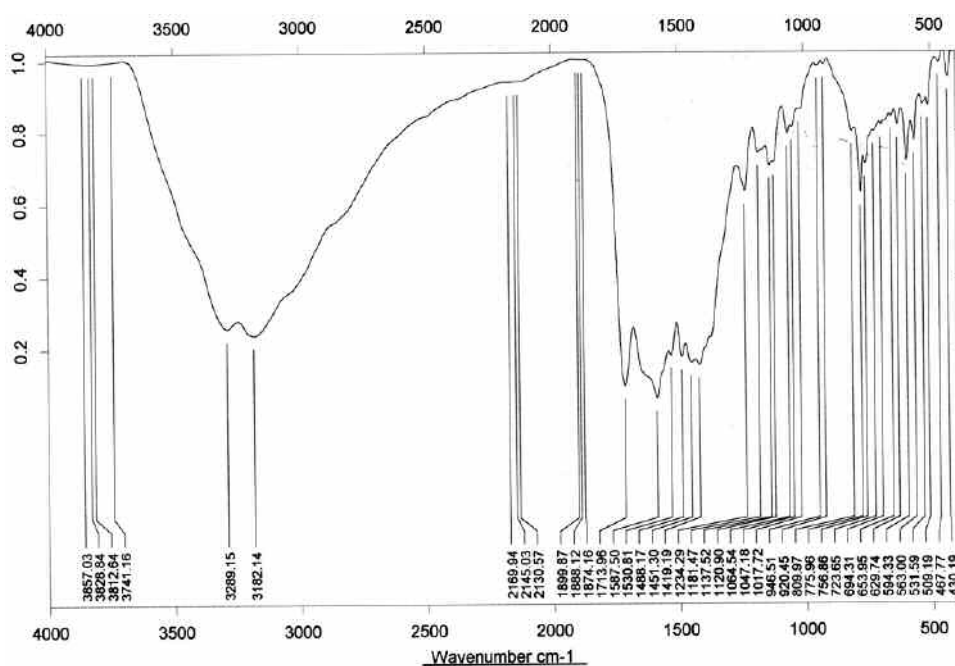
Espectro infrarrojo de HAB4E

Espectro infrarrojo de HAB4DM·H₂O

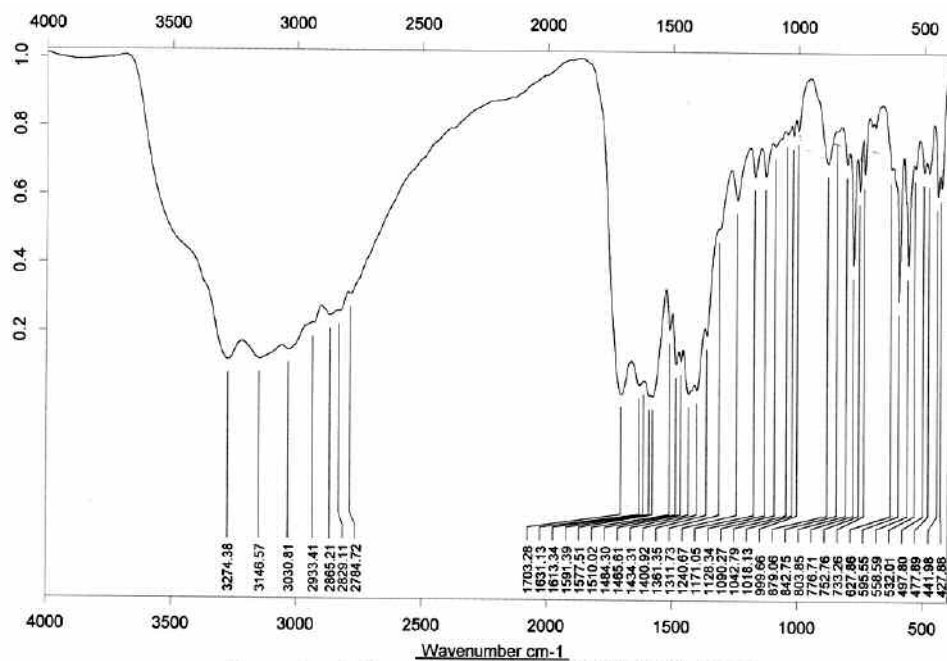
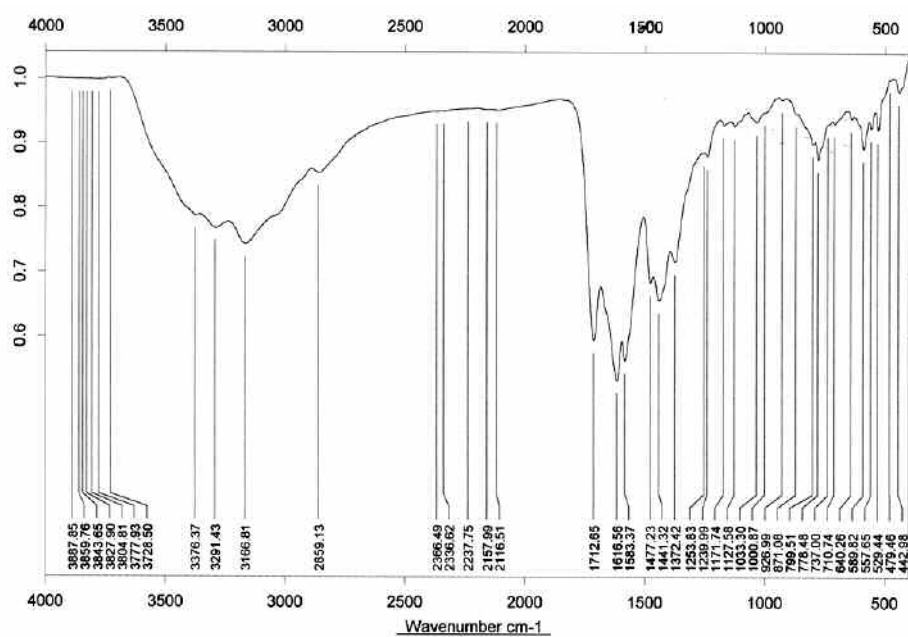
Espectro infrarrojo de HAB4Pip

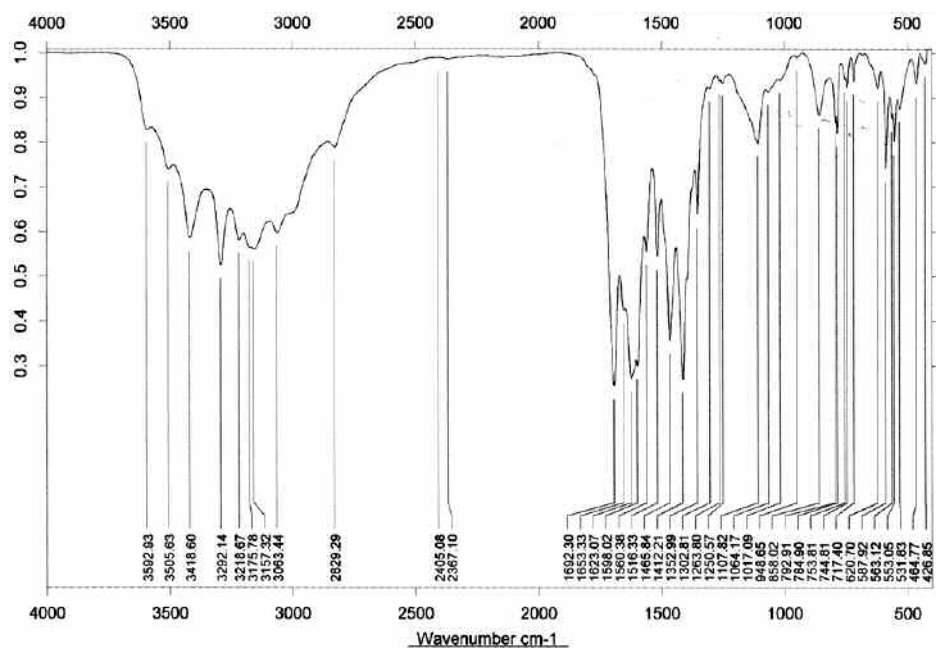


Espectro infrarrojo e HAB4Hexim·H₂O

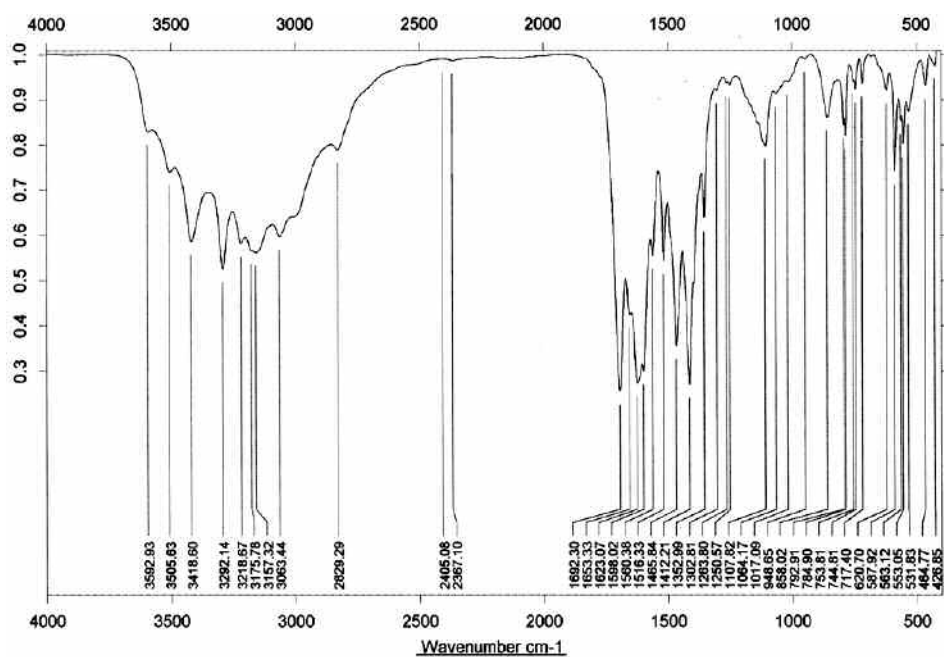


Espectro infrarrojo de [Ni(AB4DH)(OAc)(H₂O)₂]

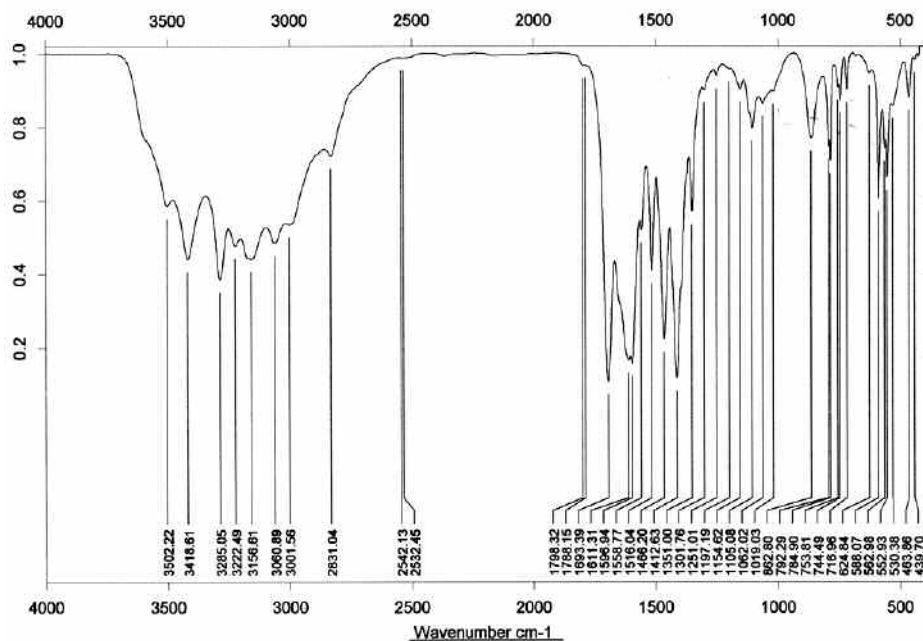
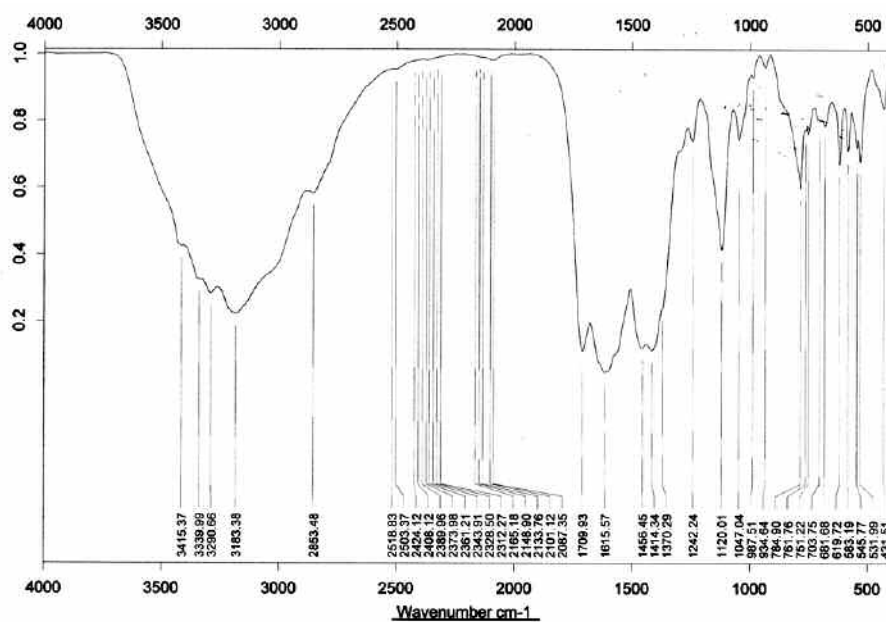
Espectro infrarrojo de $[\text{Pd}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Espectro infrarrojo de $[\text{Pt}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$

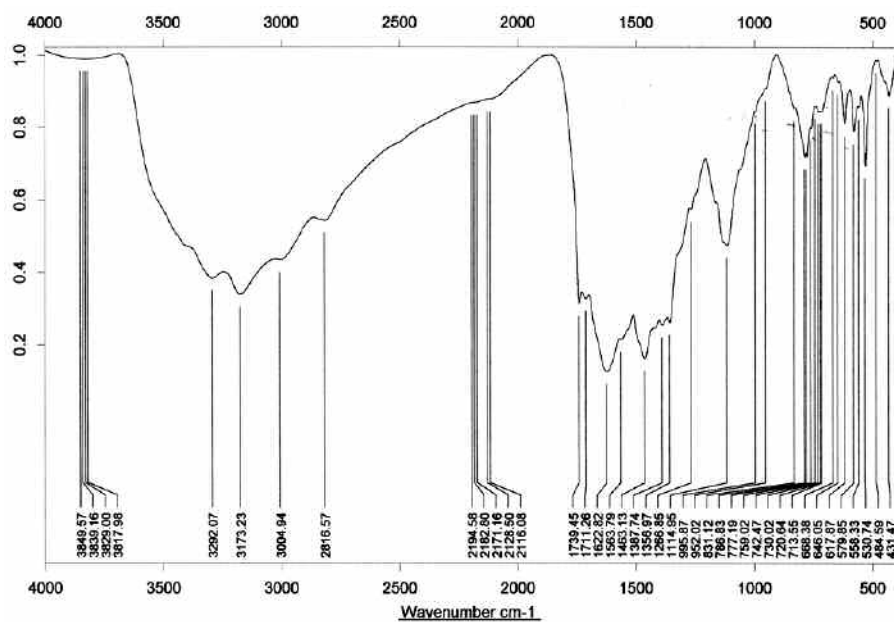


Espectro infrarrojo de [Zn(AB4DH)Cl(H₂O)]·2H₂O

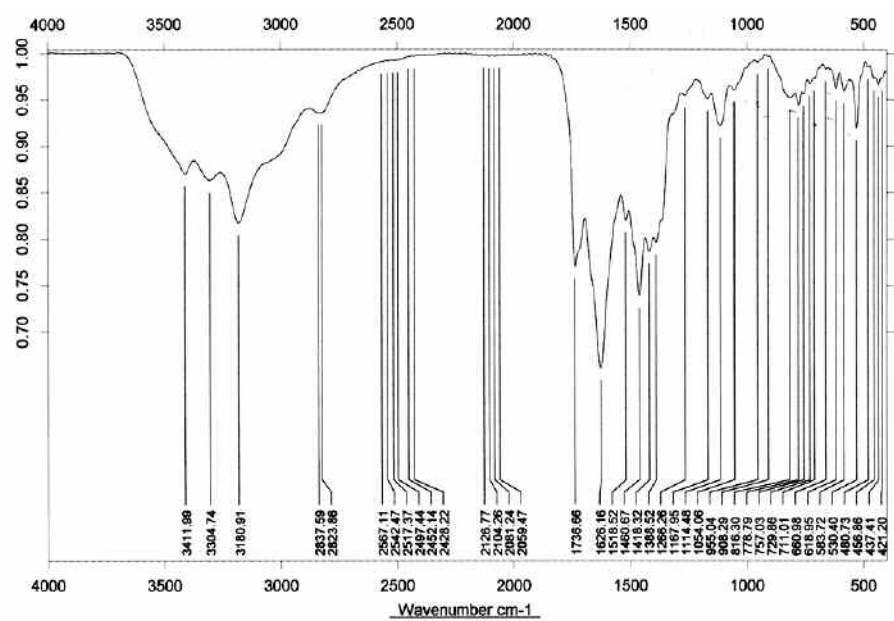


Espectro infrarrojo de [Zn(AB4DH)Br(H₂O)]·MeOH

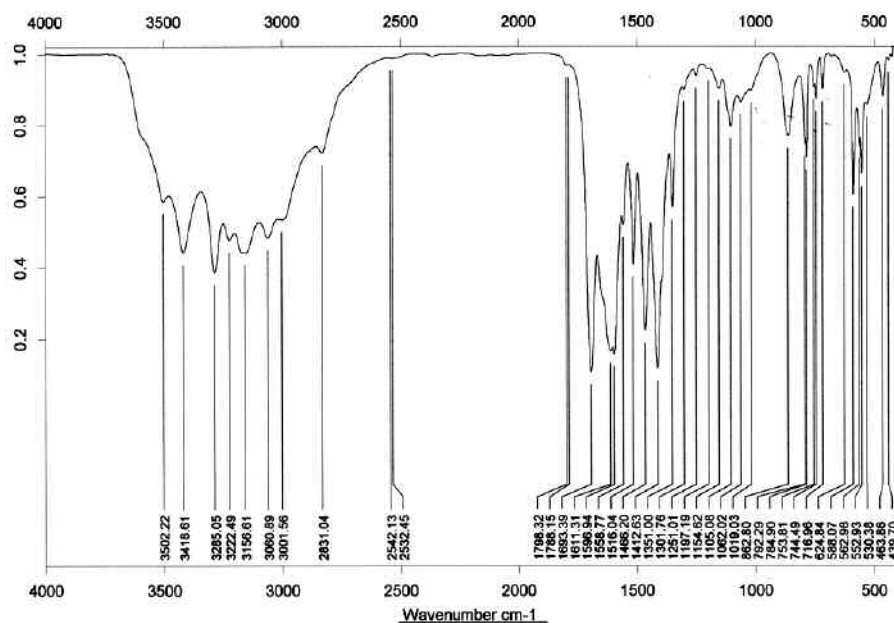
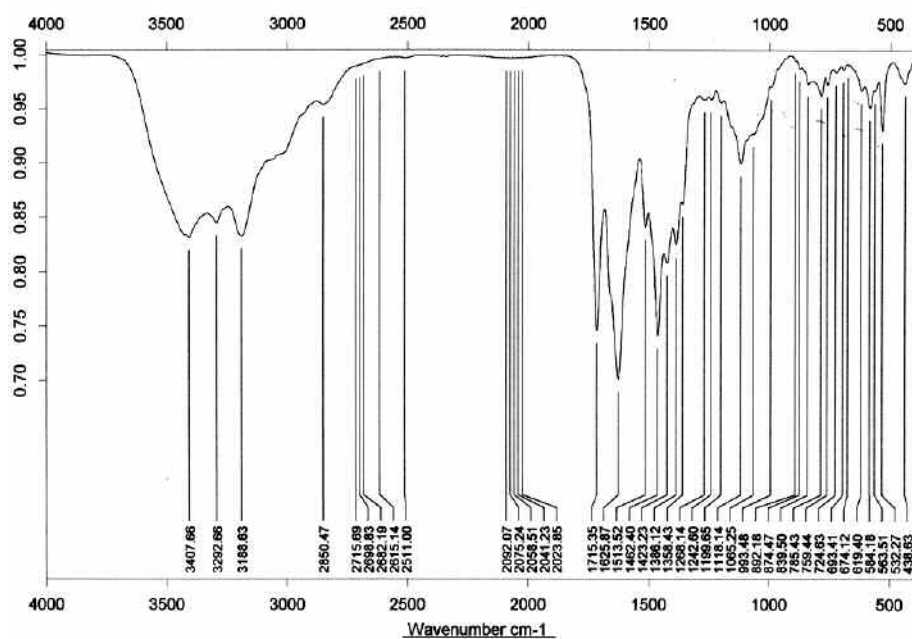
Espectro infrarrojo de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Espectro infrarrojo de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

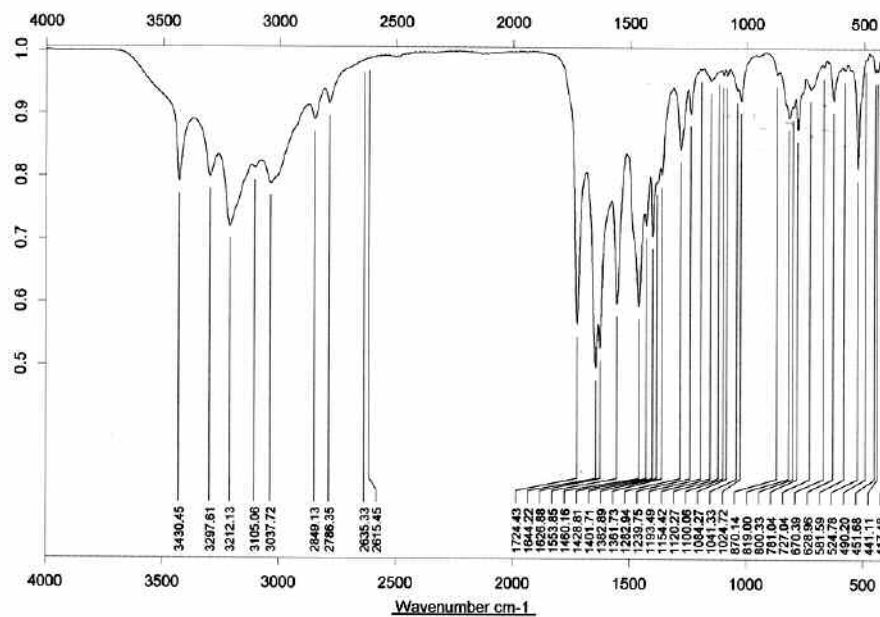


Espectro infrarrojo de $[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

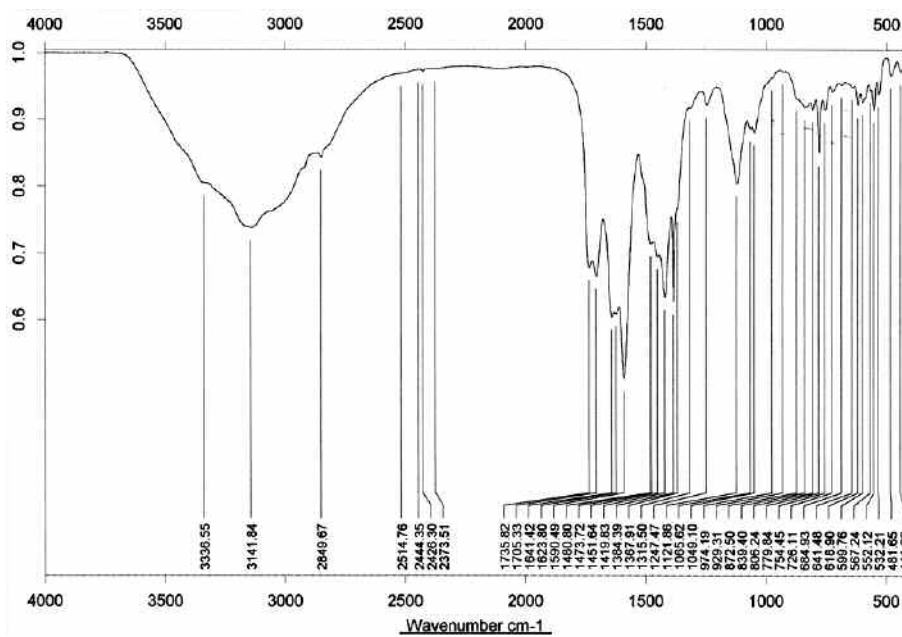


Espectro infrarrojo de $[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{MeOH})]$

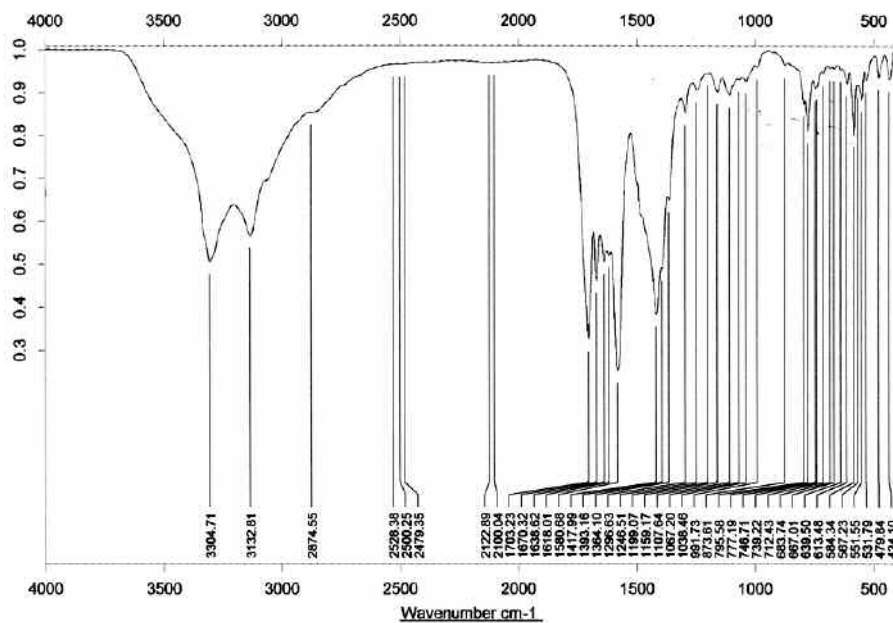
Espectro infrarrojo de $[\text{Cd}(\text{HAB4DH})(\text{AB4DH})]\cdot\text{MeOH}$ Espectro infrarrojo de $[\text{Cd}(\text{HAB4DH})(\text{AB4DH})(\text{OAc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$



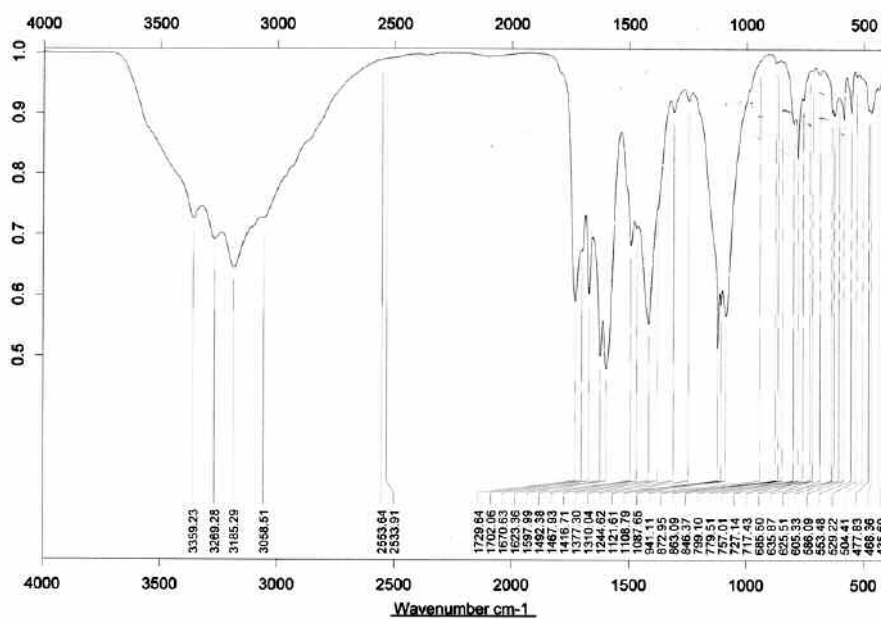
Espectro infrarrojo de [Cu(AB4DH)(OAc)]

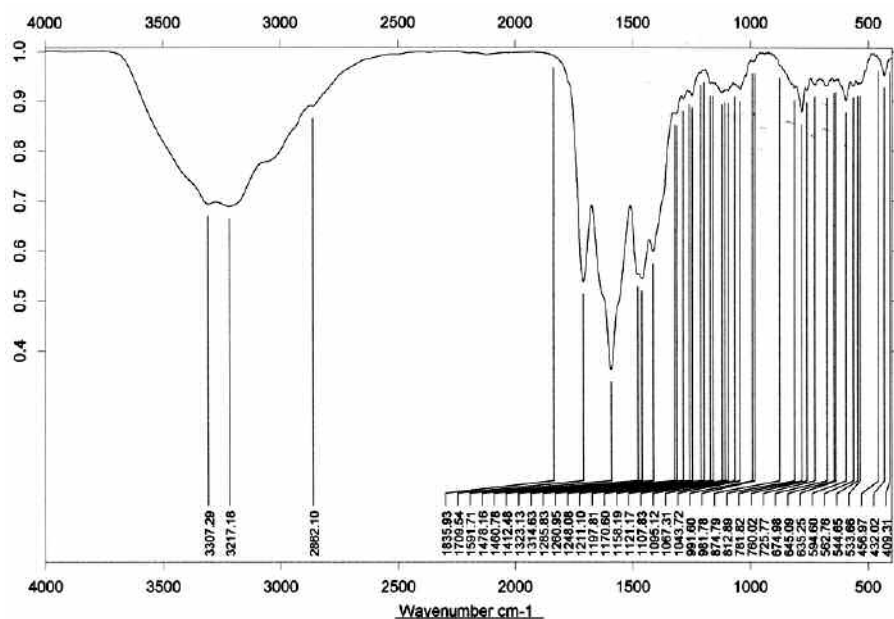


Espectro infrarrojo de [Cu(AB4DH)(NO₃)]·EtOH

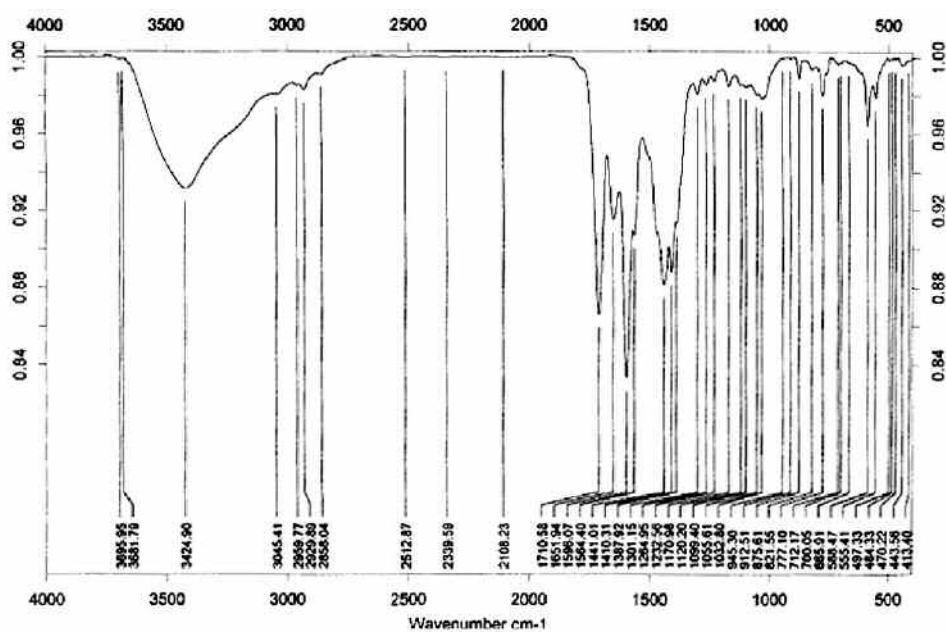


Espectro infrarrojo de [Cu(AB4DH)Cl]·EtOH

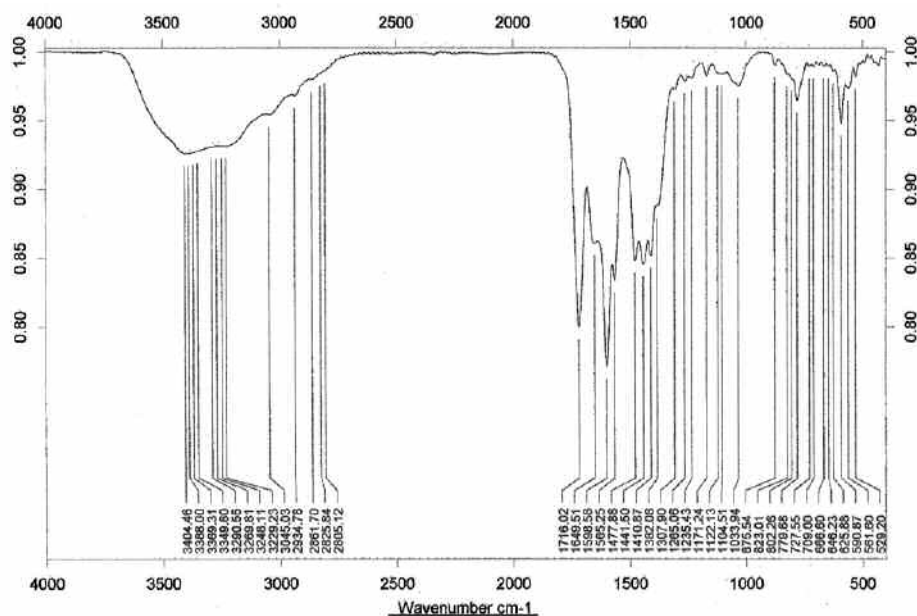
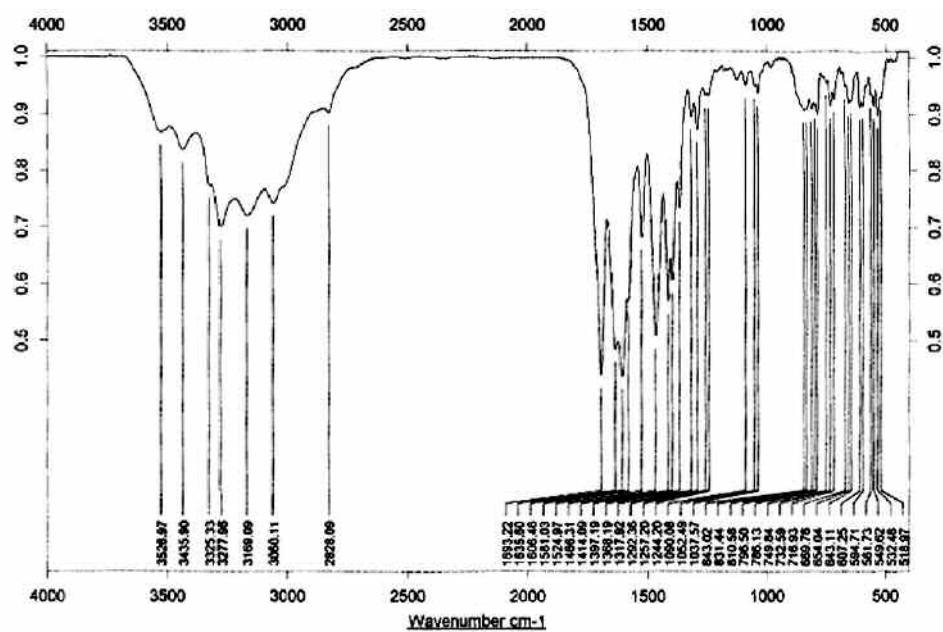
Espectro infrarrojo de [Cu(AB4DH)(ClO₄)]·1/3EtOH

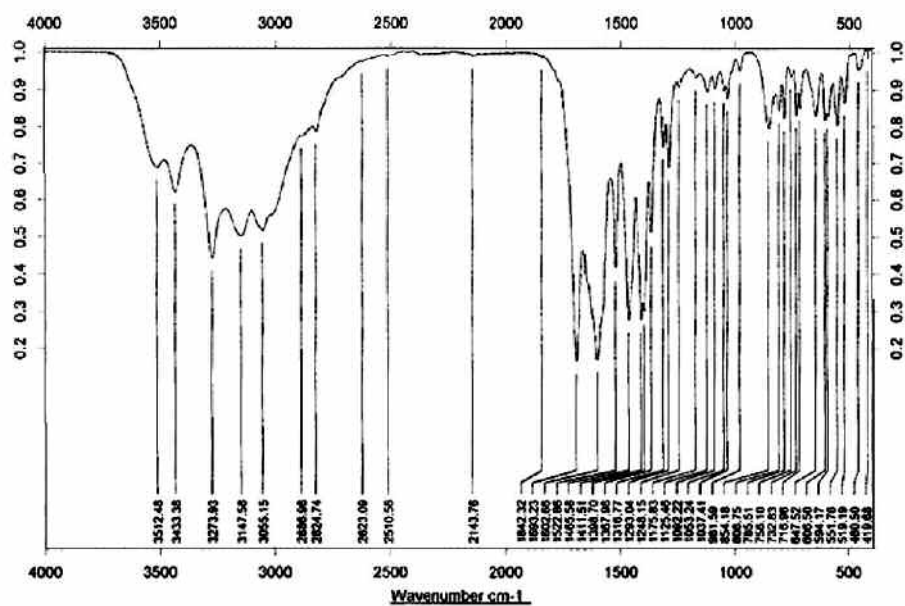


Espectro infrarrojo de $[\text{Ni}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

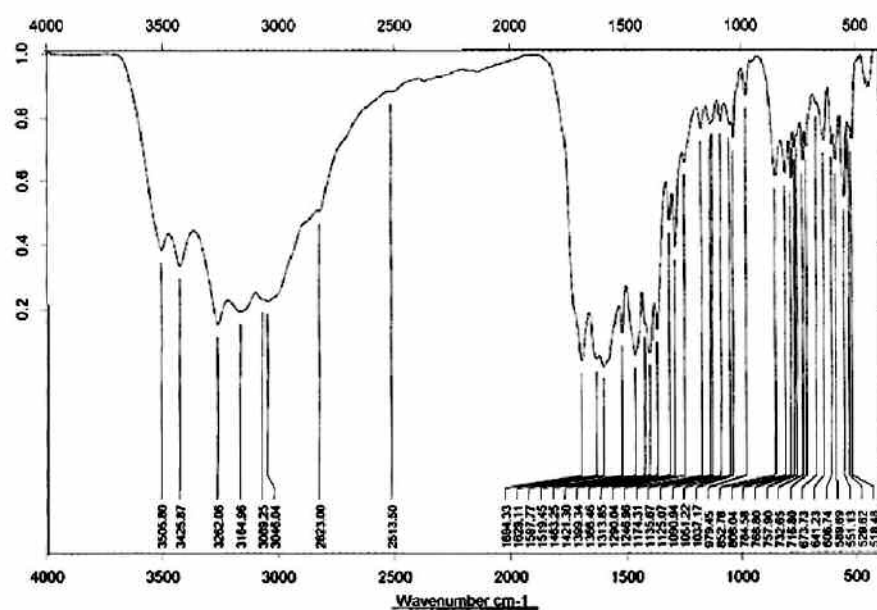


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4M})\text{Cl}]$

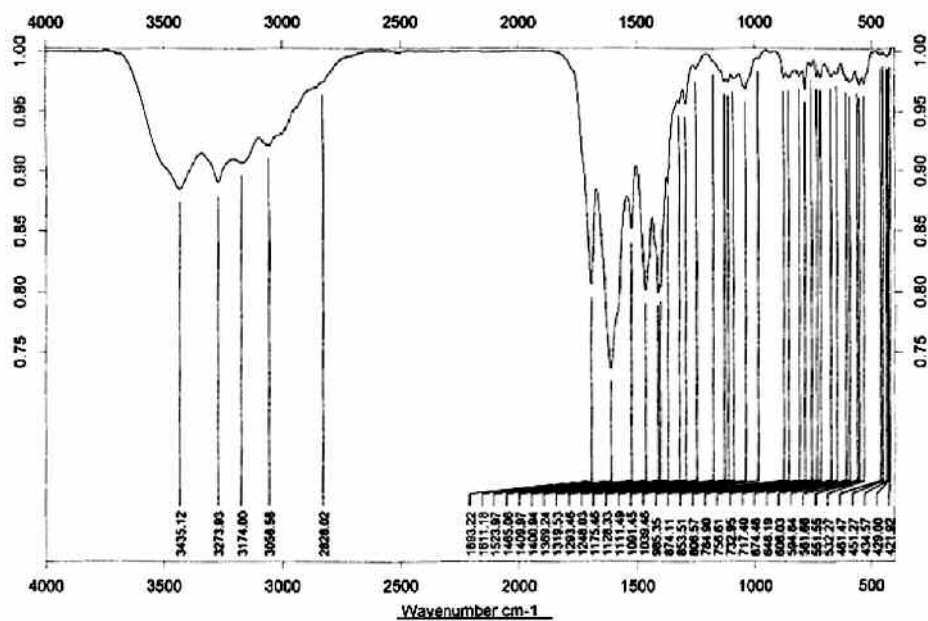
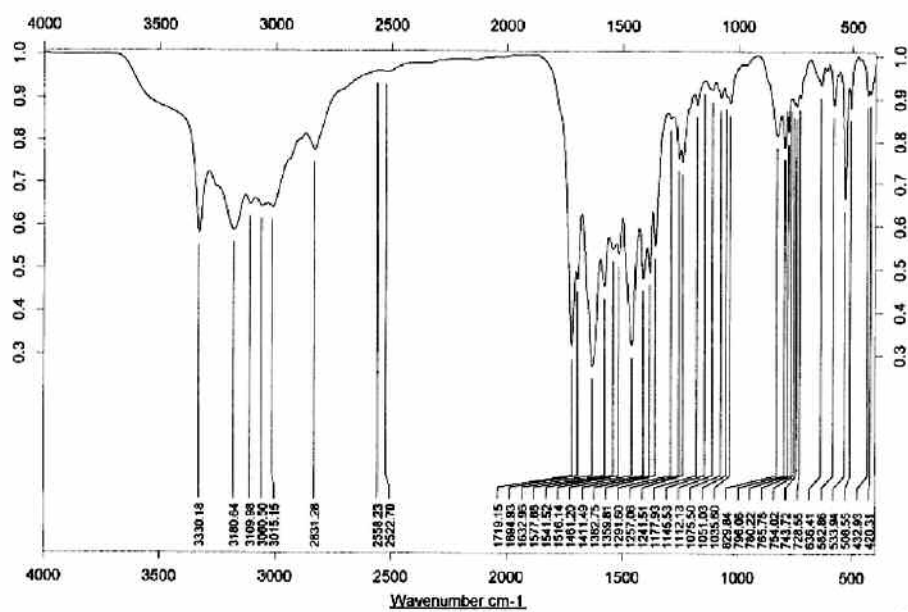
Espectro infrarrojo de [Pt(AB4M)Cl]·3H₂OEspectro de [Zn(AB4M)Cl(H₂O)]·MeOH

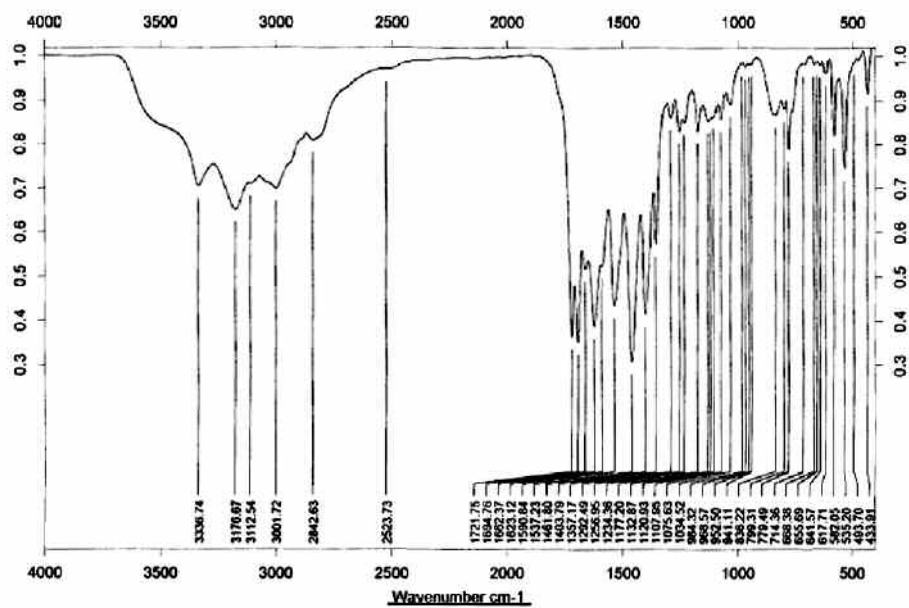


Espectro de [Zn(AB4M)Br(H₂O)]

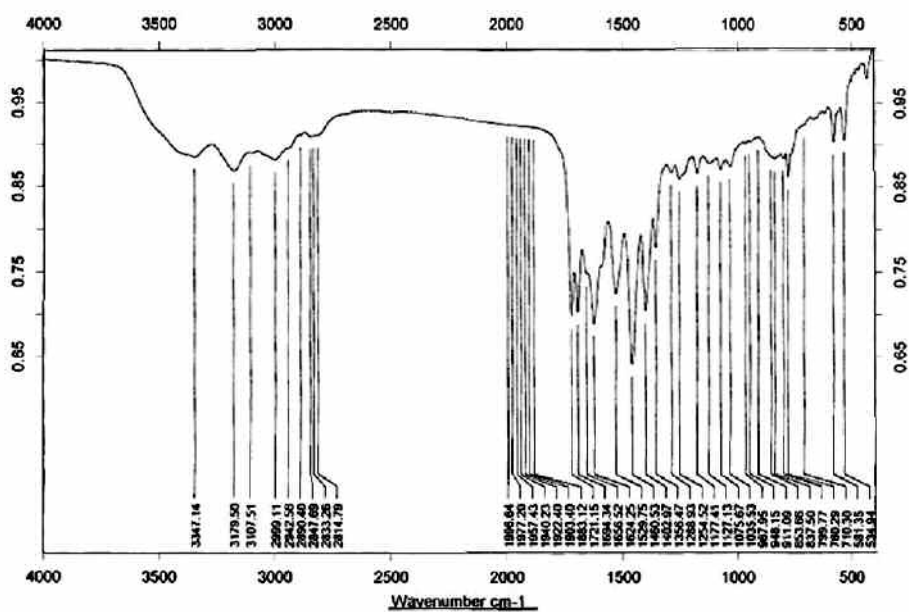


Espectro de [Zn(AB4M)I(MeOH)]

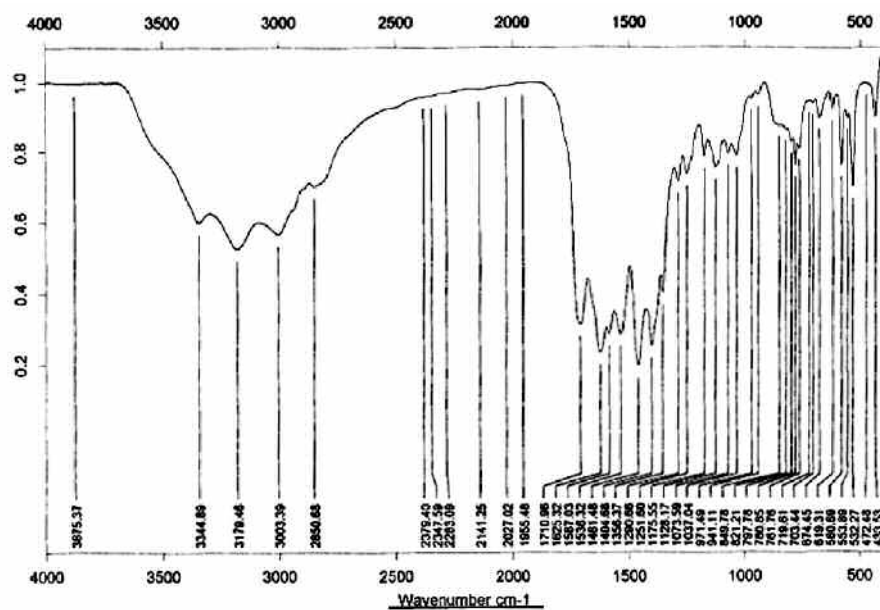
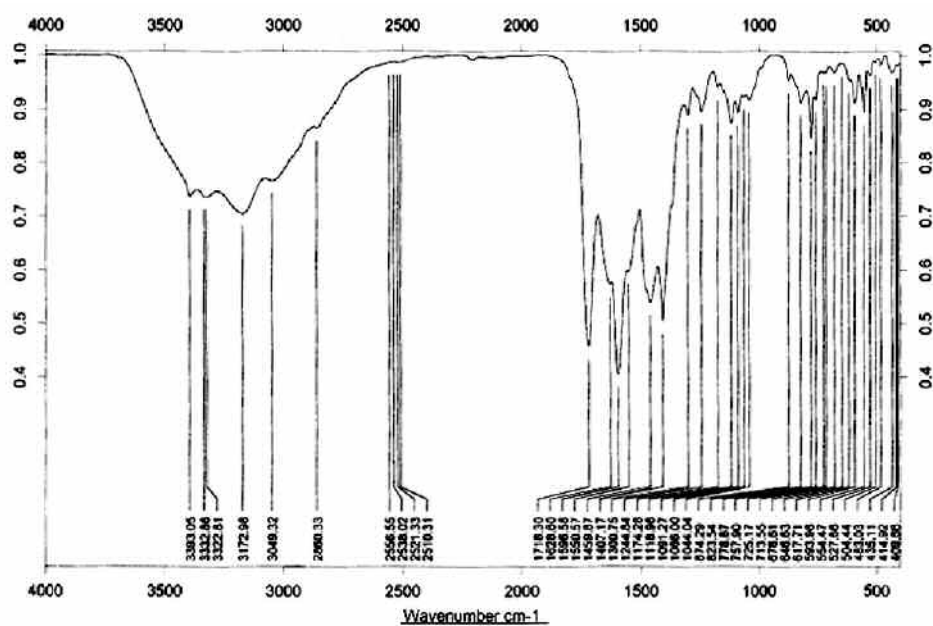
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$

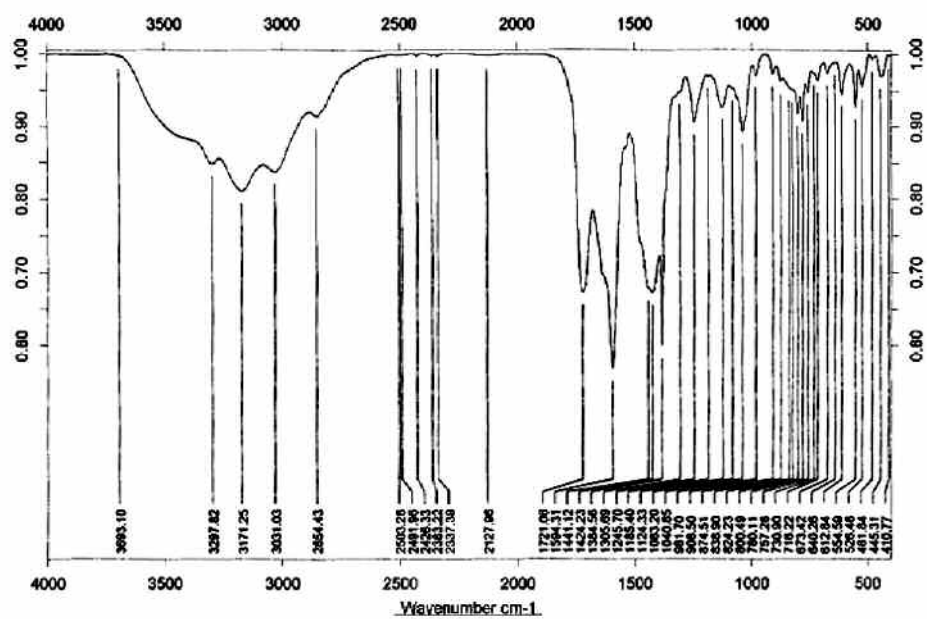


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$

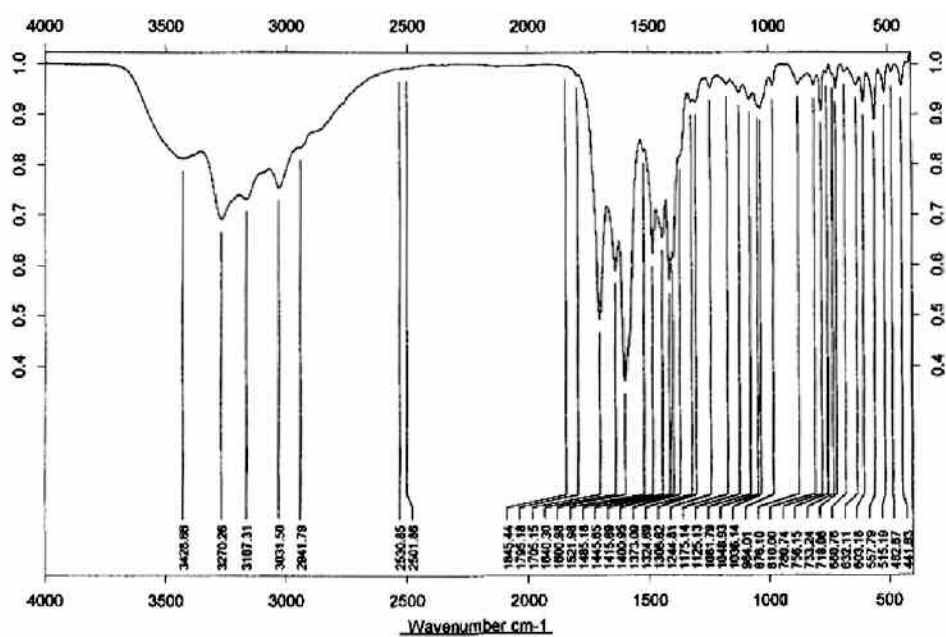


Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4M})_2\text{I}_2] \cdot \text{MeOH}$

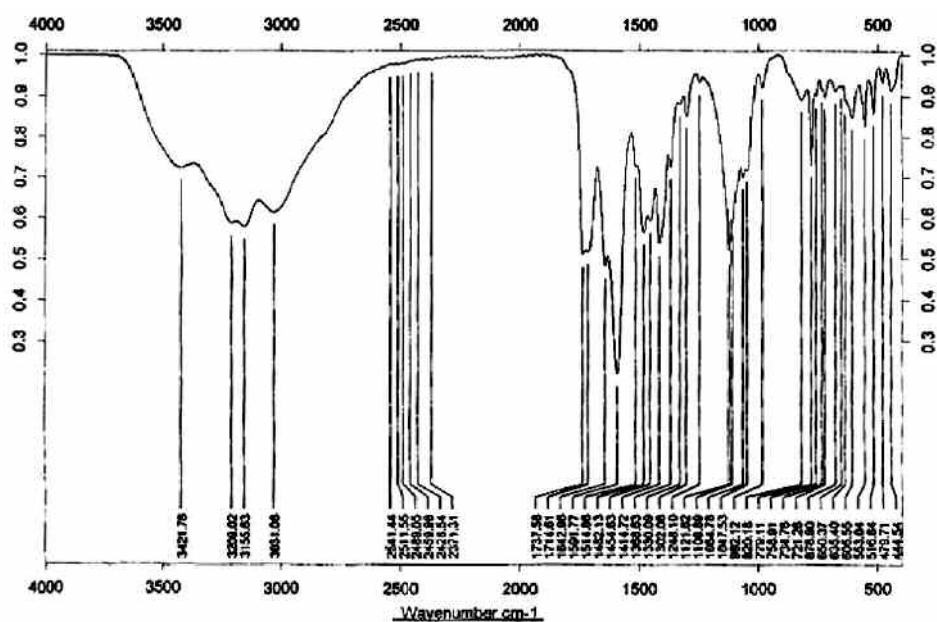
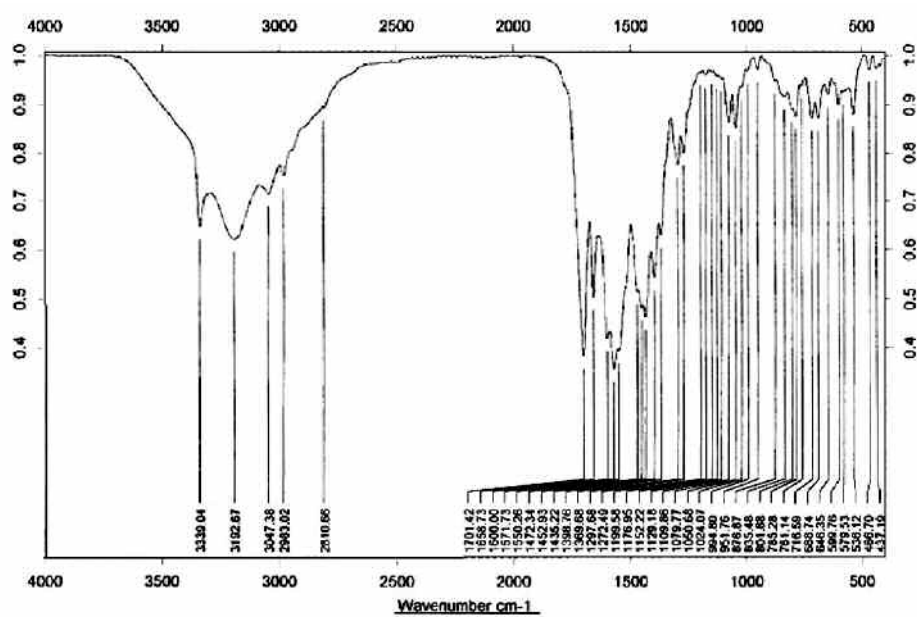
Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_{1/2}]$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

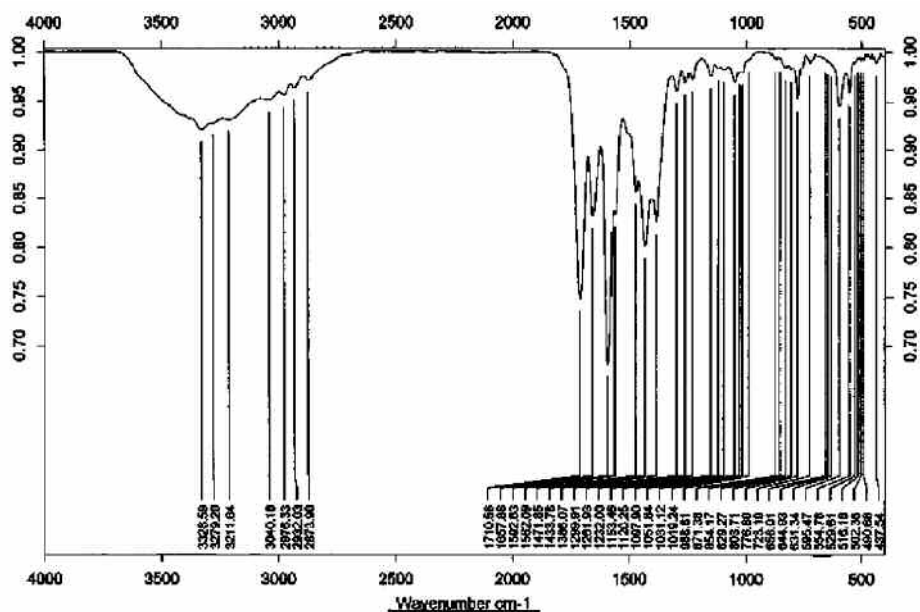


Espectro de [Cu(AB4M)(NO₃)]·EtOH

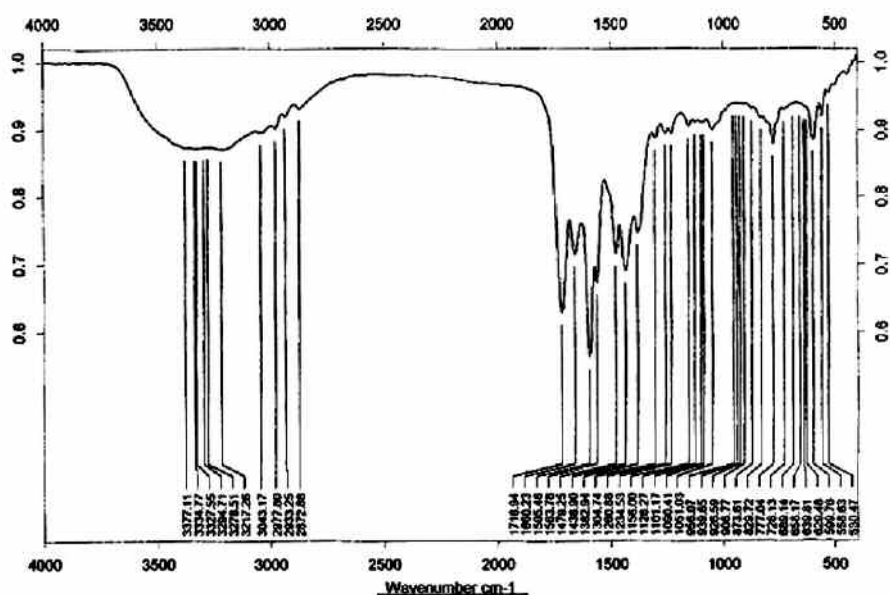


Espectro de [Cu(AB4M)Cl]

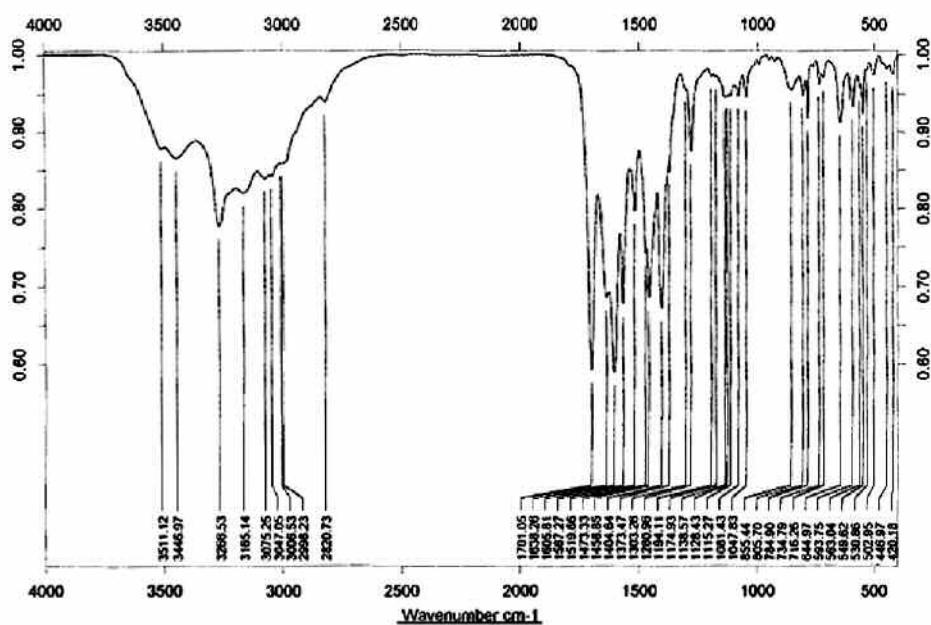
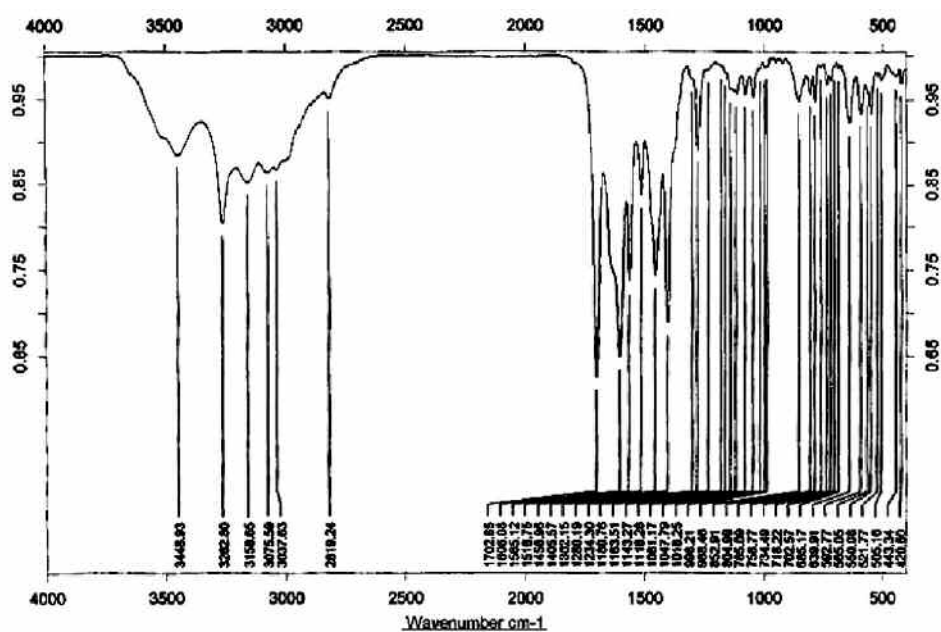
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{ClO}_4)]$ Espectro de $[\text{Ni}(\text{HAB4E})(\text{OAc})_2]$

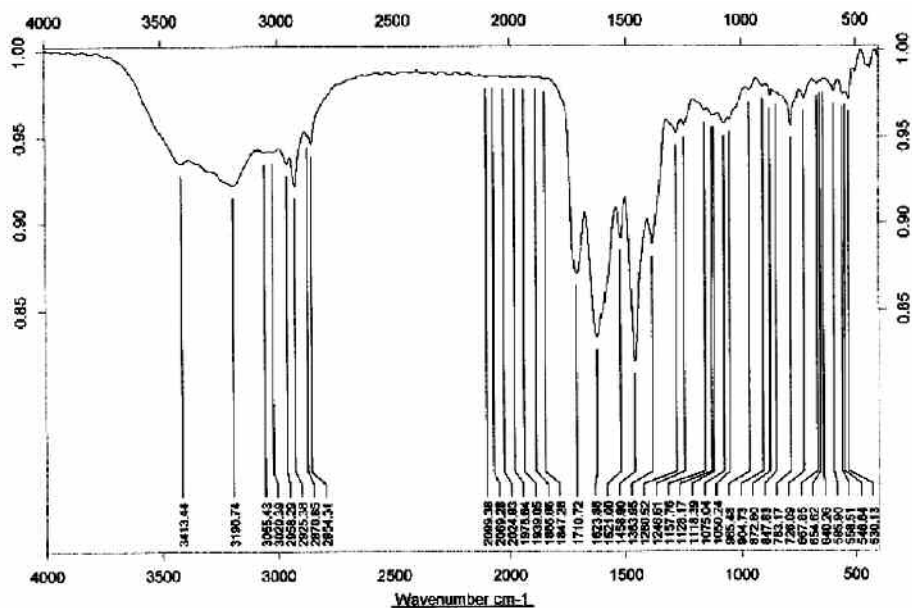


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

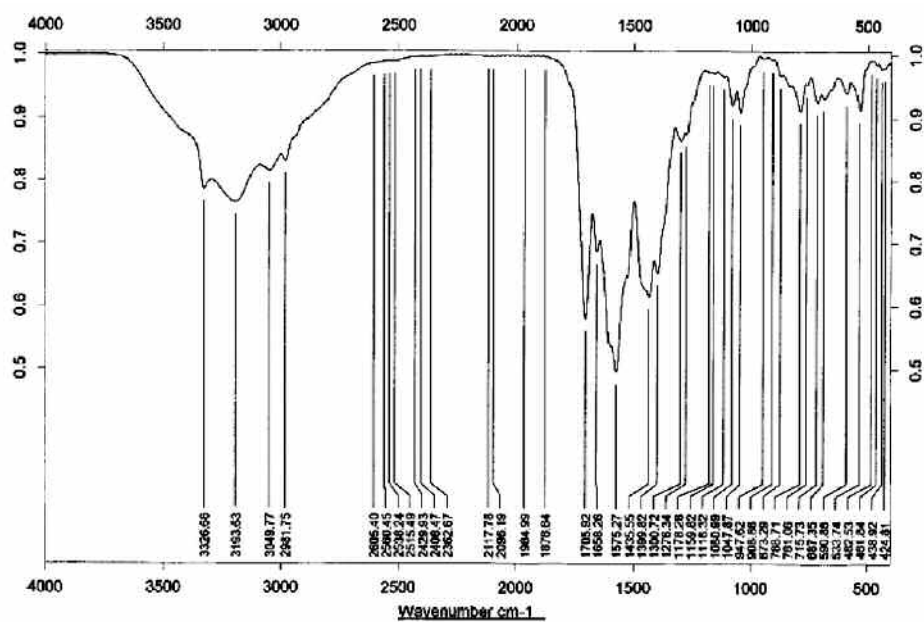


Espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

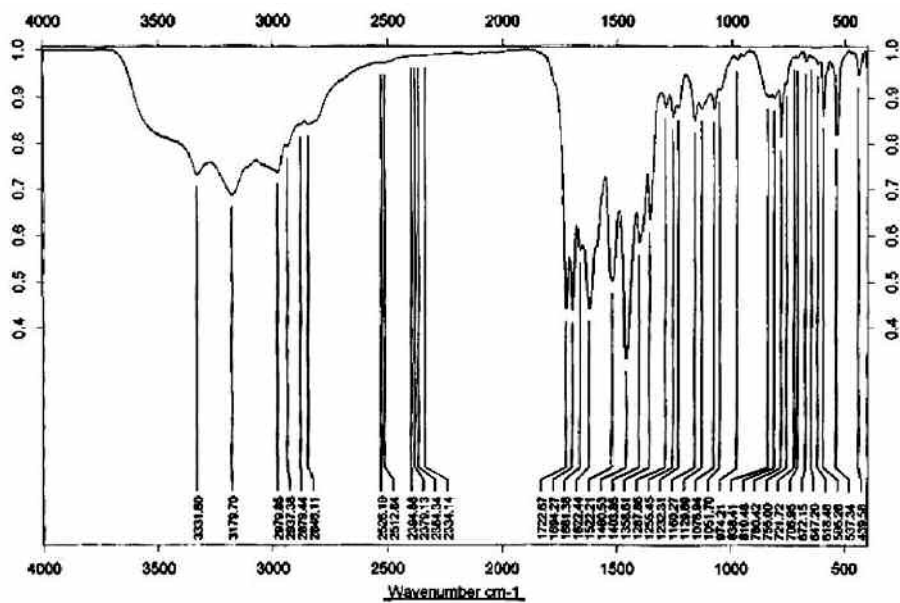
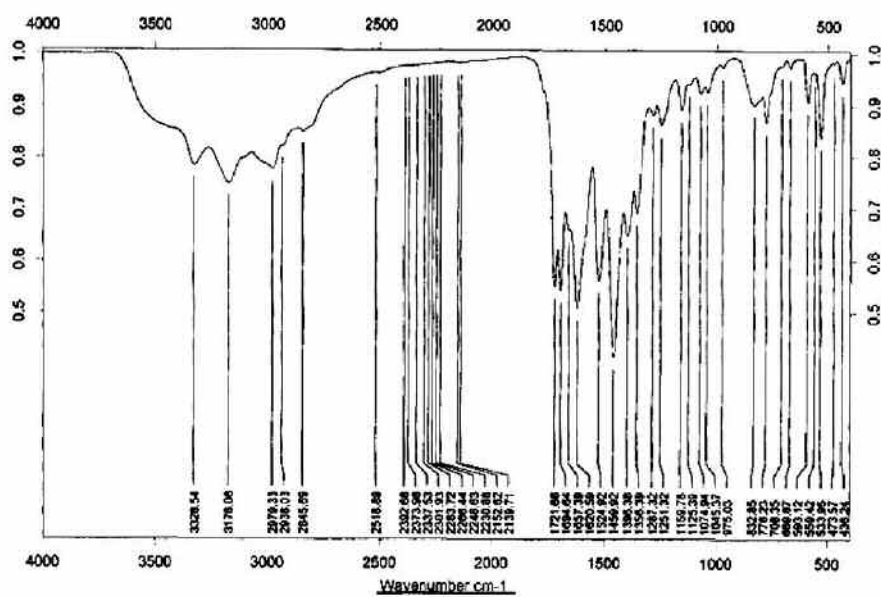
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$

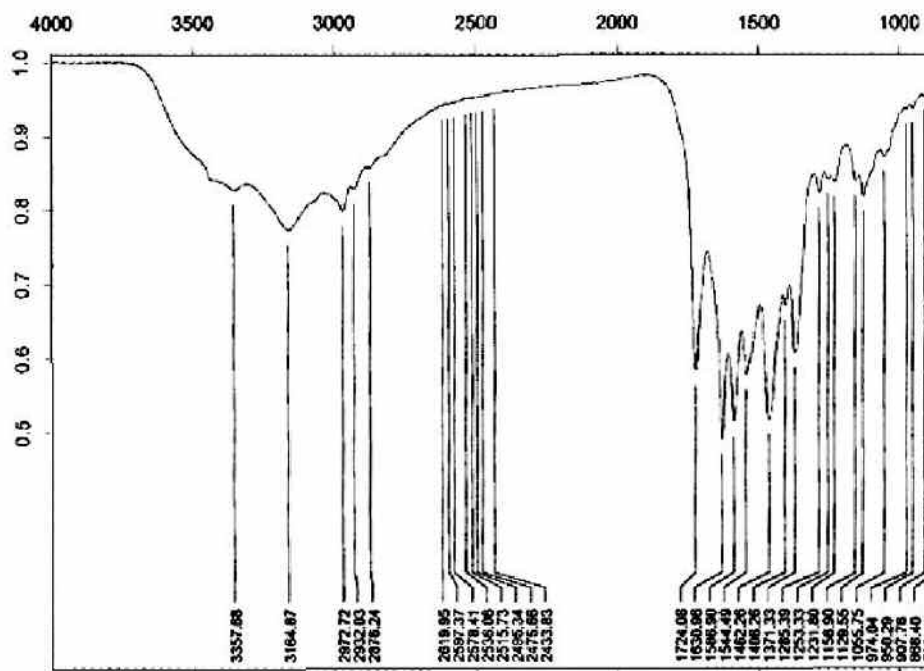


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

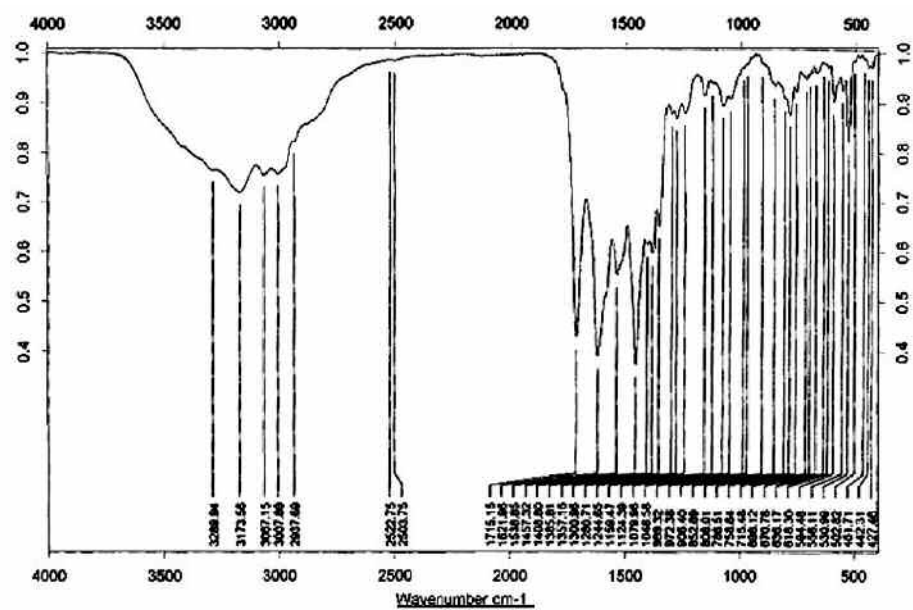


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})(\text{OAc})(\text{MeOH})]$

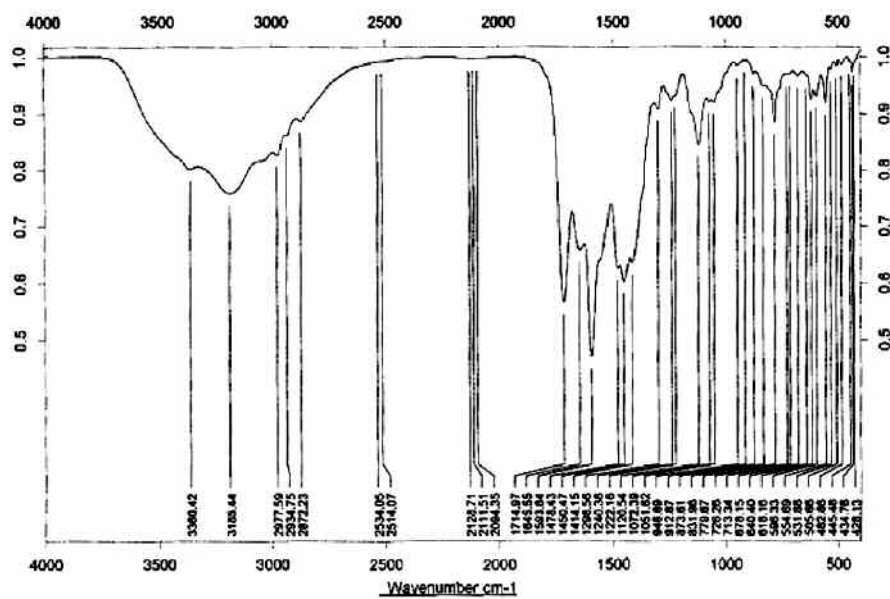
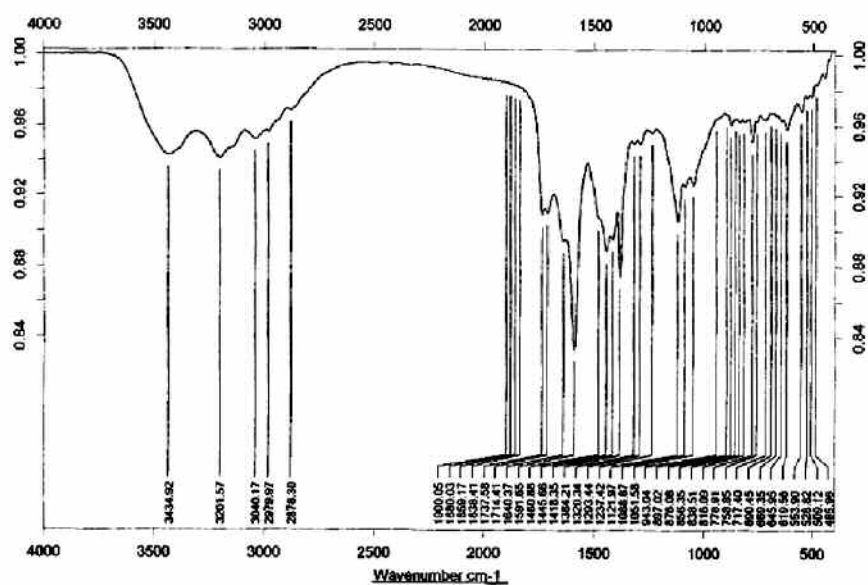
Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$

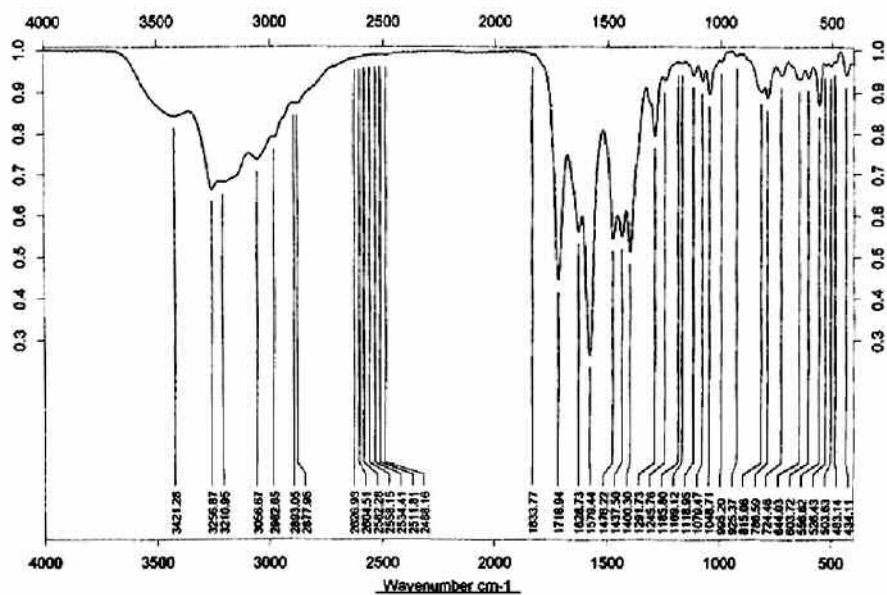


Espectro infrarrojo de $[\text{Cd}(\text{HAB4E})_2\text{I}_2] \cdot \text{MeOH}$

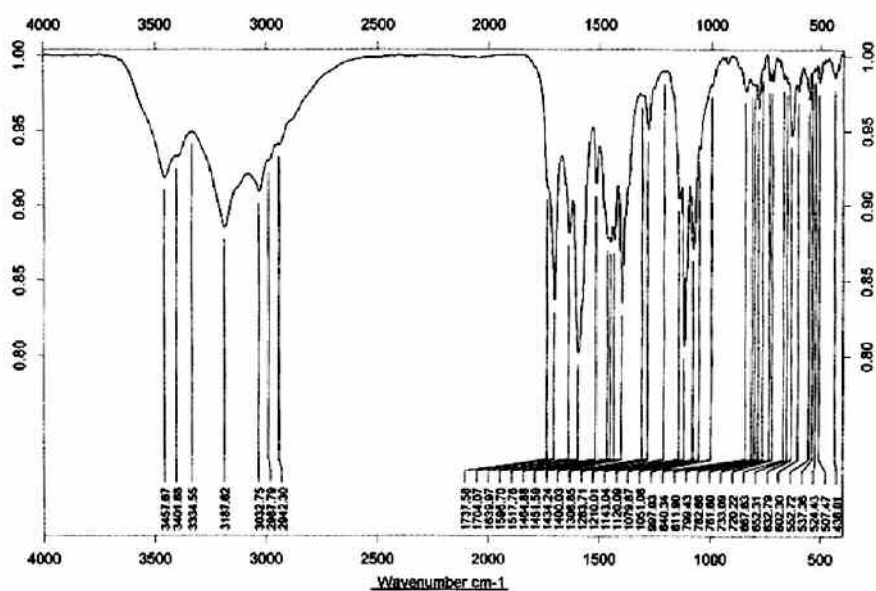


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4E})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_{1/2}]$

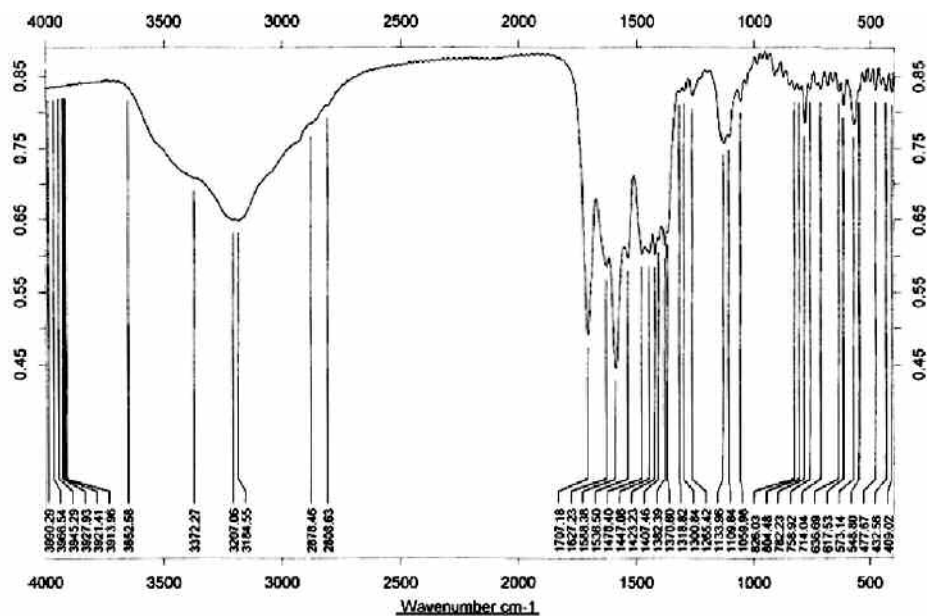
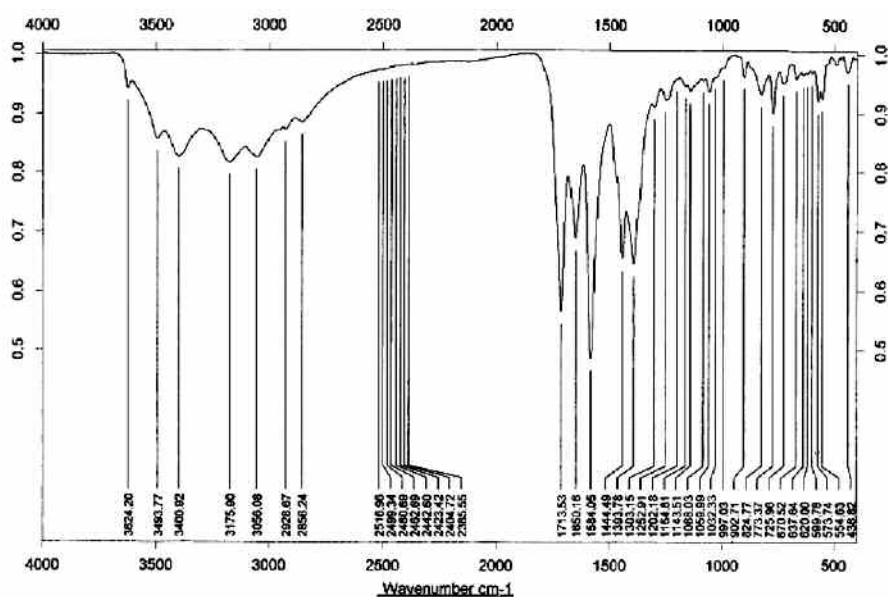
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

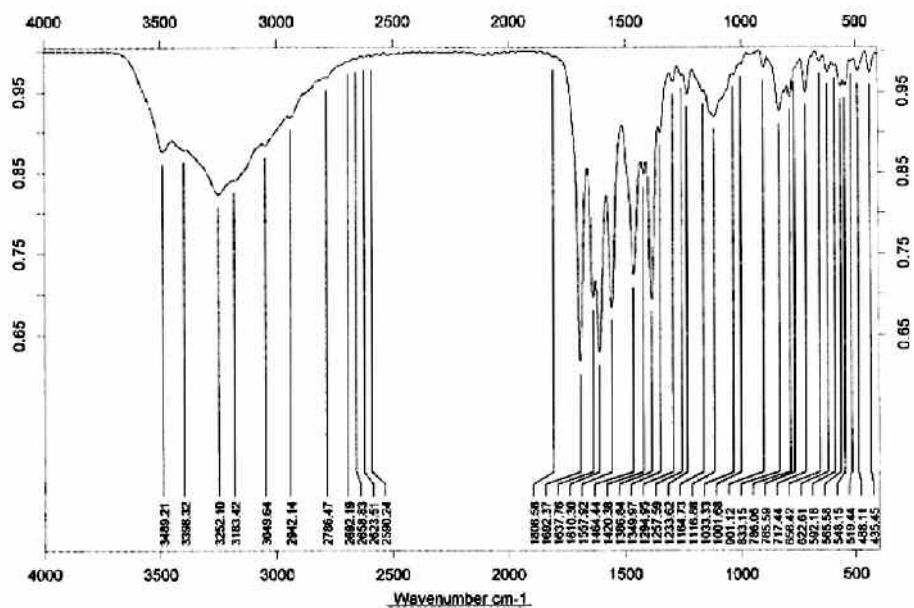


Espectro de [Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH

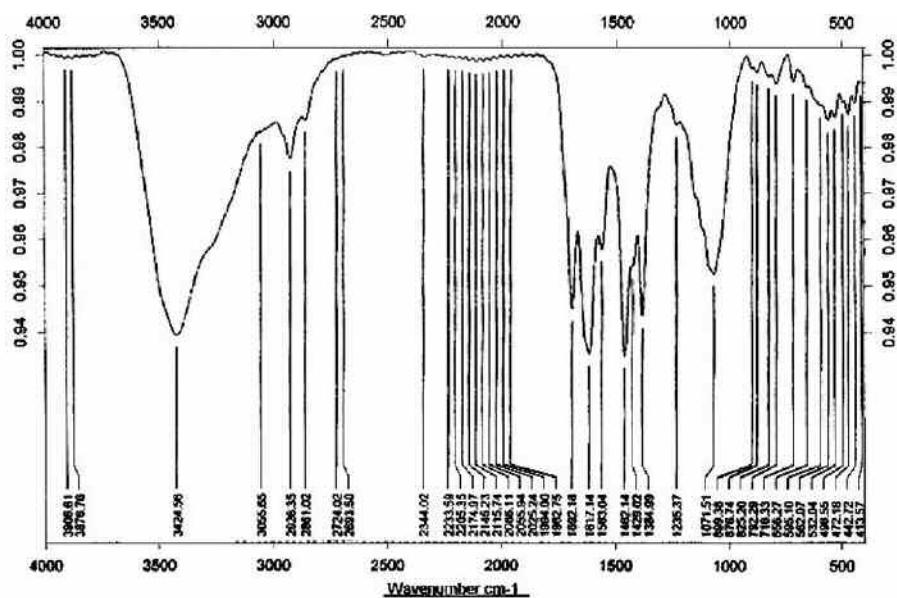


Espectro de [Cu(AB4E)(H₂O)]·(ClO₄)(H₂O)

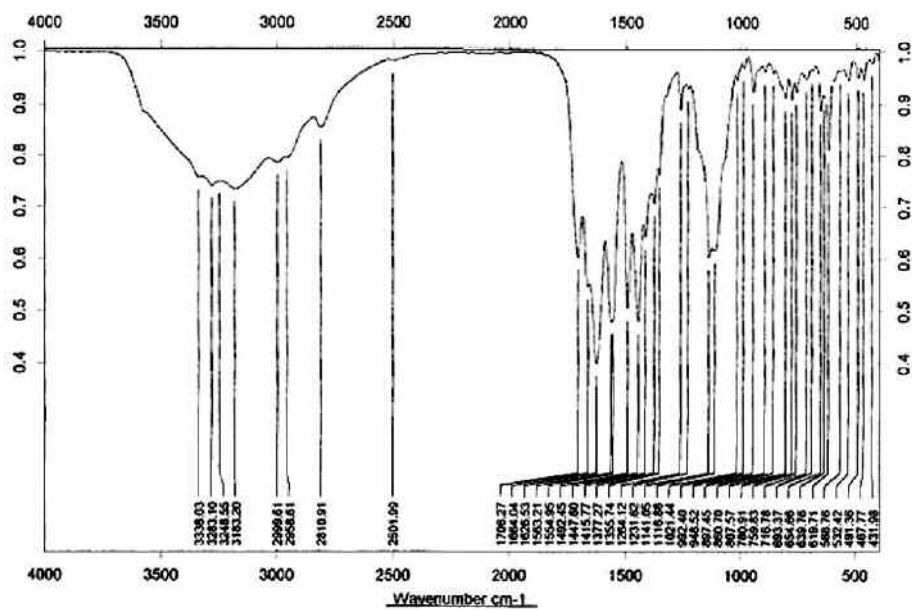
Espectro de $[\text{Ni}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



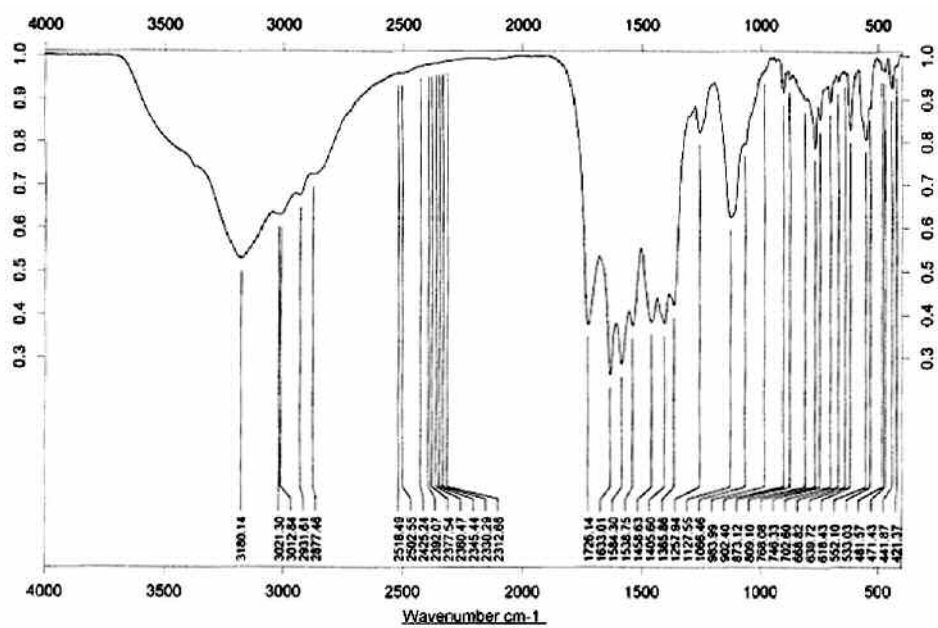
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

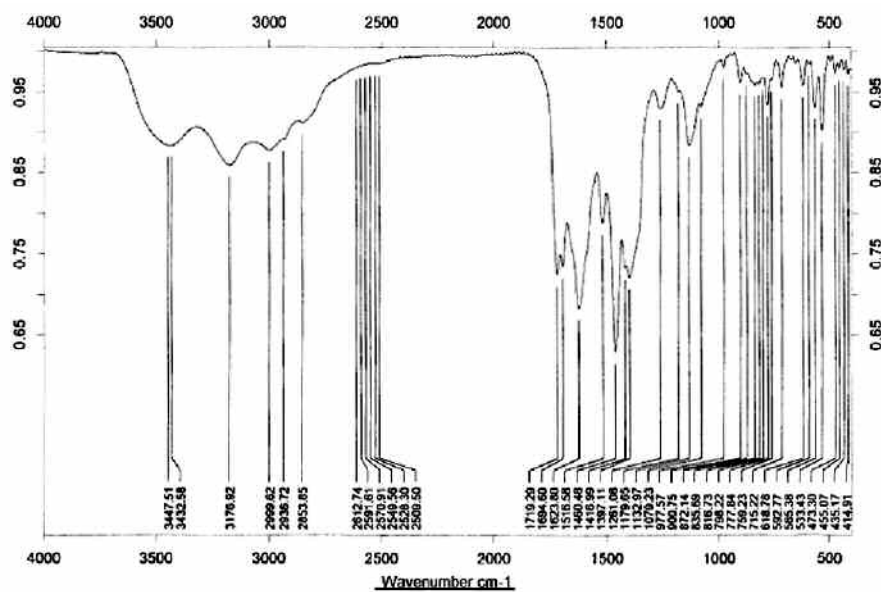


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$

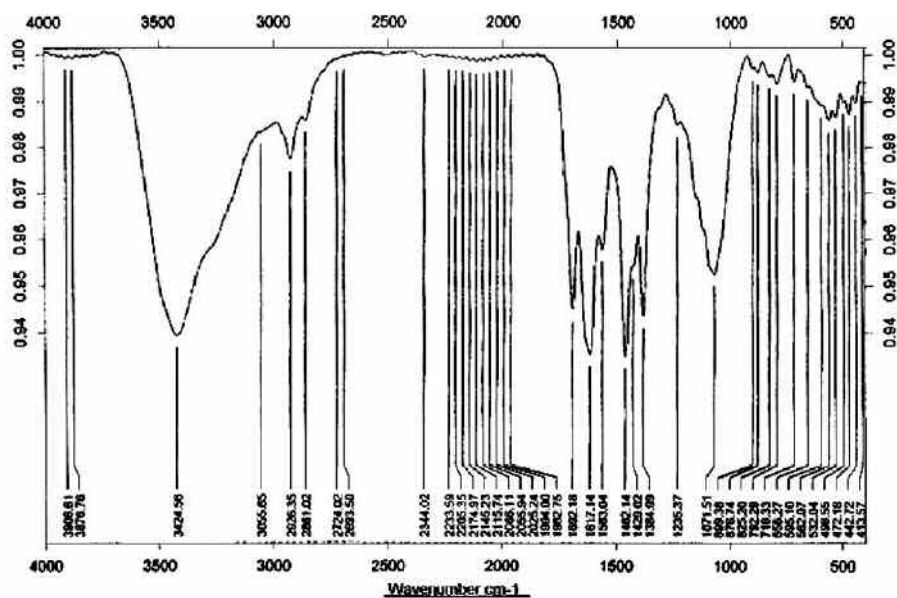


Espectro de [Zn(AB4DM)I(MeOH)]

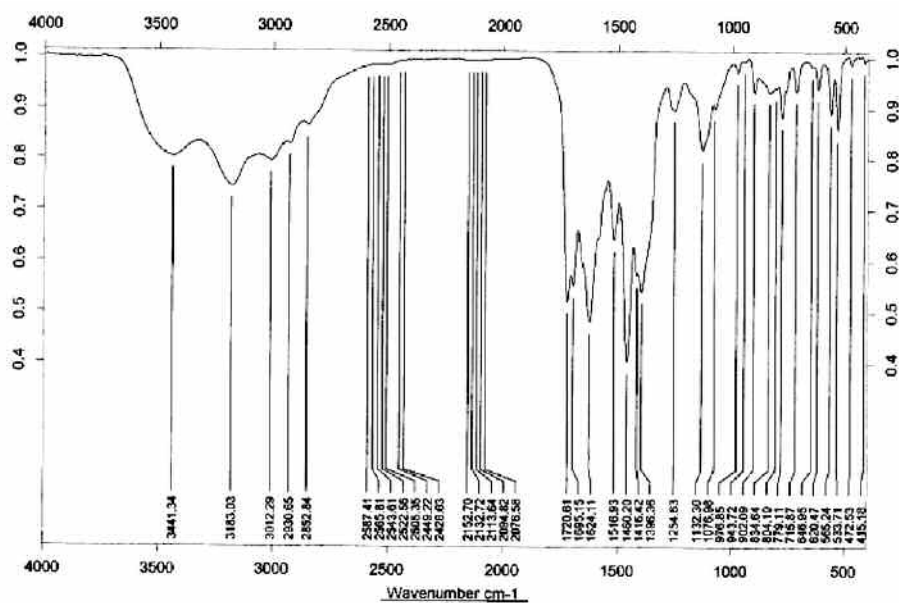
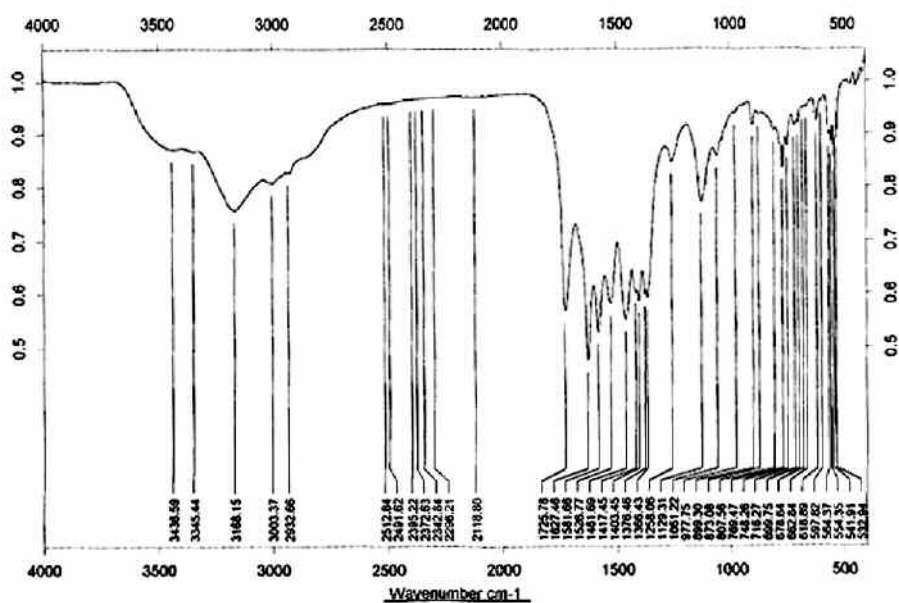
Espectro de [Zn(AB4DM)(OAc)(H₂O)]·2H₂O

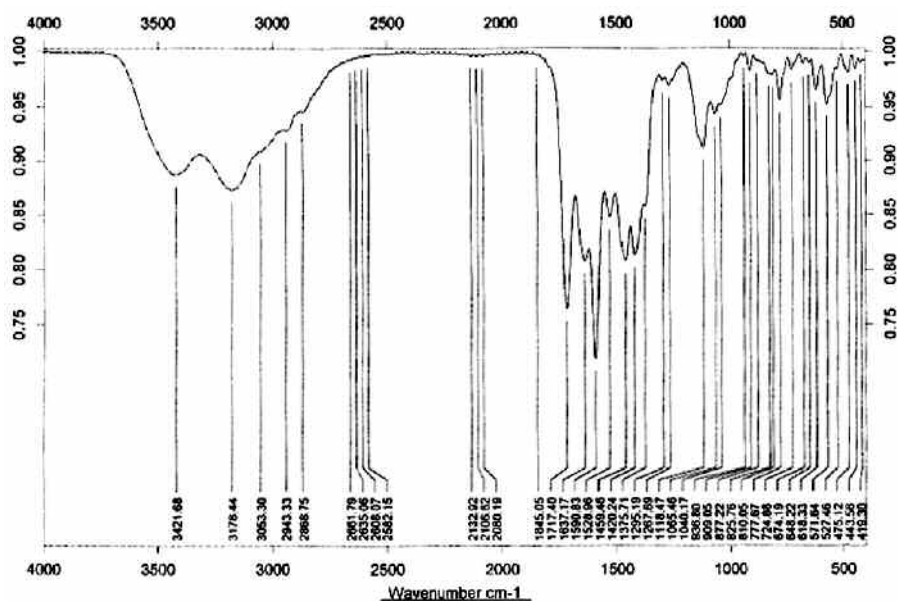


Espectro de [Cd(AB4DM)Cl(MeOH)]

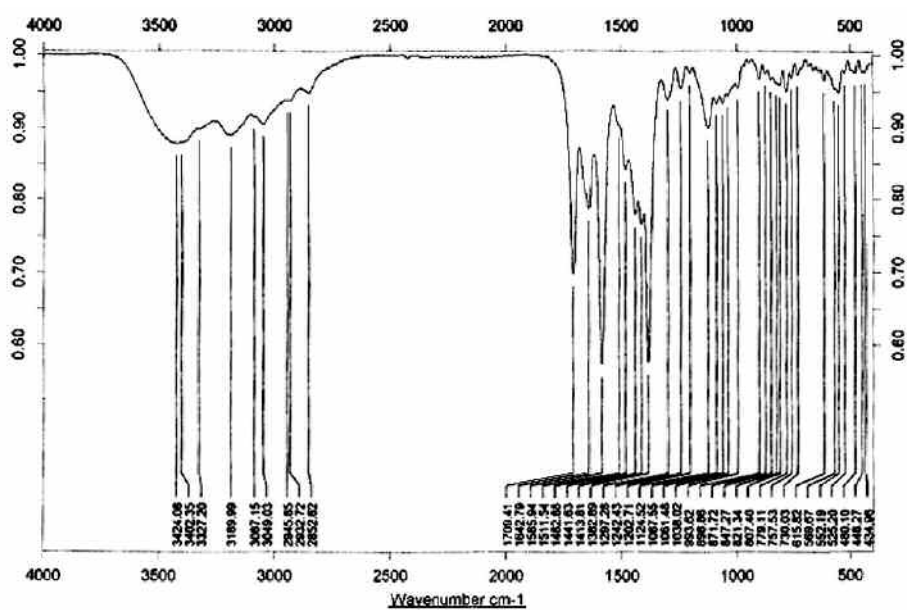


Espectro de [Cd(HAB4DM)₂Br₂]·MeOH

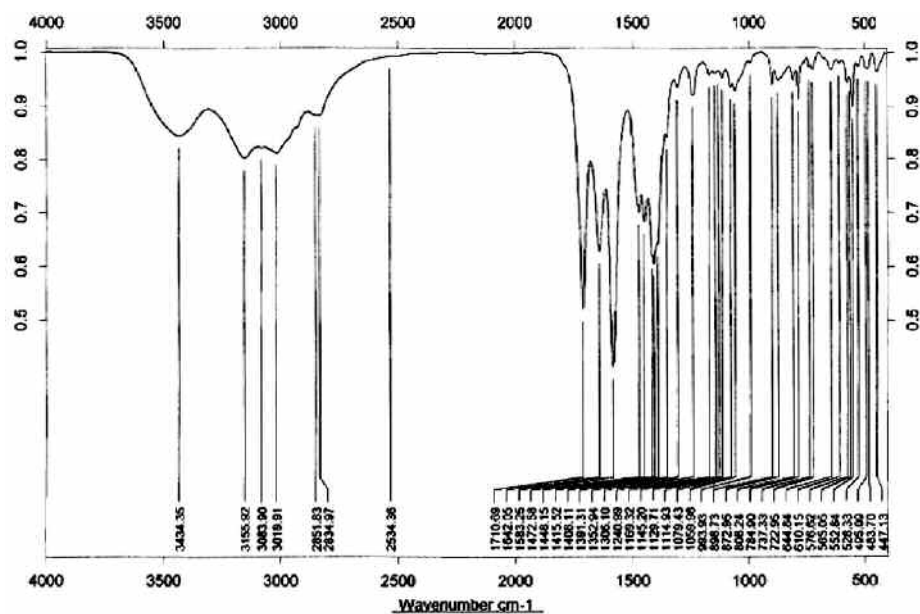
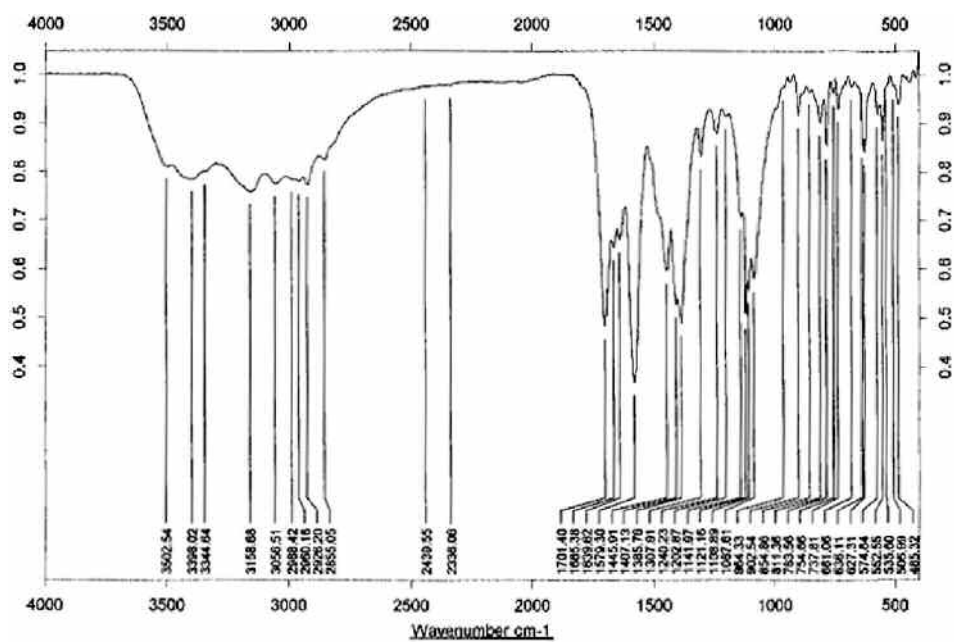
Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4DM})(\text{AB4DM})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

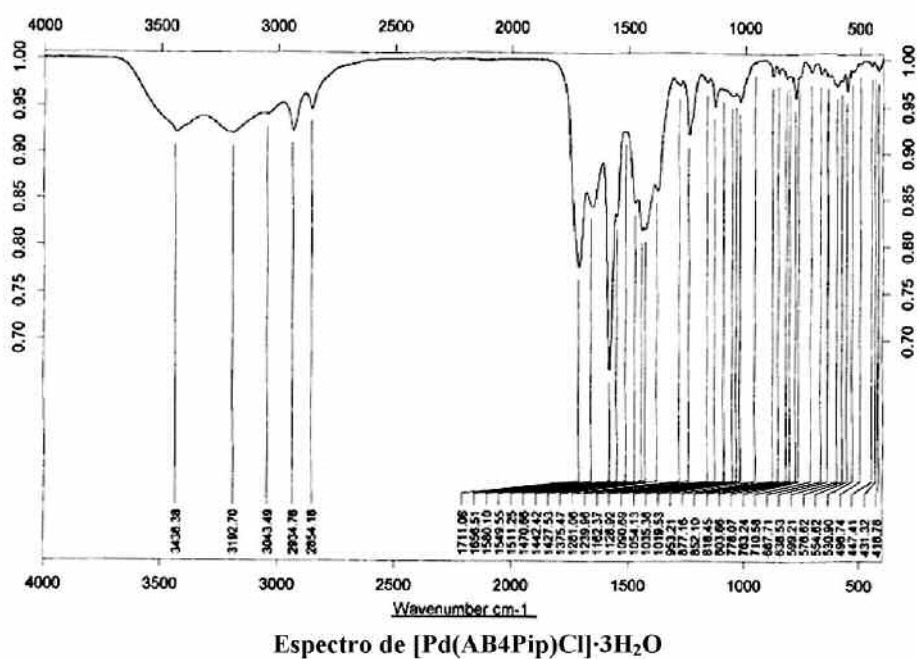
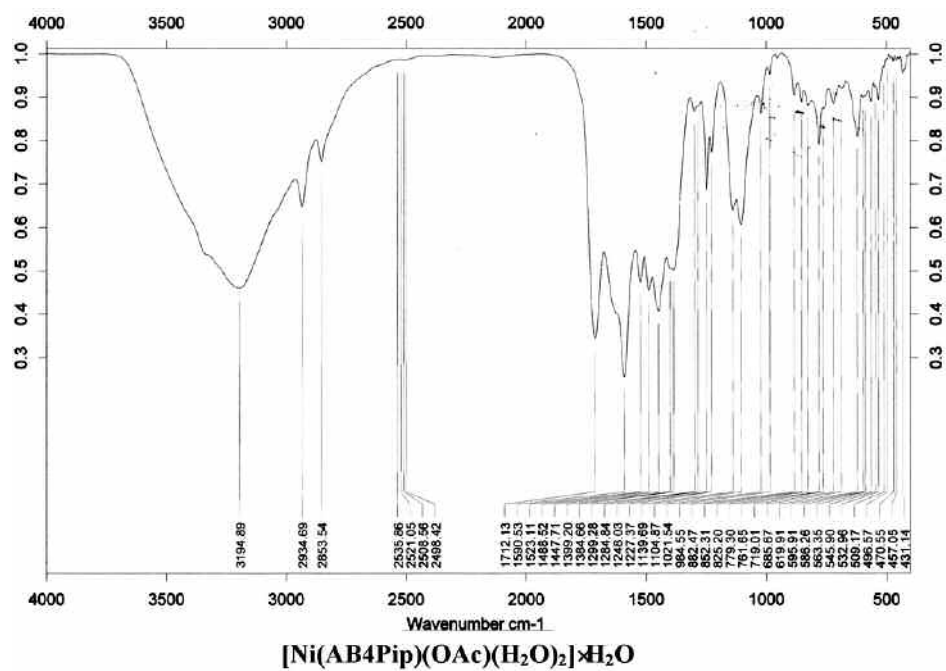


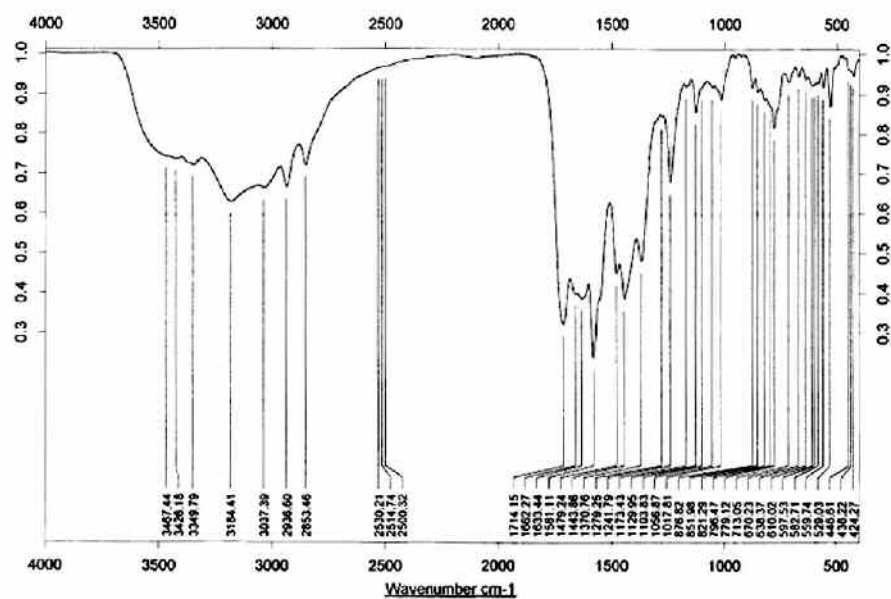
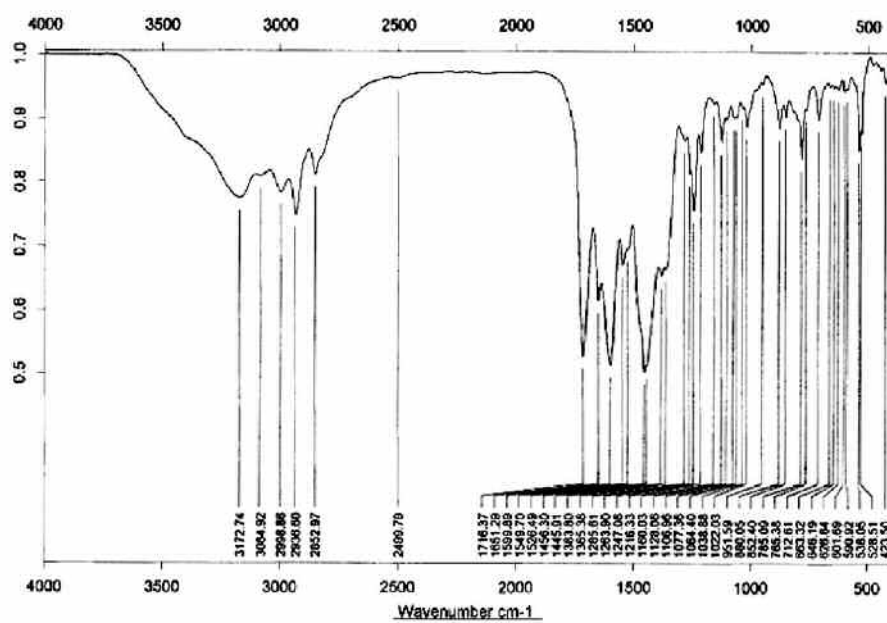
Espectro de [Cu(AB4DM)(OAc)]·3H₂O



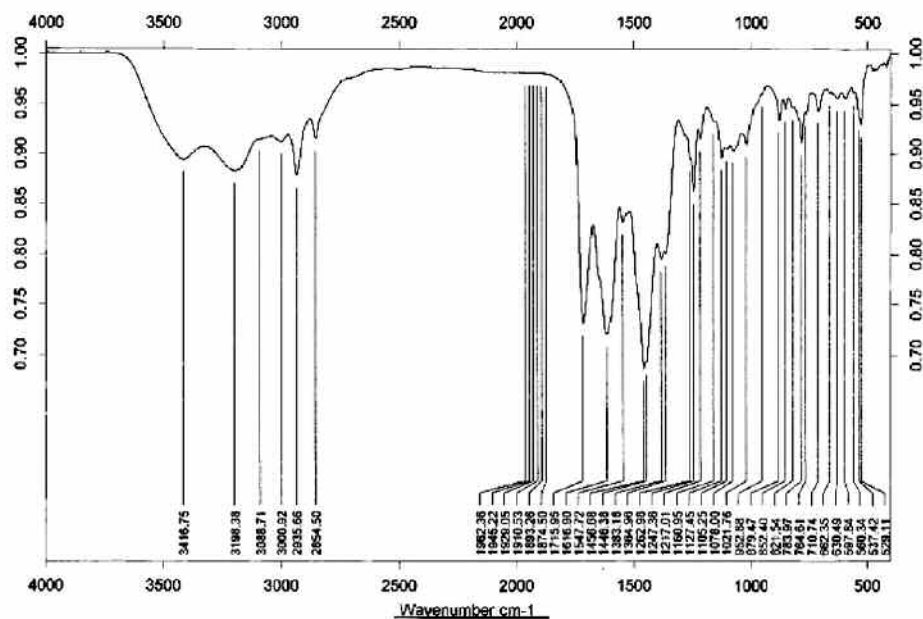
Espectro de [Cu(AB4DM)(NO₃)]

Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{ClO}_4$

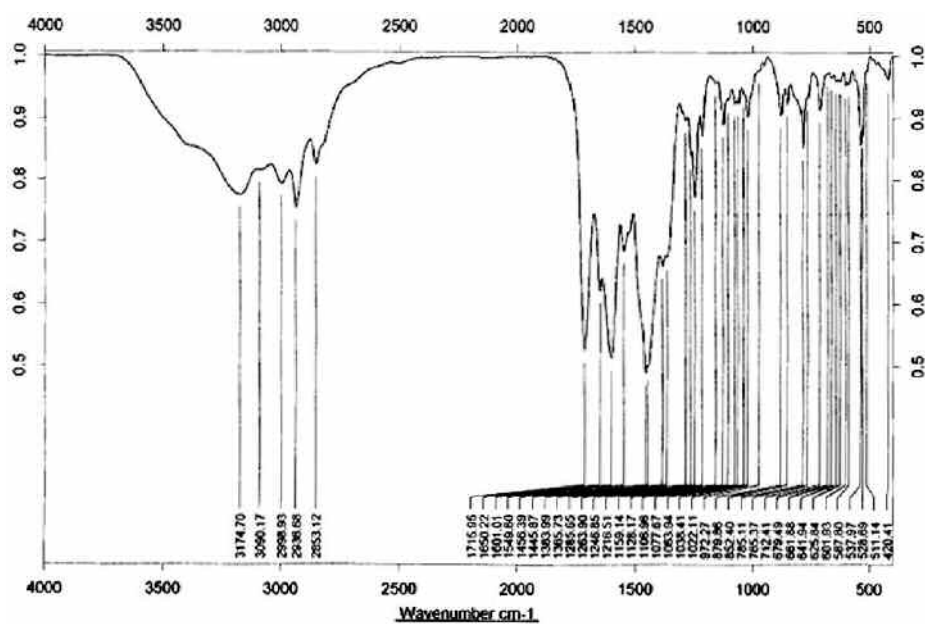


Espectro de [Pt(AB4Pip)Cl]·6H₂O

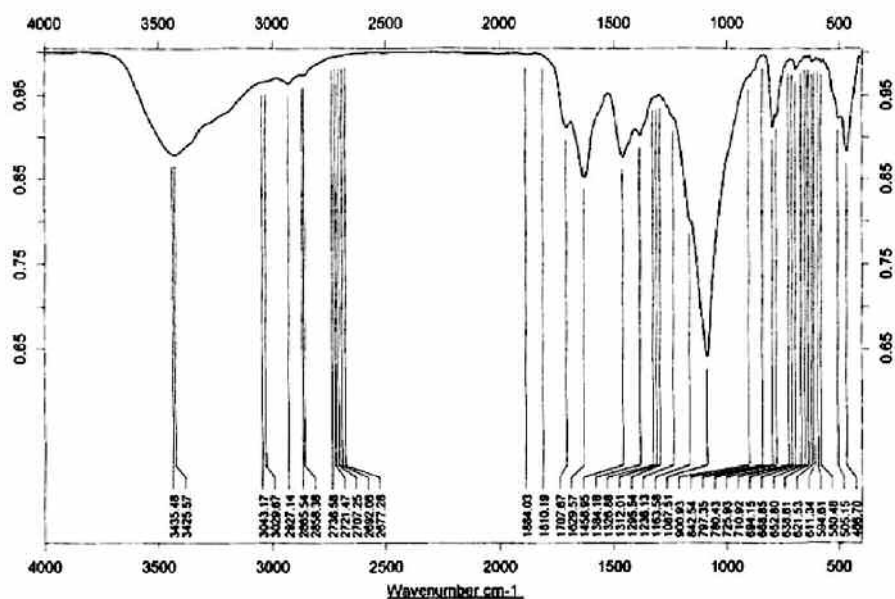
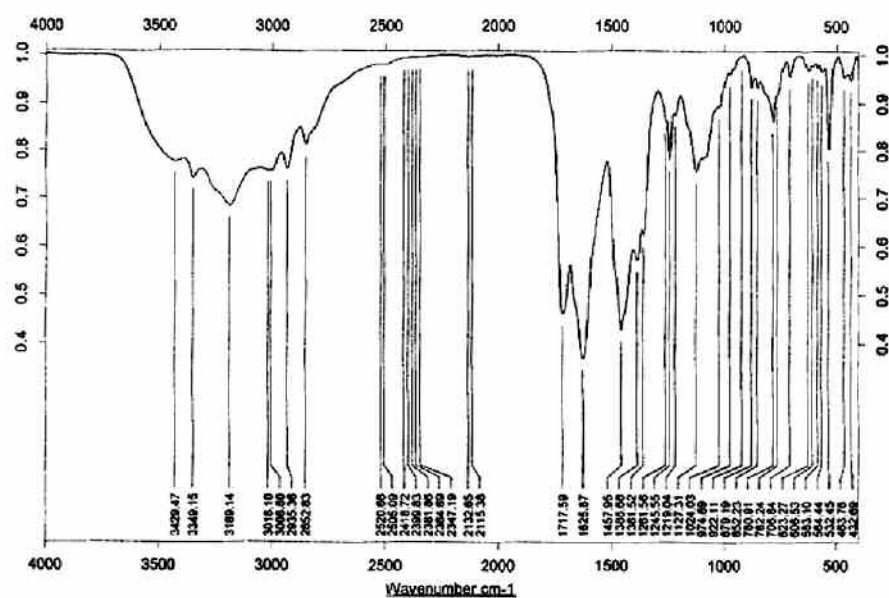
Espectro de [Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)Cl]



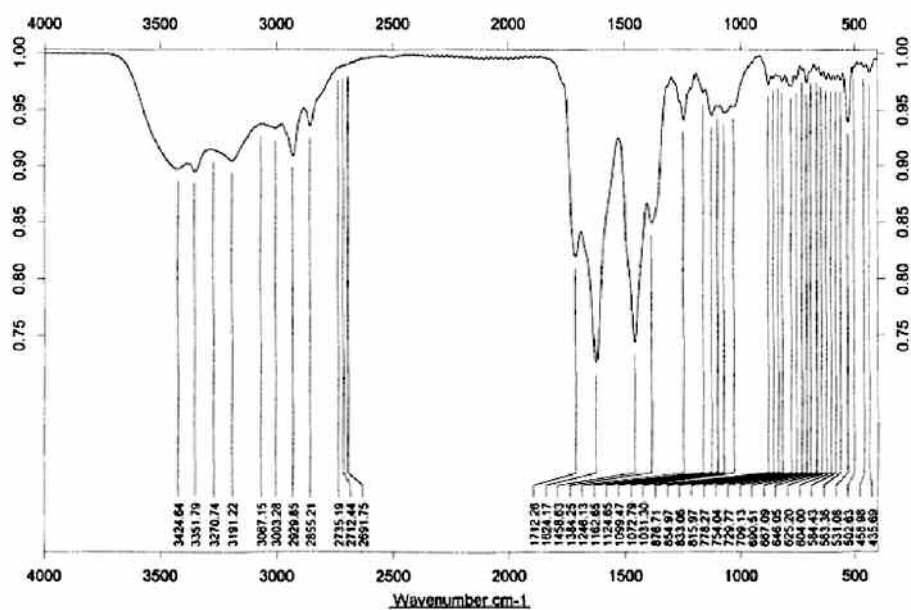
Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$



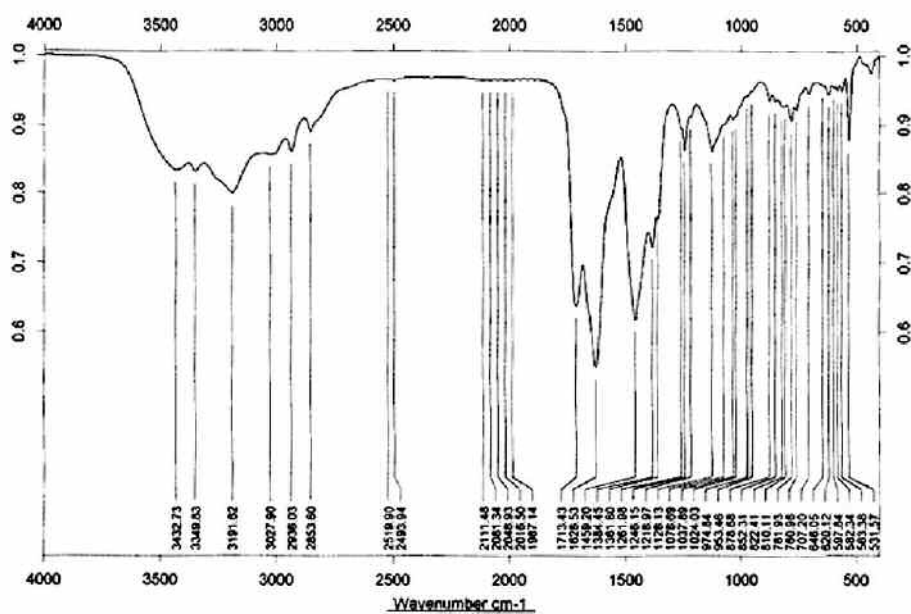
Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{I}] \cdot \text{MeOH}$

Espectro de [Zn(AB4Pip)(OAc)(H₂O)]·H₂O

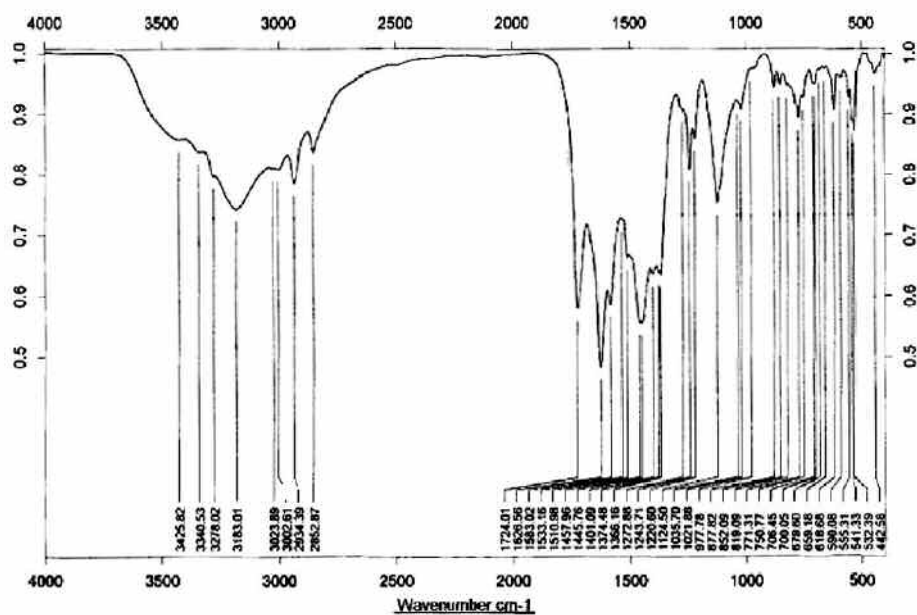
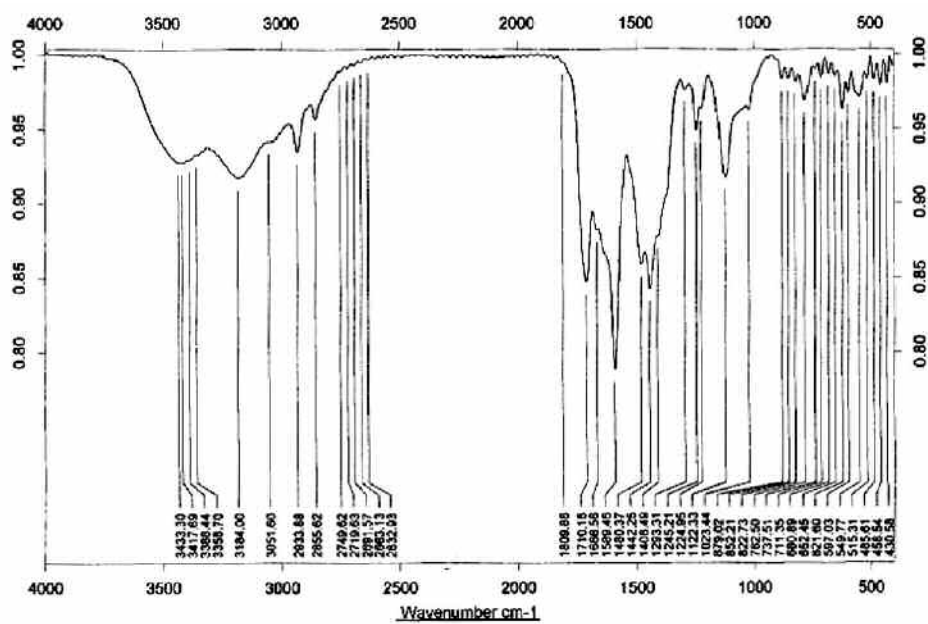
Espectro de [Cd(AB4Pip)Cl(MeOH)]·MeOH

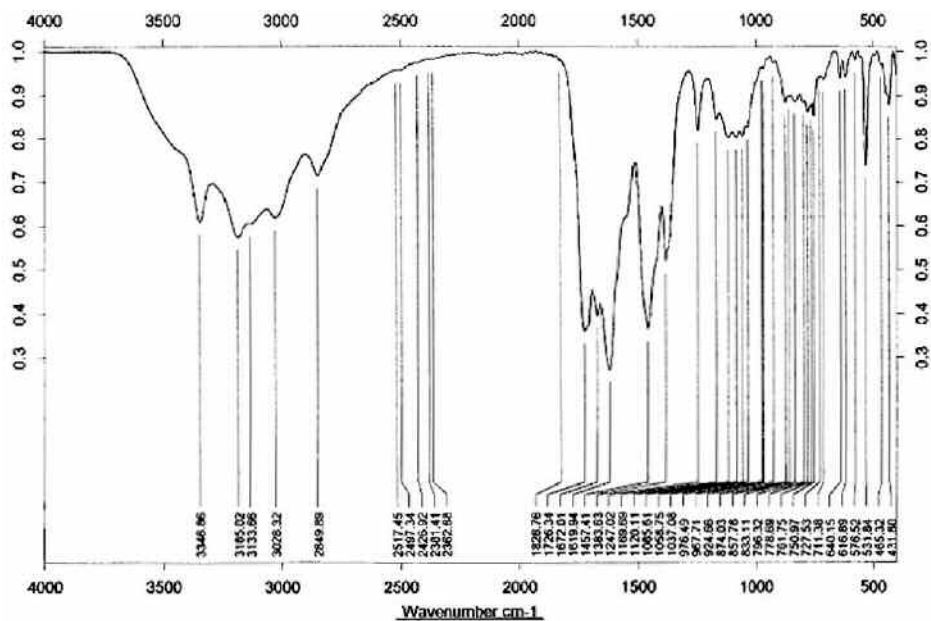


Espectro de [Cd(HAB4Pip)(AB4Pip)Br]·H₂O

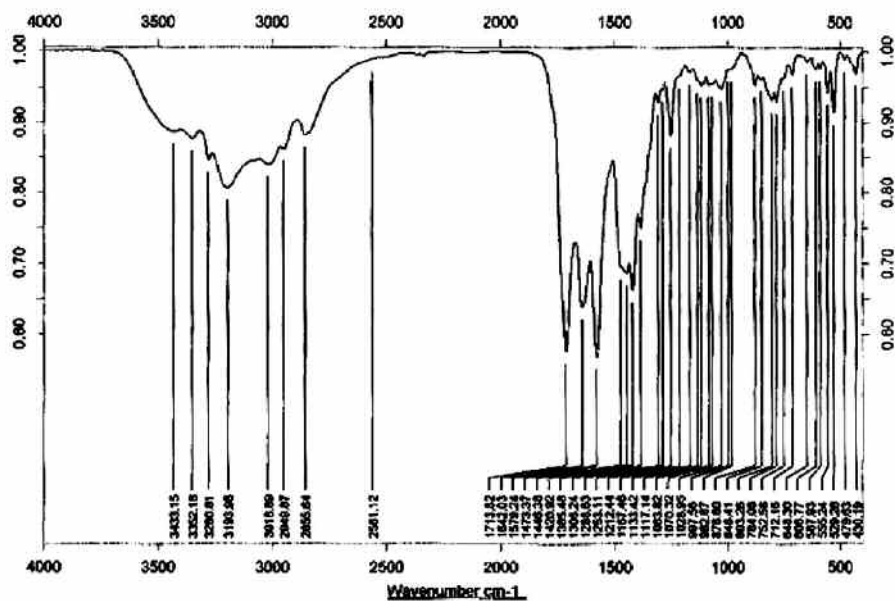


Espectro de [Cd(HAB4Pip)(AB4Pip)I]·H₂O

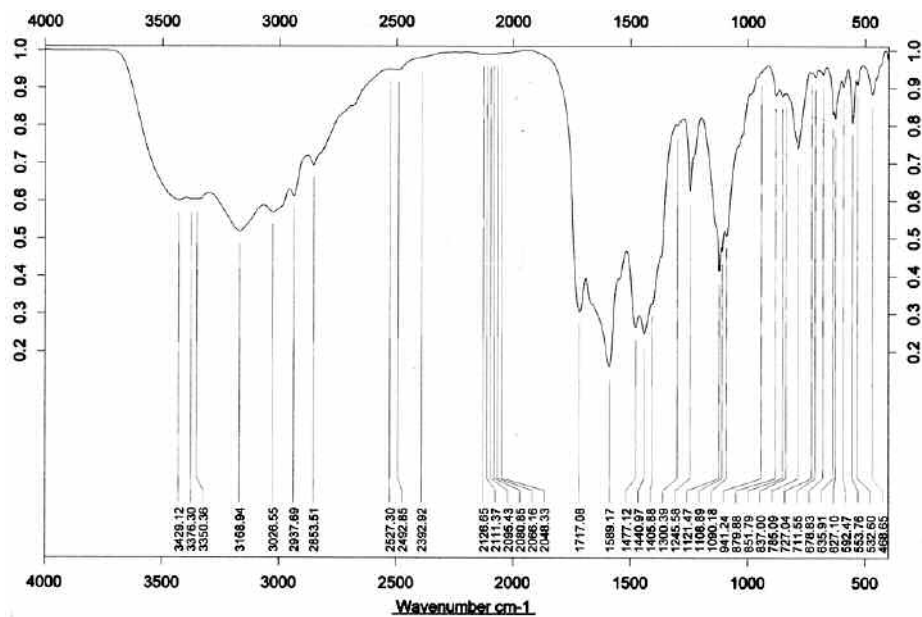
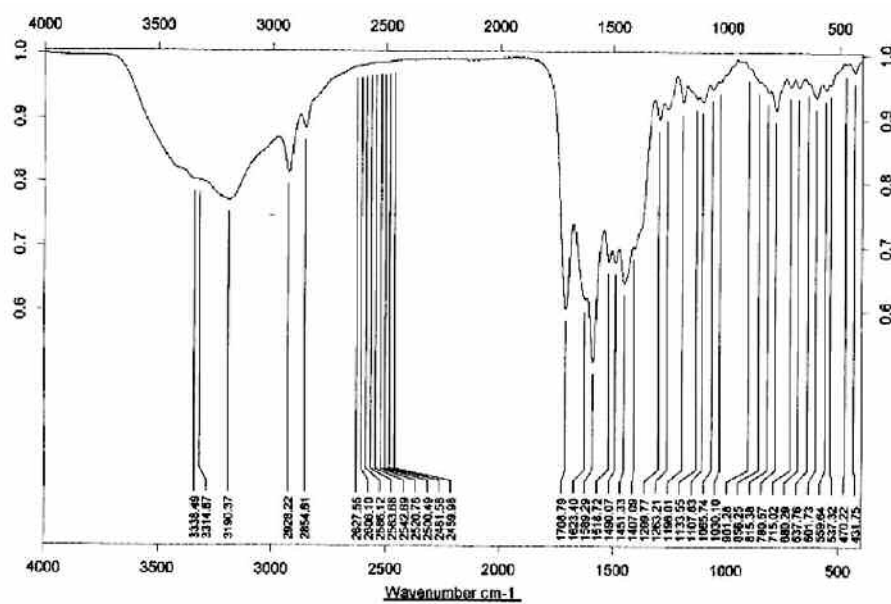
Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})]\cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

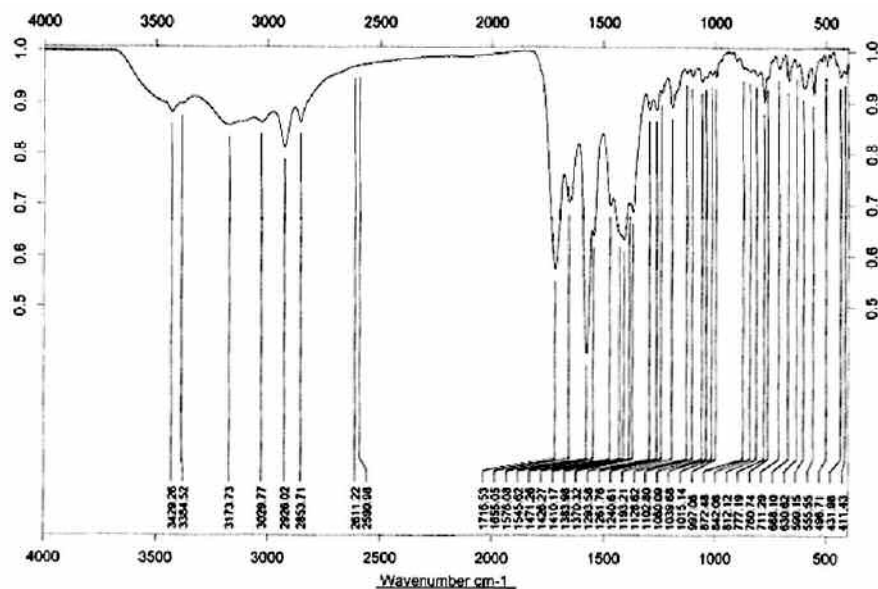


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{NO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

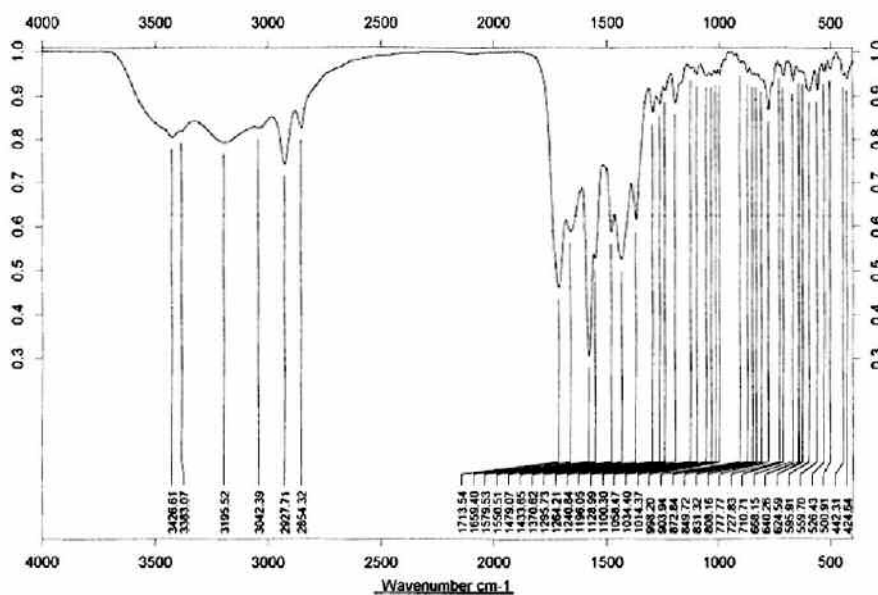


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

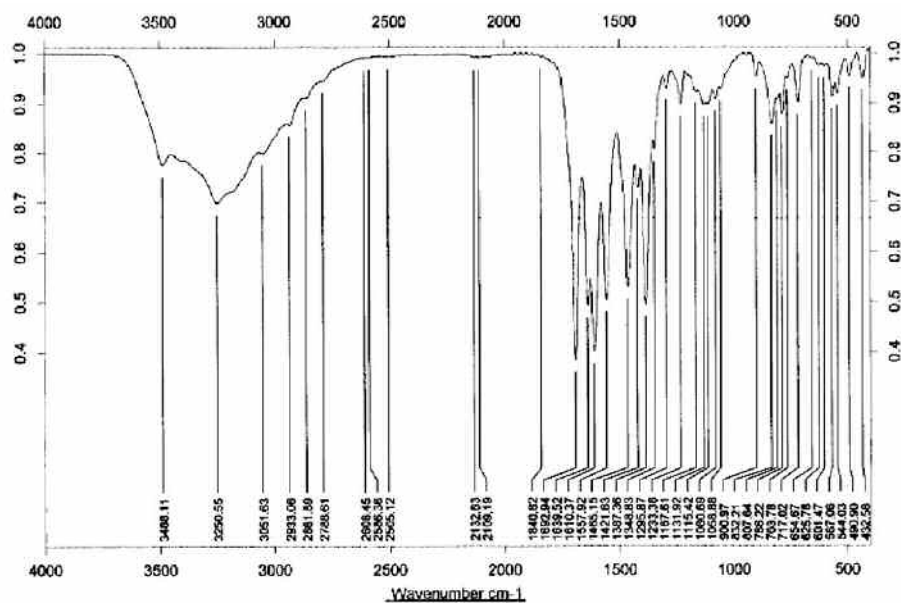
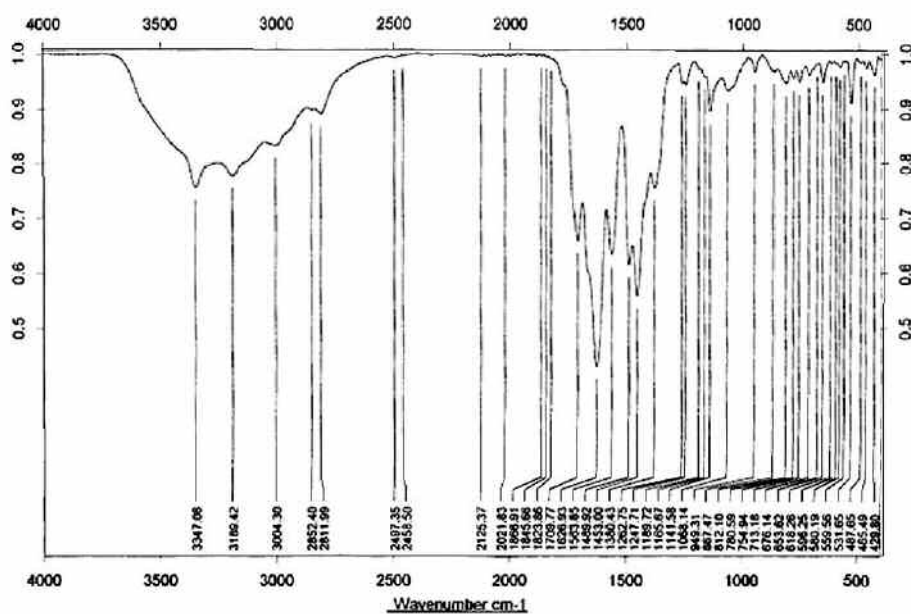
Espectro de [Cu(AB4Pip)(ClO₄)]·EtOHEspectro de [Ni(AB4Hexim)(OAc)(H₂O)₂]

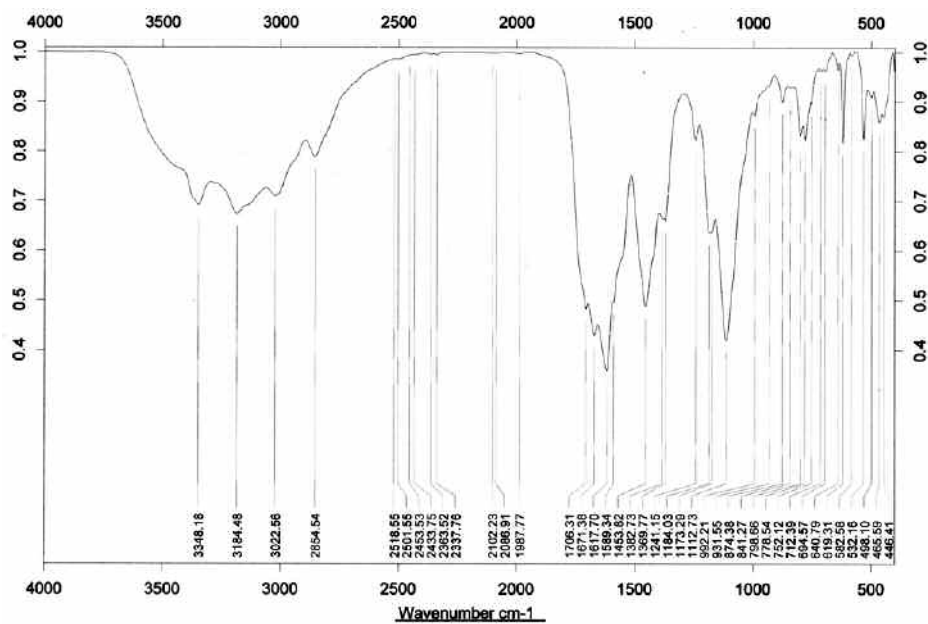


Espectro de [Pd(AB4Hexim)Cl]·7/2H₂O

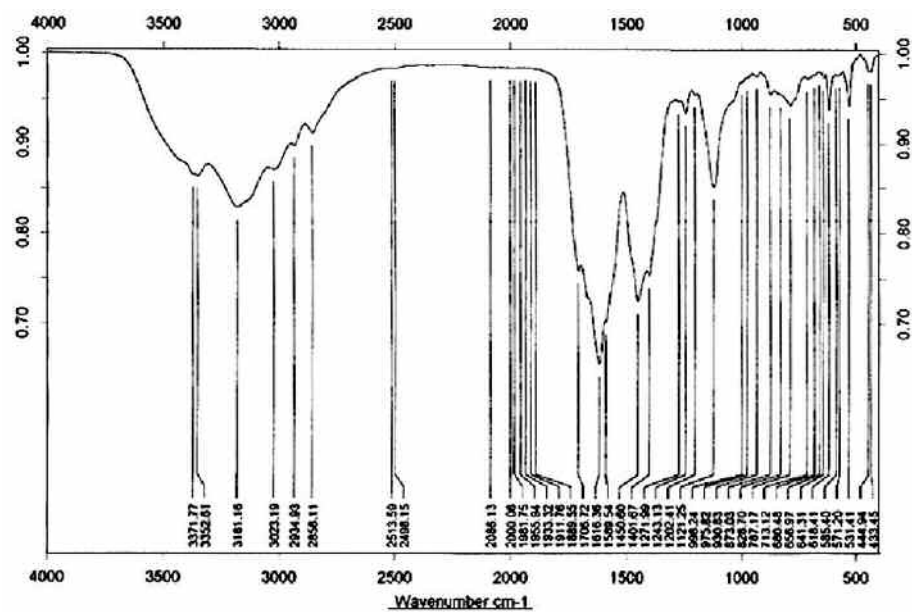


Espectro de [Pt(AB4Hexim)Cl]·2H₂O

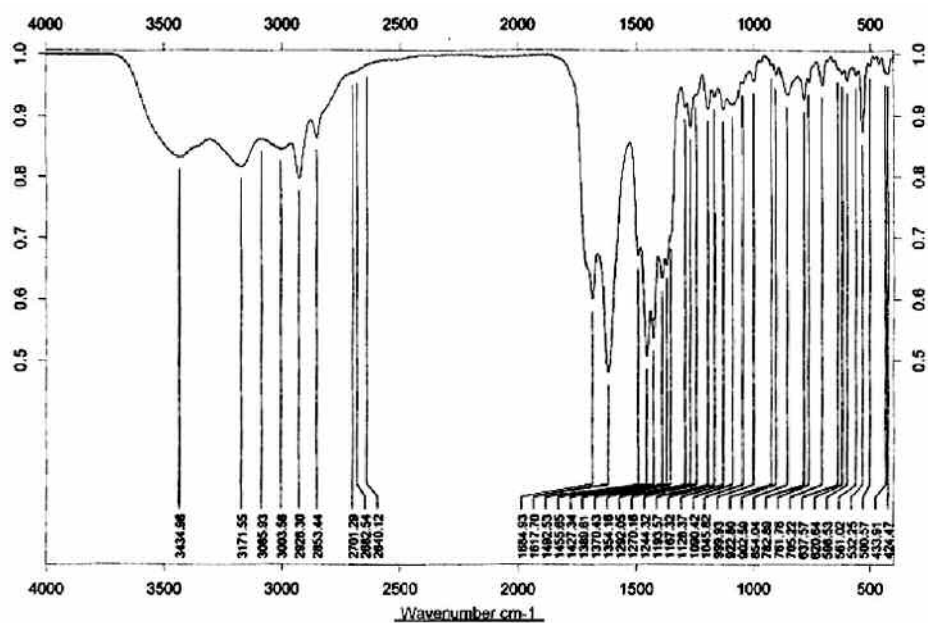
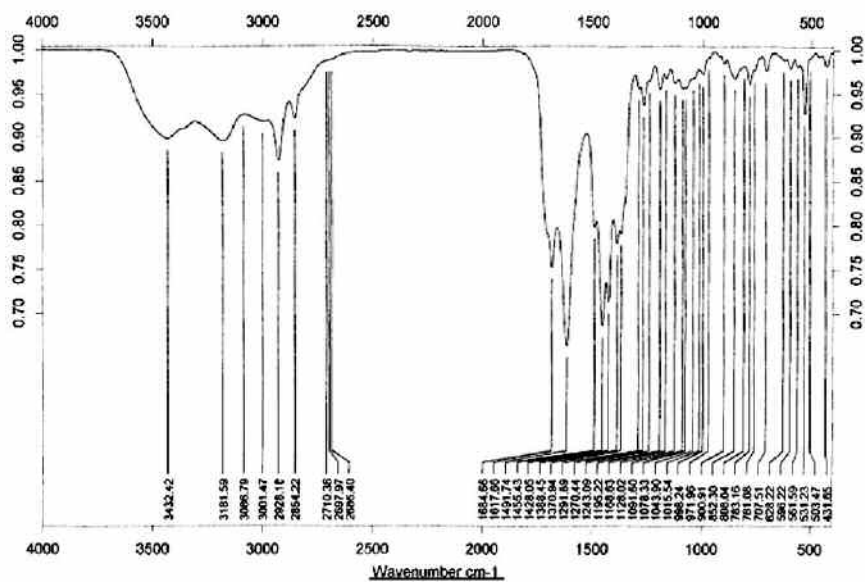
Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

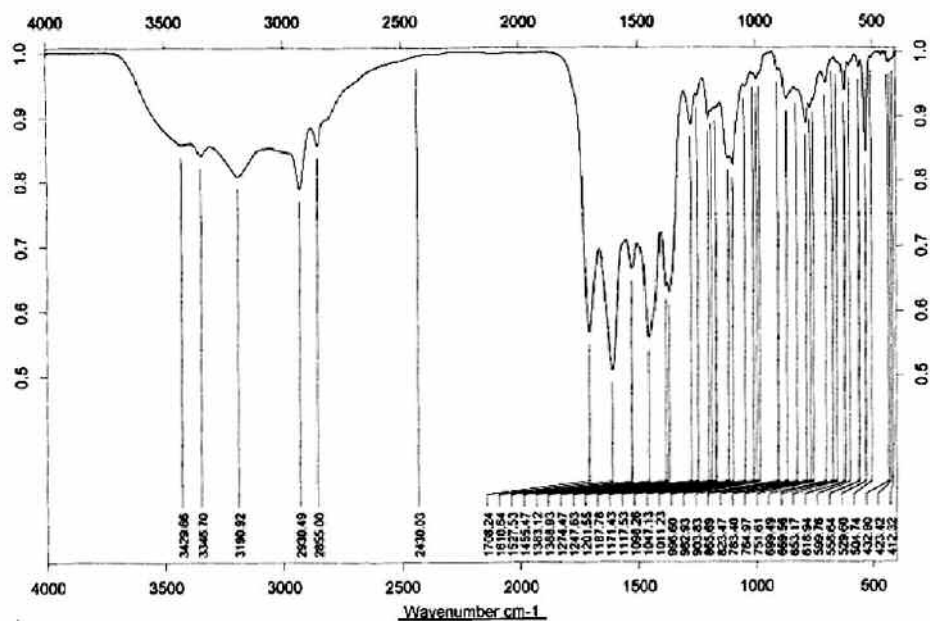


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]$

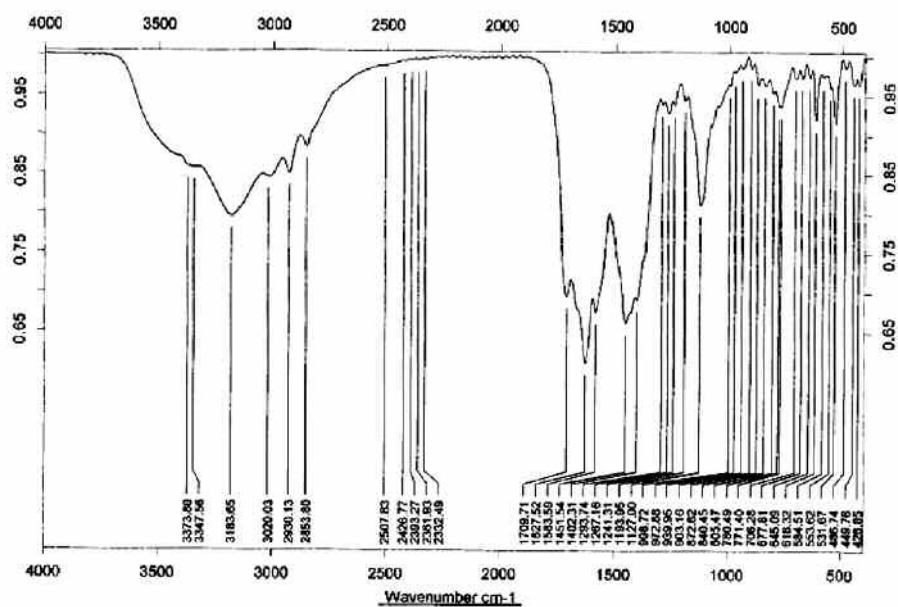


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$

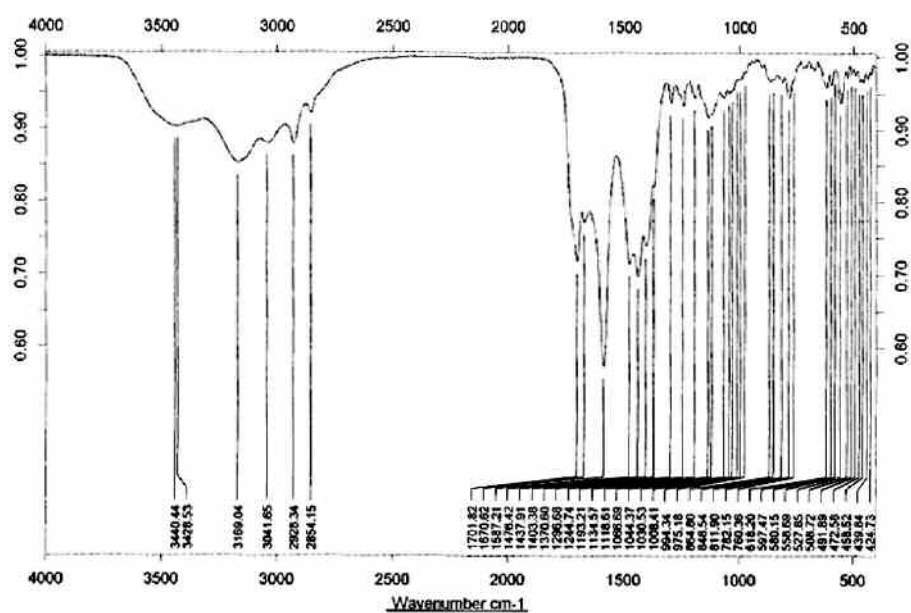
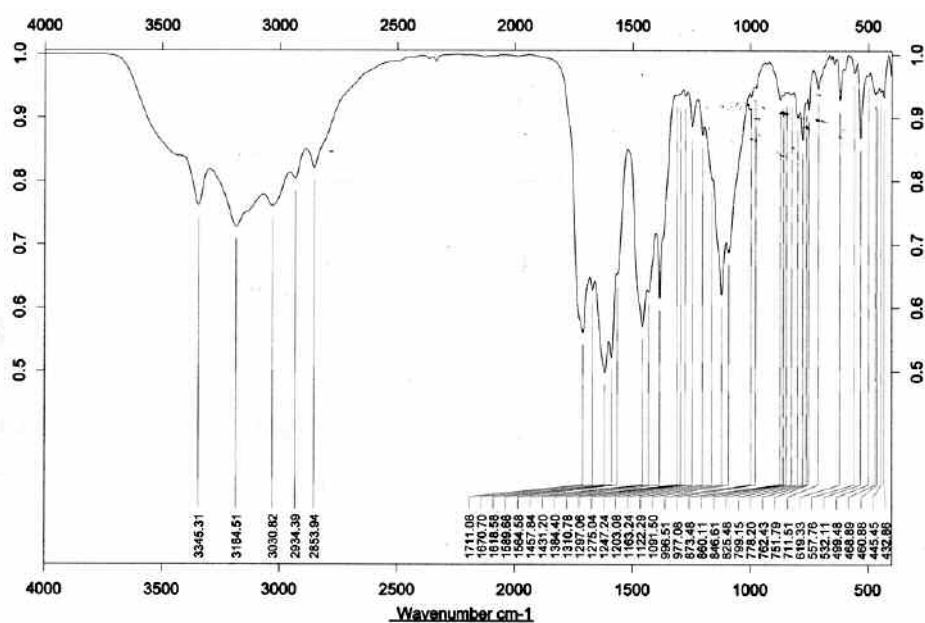
Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}(\text{MeOH})]$ Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{Br}(\text{MeOH})]$

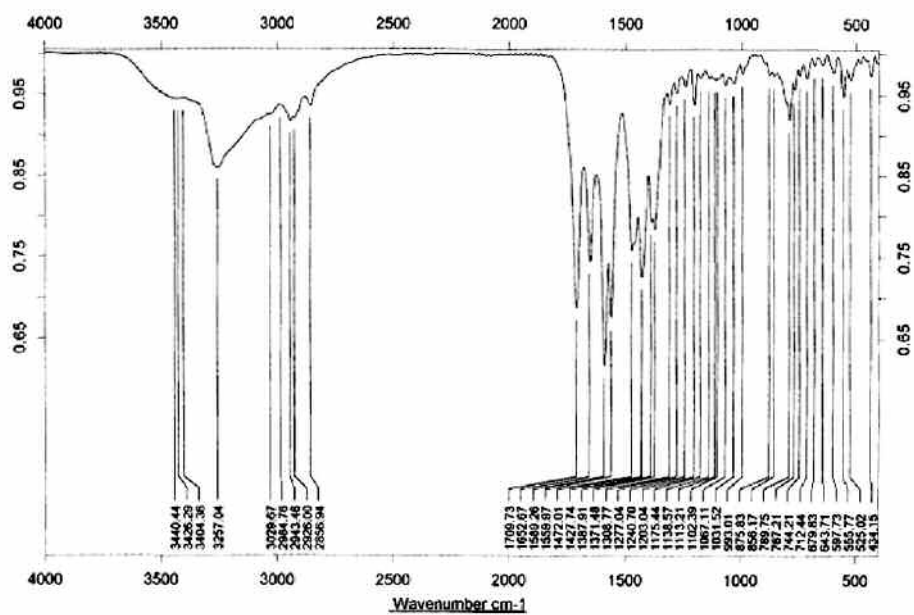


Espectro de $[Cd(AB_4Hexim)I(MeOH)]$

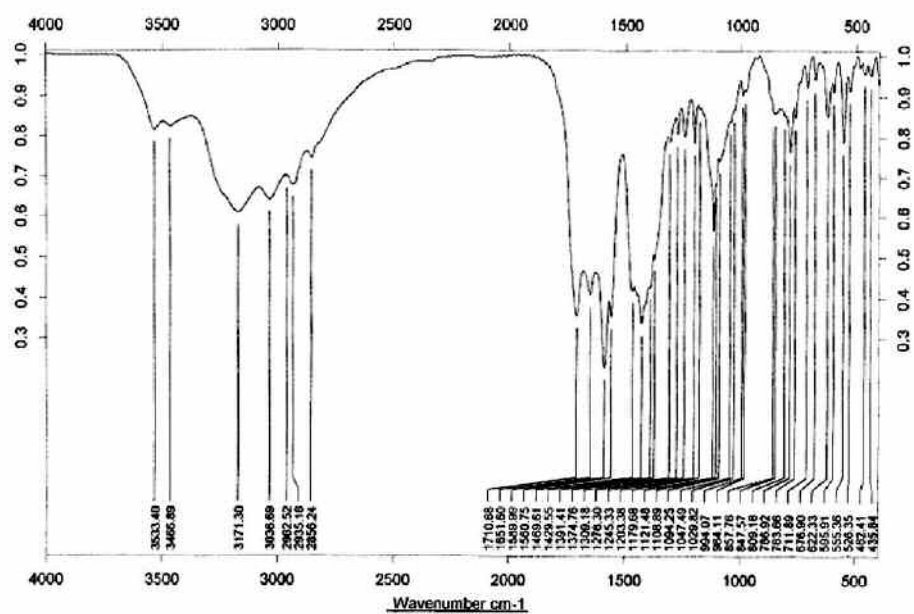


Espectro de $[Cd(AB_4Hexim)(OAc)(EtOH)]$

Espectro de [Cu(AB4Hexim)(OAc)]·5H₂OEspectro de [Cu(AB4Hexim)(NO₃)]·1/2H₂O

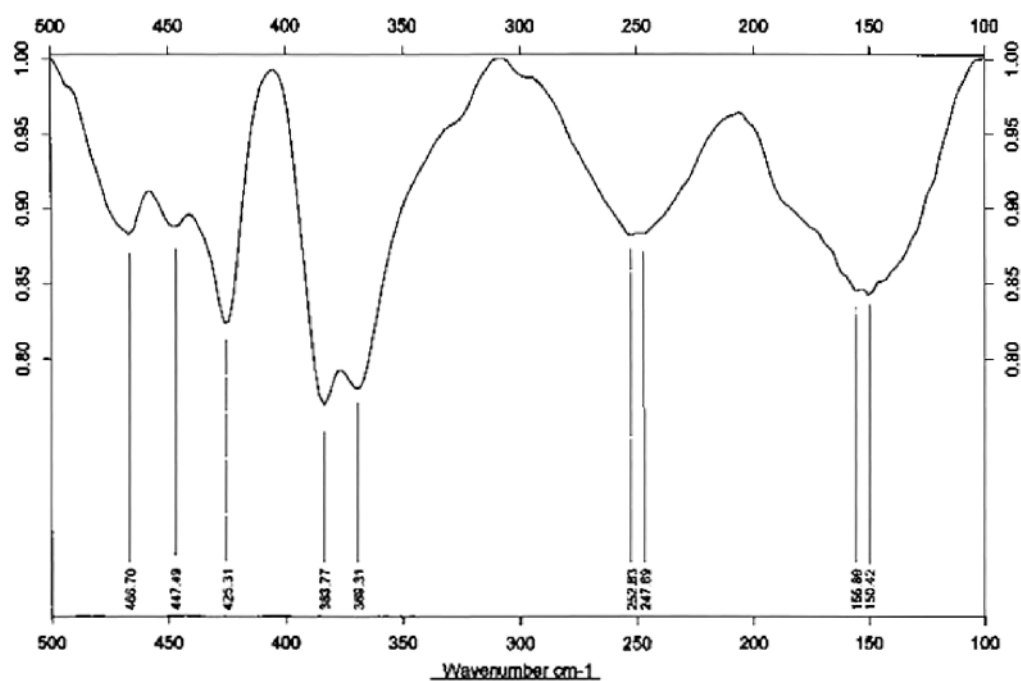


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

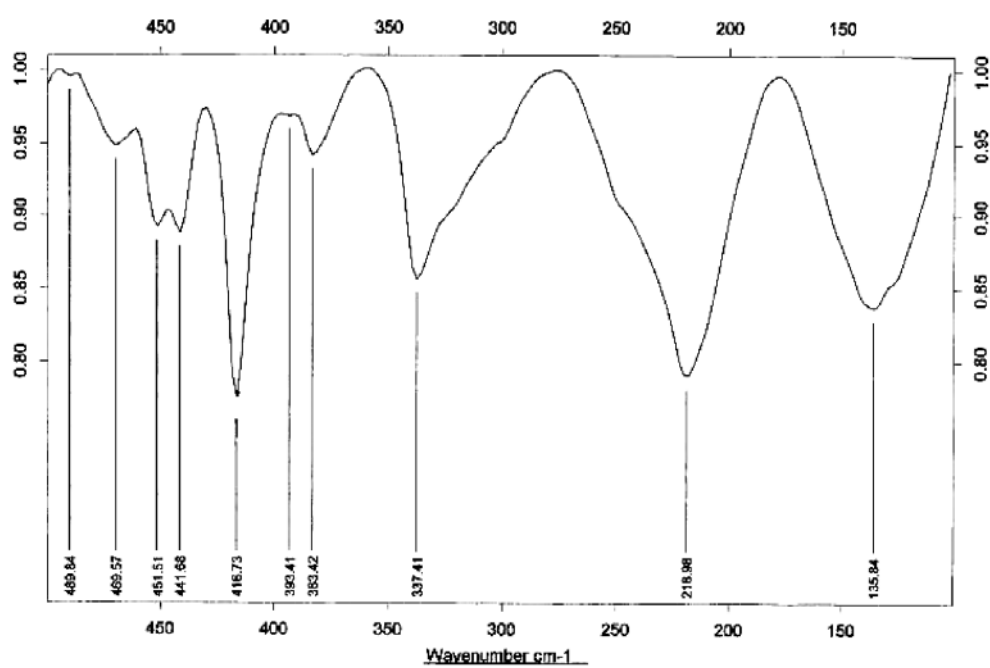


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{ClO}_4)]$

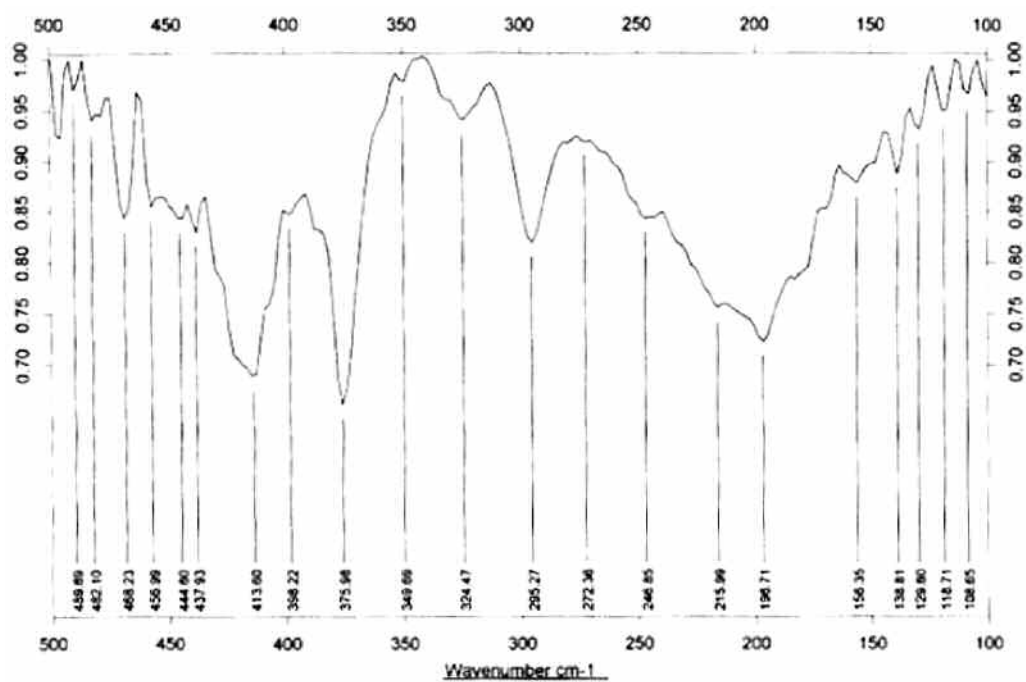
3. ESPECTROS IR-LEJANO



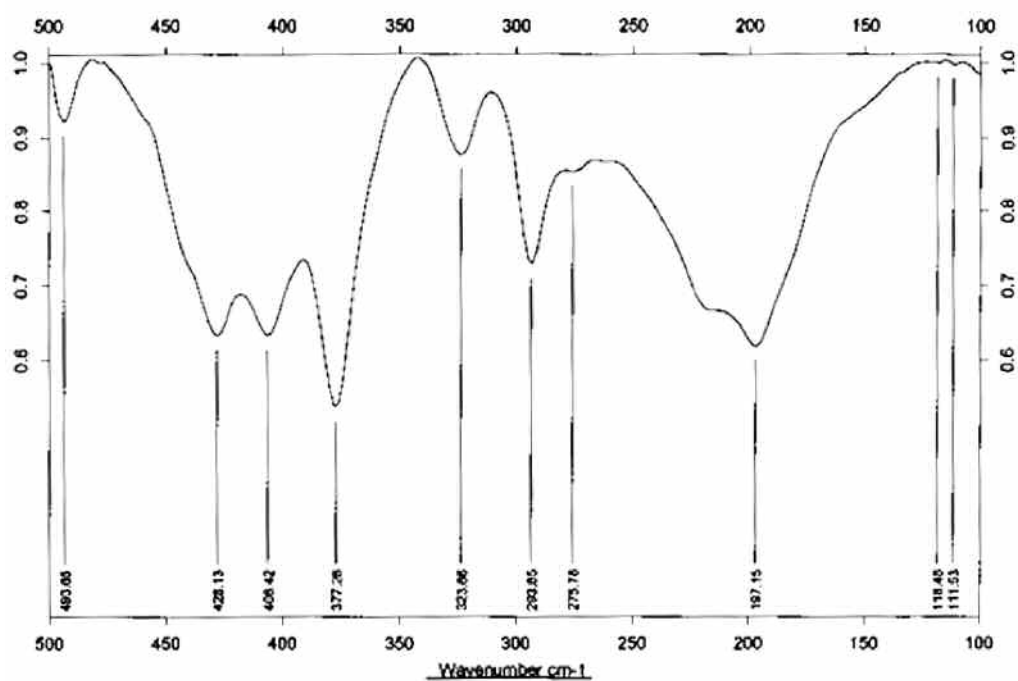
Espectro de 5-AcB



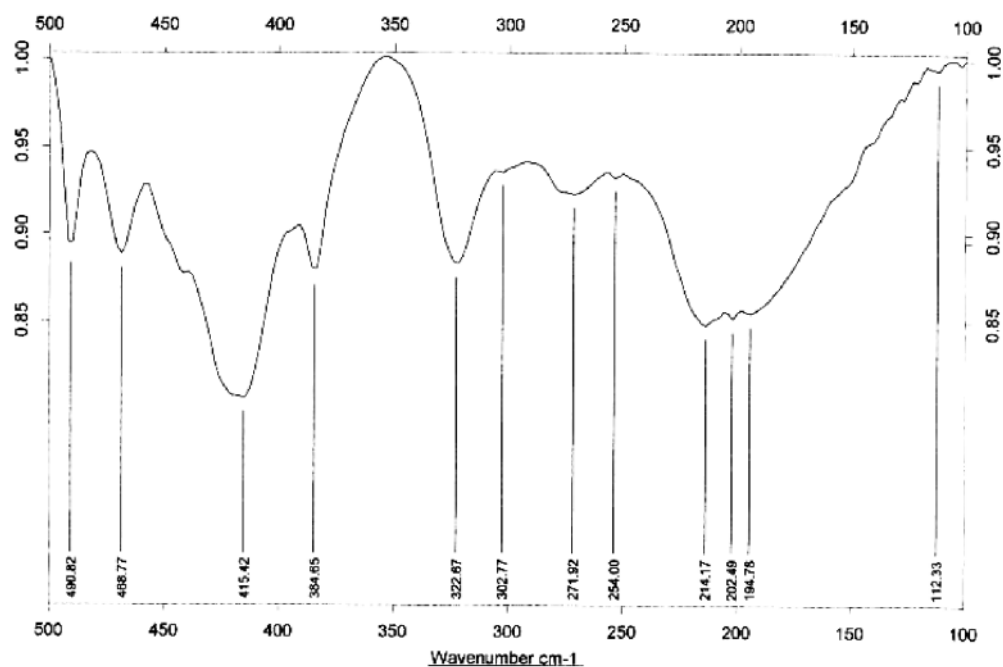
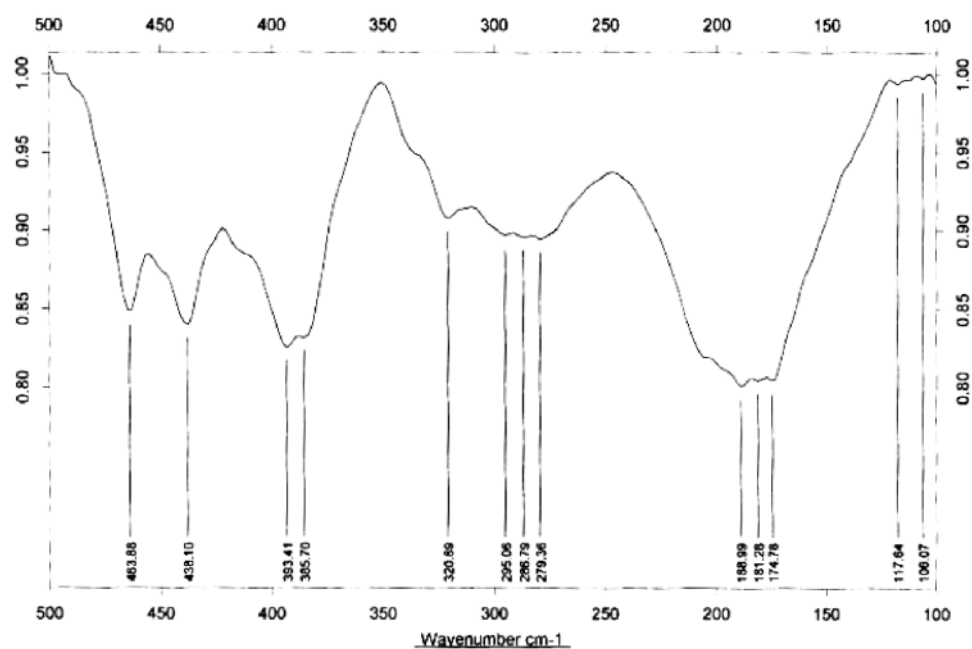
Espectro de HAB4DH



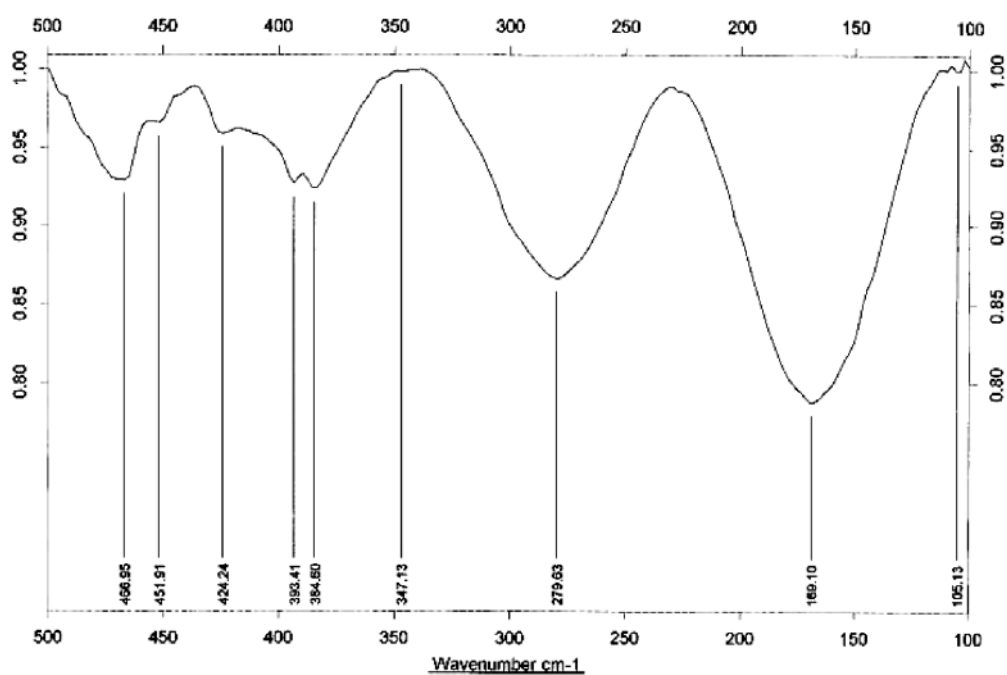
Espectro de HAB4M



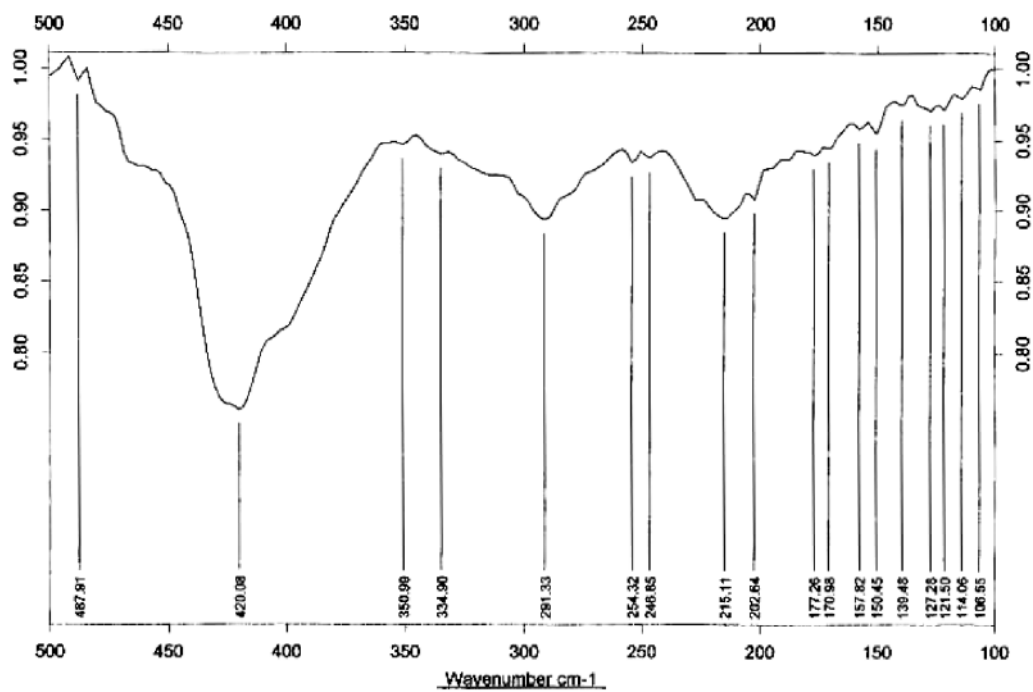
Espectro de HAB4E

Espectro de HAB4DM·H₂O

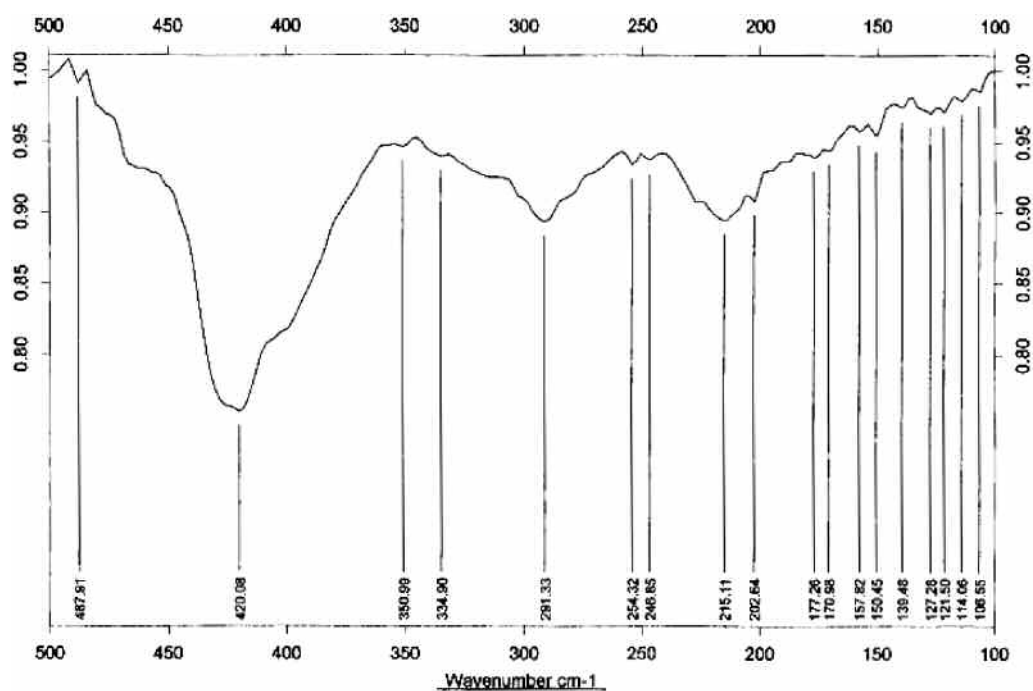
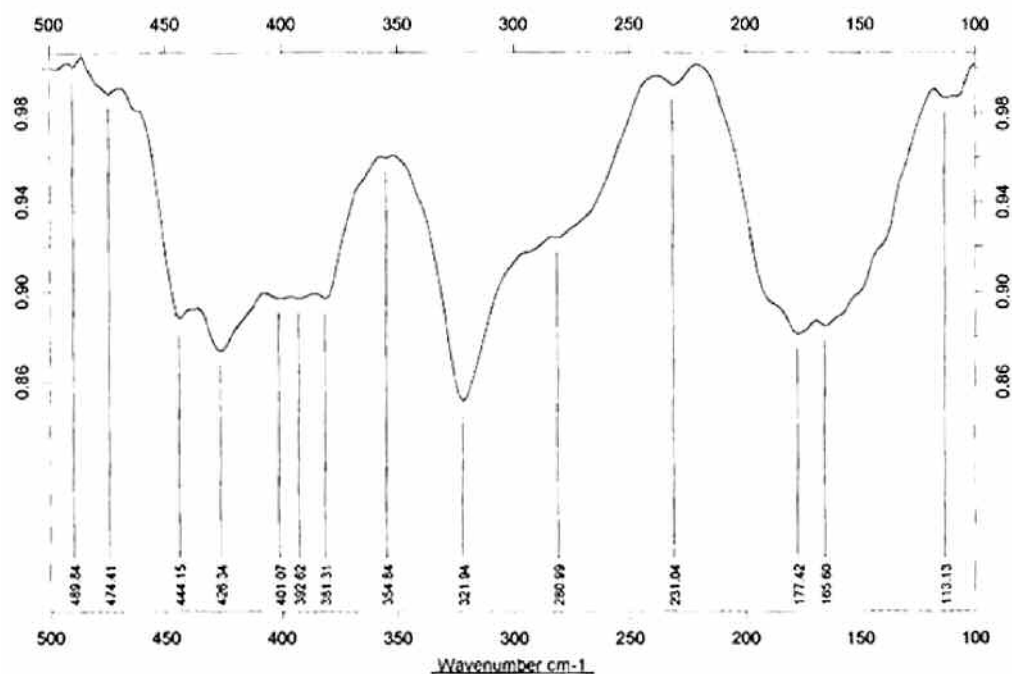
Espectro de HAB4Pip

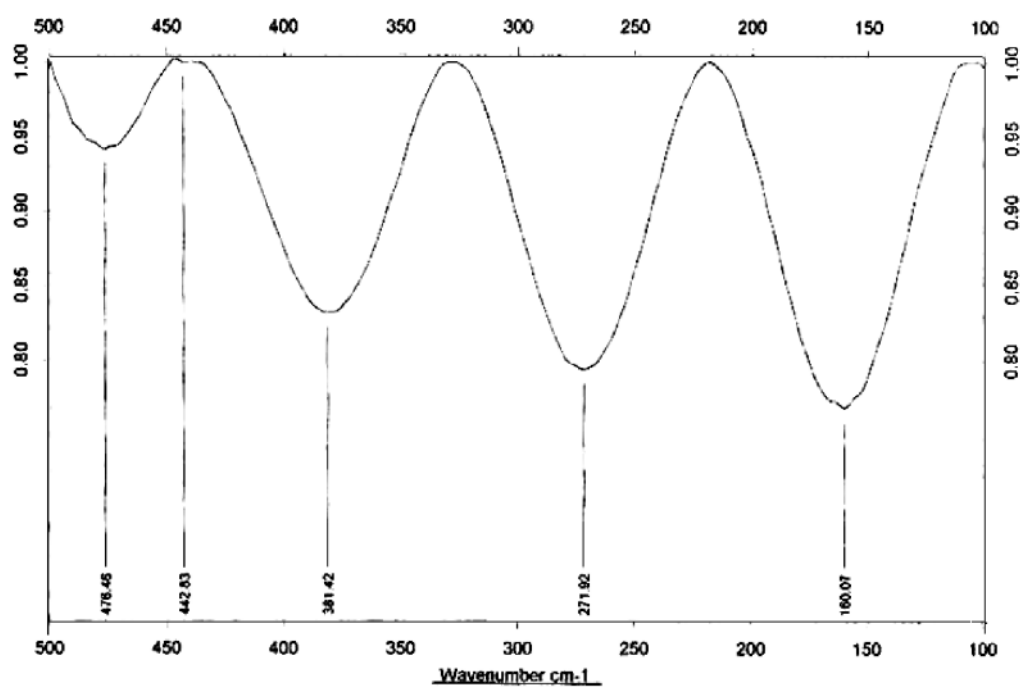


Espectro de HAB4Hexim·H₂O

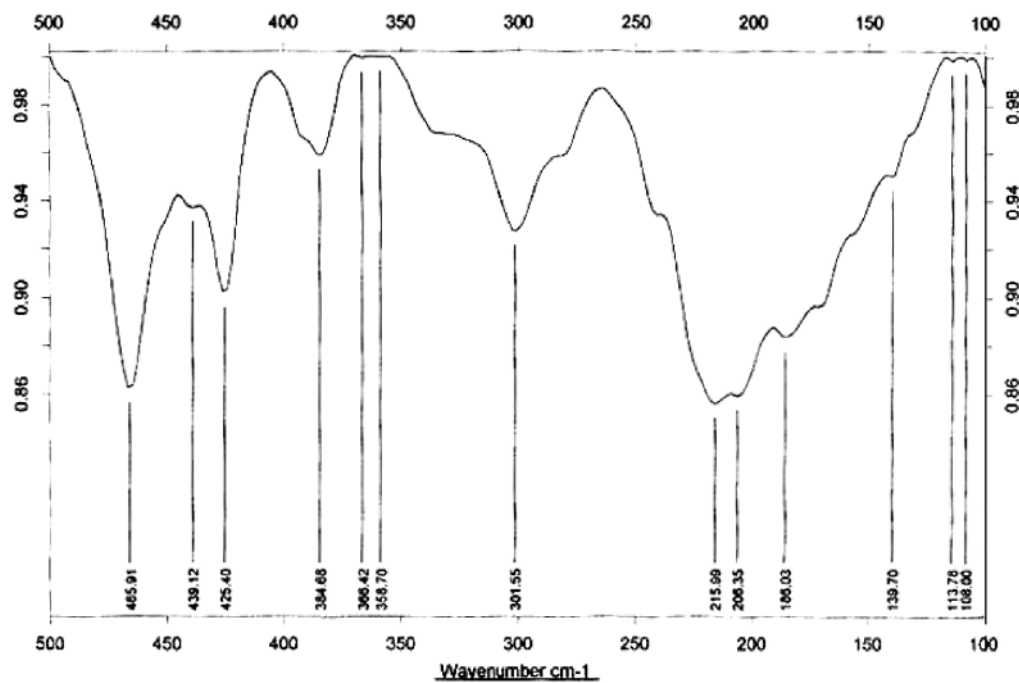


Espectro de [Ni(AB4DH)(OAc)(H₂O)₂]

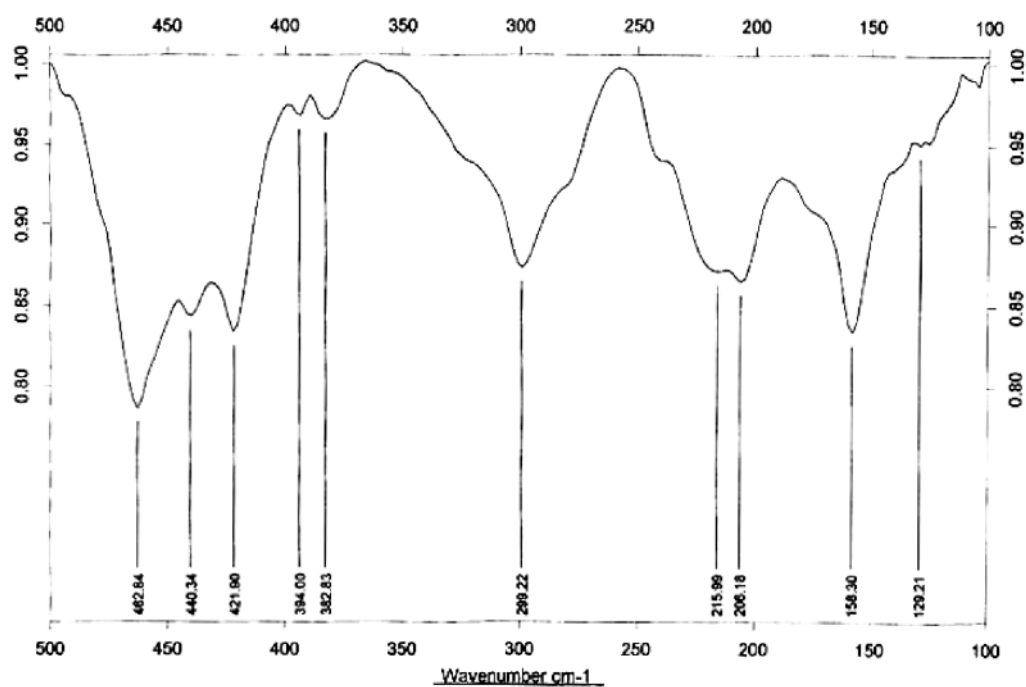
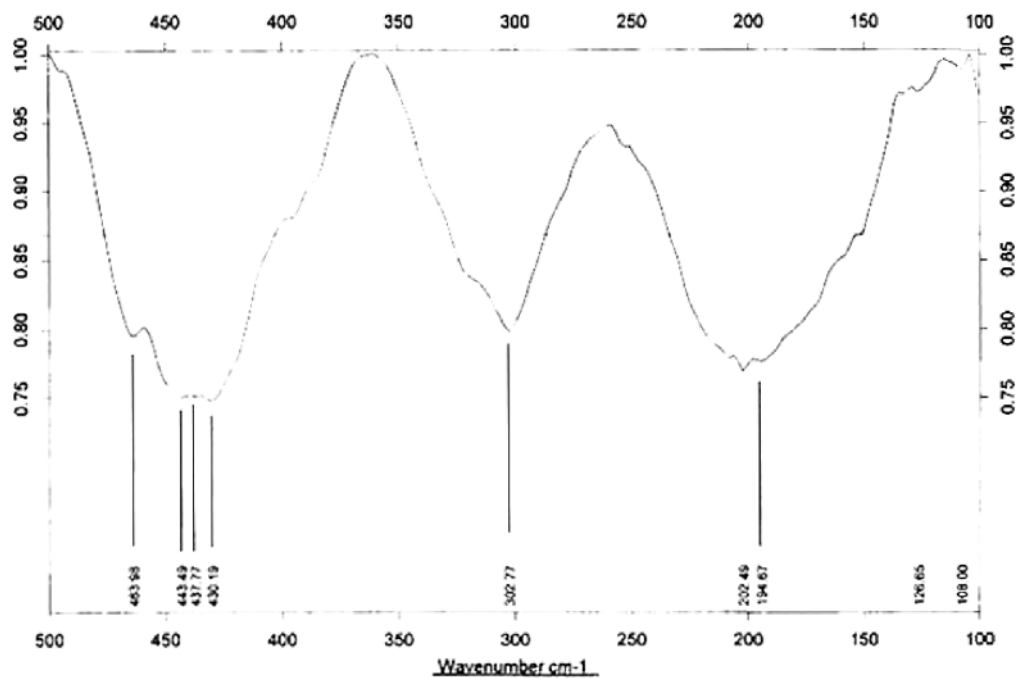
Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$

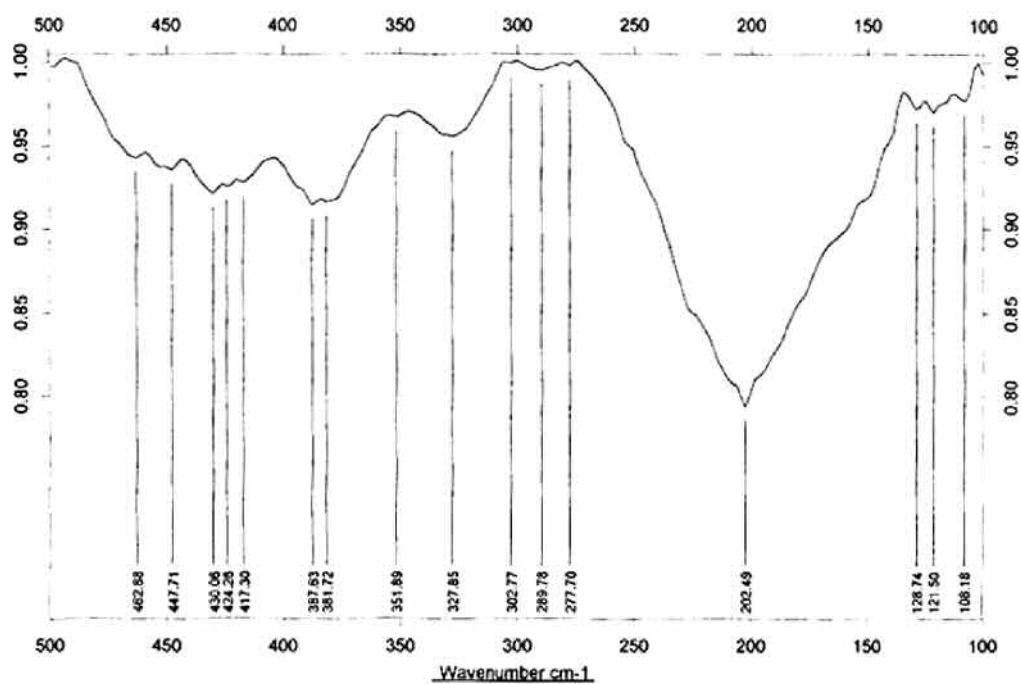


Espectro de $[Zn(AB4DH)Cl(H_2O)] \cdot 2H_2O$

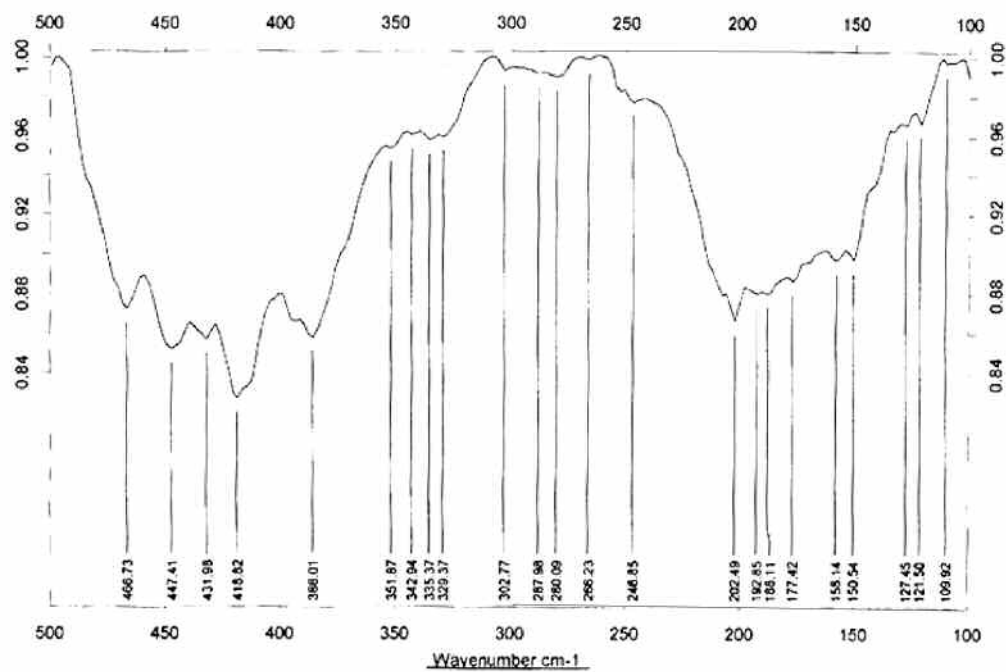


Espectro de $[Zn(AB4DH)Br(H_2O)] \cdot MeOH$

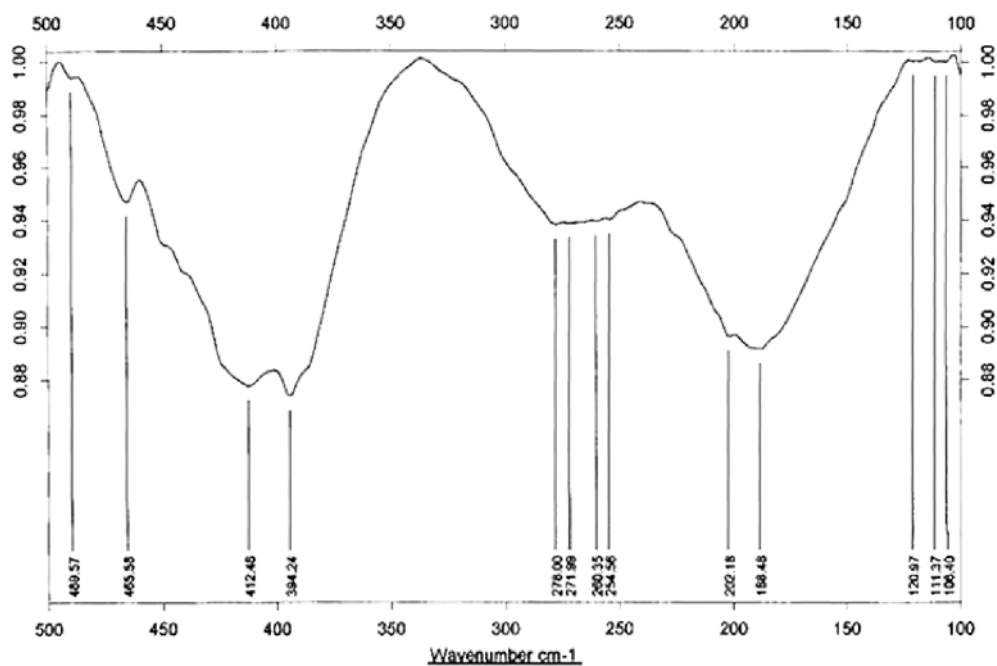
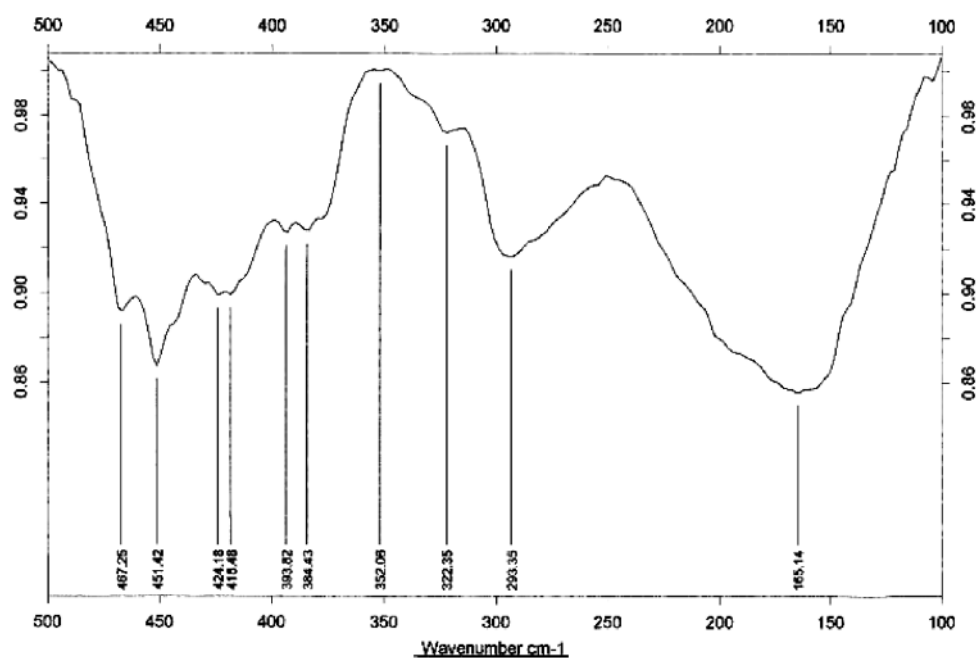
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

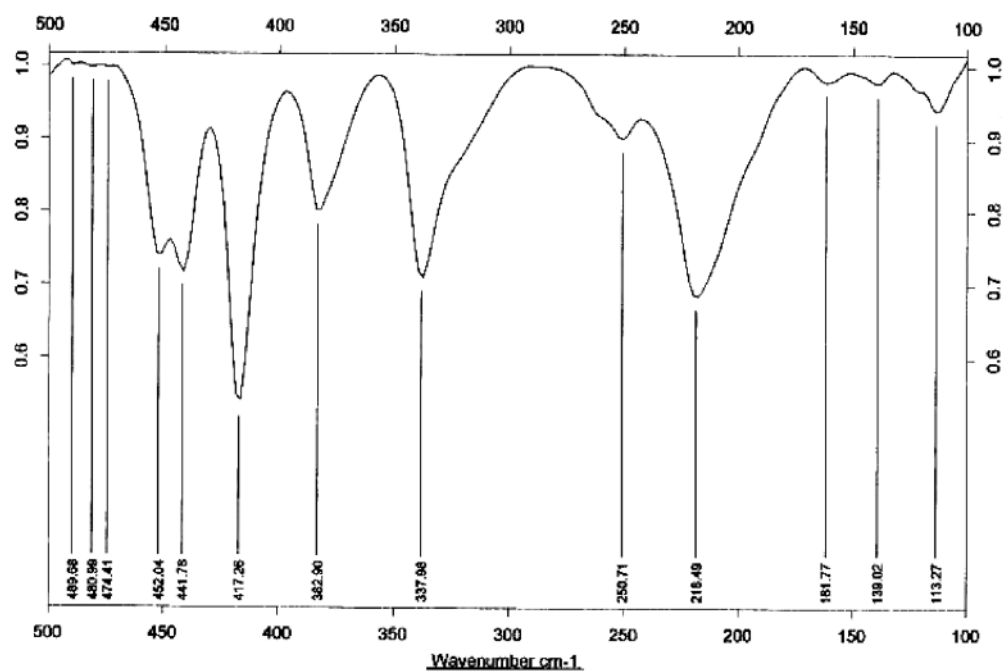


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

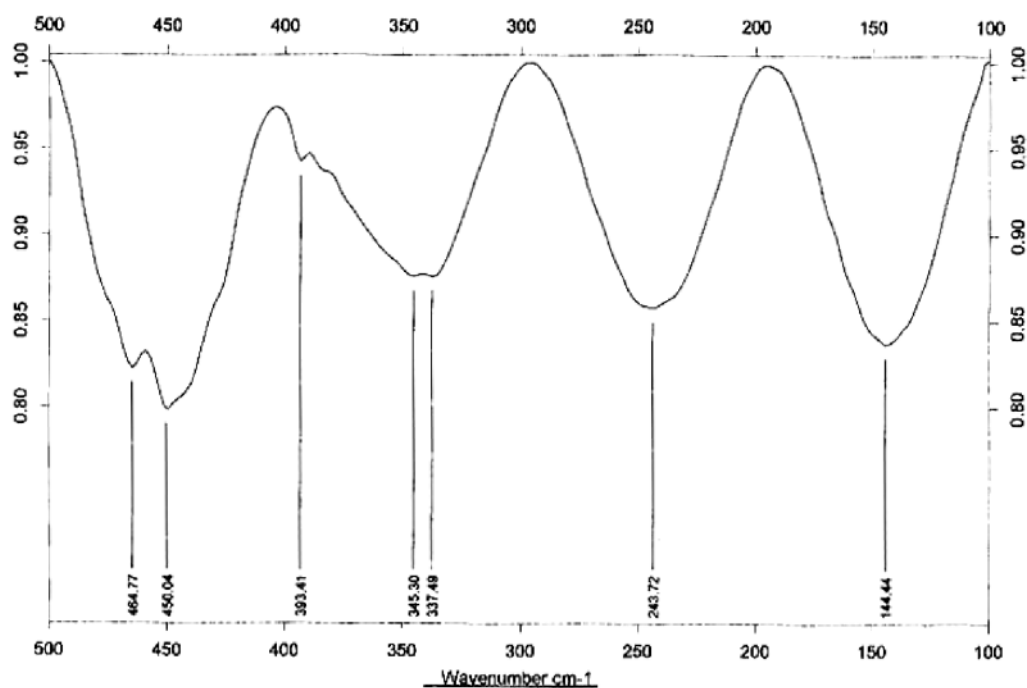


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{MeOH})]$

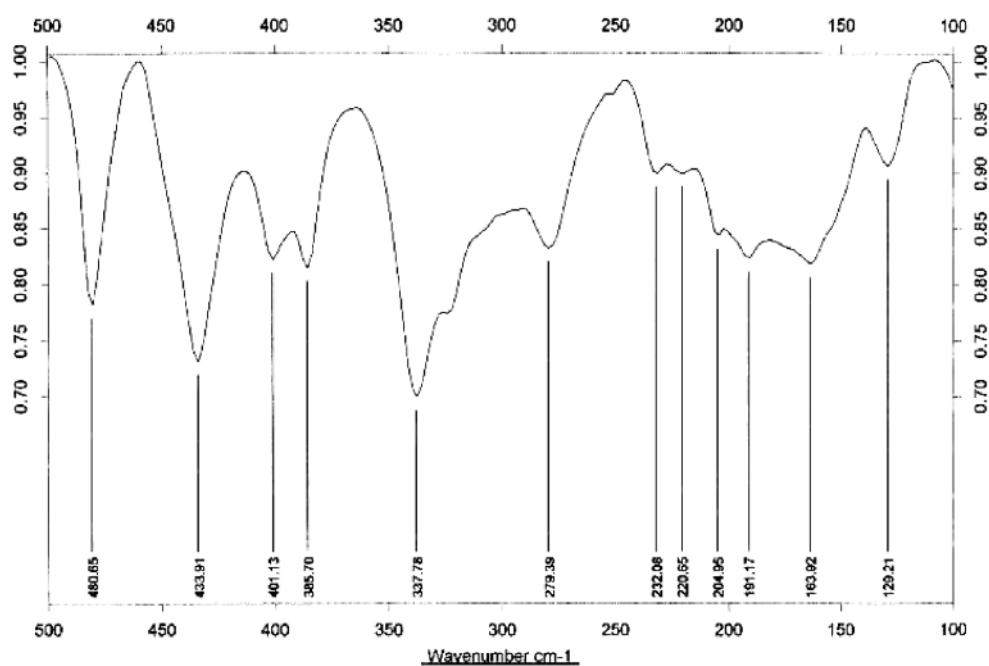
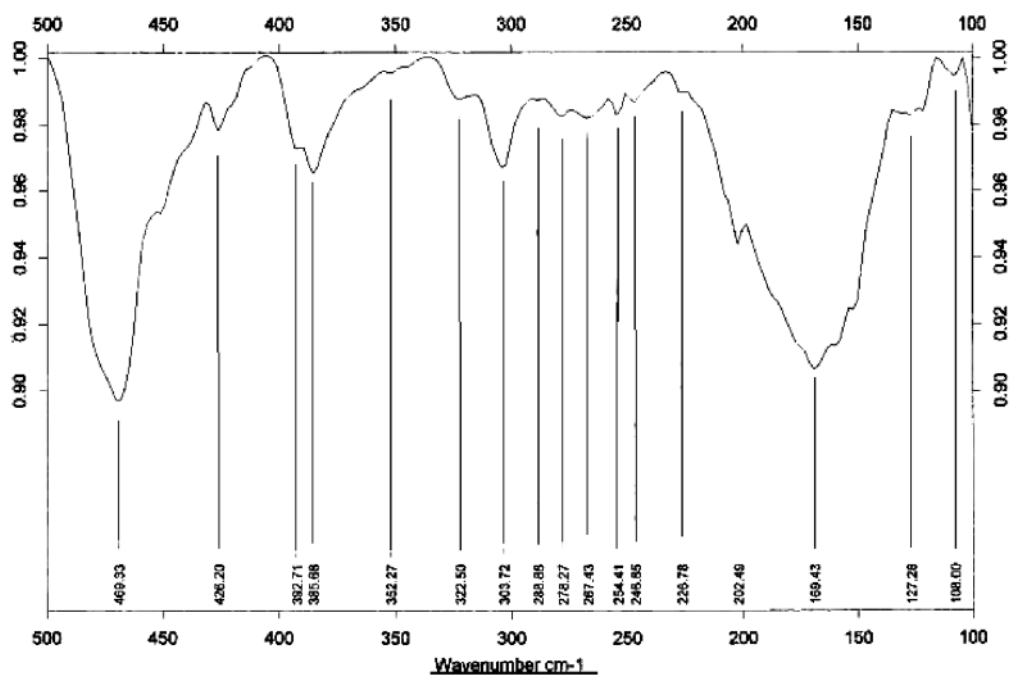
Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4DH})(\text{AB4DH})\text{I}] \cdot \text{MeOH}$ Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4DH})(\text{AB4DH})(\text{OAc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

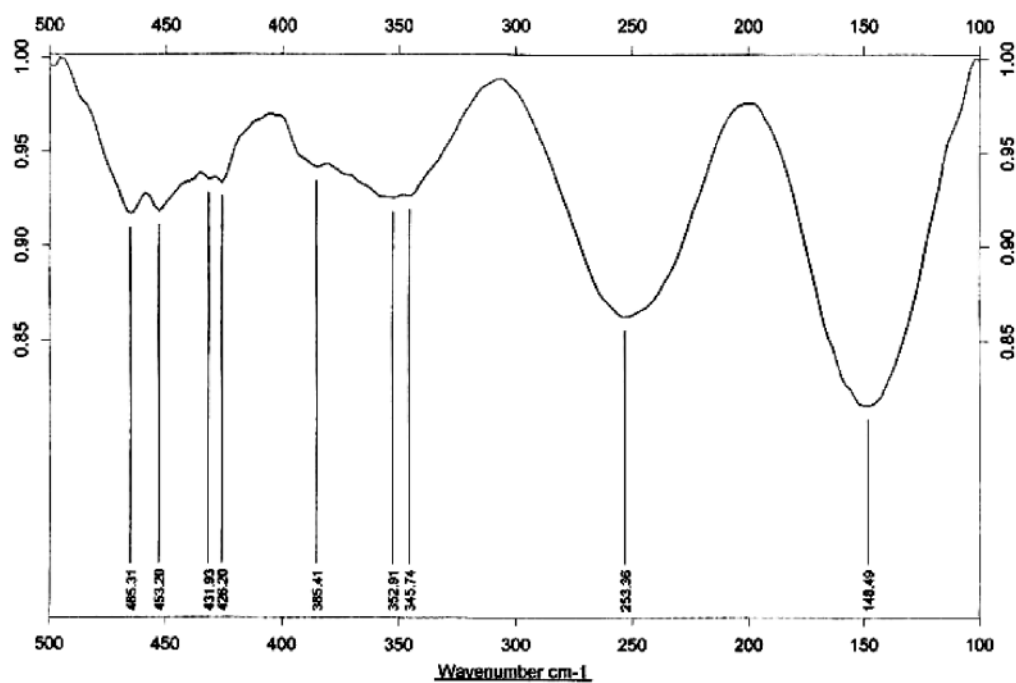


Espectro de [Cu(AB4DH)(OAc)]

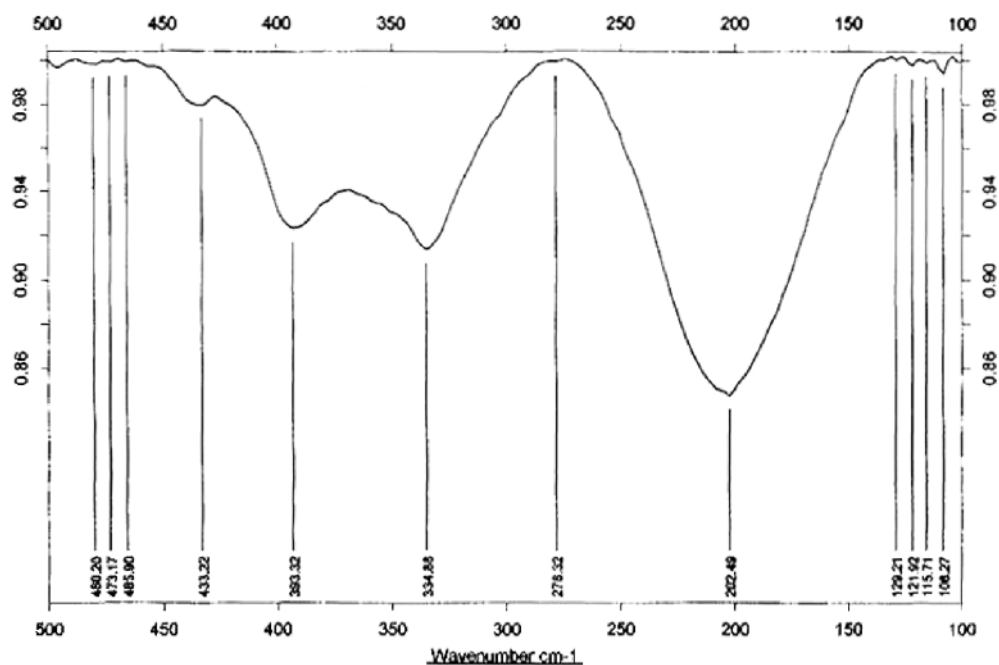


Espectro de [Cu(AB4DH)(NO₃)]·EtOH

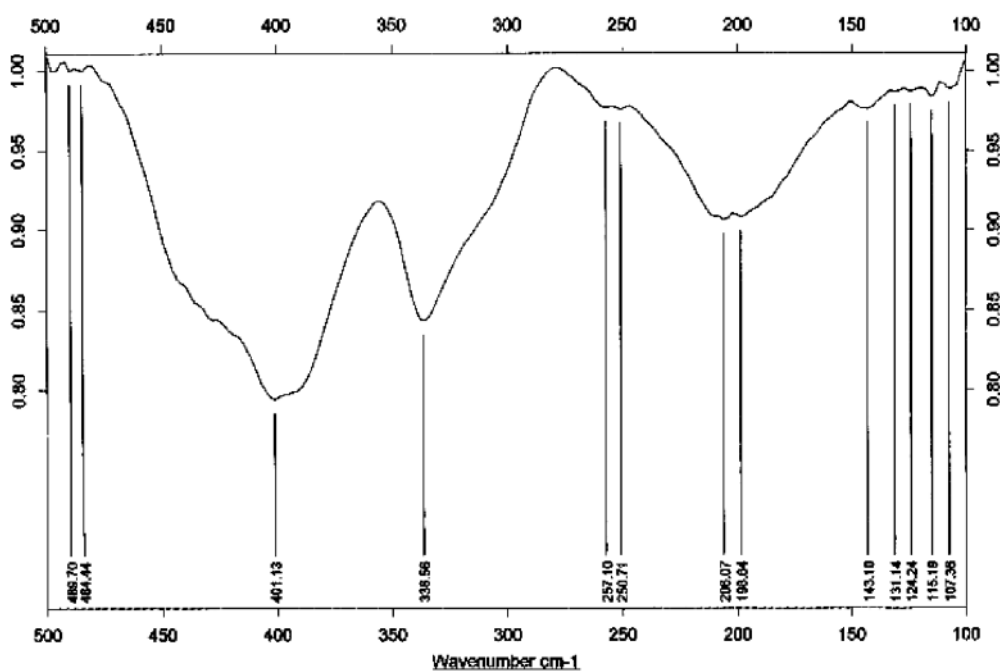
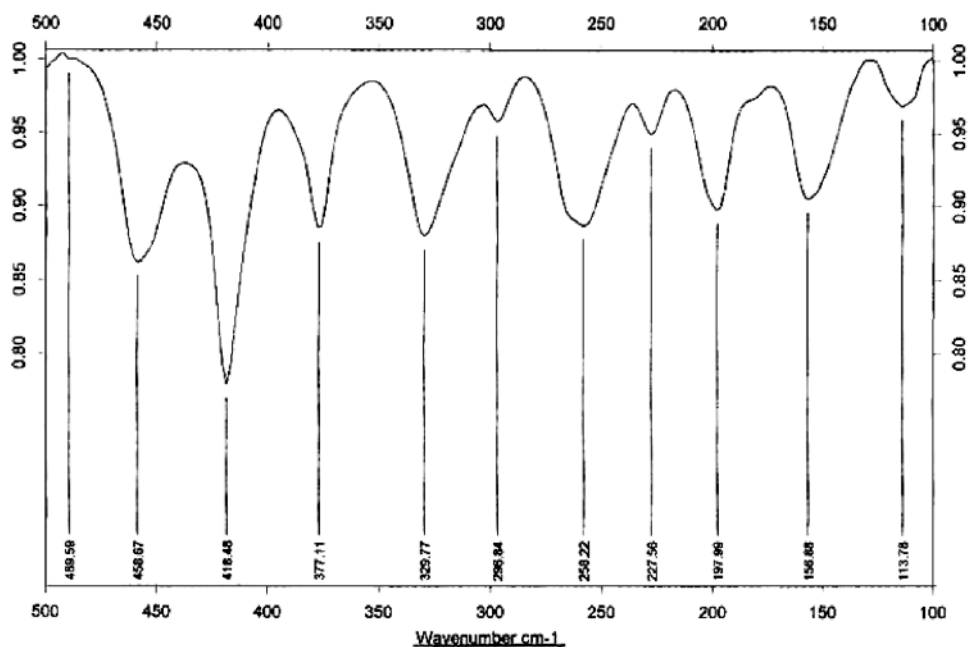
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot \text{EtOH}$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{ClO}_4)] \cdot 1/3\text{EtOH}$

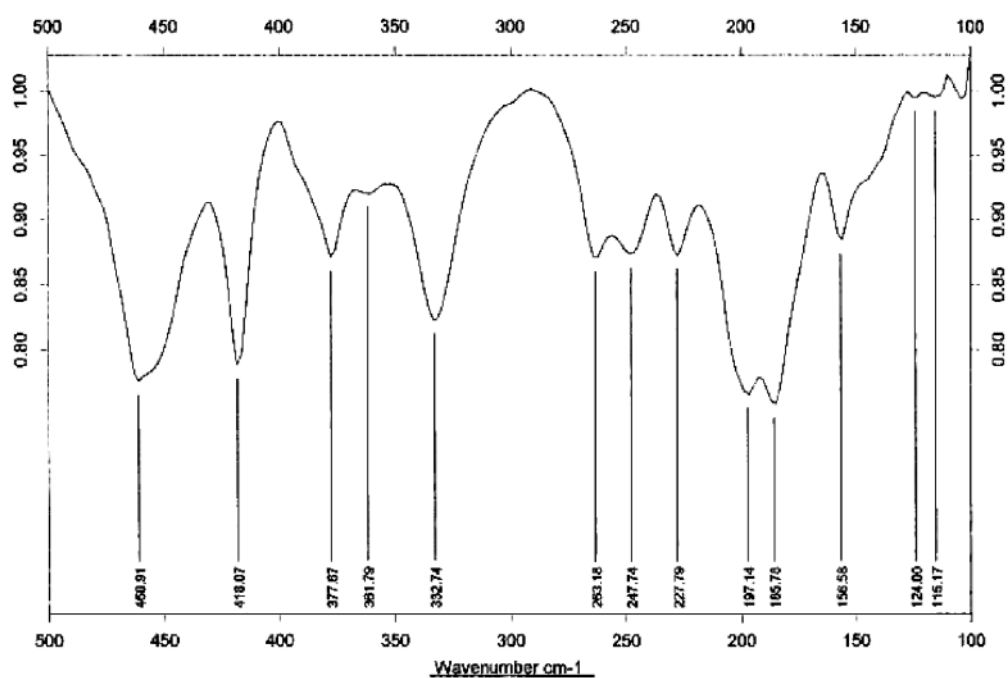


Espectro de $[\text{Ni}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

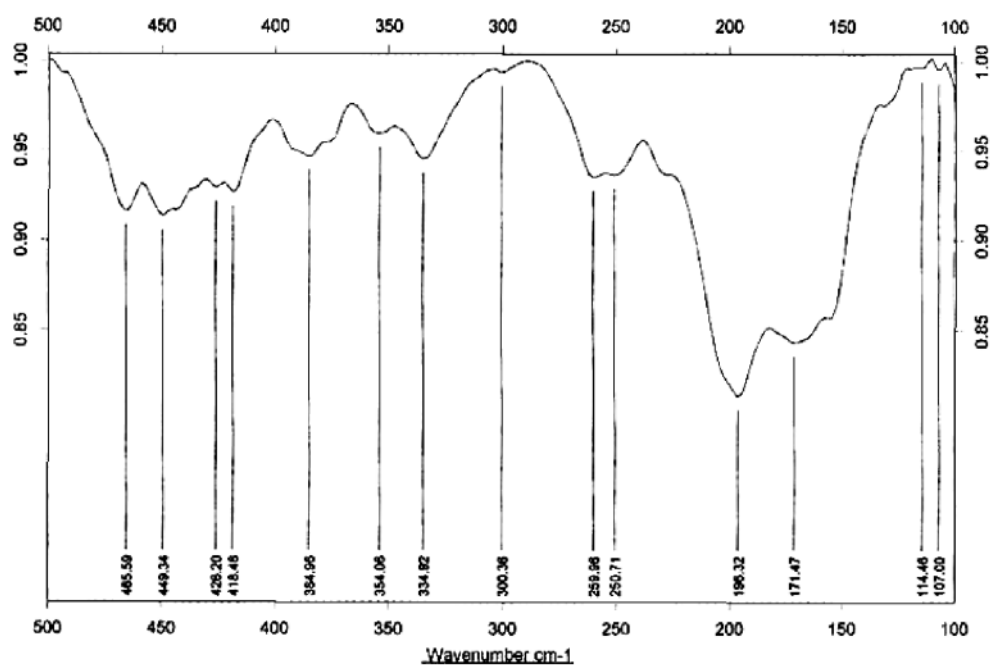


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4M})\text{Cl}]$

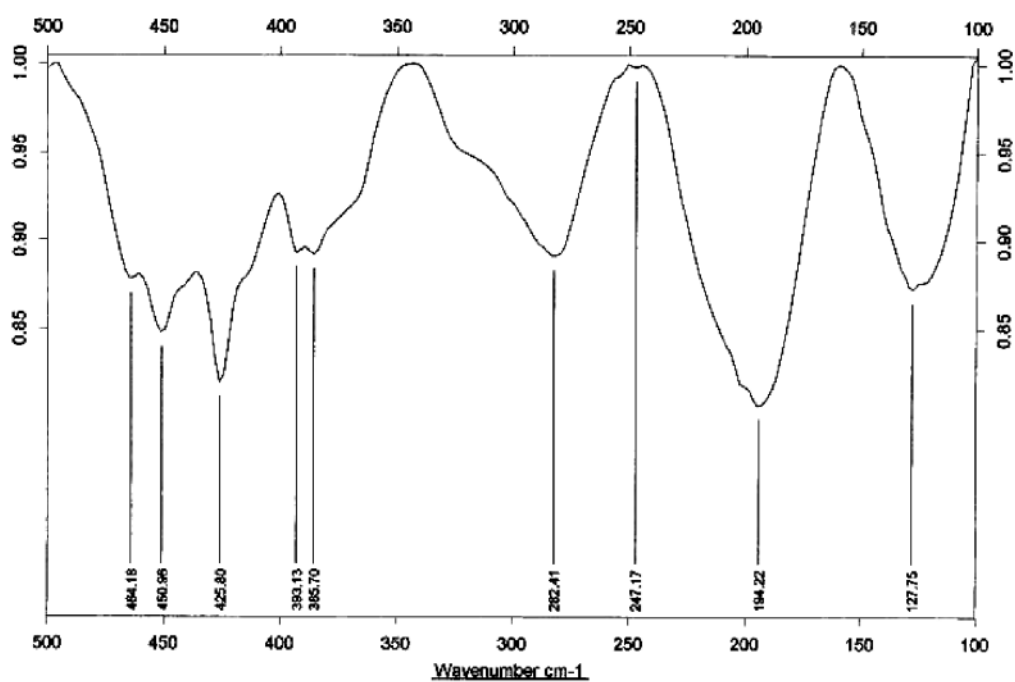
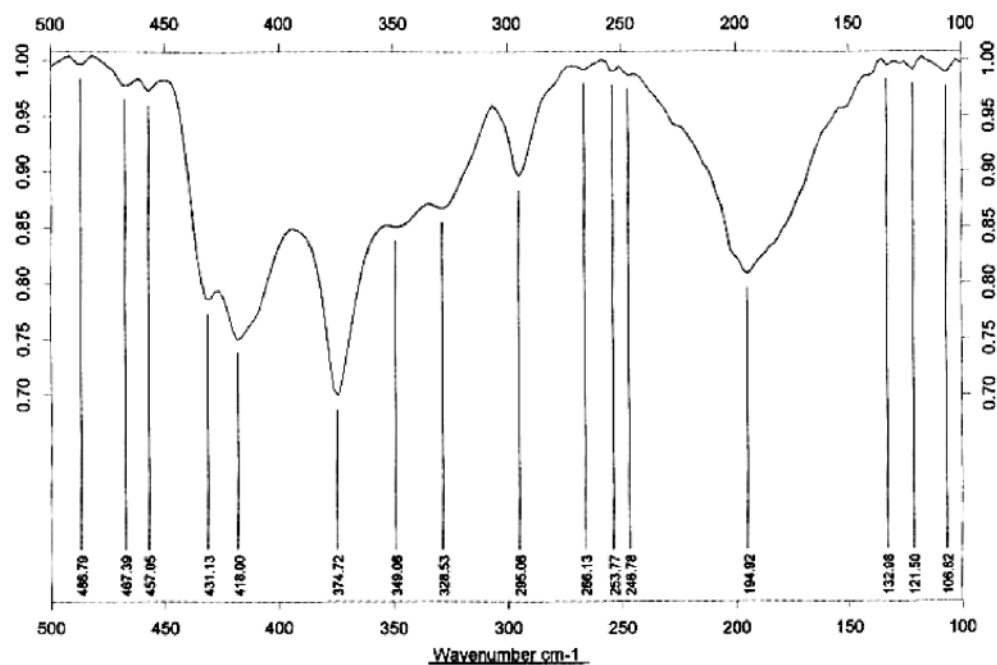
Espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$

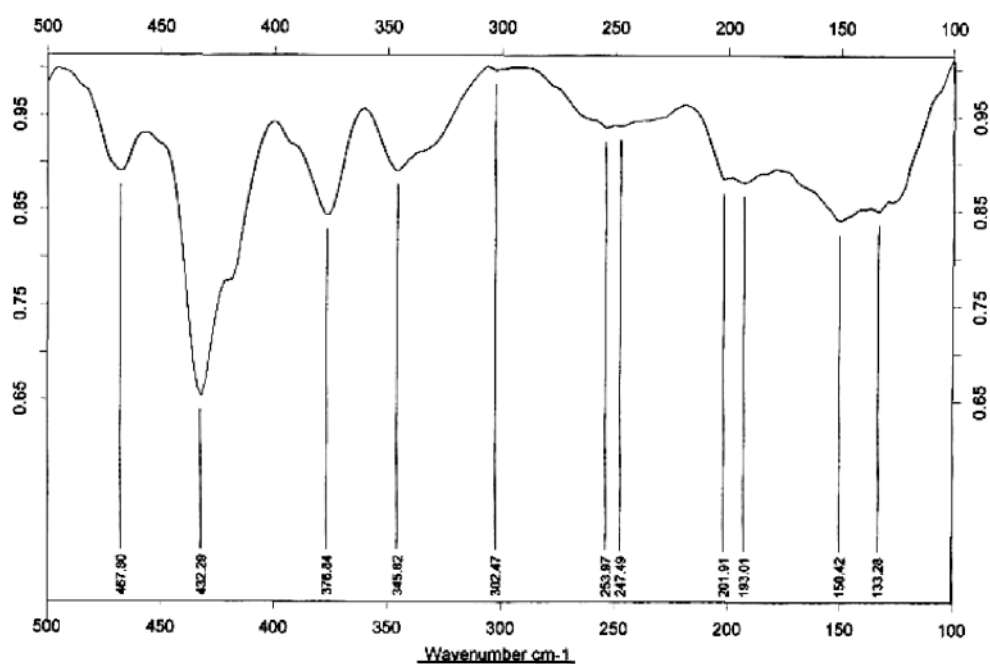


Espectro de [Zn(AB4M)Br(H₂O)]

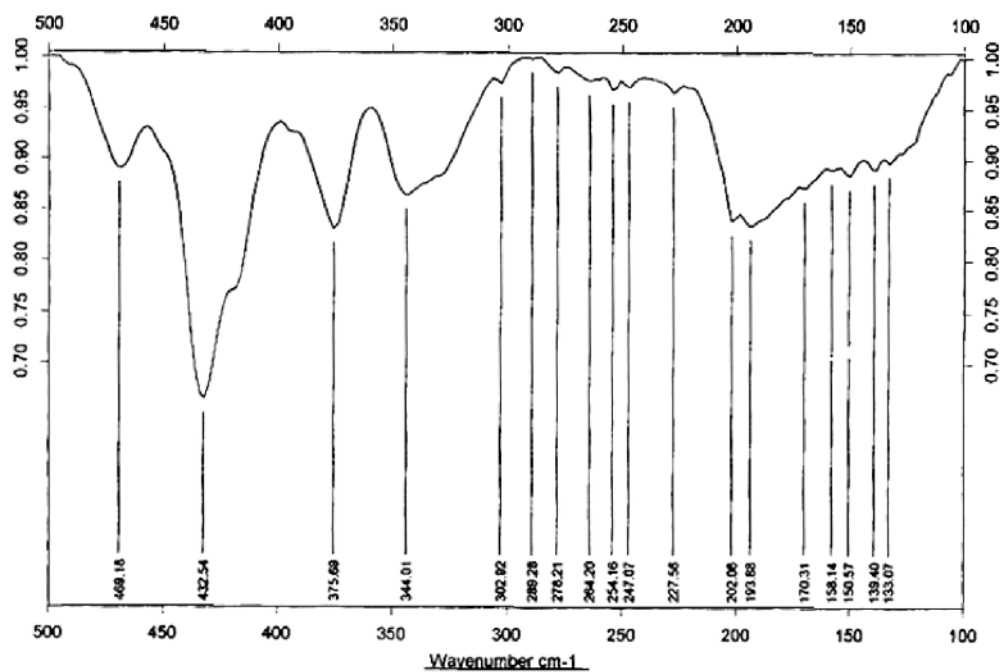


Espectro [Zn(AB4M)I(MeOH)]

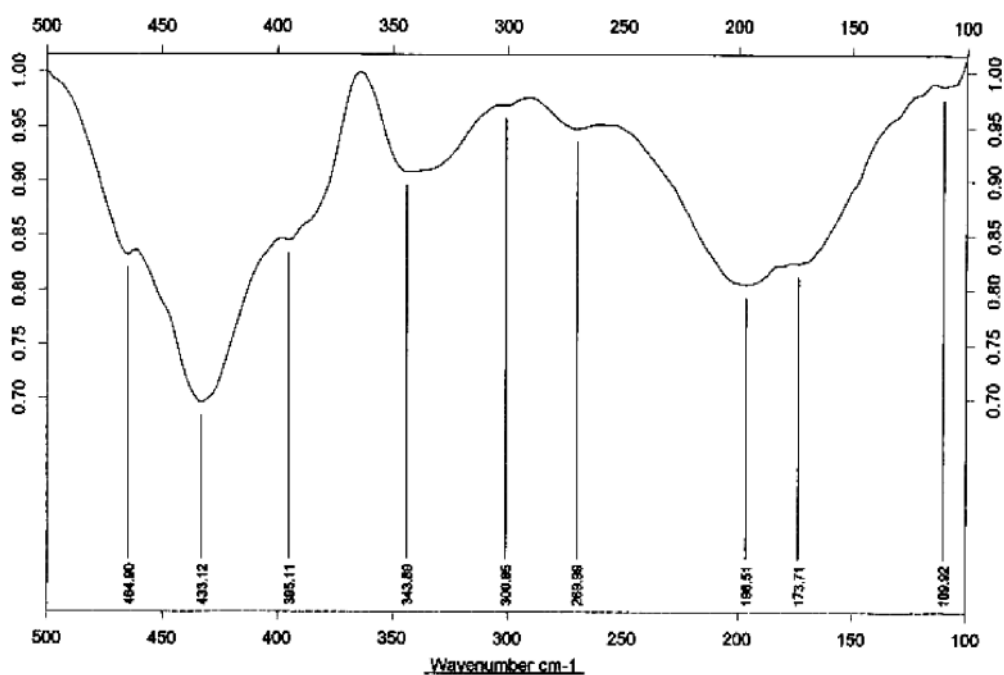
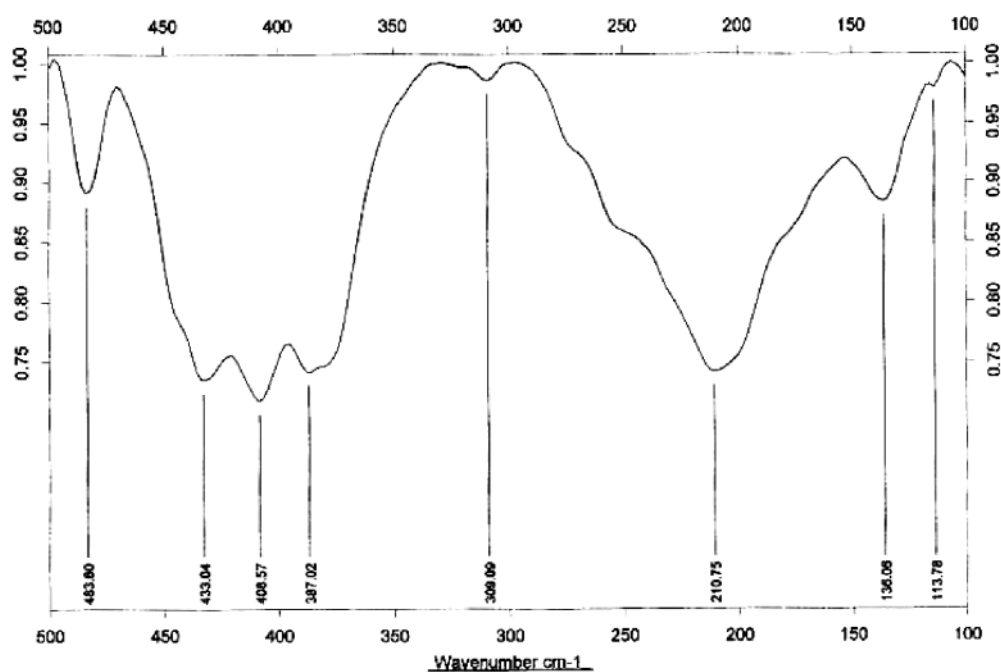
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$

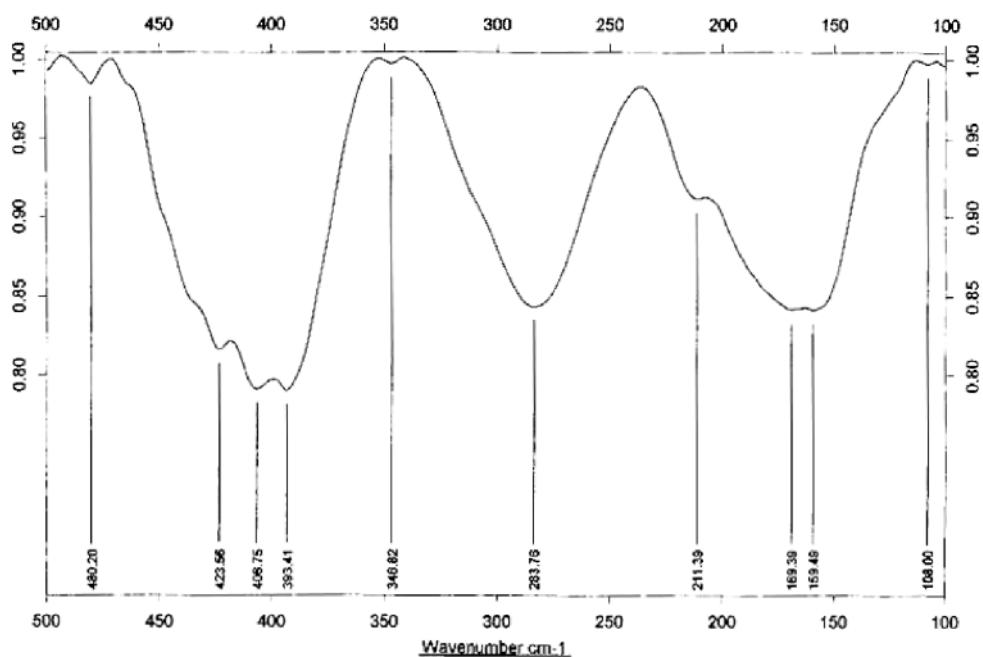


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$

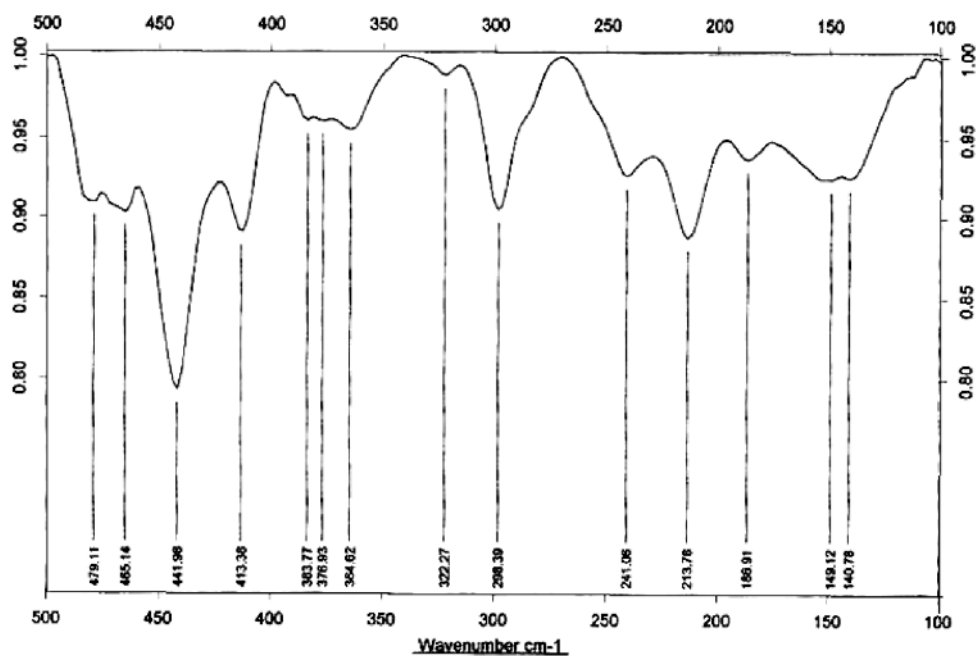


Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4M})_2\text{I}_2] \cdot \text{MeOH}$

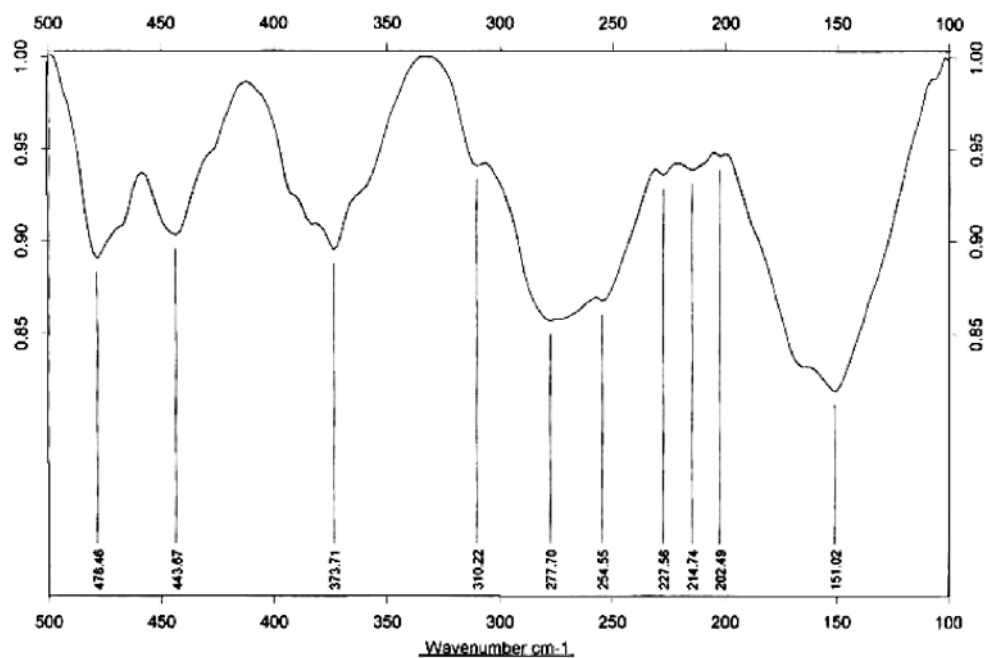
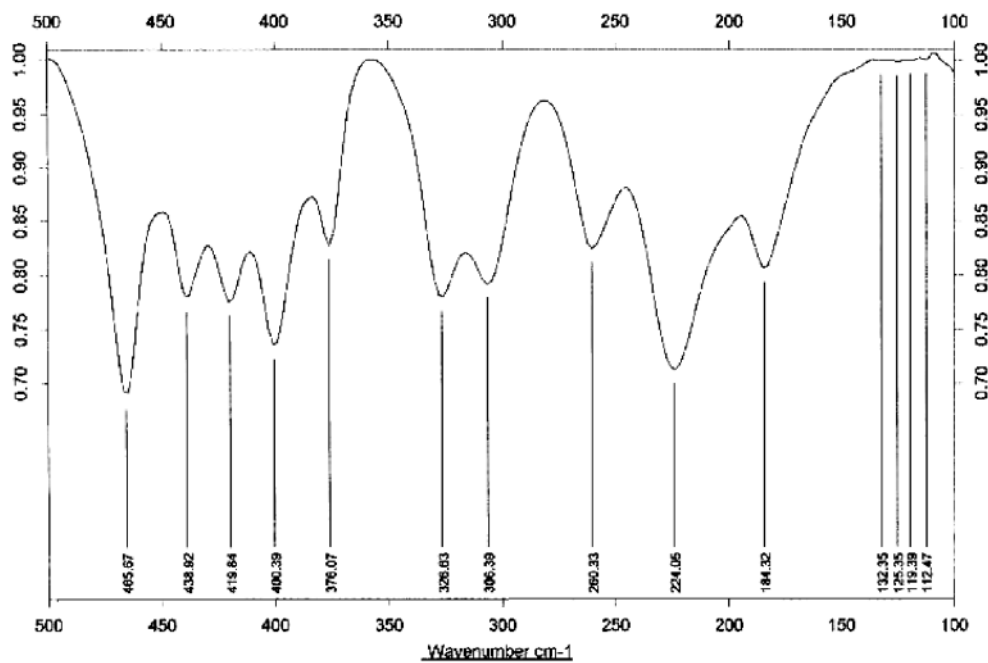
Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_{1/2}]$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

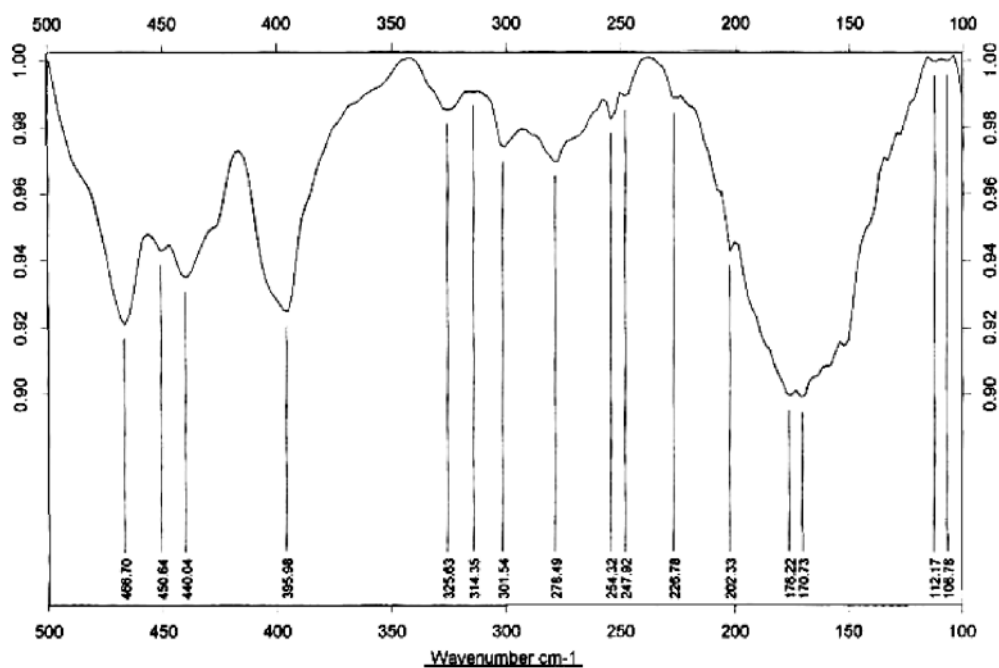


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

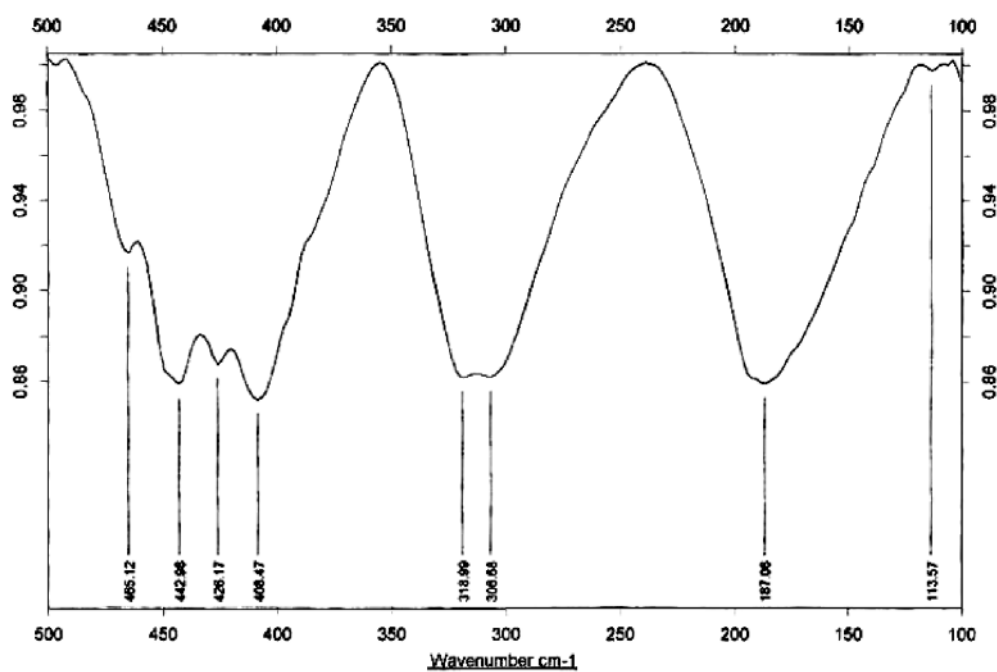


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4M})\text{Cl}]$

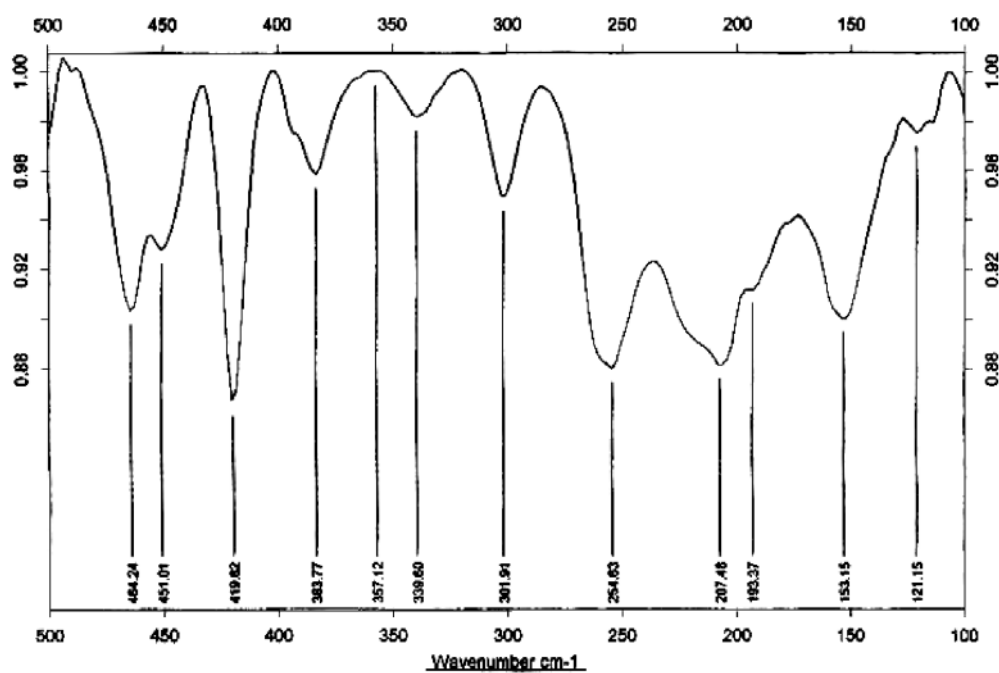
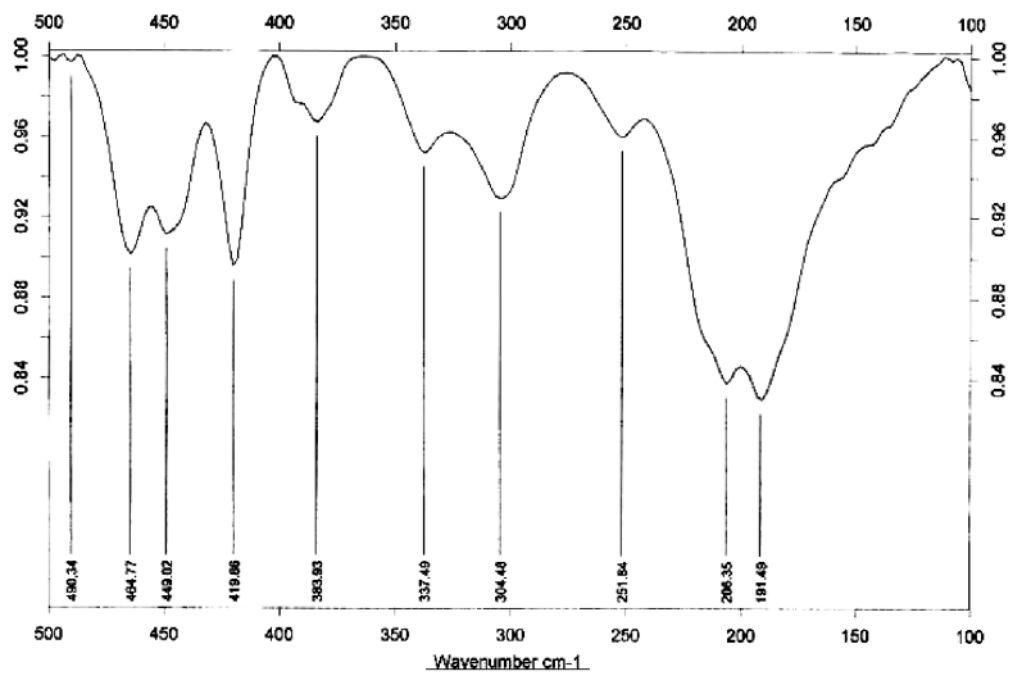
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{ClO}_4)]$ Espectro de $[\text{Ni}(\text{HAB4E})(\text{OAc})_2]$

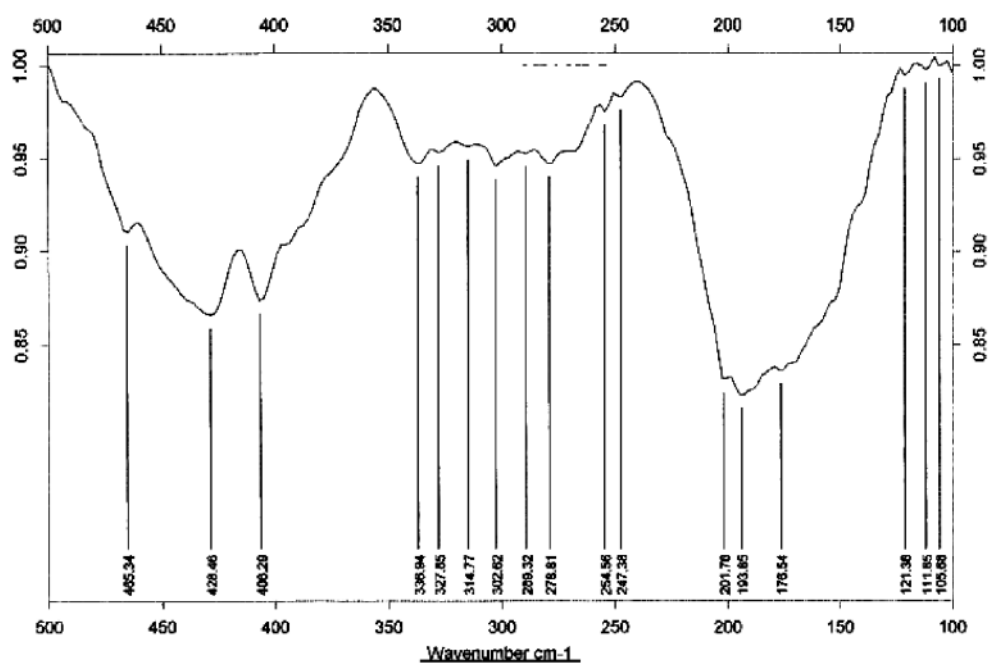


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

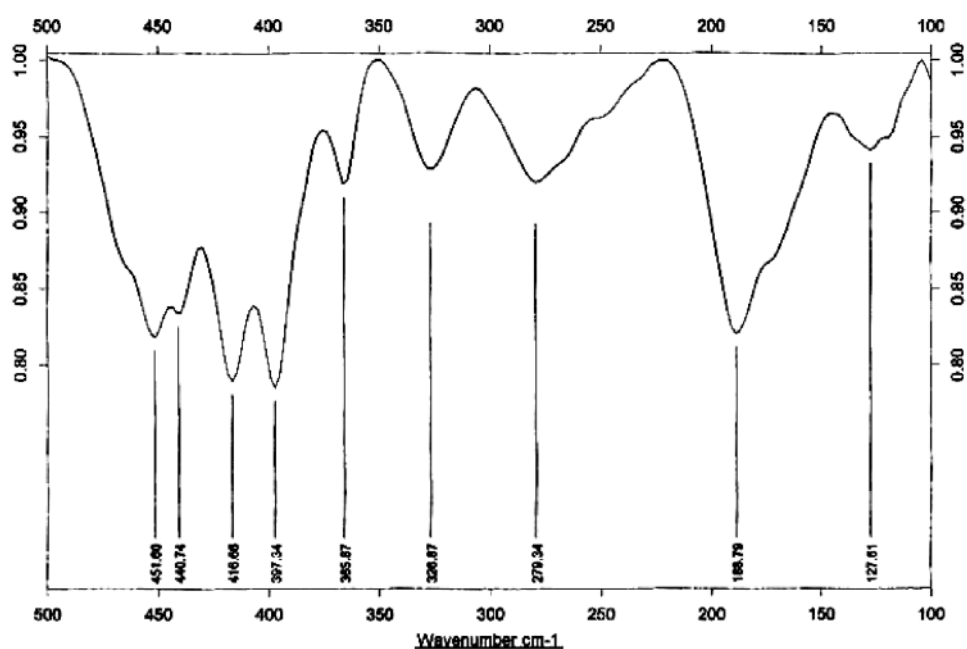


Espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

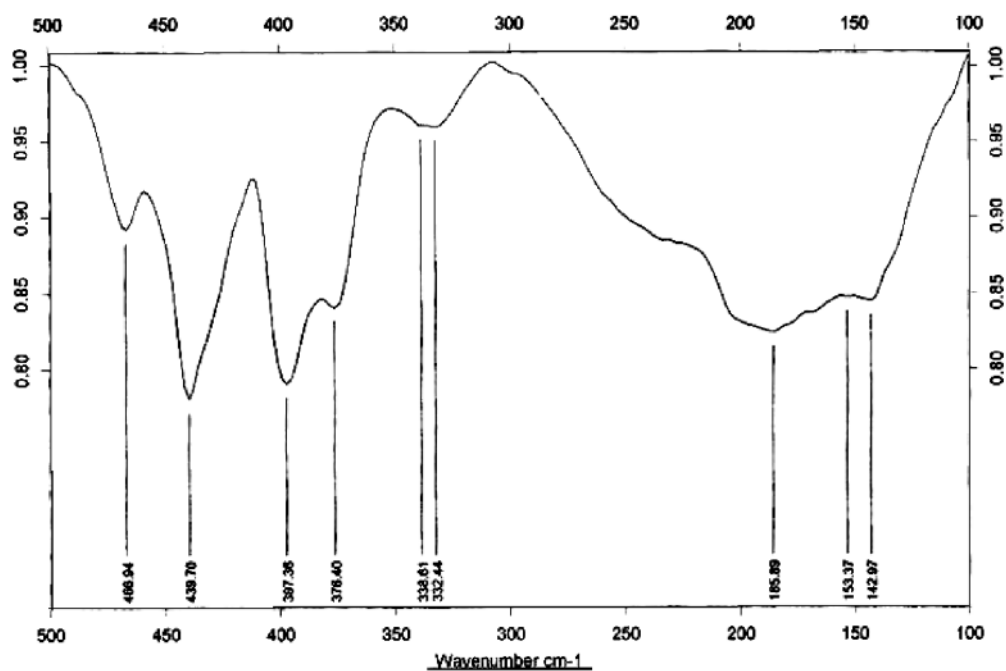
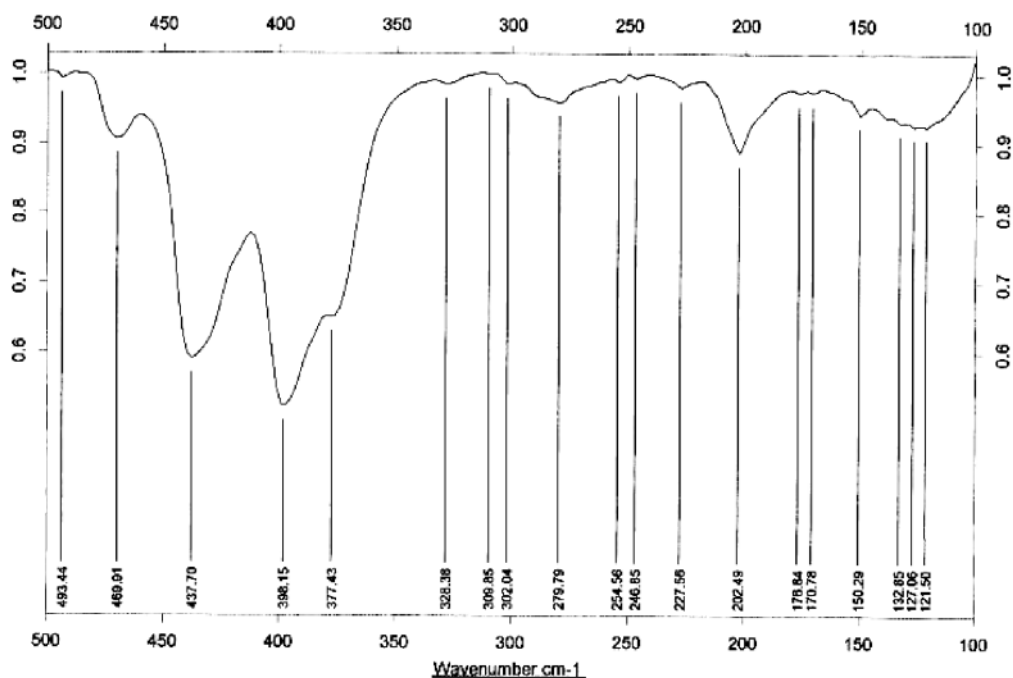
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$



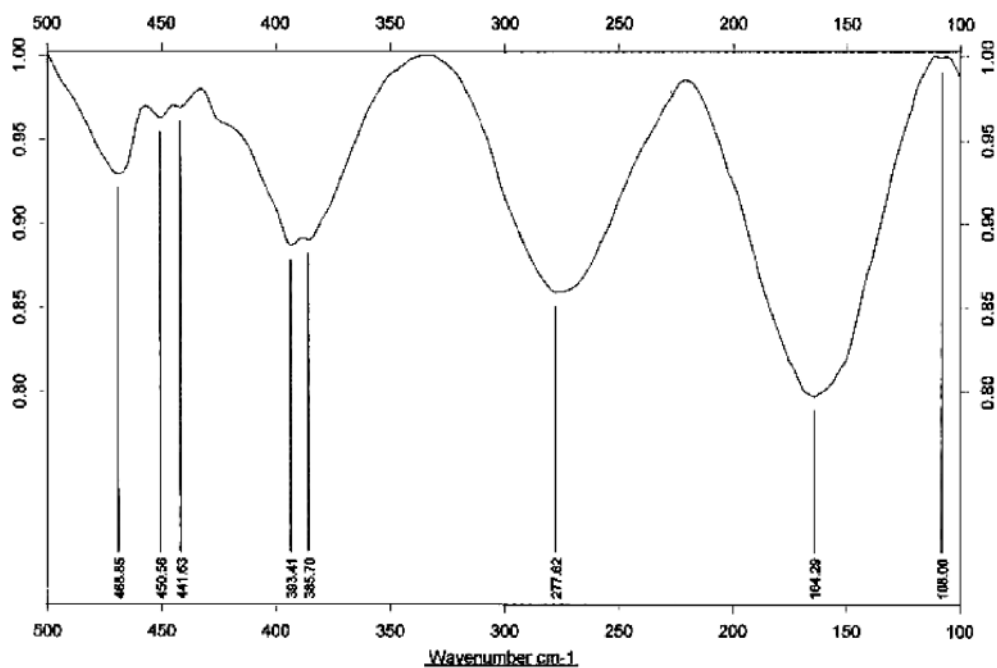
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



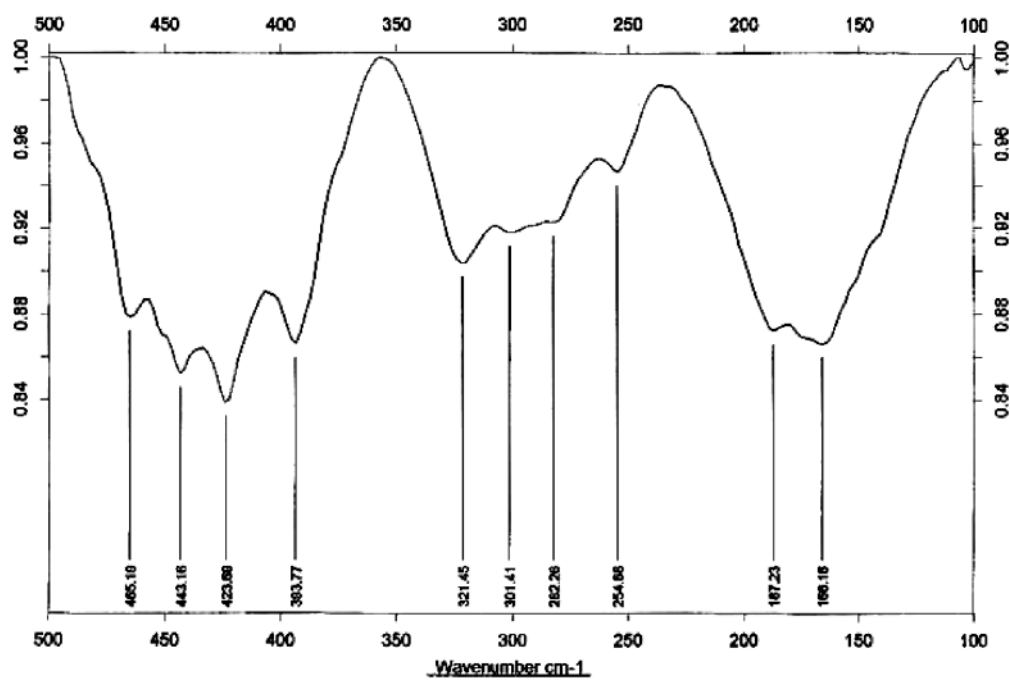
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})(\text{OAc})(\text{MeOH})]$

Espectro de [Cd(AB4E)Cl(H₂O)]

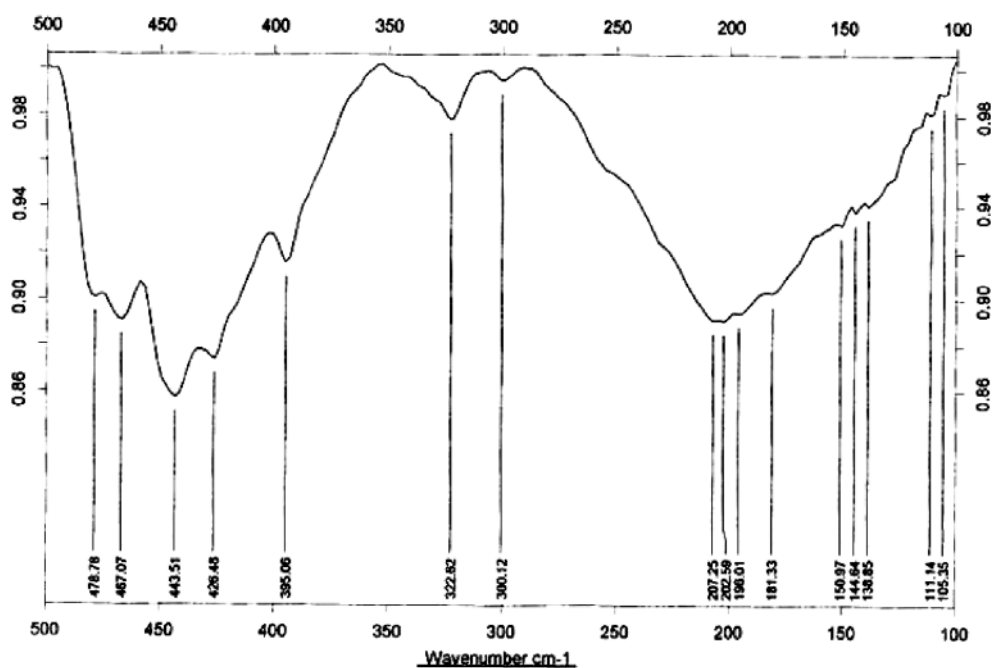
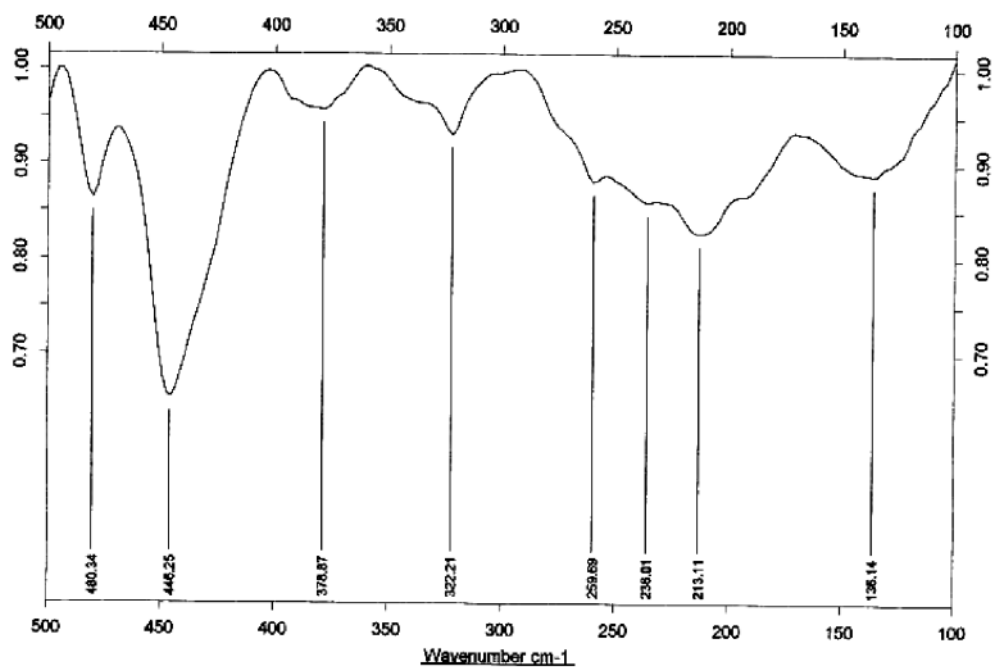
Espectro de [Cd(AB4E)Br(MeOH)]·MeOH

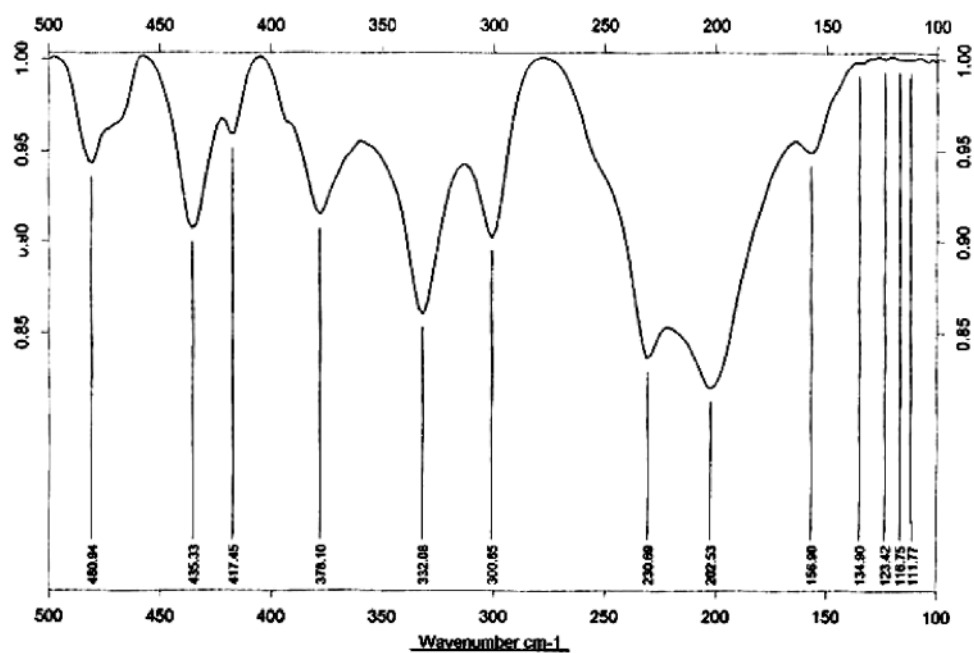


Espectro de $[Cd(HAB4E)_2I_2] \cdot MeOH$

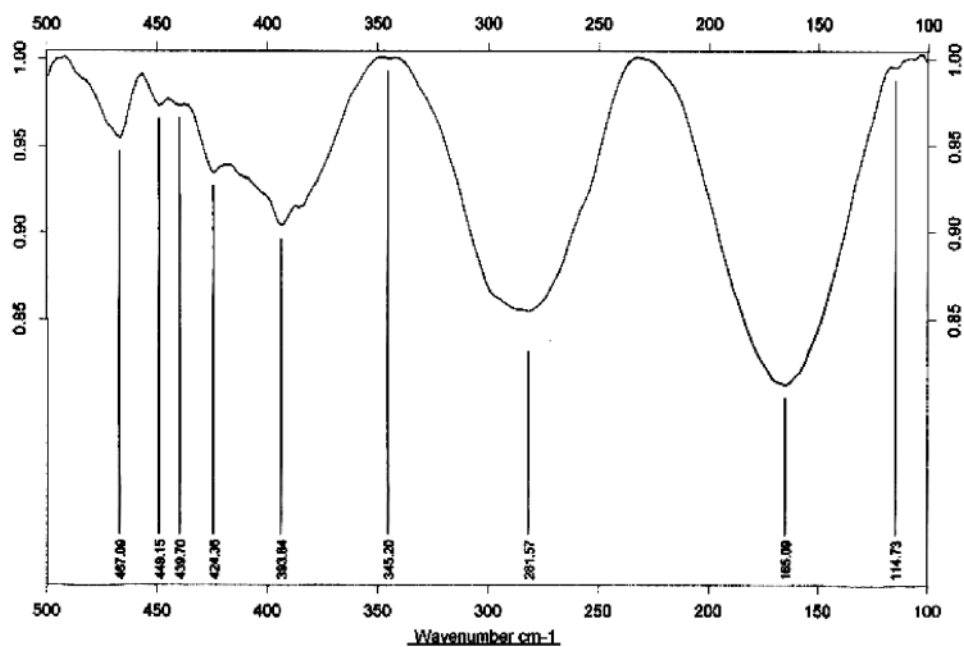


Espectro de $[Cd(AB4E)(OAc)(H_2O)_{1/2}]$

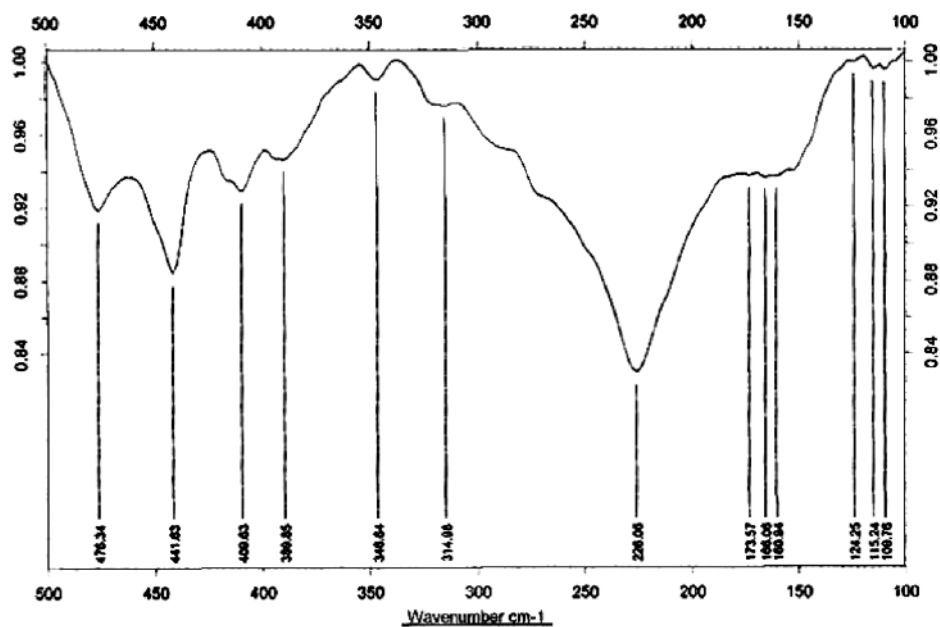
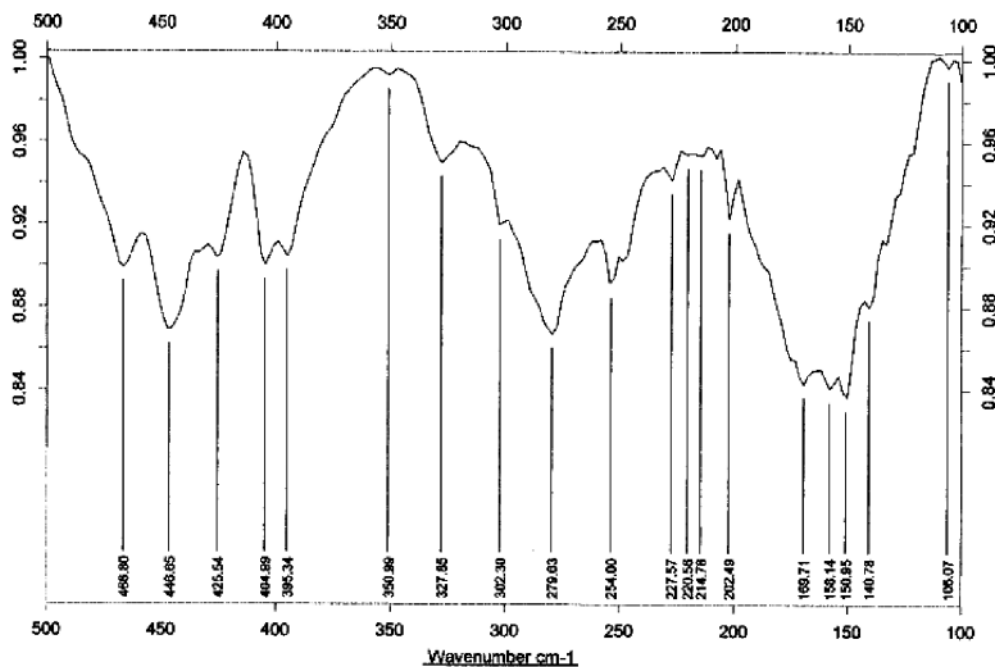
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

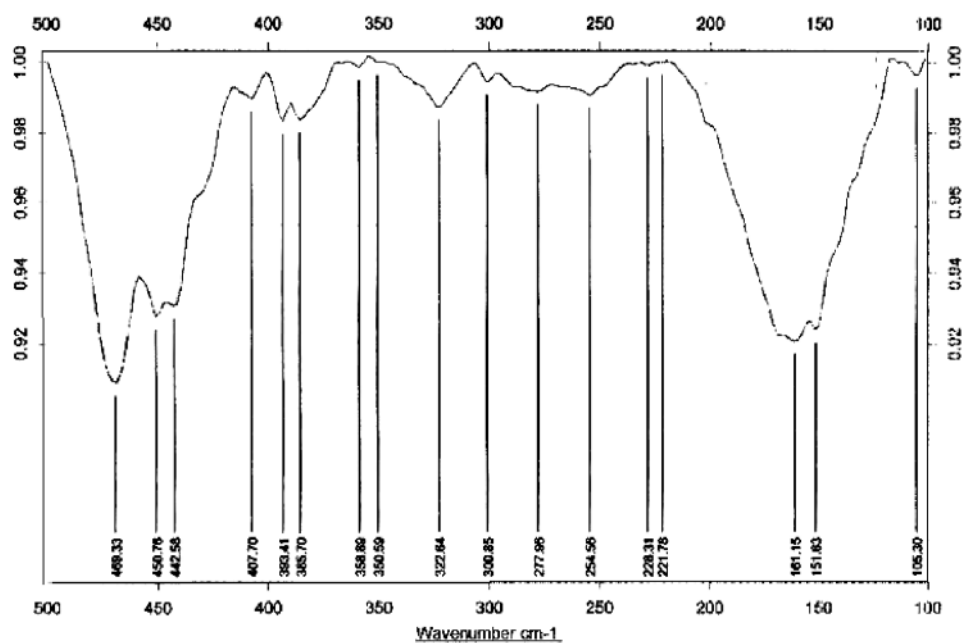


Espectro de [Cu(AB4E)Cl]·1/2EtOH

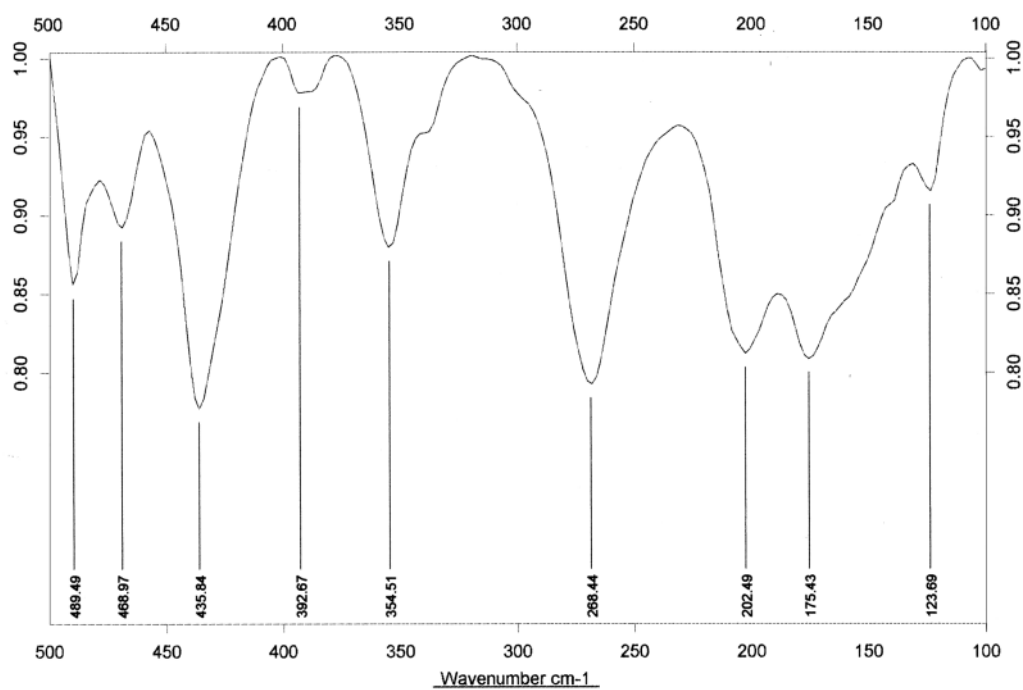


Espectro de [Cu(AB4E)(H₂O)]·(ClO₄)(H₂O)

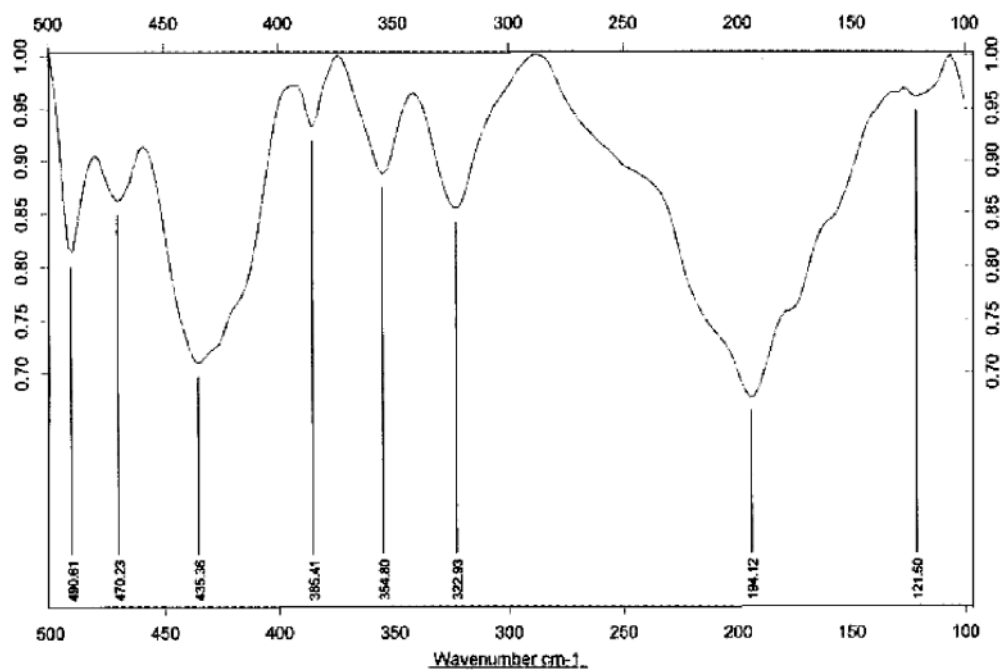
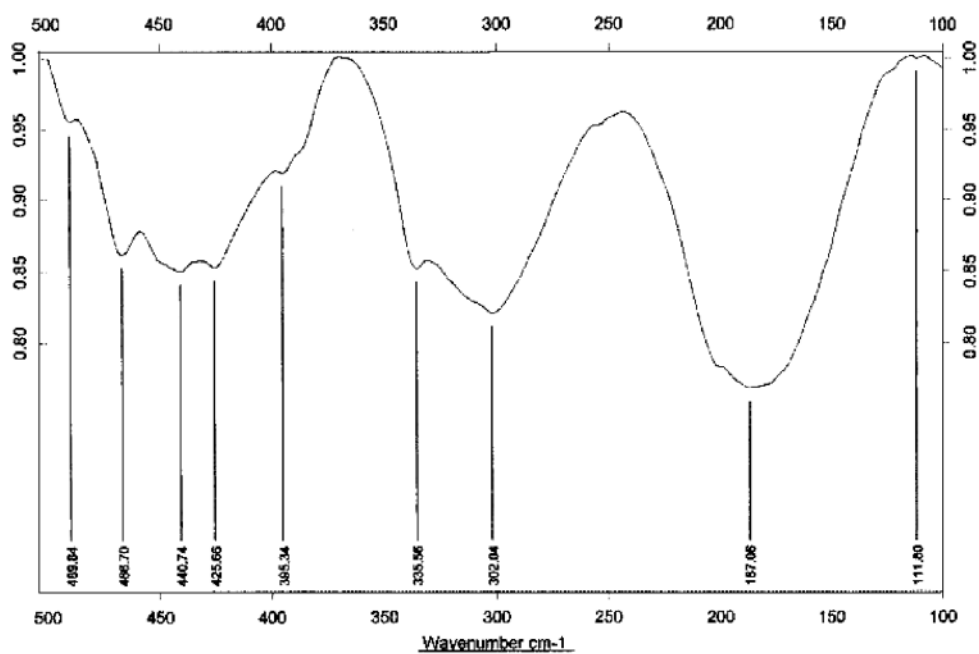
Espectro de $[\text{Ni}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

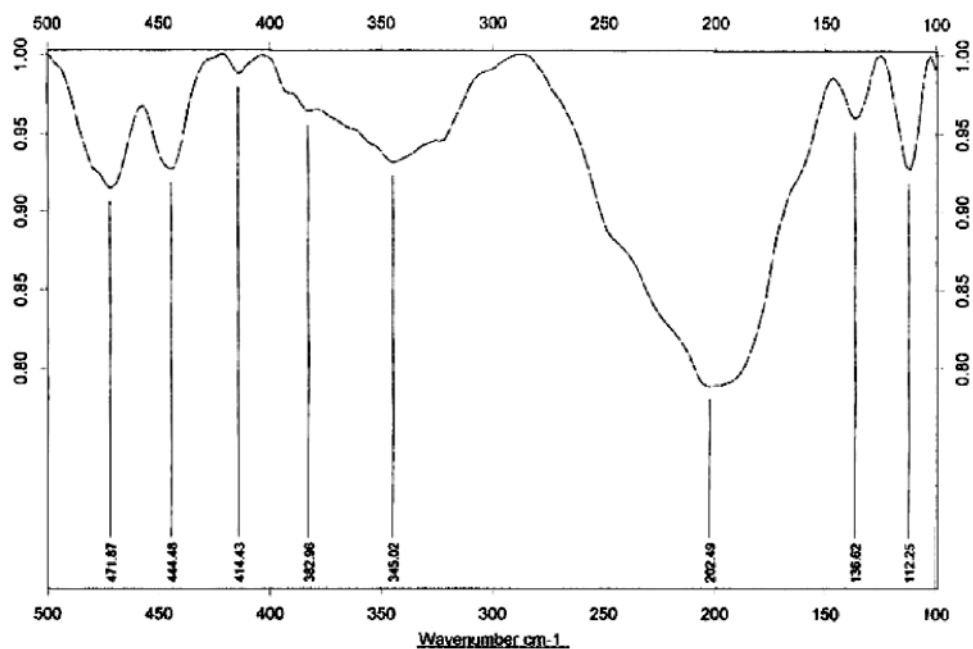


Espectro de [Pt(AB4DM)Cl]·3H₂O

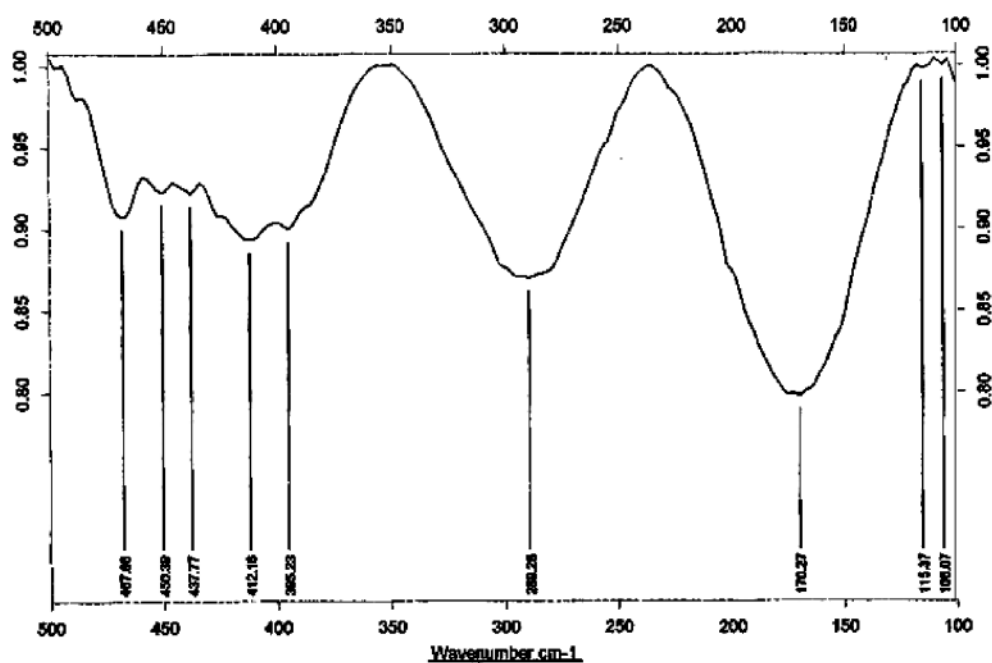


Espectro de [Zn(AB4DM)Cl(H₂O)]·H₂O

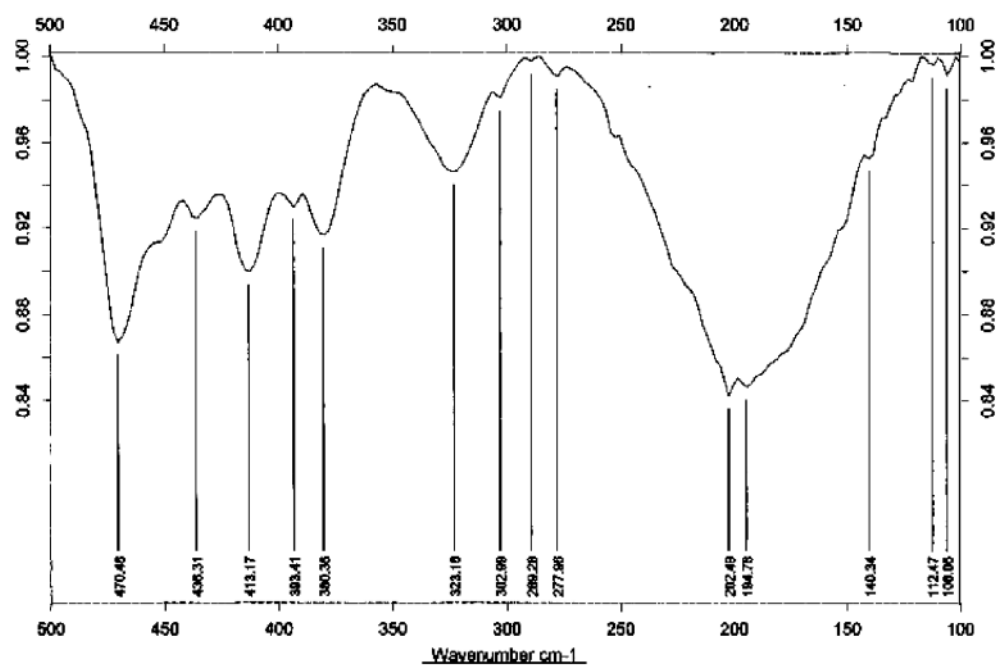
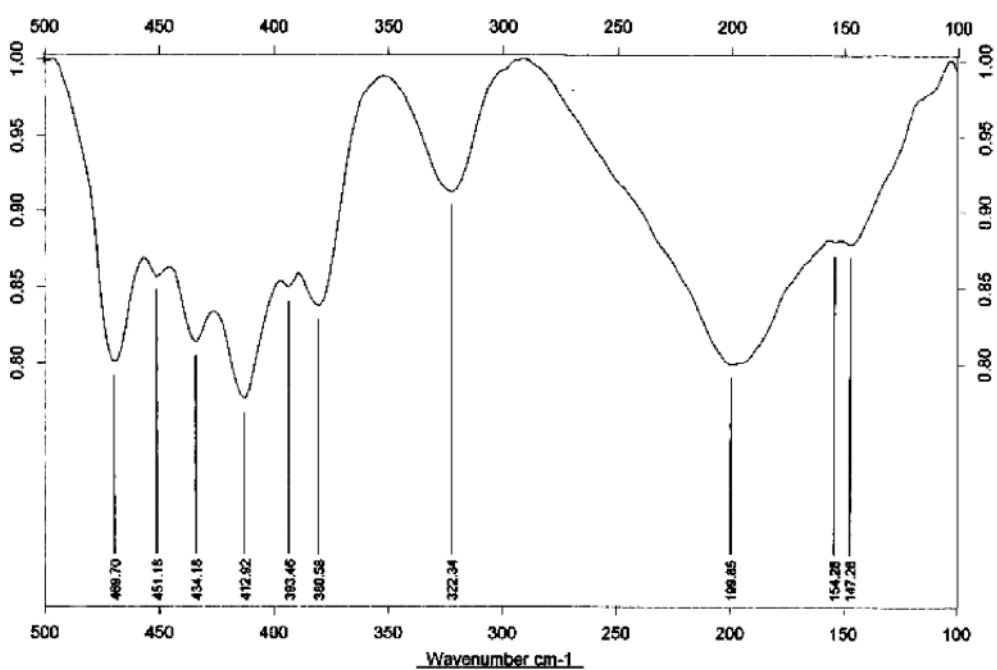
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$ Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{I}(\text{MeOH})]$

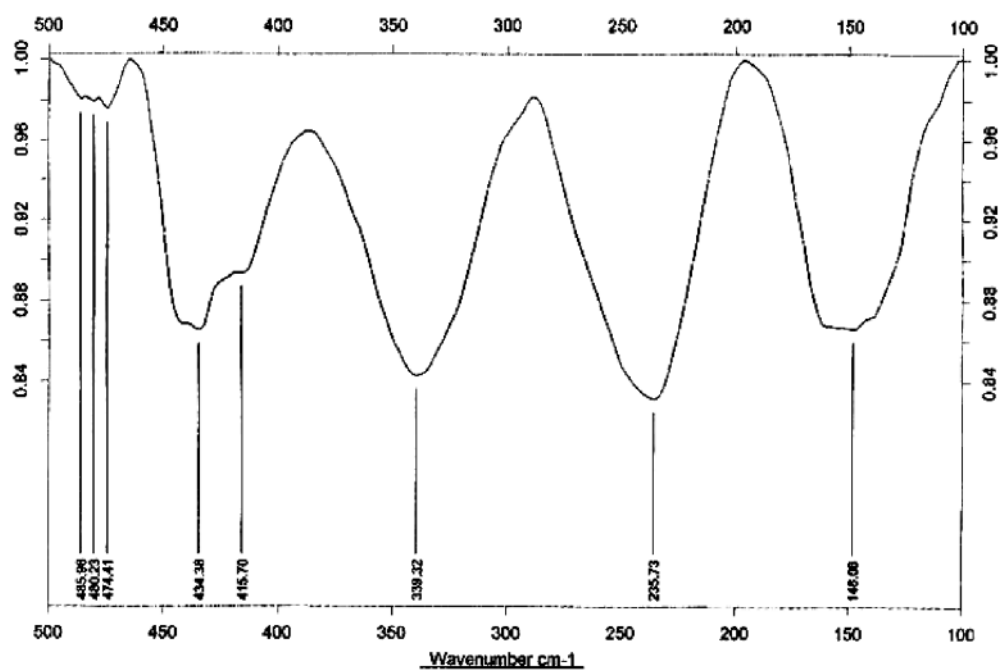


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

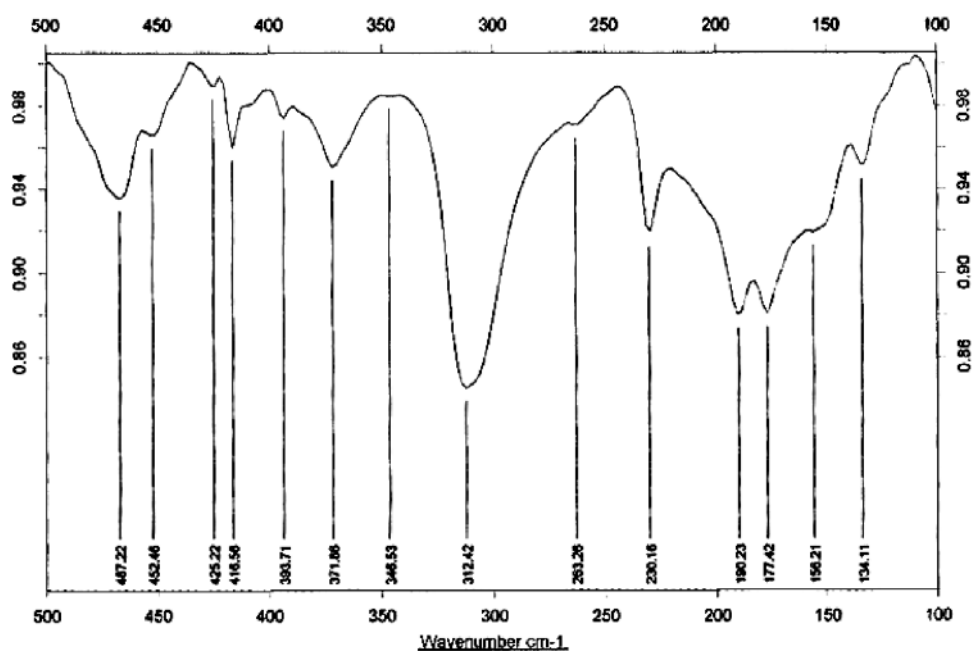


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{MeOH})]$

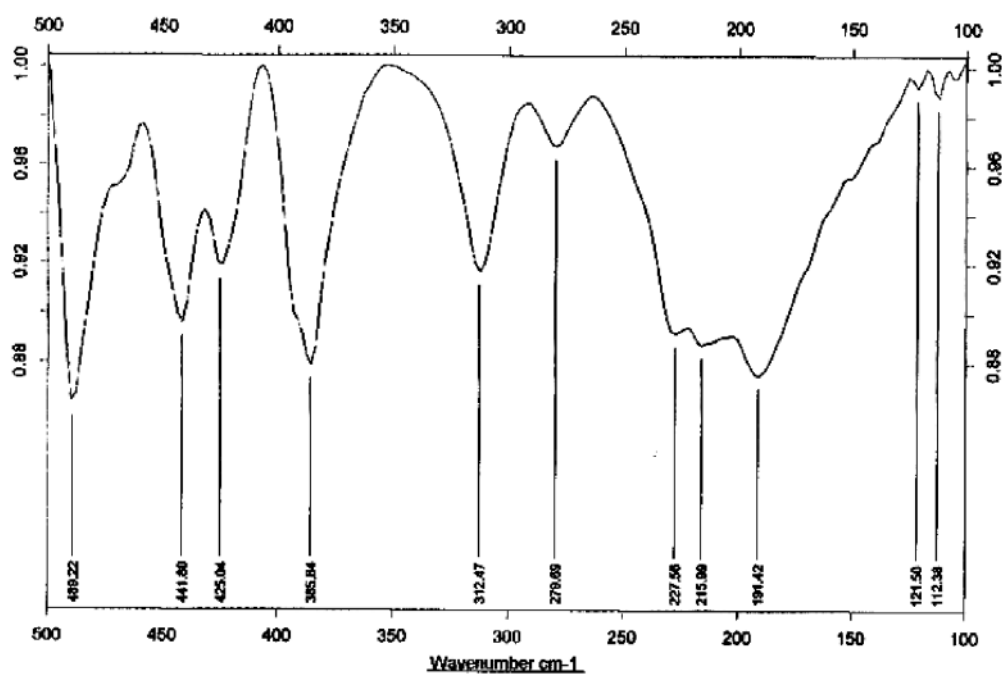
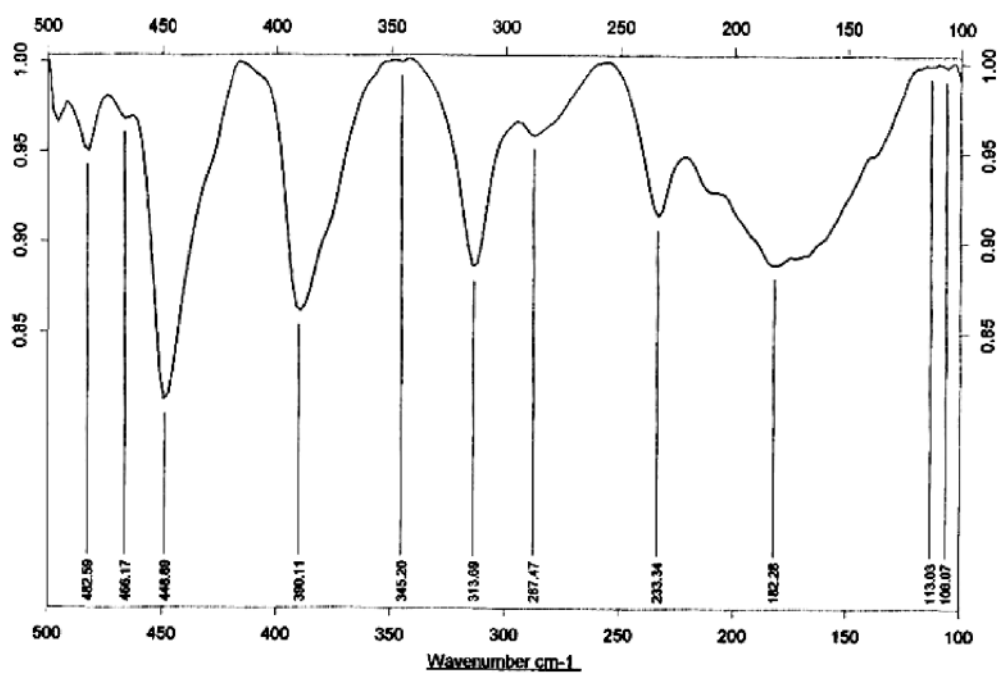
Espectro de $[Cd(HAB4DM)_2Br_2] \cdot MeOH$ Espectro de $[Cd(HAB4DM)(AB4DM)I] \cdot H_2O$

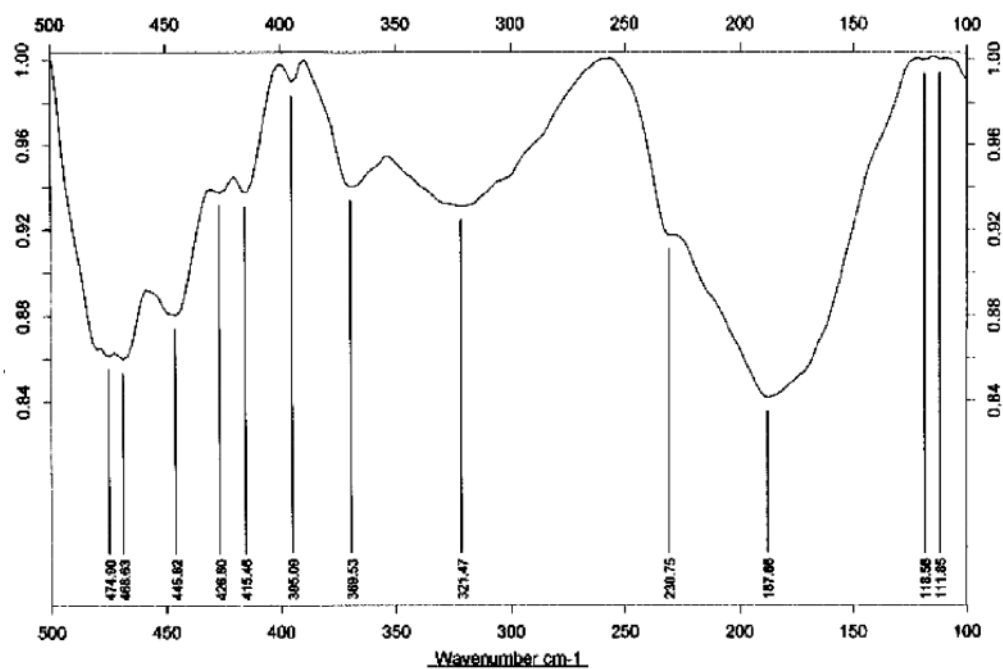


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

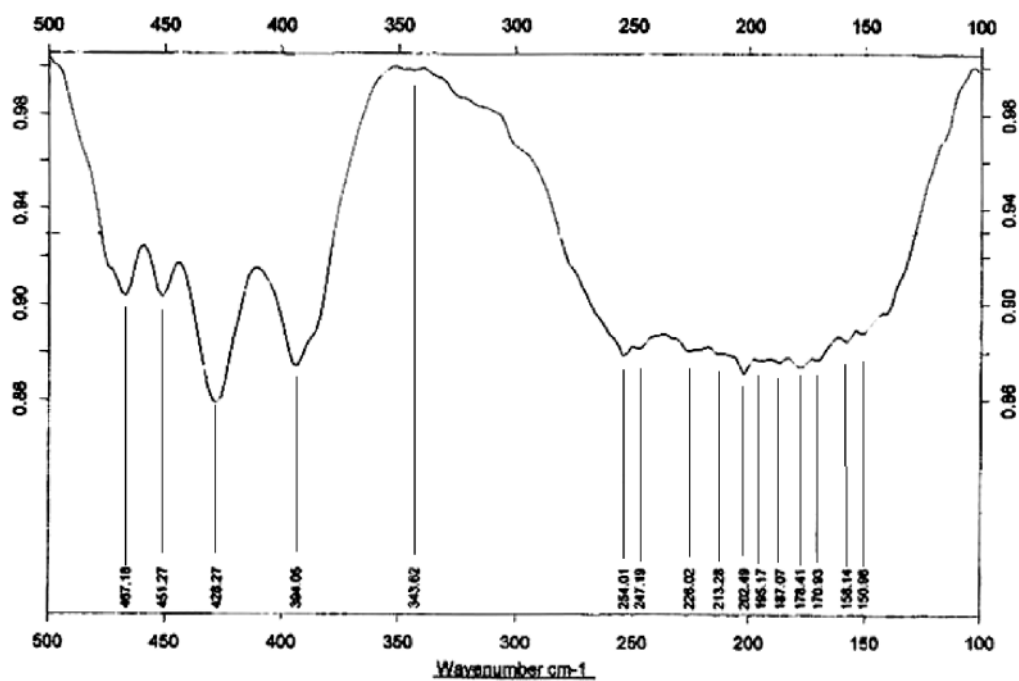


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{OAc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

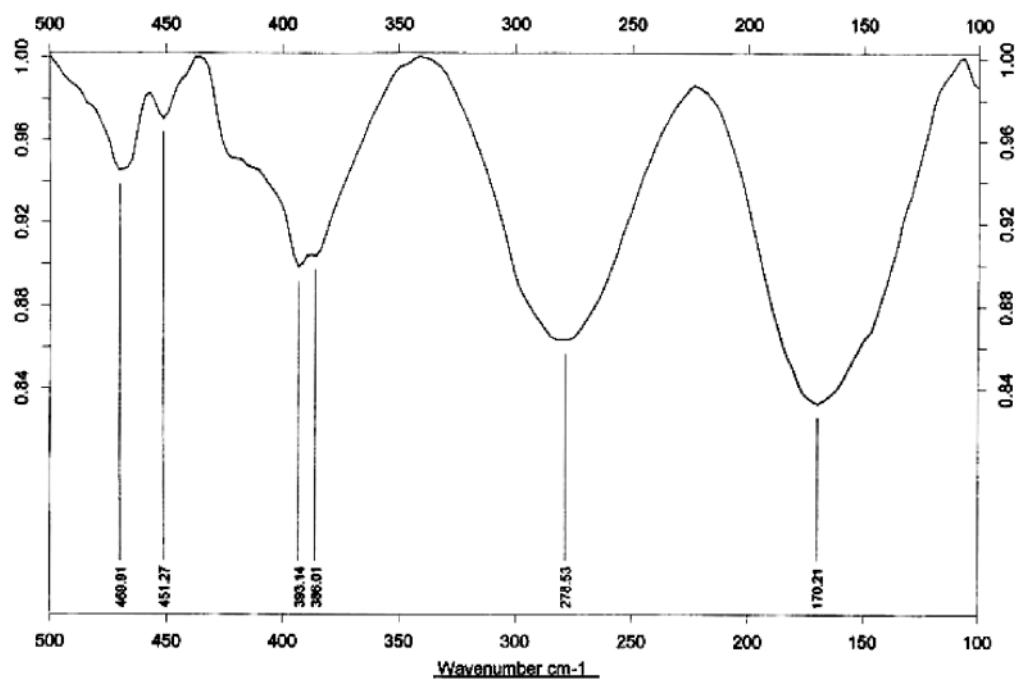
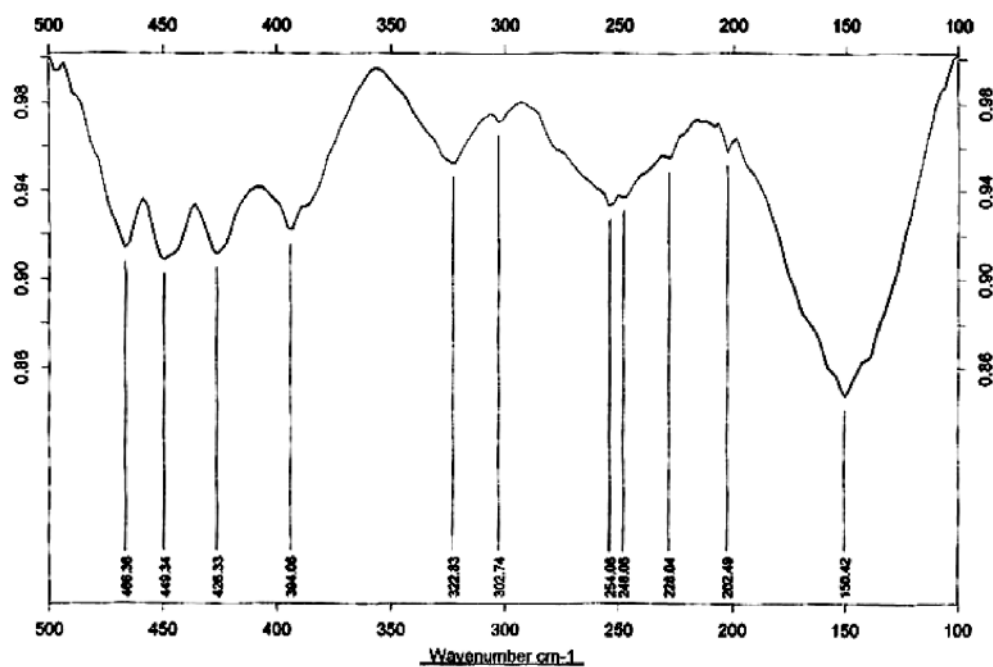
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{NO}_3)]$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

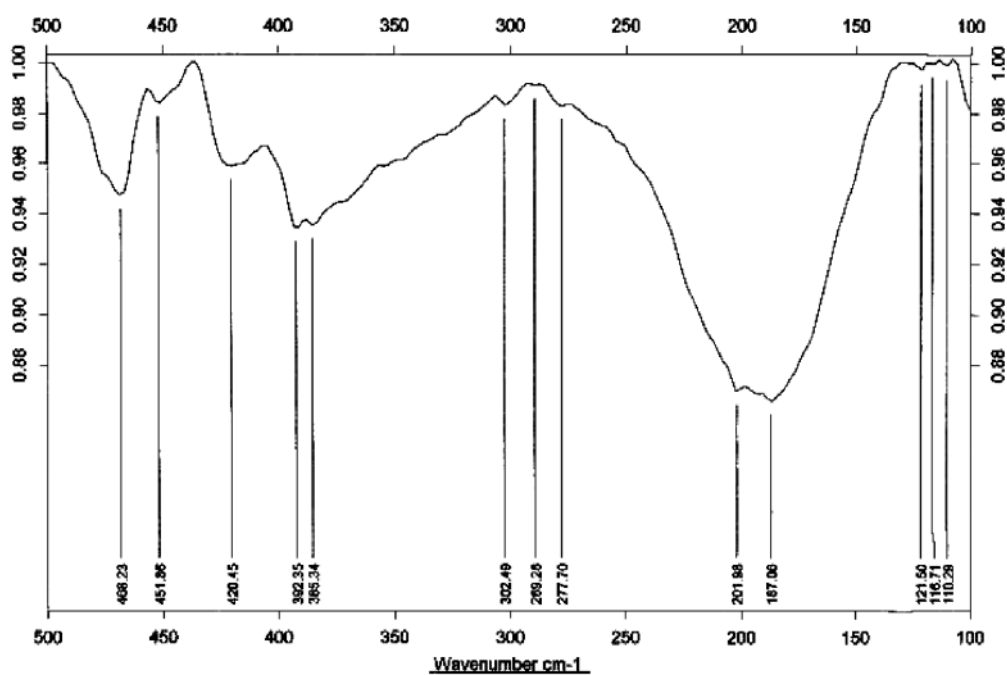


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{ClO}_4$

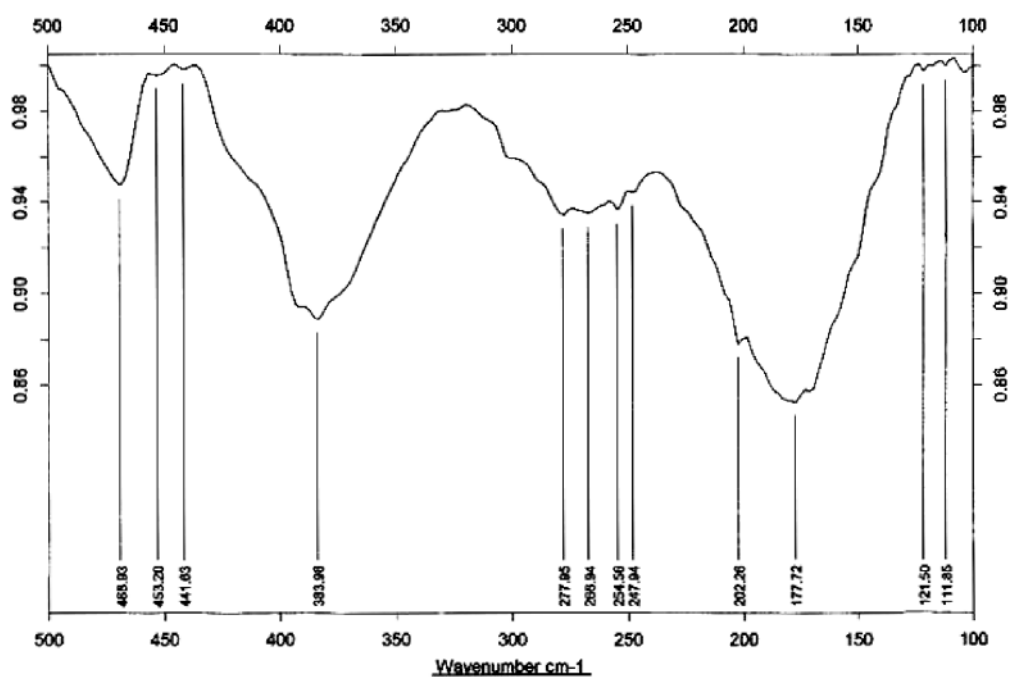


Espectro de $[\text{Ni}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

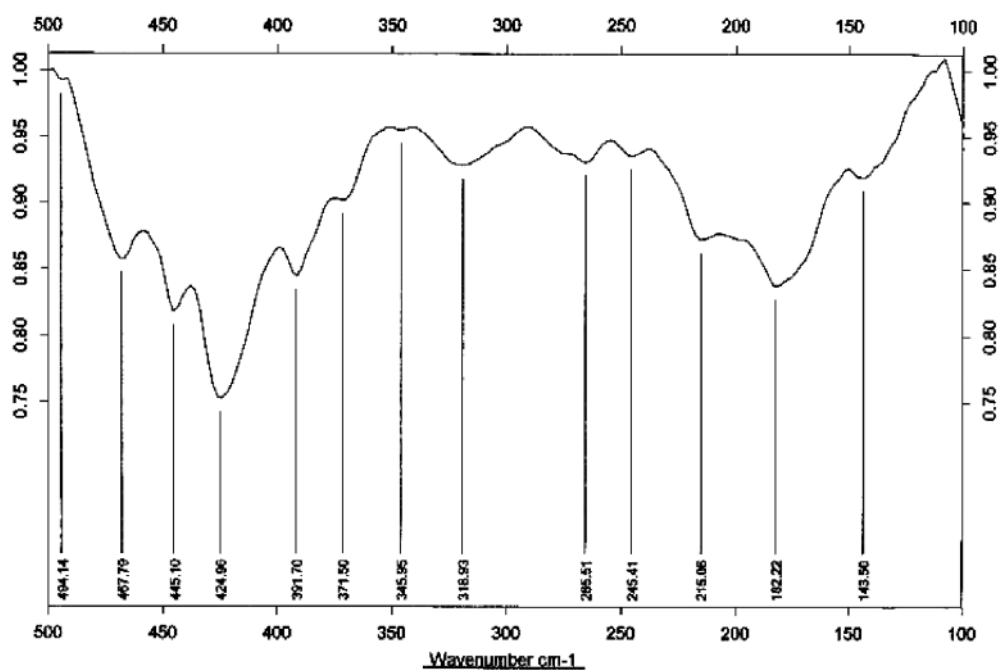
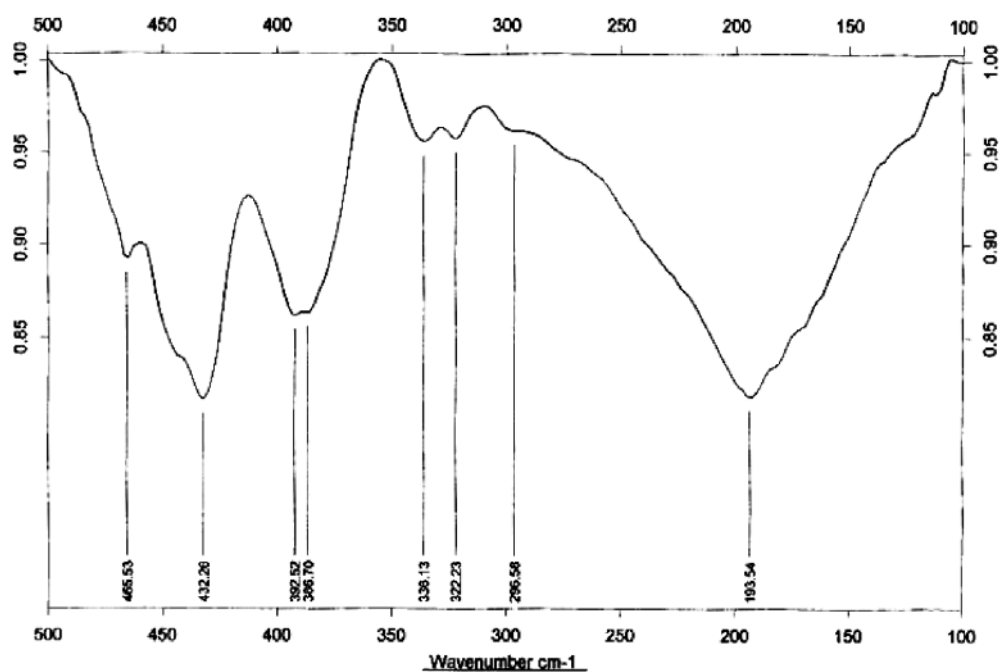
Espectro de [Pd(AB4Pip)Cl]·3H₂OEspectro de [Pt(AB4Pip)Cl]·6H₂O

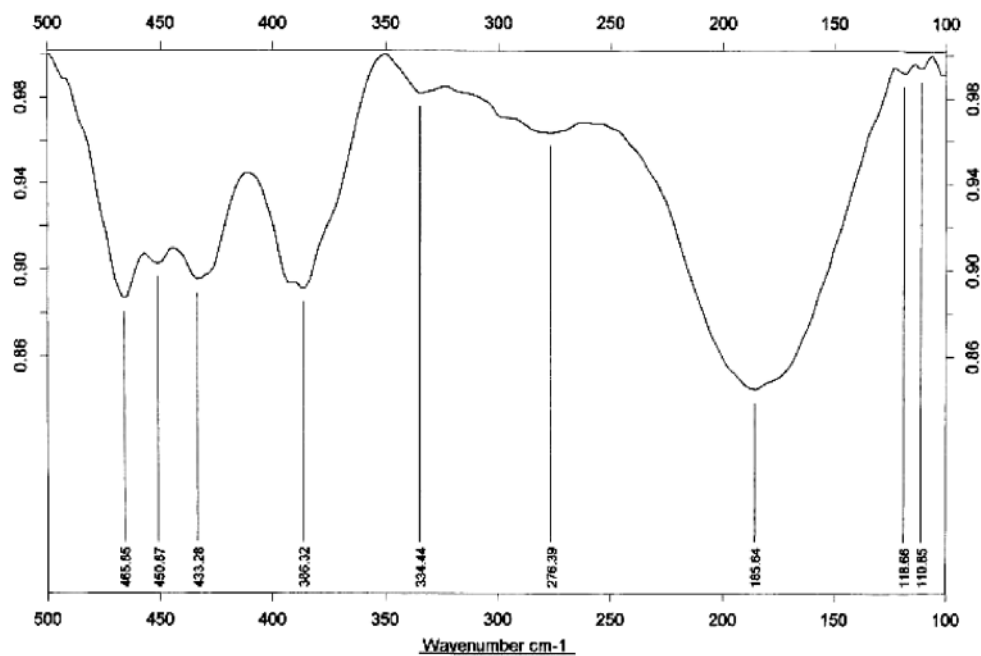


Espectro de $[Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)Cl]$

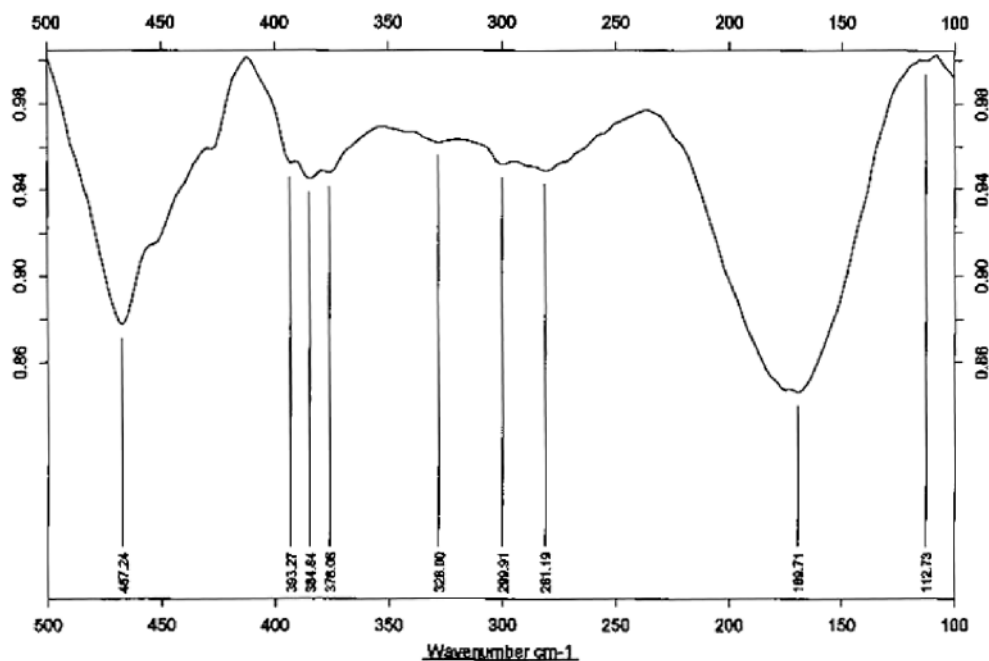


Espectro de $[Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)Br] \cdot H_2O$

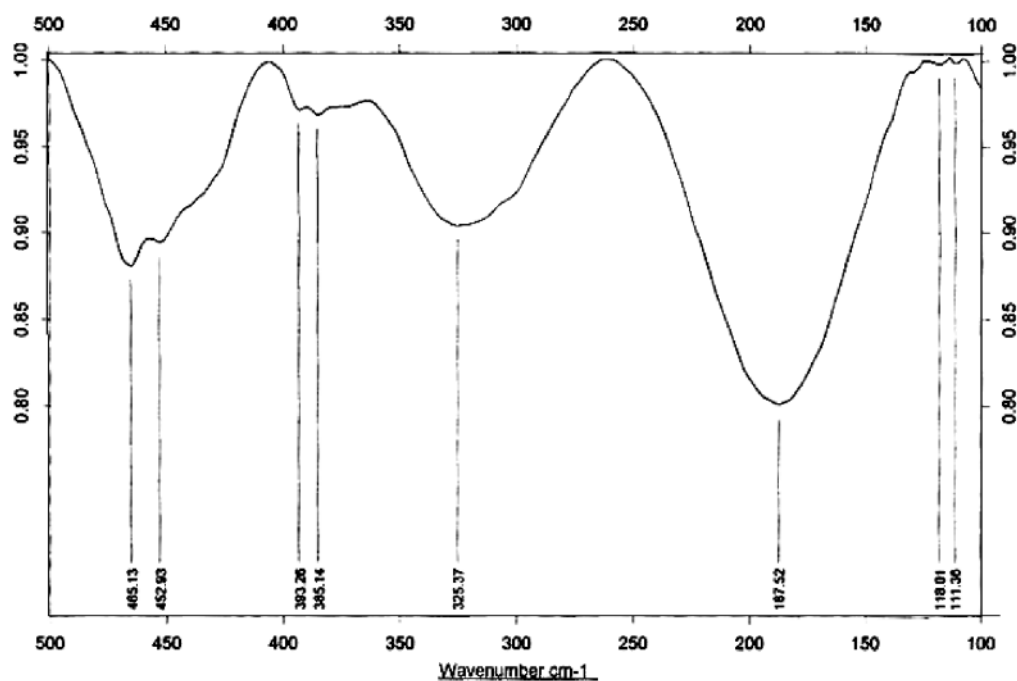
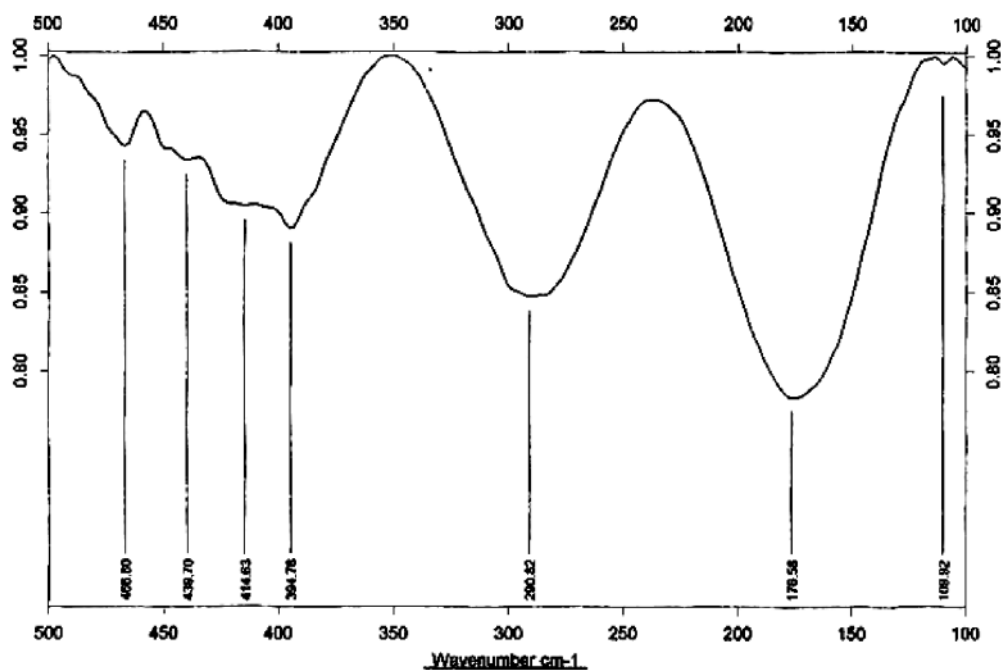
Espectro de $[Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)I] \cdot MeOH$ Espectro de $[Zn(AB4Pip)(OAc)(H_2O)] \cdot H_2O$

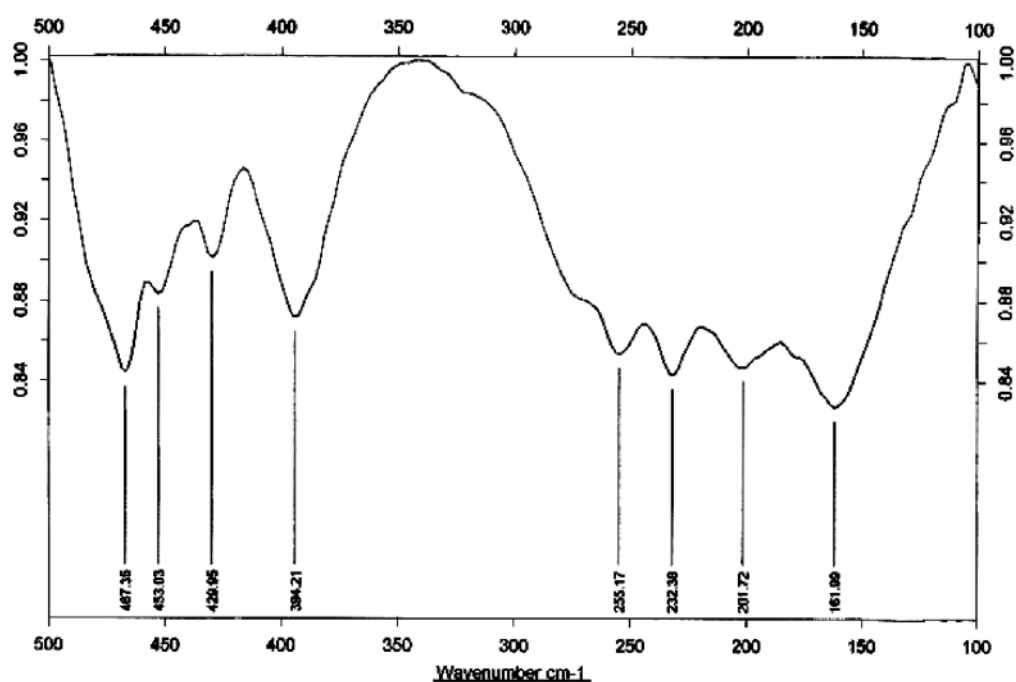


Espectro de $[Cd(AB4Pip)Cl(MeOH)] \cdot MeOH$

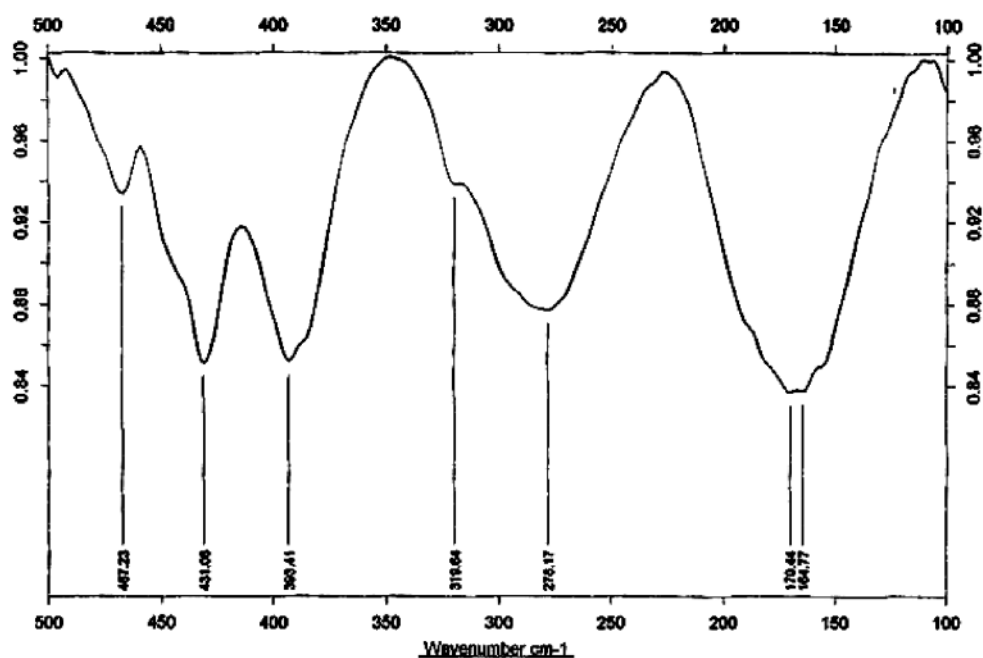


Espectro de $[Cd(HAB4Pip)(AB4Pip)Br] \cdot H_2O$

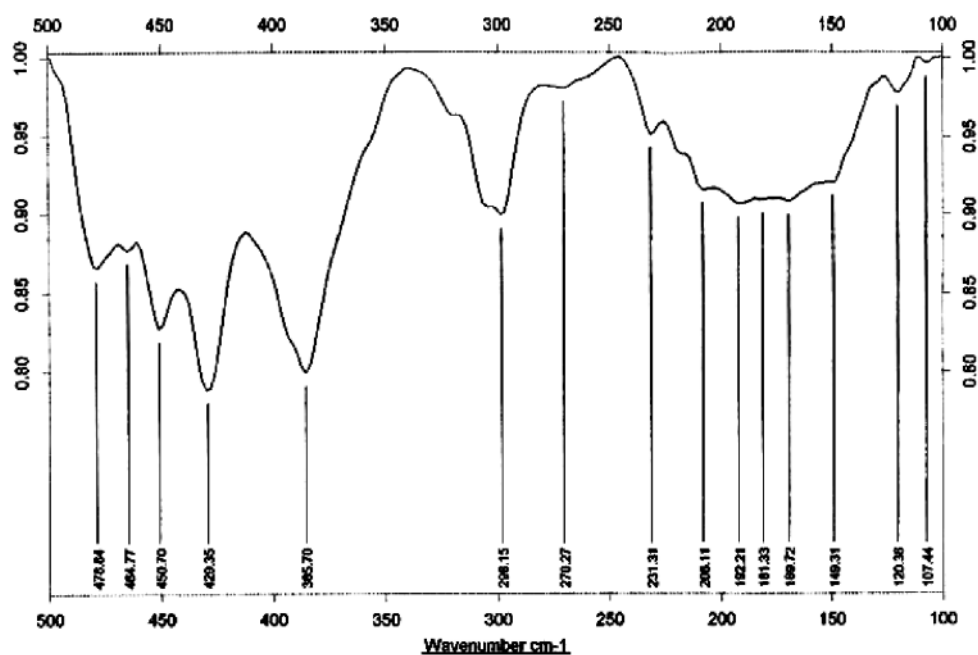
Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



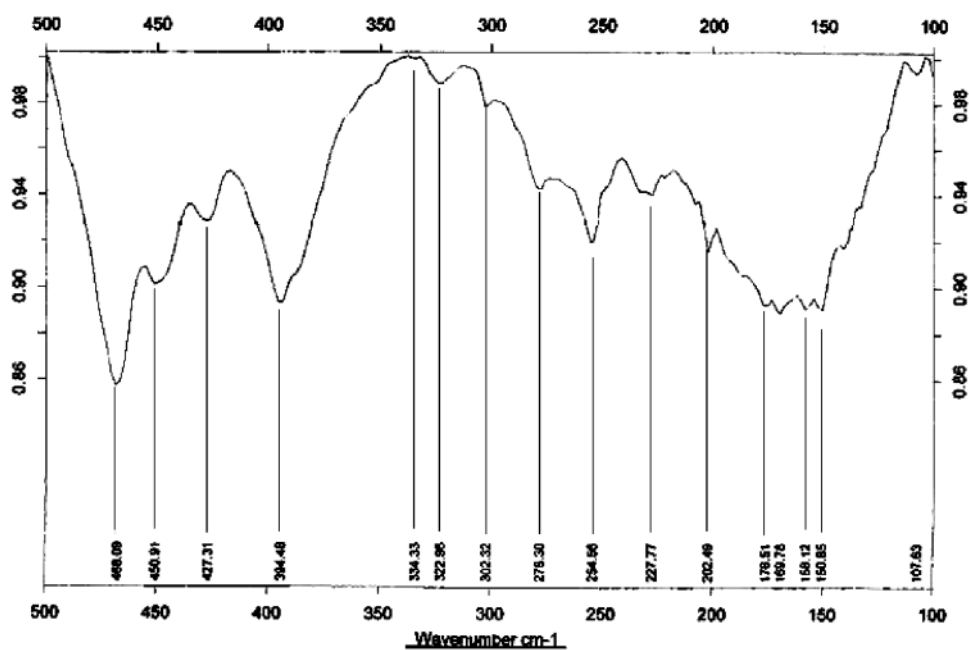
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

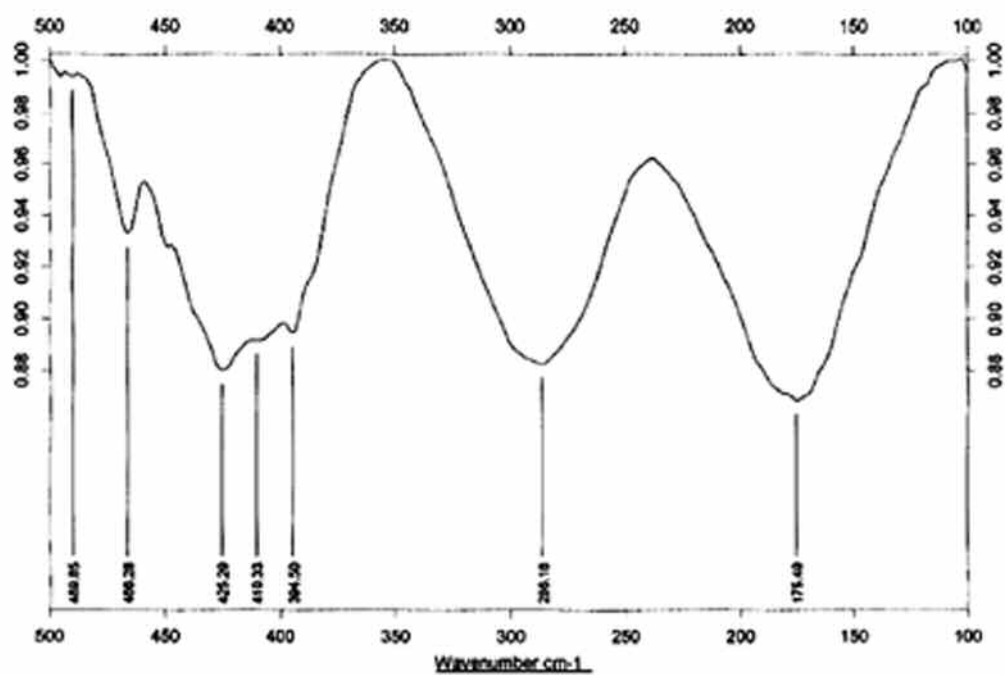


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{NO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

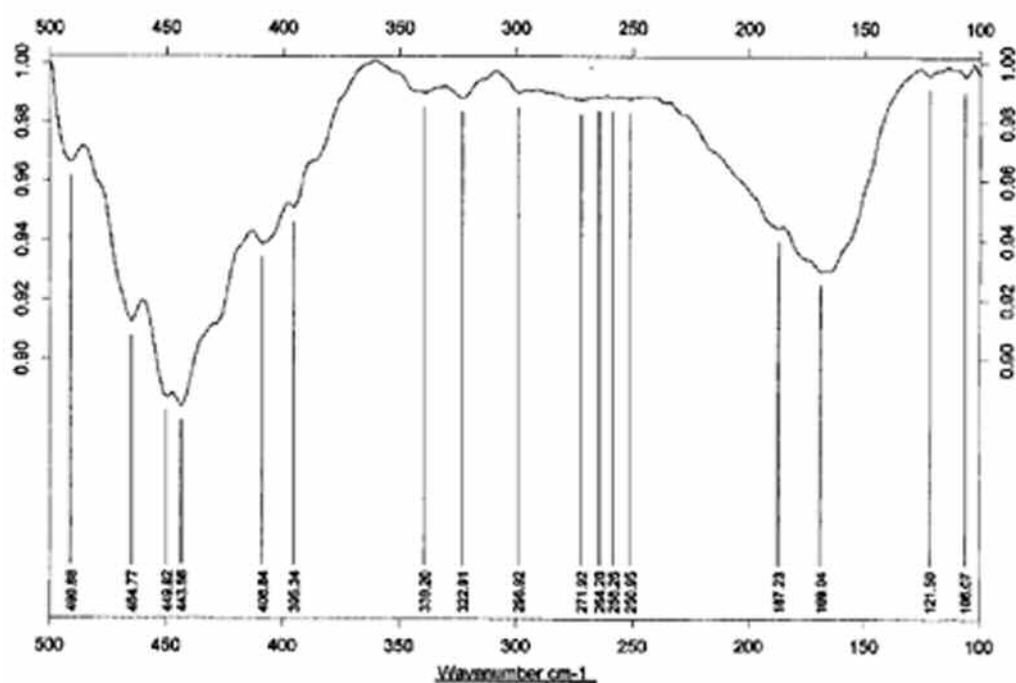


Espectro de [Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH

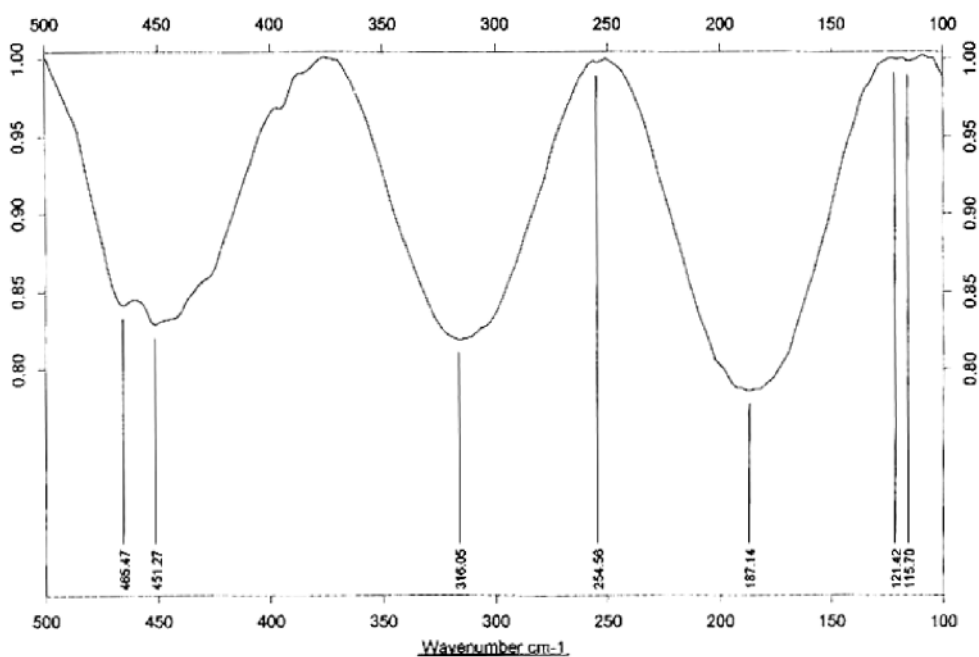
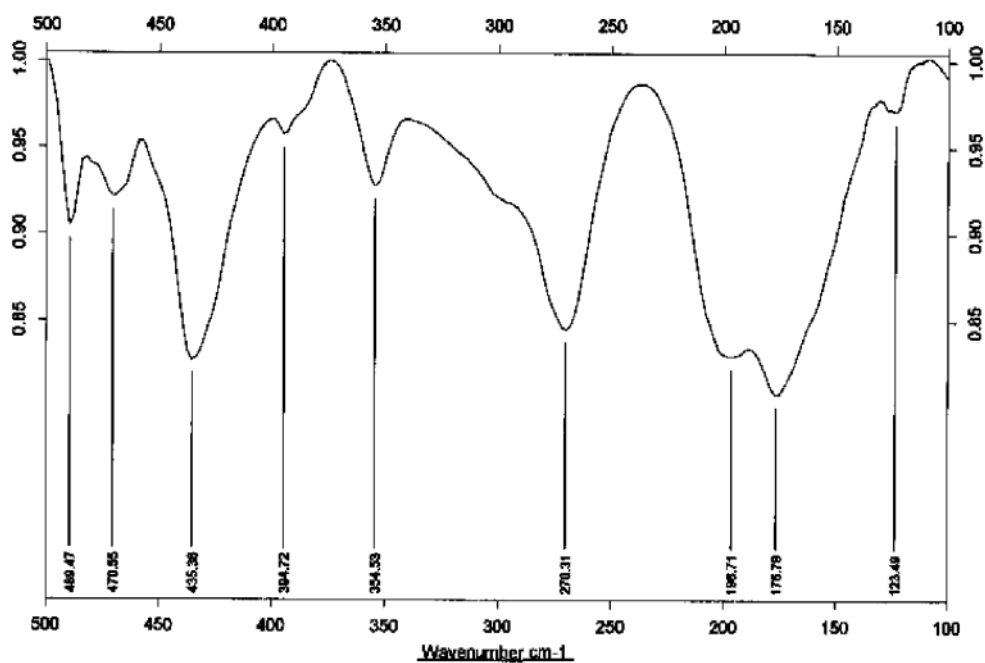
Espectro de [Cu(AB4Pip)(ClO₄)]·EtOH

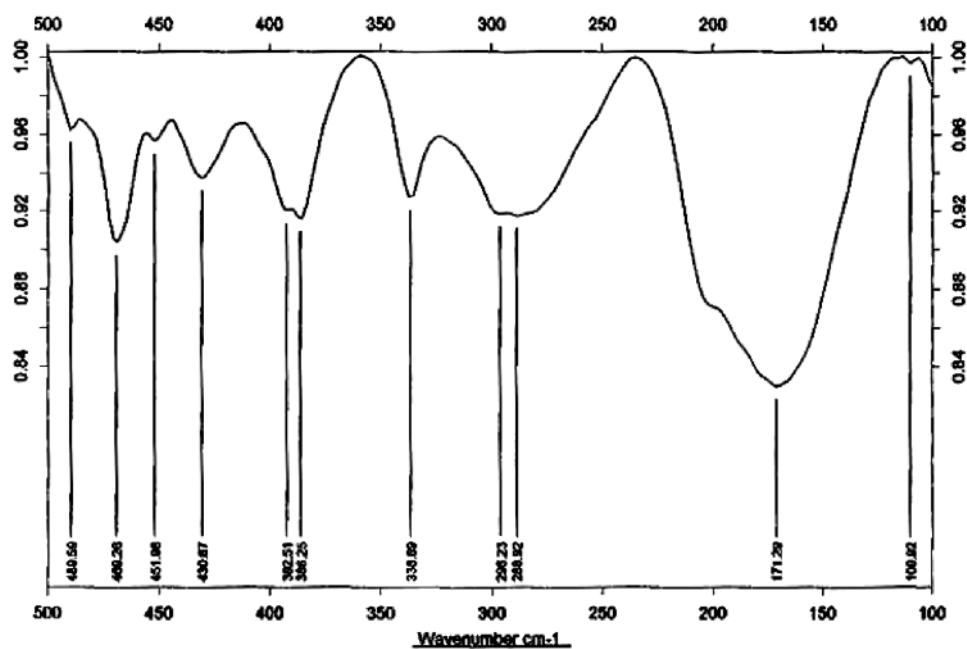


Espectro de $[\text{Ni}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$

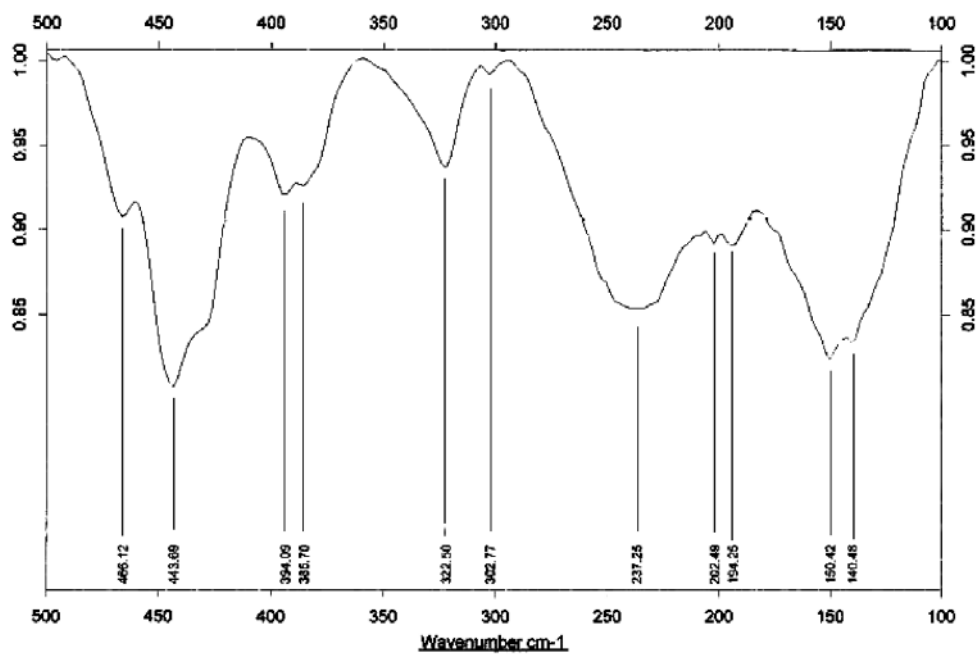


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

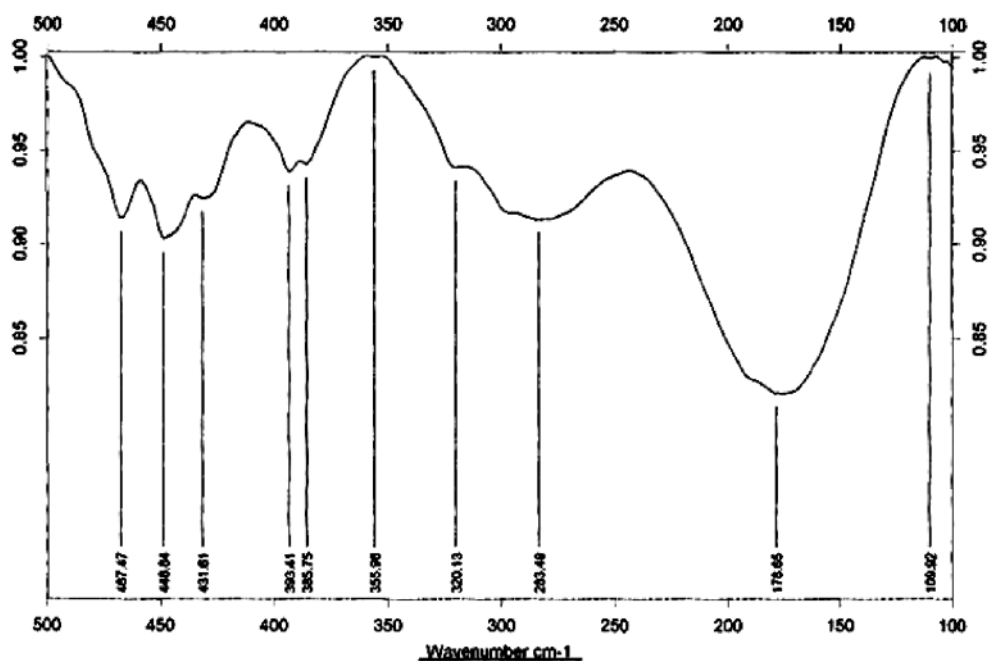
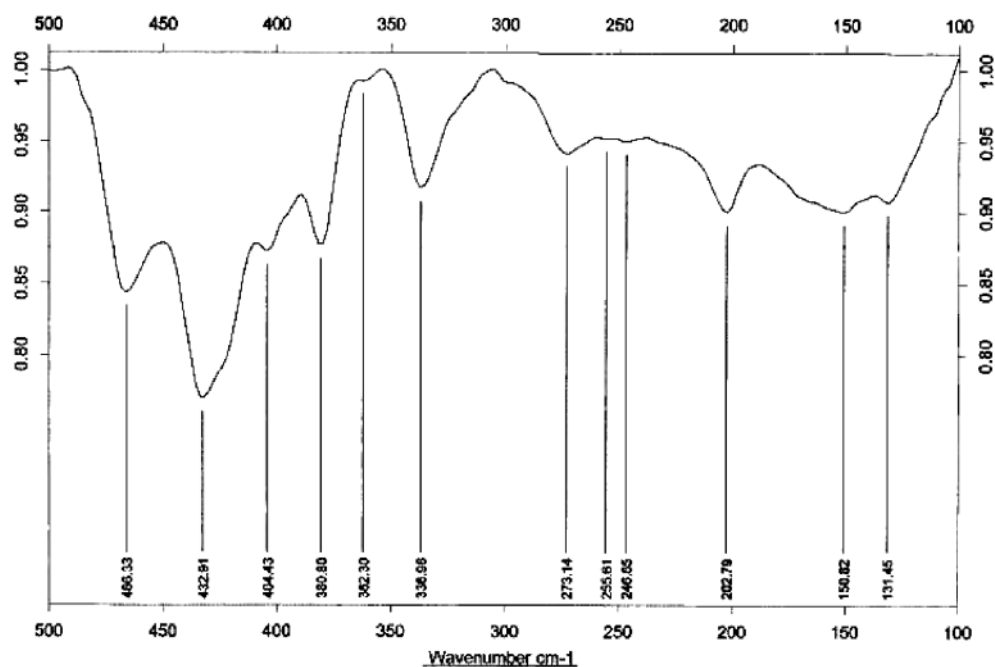
Espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

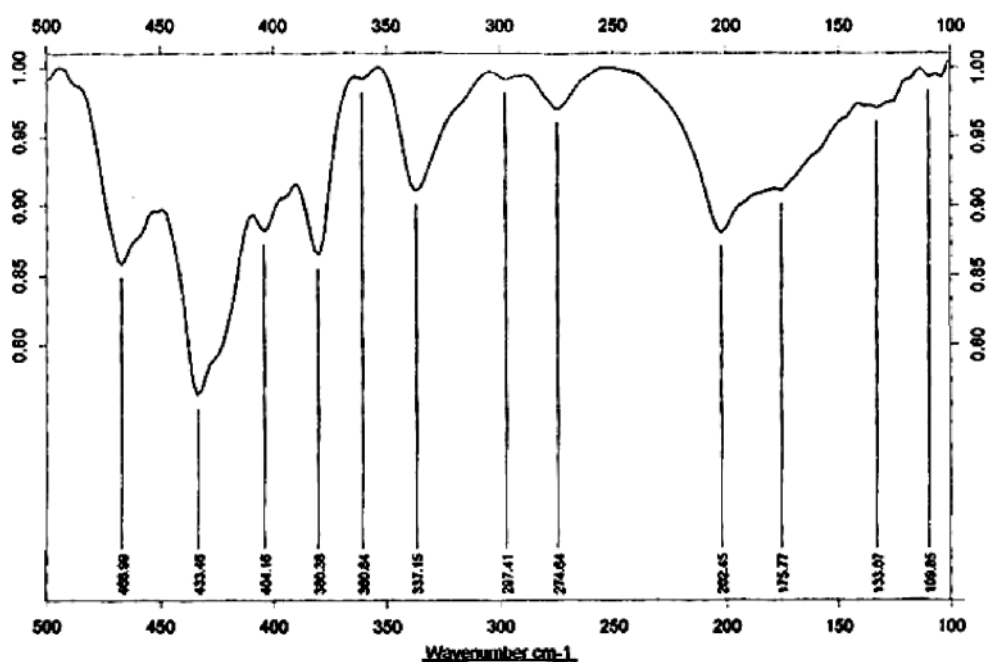


Espectro de $[Zn(HAB4Hexim)(AB4Hexim)Br] \cdot H_2O$

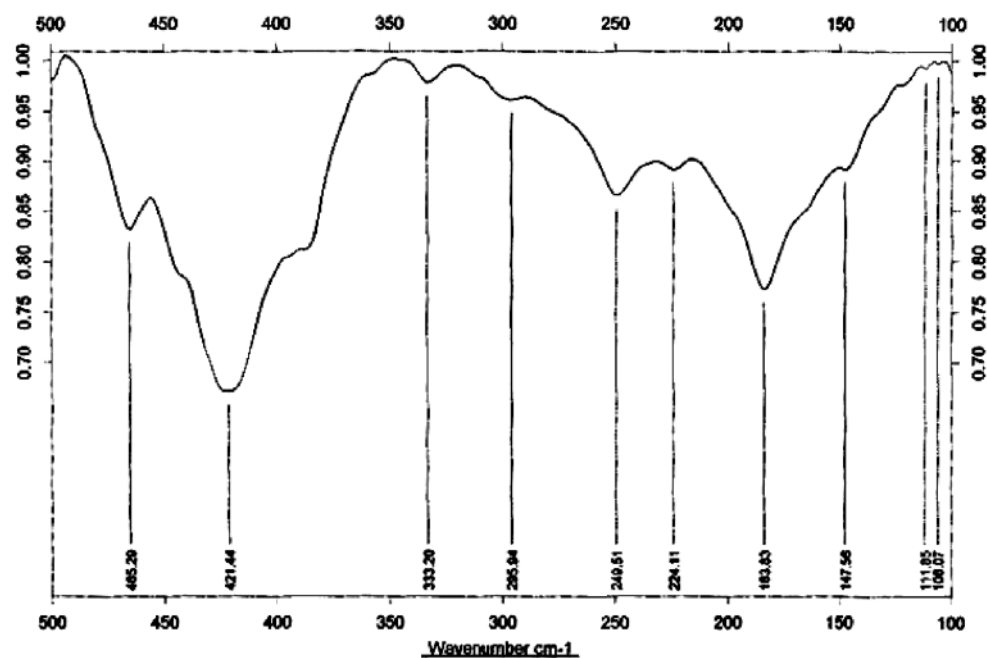


Espectro de $[Zn(AB4Hexim)I(H_2O)]$

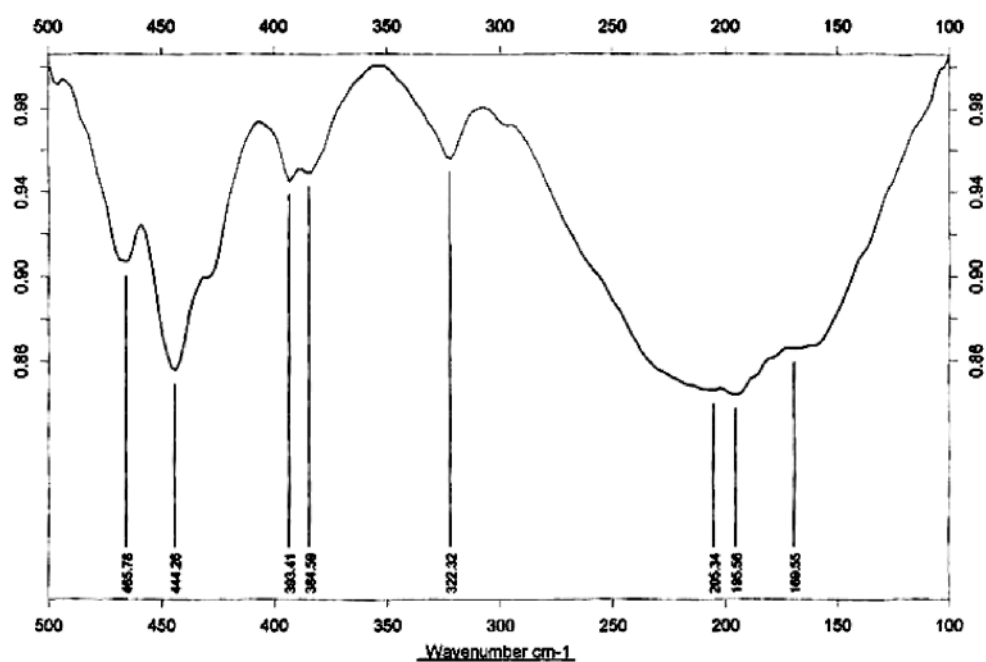
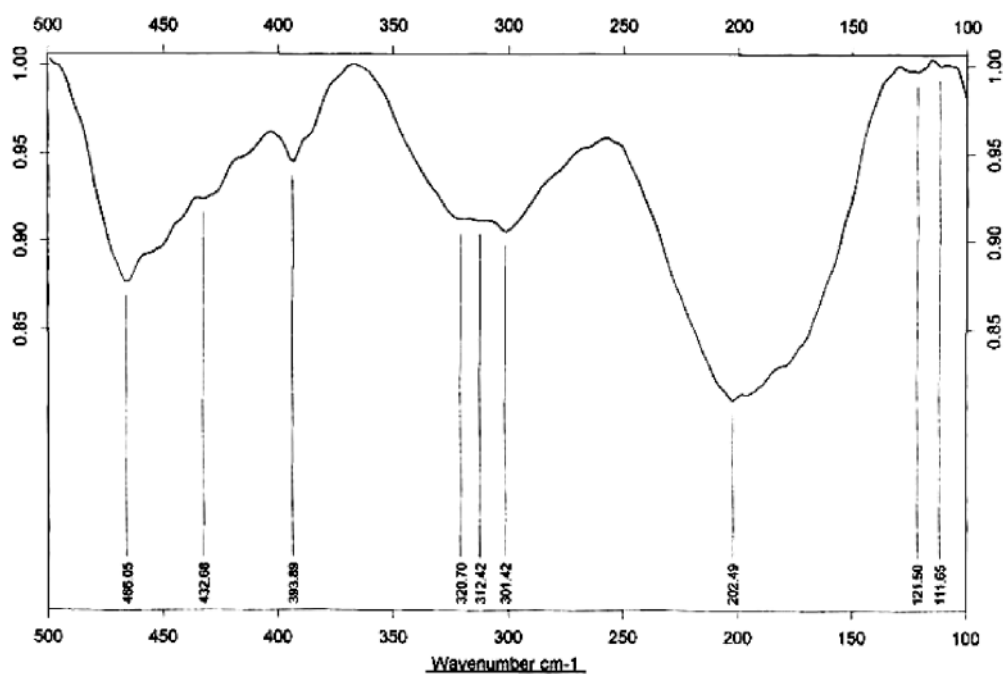
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$ Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}(\text{MeOH})]$

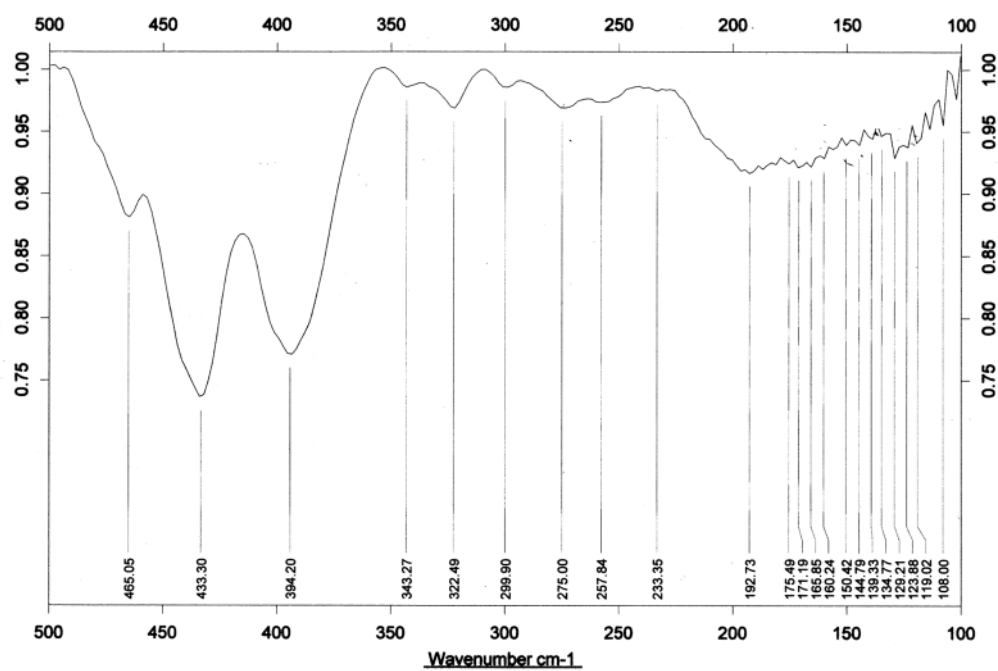


Espectro de $[Cd(AB4Hexim)Br(MeOH)]$

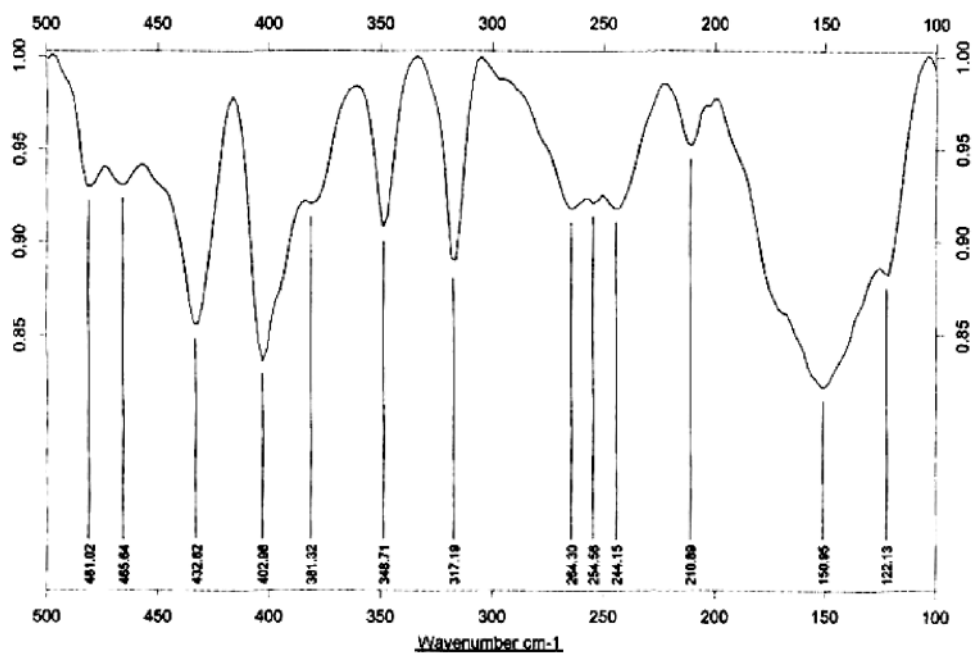


Espectro de $[Cd(AB4Hexim)I(MeOH)]$

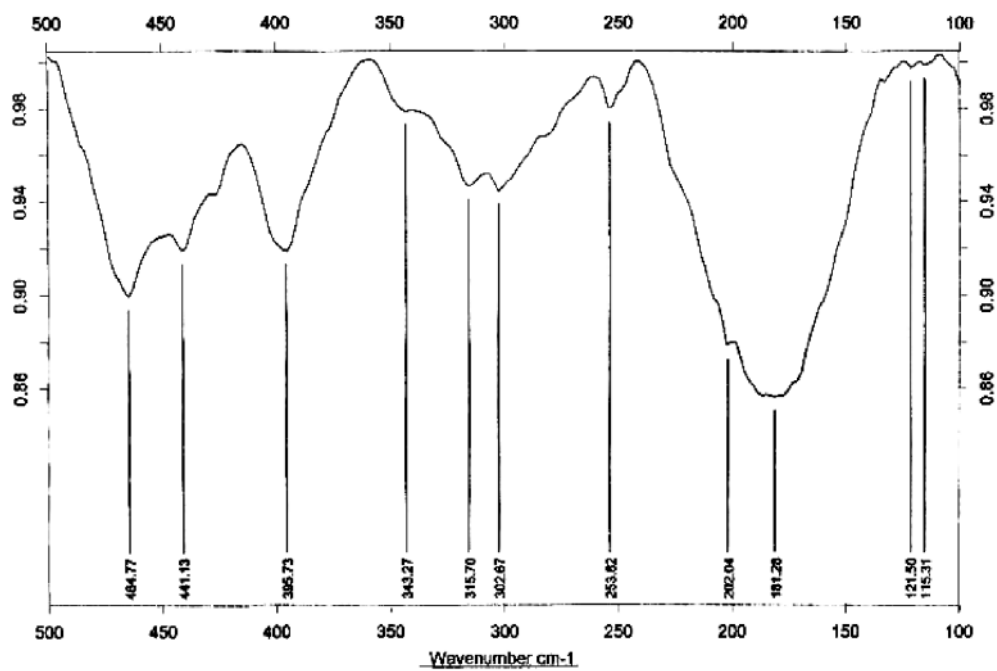
Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{EtOH})]$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



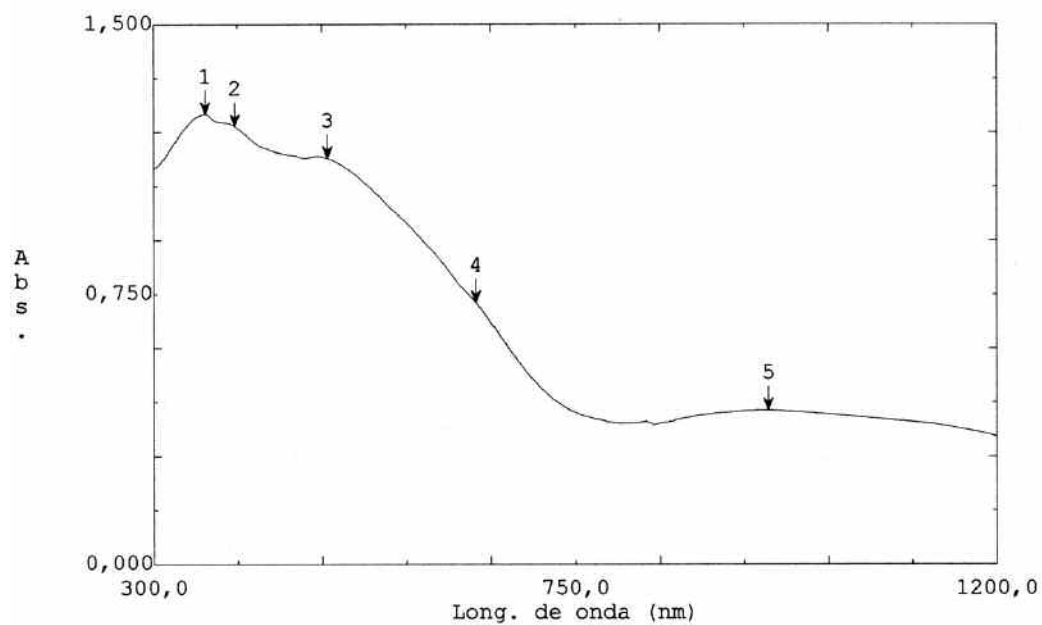
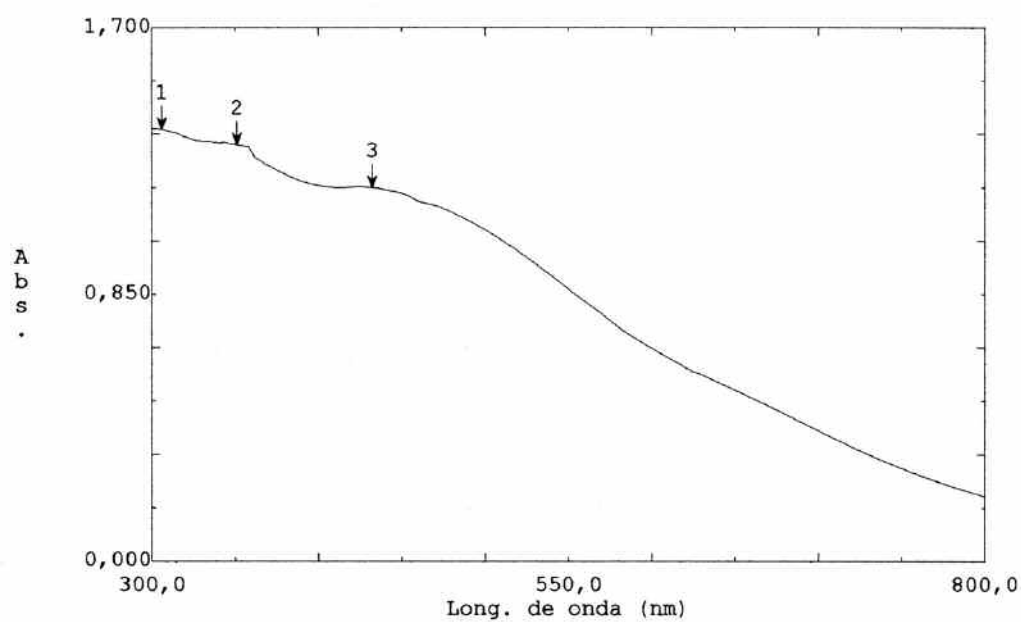
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

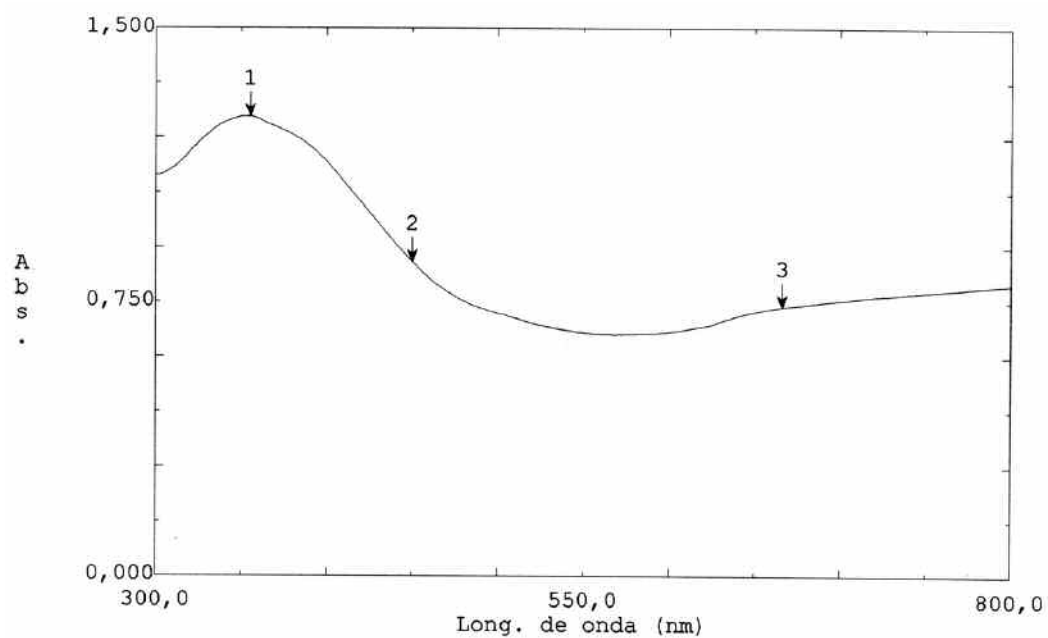


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

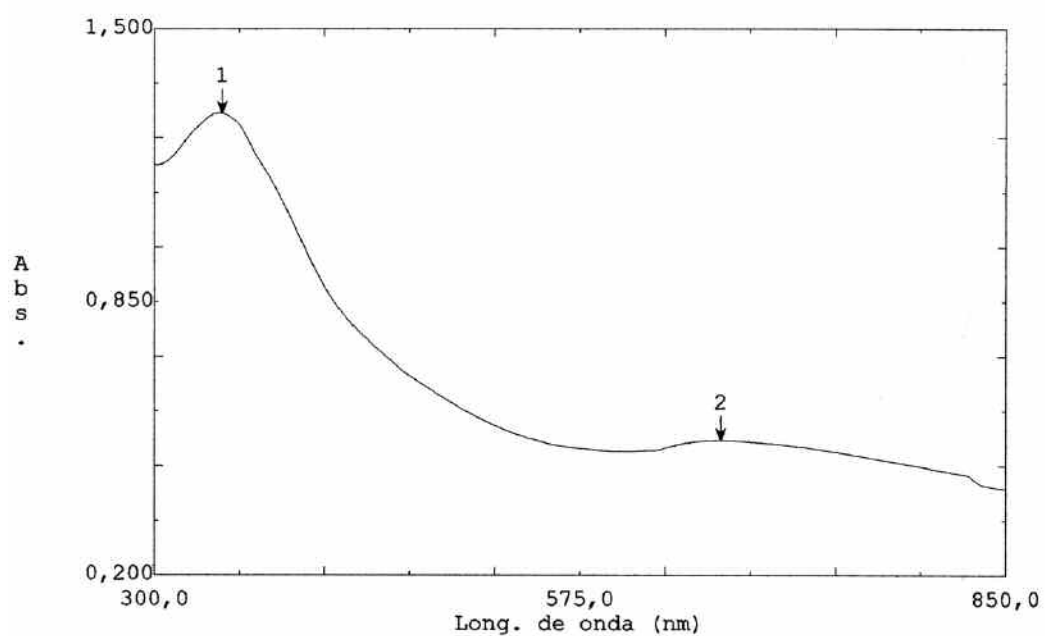
Espectro de [Cu(AB4Hexim)(ClO₄)]

4. ESPECTROS ELECTRÓNICOS

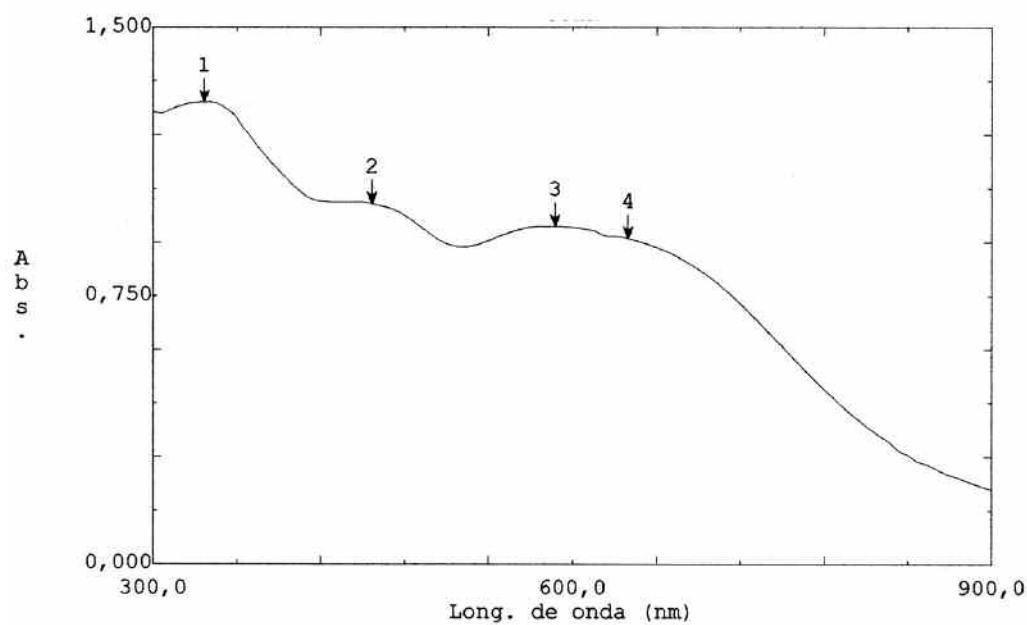
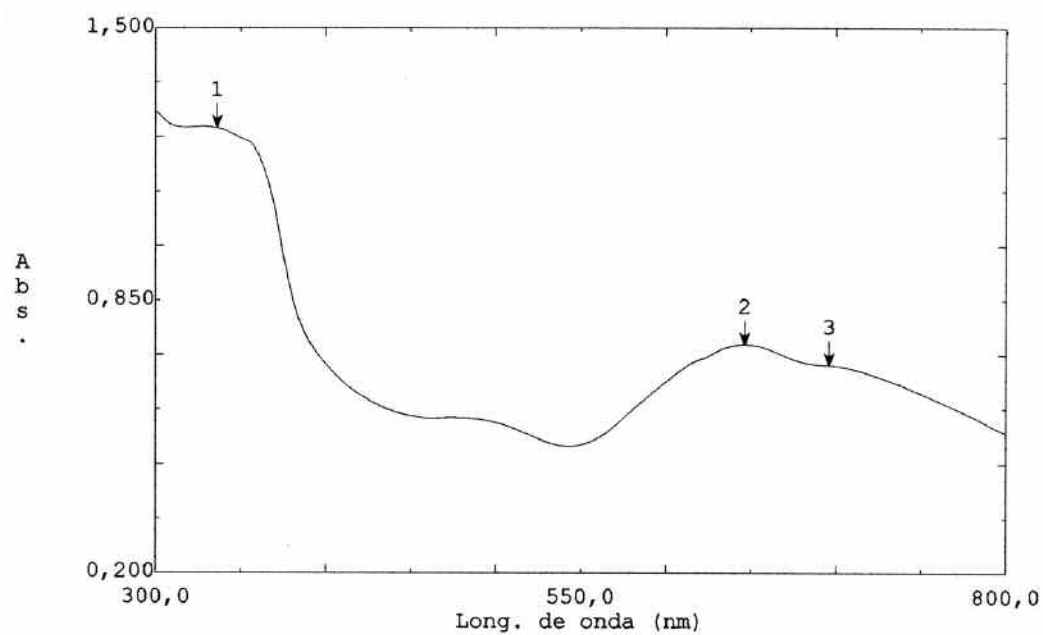
Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{AB4DH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ Espectro electrónico de $[\text{Pd}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

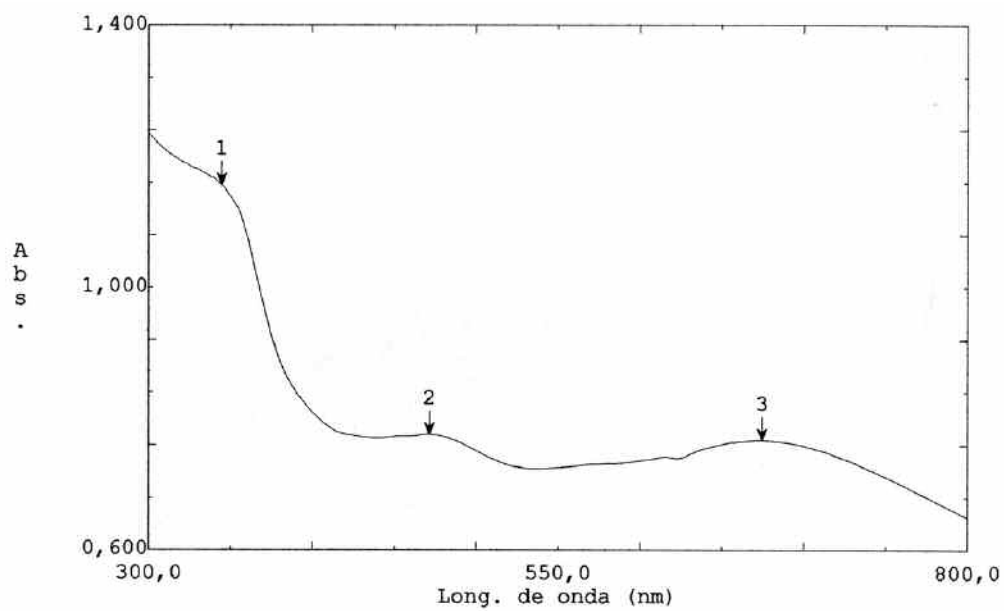


Espectro electrónico de $[\text{Pt}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$

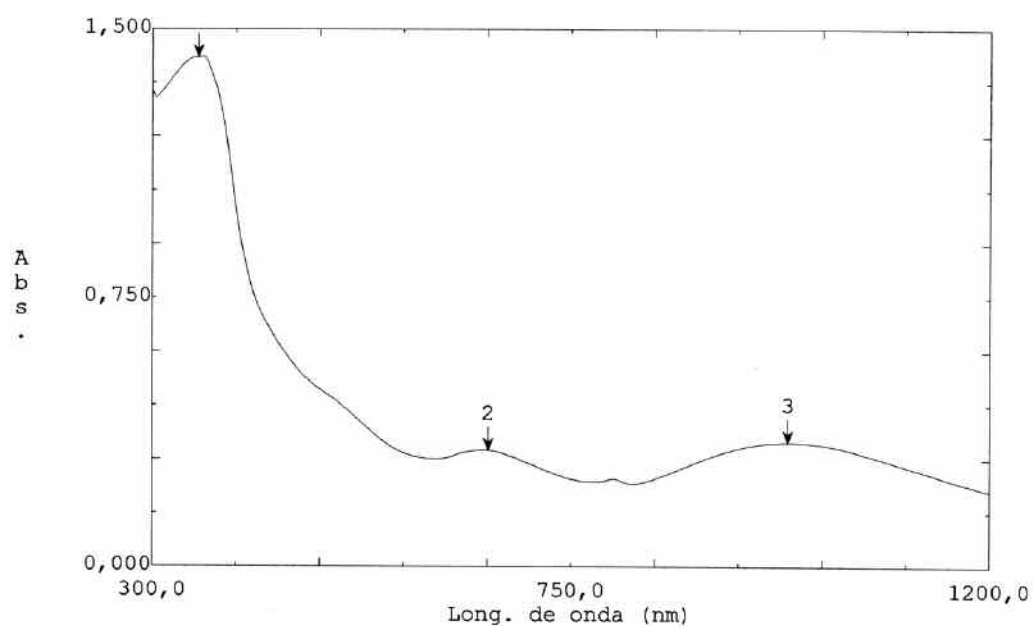


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{OAc})]$

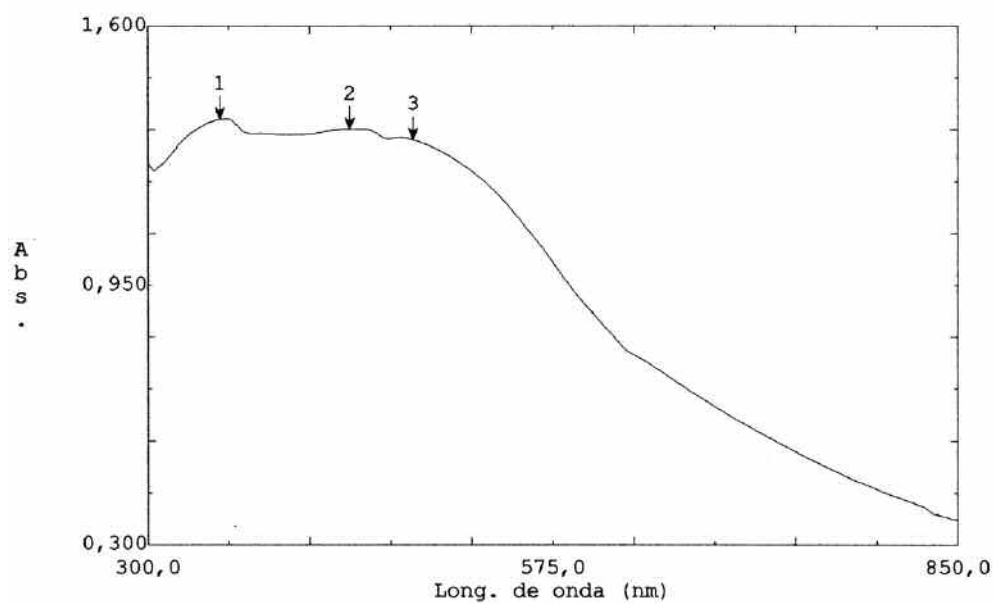
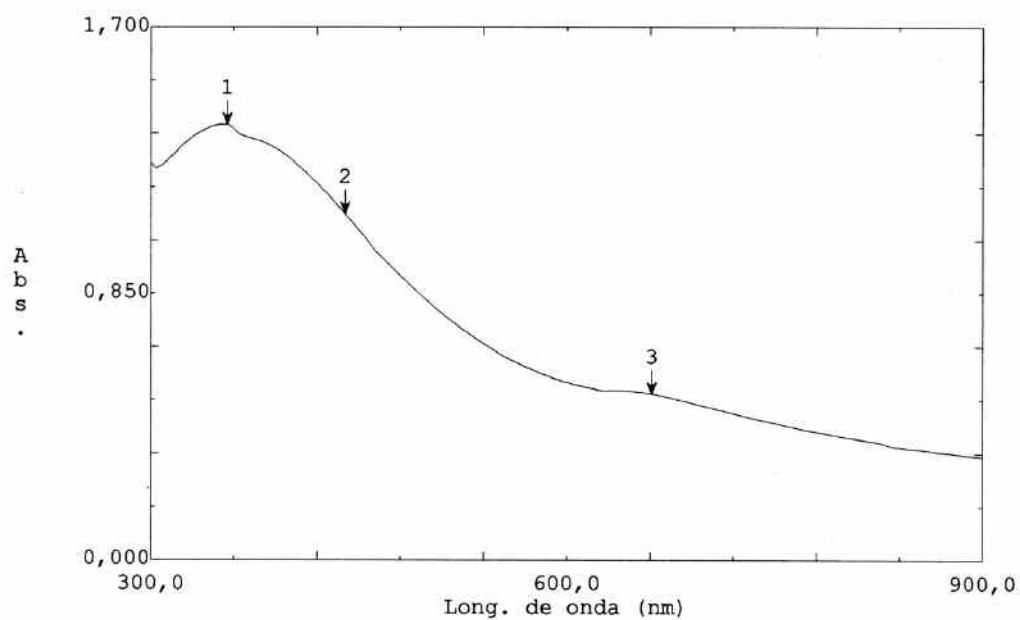
**Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$** **Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot \text{EtOH}$**

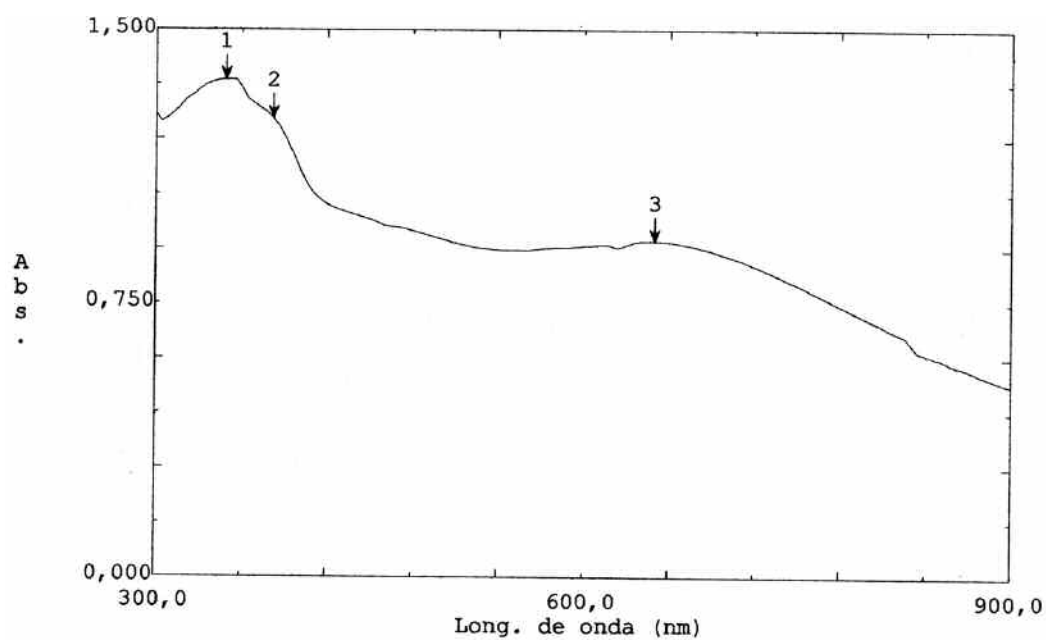


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{ClO}_4)] \cdot 1/3\text{EtOH}$

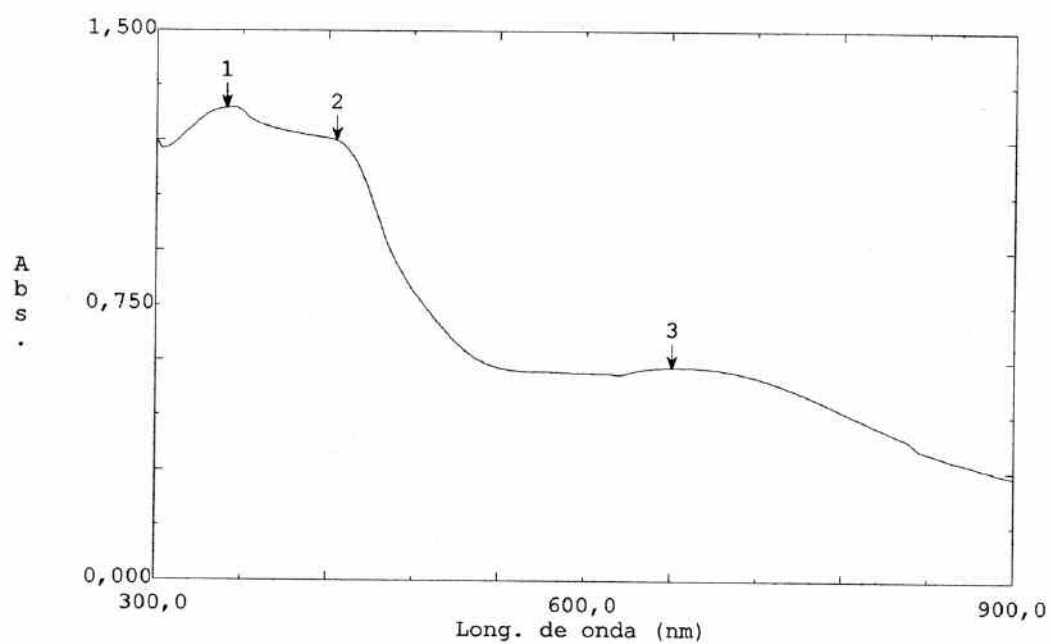


Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

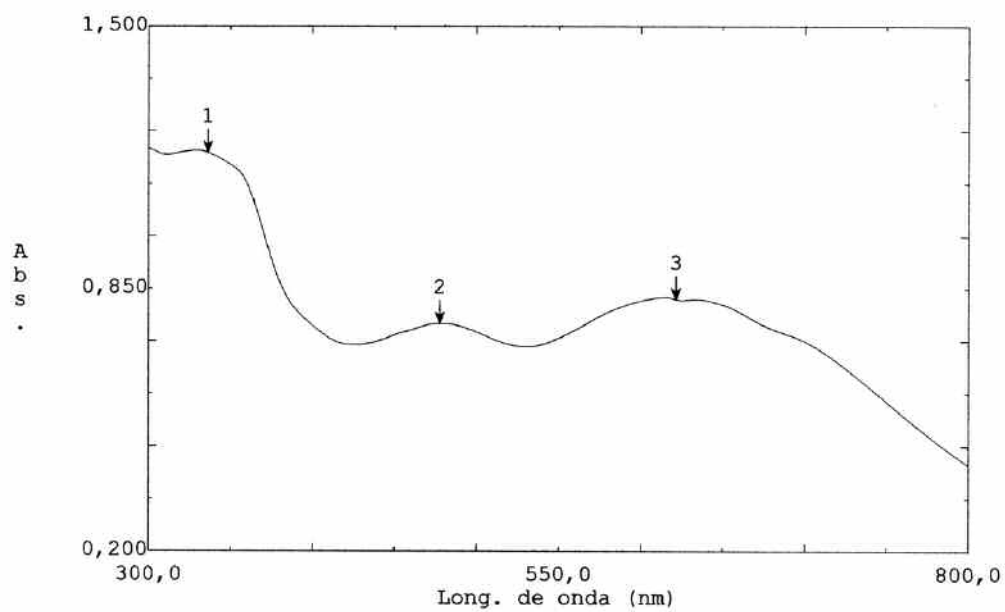
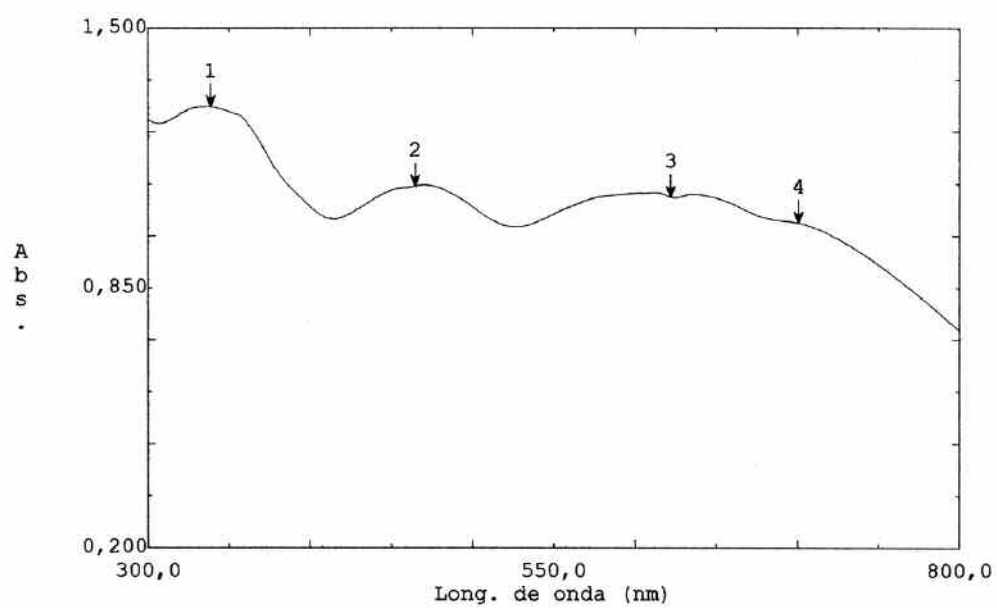
**Espectro electrónico de $[\text{Pd}(\text{AB4M})\text{Cl}]$** **Espectro electrónico de $[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

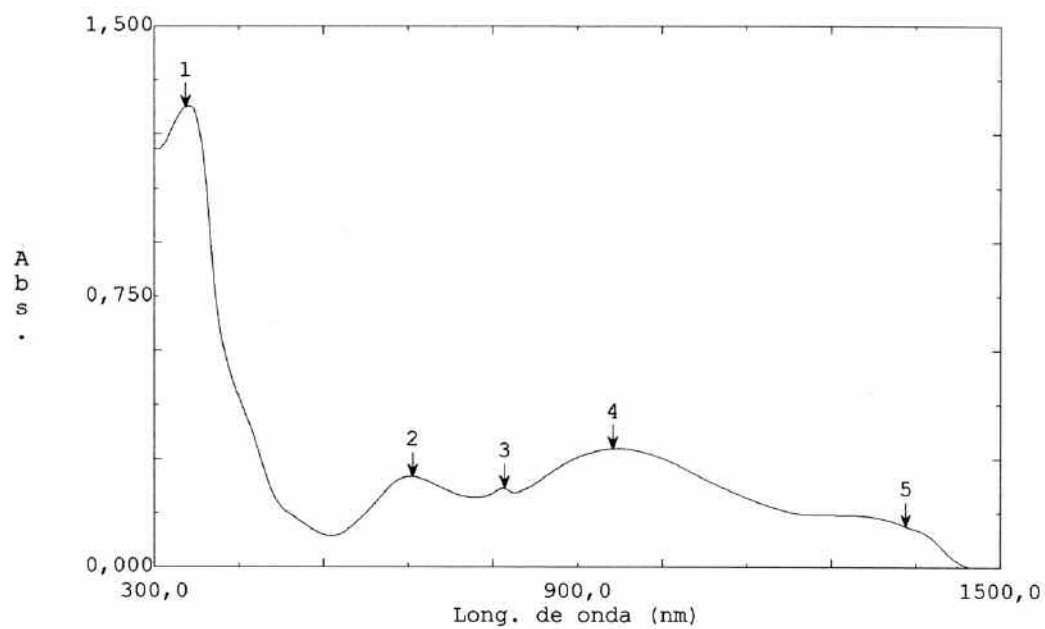


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

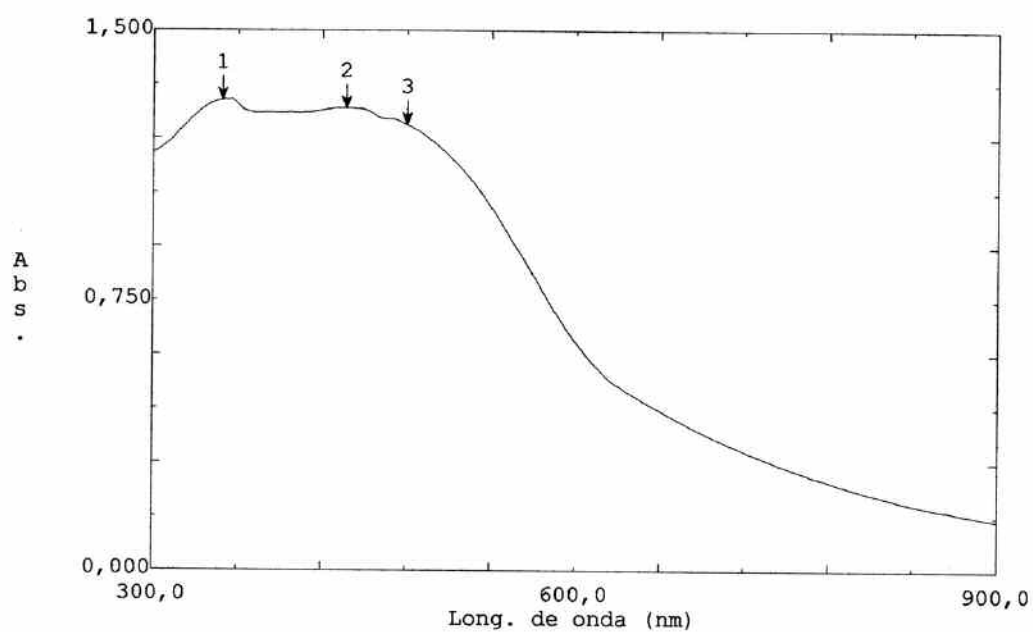


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

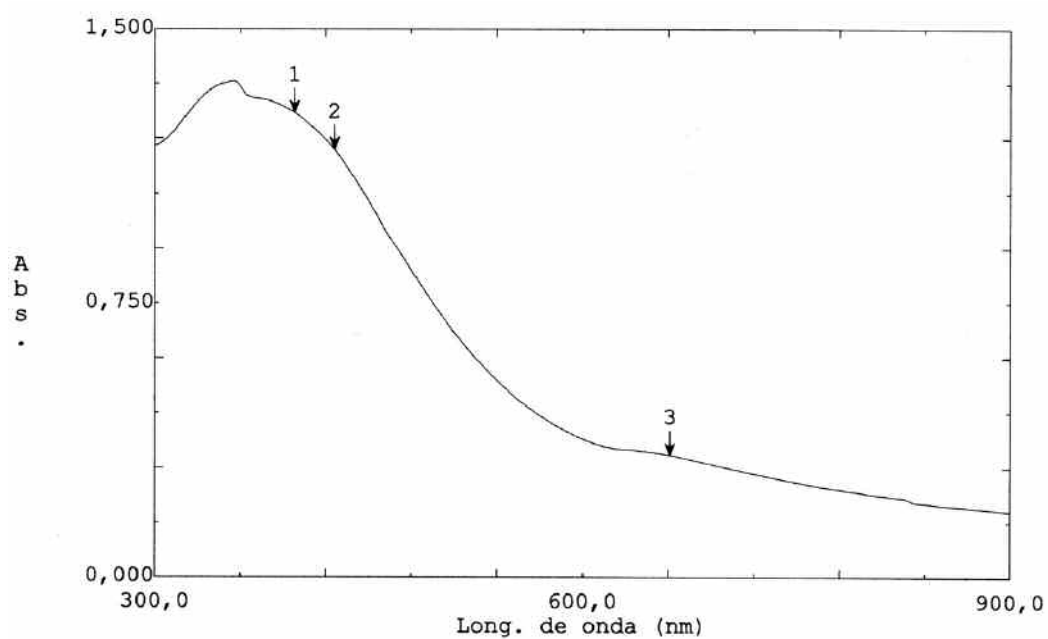
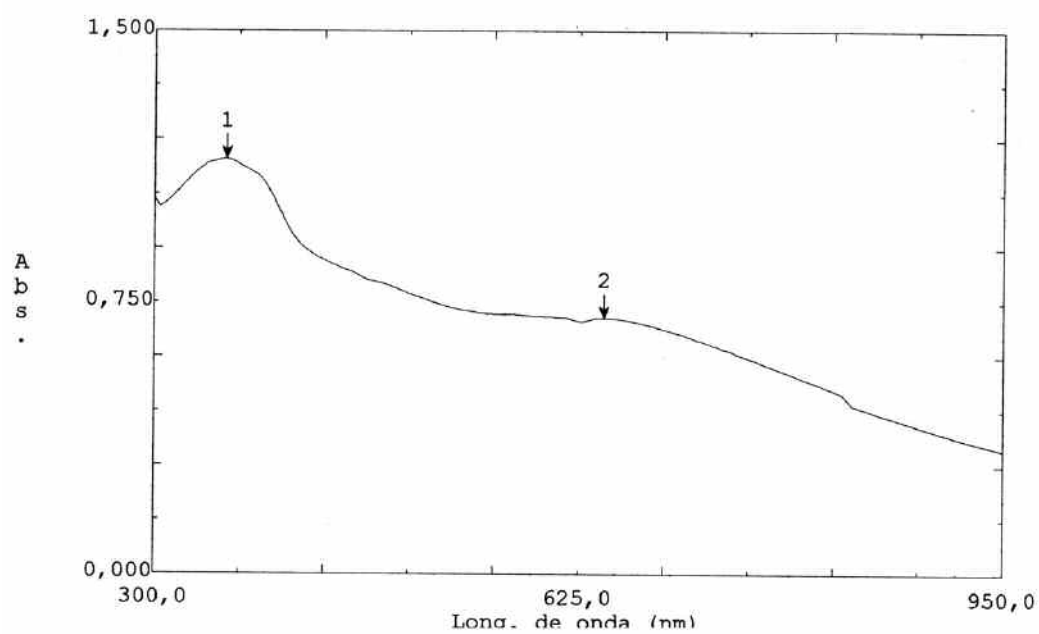
**Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4M})\text{Cl}]$** **Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{ClO}_4)]$**

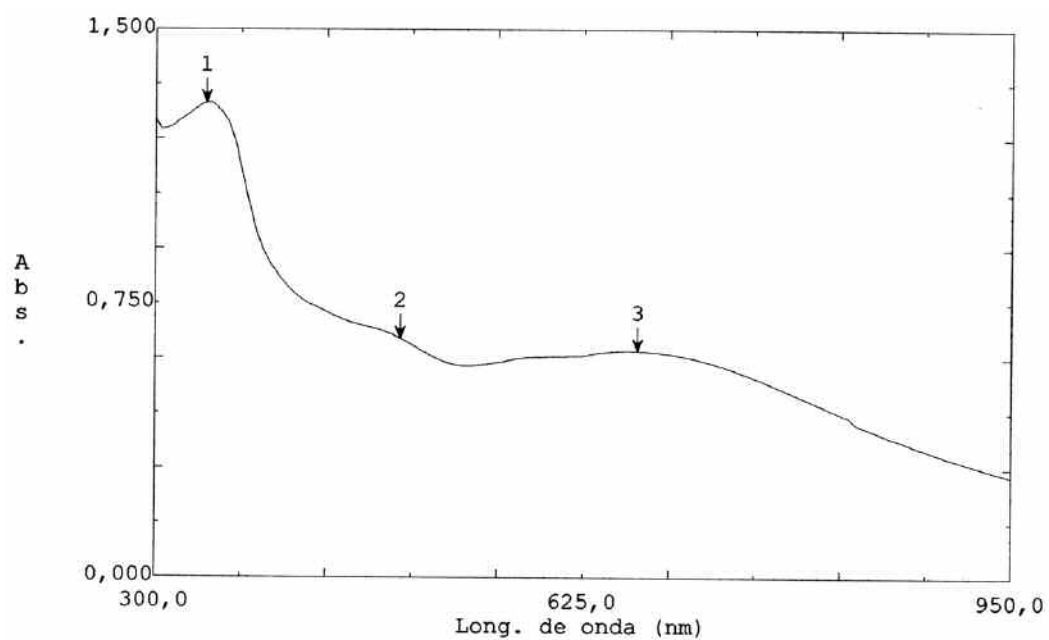


Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{HAB4E})(\text{OAc})_2]$

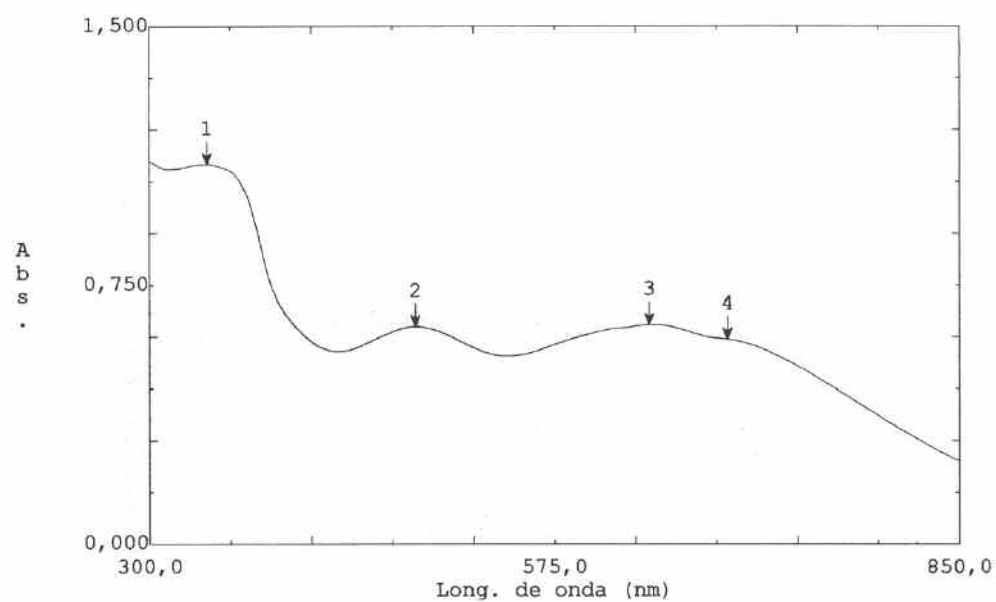


Espectro electrónico de $[\text{Pd}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

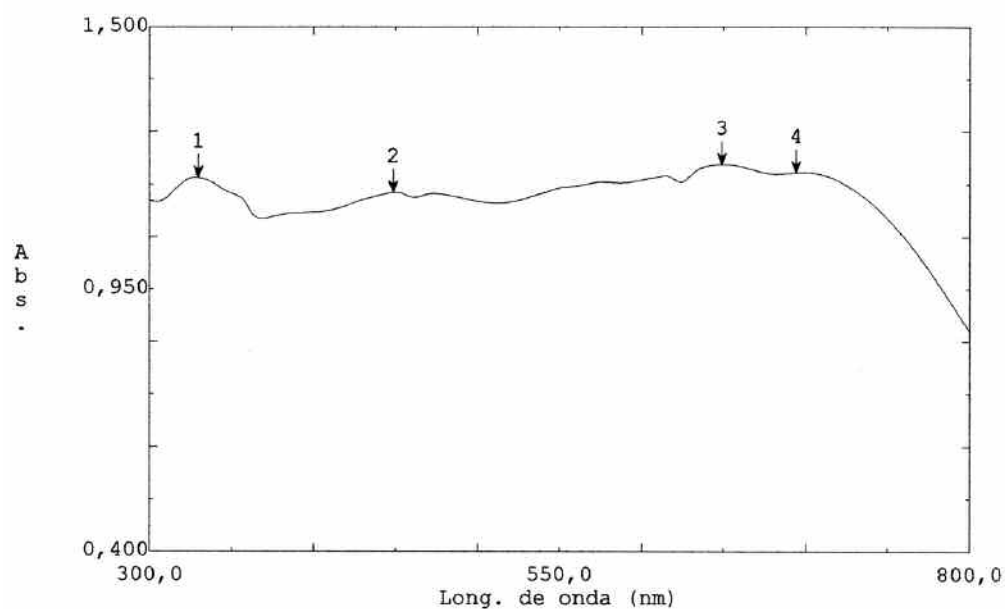
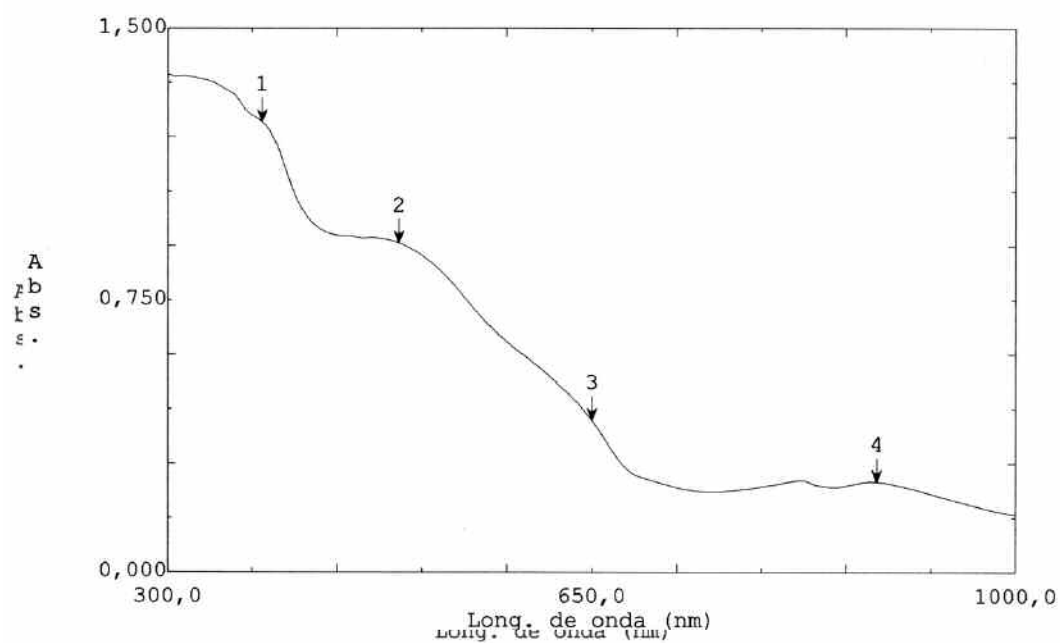
**Espectro electrónico de $[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** **Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

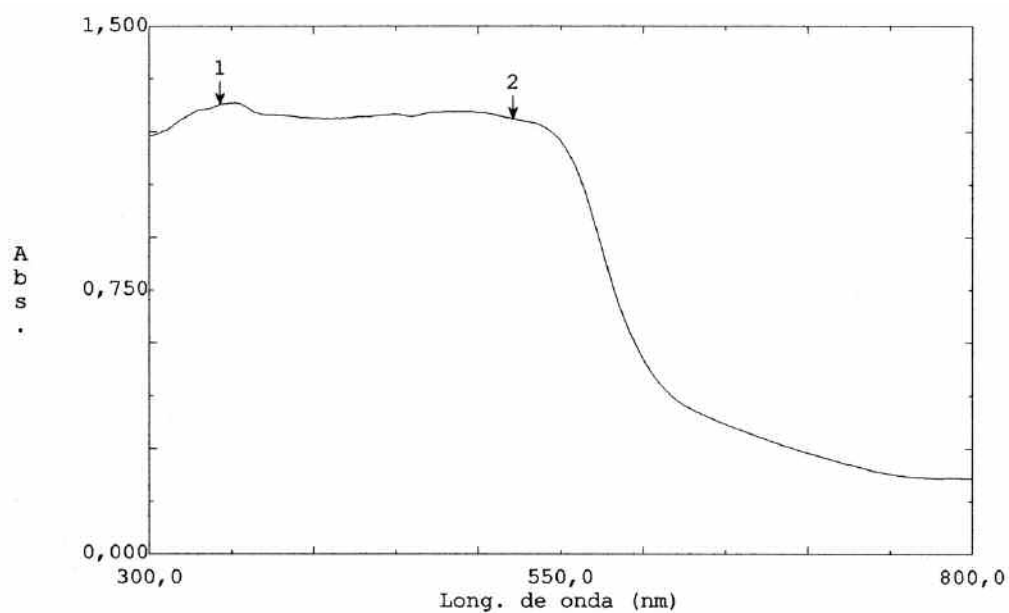


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

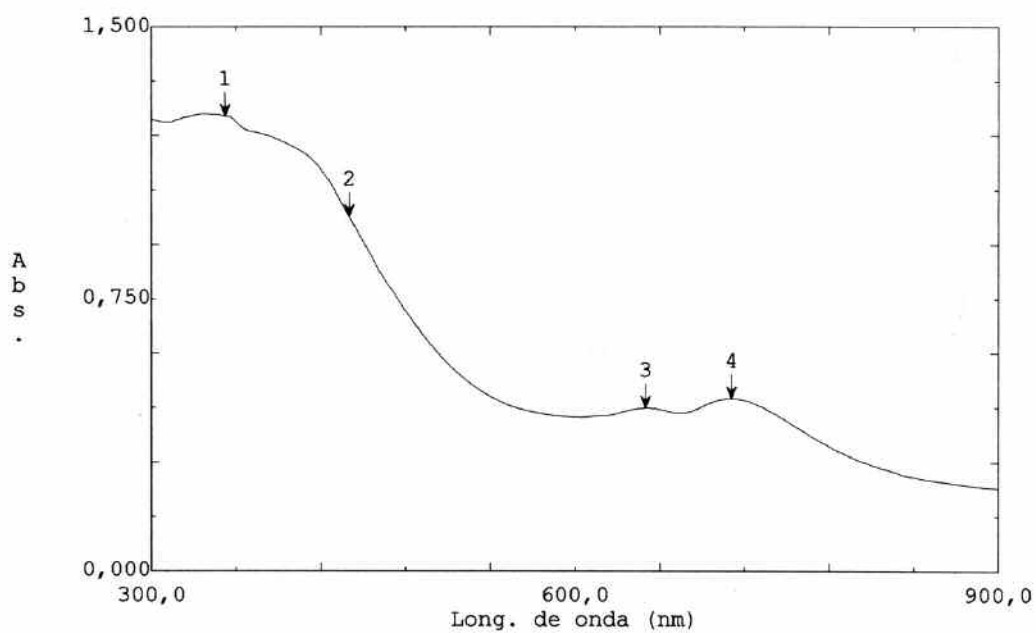


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

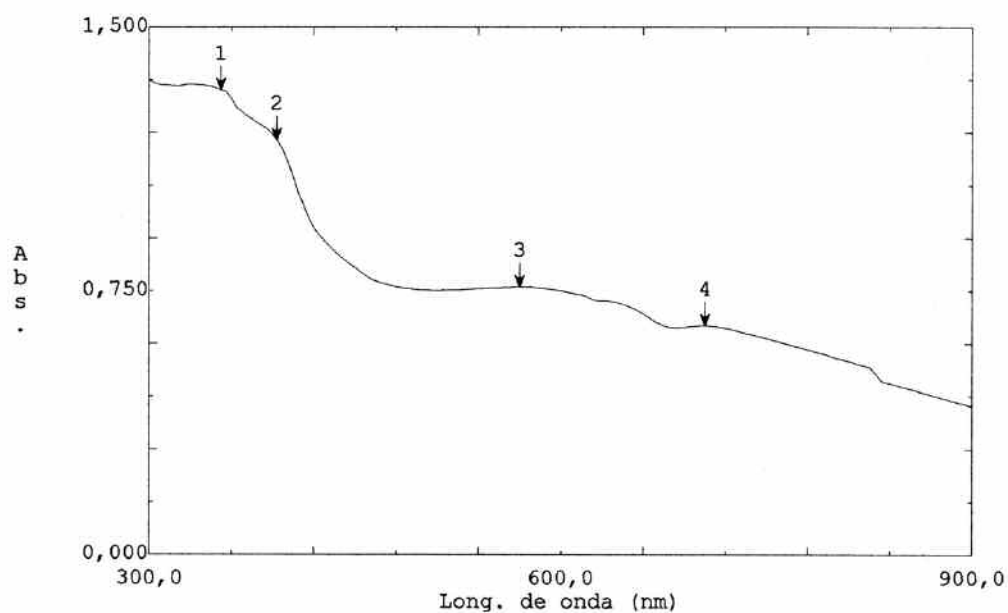
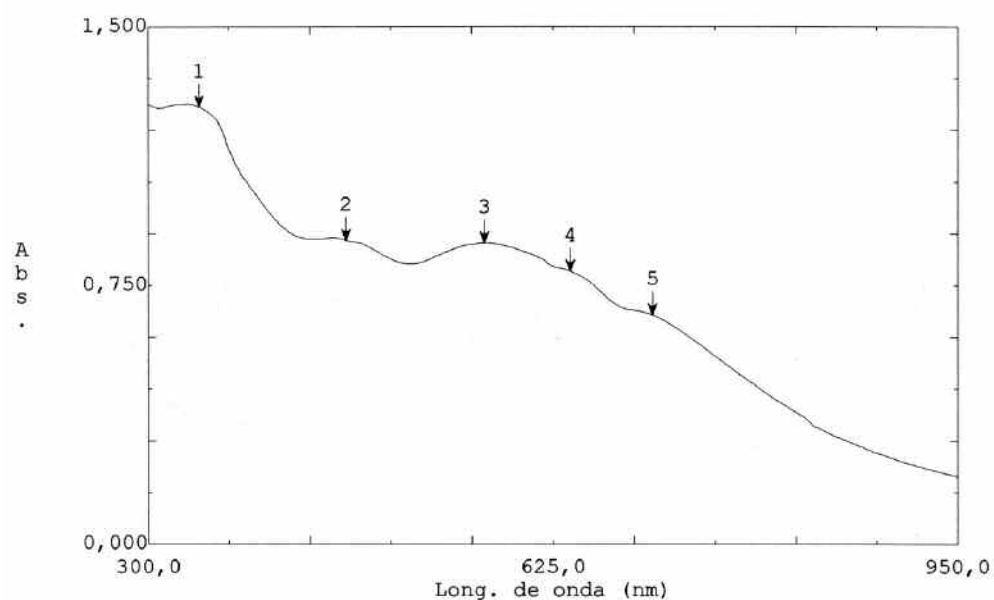
**Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$** **Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$**

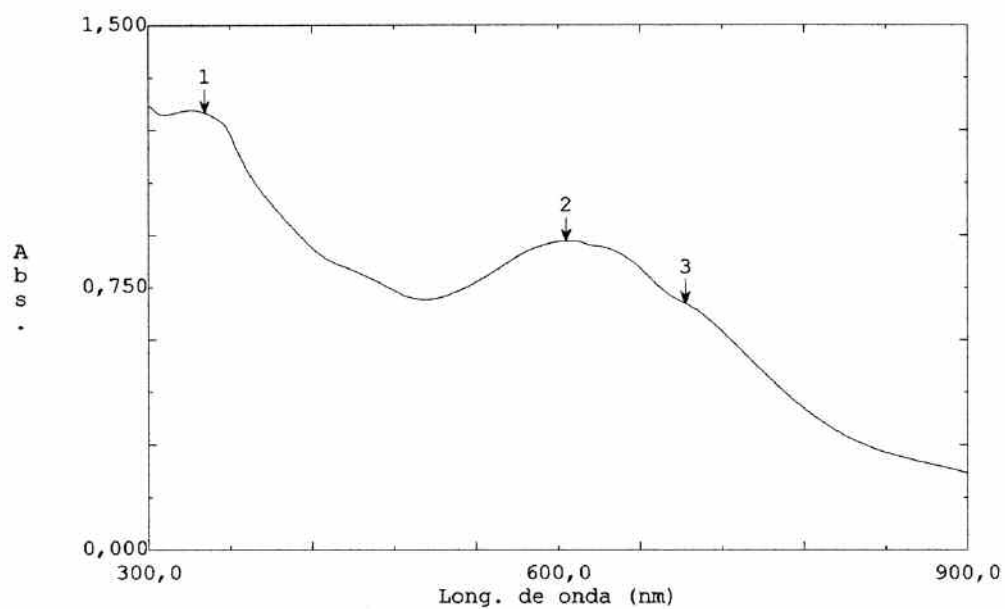


Espectro electrónico de $[\text{Pd}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

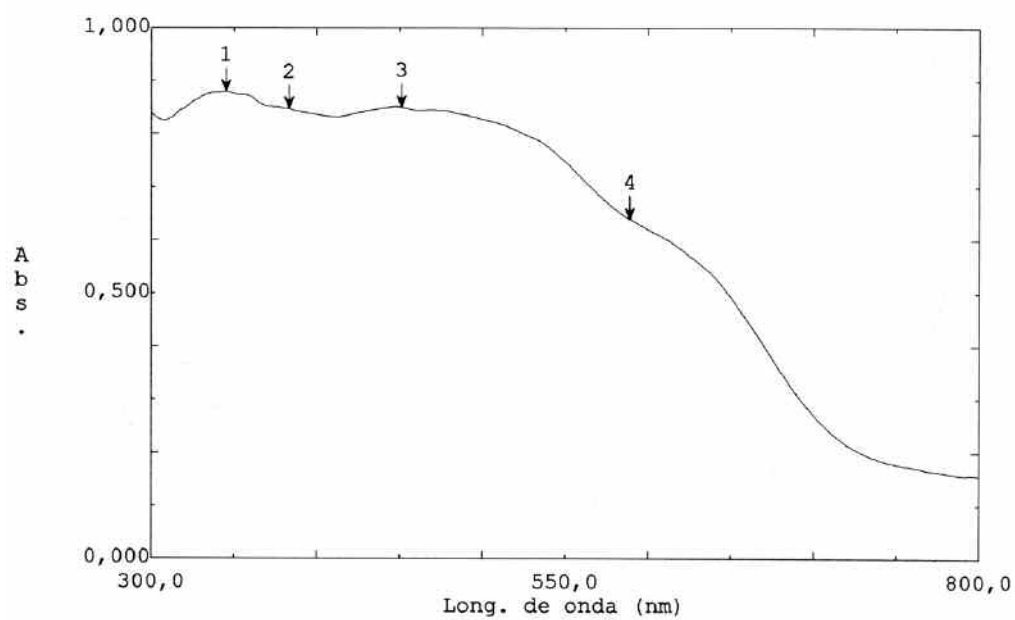


Espectro electrónico de $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

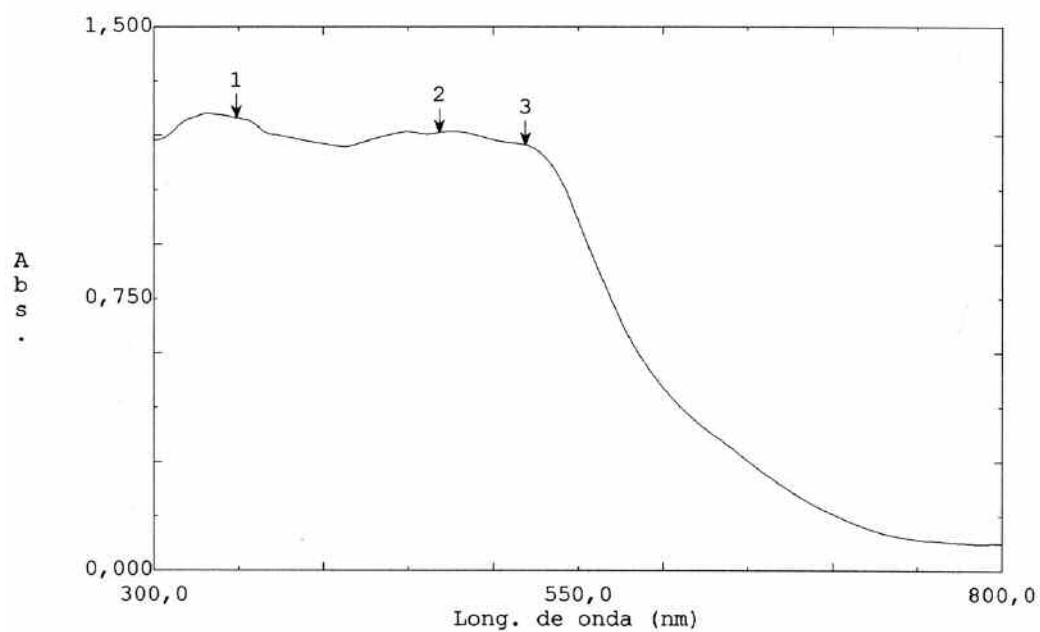
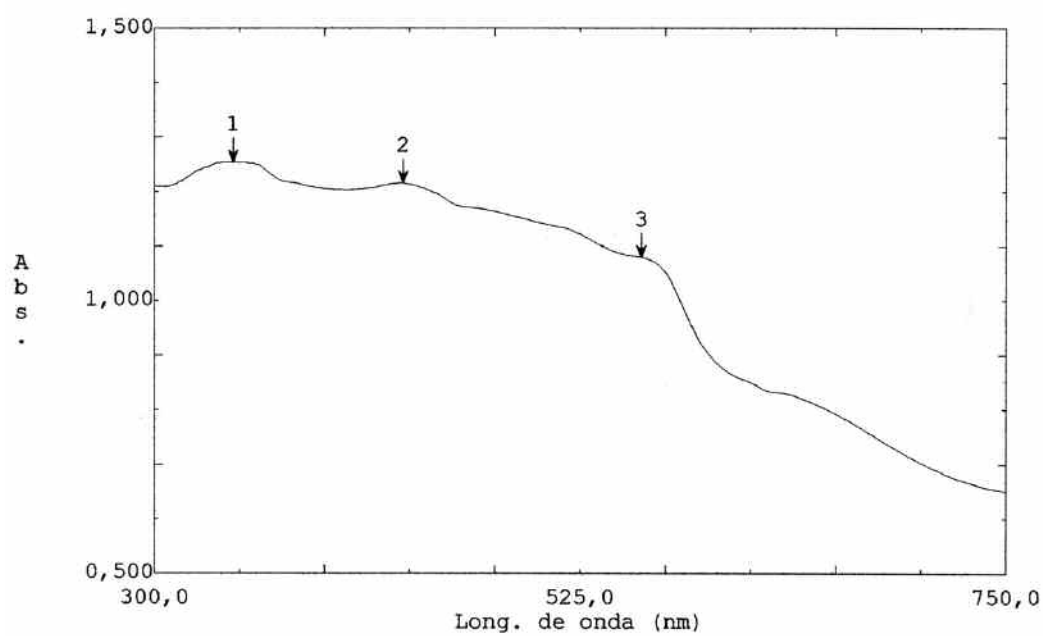
**Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{OAc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$** **Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{NO}_3)]$**

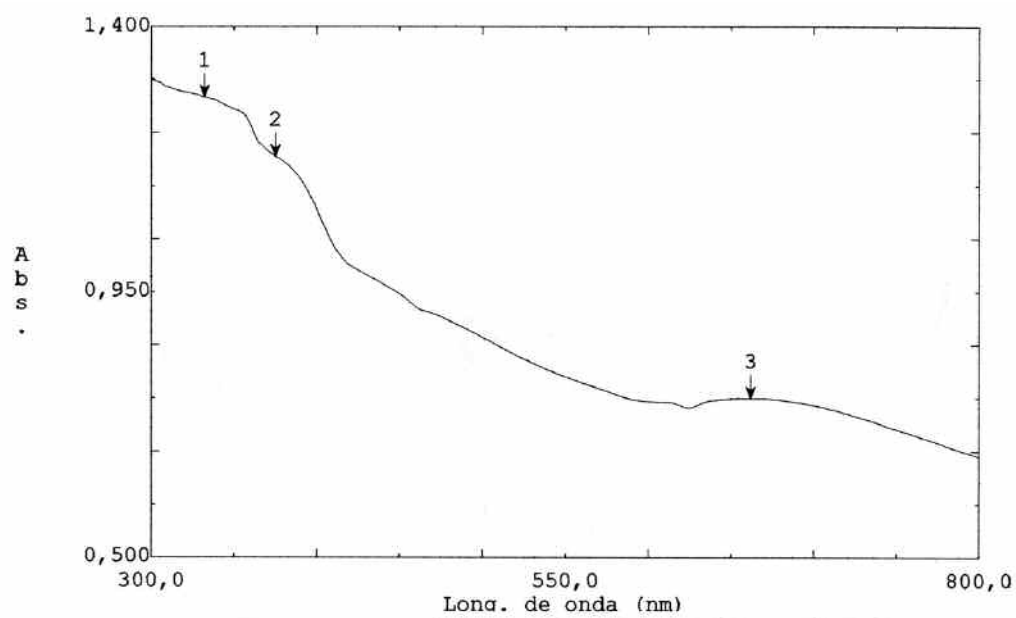


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

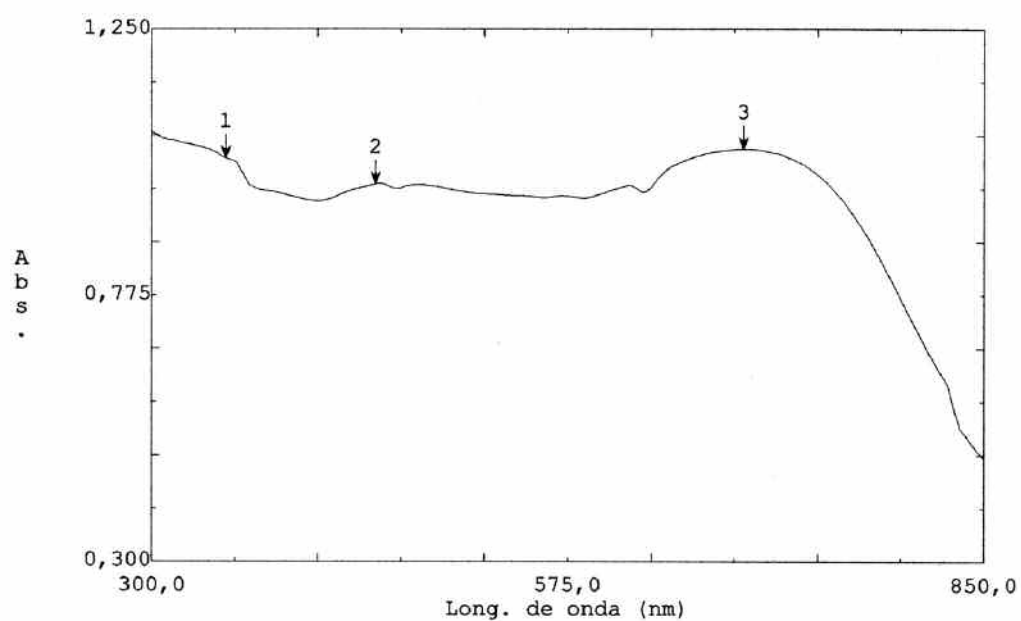


Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

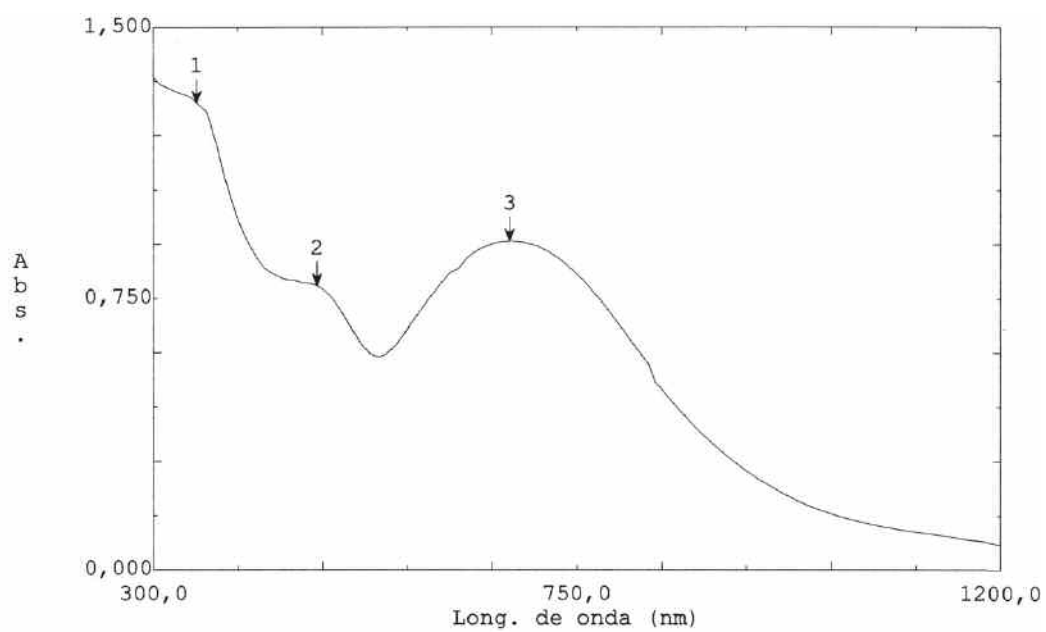
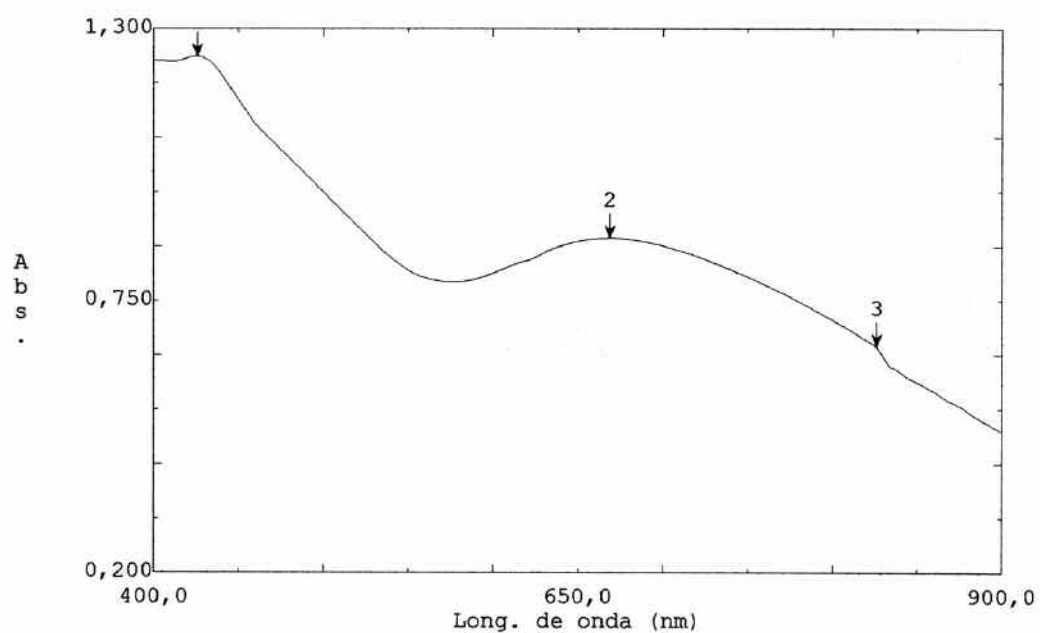
**Espectro electrónico de $[\text{Pd}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$** **Espectro electrónico de $[\text{Pt}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

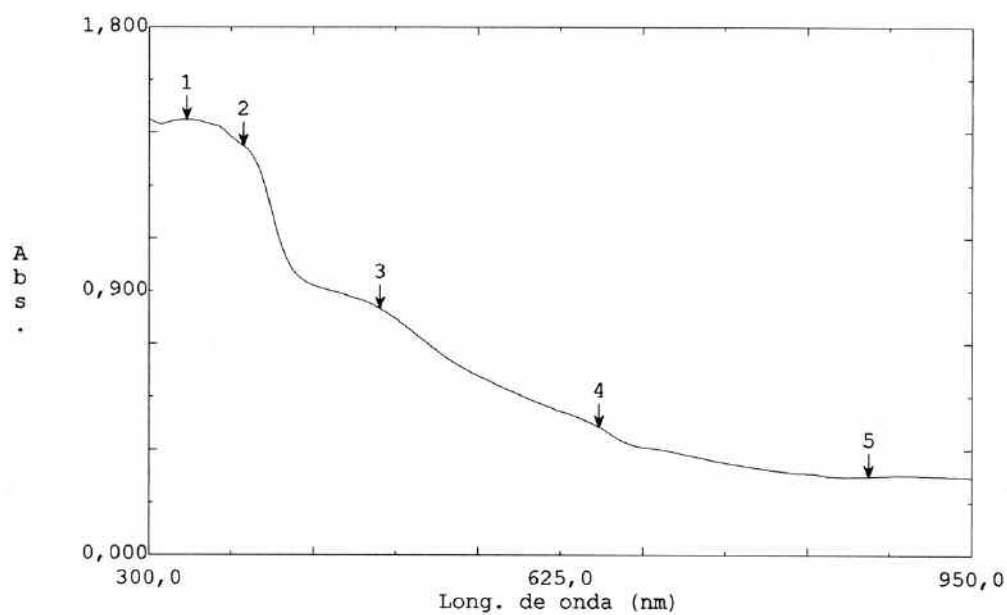


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

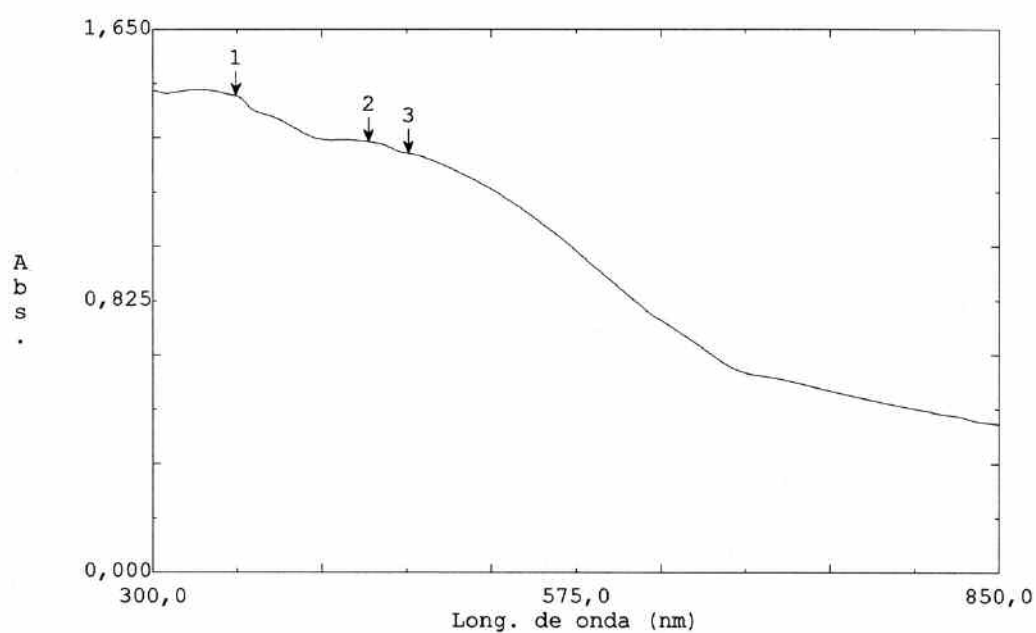


Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{NO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

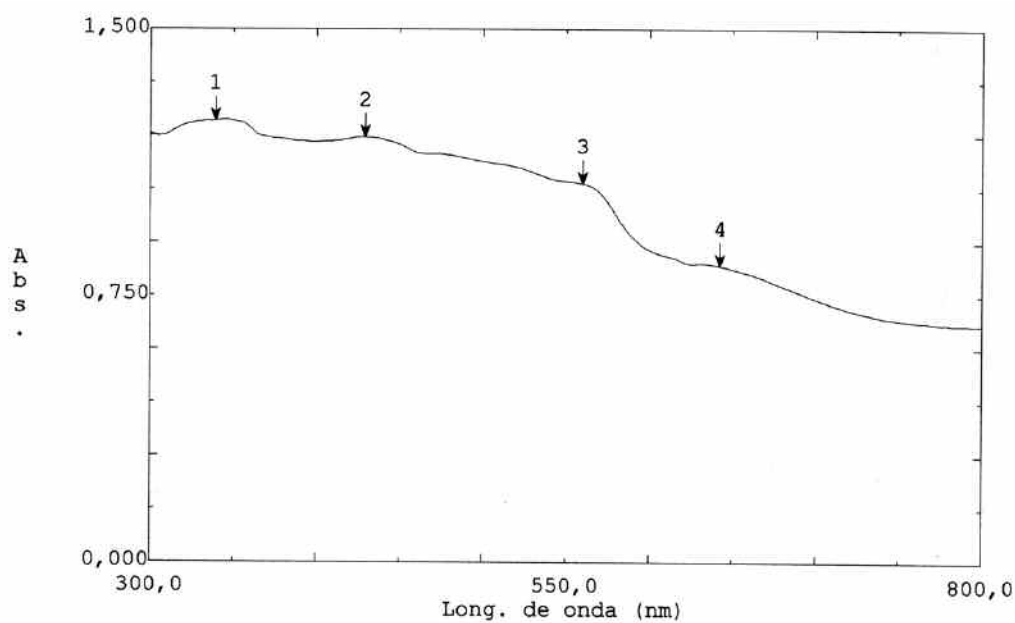
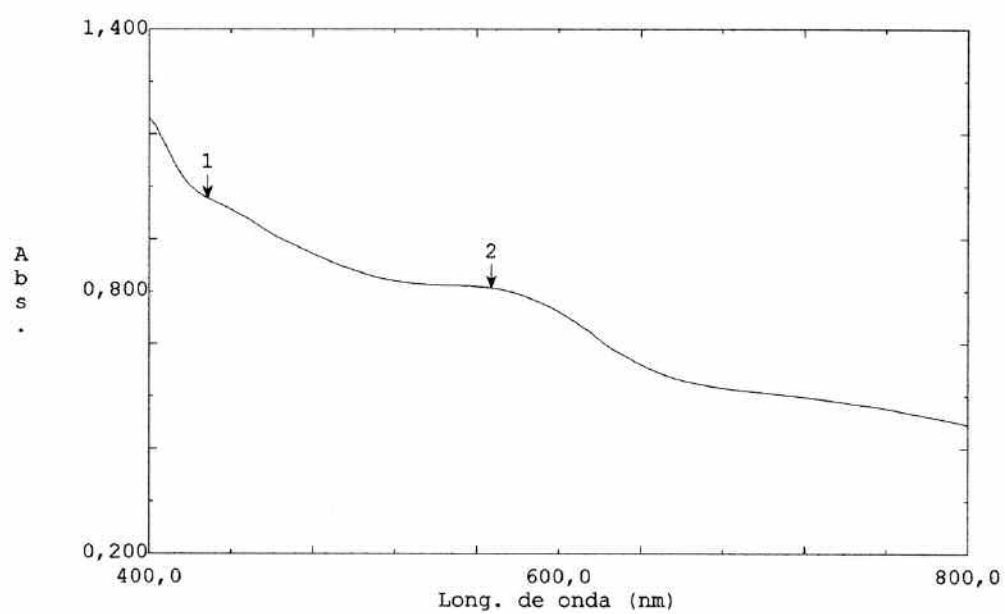
**Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$** **Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{ClO}_4)] \cdot \text{EtOH}$**

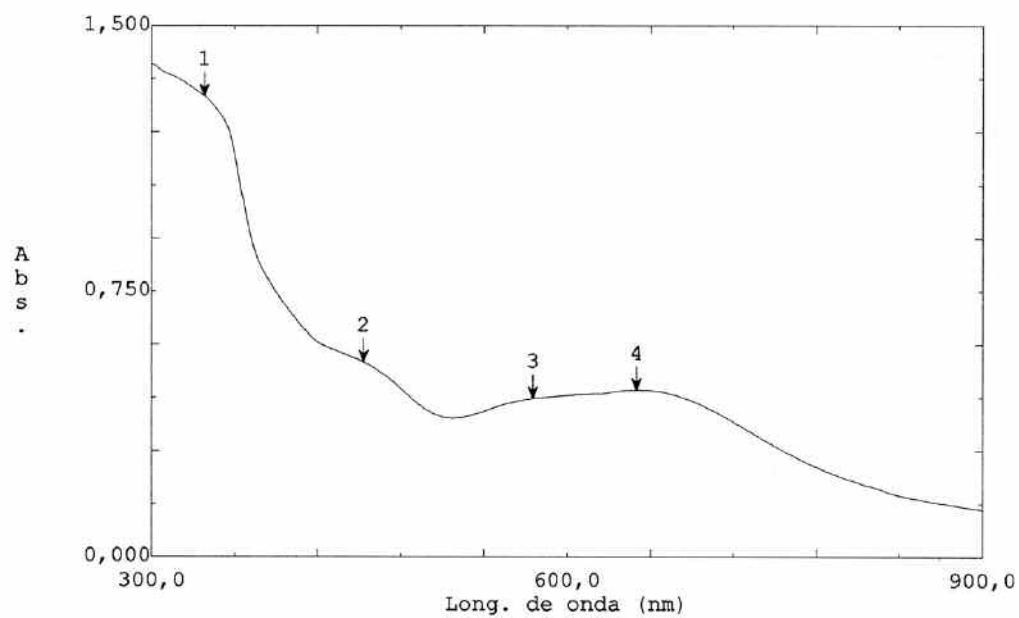


Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$

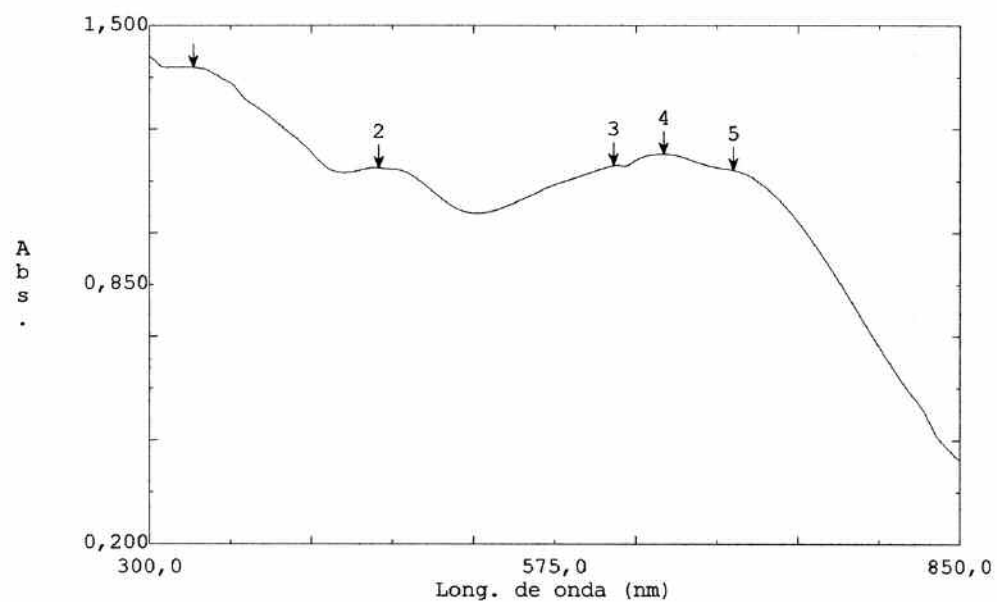


Espectro electrónico de $[\text{Pd}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

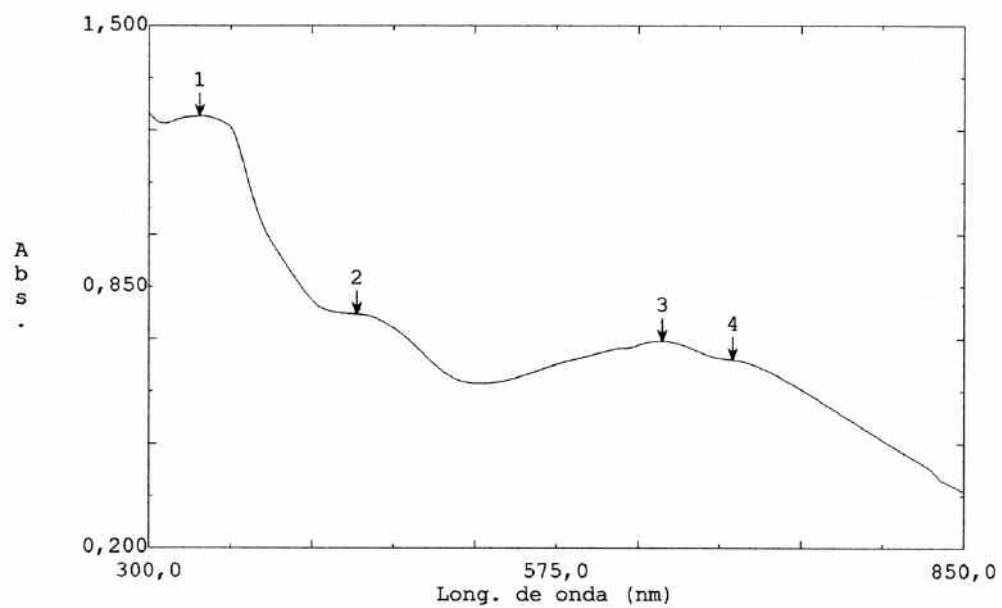
**Espectro electrónico de $[\text{Pt}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** **Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**



Espectro electrónico $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

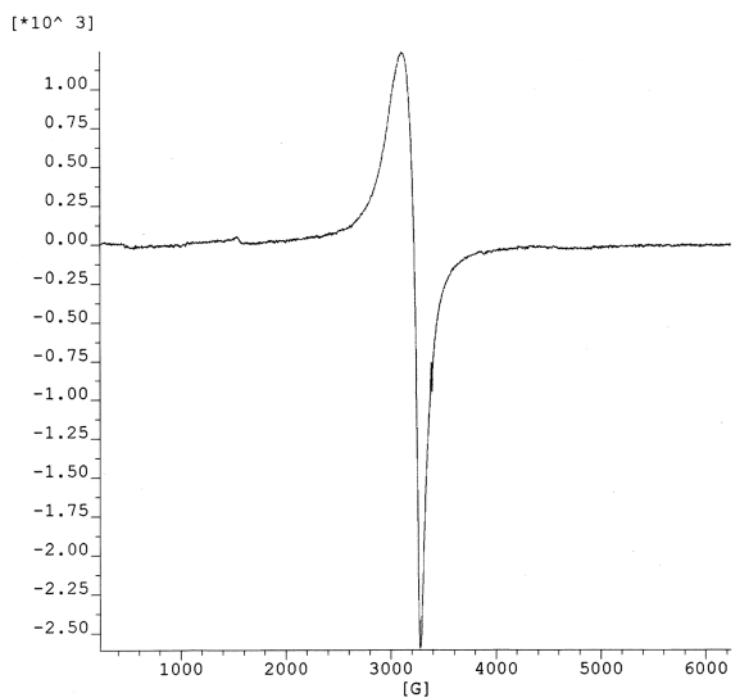
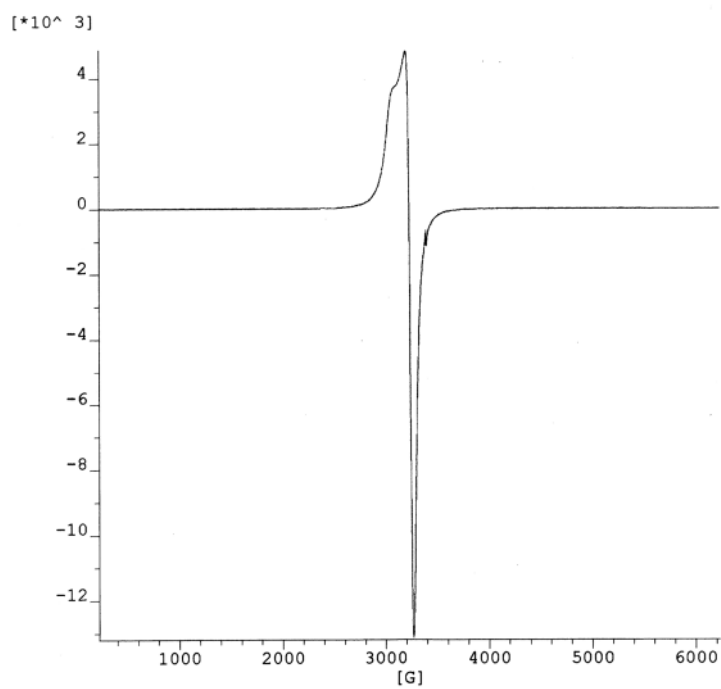


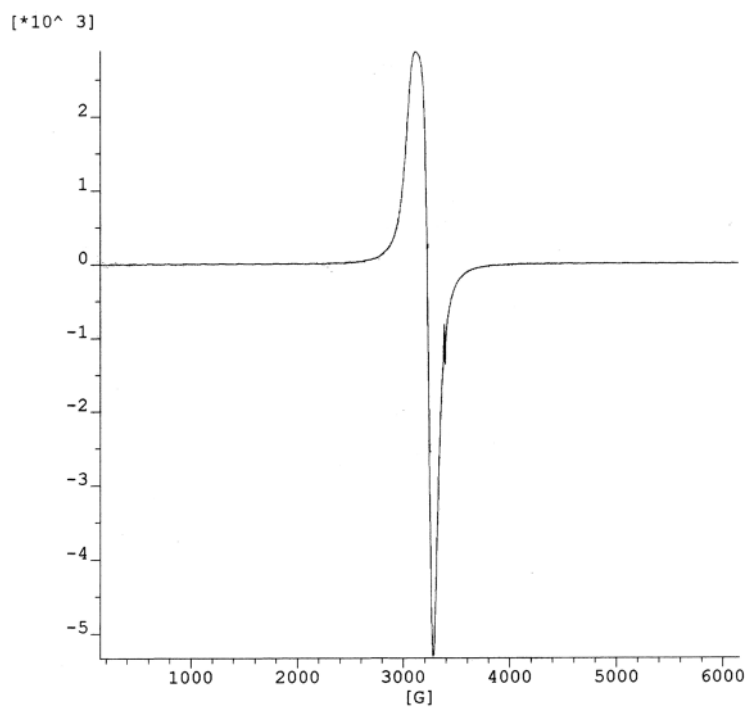
Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$



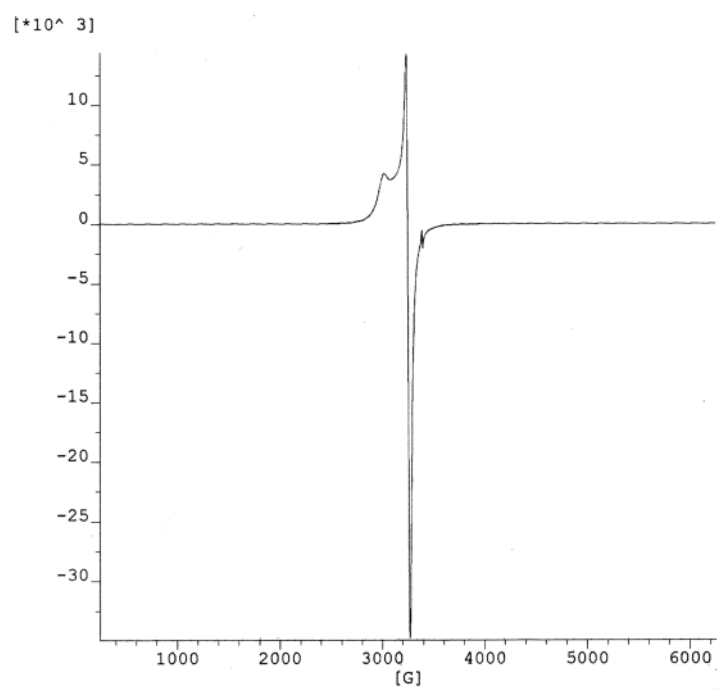
Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{ClO}_4)]$

5. ESPECTROS RPE

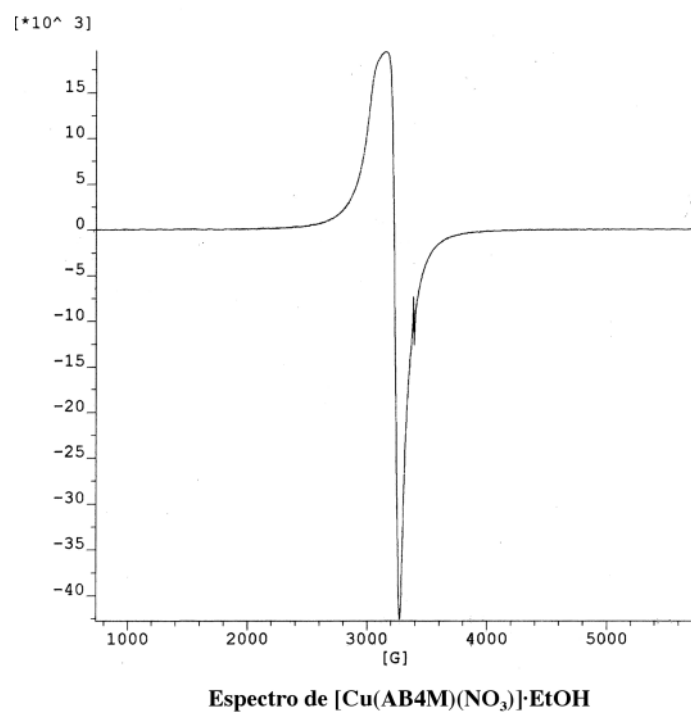
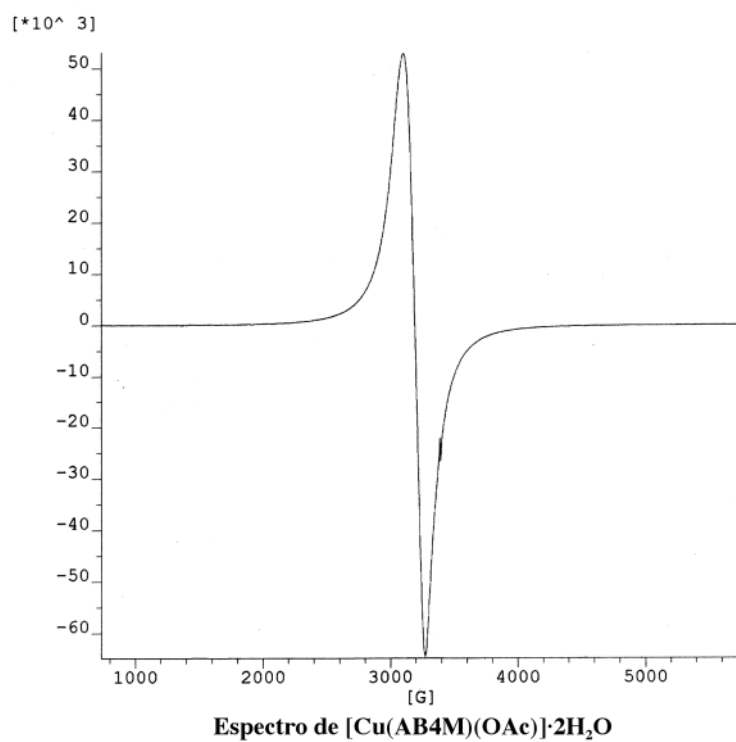
**Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{OAc})]$** **Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$**

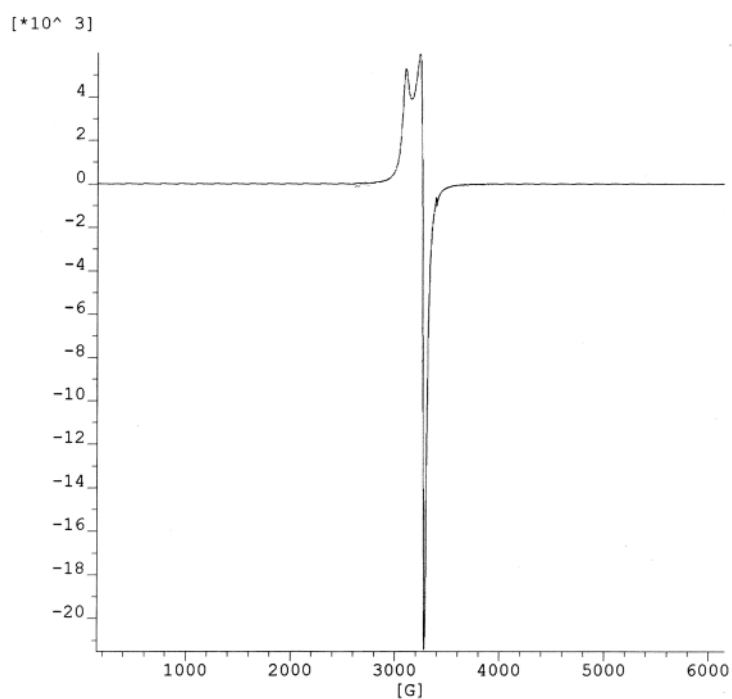


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot \text{EtOH}$

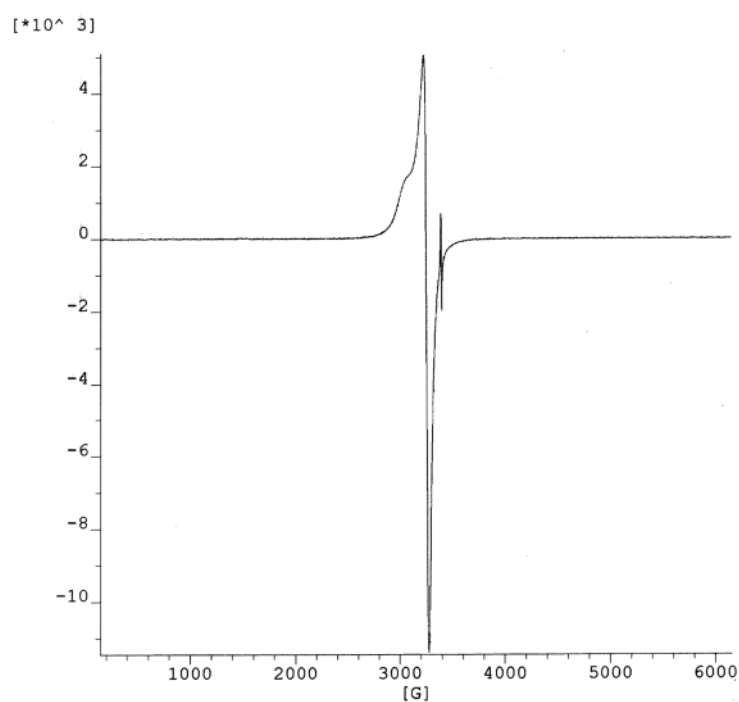


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{ClO}_4)] \cdot 1/3\text{EtOH}$

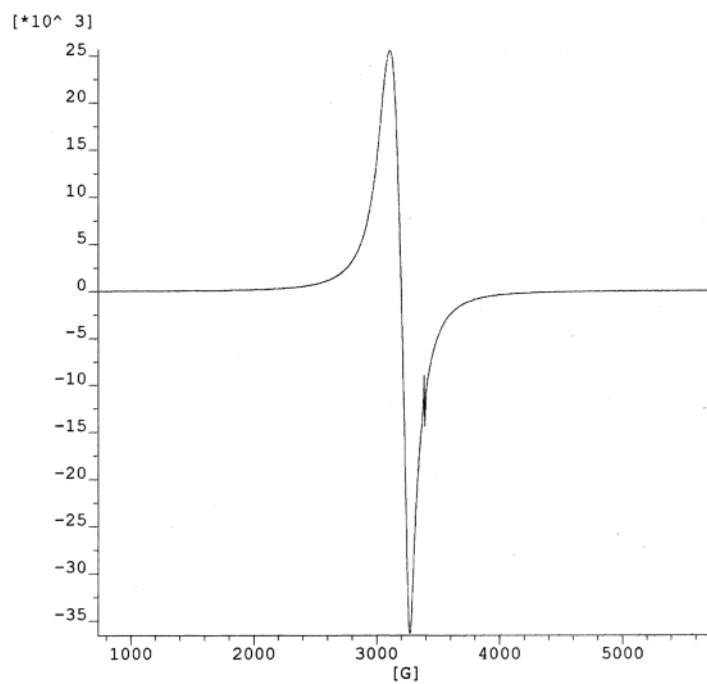
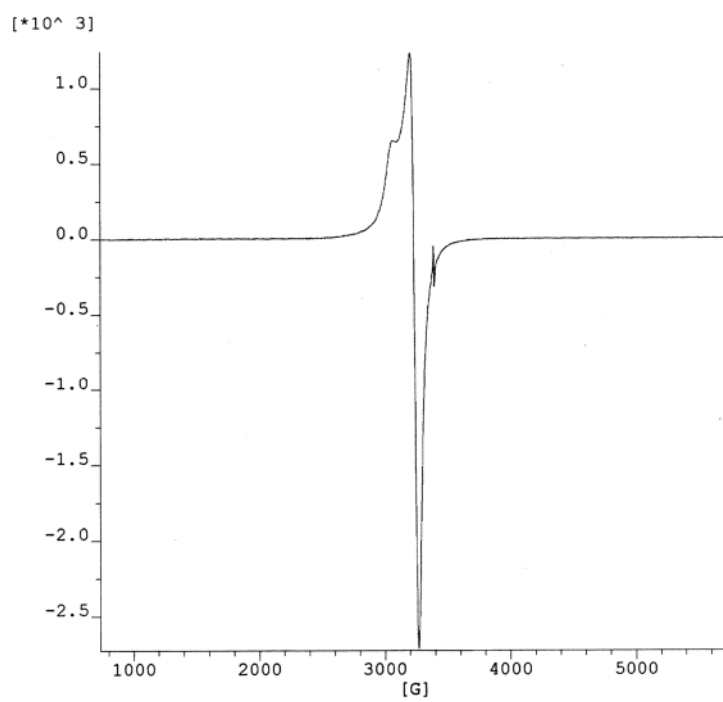


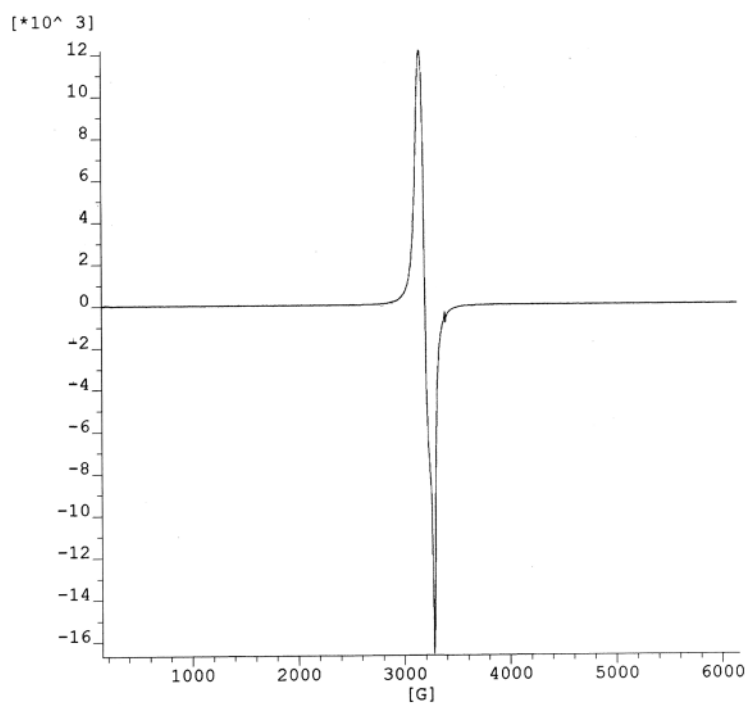


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4M})\text{Cl}]$

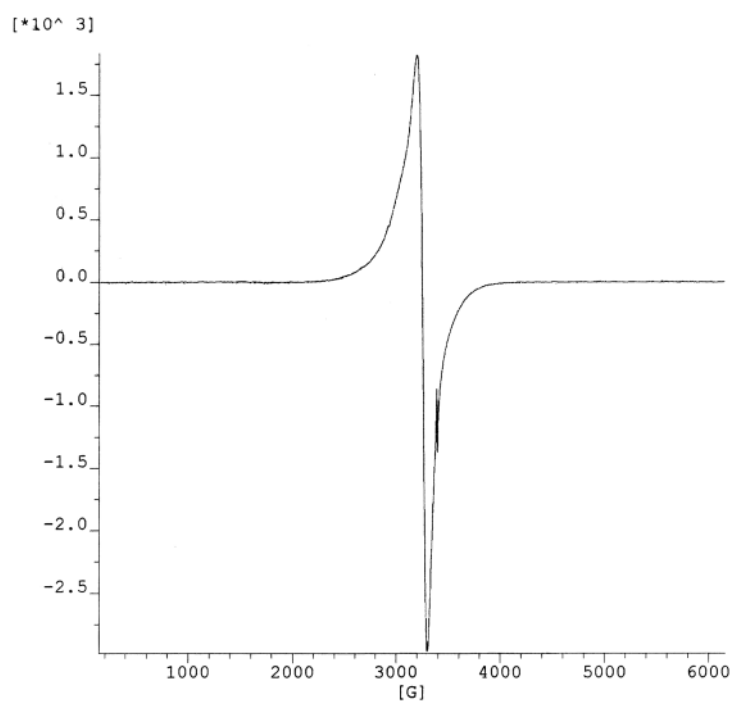


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{ClO}_4)]$

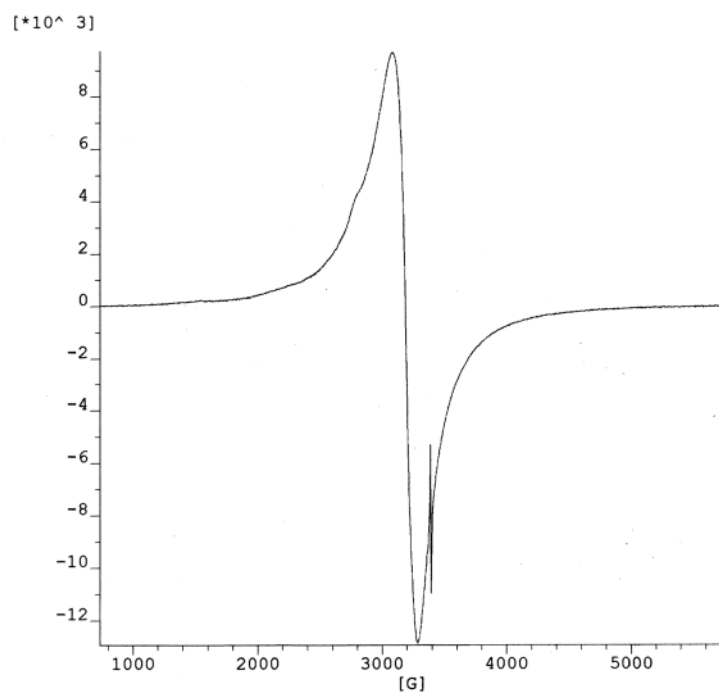
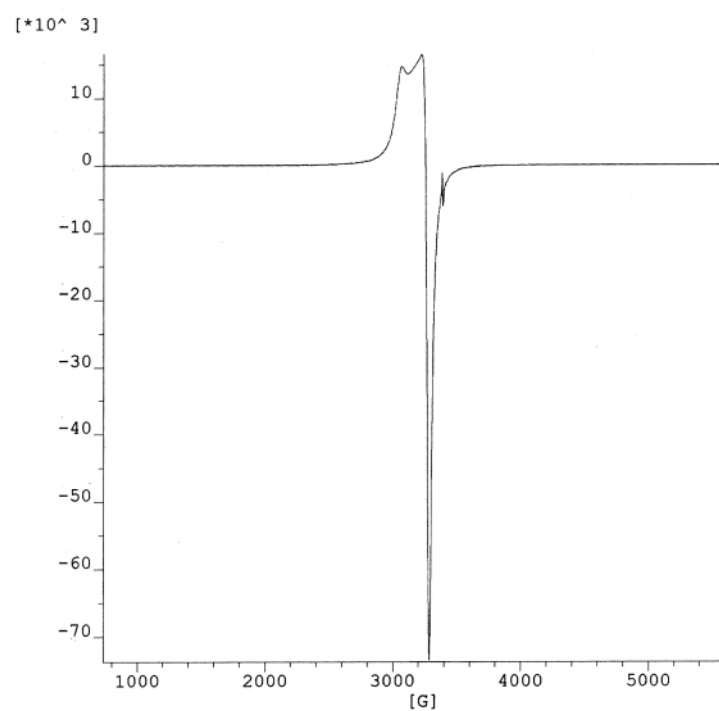
Espectro de $[Cu(AB4E)(OAc)] \cdot 2H_2O$ Espectro de $[Cu(AB4E)(NO_3)] \cdot EtOH$

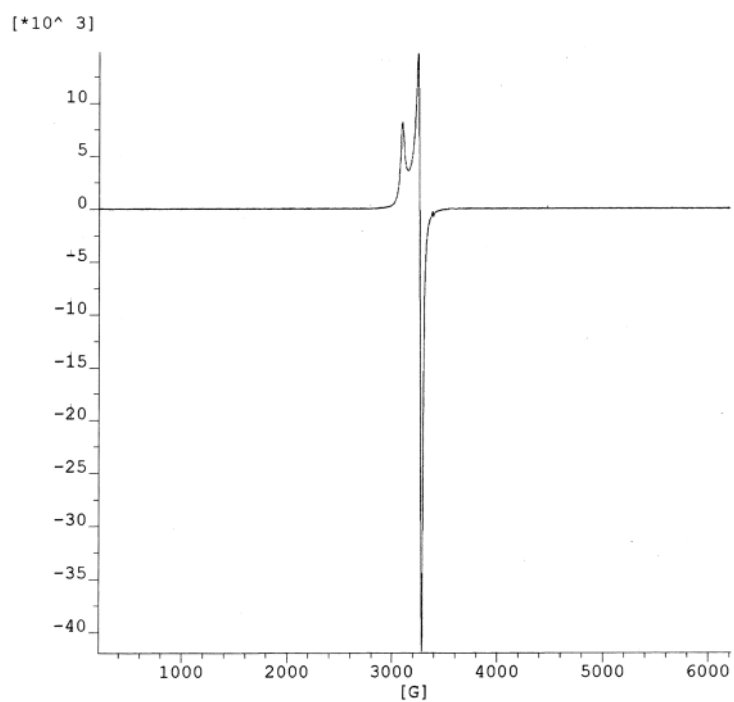


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

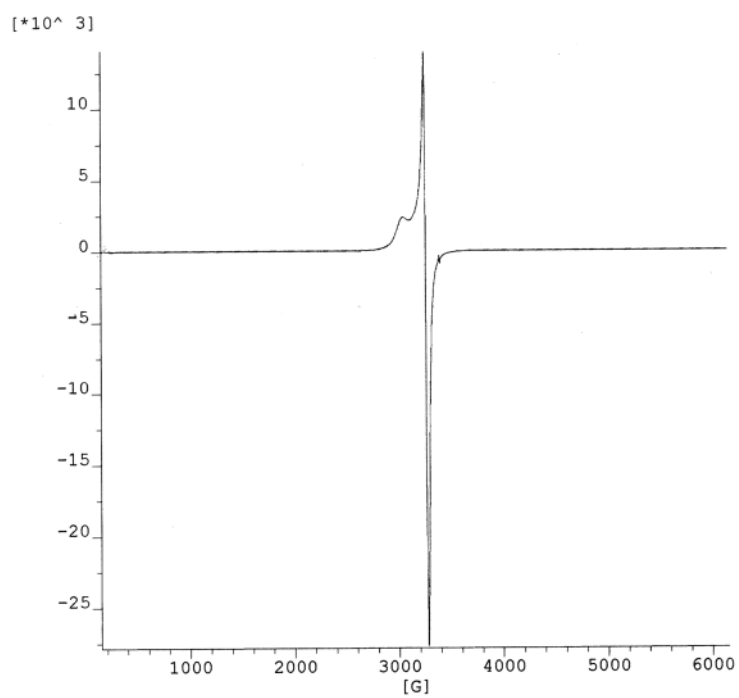


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$

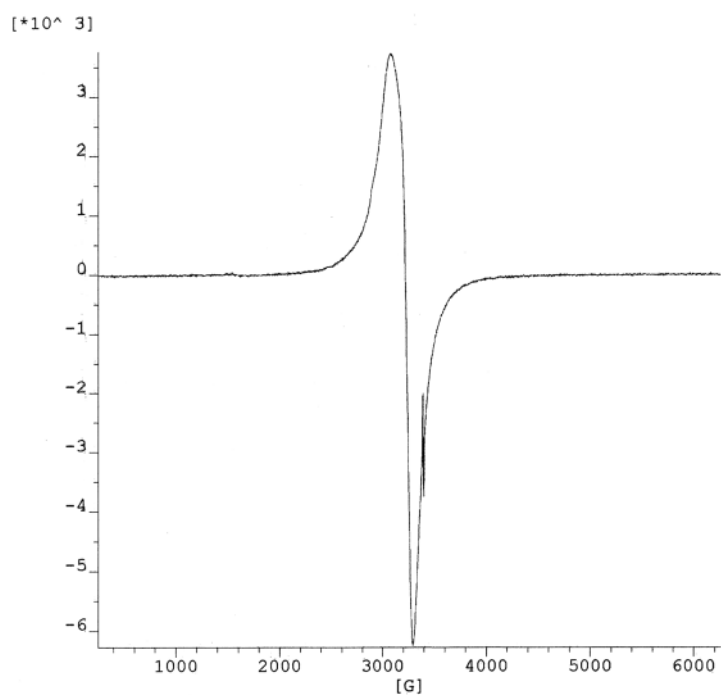
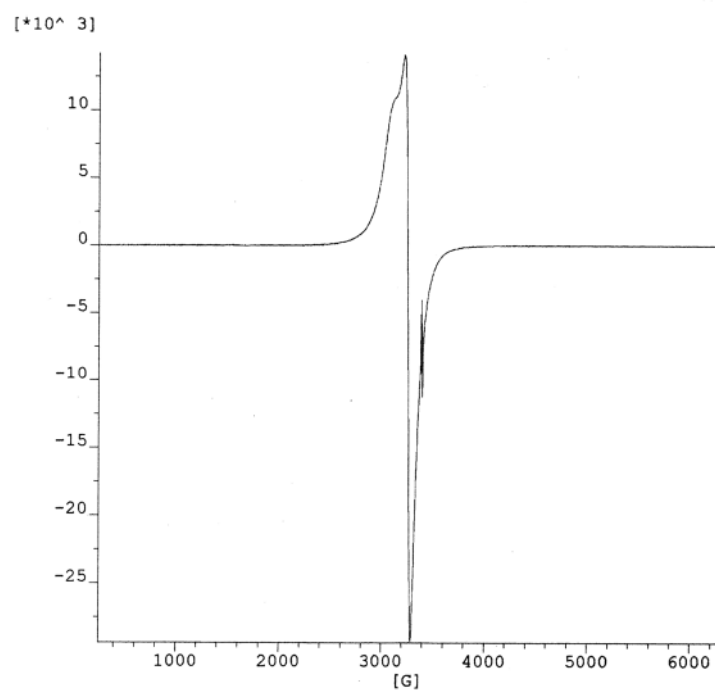
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{OAc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{NO}_3)]$

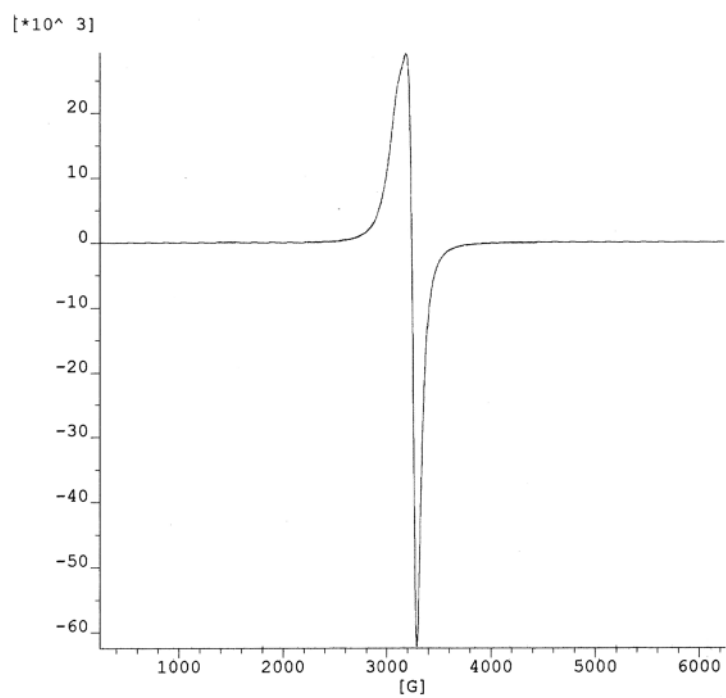


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

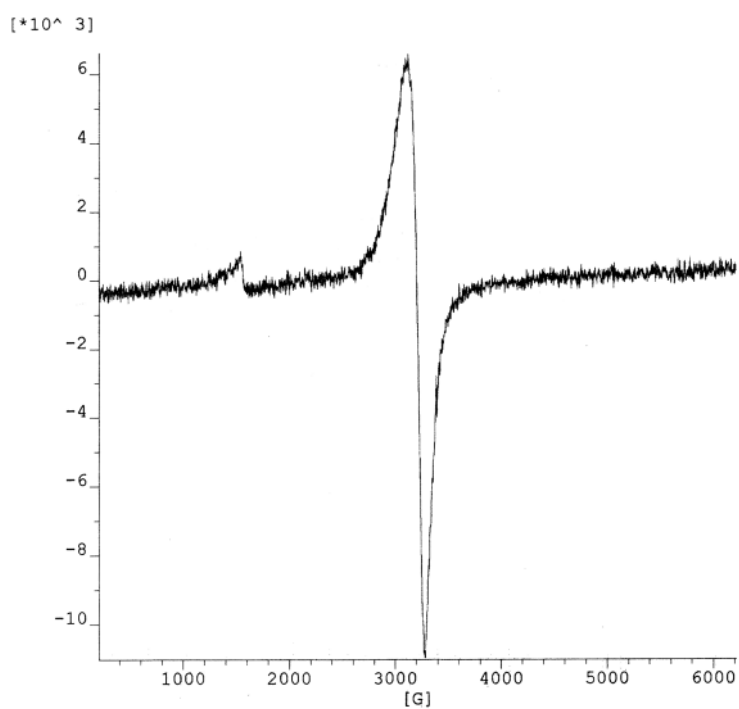


Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{ClO}_4$

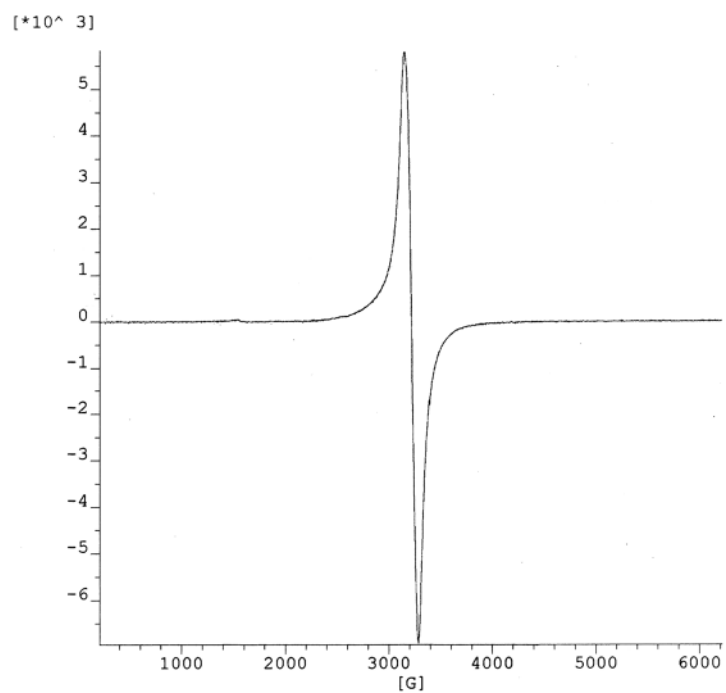
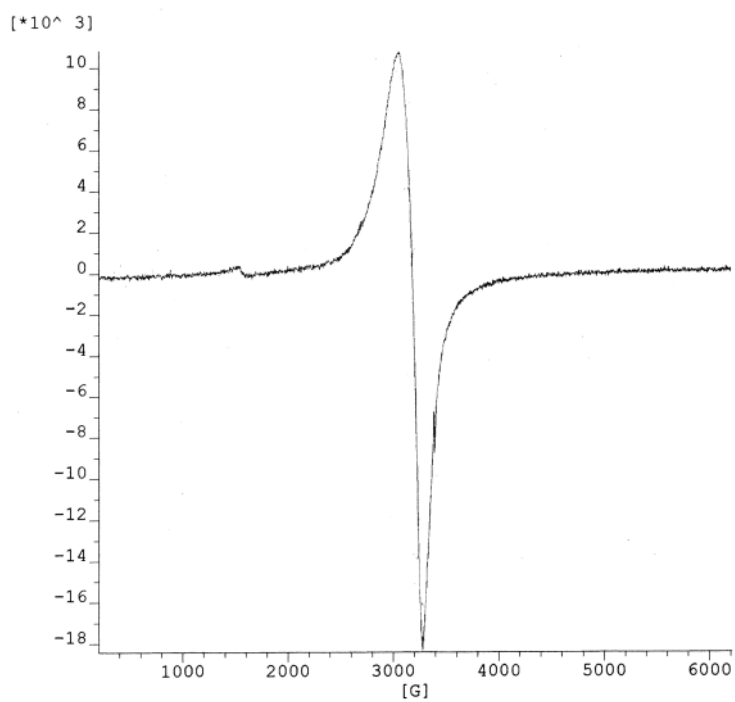
Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{NO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

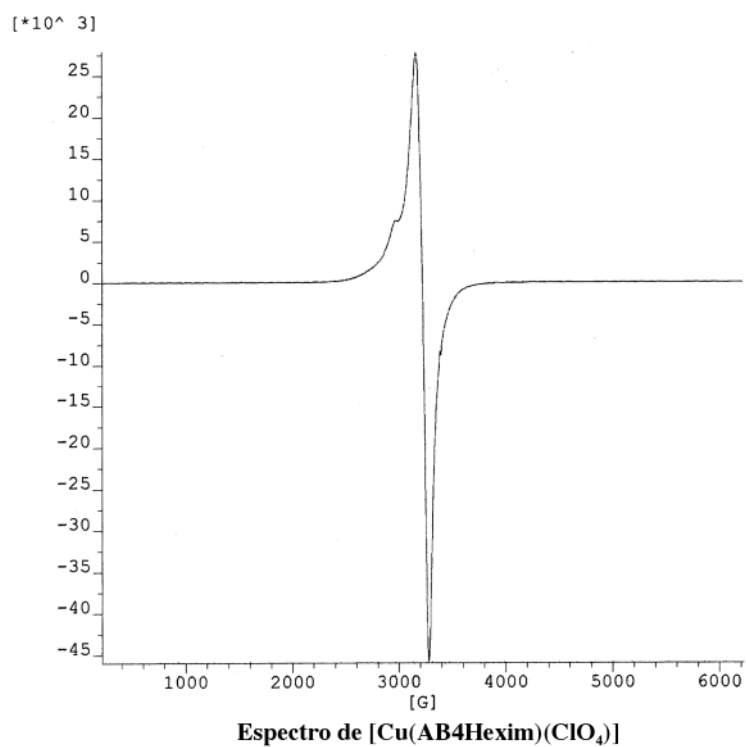
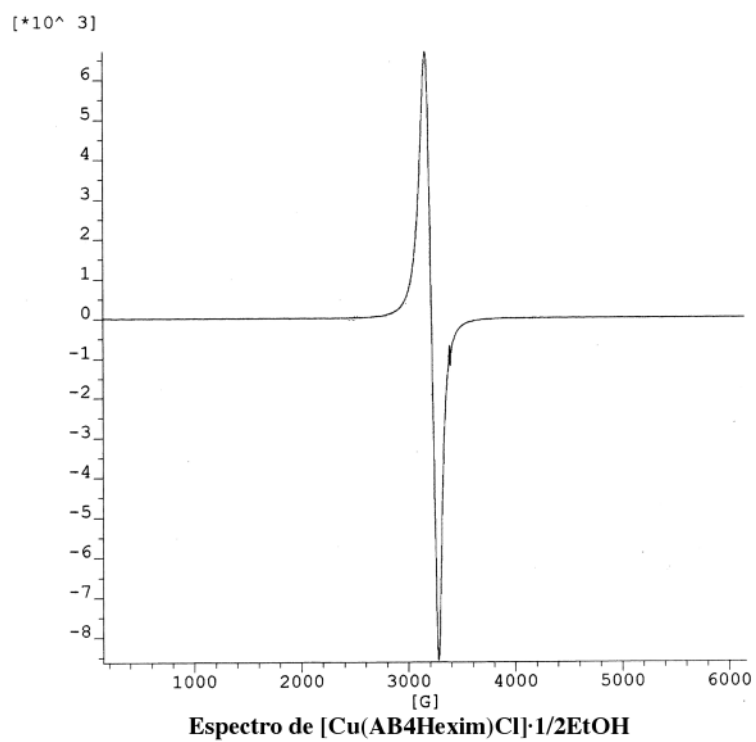


Espectro de $[Cu(AB4Pip)Cl] \cdot 1/2EtOH$

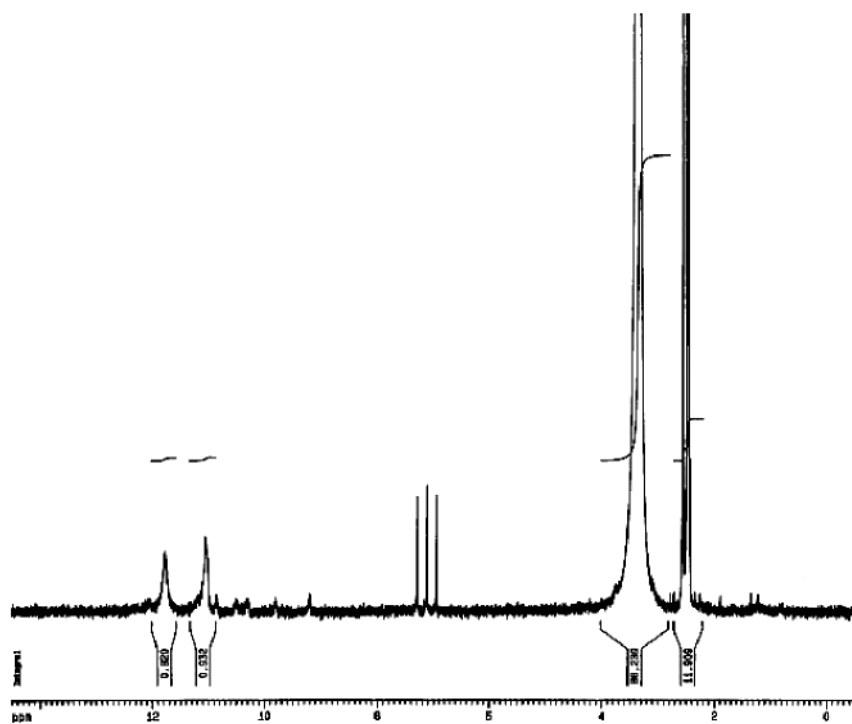


Espectro de $[Cu(AB4Pip)(ClO_4)] \cdot EtOH$

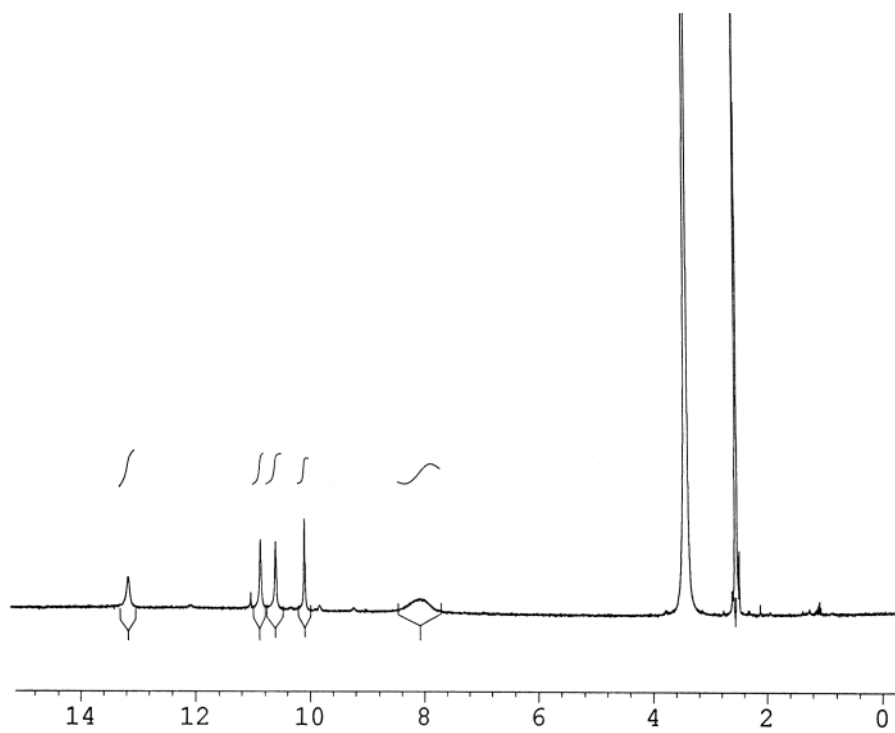
**Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{OAc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** **Espectro de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$**



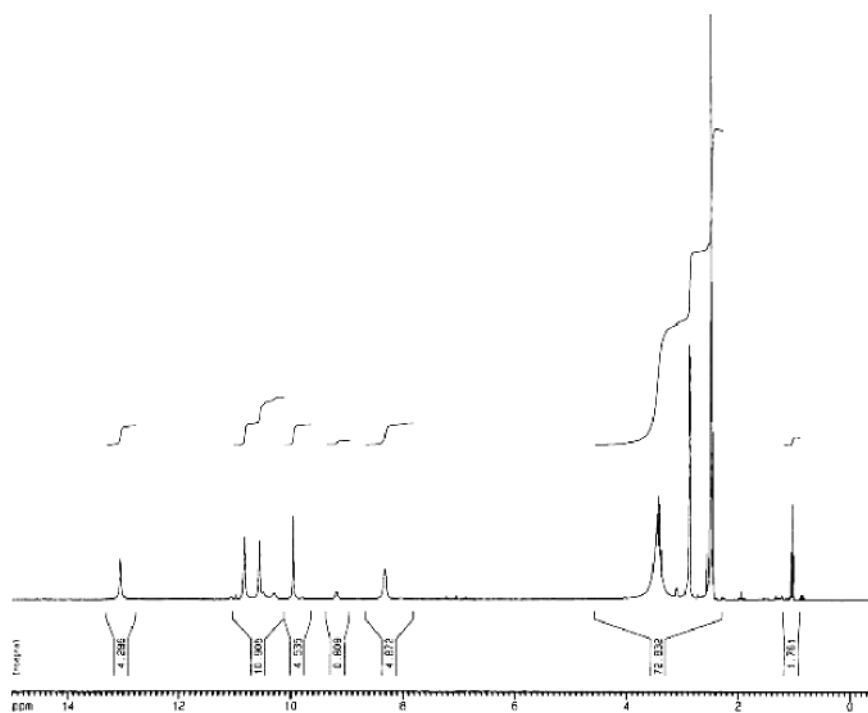
6. ESPECTROS RMN- ^1H



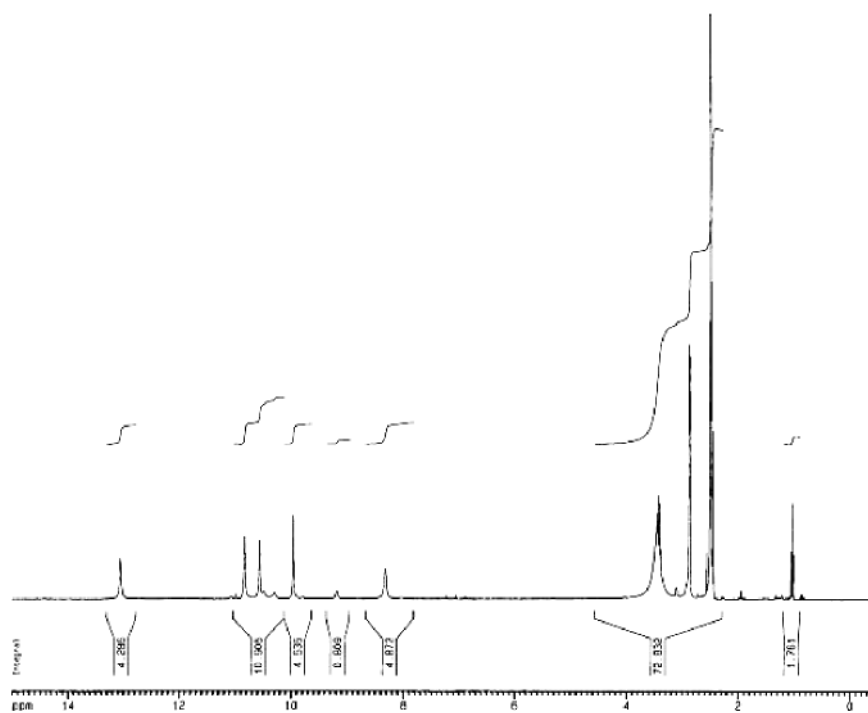
Espectro de 5-AcB



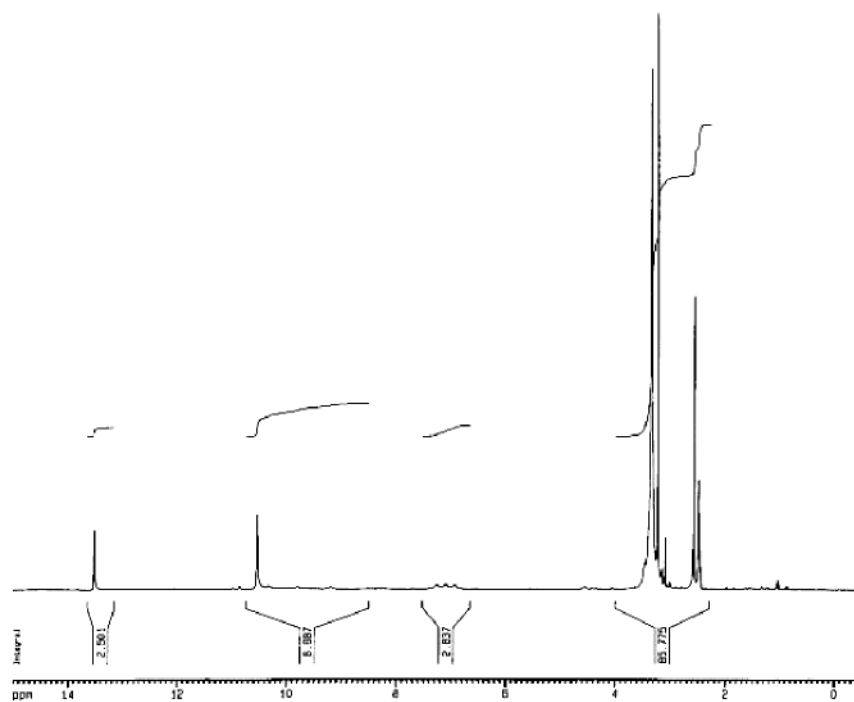
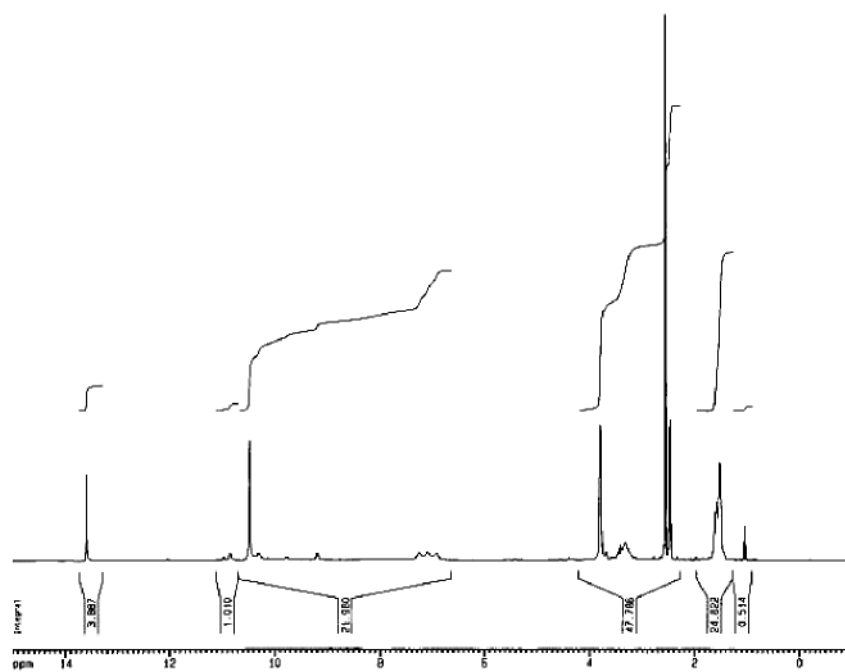
Espectro de HAB4DH

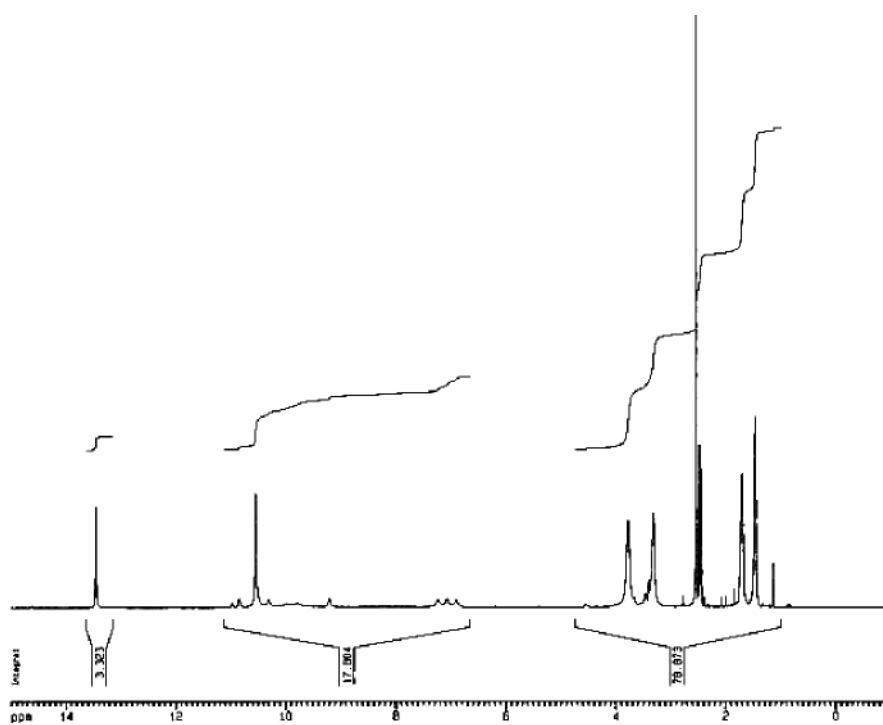


Espectro de HAB4M

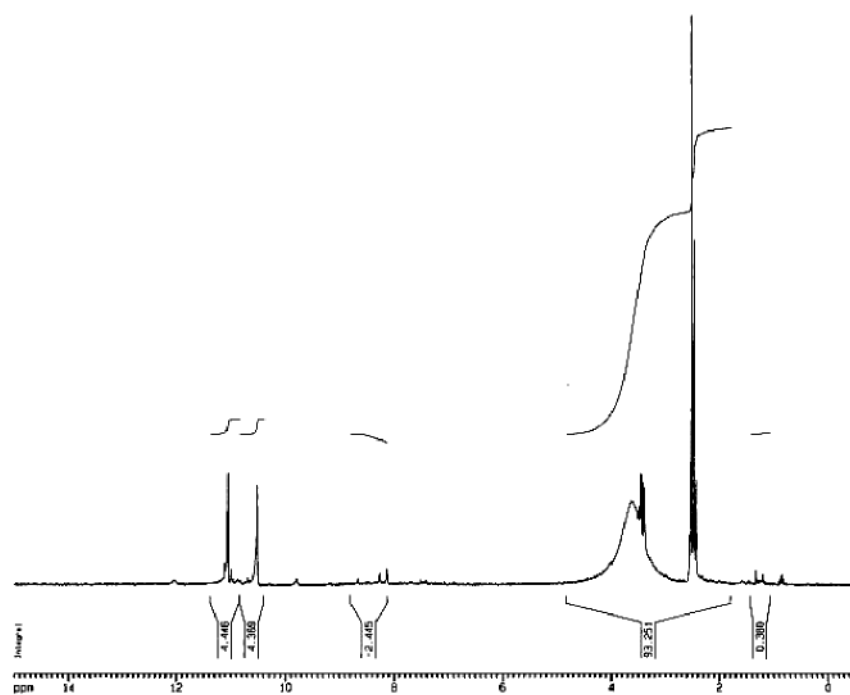


Espectro de HAB4E

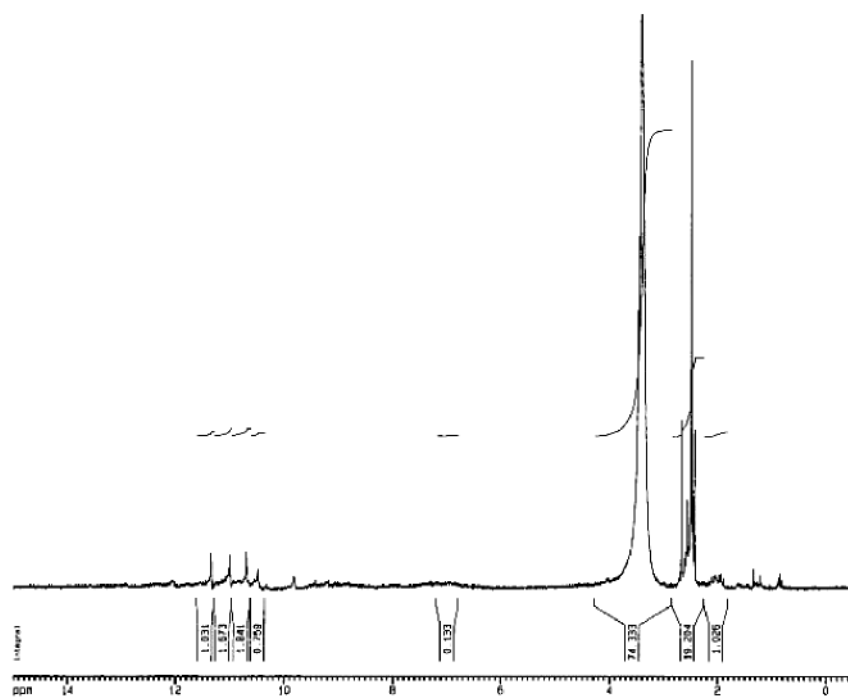
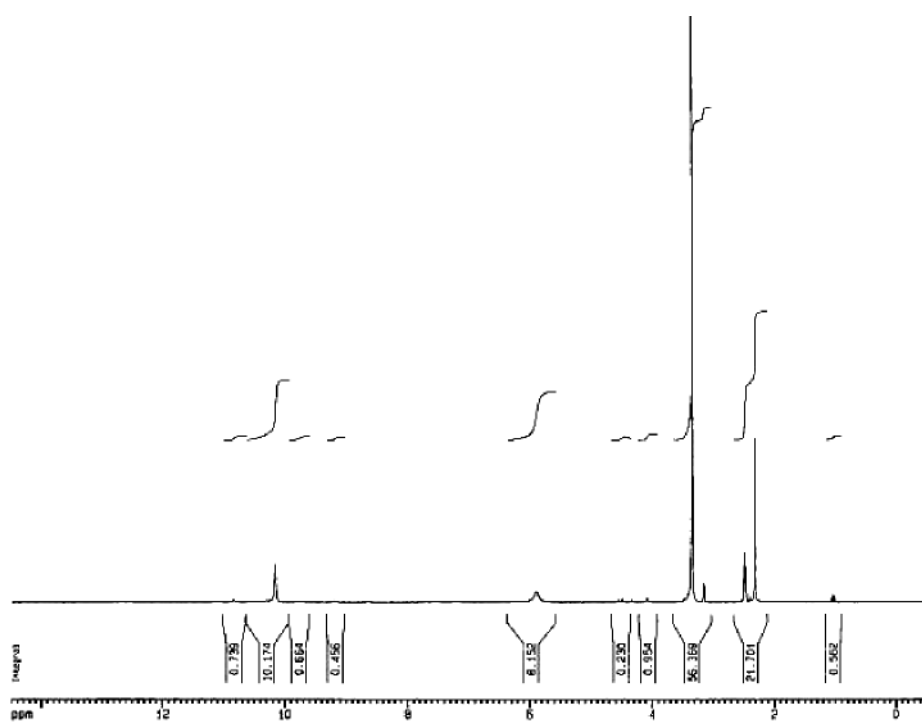
**Espectro de HAB4DM·H₂O****Espectro de HAB4Pip**

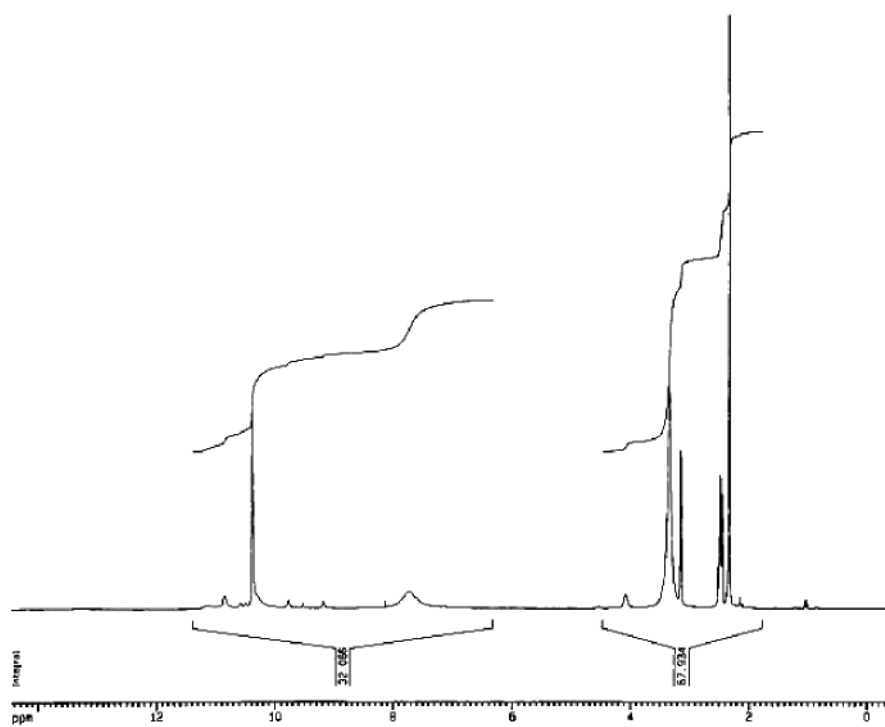


Espectro de HAB4Hexim·H₂O

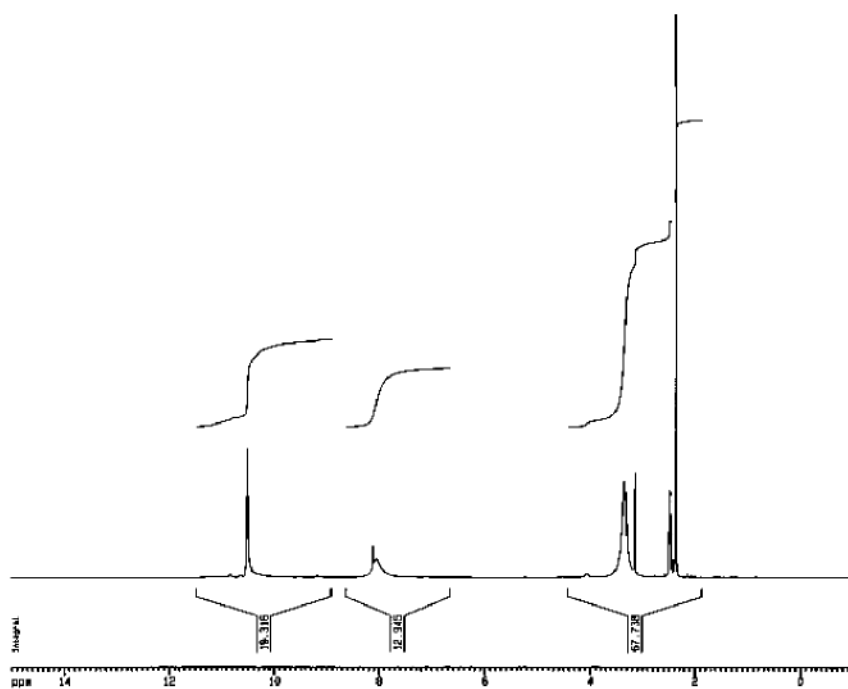


Espectro de [Pd(AB4DH)Cl]·3H₂O

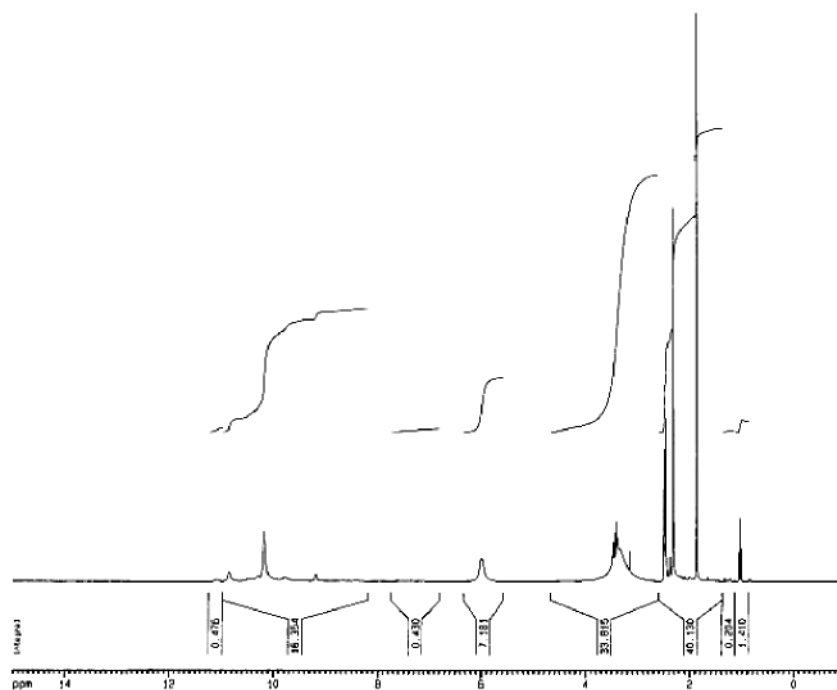
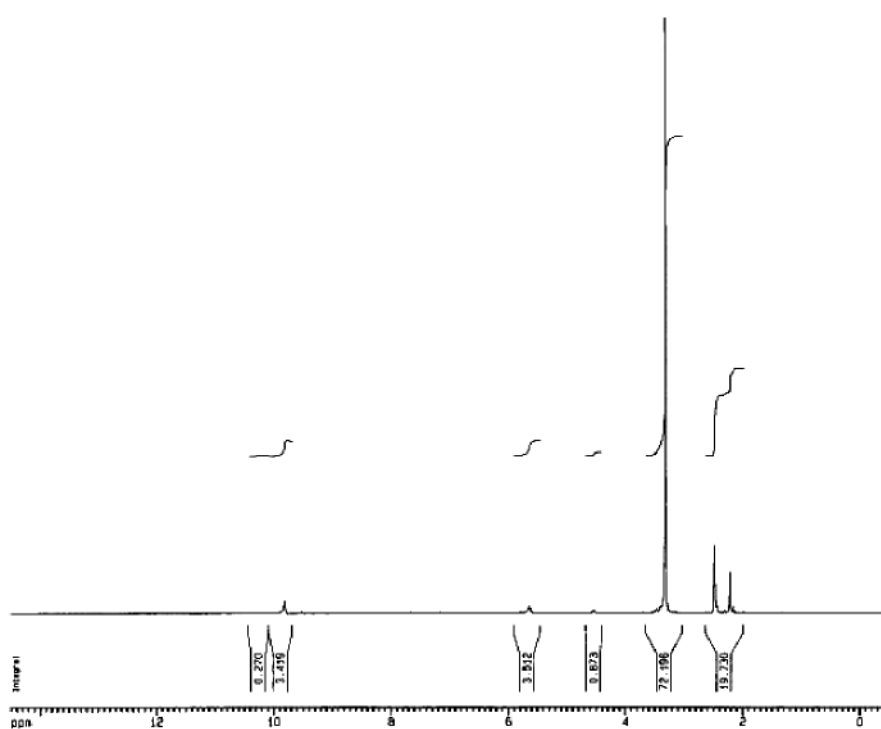
Espectro de [Pt(AB4DH)Cl]·3/2H₂OEspectro de [Zn(AB4DH)Cl(H₂O)]·2H₂O

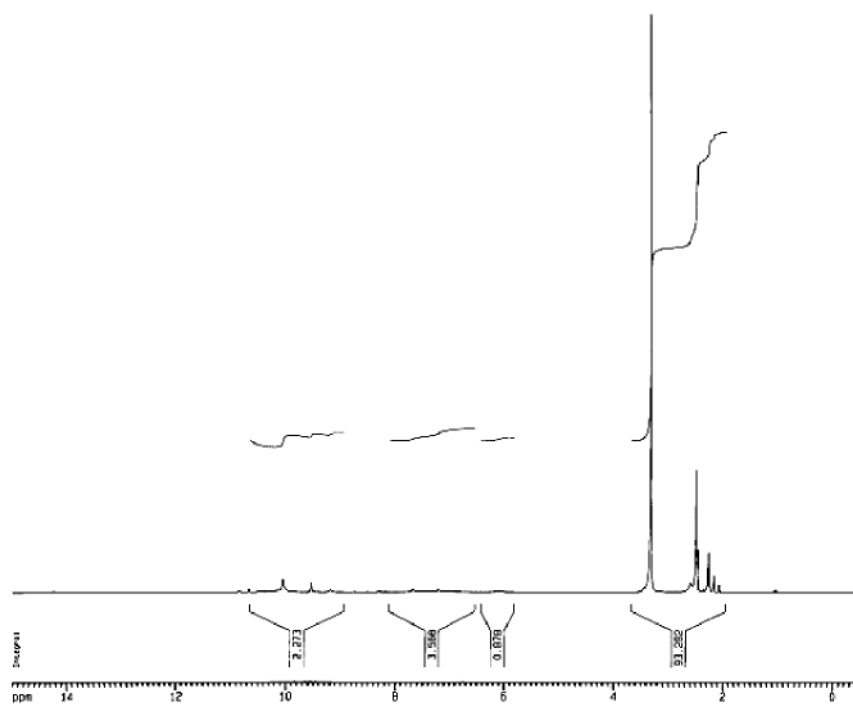


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$

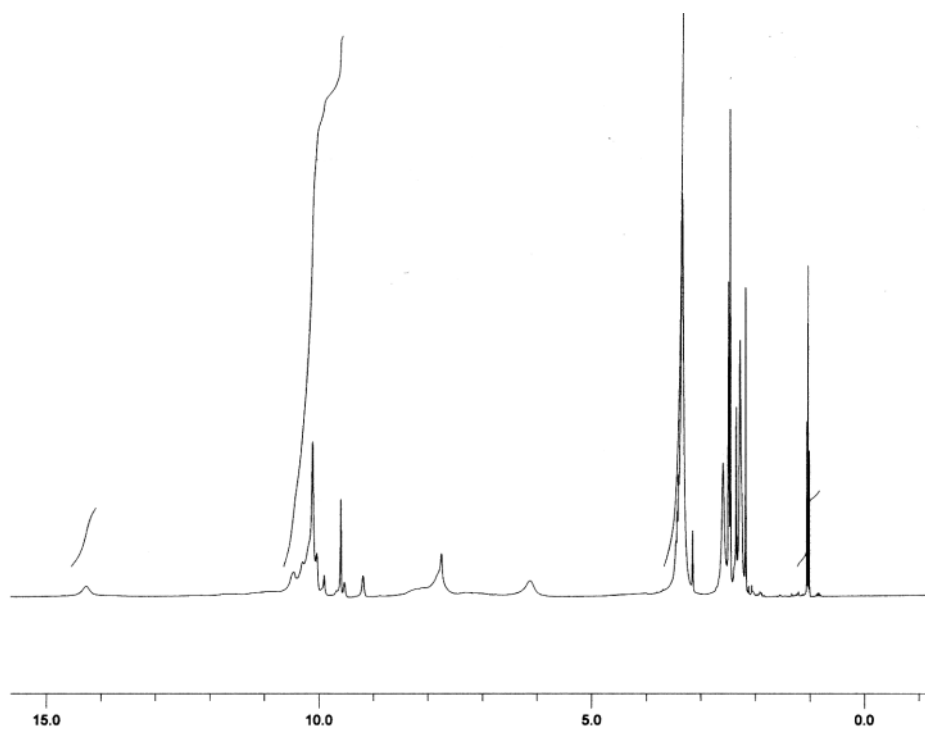


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

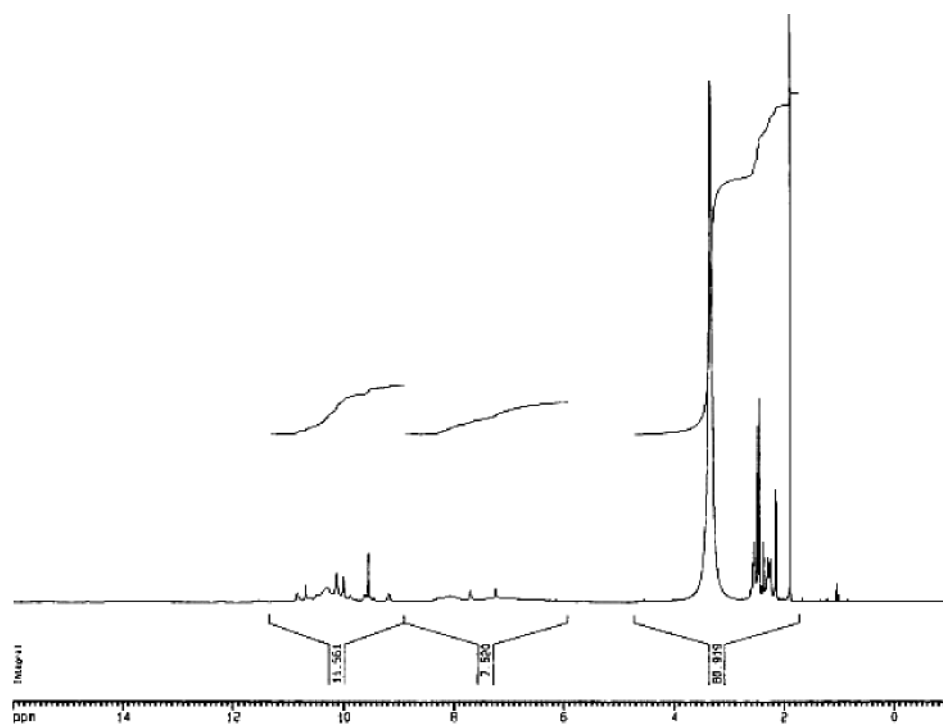
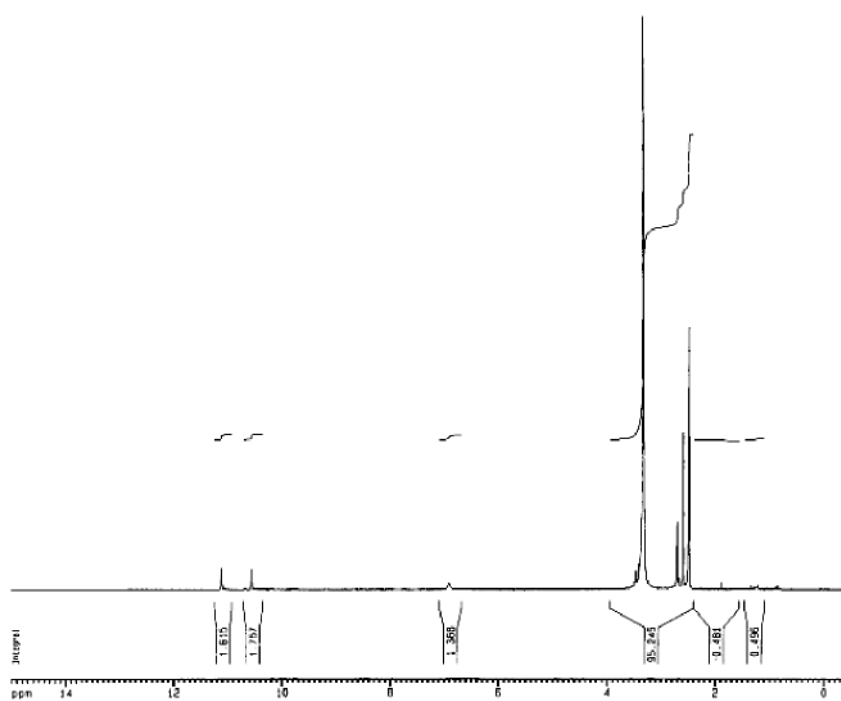
Espectro de [Zn(AB4DH)(OAc)(H₂O)]·H₂OEspectro de [Cd(AB4DH)Cl(H₂O)]·H₂O

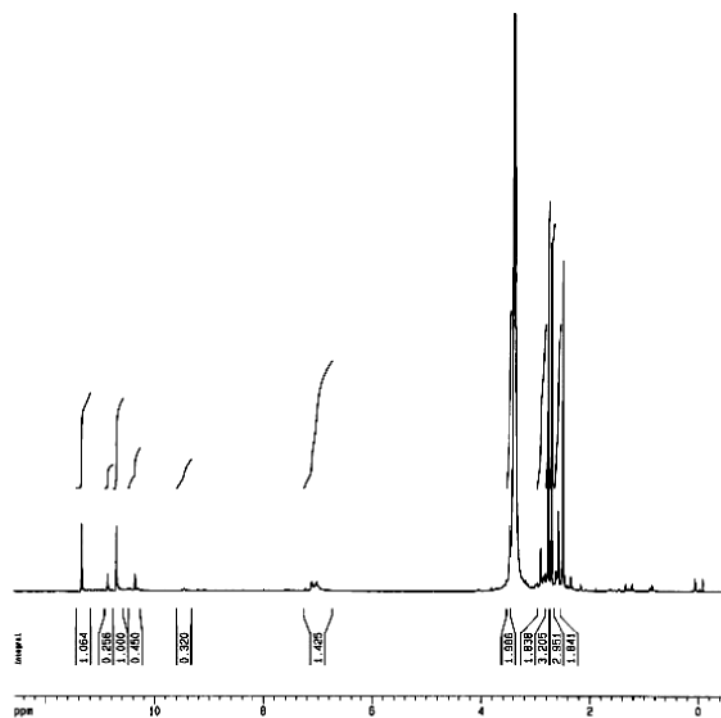


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{MeOH})]$

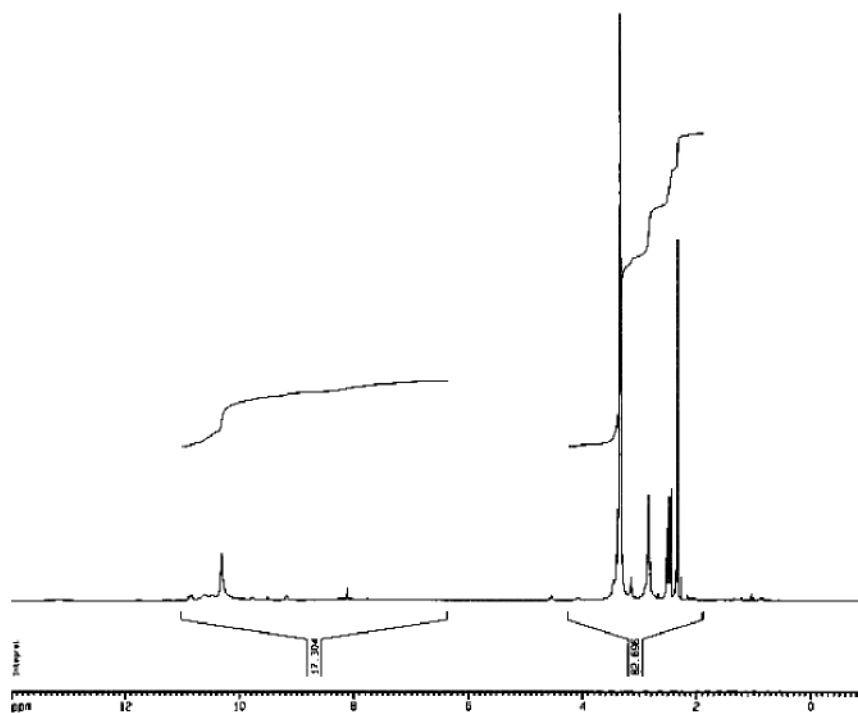


Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4DH})(\text{AB4DH})\text{I}] \cdot \text{MeOH}$

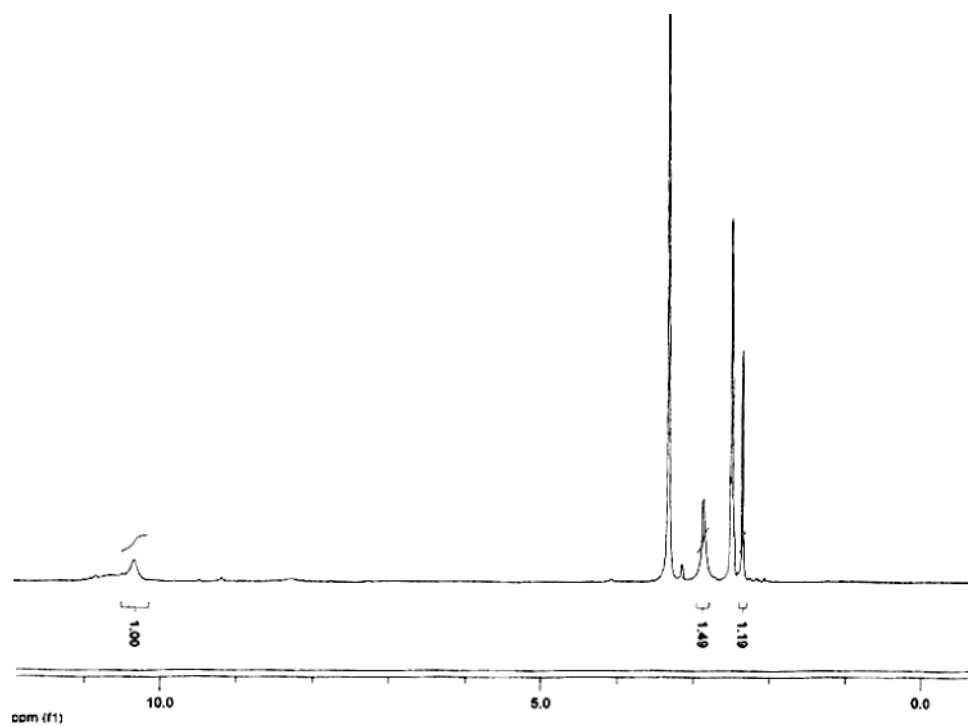
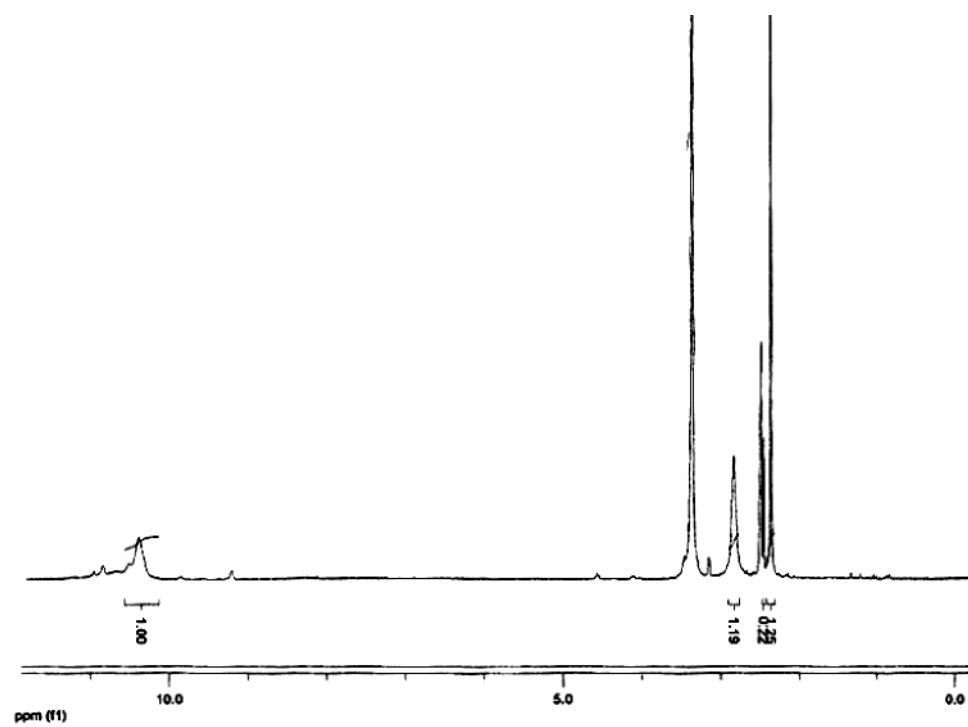
**Espectro de [Cd(HAB4DH)(AB4DH)(OAc)]·H₂O****Espectro de [Pd(AB4M)Cl]**



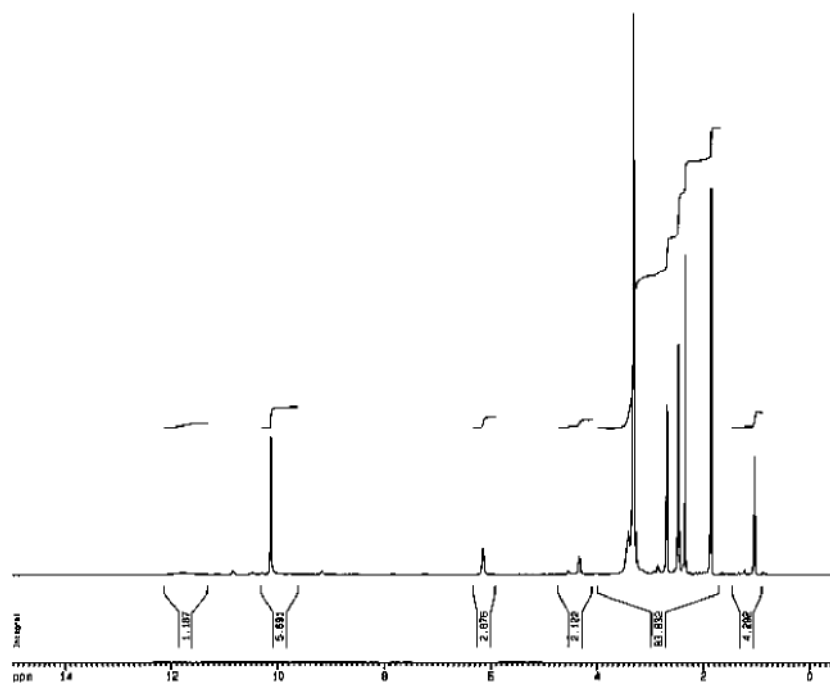
Espectro de [Pt(AB4M)Cl]·3H₂O



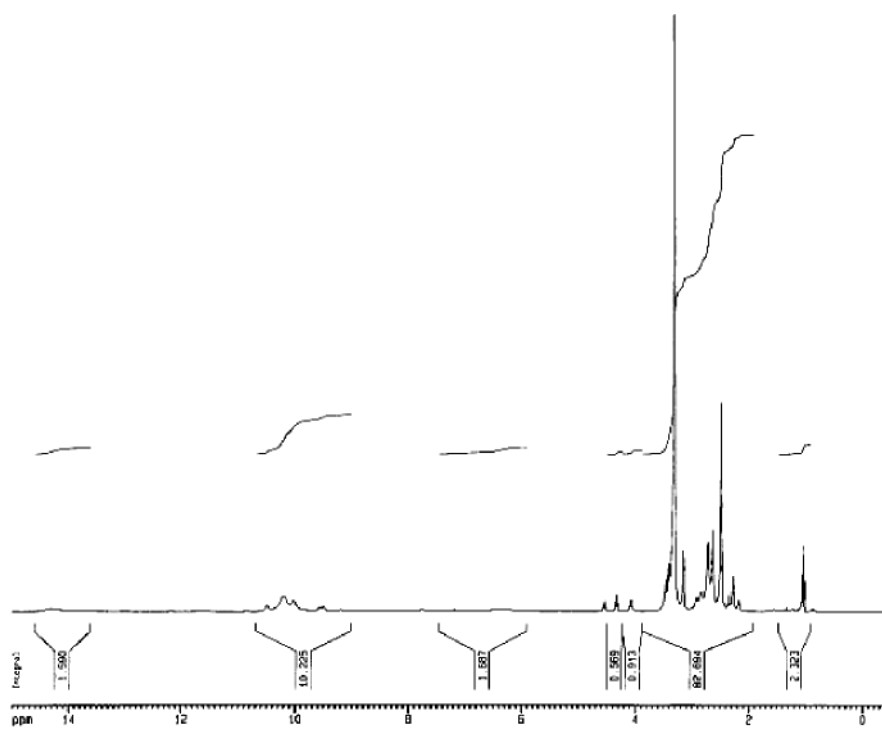
Espectro de [Zn(AB4M)Cl(H₂O)]·MeOH

Espectro de [Zn(AB4M)Br(H₂O)]

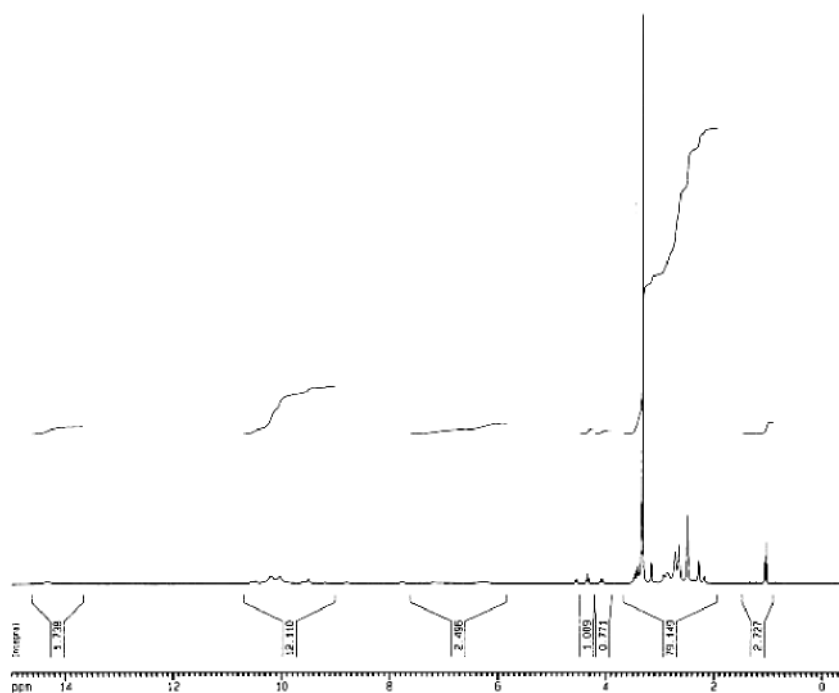
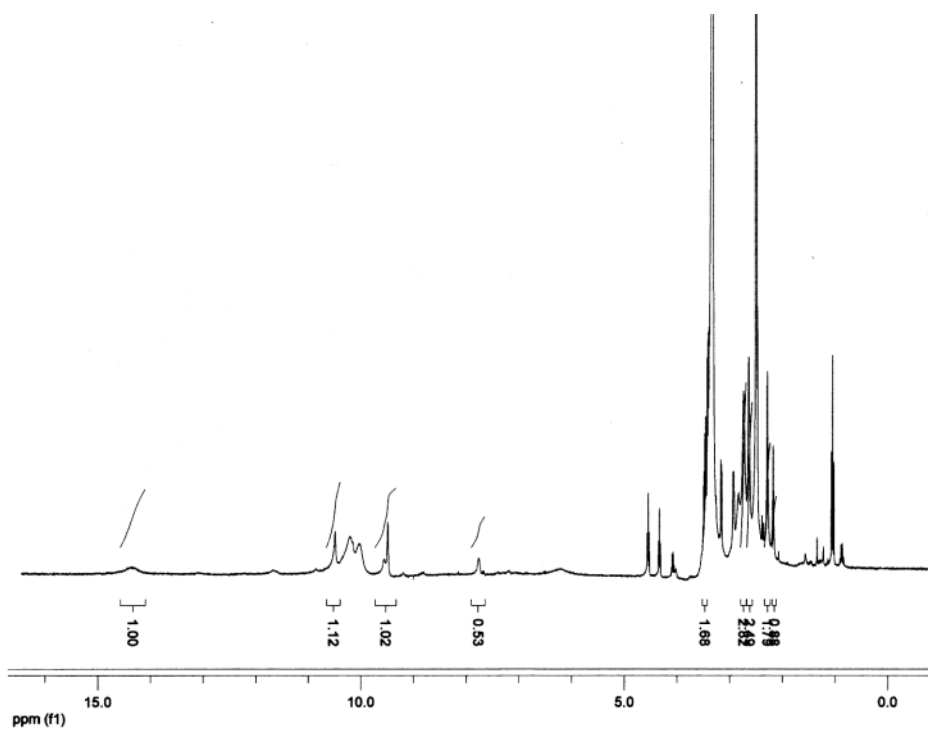
Espectro de [Zn(AB4M)I(MeOH)]

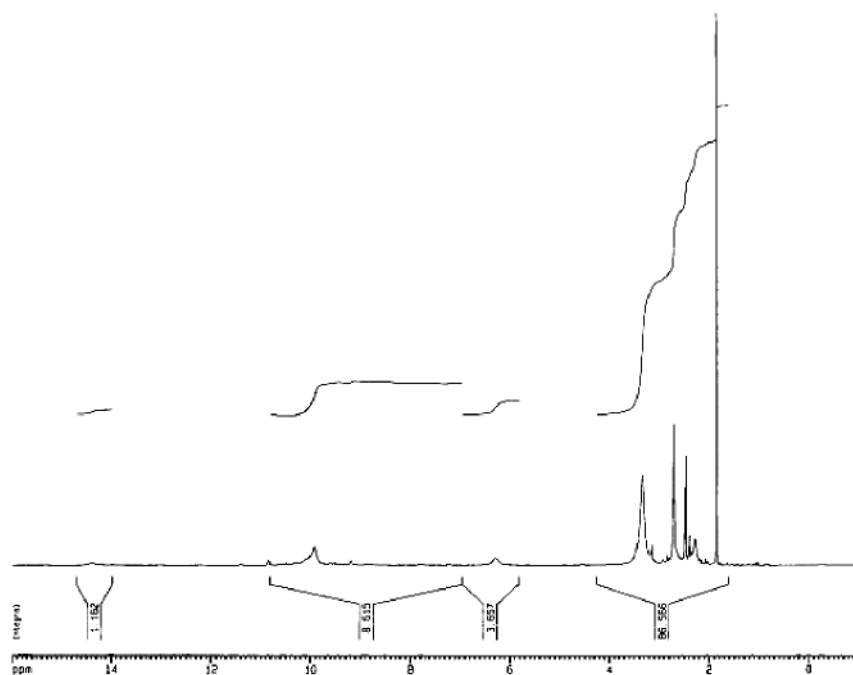


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$

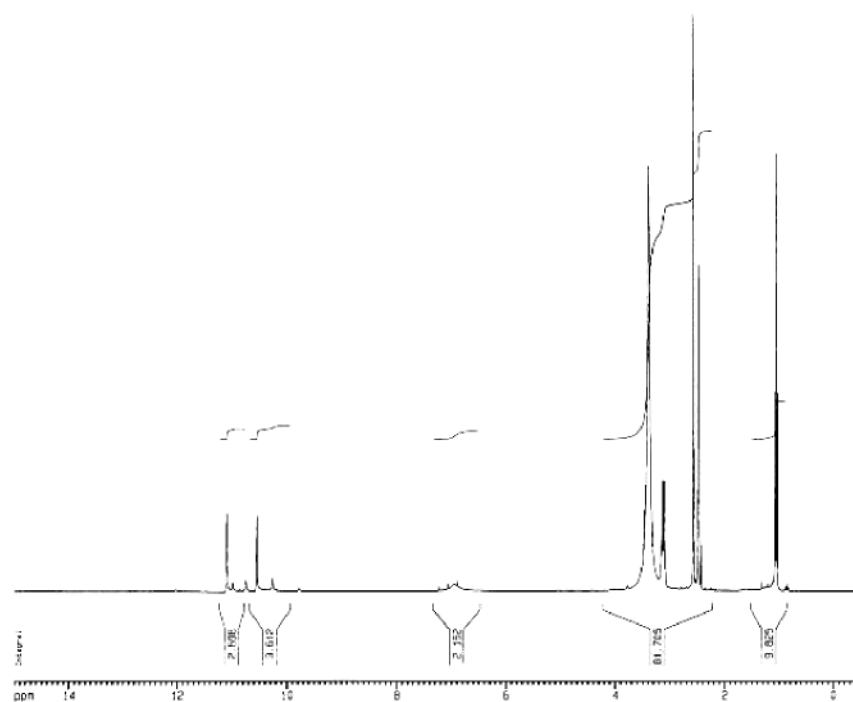


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4M})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$

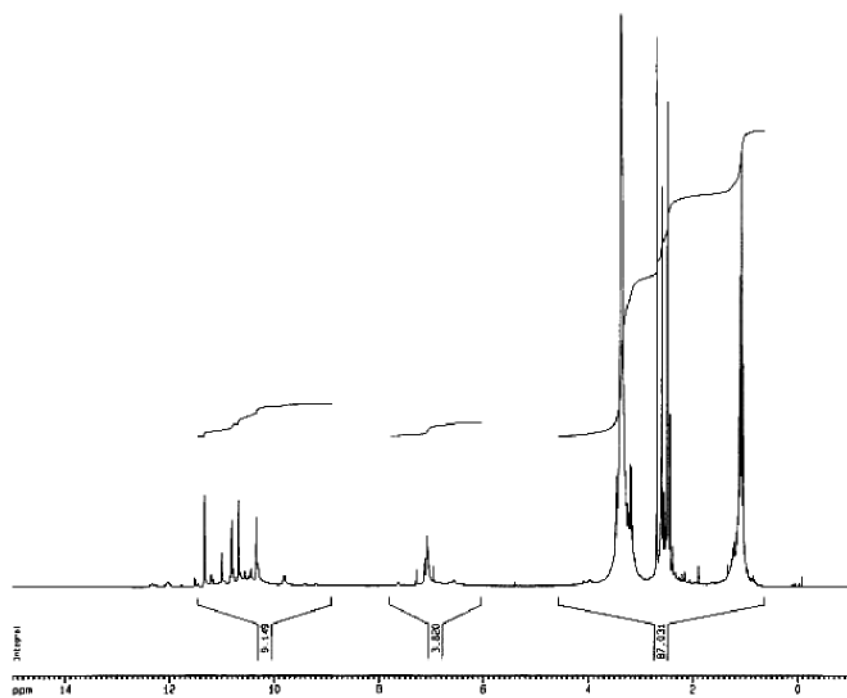
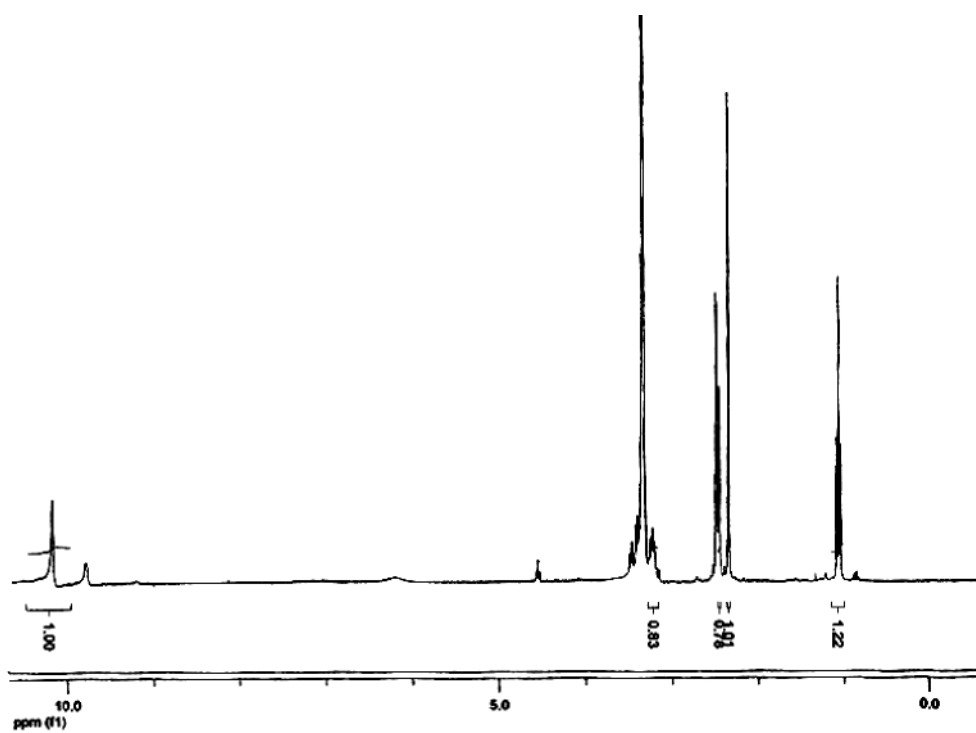
Espectro de [Cd(AB4M)Br(H₂O)]Espectro de [Cd(HAB4M)₂I₂]·MeOH

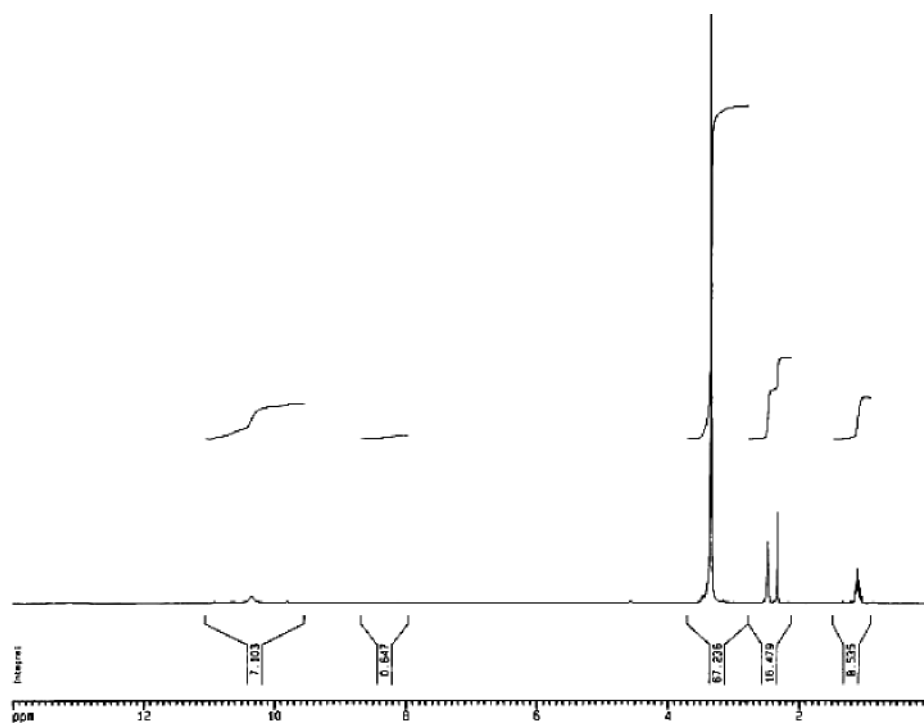


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4M})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_{1/2}]$

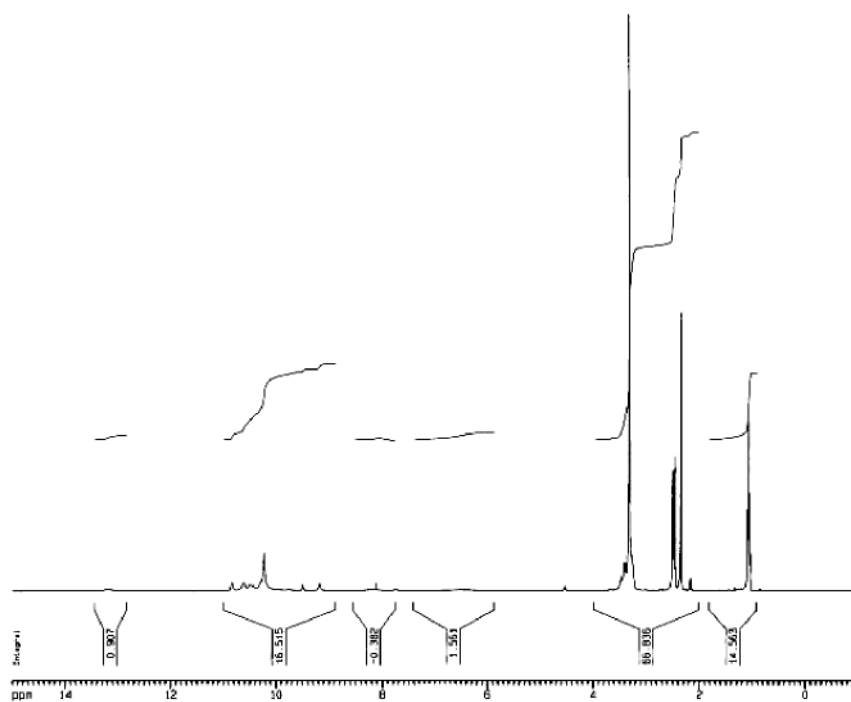


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

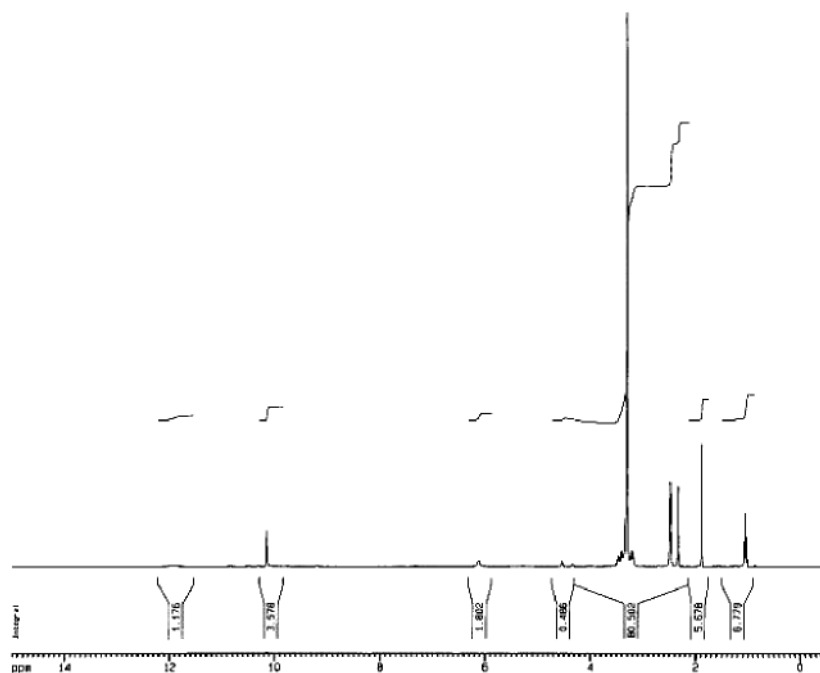
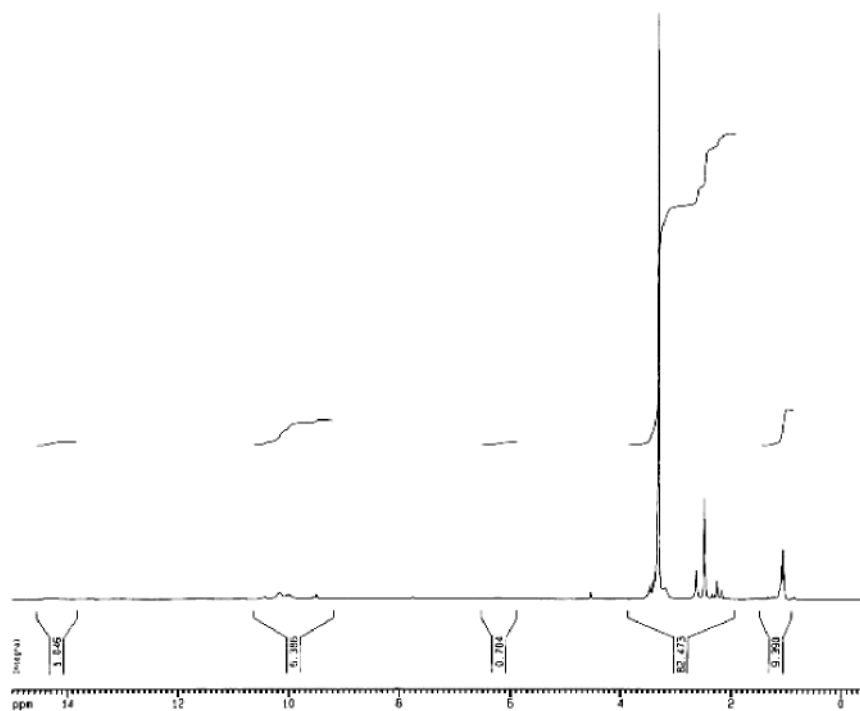
Espectro de [Pt(AB4E)Cl]·2H₂OEspectro de [Zn(AB4E)Cl(H₂O)]·H₂O

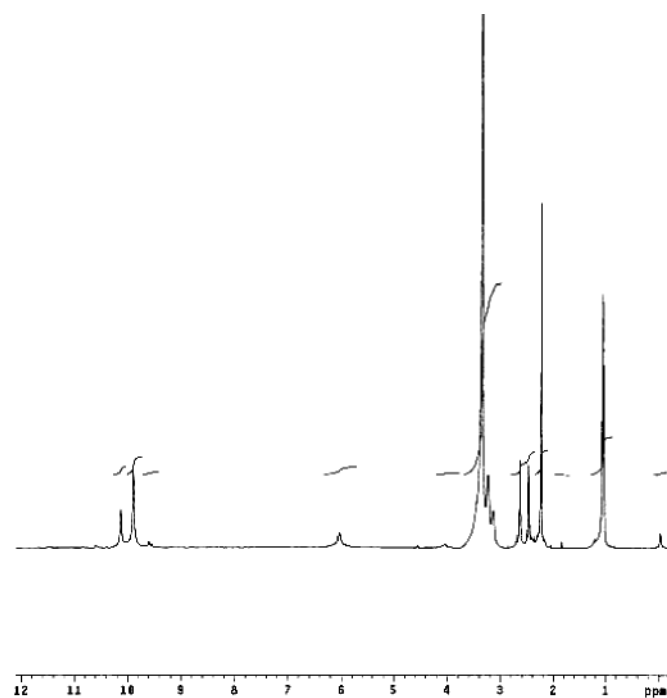


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$

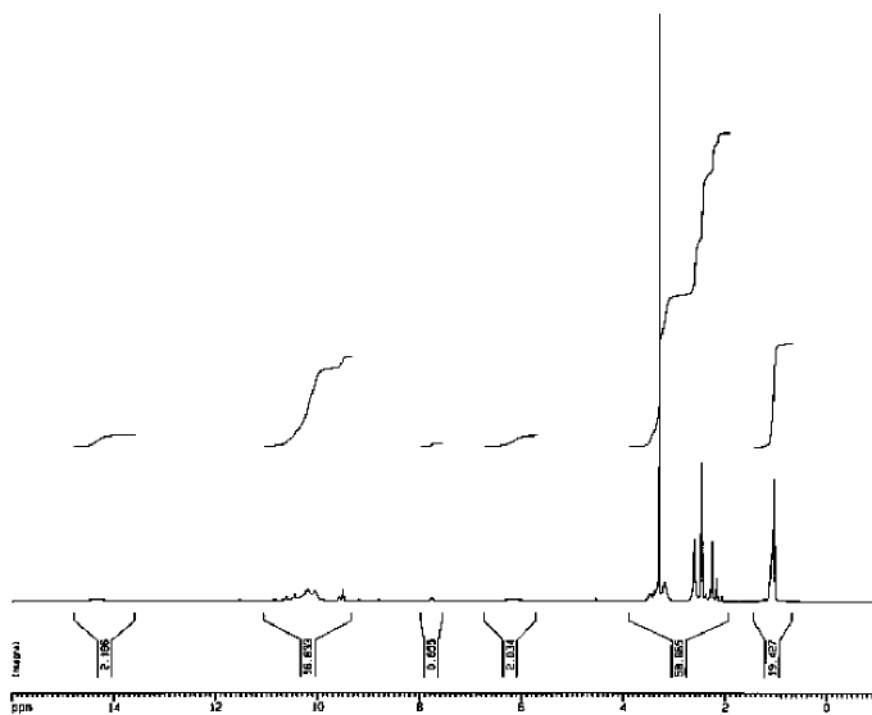


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

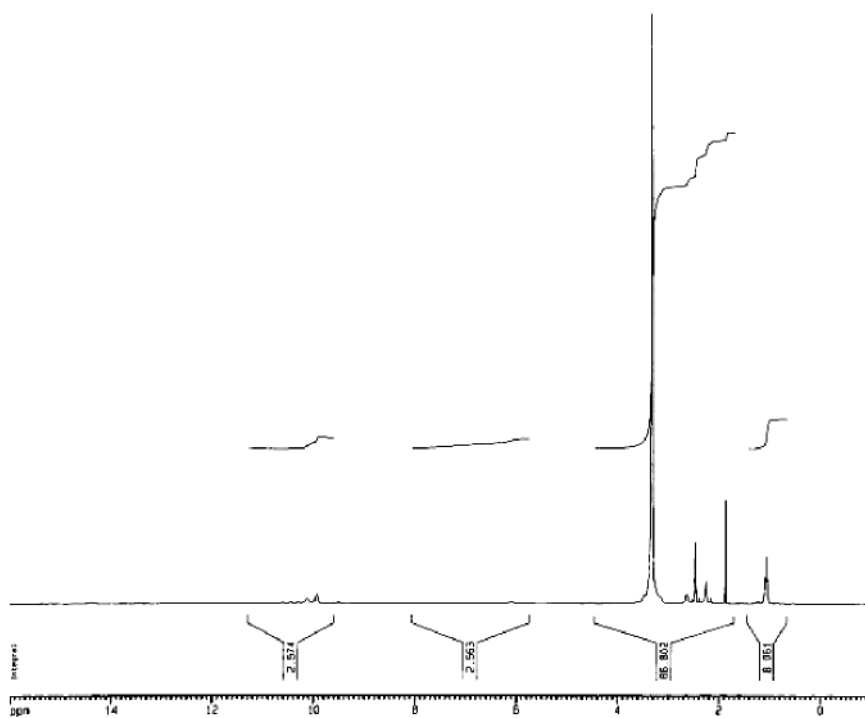
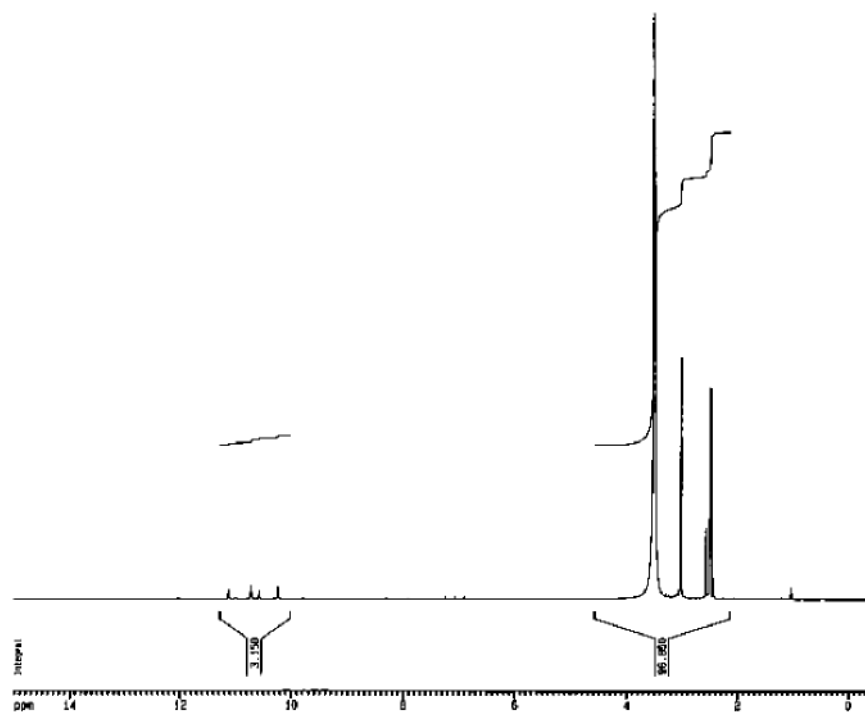
**Espectro de [Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]****Espectro de [Cd(AB4E)Cl(H₂O)]**

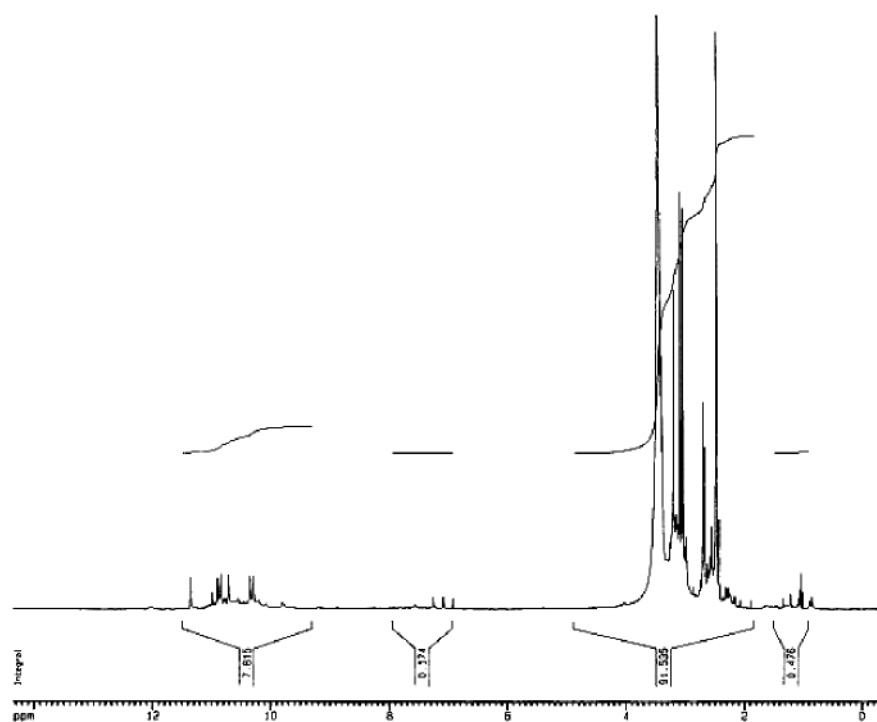


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$

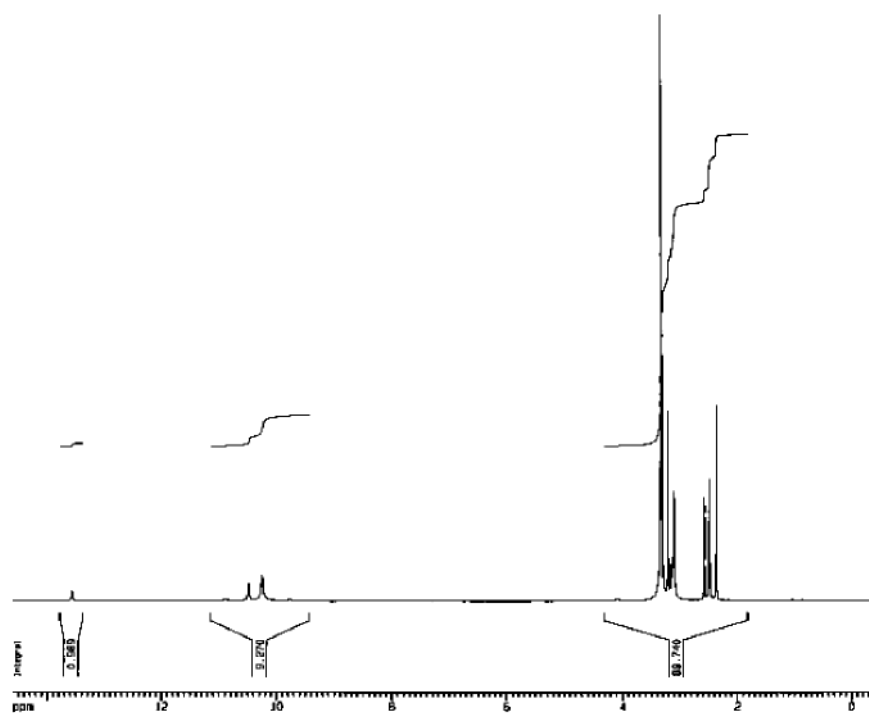


Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4E})_2\text{I}_2]\cdot\text{MeOH}$

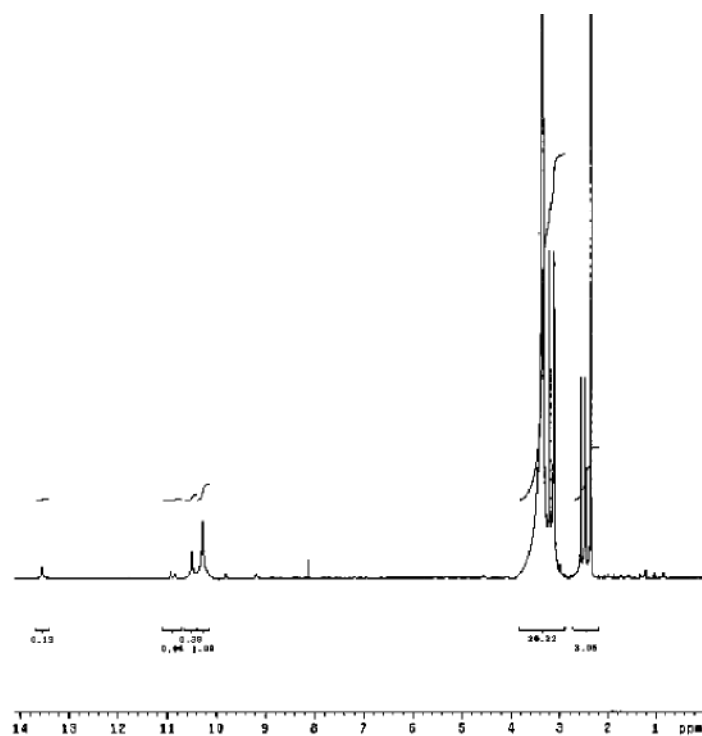
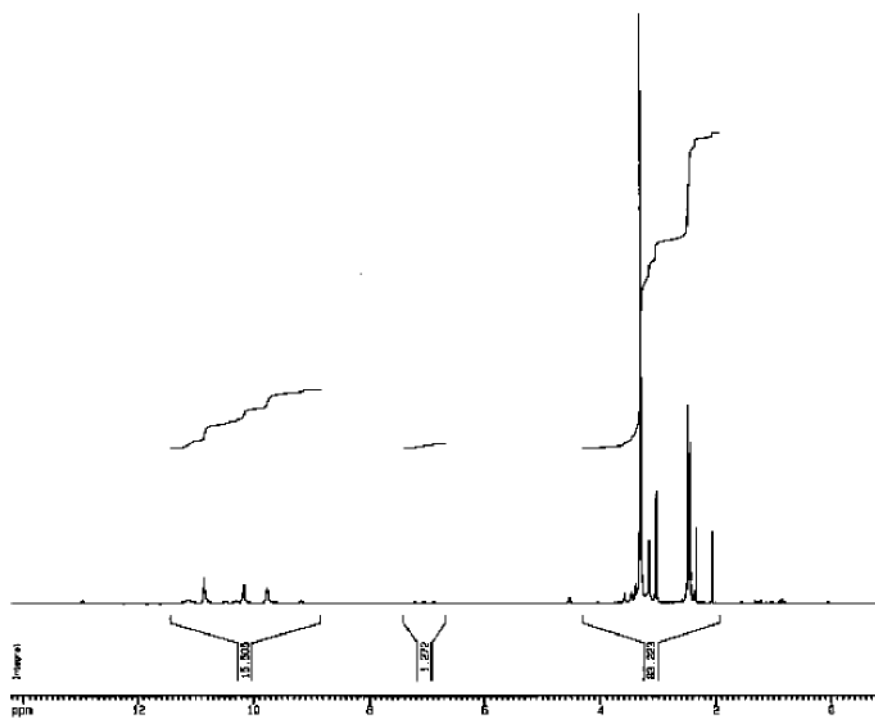
**Espectro de [Cd(AB4E)(OAc)(H₂O)_{1/2}]****Espectro de [Pd(AB4DM)Cl]·5H₂O**



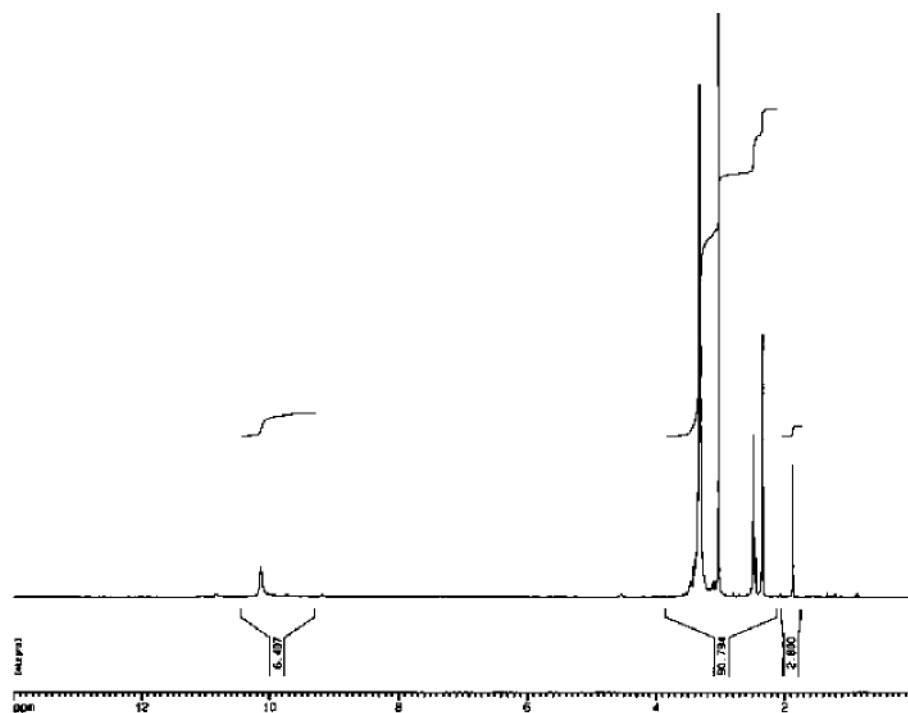
Espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4DM})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



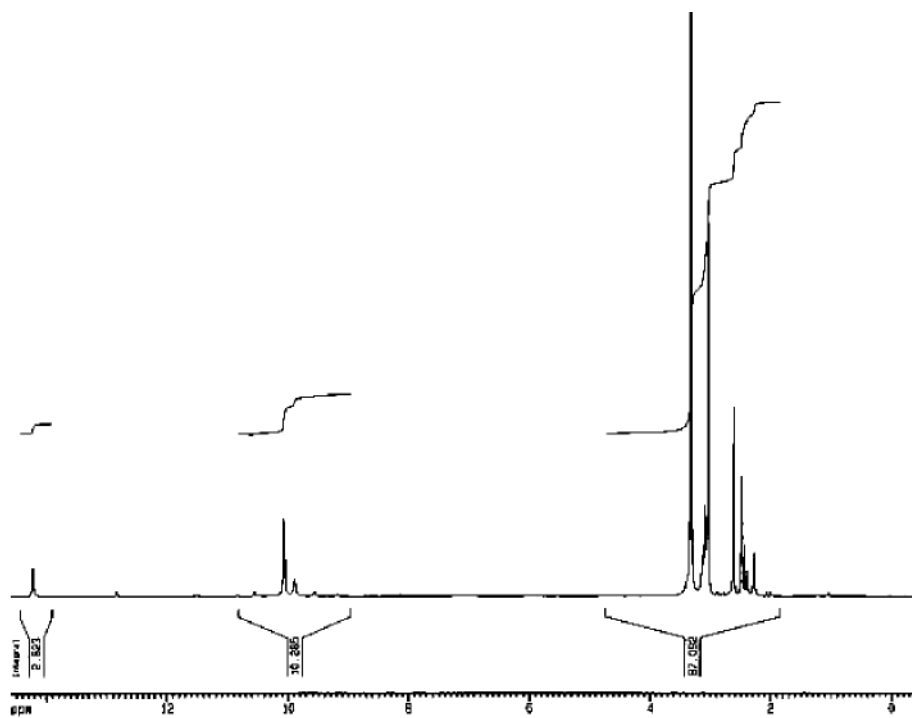
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Espectro de [Zn(AB4DM)Br(H₂O)]

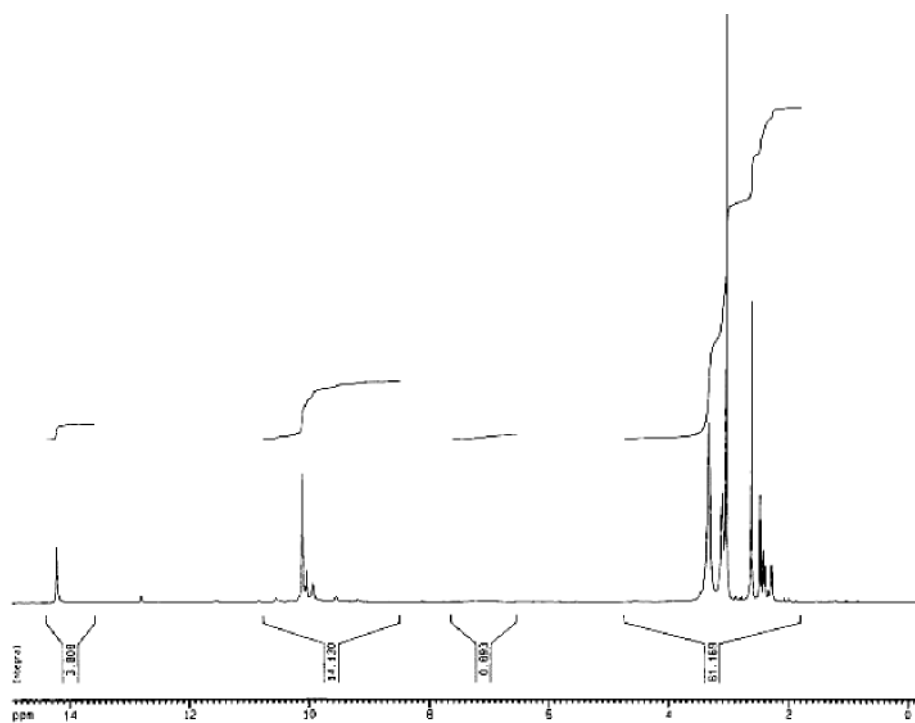
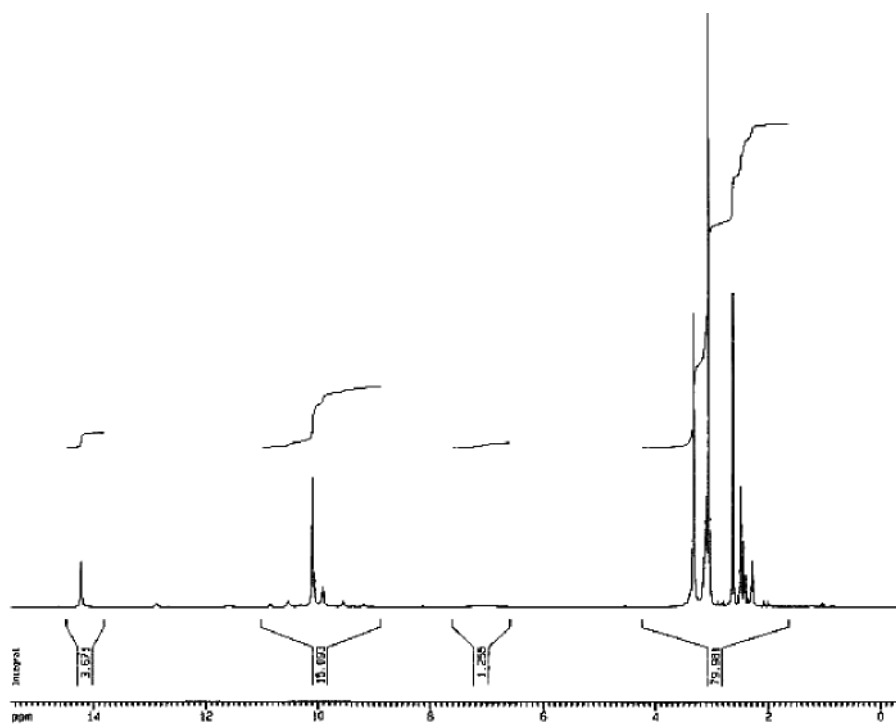
Espectro de [Zn(AB4DM)I(MeOH)]

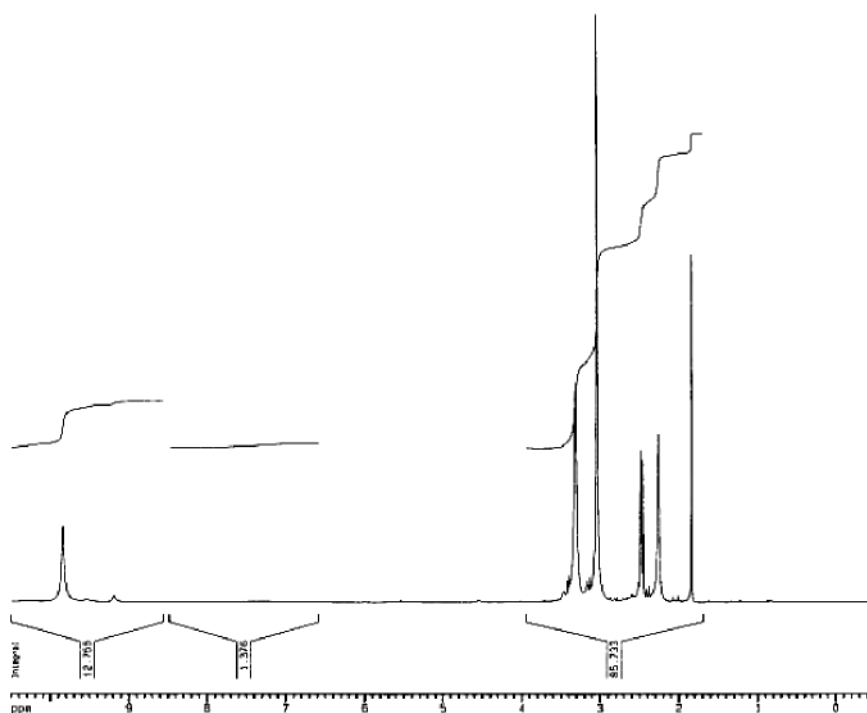


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

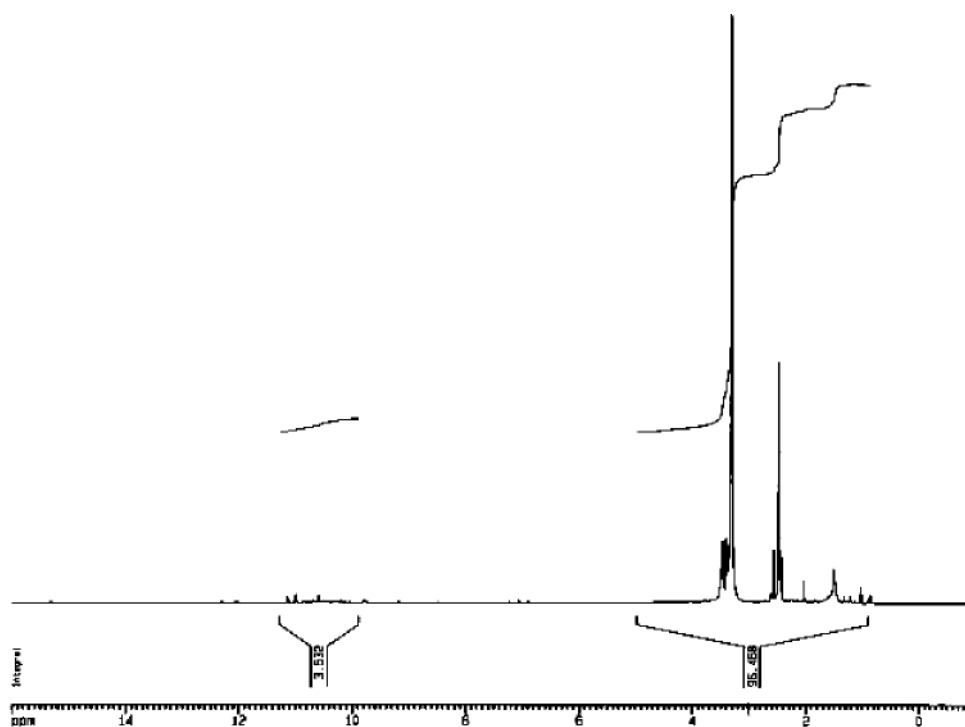


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{MeOH})]$

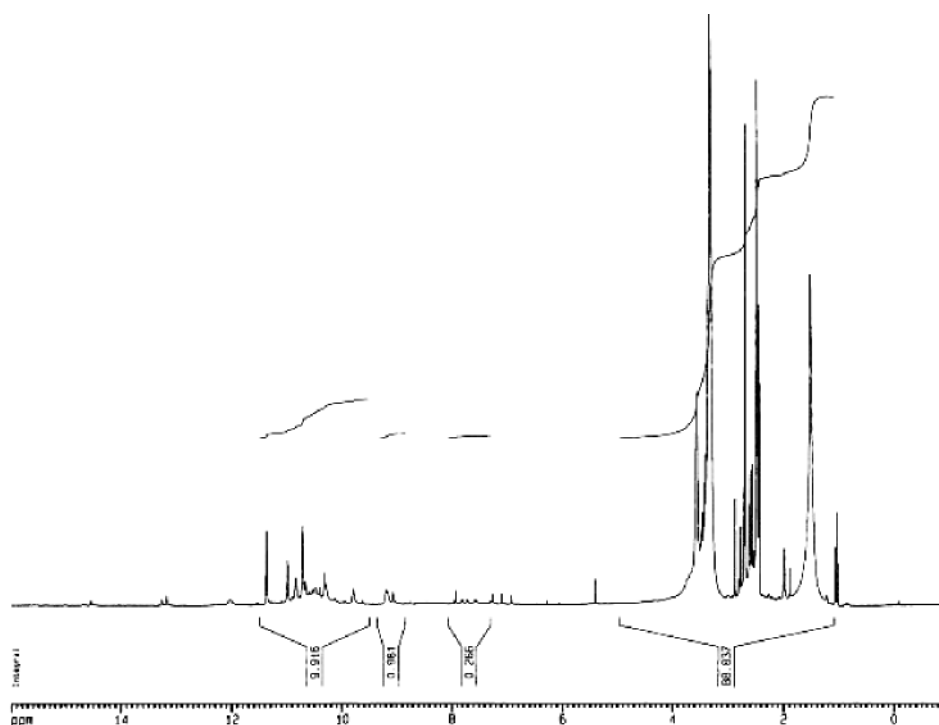
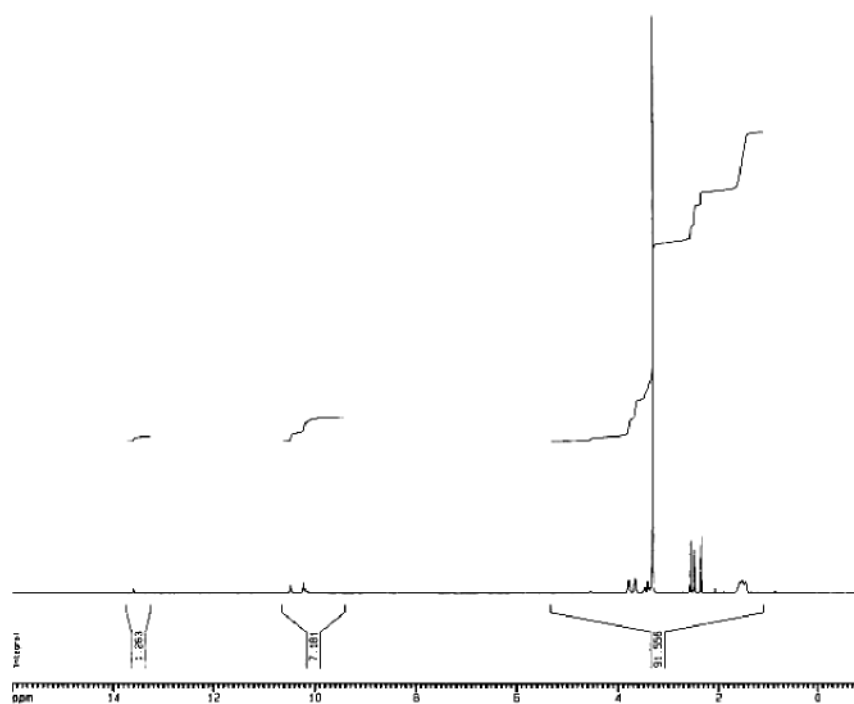
**Espectro de [Cd(HAB4DM)₂Br₂]·MeOH****Espectro de [Cd(HAB4DM)(AB4DM)I]·H₂O**

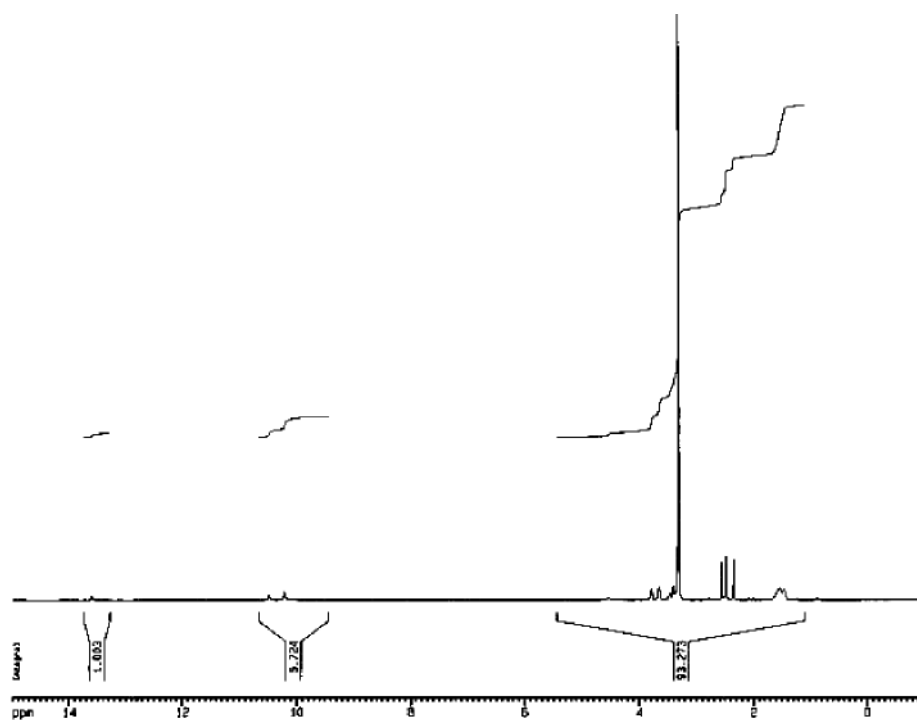


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

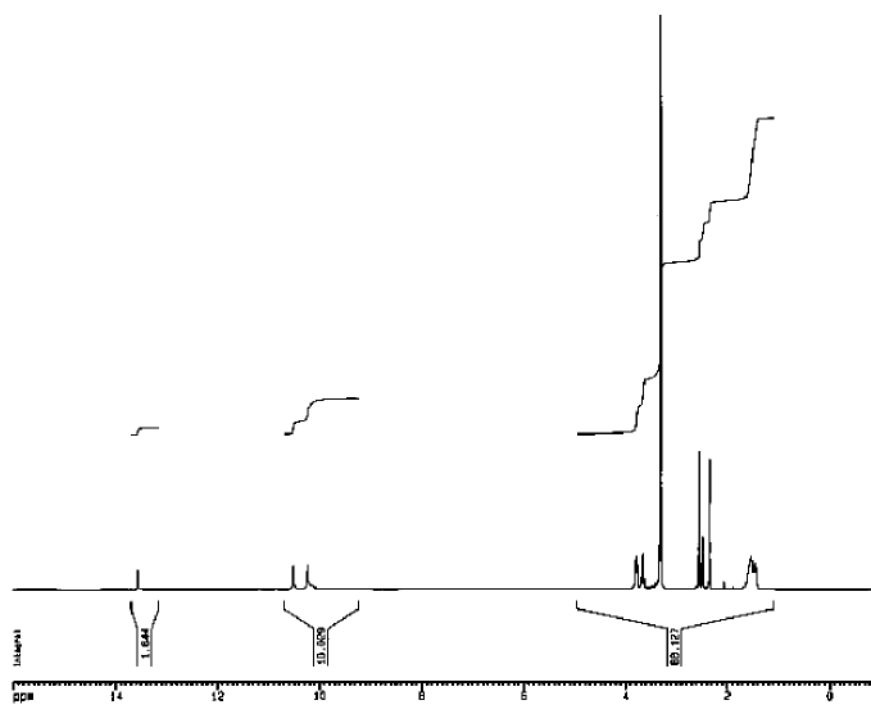


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

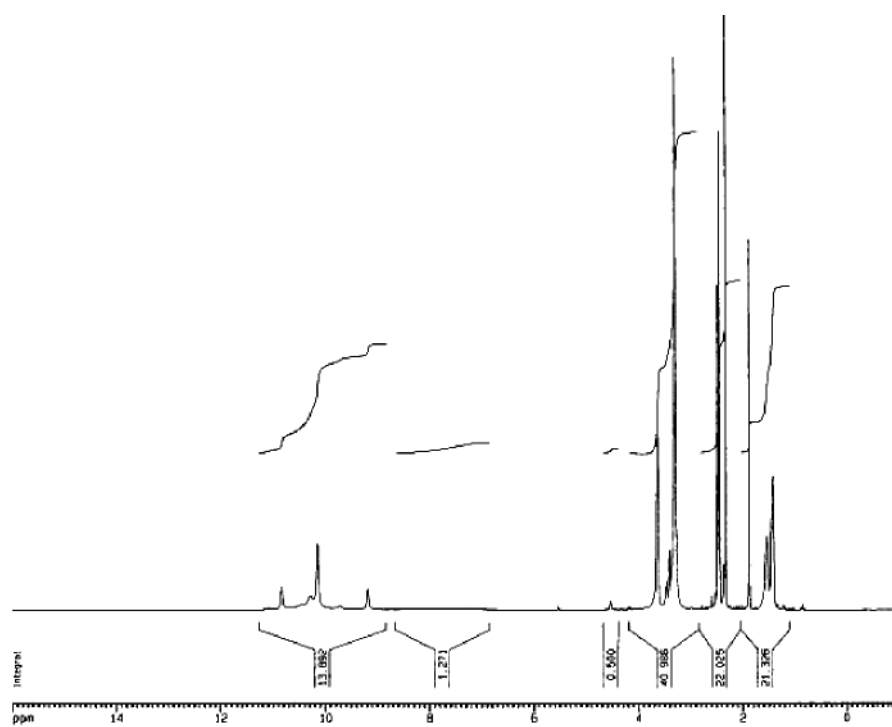
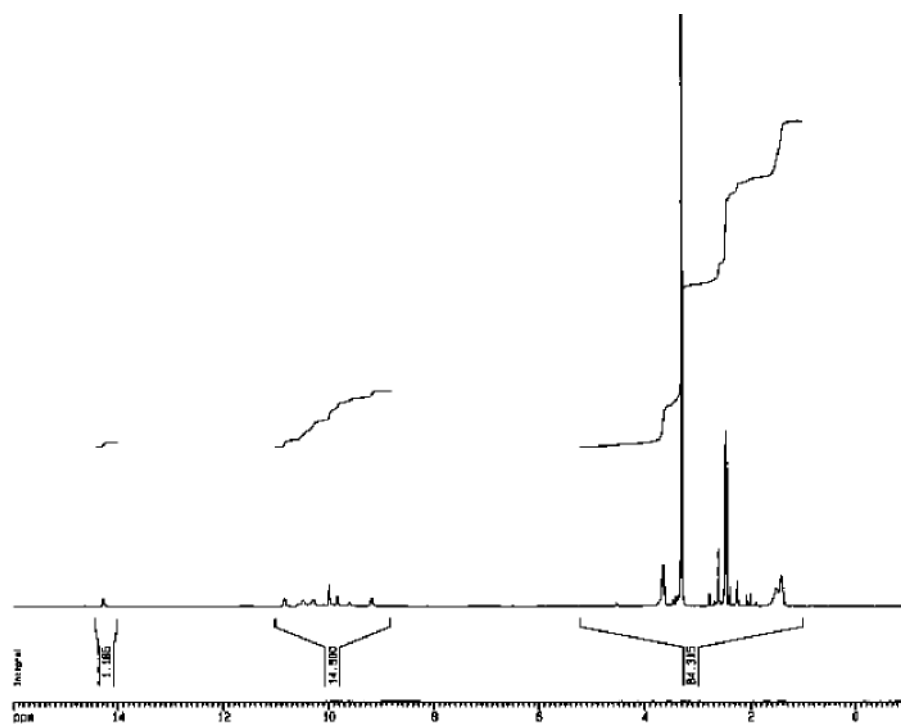
**Espectro de [Pt(AB4Pip)Cl]·6H₂O****Espectro de [Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)Cl]**

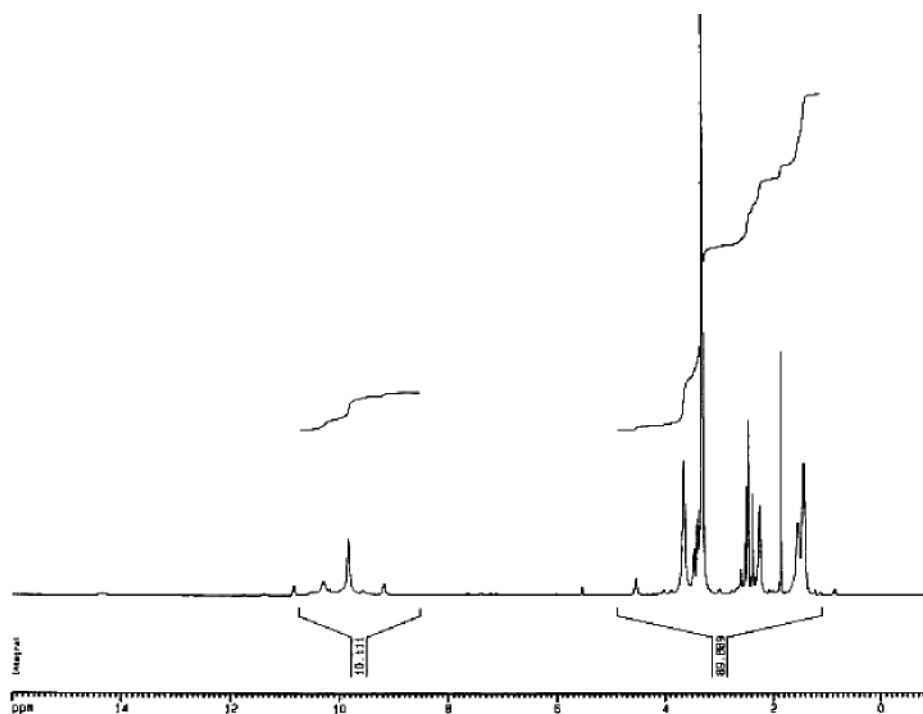


Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

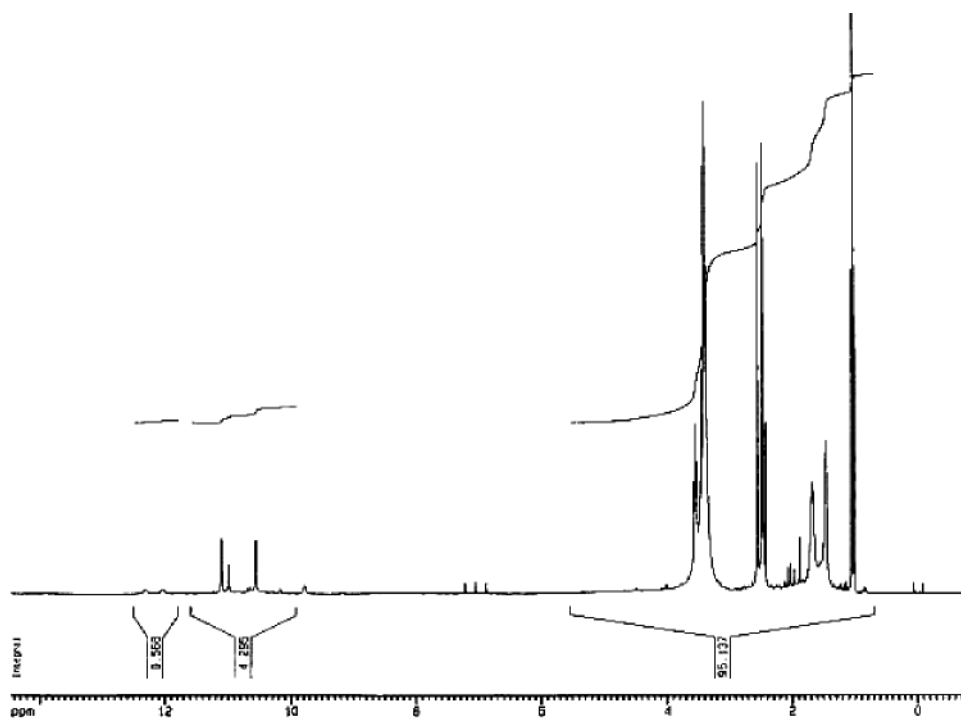


Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{I}] \cdot \text{MeOH}$

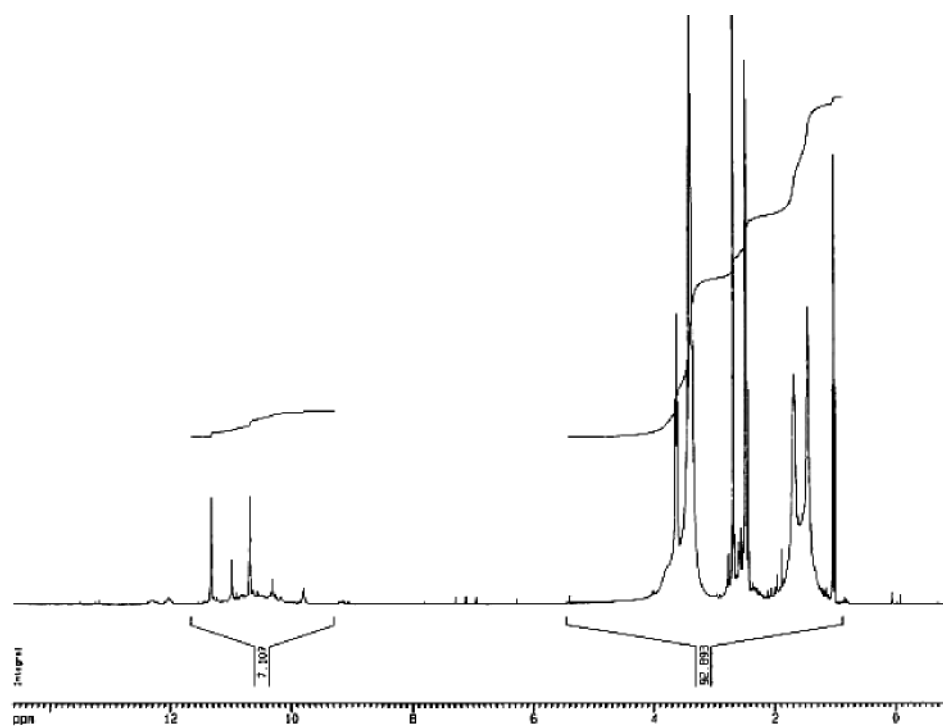
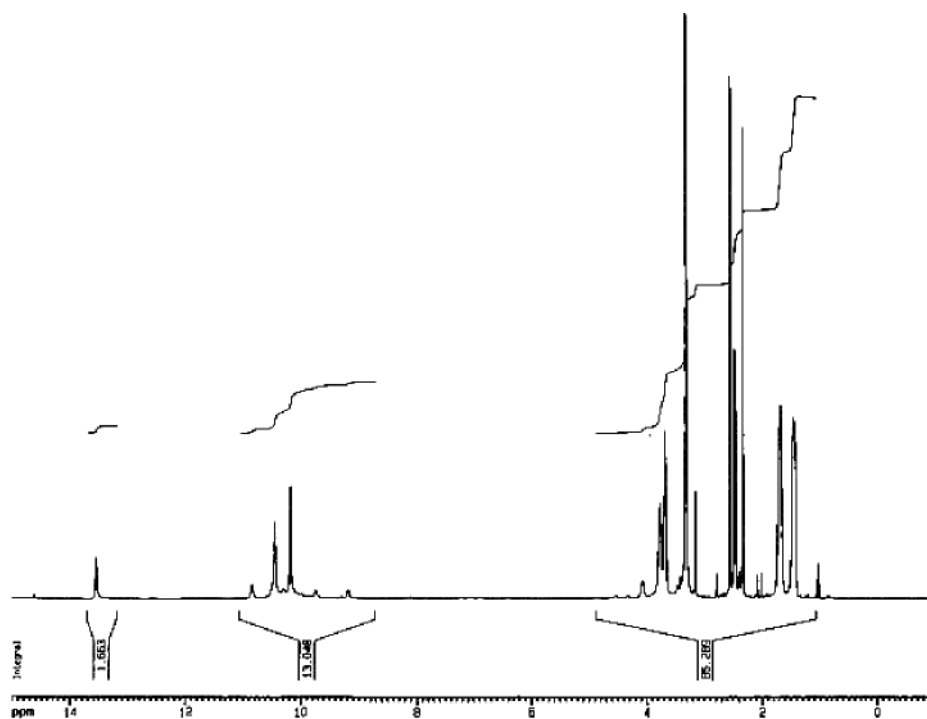
Espectro de [Zn(AB4Pip)(OAc)(H₂O)]·H₂OEspectro de [Cd(HAB4Pip)(AB4Pip)Br]·H₂O

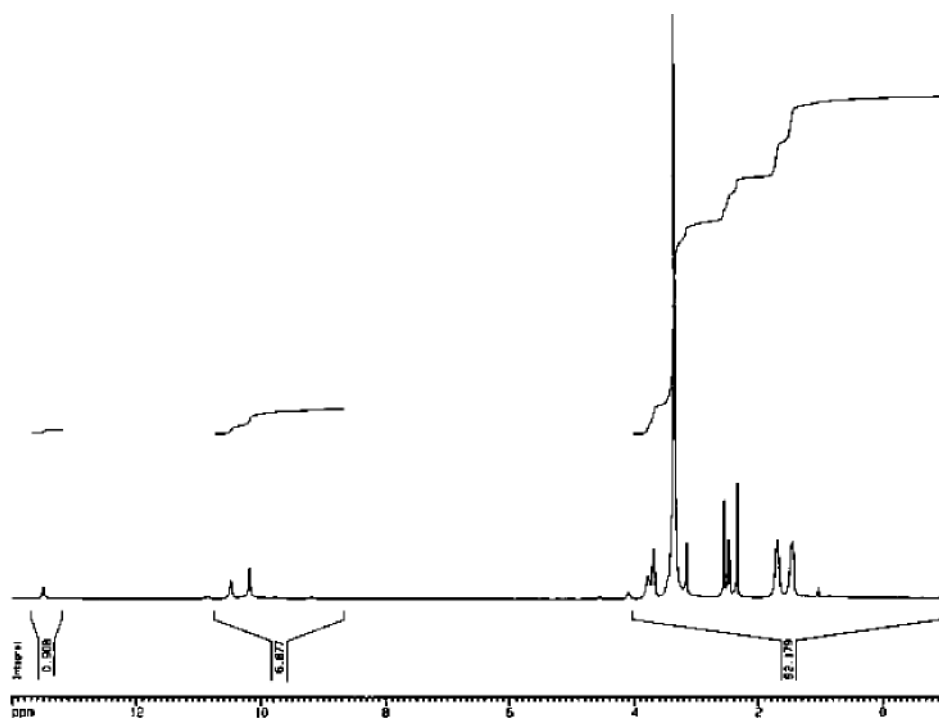


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

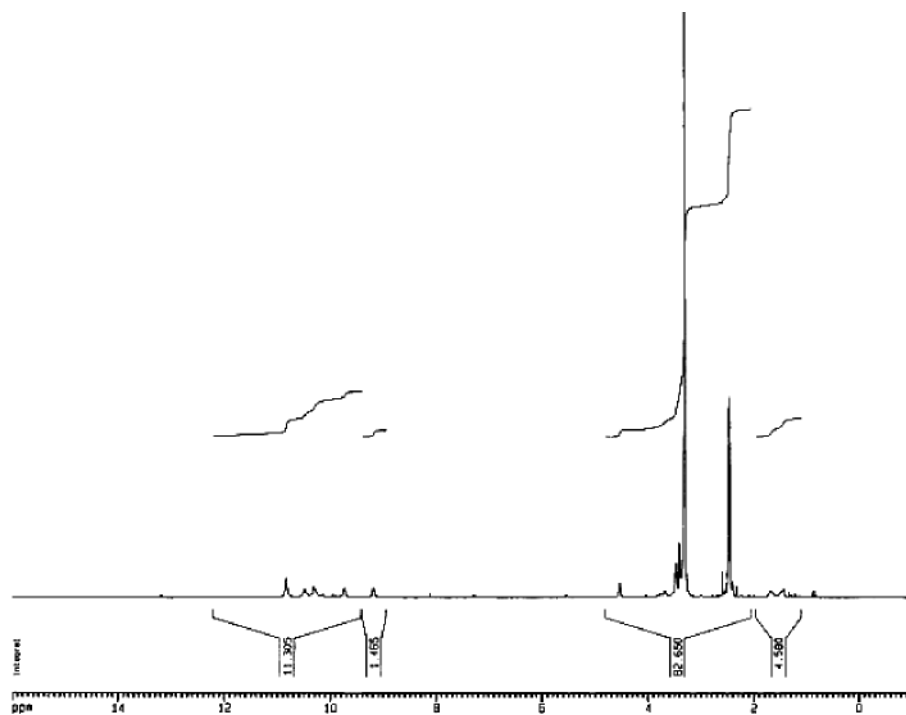


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

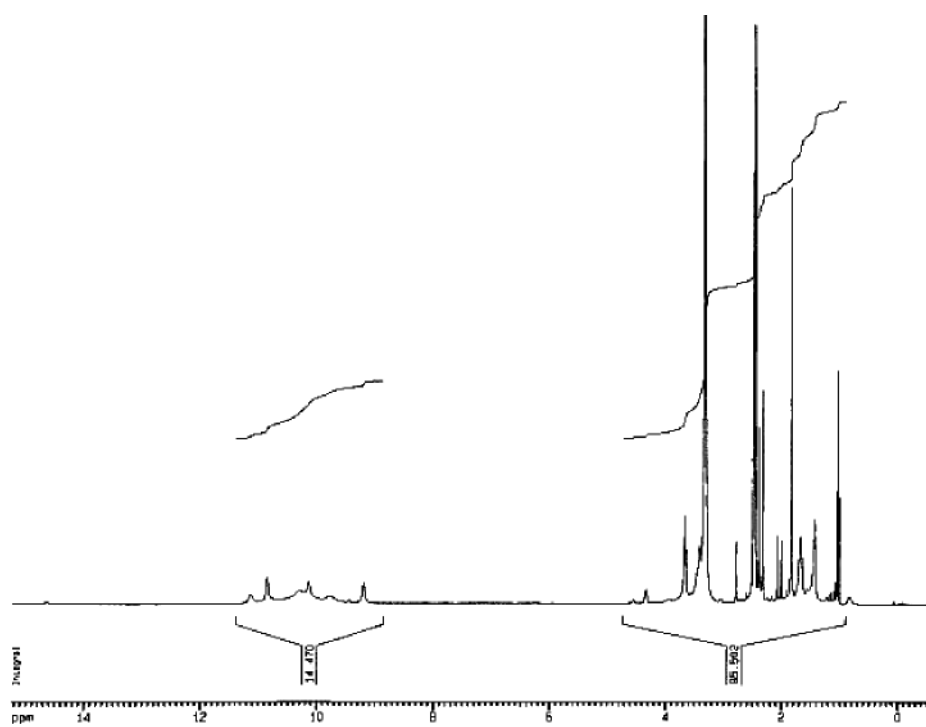
**Espectro de [Pt(AB4Hexim)Cl]·2H₂O****Espectro de [Zn(HAB4Hexim)(AB4Hexim)Cl]·H₂O**



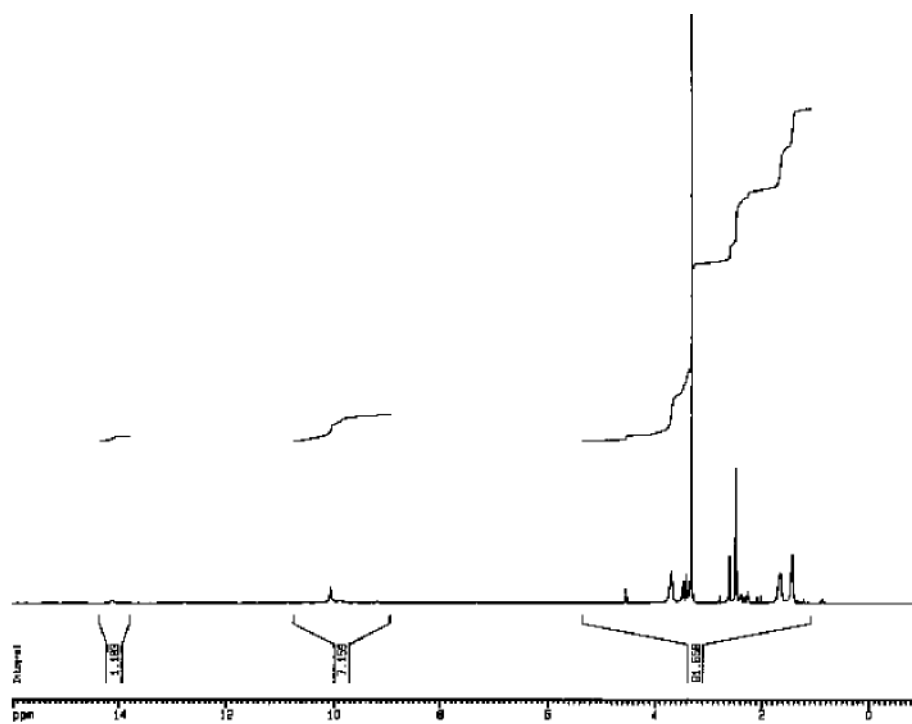
Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$



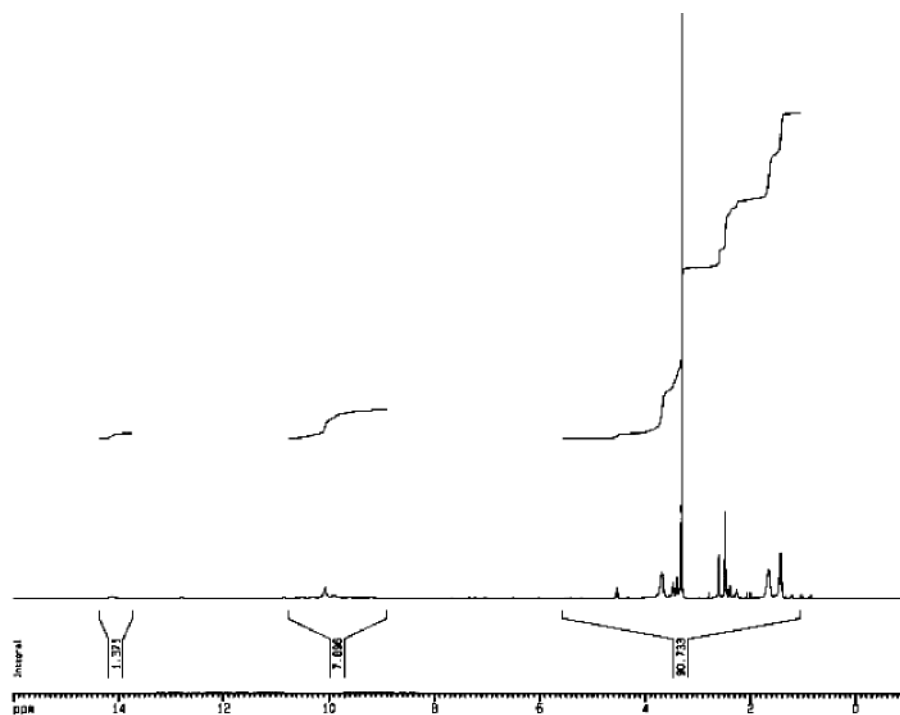
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]$



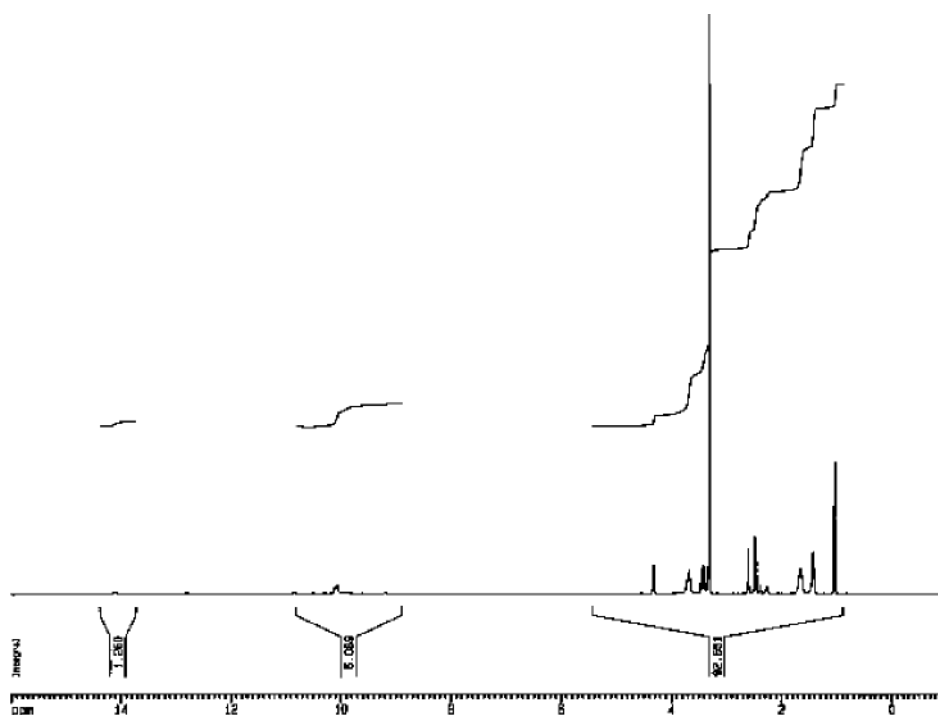
Espectro de [Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]



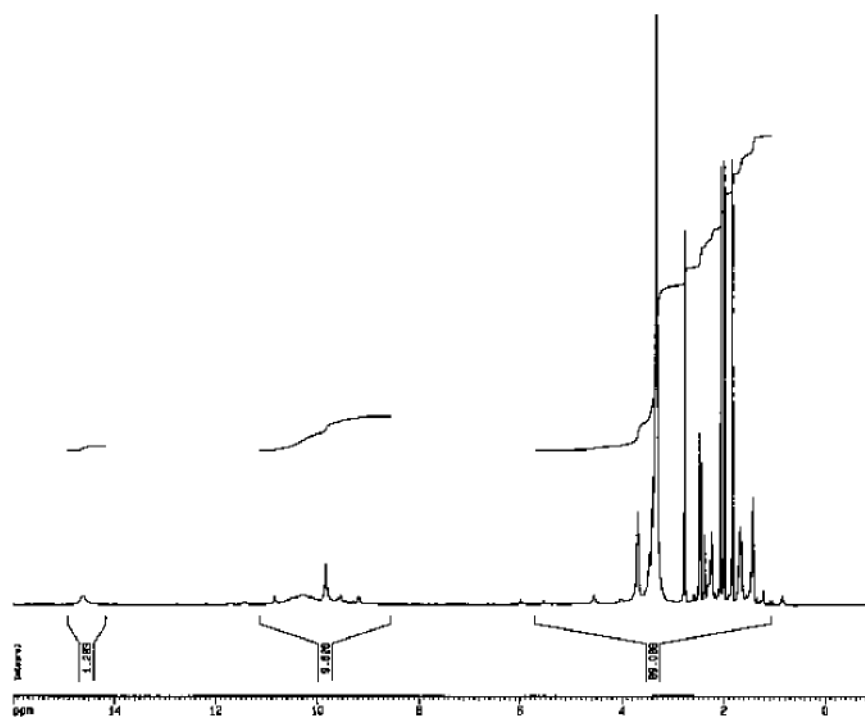
Espectro de [Cd(AB4Hexim)Cl(MeOH)]



Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{Br}(\text{MeOH})]$

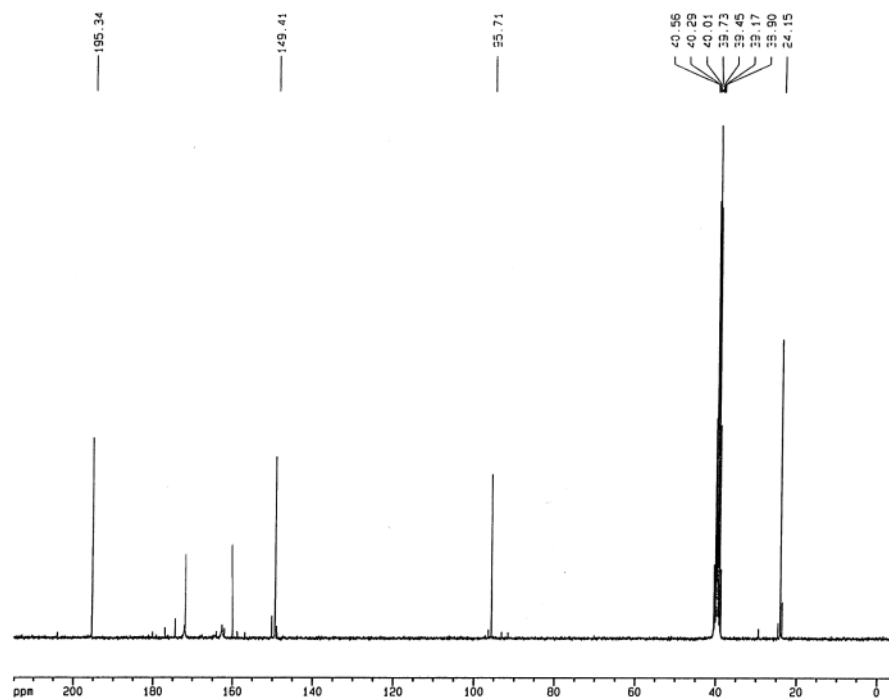


Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{MeOH})]$

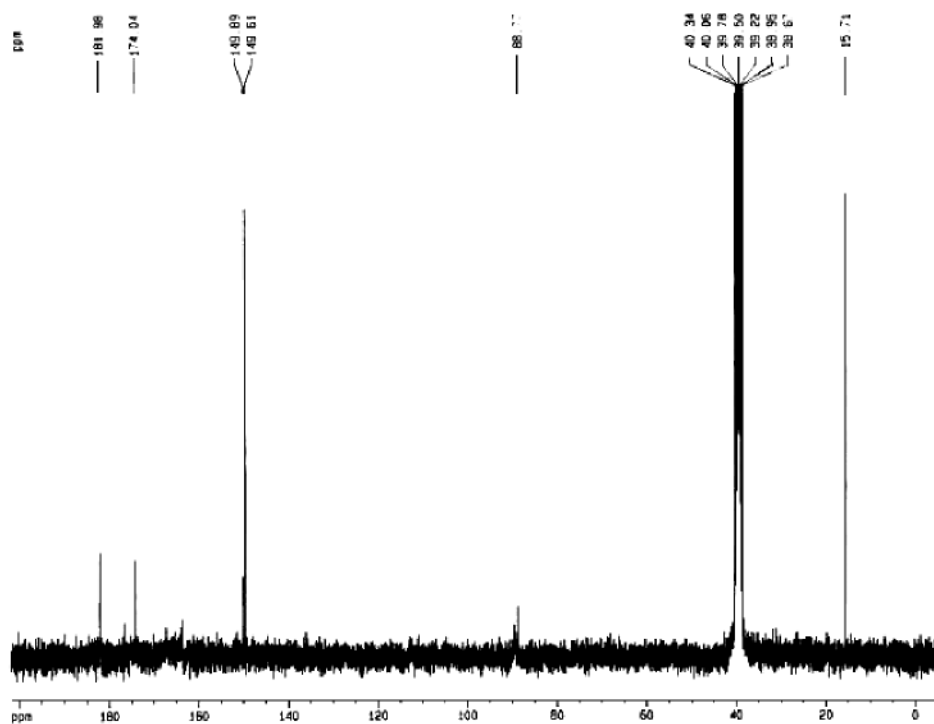


Espectro de [Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]

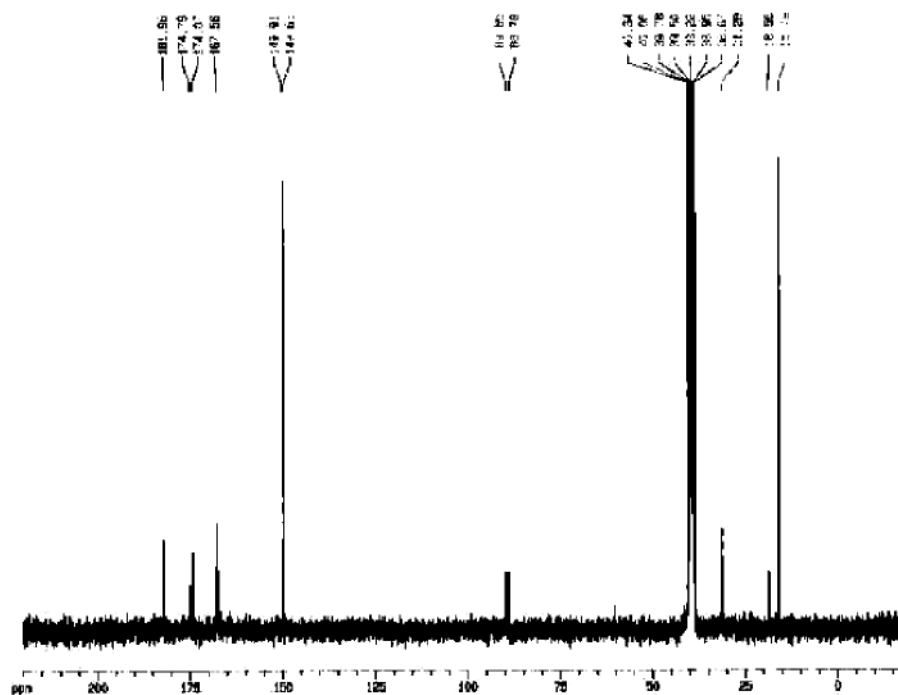
7. ESPECTROS RMN- ^{13}C



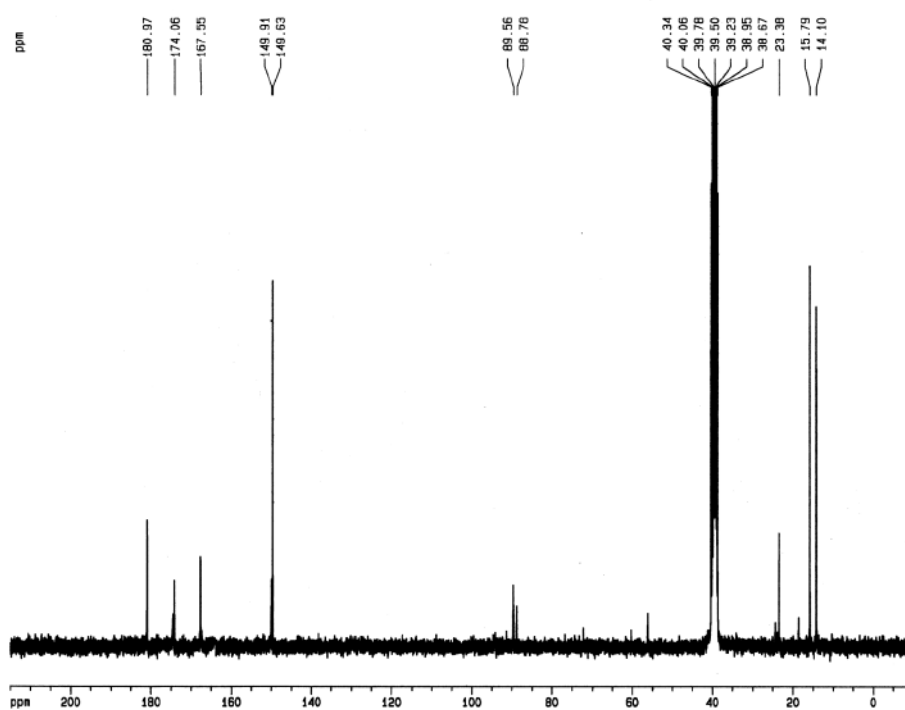
Espectro de 5-AcB



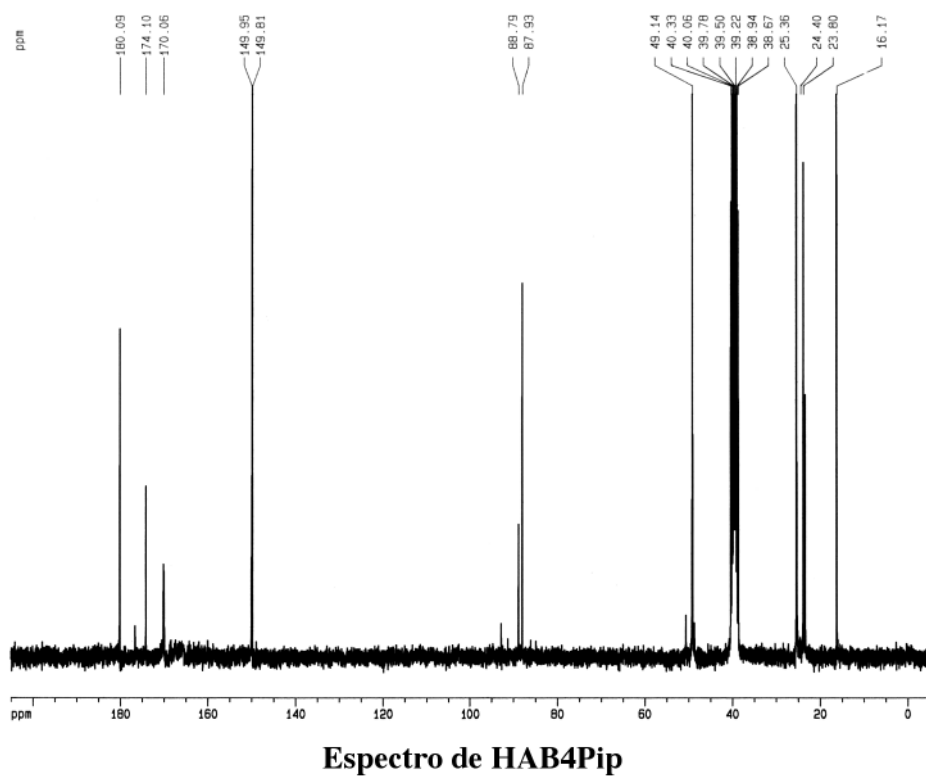
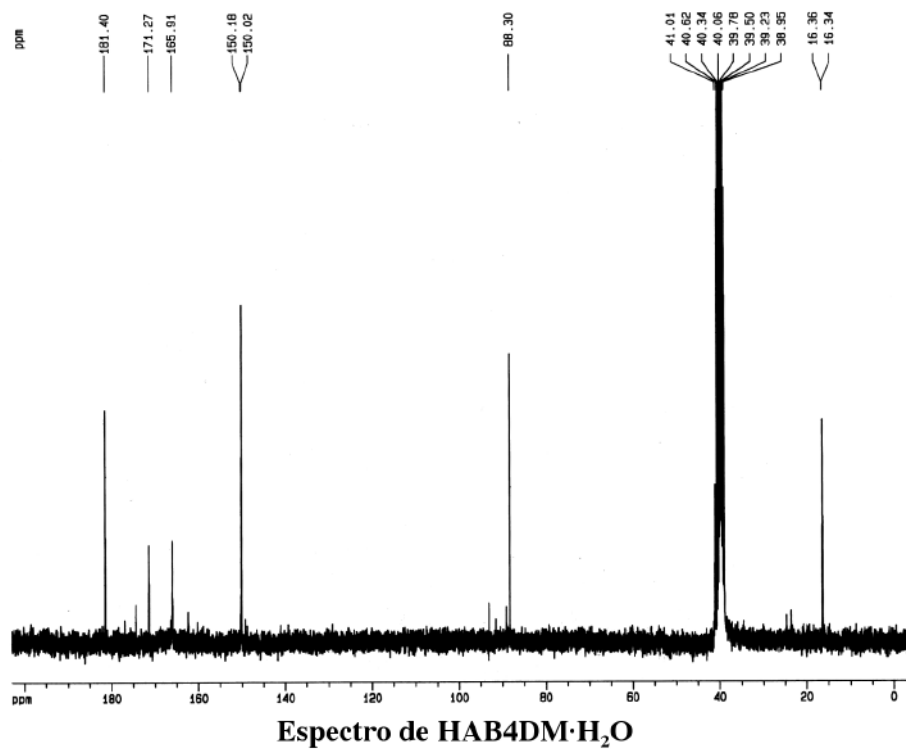
Espectro de HAB4DH

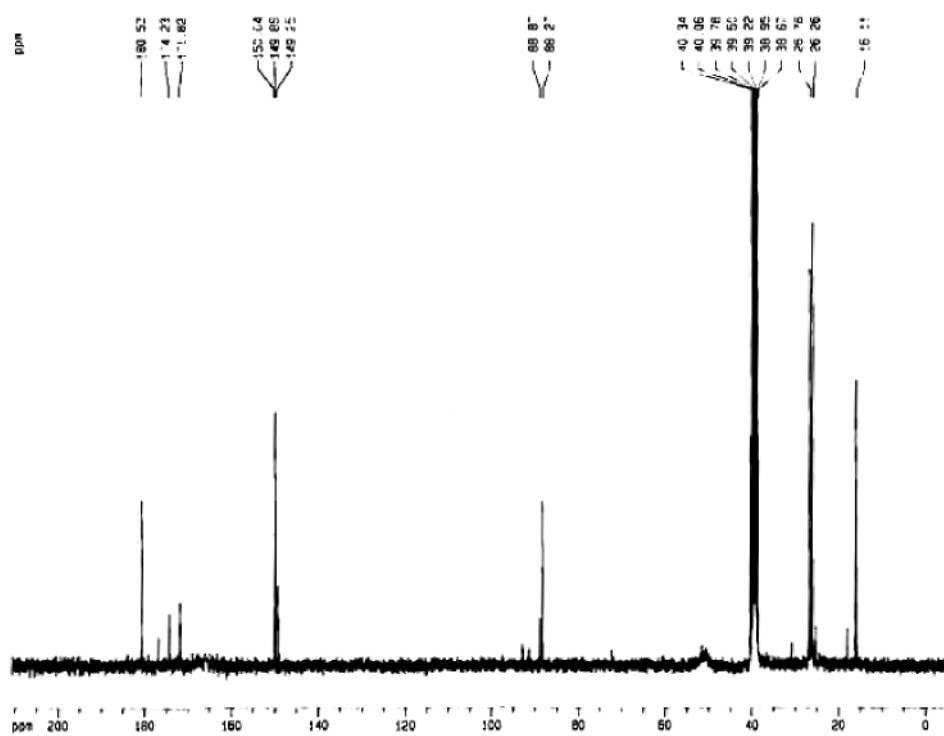


Espectro de HAB4M

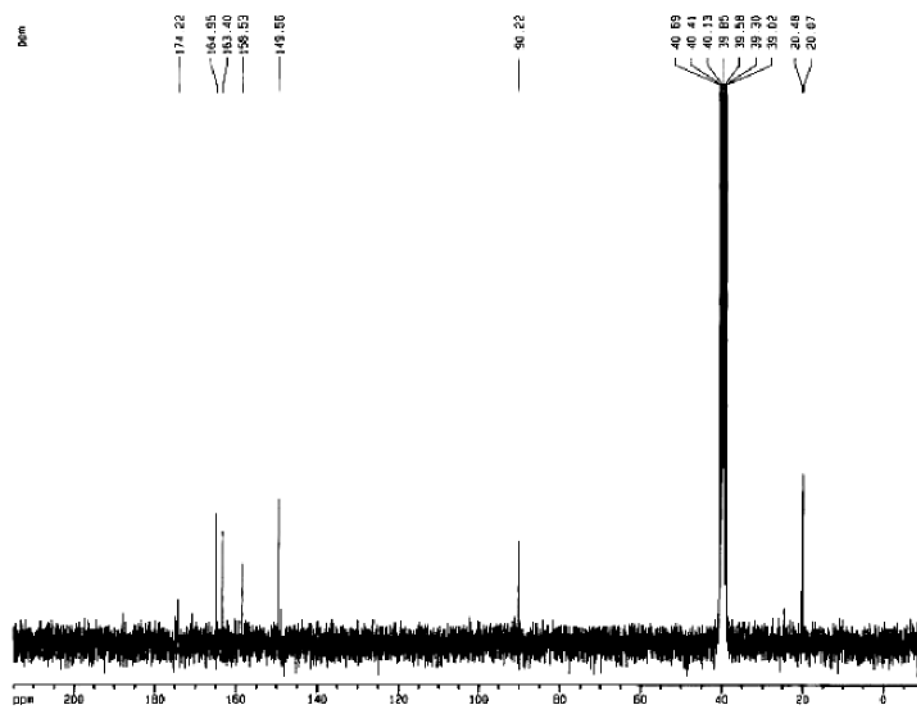


Espectro de HAB4E

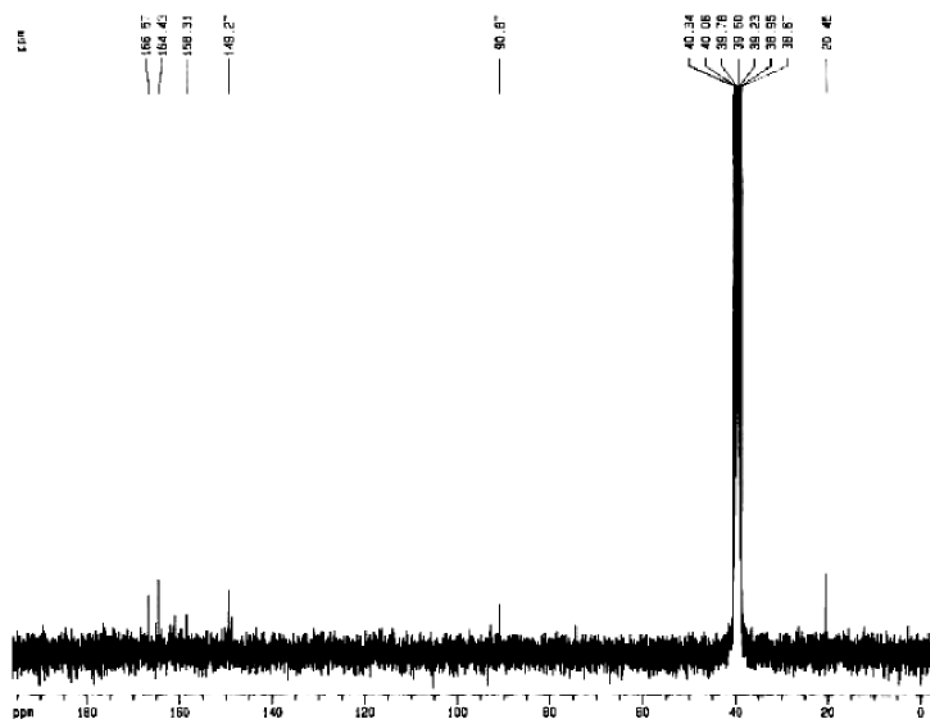
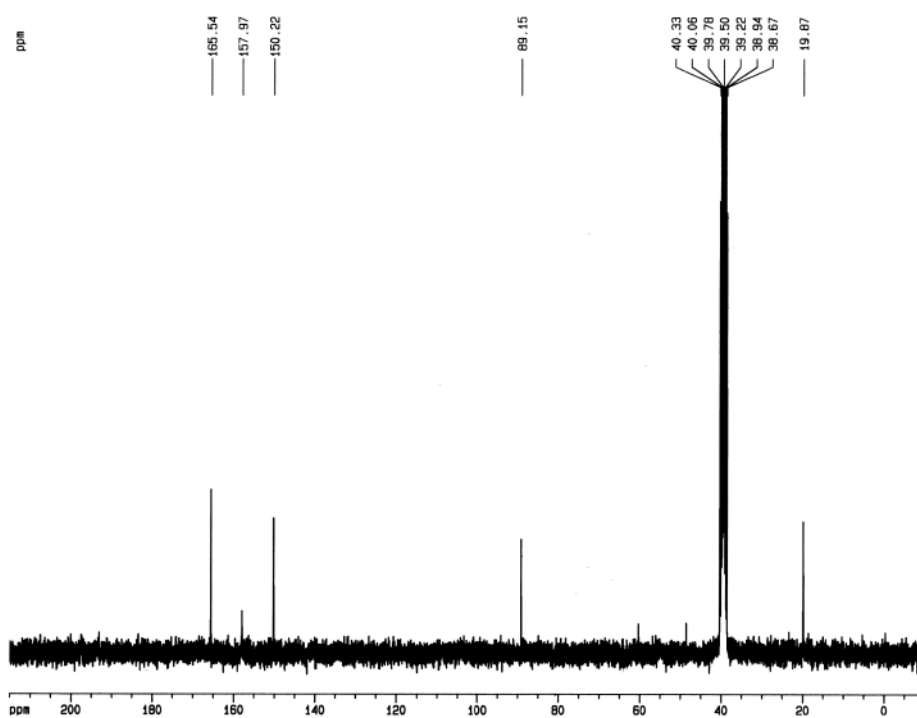


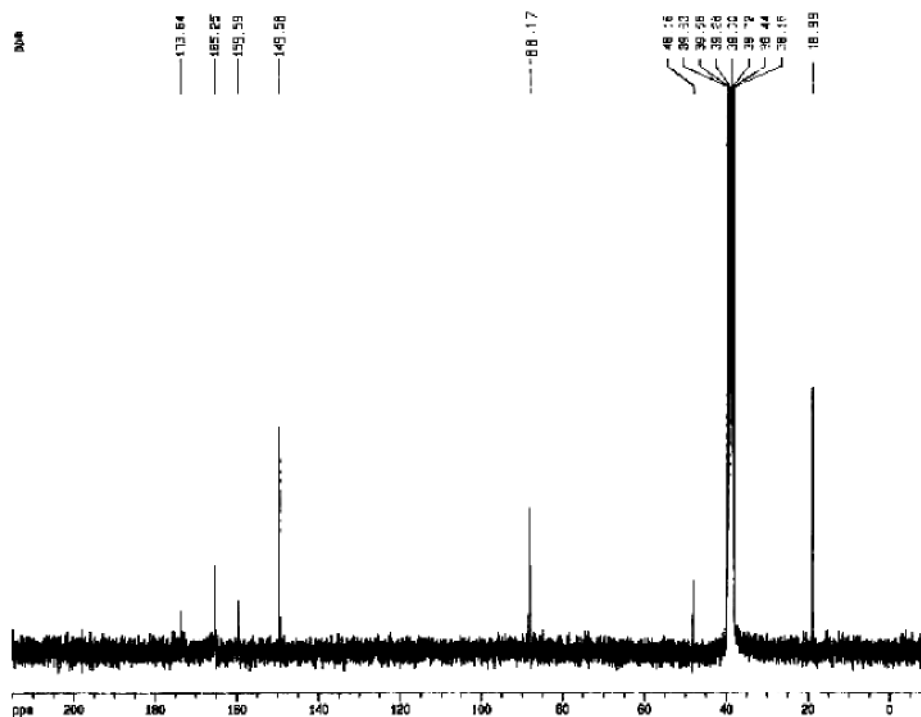


Espectro de HAB4Hexim·H₂O

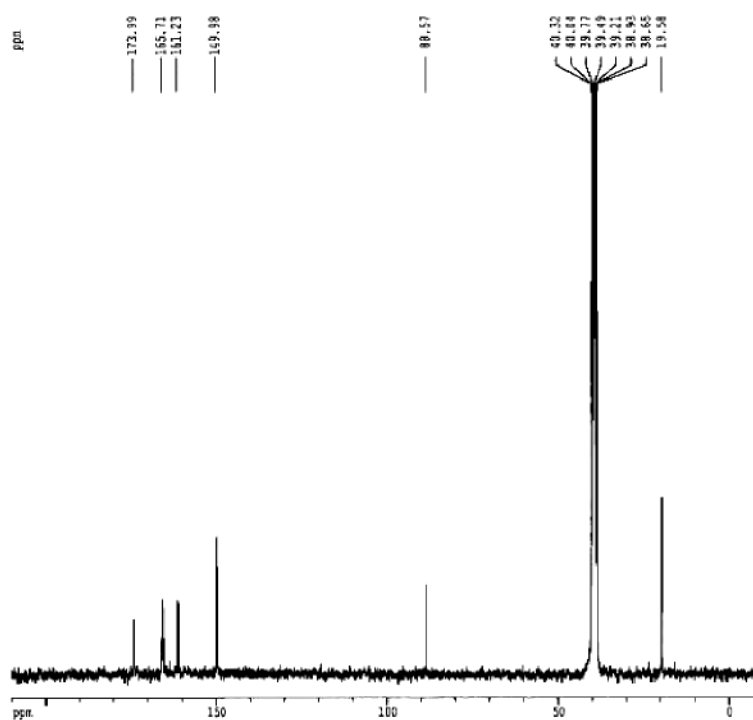


Espectro de [Pd(AB4DH)Cl]·3H₂O

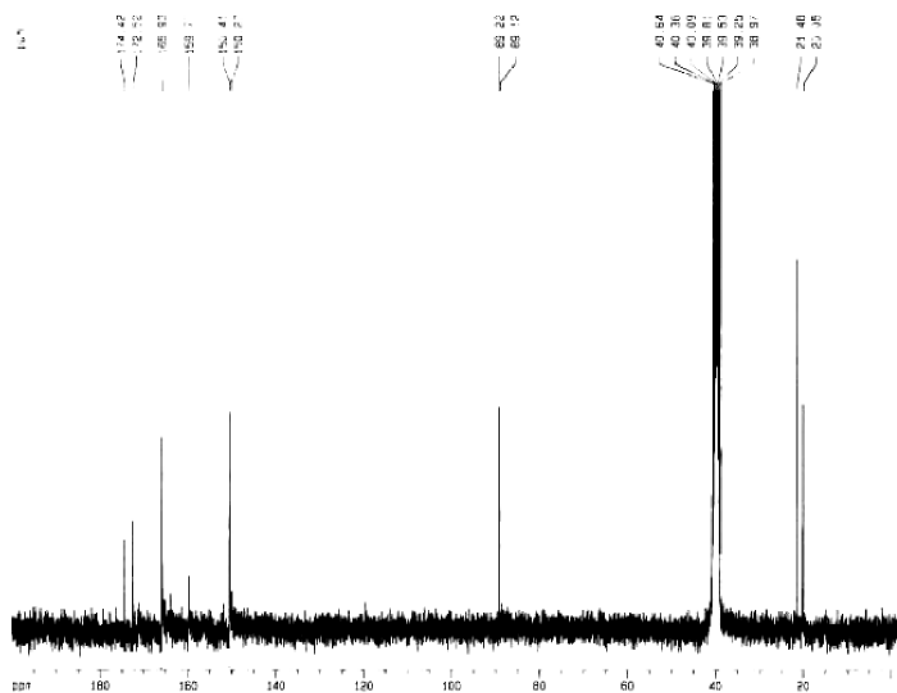
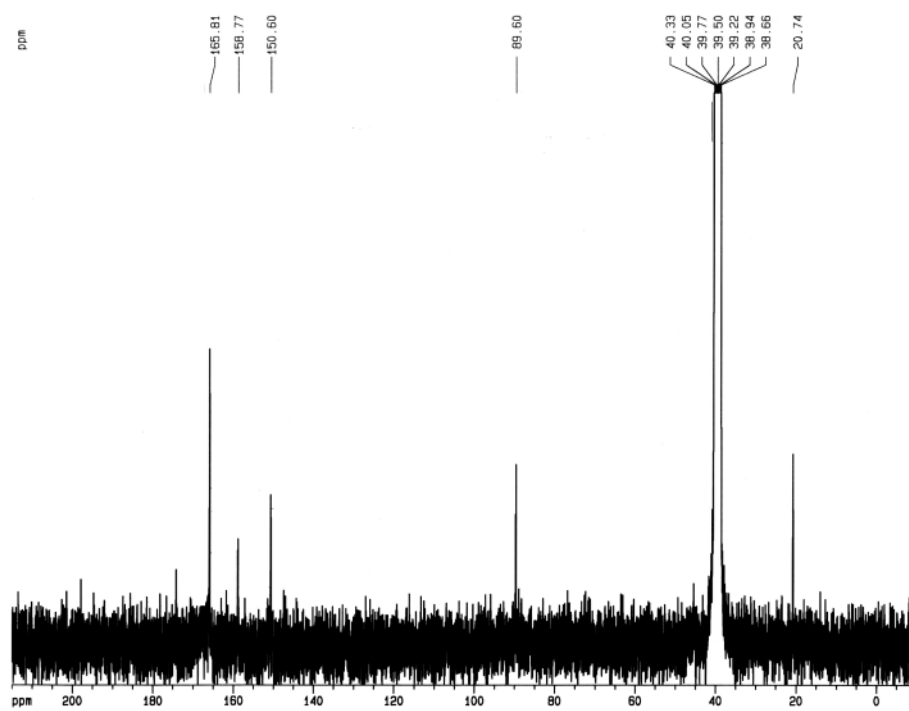
Espectro de [Pt(AB4DH)Cl]·3/2H₂OEspectro de [Zn(AB4DH)Cl(H₂O)]·2H₂O

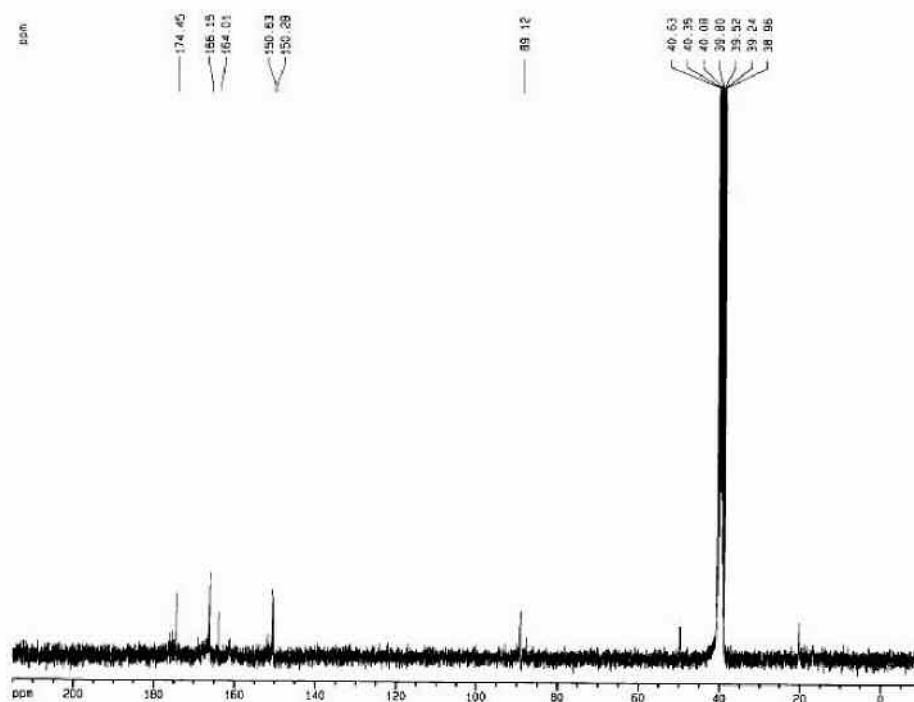


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeOH}$

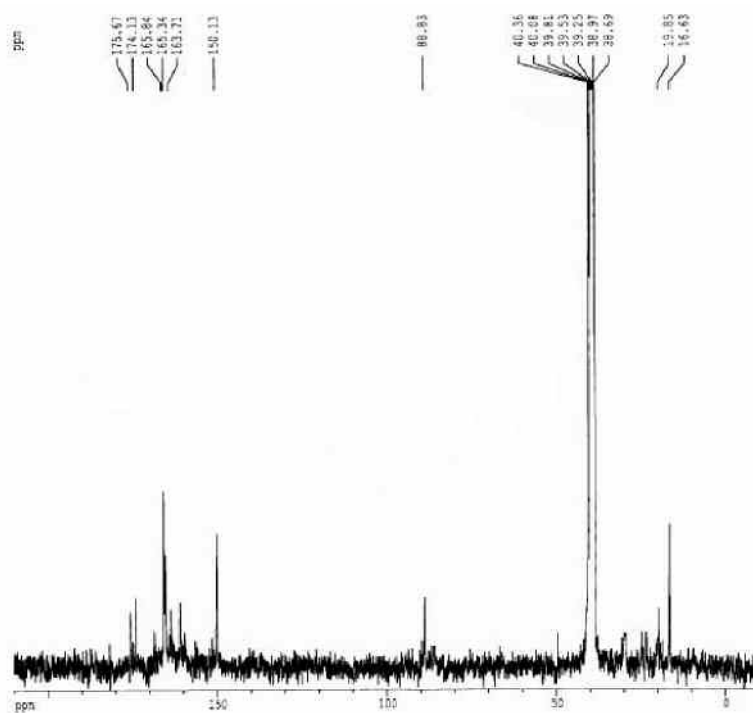


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DH})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

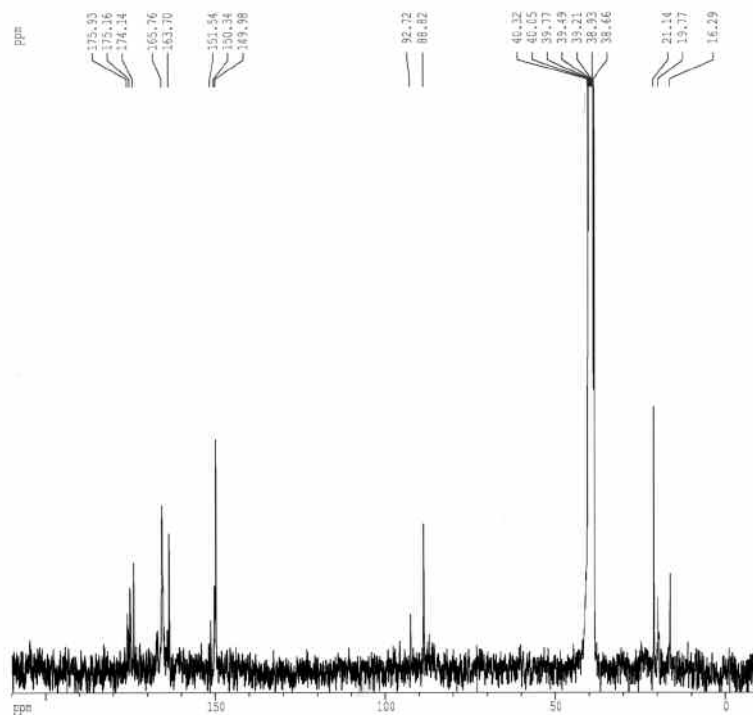
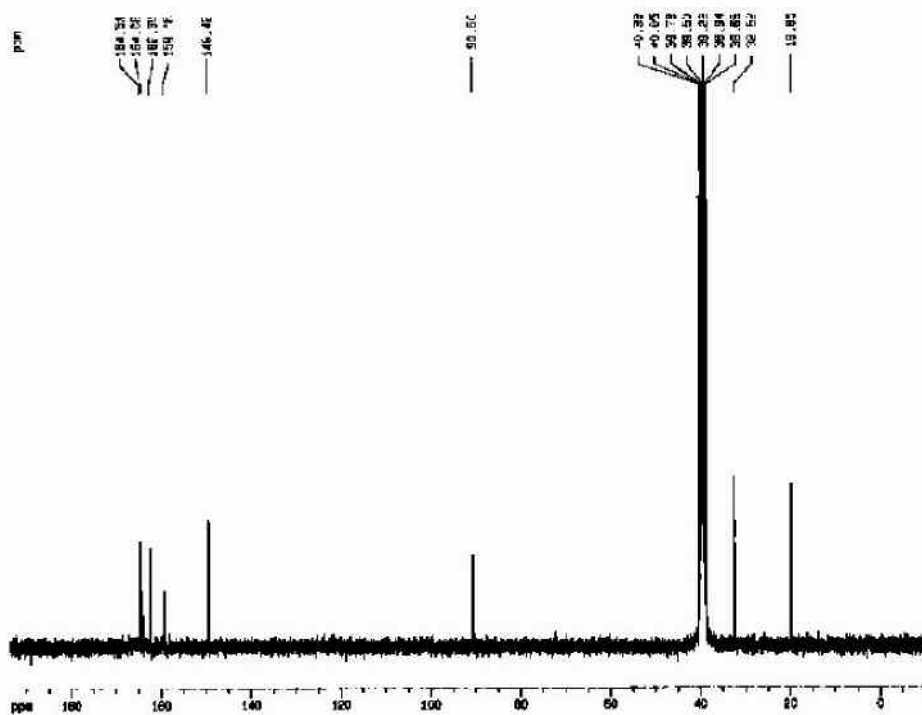
Espectro de [Zn(AB4DH)(OAc)(H₂O)]·H₂OEspectro de [Cd(AB4DH)Cl(H₂O)]·H₂O

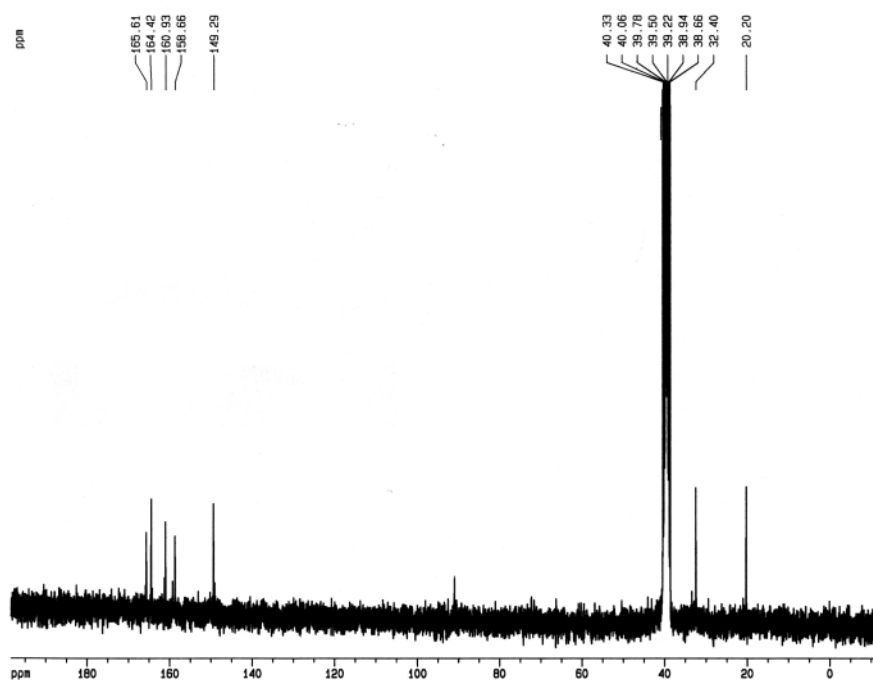


Espectro de [Cd(AB4DH)Br(MeOH)]

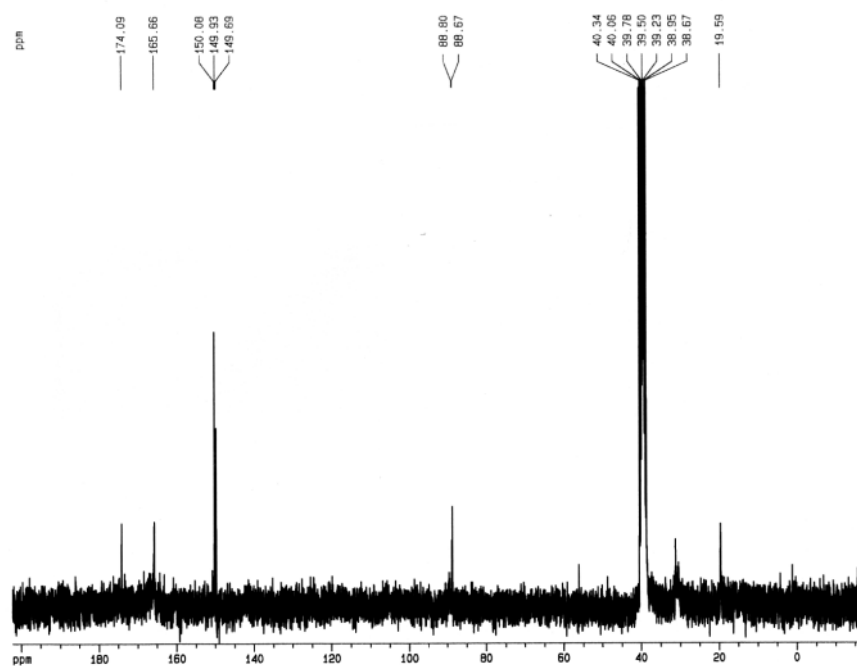


Espectro de [Cd(HAB4DH)(AB4DH)I]·MeOH

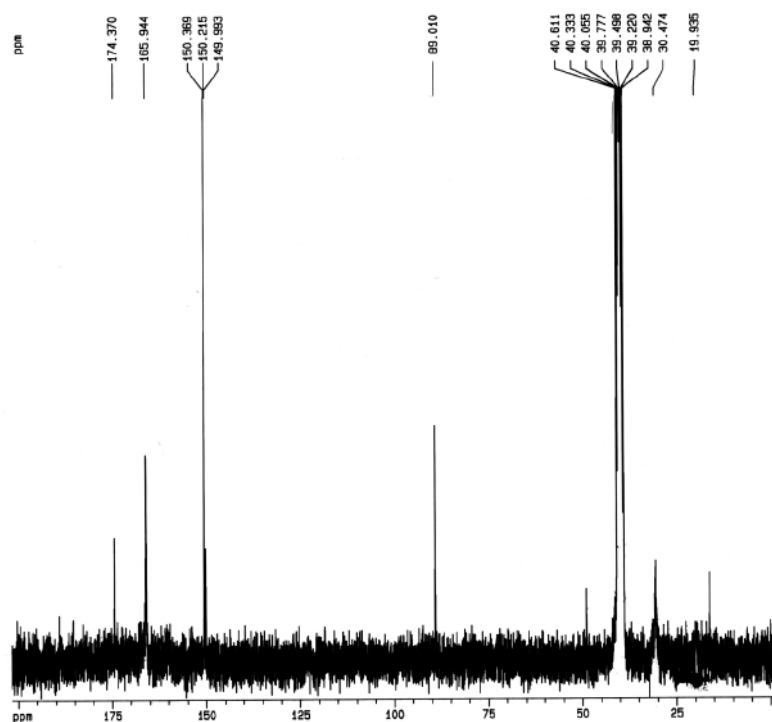
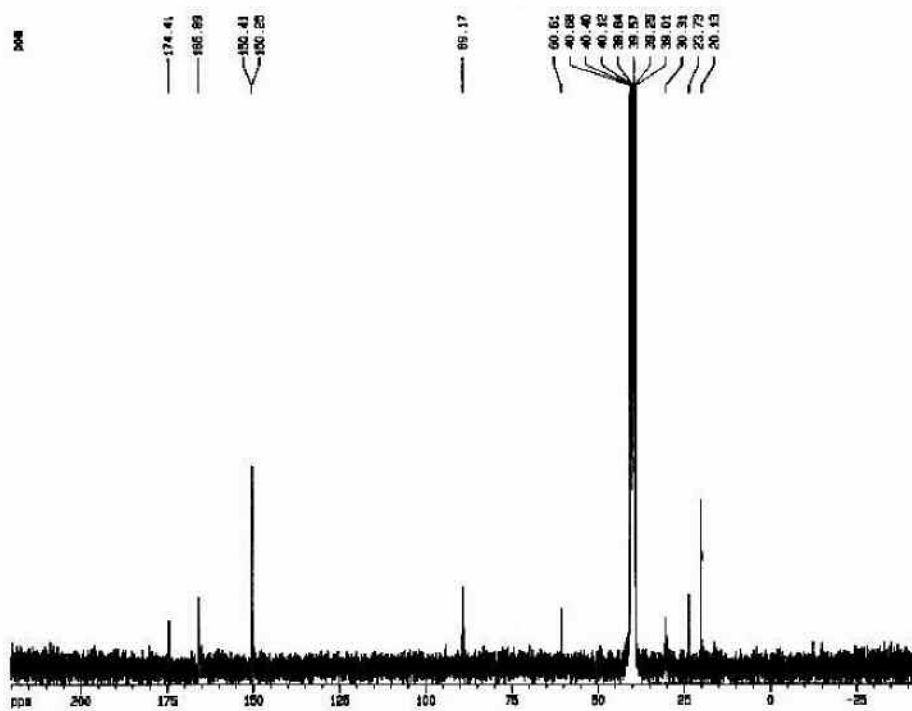
Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4DH})(\text{AB4DH})(\text{OAc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4M})\text{Cl}]$



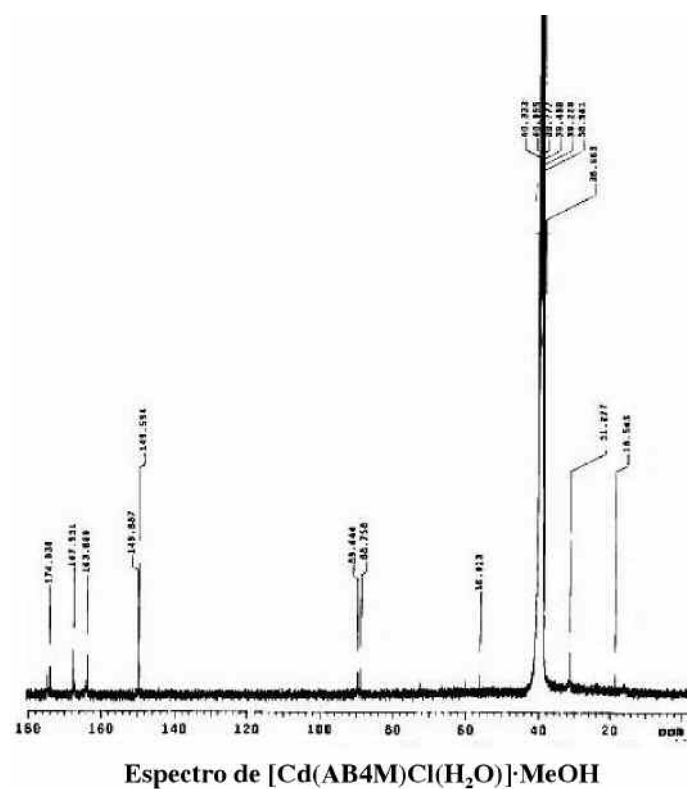
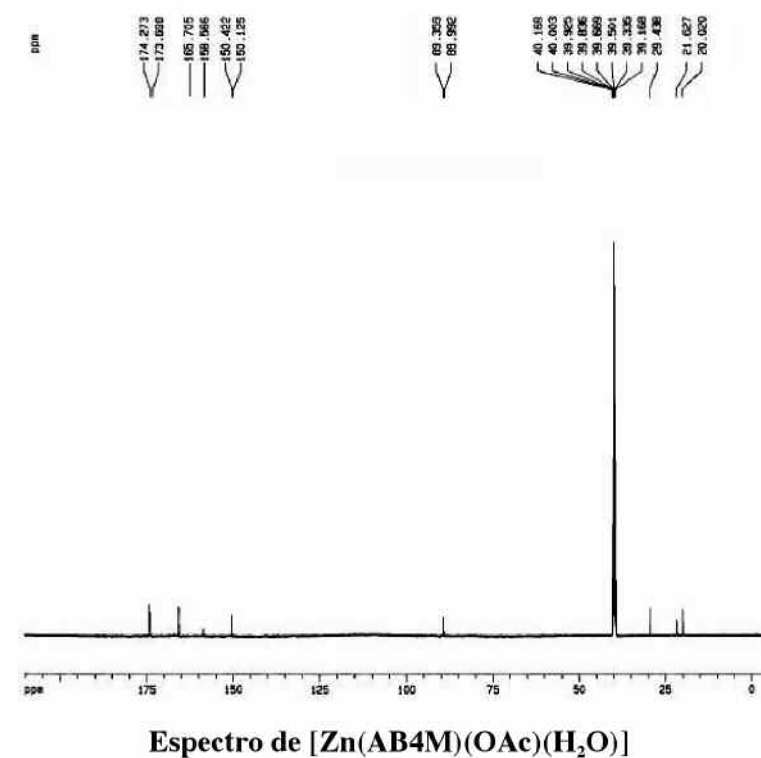
Espectro de $[Pt(AB4M)Cl] \cdot 3H_2O$

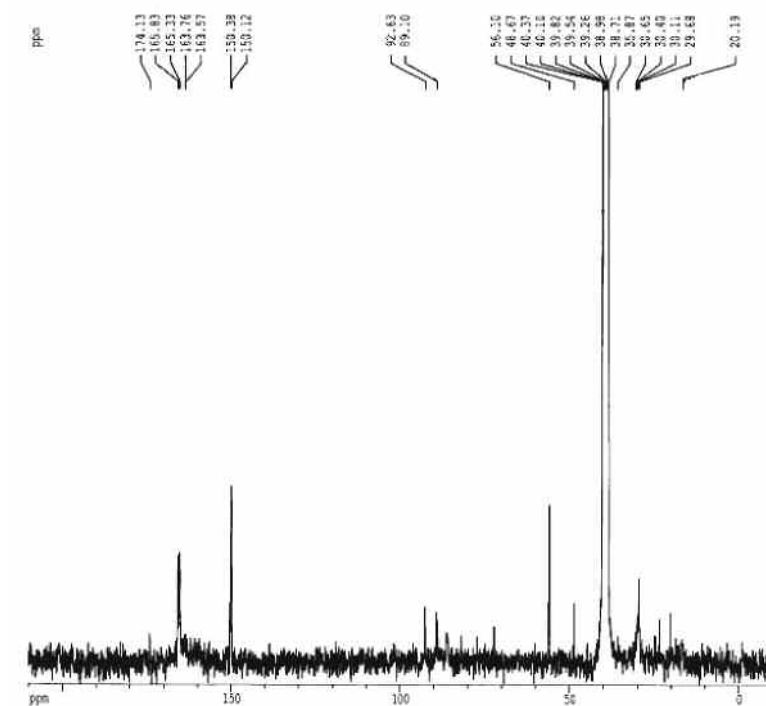


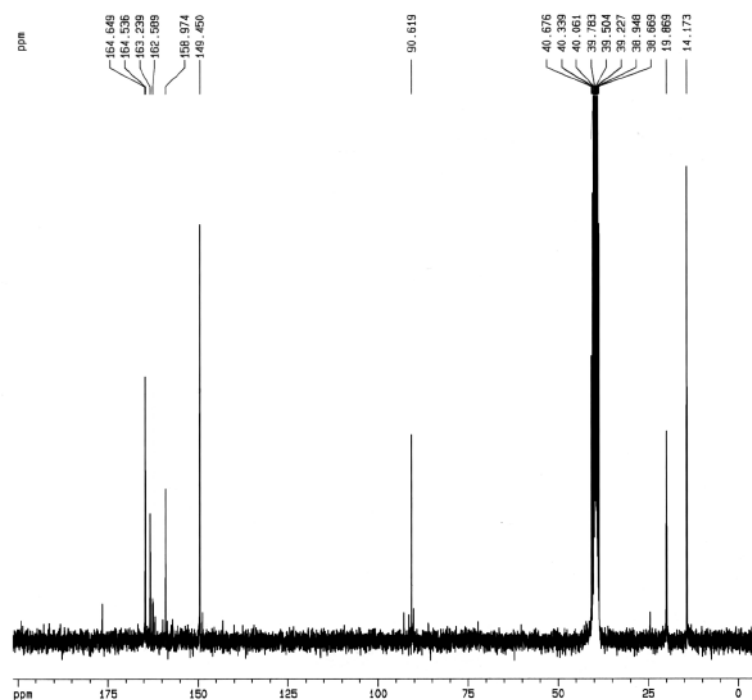
Espectro de $[Zn(AB4M)Cl(H_2O)] \cdot MeOH$

Espectro de [Zn(AB4M)Br(H₂O)]

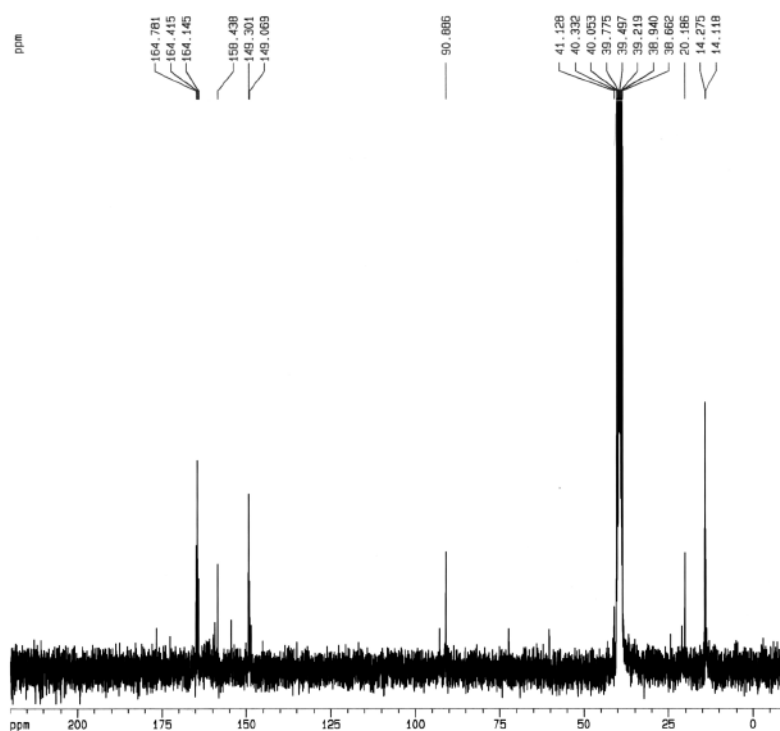
Espectro de [Zn(AB4M)I(MeOH)]



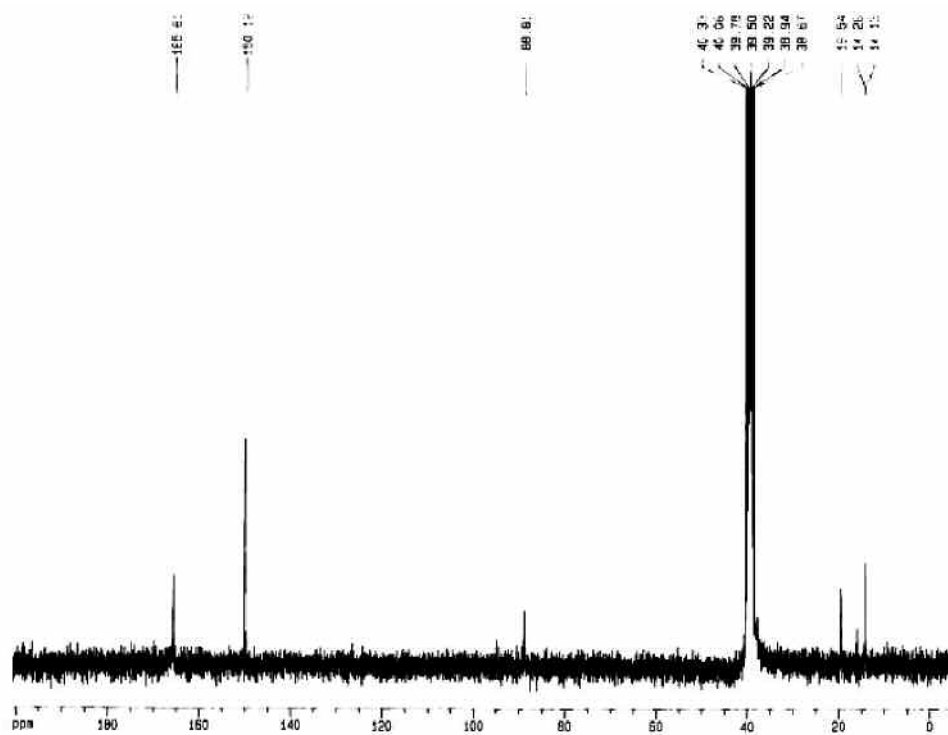
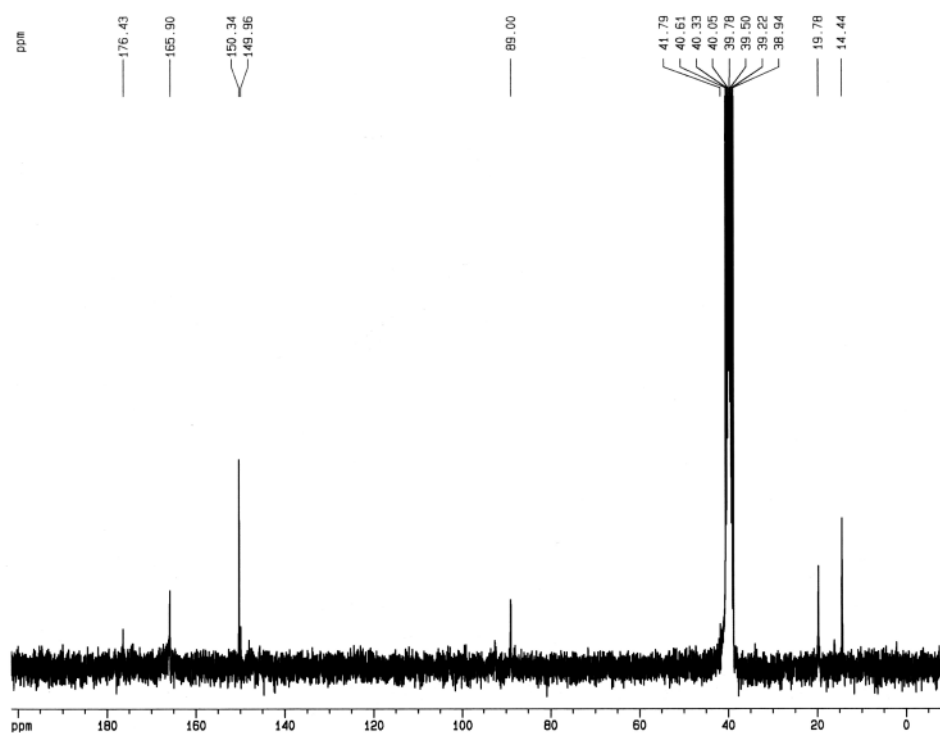


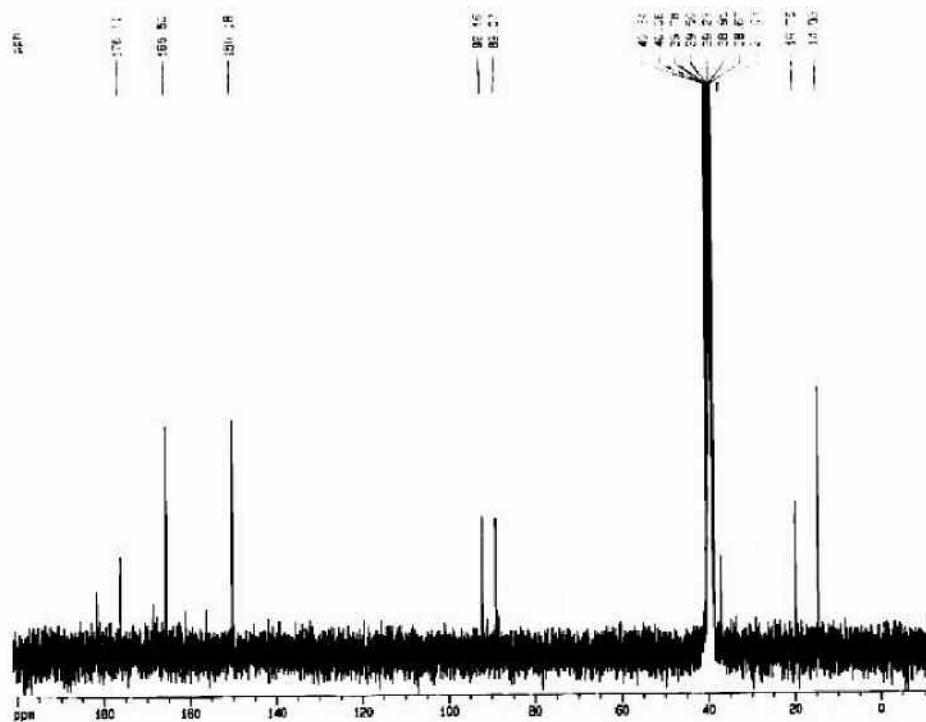


Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

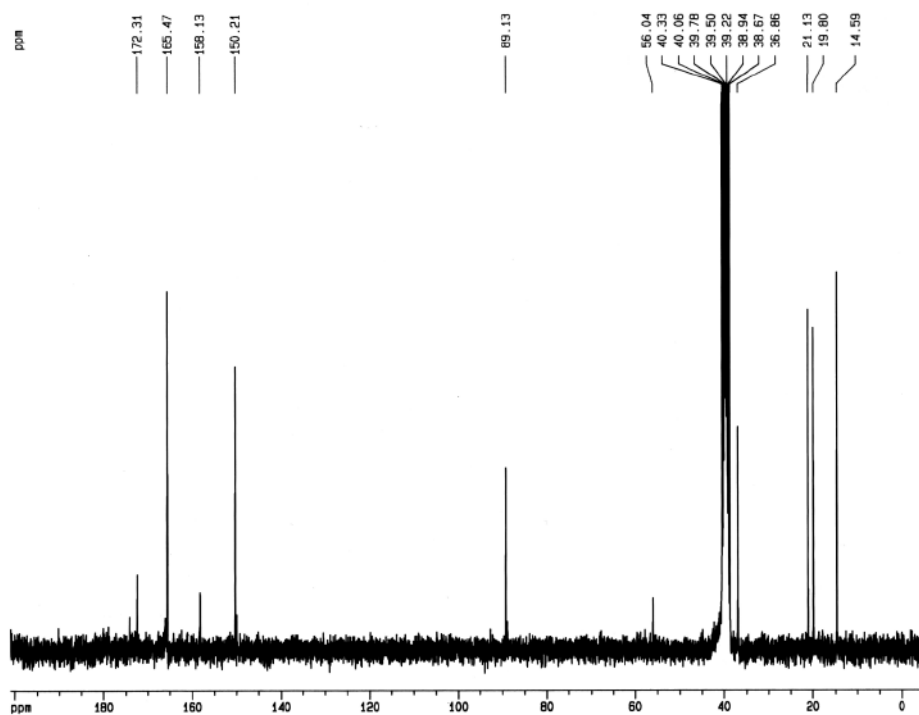


Espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4E})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

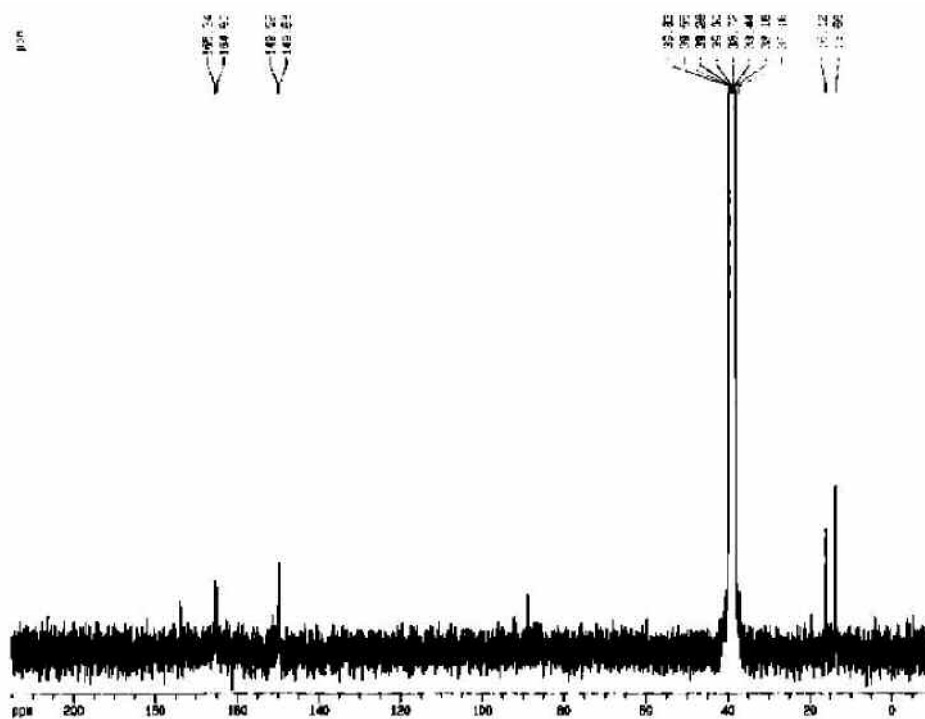
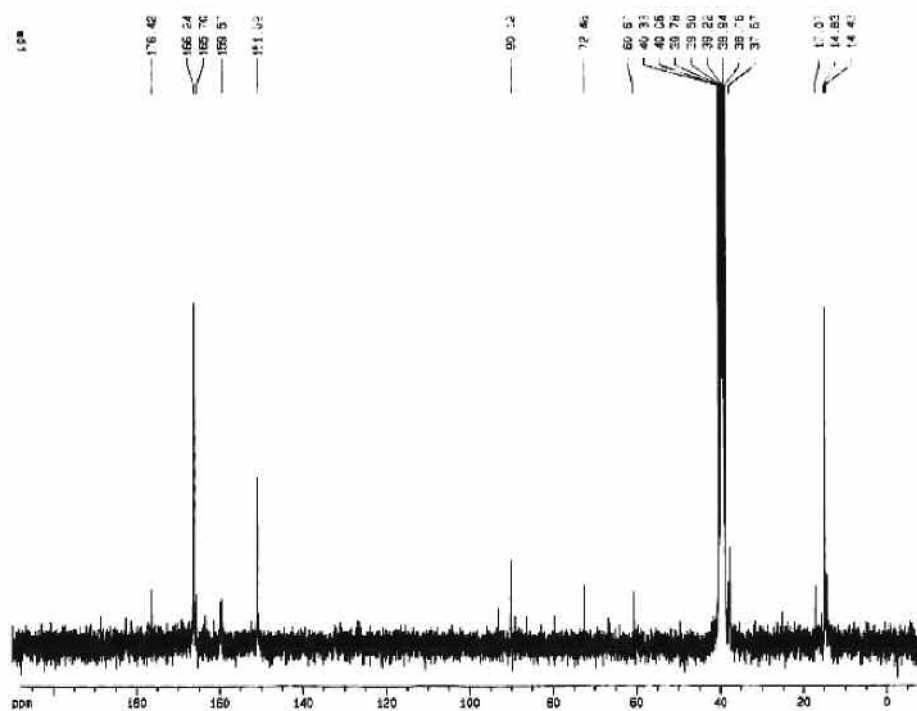
Espectro de [Zn(AB4E)Cl(H₂O)]·H₂OEspectro de [Zn(AB4E)Br(H₂O)]



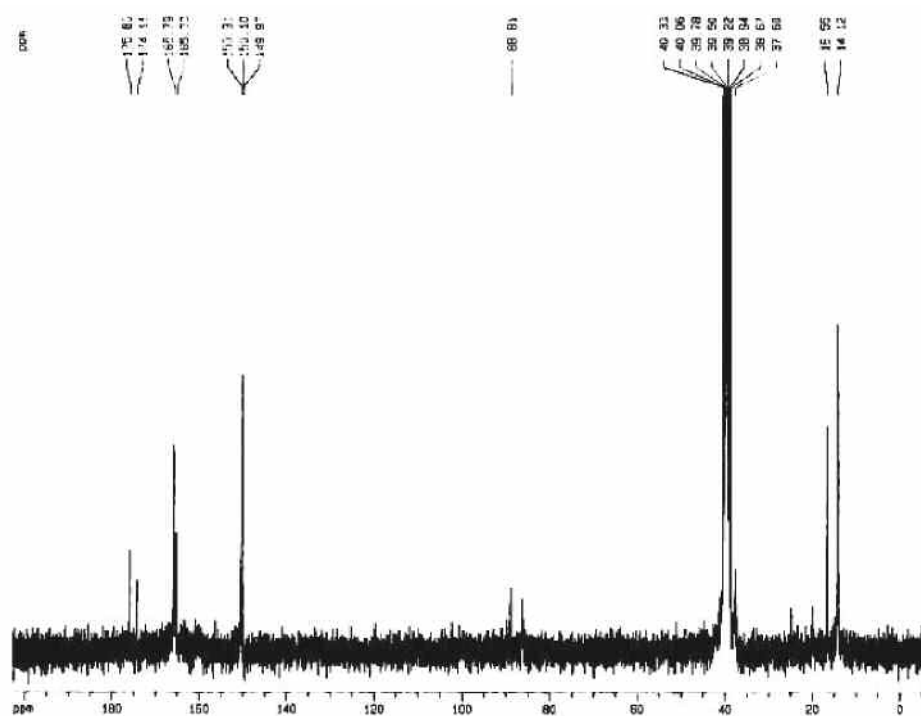
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4E})\text{I}(\text{MeOH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



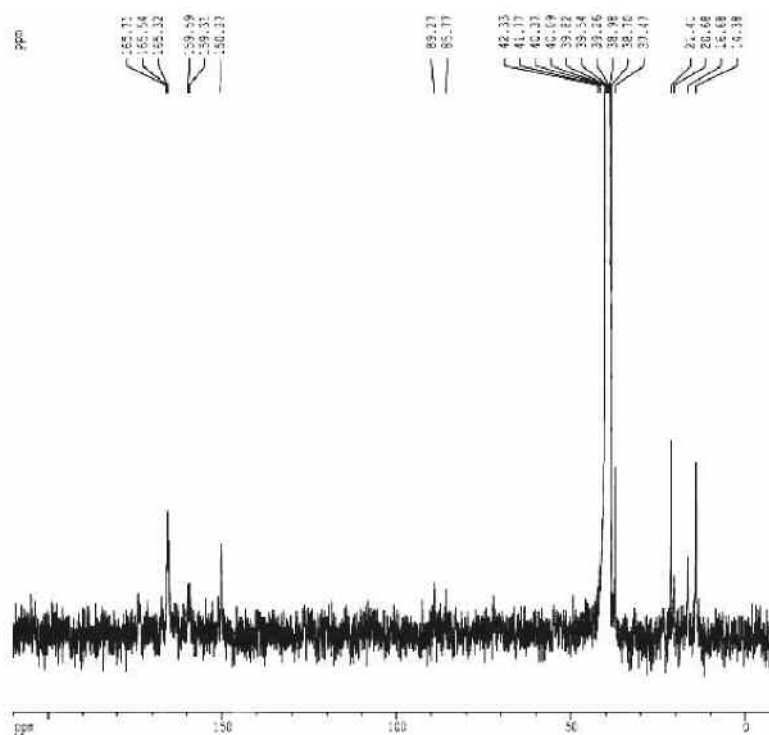
Espectro de [Zn(AB4E)(OAc)(MeOH)]

Espectro de [Cd(AB4E)Cl(H₂O)]

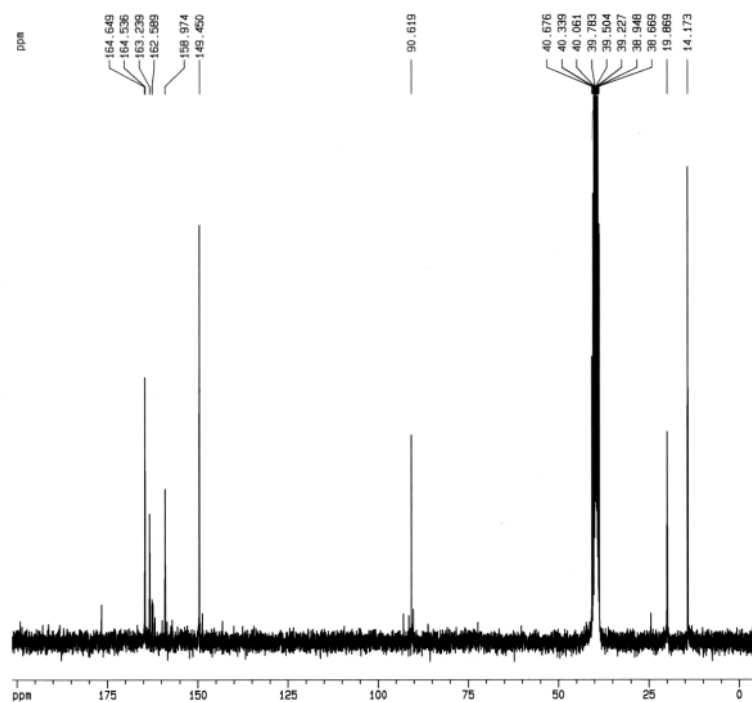
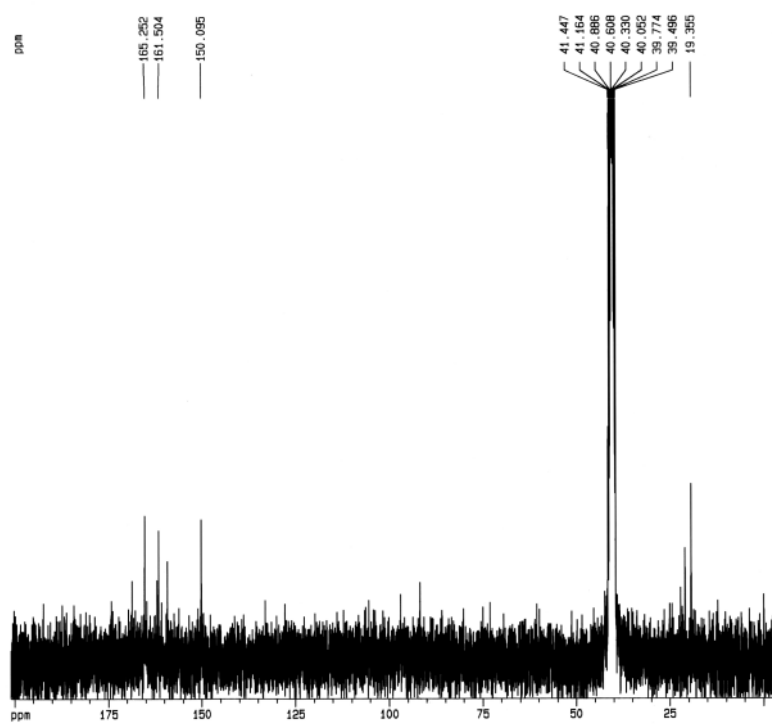
Espectro de [Cd(AB4E)Br(MeOH)]·MeOH

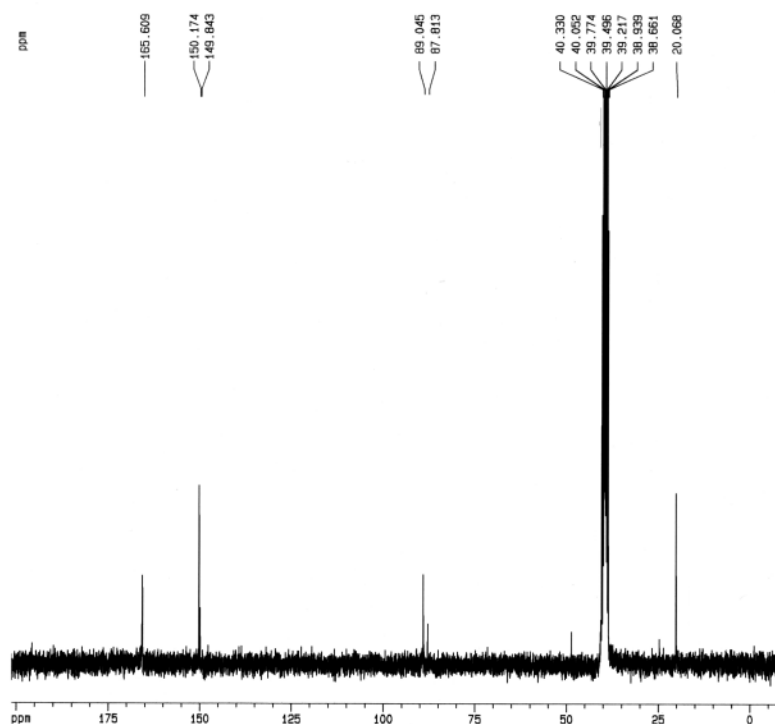


Espectro de $[Cd(HAB4E)_2] \cdot MeOH$

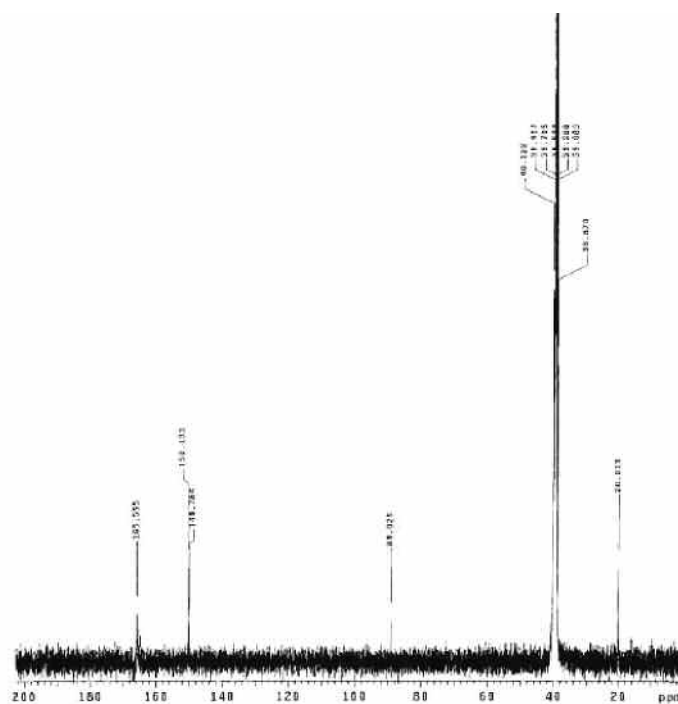


Espectro de $[Cd(AB4E)(OAc)(H_2O)_{1/2}]$

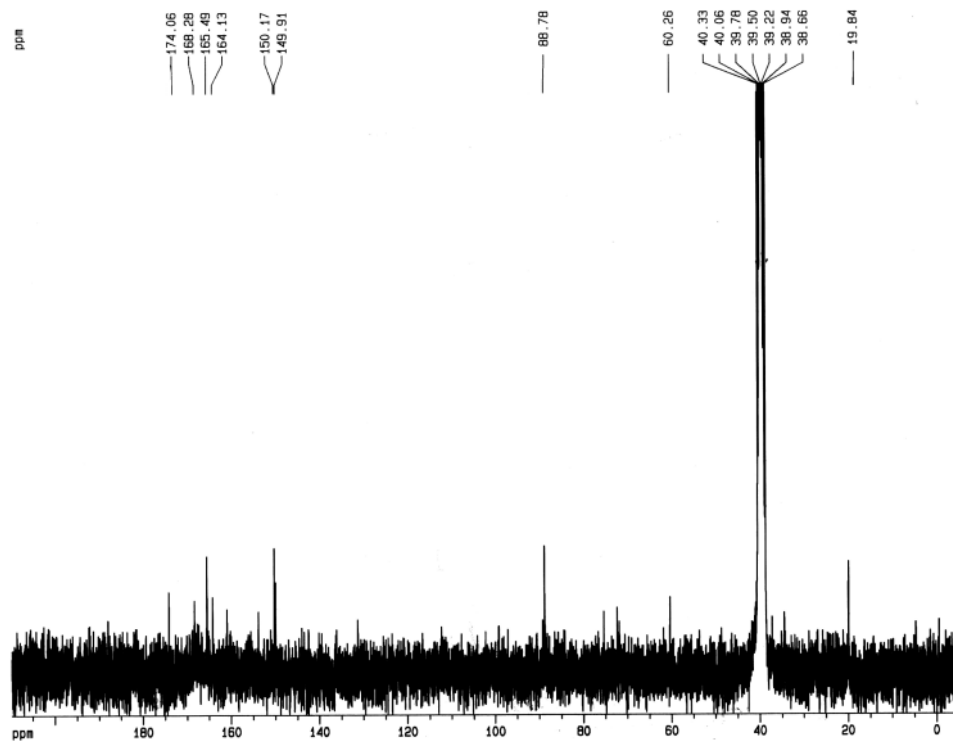
Espectro de [Pd(AB4DM)Cl]·5H₂OEspectro de [Pt(AB4DM)Cl]·3H₂O



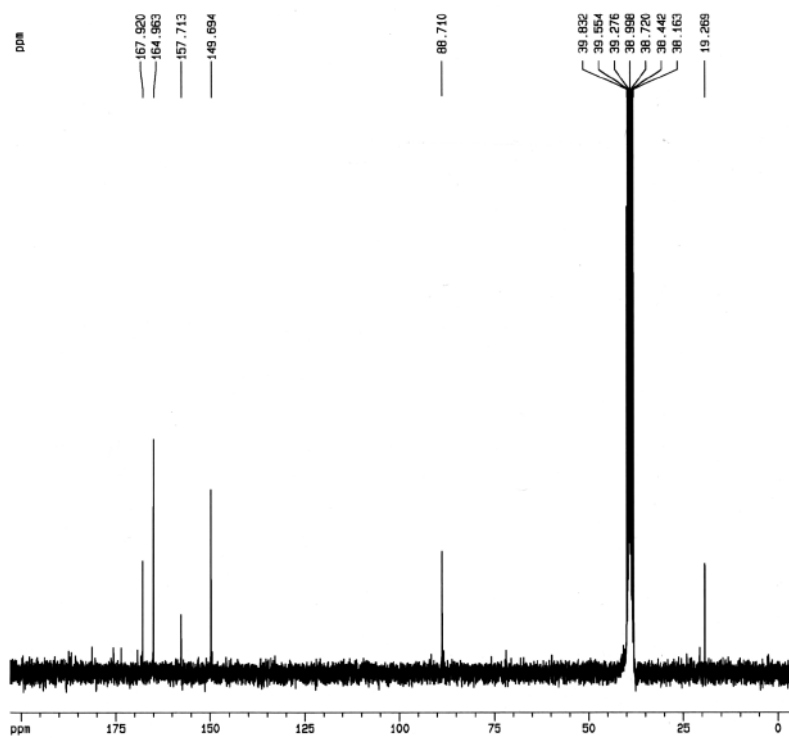
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

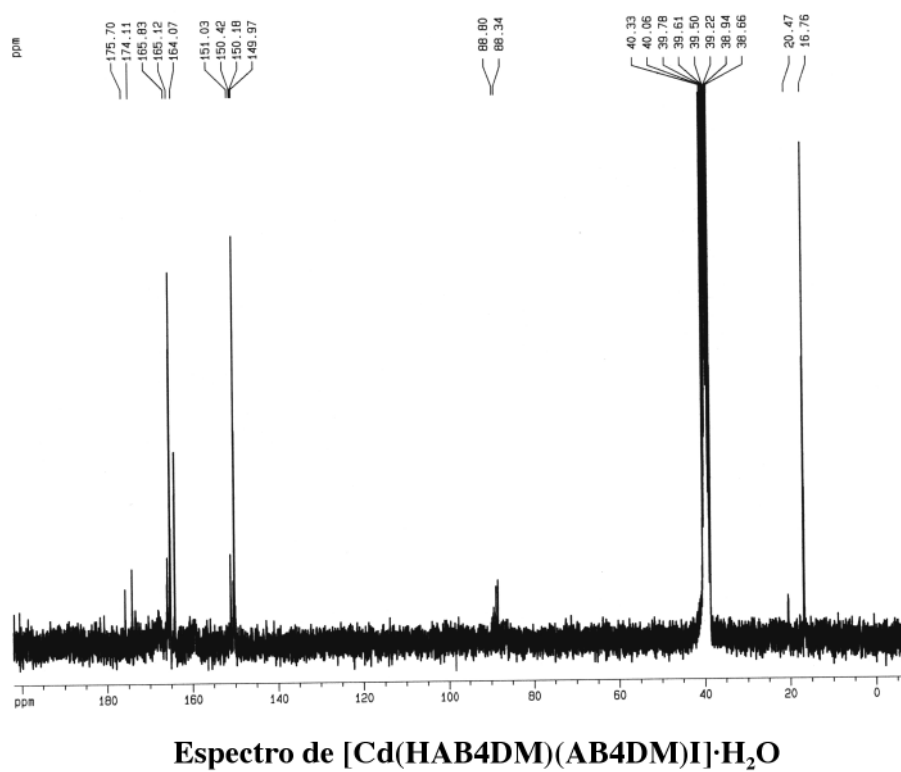
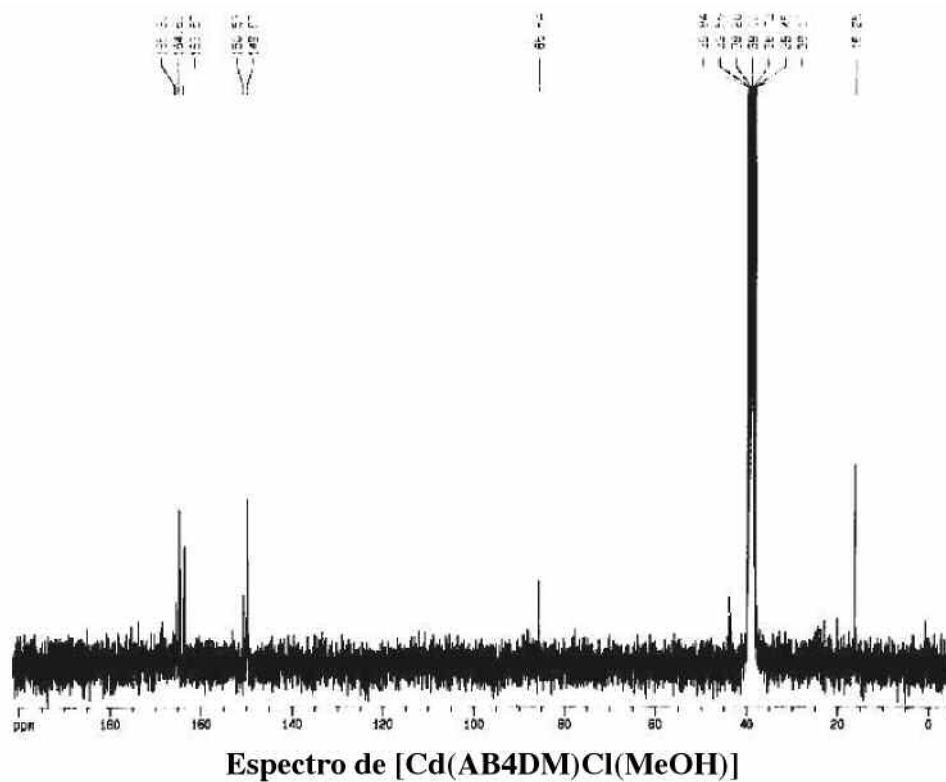


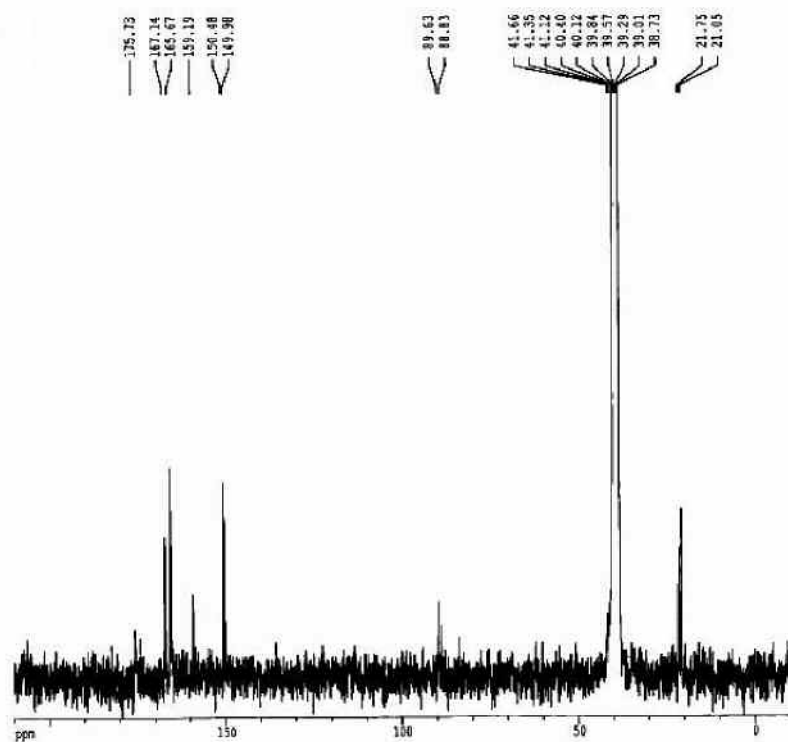
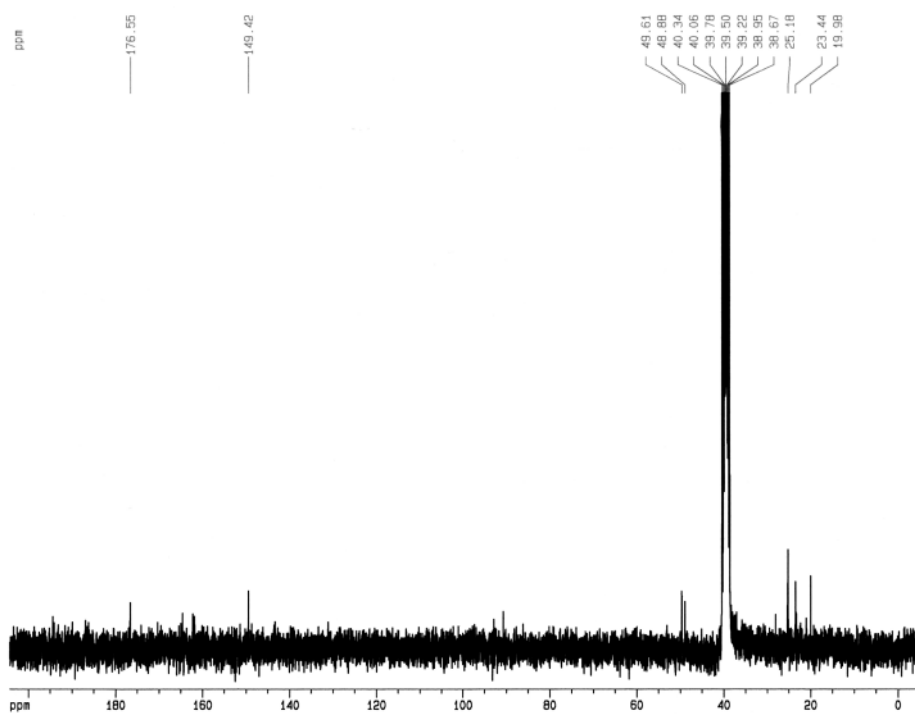
Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$

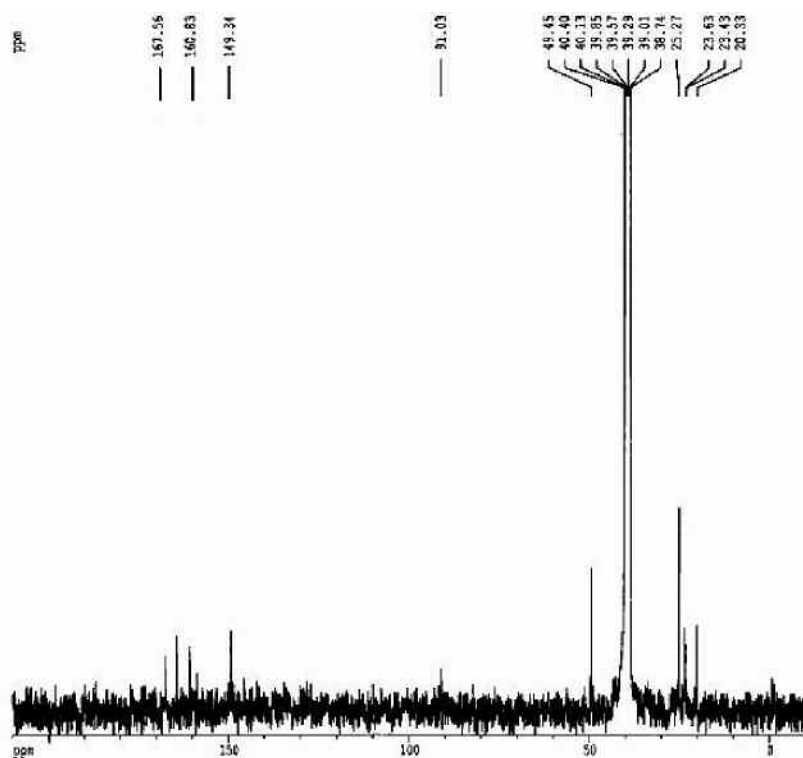


Espectro de [Zn(AB4DM)I(MeOH)]

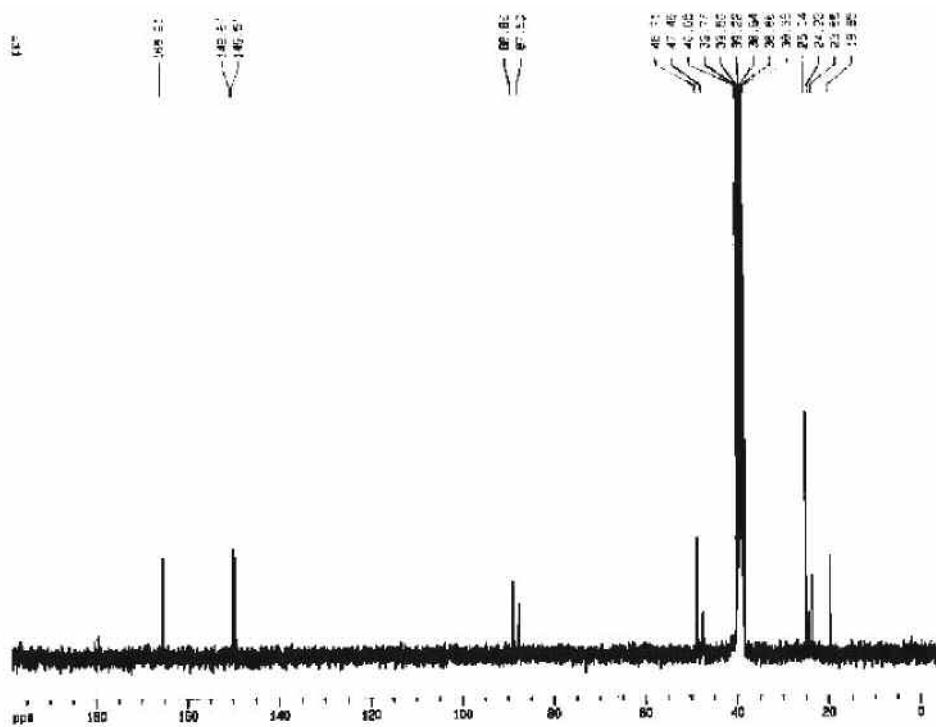
Espectro de [Zn(AB4DM)(OAc)(H₂O)]·2H₂O



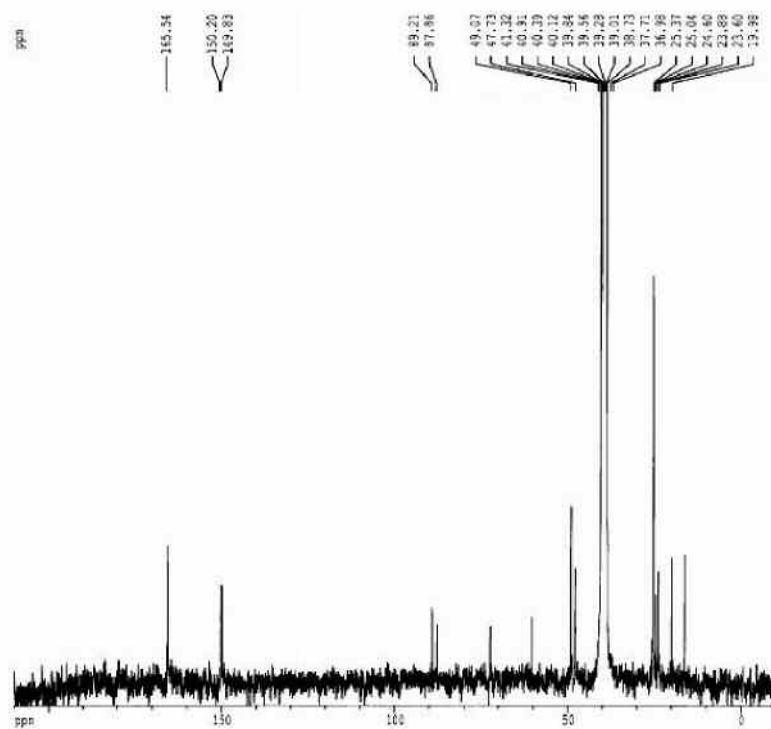
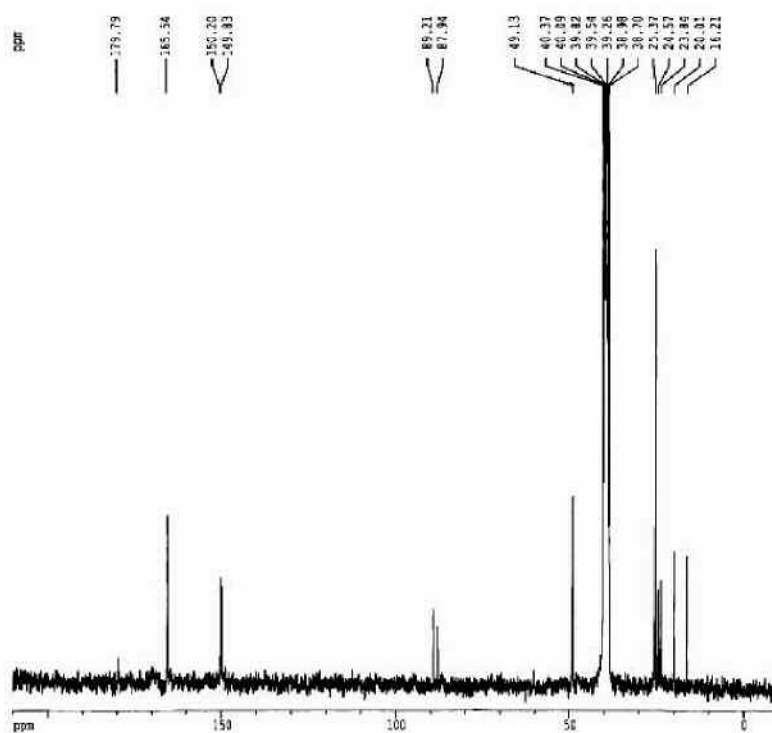
Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4Pip})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



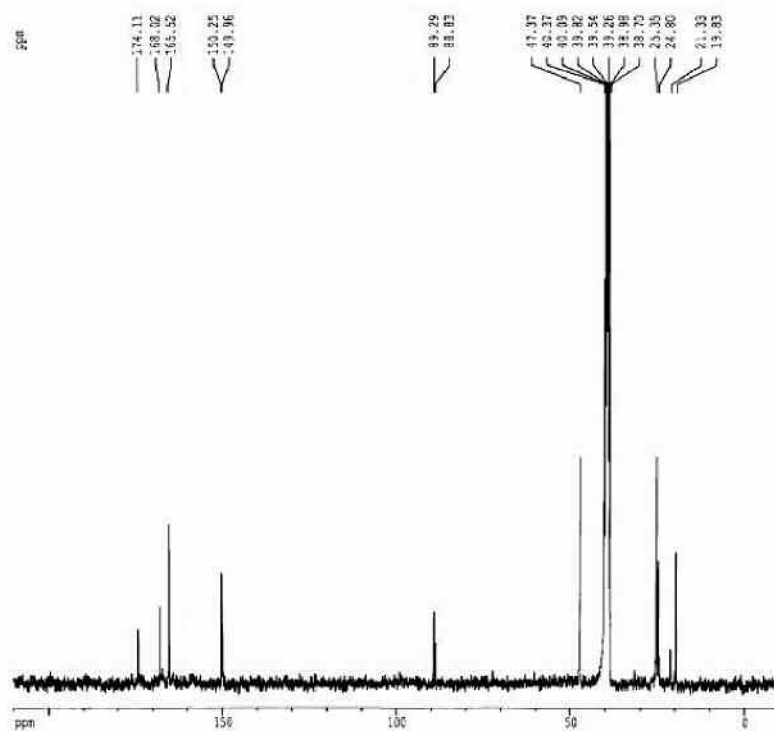
Espectro de [Pt(AB4Pip)Cl]·6H₂O



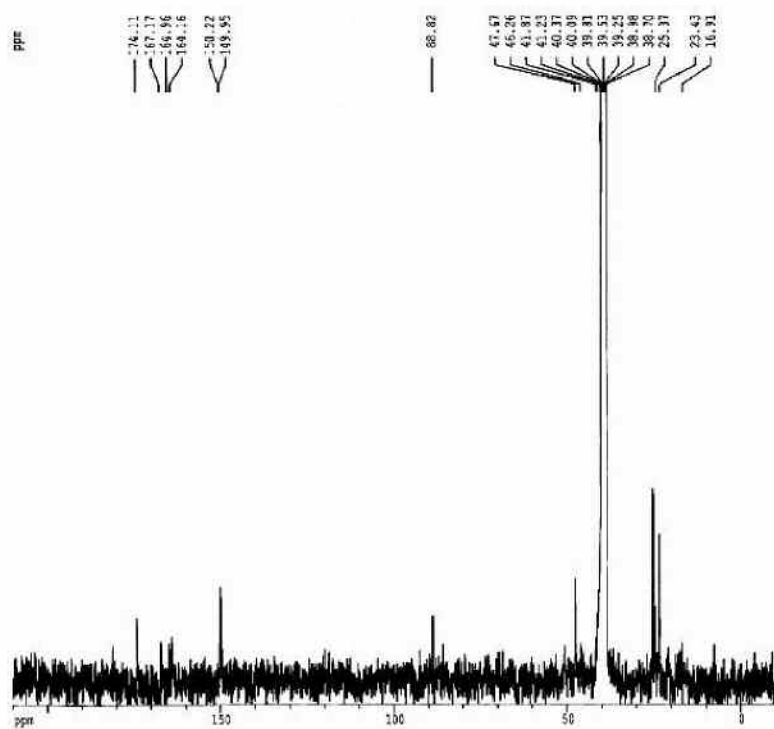
Espectro de [Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)Cl]

Espectro de [Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)Br]·H₂O

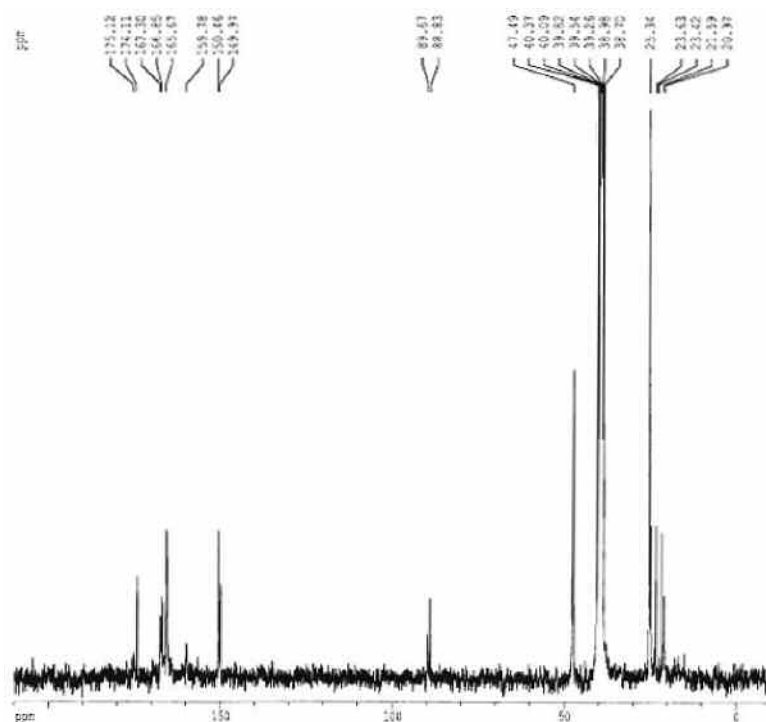
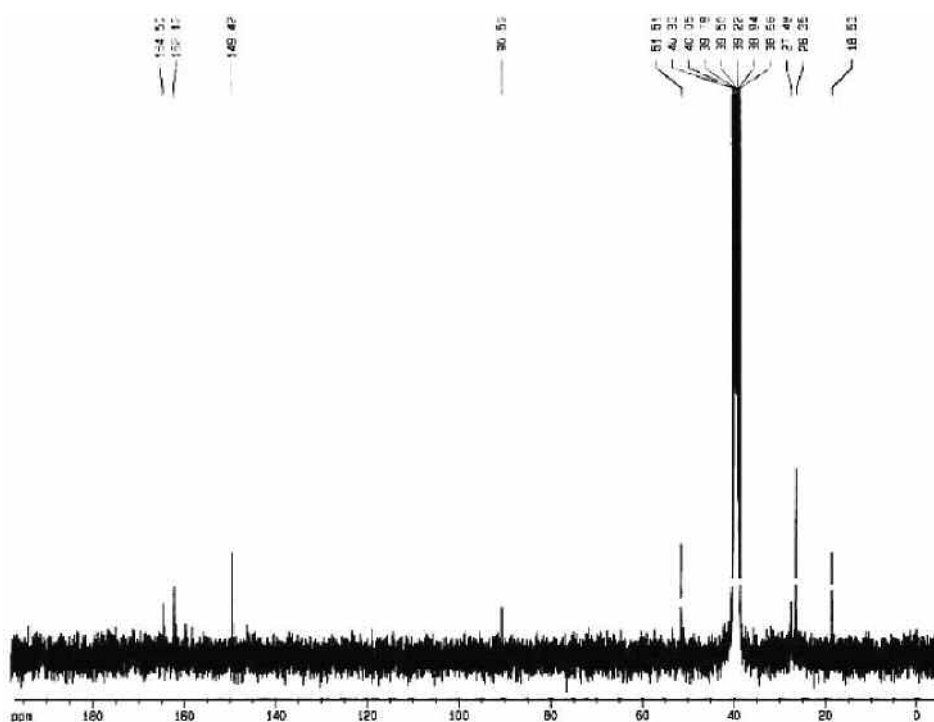
Espectro de [Zn(HAB4Pip)(AB4Pip)I]·MeOH

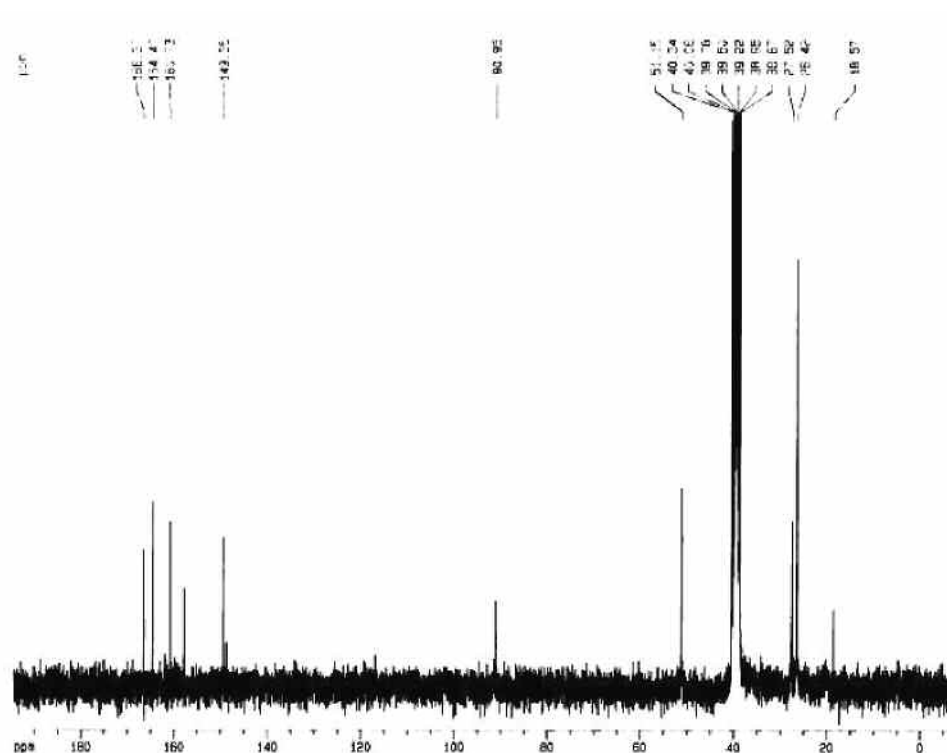


Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

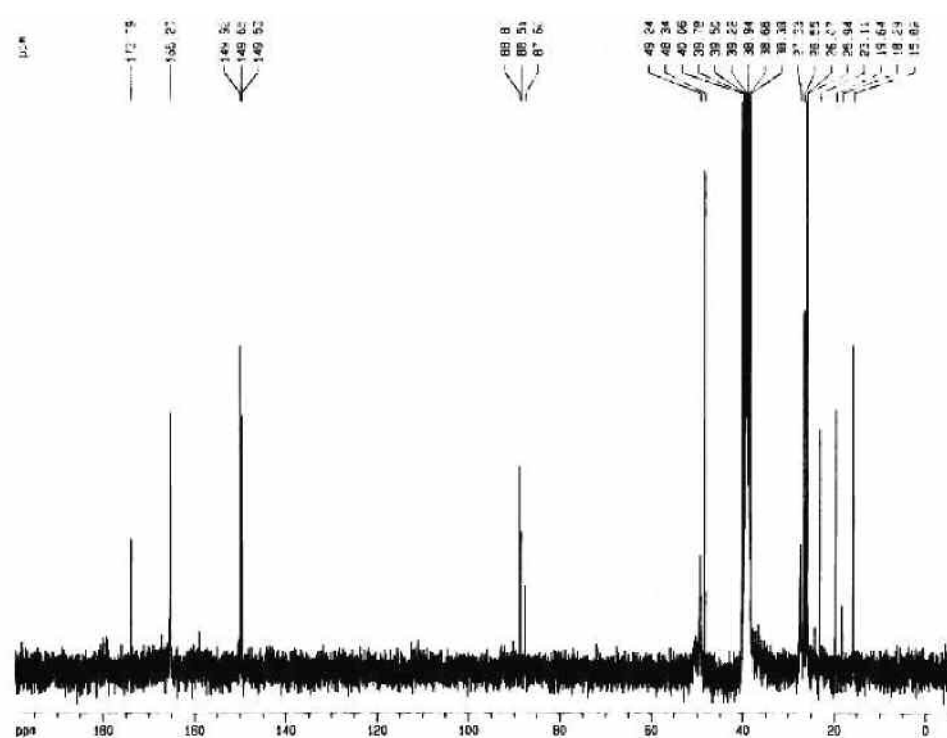


Espectro de $[\text{Cd}(\text{HAB4Pip})(\text{AB4Pip})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

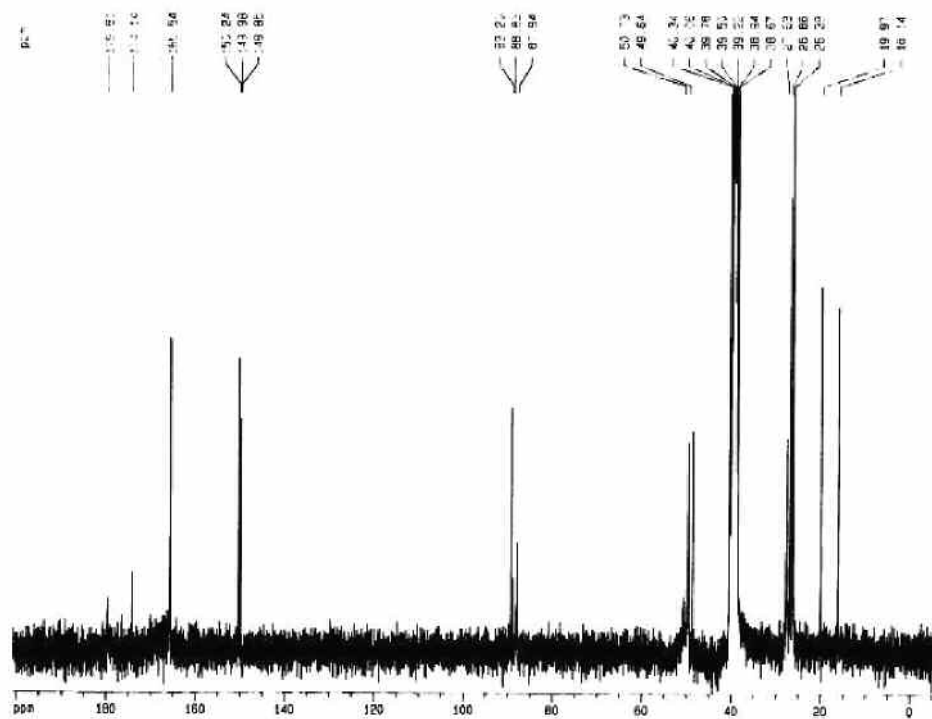
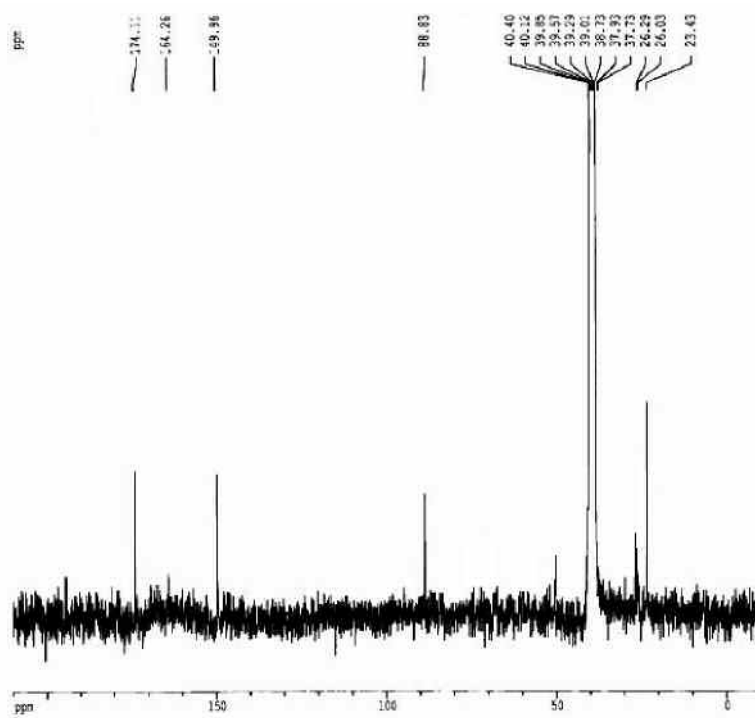
Espectro de $[\text{Cd}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Pd}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]\cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

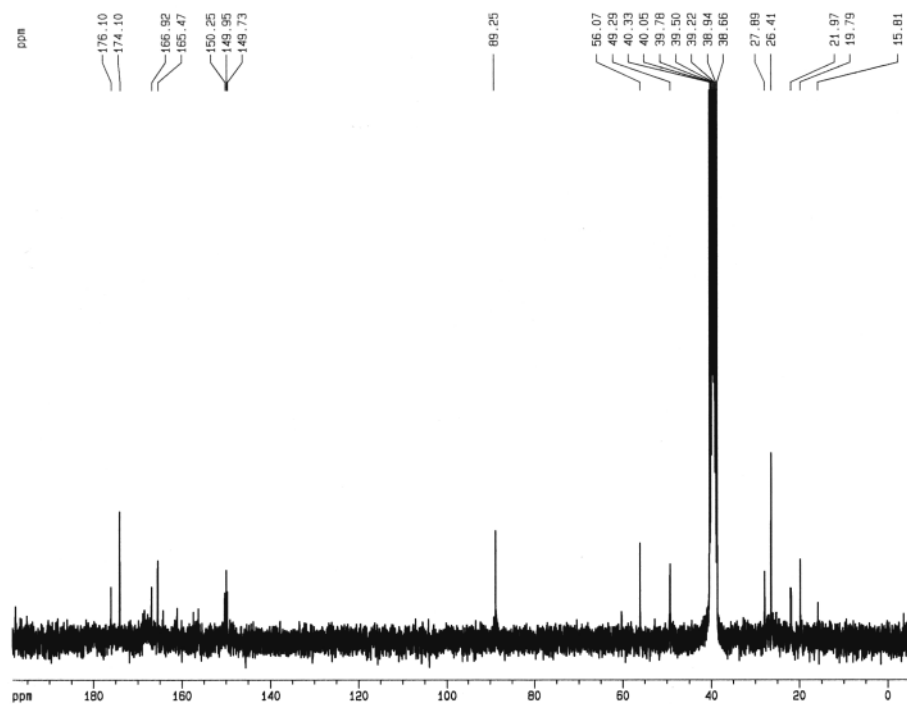


Espectro de $[\text{Pt}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

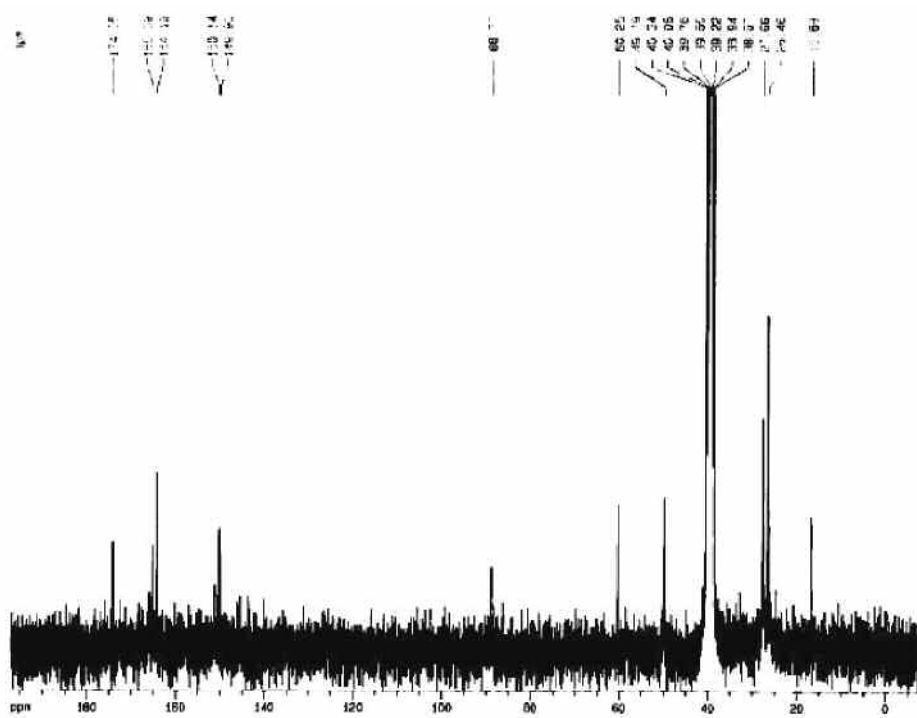


Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

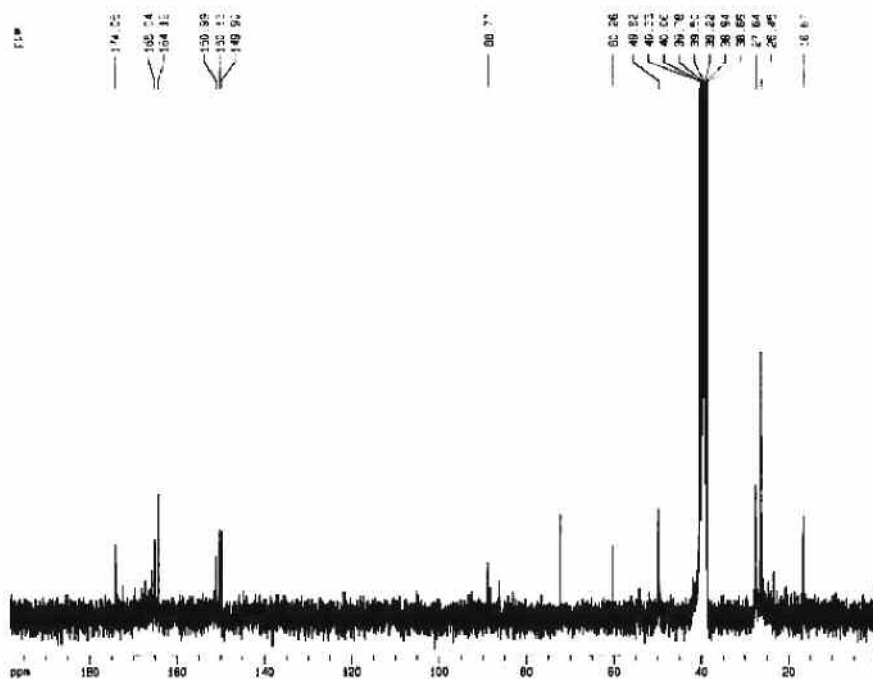
Espectro de $[\text{Zn}(\text{HAB4Hexim})(\text{AB4Hexim})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Espectro de $[\text{Zn}(\text{AB4Hexim})\text{I}(\text{H}_2\text{O})]$



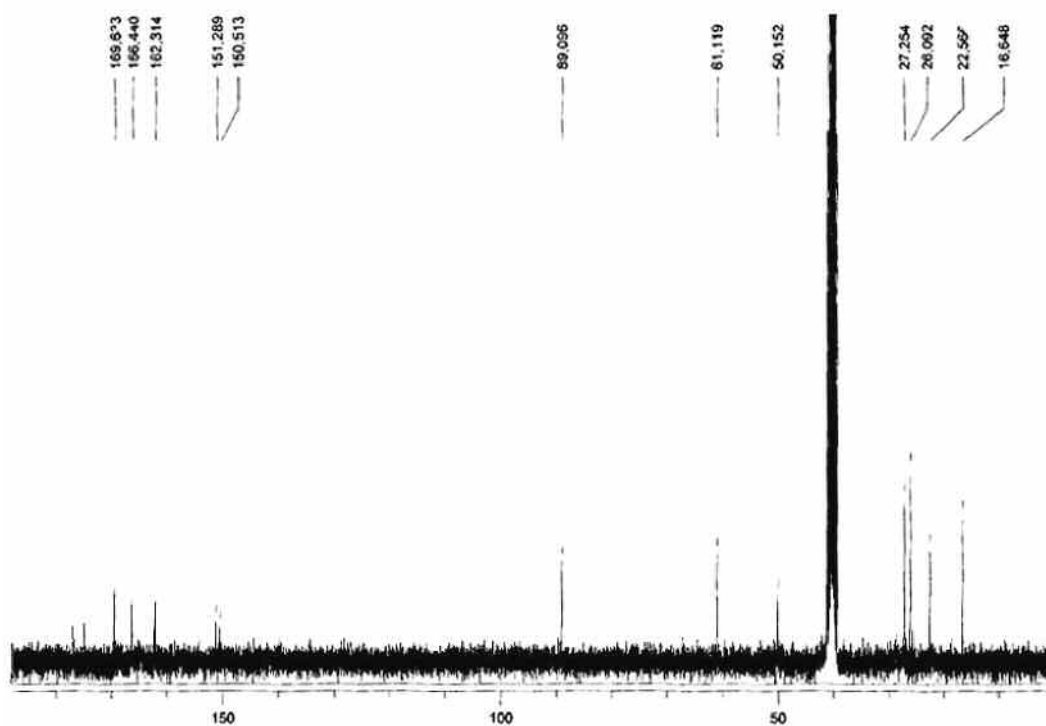
Espectro de [Zn(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]



Espectro de [Cd(AB4Hexim)Cl(MeOH)]

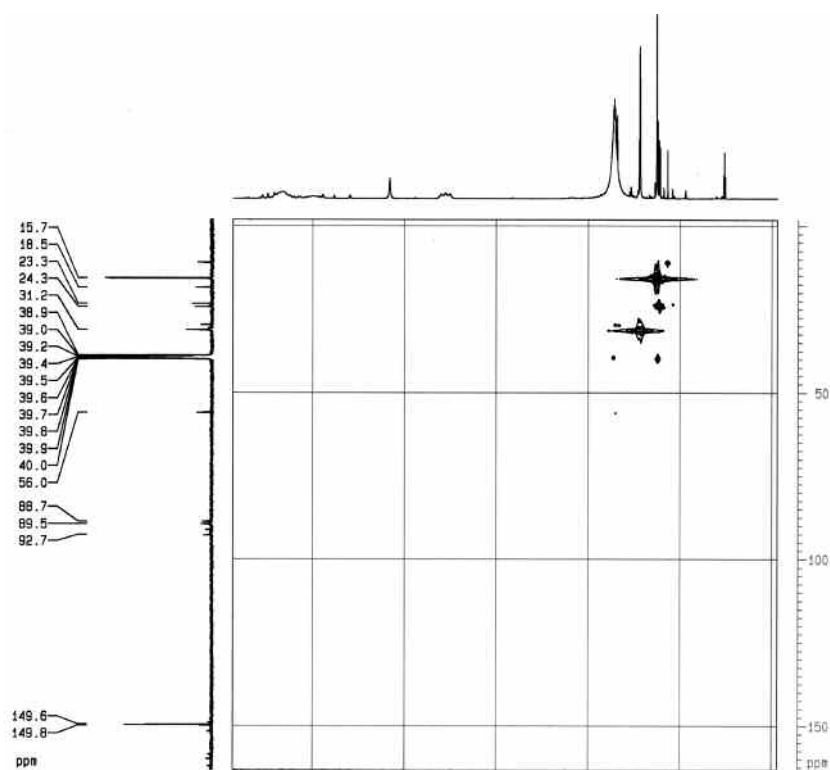


Espectro de [Cd(AB4Hexim)Br(MeOH)]

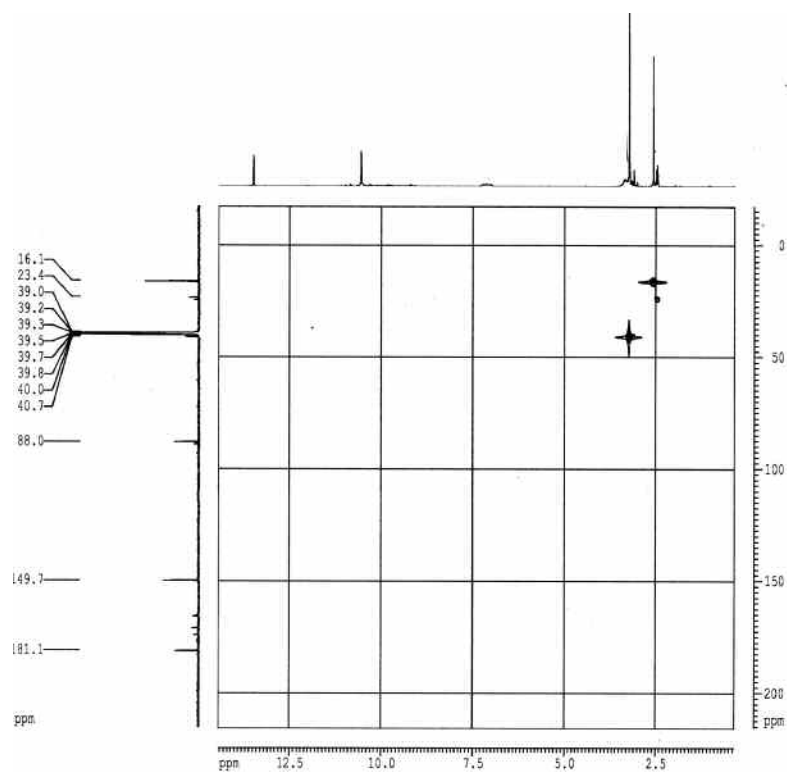


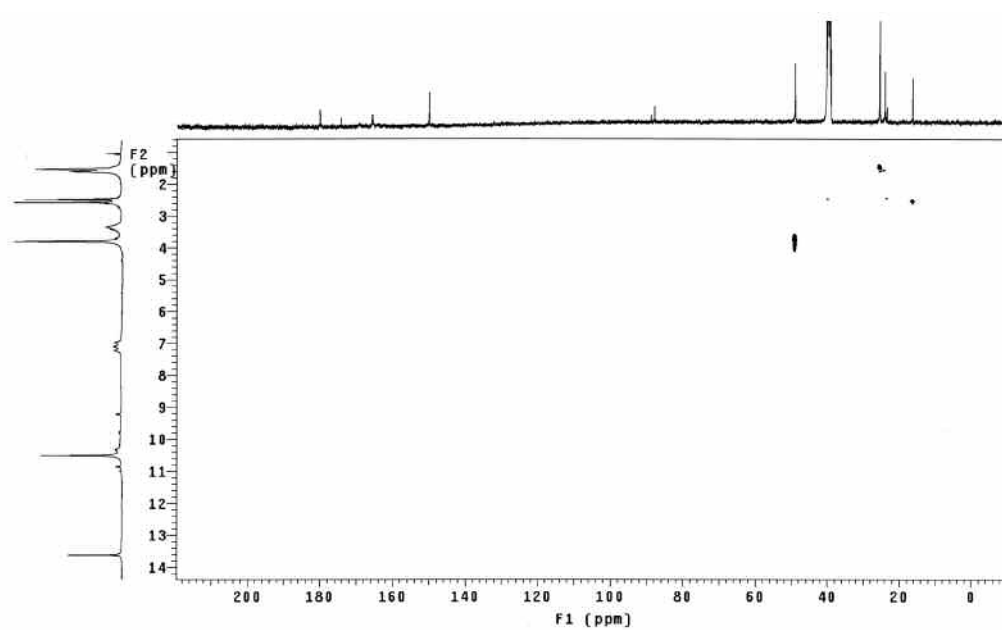
Espectro de [Cd(AB4Hexim)(OAc)(EtOH)]

8. ESPECTROS HMQC

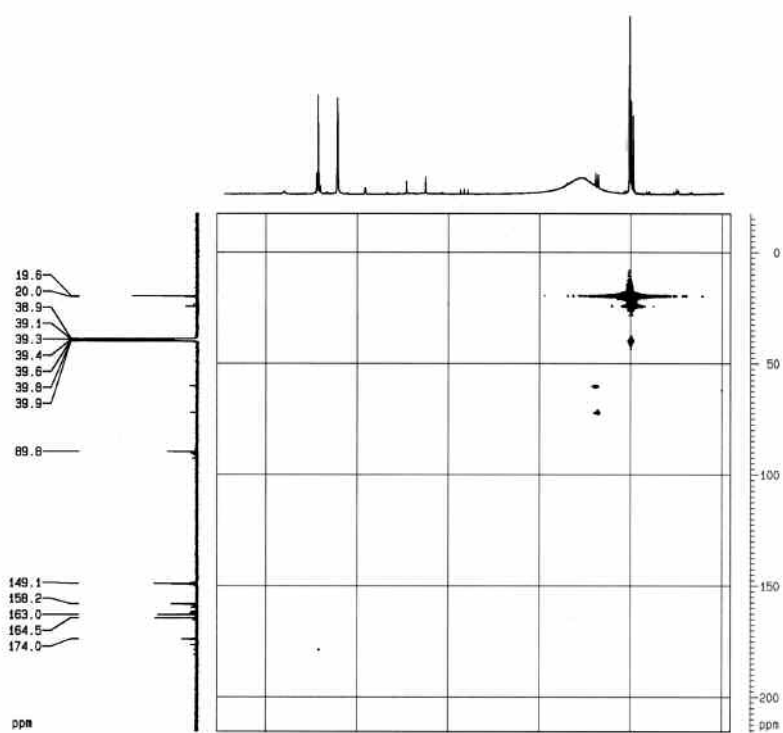


Espectro HMQC de HAB4M

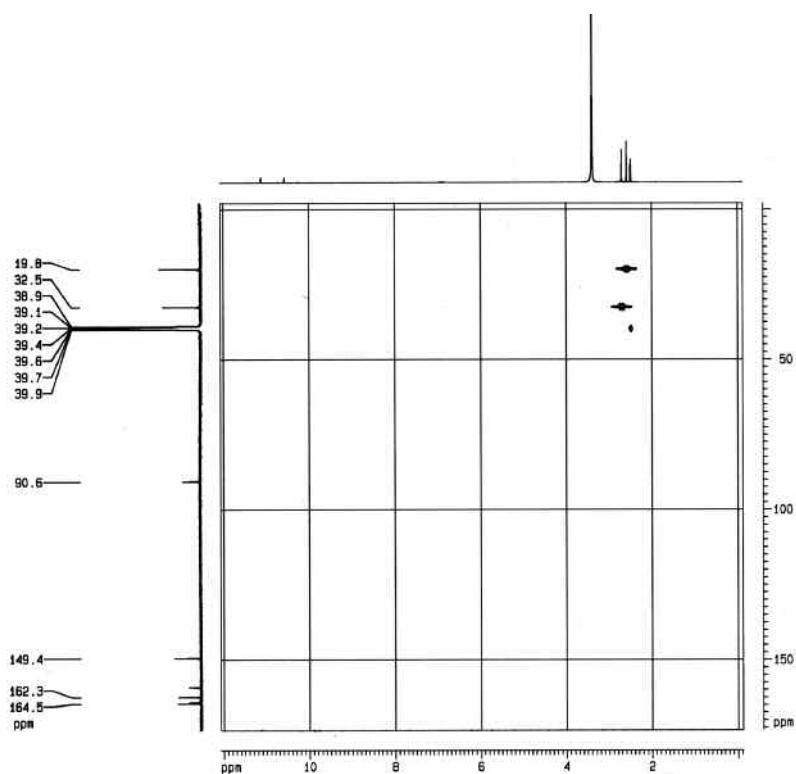
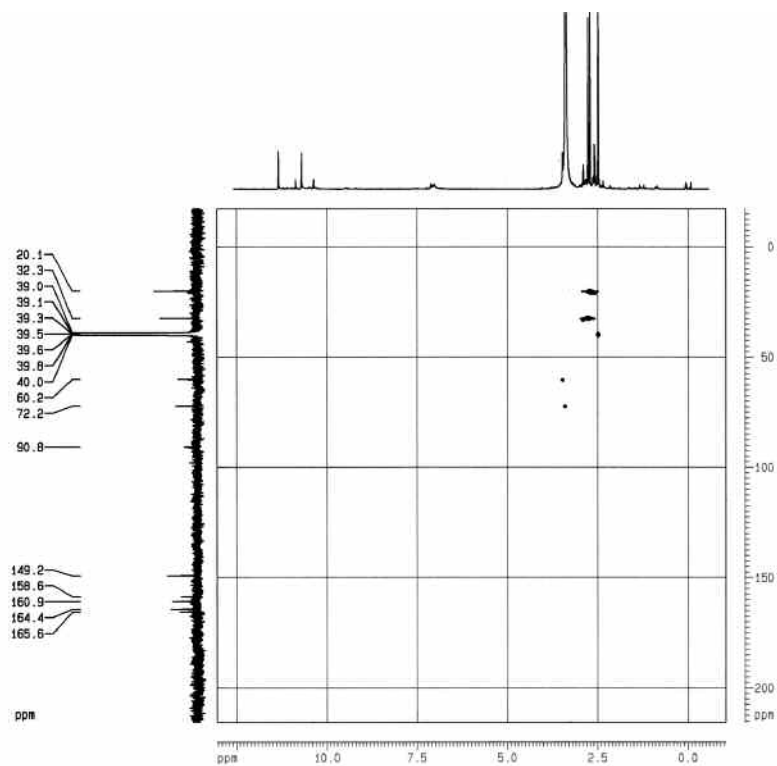
Espectro HMQC de HAB4DM·H₂O

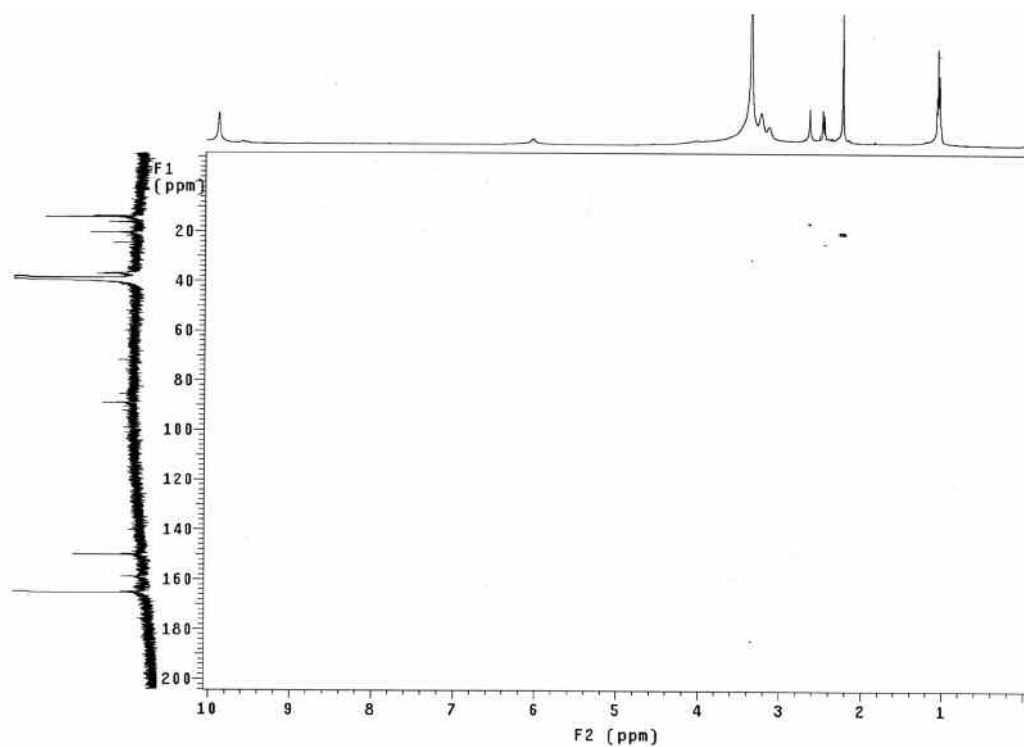


Espectro HMQC de HAB4Pip

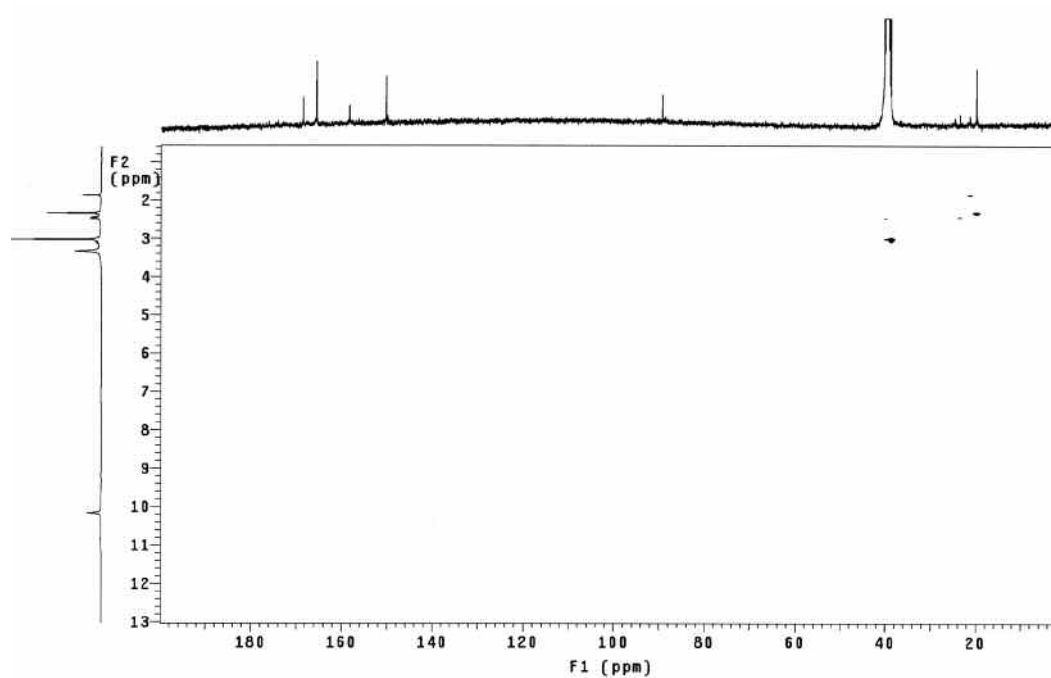


Espectro HMQC de $[\text{Pd}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Espectro HMQC de $[\text{Pd}(\text{AB4M})\text{Cl}]$ Espectro HMQC de $[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

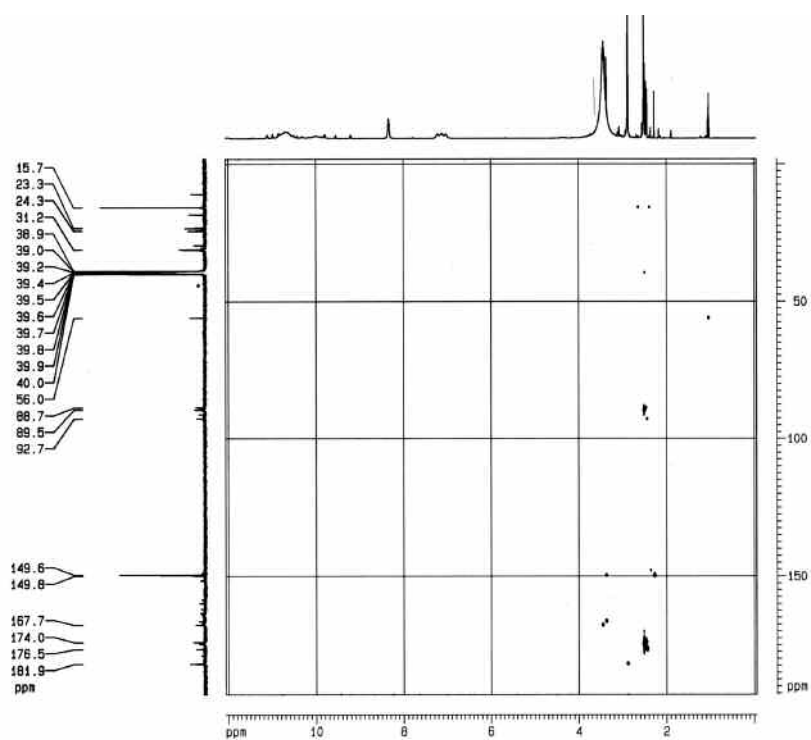


Espectro HMQC de $[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$

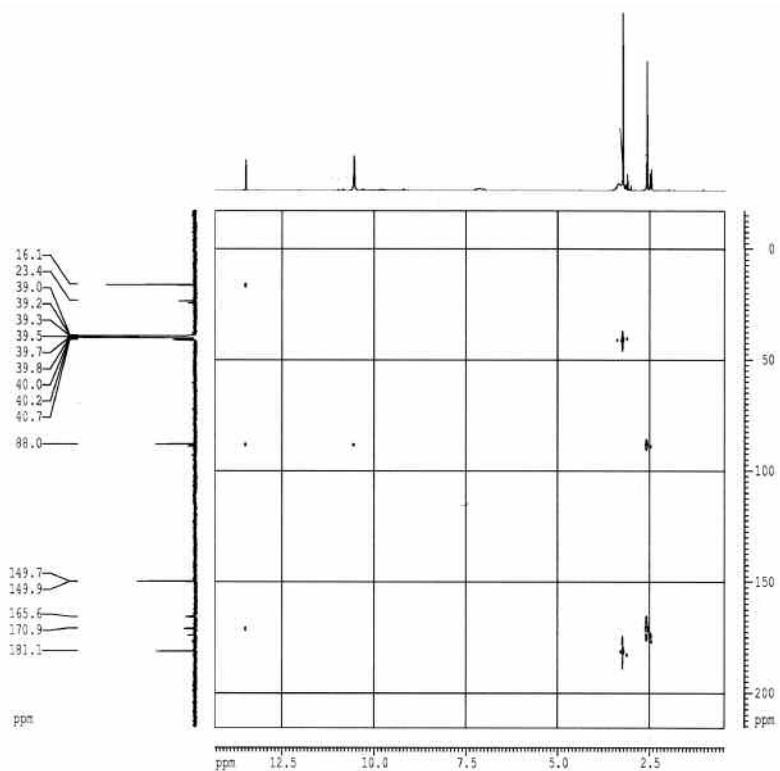


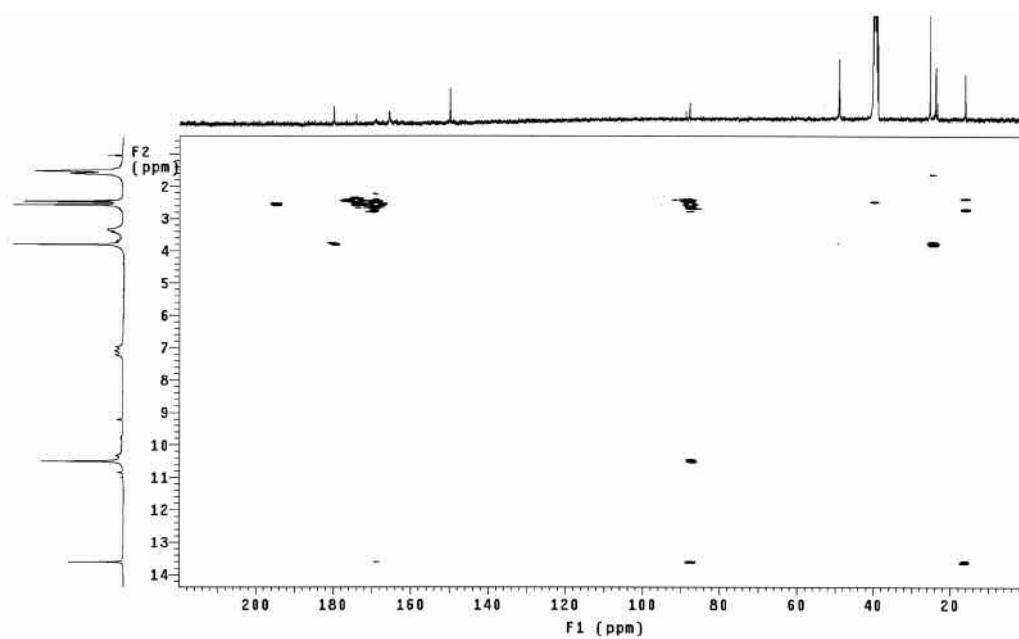
Espectro HMQC de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

9. ESPECTROS HMBC

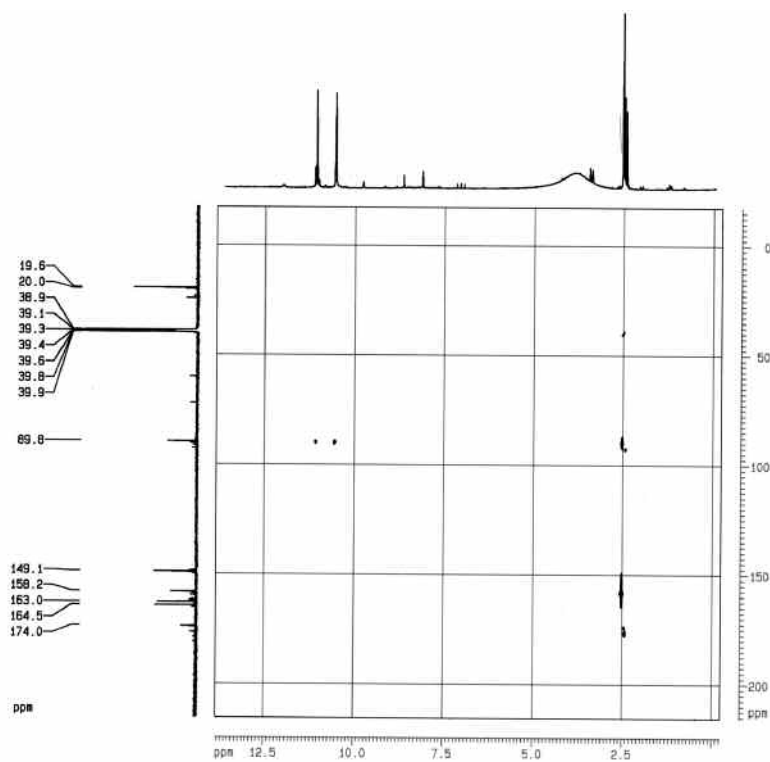


Espectro HMBC de HAB4M

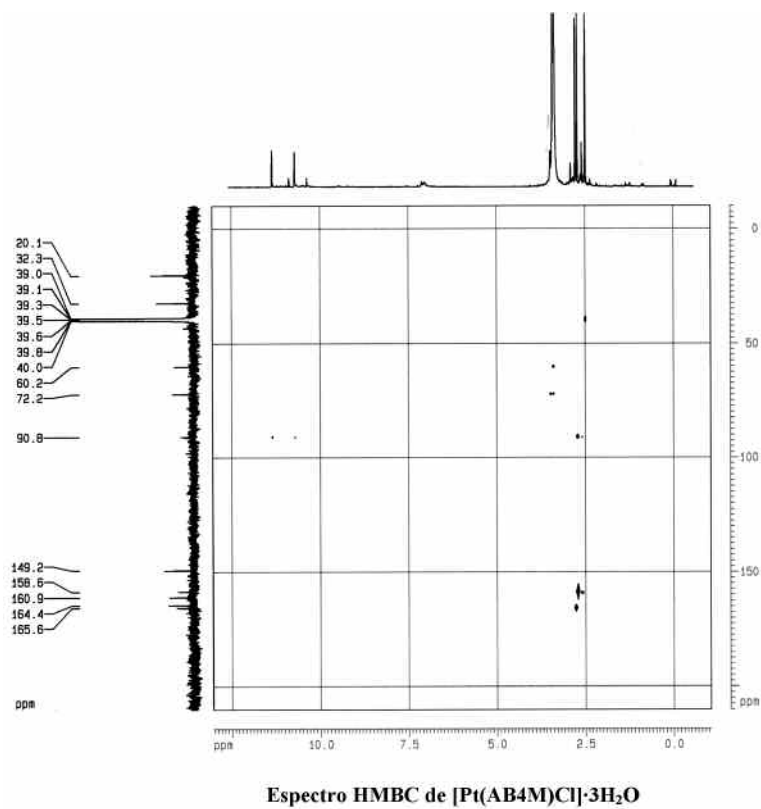
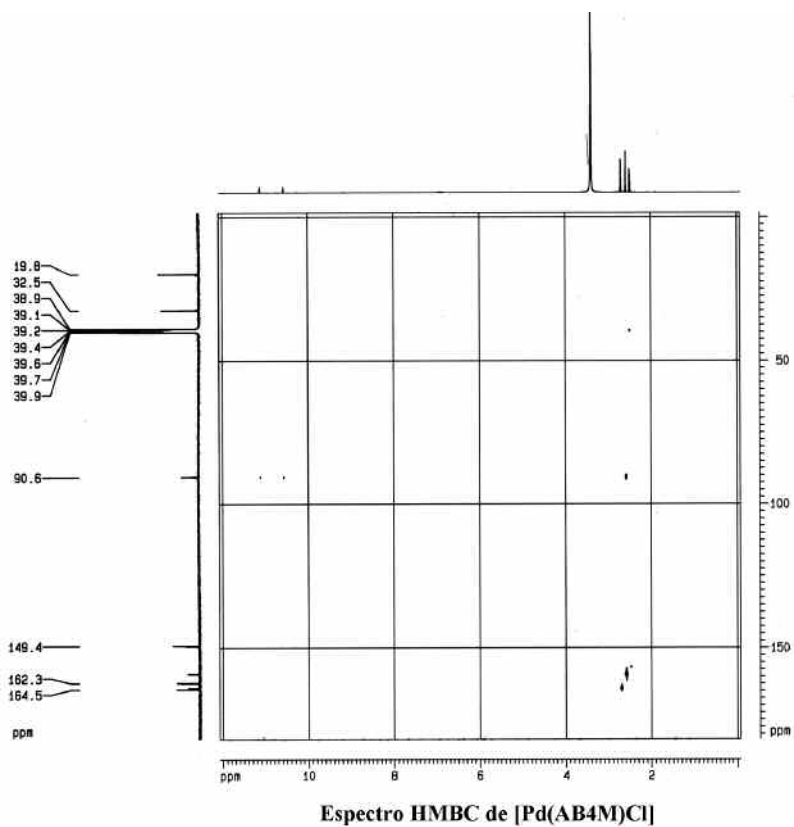
Espectro HMBC de HAB4DM-H₂O

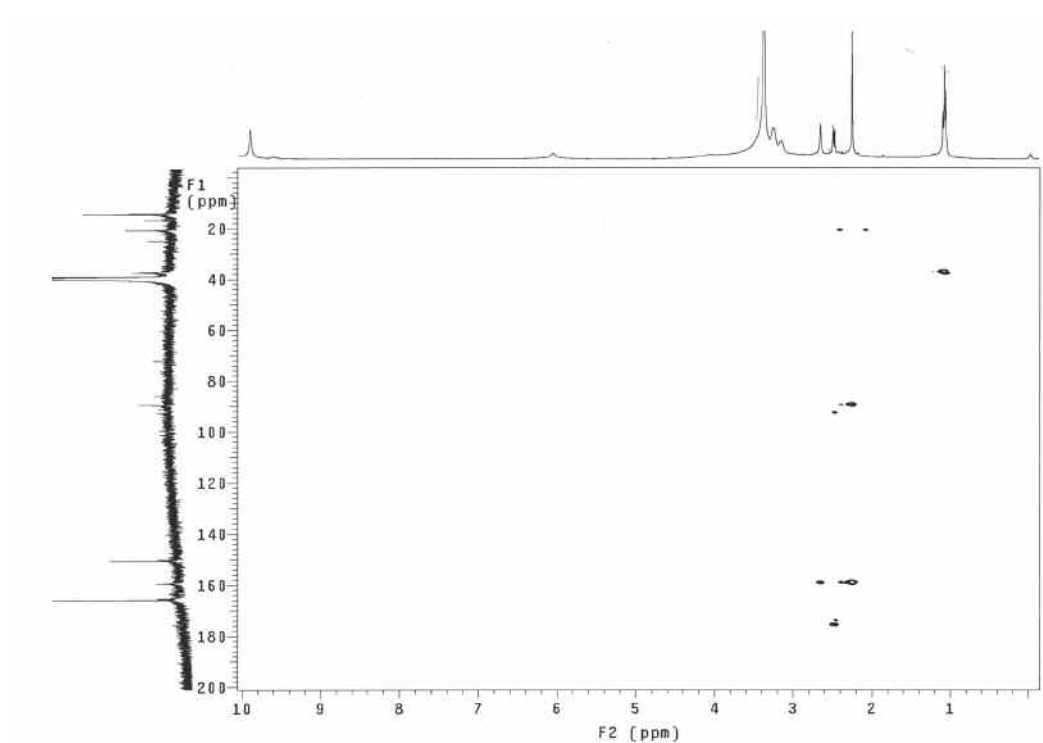


Espectro HMBC de HAB4Pip

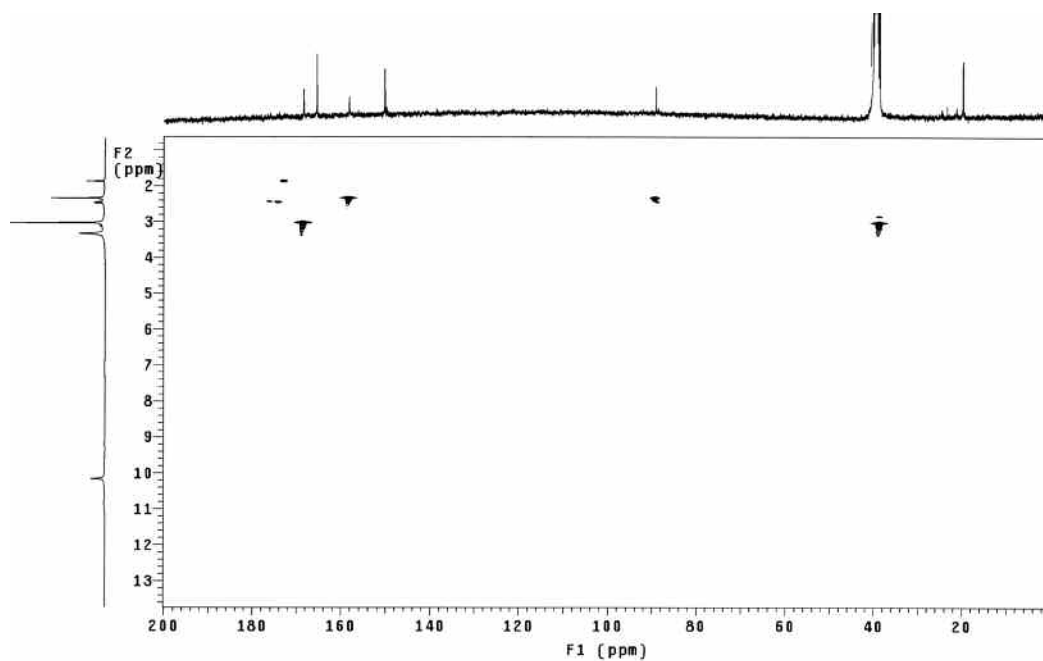


Espectro HMBC de [Pd(AB4DH)Cl]·3H₂O



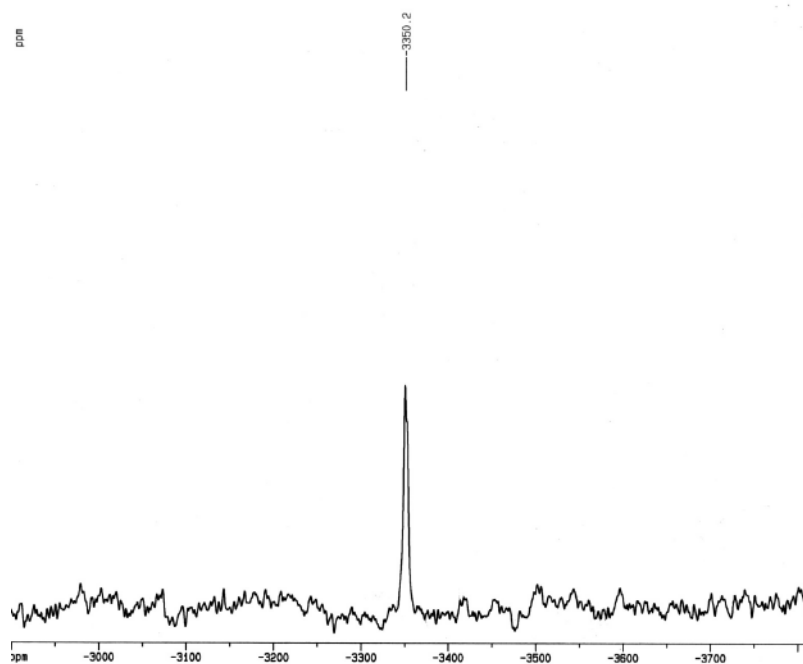


Espectro HMBC de $[\text{Cd}(\text{AB4E})\text{Br}(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$

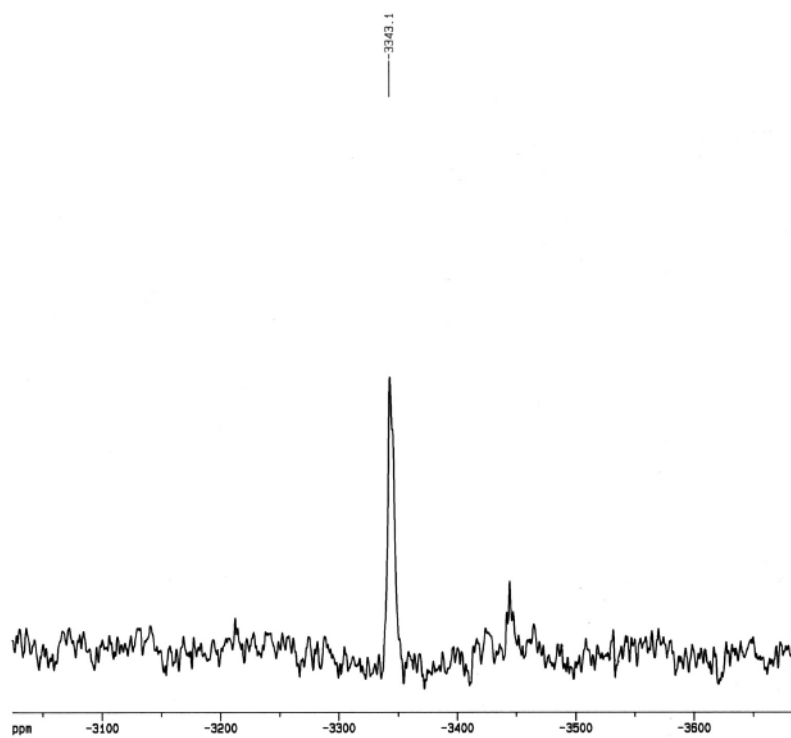


Espectro HMBC de $[\text{Zn}(\text{AB4DM})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

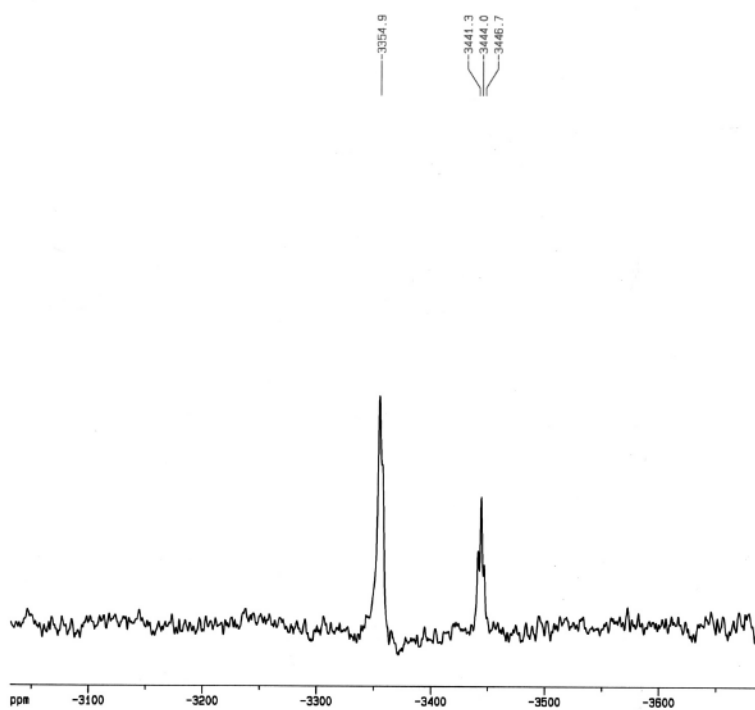
10. ESPECTROS RMN- ^{195}Pt



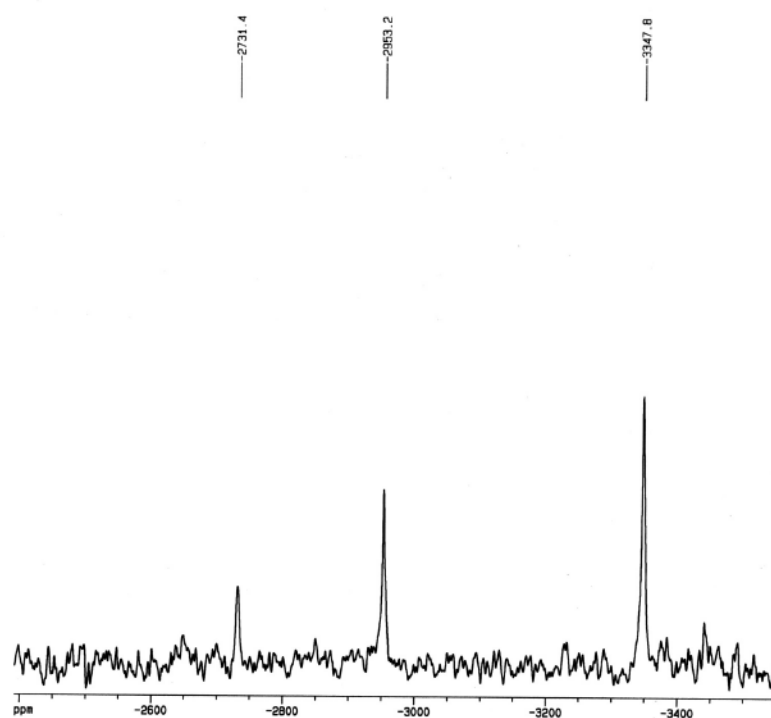
Espectro de RMN- ^{195}Pt de $[\text{Pt}(\text{AB4DH})\text{Cl}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$



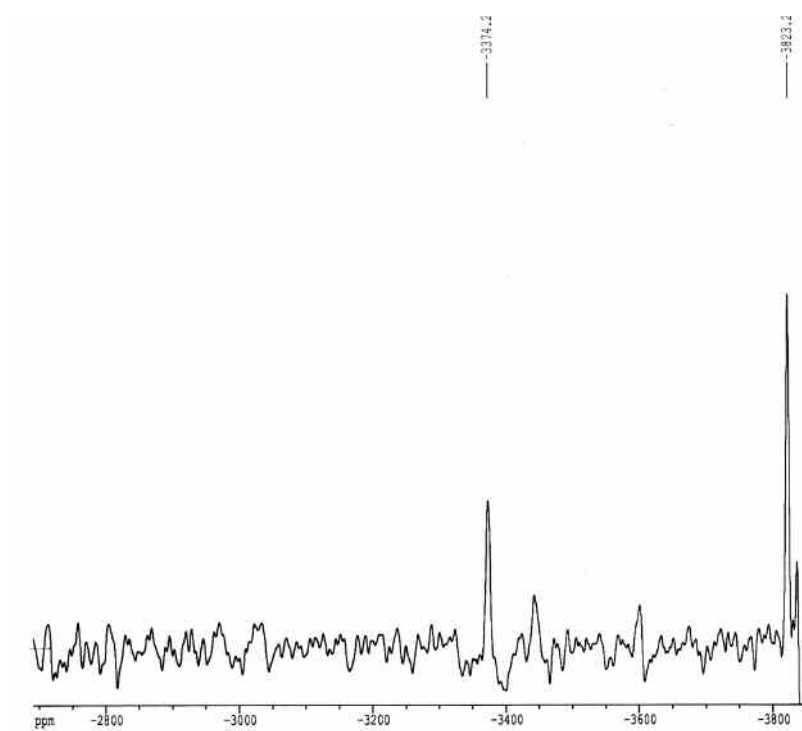
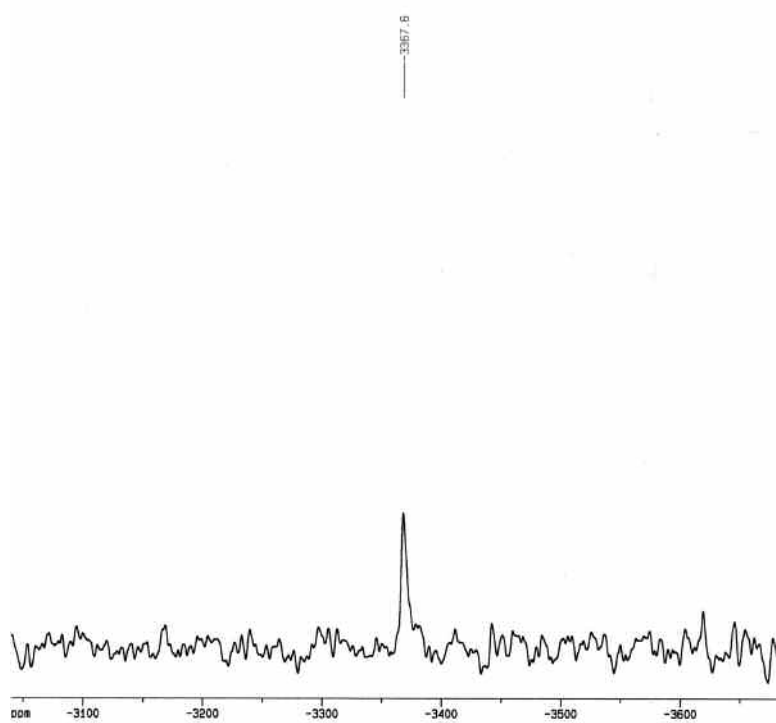
Espectro de RMN- ^{195}Pt de $[\text{Pt}(\text{AB4M})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



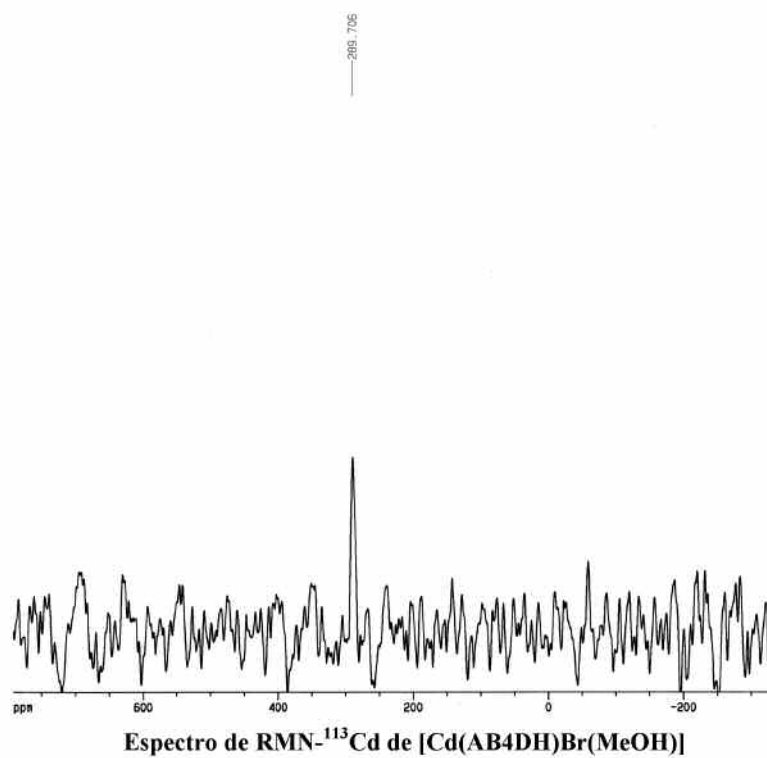
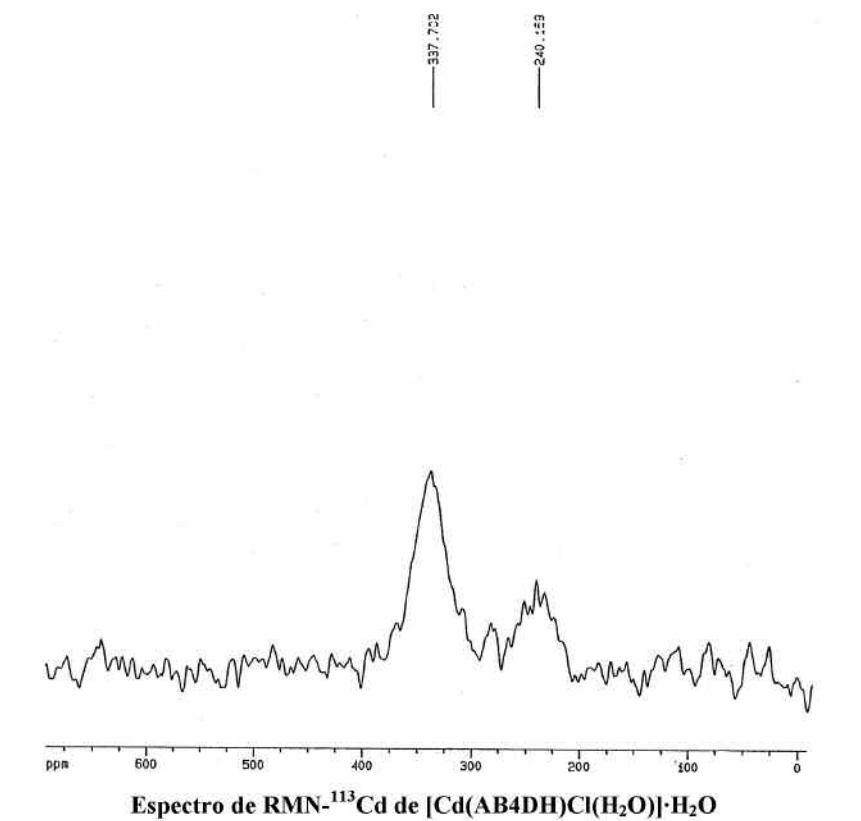
Espectro de RMN-¹⁹⁵Pt de [Pt(AB4E)Cl]·2H₂O

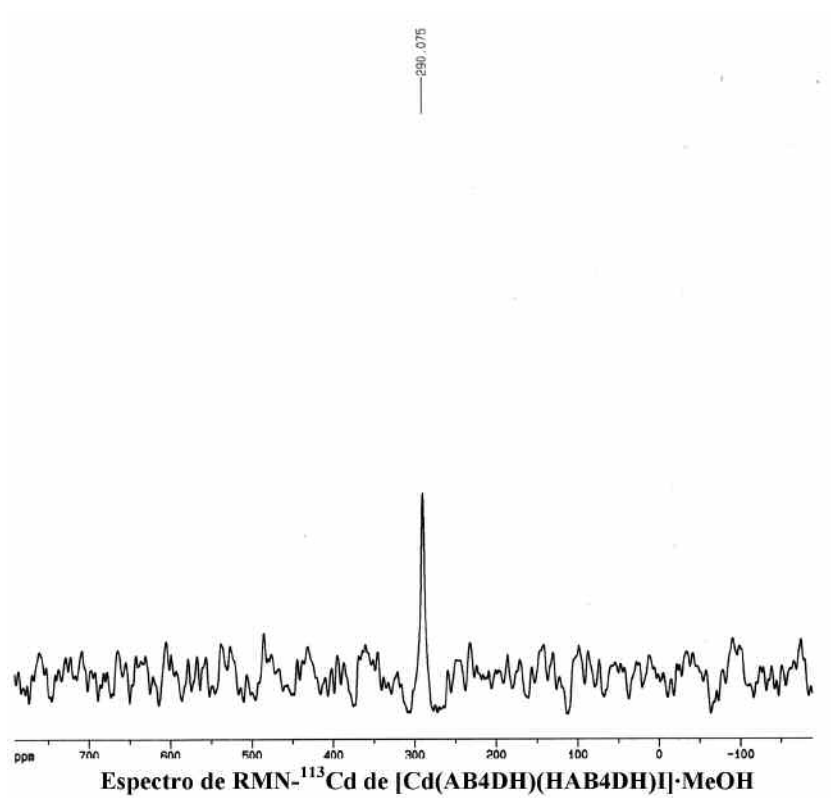


Espectro de RMN-¹⁹⁵Pt de [Pt(AB4DM)Cl]·3H₂O

Espectro de RMN-¹⁹⁵Pt de [Pt(AB4Pip)Cl]·6H₂OEspectro de RMN-¹⁹⁵Pt de [Pt(AB4Hexim)Cl]·2H₂O

11. ESPECTROS RMN- ^{113}Cd





12. VOLTAMOGRAMAS

Voltamograma de [Cu(AB4DH)(OAc)]

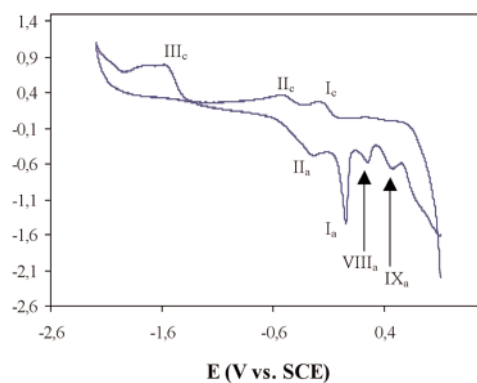
E inicial: 0.900 V

E vértice: -2.196 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.897 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.204	0.051	0.255	-0.077	-0.099	0.105	-0.127	-0.176
II:	-0.516	-0.255	0.261	-0.386	-0.435	0.081	-0.463	-0.488
III:	-1.581				-1.473	0.108	-1.501	-1.553
VIII:		0.246						
IX:		0.459						

Voltamograma de [Cu(AB4DH)(OAc)]

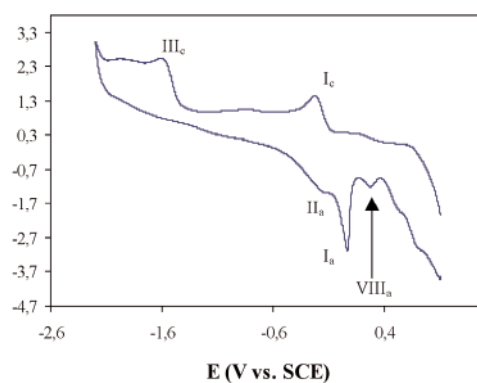
E inicial: 0.900 V

E vértice: -2.199 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.900 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.225	0.066	0.290	-0.079	-0.153	0.072	-0.181	-0.196
II:	-0.141							
II:	-1.605				-1.500	0.105	-1.528	-1.576
VIII:	0.276							

Voltamograma de [Cu(AB4DH)(OAc)]

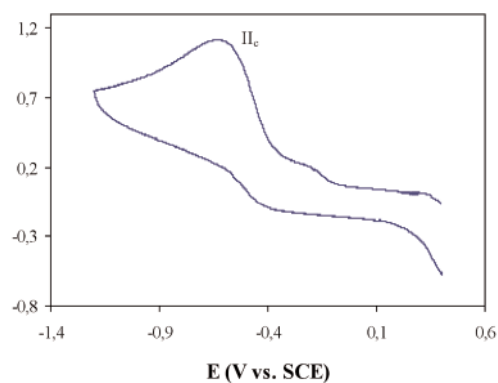
E inicial: 0.400 V

E vértice: -1.200 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.620				-0.462	0.158	-0.498	-0.591

Voltamograma de [Cu(AB4DH)(OAc)]

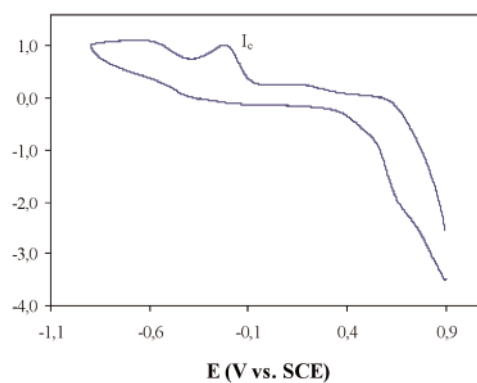
E inicial: 0.900 V

E vértice: -0.900 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.900 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.218				-0.142	0.076	-0.169	-0.189

Voltamograma de [Cu(AB₄DH)Cl]·EtOH

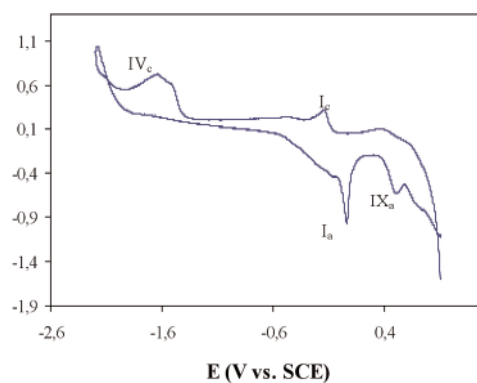
E inicial: 0.900 V

E vértice: -2.199 V

Velocidad: 0.020V/s

E final: 0.900 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.144	0.060	0.204	-0.042	-0.105	0.039	-0.133	-0.115
III:	-1.563				-1.461	0.102	-1.489	-1.535
IV:	-1.641							-1.613
IX:		0.501						

Voltamograma de [Cu(AB₄DH)Cl]·EtOH

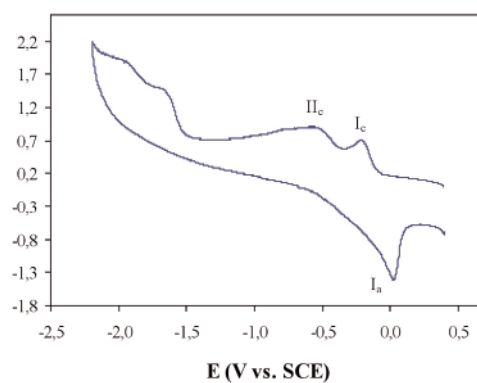
E inicial: 0.400 V

E vértice: -2.198 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

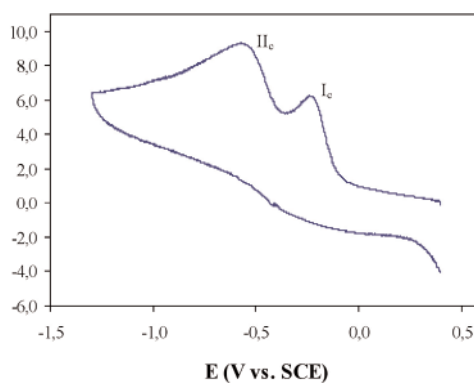
Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.209	0.0246	0.233	-0.092	-0.143	0.066	-0.171	-0.180
II:	-0.566				-0.446	0.120	-0.474	-0.537

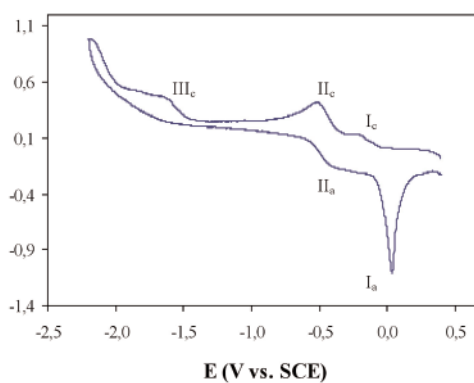
Voltamograma de [Cu(AB4DH)Cl]·EtOH

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.242				-0.156	0.086	-0.183	-0.213
II:	-0.562				-0.458	0.104	-0.485	-0.533

Voltamograma de [Cu(AB4DH)(ClO4)]·1/3EtOH

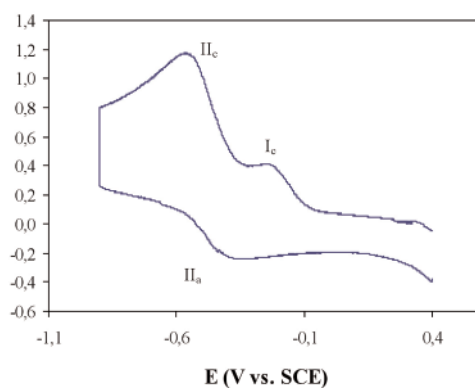
E inicial: 0.400 V**E vértice:** -2.200 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.214	0.038	0.252	-0.088	-0.124	0.090	-0.152	-0.185
II:	-0.522	-0.344	0.178	-0.433	-0.426	0.096	-0.454	-0.493
III:	-1.662				-1.556	0.106	-1.584	-1.634

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB}_4\text{DH})(\text{ClO}_4)] \cdot 1/3\text{EtOH}$

E inicial: 0.400 V **E vértice:** -0.900 V **Velocidad:** 0.200V/s
E final: 0.400 V **Retardo:** 10 s

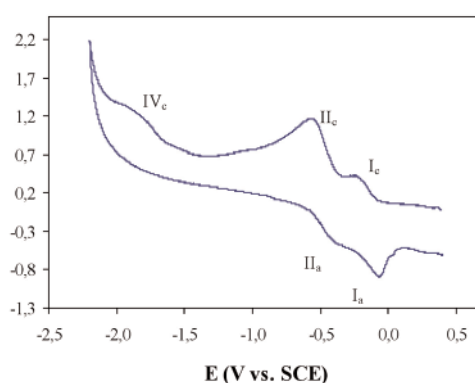


Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.248							
II:	-0.562	-0.387	0.175	-0.474	-0.148	0.100	-0.175	-0.219
					-0.456	0.106	-0.483	-0.533

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB}_4\text{DH})(\text{ClO}_4)] \cdot 1/3\text{EtOH}$

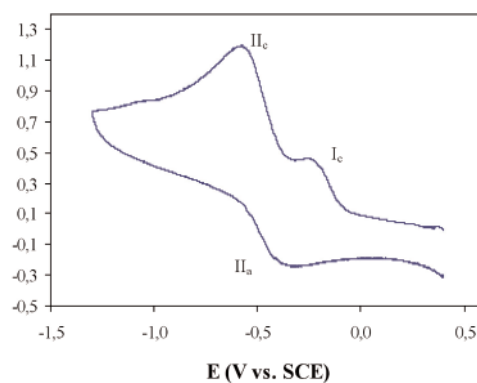
E inicial: 0.400 V **E vértice:** -2.200 V **Velocidad:** 0.200V/s
E final: 0.400 V **Retardo:** 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.238	-0.069	0.169	-0.153	-0.146	0.092	-0.173	-0.209
II:	-0.564	-0.367	0.197	-0.465	-0.460	0.104	-0.487	-0.535
IV:	-1.934				-1.736	0.198	-1.763	-1.905

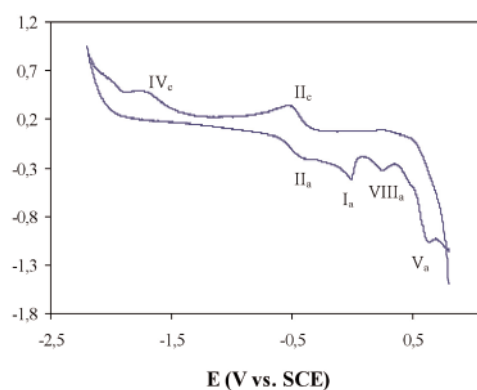
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4DH})(\text{ClO}_4)] \cdot 1/3\text{EtOH}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.249				-0.148	0.102	-0.175	-0.221
II:	-0.580	-0.355	0.225	-0.467	-0.464	0.116	-0.491	-0.551

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

E inicial: 0.800 V**E vértice:** -2.200 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.800 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		-0.013						
II:	-0.526	-0.370	0.156	-0.448	-0.424	0.102	-0.452	-0.497
IV:	-1.738				-1.579	0.159	-1.607	-1.710
V:		0.638						
VIII:		0.248						

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{OAc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

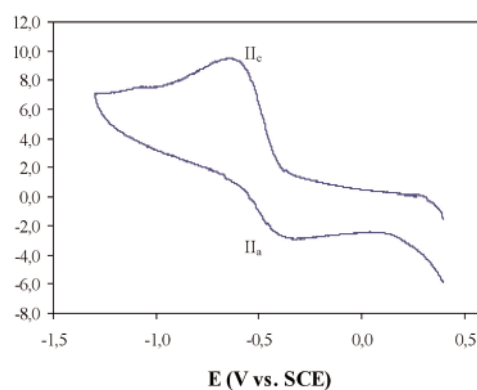
E inicial: 0.400 V

E vértice: -1.298 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.626	-0.383	0.242	-0.505	-0.479	0.147	-0.507	-0.597

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{NO}_3)]\cdot \text{EtOH}$

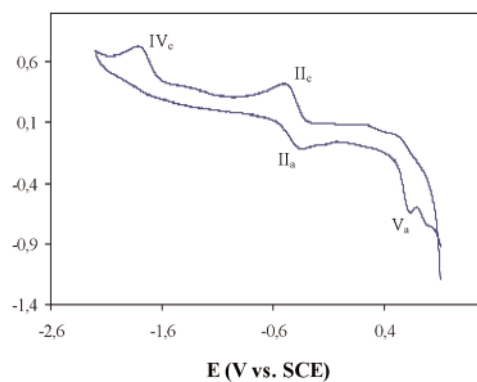
E inicial: 0.900 V

E vértice: -2.199 V

Velocidad: 0.020V/s

E final: 0.900 V

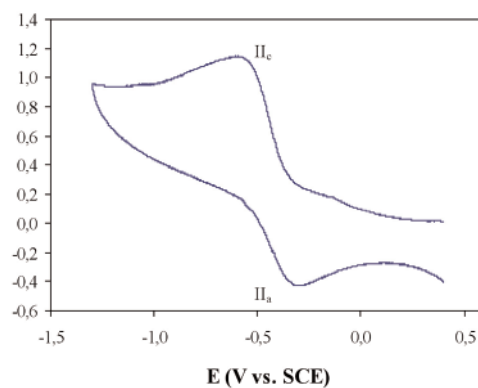
Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.519	-0.345	0.174	-0.432	-0.387	0.132	-0.415	-0.490
IV:	-1.812				-1.704	0.108	-1.732	-1.784
V:		0.624						

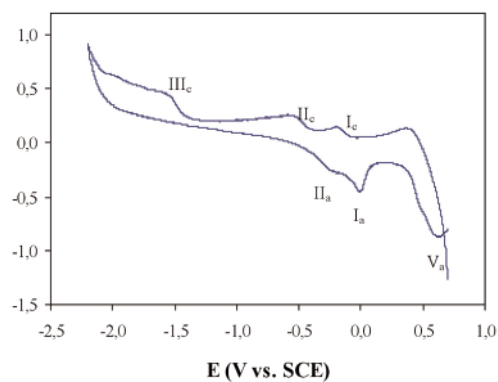
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4M})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.586	-0.327	0.259	-0.456	-0.438	0.148	-0.465	-0.557

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4M})\text{Cl}]$

E inicial: 0.700 V**E vértice:** -2.200 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.700 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.186	-0.008	0.178	-0.097	-0.13397	0.052	-0.162	-0.157
II:	-0.592	-0.186	0.406	-0.389	-0.472	0.120	-0.500	-0.564
III:	-1.656				-1.486	0.170	-1.514	-1.628
V:		0.628						

Voltamograma de [Cu(AB4M)Cl]

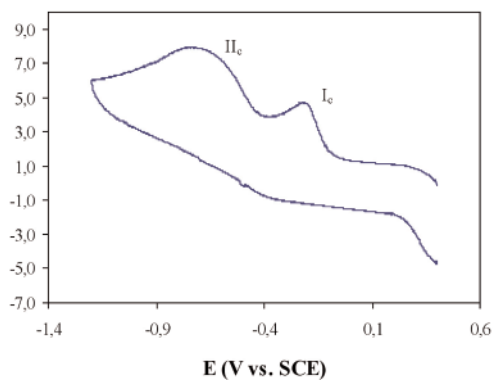
E inicial: 0.400 V

E vértice: -1.200 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.224				-0.146	0.078	-0.173	-0.195
II:	-0.716				-0.520	0.196	-0.547	-0.687

Voltamograma de [Cu(AB4M)(ClO₄)]

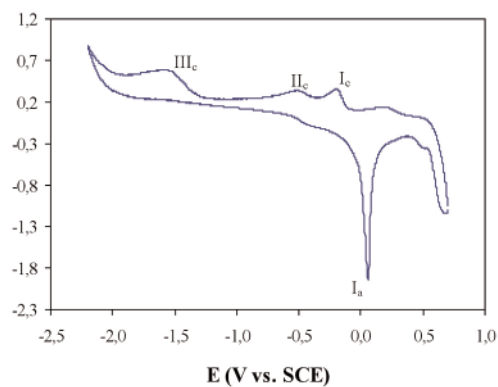
E inicial: 0.700 V

E vértice: -2.200 V

Velocidad: 0.020V/s

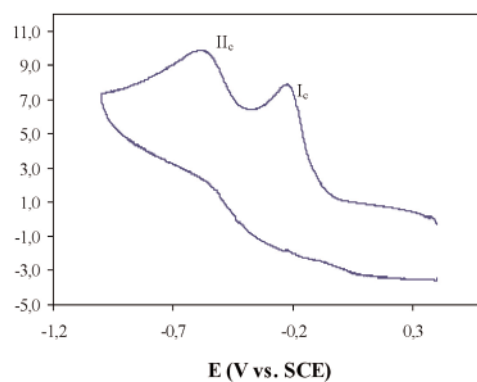
E final: 0.700 V

Retardo: 0 s

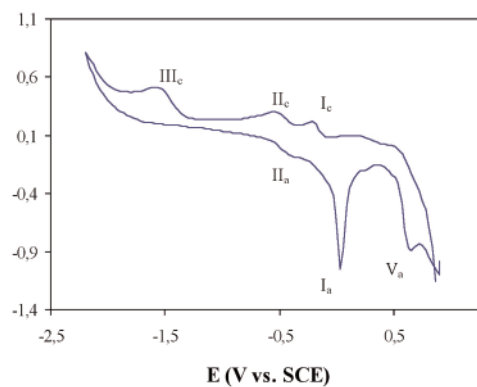


Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.200	0.056	0.256	-0.072	-0.148	0.052	-0.176	-0.171
II:	-0.516				-0.870	-0.354	-0.898	-0.487
III:	-1.566				-1.420	0.146	-1.448	-1.538

Voltamograma de [Cu(AB4M)(ClO₄)]**E inicial:** 0.400 V**E vértice:** -1.000 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s**Potenciales de Pico**

Sistema	(Ep) _c	(Ep) _a	(Ep) _a - (Ep) _c	[(Ep) _a + (Ep) _c]/2	(Ep/2) _c	(Ep/2) _c - (Ep) _c	(E _l /2) _c	E°
I:	-0.224				-0.154	0.070	-0.181	-0.195
II:	-0.596				-0.486	0.110	-0.513	-0.567

Voltamograma de [Cu(AB4E)(NO₃)]·EtOH**E inicial:** 0.900 V**E vértice:** -2.190 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.900 V**Retardo:** 0 s**Potenciales de Pico**

Sistema	(Ep) _c	(Ep) _a	(Ep) _a - (Ep) _c	[(Ep) _a + (Ep) _c]/2	(Ep/2) _c	(Ep/2) _c - (Ep) _c	(E _l /2) _c	E°
I:	-0.21	0.03	0.240	-0.090	-0.15	0.060	-0.178	-0.182
II:	-0.54	-0.36	0.180	-0.450	-1.08	-0.540	-1.108	-0.512
III:	-1.56				-1.41	0.150	-1.438	-1.532
V:		0.66						

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

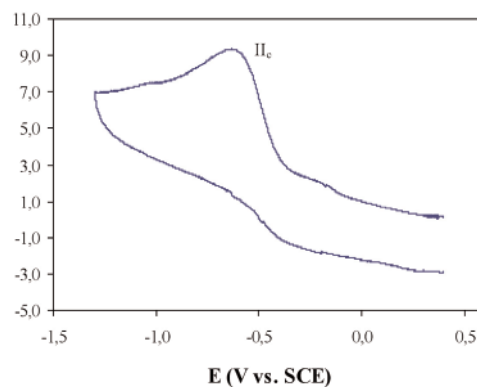
E inicial: 0.400 V

E vértice: -1.300 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.614				-0.482	0.132	-0.509	-0.585

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

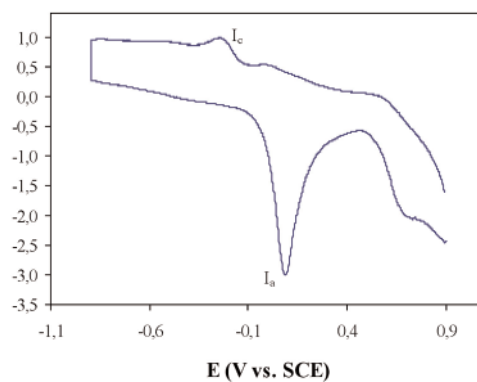
E inicial: 0.900 V

E vértice: -0.900 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.900 V

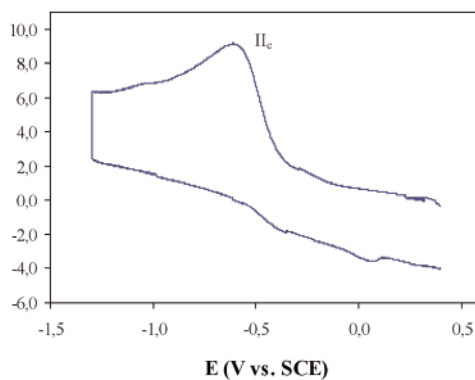
Retardo: 10 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.244	0.087	0.331	-0.078	-0.178	0.066	-0.205	-0.215

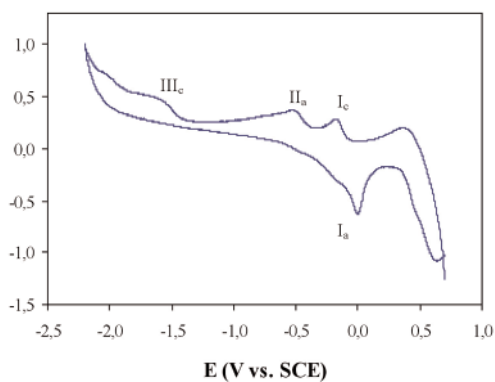
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 10 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.598				-0.464	0.134	-0.491	-0.569

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

E inicial: 0.700 V**E vértice:** -2.200 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.700 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.178	0.002	0.180	-0.088	-0.124	0.054	-0.152	-0.150
II:	-0.532				-0.442	0.090	-0.470	-0.504
III:	-1.634				-1.504	0.130	-1.532	-1.606
V:		0.638						

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})\text{Cl}]\cdot 1/2\text{EtOH}$

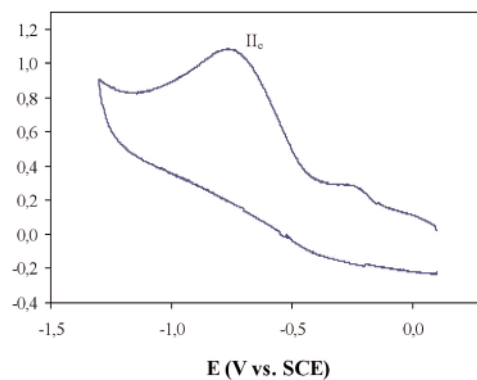
E inicial: 0.100 V

E vértice: -1.300 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.100 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.764				-0.562	0.202	-0.589	-0.735

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})]\cdot (\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$

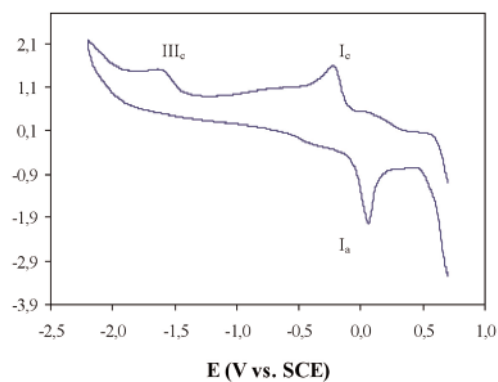
E inicial: 0.700 V

E vértice: -2.200 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.700 V

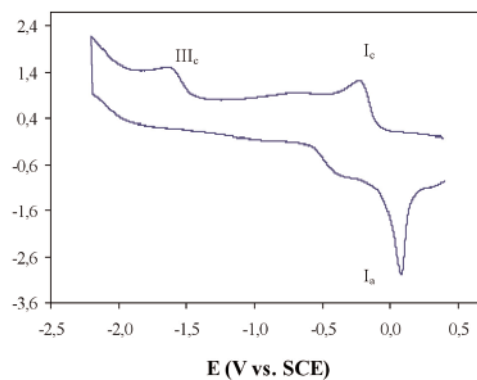
Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

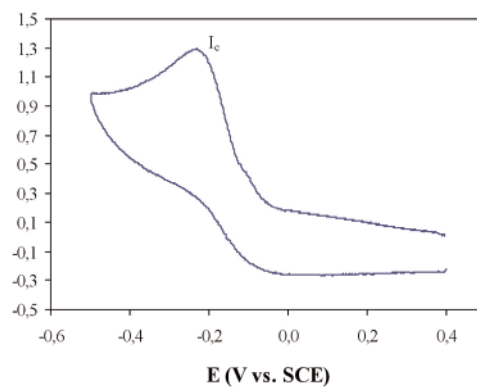
Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.224	0.059486	0.282986	-0.082	-0.156	0.068	-0.183	-0.195
III:	-1.6355				-1.508	0.128	-1.535	-1.607

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -2.200 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 10 s**Potenciales de Pico**

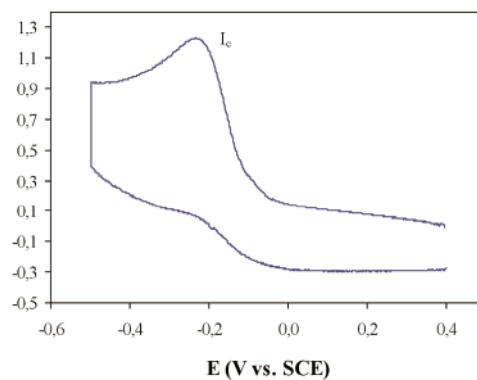
Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.226	0.079	0.305	-0.073	-0.148	0.078	-0.176	-0.198
III:	-1.646				-1.528	0.118	-1.556	-1.617

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -0.500 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s**Potenciales de Pico**

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.232				-0.150	0.082	-0.177	-0.203

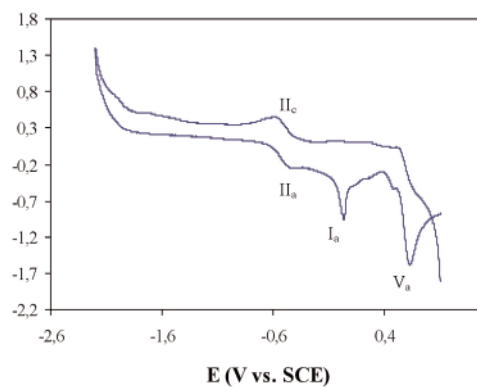
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4E})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -0.500 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 1 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.234				-0.152	0.082	-0.179	-0.205

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4DM})(\text{OAc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

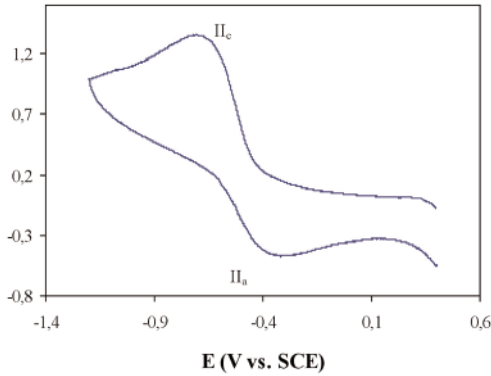
E inicial: 0.900 V**E vértice:** -2.199 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.900 V**Retardo:** 10 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.033						
II:	-0.582	-0.396	0.186	-0.489	-0.471	0.111	-0.499	-0.553
V:		0.624						

Voltamograma de [Cu(AB4DM)(OAc)]·3H₂O

E inicial: 0.400 V **E vértice:** -1.200 V **Velocidad:** 0.200V/s
E final: 0.400 V **Retardo:** 0 s

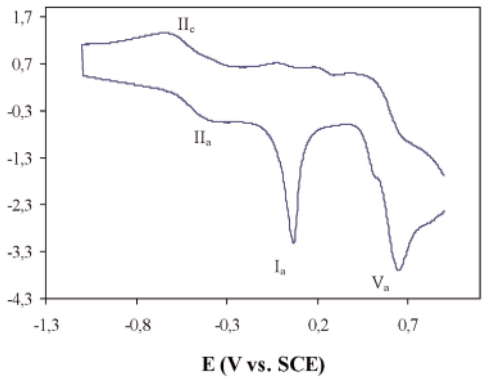


Potenciales de Pico

Sistema	(E _p) _c	(E _p) _a	(E _p) _a - (E _p) _c	[(E _p) _a + (E _p) _c]/2	(E _p /2) _c	(E _p /2) _c - (E _p) _c	(E _l /2) _c	E°
II:	-0.708	-0.371	0.337	-0.539	-0.518	0.190	-0.545	-0.679

Voltamograma de [Cu(AB4DM)(OAc)]·3H₂O

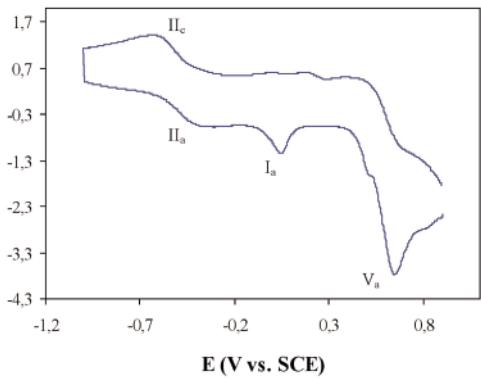
E inicial: 0.900 V **E vértice:** -1.098 V **Velocidad:** 0.200V/s
E final: 0.900 V **Retardo:** 10 s



(No se han incluido potenciales de pico)

Voltamograma de [Cu(AB4DM)(OAc)]·3H₂O

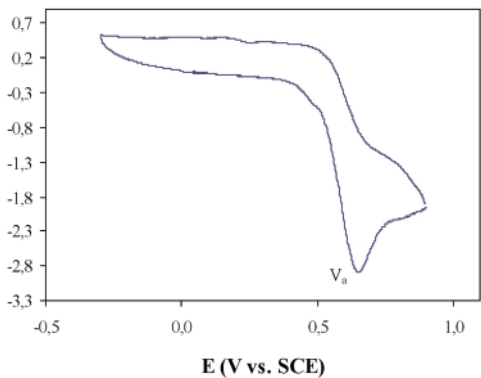
E inicial: 0.900 V E vértice: -0.999 V Velocidad: 0.200V/s
E final: 0.900 V Retardo: 10 s



(No se han incluido potenciales de pico)

Voltamograma de [Cu(AB4DM)(OAc)]·3H₂O

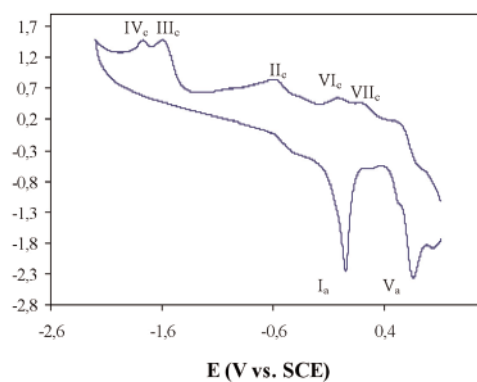
E inicial: 0.900 V E vértice: -0.300 V Velocidad: 0.200V/s
E final: 0.900 V Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
V:		0.648						

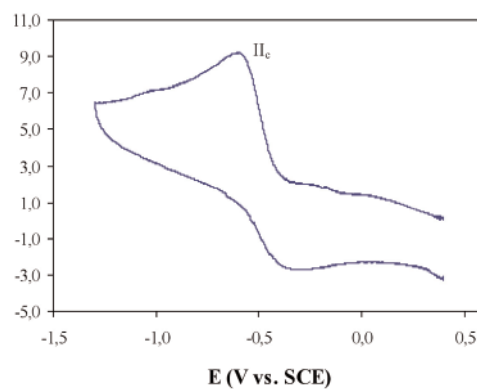
Voltamograma de [Cu(AB4DM)(NO₃)]

E inicial: 0.900 V**E vértice:** -2.199 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.900 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.048						
II:	-0.597				-0.465	0.132	-0.493	-0.569
III:	-1.593				-1.497	0.096	-1.525	-1.565
IV:	-1.77				-1.71	0.060	-1.738	-1.742
V:		0.651						
VI:	0.20				0.282	0.081	0.254	0.230
VII:	-0.036				0.045	0.081	0.017	-0.007

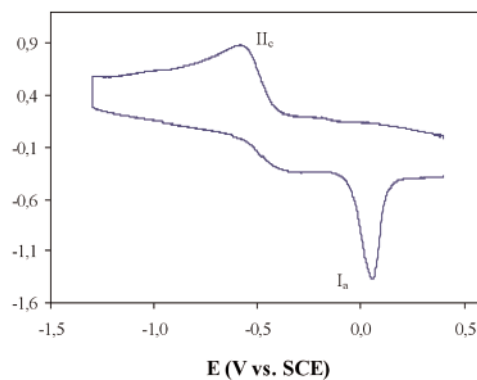
Voltamograma de [Cu(AB4DM)(NO₃)]

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.596				-0.492	0.104	-0.519	-0.567

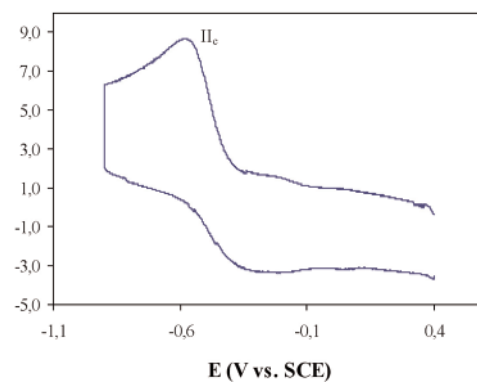
Voltamograma de [Cu(AB4DM)(NO₃)]

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 10 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.057						
II:	-0.580				-0.482	0.098	-0.509	-0.551

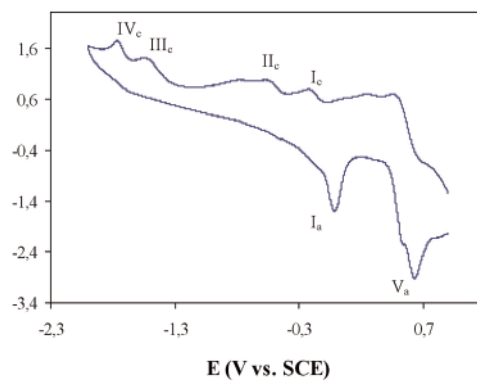
Voltamograma de [Cu(AB4DM)(NO₃)]

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -0.900 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 10 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.580				-0.478	0.102	-0.505	-0.551

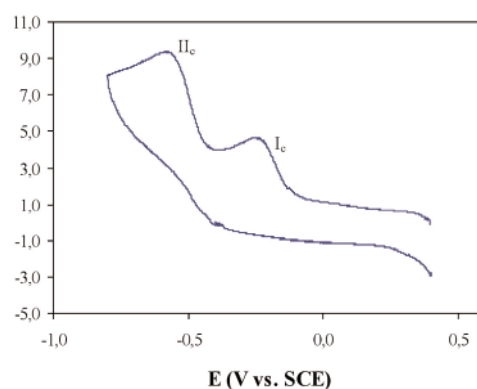
Voltamograma de [Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH

E inicial: 0.900 V**E vértice:** -2.000 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.900 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.216	-0.015	0.201	-0.115	-0.156	0.060	-0.184	-0.188
II:	-0.558				-0.482	0.076	-0.510	-0.530
III:	-1.534				-1.428	0.106	-1.456	-1.506
IV:	-1.766				-1.714	0.052	-1.741	-1.737
V:		0.631						

Voltamograma de [Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -0.800 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.234				-0.170	0.064	-0.197	-0.205
II:	-0.582				-0.494	0.088	-0.521	-0.553

Voltamograma de [Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH

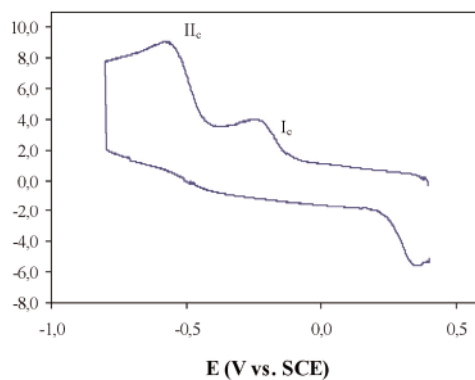
E inicial: 0.400 V

E vértice: -0.800 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

Retardo: 10 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.238				-0.168	0.070	-0.195	-0.209
II:	-0.576				-0.490	0.086	-0.517	-0.547

Voltamograma de [Cu(AB4DM)Cl]·1/2EtOH

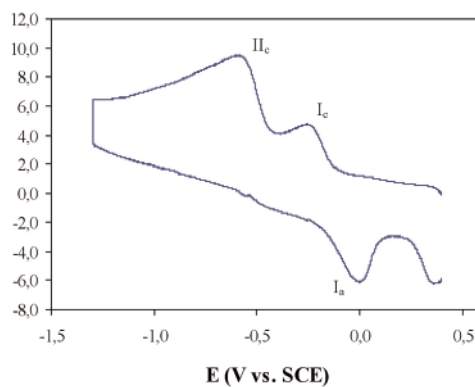
E inicial: 0.400 V

E vértice: -1.300 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

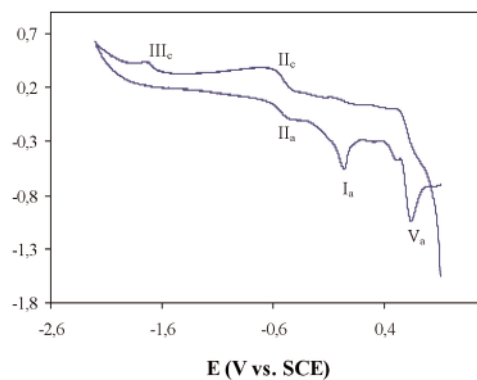
Retardo: 10 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.256	-0.007	0.249	-0.131	-0.174	0.082	-0.201	-0.227
II:	-0.588				-0.494	0.094	-0.521	-0.559

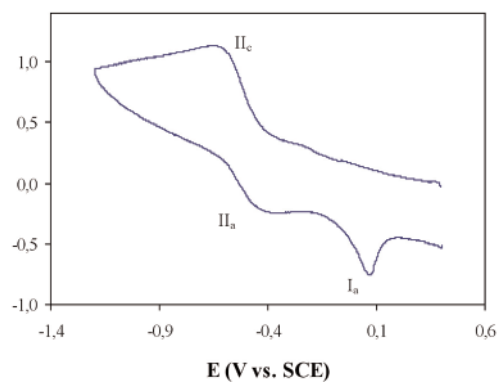
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

E inicial: 0.900 V**E vértice:** -2.199 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.900 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.036						
II:	-0.657	-0.435	0.222	-0.546	-0.507	0.150	-0.535	-0.628
III:	-1.743				-1.683	0.060	-1.711	-1.715
V:		0.636						

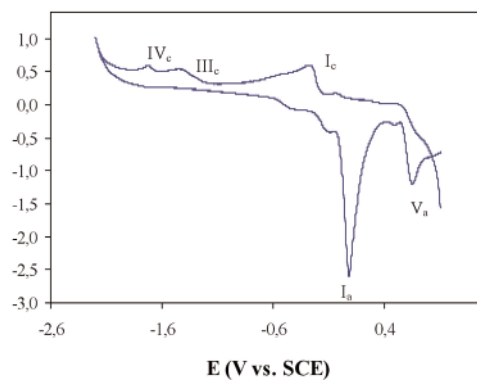
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{OAc})] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.199 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.067						
II:	-0.632	-0.422	0.209	-0.527	-0.506	0.126	-0.534	-0.603

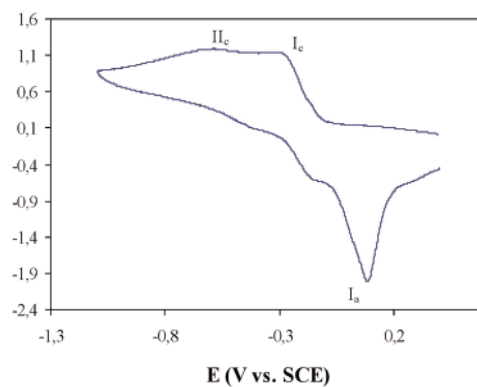
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{NO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

E inicial: 0.900 V**E vértice:** -2.199 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.900 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.276	0.081	0.357	-0.098	-0.216	0.060	-0.244	-0.248
III:	-1.446				-1.32	0.126	-1.348	-1.418
IV:	-1.725				-1.686	0.039	-1.714	-1.697
V:		0.645						

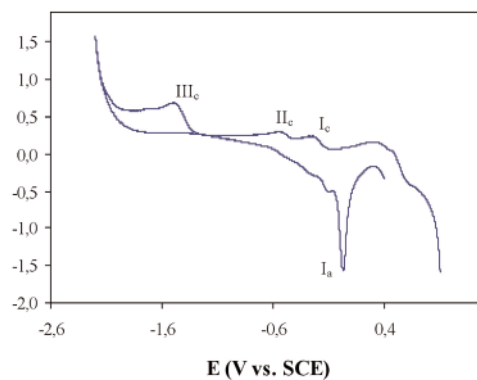
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{NO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.097 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.302	0.085	0.387	-0.109	-0.203	0.099	-0.231	-0.274
II:	-0.608							

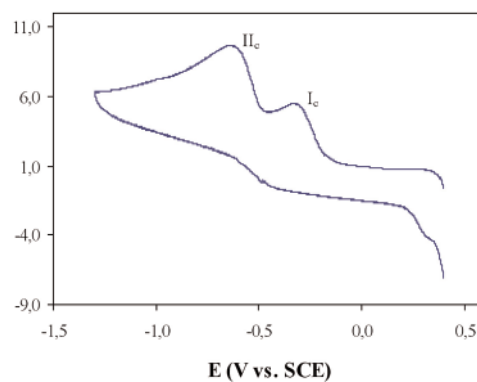
Voltamograma de [Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH

E inicial: 0.900 V**E vértice:** -2.200 V**Velocidad:** 0.020V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.288	0.028	0.316	-0.130	-0.178	0.110	-0.206	-0.260
II:	-0.556				-0.48	0.076	-0.508	-0.528
III:	-1.496				-1.394	0.102	-1.422	-1.468

Voltamograma de [Cu(AB4Pip)Cl]·1/2EtOH

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.322				-0.234	0.088	-0.261	-0.293
II:	-0.636				-0.540	0.096	-0.567	-0.607

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})\text{Cl}]\cdot 1/2\text{EtOH}$

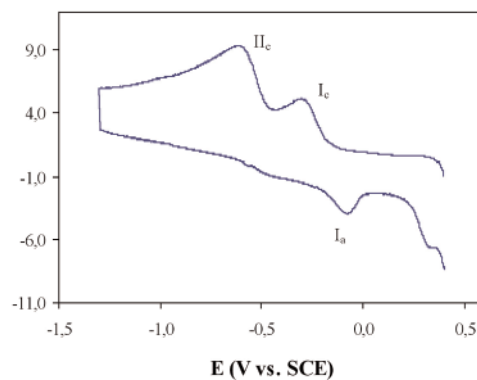
E inicial: 0.400 V

E vértice: -1.300 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

Retardo: 10 s



(No se han incluido potenciales de pico)

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{ClO}_4)]\cdot \text{EtOH}$

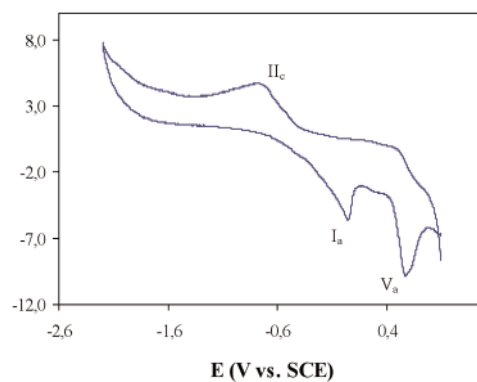
E inicial: 0.900 V

E vértice: -2.200 V

Velocidad: 0.020V/s

E final: 0.900 V

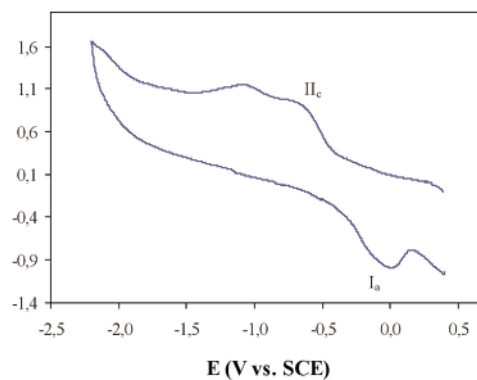
Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.052						
II:	-0.768				-0.572	0.196	-0.600	-0.740
V:		0.568						

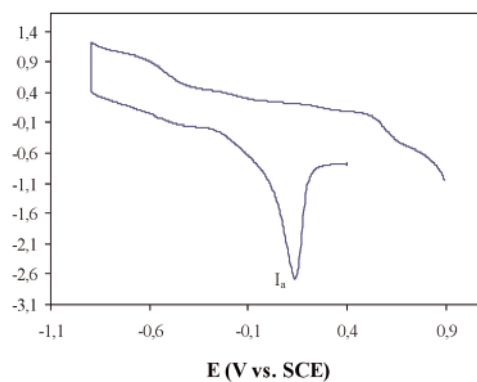
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{ClO}_4)] \cdot \text{EtOH}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -2.200 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		-0.017						
II:	-0.72				-0.516	0.204	-0.544	-0.692

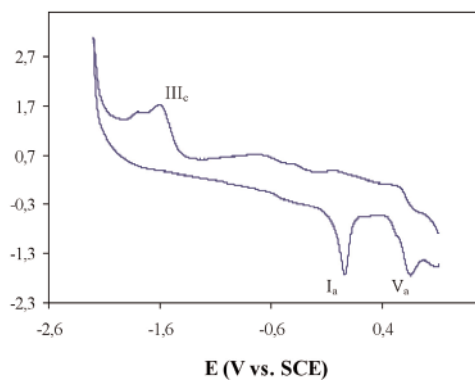
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Pip})(\text{ClO}_4)] \cdot \text{EtOH}$

E inicial: 0.900 V**E vértice:** -0.900 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 10 s

(No se han incluido potenciales de pico)

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

E inicial: 0.900 V **E vértice:** -2.199 V **Velocidad:** 0.200V/s
E final: 0.900 V **Retardo:** 0 s

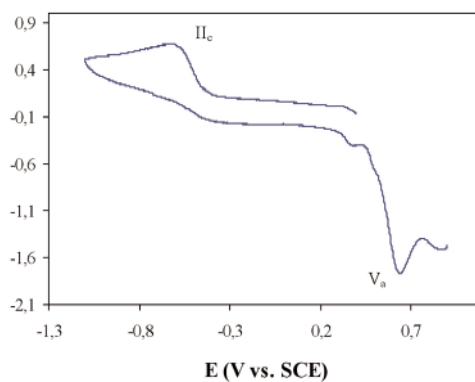


Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.060						
III:	-1.602							
V:		0.651						

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

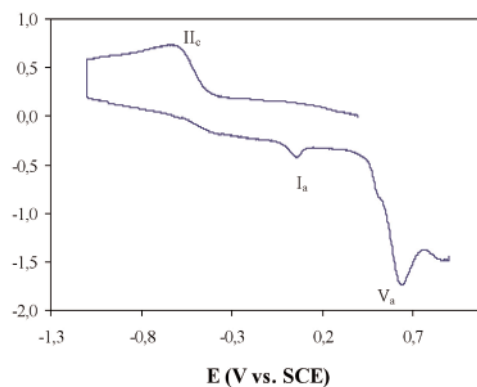
E inicial: 0.400 V **E vértice:** -1.100 V **Velocidad:** 0.200V/s
E final: 0.898 V **Retardo:** 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.620				-0.500	0.120	-0.528	-0.591
V:		0.643						

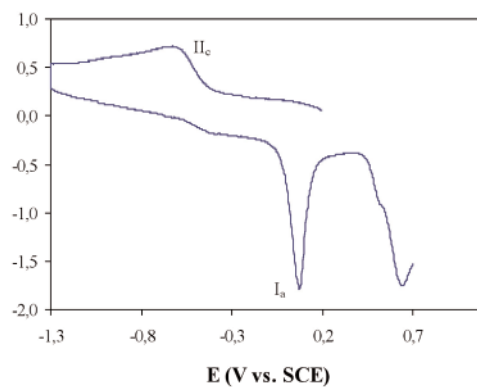
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.100 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.898 V**Retardo:** 10 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.058						
II:	-0.632				-0.506	0.126	-0.534	-0.603
V:		0.643						

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})(\text{NO}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

E inicial: 0.200 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.896 V**Retardo:** 10 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.074						
II:	-0.628				-0.502	0.126	-0.530	-0.599

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

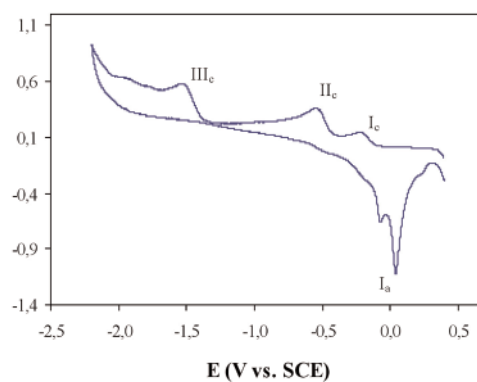
E inicial: 0.400 V

E vértice: -2.200 V

Velocidad: 0.020V/s

E final: 0.400 V

Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.216	0.046	0.262	-0.085	-0.156	0.060	-0.184	-0.188
II:	-0.540				-0.476	0.064	-0.504	-0.511
III:	-1.546				-1.444	0.102	-1.472	-1.518

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{EtOH}$

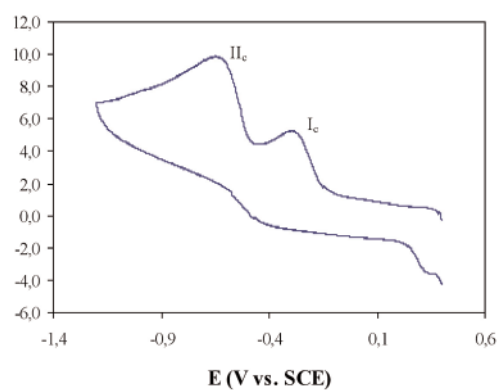
E inicial: 0.400 V

E vértice: -1.200 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

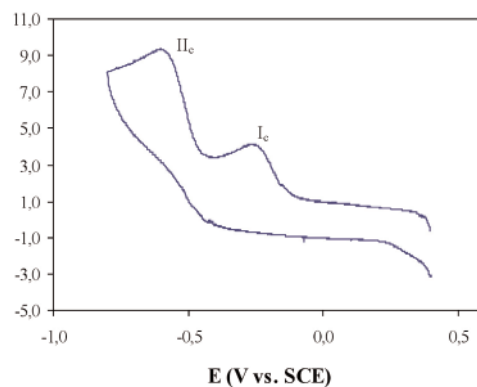
Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.294				-0.206	0.088	-0.233	-0.265
II:	-0.646				-0.544	0.102	-0.571	-0.617

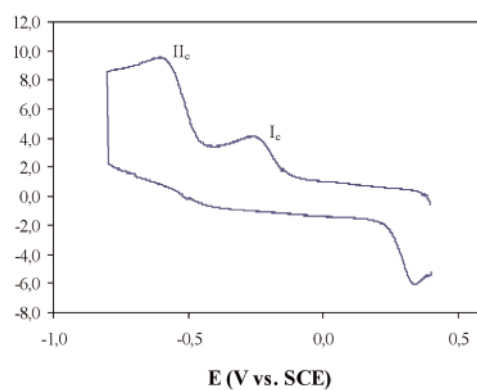
Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]\cdot 1/2\text{EtOH}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -0.800 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.250				-0.184	0.066	-0.211	-0.221
II:	-0.604				-0.516	0.088	-0.543	-0.575

Voltamograma de $[\text{Cu}(\text{AB4Hexim})\text{Cl}]\cdot 1/2\text{EtOH}$

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -0.800 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 10 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.260				-0.186	0.074	-0.213	-0.231
II:	-0.610				-0.516	0.094	-0.543	-0.581

Voltamograma de [Cu(AB4Hexim)Cl]·1/2EtOH

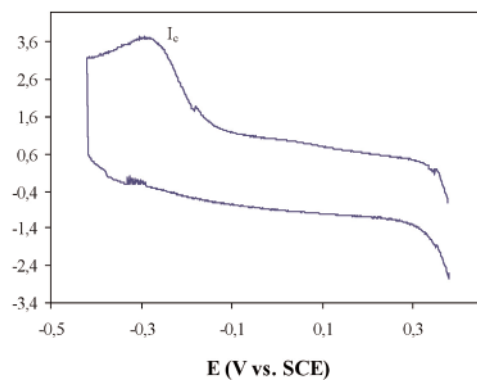
E inicial: 0.400 V

E vértice: -0.400 V

Velocidad: 0.200V/s

E final: 0.400 V

Retardo: 10 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:	-0.272				-0.192	0.080	-0.219	-0.243

Voltamograma de [Cu(AB4Hexim)(ClO₄)]

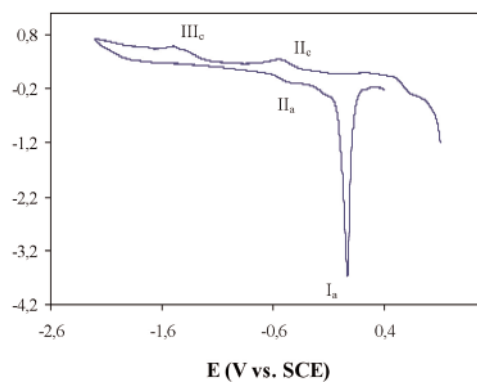
E inicial: 0.900 V

E vértice: -2.200 V

Velocidad: 0.020V/s

E final: 0.900 V

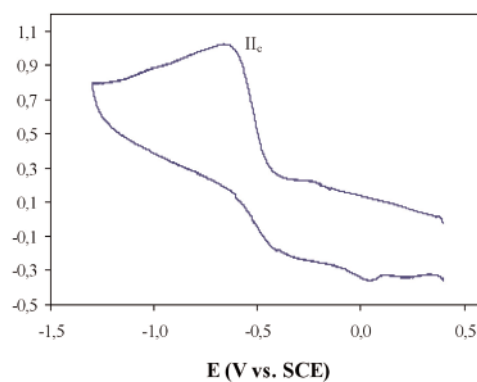
Retardo: 0 s



Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.066						
II:	-0.55	-0.428	0.122	-0.489	-0.94	-0.390	-0.968	-0.522
III:	-1.492				-1.322	0.170	-1.350	-1.464

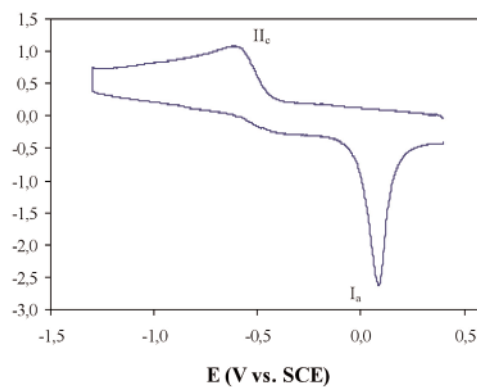
Voltamograma de [Cu(AB4Hexim)(ClO₄)]

E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 0 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
II:	-0.662				-0.520	0.142	-0.547	-0.633

Voltamograma de [Cu(AB4Hexim)(ClO₄)]

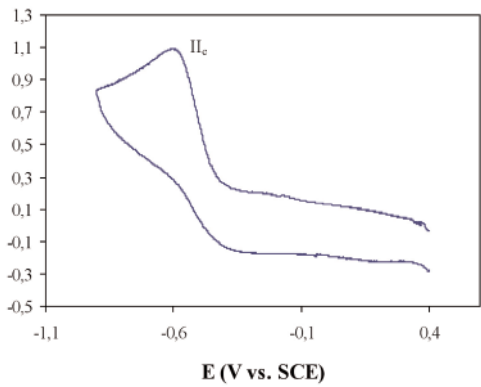
E inicial: 0.400 V**E vértice:** -1.300 V**Velocidad:** 0.200V/s**E final:** 0.400 V**Retardo:** 10 s

Potenciales de Pico

Sistema	(Ep)c	(Ep)a	(Ep)a - (Ep)c	[(Ep)a + (Ep)c]/2	(Ep/2)c	(Ep/2)c - (Ep)c	(E1/2)c	E°
I:		0.085						
II:	-0.604				-0.506	0.098	-0.534	-0.576

Voltamograma de [Cu(AB4Hexim)(ClO₄)]

E inicial: 0.400 V **E vértice:** -0.900 V **Velocidad:** 0.200V/s
E final: 0.400 V **Retardo:** 0 s



Potenciales de Pico								
Sistema	(E _p) _c	(E _p) _a	(E _p) _a - (E _p) _c	[(E _p) _a + (E _p) _c]/2	(E _p /2) _c	(E _p /2) _c - (E _p) _c	(E _i /2) _c	E°
II:	-0.604				-0.502	0.102	-0.529	-0.575