



UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDIOS ESTRUCTURALES SOBRE ENTIDADES
TIOSEMICARBAZONACOBRE(II) Y SU INTERACCIÓN
CON POLIOXOMETALATOS Y BIOMOLÉCULAS.
SÍNTESIS, ESTABILIDAD Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS.**

TESIS DOCTORAL

Rubén Gil García

Burgos, 2012

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos por el Licenciado Rubén Gil García para optar al grado de Doctor por la Universidad de Burgos.

Burgos, abril de 2012.



UNIVERSIDAD DE BURGOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

JAVIER GARCÍA TOJAL, Profesor Titular de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad de Burgos.

INFORMA:

Que la siguiente Memoria titulada **“Estudios estructurales sobre entidades tiosemicarbonacobre(II) y su interacción con polioxometalatos y biomoléculas. Síntesis estabilidad y propiedades magnéticas”** ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Burgos bajo su dirección por el Licenciado **Rubén Gil García** y autoriza su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Burgos, abril de 2012.

Fdo.: Javier García Tojal



UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

BEGOÑA GARCÍA RUIZ, Directora del Departamento de Química de la Universidad de Burgos.

INFORMA:

Que habiéndose recibido en este Departamento la Memoria presentada por el Licenciado **Rubén Gil García** titulada “**Estudios estructurales sobre entidades tiosemicarbazonacobre(II) y su interacción con polioxometalatos y biomoléculas. Síntesis estabilidad y propiedades magnéticas**”, dirigida por el Doctor **Javier García Tojal**, con la que opta al grado de Doctor por la Universidad de Burgos, y que no habiéndose presentado ninguna objeción por parte de los miembros del Consejo de este Departamento, extiende, por la presente, el preceptivo informe favorable, a fin de que prosiga su trámite ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Burgos.

Burgos, mayo de 2012.

Fdo.: Begoña García Ruiz

*“Lo que nos crea problemas no es lo que no sabemos,
es lo que sabemos con certeza y no es así.”*

Mark Twain

A mis padres y hermana.

A Vicky.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Dr. Javier García Tojal, director de este trabajo, por su dedicación, su paciencia y por iluminar mi camino en aquellos momentos en los que yo únicamente veía sombras.

A los Profs. Francisco Javier Arnáiz García y Gabriel García Herbosa por transmitirme parte de sus conocimientos y por sus buenos consejos.

A los Drs. Merche, Chiqui, Rafa, Arancha M., Arancha C., Asun, Gustavo y José Vicente y a Félix por su ayuda y su experiencia.

A todos los compañeros del laboratorio con quienes durante estos años he compartido momentos de trabajo y también de diversión, especialmente a Patricia por su inestimable ayuda cuando yo comencé a dar mis primeros pasos en el apasionante mundo de la investigación.

A los Drs. Jacinto José Delgado y Pilar Castroviejo y a Marta Mansilla del Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Burgos por los análisis elementales, FAB⁺, RMN y medidas de difracción de rayos X sobre monocristal.

A la Dra. Virginia Diez del Centro Superior de Investigaciones Científicas por su ayuda en la elucidación estructural de algunos de los complejos aquí presentados.

Al Prof. Jordi Rovira y la Dra. Lucía González por cedernos amablemente sus instalaciones para realizar los experimentos de espectrometría de gases-masas.

A la Prof. Begoña García, a las Dras. Rebeca Ruiz y Natalia Busto y al resto de compañeros del Área de Química Física que de uno u otro modo han colaborado en el estudio de las interacciones existentes entre nuestros complejos y polinucleótidos de ADN en disolución.

A los Profs. Gotzon Madariaga y Luis Lezama, a la Dra. Maite Insausti y a Pablo Vitoria de los Departamentos de Física de la Materia Condensada y de Química Inorgánica de la Universidad del País Vasco, respectivamente, por la resolución estructural de algunos cristales, medidas de RPE, magnetismo y análisis térmico.

Al Prof. Joaquín Borrás y a María Sales de la Universidad de Valencia por la realización de los espectros de masas ESI.

Al Prof. Guy Bertrand y al Dr. Bruno Donnadiou por permitirme realizar una estancia en su grupo de investigación de la Universidad de California Riverside (Estados Unidos) que me ha aportado muchos conocimientos sobre cristalografía y sobre la propia vida.

A la Universidad de Burgos y a la Junta de Castilla y León por las becas Predoctorales que me concedieron para poder realizar este trabajo de investigación.

A los amigos de Milagros, muchos de los cuales conozco desde niño, y a los de Burgos, la gran mayoría de ellos compañeros de carrera desde que comenzamos la universidad, porque con vosotros he compartido multitud de experiencias, nos hemos divertido juntos, y, sobre todo, me habéis hecho sonreír en los momentos más difíciles. No cito vuestros nombres ya que, afortunadamente sois muchos y sería injusto si me olvidara de alguno.

A mis padres y mi hermana por su apoyo y su cariño, sin olvidar la libertad que me han dado y que me ha permitido decidir en el presente para caminar hacia el futuro. Sin vosotros no habría podido llegar hasta aquí.

A Vicky porque hace unos años quiso compartir asiento conmigo en el tren que recorre el camino de nuestras vidas. Espero que sigamos superando con éxito todas las estaciones del viaje para llegar juntos hasta el final del recorrido.

Muchas gracias a todos

Rubén Gil García

COMPUESTOS

HL	$C_7H_8N_4S$
HL^M	$C_8H_{10}N_4S$
culclo4-cad	$\{[CuL(H_2O)][CuL(ClO_4)]\}_n \cdot (ClO_4)_n \cdot 2nH_2O$
culclo4-din	$\{[CuL(ClO_4)]_2\}$
culmcl	$\{[Cu(L^M)Cl]_2\}$
culso4-din	$\{[CuL(H_2O)]\{CuL(SO_4)\}\} \cdot H_2O$
culso4-cad	$\{[CuL(H_2O)]\{CuL(SO_4)\}\}_n \cdot nH_2O$
culmso4	$\{[Cu(L^M)(H_2O)]\{Cu(L^M)(SO_4)\}\} \cdot 4H_2O$
culhmsso4	$[Cu(HL^M)(SO_4)(H_2O)] \cdot 0.75H_2O$
culsif6	$\{[CuL(H_2O)]_2\}(SiF_6) \cdot 4H_2O$
culmsif6	$\{[Cu(L^M)(H_2O)]_2\}[Cu(L^M)(H_2O)]_2(SiF_6)_2 \cdot 8H_2O$
culhsif6	$Cu(HL)(SiF_6) \cdot 4H_2O$
culhsif6-cad	$\{Cu(HL)(H_2O)(SiF_6)\}_n \cdot H_2O$
culhmsif6	$Cu(HL^M)(SiF_6) \cdot 3H_2O$
culbr	$\{[CuLBr]_2\}$
culcl	$\{[CuLCl]_2\}$
culi	$\{[CuLI]_2\}$
culmbr	$\{[Cu(L^M)Br]_2\}$
culmi	$\{[Cu(L^M)I]_2\}$
culhso4	$\{[Cu(HL)(SO_4)]_2\}$
h2lcl	$(H_2L)Cl(H_2O)_{1.5}$
h2lmcl	$(H_2L^M)Cl$
mo6hl	$[H(HL)_2]_2[Mo_6O_{19}] \cdot C_3H_6O \cdot 0.24H_2O$
mo8hl	$(H_2L)_4[Mo_8O_{26}](H_2O)_4$
mo8hlm	$(H_2L^M)_4(HL^M)_2[Mo_8O_{26}](H_2O)_2$
mo8cul	$(CuL)_4[Mo_8O_{26}](H_2O)_4$
mo8cuhl	$\{[Cu(HL)(H_2O)]_2[\beta-Mo_8O_{26}]\}$
mo8culm	$[Cu(L^M)]_4[Mo_8O_{26}](H_2O)_{14}$
mo36cul	$[Cu(HL)]_2(CuL)_4[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}](H_2O)_{26}$
mo36culm	$Na_6[Cu(HL^M)(H_2O)]_4\{[Cu(L^M)]_2[Mo_{36}O_{116}(H_2O)_{12}]\} \cdot 20H_2O$
mo36cuhl	$[Cu(HL^M)]_4[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}](H_2O)_{30}$
v10cul	$\{[Cu(HL)(H_2O)]_2\{[CuLS]_2\}[H_4V_{10}O_{28}]\}_n \cdot 6nH_2O$

<i>cu hade</i>	$[\text{Cu}_2\text{H}_3\text{ade}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>culade</i>	$[\{\text{CuL}\}\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{ade})](\text{ClO}_4)$
<i>culhade</i>	$[(\text{CuL})_2(\text{Hade})][\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}\{\text{ade}\}](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$
<i>culno3ade</i>	$(\text{CuL})_2(\text{ade})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$
<i>culcit</i>	$(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$
<i>culhcit</i>	$[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)$
<i>culhcith2o</i>	$[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>culno3cit</i>	$(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$
<i>culmno3cit</i>	$\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{Hcit})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$
<i>culhguam</i>	$[\{\text{CuL}(\text{Hgua}^{\text{M}})\}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$
<i>culamp</i>	$(\text{CuL})_2(5'\text{-AMP})(\text{H}_2\text{O})_8$
<i>culmamp</i>	$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2(5'\text{-AMP})(\text{H}_2\text{O})_8$
<i>culcmp</i>	$(\text{CuL})_2(5'\text{-CMP})(\text{H}_2\text{O})_6$
<i>culmcmp</i>	$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2(5'\text{-CMP})(\text{H}_2\text{O})_9$
<i>culatp</i>	$(\text{CuL})_3(\text{H}_2\text{ATP})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_8$
<i>cumerc</i>	$\text{Cu}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}) \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$
<i>cugssg</i>	$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{GSSG}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NEt}_3$
<i>culno3</i>	$\text{Cu}(\text{L})(\text{NO}_3)$
<i>culsh</i>	$[\{\text{CuL}(\text{SH})\}_2]$
<i>culmno3</i>	$[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{NO}_3)\}_2]$
<i>cul2</i>	$[\text{CuL}_2]$
<i>col2no3</i>	$\text{CoL}_2(\text{NO}_3)$
<i>znl2</i>	$\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})$
<i>pblno3</i>	$\text{PbL}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$
<i>fel2no3</i>	$\text{FeL}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$
<i>culclpic</i>	$[\text{CuLCl}]_2[\text{Cu}(\text{pic})_2]$
<i>culhncs</i>	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})](\text{NO}_3)$
<i>culhncsno3</i>	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})][\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}](\text{NO}_3)_2$
<i>culhln3</i>	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$

ÍNDICE

1. PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS	1
2. COMPUESTOS DE TIOSEMICARBAZONACOBRE(II) CON ANIONES INORGÁNICOS SENCILLOS	5
2.1. INTRODUCCIÓN	7
2.1.1. Aspectos generales de las tiosemicarbazonas	7
2.1.2. Ligandos 2–piridinacetaldehído tiosemicarbazona (HL) y 2–piridinacetaldehído N4–metiltiosemicarbazona (HL ^M)	9
2.1.3. Compuestos metálicos con los ligandos HL y HL ^M	12
2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	19
2.2.1. Síntesis y caracterización analítica	19
2.2.1.1. Síntesis de los ligandos HL y HL ^M	19
2.2.1.2. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones perclorato	20
2.2.1.3. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones cloruro	21
2.2.1.4. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones sulfato	22
2.2.1.5. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorurosilicato	24
2.2.1.6. Discusión	26
2.2.2. Caracterización estructural	27
2.2.2.1. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones perclorato	27
2.2.2.2. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones cloruro	32
2.2.2.3. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones sulfato	35
2.2.2.4. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorurosilicato	42
2.2.2.5. Discusión	51
2.2.3. Espectrometría de masas	73
2.2.4. Espectroscopía infrarroja	74
2.2.4.1. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones perclorato	78
2.2.4.2. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones cloruro	81
2.2.4.3. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones sulfato	82
2.2.4.4. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorurosilicato	84
2.2.5. Análisis térmico	86
2.2.5.1. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones sulfato	86
2.2.5.2. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorurosilicato	88
2.2.5.3. Análisis de los residuos mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina	91
2.2.5.4. Discusión	91
2.2.6. Resonancia paramagnética electrónica	92
2.2.6.1. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones perclorato	92
2.2.6.2. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones cloruro	93
2.2.6.3. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones sulfato	94
2.2.6.4. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorurosilicato	95

2.2.7. Propiedades magnéticas	97
2.2.7.1. Compuesto de tiosemicarbazona cobre(II) con aniones perclorato	97
2.2.7.2. Compuesto de tiosemicarbazona cobre(II) con aniones cloruro	98
2.2.7.3. Compuestos de tiosemicarbazona cobre(II) con aniones sulfato	99
2.2.7.4. Compuestos de tiosemicarbazona cobre(II) con aniones hexafluorosilicato	101
2.2.7.5. Discusión	103

3. COMPUESTOS DE TIOSEMICARBAZONA Y TIOSEMICARBAZONACOBRE(II) CON POLIOXOMETALATOS 107

3.1. INTRODUCCIÓN	109
3.1.1. Compuestos de molibdeno y tiosemicarbazona	109
3.1.2. Polioxometalatos	112
3.1.2.1. Compuestos con aniones hexamolibdato y octamolibdato	113
3.1.2.2. Compuestos con otros aniones isopolioxomolibdato	118
3.1.2.3. Compuestos con aniones decavanadato y con otros isopolioxoaniones de V(V)	119
3.1.2.4. Compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona y POM–tiosemicarbazona metal	121
3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	122
3.2.1. Síntesis y caracterización analítica	122
3.2.1.1. Compuestos de tiosemicarbazona molibdeno(VI)	122
3.2.1.2. $(H_2L)Cl(H_2O) \cdot 1.5H_2O$ (<i>h2lcl</i>) y $(H_2L^M)Cl$ (<i>h2lmcl</i>)	122
3.2.1.3. Compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona	123
3.2.1.4. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades $\{Mo_{36}\}$ y cationes tiosemicarbazona cobre(II)	124
3.2.1.5. Híbrido decavanadato–tiosemicarbazona cobre(II)	126
3.2.1.6. Discusión	127
3.2.2. Caracterización estructural	128
3.2.2.1. Compuesto híbrido POM–tiosemicarbazona	128
3.2.2.2. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades $\{Mo_{36}\}$ y cationes tiosemicarbazona cobre(II)	132
3.2.2.3. Híbrido decavanadato–tiosemicarbazona cobre(II)	141
3.2.2.4. Discusión	147
3.2.3. Espectrometría de masas	152
3.2.4. Espectroscopía infrarroja	153
3.2.4.1. Compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona	153
3.2.4.2. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades $\{Mo_{36}\}$ y cationes tiosemicarbazona cobre(II)	155
3.2.4.3. Híbrido decavanadato–tiosemicarbazona cobre(II)	158
3.2.4.4. Discusión	159
3.2.5. Análisis térmico	161
3.2.5.1. Compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona	161
3.2.5.2. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades $\{Mo_{36}\}$ y cationes tiosemicarbazona cobre(II)	163

3.2.5.3. Análisis de los residuos mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina	167
3.2.5.4. Discusión.....	168
3.2.6. Resonancia magnética nuclear	169
3.2.7. Resonancia paramagnética electrónica.....	173
3.2.7.1. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades {Mo ₃₆ } y cationes tiosemicarbonacobre(II)	173
3.2.7.2. Discusión.....	176
3.2.8. Propiedades magnéticas	177
3.2.8.1. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades {Mo ₃₆ } y cationes tiosemicarbonacobre(II)	177
3.2.8.2. Discusión.....	178

4. COMPUESTOS DE Cu(II) Y TIOSEMICARBAZONACOBRE(II) CON BIOMOLÉCULAS 181

4.1. INTRODUCCIÓN	183
4.1.1. Importancia biológica de las tiosemicarbonas	183
4.1.2. Tioles celulares: glutatión y 2–mercaptoetanol	186
4.1.2.1. Glutatión reducido (H ₃ GS) y oxidado (H ₄ GSSG).....	186
4.1.2.2. 2–mercaptoetanol.....	190
4.1.3. Los ácidos nucleicos: ADN y ARN.....	191
4.2. COMPUESTOS DE Cu(II) Y TIOSEMICARBAZONACOBRE(II) CON NUCLEOBASES Y NUCLEÓTIDOS.....	203
4.2.1. Síntesis y caracterización analítica.....	203
4.2.1.1. Compuesto de Cu(II) con adenina (Hade)	203
4.2.1.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).....	203
4.2.1.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit).....	204
4.2.1.4. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con 9–metilguanina (Hgua ^M) e intentos con guanina (Hgua) y timina (Htim)	207
4.2.1.5. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleótidos monofosfato: adenosina–5’–monofosfato (H ₂ AMP), citidina–5’–monofosfato (H ₂ CMP) y la sal disódica de la guanosina–5’–monofosfato (Na ₂ GMP).....	208
4.2.1.6. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con adenosina–5’–trifosfato (H ₄ ATP).....	209
4.2.1.7. Discusión.....	210
4.2.2. Caracterización estructural	212
4.2.2.1. Compuesto de Cu(II) con adenina (Hade)	212
4.2.2.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).....	216
4.2.2.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit).....	222
4.2.2.4. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con 9–metilguanina (Hgua ^M).....	227
4.2.2.5. Discusión.....	231
4.2.3. Espectrometría de masas	243
4.2.4. Espectroscopía infrarroja.....	244
4.2.4.1. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).....	244

4.2.4.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit)	246
4.2.4.3. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con 9-metilguanina (Hgua ^M).....	249
4.2.4.4. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleótidos monofosfato: adenosina-5'-monofosfato (H ₂ AMP), citidina-5'-monofosfato (H ₂ CMP) y la sal disódica de la guanosina-5'-monofosfato (Na ₂ GMP).....	250
4.2.4.5. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenosina-5'-trifosfato (H ₄ ATP).....	252
4.2.5. Análisis térmico	253
4.2.5.1. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).....	254
4.2.5.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit)	255
4.2.5.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleótidos monofosfato: adenosina-5'-monofosfato (H ₂ AMP) y citidina-5'-monofosfato (H ₂ CMP).....	256
4.2.5.4. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenosina-5'-trifosfato (H ₄ ATP).....	258
4.2.5.5. Análisis de los residuos mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina.....	259
4.2.5.6. Discusión.....	260
4.2.6. Resonancia paramagnética electrónica.....	261
4.2.6.1. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).....	261
4.2.6.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit)	262
4.2.6.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleótidos monofosfato: adenosina-5'-monofosfato (H ₂ AMP) y citidina-5'-monofosfato (H ₂ CMP).....	263
4.2.6.4. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenosina-5'-trifosfato (H ₄ ATP).....	264
4.2.6.5. Discusión.....	265
4.2.7. Propiedades magnéticas	266
4.2.7.1. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).....	266
4.2.7.2. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit).....	266
4.2.7.3. Discusión.....	267
4.3. INTERACCIÓN DE IONES Cu(II) Y ENTIDADES TIOSEMICARBONACOBRE(II) CON TIOLES CELULARES	269
4.3.1. Síntesis y caracterización analítica.....	269
4.3.1.1. Compuesto de Cu(I) con 2-mercaptoetanol (HS-CH ₂ -CH ₂ -OH).....	269
4.3.1.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con 2-mercaptoetanol (HS-CH ₂ -CH ₂ -OH)	269
4.3.1.3. Compuestos de Cu(II) con glutatión reducido (H ₃ GS) y oxidado (H ₄ GSSG).....	270
4.3.1.4. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con glutatión reducido (H ₃ GS) y oxidado (H ₄ GSSG)	271
4.3.1.5. Discusión.....	272
4.3.2. Espectrometría de masas	274
4.3.2.1. Experimentos de FAB ⁺	274
4.3.2.2. Experimentos de ESI en reacciones de sales de Cu(II) y compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con glutatión reducido (H ₃ GS) y oxidado (H ₄ GSSG)	275
4.3.3. Espectroscopía infrarroja	280
4.3.3.1. Compuesto de Cu(I) con 2-mercaptoetanol (HS-CH ₂ -CH ₂ -OH).....	280
4.3.3.2. Compuesto de Cu(II) con glutatión oxidado (H ₄ GSSG).....	281
4.3.4. Análisis térmico	283
4.3.4.1. Compuesto de Cu(I) con 2-mercaptoetanol (HS-CH ₂ -CH ₂ -OH).....	283
4.3.4.2. Compuesto de Cu(II) con glutatión oxidado (H ₄ GSSG).....	284

4.3.4.3. Análisis de los residuos mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina	285
4.3.4.4. Discusión.....	285
4.3.5. Resonancia paramagnética electrónica.....	286
4.3.5.1. Compuesto de Cu(I) con 2–mercaptoetanol (HS–CH ₂ –CH ₂ –OH).....	286
4.3.5.2. Compuesto de Cu(II) con glutatión oxidado (H ₄ GSSG).....	286
4.4. IMPLICACIONES BIOLÓGICAS.....	287

5. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD DE LAS ENTIDADES

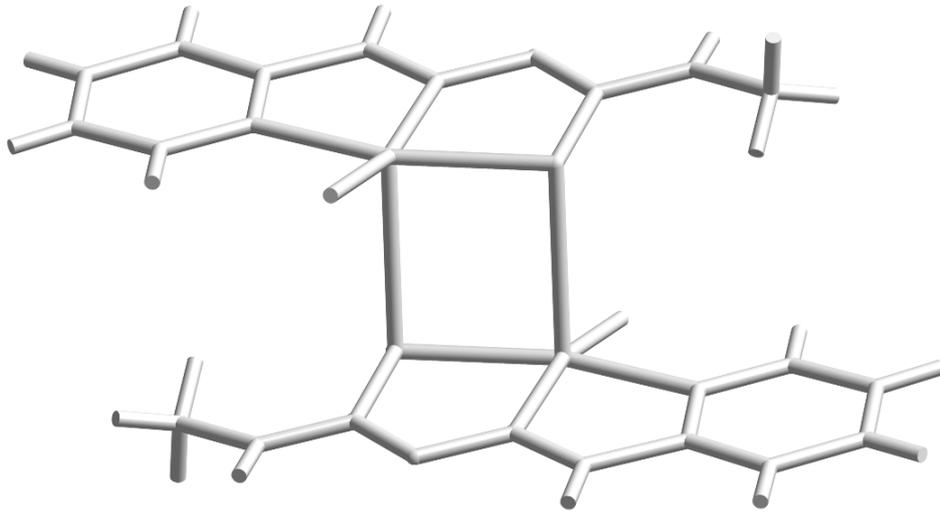
TIOSEMICARBAZONACOBRE(II) **293**

5.1. INTRODUCCIÓN	295
5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	302
5.2.1. Síntesis y caracterización analítica.....	302
5.2.1.1. Estabilidad de las entidades tiosemicarbonmetal en disolución a temperatura ambiente y con reflujo.....	302
5.2.1.2. Compuestos obtenidos a partir de disoluciones de <i>culno3</i> y <i>culmno3</i> en medio básico	305
5.2.1.3. Reactividad de las entidades tiosemicarboncobre(II) con guanina en medio básico	307
5.2.1.4. Reactividad de las entidades tiosemicarboncobre(II) con adenosín–5'–trifosfato en medio ácido.....	307
5.2.1.5. Discusión.....	308
5.2.2. Caracterización estructural	310
5.2.2.1. Compuesto de tiosemicarboncobre(II) con aniones hidrogenosulfuro.....	310
5.2.2.2. Compuesto de tiosemicarboncobre(II) con aniones cloruro y entidades picolinatocobre(II)	313
5.2.2.3. Compuestos de tiosemicarboncobre(II) con aniones tiocianato	316
5.2.2.4. Discusión.....	321
5.2.3. Espectrometría de masas	325
5.2.3.1. Estabilidad de las entidades tiosemicarbonmetal en disolución acuosa a temperatura ambiente y con reflujo.....	325
5.2.3.2. Estabilidad de las entidades tiosemicarboncobre(II) en disolución acuosa a pH neutro y básico	326
5.2.4. Espectroscopía infrarroja.....	330
5.2.4.1. Compuestos sintetizados a partir de los complejos <i>culno3</i> , <i>cul2</i> y <i>culmno3</i> en disolución acuosa y a reflujo.....	330
5.2.4.2. Compuestos sintetizados a partir de complejos de tiosemicarbonmetal en disolución acuosa y a reflujo.....	333
5.2.4.3. Compuestos obtenidos a partir de disoluciones acuosas de <i>culno3</i> y <i>culmno3</i> en medio básico	336
5.2.4.4. Compuesto de tiosemicarboncobre(II) con aniones cloruro y entidades picolinatocobre(II)	338
5.2.4.5. Compuesto de tiosemicarboncobre(II) con aniones tiocianato.....	339
5.3. IMPLICACIONES DE LAS ROTURAS OXIDATIVAS DEL LIGANDO	341

6. CONCLUSIONES

343

A.1. TÉCNICAS DE CRISTALIZACIÓN	349
A.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	351
A.2.1. Análisis elemental	351
A.2.2. Difracción de rayos X sobre monocristal	351
A.2.3. Espectrometría de masas	353
A.2.3.1. FAB ⁺	354
A.2.3.2. ESI	355
A.2.3.3. Espectrometría de gases-masas	355
A.2.4. Espectroscopía infrarroja	355
A.2.5. Análisis térmico	356
A.2.6. Resonancia magnética nuclear	357
A.2.7. Resonancia paramagnética electrónica	358
A.2.8. Propiedades magnéticas	361
A.3. CONTENIDO DEL CD	363
A.3.1. Archivos cif	363
A.3.2. Bibliografía	363
A.3.2.1. Referencias bibliográficas	363
A.3.2.2. Publicaciones	363
A.3.3. Tesis Doctoral en pdf	364
A.3.4. Currículum Vitae	364



1. Presentación y objetivos.

Los compuestos de coordinación pueden desempeñar un gran número de funciones en diversas actividades de la vida cotidiana: catalizadores, sensores, tintes, nuevos materiales, y un largo etcétera. En este sentido, cabe destacar su utilización en el desarrollo de nuevos fármacos, especialmente en antitumorales. Durante estos últimos años, tanto las tiosemicarbazonas como sus complejos metálicos han sido profusamente investigadas con este fin.

Para diseñar nuevos medicamentos de forma eficiente es imprescindible conocer los mecanismos de acción en el medio fisiológico de estos compuestos. Por ello, se hace necesario determinar tanto su estructura como sus propiedades físico-químicas en aras de poder establecer relaciones entre ellas y su actividad biológica. De este modo se podrán diseñar fármacos "a la carta" específicos para cada enfermedad que permitan un tratamiento más eficaz a la vez que se minimicen sus contraindicaciones.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la investigación que se recoge en esta *Memoria* se ha enfocado hacia la síntesis y determinación de las características estructurales, espectroscópicas y magnéticas de compuestos de Cu(II) y Mo(VI) con los ligandos 2-piridinacarbaldéido tiosemicarbazona (HL) y 2-piridinacarbaldéido N4-metiltiosemicarbazona (HL^M).

Los principales objetivos de este *Trabajo* se centran en:

- Sintetizar y caracterizar:
 - Compuestos de Cu(II) con HL/HL^M e iones inorgánicos sencillos.
 - Compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos formados por ligandos tiosemicarbazona o entidades tiosemicarbazona-cobre(II) y polioxometalatos.
 - Compuestos de tiosemicarbazona-cobre(II) con biomoléculas.
- Estudio de la relación estructura-propiedades en los compuestos sintetizados.

Con la intención de facilitar el seguimiento de la *Memoria*, ésta se ha dividido en cuatro *Capítulos* principales:

- Compuestos de tiosemicarbazona-cobre(II) con aniones inorgánicos sencillos como cloruro, perclorato, sulfato y hexafluorosilicato.
- Compuestos de tiosemicarbazona y tiosemicarbazona-cobre(II) con polioxometalatos, entre los que cabe destacar varios polioxomolibdatos y un decavanadato. Además, se mencionarán brevemente los numerosos intentos de síntesis llevados a cabo para obtener compuestos de tiosemicarbazona-molibdeno(VI) con ligandos tridentados NNS.
- Compuestos de Cu(II) y tiosemicarbazona-cobre(II) con biomoléculas tales como tioles celulares (2-mercaptoetanol y glutatión), nucleobases (adenina, citosina, guanina y

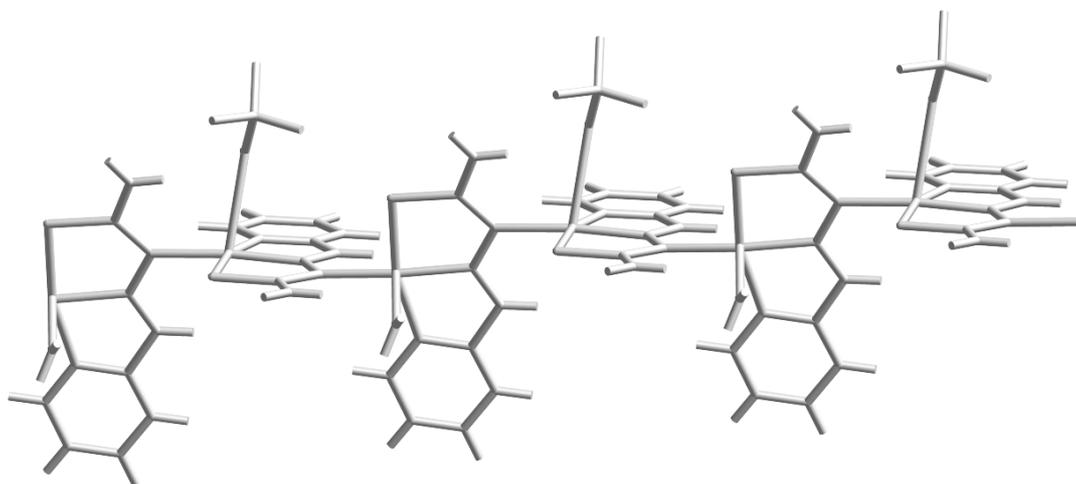
timina) y nucleótidos (adenosina-5'-monofosfato, citosina-5'-monofosfato, guanosina-5'-monofosfato y adenosina-5'-trifosfato).

- Estabilidad de las entidades tiosemicarbazocobre(II) en disolución acuosa a reflujo y en medios ácidos y básicos.

Cada uno de estos *Capítulos* posee una breve introducción que sitúa y orienta el tema a desarrollar y, posteriormente, se desarrolla la síntesis y caracterización de los diversos compuestos y/o procesos estudiados. Además, en los dos últimos se indican también las implicaciones biológicas asociadas a los productos descritos.

A lo largo de este *Trabajo* se han sintetizado y caracterizado 42 compuestos con iones metálicos y ligandos tiosemicarbazona. El etiquetado empleado para su identificación trata de resumir, de forma esquemática, la composición del derivado al que hace referencia:

- Las primeras letras sirven para identificar el centro metálico del compuesto: **cu** = Cu(II), **mo** = Mo(VI), etc. En los compuestos con aniones polioxometalato se usan las letras del símbolo químico del metal seguido de un número, el cual hace referencia a la cantidad de iones de ese elemento que constituyen el polioxoanión: **mo6** = $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, **mo8** = $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, **mo36** = $[\text{Mo}_{36}\text{O}_x(\text{H}_2\text{O})_{128-x}]^{(216-2x)-}$ y **v10** = $[\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-x)-}$.
- Después se expresan la letras correspondientes al ligando tiosemicarbazona en sus distintos grados de protonación: **h2l** / **hl** / **l** para $(\text{H}_2\text{L})^+$ / HL / L^- y **h2lm** / **hlm** / **lm** para $(\text{H}_2\text{L}^{\text{M}})^+$ / HL^{M} / $(\text{L}^{\text{M}})^-$, respectivamente.
- A continuación se ubican las letras que hacen referencia a un contraión inorgánico: **cl** = Cl^- , **clo4** = ClO_4^- , **no3** = NO_3^- , **so4** = SO_4^{2-} , **sif6** = SiF_6^{2-} o a una biomolécula: **merc** = 2-mercaptoetanol, **gs** = glutatión reducido, **gssg** = glutatión oxidado, **hade** / **ade** = adenina neutra / aniónica, **amp** / **adp** / **atp** = adenosina monofosfato / difosfato / trifosfato, etc.
- Finalmente, en algunos complejos se emplean las terminaciones **-din** o **-cad** para distinguir los compuestos dinucleares y los que poseen una estructura en cadenas, respectivamente. En ocasiones, se emplea el sufijo **h2o** para diferenciar un compuesto con moléculas de agua de cristalización respecto de su análogo deshidratado.



2. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones inorgánicos sencillos.

2.1. Introducción.

- 2.1.1. Aspectos generales de las tiosemicarbazonas.
- 2.1.2. Ligandos 2-piridinacetaldehído tiosemicarbazona (HL) y 2-piridinacetaldehído N4-metiltiosemicarbazona (HL^M).
- 2.1.3. Complejos metálicos con los ligandos HL y HL^M.

2.2. Síntesis y caracterización.

- 2.2.1. Síntesis y caracterización analítica.
- 2.2.2. Caracterización estructural.
- 2.2.3. Espectrometría de masas.
- 2.2.4. Espectroscopía infrarroja.
- 2.2.5. Análisis térmico.
- 2.2.6. Resonancia paramagnética electrónica.
- 2.2.7. Propiedades magnéticas.

2.1. INTRODUCCIÓN.

2.1.1. ASPECTOS GENERALES DE LAS TIOSEMICARBAZONAS.

Las tiosemicarbazonas son moléculas cuya estructura se muestra en la *Figura 2.1*. El método más sencillo para su síntesis¹ consiste en una condensación en la que tiene lugar el ataque nucleofílico de un grupo amino perteneciente a una tiosemicarbazida al átomo de carbono de un grupo aldehído o cetona, generándose la tiosemicarbazona y desprendiéndose una molécula de agua (*Figura 2.1*). Los sustituyentes R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser de naturaleza alquílica o arílica e influyen significativamente en sus propiedades.

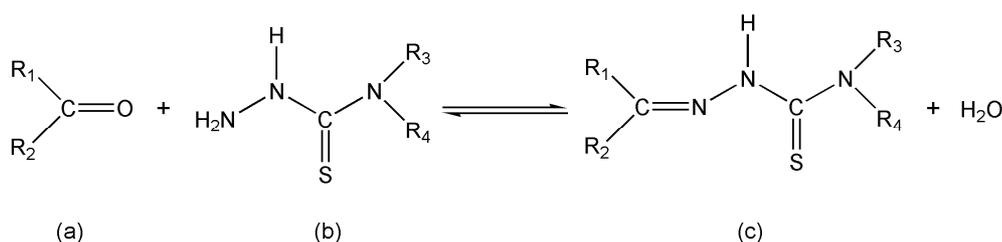


Figura 2.1. Síntesis de tiosemicarbazonas (c) a partir de compuestos carbonílicos (a) y tiosemicarbazidas (b).

En los últimos años se está investigando en la síntesis de estas moléculas empleando microondas², consiguiendo reducir notablemente el tiempo de reacción sin necesidad de emplear disolventes y con rendimientos similares a los obtenidos mediante los métodos tradicionales. No obstante, en algunos casos es necesario una etapa posterior para purificar el ligando sintetizado.

También es habitual incluir en esta clase de sustancias aquellos derivados con sustituyentes en el átomo de azufre (*Figura 2.2.a*) o en el nitrógeno hidrazínico (*Figura 2.2.b*)³. Sin embargo, de aquí en adelante basaremos principalmente nuestra discusión en los sistemas mostrados en la *Figura 2.1.c*.

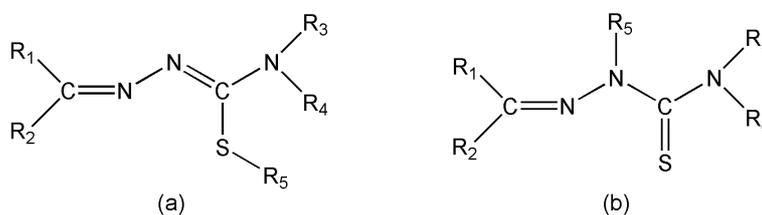


Figura 2.2. Tiosemicarbazonas S-sustituidas (a) y N-sustituidas (b).

¹ (a) Anderson, F. E.; Duca, C. J.; Scudi, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4967. (b) Bernstein, J.; Yale, H. L.; Loser, K.; Holsing, M.; Martins, J.; Lott, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 906.

² (a) Jiang-Ping, L.; Peng-Zhi, Z.; Jun-Ge, Z.; Rui-Jie, L.; Gui-Rong, Q. *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 1773. (b) Rostamizadeh, S.; Housaini, S. A. G. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8753.

³ (a) Aguirre, M. C.; Borrás, J.; Castiñeiras, A.; García-Monteaudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1231. (b) Arion, V. *Rev. Inorg. Chem.* **2001**, *21*, 1. (c) Casas, J. S.; García-Tasende, M. S.; Sordo, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 197.

Estas especies, cuando se encuentran en disolución, presentan un equilibrio tautomérico tiona–tiol similar al ceto–enólico, como puede verse en la *Figura 2.3*.

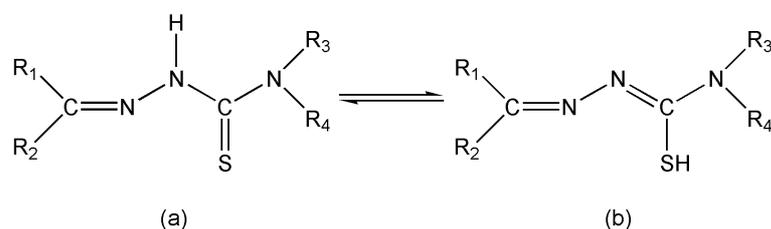


Figura 2.3. Equilibrio tautomérico de las tiosemicarbonas entre sus formas tiona (a) y tiol (b).

Tanto las características de los reactivos como la naturaleza tautomérica de los productos hacen que en ocasiones su síntesis precise de medios con pH ligeramente ácido o básico, según los casos. Otras veces, cuando el grupo carbonilo es especialmente estable (como pasa en algunas quinonas con sistemas altamente conjugados) o cuando se desea sintetizar bis– o poli–tiosemicarbonas (compuestos que incluyen más de una molécula de tiosemicarbona por cada molécula de tiosemicarbona) es necesaria la utilización de catalizadores.

Las tiosemicarbonas poseen habitualmente al menos dos centros de quelación, el átomo de nitrógeno azometínico y el átomo de azufre, constituyendo de esta manera un sistema bidentado NS que les permite coordinarse fácilmente a iones metálicos⁴ (*Figura 2.4*). En los complejos, estos ligandos pueden encontrarse en forma neutra o aniónica, que adquieren mediante la desprotonación del átomo de nitrógeno hidrazínico (*Figura 2.4*).

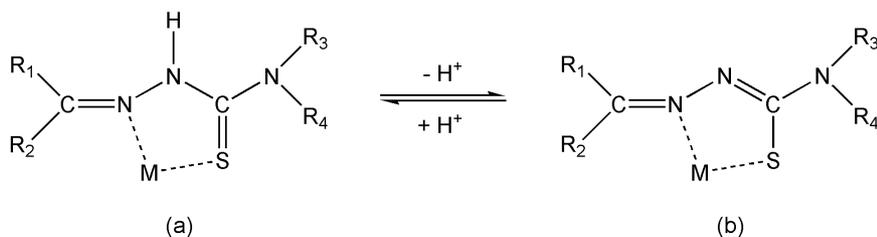


Figura 2.4. Coordinación de un ion metálico a la tiosemicarbona neutra (a) o aniónica (b).

Como ya se ha indicado anteriormente, los sustituyentes de las tiosemicarbonas influyen notablemente en sus propiedades. Cuando se incorporan sustituyentes con nuevos centros de quelación, como puede ser un anillo heterocíclico, sus posibilidades coordinativas aumentan en gran medida. En estos casos, se obtienen tiosemicarbonas tridentadas planas con una gran deslocalización electrónica, lo cual suele conferir una alta estabilidad a los complejos formados.

⁴ (a) Campbell, M. J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *15*, 279. (b) Casas, J. S.; García–Tasende, M. S.; Sordo, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 197. (c) Padhye, S.; Kauffman, G. B. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *63*, 127. (d) West, D. X.; Liberta, A. E. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 49.

Estas características son precisamente algunos de los rasgos que muestran las tiosemicarbazonas con marcada actividad biológica. En estas moléculas, la tiosemicarbazida se enlaza en posición α al sustituyente heterocíclico, destacando entre ellos los resultados obtenidos al emplear anillos nitrogenados, especialmente piridina⁵.

En este último caso se obtiene un ligando tridentado conjugado, que constituye un sistema NNS, donde los posibles centros de quelación son los átomos de nitrógeno piridínico y azometínico así como el átomo de azufre. Las propiedades biológicas de estos ligandos libres suelen incrementarse cuando se coordinan a iones metálicos, destacando entre ellos los complejos de Cu(II) y Fe(III)⁶.

La actividad biológica de los ligandos tiosemicarbazona y de sus complejos metálicos será analizada más detalladamente en el *Capítulo 4* de esta *Memoria*.

2.1.2. LIGANDOS 2-PIRIDINACARBALDEHÍDO TIOSEMICARBAZONA (HL) Y 2-PIRIDINACARBALDEHÍDO N4-METILTIOSEMICARBAZONA (HL^M).

En el presente *Trabajo* se muestran estudios realizados con los ligandos 2-piridinacarbaldéhidó tiosemicarbazona y 2-piridinacarbaldéhidó N4-metiltiosemicarbazona, derivado de la anterior con un sustituyente metilo en el nitrógeno amínico terminal (*Figura 2.5*). De

⁵ (a) Agrawal, K. C.; Sartorelli, A. C. *Handbook of Experimental Pharmacology*; Sartorelli, A. C. & Johns, A. G. Eds.; Springer-Verlag: Berlín, **1975**. (b) Agrawal, K. C.; Sartorelli, A. C. *Prog. Med. Chem.* **1978**, *15*, 321. (c) Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Galanski, M.; Unfried, P.; Keppler, B. K. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, *91*, 298. (d) Blanz, E. J.; French, F. A. *Cancer Res.* **1968**, *28*, 2419. (e) Blanz, E. J.; French, F. A.; Do Amaral, J. R.; French, D. A. *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 1124. (f) Brockman, R. W.; Thompson, J. R.; Bell, M. J.; Skeppu, H. E. *Cancer Res.* **1956**, *16*, 167. (g) Creasey, W. A.; Agrawal, K. C.; Capizzi, R. L.; Stinson, K. K.; Sartorelli, A. C. *Cancer Res.* **1972**, *32*, 565. (h) De Conti, R. C.; Toftness, B. R.; Agrawal, K. C.; Tomchick, R.; Mead, J. A. R.; Bertino, J. R.; Sartorelli, A. C.; Creasey, W. A. *Cancer Res.* **1972**, *32*, 1455. (i) Feun, L.; Modiano, M.; Lee, K.; Mao, J.; Marini, A.; Savaraj, N.; Plezia, P.; Almassian, B.; Colacino, E.; Fischer, J.; MacDonald, S. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2002**, *50*, 223. (j) French, F. A.; Blanz, E. J. *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 585. (k) Huang, H.; Chen, Q.; Ku, X.; Meng, L.; Lin, L.; Wang, X.; Zhu, C.; Wang, Y.; Chen, Z.; Li, M.; Jiang, H.; Chen, K.; Ding, L.; Liu, H. *J. Med. Chem.*, **2010**, *53*, 3048. (l) Kowol, C. R.; Eichinger, R.; Jakupec, M. A.; Galanski, M.; Arion, V. B.; Keppler, B. K. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1946. (m) Li, J.; Zheng, L.-M.; King, I.; Doyle, T. W.; Chen, S.-H. *Curr. Med. Chem.* **2001**, *8*, 121. (n) Liu, M.-C.; Lin, T.-S.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 3672. (o) Liu, M.-C.; Lin, T.-S.; Sartorelli, A. C. *Prog. Med. Chem.* **1995**, *32*, 1. (p) Sartorelli, A. C.; Agrawal, K. C.; Tsiftoglou, A. S.; Moore, E. C. *Adv. Enzyme Regul.* **1977**, *15*, 117. (q) Wang, Y.; Liu, M.-C.; Lin, T.-S.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 3667. (r) West, D. X.; Padhye, S.; Sonawane, P. B. *Struct. Bonding* **1991**, *76*, 1. (s) Yen, Y.; Margolin, K.; Doroshow, J.; Gishman, M.; Johnson, B.; Clairmont, C.; Sullivan, D.; Sznol, M. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2004**, *54*, 331.

⁶ (a) Antholine, W. E.; Gunn, P.; Hopwood, L. E. *Int. J. Rad. Oncol. Biol. Phys.* **1981**, *7*, 491. (b) Antholine, W. E.; Knight, J. M.; Petering, D. H. *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 339. (c) Beraldo, H. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 461. (d) Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Tarasconi, P. T.; Albertini, R.; Pinelli, S.; Starcich, R. *J. Inorg. Biochem.* **1994**, *53*, 13. (e) García-Tojal, J.; García-Orad, A.; Álvarez-Díaz, A.; Serra, J. L.; Urriaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*, 271. (f) Jayasree, S.; Aravindakshan, K. K. *Polyhedron* **1993**, *12*, 1187. (g) Kalinowski, D. S.; Sharpe, P. C.; Bernhardt, P. V.; Richardson, D. R. *J. Med. Chem.*, **2007**, *50*, 6212. (h) Kalinowski, D. S.; Yu, Y.; Sharpe, P. C.; Islam, M.; Liao, Y. -T.; Lovejoy, D. B.; Kumar, N.; Bernhardt, P. V.; Richardson, D. R. *J. Med. Chem.*, **2007**, *50*, 3716. (i) Mohan, M.; Sharma, P.; Jha, N. K. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *107*, 91. (j) Mohan, M.; Sharma, P.; Kumar, M.; Jha, N. K. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *125*, 9. (k) Saryan, L. A.; Ankel, E.; Krishnamurti, C.; Petering, D. H. *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 1218. (l) Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F. *J. Med. Chem.* **1982**, *25*, 1261.

aquí en adelante nos referiremos a estos ligandos empleando los términos HL y HL^M, respectivamente.

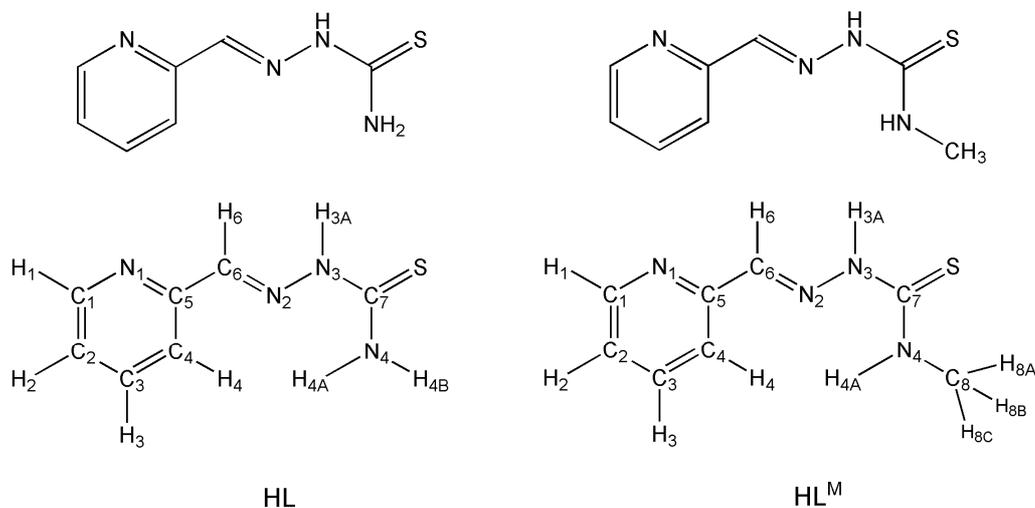


Figura 2.5. Estructura y esquema de numeración de los ligandos HL y HL^M.

Estas dos tiosemicarbonas se sintetizan mezclando cantidades estequiométricas de 2-piridinacetaldehído y la correspondiente tiosemicarbazida en medio etanólico. Este método es similar al descrito por varios autores⁷.

Conforme a la bibliografía consultada, han sido sintetizados y caracterizados espectroscópicamente dos isómeros de la 2-piridinacetaldehído tiosemicarbona, con configuraciones *E* (*anti*) y *Z* (*syn*)⁸ en función de la disposición de los átomos C5 y N3 en torno al enlace C6–N2 (Figura 2.6).

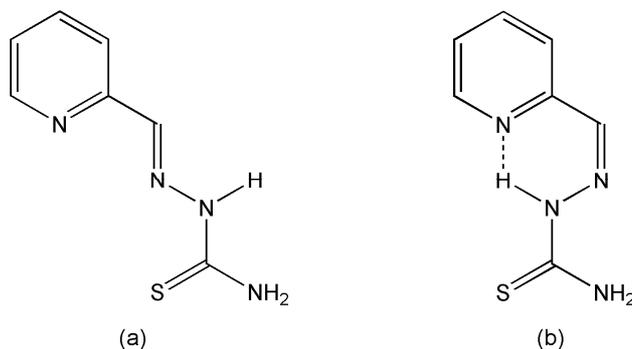


Figura 2.6. Isómeros *E* (*anti*) (a) y *Z* (*syn*) (b) de la molécula HL.

⁷ (a) Anderson, F. E.; Duca, C. J.; Scudi, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4967. (b) West, D. X.; Bain, G. A.; Butcher, R. I.; Jasinski, J. P.; Pozniakiv, R. Y.; Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron* **1996**, *15*, 665. (c) West, D. X.; Bain, G. A.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 565.

⁸ (a) Agrawal, K. C.; Sartorelli, A. C. *Prog. Med. Chem.* **1978**, *15*, 321. (b) Antonini, I.; Claudi, F.; Franchetti, P.; Grifantini, F.; Martelli, S. *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 447.

Los estudios realizados en disolución muestran que el isómero *Z* se transforma en *E*, siendo éste último la especie predominante en disoluciones de dimetilsulfóxido (DMSO) o agua para cualquier valor de pH⁹. Si bien es cierto que los estudios espectroscópicos señalan algunas diferencias entre las disoluciones de HL en DMSO o en agua, éstas se atribuyen a la formación de enlaces de hidrógeno entre la tiosemicarbazona y las moléculas de agua¹⁰ cuando ésta es la que actúa como disolvente. En estado sólido, la configuración *E* es también la más estable, como lo demuestra el hecho de que tanto la estructura de la 2-piridinacarbaldéido tiosemicarbazona en distintos grados de hidratación, HL·nH₂O (n = 0–2.25)¹¹ como la de la 2-piridinocarbaldéido tiosemicarbazona, (H₂L)X (X = Cl⁻, ClO₄⁻)¹² presentan dicha configuración. Además, todos los estudios desarrollados sobre estas moléculas en estado sólido muestran que el equilibrio tiona–tiol parece estar desplazado hacia la formación de la tiona ya que en ningún espectro de IR se ha visto la banda atribuida a la vibración de tensión del enlace S–H, que aparece en torno a 2570 cm⁻¹.

A pesar de que la 2-piridinacarbaldéido tiosemicarbazona posee configuración *E* en los compuestos en estado sólido, existen algunas diferencias conformacionales que cabe señalar. Así, los átomos N1 y N2 presentan una disposición *anti* respecto al enlace C5–C6 en la estructura HL·nH₂O para n = 0, 1, 1.75 y 2 (*Figura 2.7.a*) mientras que para n = 2.25 (*Figura 2.7.b*) y en la sal de piridinio (*Figura 2.7.c*) estos mismos átomos se disponen en *syn*. Por otro lado, en cualquiera de las estructuras del ligando libre los átomos N2 y S exhiben una conformación *anti* con respecto al enlace N3–C7, hecho que varía en muchas ocasiones cuando el ligando se encuentra coordinado a iones metálicos como se comentará posteriormente.

En lo que al ligando HL^M se refiere, tanto en sólido como en disolución, presenta la configuración *E*¹³. En este caso, la formación del isómero *Z* parece estar desfavorecida por los impedimentos estéricos que ocasiona el sustituyente alquílico en el nitrógeno terminal. Asimismo, se ha interpretado que los puentes de hidrógeno que involucran a los átomos de hidrógeno de N4 de ambos ligandos, HL y HL^M, influyen en la adopción de la configuración *E* en disolución.

⁹ (a) Ota, A. T.; Temperini, M. L. A.; Arêas, E. P. G.; Loos, M. J. *Mol. Struct. (Theochem.)* **1998**, *451*, 269. (b) Pessôa, M. M. B.; Andrade, G. F. S.; Paoli Monteiro, V. R.; Temperini, M. L. A. *Polyhedron* **2001**, *20*, 3133.

¹⁰ Temperini, M. L. A.; Dos Santos, M. R.; Paoli Monteiro, V. R. *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 1517.

¹¹ (a) Byuskin, V. N.; Chumakov, Y. M.; Samus N. M.; Baka, I. O. *Zh. Strukt. Khim.* **1987**, *28*, 140. (b) Gómez–Saiz, P.; Gil–García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García–Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409. (c) Jin, Z. M.; Shen, L.; He, L.; Guo, H.; Wang, H. T. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *59*, 1909. (d) Song, L.–H.; Zhang, X.; Jiang, K.; Yang, S.–X. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *E65*, o356. (e) Taishang, H.; Xuebao, X. D. *Zir. Kex. (Chin.) (J. Xiamen Univ. (Nat. Sci.))* **1993**, *32*, 741.

¹² (a) Morsali, A.; Ramazani, A.; Jamali, F.; Gouranlou, F. Z. *Kristallogr. NCS* **2001**, *216*, 607. (b) Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; García–Tojal, J.; Rojo, T. *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 2172.

¹³ Pessôa, M. M. B.; Andrade, G. F. S.; Paoli Monteiro, V. R.; Temperini, M. L. A. *Polyhedron* **2001**, *20*, 3133.

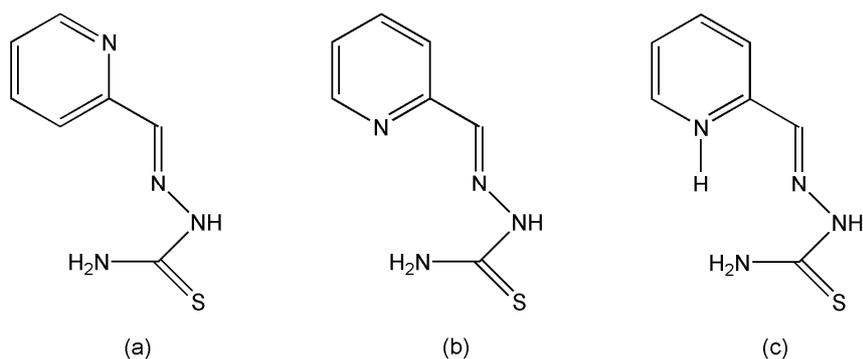


Figura 2.7. Conformaciones del ligando 2-piridinacetaldehído tiosemicarbazona en los compuestos HL·nH₂O (n = 0, 1, 1.75, 2) (a), HL·2.25H₂O (b) y H₂L⁺X (X = Cl⁻, ClO₄⁻) (c).

Los ligandos HL y HL^M experimentan reacciones ácido-base¹⁴ entre sus formas catiónica, neutra y aniónica cuyas constantes de equilibrio se muestran en la Figura 2.8. El primer equilibrio hace referencia a la pérdida de un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno piridínico N1. En el segundo, se desprotona el átomo de nitrógeno hidrazínico N3, originando el anión tiosemicarbonato correspondiente.

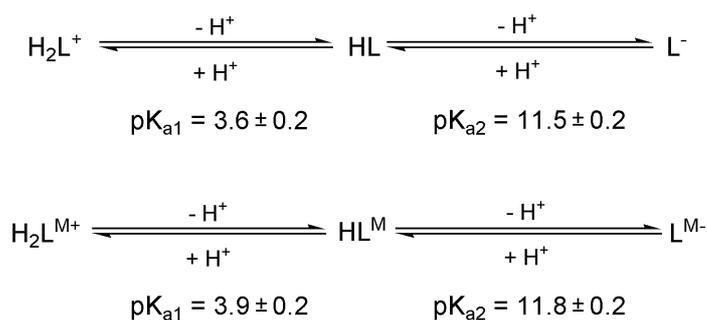


Figura 2.8. Equilibrios ácido-base de los ligandos HL y HL^M.

2.1.3. COMPUESTOS METÁLICOS CON LOS LIGANDOS HL Y HL^M.

El ligando HL puede adoptar diversos modos de coordinación, algunos de los cuales se han constatado mediante estudios estructurales tras complejarse a los cationes metálicos en su forma neutra (Figura 2.9.I-III) o desprotonada, cuando pierde el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno hidrazínico (Figura 2.9.IV-VI). El ligando neutro puede actuar como monodentado complejándose a uno o dos centros metálicos a través de su átomo de azufre. En otras ocasiones, tanto el ligando neutro como aniónico, pueden actuar como un sistema tridentado quelato NNS a través de los átomos de nitrógeno piridínico y azometínico y el de azufre de la tioamida. En el

¹⁴ (a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Denny, W. A.; Finlay, G. J.; Ranford, J. D. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *70*, 175. (b) Beraldo, H.; Tosi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *125*, 173. (c) Knight, J. M.; Whelan, H.; Petering, D. H. *J. Inorg. Biochem.* **1979**, *11*, 327. (d) Legget, D. J.; McBryde, W. A. E. *Talanta* **1974**, *21*, 1005.

ligando aniónico, existen numerosos casos en los que la tiosemicarbazona hace de puente coordinándose a un metal a través de su terna quelante NNS y enlazándose a otro centro metálico por su átomo de azufre. En otros casos el ligando tiosemicarbazona puede unirse a un centro metálico como bidentado quelato por su átomo de azufre y el nitrógeno enlazado al átomo de carbono del grupo tioamida.

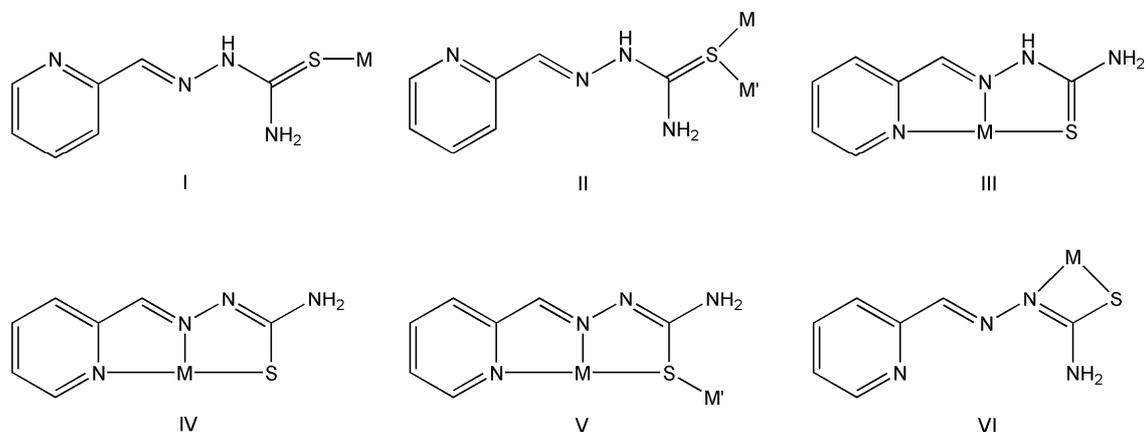


Figura 2.9. Modos de coordinación del ligando HL en sus formas neutra (I-III) y aniónica (IV-VI).

Se conoce también un nuevo modo de coordinación en el que las tiosemicarbazonas HL, HL^M y HL^{Et} (HL^{Et} es el ligando análogo a HL^M con un sustituyente etílico en vez de metílico unido a N4) pierden dos protones para quedar como ligandos dianiónicos¹⁵ que se coordinan a un centro metálico por sus átomos de nitrógeno N1, N2 y N4 y al otro por su átomo de azufre y por el nitrógeno N3 (Figura 2.10).

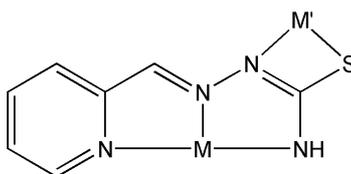


Figura 2.10. Modo de coordinación del ligando HL en su forma dianiónica

Este proceso se da en dos etapas diferenciadas. Inicialmente las tiosemicarbazonas se unen a iones Ru(II) como monoaniónicas para originar los complejos $[Ru(L^R)_2(PPh_3)_2]^{15}$ ($HL^R = HL, HL^M$ y HL^{Et}) donde los ligandos se unen al centro metálico a través del átomo de azufre y del nitrógeno N3. Posteriormente, estos compuestos se hacen reaccionar con sales CuX ($X = Cl$ o Br) para originar los compuestos $[Ru\{(L^R-H)CuX\}_2(PPh_3)_2]$ ($L^R-H = HL^R$ dianiónico) (Figura 2.11). Los iones Cu(II) se coordinan a los ligandos dianiónicos a través de los átomos de nitrógeno N1, N2 y N4. Para conseguir la segunda desprotonación de los ligandos parece imprescindible la presencia

¹⁵ Lobana, T. S.; Bawa, G.; Butcher, R. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1488.

de los iones Cu(I) porque el empleo de sales de Cu(II) solo consigue desplazar los iones Ru(II) para generar especies de tiosemicarbonacobre(II).

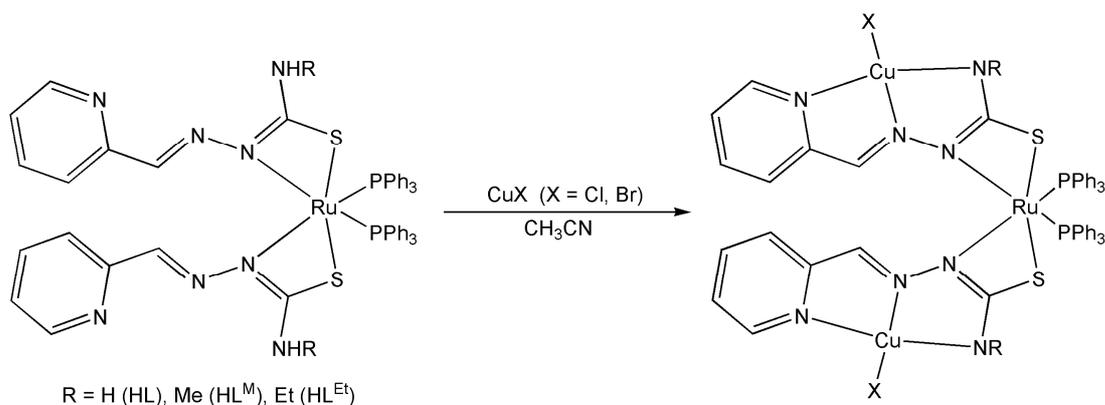


Figura 2.11. Reacción de formación del complejo $[\text{Ru}\{(\text{L}^{\text{R}}-\text{H})\text{CuX}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

También cabe mencionar aquí, por lo inusual y su relación con HL, el primer ejemplo de tiosemicarbona coordinada a través de una función tiol, $[\text{Cu}(\text{HL}')\text{Cl}_2]$, donde HL' es 2-piridinacetaldehído 3-(4-metilpiperazina)tiosemicarbona¹⁶ (Figura 2.12).

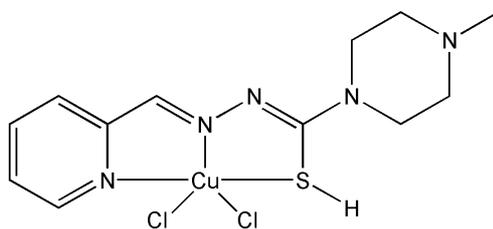


Figura 2.12. Complejo de tiosemicarbonacobre(II) donde el ligando se une en su forma tiol.

Para el ligando HL^M no hay muchos compuestos con estructura conocida hasta la fecha, sólo algunos biscomplejos tipo $[\text{M}(\text{L}^{\text{M}})_2]$ para cationes dipositivos de Co, Mn, Ni y Pb¹⁷, y $[\text{M}(\text{L}^{\text{M}})_2]^+$ para Co(III)¹⁸, dímeros del tipo $[\{\text{M}(\text{L}^{\text{M}})\text{X}\}_2]$ y $[\{\text{M}(\text{L}^{\text{M}})\}_2\text{X}]$ para Cu(II)¹⁹ y el complejo $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{M}})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ²⁰. Sin embargo, para el ligando HL se conoce la estructura de numerosos

¹⁶ West, D. X.; Swearingen, J. K.; Romack, T. J.; Billeh, E. S.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Staples, R. J. *J. Mol. Struct.* **2001**, 570, 129.

¹⁷ Bermejo, M. R.; González-Noya, A. M.; Martínez-Calvo, M.; Pedrido, R.; Romero, M. J.; Fernández, M. I.; Maneiro, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 807.

¹⁸ Castiñeiras, A.; West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, J. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 216, 229.

¹⁹ (a) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 259. (b) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Arnáiz, F. J.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1345. (c) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639. (d) Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; García-Tojal, J. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 1910.

²⁰ Lobana, T. S.; Bawa, G.; Butcher, R. J. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1488.

compuestos, tanto para la tiosemicarbazona neutra (HL) como desprotonada (L⁻), con una amplia gama de iones metálicos de Pd²¹, Pt²¹, Co²², Ni²³, Fe²⁴, Sn²⁵, Cd²⁶, Pb²⁷, Hg²⁸, Tl²⁹, In³⁰, Ru³¹ y Zn³² entre otros, los cuales pueden presentarse en distintos estados de oxidación.

De entre todos estos compuestos cabe señalar el interés que suscitan los derivados con Cu(I)³³ y, de manera especial, con Cu(II) debido a su citotoxicidad, atribuida, al menos en parte, a su reactividad frente a tioles celulares y a la inhibición de algunas enzimas tales como las ribonucleótido reductasas entre otras³⁴.

La coordinación del Cu(II) al ligando es muy estable, lo cual se manifiesta en el alto valor de su constante de formación, $\log K_{CuL} = 16.90 \pm 0.05$ ³⁵. Esta característica ha facilitado la

-
- ²¹ (a) Kovala-Demertzi, J. R.; Miller, D.; Kourkoumelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Demertzis, M. A. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1005. (b) Sarbu, C.; Vijdelluc, C.; Demertzis, M. A.; Kovala-Demertzis, D. *Rev. Chim.* **2004**, *55*, 478. (c) Varadinova, T.; Kovala-Demertzis, D.; Rupelieva, M.; Demertzis, M.; Genova, P. *Acta Virolog.* **2001**, *45*, 87.
- ²² (a) Akatova, K. N.; Tarkhova, T. N.; Belov, N. V. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1973**, *18*, 263. (b) Akatova, K. N.; Tarkhova, T. N.; Ginzburg, S. L.; Neigauz, M. G.; Novakovskaya, L. A. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1974**, *19*, 383. (c) Akatova, K. N.; Neigauz, M. G.; Novakovskaya, L. A. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *19*, 234. (d) Chattopadhyay, S. K.; Banerjee, T.; Roychoudhury, P.; Mak, T. C. W.; Ghosh, S. *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 216. (e) García-Tojal, J.; García-Orad, A.; Álvarez-Díaz, A.; Serra, J. L.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*, 271. (f) Tarkhova, T. N.; Akatova, K. N.; Belov, N. K. *Kristallografiya* **1973**, *18*, 263. (g) Tarkhova, T. N.; Akatova, K. N.; Belov, N. K. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *19*, 39. (h) Wang, H. S.; Huang, L.; Chen, Z. F.; Wang, X. W.; Zhou, J.; Shi, S. M.; Liang, H.; Yu, K. B. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, M354.
- ²³ (a) Clark, G. R.; Palenik, G. J. *Cryst. Struct. Comm.* **1980**, *9*, 449. (b) Yakuphanoglu, F.; Balaban, A.; Dagdelen, F.; Aydogdu, Y.; Sekerci, M.; Erk, B. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2002**, *32*, 1865.
- ²⁴ (a) García-Tojal, J.; Donnadiou, B.; Costes, J.-P.; Serra, J. L.; Lezama, L.; Rojo, T. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 132. (b) García-Tojal, J.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 150. (c) Yakuphanoglu, F.; Balaban, A.; Dagdelen, F.; Aydogdu, Y.; Sekerci, M.; Erk, B. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2002**, *32*, 1865.
- ²⁵ (a) Barbieri, R. S.; Beraldo, H. O.; Filgueiras, C. A. L.; Abras, A.; Nixon, J. F.; Hitchcock, P. B. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 169. (b) Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez-López, A.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Ciancianaini, P.; Bonati, A.; Dall'Aglio, P.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *76*, 277. (c) Casas, J. S.; García-Tasende, M. S.; Maichle-Mössmer, Rodríguez-Argüelles, M. C.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez-López, A.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.* **1996**, *62*, 41. (d) Labib, L.; Khalil, T. E.; Iskander, M. F.; Refaat, L. S. *Polyhedron* **1996**, *15*, 349.
- ²⁶ 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)* **1992**, *324*, 2626.
- ²⁷ Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Tasende, M. S. G.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vidarte, M. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2584.
- ²⁸ Lobana, T. S.; Rekha, Castiñeiras, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1094.
- ²⁹ (a) Casas, J. S.; Castaño, M. V.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Sánchez, A.; Sordo, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1253. (b) Lobana, T. S.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sordo, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 23.
- ³⁰ Fan, Y.-J.; Wang, L.; Ma, J.-P. *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m261.
- ³¹ Lobana, T. S.; Bawa, G.; Butcher, R. J.; Liaw, B. -J.; Liu, C. W. *Polyhedron* **2006**, *25*, 2897.
- ³² (a) Cheng, L.; Zhang, L.-M.; Wang, J.-Q. *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m1340. (b) Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Wiecek, J.; Skoulika, S.; Varadinova, T.; Demertzis, M. A.; *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1558.
- ³³ Lobana, T. S.; Khanna, S.; Hundal, G.; Butcher, R.; Castiñeiras, A. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3899.
- ³⁴ (a) Antholine, W.; Knight, J.; Petering, D. H. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 569. (b) Antholine, W.; Knight, J.; Petering, D. H. *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 339. (c) Antholine, W.; Knight, J.; Whelan, H.; Petering, D. H. *Molec. Pharmacol.* **1977**, *13*, 89. (d) Antholine, W.; Petering, D. H. *Environ. Health Perspect.* **1985**, *64*, 19. (e) Antholine, W. E.; Taketa, F. *J. Inorg. Biochem.* **1982**, *16*, 145. (f) Antholine, W. E.; Taketa, F. *J. Inorg. Biochem.* **1984**, *20*, 69. (g) French, F. A.; Blanz, E. J.; Shaddix, S. C.; Brockman, R. W. *J. Med. Chem.* **1974**, *17*, 172. (h) Kaska, W.; Carrano, C.; Michalowski, J.; Jackson, J.; Levinson, W. *Bioinorg. Chem.* **1978**, *8*, 225. (i) Moore, E. C.; Booth, B. A.; Sartorelli, A. C. *Cancer Res.* **1971**, *31*, 235. (j) Saryan, L. A.; Mailer, K.; Krishnamurti, C.; Antholine, W.; Petering, D. H. *Biochem. Pharmacol.* **1981**, *30*, 1595.
- ³⁵ Antholine, W.; Knight, J.; Petering, D. H. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 569.

síntesis³⁶ y caracterización estructural³⁷ de varios compuestos que poseen entidades $[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+}$ y $[\text{CuL}]^+$. Todos los complejos anteriores presentan una relación 1:1 metal–ligando, salvo el complejo $[\text{CuL}_2]$ ³⁸.

En estos complejos, la tiosemicarbona suele unirse al ion Cu(II) a través de su terna quelante NNS. En disolución acuosa, estas especies presentan dos equilibrios ácido–base (Figura 2.13). Disoluciones ácidas estabilizan entidades $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ que presentan un primer equilibrio a un valor de $\text{pK}_{a1} = 2.4 \pm 0.2$ ³⁹ asociado a la reacción de desprotonación del átomo de nitrógeno N3 para generar especies $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$. Se propone también una segunda reacción de desprotonación a $\text{pK}_{a2} = 8.8 \pm 0.5$ en la cual una molécula de agua de la especie $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ perdería un protón para originar la entidad $[\text{CuL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]$, si bien conviene reseñar que hasta la fecha no se ha conseguido aislar ningún hidróxidocomplejo sólido.

Este comportamiento ácido–base parece ser extrapolable al sistema Cu(II)/HL^M, obteniéndose en este caso valores de $\text{pK}_{a1} = 2.7 \pm 0.2$ y $\text{pK}_{a2} = 8.9 \pm 0.5$ ⁴⁰.

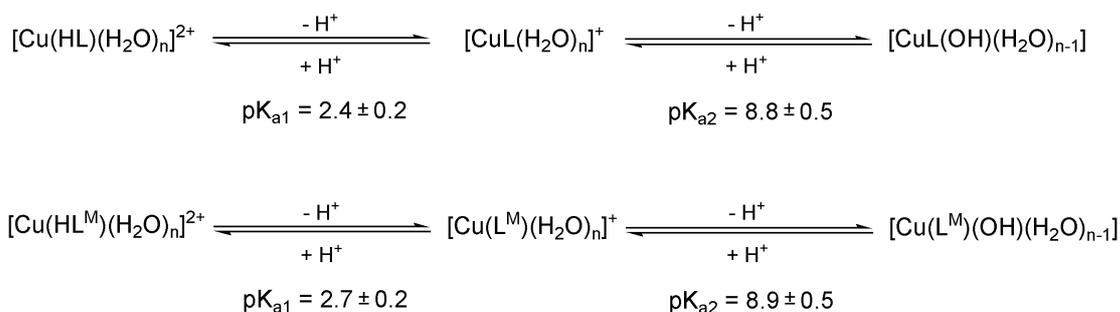


Figura 2.13. Equilibrios ácido–base de las especies Cu(II)/HL y Cu(II)/HL^M.

³⁶ (a) Bell, C. F.; Lott, K. A. K.; Hearn, N. *Polyhedron* **1987**, *6*, 39. (b) Parwana, H. K.; Singh, G. *Indian J. Chem.* **1987**, *26A*, 581.

³⁷ (a) Ainscough, E. W.; Baker, E. N.; Brodie, A. M.; Cresswell, R. J.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *172*, 185. (b) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Cresswell, R. J.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1737. (c) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1251. (d) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M.; Murray, K. S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 107. (e) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2125. (f) Bell, C. F.; Theocharis, C. R. *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 26. (g) Bingham, A. G.; Bögge, H.; Müller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493. (h) García–Tojal, J.; García–Jaca, J.; Cortés, R.; Rojo, T. Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 25. (i) García–Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3703. (j) García–Tojal, J.; Urtiaga, M. K.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2233. (k) Gómez–Saiz, P.; García–Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639. (l) Gómez–Saiz, P.; García–Tojal, J.; Maestro, M.; Mahía, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123. (m) Gómez–Saiz, P.; García–Tojal, J.; Mendía, A.; Donnadiou, B.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 518.

³⁸ Gómez–Saiz, P.; Gil–García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García–Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

³⁹ (a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Denny, W. A.; Finlay, G. J.; Ranford, J. D. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *70*, 175. (b) Beraldo, H.; Tosi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *125*, 173. (c) Knight, J. M.; Whelan, H.; Petering, D. H. *J. Inorg. Biochem.* **1979**, *11*, 327.

⁴⁰ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Denny, W. A.; Finlay, G. J.; Ranford, J. D. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *70*, 175.

El hecho de que el ligando se coordine al centro metálico en su forma aniónica o neutra ocasiona ciertos cambios en las distancias y ángulos de enlace. A su vez, existen algunos estudios estructurales relacionados con los sistemas tiosemicarbazonacobre(II) que permiten obtener conclusiones⁴¹ acerca de sus estructuras:

- Los complejos de tiosemicarbazonacobre(II) que incorporan el ligando HL/HL^M neutro pueden presentarse como monómeros⁴² o dímeros⁴³. Por el contrario, los compuestos que incorporan el ligando aniónico forman sistemas polinucleares⁴⁴, salvo algunos casos en los que existen coligandos muy voluminosos⁴⁵ o en el complejo [CuL₂]⁴⁶ mencionado anteriormente. En este sentido, abundan las entidades dinucleares [{CuLX}₂] que pueden clasificarse en dos tipos, como se muestra en la *Figura 2.14*. En estos complejos los centros metálicos pueden estar puenteados a través del átomo de azufre de la tiosemicarbazona (dímeros S-puente) o por un átomo del coligando (dímeros X-puente).

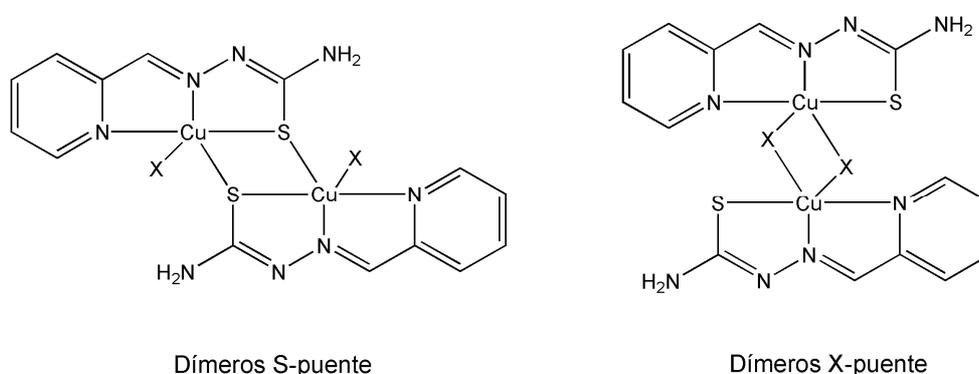


Figura 2.14. Estructura de los dímeros [{CuLX}₂] S-puente y X-puente.

- ⁴¹ (a) García-Tojal, J.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1123. (b) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639. (c) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Mendía, A.; Donnadieu, B.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 518.
- ⁴² (a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2125. (b) García-Tojal, J.; García-Jaca, J.; Cortés, R.; Rojo, T.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 25. (c) García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3703. (d) Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; García-Tojal, J. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1910.
- ⁴³ (a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Cresswell, R. J.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1737. (b) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1251. (c) Bingham, A. G.; Bögge, H.; Müller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493. (d) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M.; Mahía, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123.
- ⁴⁴ (a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M.; Murray, K. S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 107. (b) Bell, C. F.; Theocharis, C. R. *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 26. (c) Bingham, A. G.; Bögge, H.; Müller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493. (d) García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3703. (e) García-Tojal, J.; Urtiaga, M. K.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2233. (f) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639. (g) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Mendía, A.; Donnadieu, B.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 518.
- ⁴⁵ (a) Ainscough, E. W.; Baker, E. N.; Brodie, A. M.; Cresswell, R. J.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *172*, 185. (b) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Cresswell, R. J.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1737.
- ⁴⁶ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

- Junto a los dímeros centrosimétricos ya comentados se conoce también la existencia de otras especies dinucleares $[\{CuL\}_2X]$ en las que los centros metálicos se unen entre sí a través de un único coligando puente. Este caso se da en compuestos tanto con el ligando neutro, $[\{Cu(HL)\}_2(ox)]^{2+}$ (ox = oxalato)⁴⁷ (Figura 2.15.a), como aniónico, $[\{CuL\}_2(ox)]^{47}$ (Figura 2.15.b) y $[\{CuL\}_2(pz)]^{2+}$ (pz = pirazina)⁴⁸ (Figura 2.15.c). En otras ocasiones se tienen especies dinucleares S–puente en las que cada una de las entidades tiosemicarbonacobre(II) se une a un coligando diferente $[\{Cu(L^M)(H_2O)\}\{Cu(L^M)(SO_4)\}]^{49}$ (Figura 2.15.d) o S–puente y X–puente simultáneamente como ocurre en la especie $[\{Cu(L^M)\}_2(NO_3)]^{+49}$ (Figura 2.15.e). Un caso parecido al de la entidad $[\{Cu(L^M)\}_2(NO_3)]^+$ es el de la especie $[\{CuL\}_2(dca)]^+$ (dca = dicianamida)⁴⁸ (Figura 2.15.f), solo que en este caso, el coligando dca actúa como puente entre átomos de cobre de distintas entidades $[\{CuL\}_2]^{2+}$ para generar cadenas de dímeros.

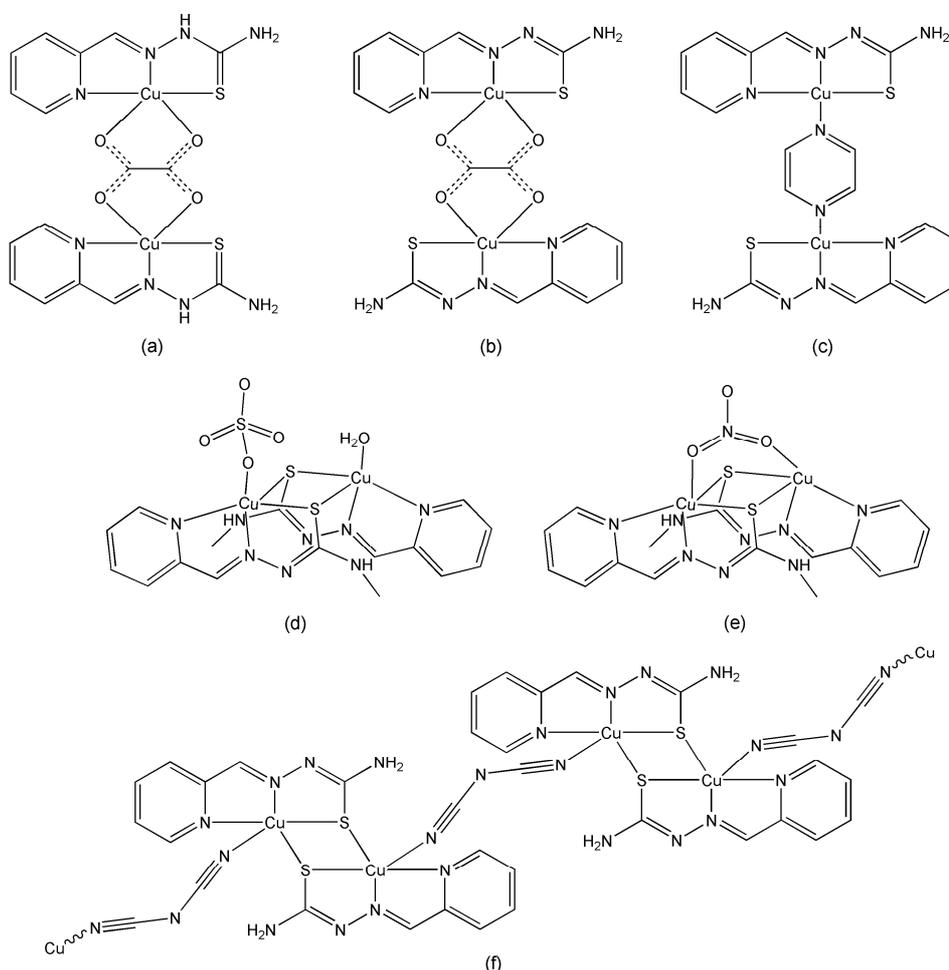


Figura 2.15. Estructura de las entidades dinucleares $[\{Cu(HL)\}_2(ox)]^{2+}$ (a), $[\{CuL\}_2(ox)]$ (b), $[\{CuL\}_2(pz)]^{2+}$ (c), $[\{Cu(L^M)(H_2O)\}\{Cu(L^M)(SO_4)\}]$ (d), $[\{Cu(L^M)\}_2(NO_3)]^+$ (e) y $[\{CuL\}_2(dca)]^+$ (f).

⁴⁷ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123.

⁴⁸ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; García-Tojal, J. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1910.

⁴⁹ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259.

2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

2.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.

Los complejos que se presentan en este *Capítulo* de la *Memoria* han sido sintetizados a partir de sales de Cu(II) y ligandos 2-piridinacetaldehído tiosemicarbazona (HL) o 2-piridinacetaldehído N4-metiltiosemicarbazona (HL^M). En la mayoría de los casos se ha empleado agua como disolvente, controlando su pH aunque, en algunas ocasiones, ha sido necesario el uso de disolventes orgánicos.

En primer lugar, se refiere la preparación de los ligandos tiosemicarbazona empleados, para pasar luego a describir más en detalle la síntesis de los complejos de Cu(II) con dichos ligandos.

2.2.1.1. Síntesis de los ligandos HL y HL^M.

El método de síntesis del ligando 2-piridinacetaldehído tiosemicarbazona aquí empleado es similar al descrito en la bibliografía⁵⁰ y se esquematiza en la *Figura 2.16*. Para ello, se hacen reaccionar a reflujo el 2-piridinacetaldehído (5.36 g, 50 mmol) y la tiosemicarbazida (4.56 g, 50 mmol) en 40 ml de etanol durante 4 horas. Pasado este tiempo, se filtra la suspensión resultante y el sólido obtenido, de color amarillo pálido, es lavado con unos mililitros de etanol y secado a vacío. Rdto.: 92 %.

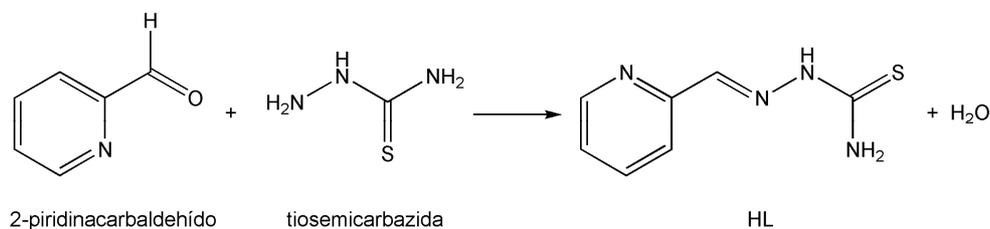


Figura 2.16. Reacción de síntesis del ligando HL.

Como paso previo a la síntesis de 2-piridinacetaldehído N4-metiltiosemicarbazona es imprescindible preparar N4-metiltiosemicarbazida⁵¹. Con este fin, se suspende hidrazina (2.50 g, 50 mmol) en 2 ml de agua en baño de hielo y, sobre ella, se vierte una disolución de metilisotiocianato (3.66 g, 50 mmol) en 5 ml de metanol. Al cabo de 30 minutos de reacción se filtra la suspensión y se obtiene un precipitado blanco que se lava con unos pocos mililitros de metanol y se seca a vacío. Rdto.: 81 %.

⁵⁰ Anderson, F. E.; Duca, C. J.; Scudi, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4967.

⁵¹ Noto, R.; Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1996**, *33*, 863.

La obtención de 2-piridinacetaldehído N4-metiltiosemicarbazona también ha sido publicada⁵². En nuestro caso, se ha realizado de forma análoga a la descrita para HL, empleando el 2-piridinacetaldehído (5.36 g, 50 mmol) y la N4-metiltiosemicarbazida (5.26 g, 50 mmol), ver *Figura 2.17*. Rdto.: 94 %.

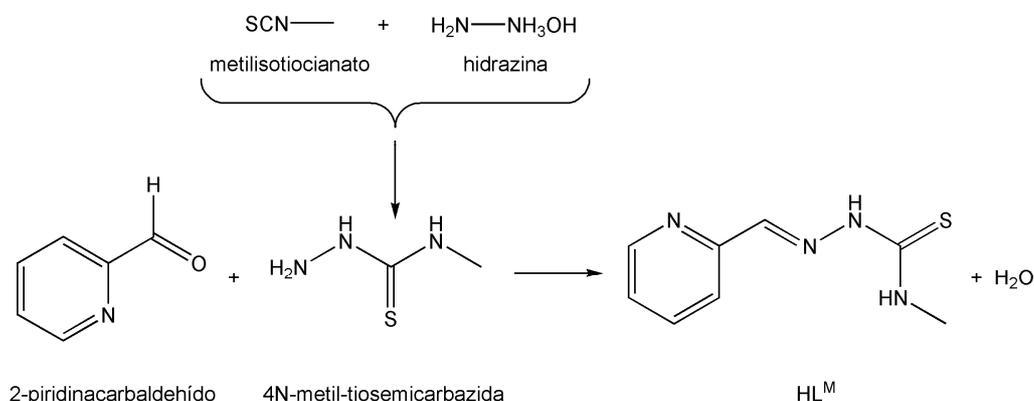


Figura 2.17. Reacción de síntesis del ligando HL^M.

2.2.1.2. Compuestos de tiosemicarbazona de cobre(II) con aniones perclorato.

➤ $\{[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{ClO}_4)]\}_n \cdot (\text{ClO}_4)_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**culclo4-cad**).

Se disuelve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua y se añade el ligando HL (0.180 g, 0.5 mmol) en sólido. Tras 30 minutos de reacción se filtra por gravedad y la disolución se lleva a pH = 4 con NaOH 1 y 0.1 M. Se mantiene la agitación durante una hora más, posteriormente se filtra y la disolución resultante se deja evaporar a temperatura ambiente. Dos semanas más tarde aparecieron cristales aptos para resolución estructural por difracción de rayos X. Estos cristales, de color verde botella, se filtraron, se lavaron con acetona y se secaron a vacío. Su composición analítica se muestra en la *Tabla 2.1*. Rdto.: 27 %.

Tabla 2.1. Análisis elemental del compuesto **culclo4-cad**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culclo4-cad (738.48 g/mol)	22.65	2.81	15.33	8.89
Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{11}\text{S}_2$	22.75	2.73	15.18	8.67

⁵² (a) West, D. X.; Bain, G. A.; Butcher, R. I.; Jasinski, J. P.; Pozniakiv, R. Y.; Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron* **1996**, *15*, 665. (b) West, D. X.; Bain, G. A.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 565.

➤ $[\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}_2]$ (**culclo4-din**).

En este caso se parte de dos disoluciones diferentes. Por un lado, se disuelve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 g, 0.5 mmol) en 5 ml de acetonitrilo y se vierte sobre una suspensión de HL (0.090 g, 0.5 mmol) en otros 5 ml de acetonitrilo. Se obtiene una disolución de color verde oscuro que se deja reaccionar durante 3 horas. Por otro lado, se disuelve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 g, 0.5 mmol) en 5 ml de acetonitrilo y se vierte sobre una suspensión de Hgua (0.075 g, 0.5 mmol) en otros 5 ml de acetonitrilo. Aquí también resulta una disolución verde oscura que se deja con agitación durante 3 horas. Pasado este tiempo, esta última disolución de $\text{Cu}(\text{II})/\text{Hgua}$ se vierte sobre la anterior de $\text{Cu}(\text{II})/\text{HL}$ y se deja reaccionar durante 8 horas más. Posteriormente, la suspensión obtenida se filtra para obtener un precipitado de color verde claro (0.047 g) que corresponde a la guanina que ha quedado sin reaccionar. Las aguas madres resultantes se dejan evaporar lentamente en un vaso de precipitados a temperatura ambiente. Al cabo de 2 meses se recogen unos pocos cristales de color verde musgo pertenecientes al complejo **culclo4-din**, los cuales son válidos para elucidar su estructura a partir de medidas de difracción de rayos X⁵³.

2.2.1.3. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones cloruro.

➤ $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}\}_2]$ (**culmcl**).

Este compuesto se sintetizó añadiendo el ligando HL^{M} (0.097 g, 0.5 mmol) en pequeñas porciones de sólido a una disolución de CuCl_2 (0.067 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua, calentando a 50–60 °C. Una vez finalizada la adición del ligando, se apagó la calefacción, manteniendo la agitación durante dos horas más. Transcurrido este tiempo se filtró, obteniendo un precipitado verde oscuro que fue lavado con agua y acetona (Tabla 2.2). Rdto.: 96 %.

Con el objetivo de obtener cristales se realizó un experimento en celda difusora en el que se hicieron reaccionar lentamente una disolución acuosa de CuCl_2 y otra de HL^{M} en acetonitrilo. Tres meses después se recogieron cristales verdes oscuros de suficiente calidad para su determinación estructural por difracción de rayos X.

Tabla 2.2. Análisis elemental del compuesto **culmcl**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culmcl (292.24 g/mol)	32.66	3.22	18.70	11.36
Calculado: $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClCuN}_4\text{S}$	32.88	3.10	19.17	10.97

⁵³ Con objeto de optimizar la síntesis del complejo **culclo4-din** se ha repetido el mismo proceso sin guanina. Estudios preliminares sobre el producto obtenido parecen indicar que éste no es igual al compuesto buscado.

2.2.1.4. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones sulfato.

➤ $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{CuL}(\text{SO}_4)\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*culso4-din*).

Se disuelve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.250 g, 1 mmol) en 30 ml de agua y se añade lentamente el ligando HL (0.180 g, 1 mmol) en sólido. Tras 30 minutos agitando la disolución, se filtra por gravedad y el filtrado resultante se basifica hasta $\text{pH} = 5$ con NaOH 1 y 0.1 M. Tras dos horas de reacción se filtra a vacío la suspensión obtenida, resultando un sólido verde oscuro que se lava con un poco de agua y se seca a vacío. La *Tabla 2.3* recoge los resultados de su análisis elemental. Rdto.: 64 %.

Al cabo de 20 días se recogieron en las aguas madres de la reacción cristales del compuesto anterior aptos para resolución estructural por difracción de rayos X.

Tabla 2.3. Análisis elemental del compuesto *culso4-din*.

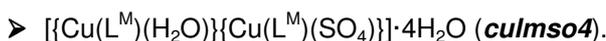
Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>culso4-din</i> (617.62 g/mol)	27.39	3.35	17.81	13.86
Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_3$	27.23	2.94	18.14	15.57

➤ $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{CuL}(\text{SO}_4)\}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*culso4-cad*).

Se disuelve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.125 g, 0.5 mmol) en 20 ml de agua y se añade Na_2SO_4 (0.071 g, 0.5 mmol) en sólido. Por otro lado, se prepara una disolución acuosa de 20 ml de volumen de Et_4NBr (0.210 g, 1 mmol) donde se añade Ti_2SO_4 (0.252 g, 0.5 mmol). La suspensión que se genera se filtra sobre la disolución de $\text{Cu}(\text{II})$ para eliminar el TIBr que aparece como precipitado. Posteriormente se añade el ligando HL (0.090 g, 0.5 mmol) y, tras 30 minutos con agitación, se filtra por gravedad y se ajusta su pH a 5 con NaOH 1 y 0.1 M. Se forma una suspensión que se mantiene dos horas más con agitación. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío, aislando una pequeña cantidad de sólido que resulta ser $[\{\text{CuLBr}\}_2]$ (0.020 g), debido a que no todo el Br^- inicial precipita en forma de TIBr . La disolución resultante se deja evaporar a temperatura ambiente y unos 20 días después aparecen cristales de color verde oscuro en el seno de dicha disolución, los cuales son filtrados y secados a vacío (ver *Tabla 2.4*).

Tabla 2.4. Análisis elemental del compuesto *culso4-cad*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>culso4-cad</i> (617.62 g/mol)	27.41	3.03	17.27	14.88
Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_3$	27.23	2.94	18.14	15.57



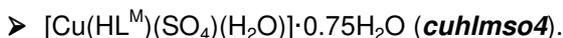
Este compuesto y su caracterización estructural han sido publicados con anterioridad⁵⁴, sin embargo, su obtención entonces fue fortuita a partir de una reacción de desulfuración. Nosotros hemos desarrollado un método racional de síntesis que se presenta a continuación.

Se disuelve $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.250 g, 1 mmol) en 30 ml de agua y se añade el ligando HL^{M} (0.194 g, 1 mmol) en sólido. Tras 30 minutos de reacción se filtra la disolución y se lleva el filtrado a $\text{pH} = 5$ con NaOH 1 y 0.1 M. Seguidamente, se deja reaccionar dos horas más, se filtra a vacío y el precipitado resultante, de color verde oscuro, se lava con agua y acetona. Su composición analítica se indica en la *Tabla 2.5*. Rdto.: 81 %.

Al cabo de 15 días aparecen cristales verdes oscuros en las aguas madres de la reacción correspondientes al compuesto **culmso4**.

Tabla 2.5. Análisis elemental del compuesto **culmso4**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culmso4 (699.73 g/mol)	27.50	4.54	16.06	13.27
Calculado: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_9\text{S}_3$	27.46	4.03	16.01	13.75



Se prepara una disolución de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.125 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua y se añade HL^{M} (0.097 g, 0.5 mmol) en sólido. Se filtra al cabo de 30 minutos y se acidifica el filtrado hasta $\text{pH} = 2$ con H_2SO_4 diluido. Se deja la disolución con agitación durante tres horas controlando el pH y, al no observar ningún cambio, se filtra por gravedad. Un mes más tarde aparecen cristales de color verde azulado en la disolución que son filtrados y secados a vacío (ver *Tabla 2.6*). Rdto.: 50 %.

Tabla 2.6. Análisis elemental del compuesto **cuhlms04**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: cuhlms04 (385.39 g/mol)	25.65	3.24	14.21	16.91
Calculado: $\text{C}_8\text{H}_{13.5}\text{CuN}_4\text{O}_{5.75}\text{S}_2$	26.15	3.16	15.25	17.46

⁵⁴ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259.

2.2.1.5. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato.

➤ $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{SiF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**culsif6**).

Se disuelve CuF_2 (0.102 g, 1 mmol) en la mínima cantidad de agua posible y se gotea sobre esta disolución otra del ligando HL (0.180 g, 1 mmol) en 40 ml de acetona. Una vez finalizada la adición, se deja reaccionar con agitación durante dos horas y se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío el precipitado obtenido, un sólido verde hierba que se identifica como **culf**⁵⁵. Al cabo de veinte días se aislaron cristales de color verde oscuro aparecidos en las aguas madres, correspondientes al compuesto **culsif6**. Su resolución estructural ha permitido establecer la fórmula $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{SiF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para **culsif6**, donde el anión hexafluorosilicato es generado *in situ*.

Posteriormente se ha diseñado un método racional para la síntesis del compuesto **culsif6**. Para ello, se disuelven por separado el ligando HL (0.090 g, 0.5 mmol) en 40 ml de acetona y $\text{Cu}(\text{SiF}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁶ (0.157 g, 0.5 mmol) en 5 ml de agua. A continuación, se gotea lentamente la disolución de hexafluorosilicato de cobre sobre la de tiosemicarbazona con ayuda de un embudo de adición. Al cabo de 30 minutos se filtra la suspensión resultante y se lava el precipitado con un poco de acetona, obteniéndose un sólido verde oscuro, correspondiente a **culsif6**, que es secado a vacío (Tabla 2.7). Rdto.: 93 %.

Tabla 2.7. Análisis elemental del compuesto **culsif6**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culsif6 (735.72 g/mol)	22.81	3.59	14.82	8.82
Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}$	22.86	3.56	15.23	8.72

➤ $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2][\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SiF}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**culmsif6**).

Por un lado se disuelve el ligando HL^M (0.097 g, 0.5 mmol) en 40 ml de acetona y por otro $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.157 g, 0.5 mmol) en 5 ml de agua. A continuación, se añade la disolución de tiosemicarbazona sobre la de la sal de cobre empleando un embudo de adición. Al cabo de 30 minutos se filtra la suspensión resultante y se lava el precipitado con un poco de acetona, resultando un sólido verde oscuro, correspondiente al compuesto **culmsif6**, que es secado a vacío. Su análisis elemental se recoge en la Tabla 2.8. Rdto.: 64 %.

⁵⁵ El compuesto **culf** parece ser una mezcla de sustancias que no ha podido ser identificada con certeza. Análisis elemental encontrado (%): C: 26.44, H: 3.48, N: 17.41, S: 10.35. Bandas de IR (cm^{-1}): 3437(f), 3277(m), 3127(f), 1628(f), 1603(f), 1558(d), 1483(f), 1449(mf), 1438(mf), 1381(m), 1316(m), 1292(m), 1268(d), 1256(d), 1228(m), 1170(f), 1155(m), 1105(d), 913(m), 886(d), 879(d), 782(m), 730(d), 625(m), 470(m), 420(d).

⁵⁶ Se disuelve el compuesto $\text{Cu}(\text{CO}_3)\text{Cu}(\text{OH})_2$ (0.884 g, 4 mmol) en 40 ml de H_2SiF_6 , observándose un desprendimiento gaseoso. La disolución resultante se lleva al rotavapor hasta casi sequedad, obteniéndose un precipitado azul que se filtra y se seca a vacío. Dicho sólido corresponde a $\text{Cu}(\text{SiF}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rdto.: 90 %.

El compuesto **culmsif6** se recristaliza en etanol y al cabo de diez días aparecen cristales verdes oscuros del mismo complejo aptos para su resolución estructural.

Tabla 2.8. Análisis elemental del compuesto **culmsif6**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culmsif6 (781.77 g/mol)	23.17	4.13	13.74	7.77
Calculado: C ₁₆ H ₃₂ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₇ S ₂ Si	24.58	4.13	14.34	8.20

- Cu(HL)(SiF₆)·4H₂O (**cuhsif6**), {Cu(HL)(H₂O)(SiF₆)}_n·nH₂O (**cuhsif6-cad**) y Cu(HL^M)(SiF₆)·3H₂O (**culmsif6**).

Para sintetizar el compuesto **cuhsif6** se disuelve CuSiF₆·6H₂O (0.157 g, 0.5 mmol) en 5 ml de agua donde se añade lentamente el ligando HL (0.090 g, 0.5 mmol) en sólido manteniendo una fuerte agitación. Tras dos horas de reacción no se observa aparición de precipitado, por lo que se lleva la disolución al rotavapor hasta casi sequedad. La suspensión resultante se filtra a vacío y el precipitado obtenido, de color azul turquesa (**cuhsif6**), se lava con acetona y se seca a vacío (Tabla 2.9). Rdto.: 47 %.

Con la intención de obtener cristales de **cuhsif6** se disuelve el complejo **culsi6** (0.162 g) en 10ml de agua y esta disolución, que posee un pH inicial comprendido entre 4 y 5, se acidifica hasta pH = 2 con ácido hexafluorosilícico. Seguidamente se filtra por gravedad y dicho filtrado se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 10 días se aislan cristales de color azul turquesa aptos para resolución estructural mediante difracción de rayos X correspondientes al complejo **cuhsif6-cad** (Tabla 2.9).

La síntesis del complejo **culmsif6** es análoga a la llevada a cabo para **cuhsif6**, pero empleando el ligando HL^M (0.097 g, 0.5 mmol). Su composición analítica se muestra en la Tabla 2.9. Rdto.: 14 %.

Tabla 2.9. Análisis elemental de los compuestos **cuhsif6**, **cuhsif6-cad** y **culmsif6**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: cuhsif6 (457.90 g/mol)	18.34	3.43	12.01	6.93
Calculado: C ₇ H ₁₆ CuF ₆ N ₄ O ₄ SSi	18.36	3.52	12.24	7.00
Encontrado: cuhsif6-cad (421.90 g/mol)	20.02	3.01	12.96	8.01
Calculado: C ₇ H ₁₂ CuF ₆ N ₄ O ₂ SSi	19.98	2.63	13.31	7.62
Encontrado: culmsif6 (453.91 g/mol)	21.03	3.27	12.35	6.24
Calculado: C ₈ H ₁₆ CuF ₆ N ₄ O ₃ SSi	21.17	3.55	12.34	7.06

2.2.1.6. Discusión.

En este *Apartado* de la *Memoria* se ha descrito la síntesis de compuestos que contienen entidades tiosemicarbonacobre(II) unidas a distintos ligandos inorgánicos sencillos. Entre los preparados con el anión sulfato, cabe mencionar que el complejo **culmso4** ya había sido publicado previamente⁵⁷ pero su obtención se produjo de forma inesperada a partir de una reacción de desulfuración y no se disponía para él de un procedimiento racional de síntesis. Además, se ha desarrollado un procedimiento sintético que ha permitido obtener un complejo de tiosemicarbonacobre(II) con el ligando HL^M neutro, **culhmso4**, que, como veremos en el siguiente *Apartado*, sirvió también para obtener monocristales aptos para su resolución estructural. La síntesis y caracterización estructural del compuesto análogo con el ligando HL ya había sido publicada con anterioridad⁵⁸.

Se han desarrollado también dos métodos preparativos que han conducido a la obtención de sendos isómeros estructurales, **culso4-din** y **culso4-cad**. En la síntesis del primer complejo se emplea una proporción de (CuL)⁺:(SO₄)²⁻ de 1:1 y en ella se consigue aislar un precipitado al mantener la mezcla con agitación durante 2 horas a pH = 5. En el segundo compuesto, la proporción de (CuL)⁺:(SO₄)²⁻ empleada es de 1:3 y, en esta ocasión, no hay precipitación inmediata de compuesto alguno que contenga sulfato. Este hecho induce a pensar que el exceso de aniones sulfato presente en este segundo caso puede llevar a la formación de sulfatocomplejos solubles de Cu(II), cuyas constantes de solubilidad poseen valores de logβ₁ = 1.0, logβ₂ = 1.1 y logβ₃ = 2.3 que apoyan esta posibilidad⁵⁹. Sin embargo, un exceso de aniones sulfato no es condición suficiente para asegurar la formación del compuesto **culso4-cad**, como prueban otras experiencias similares⁶⁰.

Asimismo, se han obtenido dos derivados que contienen el anión perclorato y el ligando L⁻: **culclo4-din**, que está constituido por un dímero, y **culclo4-cad**, formado por cadenas. Los procedimientos sintéticos empleados en estos casos son muy diferentes ya que **culclo4-cad** se obtiene a partir de una disolución acuosa a pH = 4 con una relación 1:1 de Cu(II):HL mientras que **culclo4-din** se cristaliza a partir de una disolución en acetonitrilo con una proporción 2:1:1 de Cu(II):HL:Hgua. Es por ello que se hace difícil determinar si el factor más influyente para obtener una u otra forma es el disolvente, la estequiometría, el tiempo de reacción o algún otro por determinar. La bibliografía recoge la síntesis y la estructura cristalina de otro complejo de Cu(II) con el ligando HL desprotonado y aniones perclorato⁶¹, [CuL(bpy)]ClO₄. En este caso, el centro metálico aparece unido al ligando tiosemicarbona y a una bipyridina. Se conoce también la

⁵⁷ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259.

⁵⁸ Bingham, A. G.; Bogge, H.; Muller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493.

⁵⁹ Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons; New York **1963**.

⁶⁰ Se disuelve CuSO₄·5H₂O (0.125g, 0.5mmol) en 20 ml de agua y se añade Na₂SO₄ (0.355g, 2.5mmol). Por otro lado, se disuelve NBu₄PF₆ (0.969g, 2.5mmol) en 10 ml de agua y se filtra sobre la disolución anterior. A continuación se echa HL (0.090g, 0.5mmol) en sólido y se deja reaccionar durante 30 minutos. Pasado este tiempo se filtra por gravedad, se ajusta el pH a 5 con NaOH 1 y 0.1 M y se mantiene con agitación durante 2 horas más. Al no obtener ningún precipitado, se filtra por gravedad la disolución resultante y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de una semana se obtienen cristales junto con impurezas. Los cristales corresponden al complejo **culso4-din** junto con impurezas de alguna sal de tetrabutilamonio.

⁶¹ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1737.

estructura del complejo análogo con el ligando neutro⁶², $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{ClO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Todos los intentos realizados para obtener complejos de Cu(II) con el ligando HL^{M} neutro o desprotonado y aniones perclorato condujeron a resultados insatisfactorios.

A pesar de que la bibliografía muestra la síntesis de varios complejos de tiosemicarbonacobre(II) y aniones haluro para los ligandos HL o HL^{M} aniónicos^{62,63}, no conocemos ningún estudio referido a $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}\}_2]$ (**culmcl**).

El primer compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato de los que aquí se han presentado, **culsif6**, fue obtenido de manera accidental, ya que dichos aniones fueron generados en el propio medio de reacción a partir de los aniones fluoruro que atacaron las paredes de vidrio del vaso de precipitados para conducir a la formación de los aniones hexafluorosilicato antes mencionados. Estudios posteriores han permitido diseñar procedimientos racionales de síntesis que han conducido a la obtención de cinco compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato en los que los ligandos HL y HL^{M} se encuentran en su forma neutra (**cuhlsif6**, **cuhlsif6-cad** y **cuhlmsif6**) o desprotonada (**culsif6** y **culmsif6**).

2.2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

2.2.2.1. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones perclorato.

➤ $[\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}_2]$ (**culclo4-din**) y $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]\}_n \cdot (\text{ClO}_4)_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**culclo4-cad**).

Las estructuras de los compuestos **culclo4-din** y **culclo4-cad** se han resuelto a partir de medidas de difracción de rayos X sobre monocristal. Los parámetros cristalográficos y las condiciones de las tomas de datos se recogen en la *Tabla 2.10*. Los principales valores de longitudes de enlace y ángulos se muestran en la *Tabla 2.11*.

La red cristalina del complejo **culso4-din** está formada por dímeros centrosimétricos $[\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}_2]$ (*Figura 2.18.a*) mientras que en **culclo4-cad** se compone de cadenas $\{[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]\}^+\}_n$ donde las tiosemicarbonas actúan como ligando tetradentado puente uniéndose a un centro metálico a través de su terna quelante NNS y a otro átomo de Cu(II) por medio de su átomo de nitrógeno N3 (*Figuras 2.18.b y c*). Los dos centros metálicos de esta entidad completan sus esferas de coordinación de forma diferente, uno se enlaza al átomo de oxígeno de un anión perclorato y el otro a una molécula de agua. La red cristalina de este complejo se completa con un contraión perclorato y dos moléculas de agua de cristalización.

⁶² Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2125.

⁶³ (a) García-Tojal, J.; Urtiaga, M. K.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2233. (b) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639.

Tabla 2.10. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para los compuestos *culclo4-din* y *culclo4-cad*.

	<i>culclo4-din</i>	<i>culclo4-cad</i>
Datos físicos y cristalográficos		
Fórmula	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₈ O ₈ S ₂	C ₂₈ H ₄₀ Cl ₄ Cu ₄ N ₁₆ O ₂₂ S ₄
M (g·mol ⁻¹)	684.43	1476.96
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	C 2/c
a (Å)	14.812(14)	15.172(5)
b (Å)	9.144(4)	11.583(5)
c (Å)	17.494(9)	29.439(5)
α (°)	90	89.783(5)
β (°)	104.95(9)	95.350(5)
γ (°)	90	90.386(5)
V (Å ³)	2289(3)	5151(3)
Z	4	4
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	2.356	2.092
F (000)	1368	2976
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.986	1.905
Morfología	Prisma	Prisma
Color	Verde	Verde
Tamaño (mm)	0.20 x 0.14 x 0.10	0.15 x 0.12 x 0.11
Condiciones de registro y refinamiento		
Difractómetro	Oxford Diffraction Xcalibur 2	Oxford Diffraction Xcalibur 2
Detector	Detector de área CCD	Detector de área CCD
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (MoKα) (Å)	0.71069	0.71069
Monocromador	Grafito	Grafito
Modo de barrido	ω-scan	ω-scan
Intervalo de θ (°)	2.41 – 26.06	2.21 – 25.82
Intervalos hkl	-18 ≤ h ≤ 18, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 20	-16 ≤ h ≤ 18, -13 ≤ k ≤ 14, -36 ≤ l ≤ 35
Reflexiones medidas	8551	11721
Reflexiones independientes	2226	4472
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	1099	3352
Parámetros	163	356
Restricciones	0	6
Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
S	0.802	0.943
Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	0.994 / -0.996	0.850 / -0.453
R / Rw ^[a] [I > 2σ(I)]	0.0516 / 0.1126	0.0367 / 0.0921
R / Rw [todos los datos]	0.1265 / 0.1329	0.0539 / 0.0971

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0556$ para *culclo4-din*, $a = 0.0657$ para *culclo4-cad* y $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para ambos.

Todos los iones Cu(II) presentes en estos compuestos poseen un entorno de coordinación pentacoordinado. La geometría del mismo se estudia por medio del parámetro τ , donde $\tau = (\alpha - \beta)/60$, siendo α el ángulo mayor en el poliedro de coordinación del átomo central y β el segundo ángulo en magnitud⁶⁴. El valor de τ es 0 para entornos de coordinación piramidales de base cuadrada y 1 cuando son bipirámides trigonales. En el caso del compuesto *culclo4-din*, $\tau = 0.25$, mientras que el derivado *culclo4-cad* presenta valores de $\tau = 0.15$ y 0.10 , para Cu1 y Cu2, respectivamente.

⁶⁴ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

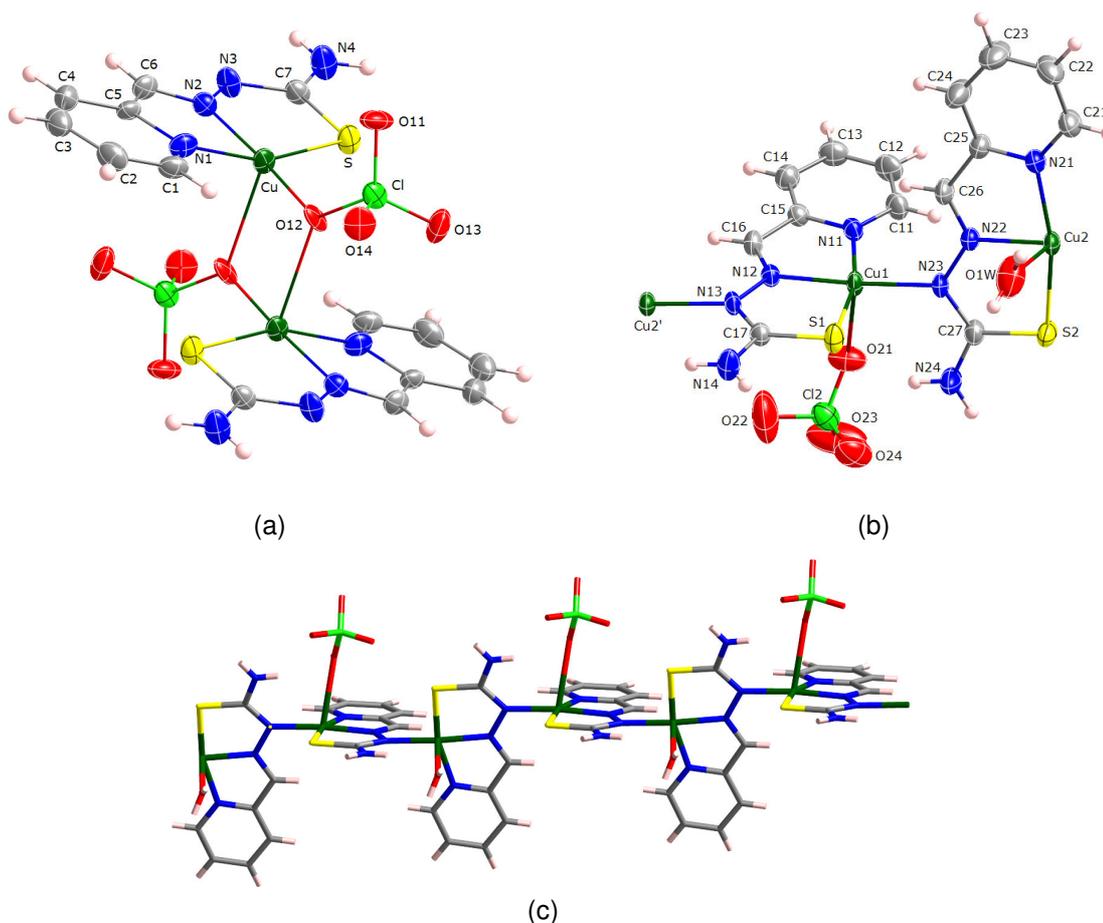


Figura 2.18. Estructura molecular del compuesto **culclo4-din** (a) y del fragmento $\{([\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{ClO}_4)]^+)_n$ en **culclo4-cad** (b) donde los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 50 %. Representación de la cadena $\{([\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{ClO}_4)]^+)_n$ del compuesto **culclo4-cad** (c).

El centro metálico del compuesto **culclo4-din** se coordina al ligando tiosemicarbazona desprotonado L^- por medio de sus átomos de nitrógeno piridínico (N1) y azometínico (N2) además de por su átomo de azufre (S) y a un átomo de oxígeno del anión perclorato (O12). Estos cuatro átomos constituyen el plano basal de la pirámide mientras que la posición apical se encuentra ocupada por el átomo de oxígeno O12' del otro anión perclorato, el cual hace de puente entre los dos centros metálicos del dímero. Esta distancia intradimérica es $\text{Cu}\cdots\text{Cu}^{\text{i}} = 3.3219(17) \text{ \AA}$, mientras que la menor distancia interdimérica existente en este compuesto es $\text{Cu}\cdots\text{Cu}^{\text{ii}} = 8.52 \text{ \AA}$ ($i = -x+1/2, -y+1/2, -z$; $ii = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2$).

En el compuesto **culclo4-cad** el plano basal de la pirámide, tanto en el caso de Cu1 como para Cu2, está constituido por los tres centros de quelación de la tiosemicarbazona (N1, N2 y S) y por el átomo de nitrógeno N3' de la tiosemicarbazona adyacente mientras que la posición apical está ocupada por el átomo de oxígeno del anión perclorato en la entidad 1 (O21) y por una molécula de agua en la entidad 2 (O1W). El ángulo formado por los planos NNS de las dos entidades tiosemicarbazonacobre(II) es de 72.86° . La mínima distancia entre dos átomos Cu1 y Cu2 consecutivos dentro de una misma cadena es de 4.840 \AA .

Tabla 2.11. Principales longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de los compuestos *culclo4-din* y *culclo4-cad*.

		<i>culclo4-din</i>	<i>culclo4-cad</i>	
		[CuL(ClO ₄)]	Entidad 1 [CuL(ClO ₄)]	Entidad 2 [CuL(H ₂ O)] [†]
Cu–N	Cu–N1	2.015(2)	1.991(3)	2.007(3)
	Cu–N2	1.9539(9)	1.981(3)	1.979(3)
	Cu–N3'	–	2.011(3)	2.011(3)
Cu–S	Cu–S	2.283(2)	2.2294(12)	2.2383(10)
Cu–O	Cu–O _{ClO₄}	1.9198(9)	2.667	–
	Cu–O' _{ClO₄} ⁱ	2.3253(19)	–	–
	Cu–O _{H₂O}	–	–	2.541
C–N	C6–N2	1.2818(14)	1.276(5)	1.279(5)
	C7–N3	1.3462(12)	1.340(5)	1.346(5)
	C7–N4	1.3248(8)	1.325(5)	1.312(5)
N–N	N2–N3	1.3719(9)	1.374(4)	1.380(4)
C–S	C7–S	1.7068(8)	1.733(4)	1.731(4)
N–Cu–O	N2–Cu–O _{ClO₄}	175.30(2)	–	–
N–Cu–S	N1–Cu–S	160.48(3)	165.65(9)	165.54(9)
N–Cu–N	N2–Cu–N3'	–	174.65(11)	171.46(12)
Cu–N–N	Cu–N2–N3	119.96(2)	122.8(2)	123.6(2)
N–N–C	N2–N3–C7	115.65(4)	111.5(3)	110.8(3)
N–C–N	N3–C7–N4	116.45(4)	117.9(3)	117.6(3)
S–C–N	S–C7–N3	122.72(3)	124.9(3)	124.8(3)
	S–C7–N4	120.83(2)	117.2(3)	117.5(3)

(i = -x+1/2, -y+1/2, -z).

El entramado tridimensional de *culclo4-cad* evidencia la existencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y de ellas con los aniones perclorato, que conectan cadenas distintas extendidas a lo largo de direcciones tanto paralelas como perpendiculares. Además, se aprecian otros enlaces de esta naturaleza entre los aniones perclorato y fragmentos de tiosemicarbona, especialmente su grupo amino terminal. En el complejo *culso4-din* se observan enlaces de hidrógeno interdimericos en los que participan los ligandos tiosemicarbona y los aniones perclorato. La *Figura 2.19* muestra los enlaces de hidrógeno más representativos de los compuestos *culclo4-din* y *culclo4-cad*, cuyos parámetros estructurales se recogen en la *Tabla 2.12*.

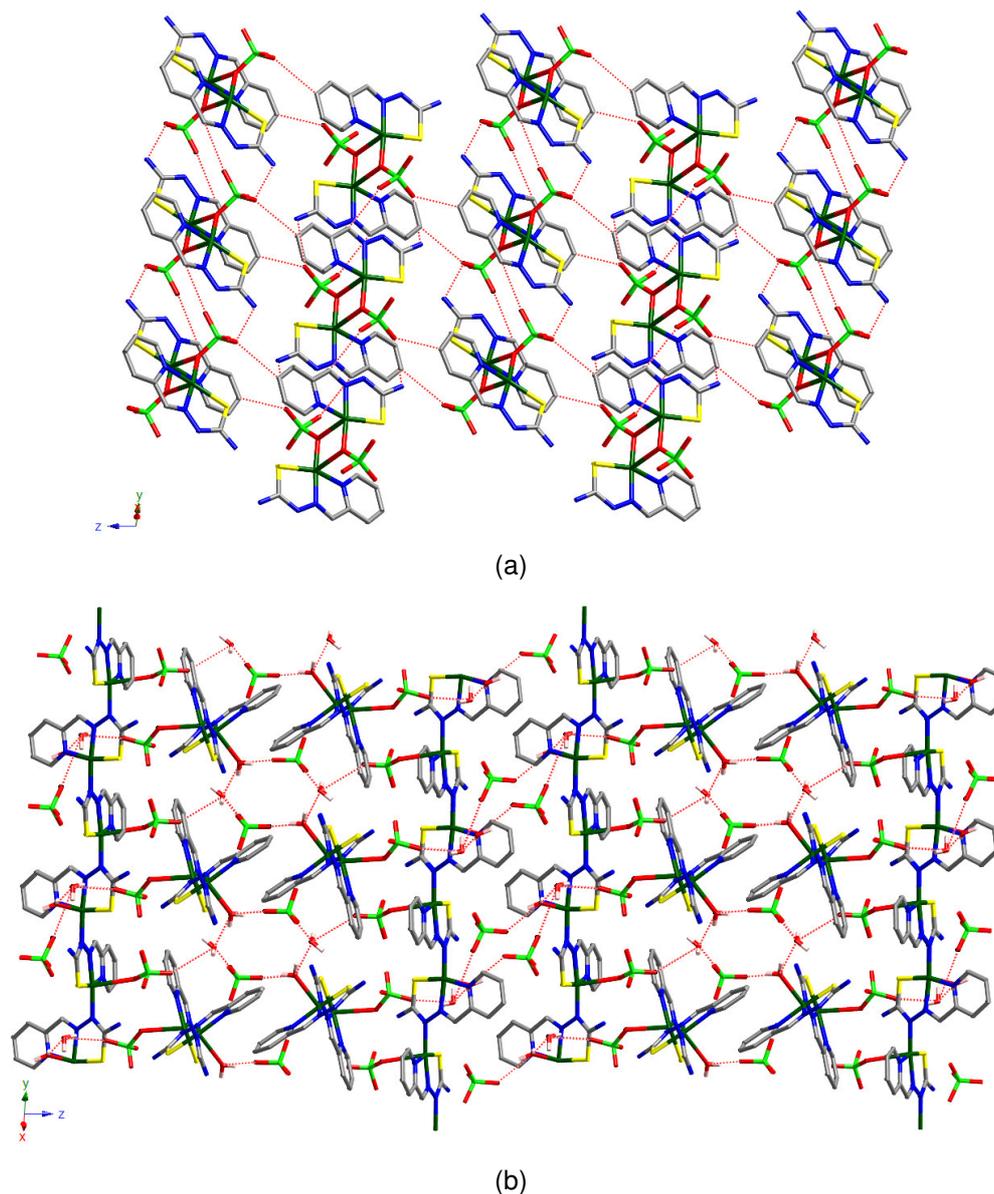


Figura 2.19. Vista de la red cristalina de los compuestos **culclo4-din** (a) y **culclo4-cad** (b). Los átomos de hidrógeno de las moléculas de tiosemicarbazona han sido omitidos para mayor claridad y los enlaces de hidrógeno se representan en línea discontinua.

Asimismo, se aprecia la presencia de apilamiento π - π entre anillos piridínicos pertenecientes a dos fragmentos $[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]$ de diferentes dímeros en **culclo4-din** y de cadenas con direcciones opuestas en **culclo4-cad**. La mínima separación entre átomos de estos anillos es $\text{C3}\cdots\text{C3}^i = 3.255(3) \text{ \AA}$ y $\text{C13}\cdots\text{C13}^{ii} = 3.3458(5) \text{ \AA}$ para **culclo4-din** y **culclo4-cad** respectivamente ($i = -x, y, -z-1/2$; $ii = -x+2, y, -z+1/2$). El resto de los parámetros empleados para caracterizar estas interacciones se muestran en el apartado de la *Discusión*.

Tabla 2.12. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D-H...A) para los compuestos *culclo4-din* y *culclo4-cad*.

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
<i>culclo4-din</i>				
N4-H4A...O13 ⁱ	0.860	1.994	2.842(1)	168.5
C6-H6...O14 ⁱ	0.930	2.598	3.239(1)	126.6
N4-H4B...O11 ⁱⁱ	0.860	2.095	2.916(2)	159.4
C3-H3...O13 ⁱⁱⁱ	0.930	2.359	3.275(4)	168.1
<i>culclo4-cad</i>				
N14-H141...O1W	0.860	2.091	2.918(1)	160.9
N24-H242...O22	0.860	2.279	3.054(1)	150.0
O1W-H11W...O2W	0.850	2.014	2.808(1)	155.2
O2W-H22W...O23	0.850	2.603	3.092(0)	117.7
N14-H142...O12 ^{iv}	0.860	2.104	2.947(1)	155.9
O2W-H21W...O11 ^{iv}	0.850	2.592	3.370(1)	152.8
O1W-H12W...O13 ^v	0.850	2.087	2.886(0)	156.4
C26-H26...O14 ^{vi}	0.930	2.442	3.335(1)	161.2
N24-H241...O21 ⁱⁱ	0.860	2.340	3.080(1)	144.3
N24-H241...O24 ⁱⁱ	0.860	2.326	2.994(1)	134.7

(i = x, y+1, z; ii = -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; iii = x-1/2, -y+1/2, z-1/2; iv = x-1/2, y-1/2, z; v = -x+3/2, -y+1/2, -z; vi = x-1/2, y+1/2, z).

2.2.2.2. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con aniones cloruro.

➤ $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}\}_2]$ (*culmcl*).

La estructura del compuesto *culmcl* está constituida por dímeros centrosimétricos que contienen entidades $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}]$, unidas a través de los átomos de azufre de las tiosemicarbonas (Figura 2.20 y Tablas 2.13 y 2.14). El centro metálico se encuentra en un entorno geométrico muy próximo a la pirámide de base cuadrada⁶⁵ ($\tau = 0.02$). Los tres centros de coordinación de la tiosemicarbona [N1, N2 y S] junto al átomo de cloro forman el plano basal de la pirámide. El átomo de azufre de la tiosemicarbona de la unidad centrosimétrica ocupa la posición apical. Los átomos de cobre dentro del dímero se encuentran separados por $3.5874(14)^i$ Å ($i = -x+1, -y+1, -z+1$), mientras que la menor distancia entre iones metálicos pertenecientes a diferentes dímeros es de 4.974^{ii} Å ($ii = -x+1, -y, -z+1$).

⁶⁵ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

Tabla 2.13. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto *culmcl*.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₈ S ₂	Difractómetro	Bruker SMART
M (g·mol ⁻¹)	584.48	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Triclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	P-1	λ (MoKα) (Å)	0.71069
a (Å)	7.9691(12)	Monocromador	Grafito
b (Å)	8.256(3)	Modo de barrido	ω-scan
c (Å)	9.436(2)	Intervalo de θ (°)	2.40 – 25.00
α (°)	64.199(5)	Intervalos hkl	-9 ≤ h ≤ 9
β (°)	78.297(6)		-9 ≤ k ≤ 9
γ (°)	71.238(9)		-11 ≤ l ≤ 11
V (Å ³)	527.8(3)	Reflexiones medidas	5019
Z	1	Reflexiones independientes	1823
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	2.488	Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	1573
F (000)	294	Parámetros	137
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.839	Restricciones	0
Morfología	Lámina	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Color	Verde	S	1.063
Tamaño (mm)	0.60 x 0.30 x 0.02	Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	0.384 / -0.396
		R / Rw ^[a] [I>2σ(I)]	0.0317 / 0.0810
		R / Rw [todos los datos]	0.0383 / 0.0874

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0515$, $b = 0.0000$ y $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$.

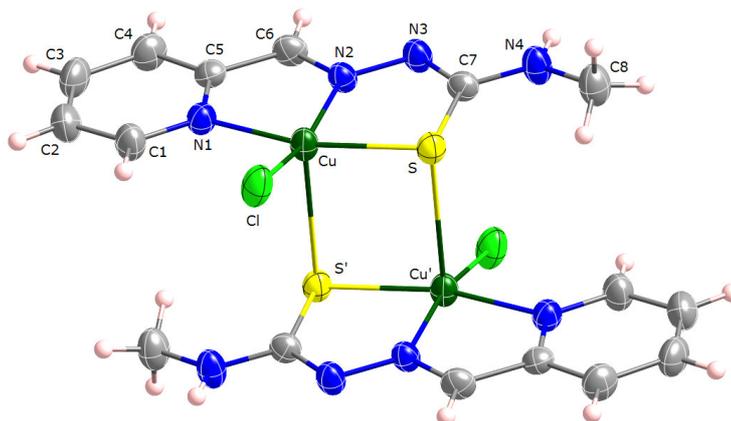


Figura 2.20. Estructura del compuesto *culmcl*. Los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 50%.

La red cristalina del compuesto *culmcl* queda estabilizada por la presencia de débiles enlaces de hidrógeno (Figura 2.21), cuyos valores se recogen en la Tabla 2.15. Además de éstos, las cortas distancias que separan los dímeros, $N3 \cdots C1^i = 3.419(6)$ Å ($i = -x+1, -y, -z+1$), sugieren la existencia de apilamiento π - π entre el anillo de piridina y el fragmento de tiosemicarbazona de dos entidades dinucleares adyacentes. Sus parámetros más importantes se estudian en el Apartado de la Discusión.

Tabla 2.14. Principales longitudes y ángulos de enlace del compuesto *culmcl*.

		Longitud (Å)		Ángulo (°)	
Cu–N	Cu–N1	2.035(2)	N–Cu–S	N1–Cu–S	164.23(8)
	Cu–N2	1.981(3)		N–Cu–Cl	N2–Cu–Cl
Cu–Cl	Cu–Cl	2.2285(10)	Cu–N–N	Cu–N2–N3	124.43(19)
	Cu–S	Cu–S		2.2744(10)	N–N–C
		Cu–S ⁱ	2.8356(12)	N–C–N	N3–C7–N4
C–N	C6–N2	1.287(4)	S–C–N	S–C7–N3	124.8(2)
	C7–N3	1.342(4)		S–C7–N4	119.3(2)
	C7–N4	1.329(4)	C–N–C	C7–N4–C8	125.6(3)
	C8–N4	1.444(4)		Cu–S–Cu	Cu–S–Cu ⁱⁱ
N–N	N2–N3	1.358(3)			
C–S	C7–S	1.743(3)			

(i = $-x+1/2, -y+1/2, -z$; ii = $-x+1, -y+1, -z+1$).

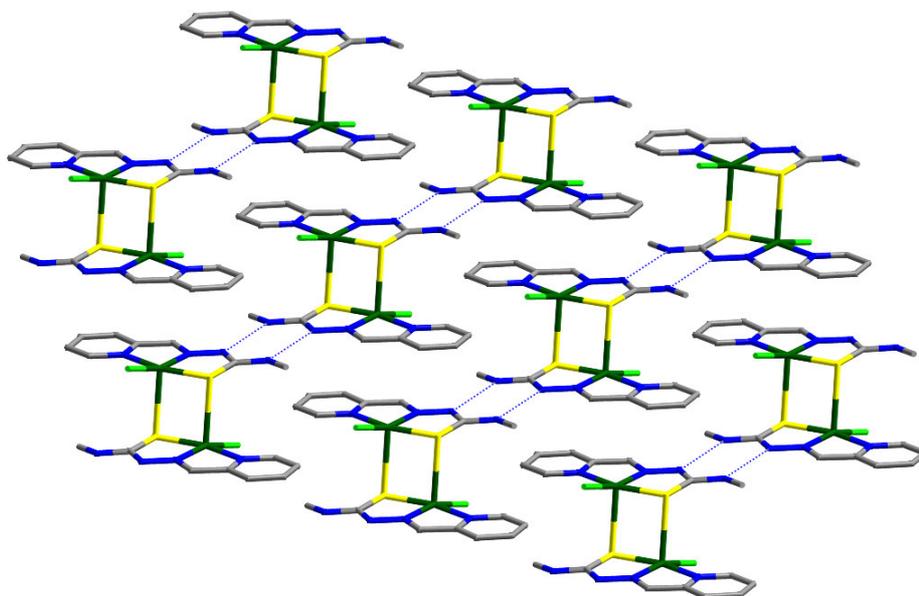


Figura 2.21. Vista de la red cristalina del compuesto *culmcl* donde los átomos de hidrógeno se han suprimido para mayor claridad y los enlaces de hidrógeno se representan con línea discontinua.

Tabla 2.15. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H···A) para el compuesto *culmcl*.

D–H···A	d (D–H)	d (H···A)	d (D···A)	∠(DHA)
N4–H4A···N3 ⁱ	0.860	2.181	3.025(4)	166.8

(i = $-x+1, -y+1, -z$).

2.2.2.3. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones sulfato.

➤ $\{[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{SO}_4)]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**culso4-din**) y $\{[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{SO}_4)]\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**culso4-cad**).

Los parámetros cristalográficos y las condiciones de la toma de datos de los compuestos **culso4-din** y **culso4-cad** se resumen en la *Tabla 2.16*. Las magnitudes de las distancias y ángulos más relevantes se muestran en la *Tabla 2.17*.

Tabla 2.16. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para los complejos **culso4-din** y **culso4-cad**.

	culso4-din	culso4-cad
Datos físicos y cristalográficos		
Fórmula	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_3$
M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	617.62	617.62
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$
A (Å)	6.8857(17)	6.4898(6)
B (Å)	16.144(4)	16.6646(16)
C (Å)	19.025(3)	19.5263(19)
α ($^\circ$)	90	90
β ($^\circ$)	94.04(2)	98.7810(10)
γ ($^\circ$)	90	90
V (Å^3)	2109.6(8)	2087.0(3)
Z	4	4
μ ($\text{MoK}\alpha$) (mm^{-1})	2.366	2.392
F (000)	1248	1248
D_{calc} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.945	1.966
Morfología	Prisma	Prisma
Color	Verde	Verde
Tamaño (mm)	0.30 x 0.10 x 0.06	0.21 x 0.21 x 0.10
Condiciones de registro y refinamiento		
Difractómetro	Bruker SMART	Bruker APEX II
Detector	Detector de área CCD	Detector de área CCD
Temperatura (K)	293(2)	100(2)
λ ($\text{MoK}\alpha$) (Å)	0.71073	0.71073
Monocromador	Grafito	Grafito
Modo de barrido	ω -scan	ω -scan
Intervalo de θ ($^\circ$)	1.66 – 25.00	2.44 – 28.85
Intervalos hkl	$-8 \leq h \leq 8, -19 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22$	$-8 \leq h \leq 8, -20 \leq k \leq 22, -25 \leq l \leq 23$
Reflexiones medidas	19014	16619
Reflexiones independientes	3693	5069
Reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	2890	4294
Parámetros	310	314
Restricciones	4	0
Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
S	1.041	1.057
$\Delta\rho$ máximo / mínimo ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.646 / -0.535	0.782 / -0.470
R / $R_w^{\text{[a]}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0394 / 0.1090	0.0293 / 0.0680
R / R_w [todos los datos]	0.0559 / 0.1213	0.0380 / 0.0718

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0724$, $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para **culso4-din** y $a = 0.0340$, $b = 1.3085$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para **culso4-cad**.

Los compuestos **culso4-din** y **culso4-cad** poseen la misma fórmula empírica y están formados por dos entidades: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{CuL}(\text{SO}_4)]^-$. Sin embargo, la distribución espacial de sendas unidades es distinta. En el complejo **culso4-din** dichos fragmentos configuran un motivo

dinuclear $\{[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{SO}_4)]\}$ en la que ambos centros metálicos se enlazan al átomo de azufre de la molécula de tiosemicarbonacobre de la entidad $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ y a un átomo de oxígeno del anión sulfato, que actúan como puente (Figura 2.22.a). El compuesto **culso4-cad** está constituido por cadenas $\{[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{SO}_4)]\}_n$ en las que los iones Cu(II) se conectan a través de los átomos de azufre de los ligandos (Figura 2.22.b). En ambos complejos, la red cristalina se completa con una molécula de agua de cristalización por cada dos entidades tiosemicarbonacobre(II).

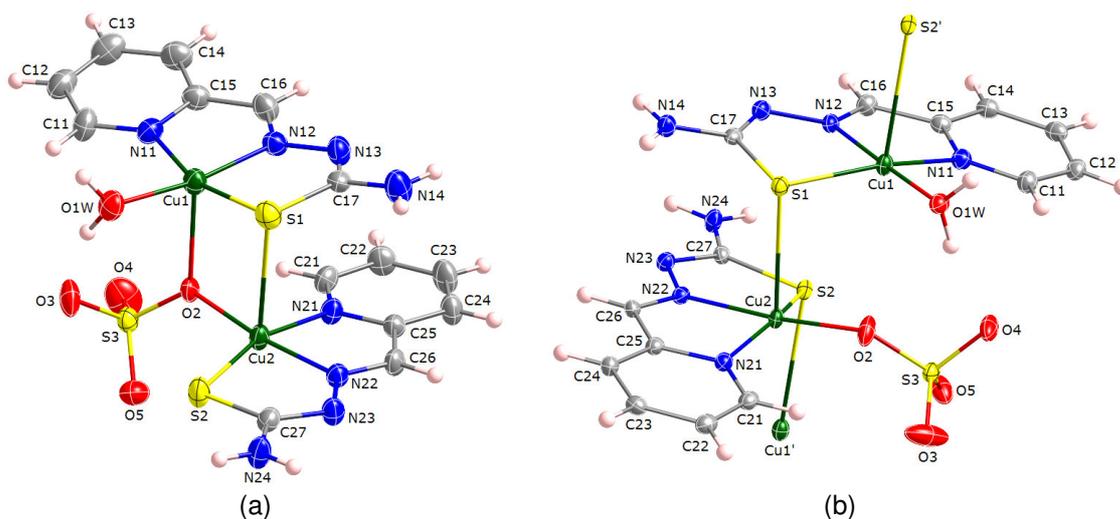


Figura 2.22. Estructura de la entidad $\{[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{SO}_4)]\}$ de los compuestos **culso4-din** (a) y **culso4-cad** (b). Los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 50%.

La mínima distancia entre centros de Cu(II) en el compuesto **culso4-din** es la existente entre los dos iones de la especie dinuclear que lo constituye, $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$: 3.3654(11) Å, mientras que la mínima distancia entre cationes Cu(II) de dos entidades dinucleares diferentes es $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$: 4.271 Å. En el compuesto **culso4-cad**, las menores distancias entre centros metálicos de una misma cadena son de $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$: 3.6438(5) y 3.7679(5) Å para i y ii respectivamente ($i = -x+1, y-1/2, -z+3/2$ y $ii = -x+2, y-1/2, -z+3/2$). Si se consideran distintas cadenas, la mínima distancia entre dos centros de Cu(II) es de $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$: 7.604 Å.

Tabla 2.17. Principales longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de los compuestos *culso4-din* y *culso4-cad*.

		<i>culso4-din</i>		<i>culso4-cad</i>	
		Entidad 1 [CuL(H ₂ O)] ⁺	Entidad 2 [CuL(SO ₄)] ⁻	Entidad 1 [CuL(H ₂ O)] ⁺	Entidad 2 [CuL(SO ₄)] ⁻
Cu–N	Cu–N1	2.017(4)	2.016(4)	2.000(2)	2.0132(19)
	Cu–N2	1.951(4)	1.959(3)	1.9564(19)	1.9535(18)
Cu–O	Cu1–O1W	1.982(3)	–	1.9631(17)	–
	Cu2–O2	–	1.966(3)	–	1.9287(17)
Cu–S	Cu–S	2.2813(13)	2.2559(14)	2.2396(6)	2.2701(6)
Cu–X'	Cu1–O2/S2	2.354(3)	–	2.9028(6) ⁱ	–
	Cu2–S1	–	2.8797(16)	–	2.8593(6) ⁱⁱ
C–N	C6–N2	1.287(6)	1.285(6)	1.292(3)	1.294(3)
	C7–N3	1.321(6)	1.344(6)	1.337(3)	1.337(3)
	C7–N4	1.330(6)	1.334(6)	1.320(3)	1.316(3)
N–N	N2–N3	1.372(5)	1.357(5)	1.355(3)	1.358(3)
C–S	C7–S	1.746(5)	1.730(5)	1.754(2)	1.763(2)
N–Cu–S	N1–Cu–S	163.27(12)	163.00(11)	160.70(6)	159.27(5)
N–Cu–O	N2–Cu–O1W	170.64(15)	–	178.50(8)	–
	N2–Cu–O2	–	172.03(14)	–	170.44(7)
Cu–N–N	Cu–N2–N3	124.3(3)	123.8(3)	122.88(15)	123.31(14)
N–N–C	N2–N3–C7	111.7(4)	111.3(4)	112.09(18)	112.28(18)
N–C–N	N3–C7–N4	116.8(4)	115.7(4)	118.8(2)	117.3(2)
S–C–N	S–C7–N3	125.2(4)	125.2(4)	124.07(17)	124.06(18)
	S–C7–N4	118.1(4)	119.1(3)	117.08(18)	118.64(17)
Cu–X–Cu	Cu1–S1–Cu2	80.49(4)		90.39	
	Cu2–O2/S2–Cu1	101.97(13)		92.68	
	Cu1–S1–Cu2–S2	108.34(5)		48.81	
	Cu2–O2/S2–Cu1–S1	6.71(11)		48.40	

(i = -x+2, y+1/2, -z+3/2; ii = -x+1, y-1/2, -z+3/2).

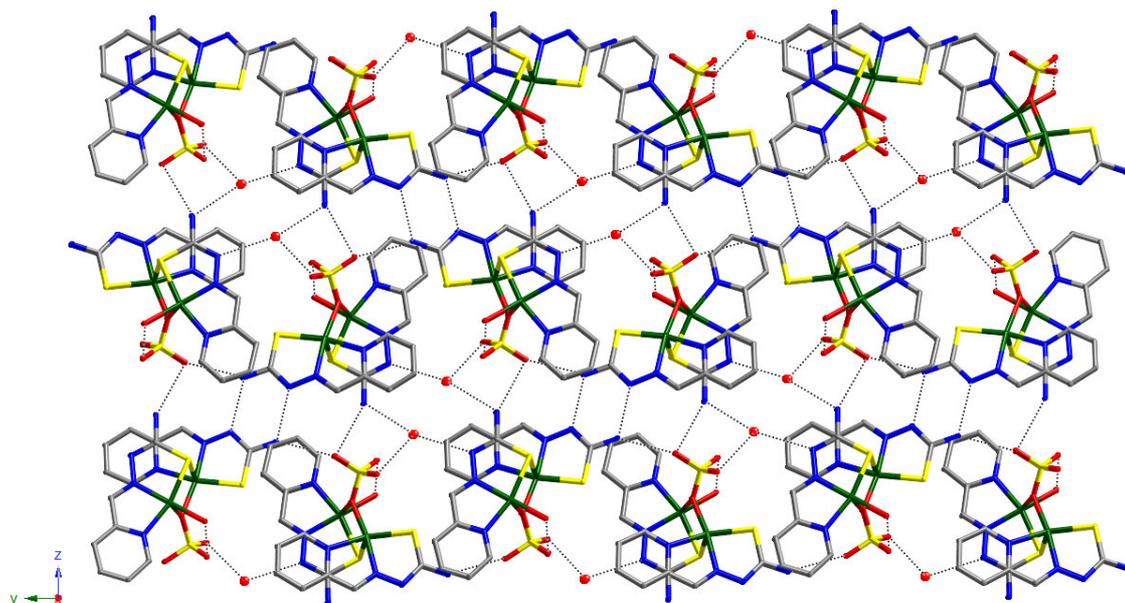
La presencia de una molécula de agua de cristalización en cada uno de los dos compuestos ayuda a estabilizar sus respectivas redes cristalinas mediante el establecimiento de diversos enlaces de hidrógeno tal y como puede verse en la *Figura 2.23*. Los principales parámetros geométricos empleados para su análisis se recogen en la *Tabla 2.18*.

Tabla 2.18. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D-H...A) para los complejos *culso4-din* y *culso4-cad*.

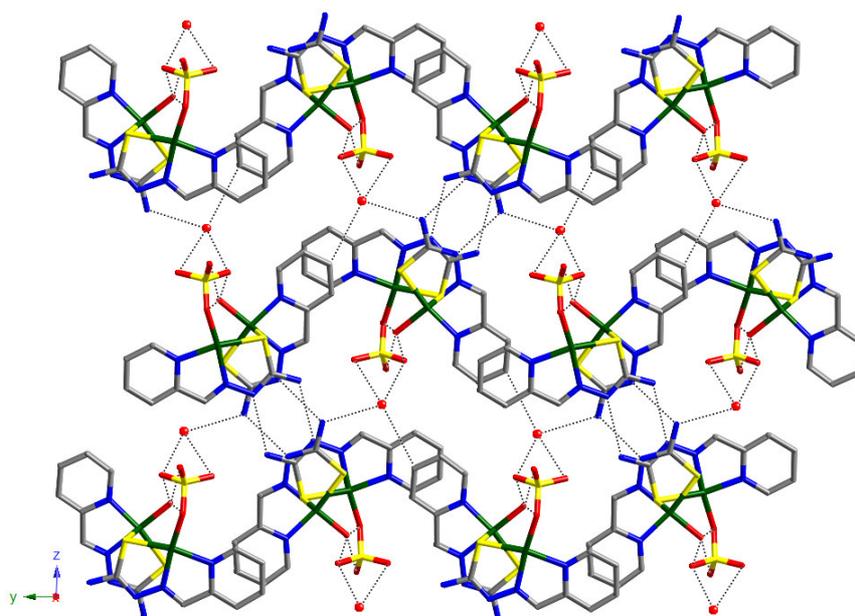
D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
<i>culso4-din</i>				
O1W-H1WA...O3	0.86	1.87	2.683(5)	157.4
O6W-H6WB...O5	0.82	2.04	2.721(7)	140.4
N14-H14A...O6W ⁱ	0.86	1.95	2.785(7)	164.7
N14-H14B...O4 ⁱ	0.86	2.90	3.454(6)	124.2
N24-H24A...N23 ⁱⁱ	0.86	2.18	3.013(5)	164.6
N24-H24B...O4 ⁱⁱⁱ	0.86	2.15	2.896(5)	144.7
O6W-H6WA...N13 ⁱⁱⁱ	0.85	2.14	2.914(6)	151.9
C22-H22...O3 ^{iv}	0.93	2.74	3.379(6)	126.8
C23-H23...O3 ^{iv}	0.93	2.86	3.435(6)	151.9
C24-H24...O3 ^v	0.93	2.58	3.435(6)	152.8
O1W-H1WB...O5 ^{vi}	0.85	1.84	2.677(5)	169.8
<i>culso4-cad</i>				
C13-H13...O6W	0.95	2.66	3.443(3)	140.1
O1W-H1WA...O4 ^{vii}	0.87	1.83	2.692(2)	171.3
N14-H14B...O6W ^{vii}	0.88	2.07	2.951(3)	179.5
O1W-H1WA...O2 ^{vii}	0.87	2.45	3.014(3)	123.0
C13-H13...S1 ^{viii}	0.95	2.71	3.363(2)	127.0
C24-H24...O4 ^{ix}	0.95	2.59	3.380(3)	141.0
C26-H26...O4 ^{ix}	0.95	2.66	3.405(3)	135.4
O6W-H6WA...O4 ^{ix}	0.79	2.09	2.874(3)	175.8
N14-H14A...N13 ^x	0.88	2.06	2.937(3)	174.2
N24-H24A...N23 ^{xi}	0.88	2.14	3.013(3)	175.6
N24-H24B...O3 ^{xii}	0.88	2.08	2.844(3)	144.5
O1W-H1WB...O5 ^{xiii}	0.79	1.88	2.667(3)	175.7
O6W-H6WB...O5 ^{xiv}	0.79	2.23	3.002(3)	166.0
O6W-H6WB...O3 ^{xiv}	0.79	2.78	3.390(3)	136.1

(i = x+1/2, -y+1/2, z-1/2; ii = -x, -y, -z; iii = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; iv = -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; v = x-1/2, -y+1/2, z-1/2; vi = x+1, y, z; vii = -x+1, y+1/2, -z+3/2; viii = -x+1, y-1/2, -z+3/2; ix = x, -y+1/2, z-1/2; x = -x+1, -y+1, -z+2; xi = -x+2, -y, -z+1; xii = -x+2, y-1/2, -z+3/2; xiii = -x+2, y+1/2, -z+1/2+1; xiv = x-1, -y+1/2, z-1/2).

También se aprecia la existencia de apilamiento π - π . Así, en el compuesto *culso4-din* se dan este tipo de interacciones entre el anillo piridínico de la entidad 2 y el fragmento de tiosemicarbona de la entidad 1 tanto dentro de una misma especie dinuclear, C21...N12: 3.284(6) Å, como entre entidades dinucleares adyacentes C21...N12ⁱ: 3.603(6) Å. Por su parte, en el compuesto *culso4-cad* este tipo de interacciones tienen lugar entre dos anillos de piridina pertenecientes a distintas cadenas, C14...C21ⁱ: 3.212(6) Å y C12...C23ⁱⁱ: 3.270 Å (i = x-1, y, z; ii = x+1, y, z). Los parámetros más representativos de estas interacciones se muestran en el *Apartado de la Discusión*.



(a)



(b)

Figura 2.23. Vista de la red cristalina del compuestos **culso4-din** (a) y **culso4-cad** (b) donde los átomos de hidrógeno se han suprimido para mayor claridad y los enlaces de hidrógeno se representan con línea discontinua.

➤ $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**cuhlms04**).

La estructura del compuesto **cuhlms04** está compuesta por monómeros, en los que el Cu(II) se coordina al ligando 2-piridinacetaldehído N4-metiliosemicarbazona y a un anión sulfato, la red cristalina se completa con 0.75 moléculas de agua por cada monómero $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{SO}_4)]$ (Figura 2.24, Tabla 2.19). El centro metálico se encuentra en un entorno geométrico próximo a la pirámide de base cuadrada, con un valor de $\tau = 0.26$. El plano basal está

formado por los centros quelantes NNS del ligando tiosemicarbazona y por un átomo de oxígeno del anión sulfato (O1) mientras que la posición apical está ocupada por la molécula de agua (O5). En la *Tabla 2.20* pueden consultarse las distancias y los ángulos correspondientes a los enlaces principales de **cuhlms04**. La mínima distancia existente entre dos átomos de cobre es $\text{Cu}\cdots\text{Cu}^i = 6.04 \text{ \AA}$ ($i = -x+1, -y, -z+1$).

Tabla 2.19. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **cuhlms04**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	$\text{C}_8\text{H}_{13.5}\text{CuN}_4\text{O}_{5.75}\text{S}_2$	Difractor	Bruker SMART
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	385.39	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Monoclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	$\text{P}2_1/\text{c}$	λ (MoK α) (\AA)	0.71069
a (\AA)	11.2381(9)	Monocromador	Grafito
b (\AA)	9.4547(7)	Modo de barrido	ω -scan
c (\AA)	13.0166(10)	Intervalo de θ ($^\circ$)	2.67 – 27.98
α ($^\circ$)	90	Intervalos hkl	$-14 \leq h \leq 14$
β ($^\circ$)	94.3930(10)		$-12 \leq k \leq 12$
γ ($^\circ$)	90		$-17 \leq l \leq 17$
V (\AA^3)	1378.99(18)	Reflexiones medidas	14708
Z	4	Reflexiones independientes	3126
μ (MoK α) (mm^{-1})	1.917	Reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	2797
F (000)	786	Parámetros	206
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.8780	Restricciones	0
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
Color	Verde	S	1.136
Tamaño (mm)	0.50 x 0.50 x 0.30	$\Delta\rho$ máximo / mínimo ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	0.410 / -0.329
		R / $R_w^{\text{[a]}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0290 / 0.0722
		R / R_w [todos los datos]	0.0339 / 0.0882

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0371$, $b = 1.4480$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$

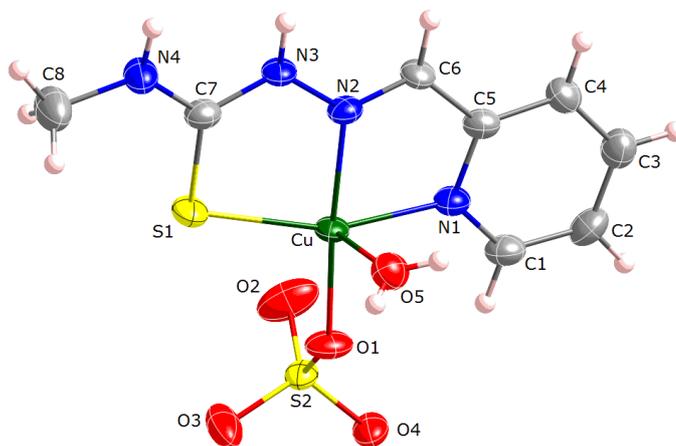


Figura 2.24. Entidad monómera que constituye el complejo **cuhlms04** y etiquetado. Los elipsoides se han representado para un nivel de probabilidad del 50%.

Tabla 2.20. Principales longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto **cuhlms04**.

		Longitud		Ángulo	
Cu–N	Cu–N1	2.032(2)	N–Cu–S	N1–Cu–S1	159.64(6)
	Cu–N2	1.9755(19)	N–Cu–O	N2–Cu–O1	175.14(9)
Cu–S	Cu–S1	2.2934(8)	Cu–N–N	Cu–N2–N3	119.51(16)
Cu–O	Cu–O1	1.9266(18)	N–N–C	N2–N3–C7	117.5(2)
	Cu–O5	2.281(2)	N–C–N	N3–C7–N4	115.8(2)
C–N	C6–N2	1.267(3)	S–C–N	S1–C7–N3	121.19(19)
	C7–N3	1.353(3)		S1–C7–N4	123.1(2)
	C7–N4	1.310(3)	C–N–C	C7–N4–C8	124.0(2)
	C8–N4	1.458(4)			
N–N	N2–N3	1.357(3)			
C–S	C7–S1	1.709(3)			

Los principales enlaces de hidrógeno observados en el complejo **cuhlms04** se dan entre las moléculas de agua y el anión sulfato, los cuales pueden observarse en la *Figura 2.25*, aunque también hay otros de menor intensidad en los que participa el ligando tiosemicarbazona, cuyos valores quedan recogidos en la *Tabla 2.21*. Las cortas distancias que separan átomos de distintos monómeros [$C2 \cdots N3^{i,ii} = 3.359(4)$ y $3.249(4)$ Å ($i = -x+1, -y, -z+1$, $ii = -x+1, y+1/2, -z+3/2$)] sugieren la existencia de apilamiento π - π entre ligandos tiosemicarbazona.

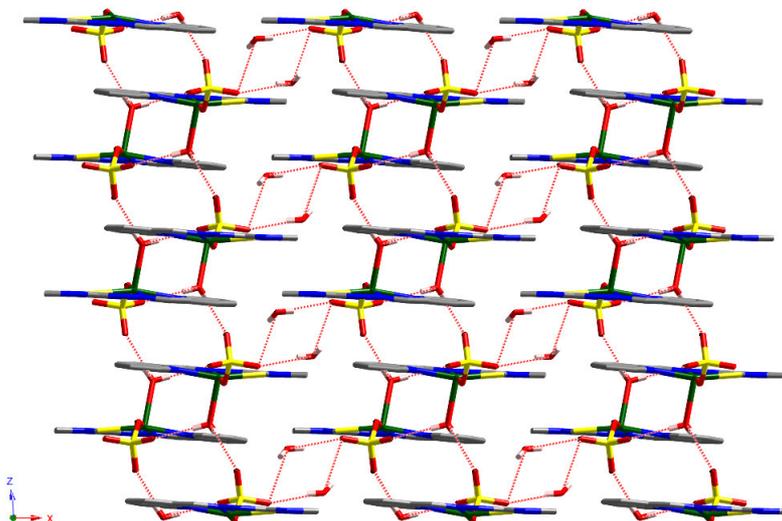


Figura 2.25. Representación de la red cristalina del compuesto **cuhlms04** a lo largo del eje [010] donde se han suprimido los átomos de hidrógeno de los ligandos tiosemicarbazona y se representan con línea de puntos los enlaces de hidrógeno existentes entre las moléculas de agua y los aniones sulfato.

Tabla 2.21. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H...A) para el compuesto **culhms04**.

D–H...A	d (D–H)	d (H...A)	d (D...A)	∠(DHA)
C2–H2...O6	0.930	2.294	3.072(7)	140.9
C1–H1...O5 ⁱ	0.930	2.471	3.212(4)	136.7
C6–H6...O5 ⁱⁱ	0.930	2.401	3.273(3)	156.2
O5–H5B...O4 ⁱⁱ	0.780	1.996	2.775(3)	176.1
C4–H4...O2 ⁱⁱⁱ	0.930	2.583	3.389(4)	145.2
N3–H3A...O4 ^{iv}	0.860	1.920	2.765(3)	167.2
N4–H4A...O3 ^{iv}	0.860	1.989	2.835(3)	167.6
N3–H3A...O3 ^{iv}	0.860	2.790	3.449(3)	134.6
O5–H5A...O2 ^v	0.703	2.012	2.712(3)	173.6
O6–H6B...O3 ^{vi}	0.748	2.045	2.754(6)	158.1
O6–H6A...O3 ^{vii}	0.771	2.425	3.079(7)	143.6

(i = -x+1, y+1/2, -z+3/2; ii = -x+1, y-1/2, -z+3/2; iii = -x+1, -y, -z+1; iv = x, y-1, z; v = x, -y+1/2, z+1/2; vi = x+1, y, z; vii = -x+1, -y+1, -z+1).

2.2.2.4. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato.

➤ $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{SiF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**culsif6**) y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2][\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SiF}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**culmsif6**).

En la *Tabla 2.22* se muestran los parámetros cristalográficos y las condiciones de las tomas de datos de los compuestos **culsif6** y **culmsif6**, cuyas estructuras cristalinas se han resuelto a partir de medidas de difracción de rayos X sobre monocristal.

Tabla 2.22. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para los complejos **culsif6** y **culmsif6**.

	culsif6	culmsif6
Datos físicos y cristalográficos		
Fórmula	C ₁₄ H ₂₆ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂ Si	C ₃₂ H ₅₆ Cu ₄ F ₁₂ N ₁₆ O ₆ S ₄ Si ₂
M (g·mol ⁻¹)	735.72	1587.51
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	C2/c	P-1
a (Å)	19.4559(13)	7.032(3)
b (Å)	7.2400(5)	10.530(4)
c (Å)	18.3089(12)	20.227(8)
α (°)	90	82.565(7)
β (°)	94.3090(10)	81.607(7)
γ (°)	90	75.164(7)
V (Å ³)	2571.7(3)	1425.7(9)
Z	4	1
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1.955	1.776
F (000)	1488	804
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.900	1.849
Morfología	Prisma	Prisma
Color	Verde	Verde
Tamaño (mm)	0.50 x 0.40 x 0.05	0.30 x 0.22 x 0.08

Tabla 2.22. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para los complejos **culsif6** y **culmsif6** (Continuación).

	culsif6	culmsif6
Condiciones de registro y refinamiento		
Difractómetro	Bruker SMART	Bruker SMART
Detector	Detector de área CCD	Detector de área CCD
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (MoK α) (Å)	0.71073	0.71073
Monocromador	Grafito	Grafito
Modo de barrido	ω -scan	ω -scan
Intervalo de θ (°)	2.10 – 25.00	3.02 – 20.88
Intervalos hkl	$-22 \leq h \leq 22, -8 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 21$	$-7 \leq h \leq 7, -10 \leq k \leq 10, -20 \leq l \leq 20$
Reflexiones medidas	11803	5727
Reflexiones independientes	2264	2525
Reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	2168	2482
Parámetros	197	499
Restricciones	6	0
Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
S	1.061	1.188
$\Delta\rho$ máximo / mínimo ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.593 / -0.467	0.478 / -0.456
R / $R_w^{[a]}$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0271 / 0.0718	0.0686 / 0.1273
R / R_w [todos los datos]	0.0281 / 0.0724	0.0700 / 0.1287

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0415$, $b = 4.0589$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para **culsif6** y $a = 0.0021$, $b = 17.1673$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para **culmsif6**.

Los compuestos **culsif6** y **culmsif6** poseen dímeros centrosimétricos, $[\{CuL(H_2O)\}_2]^{2+}$ y $[\{Cu(L^M)(H_2O)\}_2]^{2+}$ respectivamente, constituidos por entidades tiosemicarbazonacobre(II) en los que los centros metálicos establecen puentes a través de los átomos de azufre tioamídicos. En el complejo **culmsif6**, junto a estos dímeros centrosimétricos se disponen también otros dos monómeros en los que el centro metálico se une al ligando tiosemicarbazona y a dos moléculas de agua, $[Cu(L^M)(H_2O)_2]^+$. Además, aniones hexafluorosilicato y varias moléculas de agua de cristalización completan el entramado cristalino de ambos complejos. Las estructuras de todos los fragmentos tiosemicarbazonacobre(II) aquí mencionados se representan en la *Figura 2.26* y sus longitudes y ángulos de enlace se proporcionan en la *Tabla 2.23*.

Los centros metálicos de Cu(II) presentes en estos dos compuestos poseen un entorno de coordinación próximo a la pirámide de base cuadrada, con valores para el parámetro τ^{66} de 0.04 en **culsif6** y 0.06 y 0.08 para Cu1 y Cu2, respectivamente, en **culmsif6**. El plano basal de la pirámide está constituido por los centros quelantes NNS de los ligandos tiosemicarbazona y por el átomo de oxígeno de una molécula de agua, mientras que la posición apical, en los dímeros centrosimétricos, está ocupada por el átomo de azufre del otro ligando y en los monómeros del compuesto **culmsif6** está ocupada por otra molécula de agua.

⁶⁶ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

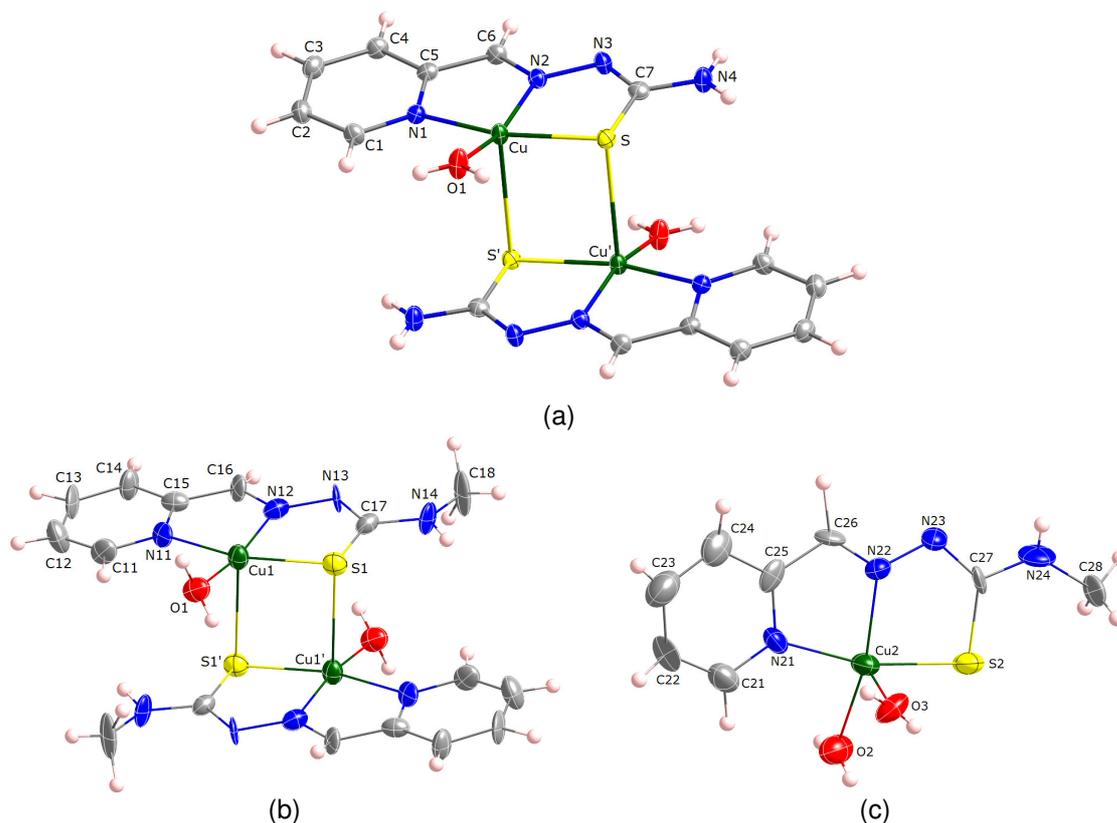


Figura 2.26. Estructura y esquema de numeración de las entidades $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ (a) del complejo **culsif6** y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ (b) y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (c) del complejo **culmsif6**. Los elipsoides se han representado para un nivel de probabilidad del 50%.

La distancia entre dos centros de Cu(II) pertenecientes al mismo dímero es de $\text{Cu}\cdots\text{Cu}^{\text{i}}$: 3.5950(4) Å para **culsif6** y de $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^{\text{ii}}$: 3.351(2) Å para **culmsif6** ($i = -x+1/2, -y+1/2, -z$; $\text{ii} = -x+1, -y+1, -z$). Si se consideran entidades tiosemicarbonacobre(II) no pertenecientes al mismo dímero, la mínima distancia entre centros metálicos es de $\text{Cu}\cdots\text{Cu}^{\text{iii}}$: 4.693 Å para **culsif6** y de $\text{Cu2}\cdots\text{Cu2}^{\text{iv}}$: 4.959 Å para **culmsif6** ($\text{iii} = -x+1/2, -y+3/2, -z$; $\text{iv} = -x+1, -y+1, -z+1$).

La presencia en estos compuestos tanto de los aniones hexafluorosilicato como de las moléculas de agua favorece la aparición de numerosos enlaces de hidrógeno (Tabla 2.24). Entre ellos, cabe destacar los establecidos entre las moléculas de agua, bien sean de coordinación o de cristalización, que en el compuesto **culsif6** conducen a la formación de cadenas helicoidales con distinto sentido de giro (Figura 2.27), cuya unidad repetitiva está formada por seis moléculas $[\text{O1}\cdots\text{O2}: 2.665(2)$ Å, $\text{O1}\cdots\text{O3}: 2.655(3)$ Å y $\text{O3}\cdots\text{O2}^{\text{i}}: 2.822(3)$ Å ($i = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2$]. En este compuesto, cada una de las tres moléculas de agua participa en dos enlaces de hidrógeno con las moléculas próximas, pero la contribución de cada una de ellas es diferente. Así, O1 actúa como doble dador, O2 como doble aceptor y O3 es aceptor de O1 y dador a O2.

Tabla 2.23. Principales longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de los compuestos *culsif6* y *culmsif6*.

		<i>culsif6</i>	<i>culmsif6</i>	
			Entidad 1	Entidad 2
		$[\{\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$	$[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
Cu–N	Cu–N1	2.0265(19)	1.993(8)	2.009(9)
	Cu–N2	1.9575(19)	1.946(8)	1.968(8)
Cu–O	Cu–O1/O2	1.9408(17)	1.958(7)	1.959(9)
	Cu–O3	–	–	2.302(9)
Cu–S	Cu–S	2.2973(6)	2.257(6)	2.255(3)
	Cu–S'	2.7963(6) ⁱ	2.819(3) ⁱⁱ	–
C–N	C6–N2	1.288(3)	1.282(14)	1.247(13)
	C7–N3	1.328(3)	1.309(12)	1.311(13)
	C7–N4	1.326(3)	1.332(13)	1.309(15)
N–N	N2–N3	1.371(3)	1.356(11)	1.338(12)
C–S	C7–S	1.752(5)	1.744(10)	1.724(11)
N–Cu–S	N1–Cu–S	164.78(6)	164.9(3)	165.5(3)
N–Cu–O	N2–Cu–O1/O2	162.50(8)	168.6(4)	161.0(4)
Cu–N–N	Cu–N2–N3	124.14(14)	125.4(6)	122.1(6)
N–N–C	N2–N3–C7	112.67(19)	110.6(8)	113.3(8)
N–C–N	N3–C7–N4	116.9(2)	118.0(10)	118.0(10)
C–N–C	C7–N4–C8	–	123.8(10)	128.5(13)
S–C–N	S–C7–N3	124.37(18)	125.7(8)	125.6(8)
	S–C7–N4	118.78(17)	116.3(7)	116.3(9)
Cu–S–Cu	Cu–S–Cu'	89.231 ⁱ	81.81 ⁱⁱ	–

(i = $-x+1/2, -y+1/2, -z$; ii = $-x+1, -y+1, -z$).

En el complejo *culmsif6*, la unión de moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno genera hexámeros que conectan las entidades tiosemicarbonacobre(II) dímeras y monómeras [O2...O6: 2.684(14) Å, O6...O7ⁱ: 2.733(17) Å, O3...O6ⁱⁱ: 2.878(18) Å, O1...O7ⁱⁱⁱ: 2.692(14) Å y O1...O4^{iv}: 2.654(14) Å (i = $-x+1, -y+1, -z+1$; ii = $x-1, y, z$; iii = $x, y, z-1$; iv = $-x+1, -y+1, -z$)], tal y como puede verse en la *Figura 2.28*. De las seis moléculas de agua participantes en estas interacciones intermoleculares, tres de ellas lo hacen únicamente en un enlace, de las cuales O2 y O3 actúan como dadores mientras que O4 lo hace como aceptor; otras dos moléculas forman parte de dos enlaces, siendo O1 doble dador y O7 doble aceptor, mientras que O6 actúa en tres enlaces, en uno como dador y en dos como aceptor.

En ambos compuestos, las subunidades cristalinas que se generan al considerar las entidades tiosemicarbonacobre(II) enlazadas a través de los enlaces de hidrógeno que se dan entre las moléculas de agua, se conectan entre sí por medio de otros enlaces de hidrógeno en los que participan los ligandos orgánicos y los aniones hexafluorurosilicato.

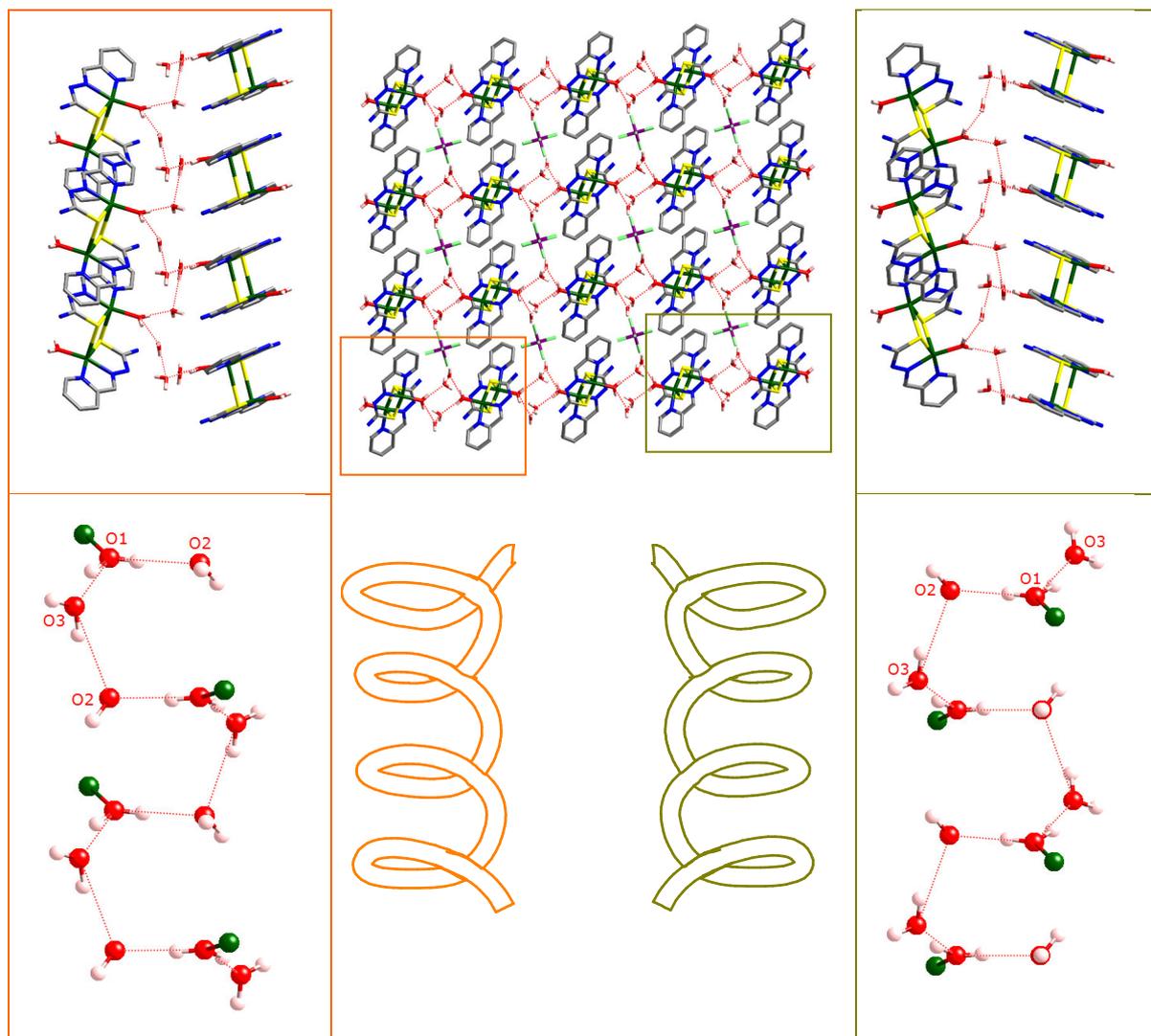


Figura 2.27. Vista de la red cristalina del compuesto **culsif6** donde se representan en línea de puntos de color rojo los enlaces por puente de hidrógeno presentes entre las moléculas de agua. En las figuras laterales se muestran las cadenas de moléculas de agua, que poseen distinto sentido de giro.

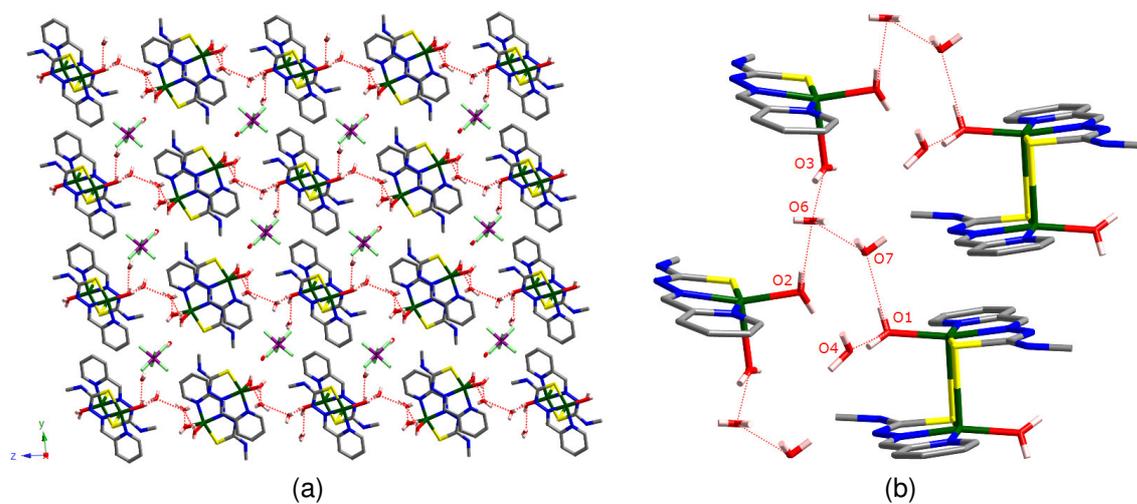


Figura 2.28. Vista de la red cristalina del compuesto **culmsif6** en la dirección [100] (a) donde se representan en línea de puntos de color rojo los enlaces por puente de hidrógeno presentes entre las moléculas de agua, que se detallan en la figura (b).

Tabla 2.24. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D-H...A) para los compuestos *culsif6* y *culmsif6*.

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
<i>culsif6</i>				
O1-H1A...O2	0.81	1.86	2.665(2)	171.9
O1-H1B...O3	0.81	1.90	2.655(3)	155.9
C1-H1...O2	0.93	2.42	3.251(3)	148.8
C2-H2...F2	0.93	2.36	3.072(3)	133.4
O2-H2A...F5	0.81	2.90	2.661(2)	176.4
N4-H4A...O3 ⁱ	0.86	2.45	3.270(3)	159.9
C4-H4...F3 ⁱ	0.93	2.41	3.279(3)	154.9
N4-H4B...F3 ⁱⁱ	0.86	2.02	2.797(2)	149.9
O2-H2B...N3 ⁱⁱⁱ	0.81	1.96	2.758(2)	167.8
O3-H3B...F4 ^{iv,v}	0.80	2.14	2.897(2)	159.3
O3-H3A...O2 ^{vi}	0.81	2.05	2.822(3)	160.5
<i>culmsif6</i>				
C11-H11...O1	0.80	2.72	3.232(16)	124.1
O2-H2B...O6	0.71	2.00	2.684(14)	165.6
N14-H14A...F2 ^{vii}	0.80	2.21	2.822(13)	133.7
O3-H3B...F1 ^{vii}	0.60	2.35	2.883(13)	150.4
O5-H5A...F1 ^{vii}	1.09	1.67	2.726(16)	161.7
O5-H5A...F3 ^{vii}	1.09	2.35	3.133(13)	127.5
C12-H12...F5 ^{viii}	0.91	2.66	3.270(18)	125.2
O4-H4A...F3 ^{ix}	0.92	1.86	2.778(14)	169.8
C16-H16...F6 ^{ix}	0.76	2.43	3.075(14)	143.9
O6-H6A...N23 ^{ix}	0.60	2.26	2.840(14)	165.3
O6-H6B...O7 ^{ix}	0.89	1.96	2.733(17)	144.2
C28-H28B...F4 ^x	0.89	2.73	3.292(16)	123.3
N24-H24A...F4 ^x	0.66	2.34	2.928(15)	150.3
O3-H3A...O6 ^x	0.82	2.10	2.878(18)	159.2
O7-H7B...F4 ^x	0.74	2.13	2.776(12)	146.6
O7-H7A...N13 ^{xi}	0.73	2.19	2.845(13)	151.5
O1-H1A...O7 ^{xii}	0.84	1.86	2.692(14)	173.2
O4-H4B...F5 ^{xiii}	0.89	1.96	2.733(17)	144.2
O4-H4B...F6 ^{xiii}	0.75	2.24	2.746(14)	126.5
O1-H1B...O4 ^{xiv}	0.97	1.82	2.654(14)	142.5
O5-H5B...F5 ^{xiv}	0.63	2.09	2.678(15)	156.9

(i = x, -y+1, z-1/2; ii = x+1/2, -y+1/2, z-1/2; iii = x, -y+1, z+1/2; iv = -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; v = x+1/2, y+1/2, z; vi = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; vii = -x+1, -y+2, -z+1; viii = x-1, y-1, z-1; ix = -x+1, -y+1, -z+1; x = x-1, y, z; xi = -x, -y+1, -z+1; xii = x, y, z-1; xiii = -x+2, -y+1, -z+1; xiv = -x+1, -y+1, -z; xv = -x+2, -y+2, -z+1).

Además de los enlaces de hidrógeno, existen otras fuerzas intermoleculares que ayudan a estabilizar la red cristalina de estos compuestos. Tal es el caso del apilamiento π - π que se da en estos compuestos debido a las cortas distancias que separan distintos fragmentos de las entidades tiosemicarbonacobre(II) [C3...C5ⁱ: 3.448(3) Å en *culsif6* y C15...C17ⁱ: 3.366(14) Å,

C27...C24ⁱⁱ: 3.476(17) Å y C27...C25ⁱⁱⁱ: 3.367(14) Å en **culmsif6** (i = -x, -y+1, -z; ii = -x, -y+1, -z+1; iii = -x+1, -y+1, -z+1)].

► {Cu(HL)(H₂O)(SiF₆)_n·nH₂O (**cuhsif6-cad**).

La *Tabla 2.25* resume los parámetros cristalográficos y principales aspectos experimentales de las medidas efectuadas sobre el complejo **cuhsif6-cad**, que está constituido por cadenas 1D en las que se alternan entidades [Cu(HL)(H₂O)]²⁺ y aniones hexafluorosilicato, (SiF₆)²⁻, tal y como se muestra en la *Figura 2.29.a*. Los iones Cu(II) poseen un entorno de coordinación octaédrico claramente elongado ya que se une a la terna quelante NNS del ligando tiosemicarbona y al oxígeno de una molécula de agua con distancias comprendidas entre 1.95 y 2.29 Å, mientras que los átomos de fluor de los aniones hexafluorosilicato establecen enlaces con los Cu(II) con longitudes en torno a 2.46 Å. Estas distancias, junto con otras más y con los ángulos de enlace más relevantes pueden consultarse con mayor detalle en la *Tabla 2.26*. La red cristalina de **cuhsif6-cad** se completa con la presencia de una molécula de agua por cada unidad de repetición de la cadena, {Cu(HL)(H₂O)(SiF₆)}.

Tabla 2.25. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **cuhsif6-cad**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	C ₇ H ₁₂ CuF ₆ N ₄ O ₂ SSi	Difractómetro	Oxford Diffraction Xcalibur 2
M (g·mol ⁻¹)	421.90	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Monoclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	P2 ₁ /n	λ (MoKα) (Å)	0.71069
a (Å)	7.0510(17)	Monocromador	Grafito
b (Å)	22.239(9)	Modo de barrido	ω-scan
c (Å)	9.089(2)	Intervalo de θ (°)	2.44 – 25.92
α (°)	90	Intervalos hkl	-8 ≤ h ≤ 8
β (°)	97.13(3)		-27 ≤ k ≤ 27
γ (°)	90		-11 ≤ l ≤ 11
V (Å ³)	1414.2(7)	Reflexiones medidas	10874
Z	4	Reflexiones independientes	2680
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1.856	Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	1857
F (000)	844	Parámetros	211
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.982	Restricciones	6
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Color	Azul turquesa	S	0.898
Tamaño (mm)	0.39 x 0.19 x 0.18	Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	0.315 / -0.506
		R / Rw ^[a] [I>2σ(I)]	0.0333 / 0.0805
		R / Rw [todos los datos]	0.0571 / 0.0805

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0234$, $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$.

Los centros metálicos consecutivos dentro de la cadena distan entre sí Cu1ⁱ...Cu1ⁱ: 7.05 Å (i = x+1, y, z), mientras que la menor separación existente entre dos iones Cu(II) pertenecientes a distintas cadenas es de Cu1ⁱ...Cu1ⁱⁱ: 6.44 Å (ii = x+1/2, -y+1/2, z+1/2).

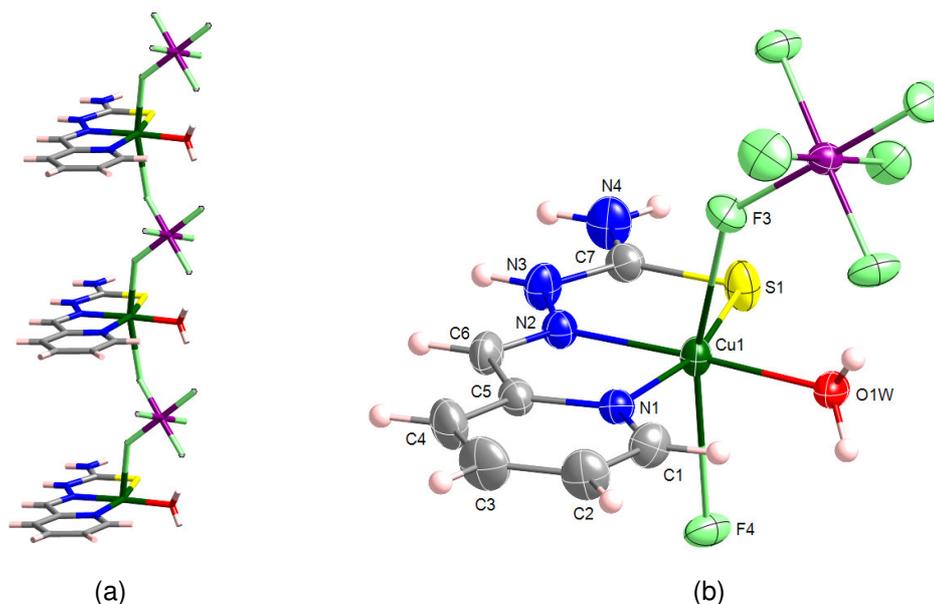


Figura 2.29. Representación de la cadena $\{\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)\}_n$ de **cuhlsif6-cad** (a) y nomenclatura de su unidad repetitiva (b). Los elipsoides se representan para un nivel de probabilidad del 50 %.

Tabla 2.26. Principales longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto **cuhlsif6-cad**.

Longitud		Ángulo			
Cu–N	Cu1–N1	2.0193(4)	N–Cu–S	N1–Cu1–S1	164.08(1)
	Cu1–N2	1.9565(4)	N–Cu–O	N2–Cu1–O1	177.12(1)
Cu–S	Cu1–S1	2.2880(5)	F–Cu–F	F3–Cu1–F4	156.78(2)
Cu–O	Cu1–O1W	1.9266(18)	Cu–N–N	Cu1–N2–N3	120.93(2)
Cu–F	Cu1–F3	2.4514(6)	N–N–C	N2–N3–C7	116.83(2)
	Cu1–F4	2.4647(6)	N–C–N	N3–C7–N4	116.76(2)
C–N	C6–N2	1.2794(3)	S–C–N	S1–C7–N3	120.63(1)
	C7–N3	1.3632(3)		S1–C7–N4	122.61(2)
	C7–N4	1.3038(4)			
N–N	N2–N3	1.3649(5)			
C–S	C7–S1	1.7029(5)			

En el complejo **cuhlsif6-cad** se observan numerosos enlaces de hidrógeno que ayudan a estabilizar la red cristalina ya que conectan diferentes cadenas $\{\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)\}_n$ entre ellas y con las moléculas de agua de cristalización. Algunos de estos enlaces pueden verse en la Figura 2.30 y sus parámetros estructurales más representativos quedan recogidos en la Tabla 2.27. Sin embargo, en este complejo no se aprecia apilamiento π – π ni interacciones anión– π significativas.

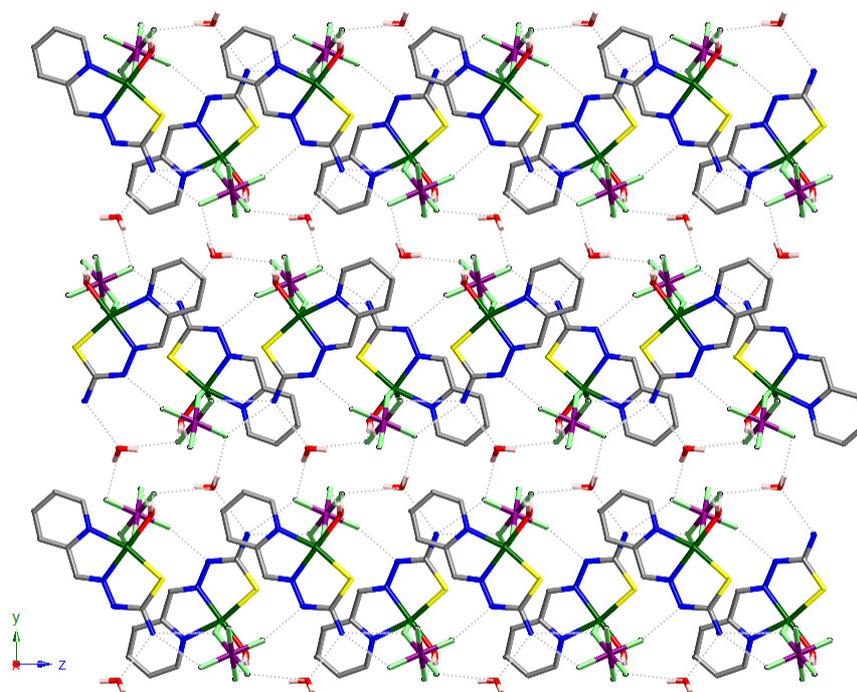


Figura 2.30. Vista de la red cristalina del complejo **cuhlsif6-cad** a lo largo del eje 100. Los enlaces de hidrógeno, con excepción de los enlaces C–H···O/F, se representan con línea de puntos. Se han suprimido los átomos de hidrógeno del ligando tiosemicarbazona para obtener una mayor claridad en la imagen.

Tabla 2.27. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H···A) para el complejo **cuhlsif6-cad**.

D–H···A	d (D–H)	d (H···A)	d (D···A)	∠ (DHA)
O1W–H2W1···F1	0.85	1.81	2.635(1)	164.8
O2W–H1W2···F5	0.85	2.04	2.845(1)	159.2
N3–H3A···F6 ⁱ	0.86	1.93	2.704(1)	148.4
C6–H6···F6 ⁱ	0.93	2.51	3.167(1)	128.2
N4–H4A···O2W ⁱ	0.86	1.94	2.792(2)	168.9
N4–H4B···F2 ⁱⁱ	0.86	2.22	2.937(1)	140.4
N4–H4B···F3 ⁱⁱ	0.86	2.33	3.093(1)	148.7
C1–H1···O2W ⁱⁱⁱ	0.93	2.52	3.299(1)	141.9
C2–H2···F2 ^{iv}	0.93	2.59	3.335(1)	137.9
C2–H2···F1 ^{iv}	0.93	2.70	3.357(1)	128.8
C6–H6···F4 ^v	0.93	2.32	3.168(1)	150.8
O1W–H1W1···F5 ^{vi}	0.85	1.85	2.664(1)	161.5
O2W–H2W2···F2 ^{vii}	0.85	2.28	3.112(1)	166.5

(i = x+1/2, -y+1/2, z-1/2; ii = -x+1/2, -y+1/2, z+1/2; iii = -x+1, -y, -z+1; iv = -x+1, -y, -z; v = x-1/2, -y+1/2, z-1/2; vi = x+1, y, z; vii = -x, -y, -z+1).

2.2.2.5. Discusión.

En algunas ocasiones no es fácil saber si los ligandos tiosemicarbazona se coordinan a los centros metálicos en su forma neutra o desprotonada. Es por ello que se hace necesario establecer unos parámetros que nos ayuden a distinguir la forma en que se encuentran los ligandos complejados. En este sentido, en el año 1999⁶⁷ se publicó un estudio en el que se comparaban 17 compuestos con centros metálicos de Cu(II), Fe(III), Co(III) y Ni(II) coordinados al ligando 2-piridinacarbaldéido tiosemicarbazona en sus formas neutra o aniónica. En él se establecían algunos parámetros diferenciadores entre el ligando tiosemicarbazona neutro y aniónico como son las distancias de enlace y no enlazantes C7-S, M···N3 y N2···C7 y los ángulos M-N2-N3, N2-N3-C7, S-C7-N3 y S-C7-N4, así como sus respectivos intervalos (*Tabla 2.28*).

Tabla 2.28. Parámetros estructurales para fragmentos 2-piridinacarbaldéido tiosemicarbazona metal recogidos en la bibliografía.

Parámetro	M(HL)	ML
Distancia (Å)		
C7-S	1.70 – 1.72	1.72 – 1.76
M···N3	2.89 – 2.90	2.94 – 3.00
N2···C7	2.28 – 2.32	2.22 – 2.23
Ángulo (°)		
M-N2-N3	119 – 122	123 – 126
N2-N3-C7	116 – 118	109 – 114
S-C7-N3	121 – 122	123 – 127
S-C7-N4	121 – 123	117 – 119

Estudios EHMO muestran que la carga neta calculada para el átomo N3 en los compuestos que contienen el ligando desprotonado es 0.6 e⁻ más negativa que en aquéllos que le contienen neutro. Esto sugiere que a pesar de representar habitualmente el ligando desprotonado como iminotiolato, no puede despreciarse la forma tautomérica que acumula más densidad electrónica sobre el átomo N3 (*Figura 2.31*). En resumen, la carga negativa generada sobre el átomo N3 al desprotonarse el ligando no se deslocaliza completamente a lo largo de la cadena de tiosemicarbazona, sino que provoca basculaciones en la cadena que se manifiestan fundamentalmente en los siguientes cambios:

- El ángulo N2-N3-C7 se cierra, acercando a los átomos N2 y C7.
- Aumenta la distancia no enlazante M···N3, que provoca una disminución en el valor de los ángulos de enlace en torno a él, y ello implica que los ángulos M-N2-N3 y S-C7-N3 sean algo mayores cuando el ligando se halla desprotonado.

⁶⁷ García-Tojal, J.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1123.

En la *Figura 2.31* se esquematiza la variación de los parámetros recogidos en la *Tabla 2.28* entre los ligandos tiosemicarbazona coordinados en su forma neutra o aniónica.

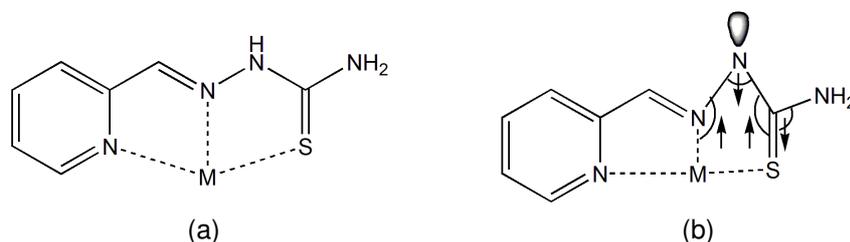


Figura 2.31. Diferencias estructurales en complejos tiosemicarbonacobre(II) con ligando neutro (a) y aniónico (b). En la figura (b) las flechas ↑ y ↓ simbolizan los ángulos que aumentan y disminuyen su valor en la especie con el ligando desprotonado respecto de la entidad con el ligando neutro.

No obstante, como ya se ha comentado anteriormente, este estudio sólo recoge 17 compuestos con un total de 26 fragmentos estructurales tiosemicarbonametalo, por lo que se hace necesaria una revisión más amplia del mismo. Para ello, se han comparado todas las estructuras de tiosemicarbazona recopiladas en la base de datos Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hasta finales del año 2009, que incluye más de 1000 complejos con alrededor de 1300 fragmentos estructurales tiosemicarbonametalo. El presente estudio ha sido dividido en cuatro partes: complejos de Cu(II) unidos a ligandos tiosemicarbazona tridentados (CuHL₃/CuL₃) o a cualquier ligando tiosemicarbazona o bistiosemicarbazona (CuHL_x/CuL_x) y compuestos en los que cualquier centro metálico se coordina al ligando 2-piridinacarbaldéido tiosemicarbazona o derivados suyos (MHL_{py3}/ML_{py3}) o a cualquier ligando tiosemicarbazona o bistiosemicarbazona (MHL_x/ML_x). En todos los casos anteriores se diferencian los compuestos en los que el centro metálico se coordina a la forma neutra (HL_x) o aniónica (L_x⁻) del ligando correspondiente.

Según las gráficas mostradas en las *Figuras 2.32* y *2.33* se observa gran solapamiento en los intervalos, para ligandos neutros y aniónicos, correspondientes a la distancia M...N3 y al ángulo M-N2-N3. La única conclusión válida es que ángulos M-N2-N3 iguales o mayores de 122° corresponden a complejos en los que el centro metálico se coordina a ligandos aniónicos.

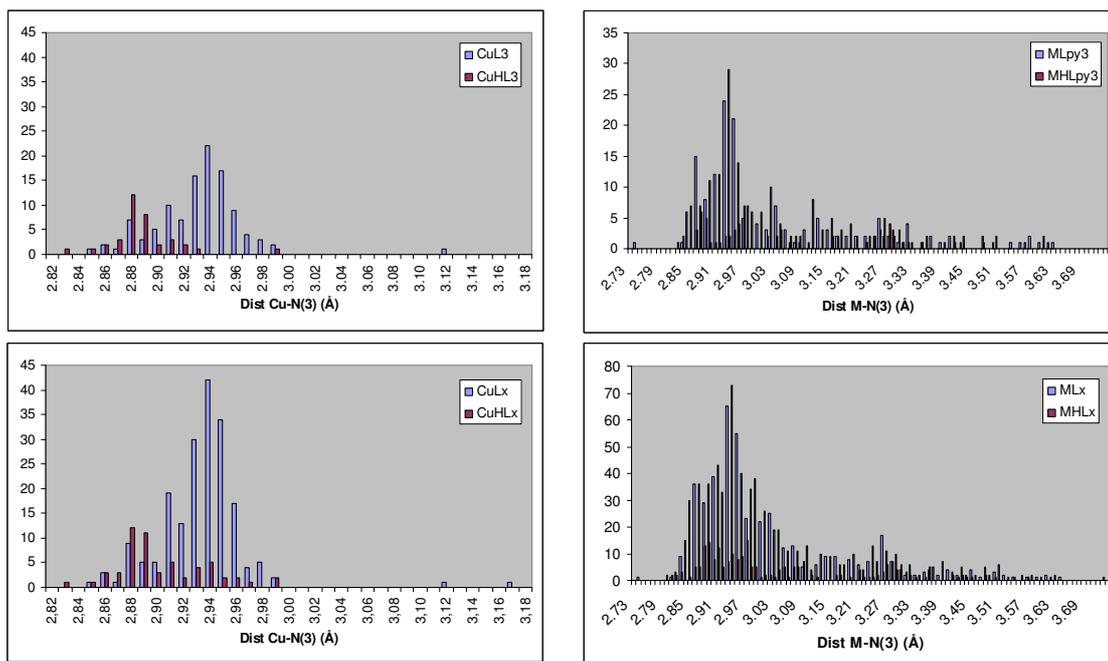


Figura 2.32. Gráficas de la longitud no enlazante Cu...N3.

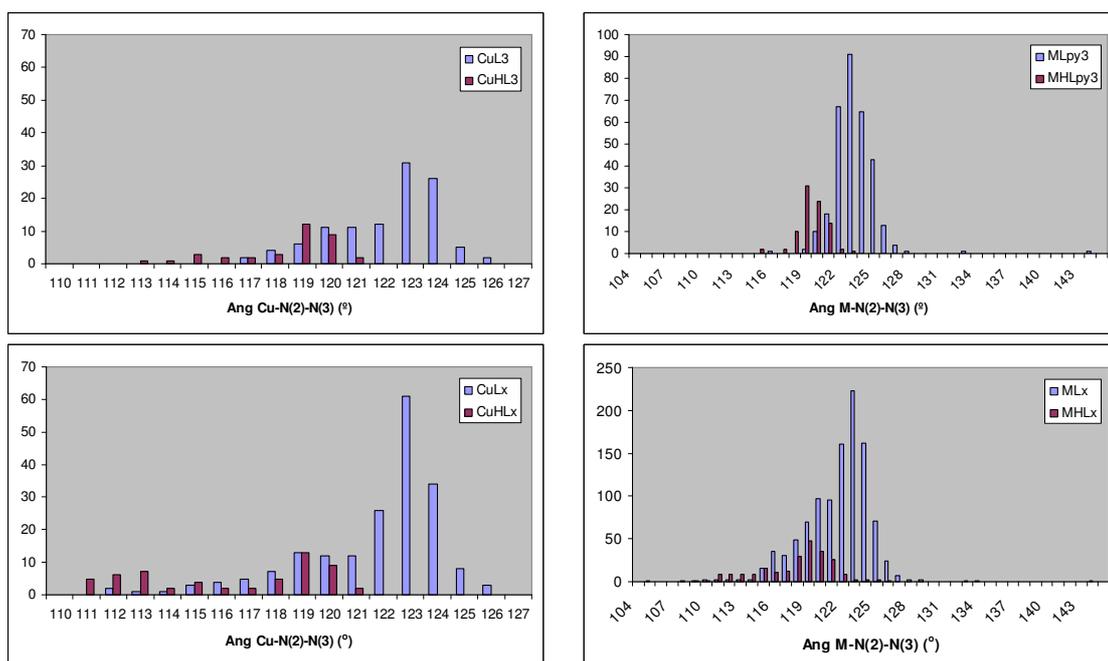


Figura 2.33. Gráficas del ángulo Cu-N2-N3.

También en las longitudes de enlace C7-S se aprecia un ligero solapamiento, tal y como se observa en la *Figura 2.34*. Las menores distancias se asocian al ligando coordinado en su forma neutra (tiona). Por otra parte, la desprotonación conduce a la formación del tiolato y la pérdida de carácter de doble enlace repercute en un aumento de la distancia de enlace.

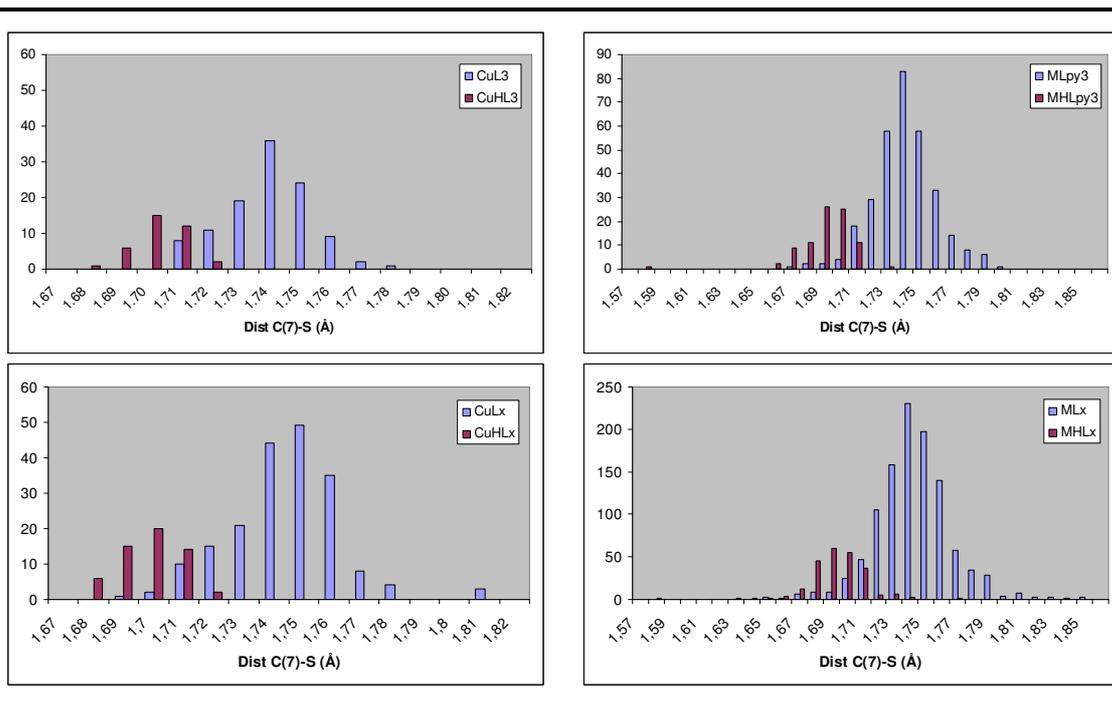


Figura 2.34. Gráficas de la longitud de enlace C7-S.

La distancia $N2 \cdots C7$ (Figura 2.35) y el ángulo $N2-N3-C7$ (Figura 2.36) ofrecen intervalos bien diferenciados en casi todos los casos estudiados ya que solo existe un pequeño solapamiento para el ángulo entre 116 y 118° en los sistemas que incluyen a cualquier metal con ligandos tridentados derivados de la 2-piridinacetaldehído tiosemicarbona y con cualquier tiosemicarbona o bistiosemicarbona. La desprotonación del ligando hace que tanto el ángulo $N2-N3-C7$ como la distancia $N2 \cdots C7$ sean menores en los sistemas que poseen el ligando aniónico.

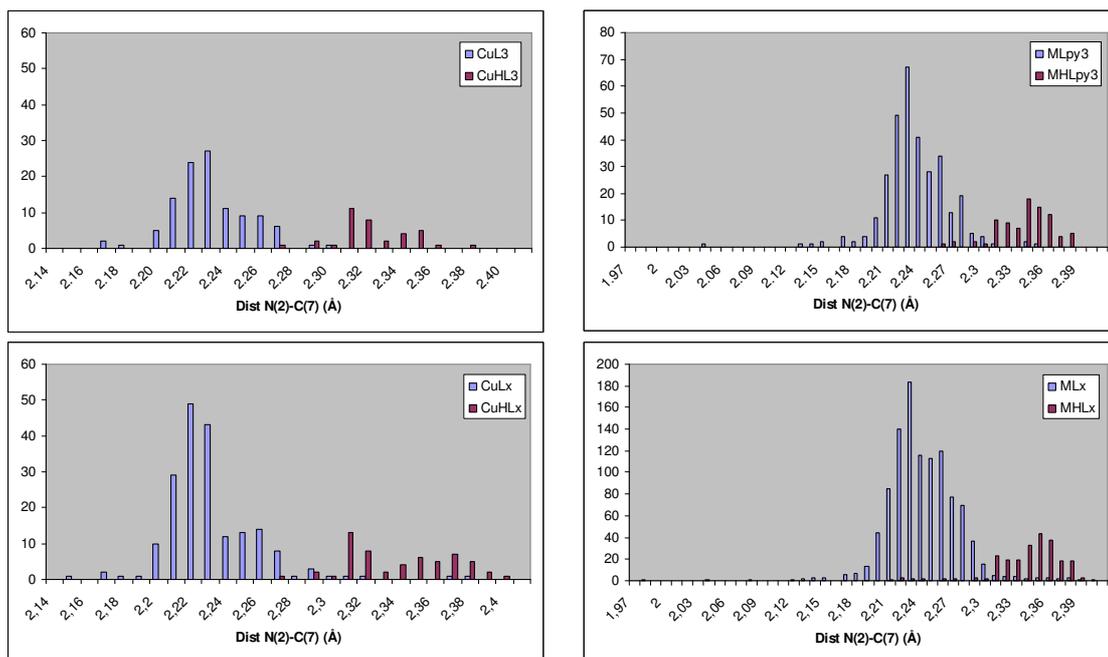


Figura 2.35. Gráficas de la distancia no enlazante N2...C7.

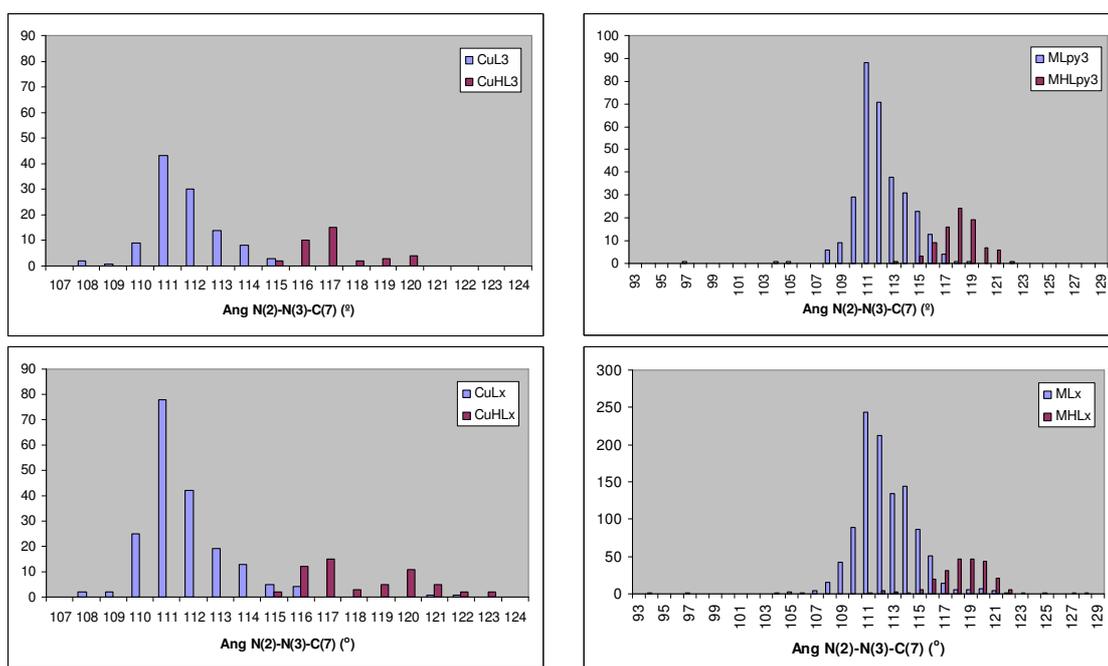


Figura 2.36. Gráficas del ángulo N2-N3-C7.

Para el ángulo S-C7-N3 se observa cierto solapamiento en la mayoría de los casos estudiados salvo para los complejos de Cu(II) con tiosemicarbonas tridentadas (Figura 2.37). En el caso del ángulo S-C7-N4, las diferencias entre los distintos intervalos son más notables y significativas que para el ángulo S-C7-N3, si bien puede apreciarse cierto solapamiento entre 120 y 121° para los sistemas con ligandos tridentados derivados de la 2-piridinacetaldehído

tiosemicarbazona y entre 120 y 122° para entidades en las que el centro metálico se coordina a cualquier tiosemicarbazona (Figura 2.38).

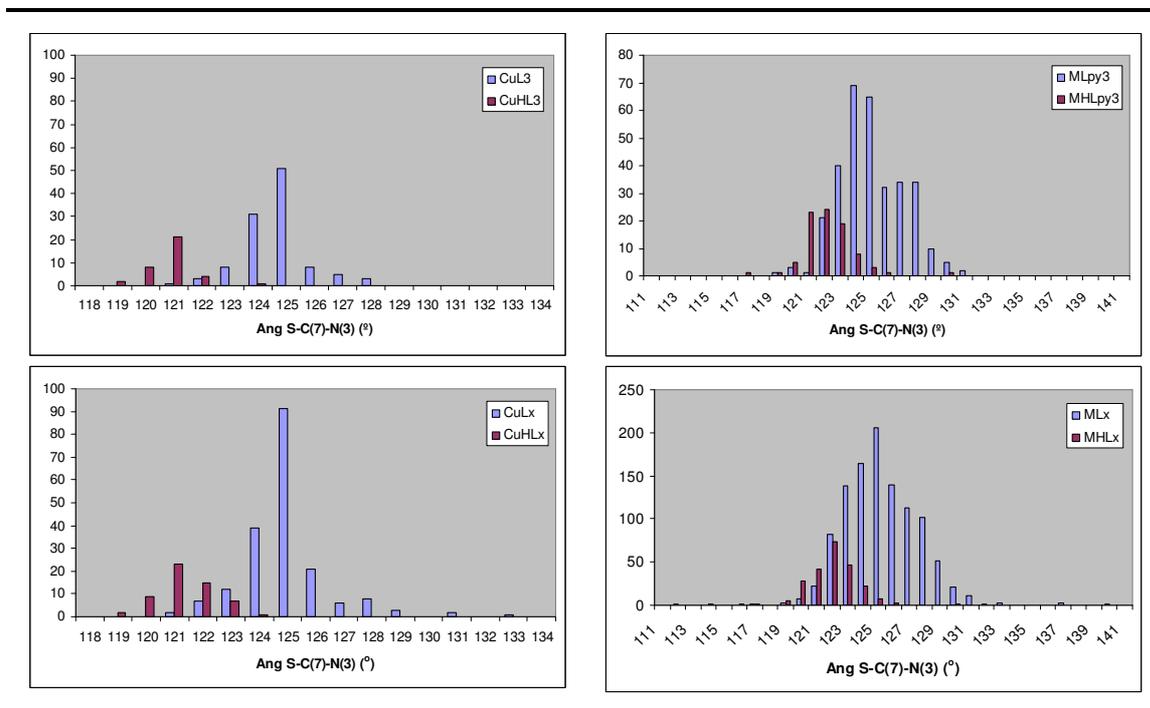


Figura 2.37. Gráficas del ángulo S-C7-N3.

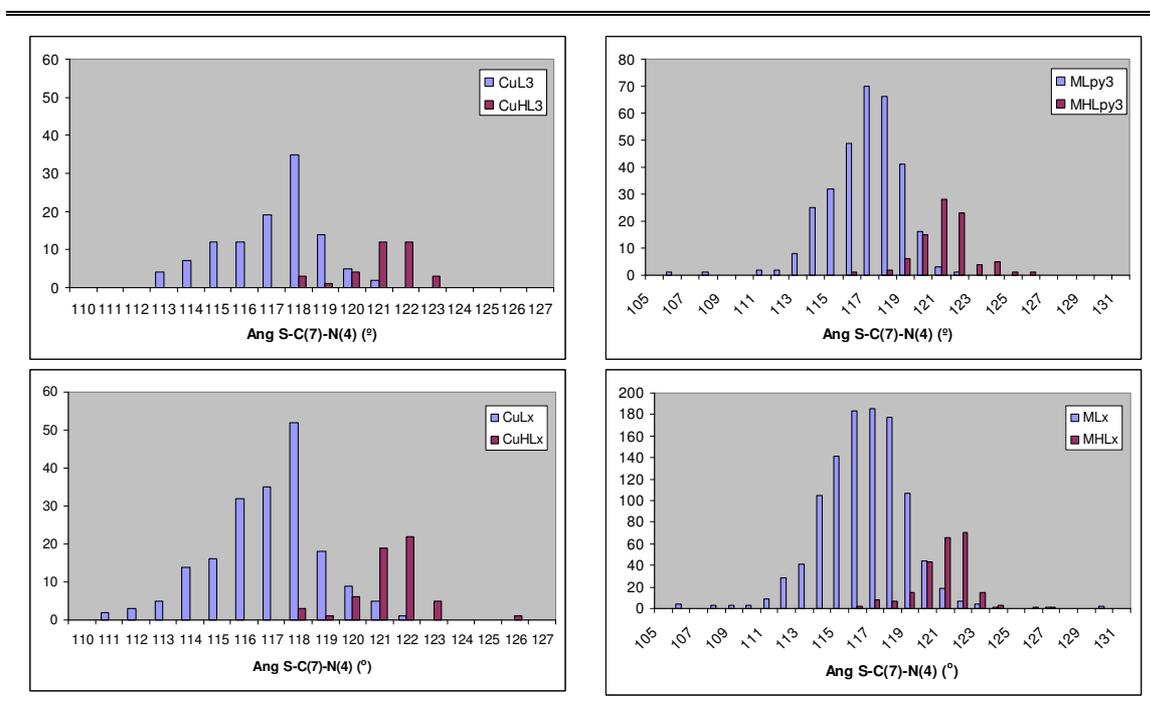


Figura 2.38. Gráficas del ángulo S-C7-N4.

Los cambios conformacionales que provocan la desprotonación del ligando hacen aumentar el ángulo S–C7–N3 y disminuir el S–C7–N4.

Una vez analizados todos los intervalos de distancias y ángulos para los complejos recopilados en este estudio, que se muestran en la *Tabla 2.29*, pueden obtenerse algunas valiosas conclusiones:

- Las distancias C7–S y N2...C7, al igual que el ángulo N2–N3–C7, son unos parámetros muy fiables para distinguir entre ligandos coordinados en su forma neutra o aniónica. Además, la amplitud de los intervalos de estas magnitudes apenas sufre variaciones en función de los tipos de fragmentos considerados.
- Los ángulos S–C7–N3 y S–C7–N4 poseen intervalos bien diferenciados cuando se consideran fragmentos de tiosemicarbazona de cobre(II) con ligandos tridentados. Sin embargo, sufren cierto solapamiento cuando se extienden a otros sistemas estudiados. No obstante, sí parece evidente que mientras que estos ángulos permanecen más o menos constantes entre 120 y 124° en complejos con el ligando neutro, la desprotonación del mismo induce un aumento en el ángulo S–C7–N3 y una disminución en S–C7–N4.

Tabla 2.29. Intervalos para las distancias (Å) y ángulos (°) de las estructuras consideradas.

	C7–S	M...N3	N2...C7	M–N2–N3	N2–N3–C7	S–C7–N3	S–C7–N4
CuL₃ ^[a]	1.71–1.77	2.88–2.99	2.20–2.28	118–126	110–115	123–128	113–121
CuHL₃ ^[a]	1.69–1.72	2.86–2.93	2.31–2.36	115–122	116–121	120–123	120–124
CuL_x ^[b]	1.71–1.79	2.86–3.00	2.20–2.28	115–127	110–115	122–129	113–121
CuHL_x ^[b]	1.68–1.72	2.86–3.00	2.31–2.39	111–122	116–122	120–124	120–124
ML_{py3} ^[c]	1.71–1.79	2.85–3.05	2.20–2.29	120–127	109–117	122–130	113–121
MHL_{py3} ^[c]	1.67–1.72	2.87–3.36	2.31–2.37	118–122	116–122	120–125	119–125
ML_x ^[d]	1.70–1.80	2.84–3.29	2.19–2.31	115–127	108–118	120–132	112–121
MHL_x ^[d]	1.67–1.72	2.86–3.10	2.31–2.39	111–123	116–123	119–126	119–124

HL: Ligando tiosemicarbazona coordinado en su forma neutra.

L: Ligando tiosemicarbazona coordinado en su forma aniónica.

[a] Estructuras con iones Cu(II) coordinados a tiosemicarbazonas tridentadas (CuL₃: 110 fragmentos / CuHL₃: 36 fragmentos).

[b] Estructuras con iones Cu(II) coordinados a cualquier tiosemicarbazona o bistiosemicarbazona (CuL_x: 192 fragmentos / CuHL_x: 57 fragmentos).

[c] Estructuras con cualquier centro metálico coordinado a ligandos tridentados derivados de la 2-piridinacetaldehído tiosemicarbazona (ML_{py3}: 317 fragmentos / MHL_{py3}: 86 fragmentos).

[d] Estructuras con cualquier centro metálico coordinado a cualquier ligando tiosemicarbazona o bistiosemicarbazona (ML_x: 1067 fragmentos / MHL_x: 232 fragmentos).

La *Tabla 2.30* aplica el estudio estructural que acaba de detallarse a los compuestos decritos en este *Capítulo* de la *Memoria*. Los valores son comparados con los intervalos generales

obtenidos para fragmentos estructurales de Cu(II) con ligandos tiosemicarbona tridentados en su forma aniónica (CuL_3) o neutra (CuHL_3).

Tabla 2.30. Comparación de los parámetros estructurales seleccionados (distancias en Å y ángulos en °) de los compuestos aquí estudiados con los correspondientes a los fragmentos estructurales CuL_3 y CuHL_3 .

	C7-S	M...N3	N2...C7	M-N2-N3	N2-N3-C7	S-C7-N3	S-C7-N4
culclo4-din: $[\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}_2]$							
	1.707	2.894	2.302	119.9	115.7	122.7	120.9
culclo4-cad: $[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]$ (1) y $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (2)							
(1)	1.733	2.960	2.244	122.8	111.5	124.9	117.2
(2)	1.731	2.974	2.244	123.6	110.8	124.8	117.5
culmcl: $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}\}_2]$							
	1.743	2.968	2.233	124.4	111.6	124.8	119.3
culso4-din: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (1) y $[\text{CuL}(\text{SO}_4)]^-$ (2)							
(1)	1.746	2.950	2.228	124.3	111.7	125.2	118.1
(2)	1.730	2.938	2.230	123.8	111.3	125.2	119.1
culso4-cad: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (1) y $[\text{CuL}(\text{SO}_4)]^-$ (2)							
(1)	1.750	2.923	2.233	122.9	112.1	124.1	117.1
(2)	1.763	2.929	2.238	123.3	112.3	124.1	118.6
cuhlms04: $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$							
	1.709	2.896	2.316	119.5	117.5	121.2	123.1
culsif6: $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$							
	1.752	2.953	2.247	124.1	112.7	124.4	118.8
culmsif6: $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ (1) y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (2)							
(1)	1.744	2.946	2.191	125.4	110.6	125.7	116.3
(2)	1.724	2.908	2.213	122.1	113.3	125.6	116.3
cuhlsif6-cad: $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)]$							
	1.703	2.905	2.324	120.9	116.8	120.6	122.6
CuL₃	1.71–1.77	2.88–2.99	2.20–2.28	118–126	110–115	123–128	113–121
CuHL₃	1.69–1.72	2.86–2.93	2.31–2.36	115–122	116–121	120–123	120–124

Como puede observarse en la tabla anterior, los valores de todos los parámetros están comprendidos dentro de los intervalos establecidos para los complejos de tiosemicarbonacobre(II) con ligandos tridentados. De todos ellos, los únicos que poseen el ligando en su forma neutra son los complejos **cuhlms04** y **cuhlsif6-cad**. Observando los valores obtenidos en su caso para los parámetros estudiados se comprueba que, como era de esperar, se diferencian claramente del resto, excepto del compuesto **culclo4-din**, el cual posee valores

intermedios entre los intervalos establecidos para entidades con ligandos tiosemicarbazona tridentados neutros y aniónicos.

La unión del ligando HL^M en el complejo **cuhlms04**, aún permaneciendo en estado neutro, también induce cambios conformacionales similares a los observados para HL tal y como se representa en la *Figura 2.39*. El grupo metilo terminal y el átomo de azufre no ven modificadas sus posiciones relativas tras la complejación del ion Cu(II) y permanecen en disposición *syn* respecto al enlace C7–N4.

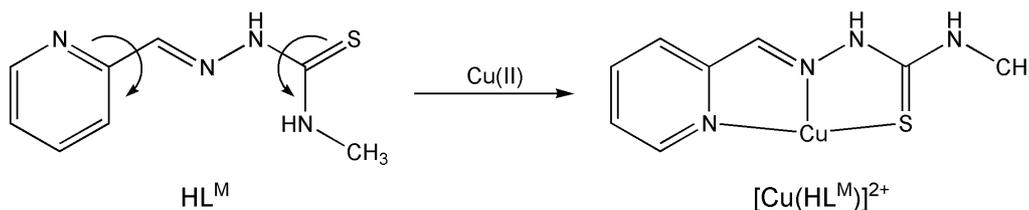


Figura 2.39. Disposición espacial de los átomos en el ligando HL^M antes y después de su complejación al catión Cu(II)

Los complejos de tiosemicarbazonacobre(II) con ligandos tridentados NNS neutros pueden constituir monómeros⁶⁸ donde el metal se coordina a la tiosemicarbazona y a otros coligandos que pueden ser aniones inorgánicos sencillos y/o moléculas de disolvente. También, dichas entidades pueden asociarse formando especies dinucleares del tipo $[\{Cu(HL)\}_2X]^{69}$ o $[\{Cu(HL)X\}_2]^{70}$. En el último caso, las estructuras descritas en la bibliografía hasta la fecha son siempre dímeros X–puente, es decir, un átomo del coligando es el encargado de unir a los dos centros metálicos. El complejo **cuhlms04**, como ya vimos en el *Apartado 2.2.2.3*, corresponde al primer tipo de compuestos que se acaban de mencionar ya que es un monómero donde el ion Cu(II) se enlaza a la terna quelante NNS de la tiosemicarbazona, a una molécula de agua y a un átomo de oxígeno del anión sulfato. Sin embargo, en **cuhlsif6-cad** se tienen cadenas 1D que se describirán más adelante.

La estructura del complejo **cuhlms04**, con entidades $[Cu(HL^M)(H_2O)(SO_4)]$, dista de la que presenta su análogo con el ligando HL, que es un dímero centrosimétrico X–puente del tipo

⁶⁸ (a) Aguirre, M. C.; Borrás, J.; Castiñeiras, A.; García-Monteagudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1231. (b) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2125. (c) Ali, M. A.; Ibrahim, N. E. H.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Jasinski, J. M.; Bryan, J. C. *Polyhedron*, **1998**, *17*, 1803. (d) García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3703. (e) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahia, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123. (f) Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; García-Tojal, J. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1910. (g) Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Ranford, J. D.; Vittal, J. J.; Wang, X.; Xu, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3573. (h) West, D. X.; Ives, J. S.; Krejci, J.; Salberg, M. M.; Zumbahlen, T. L.; Bain, G. A.; Liberta, A. E.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortiz, S.; Toscano, R. A. *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2189. (i) West, D. X.; Swearingen, J. K.; Romack, T. J.; Billeh, I. S.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Staples, R. J. *J. Mol. Struct.* **2001**, *570*, 129.

⁶⁹ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahia, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123.

⁷⁰ (a) Aguirre, M. C.; Borrás, J.; Castiñeiras, A.; García-Monteagudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1231. (b) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2125. (c) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1251. (d) Bingham, A. G.; Bögge, H.; Müller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493.

$[\{\text{Cu}(\text{HL})(\text{SO}_4)\}_2]^{70d}$ donde un átomo de oxígeno del anión sulfato hace de puente entre los dos centros metálicos. Sin embargo, sí se recoge en la bibliografía una estructura similar a la obtenida en **culhms04**. Se trata del compuesto $[\text{Cu}(\text{HL}')(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]^{71}$ donde el ligando HL' es igual a HL pero con un grupo metilo unido al átomo de carbono C1 del anillo piridínico de la tiosemicarbona.

Existen también monómeros de complejos con entidades tiosemicarbonacobre(II) desprotonados⁷². Sin embargo, es más habitual encontrar especies dinucleares no centrosimétricas o bien dímeros centrosimétricos X–puente o S–puente. En otras ocasiones, aunque no es frecuente, también se pueden formar especies polinucleares⁷³ o cadenas⁷⁴.

Los complejos **culclo4-din**, **culmcl** y **culsif6** son dímeros centrosimétricos S–puente sólo que en el caso de **culclo4-din** y **culmcl** estas especies son neutras, $[\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}_2]$ y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}\}_2]$ respectivamente, mientras que en **culsif6** son catiónicas, $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$. La estructura obtenida para el complejo **culmcl** coincide con las ya conocidas para otros compuestos con entidades tiosemicarbonacobre(II) derivadas de HL o HL^M y aniones haluro: $[\{\text{CuLX}\}_2]$ (X = Cl⁷⁵, Br⁷⁵ y I⁷⁶) y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Br}\}_2]^{76}$. Como ya se comentó en la *Introducción*, se suele considerar que ligandos que tienen secuencias de hasta tres átomos consecutivos conducen a la formación de sistemas S–puente, tal y como sucede en los complejos **culmcl** y **culsif6**, mientras que coligandos X = CH₃COO⁻⁷⁷, CH₃CH₂COO⁻⁷⁸, CF₃COO⁻⁷⁹ dan lugar a entidades dinucleares X–puente. Sin embargo, estudios estructurales revelan que el complejo $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\}_2]$ es un dímero X–puente⁸⁰.

La búsqueda de interacciones en la red lo suficientemente intensas como para explicar el comportamiento singular de $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\}_2]$ respecto del resto de haluro–derivados $[\{\text{Cu}(\text{L}/\text{L}^{\text{M}})\}_2]$ ha resultado infructuosa. Tras ello, se ha centrado el estudio en el dímero. Se comprueba, así, que en los sistemas S–puente, el ligando haluro X se sitúa justo por encima del átomo tioamídico C₇. Se observa que, al aumentar el tamaño del haluro, aumenta la distancia X···C₇. Esto tiene unas implicaciones en distancias y ángulos de enlace que se analizan en la *Tabla 2.31*. Para una mejor comprensión, se adjunta como esquema la *Figura 2.40*.

⁷¹ Ali, M. A.; Ibrahim, N. E. H.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Jasinski, J. M.; Bryan, J. C. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1803.

⁷² Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1737.

⁷³ (a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M.; Murray, K. S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 107. (b) Philip, V.; Suni, V.; Kurup, M. R. P.; Nethaji, M. *Polyhedron* **2006**, *25*, 1931.

⁷⁴ (a) Aguirre, M. C.; Borrás, J.; Castañeiras, A.; García-Monteagudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1231. (b) Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; García-Tojal, J. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1910.

⁷⁵ García-Tojal, J.; Urtiaga, M. K.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2233.

⁷⁶ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnaiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639.

⁷⁷ (a) Bell, C. F.; Theocharis, C. R. *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 26. (b) Bingham, A. G.; Bögge, H.; Müller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493.

⁷⁸ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Mendía, A.; Donnadiou, B.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 518.

⁷⁹ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; García-Tojal, J. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1910.

⁸⁰ Gómez-Saiz, P. Tesis Doctoral, **2004**.

Tabla 2.31. Parámetros estructurales intradiméricos que muestran dependencia respecto al haluro. Donde π es el plano constituido por los centros quelantes NNS.

Parámetro	$(^\circ)$ Ideal	Cl		Br		I	
		HL	HL ^M	HL	HL ^M	HL	HL ^M
$X \cdots C_7$ (Å)	–	3.586	3.528	3.884	3.583	3.932	4.797
$Z-Cu-X$ ($^\circ$)	90	99.922	99.997	103.680	100.199	101.586	97.444
N_2-Cu-X ($^\circ$)	180	157.508	163.044	151.353	162.66	152.897	165.649
$Cu-Z$ (Å)	–	2.760	2.836	2.743	2.833	2.775	3.180
$Cu-X$ (Å)	–	2.239	2.229	2.405	2.371	2.601	2.598
$X \cdots \pi$ (Å)	–	0.844	0.548	1.185	0.598	1.158	0.412
$Cu \cdots \pi$ (Å)	–	0.006	-0.049	0.021	-0.051	-0.012	-0.101
N_2SN_1X ($^\circ$)	180	160.44	167.33	153.59	166.95	156.25	171.69

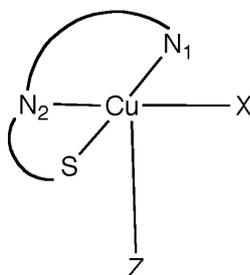


Figura 2.40. Esquema del entorno del átomo de cobre en los compuestos estudiados. X = haluro en el plano basal de la pirámide de base cuadrada; Z = S ó I.

A la hora de interpretar estas observaciones se pueden considerar varias posibilidades:

- El alejamiento del haluro podría responder a efectos meramente estéricos: aumenta el tamaño, aumenta la separación $X \cdots C_7$.
- El haluro podría verse repelido por la densidad electrónica π que se deslocaliza a lo largo de la molécula de tiosemicarbazona y, en particular, aquella ubicada sobre el átomo C_7 . Sería un ejemplo de repulsión π -anión.
- En todo caso, a pesar de la plasticidad estructural que se observa en las redes cristalinas de estos compuestos, las estructuras con el ligando HL^M aparentan una mayor rigidez (menor variación de la distancia $X \cdots C_7$ cuando cambiamos de haluro). Ello explicaría que la distorsión provocada por el alejamiento del ligando no pueda ser compensada por la red dentro de un mismo sistema S-puente para el complejo con yoduro, lo cual conduce a su transformación en un sistema X-puente (donde se ve notablemente relajada la interacción π -anión y, es más, se establece una interacción $Cu \cdots I$ a 3.179 Å).

En el compuesto **culmsif6** se combinan entidades dímicas centrosimétricas S-puente del tipo $[\{Cu(L^M)(H_2O)\}_2]^{2+}$ junto con monómeros $[Cu(L^M)(H_2O)_2]^+$. Esta especie catiónica mononuclear

que se ha resuelto en estado sólido puede poseer una estructura muy similar a la esperada para especies tiosemicarbonacobre(II) en disolución acuosa. Estudios espectroscópicos y de conductividad⁸¹ sugieren que estos sistemas, independientemente de su nuclearidad en estado sólido, se fragmentan en disolución acuosa para dar especies del tipo $[\text{Cu}(\text{L}^x)(\text{H}_2\text{O})_n]^+$.

Los isómeros estructurales **culso4-din** y **culso4-cad** están constituidos por fragmentos $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{CuL}(\text{SO}_4)]^-$, que se ensamblan para formar entidades dinucleares no centrosimétricas en **culso4-din** (Figura 2.41.b) y cadenas en **culso4-cad** (Figura 2.41.c). Además, estos dos complejos poseen una estructura diferente respecto de su compuesto análogo con el ligando HL^M , **culms04**⁸² (Figura 2.41.a), ya que en este caso se trata de un complejo dinuclear S–puente en el que las dos entidades tiosemicarbonacobre(II) se disponen en un mismo lado del plano definido por los dos centros metálicos y el átomo de azufre tioamídico de cada ligando.

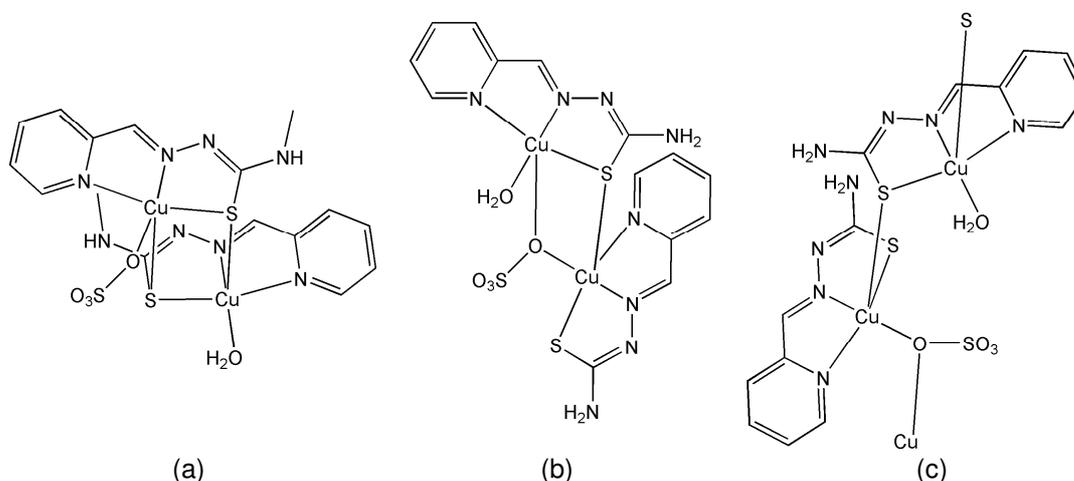


Figura 2.41. Representación de los compuestos **culms04** (a), **culso4-din** (b) y **culso4-cad** (c).

Los isómeros **culso4-din** y **culso4-cad** se diferencian claramente por su ángulo de torsión Cu1–S1–Cu2–O2 cuyos valores son respectivamente de 5.4 y 52.1°. No obstante, el simple hecho de efectuar un giro en torno al enlace S1–Cu2 no es suficiente para pasar de la estructura dinuclear a la de cadena. Para poder lograr dicha interconversión sería preciso además que una de las entidades tiosemicarbonacobre(II) girase 180° en torno a su enlace Cu–N2. Este posible proceso de interconversión entre las estructuras de los dos isómeros se muestra en la Figura 2.42.

Como punto en común, los dos complejos poseen enlaces de hidrógeno intramoleculares entre la molécula de agua de la entidad $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ y el anión sulfato de la entidad $[\text{CuL}(\text{SO}_4)]^-$. Este hecho puede favorecer la formación de alguna de estas estructuras y no de otras probables pero parece que no influye a la hora de decidir cuál de las dos se genera en cada caso.

⁸¹ Conductividad molar, Λ_m , de disoluciones acuosas $5 \cdot 10^{-4}$ M expresada en $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ en agua de los complejos culmcl: 124.8 y culsif6:199.4 indican la existencia de electrolitos 1:1 y 2:1, respectivamente. Pueden verse también más medidas en Gómez–Saiz, P. Tesis Doctoral, **2004**.

⁸² Gómez–Saiz, P.; García–Tojal, J.; Díez–Gómez, V.; Gil–García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259.

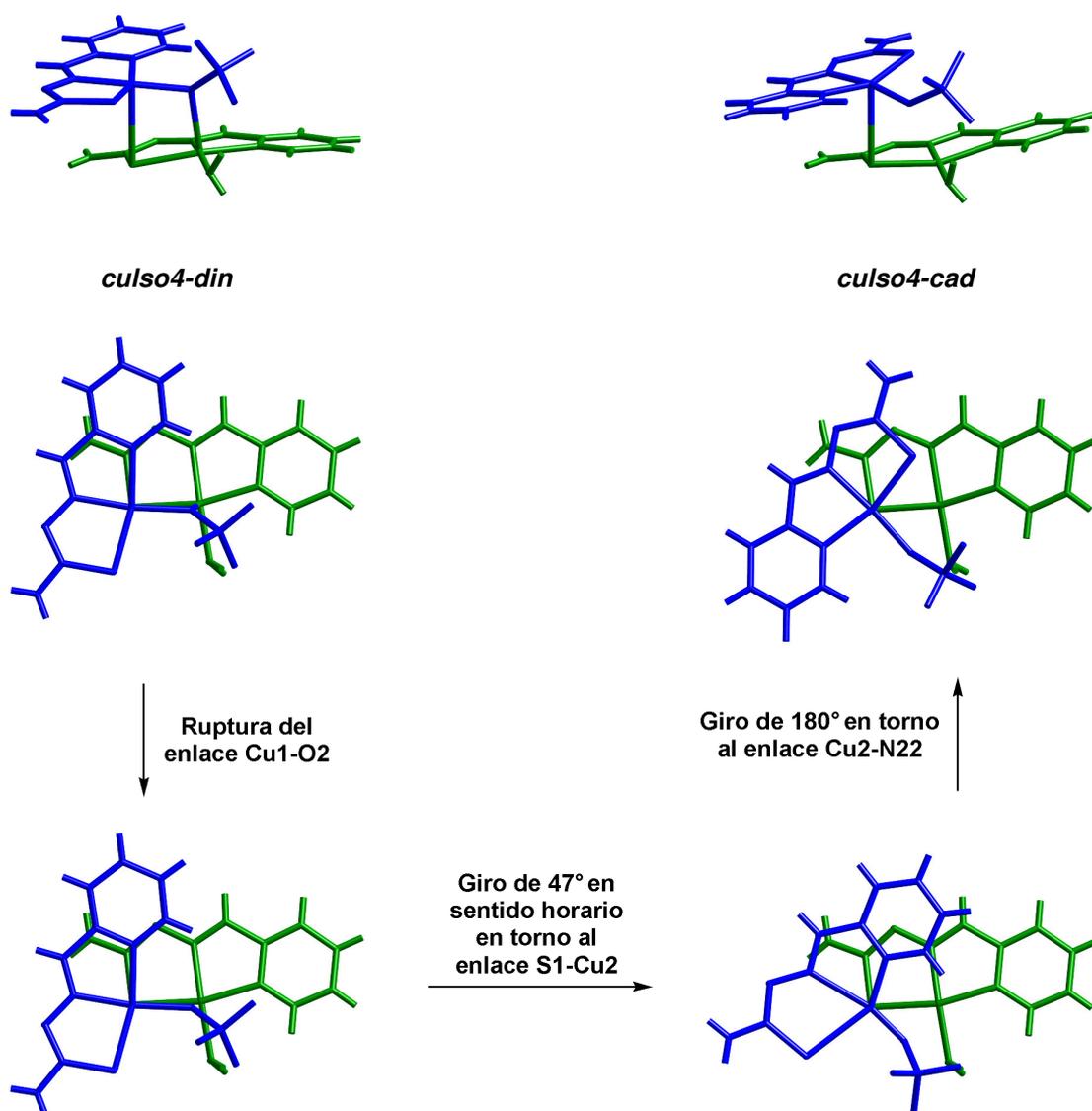


Figura 2.42. Proceso de conversión desde el isómero *culso4-din* hasta *culso4-cad*. Las entidades [CuL(H₂O)]⁺ se representan en verde y las [CuL(SO₄)]⁻ en azul.

Asimismo, resulta interesante la comparación entre *culso4-cad* y el compuesto análogo con 2-piridinacetaldehído semicarbazona neutra (HL^{NNO}), $[\{Cu(HL^{NNO})(H_2O)(SO_4)\}_n]$ recientemente preparado⁸³. En este caso, la cadena está constituida por entidades [Cu(HL^{NNO})(H₂O)]²⁺ conectadas a través de iones sulfato bidentados puente que confieren al entorno del ion Cu(II) una geometría tetragonal alargada. Esta disposición sí es análoga a la encontrada en *cuhsif6-cad*, donde las entidades [Cu(HL)(H₂O)]²⁺ quedan conectadas a través de los aniones hexafluorurosilicato ya que los iones Cu(II) se unen a los átomos F3 y F4 de dos aniones diferentes con distancias Cu–F de 2.4514(6) y 2.4647(6) Å, respectivamente. Estas longitudes quedan dentro del intervalo encontrado en la bibliografía para este tipo de enlaces

⁸³ Garbelini, E. R.; Ribeiro, R. R.; Hörner, M.; Locatelli, A.; Nunes, F. S. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2011**, A78, 1337.

Cu–F, donde el átomo de fluor pertenece a un ion hexafluorurosilicato, el cual se extiende desde 2.235 hasta 2.696 Å⁸⁴, donde el límite superior evidencia efecto Jahn–Teller.

En los compuestos con entidades tiosemicarbonacobre(II) y aniones perclorato también se han encontrado dos estructuras diferentes pero en esta ocasión no existe ningún tipo de isomería. El complejo **culclo4-din** está formado por dímeros centrosimétricos $[\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}_2]$ mientras que en **culclo4-cad** se observan cadenas. En ellas, las entidades $[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]$ y $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$ se conectan entre sí a través del establecimiento de enlaces entre el Cu(II) de una entidad y el átomo de nitrógeno hidrazínico (N3) de otra (Figura 2.43.a). Es la primera vez que se observa este modo de coordinación en complejos tiosemicarbonametal derivados de HL o HL^M en el que el ligando tiosemicarbona actúa como tridentado quelato a través de su terna quelante habitual NNS (átomos de nitrógeno piridínico, N1, y azometínico, N2, y átomo de azufre) y como puente por su átomo de nitrógeno hidrazínico (N3). No obstante, sí se conoce el complejo $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{OH}})(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Cu}] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁵ en el que los ligandos tiosemicarbona L^{OH}, que poseen un grupo hidróxido unido al átomo de carbono C6, se enlazan a un centro de Cu(II) por su terna quelante habitual NNS y a otro se coordina a otro Cu(II) como bidentado quelato a través del átomo de nitrógeno hidrazínico (N3) y del oxígeno del grupo hidróxido (Figura 2.43.b).

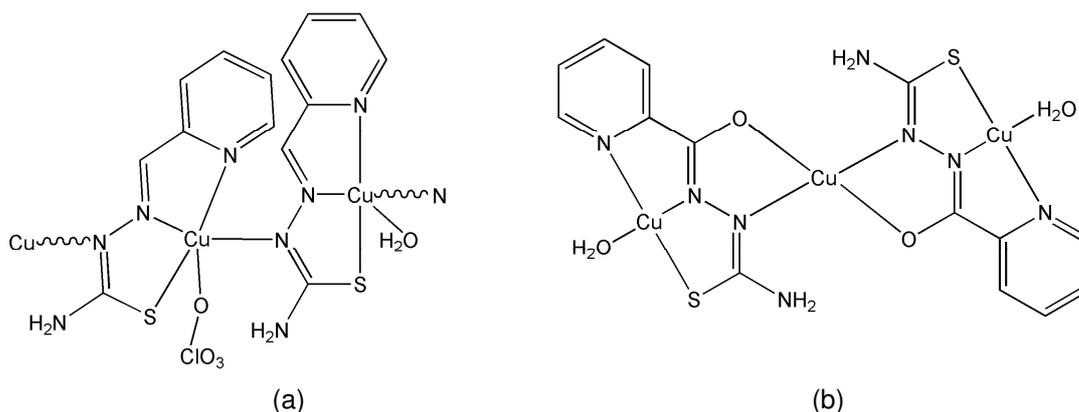


Figura 2.43. Modos de coordinación de los ligandos tiosemicarbona en los complejos **culclo4-cad** (a) y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{OH}})(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Cu}] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b).

La actividad del átomo de nitrógeno hidrazínico como centro coordinante es más habitual en sistemas constituidos por bistiosemicarbonas⁸⁶.

⁸⁴ (a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *236*, 83. (b) Casellas, H.; Pevec, A.; Kozlevčar, B.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Polyhedron*, **2005**, *24*, 1549. (c) Conner, M.; McConnell, A.; Schlueter, J.; Manson, J. *J. Low Temper. Phys.* **2006**, *142*, 273. (d) Fleming, J. S.; Mann, K. L. V.; Couchman, S. M.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2047. (e) Keij, F. S.; De Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *156*, 65. (f) Klingele, J.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Boas, J. F.; Brooker, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1530. (g) Springsteen, C. H.; Sweeder, R. D.; LaDuca, R. L. *Cryst. Growth. Des.* **2006**, *6*, 2308. (h) Uemura, K.; Maeda, A.; Maji, T. K.; Kanoo, P.; Kita, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2329. (i) Van Koningsbruggen, Haasnoot, J. G.; De Graaff, R. A. G.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 483.

⁸⁵ Wu, W.-S.; Cheng, W.-D.; Wu, D.-S.; Zhang, H.; Gong, Y.-J.; Lu, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 559.

⁸⁶ (a) Dragancea, D.; Addison, A. W.; Zeller, M.; Thompson, L. K.; Hoole, D.; Revenco, M. D.; Hunter, A. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2530. (b) Dragancea, D.; Arion, V. B.; Shova, S.; Rentschler, E.; Gerbeleu, N. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7938.

A principios de los años 90 se resolvieron dos estructuras de complejos de Cu(II) con el ligando 2-piridinacarbaldéido tiosemicarbazona y aniones perclorato. Uno de ellos es el compuesto $[\text{CuL}(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ ⁸⁷ donde los centros metálicos, que poseen una geometría intermedia entre la pirámide de base cuadrada y la bipirámide trigonal, no se unen a los aniones perclorato, sino que se enlazan a la tiosemicarbazona a través de su terna quelante NNS y a los átomos de nitrógeno del ligando 2,2'-bipiridina. Por otro lado, se conoce la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$ ⁸⁸ cuyo centro metálico, que posee un entorno de coordinación octaédrico, se enlaza al ligando tiosemicarbazona, a dos aniones perclorato y a una molécula de agua. Esta misma estructura se ha encontrado posteriormente en el complejo $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{NH}_2})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$ ⁸⁹ donde HL^{NH_2} es el ligando derivado de HL que posee un grupo amino unido al carbono C6. La distancia de enlace entre el Cu(II) y el átomo de oxígeno del anión en **culclo4-cad**, es de 2.667 Å, similar a las encontradas en los complejos anteriores que son de 2.594(3) y 2.710(5) Å en el compuesto con HL y de 2.498(3) y 2.744(3) para la molécula 1 y 2.483(3) y 2.852(3) para la molécula 2 en el compuesto con HL^{NH_2} . Sin embargo, estas mismas distancias se acortan considerablemente en el complejo **culclo4-din**, donde se observan valores de $\text{Cu}-\text{O}12 = 1.9198(9)$ Å y $\text{Cu}-\text{O}12^i = 2.3253(19)$ Å ($i = -x+1/2, -y+1/2, -z$).

Hasta la fecha, no se conocen muchos complejos $\{\text{M}(\text{L}_3)\text{X}\}_n$ con estructura de cadenas, donde L_3 se refiere a cualquier ligando tiosemicarbazona tridentado NNS. En los compuestos descritos en la bibliografía el nexo de unión entre las entidades tiosemicarbazonometal es el coligando, X, que suele ser un anión halogenuro ($\text{X} = \text{Cl}^{-89,90}, \text{Br}^{-91}$) o acetato⁹². Se conoce también el complejo $\{[\text{CuL}]_2(\text{dca})\}_n$ ⁹³ en el que dímeros S-puente se encadenan unos con otros por medio de aniones dicianamida. Existe asimismo el compuesto $\{[\text{Cu}^I(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Cu}^{II}(\text{L}^{\text{Ph}})(\text{SCN})]\}_n$ ⁹⁴ (L^{Ph} es el ligando derivado de L que posee un sustituyente fenilo en el carbono C6) donde los fragmentos tiosemicarbazonacobre(II) se enlazan a través de las entidades $[\text{Cu}^I(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{CN})]$. Las cadenas encontradas en los complejos **culclo4-cad** y **culso4-cad** son diferentes a todos los casos que se acaban de mencionar. De hecho, estos dos complejos constituyen los primeros casos de compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) en que la estructura principal de la cadena se sustenta únicamente por los enlaces presentes entre los centros metálicos de Cu(II) y los ligandos tiosemicarbazona.

Una vez analizada la estructura primaria de los compuestos estudiados en esta *Sección*, conviene repasar las fuerzas intermoleculares que ayudan a estabilizar la red cristalina de dichos compuestos. Estas fuerzas son principalmente los enlaces de hidrógeno y el apilamiento $\pi-\pi$.

⁸⁷ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1737.

⁸⁸ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2125.

⁸⁹ Aguirre, M. C.; Borrás, J.; Castiñeiras, A.; García-Monteagudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1231.

⁹⁰ Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Tarasconi, P.; Pelizzi, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 361.

⁹¹ (a) Aguirre, M. C.; Borrás, J.; Castiñeiras, A.; García-Monteagudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1231. (b) Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2011.

⁹² Kasuga, N. C.; Hara, Y.; Koumo, C.; Nomiya, K. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **1999**, 55, 1264.

⁹³ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; García-Tojal, J. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 1910.

⁹⁴ Liu, Z.-H.; Yang, S.-Y.; Duan, C.-Y.; You, X.-Z. *Chem. Lett.* **1999**, 1063.

Los enlaces de hidrógeno, que suelen representarse como D-H...A, son un tipo de interacciones no covalentes que se dan entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar D-H, donde D es conocido como dador, y un átomo electronegativo A que se denomina aceptor. Estos enlaces se hacen más intensos a medida que disminuyen las distancias H...A y D...A y que el ángulo D-H...A se aproxima a 180°.

Los enlaces de hidrógeno juegan un importante papel en la estabilización de la estructura de complejos que poseen moléculas de disolvente, las cuales pueden estar coordinadas a los centros metálicos o libres dentro de la red cristalina. Este factor adquiere una mayor relevancia cuando el disolvente empleado es el agua, ya que sus moléculas poseen gran capacidad para asociarse entre sí o con otras moléculas diferentes mediante el establecimiento de esta clase de enlaces. Las agrupaciones del tipo (H₂O)_n⁹⁵, formadas por moléculas de este disolvente y que también reciben el nombre de clusters de agua, pueden adoptar diferentes conformaciones: cadenas discretas (n = 4⁹⁶), ciclos (n = 4⁹⁷, 6⁹⁸, 8⁹⁹, 16¹⁰⁰, 18¹⁰¹), ciclos con ramificaciones (n = 6¹⁰², 8¹⁰³, 10¹⁰⁴, 12¹⁰⁵), ciclos encadenados compartiendo vértices (n = 4+4¹⁰⁶, 5+5¹⁰⁷, 5+4¹⁰⁸, 6+4¹⁰⁹) o independientes (n = 5+5¹¹⁰, 6+6¹¹¹), entidades tridimensionales discretas (n = 8¹¹², 9¹¹³, 10¹¹⁴, 12¹¹⁵, 16¹¹⁶, 18¹¹⁷, 20¹¹⁸, 45¹¹⁹), o bien especies que se extienden a lo largo de toda la red

⁹⁵ Ludwig, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808.

⁹⁶ Ma, C.-B.; Hu, M.-Q.; Chen, H.; Wang, M.; Zhang, C.-X.; Chen, C.-N.; Liu, Q.-T. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 1467.

⁹⁷ (a) Li, Z.-G.; Xu, J.-W.; Jia, H.-Q.; Hu, N.-H. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 969. (b) Long, L.-S.; Wu, Y.-R.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3798. (c) Singh, U. P. *J. Mol. Struct.* **2010**, *983*, 73. (d) Tao, J.; Ma, Z.-J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6133. (e) Zuhayra, M.; Kampen, W. U.; Hence, E.; Soti, Z.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Oberdorfer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 424.

⁹⁸ (a) Jiang, G.; Li, Y.; Hua, W.; Song, Y.; Bai, J.; Li, S.; Scheer, M.; You, X. *Crist. Eng. Comm.* **2006**, *8*, 384. (b) Moorthy, J. N.; Natarajan, R.; Venugopalan, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *18*, 3417. (c) Qu, J.; Gu, W.; Zhang, L.-Z.; Liu, X.; Liao, D.-Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 971. (d) Ye, B.-H.; Ding, B.-B.; Weng, Y.-Q.; Chen, X.-M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6866.

⁹⁹ Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Ness, T. J.; Raston, C. L.; Raston, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7192.

¹⁰⁰ Wang, C.-C.; Yang, C.-C.; Chung, W.-C.; Lee, G.-H.; Ho, M.-L.; Yu, Y.-C.; Sheu, H.-S.; Shih, C.-H.; Cheng, K.-Y.; Chang, P.-J.; Chou, P.-T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9232-9241.

¹⁰¹ Raghuraman, K.; Katti, K. K.; Barbour, L. J.; Pillarsetty, N.; Barnes, Ch. L.; Katti, K. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6955.

¹⁰² (a) Kopylovich, M. N.; Tronova, E. A.; Haukka, M.; Kirillov, A. M.; Kukushkin, V. Y.; Fraústo da Silva, J. J. R.; Pombeiro, A. J. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4621. (b) Yang, J.; Ma, J.-F.; Liu, Y.-Y.; Ma, J.-C.; Jia, H.-Q.; Hu, N.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1208.

¹⁰³ (a) Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4886. (b) Song, X.-Q.; Dou, W.; Liu, W.-S.; Ma, J.-X. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 419.

¹⁰⁴ Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8250.

¹⁰⁵ Neogi, S.; Savitha, G.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3771.

¹⁰⁶ (a) Doedens, R. J.; Yohannes, E.; Khan, M. I. *Chem. Commun.* **2002**, 62. (b) Jin, Y.; Che, Y.; Batten, S. R.; Chen, P.; Zheng, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1925. (c) Pal, S.; Sankaran, N. B.; Samanta, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1741. (d) Raghavaiah, P.; Suprima, S.; Das, S. K. *Chem. Commun.* **2006**, 2762.

¹⁰⁷ Lu, J.; Yu, J.-H.; Chen, X.-Y.; Cheng, P.; Zhang, X.; Xu, J.-Q. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5978.

¹⁰⁸ Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; García-Terán, J. P.; Román, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5367.

¹⁰⁹ (a) Custelcean, R.; Afloroaei, C.; Vlassa, M.; Polverejan, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3094. (b) Li, F.; Li, T.-H.; Su, W.; Gao, S.-Y.; Cao, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1582.

¹¹⁰ Zheng, J.-M.; Batten, S. R.; Du, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3371.

¹¹¹ (a) Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4880. (b) Hu, F.; Yin, X.; Mi, Y.; Zhang, J.; Zhuang, Y.; Dai, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 628.

¹¹² (a) Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Ness, T. J.; Raston, C. L.; Raston, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7192. (b) Blanton, W. B.; Gordon-Wylie, S. W.; Clark, G. R.; Jordan, K. D.; Wood, J. T.; Geiser, U.; Collins, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3551. (c) Doedens, R. J.; Yohannes, E.; Khan, M. I. *Chem. Commun.* **2002**, 62.

¹¹³ Sun, D.; Wang, D.-F.; Zhang, N.; Huang, R. B.; Zheng, L.-S. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 5031.

¹¹⁴ Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1341.

¹¹⁵ Neogi, S.; Savitha, G.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3771.

cristalina, ($n = \infty$), formando cadenas¹²⁰ (1D), redes bidimensionales¹²¹ (2D) o redes tridimensionales¹²² (3D) (Figuras 2.44).

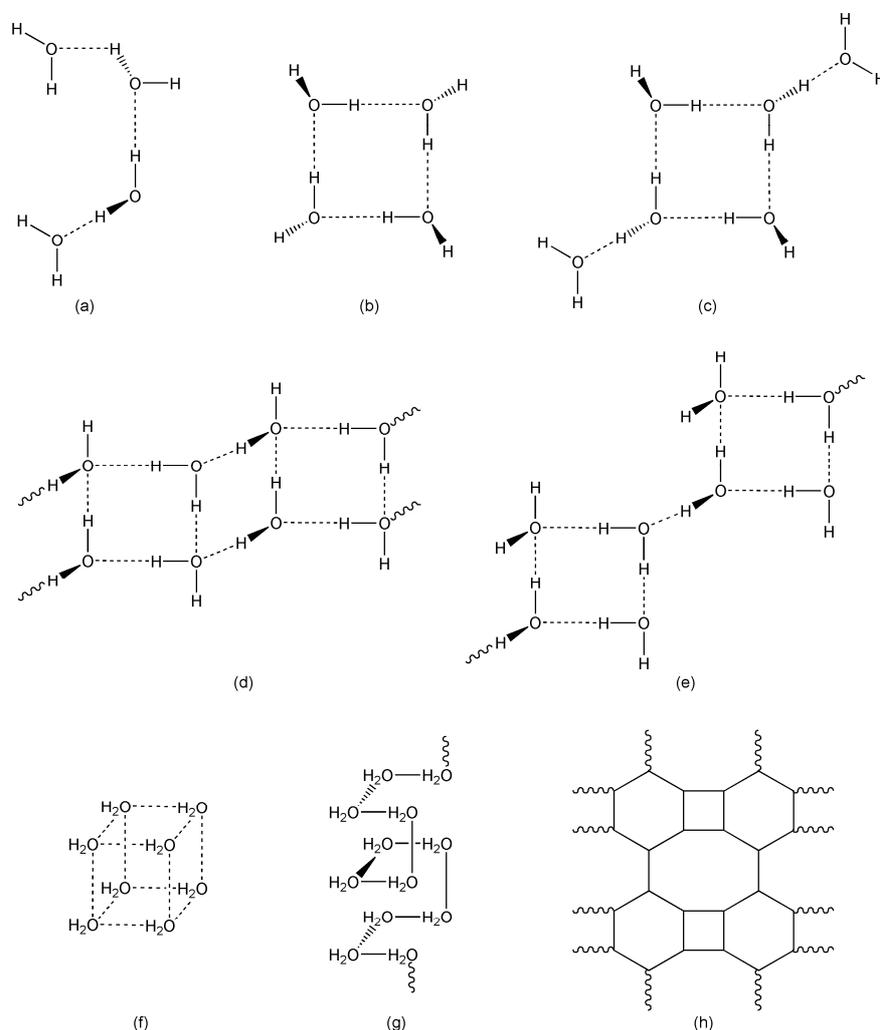


Figura 2.44. Ejemplos de algunas de las conformaciones que pueden adoptar los clusters de agua: cadena discreta (a), ciclo (b), ciclo con ramificaciones (c), ciclos encadenados compartiendo vértices (d) e independientes (e), entidad tridimensional discreta (f), cadena infinita 1D (g) y red bidimensional 2D (h).

¹¹⁶ Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6887.

¹¹⁷ Raghuraman, K.; Katti, K. K.; Barbour, L. J.; Pillarsetty, N.; Barnes, C. L.; Katti, K. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6955.

¹¹⁸ (a) Mandal, S.; Castiñeiras, A.; Mondal, T. K.; Mondal, A.; Chattopadhyay, D.; Goswami, S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9514. (b) Sang, R.-L.; Xu, L. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 1377.

¹¹⁹ Lakshminarayanan, P. S.; Suresh, E.; Ghosh, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13132.

¹²⁰ (a) Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; García-Terán, J.; Román, P. *Inorg. Chem.* **2004**, *45*, 5367. (b) Jiao, C.-M.; Zhang, W.-H.; Tang, X.-Y.; Liu, L.-L.; Zhang, Y.; Lang, J.-P. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 975. (c) Li, F.; Li, T.-H.; Su, W.; Gao, S.-Y.; Cao, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1582. (d) Mukherjee, A.; Saha, M. K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. *Chem. Comm.* **2004**, 716. (e) Naskar, Sum.; Naskar, Sub.; Butcher, R. J.; Chattopadhyay, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 404. (f) Natarajan, R.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Davies, A. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5125. (g) Neogi, S.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 816.

¹²¹ Sun, Y.-G.; Gao, E.-J.; Wei, D.-Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 467.

¹²² Saha, B. K.; Nangia, A. *Chem. Commun.* **2006**, 1825.

Todos los complejos presentados en esta *Sección* presentan algún enlace de hidrógeno. Los compuestos **culmcl** y **culclo4-din** no poseen moléculas de disolvente. Este hecho repercute en que **culmcl** sólo tenga un enlace de hidrógeno en el cual intervienen únicamente átomos del ligando tiosemicarbonato y que en **culclo4-din** se observen cuatro entre átomos del ligando y del anión perclorato. Por otro lado, los compuestos **culclo4-cad**, **culso4-din**, **culso4-cad**, **cuhlmsO4**, **culsif6** y **culmsif6** sí que poseen moléculas de agua de coordinación y/o de cristalización que participan en la formación de varios enlaces de hidrógeno. Cabe destacar que estos dos últimos complejos presentan clusters de agua. En el compuesto **culsif6** se tienen cadenas helicoidales infinitas mientras que las moléculas de agua presentes en **culmsif6** se agrupan entre sí formando cadenas discretas ramificadas, como ya se vió en la descripción estructural de dichos complejos.

Las cadenas helicoidales que se encuentran en el complejo **culsif6** poseen una unidad asimétrica constituida por 6 moléculas de agua. Estas cadenas son similares a otras recogidas en la bibliografía en los que la fracción que se repite está integrada por 4¹²³ ó 6¹²⁴ moléculas de disolvente en cadenas sin ramificaciones y por 6¹²⁵ ó 9¹²⁶ unidades en cadenas ramificadas.

El apilamiento π - π ¹²⁷ se da entre fragmentos aromáticos, bien sean anillos o cadenas con dobles enlaces conjugados, que se encuentran separados por una distancia comprendida entre 3.3 y 3.8 Å. Los planos de los fragmentos aromáticos pueden disponerse de forma paralela quedando superpuestos (apilamiento “face-to-face”) o desplazados (apilamiento “face-to-face” desplazado o “edge-to-face”) o bien pueden colocarse de manera perpendicular (“T-shaped” o “point-to-face”). Estas disposiciones se muestran en la *Figura 2.45*.

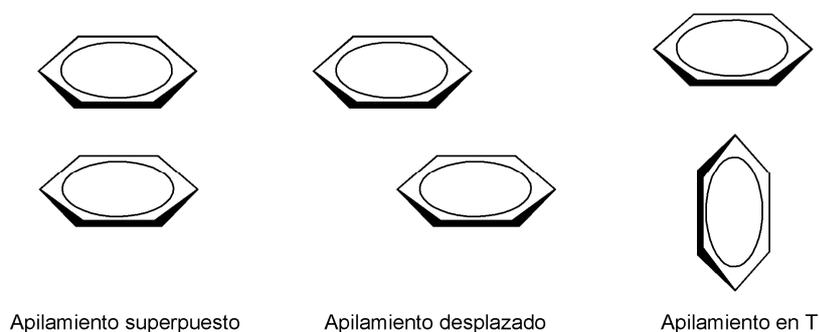


Figura 2.45. Tipos de apilamiento π - π existentes entre anillos aromáticos.

¹²³ (a) Jiao, C.-M.; Zhang, W.-H.; Tang, X.-Y.; Liu, L.-L.; Zhang, Y.; Lang, J.-P. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 975. (b) Mukherjee, A.; Saha, M. K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. *Chem. Comm.* **2004**, 716. (c) Natarajan, R.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Davies, A. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5125.

¹²⁴ Naskar, Sum.; Naskar, Sub.; Butcher, R. J.; Chattopadhyay, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 404.

¹²⁵ (a) Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; García-Terán, J.; Román, P. *Inorg. Chem.* **2004**, *45*, 5367. (b) Li, F.; Li, T.-H.; Su, W.; Gao, S.-Y.; Cao, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1582.

¹²⁶ Neogi, S.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 816.

¹²⁷ (a) Cozzi, F.; Cinquini, F.; Annuziata, R.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330. (b) Grimme, S. *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 3430. (c) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525. (d) Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885. (e) Kidowahi, M.; Tamaoki, N. *Chem. Commun.* **2003**, 290. (f) Liu, Z.-H.; Duan, C.-Y.; Hu, J.; You, X.-Z. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1719. (g) Müller-Dethless, K.; Hobza, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143. (h) Quiñero, D.; Frontera, A.; Escudero, D.; Ballester, P.; Costa, A.; Deya, P. M. *Theor. Chem. Account.* **2008**, *120*, 385. (i) Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7690. (j) Unamuno, I.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Román, P.; Lezama, L.; Calvo, R.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6452.

Se conocen también otros tipos de interacciones no covalentes de naturaleza similar a la del apilamiento π - π . Dichas interacciones reciben su nombre en función de las especies implicadas. En este sentido, son conocidas las interacciones CH- π ¹²⁸, anión- π ¹²⁹, catión- π ¹³⁰ y arilo-anillo quelato¹³¹.

En los *Apartados* anteriores de esta *Sección* se ha hecho referencia a la existencia de apilamiento π - π en la mayoría de los compuestos allí estudiados. En sus descripciones estructurales se ha mencionado la presencia de fragmentos de los ligandos (anillos de piridina y/o anillos quelato) que, sin pertenecer a una misma entidad molecular discreta, se encuentran separados por distancias suficientemente cortas como para proponer la existencia de este tipo de interacciones. En general, se trata de sistemas conjugados apilados en paralelo que poseen sus centroides ligeramente desplazados¹³². Para la realización del estudio del apilamiento π - π en estos compuestos (*Figura 2.46*) han sido seleccionados ciertos parámetros estructurales¹³³ cuyos valores se muestran en la *Tabla 2.32*.

En estos compuestos se observan interacciones de apilamiento π - π en los que intervienen los anillos de piridina del ligando tiosemicarbazona (**culclo4-cad** y **culsif6**), los anillos quelato de las entidades tiosemicarbazonacobre(II) (**culmsif6**) o todos conjuntamente, como ocurre en **culclo4-din**, **culmcl**, **culso4-din**, **culso4-cad** y **cuhlms04**. En este último complejo se dan también apilamiento π - π entre anillos de piridina y fragmentos de la cadena de tiosemicarbazona de distintos ligandos. En la bibliografía se recogen varios casos de complejos de tiosemicarbazonacobre(II) con los ligandos HL / HL^M neutros y desprotonados que presentan apilamiento π - π de similares características a las encontradas en estos compuestos¹³⁴.

Los anillos de piridina presentes en los ligandos tiosemicarbazona coordinados ven incrementada la intensidad de sus interacciones por apilamiento π - π respecto de otros anillos aromáticos libres por dos causas principales:

- La introducción de un heteroátomo o de un sustituyente electrón-atractor en un anillo aromático, como es el nitrógeno piridínico en el caso que nos ocupa, retira parte de la

¹²⁸ Suezawa, H.; Yoshida, T.; Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Nishio, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3148.

¹²⁹ (a) Barrios, L. A.; Aromí, G.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; Deyà, P. M.; Gamez P.; Roubeau, O.; Shotton, E. J.; Teat, S. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5873. (b) De Hoog, P.; Gamez, P.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5815. (c) Demeshko, S.; Dechert, S.; Meyer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4508. (d) García-Raso, A.; Albertí, F. M.; Fiol, J. J.; Tasada, A.; Barceló-Oliver, M.; Molins, E.; Escudero, D.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; Deyà, P. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10724. (e) Gil-Ramírez, G.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Ballester, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4114. (f) Hay, B. P.; Bryantsev, V. S. *Chem. Commun.* **2008**, 2417. (g) Quiñonero, D.; Garau, C.; Rotger, C.; Frontera, A.; Ballester, P.; Costa, A.; Deyà, P. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389.

¹³⁰ (a) Gokel, G. W.; Barbour, L. J.; Ferdani, R.; Hu, J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 878. (b) Li, Y.; Yang, C. M. *Chem. Commun.* **2003**, 2884. (c) Wu, R.; Mc Mahon, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12554. (d) Zarić, S. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2197.

¹³¹ (a) Castiñeiras, A.; Sicilia-Zafra, A. G.; González-Pérez, J. M.; Choquesillo-Lazarte, D.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6956. (b) Tomić, Z. A.; Novaković, S. B.; Zarić, S. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2215.

¹³² Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.

¹³³ Unamuno, I.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Román, P.; Lezama, L.; Calvo, R.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6452.

¹³⁴ (a) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnaiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639. (b) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123. (c) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Mendia, A.; Donnadiou, B.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 518.

densidad electrónica presente en el anillo. Esta disminución de densidad electrónica π presente en el anillo hace que la repulsión de Pauli entre orbitales π llenos sea menor de modo que los anillos pueden aproximarse más.

- Por otro lado, la coordinación del Cu(II) al átomo de nitrógeno piridínico refuerza aún más el efecto electrón–atractor del heteroátomo debido al aporte de carga positiva que ejerce el centro metálico.

El compuesto **culclo4-cad** posee además interacciones anión– π entre el anión ClO_4^- libre y el anillo piridínico de la tiosemicarbona de los fragmentos $[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]$ y $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$, tal y como se muestra en la *Figura 2.46.b*. En la *Tabla 2.33* recoge algunas distancias no enlazantes que dan idea de la magnitud de estas interacciones.

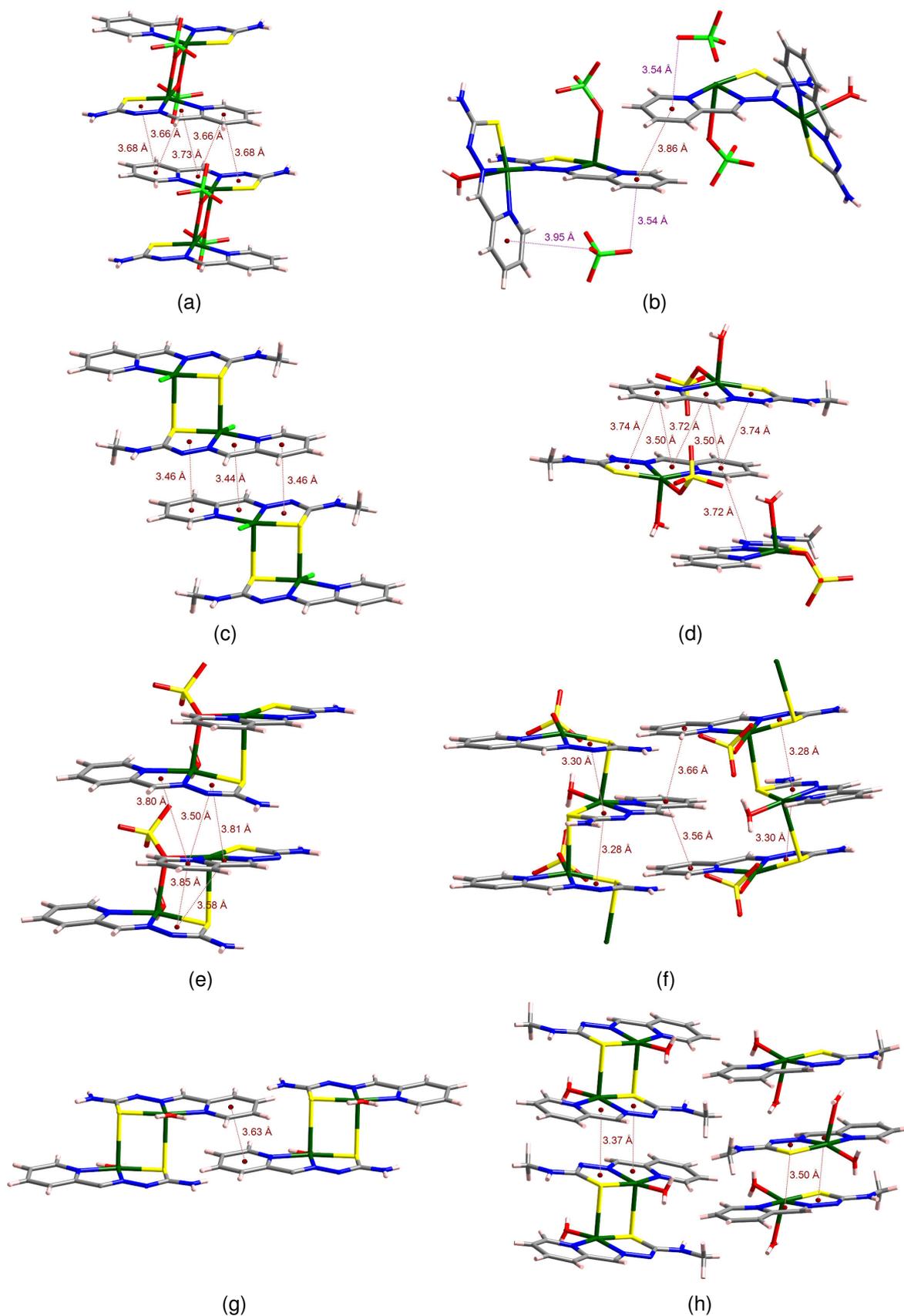


Figura 2.46. Representación del apilamiento π - π presente en los compuestos *culclo4-din* (a), *culclo4-cad* (b), *culmcl* (c), *culhmsO4* (d), *culso4-din* (e), *culso4-cad* (f), *culsif6* (g) y *culmsif6* (h). El compuesto *culclo4-cad* posee también interacciones anión- π (b).

Tabla 2.32. Parámetros seleccionados para el estudio del apilamiento π - π en los siguientes compuestos.

Compuesto	i	J	DC	ANG	DZ	DXY	DS	DZ'	DXY'	DS'
culclo4-din	1	3 ⁱ	3.68	9.55	3.29	2.12	3.43	3.43	1.86	-
	1	2 ⁱ	3.66	3.21	3.43	1.11	3.90	3.41	1.18	3.67
	2	2 ⁱ	3.73	0.00	3.35	2.01	3.96	3.35	2.01	3.96
culclo4-cad	4	4 ⁱⁱ	3.86	11.19	3.56	0.91	3.69	3.56	0.91	3.69
culmcl	1	3 ⁱⁱⁱ	3.46	2.09	3.43	0.55	3.88	3.41	0.57	-
	2	2 ⁱⁱⁱ	3.44	0.00	3.46	0.34	4.00	3.46	0.34	4.00
	3	1 ⁱⁱⁱ	3.46	2.09	3.41	0.57	-	3.43	0.55	3.88
culso4-din	7	6	3.85	9.90	3.06	2.36	3.51	3.42	1.75	-
	7	5 ^{iv}	3.80	9.93	3.47	1.45	3.57	3.42	1.78	3.95
	7	6 ^{iv}	3.50	9.90	3.42	0.90	3.96	3.39	0.97	-
	8	6	3.58	12.47	2.98	2.02	5.06	3.23	1.54	-
	8	6 ^{iv}	3.81	12.47	3.38	1.89	4.28	3.55	1.35	-
culso4-cad	4	7	3.56	6.82	3.14	1.38	3.24	3.31	1.68	3.43
	4	7	3.66	6.82	3.31	0.68	3.45	3.14	1.53	3.28
	6	9 ^v	3.30	9.20	3.23	0.81	-	3.10	1.10	-
	6	9 ^{vi}	3.28	9.20	3.14	0.96	-	3.21	0.56	-
cuhlms04	1	3 ^{vii}	3.74	4.98	3.27	1.78	3.35	3.36	1.25	3.88
	1	2	3.50	3.71	3.31	1.02	3.73	3.31	1.24	3.57
	2	2	3.72	0.00	3.24	1.93	4.00	3.24	1.93	4.00
	1	10 ^{viii}	3.72	4.47	3.10	1.95	3.23	3.25	1.96	3.37
culsif6	1	1 ^{ix}	3.63	0.00	3.31	2.61	4.56	3.31	2.61	4.56
culmsif6	8	9 ^x	3.50	1.54	3.34	0.99	3.41	3.34	1.09	-
	5	6 ^{xi}	3.37	1.39	3.29	0.78	3.76	3.30	0.79	-

(i = -x, -y+1, -z; ii = -x+2, y, -z+1/2; iii = -x+1, -y, -z+1; iv = x-1, y, z; v = -x+2, y+1/2, -z+3/2; vi = -x+1, y+1/2, -z+3/2; vii = x+1, y, z; viii = -x+1, y+1/2, -z+3/2; ix = -x+1/2, -y+3/2, -z; x = -x+1, -y+1, -z+1; xi = -x, -y+1, -z+1).

1: Anillo de piridina: N1, C1, C2, C3, C4 y C5

2: Anillo quelato: Cu, N1, C5, C6 y N2

3: Anillo quelato: Cu, N2, N3, C7 y S

4: Anillo de piridina: N11, C11, C12, C13, C14 y C15

5: Anillo quelato: Cu1, N11, N15, N16 y N12.

6: Anillo quelato: Cu1, N12, N13, C17 y S1.

7: Anillo de piridina: N21, C21, C22, C23, C24 y C25

8: Anillo quelato: Cu2, N21, C25, C26 y N22.

9: Anillo quelato: Cu2, N22, N23, N27 y S2.

10: Fragmento de tiosemicarbonato. Átomos considerados: C6, N2, N3 y C7. N3 se toma como centroide.

DC: Distancia (Å) entre los centroides de los fragmentos i y j.

ANG: Ángulo (°) entre los planos de mínimos cuadrados.

DZ: Distancia (Å) entre el centroide de j y el plano de mínimos cuadrados del fragmento i.

DZ': Distancia (Å) entre el centroide de i y el plano de mínimos cuadrados del fragmento j.

DXY: Distancia (Å) entre los centroides de i y j proyectados sobre el plano de mínimos cuadrados de i.

DXY': Distancia (Å) entre los centroides de i y j proyectados sobre el plano de mínimos cuadrados de j.

DS: Distancia (Å) del centroide de j al átomo de hidrógeno más cercano del fragmento i.

DS': Distancia (Å) del centroide de i al átomo de hidrógeno más cercano del fragmento j.

Tabla 2.33. Parámetros seleccionados para el estudio de las interacciones anión- π en el compuesto *culclo4-cad*.

Compuesto	k	l	DC	Dkl
<i>culclo4-cad</i>	O11	1	3.95	O11...C21 ¹ : 3.31; O11...C22 ¹ : 3.34
	O12	2	3.54	O12...N11 ¹ : 3.66; O12...C11 ¹ : 3.71

1: Anillo de piridina. Átomos considerados: N21, C21, C22, C23, C24 y C25.

2: Anillo de piridina. Átomos considerados: N11, C11, C12, C13, C14 y C15.

DC: Distancia (Å) entre el átomo k y el centroide de l.

Dkl: Distancia (Å) entre el átomo k y los átomos más próximos de l.

Las fuerzas intermoleculares que acabamos de ver no sólo tienen interés por la estabilidad que aportan a las redes cristalinas de los complejos. Además, juegan un papel importante a nivel biológico¹³⁵, por ejemplo en las interacciones con proteínas o con ADN, en procesos catalíticos o de transferencia electrónica, en el reconocimiento celular, etc.

2.2.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Los espectros de masas FAB⁺ de los compuestos estudiados en este *Capítulo* de la *Memoria* se han realizado empleando una matriz de ácido nitrobenzoico (NBA). Los resultados más relevantes obtenidos a partir de dicho análisis se recogen en la *Tabla 2.34*, donde se muestra la posición (m/z) del pico principal junto con su catión asignado.

Tabla 2.34. Picos más importantes de los espectros de masas de los compuestos estudiados.

Compuesto	Pico principal (m/z)	Entidad asignada
<i>culclo4-cad</i>	242.00	[CuL] ⁺
<i>culmcl</i>	256.00	[Cu(L ^M)] ⁺
<i>culso4-din</i>	241.89	[CuL] ⁺
<i>cuhlms04</i>	255.94	[Cu(L ^M)] ⁺
<i>culsif6</i>	242.02	[CuL] ⁺
	484.03	[Cu ₂ L ₂] ⁺
	549.01	[Cu ₃ L ₂] ⁺
<i>culmsif6</i>	256.07	[Cu(L ^M)] ⁺
	512.00	[Cu ₂ (L ^M) ₂] ⁺
<i>cuhlsif6</i>	241.77	[CuL] ⁺

¹³⁵ (a) Ball, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74. (b) Marcus, Y. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1346. (c) Orioli, P.; Cini, R.; Donati, E.; Mangani, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4446. (d) Sheldrick, W. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 460.

Los complejos descritos en esta parte de la *Memoria* poseen en sus espectros de masas señales características de las entidades tiosemicarbonacobre(II). La distribución isotópica de sus picos más representativos varía en función del número de átomos de cobre presentes en el catión constituyente de dicho pico, como puede verse en la *Figura 2.47*.

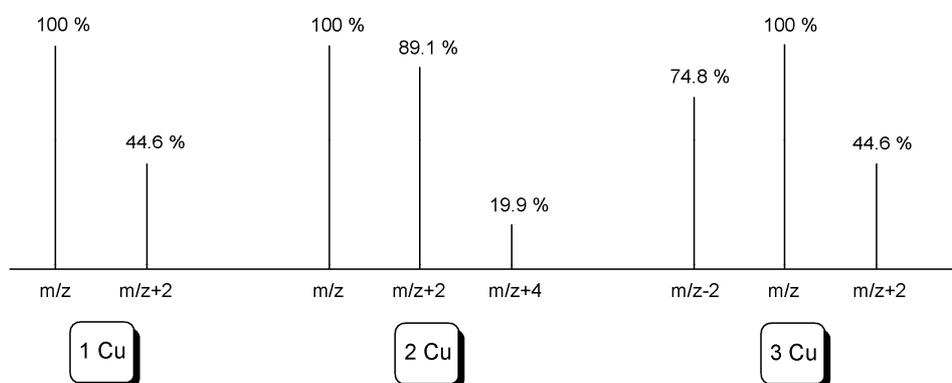


Figura 2.47. Distribución isotópica de entidades monocatónicas con 1, 2 y 3 átomos de cobre respectivamente.

A la vista de los resultados mostrados en la *Tabla 2.34* puede decirse que todos los complejos estudiados, tanto los que poseen el ligando en su forma aniónica como neutra, dan origen a entidades tiosemicarbonacobre(II) con el ligando desprotonado. Sin embargo, en ninguno de los complejos aquí estudiados se observa la presencia de picos asociados a las entidades $[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+}$ ($m = 242 \text{ g/mol}$, $m/z = 121$) y $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})]^{2+}$ ($m = 256 \text{ g/mol}$, $m/z = 128$) debido a que el límite inferior del equipo de medida es de $m/z = 150$. En algunos casos, como ocurre en los complejos *culsif6* y *culmsif6* se aprecian señales correspondientes a agregados con varios átomos de cobre y ligandos. Sin embargo, no podemos saber si las señales atribuidas a las entidades $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ y $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{M}})_2]^+$ se deben a la presencia de las entidades dimeras $[\{\text{CuL}\}_2]^+$ y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\}_2]^+$ de los complejos *culsif6* y *culmsif6* respectivamente o si por el contrario corresponden a otro tipo de agregados formados por recombinación de las entidades tiosemicarbonacobre(II). Es reseñable la detección de cationes $[\text{Cu}_3\text{L}_2]^+$ en *culsif6* como las descritas recientemente por otros autores mediante medidas ESI sobre derivados cúpricos de $\alpha(\text{N})$ -piridil tiosemicarbonas¹³⁶.

2.2.4. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos estudiados en esta parte de la *Memoria* han sido realizados bajo las condiciones que se recogen en el *Apéndice A.2.4*.

¹³⁶ Enyedy, E. A.; Nagy, N. V.; Zsigó, É.; Kowol, C. R.; Arion, V. B.; Keppler, B. K.; Kiss, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1717.

La interpretación de estas medidas en derivados de ligandos tiosemicarbazona es complicada. Una de las razones es el gran número de bandas debidas al grupo tioamida, donde se combinan distintos modos vibracionales, tanto de tensión como de flexión, de los enlaces C–S, C–N y N–H. A este hecho hemos de añadir las señales correspondientes al anillo piridínico, que en muchos casos aparecen desplazadas por la deslocalización electrónica que se produce entre el anillo y la cadena de tiosemicarbazona, o por la complejación con el ion metálico. Otros factores, como son la existencia de enlaces de hidrógeno y las distintas conformaciones que pueden adoptar estos ligandos, complican aún más si cabe el análisis de los espectros. No obstante, teniendo presente estudios previos sobre compuestos análogos recogidos en la bibliografía¹³⁷ y los resultados estructurales obtenidos se ha realizado la asignación que se muestra en la *Tabla 2.35*.

Las bandas que aparecen en la región entre 3450 y 3300 cm^{-1} son debidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH}_2)$ y $\nu(\text{NH})$. Para los compuestos que poseen moléculas de agua, bien sean de coordinación o de cristalización, se observan también en esta zona las vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$. Las absorciones que aparecen en torno a 3200–3100 cm^{-1} pueden asignarse a la vibración $\nu(=\text{CH})$, aunque algunos autores la atribuyen como otra vibración $\nu(\text{NH})$ ¹³⁸. Entre 3000 y 2970 cm^{-1} pueden observarse, en algunos casos, las vibraciones de tensión de los enlaces C–H.

Por encima de 1600 cm^{-1} se observan intensas bandas debidas a los modos de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, donde participan tanto el átomo de nitrógeno piridínico como el azometínico, y a la vibración de flexión $\delta(\text{NH}_2)$ del grupo amino terminal. En los complejos $[\text{CuL}]^+$ y $[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+}$ se observa un incremento en los números de onda respecto a la banda a 1610 cm^{-1} que posee el ligando libre, hecho que puede deberse a una retrodonación de carácter π desde orbitales llenos del átomo de cobre hacia orbitales del ligando.

En los intervalos 1590–1525, 1460–1430 y 1390–1100 cm^{-1} aparecen numerosas absorciones correspondientes a combinaciones de los modos de tensión y de deformación de los enlaces C–S, C–N y N–H que se identifican como las bandas I, II y III del grupo funcional tioamida.

La intensa absorción que aparece en el ligando libre HL a 1525 cm^{-1} se desplaza a números de onda mayores en los complejos y además disminuye en intensidad. Esta banda se atribuye a los modos vibracionales $\delta(\text{NH})$ y $\delta(\text{NH}_2)$ de los átomos de nitrógeno N3 y N4, respectivamente. Ello explica que en los compuestos con el ligando aniónico, en que se pierde el hidrógeno enlazado a N3, disminuya notablemente la intensidad de esta banda y varíe su posición.

¹³⁷ (a) García-Tojal, J.; García-Jaca, J.; Cortés, R.; Rojo, T.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 25. (b) García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3703. (c) García-Tojal, J.; Urtiaga, M. K.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2233.

¹³⁸ Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. *Polyhedron* **1994**, *13*, 1917.

Tabla 2.35. Intervalos habituales de las bandas de IR (cm^{-1}) para el ligando HL y las entidades $[\text{CuL}]^+$ y $[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+}$.

	HL	$[\text{CuL}]^+$	$[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+}$
$\nu(\text{NH}_2) + \nu(\text{NH})$	3435(f), 3265(m)	3445–3430(d-m), 3370–3315(d-m)	3585–3335(d-m)
$\nu(=\text{CH})$	3160(m)	3200–3100(d)	3165(d)
$\nu(\text{C–H})$	3010(md), 2973(md)		2985–2980(md)
$\nu(\text{C=N})_{\text{az,pi}} + \delta(\text{NH}_2)$	1610(mf)	1650–1620(m-f), 1610–1600(f)	1665–1620(f-mf), 1605(m)
TIOAMIDA I [$\delta(\text{N3–H}) + \delta(\text{N4–H})$]	1590(m)	1585–1555(d-m)	1590–1585(f)
[$\delta(\text{N3–H}) + \nu(\text{C=N})$]	1525(mf)		
$\text{Ar}(\text{C–C})_{\text{pi}} + \delta(\text{C–H})_{\parallel\text{pi}}$	1460(mf)	1485–1480(m)	1480(m)
TIOAMIDA II [$\delta(\text{N–H}) + \nu(\text{C=N})$]	1430(mf)	1450–1435(m-mf)	1455(d)
TIOAMIDA III [$\delta(\text{N–H}) + \nu(\text{C=N}) +$ $\delta(\text{N–C–S}) + \nu(\text{C=S})$]	1365(mf), 1295(mf), 1233(m), 1152(d), 1111(mf), 1064(m), 998(m)	1385–1000(d-m), 1170(f)	1390–1100(d-m), 1230(f)
$\nu(\text{N–N})$	933(m)	930–910(d-m)	950–945(d-m)
$\delta(=\text{CH})$	880(f)	880(m)	885(d)
TIOAMIDA IV [$\nu(\text{C=S})$]	820(f)		
$\gamma(\text{C–C–C/N})_{\perp\text{pi}}$	776(f), 740(m)	780–765(d)	
$(\text{C5–C6})_{\text{conf}}$	620(m)	630–620(d)	650(d)
$\delta(\text{C–H})_{\text{vp,pi}}$	560(d), 520(d)	590–510(d)	515–510(md)
$\delta(\text{N3–H})$	475(mf,a)		490(d)
$\delta(\text{N4–H})$	450(m)	470(d)	470(d)
$\gamma(\text{C–H})_{\text{vfp,pi}} +$ $\gamma(\text{C–C–C/N})_{\parallel\text{pi}}$	420(m)	420–410(d)	420–415(d)

(mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil, md = muy débil, a = ancha, h = hombro, az = azometínico, pi = anillo piridínico, vp = vibración en el plano, vfp = vibración fuera del plano, conf = relativo a la conformación de la molécula en torno al enlace considerado).

La absorción que aparece en HL a 820 cm^{-1} se ha asignado tradicionalmente a la vibración de tensión $\nu(\text{C=S})$. Esta designación servía para explicar la desaparición de dicha banda en los complejos¹³⁹, puesto que al coordinarse el metal al azufre del ligando, el enlace C–S pierde

¹³⁹ Muchos autores en vez de hablar de desaparición comentan una disminución de energía al formarse el tiolato que situaría esta banda dentro del conjunto de las atribuidas a la piridina en el ligando libre, $740\text{--}780 \text{ cm}^{-1}$.

su carácter tiona. Sin embargo, se encuentra publicado¹⁴⁰ que los compuestos $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{HL})(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) donde el ligando HL actúa como monodentado a través del átomo de azufre conservan esta banda entre 824 y 820 cm^{-1} sin perder intensidad. Un comportamiento similar, con pequeñas variaciones en la energía e intensidad de estas bandas, se observa en otros compuestos de tiosemicarbonacobre(II), como los derivados de la 2-tiofenocarbaldehído tiosemicarbona¹⁴¹. Una posible explicación a este hecho¹⁴¹ es que dicha absorción puede deberse a una combinación de la vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ y la conformación en torno al enlace N3–C7. El ligando HL, tanto en estado libre como cuando se coordina como monodentado en los complejos anteriores, posee los átomos N2 y S en conformación *anti* respecto al enlace N3–C7. Por el contrario, cuando el ligando tiosemicarbona actúa como tridentado NNS, la conformación de los átomos N2 y S en torno al enlace antes señalado cambia, pasando a adoptar una disposición *syn*. Estas diferencias conformacionales pueden ser las responsables de que la banda a 820 cm^{-1} desaparezca en los complejos que poseen el ligando HL coordinado a través del sistema NNS.

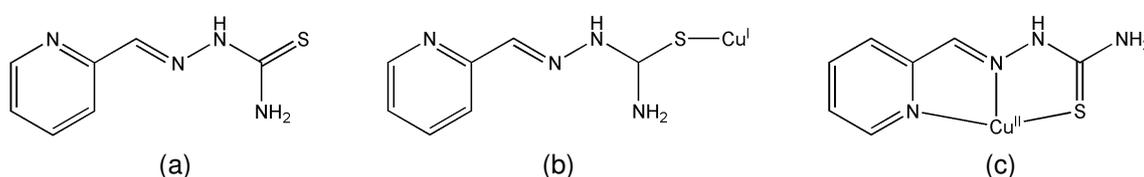


Figura 2.48. Representación del ligando HL libre (a) y de las entidades $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL})]^+$ (b) y $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL})]^{2+}$ (c).

En los intervalos 785 – 730 , 625 – 620 y 420 – 410 cm^{-1} se aprecian varias bandas atribuidas a diferentes modos vibracionales en el plano y fuera del plano del anillo piridínico.

A 475 cm^{-1} aparece una señal en el ligando libre, asignada al modo de deformación $\delta(\text{N3-H})$. Esta señal desaparece en los complejos con entidades $[\text{CuL}]^+$ porque en ellos la tiosemicarbona se halla desprotonada, y disminuye en intensidad a la vez que se desplaza a mayores números de onda en los compuestos con entidades $[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+}$. La banda observada a 450 cm^{-1} en HL, atribuida a $\delta(\text{N4-H})$, se desplaza hasta 470 cm^{-1} en los compuestos estudiados.

Las vibraciones de tensión metal–ligando¹⁴² se localizan en la región comprendida entre 400 y 200 cm^{-1} . Es por ello que los modos vibracionales de tensión $\nu(\text{Cu-N}_{\text{azometínico}})$, $\nu(\text{Cu-N}_{\text{piridínico}})$ y $\nu(\text{Cu-S})$ no suelen apreciarse con el espectrofotómetro utilizado habitualmente ya que quedan por debajo de su límite inferior (400 cm^{-1}).

La asignación de bandas realizada para HL y las entidades $[\text{CuL}]^+$ y $[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+}$ es aplicable también tanto a HL^{M} como a sus derivados $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ y $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})]^{2+}$ debido a la gran similitud existente entre ambas tiosemicarbonas. No obstante, sí se aprecian algunas variaciones, asociadas al grupo metilo terminal que posee HL^{M} , que es preciso mencionar.

¹⁴⁰ Lobana, T. S.; Rekha; Butcher, R. J.; Castiñeiras, A.; Bermejo, E.; Bharatam, P. V. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1535.

¹⁴¹ García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3703.

¹⁴² Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc: New York, **2009**.

En HL^M, al igual que en sus derivados de Cu(II), se hacen más evidentes las vibraciones de tensión de los enlaces C–H, que aparecen entre 2980 y 2920 cm⁻¹, debido a la presencia de los modos $\nu(\text{CH}_3)$.

En estos compuestos no se aprecia ninguna banda de gran intensidad en la región comprendida entre 1660 y 1600 cm⁻¹, la cual se atribuye, al menos en parte, a la vibración de flexión del grupo amino terminal, $\delta(\text{NH}_2)$. En la discusión realizada acerca de las bandas de HL se dice que en dicha absorción participan también los modos vibracionales $\nu(\text{C}=\text{N})$. Es probable que en HL^M esta componente se observe a menores números de onda, contribuyendo de esta manera al incremento de intensidad que se observa en la banda ubicada en torno a 1585 cm⁻¹ respecto a la que se ve en HL.

En el intervalo 1300–1000 cm⁻¹ quedarían comprendidas las absorciones atribuidas a los modos de deformación del grupo metilo, pero éstas son difíciles de apreciar debido a las numerosas absorciones presentes en esa región relacionadas con el grupo tioamida III.

En torno a 675 cm⁻¹ se observan en HL^M y en sus derivados metálicos bandas atribuidas a las vibraciones $\rho(\text{CH}_3)$.

Seguidamente, al presentar las bandas de IR de los compuestos sintetizados, la discusión se centrará en algunas peculiaridades que éstos poseen y en las absorciones correspondientes a los aniones inorgánicos.

2.2.4.1. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones perclorato.

➤ $\{[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{CuL}(\text{ClO}_4)]\}_n \cdot (\text{ClO}_4)_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**culclo4-cad**) y $\{[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]_2\}$ (**culclo4-din**).

La *Figura 2.49* muestra el espectro de IR del complejo **culclo4-cad** en bromuro potásico y su comparación con el espectro del compuesto $\{[\text{CuLBr}]_2\}^{143}$ (**culbr**).

¹⁴³ García-Tojal, J.; Urtiaga, M. K.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2233.

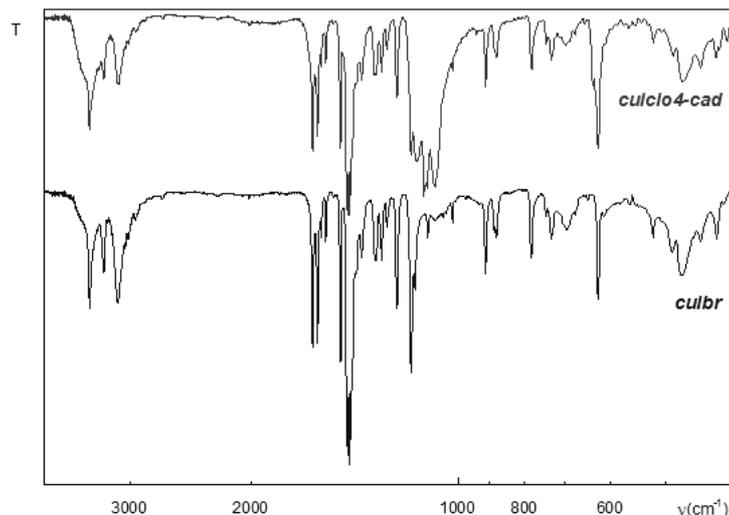


Figura 2.49. Espectro de IR del compuesto **culclo4-cad**, comparado con el del compuesto $[\{\text{CuLBr}\}_2]$ (**culbr**).

Al realizar el espectro de IR del complejo **culclo4-cad** en bromuro potásico se observa cómo la mezcla, a medida que se va machacando y homogeneizando, va cambiando de color desde un verde oliva inicial hasta un tono violeta. Su espectro es prácticamente idéntico al de **culbr**, salvo las intensas bandas existentes entre 1150 y 1050 cm^{-1} , correspondientes a los aniones perclorato.

La estructura de **culclo4-cad**, como vimos en el apartado de resolución estructural, está compuesta por cadenas en las que el nitrógeno hidrazínico N_3 juega un papel fundamental, por lo que cabría esperar un espectro de IR bastante diferente al de **culbr**, que es un dímero centrosimétrico S-puente. En conclusión, parece evidente la transformación de **culclo4-cad** en **culbr** durante la preparación de la muestra tal y como se muestra en la Ecuación 2.1.



Debido a este problema se realiza el espectro de IR de **culclo4-cad** en nujol, el cual puede contemplarse en la Figura 2.50, mientras que en la Figura 2.51 se muestra el espectro de IR del complejo **culclo4-din** en bromuro potásico.

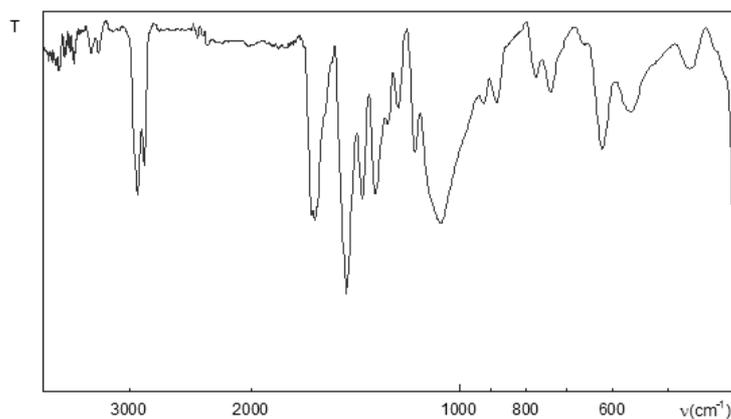


Figura 2.50. Espectro de IR del compuesto **culclo4-cad** en nujol.

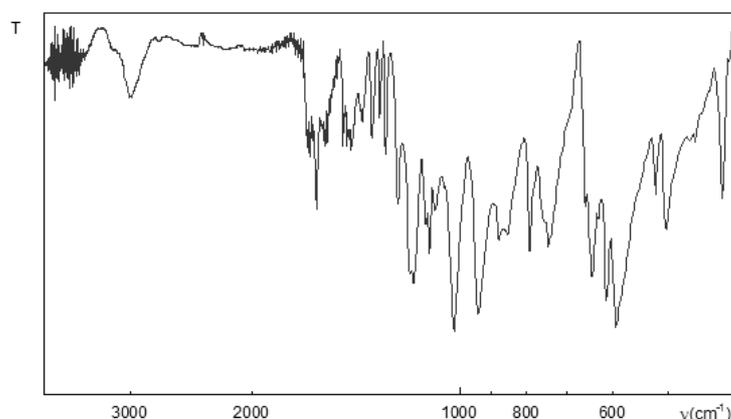


Figura 2.51. Espectro de IR del compuesto **culclo4-din**.

Bandas de IR del compuesto **culclo4-cad** (nujol) en cm^{-1} (se han marcado con * las bandas correspondientes al nujol y a la película de plástico usados en la medida): 3411(d), 3325(d), 2920(f)* 2855(f)* 1650(mf), 1634(mf), 1613(mf), 1568(m), 1487(m), 1467(mf)*, 1450(mf), 1434(d), 1385(f)*, 1326(f), 1302(m), 1272(m), 1223(m), 1160(m), 1062(f,a)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 930(d,h), 912(d), 884(m), 775(m), 741(m)*, 653(d), 698(d), 623(f)- $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$, 519(d), 463(m), 419(d).

Bandas de IR del compuesto **culclo4-din** en cm^{-1} : 3000(m), 1649(m), 1614(f), 1570(m), 1474(m), 1435(m), 1384(d), 1335(m), 1305(m), 1282(m), 1231(m), 1167(mf), 1105(f), 1086(d), 1019(mf)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 940(mf), 878(d), 852(d), 791(m), 744(m), 643(f)- $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$, 613(m), 593(mf), 521(m), 502(m), 417(f).

En la *Figura 2.52* se indican los distintos modos vibracionales del anión perclorato, aunque sólo ν_3 y ν_4 son activos en IR y están presentes en los compuestos aquí descritos¹⁴⁴.

¹⁴⁴ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc: New York, 2009.

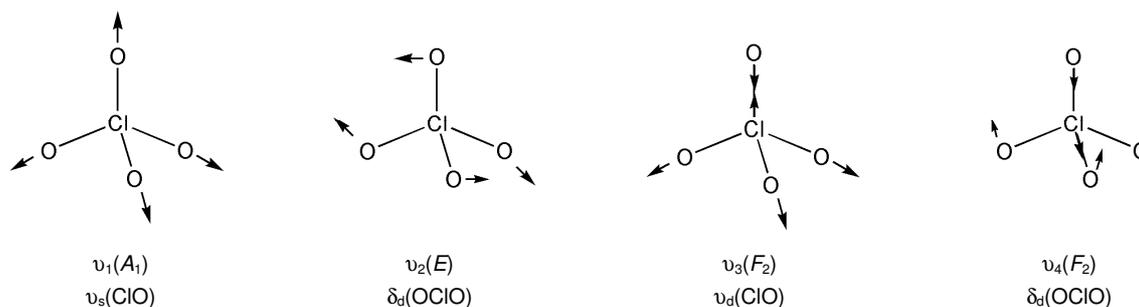


Figura 2.52. Modos normales de vibración del anión tetraédrico $(\text{ClO}_4)^-$.

2.2.4.2. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con aniones cloruro.

➤ $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}\}_2]$ (*culmcl*).

El espectro de infrarrojo del compuesto *culmcl* (Figura 2.53), en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} , es prácticamente idéntico al del compuesto $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Br}\}_2]$ ¹⁴⁵, ya que ambos complejos poseen la misma disposición espacial en forma de dímeros centrosimétricos S-puente.

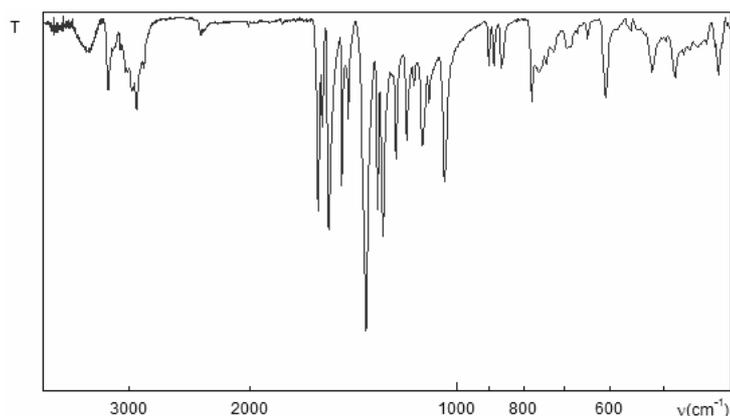


Figura 2.53. Espectro de IR del compuesto *culmcl*.

Bandas de IR del compuesto *culmcl* en cm^{-1} : 3442(d,a), 3217(d-m), 3042(d,h), 2976(d), 2924(m), 1594(f), 1570(m), 1537(f), 1471(f), 1440(m), 1357(mf), 1305(m), 1282(f), 1228(m), 1184(m), 1155(md), 1124(m), 1099(d), 1043(f), 900(d), 884(d), 862(d), 779(m), 762(md), 743(md), 723(md), 692(d), 684(d), 646(d), 607(m), 520(d), 482(d), 416(d).

En esta región del espectro no es posible observar la banda de tensión metal-halógeno. Con el objetivo de poder identificar dicha banda, se ha realizado el espectro de IR del compuesto *culmcl* en nujol en la región comprendida entre 600 y 200 cm^{-1} y se ha comparado también con

¹⁴⁵ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639.

los de los complejos **culmbr** (dímero S–puente), y **culmi** $[\{Cu(L^M)I\}_2]$ (dímero X–puente) en esa misma zona (Figura 2.54.a). Por otro lado, en la Figura 2.54.b se muestran los espectros de IR de otros compuestos isoestructurales con los ya mencionados **culmcl** y **culmbr**, como son los complejos $[\{CuLX\}_2]$ donde X = Cl (**culcl**), Br (**culbr**) y I (**culi**).

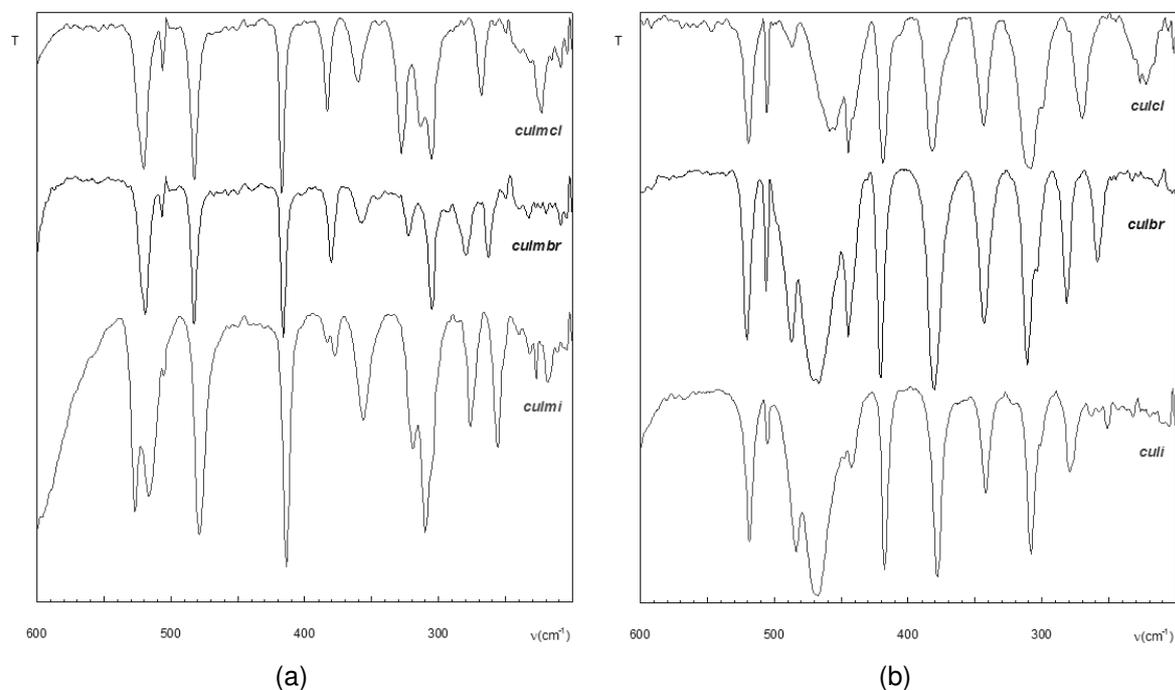


Figura 2.54. Espectros de IR de los compuestos **culmcl**, **culmbr** y **culmi** (a) y **culcl**, **culbr** y **culi** (b); todos ellos en la región comprendida entre 600 y 200 cm^{-1} .

En estos espectros existen numerosas bandas asociadas a las vibraciones de los ligandos tiosemicarbona y a sus enlaces con los centros metálicos, hecho que dificulta la asignación de las absorciones $\nu(Cu-X)$. Tentativamente, a partir de los espectros dados en la Figura 2.54 proponemos la siguiente asignación: $\nu(Cu-N_{azometínico}) \approx 380\text{ cm}^{-1}$, $\nu(Cu-S) \approx 360\text{--}340\text{ cm}^{-1}$, $\nu(Cu-N_{piridínico}) \approx 310\text{--}305\text{ cm}^{-1}$ y $\nu(Cu-Cl) \approx 225\text{ cm}^{-1}$.

2.2.4.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones sulfato.

- $[\{CuL(H_2O)\}\{CuL(SO_4)\}]\cdot H_2O$ (**culso4-din**), $[\{CuL(H_2O)\}\{CuL(SO_4)\}]_n\cdot nH_2O$ (**culso4-cad**) y $[Cu(HL^M)(SO_4)(H_2O)]\cdot 0.75H_2O$ (**cuhlms04**).

En los espectros de IR de estos compuestos se observan con claridad dos bandas de gran intensidad atribuidas al modo vibracional ν_3 de los aniones sulfato (Figura 2.55). En algunos casos se observan también las señales asignadas a los modos ν_1 y ν_2 , mientras que las pertenecientes al modo ν_4 , entre 700 y 600 cm^{-1} , quedarían ocultas tras otras absorciones de los ligandos tiosemicarbona. Estas asignaciones son coherentes con la presencia de aniones sulfato con

simetrías C_{3v} o inferiores (Tabla 2.36). Dichos resultados concuerdan bien con los datos estructurales, ya que en todos los casos, los grupos sulfato actúan como ligandos monodentados.

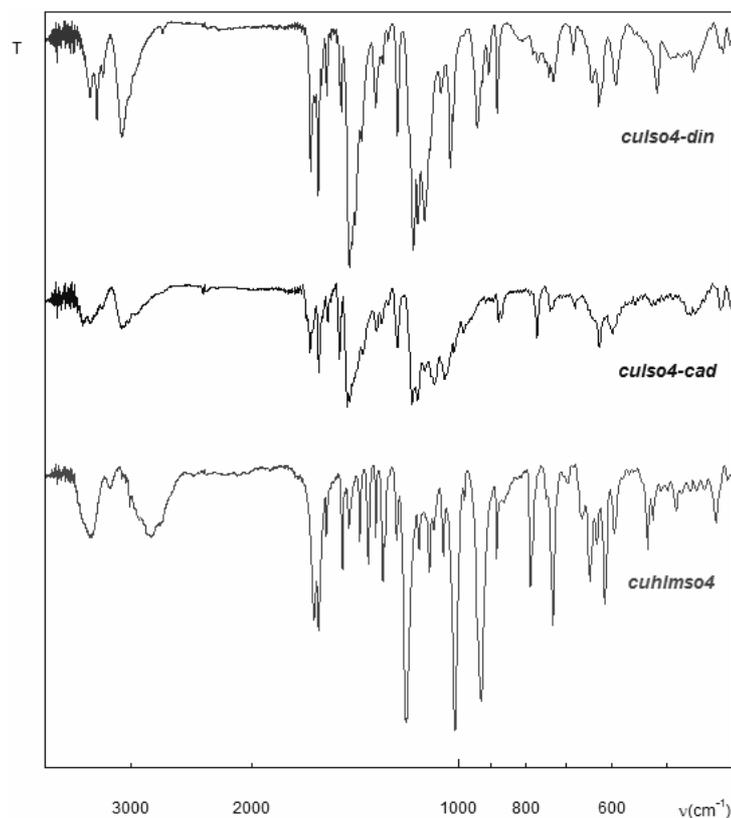


Figura 2.55. Espectros de IR de los compuestos **culso4-din**, **culso4-cad** y **cuhlmsO4**.

Bandas de IR del compuesto **culso4-din** en cm^{-1} : 3437(m), 3366(m), 3285(d), 3096(m,a), 1644(m), 1628(m), 1603(f), 1583(d), 1558(m), 1483(m), 1446(mf), 1436(mf), 1384(md), 1321(m), 1291(d), 1268(d), 1228(m), 1167(mf), 1148(mf)- $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, 1118(mf)- $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, 1062(d), 1028(m), 1018(m), 941(m)- $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$, 907(d), 880(m), 781(d), 731(d), 624(m), 588(d), 515(d), 471(d)- $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$, 418(d).

Bandas de IR del compuesto **culso4-cad** en cm^{-1} : 3522(m), 3438(m), 3305(d), 3096(m), 3074(m), 3029(d), 2960(d), 1651(m), 1599(m), 1551(m), 1495(m), 1456(mf), 1444(mf), 1381(d), 1316(d), 1296(d), 1230(m), 1171(mf), 1149(mf)- $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, 1121(m), 1086(f), 1051(f)- $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, 1018(m), 986(m)- $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$, 876(m), 866(m), 772(m), 736(d), 678(d), 626(m), 598(m), 461(d), 453(d), 416(m).

Bandas de IR del compuesto **cuhlmsO4** en cm^{-1} : 3430(m,a), 3230(md), 3014(md), 2806(m,a), 1625(f), 1603(f), 1559(d), 1478(m), 1449(d), 1394(m), 1356(m), 1323(m), 1291(m), 1233(d), 1192(mf)- $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, 1144(d), 1105(m), 1055(m), 1014(mf)- $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, 930(mf), 882(m), 788(m), 731(f), 663(md), 646(m)- $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$, 631(d), 613(m), 594(d), 532(m), 522(d), 484(d)- $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$, 422(d).

Tabla 2.36. Modos vibracionales activos en IR para los grupos puntuales T_d , C_{3v} , C_{2v} y C_1 ¹⁴⁶.

Grupo Puntual	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	—	—	F_2	F_2
C_{3v}	A_1	E	$A_1 + E$	$A_1 + E$
C_{2v}	A_1	A_1	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1 + B_2$
C_1	A	$2A$	$3A$	$3A$

2.2.4.4. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato.

- $[\{CuL(H_2O)\}_2](SiF_6) \cdot 4H_2O$ (**culsif6**), $[\{Cu(L^M)(H_2O)\}_2][Cu(L^M)(H_2O)_2]_2(SiF_6)_2 \cdot 8H_2O$ (**culmsif6**), $Cu(HL)(SiF_6) \cdot 4H_2O$ (**cuhsif6**), $\{Cu(HL)(H_2O)(SiF_6)\}_n \cdot nH_2O$ (**cuhsif6-cad**) y $Cu(HL^M)(SiF_6) \cdot 3H_2O$ (**cuhlmsif6**).

Las bandas más características de los espectros aquí descritos aparecen alrededor de 740 y 483 cm^{-1} y se asocian con los modos vibracionales de tensión (ν_3) y flexión (ν_4), respectivamente¹⁴⁶ (Figuras 2.56 y 2.57). Estas absorciones son muy intensas, particularmente la que se observa próxima a 740 cm^{-1} , y pueden ocultar otras debidas a las entidades tiosemicarbonacobre(II).

¹⁴⁶ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc: New York, 2009.

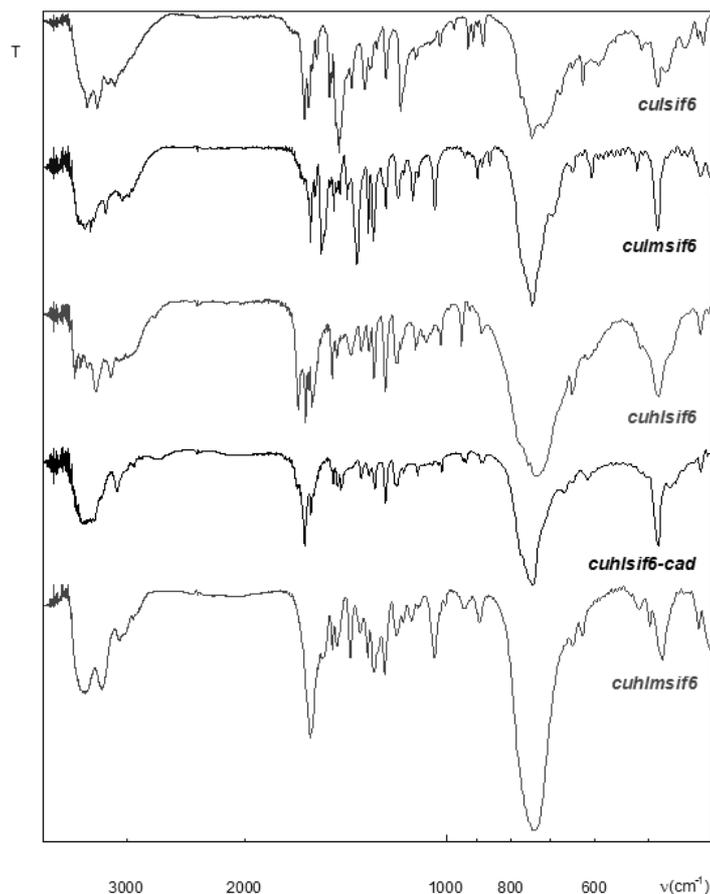


Figura 2.56. Espectros de IR de los compuestos **culsif6**, **culmsif6**, **cuhlsif6**, **cuhlsif6-cad** y **cuhlmsif6**.

Bandas de IR del compuesto **culsif6** en cm^{-1} : 3435(m), 3321(m), 3204(d), 3125(d), 1629(f), 1604(f), 1585(d), 1562(d), 1494(m), 1483(d), 1462(md), 1447(mf), 1439(d,h), 1386(d), 1324(m), 1302(d), 1269(md), 1230(m), 1169(f), 1112(md), 1022(d), 974(md), 927(d), 912(d), 881(d), 773(md,h), 746(f,a)- $\nu_3(\text{SiF}_6^{2-})$, 717(f,h), 675(d,h), 624(d), 591(md), 511(md), 483(m)- $\nu_4(\text{SiF}_6^{2-})$, 471(m), 440(d), 421(d), 412(d).

Bandas de IR del compuesto **culmsif6** en cm^{-1} : 3468(m), 3398(m), 3225(d), 3045(m), 2980(md), 1596(f), 1572(m), 1536(f), 1520(d,h), 1488(d), 1472(m), 1456(d), 1442(d), 1408(m), 1359(f), 1308(f), 1285(f), 1231(m), 1177(m), 1158(d), 1123(m), 1100(d), 1040(m), 899(d), 861(d), 744(mf,a)- $\nu_3(\text{SiF}_6^{2-})$, 693(d,h), 647(d), 606(d), 519(d), 484(f)- $\nu_4(\text{SiF}_6^{2-})$, 417(d).

Bandas de IR del compuesto **cuhlsif6** en cm^{-1} : 3585(d), 3516(d), 3433(md), 3336(m), 3166(d), 2982(md), 1662(f), 1622(mf), 1605(m), 1587(f), 1481(m), 1456(d), 1389(d), 1340(d), 1304(d), 1282(m), 1232(f), 1192(m), 1183(m), 1167(md), 1112(d), 1070(md), 1019(d), 948(d-m), 885(d), 736(mf,a)- $\nu_3(\text{SiF}_6^{2-})$, 649(d), 513(md), 483(f)- $\nu_4(\text{SiF}_6^{2-})$, 417(d).

Bandas de IR del compuesto **cuhlsif6-cad** en cm^{-1} : 3478(f,a), 3357(f,a), 3104(m), 1628(f), 1594(m), 1476(m), 1454(m), 1435(m), 1340(m), 1303(d), 1278(m), 1230(m), 1183(m), 1158(d), 1104(d), 1016(d), 944(d), 934(d), 883(d), 743(mf,a)- $\nu_3(\text{SiF}_6^{2-})$, 615(d), 484(f)- $\nu_4(\text{SiF}_6^{2-})$, 417(d).

Bandas de IR del compuesto **cuhlmsif6** en cm^{-1} : 3455(m), 3291(m), 3203(d,h), 2923(d), 1607(f), 1535(m), 1484(m), 1471(d), 1455(m), 1392(m), 1355(m), 1319(m), 1257(d), 1233(f), 1185(f), 1162(d), 1105(d), 1083(d), 1026(m), 957(m), 897(m), 740(mf,a)- $\nu_3(\text{SiF}_6^{2-})$, 623(d), 517(m), 482(f)- $\nu_4(\text{SiF}_6^{2-})$, 447(m), 418(m).

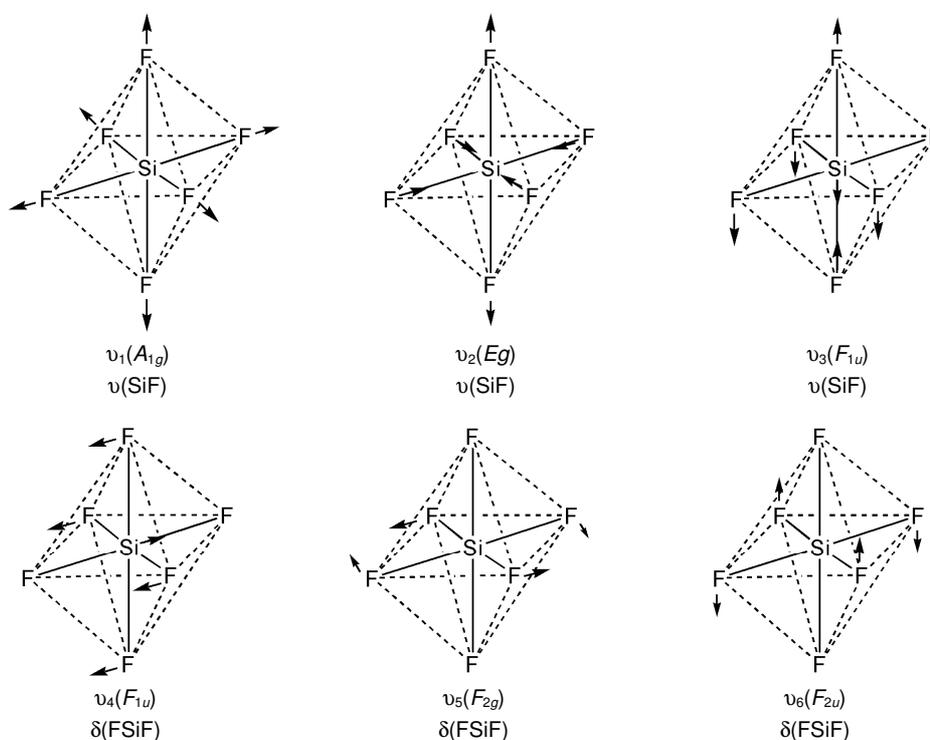


Figura 2.57. Modos normales de vibración del anión octaédrico $(\text{SiF}_6)^{2-}$.

2.2.5. ANÁLISIS TÉRMICO.

Los análisis térmicos de los compuestos seleccionados en este *Capítulo* de la *Memoria* han sido realizados mediante termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) bajo las condiciones que se recogen en el *Apéndice A.2.5*.

2.2.5.1. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones sulfato.

- $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{CuL}(\text{SO}_4)\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**culso4-din**), $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{CuL}(\text{SO}_4)\}]_n\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**culso4-cad**)
y $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**cuhlms04**).

En la *Figura 2.58* se muestran los termogramas de los compuestos **culso4-din**, **culso4-cad** y **cuhlms04**. En la *Tabla 2.37* se resumen los resultados. En ella se señalan las temperaturas inicial y final de las etapas, las cuales pueden contener varios procesos diferentes que se indican

con las temperaturas del pico o valle (máximo o mínimo en la curva DSC según el proceso sea exotérmico o endotérmico, respectivamente). Los incrementos de masa representados hacen referencia al porcentaje perdido en la etapa correspondiente, salvo en el caso de los residuos donde se menciona el porcentaje de masa que queda tras la descomposición térmica.

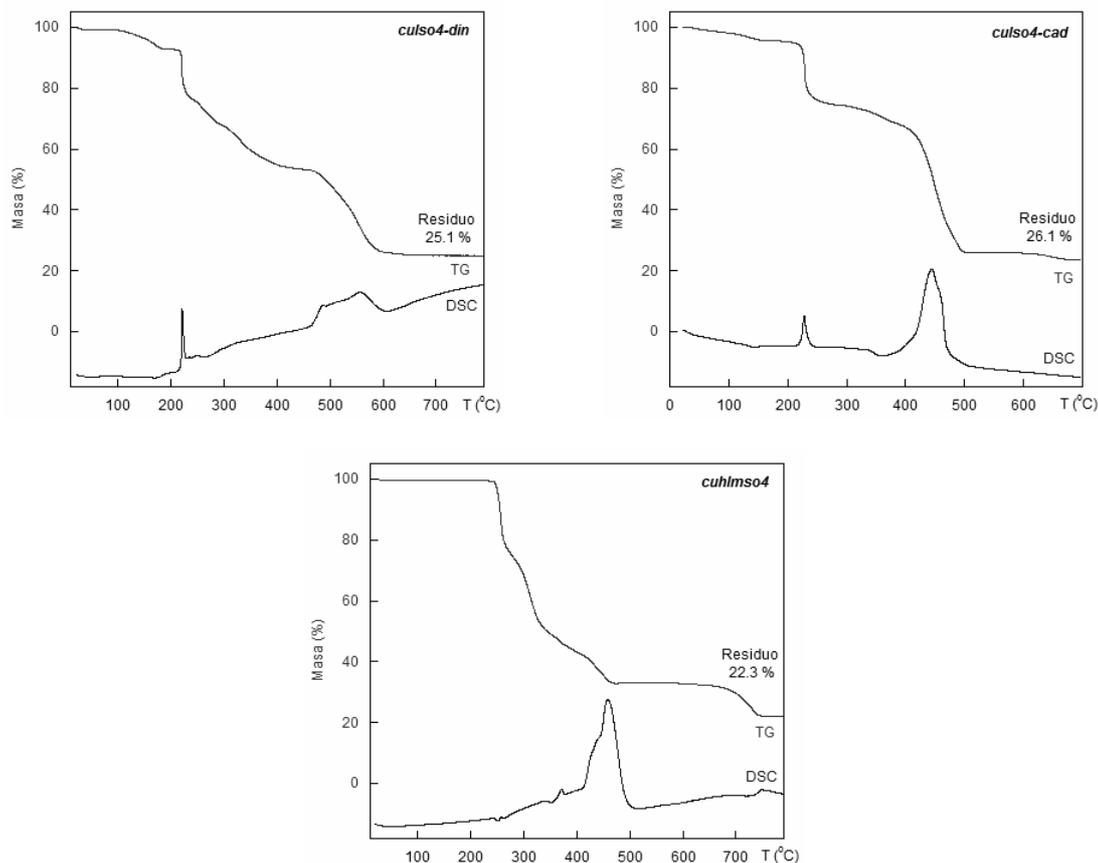


Figura 2.58. Curvas de descomposición térmica para los compuestos *culso4-din*, *culso4-cad* y *culhms04*.

En los complejos *culso4-din* y *culso4-cad* se aprecia con claridad una primera etapa (E1) asociada con la pérdida de las moléculas de agua de cristalización y coordinación. En el caso del complejo *culhms04*, esta primera etapa de deshidratación ocurre a temperaturas más elevadas que en los casos anteriores y se solapa con otros procesos que se describirán a continuación.

Tras la pérdida de las moléculas de agua se suceden varios procesos exotérmicos asociados a la descomposición tanto de los ligandos tiosemicarbazona como de los aniones sulfato. A su vez, el cobre es oxidado por el oxígeno del aire, generándose óxido de Cu(II) que se obtiene como residuo final.

En el caso del complejo *culhms04* se propone una etapa adicional que no se observa en los otros casos: la formación de S en un primer paso, que posteriormente se desprenderá en forma de óxidos de azufre gaseosos.

Tabla 2.37. Análisis termogravimétrico de los complejos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones sulfato.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>culso4-din</i>	E1	20	185			7.1	5.8	-2H ₂ O
	E2	201	652	220 Exo 557 Exo		67.7	68.4	-(2L, SO ₄), 2Cu + O ₂ → 2CuO
	Res.	652				25.1	25.8	2CuO
<i>culso4-cad</i>	E1	20	163			4.4	5.8	-2H ₂ O
	E2	186	501	228 Exo 444 Exo		69.4	68.4	-(2L, SO ₄), 2Cu + O ₂ → 2CuO
	Res.	501				26.1	25.8	2CuO
<i>cuhlms04</i>	E1	235	490	251 Endo 262 Endo 351 Endo 371 Exo 458 Exo		66.9	68.0	-(1.75H ₂ O, HL ^M), 0.75SO ₄ → 0.75S + 0.375O ₂ , 0.75Cu + 0.375O ₂ → 0.75CuO
	E2	626	748	747 Exo		10.9	6.2	-0.75S
	Res.	748				22.3	25.8	0.5CuO + 0.25Cu ₂ O(SO ₄)

2.2.5.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato.

- $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{SiF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*culsif6*), $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2][\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SiF}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (*culmsif6*), $\text{Cu}(\text{HL})(\text{SiF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*cuhlsif6*) y $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{SiF}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*cuhlmsif6*).

Los termogramas de los compuestos *culsif6*, *culmsif6*, *cuhlsif6* y *cuhlmsif6* se proporcionan en la Figura 2.59 y los datos más importantes se compendian en la Tabla 2.38.

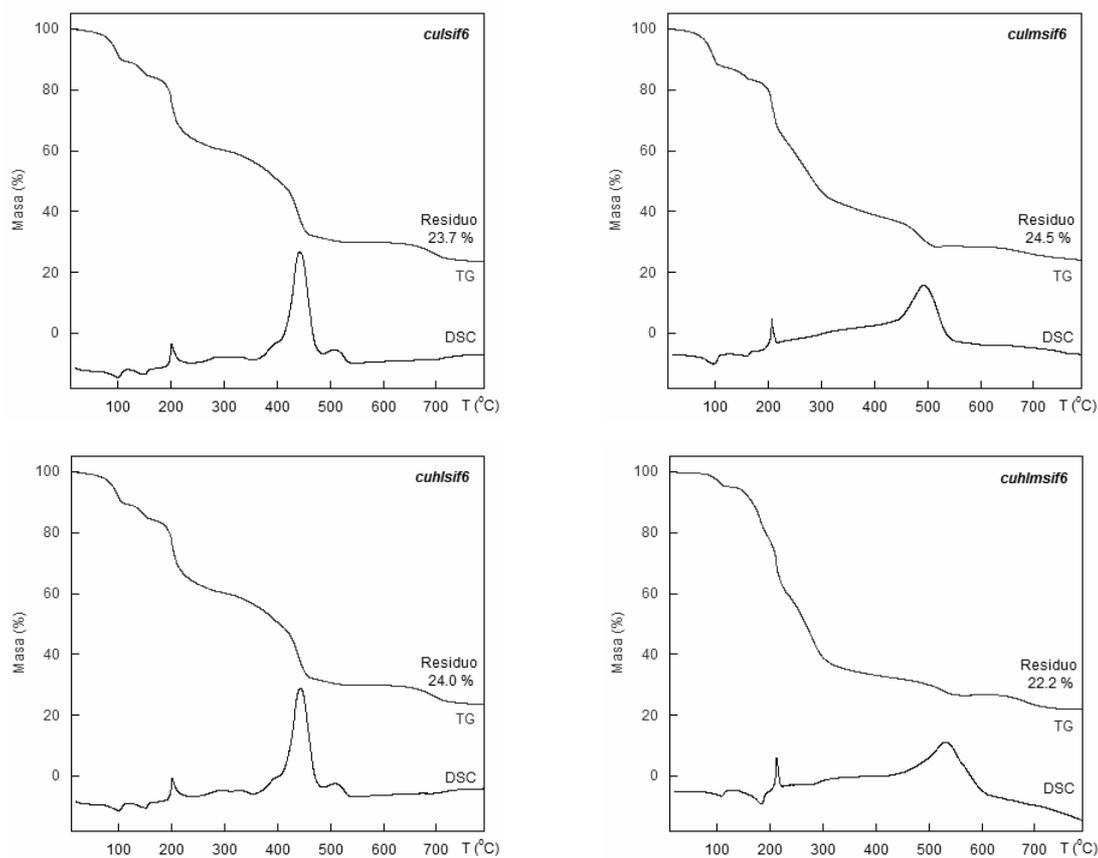


Figura 2.59. Curvas de descomposición térmica para los compuestos *culsif6*, *culmsif6*, *cuhsif6* y *cuhmsif6*.

Tabla 2.38. Análisis termogravimétrico de los complejos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>culsif6</i>	E1	20	113	100	Endo	10.6	9.8	$-4H_2O$
	E2	113	170	149	Endo	5.5	4.9	$-2H_2O$
	E3	170	767	201	Exo	60.1	63.7	$-2L, SiF_6 \rightarrow SiF_4 + F_2,$ $2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$
				443	Exo			
508	Exo							
Res.		767				23.7	21.6	$2CuO$
<i>culmsif6</i>	E1	20	168	96	Endo	16.8	16.1	$-14H_2O$
				157	Endo			
	E2	168	758	205	Exo	58.7	63.6	$-4L^M, 2SiF_6 \rightarrow 2SiF_4 + 2F_2,$ $4Cu + 2O_2 \rightarrow 4CuO$
				492	Exo			
Res.		758				24.5	20.3	$4CuO$

Tabla 2.38. Análisis termogravimétrico de los complejos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato (Continuación).

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
cuhlsif6	E1	20	167	99	Endo	15.8	15.7	-4H ₂ O
				148	Endo			
	E2	167	737	201	Exo	60.2	66.9	-HL, SiF ₆ → SiF ₄ + F ₂ , Cu + 0.5O ₂ → CuO
			443	Exo				
			509	Exo				
<i>Res.</i>		737				24.0	17.4	CuO
cuhlmsif6	E1	71	117	107	Endo	4.9	4.0	-H ₂ O
	E2	135	735	182	Endo	72.9	78.4	-(2H ₂ O, HL ^M), SiF ₆ → SiF ₄ + F ₂ , Cu + 0.5O ₂ → CuO
				212	Exo			
			532	Exo				
<i>Res.</i>		735				22.2	17.5	CuO

La primera etapa que se distingue en estos análisis es la debida a la deshidratación de los complejos a través de dos procesos endotérmicos. En el compuesto **culsif6** se observa un primer proceso a unos 100 °C que corresponde a la pérdida de las moléculas de agua de cristalización, ancladas en la red cristalina mediante enlaces de hidrógeno. Un segundo proceso acaece a 149 °C y se atribuye a la pérdida de moléculas de agua coordinadas a los iones Cu(II).

En el complejo **cuhlmsif6** se aprecia una etapa inicial aislada con una temperatura de pico de 107 °C asociada a la pérdida de una molécula de agua, mientras que la deshidratación total se solapa con otros procesos que tienen lugar a mayor temperatura. Este resultado sugiere que el compuesto **cuhlmsif6**, Cu(HL^M)(SiF₆)·3H₂O, esté constituido por entidades monoméricas [Cu(HL^M)(H₂O)₂]²⁺, aniones hexafluorosilicato y moléculas de agua de cristalización estabilizadas en la red cristalina a través de enlaces de hidrógeno.

En los compuestos **culsif6** y **cuhlsif6** se observan dos procesos endotérmicos asociados con la deshidratación de los mismos pero, en estos casos, se engloban dentro de una misma etapa porque ambos se encuentran solapados y se hace difícil poder asegurar el número de moléculas de agua que se pierde en cada uno de ellos.

La siguiente etapa, que se aprecia en todos los compuestos aquí estudiados, está relacionada con la degradación de los ligandos tiosemicarbona, la oxidación del cobre hasta óxido de Cu(II) y la descomposición de los aniones hexafluorosilicato, que genera SiF₄ y F₂, compuestos que se desprenden en forma gaseosa. Es probable que en alguno de estos procesos se generen productos intermedios que se descompongan completamente a partir de 600 °C.

2.2.5.3. Análisis de los residuos mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina.

Tras el análisis térmico se han analizado mediante difracción de rayos X los residuos obtenidos a partir de los compuestos **culso4-din**, **culso4-cad**, **cuhlms04**, **culsif6**, **culmsif6**, **cuhlsif6** y **cuhlmsif6**. En la Figura 2.60 se muestran como ejemplo los difractogramas de los complejos **culso4-din**, **cuhlms04** y **culsif6**.

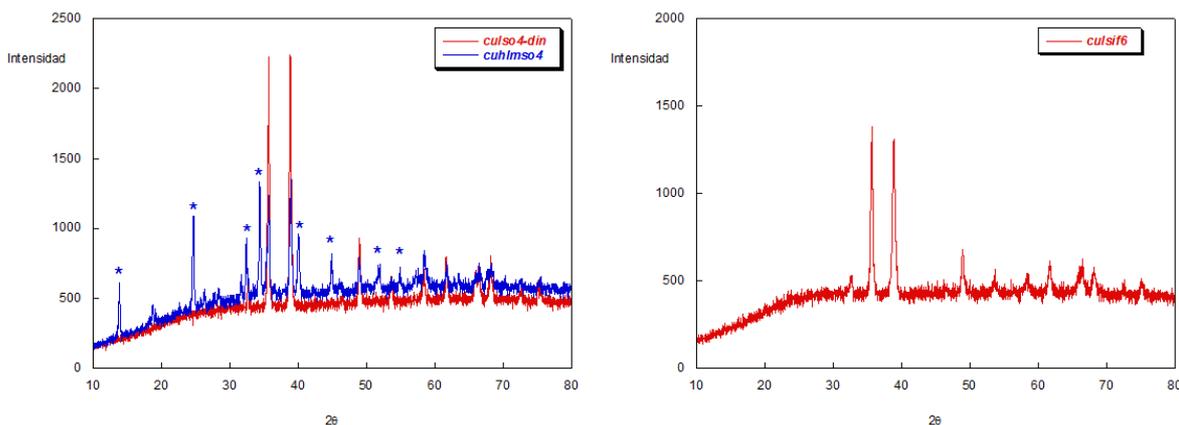


Figura 2.60. Difractogramas de rayos X de los residuos obtenidos tras la descomposición térmica de los compuestos **culso4-din**, **cuhlms04** y **culsif6**. Se señalan con un asterisco los picos asociados a la especie $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$.

El difractograma del residuo obtenido en todos los casos coincide con el del CuO (JCPDS N.º. 74–1021, 72–0629)¹⁴⁷ salvo para el complejo **cuhlms04**, cuyo residuo posee además la especie $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (JCPDS N.º. 78–0612, 76–0754).

Este resultado parece indicar que el azufre contenido en los complejos **culso4-din** y **culso4-cad** se desprende como óxido de azufre gaseoso durante el proceso de descomposición térmica.

2.2.5.4. Discusión.

Los resultados obtenidos tras la descomposición térmica de los compuestos estudiados en este capítulo de la *Memoria* muestran que estos procesos transcurren a través de diversas etapas comunes a todos ellos.

Inicialmente tiene lugar la deshidratación de los compuestos. En los complejos **culsif6** y **cuhlmsif6** pueden distinguirse dos etapas, en la primera de ellas se pierden las moléculas de agua cristalización y seguidamente las de coordinación. En **culso4-din**, **culso4-cad**, **culmsif6** y

¹⁴⁷ PDF Release 2011. International Centre For Diffraction Data; Philadelphia, USA, 2011.

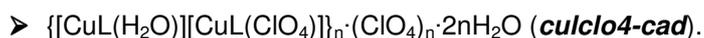
cuhlsif6 únicamente se aprecia una etapa de deshidratación, mientras que en **cuhlms04** este proceso se solapa con otros que ahora se describirán.

A continuación tiene lugar la descomposición del ligando y de los aniones inorgánicos para generar CuO, residuo común en todos los casos, y sustancias volátiles de azufre (**culso4-din**, **culso4-cad** y **cuhlms04**) y de fluor y silicio (**culsif6**, **culmsif6**, **cuhlsif6** y **cuhlmsif6**). El compuesto **cuhlms04** es el único de los aquí estudiados que posee azufre en su residuo final en forma de Cu₂O(SO₄). El análisis mediante difracción de rayos X se efectuó sobre un residuo de **cuhlms04** obtenido tras tratamiento a 700 °C. Nos consta, por medidas llevadas a cabo a 800 °C, que el termograma continua bajando, que nos hallamos en una etapa inconclusa¹⁴⁸. En los otros dos derivados de sulfato la formación de Cu₂OSO₄ acaece presumiblemente, a menores temperaturas (aproximadamente hacia 650 °C en el caso de **culso4-din**) por lo que a 700 °C, temperatura a la que cesamos el tratamiento de los residuos analizados ya sólo queda CuO.

La formación de óxidos metálicos en tratamientos térmicos sobre complejos derivados de tiosemicarbonas ha sido descrita por otros autores¹⁴⁹. Por otro lado, se sabe desde hace tiempo¹⁵⁰ que la volatilización del silicio en hexafluorosilicatos como el BaSiF₆ por formación de SiF₄ comienza a temperaturas por encima de 300 °C y se completa a 500 °C.

2.2.6. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

2.2.6.1. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con aniones perclorato.



En la *Figura 2.61* puede observarse el espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) en banda X del complejo **culclo4-cad**, realizado a partir de una muestra pulverulenta procedente de un cristal de dicho derivado. No obstante, la señal es muy compleja y no se ha podido ajustar satisfactoriamente a ningún modelo teórico.

¹⁴⁸ Desgraciadamente, la cantidad de residuo aislada en la prueba a 800 °C fue insuficiente para llevar a cabo medidas de difracción de rayos X sobre polvo policristalino.

¹⁴⁹ (a) Al-Hazmi, G. A. A.; El-Sahahawi, M. S.; Gabr, I. M.; El-Asmy, A. A. *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*, 713. (b) El-Reash, G. A.; El-Ayaan, U.; Gabr, I. M.; El-Rachawy, E.-B. *J. Mol. Struct.* **2010**, *969*, 33. (c) Refat, M. S.; El-Deen, I. M.; Anwer, Z. M.; El-Ghol, S. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 1709. (d) Refat, M. S.; El-Deen, I. M.; Anwer, Z. M.; El-Ghol, S. *J. Mol. Struct.* **2009**, *920*, 149.

¹⁵⁰ Hoffman, C. J.; Gutowsky, H. S. *Inorg. Synth.* **1953**, *4*, 145.

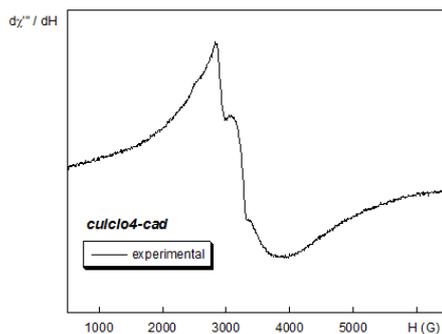


Figura 2.61. Espectro de RPE en banda X del compuesto **culclo4-cad** en estado sólido.

2.2.6.2. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones cloruro.

➤ $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}\}_2]$ (**culmcl**).

El espectro de RPE en banda Q a temperatura ambiente (RT) sobre polvo del compuesto **culmcl** se muestra en la Figura 2.62. Se aprecia una señal ortorrómbica con valores de $g_1 = 2.179$, $g_2 = 2.046$ y $g_3 = 2.042$. Estos valores sugieren un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ acorde con un entorno geométrico de pirámide de base cuadrada para los iones Cu(II), hecho que concuerda con la estructura cristalina resuelta para este complejo. La señal obtenida posee unas líneas muy estrechas (< 10 G en todas las direcciones), lo que induce a pensar que en su estructura tridimensional existen caminos de canje similares en todas las direcciones y que la distancia a la que se encuentran sus centros es suficiente para que las interacciones de canje se minimicen (la distancia intradimérica para los átomos de cobre es de $3.5874(14)^{\text{i}}$ Å ($ii = -x+1, -y+1, -z+1$), mientras que la menor distancia interdimérica para dichos iones es de 4.974^{ii} Å ($ii = -x+1, -y, -z+1$)).

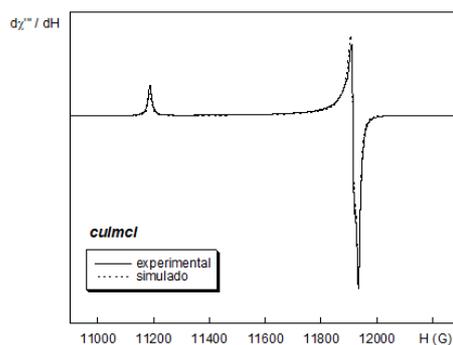


Figura 2.62. Espectro de RPE en banda Q del compuesto **culmcl** en estado sólido.

2.2.6.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones sulfato.

► $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{CuL}(\text{SO}_4)\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**culso4-din**) y $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{CuL}(\text{SO}_4)\}]_n\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**culso4-cad**)

La Figura 2.63 recoge los espectros de RPE en banda Q a temperatura ambiente, correspondientes a muestras pulverulentas de los compuestos **culso4-din** y **culso4-cad** además del espectro en banda X a temperatura variable de **culso4-din**.

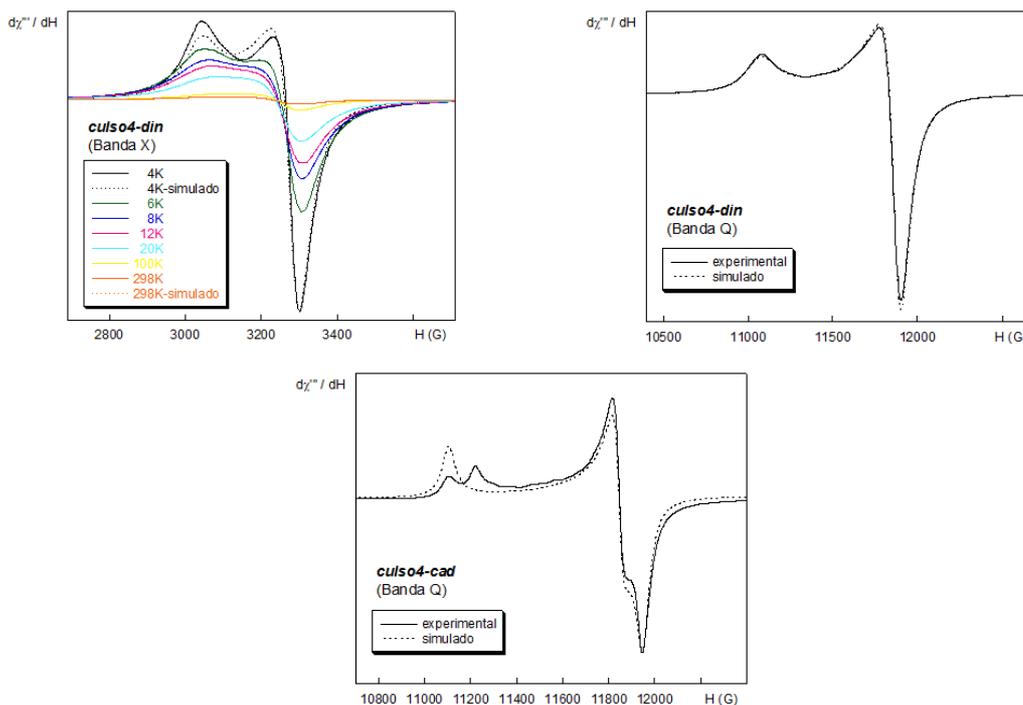


Figura 2.63. Espectros de RPE en banda X a temperatura variable para el compuesto **culso4-din** y en banda Q a 298 K para los compuestos **culso4-din** y **culso4-cad** en estado sólido.

La señal del complejo **culso4-din**, tanto en banda X como en banda Q, se ha ajustado como axial. Los valores del tensor g en banda X no sufren grandes variaciones al bajar la temperatura, $g_{\parallel} = 2.195$ y $g_{\perp} = 2.057$ para $T = 298\text{K}$ y $g_{\parallel} = 2.209$ y $g_{\perp} = 2.045$ para $T = 4\text{K}$, y son también muy próximos a los obtenidos en banda a Q a 298K, $g_{\parallel} = 2.201$ y $g_{\perp} = 2.052$. En este espectro no se observan señales a campo mitad ni rastro de acoplamientos hiperfinos, lo que implica que, aún tratándose de una especie básicamente dinuclear, las interacciones interdimericas son apreciables. Teniendo en cuenta que hay dos centros de cobre diferentes en la estructura, los valores de g medidos son de canje y no moleculares, pero dado que la señal no es muy ancha y que los valores son bastante aproximados a lo que puede esperarse para moléculas aisladas, los cromóforos no deben estar muy desalineados.

El espectro del complejo **culso4-cad** es más difícil de analizar ya que no encaja de manera simple con las medidas magnéticas. La resolución estructural del compuesto nos permite decir que en él existen dos tipos de cobres claramente acoplados luego sólo debería verse una

señal promedio para ambos. Esto significa que tendrían que observarse un máximo de tres valores de g diferentes, sin embargo, pueden distinguirse hasta cuatro: $g_1 = 2.194$, $g_2 = 2.057$, $g_3 = 2.039$ y $g_4 = 2.171$. Este hecho podría explicarse si en realidad existieran cuatro cobres diferentes, acoplados dos a dos en cadenas con la misma orientación, lo que originaría dos señales de canje (seis valores de g de los que en la parte perpendicular se perderían dos). Otra posible explicación es que se tratara de algún tipo de efecto Jahn–Teller.

➤ $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**cuhlms04**).

La medida de RPE en banda Q llevada a cabo a temperatura ambiente sobre polvo policristalino del compuesto **cuhlms04** se muestra en la *Figura 2.64*. En dicha medida se observa una señal ortorrómbica con valores de $g_1 = 2.182$, $g_2 = 2.117$ y $g_3 = 2.042$. Estos valores son característicos de un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ lo que apoya la presencia de un entorno geométrico de pirámide de base cuadrada para los centros metálicos, en buen acuerdo con los resultados cristalográficos obtenidos.

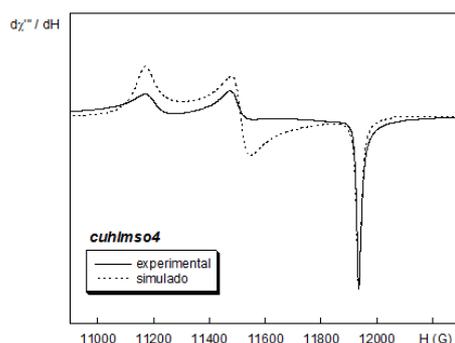


Figura 2.64. Espectro de RPE en banda Q del compuesto **cuhlms04** en estado sólido a 290K.

2.2.6.4. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato.

➤ $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{SiF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**culsif6**) y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2][\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SiF}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**culmsif6**).

La señal en banda Q para el compuesto **culsif6** (*Figura 2.65*) es muy compleja y no se ha conseguido ajustar satisfactoriamente a ninguna simulación.

En el espectro en banda Q del complejo **culmsif6** (*Figura 2.65*) se observa una única señal ortorrómbica con valores de $g_1 = 2.199$, $g_2 = 2.053$ y $g_3 = 2.046$, a pesar de que los datos estructurales revelan la presencia de dos tipos de centros metálicos. En un caso tenemos entidades dimericas centrosimétricas del tipo $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ donde los centros de cobre(II) se encuentran separados $3.351(2)$ Å, mientras que por otro lado existen especies monoméricas del tipo $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ donde la mínima distancia de separación entre los cobres es de 4.959 Å. En

este último caso, la distancia entre centros metálicos pertenecientes a monómeros diferentes debería ser suficiente como para que dichos centros no interactúen magnéticamente de manera apreciable. Sin embargo, la RPE es una técnica muy sensible a pequeñas interacciones magnéticas y ello explicaría que el espectro obtenido pueda ser resultante de un canje magnético.

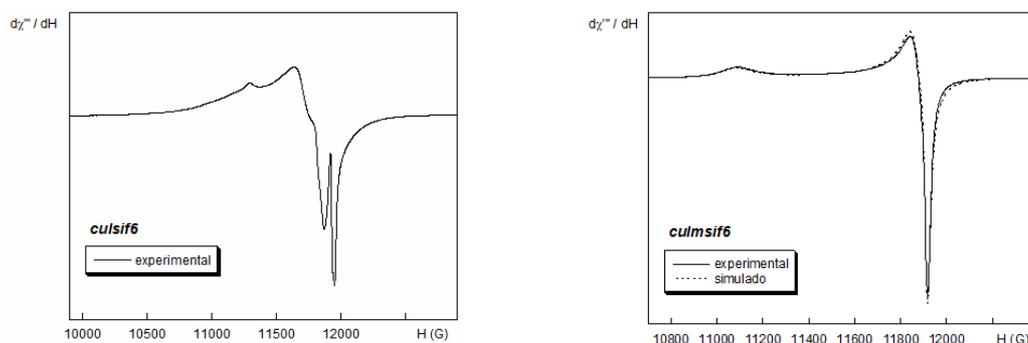


Figura 2.65. Espectros de RPE en banda Q de los compuestos **culsif6** y **culmsif6** en estado sólido.

➤ $\text{Cu}(\text{HL})(\text{SiF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**cuhlsif6**) y $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{SiF}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**cuhlmsif6**).

El espectro en banda Q de **cuhlsif6** que se representa en la Figura 2.66 muestra una señal similar a la ya comentada para el compuesto **culso4-cad** con valores de $g_1 = 2.243$, $g_2 = 2.063$, $g_3 = 2.059$ y $g_1' = 2.223$.

Por otro lado, la señal del complejo **cuhlmsif6** (Figura 2.66) es ortorrómbica con unos valores del tensor g de $g_1 = 2.230$, $g_2 = 2.058$ y $g_3 = 2.051$. Al igual que sucede en otros casos ya estudiados, estos valores del tensor g se atribuyen a un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ en principio compatible con un entorno geométrico de pirámide de base cuadrada para el centro metálico, pero en este caso no se disponen de datos estructurales para poder corroborarlo.

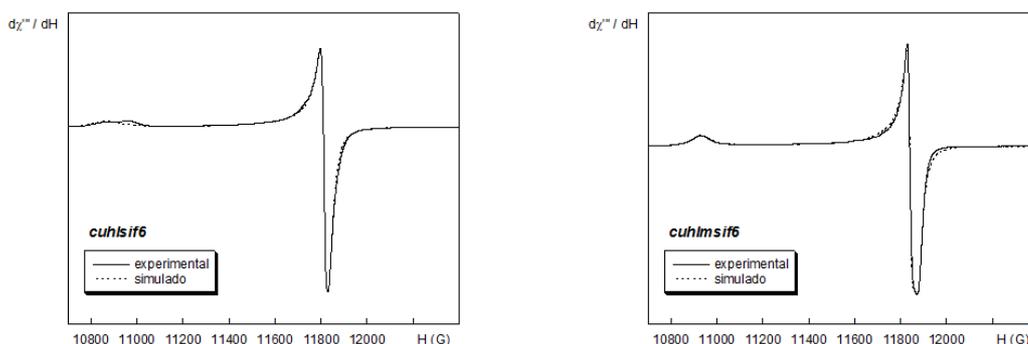
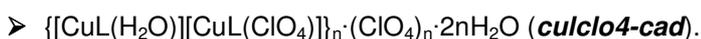


Figura 2.66. Espectros de RPE en banda Q de los compuestos **cuhlsif6** y **cuhlmsif6** en estado sólido.

2.2.7. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

Las medidas de magnetismo realizadas a los compuestos estudiados en esta parte de la *Memoria* fueron realizadas bajo las condiciones ambientales que se recogen en el *Apéndice A.2.8*.

2.2.7.1. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones perclorato.



La *Figura 2.67* muestra cómo varían la susceptibilidad magnética (χ_m) y el producto $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo **culclo4-cad**. Inicialmente, al ir disminuyendo la temperatura, χ_m aumenta hasta alcanzar un ancho máximo hacia 130 K ($0.0025 \text{ cm}^3/\text{mol}$); seguidamente la susceptibilidad decrece hasta $T = 15 \text{ K}$ donde exhibe un mínimo ($0.0017 \text{ cm}^3/\text{mol}$); por debajo de ese punto, la curva aumenta rápidamente al descender la temperatura. Este comportamiento es el típico de un acoplamiento fuertemente antiferromagnético en el compuesto con presencia de impurezas, responsables de la susceptibilidad creciente a muy bajas temperaturas.

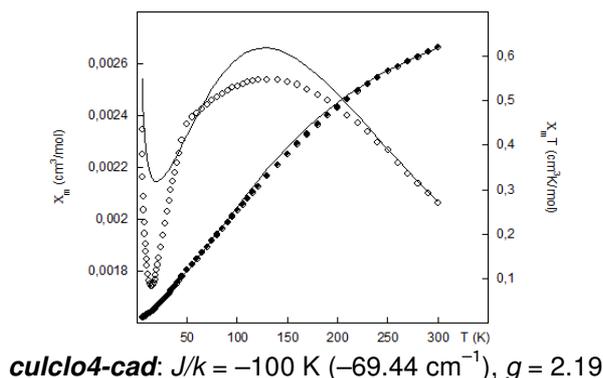


Figura 2.67. Representaciones de χ_m (○○○) y $\chi_m T$ (●●●) vs. T para el compuesto **culclo4-cad**.

Se ha intentado infructuosamente ajustar los datos experimentales de la gráfica (circunferencias en la *Figura 2.67*). El mejor ajuste, que se representa con líneas continuas en la misma figura, se ha logrado considerando el Hamiltoniano de Heisenberg – van Vleck – Dirac (HVVD) para sistemas magnéticos 1D isotrópicos. (*Ecuación 2.2*). La resolución del mismo da lugar a la expresión de Bonner y Fisher para cadenas de iones Cu(II), igualmente espaciados y antiferromagnéticamente acoplados (*Ecuación 2.3*)¹⁵¹. Los valores proporcionados son $J/k = -100 \text{ K}$ (-69.44 cm^{-1}), $g = 2.19$ y 0.2 % de impurezas.

¹⁵¹ (a) Bonner, J. C.; Fisher, M. E.; *Phys. Rev. A* **1964**, *135*, 640. (b) Kahn, O. "*Molecular Magnetism*"; VCH: New York, **1993**.

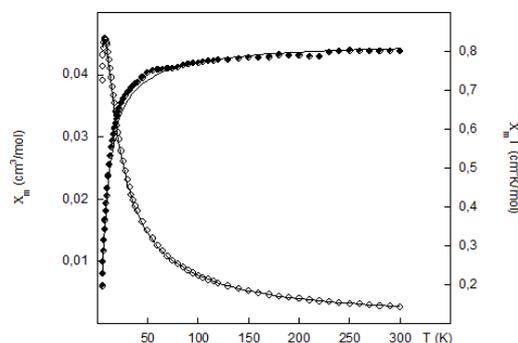
$$H = -2J \sum_{i=1}^{n-1} S_{Ai} \cdot S_{AiH} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad \text{donde } x = \frac{|2J|}{kT} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

2.2.7.2. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con aniones cloruro.

➤ $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}]_2$ (*culmcl*).

Las curvas que representan la variación de la susceptibilidad magnética (χ_m) y de su producto con la temperatura ($\chi_m T$) se muestran en la *Figura 2.68*. Las medidas magnéticas obedecen la ley de Curie–Weiss para temperaturas superiores a 50 K. El valor de la temperatura de Weiss para este complejo es -5.72 K y el de la constante de Curie es $0.815 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Los valores de susceptibilidad magnética aumentan conforme disminuye la temperatura hasta alcanzar un máximo a 8 K ($0.046 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Una vez pasado este punto, el cual es conocido como la temperatura de Neel (T_N), la gráfica decae rápidamente. El producto $\chi_m T$ decrece de forma continuada al descender la temperatura. Este tipo de gráficas son propias de sistemas que presentan interacciones antiferromagnéticas.



$$\text{culmcl: } J/k = -5.3 \text{ K } (-3.68 \text{ cm}^{-1}), g = 2.10$$

Figura 2.68. Representaciones de χ_m (○○○) y $\chi_m T$ (●●●) vs. T para el compuesto *culmcl*.

Teniendo en consideración la estructura del complejo *culmcl*, el mejor ajuste de las curvas se ha conseguido usando la expresión de Bleany–Bowers¹⁵². Esta ecuación deriva del Hamiltoniano de espín isotrópico de Heisenberg ($H = -2J \cdot S_1 S_2$) para dos iones $S = 1/2$ magnéticamente acoplados:

¹⁵² Bleany, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 451.

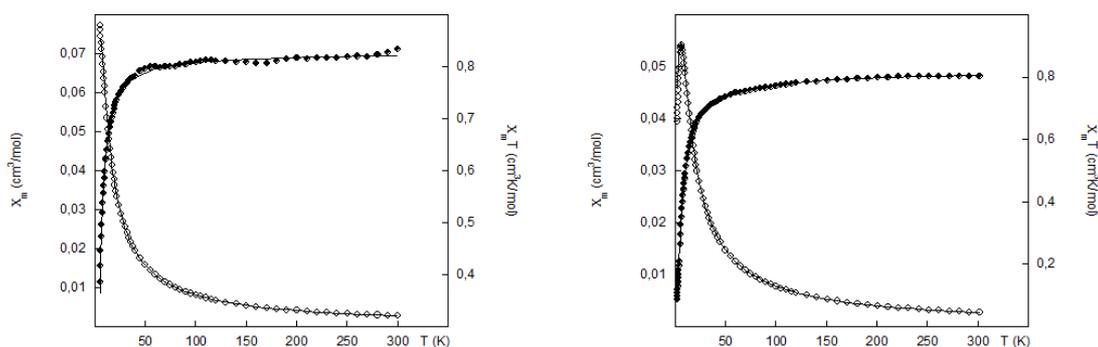
$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} \right) \quad \text{Ecuación 2.4.}$$

El mejor ajuste de mínimos cuadrados, representado mediante línea continua en la *Figura 2.68*, se ha obtenido a partir de los parámetros $J/k = -5.3 \text{ K}$ (-3.68 cm^{-1}) y $g = 2.10$, valor éste último que concuerda bastante bien con el obtenido experimentalmente en RPE que es de 2.089.

2.2.7.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con aniones sulfato.

► $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{CuL}(\text{SO}_4)\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**culso4-din**) y $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{CuL}(\text{SO}_4)\}]_n\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**culso4-cad**)

Las curvas que representan la variación de la susceptibilidad magnética (χ_m) y de su producto con la temperatura ($\chi_m T$) para los complejos **culso4-din** y **culso4-cad** se muestran en la *Figura 2.69*. Las medidas magnéticas obedecen la ley de Curie–Weiss en todo el rango de temperatura para **culso4-din** y para temperaturas superiores a 20 K en el caso de **culso4-cad**. El valor de la temperatura de Weiss es -2.7 K para **culso4-din** y -5.8 K para **culso4-cad**. Las constantes de Curie son 0.83 y $0.82 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para **culso4-din** y **culso4-cad** respectivamente. Los valores de susceptibilidad magnética aumenta continuamente conforme disminuye la temperatura para el complejo **culso4-din** mientras que para **culso4-cad** se alcanza un máximo a 6.5 K ($0.054 \text{ cm}^3/\text{mol}$). La gráfica del complejo **culso4-din** debería tener un máximo en torno a 5.5 K pero éste no se observa quizás porque como en el análisis sólo se bajó hasta 5 K , éste puede quedar por debajo de dicha temperatura. El producto $\chi_m T$ de ambos compuestos decrece de forma continuada al descender la temperatura. Este tipo de gráficas son propias de sistemas que presentan interacciones antiferromagnéticas.



culso4-din: $J/k = -4.5 \text{ K}$ (-3.12 cm^{-1}), $g = 2.099$

culso4-cad: $J/k = -4.5 \text{ K}$ (-3.12 cm^{-1}), $g = 2.092$

Figura 2.69. Representaciones de χ_m (○○○) y $\chi_m T$ (●●●) vs. T para los compuestos **culso4-din** y **culso4-cad**.

El mejor ajuste teórico para el compuesto **culso4-din**, que se representa con línea continua en la *Figura 2.69*, se ha conseguido con la expresión de Bleany–Bowers¹⁵³ para dímeros con dos iones de $S = 1/2$ acoplados tal y como se deduce de su resolución estructural. Dicho ajuste se ha realizado a partir de los parámetros $J/k = -4.5 \text{ K}$ (-3.12 cm^{-1}) y $g = 2.099$, valor muy próximo al obtenido con las medidas de RPE que es de 2.102.

Para el complejo **culso4-cad**, considerando su estructura, se ha ajustado la curva de susceptibilidad magnética con la expresión de Bonner y Fisher para cadenas de iones Cu(II), con $S = 1/2$, igualmente espaciados y antiferromagnéticamente acoplados¹⁵⁴. Esta expresión proviene del Hamiltoniano de Heisenberg – van Vleck – Dirac (HVVD) para sistemas magnéticos 1D isotrópicos. El mejor ajuste de mínimos cuadrados se ha conseguido a partir de los parámetros $J/k = -4.5 \text{ K}$ (-3.12 cm^{-1}) y $g = 2.092$, valor éste último que concuerda bastante bien con el obtenido experimentalmente en RPE que es de 2.097.

➤ $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{SO}_4)\}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**culmso4**) y $[\{\text{Cu}(\text{HL})(\text{SO}_4)\}_2]$ (**culhso4**).

En este *Apartado* se ha presentado el estudio magnético de dos derivados de tiosemicarbonacobre(II) con aniones sulfato. Con objeto de poder comparar los resultados obtenidos se ha ampliado dicho estudio a los complejos $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{SO}_4)\}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁵ (**culmso4**) y $[\{\text{Cu}(\text{HL})(\text{SO}_4)\}_2]$ ¹⁵⁶ (**culhso4**) cuyas estructuras ya son conocidas, pero no se disponía de sus propiedades magnéticas (*Figura 2.70*).

Los complejos **culmso4** y **culhso4** siguen la ley de Curie–Weiss para temperaturas superiores a 50 y a 10 K, respectivamente. Las temperaturas de Weiss y las constantes de Curie poseen valores de 2.3 K y $0.83 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para **culmso4** y de -0.2 K y $0.84 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para **culhso4**. Las curvas de χ_m y $\chi_m T$ en **culmso4** siguen una tendencia habitual en sistemas que presentan interacciones ferromagnéticas mientras que las de **culhso4** se asocian con especies en las que se dan interacciones antiferromagnéticas. El mejor ajuste de las curvas se ha conseguido usando la expresión de Bleany–Bowers¹⁵⁷ para dos iones $S = 1/2$ acoplados con valores de $J/k = 5.5 \text{ K}$, $z'J/k = -1.0 \text{ K}$ y $g = 2.105$ para **culmso4** y de $J/k = -0.75 \text{ K}$ y $g = 2.115$ para **culmso4**.

¹⁵³ Bleany, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 451.

¹⁵⁴ (a) Bonner, J. C.; Fisher, M. E.; *Phys. Rev. A* **1964**, 135, 640. (b) Kahn, O. "Molecular Magnetism"; VCH: New York, **1993**.

¹⁵⁵ Gómez–Saiz, P.; García–Tojal, J.; Díez–Gómez, V.; Gil–García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 259.

¹⁵⁶ Bingham, A. G.; Bögge, H.; Müller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493.

¹⁵⁷ Bleany, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 451.

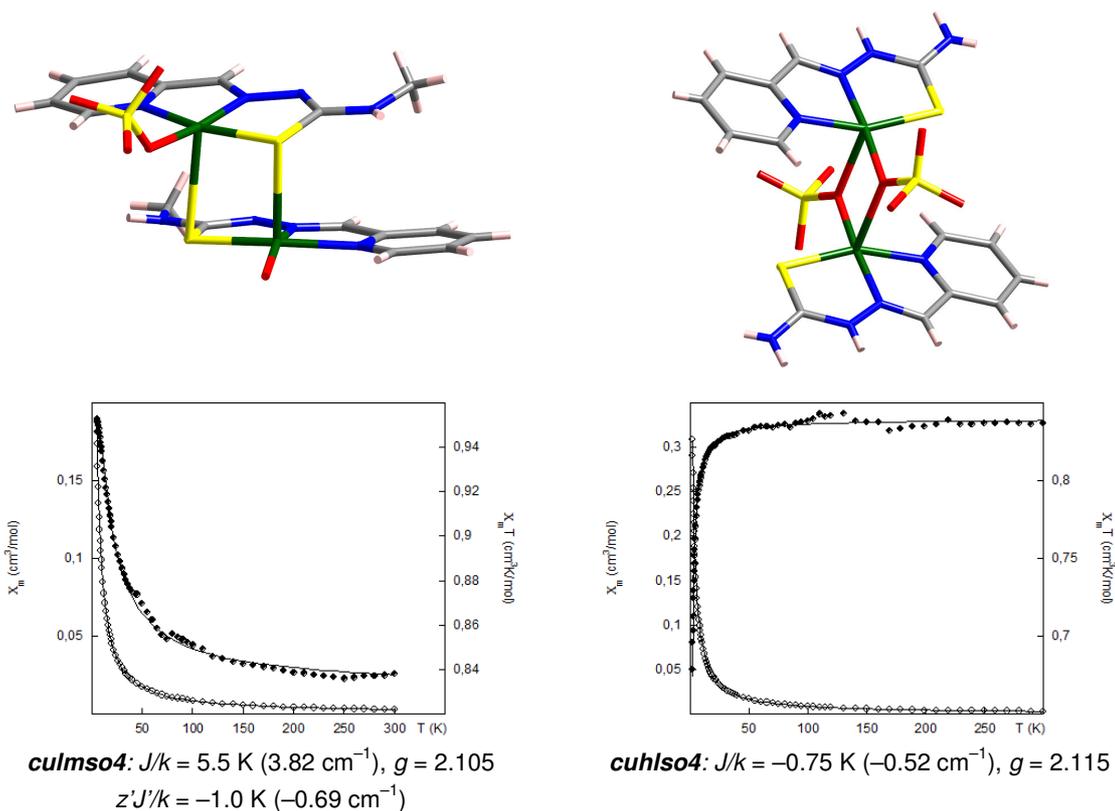


Figura 2.70. Representaciones de χ_m (○○○) y $\chi_m T$ (●●●) vs. T para los compuestos **culms04** y **culiso4**.

2.2.7.4. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones hexafluorosilicato.

- $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SiF}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**culsif6**) y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SiF}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**culmsif6**).

Las curvas de χ_m y de $\chi_m T$ frente a la temperatura para los complejos **culsif6** y **culmsif6** se muestran en la Figura 2.71.

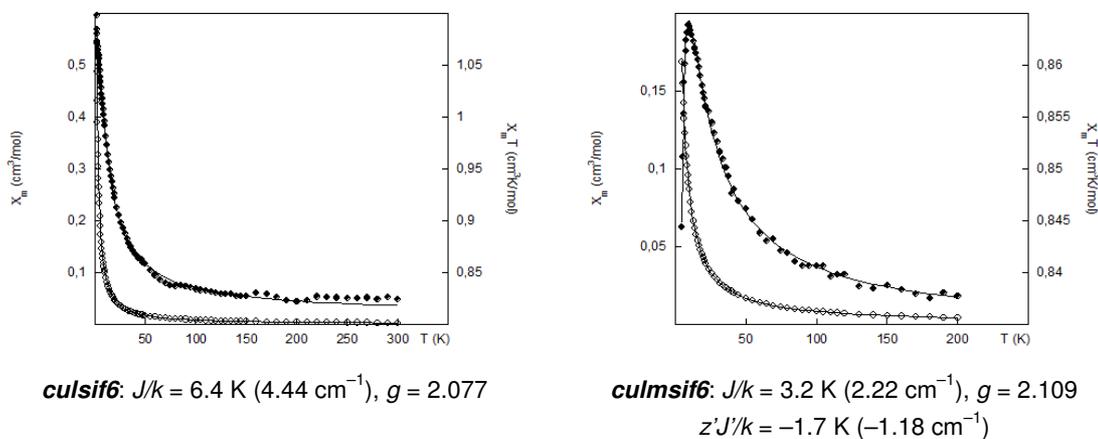


Figura 2.71. Representaciones de χ_m (○○○) y $\chi_m T$ (●●●) vs. T para los compuestos **culsif6** y **culmsif6**.

El compuesto **culsif6** sigue la ley de Curie–Weiss para temperaturas superiores a 50 K con un valor de 1.6 K para la temperatura de Weiss y de 0.82 cm³/mol para la constante de Curie. En la gráfica antes mencionada puede verse claramente que tanto χ_m como $\chi_m T$ aumentan conforme disminuye la temperatura. Este tipo de gráficas es habitual en sistemas que presentan interacciones ferromagnéticas.

El complejo **culmsif6** también cumple la ley de Curie–Weiss, siendo en este caso la temperatura de Weiss de 0.6 K y la constante de Curie de 0.835 cm³/mol. Aquí, la susceptibilidad aumenta de manera continuada a medida que disminuye la temperatura, mientras que el producto $\chi_m T$ también crece al disminuir la temperatura hasta alcanzar un máximo a 10 K (0.864 cm³K/mol), posteriormente dicho producto comienza a disminuir.

Teniendo presente la estructura del complejo **culsif6**, que se mostró en el apartado de resolución estructural, el mejor ajuste de las curvas se ha conseguido usando la expresión de Bleany–Bowers¹⁵⁸ para dos iones S = 1/2 acoplados. El mejor ajuste de mínimos cuadrados que se representa en la *Figura 2.71* con línea continua se ha obtenido a partir de los parámetros $J/k = 6.4$ K y $g = 2.077$.

Para el complejo **culmsif6**, en su descripción estructural se vio que coexistían especies dímeras, $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$, y monómeras, $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, por lo que en este caso se dispone de dos valores del parámetro J/k . En primer lugar se realizó un ajuste de la susceptibilidad magnética con la expresión de Bleany–Bowers¹⁵⁸ para dos iones Cu(II). Después, para mejorar el ajuste se consideró la influencia de la interacción intermolecular empleando la Ecuación de Aproximación del Campo Molecular¹⁵⁹ (Ecuación 2.5).

$$\chi' = \frac{\chi}{1 - \frac{2z'J'\chi}{Ng^2\beta^2}} \quad \text{Ecuación 2.5.}$$

Los valores obtenidos son $J/k = 3.2$ K (2.22 cm⁻¹) y $z'J'/k = -1.7$ K (-1.18 cm⁻¹). En este análisis se obtiene un valor de $g = 2.109$, el cual concuerda bien con el obtenido experimentalmente en RPE que es de 2.099. Los resultados aquí mostrados no permiten realizar un análisis exhaustivo de la influencia que puede ejercer en el comportamiento general del sistema el hecho de que en la misma estructura coexistan especies dímeras y monómeras. No obstante, debido a que este complejo sólo presenta una señal en RPE, parece que puede existir un camino de canje promedio.

¹⁵⁸ Bleany, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 451.

¹⁵⁹ (a) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, **1993**. (b) O'Connor, C. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 203.

2.2.7.5. Discusión.

La *Tabla 2.39* recopila información de los valores de J junto con otros parámetros empleados para el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos dinucleares de Cu(II) con ligandos tiosemicarbazona HL o HL^M vistos en esta *Sección* y de otros publicados hasta la fecha. Todos los entornos de coordinación de sus centros metálicos exhiben una geometría próxima a la pirámide de base cuadrada. La primera columna indica el compuesto y la referencia bibliográfica del artículo donde se ha publicado además del átomo del coligando que forma parte del plano basal de la pirámide junto con la terna quelante del ligando tiosemicarbazona. En la segunda columna se indica el tipo de átomo puente. La tercera columna muestra la distancia intradimérica que separa los centros metálicos (Cu···Cu') y la distancia existente entre el ion Cu(II) y el átomo puente (Cu···X). Seguidamente se exponen el ángulo Cu–X···Cu' y el valor de J . Para finalizar se muestra el cuadrado de la diferencia de energía (Δ^2) de los dos orbitales magnéticos involucrados obtenidos a partir del análisis de orbitales moleculares extendidos de Hückel¹⁶⁰ (EHMO) empleando las coordenadas cristalográficas de los compuestos con un procedimiento previamente descrito¹⁶¹. Las interacciones magnéticas de los compuestos $[\{CuLCl\}_2]$ y $[\{CuLBr\}_2]$ han sido re-evaluadas sobre muestras con menos impurezas que las descritas anteriormente¹⁶². Las débiles interacciones interdiméricas no se han tenido en consideración.

Las interacciones magnéticas son débiles porque en todos los casos los orbitales magnéticos ($d_{x^2-y^2}$) se sitúan en un plano diferente al de la dirección de propagación del intercambio. A la vista de los resultados mostrados en la *Tabla 2.39* se observa que el acoplamiento magnético se ve influenciado por la carga de la especie dinuclear y por el átomo dador del coligando.

Las especies dinucleares $[\{Cu(HL/L)X\}_2]$ y $[\{Cu(HL/L)\}_2X]$ poseen interacciones antiferromagnéticas con valores de $J \leq -2.80 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, las entidades $[\{Cu(HL/L)X\}_2]^{2+}$ y $[\{Cu(HL/L)\}_2X]^{2+}$ exhiben interacciones ferromagnéticas o muy débilmente antiferromagnéticas como sucede en el complejo $[\{Cu(HL)(tfa)\}_2][tfa]_2$ con $J = -0.20 \text{ cm}^{-1}$.

La naturaleza del átomo dador del coligando también influye notablemente en las interacciones magnéticas de los complejos. Como prueba de este hecho puede consultarse la *Tabla 2.40* y la *Figura 2.72* donde se muestran los valores de J y de electronegatividad de Pauling del átomo dador del coligando únicamente para los dímeros $[\{Cu(L/L^M)X\}_2]$ y $[\{Cu(HL/HL^M)X\}_2]$ S–puente y X–puente. En estos casos, átomos muy electronegativos como son los de oxígeno conducen a los compuestos con menor antiferromagnetismo. Por otro lado, los complejos con yodo muestran el antiferromagnetismo más fuerte. Este hecho puede ser debido a una fuerte hibridación de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del centro metálico hacia el puente¹⁶³.

¹⁶⁰ Mealli, C.; Proserpio, D. M. *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 399.

¹⁶¹ (a) García-Tojal, J.; García-Jaca, J.; Cortés, R.; Rojo, T.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 25. (b) García-Tojal, J.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 150.

¹⁶² García-Tojal, J.; Urtiaga, M. K.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2233.

¹⁶³ (a) Cano, J.; Alemany, P.; Álvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 476. (b) Román, P.; Guzmán-Mirallas, P.; Luque, A.; Beitia, J. I.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Álvarez, S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3741.

Tabla 2.39. Comparación de J , Δ^2 y algunos parámetros estructurales seleccionados para compuestos dinucleares de Cu(II) con HL/HL^M.

Compuesto [Átomo dador del coligando]	Átomo puente (X)	Cu...Cu' / Cu-X (Å)	Cu-X...Cu' (°)	J (cm ⁻¹)	Δ^2 (eV) ² ·10 ³
[[CuL(NO ₂) ₂] ₂] ¹⁶⁴ [O]	S	3.554(1) / 2.918(2)	85.5(1)	-3.40	1.09
[[CuL(HCOO)] ₂] ¹⁶⁴ [O]	S	3.503(2) / 2.820(2)	86.34(5)	-2.80	1.68
[[CuL(H ₂ O)] ₂](SiF ₆)·4H ₂ O [O]	S	3.5950(4) / 1.9408(17)	89.231	+4.57	^(b)
[[Cu(L ^M)(H ₂ O)] ₂][Cu(L ^M)(H ₂ O) ₂](SiF ₆) ₂ ·8H ₂ O [O]	S	3.351(2) / 1.958(7)	81.81	+2.29	^(b)
[[CuL(NCS)] ₂] ¹⁶⁵ [N]	S	3.450(3) / 2.754(5) ^(a)	85.9(1) ^(a)	-5.09	45.80
[[[CuL] ₂ (dca)](ClO ₄) _n] ¹⁶⁶ [N]	S	3.5953(2) / 2.8383(1)	^(b)	-3.30	^(b)
[[CuLCl] ₂] ¹⁶⁷ [Cl]	S	3.486(2) / 2.760(2)	87.01(4)	-3.91	11.45
[[Cu(L ^M)Cl] ₂ [Cl]	S	3.587(1) / 2.836(1)	88.47	-3.79	^(b)
[[CuLBr] ₂] ¹⁶⁷ [Br]	S	3.474(1) / 2.743(2)	87.12(5)	-5.21	17.42
[[Cu(L ^M)Br] ₂] ¹⁶⁸ [Br]	S	3.577(2) / 2.832(2)	88.31	-6.12	^(b)
[[CuLi] ₂] ¹⁶⁸ [I]	S	3.455(1) / 2.775(1)	85.80(4)	-14.03	15.62
[[CuL(H ₂ O)] ⁽¹⁾][CuL(SO ₄) ⁽²⁾] ₂ ·H ₂ O [O]	S ⁽¹⁾ , O ⁽²⁾	3.3654(11) / 1.982(3) ⁽¹⁾ , 1.966(3) ⁽²⁾	80.49(4) ⁽¹⁾ , 101.97(13) ⁽²⁾	-3.21	^(b)
[[Cu(L ^M)(H ₂ O)] ⁽¹⁾][Cu(L ^M)(SO ₄) ⁽²⁾] ₂ ·5H ₂ O [O]	S ⁽¹⁾ , S ⁽²⁾	3.435 / 1.984(3) ⁽¹⁾ , 1.921(3) ⁽²⁾	82.024 ⁽¹⁾ , 84.326 ⁽²⁾	+5.5	^(b)
[[CuL(CH ₃ COO)] ₂] ¹⁶⁹ [O]	O	3.442(1) / 2.427(2)	103.5(1)	-3.10	1.60
[[CuL(CH ₃ CH ₂ COO)] ₂] ¹⁶⁴ [O]	O	3.460(2) / 2.387(2)	105.35(9)	-3.30	1.85
[[CuL(tfa)] ₂] ¹⁶⁶ [O]	O	3.689(1) / 2.632(3)	105.7(1)	-3.30	1.37
[[Cu(HL)(tfa)] ₂][tfa] ₂ ¹⁷⁰ [O]	O	3.557(4) / 2.519(4)	104.8(1)	-0.20	2.92
[[Cu(HL)(SO ₄)] ₂] ^{169a} [O]	O	3.310(1) / 2.306(2)	102.7(1)	-0.75	0.004
[[CuL] ₂ (ox)]·2H ₂ O ¹⁷¹ [O]	O	5.531(1) / 2.308(2)	^(b)	-4.30	0.016
[[Cu(HL)] ₂ (ox)](NO ₃) ₂ ¹⁷¹ [O]	O	5.320(2) / 2.300(5)	^(b)	+5.37	0.021
[[CuL] ₂ (pz)](ClO ₄) ₂ ¹⁶⁶ [N]	N	3.473(1) / 2.002(2)	^(b)	-3.00	^(b)
[[Cu(L ^M)I] ₂ [I]	I	3.836 / 2.5977(4)	82.56	-4.75	^(b)

dca = dicianamida, [N(CN)₂]⁻; tfa = trifluoroacetato, CF₃COO⁻; ox = oxalato, (C₂O₄)²⁻; pz = pirazina, (C₄H₄N₂).

(a) Valor medio.

(b) Sin datos.

¹⁶⁴ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Mendía, A.; Donnadiou, B.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 518.

¹⁶⁵ García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3703.

¹⁶⁶ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; García-Tojal, J. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1910.

¹⁶⁷ García-Tojal, J.; Gil-García, R.; Gómez-Saiz, P.; Ugalde, M. *Current. Inorg. Chem.* **2011**, *1*, 189.

¹⁶⁸ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnaiz, F.J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639.

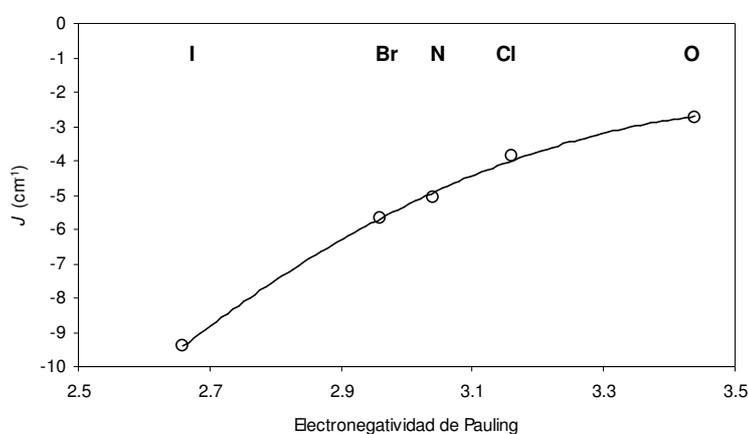
¹⁶⁹ (a) Bell, C. F.; Theocharis, C. R. *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 26. (b) Bingham, A. G.; Bögge, H.; Müller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493.

¹⁷⁰ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2125.

¹⁷¹ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123.

Tabla 2.40. Valores de electronegatividad de Pauling del átomo dador del anión X^- y valores de J de los dímeros $[\{Cu(L/L^M)X\}_2]$ y $[\{Cu(HL/HL^M)X\}_2]$.

Número de compuestos estudiados	Átomo dador del anión (X)	Electronegatividad de Pauling de X	Valor medio de J (cm^{-1})
6	O	3.44	-2.74
2	Cl	3.16	-3.85
1	N	3.04	-5.09
2	Br	2.96	-5.67
2	I	2.66	-9.39



Ecuación de la línea de tendencia:

Figura 2.72. Gráfica donde se representan los valores de J (cm^{-1}) en función de la electronegatividad de Pauling del átomo dador del anión X^- en los dímeros $[\{Cu(L/L^M)X\}_2]$ y $[\{Cu(HL/HL^M)X\}_2]$.

Los puntos representados en la gráfica de la Figura 2.72 se ajustan muy bien a una línea de tendencia parabólica ($r^2 = 0.9981$), cuya expresión se muestra en la Ecuación 2.6:

$$y = -7.9521x^2 + 57.091x - 105$$

Ecuación 2.6

$$y = J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$x = \text{Electronegatividad de Pauling del átomo dador del coligando}$$

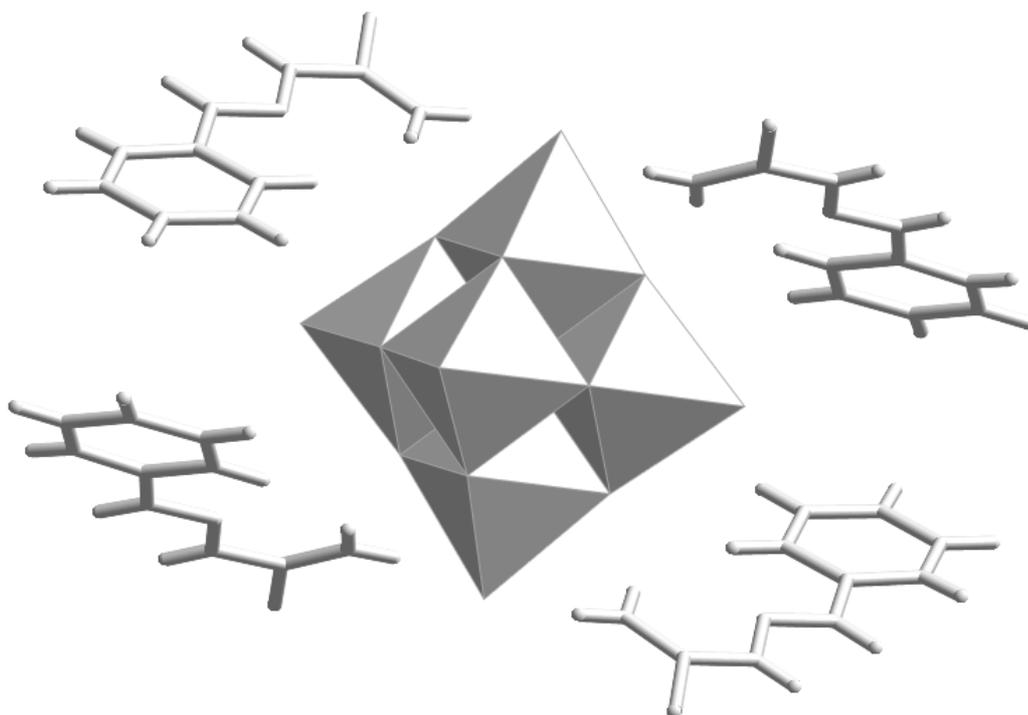
No obstante, la tendencia observada en estos compuestos no es extrapolable a otros similares del tipo $[\{Cu(L/L^M)(H_2O)\}_2]^{2+}$ como en **culsif6** y **culmsif6** ($J = 4.57$ y 2.29 cm^{-1}

respectivamente). Esta relación tampoco se mantiene en $[\{\text{Cu}(\text{HL})\}_2(\text{tfa})](\text{tfa})_2$ que posee un valor de $J = -0.20 \text{ cm}^{-1}$.

Análisis EHMO realizados sobre modelos simplificados¹⁷² indican la influencia de la naturaleza del átomo puente y del ángulo puente en la fuerza de las interacciones magnéticas. Dicho estudio indica que la contribución antiferromagnética aumenta en la secuencia $\text{O} < \text{N} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{S}$, mientras que alcanzan un mínimo para valores del ángulo $\text{Cu}-\text{S}\cdots\text{Cu}'$ próximos a 90° .

Los isómeros estructurales **culso4-din** y **culso4-cad**, a pesar de sus diferentes conformaciones tridimensionales en entidades dinucleares y cadenas, respectivamente, ambos presentan interacciones antiferromagnéticas con $J = -3.12 \text{ cm}^{-1}$.

¹⁷² García-Tojal, J.; Urtiaga, M. K.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2233.



3. Compuestos de tiosemicarbazona y tiosemicarbazonacobre(II) con polioxometalatos.

3.1. Introducción.

3.1.1. Compuestos de molibdeno y tiosemicarbazona.

3.1.2. Polioxometalatos.

3.2. Síntesis y caracterización.

3.2.1. Síntesis y caracterización analítica.

3.2.2. Caracterización estructural.

3.2.3. Espectrometría de masas.

3.2.4. Espectroscopía infrarroja.

3.2.5. Análisis térmico.

3.2.6. Resonancia magnética nuclear.

3.2.7. Resonancia paramagnética electrónica.

3.2.8. Propiedades magnéticas.

3.1. INTRODUCCIÓN.

3.1.1. COMPUESTOS DE MOLIBDENO Y TIOSEMICARBAZONA.

En las últimas décadas, los compuestos con centros metálicos de Mo(IV), Mo(V) y Mo(VI) han despertado gran interés debido a que se encuentran presentes en varias enzimas tipo óxido-reductasas¹⁷³ (DMSO reductasa¹⁷⁴, nitrato reductasa, xantina oxidasa¹⁷⁵ y sulfito oxidasa¹⁷⁶ entre otras) así como en oxotransferasas e hidroxilasas que participan en los metabolismos de nitrógeno, carbono y azufre^{173g,177}.

En la mayoría de estas enzimas existen entidades $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]^{2+}$ y $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$. Sin embargo, hay algunas excepciones como las presentes en la forma oxidada de la xantina oxidasa^{173b,d} y deshidrogenasa^{173c} y en la *Escherichia coli* nitrato reductasa^{173h} donde existen entidades $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OS}]^{2+}$. El entorno de coordinación de estas especies se completa con ligandos azufre, oxígeno y nitrógeno dadores. En el caso de las oxotransferasas, inicialmente se pensaba que era imprescindible que al menos un átomo de azufre se enlazara a la unidad $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]^{2+}/[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$, pero actualmente se conoce algún ejemplo en el que estos centros metálicos se rodean únicamente de ligandos oxígeno y nitrógeno dadores¹⁷⁸.

En la bibliografía se recogen estructuras de varios complejos de molibdeno con tiosemicarbazonas. Los ligandos tiosemicarbazona generan sistemas ONS o SNS cuando el átomo de azufre tioamídico se coordina al molibdeno u ONN si es el átomo de nitrógeno del grupo amino el que se enlaza al centro metálico. El factor determinante para saber cuál de los dos átomos, el de azufre o el de nitrógeno, va a coordinarse al molibdeno no está claro. En complejos con ligandos tiosemicarbazona S-sustituídos es el átomo de nitrógeno el que se coordina al centro

¹⁷³ (a) Bordas, J.; Bray, R. C.; Garner, C. D.; Gutteridge, C. D.; Hasnain, S. S. *Biochem. J.* **1980**, *199*, 499. (b) Bustos, C.; Burckhardt, O.; Schreiber, R.; Carrillo, D.; Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Nunn, C. M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3996. (c) Conradson, S. D.; Burgess, B. K.; Newton, W. E.; Hodgson, K. O.; McDonald, J. W.; Rubinson, J. F.; Gheller, S. F.; Mortenson, L. E.; Adams, M. W. W.; Mascharak, P. K.; Armstrong, W. A.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7935. (d) Craig, J. A.; Harlan, E. W.; Snyder, B. S.; Whitener, M. A.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2082. (e) Cramer, S. P.; Solomonson, L. P.; Adams, M. W. W.; Mortenson, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1467. (f) Cramer, S. P.; Wahl, R.; Rajagopalan, K. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7721. (g) Dinda, R.; Sengupta, P.; Ghosh, S.; Sheldrick, W. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 363. (h) Greenwood, R. J.; Wilson, G. L.; Pilbrow, J. R.; Wedd, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5385. (i) Rana, A.; Dinda, R.; Sengupta, P.; Ghosh, S.; Falvello, L. R. *Polyhedron* **2002**, *21*, 1023.

¹⁷⁴ (a) Boyington, J. C.; Gladyshev, V. N.; Khangulov, S.; Stadtman, T. C.; Sun P. D. *Science* **1997**, *275*, 1305. (b) Czjzek, M.; Dos Santos, J. P.; Pommier, J.; Giordano, G.; Mejean, V.; Haser, R. *J. Mol. Biol.* **1998**, *284*, 435. (c) Mc Alpine, A. S.; Mc Ewan, A. G.; Bailey, S. *J. Mol. Biol.* **1996**, *263*, 53. (d) Schindelin, H.; Kisker, C.; Hilton, J.; Rajagopalan, K. V.; Rees, D. C. *Science*, **1996**, *272*, 1615. (e) Schneider, F.; Lowe, J.; Huber, R.; Schindelin, H.; Kisker, C.; Knablein, J. *J. Mol. Biol.* **1996**, *263*, 53.

¹⁷⁵ (a) Rebelo, J.; Dias, J. M.; Huber, R.; Moura, J. J. R.; Romao, M. J. *J. Mol. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 791. (b) Rebelo, J.; Maciera, S.; Dias, J. M.; Huber, R.; Ascenso, C. S.; Rusnak, F.; Moura, J. J. G.; Moura, I.; Romao, M. J. *J. Mol. Biol.* **2000**, *297*, 135. (c) Romao, M. J.; Archer, M.; Moura, I.; Moura, J. J. G.; Le Gall, J.; Engh, R.; Schneider, M.; Hof, P.; Huber, R. *Science* **1995**, *270*, 1170. (d) Romao, M. J.; Rosch, N.; Huber, R. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 782.

¹⁷⁶ Kisker, C.; Schindelin, H.; Pacheco, A.; Wehbi, W. A.; Garrett, R. M.; Rajagopalan, K. V.; Enemark, J. H.; Rees, D. C. *Cell*, **1997**, *91*, 973.

¹⁷⁷ (a) Berg, J. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 917. (b) Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A.; Wang, J.-J.; Holm, R. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1175. (c) Enemark, J. H.; Garner, C. D.; *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 817. (d) Enemark, J. H.; Young, C. G.; *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 1. (e) Holm, R. H. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401. (f) Holm, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183.

¹⁷⁸ Dinda, R.; Sengupta, P.; Ghosh, S.; Sheldrick, W. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 363.

metálico para formar sistemas ONN¹⁷⁹ (Figura 3.1.a) y en tiosemicarbazonas N-sustituidas el átomo de azufre tioamídico es el encargado de enlazarse al centro metálico para formar complejos ONS¹⁸⁰ o SNS¹⁸¹ (Figura 3.1.b). Sin embargo, ligandos sin sustituyentes (Figuras 3.1.c y d) o N y S-sustituidos (Figuras 3.1.e y f) pueden dar lugar a sistemas tanto ONS¹⁸² como ONN^{182a,183}. Hasta la fecha no se conoce ninguna estructura de complejos de molibdeno con ligandos tiosemicarbazona NNS.

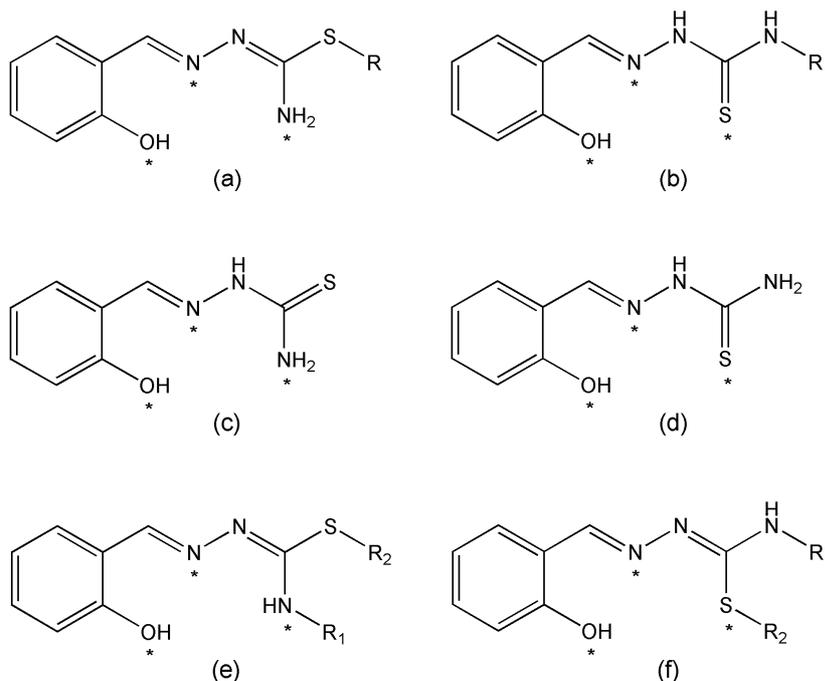


Figura 3.1. Ligandos tiosemicarbazona tridentados ONN (a, c y e) y ONS (b, d y f). Los átomos marcados con * son los encargados de coordinarse al átomo de molibdeno.

La mayoría de los compuestos tiosemicarbazonamolibdeno(VI) son monómeros en los que el centro metálico posee un entorno de coordinación octaédrico donde el ligando tiosemicarbazona actúa como tridentado quelato, quedando otras tres posiciones de coordinación, dos de las cuales están ocupadas por grupos óxido situados en *cis* y la restante se completa con moléculas de

¹⁷⁹ (a) Ivegeš, E. Z.; Leovac, V. M.; Pavlović, G.; Penavić, M. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1659. (b) Tomić, Z. D.; Kapor, A.; Žmirić, A.; Leovac, M. L.; Zobel, D.; Zarić, S. D. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2197.

¹⁸⁰ (a) Eierhoff, D.; Tung, W. C.; Hammerschmidt, A.; Krebs, B. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 915. (b) Rana, A.; Dinda, R.; Ghosh, S.; Blake, A. J. *Polyhedron*, **2003**, *22*, 3075. (c) Rana, A.; Dinda, R.; Sengupta, P.; Ghosh, S.; Falvello, L. R. *Polyhedron* **2002**, *21*, 1023. (d) Seena, E. B.; Kurup, M. R. P. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3595. (e) Vrdoljak, V.; Cindrić, M.; Matković-Čalogović, D.; Prugovečki, B.; Novak, P.; Kamenar, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 928. (f) Vrdoljak, V.; Cindrić, M.; Milić, D.; Matković-Čalogović, D.; Prugovečki, B.; Novak, P.; Kamenar, B. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1717. (g) Vrdoljak, V.; Milić, D.; Cindrić, M.; Matković-Čalogović, D.; Cinčić, D. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3363. (h) Vrdoljak, V.; Pisk, J.; Prugovečki, B.; Matković-Čalogović, D. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4059.

¹⁸¹ Stelzig, L.; Kötte, S.; Krebs, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2921.

¹⁸² (a) Cindrić, M.; Vrdoljak, V.; Strukan, N.; Kamenar, B. *Polyhedron* **2005**, *24*, 369. (b) Vrdoljak, V.; Đilović, I.; Cindrić, M.; Matković-Čalogović, D.; Strukan, N.; Gojmerac-Ivšić, A.; Novak, P. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 959. (c) Vrdoljak, V.; Đilović, I.; Rubčić, M.; Pavelić, S. K.; Kralj, M.; Matković-Čalogović, D.; Piantanida, I.; Novak, P.; Rožman, A.; Cindrić, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 38.

¹⁸³ (a) Ceylan, B. I.; Kurt, Y. D.; Ülküseven, B. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 757. (b) Kurt, Y. D.; Pozan, G. S.; Kizilcikli, I.; Ülküseven, B. *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, *33*, 844.

disolvente u otros coligandos (Figura 3.2). Disposiciones análogas a éstas pueden encontrarse también en complejos con Mo(V), como sucede en el compuesto $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{ONS}})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{Cl}$, cuya estructura ha sido publicada recientemente¹⁸⁴.

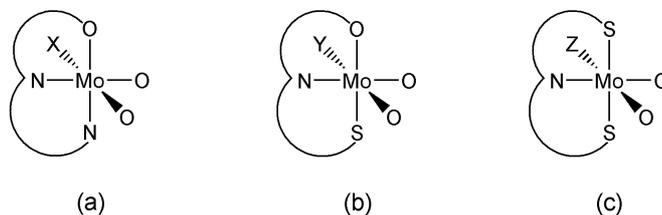


Figura 3.2. Estructura de los compuestos $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{cis-O}_2)\text{LX}]$ donde HL = ligando tiosemicarbazona ONN (a), ONS (b), SNS (c) y X, Y y Z son moléculas de disolvente o coligandos.

En otras ocasiones se encuentran complejos monoméricos similares a los ya mencionados pero en los que el átomo de molibdeno se une a un único grupo óxido terminal. Estos complejos, $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}^{\text{ONS}})\text{X}]$ ¹⁸⁵, $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{L}^{\text{ONS}})\text{Cl}_2]$ ¹⁸⁶ y $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{L}^{\text{ONS}})\text{Y}]$ ¹⁸⁷, poseen geometría octaédrica, y, en ellos, el catión metálico, además de enlazarse al grupo óxido, se une a un ligando tiosemicarbazona ONS (L^{ONS}) y a un coligando bidentado quelato O–dador neutro (X) o dianiónico (Y) para los compuestos con Mo(IV) y Mo(VI), respectivamente, o a dos átomos de cloro en disposición *trans* en los complejos con Mo(V).

Junto a estos sistemas monoméricos se han descrito también entidades dinucleares. En ellas existen diferentes formas de unión entre los átomos de molibdeno. El compuesto $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\mu\text{-O})\text{L}\}_2]$ ¹⁸⁸ posee un grupo óxido terminal y otro que actúa de puente (Figura 3.3.a). En el complejo $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}\}_2\text{X}]$ ¹⁸⁹ los dos grupos óxido son terminales y mantienen su disposición en *cis*, siendo otro coligando (X = 4,4'-bipiridina) el que hace de puente entre los centros metálicos (Figura 3.3.b). Y en el compuesto $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L}^{\text{ONS}})\}_2]$ ¹⁹⁰ es el propio ligando tiosemicarbazona el que hace de puente entre los centros metálicos a través de su átomo de oxígeno fenólico (Figura 3.3.c). En todos los compuestos descritos anteriormente el Mo(VI) posee un entorno de coordinación octaédrico, sin embargo, en el dímero $[\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{L}^{\text{SNS}})\}_2\text{O}]$ ¹⁹¹ un átomo de oxígeno conecta los centros metálicos de Mo(V), que poseen un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada distorsionada (Figura 3.3.d).

¹⁸⁴ Pisk, J.; Prugovečki, B.; Matković-Čalogović, D.; Poli, R.; Agustin, D.; Vrdoljak, V. *Polyhedron* **2012**, *33*, 441.

¹⁸⁵ Rana, A.; Dinda, R.; Ghosh, S.; Blake, A.J. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3075.

¹⁸⁶ (a) Vrdoljak, V.; Milić, D.; Cindrić, M.; Matković-Čalogović, D.; Cinčić, D. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3363. (b) Vrdoljak, V.; Pisk, J.; Prugovečki, B.; Matković-Čalogović, D. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4059.

¹⁸⁷ Mondal, J. U.; Zamora, J. G.; Kinon, M. D.; Schultz, F. A. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *309*, 147.

¹⁸⁸ Cindrić, M.; Vrdoljak, V.; Strukan, N.; Kamenar, B. *Polyhedron* **2005**, *24*, 369.

¹⁸⁹ Vrdoljak, V.; Cindrić, M.; Matković-Čalogović, D.; Prugovečki, B.; Novak, P.; Kamenar, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 928.

¹⁹⁰ Seena, E. B.; Kurup, M. R. P. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3595.

¹⁹¹ Stelzig, L.; Kötte, S.; Krebs, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2921.

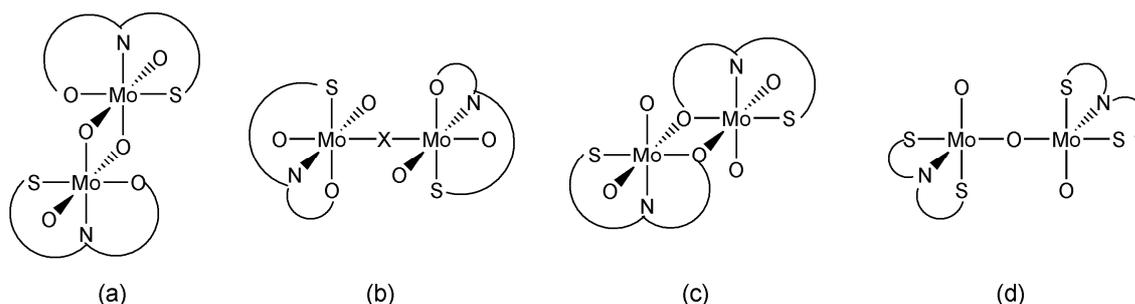


Figura 3.3. Representación de los dímeros $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\mu\text{-O})\text{L}\}_2]$ (a), $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}\}_2\text{X}]$ (b), $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}\}_2]$ (c) y $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}\}_2\text{O}]$ (d) donde X = 4,4'-bipiridina.

3.1.2. POLIOXOMOMETALATOS.

Un polioxometalato (POM) es un oxoanión que contiene más de un átomo metálico¹⁹². Sus compuestos poseen propiedades interesantes que les permiten ser empleados en ciencia de materiales, en catálisis y en medicina¹⁹³.

Los POMs se forman por condensación de varias unidades $[\text{MO}_{4-7}]$ de forma que dichos poliedros comparten vértices, aristas o caras. Una vez generado el POM, cada una de estas subunidades puede poseer uno o dos átomos de oxígeno terminales y los restantes son compartidos por dos o más centros metálicos. Los metales M deben tener un radio iónico y una carga apropiados, así como disponer de orbitales d vacantes para formar enlaces π M–O. Estos requisitos hacen que los elementos más apropiados para actuar como M sean algunos metales de transición con altos estados de oxidación, principalmente V(V), Mo(VI) y W(VI).

Estos aniones pueden clasificarse como isopolioxometalatos, $[\text{M}_z\text{O}_y]^{n-}$, si sólo se componen de metal y oxígeno, o como heteropolioxometalatos, $[\text{X}_x\text{M}_z\text{O}_y]^{n-}$, si además contienen algún heteroátomo¹⁹⁴. Se conocen alrededor de 70 elementos diferentes pertenecientes a todos los grupos de la Tabla Periódica, con excepción de los gases nobles, que pueden ocupar la posición del heteroátomo X.

Los POMs se combinan con cationes orgánicos para originar compuestos híbridos orgánicos–inorgánicos. En ellos, los distintos aniones pueden permanecer sujetos en la red a través de interacciones no covalentes (electrostáticas, enlaces de hidrógeno, apilamiento π , etc.).

¹⁹² Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Shriver & Atkins Química Inorgánica 4ª ed.*; McGraw-Hill Interamericana: Mexico D. F., **2008**.

¹⁹³ (a) Aureliano, M.; Crans, D. C. *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 536. (b) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009. (c) Li, F.; Xu, L. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 4024. (d) Long D.–L.; Burkholder, E.; Cronin, L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105. (e) Long D.–L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736. (f) Mitsui, S.; Ogata, A.; Yanagie, H.; Kasano, H.; Hisa, T.; Yamase, T.; Eriguchi, M. *Biom. Pharm.* **2006**, *60*, 353. (g) Pope, M. T.; Müller, A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*; Kluwer: Dordrecht, **1994**. (h) Pradeep, C. P.; Long, D.–L.; Cronin, L. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9443. (i) Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. *Chem. Commun.* **2008**, 1837. (j) Yamase, T.; Pope, M. T. *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*; Kluwer: New York, **2002**. (k) Zhai, F.; Wang, X.; Li, D.; Zhang, H.; Li, R.; Song, L. *Biomed. Pharm.* **2009**, *63*, 51.

¹⁹⁴ Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer: Berlín, **1983**.

En otros casos algún átomo de los cationes orgánicos puede reemplazar a uno o varios oxígenos del polioxoanión, generando POMs funcionalizados. Los complejos metálicos también pueden constituir compuestos híbridos metalorgánicos–inorgánicos, bien porque el centro metálico de la especie compleja se enlace covalentemente a algún átomo de oxígeno del POM o bien porque existan interacciones electrostáticas entre ambos aniones.

A continuación, revisaremos con mayor profundidad algunos de los isopolioxometalatos de especial interés en este *Capítulo*, entre los que cabe destacar los aniones hexamolibdato $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, octamolibdato $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ y decavanadato $[\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-x)-}$ ($x = 0 - 4$).

3.1.2.1. Compuestos con aniones hexamolibdato y octamolibdato.

El anión hexamolibdato $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ posee simetría octaédrica, donde seis unidades MoO_6 se unen para generar el polioxoanión. Cada entidad MoO_6 posee un átomo de oxígeno en común (O_c), que constituye el centro del POM, un oxígeno terminal (O_t) y cuatro que hacen puente entre dos centros metálicos ($\text{O}_{\mu 2}$). La estructura de estos POMs es conocida como estructura tipo Lindqvist¹⁹⁵ (Figura 3.4).

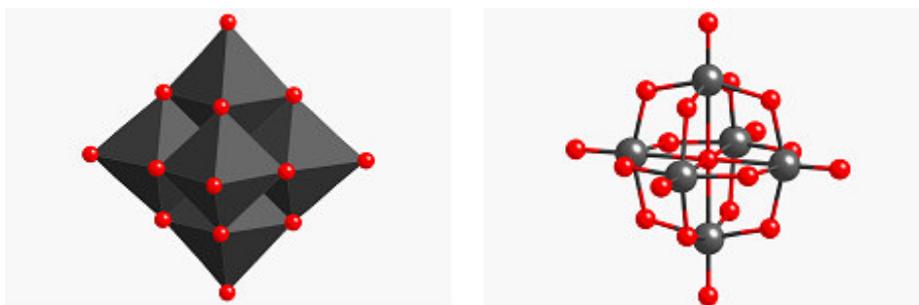


Figura 3.4. Estructura tipo Lindqvist del anión hexamolibdato $(\text{Mo}_6\text{O}_{19})^{2-}$.

Algunos derivados de este polioxoanión son compuestos híbridos orgánicos–inorgánicos cuyos cationes pueden ser entidades orgánicas¹⁹⁶ o especies complejas de diversos metales, entre ellos Ce(III) ¹⁹⁷, Co(III) ¹⁹⁸, Cu(II) ¹⁹⁹, Eu(III) ¹⁹⁷, La(III) ¹⁹⁷, Mo(VI) ²⁰⁰ y Na(I) ²⁰¹. En los últimos años está adquiriendo una gran relevancia la funcionalización de estos aniones²⁰², que consiste en

¹⁹⁵ (a) Allcock, H. R.; Bissell, E. C.; Shawl, E. T. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2963. (b) Lindqvist, I. *Arkiv. Kemi.* **1950**, *5*, 247.

¹⁹⁶ Chatterjee, T.; Sarma, M.; Das, S. K. *J. Mol. Struct.* **2010**, *981*, 34.

¹⁹⁷ Wang, X.; Guo, Y.; Li, Y.; Wang, E.; Hu, C.; Hu, N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4135.

¹⁹⁸ Sarma, M.; Chatterjee, T.; Das, S. K. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1004*, 31.

¹⁹⁹ Devi, R. N.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *332*, 72.

²⁰⁰ (a) Pedrosa, M. R.; Aguado, R.; Díez, V.; Escribano, J.; Sanz, R.; Arnáiz, F. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3952. (b) Vrdoljak, V.; Prugovečki, B.; Matković-Čalogović, D.; Dreos, R.; Siega, P.; Tavagnacco, C. *Cryst. Growth. Des.* **2010**, *10*, 1373.

²⁰¹ Song, D.; You, W.; Zhao, Y.; Hu, T.; Du, Q.; Zheng, X. *J. Mol. Struct.* **2008**, *888*, 337.

²⁰² (a) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009. (b) Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. *Chem. Comm.* **2008**, 1837.

reemplazar al menos un átomo de oxígeno terminal del POM ($\text{Mo}=\text{O}_i$) por un sustituyente, el cual se coordina al centro metálico a través de un átomo distinto, mayoritariamente el nitrógeno ($\text{Mo}\equiv\text{NR}$). Los compuestos organoimido resultantes, de fórmula general $[\text{Mo}_6\text{O}_{19-x}(\text{NR})_x]^{2-}$, pueden ser mono²⁰³, di²⁰⁴, tri²⁰⁵ o pentafunctionalizados²⁰⁵ para $x = 1, 2, 3$ y 5 grupos óxido sustituidos respectivamente.

Se conoce también la estructura de otros aniones hexamolibdato en los que los átomos de molibdeno se rodean de un número diferente de átomos de oxígeno, como sucede en las entidades $\{[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2]^{4-}\}^{206}$, y $\{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]^{8-}\}^{207}$.

El anión octamolibdato $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ posee ocho isómeros diferentes ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta$ y θ), cuyas estructuras pueden observarse en la *Figura 3.5*. En estos isómeros, los átomos de molibdeno presentan un entorno de coordinación octaédrico (O_h), tetraédrico (T_d) o de pirámide de base cuadrada (PBC, C_{4v}) y los átomos de oxígeno pueden ser terminales (O_i) o actuar como puente entre dos ($\text{O}_{\mu 2}$), tres ($\text{O}_{\mu 3}$), cuatro ($\text{O}_{\mu 4}$) o cinco ($\text{O}_{\mu 5}$) átomos de molibdeno diferentes, tal y como se muestra en la *Tabla 3.1*.

- ²⁰³ (a) Gatard, S.; Blanchard, S.; Schollhorn, B.; Gouzerh, P.; Proust, A.; Boubekeur, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8390. (b) Hao, J.; Ruhlmann, L.; Zhu, Y.; Li, Q.; Wei, Y. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4960. (c) Kang, J.; Nelson, J. A.; Lu, M.; Xie, B.; Peng, Z.; Powell, D. R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6408. (d) Li, Q.; Wei, Y.; Guo, H.; Zhan, C.-G. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2305. (e) Li, Q.; Wu, P.; Wei, Y.; Xia, Y.; Wang, Y.; Guo, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 773. (f) Li, Q.; Yin, P.; Shi, L.; Wei, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5227. (g) Wang, L.; Zhu, L.; Yin, P.; Fu, W.; Chen, J.; Hao, J.; Xiao, F.; Lv, C.; Zhang, J.; Shi, L.; Li, Q.; Wei, Y. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9222 (h) Xiao, F.; Misdrahi, M. F.; Zhang, J.; Yin, P.; Hao, J.; Lv, C.; Xiao, Z.; Liu, T.; Wei, Y. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12006. (i) Xiao, Z.; Zhu, Y.; Ei, Y.; Wang, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 400. (j) Xue, S.; Chai, A.; Cai, Z.; Wei, Y.; Xiang, C.; Bian, W.; Shen, J. *Dalton Trans.* **2008**, 4770. (k) Xue, S.; Chai, A.; Wei, Y.; Xiang, C.; Bian, W.; Shen, J. *J. Mol. Struct.* **2008**, *888*, 300. (l) Zhang, J.; Hao, J.; Wei, Y.; Xiao, F.; Yin, P.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14. (m) Zhu, L.; Zhu, Y.; Meng, X.; Hao, J.; Li, Q.; Wei, Y.; Lin, Y. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10923. (n) Zhu, Y.; Xiao, Z.; Wang, L.; Yin, P.; Hao, J.; Wei, Y.; Wang, Y. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7304.
- ²⁰⁴ (a) Li, Q.; Wu, P.; Wei, Y.; Xia, Y.; Wang, Y.; Guo, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 773. (b) Wang, L.; Zhu, L.; Yin, P.; Fu, W.; Chen, J.; Hao, J.; Xiao, F.; Lv, C.; Zhang, J.; Shi, L.; Li, Q.; Wei, Y. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9222. (c) Xia, Y.; Wei, Y.; Wang, Y.; Guo, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9823. (d) Xue, S.; Ke, S.; Yan, L.; Cai, Z.; Wei, Y. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 2276.
- ²⁰⁵ Hao, J.; Xia, Y.; Wang, L.; Ruhlmann, L.; Zhu, Y.; Li, Q.; Yin, P.; Wei, Y.; Guo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2626.
- ²⁰⁶ Chuang, Y.-H.; Liu, H.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1205.
- ²⁰⁷ Zhang, C.-J.; Zhang, C.-H.; Pang, H.-J.; Wang, D.-P.; Kong, Q.-J.; Yang, X.-D.; Yao, F.; Tang, Q.; Wang, H.-Y.; Chen, Y.-G. *Sol. State Sci.* **2010**, *12*, 281.

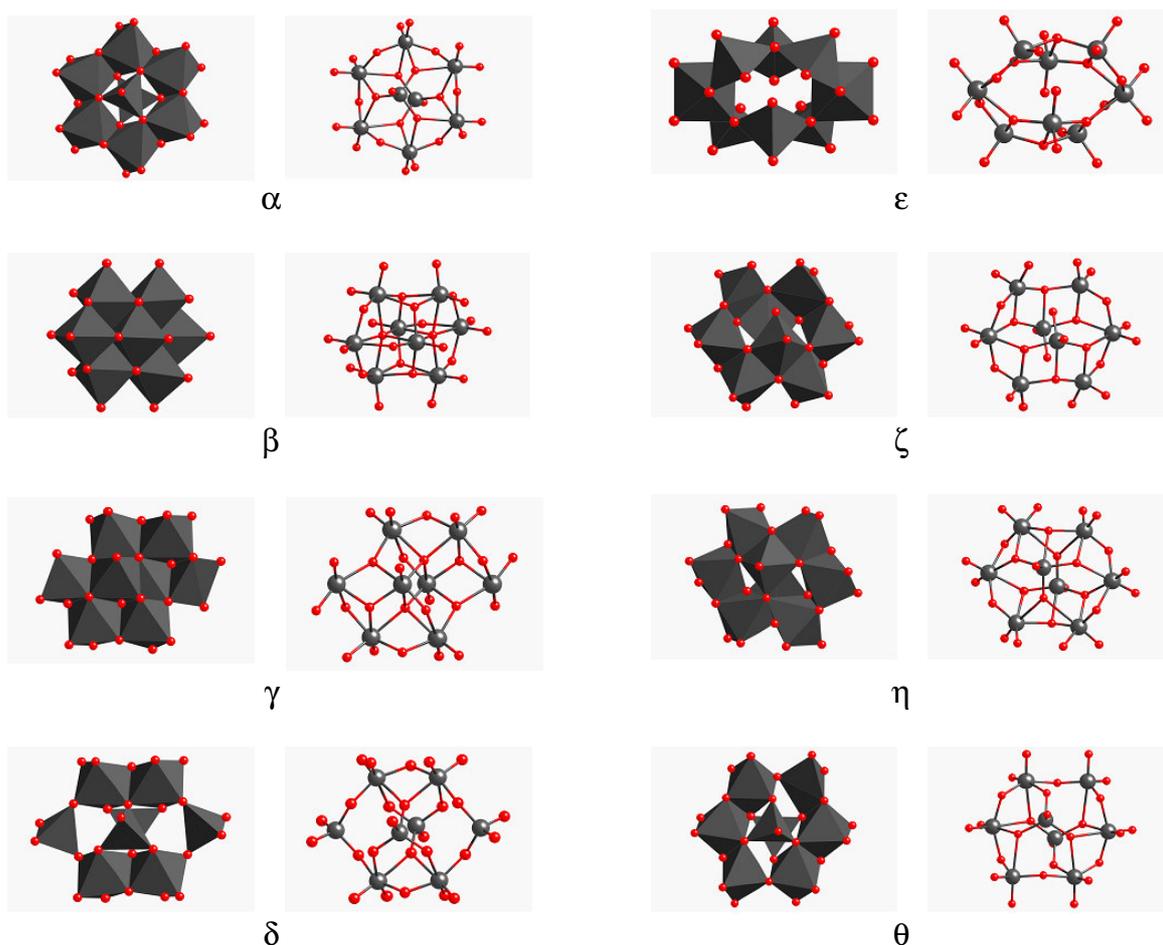


Figura 3.5. Estructura de los distintos isómeros del anión octamolibdato, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$.

Tabla 3.1. Modos de coordinación y tipos de poliedros presentes en los isómeros del anión octamolibdato, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$.

Isómero	Tipos de Mo			Tipos de O					Ejemplo	Ref.
	Oh	PBC	Td	O _t	O _{μ2}	O _{μ3}	O _{μ4}	O _{μ5}		
α	6	0	2	14	6	6	0	0	$[\{\text{Cu}(o\text{-phen})_2\}_2(\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$	208
β	8	0	0	14	6	4	0	2	$[\{\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})_2\}_2(\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$	209
γ	6	2	0	14	6	4	2	0	$[\text{Cu}_2(\text{en})_4(\gamma\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$	210
δ	4	0	4	14	10	2	0	0	$[\{\text{Cu}_2(\text{tpyrpyz})\}_2(\delta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$	211
ε	2	6	0	16	4	6	0	0	$[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})_2\}_2(\varepsilon\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$	212
ζ	4	4	0	14	6	6	0	0	$[\{\text{Cu}_2(\text{tpyrpyz})\}_2(\zeta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$	213
η	6	2	0	14	4	8	0	0	$[\text{Cu}_2(t\text{-Bu}_2\text{bipy})_2(\eta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$	214
θ	4	2	2	14	8	4	0	0	$[\text{Fe}(\text{tpyrpyz})_2]_2(\theta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}) \cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$	215

o-phen = *o*-fenantrolina, 2,2'-bipy = 2,2'-bipiridina, en = etilendiamina, tpyrpyz = tetra-2-piridilpirazina, 4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina, *t*-Bu₂bipy = 4,4'-di-*ter*-butil-2,2'-bipiridina.

²⁰⁸ Hagrman, P. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4480.

²⁰⁹ Yang, W.; Lu, C.; Zhuang, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2879.

²¹⁰ Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8291.

²¹¹ Burkholder, E.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 116.

²¹² Hagrman, D.; Zubieta, C.; Haushalter, R. C.; Zubieta, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 873.

²¹³ Allis, D. G.; Rarig, R. S.; Burkholder, E.; Zubieta, J. *J. Mol. Struct.* **2004**, *688*, 11.

²¹⁴ Rarig, R. S.; Bewley, L.; Burkholder, E.; Zubieta, J. *Indian J. Chem.* **2003**, *42*, 2235.

²¹⁵ Allis, D. G.; Burkholder, E.; Zubieta, J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1145.

En los últimos años se ha publicado la estructura de muchos compuestos con aniones octamolibdato y cationes orgánicos²¹⁶ o especies complejas. Entre estas últimas, las más abundantes son las correspondientes al isómero β del polioxoanión, que pueden combinarse con una gran variedad de entidades metálicas de Ag(I)²¹⁷, Au₉(III)²¹⁸, Ce(III)²¹⁹, Co(II)²²⁰, Ni(II)²²¹, Cu(I)²²², Cu(II)²²³, Y(III)²²⁴ y Zn(II)²²⁵. Asimismo, se conocen compuestos con otros isómeros del POM y diferentes complejos metálicos: isómero α : Co(II)²²⁶, Cu(I)²²⁷, Cu(II)²²⁸, Cu(I)+Cu(II)²²⁹,

- ²¹⁶ (a) Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; Arnáiz, F. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1995. (b) Du, J.; Yu, J.; Tang, J.; Wang, J.; Zhang, W.; Thiel, W. R.; Jia, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2361. (c) Gupta, A. K.; Kalita, A.; Boomishankar, R. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *372*, 152. (d) Han, Z.; Chai, T.; Wang, Y.; Gao, Y.; Hu, C. *Polyhedron* **2010**, *29*, 196. (e) Hubbard, D. J.; Johnston, A. R.; Casalongue, H. S.; Sarjeant, A. M.; Norquist, A. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8518. (f) Kobayashi, H.; Ikarashi, K.; Uematsu, K.; Toda, K.; Okawa, H.; Taoyun, Z.; Sato, M. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 238. (g) Li, Q.; Zhang, S.-W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 645. (h) Wang, S.-M.; Li, Y.-W.; Feng, X.-J.; Li, Y.-G.; Wang, E.-B. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1556. (i) Xiao, D.; An, H.; Wang, E.; Xu, L. *J. Mol. Struct.* **2005**, *738*, 217. (j) Zang, H.-Y.; Lan, Y.-Q.; Li, S.-L.; Yang, G.-S.; Shao, K.-Z.; Wang, X.-L.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3176.
- ²¹⁷ (a) Abbas, H.; Pickering, A. L.; Long, D.-L.; Kögerler, P.; Cronin, L. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1071. (b) Dong, B.-X.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5861. (c) Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Wang, X.-H.; Su Z.-M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8283. (d) Liu, H.-Y.; Wu, H.; Ma, J.-F.; Liu, Y.-Y.; Yang, J.; Ma, J.-C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 602. (e) Shi, Z.; Gu, X.; Peng, J.; Xin, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3811. (f) Wilson, E. F.; Abbas, H.; Duncombe, B. J.; Streb, C.; Long, D.-L.; Cronin, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13876.
- ²¹⁸ Schulz-Dobrick, M.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2326.
- ²¹⁹ Tian, C.-H.; Sun, Z.-G.; Zhang, L.-C.; Liang, H.-D.; Zhu, Z.-M.; You, W.-S.; Gu, Y.-P. *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 985.
- ²²⁰ (a) Chen, H.-L.; Li, M.-X.; He, X.; Wang, Z.-X.; Shao, M.; Zhu, S.-R. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3186. (b) Dong, B.-X.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5861. (c) Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Wang, X.-H.; Su Z.-M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8283. (d) Wang C.-M.; Zeng, Q.-X.; Zhang, J.; Yang, G.-Y. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 838.
- ²²¹ (a) Chen, H.-L.; Li, M.-X.; He, X.; Wang, Z.-X.; Shao, M.; Zhu, S.-R. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3186. (b) Dong, B.-X.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5861. (c) Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Wang, X.-H.; Su Z.-M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8283. (d) Liu, H.-Y.; Wu, H.; Ma, J.-F.; Liu, Y.-Y.; Yang, J.; Ma, J.-C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 602. (e) Wang, J.; Li, S.; Zhao, J.; Niu, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9599. (f) Zang, H.-Y.; Lan, Y.-Q.; Yang, G.-S.; Su, Z.-M.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Yan, L.-K. *J. Mol. Struct.* **2009**, *935*, 69.
- ²²² (a) Fielden, J.; Long, D.-L.; Cronin, L.; Kögerler, P. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2803. (b) Jones, S.; Liu, H.; O'Connor, C. C.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 412. (c) Li, M.-X.; Guo, G.-L.; Niu, J.-Y. *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 3860. (d) Liu, H.-Y.; Wu, H.; Ma, J.-F.; Liu, Y.-Y.; Yang, J.; Ma, J.-C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 602. (e) Zang, H.-Y.; Lan, Y.-Q.; Yang, G.-S.; Su, Z.-M.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Yan, L.-K. *J. Mol. Struct.* **2009**, *935*, 69. (f) Zhai, Q.; Lu, C.; Zhang, Q.; Wu, X.; Xu, X.; Chen, S.; Chen, L. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3875. (g) Zhang, C.-J.; Pang, H.-J.; Tang, Q.; Wang, H.-Y.; Chen, Y.-G. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 190.
- ²²³ (a) Armatas, N. G.; Ouellette, W.; Pelcher, J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 747. (b) Chen, H.-L.; Li, M.-X.; He, X.; Wang, Z.-X.; Shao, M.; Zhu, S.-R. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3186. (c) Jiang, X.-Y.; Wu, X.-Y.; Yu, R.-M.; Yuan, D.-Q.; Chen, W.-Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1546. (d) Jin, H.; Zhou, B.; Wang, C.; Su, Z.; Zhao, Z.; Zhang, Y.; Zhu, C. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 76. (e) Jones, S.; Liu, H.; O'Connor, C. C.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 412. (f) Lan, Y.-Q.; Li, S.-L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Du, D.-Y.; Zang, Z.-Y.; Su, Z.-M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8179. (g) Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Wang, X.-H.; Su Z.-M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8283. (h) Liu, H.-Y.; Wu, H.; Ma, J.-F.; Liu, Y.-Y.; Yang, J.; Ma, J.-C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 602. (i) Liu, H.-Y.; Wu, H.; Yang, J.; Liu, Y.-Y.; Liu, B.; Liu, Y.-Y.; Ma, J.-F. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2920. (j) Su, Z.-H.; Zhou, B.-B.; Zhao, Z.-F.; Zhang, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 334. (k) Yang, Y.; Xu, L.; Gao, G.; Li, F.; Liu, X. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 2583. (l) Zang, H.-Y.; Lan, Y.-Q.; Su, Z.-M.; Yang, G.-S.; Xu, G.-J.; Du, D.-Y.; Chen, L.; Yan, L.-K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 118. (m) Zhang, C.-J.; Pang, H.-J.; Tang, Q.; Wang, H.-Y.; Chen, Y.-G. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 731. (n) Zhang, C.-J.; Pang, H.-J.; Tang, Q.; Wang, H.-Y.; Chen, Y.-G. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 190. (o) Zhao, Y.; You, W.; Dai, L.; Zhang, L.; Song, D.; Du, Q. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2639.
- ²²⁴ Tian, C.-H.; Sun, Z.-G.; Zhang, L.-C.; Liang, H.-D.; Zhu, Z.-M.; You, W.-S.; Gu, Y.-P. *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 985.
- ²²⁵ (a) Chen, H.-L.; Li, M.-X.; He, X.; Wang, Z.-X.; Shao, M.; Zhu, S.-R. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3186. (b) Dong, B.-X.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5861. (c) Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Wang, X.-H.; Su Z.-M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8283.
- ²²⁶ Burkholder, E.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 116.
- ²²⁷ (a) Fielden, J.; Long, D.-L.; Cronin, L.; Kögerler, P. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2803. (b) Hargman, D.; Sangregorio, C.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3707. (c) Rarig, R. S.; Zubieta, J. *Polyhedron* **2003**, *22*, 177.

Ni(II)²²⁶ y Zn(II)²³⁰; isómero γ : Cu(I)²³¹ y Ni(II)^{231b,232}; isómero δ : Ag(I)²³³, Cu(I)²³⁴, Cu(II)²³⁵ y Ni(II)²³⁶; isómero ζ : Cu(II)²³⁷ e isómero θ : Cu(I)²³⁸ y Cu(II)²³³.

En algunas ocasiones un único compuesto posee dos isómeros distintos del anión octamolibdato más complejos de diversos metales: $\alpha+\delta+\text{Cu(I)}^{238}$, $\beta+\gamma+\text{Cu(I)}^{233}$, $\beta+\gamma+\text{Co(II)}^{239}$, $\alpha+\beta+\text{Ag(I)}^{240}$, $\beta+\zeta+\text{Cu(I)}+\text{Cu(II)}^{240}$ y otros que poseen aniones hexa y octamolibdato junto con cationes orgánicos²⁴¹ o complejos de Cu(I)²⁴², Co(II)²⁴³ o Co(III)²⁴⁴.

Además del anión octamolibdato $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ existen otros en los que los centros metálicos se rodean de diferente número de grupos óxido, $\{[\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{24}]^{4-}\}^{245}$, $\{[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]^{6-}\}^{246}$ y $\{[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{8-}\}^{247}$; hidróxido, $\{[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2]^{6-}\}^{248}$; fórmico, $\{[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{HCO}_2)_2]^{6-}\}^{249}$; o de moléculas de agua, $\{[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}\}^{250}$. En otras ocasiones, estos grupos adicionales no poseen átomos de oxígeno, tal y como sucede en el caso del anión fluoruro, $\{[\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{F}_2]^{6-}\}^{246}$.

Los fragmentos que acompañan a los POMs en todos los compuestos anteriormente citados pueden coordinarse a ellos mediante el establecimiento de enlaces covalentes con los átomos de oxígeno del polianión. Sin embargo, en algunas ocasiones, estas entidades se unen

- ²²⁶ (a) Alam, N.; Feldmann, C. *Sol. State. Sci.* **2010**, *12*, 471. (b) Wang, W.; Xu, L.; Gao, G.; Li, F.; Liu, X.; Liu, L. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 875. (c) Zhang, C.-J.; Pang, H.-J.; Tang, Q.; Wang, H.-Y.; Chen, Y.-G. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 190.
- ²²⁹ Lan, Y.-Q.; Li, S.-L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Du, D.-Y.; Zang, Z.-Y.; Su, Z.-M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8179.
- ²³⁰ Liu, H.-Y.; Wu, H.; Ma, J.-F.; Liu, Y.-Y.; Yang, J.; Ma, J.-C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 602.
- ²³¹ (a) Hagrman, D.; Sangregorio, C.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3707. (b) Zang, H.-Y.; Lan, Y.-Q.; Li, S.-L.; Yang, G.-S.; Shao, K.-Z.; Wang, X.-L.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3176. (c) Zhai, Q.; Lu, C.; Zhang, Q.; Wu, X.; Xu, X.; Chen, S.; Chen, L. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3875.
- ²³² (a) Cao, M.-L.; Zhang, X.-L. *J. Mol. Struct.* **2011**, *994*, 75. (b) Zang, H.-Y.; Tan, K.; Guan, W.; Li, S.-L.; Yang, G.-S.; Shao, K.-Z.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 3684.
- ²³³ Dong, B.-X.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5861.
- ²³⁴ (a) Dong, B.-X.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5861. (b) Zhai, Q.; Lu, C.; Zhang, Q.; Wu, X.; Xu, X.; Chen, S.; Chen, L. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3875.
- ²³⁵ Burkholder, E.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 116.
- ²³⁶ Xiao, D.; An, H.; Wang, E.; Xu, L. *J. Mol. Struct.* **2005**, *738*, 217.
- ²³⁷ Chen, L.-J.; Lu, C.-Z.; He, X.; Zhang, Q.-Z.; Yang, W.-B.; Lin, X.-H. *J. Sol. State Chem.* **2006**, *179*, 2541.
- ²³⁸ (a) Lan, Y.-Q.; Li, S.-L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Du, D.-Y.; Zang, Z.-Y.; Su, Z.-M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8179. (b) Lan, Y.-Q.; Li, S.-L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 529.
- ²³⁹ Zang, H.-Y.; Tan, K.; Guan, W.; Li, S.-L.; Yang, G.-S.; Shao, K.-Z.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 3684.
- ²⁴⁰ Liu, H.-Y.; Bo, L.; Yang, J.; Liu, Y.-Y.; Ma, J.-F.; Wu, H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9782.
- ²⁴¹ Shi, Y.; Yang, W.; Xue, G.; Hu, H.; Wang, J. *J. Mol. Struct.* **2006**, *784*, 244.
- ²⁴² (a) Hagrman, D.; Zapf, P. J.; Zubieta, J. *Chem. Commun.* **1998**, 1283. (b) Zang, H.-Y.; Tan, K.; Guan, W.; Li, S.-H.; Yang, G.-S.; Shao, K.-Z.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 3684.
- ²⁴³ Wang, W.; Xu, L.; Wei, Y.; Li, F.; Gao, G.; Wang, E. *J. Sol. State. Chem.* **2005**, *178*, 608.
- ²⁴⁴ Koo, B. K.; Lee, U. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2067.
- ²⁴⁵ Wang, L.; Yin, P.; Zhang, J.; Hao, J.; Lv, C.; Xiao, F.; Wei, Y. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4796.
- ²⁴⁶ (a) Hubbard, D. J.; Johnston, A. R.; Casalongue, H. S.; Sarjeant, A. M.; Norquist, A. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8518. (b) Pavani, K.; Lofland, S. E.; Ramanujachary, K. V.; Ramanan, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 568. (c) Wang, R.-Z.; Xiao, L.; Wang, Y.-Y.; Ma, C.-H.; Du, J.; Lin, X.; Liu, C.-L. *Sol. State. Sci.* **2006**, *8*, 77.
- ²⁴⁷ Korenev, V. S.; Boulay, A. G.; Dolbecq, A.; Sokolov, M. N.; Hijazi, A.; Floquet, S.; Fedin, V. P.; Cadot, E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9740.
- ²⁴⁸ (a) Isobe, M.; Maruno, F.; Yamase, T.; Ikawa, T. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 2728. (b) Yamase, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 283.
- ²⁴⁹ Adams, R. D.; Klempner, W. G.; Liu, R.-S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 256.
- ²⁵⁰ Bartholomä, M.; Jones, S.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 107.

directamente a los átomos de Mo(VI), como sucede en los compuestos $\text{Na}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{proO})_2]^{251}$ (proO = prolina), $\text{Na}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{alaO})_2]^{252}$ (alaO = alanina), $\text{Na}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{glyglyO})_2]^{252}$ (glyglyO = glicilglicina), $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{tpt})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{253}$ (tpt = 2,4,6-tris-(piridil)-1,3,5-triazina), $(\text{Himi})_4[(\text{imi})_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot \text{H}_2\text{O}^{254}$ (imi = imidazol) y $(\text{H}_2\text{bbi})[(\text{Hbbi})_2(\text{Mo}_8\text{O}_{26})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{254}$ (bbi = 1,1'-(1,4-butanodii)bisimidazol).

3.1.2.2. Compuestos con otros aniones isopolioxomolibdato.

Aparte de los aniones hexa y octamolibdato, se conocen compuestos constituidos por otros isopolianiones del tipo $[\text{Mo}_x\text{O}_y]^{n-}$ para $x = 2 - 10$. Dentro de este grupo cabe mencionar los aniones dimolibdato: $\{[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}\}^{255}$, $\{[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}\}^{256}$, $\{[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{picOH})_2]^{2-}\}^{257}$ (picOH⁻ = anión 3-hidroxipicolinato); trimolibdato: $\{[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}\}^{258}$; tetramolibdato $\{[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}\}^{259}$, $\{[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_2]^{2-}\}^{260}$, $\{[\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{glyO}_2)_2]^{2-}\}^{261}$ (glyO₂ = glicina) y $\{[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{picOH})_2]^{2-}\}^{257}$ (picOH⁻ = anión 3-hidroxipicolinato); pentamolibdato $\{(\text{Mo}_5\text{O}_{16})^{2-}\}^{262}$, $\{[(\text{Mo}_5\text{O}_{17})_2(4,4'\text{-bipy})]^{8-}\}^{263}$ (4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina) y $\{[\text{Mo}_5\text{O}_{15}\text{X}]^{2-}\}^{264}$ (X = (O₃PCH₃)₂, (O₃PCH₂CH₃)₂, O₃P(CH₂)₂₋₆PO₃); heptomolibdato $\{[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}\}^{265}$; eneamolibdato $\{[\text{Mo}_9\text{O}_{30}]^{6-}\}^{266}$ y decamolibdato, $\{[\text{Mo}_{10}\text{O}_{32}\text{X}]^{8-}\}^{267}$ (X = EDTA: 1,2-diaminoetanotetraacetato y PDTA: 1,3-diaminopropanotetraacetato).

²⁵¹ Cartuyvels, E.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, K.; Görlner-Walrand, C.; Parac-Vogt, T. N. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1589.

²⁵² Cindrić, M.; Novak, T. K.; Kraljević, S.; Kralj, M.; Kamenar, B. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1673.

²⁵³ Chen, H.-L.; Li, M.-X.; He, X.; Wang, Z.-X.; Shao, M.; Zhu, S.-R. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3186.

²⁵⁴ Du, J.; Yu, J.; Tang, J.; Wang, J.; Zhang, W.; Thiel, W. R.; Jia, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2361.

²⁵⁵ (a) Lu, C.-Z.; Wu, C.-D.; Zhuang, H.-H.; Huang, J.-S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2649. (b) Wang, C.-M.; Sun, Y.-Q.; Yang, G.-Y. *J. Coord. Chem.* **2007**, 2629.

²⁵⁶ Reinoso, S.; Dickman, M. H.; Reicke, M.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9014.

²⁵⁷ Quintal, S. M. O.; Nogueira, H. I. S.; Carapuça, H. M.; Félix, V.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3196.

²⁵⁸ (a) Coué, V.; Dessapt, R.; Doeuff, M. B.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2824. (b) Dong, B.-X.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5861. (c) Hagrman, D.; Warren, C. J.; Haushalter, R. C.; Rarig, R. S.; Johnson, K. M.; Laduca, R. L.; Zubieta, J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3294. (d) Michailovski, A.; Patzke, G. R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 54. (e) Nelson, J. H.; Johnston, A. R.; Sarjeant, A. N.; Norquist, A. J. *Sol. State Sci.* **2007**, *9*, 472. (f) Oszejka, M.; Juszczak, N.; Łasocha, W. *J. Mol. Struct.* **2010**, *965*, 131. (g) Sun, D.; Zhang, H.; Zhang, J.; Zheng, G.; Yu, J.; Gao, S. *J. Sol. State Chem.* **2007**, *180*, 393. (h) Zapf, P. J.; Warren, C. J.; Haushalter, R. C.; Zubieta, J. *Chem. Commun.* **1997**, 1543.

²⁵⁹ (a) Eda, K.; Ohshiro, Y.; Nagai, N.; Sotani, N.; Whittingam, M. S. *J. Sol. State Chem.* **2009**, *182*, 55. (b) Rarig, R. S.; Zubieta, J. *Polyhedron* **2003**, *22*, 177.

²⁶⁰ Lu, J.; Shen, E.; Yuan, M.; Li, Y.; Wang, E.; Hu, C.; Xu, L.; Peng, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6956.

²⁶¹ Wu, X.-Y.; Lu, C.-Z.; Zhang, Q.-Z.; Chen, S.-M.; Xu, X.-J. *J. Coord. Chem.* **2007**, *59*, 2629.

²⁶² (a) Dessapt, R.; Kervern, D.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11309. (b) Guillou, N.; Férey, G. *J. Sol. State Chem.* **1999**, *147*. (c) Nelson, J. H.; Johnston, A. R.; Sarjeant, A. N.; Norquist, A. J. *Sol. State Sci.* **2007**, *9*, 472.

²⁶³ Niu, J.; Wang, Z.; Wang, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 556.

²⁶⁴ Armatas, N. G.; Ouellette, W.; Whitenack, K.; Pelcher, J.; Liu, H.; Romaine, E.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8897.

²⁶⁵ (a) Burgemeister, K.; Drewes, D.; Limanski, E. M.; Küper, I.; Krebs, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2690. (b) Fu, Y. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 1856. (c) Han, Z.; Ma, H.; Peng, J.; Chen, Y.; Wang, E.; Hu, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 182. (d) Khenkin, A. M.; Shimon, L. J. W.; Neumann, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3331. (e) Li, T.; Lü, J.; Gao, S.; Cao, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1342. (f) Pavani, K.; Ramanan, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3080. (g) Tian, C.-H.; Sun, Z.-G.; Li, J.; Zheng, X.-F.; Liang, H.-D.; Zhang, L.-C.; You, W.-S.; Zhu, Z.-M. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 757.

²⁶⁶ Xu, L.; Qin, C.; Wang, X.; Wei, Y.; Wang, E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7342.

²⁶⁷ Gao, G.-G.; Xu, L.; Qu, X.-S.; Liu, H.; Yang, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3402.

Existen también otros polianiones de mayor tamaño en los que algunos de los átomos de oxígeno forman parte de moléculas de agua²⁶⁸, $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$. La estructura de este POM se muestra en la *Figura 3.6* y los poliedros en él presentes se describen en la *Tabla 3.2*.

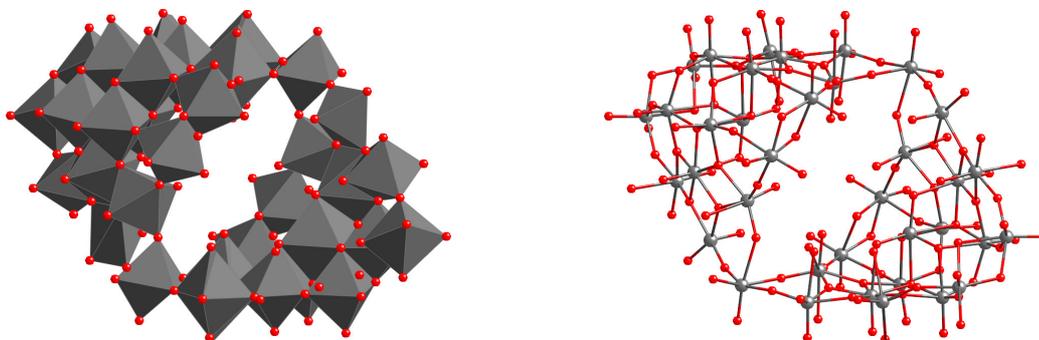


Figura 3.6. Estructura del anión $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$.

Tabla 3.2. Modos de coordinación y tipos de poliedros presentes en el anión $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$.

Tipos de Mo		Tipos de O			
Oh	BPP	O _t	O _{μ2}	O _{μ3}	O _{μ4}
4	32	64	40	20	4

En algunas ocasiones, parte de los grupos óxido y/o de las moléculas de agua enlazados a los centros metálicos del anión $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ pueden ser reemplazados por otros para generar nuevos polianiones del tipo $\{[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}\}^{269}$, $\{[\text{Mo}_{36}\text{O}_{108}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6-}\}^{270}$ y $\{[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{TEAH})_2]^{6-}\}^{271}$ (TEAH⁺ = trietanol amonio).

3.1.2.3. Compuestos con aniones decavanadato y con otros isopolioxoaniones de V(V).

El anión decavanadato $[\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-x)-}$ ($x = 0 - 4$) está constituido por diez entidades octaédricas VO_6 , en las que algunos átomos de oxígeno son compartidos por dos o más unidades.

²⁶⁸ (a) Atencio, R.; Briceño, A.; Galindo, X. *Chem. Commun.*, **2005**, 637. (b) Eda, K.; Iriki, Y. *Chem. Letters*, **2005**, *34*, 612. (c) Eda, K.; Iriki, Y.; Kawamura, K.; Ikuki, T.; Hayashi, M. *J. Sol. State Chem.*, **2007**, *180*, 3588. (d) Krebs, B.; Stiller, S.; Tytko, K. H.; Mehmke, J. *Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.*, **1991**, *28*, 883. (e) Long, D.-L.; Streb, C.; Kögerler, P.; Cronin, L. *J. Cluster Science*, **2006**, *17*, 257. (f) Paulat-Böschén, I. *J. C. S. Chem. Comm.*, **1979**, 780.

²⁶⁹ (a) Izarova, N. V.; Sokolov, M. N.; Dolgushin, F. M.; Antipin, M. Y.; Fenske, D.; Fedin, V. P. *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1922. (b) Izarova, N. V.; Sokolov, M. N.; Samsonenko, D. G.; Rothenberger, A.; Naumov, D. Y.; Fenske, D.; Fedin, V. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4985.

²⁷⁰ Yang, W.; Lu, C.; Zhan, X.; Zhang, Q.; Liu, J.; Yu, Y. *J. Cluster Science*, **2003**, *14*, 391.

²⁷¹ Liang, D.-D.; Liu, S.-X.; Wang, C.-L.; Ren, Y.-H. *J. Sol. State Chem.* **2007**, *180*, 558.

En estos polianiones es posible encontrar casos en los que algunos de sus grupos óxido (O^{2-}), bien sean terminales o puentes, se sustituyen por un hidróxido (OH^-). En la *Figura 3.7* se muestra la estructura del anión $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ y en la *Tabla 3.3* se exponen sus poliedros constituyentes.

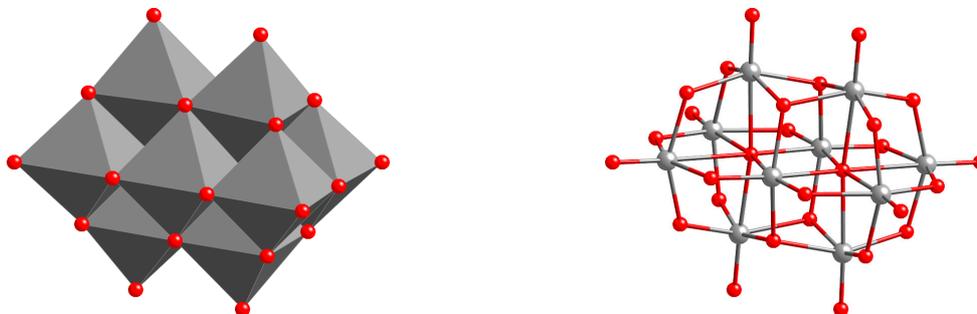


Figura 3.7. Estructura del anión decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

Tabla 3.3. Modos de coordinación y tipos de poliedros presentes en el anión decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

Tipos de Mo		Tipos de O		
Oh	O _t	O _{μ2}	O _{μ3}	O _{μ4}
10	8	14	4	2

En los últimos años, se han publicado las estructuras de compuestos híbridos cuyos aniones decavanadato se combinan con cationes orgánicos²⁷² o con especies complejas de Cu(II) en los que estos centros metálicos pueden unirse por enlaces covalentes a los átomos de oxígeno del POM²⁷³ o permanecer sujetos dentro de la red cristalina por interacciones electrostáticas²⁷⁴. Se conocen también los compuestos $[Na(H_2O)_4]_6[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ ²⁷⁵ y $[Na_2(H_2O)_8]_2H_2[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ ²⁷⁶ en los que los aniones decavanadato se enlazan a los cationes $[Na(H_2O)_4]^+$ originando cadenas.

Aparte del anión decavanadato, existen otros polioxovanadatos que se asocian con entidades orgánicas o metalorgánicas para formar compuestos. Entre estos aniones se

²⁷² (a) Bošnjaković-Pavlović, N.; Spasojević-de Biré, A. *J. Phys. Chem A* **2010**, *114*, 10664. (b) Bošnjaković-Pavlović, N.; Spasojević-de Biré, A.; Tomaz, I.; Bouhaida, N.; AVECILLA, F.; Mioč, U. B.; Pessoa, J. C.; Ghermani, N. E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9742. (c) Fernández de Luis, R.; Urriaga, M. K.; Mesa, J. L.; Arriortua, M. I. *Acta Cryst. Sect. E* **2010**, *E66*, m323. (d) Jouffret, L.; Rivenet, M.; Abraham, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 5. (e) Kasuga, N. C.; Umeda, M.; Kidokoro, H.; Ueda, K.; Hattori, K.; Yamaguchi, K. *Cryst. Growth Design* **2009**, *9*, 1494. (f) Lin, J.-X.; Lü, J.; Cao, R.; Chen, J.-T.; Su, C.-Y. *Dalton Trans.* **2009**, 1101. (g) Sarkar, A.; Pal, S. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3472.

²⁷³ (a) Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, E. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1140. (b) Ma, H.; Meng, X.; Sha, J.; Pang, H.; Wu, L. *Sol. State Sci.* **2011**, *13*, 850. (c) Thomas, J.; Agarwal, M.; Ramanan, A.; Chernova, N.; Whittingam, N. S. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 625.

²⁷⁴ Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, E. Plesch, G.; Gyepes, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1275.

²⁷⁵ Nilsson, J.; Nordlander, E.; Behrens, U.; Rehder, D. *Acta Cryst. Sect. E* **2010**, *E66*, i30.

²⁷⁶ Kaziev, G. Z.; Oreshkina, A. V.; Quinones, S. H.; Stepnova, A. F.; Zavodnik, V. E.; Ita, A. de; Alekseev, D. A. *Russ. J. Coord. Chem.* **2010**, *36*, 887.

encuentran el divanadato $\{[V_2O_6]^{2-}\}^{277}$, el tetravanadato $\{[V_4O_{12}]^{4-}\}^{277,278}$ y el hexavanadato $\{[V_6O_{17}]^{4-}\}^{279}$. Se han estudiado también los aniones trivanadato $[V_3O_8]^-$, los cuales pueden asociarse en forma de cadenas, generando especies del tipo $\{[V_3O_8]_n^{n-}\}^{280}$

3.1.2.4. Compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona y POM–tiosemicarbazonometal.

Como ya se ha comentado, la bibliografía que habla acerca de materiales híbridos con POMs y cationes orgánicos o complejos metálicos es muy extensa. Sin embargo, hasta la fecha en que esta *Memoria* ha sido redactada, no se ha encontrado ningún compuesto constituido por isopolioxometalatos y tiosemicarbazonas. Únicamente se ha publicado un intento de síntesis de un polioxomolibdato con entidades $(CuL)^+$ (HL = 2–piridinacarbaldéido tiosemicarbazona), en el cual se hacía reaccionar una disolución acuosa de $\{[CuL(CH_3CO_2)]_2\}$ a pH = 5 con otra disolución de $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$ en ácido acético, pero dicho experimento condujo a la formación del molibdato $(CuL)_2[MoO_4] \cdot H_2O^{281}$, compuesto del que tampoco se conoce su estructura. No obstante, recientemente se han publicado las estructuras de compuestos híbridos formados por aniones hexamolibdato tipo Lindqvist y entidades complejas de Mo(VI) con ligandos semicarbazona²⁸² (Figura 3.8.a). También este tipo de polioxometalato se halla presente en los primeros derivados funcionalizados con hidrazonas²⁸³. (Figura 3.8.b).

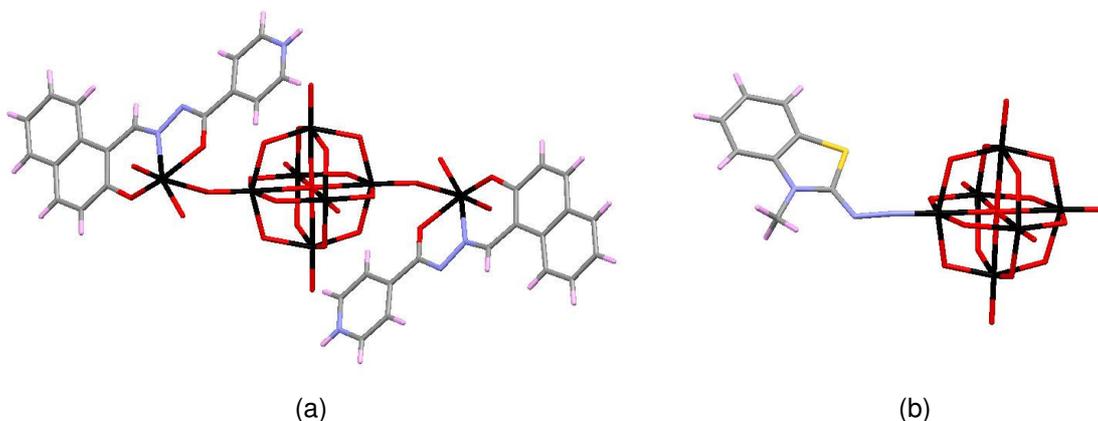


Figura 3.8. Representación de dos compuestos que contienen aniones hexamolibdato tipo Lindqvist, uno de ellos posee entidades semicarbazonomolibdeno(VI) (a) y el otro está funcionalizado por una hidrazona (b).

²⁷⁷ Lan, Y.-Q.; Li, S.-L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Du, D.-Y.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9999–10006.

²⁷⁸ (a) Devi, R. N.; Rabu, P.; Golub, V. O.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1095. (b) Hagrman, P. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2800. (c) Li, G.; Shi, Z.; Xu, Y.; Feng, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1170. (d) Li-Juan, Z.; Zheng-Jun, H.; Zhuo, Z.; Hong-You, G. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 566. (e) Sharma, R. P.; Ajnesh, S.; Venugopalan, P.; Dansby-Sparks, R.; Xue, Z.-L.; Rossetti, S.; Ferretti, V. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 3016.

²⁷⁹ Xie, J.-Y.; Mao, J.-G. *J. Mol. Struct.* **2005**, *750*, 186.

²⁸⁰ Tong, Y. -P.; Luo, G. -T.; Zhou, W.; Ng, S. W. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1281.

²⁸¹ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1251.

²⁸² Vrdoljak, V.; Prugovečki, B.; Matković-Čalogović, D.; Dreos, R.; Siega, P.; Tavagnacco, C. *Cryst. Growth. Des.* **2010**, *10*, 1373.

²⁸³ Gatard, S.; Blanchard, S.; Schollhorn, B.; Gouzerh, P.; Proust, A.; Boubekeur, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8390.

3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

3.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.

3.2.1.1. Compuestos de tiosemicarbazona molibdeno(VI).

Como ya se ha comentado en la *Introducción* a este *Capítulo*, aún no se conocen complejos de Mo(VI) donde el centro metálico se coordine a ligandos tiosemicarbazona NNS. Es por ello que nuestros esfuerzos, en un principio, se enfocaron hacia la preparación de tales compuestos, sistemas originales que pueden presentar interesantes propiedades biológicas. Con este propósito, se realizaron numerosos intentos de síntesis a partir de precursores de Mo(VI) tales como $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, MoO_2Cl_2 o $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (acac = acetilacetato) y los ligandos HL y HL^{M} . Para ello, se emplearon diversos disolventes orgánicos (acetonitrilo, acetona, diclorometano, etanol, metanol) controlando también otros factores como temperatura, relación estequiométrica, orden de adición de los reactivos, tiempo de reacción, incidencia de la luz o adición de bases para favorecer la desprotonación del ligando. En otras ocasiones se emplearon disolventes secos, llevando a cabo la reacción bajo atmósfera de nitrógeno.

En ninguno de los citados experimentos se ha conseguido aislar los complejos buscados; sin embargo, en algunos casos se obtuvieron compuestos constituidos por POMs y moléculas de tiosemicarbazona como se comentará a continuación. Estos resultados sirvieron para reconducir nuestra investigación hacia la búsqueda de una síntesis racional de sistemas híbridos POM–tiosemicarbazona y POM–tiosemicarbazona cobre(II), que también son originales y pueden presentar interesantes propiedades. Previo paso a describir las síntesis de estos compuestos, se expondrán las reacciones llevadas a cabo para obtener el cloruro de 2–piridinocarbaldehído tiosemicarbazona, ***h2lcl***, y del cloruro de 2–piridinocarbaldehído N4–metiltiosemicarbazona, ***h2lmcl***, que se emplearán como reactivos en las síntesis de algunos derivados híbridos anteriormente nombrados.

3.2.1.2. $(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (***h2lcl***) y $(\text{H}_2\text{L}^{\text{M}})\text{Cl}$ (***h2lmcl***).

En uno de los experimentos realizados en busca de la obtención de derivados de tiosemicarbazona molibdeno(VI) se obtuvo el compuesto $(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (***h2lcl***)²⁸⁴, coincidente con el cloruro de 2–piridinocarbaldehído tiosemicarbazona, $2\text{H}_2\text{LCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ya se encuentra descrito en la bibliografía²⁸⁵.

La síntesis del cloruro de 2–piridinocarbaldehído N4–metiltiosemicarbazona, $\text{H}_2\text{L}^{\text{M}}\text{Cl}$ (***h2lmcl***), se ha llevado a cabo de forma similar a la descrita en la bibliografía para la obtención de $2\text{H}_2\text{LCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁸⁵. Para ello, basta con disolver el ligando HL^{M} (0.194 g, 1 mmol) en 40 ml de etanol

²⁸⁴ Se disuelve el ligando HL (0.090 g, 0.5 mmol) en la mínima cantidad de acetona posible y se vierte sobre esta disolución otra de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ (0.178 g, 0.5 mmol) en 20 ml de acetona. La mezcla resultante se mantiene durante dos horas con agitación, se filtra, se lava el precipitado con acetona y se seca a vacío. Se obtiene un compuesto de color amarillo pálido, ***h2lcl***. Rdto.: 95 %.

²⁸⁵ Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; García-Tojal, J.; Rojo, T. *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 2172.

acidificado con 3 ml de ácido clorhídrico concentrado (37 %). Tras dos horas de reacción se filtra el compuesto obtenido, de color amarillo pálido, se lava con agua acidulada con HCl diluido y se seca a vacío. Su análisis elemental se proporciona en la *Tabla 3.4*. Rdto.: 93 %.

Tabla 3.4. Análisis elemental de los compuestos *h2lcl* y *h2lmcl*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>h2lcl</i> (243.71 g/mol)	33.97	4.69	21.99	13.10
Calculado: C ₇ H ₁₂ ClN ₄ O _{1.5} S	34.50	4.96	22.99	13.15
Encontrado: <i>h2lmcl</i> (230.73 g/mol)	41.24	4.69	23.85	14.08
Calculado: C ₈ H ₁₁ ClN ₄ S	41.65	4.81	24.28	13.90

3.2.1.3. Compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona.

➤ [H(HL)₂]₂[Mo₈O₁₉]·C₃H₆O·0.24H₂O (*mo6hl*) y (H₂L)₄[Mo₈O₂₆](H₂O)₄ (*mo8hl*).

Estos dos compuestos se obtienen a partir de una disolución de HL (0.090 g, 0.5 mmol) en 20 ml de acetona sobre la que se adiciona otra de MoO₂(acac)₂²⁸⁶ (0.163 g, 0.5 mmol) en otros 20 ml del mismo disolvente. Tras dos horas de reacción a temperatura ambiente se filtra un sólido amarillento correspondiente a *mo8hl*. Dicho compuesto se lava con unos mililitros de acetona y se seca a vacío. Los resultados analíticos se muestran en la *Tabla 3.5*. Rdto.: 24%.

El filtrado de la reacción anterior se deposita en un vaso de precipitados tapado con parafilm agujereado. Unos días más tarde aparecen cristales verdes oscuros correspondientes al compuesto *mo6hl* aptos para su resolución estructural mediante difracción de rayos X.

Con objeto de optimizar la síntesis de (H₂L)₄[Mo₈O₂₆](H₂O)₄ se diseñaron otros experimentos. De todos ellos, el método más eficaz resulta ser uno similar al ya publicado para sintetizar el octamolibdato de tetrabutilamonio²⁸⁷. En este caso se parte de una disolución de Na₂MoO₄·2H₂O (0.194 g, 0.8 mmol) en 20 ml de agua acidificada con cuatro gotas de ácido clorhídrico concentrado. A continuación, se añade lentamente *h2lcl* (0.094 g, 0.2 mmol) en sólido. Dos horas más tarde se filtra la suspensión obteniendo como precipitado el compuesto buscado, que se lava con agua acidulada, etanol y acetona y seca a vacío (*Tabla 3.5*). Rdto.: 95%.

El compuesto *mo8hl* también puede aislarse mediante el procedimiento anterior empleando HL (0.072 g, 0.4 mmol) en lugar del cloruro de su derivado catiónico. Este método posee validez para un intervalo de pH comprendido entre 1.0 y 3.6, valor éste último que corresponde con el pK_{a1} de la tiosemicarbazona. Rdto.: 71%.

²⁸⁶ Arnáiz, F. J. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, A7.

²⁸⁷ Hur, N. H.; Klemperer, W. G.; Wang, R.-C. *Inorganic Synthesis*, Wiley Interscience: New York, **1990**.

Tabla 3.5. Análisis elemental de los compuestos *mo6hl* y *mo8hl*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>mo6hl</i> (1664.95 g/mol)	22.51	2.81	13.35	7.64
Calculado: C ₃₁ H _{40.48} Mo ₆ N ₁₆ O _{20.24} S ₄	22.36	2.45	13.46	7.70
Encontrado: <i>mo8hl</i> (1980.51 g/mol)	17.20	2.68	10.92	6.38
Calculado: C ₂₈ H ₄₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₃₀ S ₄	16.98	2.24	11.32	6.48



Para preparar el compuesto *mo8hlm* se parte de una disolución de Na₂MoO₄·2H₂O (0.194 g, 0.8 mmol) en 20 ml de agua acidificada con cuatro gotas de HCl concentrado. A continuación se añade lentamente el compuesto *h2lmcl* (0.099 g, 0.4 mmol) en sólido. Dos horas más tarde se filtra el precipitado amarillo obtenido (*mo8hlm*) y se lava con agua acidificada, etanol y acetona (ver Tabla 3.6). Rdto.: 98 %.

Tabla 3.6. Análisis elemental del compuesto *mo8hlm*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>mo8hlm</i> (2389.10 g/mol)	24.44	3.20	14.10	7.69
Calculado: C ₄₈ H ₆₈ Mo ₈ N ₂₄ O ₂₈ S ₆	24.13	2.87	14.07	8.05

3.2.1.4. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades {Mo₃₆} y cationes tiosemicarbonacobre(II).



A una disolución de Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.185 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua se añade el ligando HL (0.090 g, 0.5 mmol) en sólido. Pasados 30 minutos, se filtra por gravedad con papel de filtro y al filtrado resultante se adiciona lentamente Na₂MoO₄·2H₂O (0.241 g, 1 mmol) disuelto en 10 ml de agua, manteniendo el pH de la mezcla que se forma en torno a 3 mediante adición de HClO₄ diluido. La suspensión resultante, de color verde hierba, se filtra una hora después, y, el sólido aparecido se lava con agua y se seca a vacío. El compuesto obtenido corresponde al complejo *mo8cul* (Tabla 3.7). Rdto.: 90%.

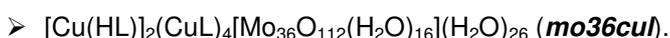
Veinte días más tarde, aparecen cristales en las aguas madres de la reacción anterior aptos para resolución estructural mediante difracción de rayos X. Dichos cristales corresponden al compuesto *mo8cuhl*.

El compuesto *mo8cuhl* puede también obtenerse en polvo, siguiendo el mismo método empleado para *mo8cul*, pero, en este caso, empleando únicamente 0.25 mmol de

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.093 g) y de HL (0.045 g) por cada mmol de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.241 g) y ajustando a 2 el valor de pH mediante adición de HClO_4 diluido (Tabla 3.7). Rdto.: 88 %.

Tabla 3.7. Análisis elemental de los compuestos *mo8cul* y *mo8culh*.

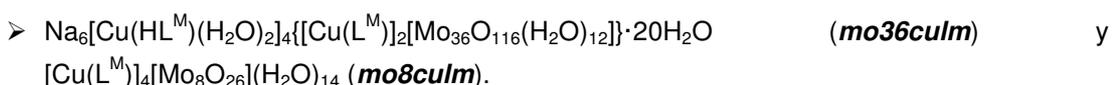
Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>mo8cul</i> (2226.63 g/mol)	14.79	1.64	9.43	5.31
Calculado: $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cu}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{30}\text{S}_4$	15.10	1.63	10.06	5.76
Encontrado: <i>mo8culh</i> (1707.10 g/mol)	9.59	1.43	6.06	3.13
Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{Mo}_8\text{N}_8\text{O}_{28}\text{S}_2$	9.85	1.18	6.56	3.76



El compuesto *mo36cul*, de color verde hierba, se sintetiza de la misma manera que *mo8cul* a partir de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.074 g, 0.2 mmol), HL (0.036 g, 0.2 mmol) y $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.290 g, 1.2 mmol), fijando el pH de la reacción a 1.1 mediante HClO_4 diluido. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 3.8. Rdto.: 75 %.

Tabla 3.8. Análisis elemental del compuesto *mo36cul*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>mo36cul</i> (7460.93 g/mol)	6.85	2.04	4.44	2.51
Calculado: $\text{C}_{42}\text{H}_{128}\text{Cu}_6\text{Mo}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{154}\text{S}_6$	6.76	1.73	4.51	2.58



El compuesto *mo8culm* (Tabla 3.9), de color verde hierba, fue obtenido siguiendo el mismo procedimiento llevado a cabo para la síntesis de *mo8cul*, sólo que en este caso se emplea el ligando HL^{M} (0.097 g, 0.5 mmol). Rendimiento: 80 %.

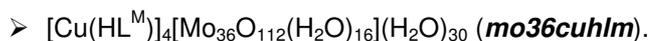
El filtrado de esta reacción se calienta hasta reducir su volumen a la mitad. La disolución resultante se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días aparecen cristales del compuesto *mo36culm* que se filtran y se secan a vacío.

Posteriormente se ha diseñado un procedimiento de síntesis racional para el complejo *mo36culm*. Dicho método consiste en disolver $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (0.093 g, 0.25 mmol) en 30 ml de agua, añadir el ligando HL^{M} en sólido (0.049 g, 0.25 mmol) y agitar durante 30 minutos antes de filtrar por gravedad. Por otro lado, se disuelve el molibdato sódico Na_2MoO_4 (0.241 g, 1 mmol) en 10 ml de agua y se añade lentamente esta disolución sobre la anterior con ayuda de un embudo de

adición. Es necesario acidificar el medio de reacción con ácido perclórico para mantener su pH por debajo de 1.4. La reacción se deja agitando durante 30 minutos y a continuación se filtra a vacío, lavando el precipitado con agua acidificada (Tabla 3.9). Rdto.: 60 %.

Tabla 3.9. Análisis elemental de los compuestos *mo8culm* y *mo36culm*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>mo8culm</i> (2462.90 g/mol)	15.52	2.18	8.65	4.87
Calculado: C ₃₂ H ₆₄ Cu ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₄₀ S ₄	15.61	2.62	9.10	5.21
Encontrado: <i>mo36culm</i> (7713.20 g/mol)	7.48	2.23	4.04	2.16
Calculado: C ₄₈ H ₁₃₈ Cu ₆ Mo ₃₆ N ₂₄ Na ₆ O ₁₅₆ S ₆	7.47	1.80	4.36	2.49

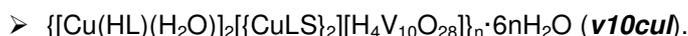


El compuesto *mo36cuhlm* (Tabla 3.10), de color verde azulado, se sintetiza a partir de un procedimiento análogo al empleado en *mo36cul*, sólo que en esta ocasión se emplea el ligando HL^M (0.028 g, 0.2 mmol). Rdto.: 34 %.

Tabla 3.10. Análisis elemental del compuesto *mo36cuhlm*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>mo36cuhlm</i> (7105.59 g/mol)	5.49	2.20	3.09	1.87
Calculado: C ₃₂ H ₁₃₂ Cu ₄ Mo ₃₆ N ₁₆ O ₁₅₈ S ₄	5.41	1.87	3.15	1.81

3.2.1.5. Híbrido decavanadato–tiosemicarbazonacobre(II).



Se disuelve el complejo [Cu(HL)(C₂O₄)(H₂O)]²⁸⁸ (0.088 g, 0.25 mmol) en 40 ml de agua con agitación y ligera calefacción durante una hora, añadiendo unas gotas de HNO₃ (conc.) hasta lograr un pH = 0.8. Por otro lado, se disuelve VOSO₄ (0.408 g, 2.5 mmol) en la mínima cantidad posible de agua. La disolución del complejo de Cu(II) es vertida sobre la de vanadilo y a la mezcla resultante se añade NaOH (5 M) hasta pH = 3.7, agitando vigorosamente durante 30 minutos. Pasado este tiempo, tras el cual no se observa variación alguna en la disolución, ésta se deposita en un vaso de precipitados que se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas se forma un compuesto verde no identificado, que es filtrado y secado a vacío.

²⁸⁸ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123.

Al irse evaporando las aguas madres resultantes de la reacción aparecen cristales aptos para resolución estructural mediante difracción de rayos X. Dichos cristales pertenecen al compuesto **v10cul**.

No se ha conseguido reproducir con éxito la síntesis del complejo **v10cul** ($C_{28}H_{50}Cu_4N_{16}O_{36}S_6V_{10}$, 2142.60 g/mol) por lo que no se dispone de suficiente muestra para su completa caracterización.

3.2.1.6. Discusión.

En el presente *Apartado* de esta *Memoria* se describe el procedimiento de obtención de diez compuestos híbridos orgánicos–inorgánicos originales²⁸⁹, tres de ellos del tipo POM–tiosemicarbazona: un hexamolibdato (**mo6hl**) y dos octamolibdatos (**mo8hl** y **mo8hlm**) y otros siete del tipo POM–tiosemicarbazonacobre(II): tres octamolibdatos (**mo8cul**, **mo8cuhl** y **mo8culm**), tres compuestos con polianiones de 36 átomos de molibdeno, $\{Mo_{36}\}$, (**mo36cul**, **mo36culm** y **mo36cuhlm**) y uno con aniones decavanadato (**v10cul**).

De todos los POMs obtenidos, el compuesto **mo6hl**, con aniones hexamolibdato, es el único que no ha podido ser preparado en medio acuoso, de él sólo se han conseguido cristales a partir de disoluciones en acetona. Para sintetizar el resto de los compuestos (**mo8hl**, **mo8hlm**, **mo8cul**, **mo8cuhl**, **mo8culm**, **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36cuhlm**), es imprescindible llevar a cabo un exhaustivo control del pH del medio de reacción, puesto que dicho factor influye directamente en el POM que se va a obtener. En disoluciones básicas es frecuente encontrar compuestos que poseen aniones molibdato, $[MoO_4]^{2-}$, mientras que cuando nos movemos en un medio ácido, los aniones más habituales son el octamolibdato, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, para valores de pH comprendidos entre 2 y 5 y los polianiones con 36 átomos de molibdeno, $[Mo_{36}O_{128-x}(H_2O)_x]^{(40-2x)-}$, para valores de pH inferiores a 1.5 (*Figura 3.9*). No obstante, estos intervalos de pH son orientativos, ya que éste no es el único factor que influye en el tipo de polianión sintetizado. Es conocido que la nuclearidad de los POMs aumenta conforme disminuye el pH, pero deben tenerse en consideración más parámetros como por ejemplo el tipo de ligando, la estequiometría, el tiempo de reacción y la temperatura²⁹⁰.

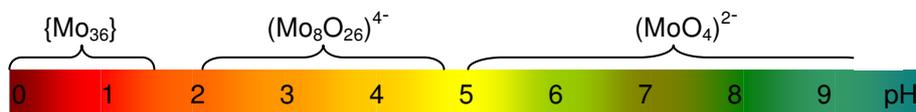


Figura 3.9. Valores orientativos de pH a los que se obtienen algunos de los principales oxoaniones de Mo(VI) en medio acuoso. $\{Mo_{36}\} = [Mo_{36}O_{128-x}(H_2O)_x]^{(40-2x)-}$.

²⁸⁹ Gil–García, R.; Zichner, R.; Díez–Gómez, V.; Donnadieu, B.; Madariaga, G.; Insausti, M.; Lezama, L.; Vitoria, V.; Pedrosa, M. R.; García–Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4513.

²⁹⁰ (a) Dessapt, R.; Kervern, D.; Bujoli–Doeuff, M.; Deniard, P.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11309. (b) Long, D.–L.; Burkholder, E.; Cronin, L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105. (c) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer–Verlag, Berlin, **1983**.

Por otra parte, la diferencia en el comportamiento ácido-base de sendas tiosemicarbazonas, HL y HL^M, así como el uso de distintas proporciones de reactivos influyen en la obtención de los distintos híbridos derivados de {Mo₃₆}.

El compuesto **v10cul** se ha obtenido a partir de una síntesis en medio acuoso a pH ácido (pH = 3.7). En ella se hacen reaccionar en cantidades estequiométricas el complejo [Cu(HL)(C₂O₄)(H₂O)]²⁹¹ disuelto en medio muy ácido (pH = 0.8) con el VOSO₄ basificando posteriormente la mezcla final con NaOH hasta alcanzar el pH de la reacción. El compuesto resultante, {[Cu(HL)(H₂O)]₂[[CuLS]₂][H₄V₁₀O₂₈]}_n·6nH₂O, posee aniones sulfuro que forman parte de la entidad [CuLS]⁻. Estas especies pueden provenir de la desulfuración de parte de los ligandos tiosemicarbazona del complejo de Cu(II) inicial, o bien de la reducción de los grupos sulfato. Nuestra experiencia en desulfuración oxidativa de tiosemicarbazonas²⁹² nos mueve a inclinarnos por la primera propuesta.

3.2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

3.2.2.1. Compuesto híbrido POM–tiosemicarbazona.

➤ [H(HL)₂]₂[Mo₆O₁₉]·C₃H₆O·0.24H₂O (**mo6hl**)

La estructura del compuesto **mo6hl**²⁹³ se ha resuelto a partir de medidas de difracción de rayos X sobre monocristal. Los parámetros cristalográficos y las condiciones en las que se ha realizado la toma de datos se recogen en la *Tabla 3.11*. Los principales valores de distancias y ángulos de enlace se muestran en la *Tabla 3.12*.

La estructura cristalina de este compuesto está constituida por moléculas de tiosemicarbazona que rodean al anión hexamolibdato, y al cual se unen a través de enlaces de hidrógeno como se comentará posteriormente. Moléculas de agua y acetona completan la red cristalina. La resolución estructural ha desestimado los átomos de hidrógeno de las moléculas de disolvente. Es por ello que dicho número de átomos es menor en la fórmula de la *Tabla 3.11* (datos procedentes del archivo cif) que el mostrado en la *Tabla 3.5* (resultados del análisis elemental). Además, los átomos de carbono y oxígeno del grupo carbonilo de la acetona se encuentran deslocalizados entre dos posiciones, cada una de ellas con un factor de ocupación de 0.5. En la *Figura 3.10* se muestra una visión del entorno del POM.

²⁹¹ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123.

²⁹² (a) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259. (b) Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

²⁹³ Gil-García, R.; Zichner, R.; Díez-Gómez, V.; Donnadiou, B.; Madariaga, G.; Insausti, M.; Lezama, L.; Vitoria, V.; Pedrosa, M. R.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4513.

Tabla 3.11. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **mo6hl**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	$C_{31}H_{34}Mo_6N_{16}O_{20.24}S_4$	Difractómetro	Bruker SMART
M ($g \cdot mol^{-1}$)	1658.52	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Monoclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	C2/m	λ (MoK α) (Å)	0.71073
a (Å)	16.6205(18)	Monocromador	Grafito
b (Å)	18.637(2)	Modo de barrido	ω -scan
c (Å)	10.4422(12)	Intervalo de θ ($^\circ$)	2.31 – 25.50
α ($^\circ$)	90	Intervalos hkl	$-19 \leq h \leq 20$
β ($^\circ$)	122.332(2)		$-22 \leq k \leq 22$
γ ($^\circ$)	90		$-12 \leq l \leq 12$
V (Å 3)	2733.0(5)	Reflexiones medidas	13571
Z	2	Reflexiones independientes	2618
μ (MoK α) (mm^{-1})	1.571	Reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	2405
F (000)	1619.8	Parámetros	200
D_{calc} ($g \cdot cm^{-3}$)	2.011	Restricciones	2
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
Color	Verde	S	1.084
Tamaño (mm)	0.20 x 0.20 x 0.20	$\Delta\rho$ máximo / mínimo ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.507 / -0.573
		R / $Rw^{[a]}$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0251 / 0.0633
		R / Rw [todos los datos]	0.0280 / 0.0645

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0263$, $b = 3.5169$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$.

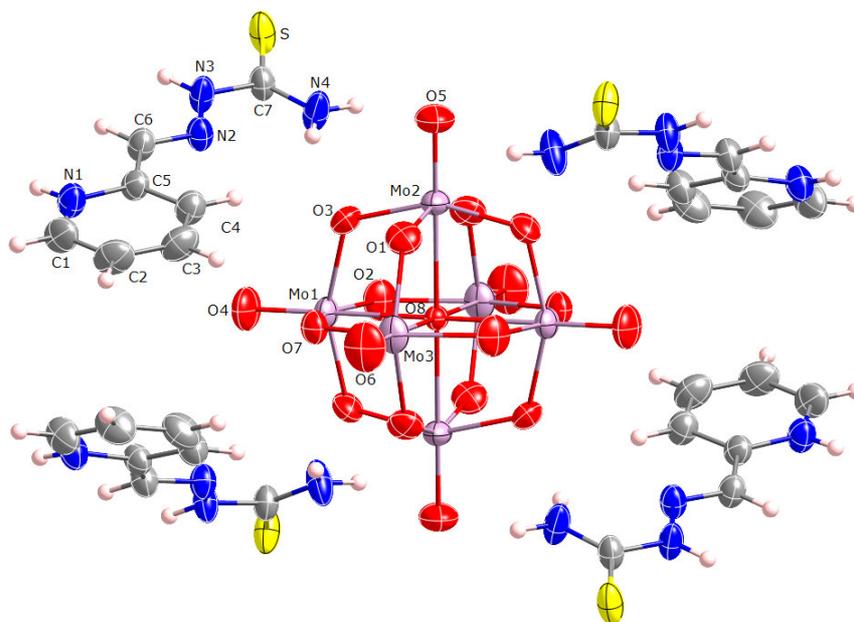


Figura 3.10. Estructura del fragmento molecular $[H(HL)_2]_2[Mo_6O_{19}]$ del compuesto **mo6hl**. Los elipsoides han sido representados para un nivel de probabilidad del 50 %.

Los aniones hexamolibdato presentan una geometría tipo Lindqvist donde seis octaedros MoO_6 se enlazan a través de los átomos de oxígeno generando el anión $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, el cual también posee simetría octaédrica. Considerando los tres tipos de átomos de oxígeno presentes en el polianión, se pueden clasificar los enlaces M–O en tres grupos: $Mo-O_t$, $Mo-O_{\mu 2}$ y $Mo-O_c$ cuyas longitudes son 1.679(3)–1.683(3), 1.890(3)–1.980(3) y 2.3157(4)–2.3332(4) Å respectivamente.

Teniendo en cuenta los átomos de molibdeno unidos a través del átomo de oxígeno central existen dos tipos de ángulos Mo–O_c–Mo. Cuando los átomos de molibdeno se disponen en *cis* el ángulo es de 90° mientras que para los que se encuentran en *trans* su valor es de 180°. Si los átomos de molibdeno se enlazan mediante los oxígenos puente, el ángulo Mo–O_{μ2}–Mo se sitúa en valores próximos a 117°. Los ángulos O_c–Mo–O_t se encuentran muy cercanos a los 180°, mientras que los ángulos O_{μ2}–Mo–O_p se sitúan entre 75 y 78°.

Tabla 3.12. Principales longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto **mo6hl**.

Longitud			Ángulo		
Enlaces del hexamolibdato					
Mo–O _t	Mo1–O4	1.682(3)	Mo–O _c –Mo	Mo1–O8–Mo1 ⁱⁱ	180.000(6)
	Mo2–O5	1.683(3)		Mo2–O8–Mo2 ⁱⁱ	180.0
	Mo3–O6	1.679(3)		Mo3–O8–Mo3 ⁱⁱ	180.0
Mo–O _c	Mo1–O8	2.3332(4)		Mo1–O8–Mo2	90.0
	Mo2–O8	2.3157(4)		Mo2–O8–Mo3	90.0
	Mo3–O8	2.3254(4)		Mo1–O8–Mo3	90.040(13)
	O8–Mo1 ⁱⁱ	2.3332(4)		Mo1–O8–Mo3 ⁱⁱ	89.960(13)
	O8–Mo2 ⁱⁱ	2.3157(4)	Mo–O _{μ2} –Mo	Mo1–O2–Mo3	116.66(13)
	O8–Mo3 ⁱⁱ	2.3254(4)		Mo2–O1–Mo3	116.83(10)
Mo–O _{μ2}	Mo1–O2	1.892(3)		Mo2–O3–Mo1	116.60(10)
	Mo1–O3	1.933(2)		Mo3–O7–Mo1 ⁱⁱ	117.19(13)
	Mo1–O3 ⁱ	1.933(2)	O _t –Mo–O _c	O4–Mo1–O8	178.55(13)
	Mo1–O7 ⁱⁱ	1.968(3)		O5–Mo2–O8	180.0
	Mo2–O1	1.924(2)		O6–Mo3–O8	177.99(13)
	Mo2–O1 ⁱⁱⁱ	1.924(2)	O _{μ2} –Mo–O _c	O2–Mo1–O8	77.36(9)
	Mo2–O3	1.931(2)		O3–Mo1–O8	76.43(6)
	Mo2–O3 ⁱⁱⁱ	1.931(2)		O7 ⁱⁱ –Mo1–O8	75.63(8)
	Mo3–O7	1.890(3)		O1–Mo2–O8	76.71(6)
	Mo3–O1	1.928(2)		O3–Mo2–O8	76.91(6)
	Mo3–O1 ⁱ	1.928(2)		O7–Mo3–O8	77.22(8)
	Mo3–O2	1.890(3)		O1–Mo3–O8	76.40(6)
	O7–Mo1 ⁱⁱⁱ	1.968(3)		O2–Mo3–O8	75.94(8)
Enlaces de la tiosemicarbazona					
C–S	C7–S1	1.697(3)	C–N–N	C6–N2–N3	116.4(2)
C–N	C6–N2	1.283(3)		C7–N3–N2	119.7(2)
	C7–N3	1.364(3)	N–C–N	N4–C7–N3	117.3(2)
	C7–N4	1.308(4)	N–C–S	N4–C7–S1	124.6(2)
N–N	N2–N3	1.364(3)		N3–C7–S1	118.1(2)

(i = –x+1, y, –z+1; ii = –x+1, y, –z+2; iii = –x+1/2, –y+1/2, –z+2; O_t = oxígeno terminal; O_{μ2} = oxígeno puente entre dos átomos de molibdeno y O_c = oxígeno central).

Cada uno de los aniones hexamolibdato presentes en **mo6hl** se rodea de cuatro moléculas de 2–piridinacetaldehído y 2–piridinocetaldehído tiosemicarbazona. En ellas, los

átomos de hidrógeno piridínicos H1A han sido refinados con una ocupación de 0.50 sin que sea posible diferenciar las tiosemicarbazonas neutras y catiónicas presentes en el cristal. Es por ello que se indica la existencia de dos entidades $[\text{H}(\text{HL})_2]^+$ por cada polioxoanión en lugar de hablar de dos entidades neutras HL y otras dos catiónicas H_2L^+ .

Los átomos de nitrógeno N1 y N2 de los fragmentos orgánicos se disponen en *anti* respecto al enlace C5–C6. Dicha conformación no se corresponde con la descrita para otros compuestos que contienen cationes H_2L^+ , $(\text{H}_2\text{L})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_4^-)²⁹⁴. Sin embargo, cuando la molécula de tiosemicarbazona se encuentra libre presenta diferentes comportamientos conformacionales en torno al enlace formado por los átomos de carbono piridínico y azometínico tal y como ya se ha comentado en el *Apartado 2.1.2*. Este hecho sugiere que la conformación de las tiosemicarbazonas se ve influenciada por la red cristalina. Por otro lado, los átomos N2 y S1 se ubican en *anti* respecto al enlace N3–C7, hecho acorde con todas las estructuras conocidas de HL y H_2L^+ cuando estas moléculas no se encuentran coordinadas.

Los planos de los anillos de piridina de tiosemicarbazonas que se disponen en torno a un mismo polioxoanión forman entre ellos un ángulo de 76.70°. Los nitrógenos piridínicos de anillos próximos se conectan entre sí a través de fuertes enlaces de hidrógeno, generando de esta manera la entidad $[\text{H}(\text{HL})_2]^+$ anteriormente mencionada. Además, los átomos de azufre de una tiosemicarbazona forman enlaces de hidrógeno intermoleculares con los átomos de nitrógeno N3 y N4 de diferentes moléculas.

Las moléculas de tiosemicarbazona configuran dos tipos de canales a lo largo de la dirección [001]. En los más grandes, de 8.6 x 5.9 Å², se disponen los aniones hexamolibdato, estableciéndose enlaces de hidrógeno entre su átomo de oxígeno O3 y el átomo de nitrógeno N4 de las moléculas de tiosemicarbazona. Los canales de menor tamaño (4.0 x 3.8 Å²) son ocupados por las moléculas de disolvente, de forma tal que por cada entidad $[\text{H}(\text{HL})_2]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ existen una molécula de acetona y 0.24 de agua. El átomo de oxígeno de las moléculas de agua (O10) es susceptible de formar enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno O4 del POM debido a sus cortas distancias no enlazantes ($\text{O10}\cdots\text{O4}^{i,ii}$: 3.04(5) Å; $i = -x+1/2, -y+1/2, -z+1$; $ii = -x+1/2, y+1/2, -z+1$). No obstante, poco más puede comentarse acerca de la geometría de dichos enlaces porque, como ya se ha mencionado, no ha podido determinarse la posición de los átomos de hidrógeno en las moléculas de disolvente. El entramado de enlaces de hidrógeno presentes en **mo6hl** se muestra en la *Figura 3.11* y los valores de sus principales parámetros se recogen en la *Tabla 3.13*.

Junto a los enlaces de hidrógeno que se acaban de comentar, existen otras fuerzas no covalentes que ayudan a estabilizar la estructura del compuesto **mo6hl**, como el apilamiento π – π que tiene lugar entre dos tiosemicarbazonas próximas. La mínima distancia que separa dos átomos de estas moléculas es $\text{C3}\cdots\text{N3}^i$: 3.615(4) Å, $i = -x+1/2, -y+1/2, -z+1$. En la *Discusión* de esta *Sección* se estudiarán los parámetros más relevantes de este apilamiento π – π .

²⁹⁴ (a) Morsali, A.; Ramazani, A.; Jamali, F.; Gouranlou, F. Z. *Kristalogr. NCS* **2001**, *216*, 607. (b) Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; García-Tojal, J.; Rojo, T. *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 2171.

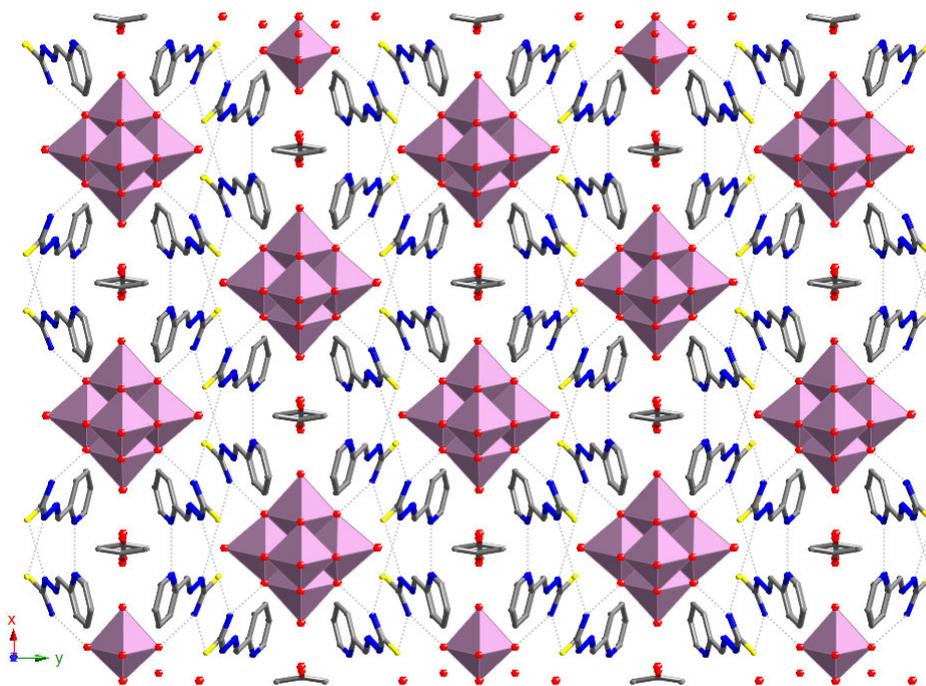


Figura 3.11. Vista de la estructura cristalina de **mo6hl** a largo del eje [001] donde se muestran los enlaces de hidrógeno con línea discontinua. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 3.13. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D-H...A) para el compuesto **mo6hl**.

D-H...A	d (D-H)	D (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
N1-H1A...N1 ⁱ	0.859	1.963	2.794(3)	162.4
N3-H3A...S1 ⁱⁱ	0.860	2.439	3.292(3)	171.7
N4-H4B...S1 ⁱⁱⁱ	0.860	2.510	3.351(4)	166.1
N4-H4A...O3 ⁱⁱⁱ	0.861	2.178	2.959(3)	150.8

(i = -x+1,+y,-z+1; ii = -x+1,+y,-z+2; iii = -x+1/2,-y+1/2,-z+2)

3.2.2.2. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades {Mo₃₆} y cationes tiosemicarbonacobre(II).

➤ {[Cu(HL)(H₂O)]₂[β-Mo₈O₂₆]} (**mo8cuhl**).

Los aspectos más relevantes de las medidas de difracción de rayos X llevadas a cabo sobre un monocristal del compuesto **mo8cuhl**²⁹⁵ se muestran en la *Tabla 3.14* junto con los datos cristalográficos más destacados.

²⁹⁵ Gil-García, R.; Zichner, R.; Díez-Gómez, V.; Donnadiou, B.; Madariaga, G.; Insausti, M.; Lezama, L.; Vitoria, V.; Pedrosa, M. R.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4513.

Tabla 3.14. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **mo8cuhl**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	C ₁₄ H ₂₀ Cu ₂ Mo ₈ N ₈ O ₂₈ S ₂	Difractómetro	Bruker SMART
M (g·mol ⁻¹)	1707.10	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Monoclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	P2 ₁ /c	λ (MoKα) (Å)	0.71073
a (Å)	8.3883(14)	Monocromador	Grafito
b (Å)	19.896(4)	Modo de barrido	ω-scan
c (Å)	11.502(3)	Intervalo de θ (°)	2.05 – 25.00
α (°)	90	Intervalos hkl	-9 ≤ h ≤ 9
β (°)	97.23(2)		-23 ≤ k ≤ 23
γ (°)	90		-13 ≤ l ≤ 13
V (Å ³)	1904.4(8)	Reflexiones medidas	18177
Z	2	Reflexiones independientes	3337
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	3.850	Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	2734
F (000)	1620	Parámetros	286
D _{calc} (g·cm ⁻³)	2.977	Restricciones	2
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Color	Verde	S	1.127
Tamaño (mm)	0.20 x 0.05 x 0.05	Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	0.896 / -0.637
		R / Rw ^[a] [I>2σ(I)]	0.0314 / 0.0789
		R / Rw [todos los datos]	0.0424 / 0.0983

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0467$, $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$.

La estructura molecular del compuesto **mo8cuhl**, que se plasma en la *Figura 3.12*, consta de dos entidades $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ enlazadas por un anión octamolibdato. El polianión que contiene este compuesto está constituido por ocho octaedros MoO_6 que se unen entre sí a través de sus aristas. Esta disposición corresponde al isómero β-octamolibdato²⁹⁶. Dentro de los cuatro átomos de molibdeno que integran la unidad asimétrica del clúster pueden distinguirse tres tipos diferentes tal y como se recoge en la *Tabla 3.15*. Cabe mencionar que uno de los dos átomos de oxígeno terminales unidos al átomo de molibdeno Mo1 se enlaza también al cobre Cu1 de las entidades $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. La *Tabla 3.16* compendia las longitudes de enlace y ángulos más relevantes.

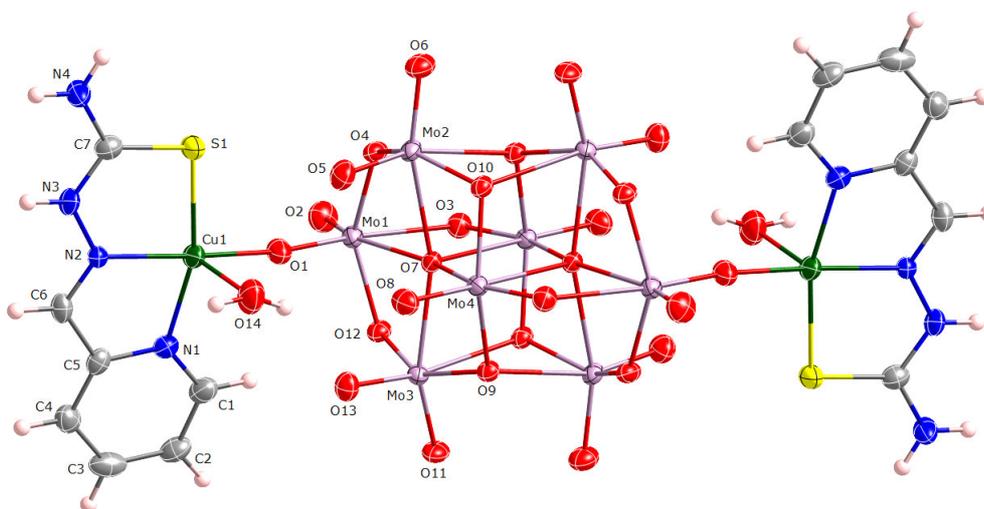


Figura 3.12. Estructura molecular del compuesto **mo8cuhl**. Los elipsoides han sido representados para un nivel de probabilidad del 50 %.

²⁹⁶ (a) Allis, D. G.; Butkholder, E.; Zubieta, J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1145. (b) Allis, D. G.; Rarig, R. S.; Burkholder, E.; Zubieta, J. *J. Mol. Struct.* **2004**, *688*, 11. (c) Bridgeman, A. J. *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 12151.

Tabla 3.15. Modos de coordinación y tipos de poliedros presentes en la unidad asimétrica $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ del anión octamolibdato en el compuesto *mo8cuhl*.

Geom.	Átomos de Mo	Nº Mo	Átomos de O por cada Mo				
			Nº O	O _t	O _{μ2}	O _{μ3}	O _{μ5}
Oh	Mo1	1	6	2	3	0	1
Oh	Mo2, Mo3	2	6	2	1	2	1
Oh	Mo4	1	6	1	1	2	2
Unidad asimétrica $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$		4	13	7	3	2	1

(O_t = oxígeno terminal; O_{μ2}, O_{μ3} y O_{μ5} = oxígenos enlazados a dos, tres y cinco átomos de molibdeno respectivamente).

Tabla 3.16. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto *mo8cuhl*.

Longitud			Ángulo		
Enlaces del octamolibdato					
Mo–O _t	Mo1–O2	1.686(4)	O _t –Mo–O _t	O5–Mo2–O6	105.0(2)
	Mo2–O5	1.699(4)		O11–Mo3–O13	104.7(2)
	Mo2–O6	1.704(4)	O _t –Mo–O _{μCu}	O2–Mo1–O1	104.2(2)
	Mo3–O11	1.687(4)	Mo–O _{μCu} –Cu	Mo1–O1–Cu1	172.8(3)
	Mo3–O13	1.702(4)	Mo–O _{μ2} –Mo	Mo1–O4–Mo2	118.5(2)
	Mo4–O8	1.688(4)		Mo1–O12–Mo3	117.3(2)
Mo–O _{μCu}	Mo1–O1	1.747(4)		Mo1–O3–Mo4 ⁱ	119.4(2)
Mo–O _{μ2}	Mo1–O4	1.896(4)	Mo–O _{μ3} –Mo	Mo4–O9–Mo3	108.20(19)
	Mo1–O12	1.935(4)		Mo4–O9–Mo2 ⁱ	110.73(18)
	Mo1–O3	2.206(4)		Mo3–O9–Mo2 ⁱ	105.42(17)
	Mo2–O4	1.901(4)		Mo4 ⁱ –O10–Mo2 ⁱ	108.79(19)
	Mo3–O12	1.936(4)		Mo4 ⁱ –O10–Mo3	110.08(17)
	Mo4–O3 ⁱ	1.753(4)		Mo2 ⁱ –O10–Mo3	103.49(17)
Mo–O _{μ3}	Mo2–O10 ⁱ	2.000(4)	Mo–O _{μ4} –Mo	Mo4–O7–Mo3	91.74(14)
	Mo2–O9 ⁱ	2.330(4)		Mo4–O7–Mo2	91.47(15)
	Mo3–O9	1.973(4)		Mo3–O7–Mo2	162.90(19)
	Mo3–O10	2.360(4)		Mo4–O7–Mo4 ⁱ	104.44(16)
	Mo4–O10 ⁱ	1.948(4)		Mo3–O7–Mo4 ⁱ	98.37(15)
	Mo4–O9	1.959(4)		Mo2–O7–Mo4 ⁱ	97.07(14)
Mo–O _{μ4}	Mo1–O7	2.486(4)		Mo4–O7–Mo1	166.28(19)
	Mo2–O7	2.327(4)		Mo3–O7–Mo1	87.65(13)
	Mo3–O7	2.284(4)		Mo2–O7–Mo1	85.27(13)
	Mo4–O7	2.152(4)		Mo4 ⁱ –O7–Mo1	89.20(13)
	Mo4–O7 ⁱ	2.391(4)			

Tabla 3.16. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto **mo8cuhl**. (Continuación)

Longitud			Ángulo		
Enlaces de la entidad tiosemicarbazona cobre(II)					
Cu–O _{μCu}	Cu1–O1	1.942(4)	O _{μCu} –Cu–N	O1–Cu1–N1	94.4(2)
Cu–O	Cu1–O14	2.289(6)		O1–Cu1–N2	163.4(2)
Cu–N	Cu1–N1	2.022(5)	O _{μCu} –Cu–S	O1–Cu1–S1	98.71(14)
	Cu1–N2	1.941(5)	O _{μCu} –Cu–O	O1–Cu1–O14	90.24(19)
Cu–S	Cu1–S1	2.299(2)	N–Cu–O	N1–Cu1–O14	97.7(2)
C–N	C6–N2	1.270(8)		N2–Cu1–O14	105.9(2)
	C7–N3	1.331(8)	S–Cu–O	S1–Cu1–O14	91.90(16)
	C7–N4	1.322(8)	N–Cu–N	N1–Cu1–N2	80.2(2)
N–N	N2–N3	1.360(7)	N–Cu–S	N1–Cu1–S1	163.73(16)
C–S	C7–S1	1.704(7)		N2–Cu1–S1	84.61(16)
			N–N–Cu	N3–N2–Cu1	120.1(4)
			C–N–N	C7–N3–N2	117.9(5)
			N–C–N	N4–C7–N3	116.6(6)
			N–C–S	N3–C7–S1	121.3(5)
				N4–C7–S2	122.1(5)

(i = -x+1, -y+1, -z+1; O_t = oxígeno terminal; O_{μCu} = oxígeno puente entre un átomo de molibdeno y uno de cobre; O_{μ2}, O_{μ3} y O_{μ4} = oxígenos enlazados a dos, tres y cuatro átomos de molibdeno respectivamente)

Los iones Cu(II) poseen un entorno geométrico muy próximo a la pirámide de base cuadrada²⁹⁷, como lo ratifica el valor de $\tau = 0.01$ calculado para este complejo. El plano basal está formado por los átomos de nitrógeno piridínico (N1) y azometínico (N2) y el átomo de azufre (S) de HL así como por el átomo de oxígeno del octamolibdato (O1) que se enlaza directamente al cobre. La posición apical está ocupada por el átomo de oxígeno de la molécula de agua (O14).

La *Figura 3.13* muestra una perspectiva del ordenamiento tridimensional de **mo8cuhl** a lo largo de la dirección [001]. En ella puede verse cómo la red cristalina queda estabilizada por la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre la molécula de agua y el anión octamolibdato e intermoleculares entre átomos del ligando tiosemicarbazona y los POMs. Los parámetros más característicos extraídos del estudio de estos enlaces se recogen en la *Tabla 3.17*.

²⁹⁷ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

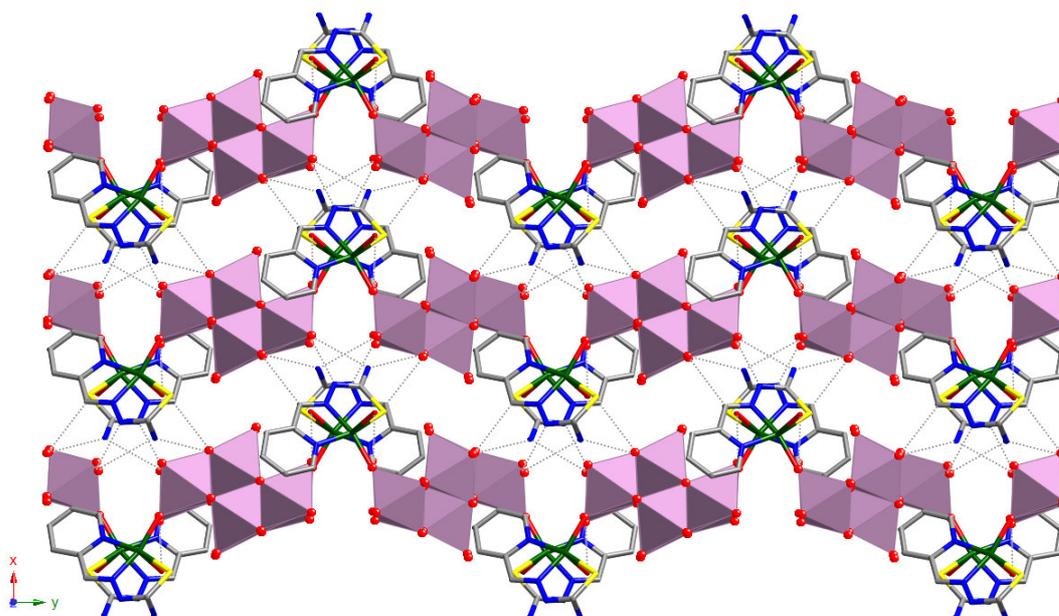


Figura 3.13. Vista de la red cristalina del compuesto **mo8cuhl** a lo largo de la dirección [001]. Los enlaces de hidrógeno se representan en línea discontinua. Los átomos de hidrógeno se han suprimido para una mayor claridad.

Tabla 3.17. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H...A) para el compuesto **mo8cuhl**.

D–H...A	d (D–H)	d (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
O14–H14A...O13	0.813	2.211	2.945(7)	150.3
C6–H6...O10 ⁱ	0.930	2.236	3.149(7)	167.3
N3–H3A...O12 ⁱ	0.860	1.975	2.804(6)	161.5
N4–H4A...O12 ⁱ	0.860	2.480	3.188(7)	140.2
N4–H4B...O6 ⁱⁱ	0.860	2.059	2.878(7)	158.8

(i = x-1, -y+3/2, z-1/2; ii = -x, -y+1, -z)

La distancia más corta que separa dos átomos de cobre en el complejo **mo8cuhl** es Cu1...Cu1ⁱⁱⁱ: 5.82 Å (iii = x, -y+3/2, z+1/2). Los átomos de cobre pertenecientes a una misma entidad {[Cu(HL)(H₂O)]₂[β-Mo₈O₂₆]}, que se encuentran separados por el anión octamolibdato, distan Cu1...Cu1ⁱ: 12.06 Å (i = -x+1, -y+1, -z+1).



La estructura cristalina del compuesto **mo36culm**²⁹⁸ (Tablas 3.18–3.21) consta de un polioxometalato, [Mo₃₆O₁₁₆(H₂O)₁₂]¹⁶⁻, de ahora en adelante {Mo₃₆}, al cual se unen dos entidades tiosemicarbonatocobre(II), [Cu(L^M)⁺] (Figura 3.14.a). Junto a estas entidades se encuentran también cuatro fragmentos tiosemicarbonacobre(II) en los cuales el ligando no está

²⁹⁸ Gil–García, R.; Zichner, R.; Díez–Gómez, V.; Donnadiou, B.; Madariaga, G.; Insausti, M.; Lezama, L.; Vitoria, V.; Pedrosa, M. R.; García–Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4513.

desprotonado, $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (Figuras 3.14.b y c), y seis cationes sodio Na^+ . Cuatro de estos átomos de sodio se unen a moléculas de agua de cristalización y a un átomo de oxígeno de un POM para originar entidades $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{O}_{\text{POM}})]^+$ ($n = 2$ y 3 para Na_3 y Na_2 , respectivamente) con distancias $\text{Na}\cdots\text{O}$ comprendidas entre 2.78 y 2.98 Å. Los dos átomos Na_1 se rodean de tres moléculas de agua, una de ellas perteneciente a un polianión, y de un átomo de oxígeno de otro POM. De este modo, los iones alcalinos actúan como puentes entre dos entidades $\{[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2\text{Mo}_{36}\text{O}_{116}(\text{H}_2\text{O})_{12}\}^{14-}$ (Figura 3.14.d) y generan cadenas 1D, $[\text{Na}_2\{[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2\text{Mo}_{36}\text{O}_{116}(\text{H}_2\text{O})_{12}\}^{12-}]_n$ (Figura 3.15). La estructura se completa con la presencia de veinte moléculas de agua, algunas de las cuales se enlazan a los cationes de sodio como acabamos de mencionar.

Tabla 3.18. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **mo36culm**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	$\text{C}_{24}\text{H}_{69}\text{Cu}_3\text{Mo}_{18}\text{N}_{12}\text{Na}_3\text{O}_{78}\text{S}_3$	Difractómetro	Bruker APEX II
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3856.6	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Triclinico	Temperatura (K)	100(2)
Grupo espacial	P-1	λ (MoK α) (Å)	0.71073
a (Å)	16.777(2)	Monocromador	Grafito
b (Å)	16.968(2)	Modo de barrido	ω -scan
c (Å)	18.675(2)	Intervalo de θ ($^\circ$)	1.67 – 28.76
α ($^\circ$)	87.4710(10)	Intervalos hkl	$-22 \leq h \leq 18$
β ($^\circ$)	66.9190(10)		$-22 \leq k \leq 22$
γ ($^\circ$)	77.347(2)		$-25 \leq l \leq 24$
V (Å^3)	4766.5(10)	Reflexiones medidas	38282
Z	2	Reflexiones independientes	21747
μ (MoK α) (mm^{-1})	3.129	Reflexiones observadas [$l > 2\sigma(l)$]	16817
F (000)	3690	Parámetros	1317
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.687	Restricciones	0
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
Color	Verde	S	1.037
Tamaño (mm)	0.25 x 0.08 x 0.04	$\Delta\rho$ máximo / mínimo ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	2.532 / -2.552
		R / $R_w^{\text{[a]}}$ [$l > 2\sigma(l)$]	0.0483 / 0.0671
		R / R_w [todos los datos]	0.1192 / 0.1307

$$[\text{a}] w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP] \text{ donde } a = 0.0616, b = 28.8843 \text{ y } P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3.$$

El POM $\{\text{Mo}_{36}\}$ presente en **mo36culm** consta de 36 átomos de molibdeno y 128 de oxígeno, 12 de los cuales corresponden a moléculas de agua. Dicha entidad posee una forma toroidal con una cavidad interior de $7.1 \times 5.1 \text{ Å}^2$. Su resolución estructural indica que los átomos de molibdeno Mo3, Mo4 y Mo5, así como algunos de los oxígenos y moléculas de agua a ellos enlazados, se encuentran deslocalizados entre dos posiciones diferentes.

Dos unidades $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_6]^{8-}$, $\{\text{Mo}_{18}\}$, integran $\{\text{Mo}_{36}\}$. Cada una de ellas es el resultado de la combinación de 16 octaedros MoO_6 y dos bipirámides pentagonales MoO_7 , tal y como puede verse en la Tabla 3.21. Los átomos de molibdeno Mo1 y Mo18 poseen uno de sus tres átomos de oxígeno terminales enlazado al centro metálico de la entidad 1 tiosemicarbazona cobre(II) (Tablas 3.19 y 3.20).

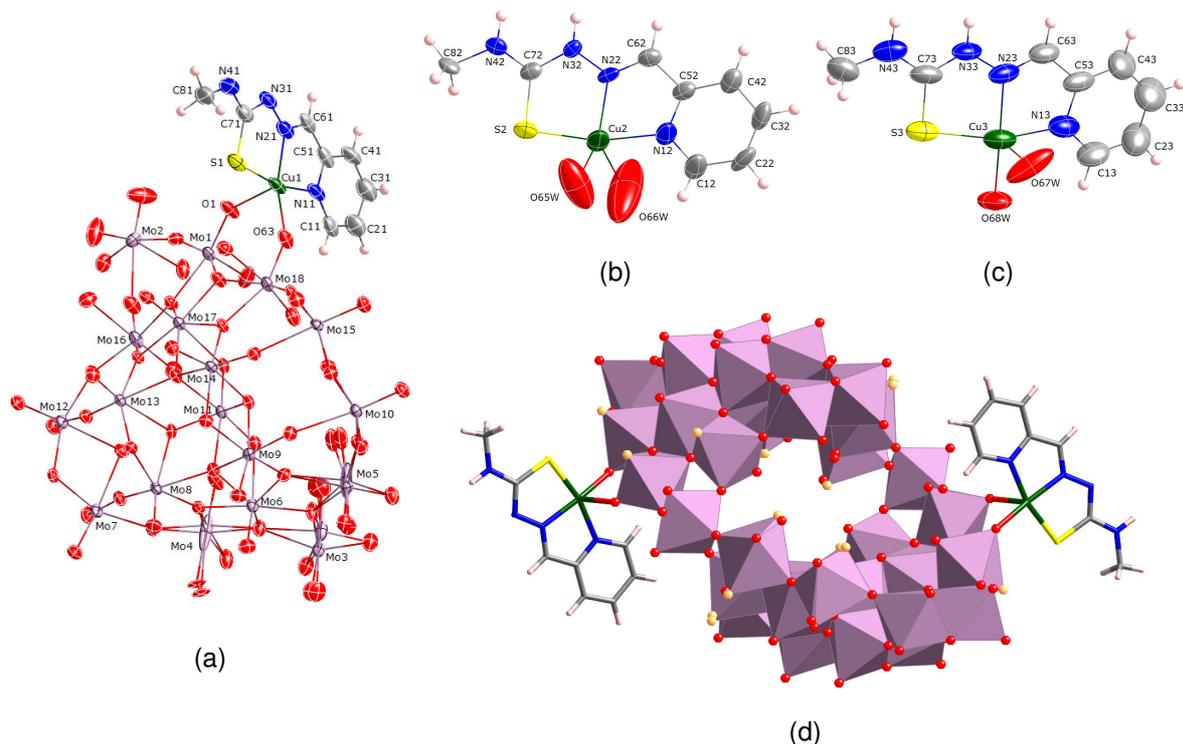


Figura 3.14. Estructura molecular de la entidad 1 tiosemicarbazonacobre(II), $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$, enlazada a la unidad asimétrica $\{\text{Mo}_{18}\}$ (a) y de las entidades tiosemicarbazonacobre(II) 2 (b) y 3 (c), $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, del compuesto **mo36culm**. Los elipsoides han sido representados para un nivel de probabilidad del 50 %. Vista del fragmento $\{[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2\text{Mo}_{36}\text{O}_{116}(\text{H}_2\text{O})_{12}\}^{14-}$ del compuesto **mo36culm** donde los oxígenos de las moléculas de agua se representan en naranja (d).

En la unidad asimétrica $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]-\{\text{Mo}_{18}\}$ coexisten seis clases diferentes de átomos de oxígeno: los átomos de oxígeno terminales de los grupos óxido (O_t) y de las moléculas de agua (OW_t), los átomos de oxígeno que enlazan a un molibdeno con un cobre ($\text{O}_{\mu\text{Cu}}$) y los átomos de oxígeno que enlazan a dos ($\text{O}_{\mu 2}$), tres ($\text{O}_{\mu 3}$) y cuatro ($\text{O}_{\mu 4}$) átomos de molibdeno diferentes. De igual manera, las distancias de enlace M–O pueden clasificarse también en seis grupos: $\text{Mo}-\text{O}_t$, $\text{Mo}-\text{OW}_t$, $\text{Mo}-\text{O}_{\mu\text{Cu}}$, $\text{Mo}-\text{O}_{\mu 2}$, $\text{Mo}-\text{O}_{\mu 3}$ y $\text{Mo}-\text{O}_{\mu 4}$ cuyos intervalos se dan en la *Tabla 3.19* junto a los correspondientes para los distintos ángulos $\text{Mo}-\text{O}_{\mu\text{Cu}}-\text{Cu}$ y $\text{Mo}-\text{O}_{\mu 2/\mu 3/\mu 4}-\text{Mo}$.

Tabla 3.19. Longitudes de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados para la unidad $\{\text{Mo}_{36}\}$ del compuesto **mo36culm**.

Tipo	Enlace	Longitud	Enlace	Longitud
Valor menor		Valor mayor		
$\text{Mo}-\text{O}_t$	Mo3B–O10B	1.61(8)	Mo5B–O20B	1.86(6)
$\text{Mo}-\text{O}_{\mu\text{Cu}}$	Mo1–O1	1.729(5)	Mo18–O63	1.743(5)
$\text{Mo}-\text{OW}_t$	Mo5B–O5WB	2.14(4)	Mo3B–O9WB	2.52(8)
$\text{Mo}-\text{O}_{\mu 2}$	Mo4B–O8	1.722(10)	Mo6–O23	2.368(4)
$\text{Mo}-\text{O}_{\mu 3}$	Mo11–O42	1.864(5)	Mo14–O42	2.275(5)
$\text{Mo}-\text{O}_{\mu 4}$	Mo6–O24	2.063(5)	Mo11–O24	2.370(4)

Tabla 3.19. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para la unidad {Mo₃₆} del compuesto *mo36culm* (Continuación).

Tipo	Enlace		Ángulo	
	Valor menor		Valor mayor	
Mo–O _{μCu} –Cu	Mo1–O1–Cu1	140.5(4)	Mo18–O63–Cu1	151.2(4)
Mo–O _{μ2} –Mo	Mo7–O28–Mo12	93.75(19)	Mo4B–O16–Mo7	162.5(5)
Mo–O _{μ3} –Mo	Mo9–O42–Mo11	90.8(2)	Mo13–O50–Mo17	141.5(3)
Mo–O _{μ4} –Mo	Mo11–O43–Mo17	97.96(18)	Mo8–O24–Mo9	145.5(3)

(O_t = oxígeno de un grupo oxo terminal; OW_t = oxígeno de una molécula de agua terminal; O_{μCu} = oxígeno puente entre un molibdeno y un cobre; O_{μ2}, O_{μ3} y O_{μ4} = oxígenos enlazados a dos, tres y cuatro átomos de molibdeno respectivamente).

Tabla 3.20. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para las entidades tiosemicarbonacobre(II) del compuesto *mo36culm*.

Tipo	Enlace	Longitud / Ángulo		
		Entidad 1: [Cu(L ^M)] ⁺	Entidad 2: [Cu(HL ^M)(H ₂ O) ₂] ²⁺	Entidad 3: [Cu(HL ^M)(H ₂ O) ₂] ²⁺
Cu–N	Cu–N1	1.994(9)	2.023(8)	2.009(10)
	Cu–N2	1.962(6)	1.941(8)	1.955(9)
Cu–S	Cu–S	2.253(3)	2.275(3)	2.301(4)
Cu–O	Cu1–O1	2.233(6)	-	-
	Cu1–O63	1.954(4)	-	-
	Cu2–O65W	-	2.087(14)	-
	Cu2–O66W	-	2.21(3)	-
	Cu3–O67W	-	-	2.223(13)
	Cu3–O68W	-	-	1.965(9)
C–N	C6–N2	1.282(13)	1.285(12)	1.308(16)
	C7–N3	1.343(13)	1.356(12)	1.345(17)
	C7–N4	1.323(14)	1.311(9)	1.328(16)
	C8–N4	1.467(16)	1.444(12)	1.455(18)
N–N	N2–N3	1.355(11)	1.347(7)	1.354(13)
C–S	C7–S	1.728(8)	1.698(10)	1.715(12)
N–Cu–N	N1–Cu–N2	81.7(3)	81.1(3)	81.1(4)
N–Cu–S	N1–Cu–S	166.3(3)	165.1(3)	162.5(3)
	N2–Cu–S	84.8(2)	84.3(2)	84.6(3)
Cu–N–N	Cu–N2–N3	122.7(6)	120.6(6)	120.8(3)
C–N–N	C7–N3–N2	112.8(8)	117.5(6)	117.5(10)
N–C–N	N3–C7–N4	116.5(9)	117.7(7)	116.5(9)
C–N–C	C7–N4–C8	124.3(9)	123.8(7)	124.0(12)
N–C–S	N3–C7–S	124.4(8)	120.0(7)	121.4(9)
	N4–C7–S	119.0(8)	122.3(7)	122.8(10)

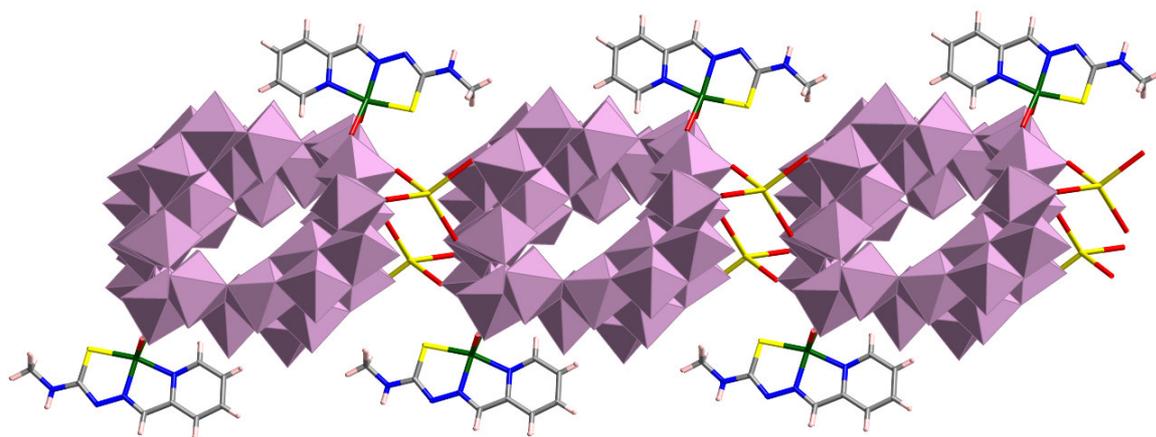


Figura 3.15. Vista de las cadenas $[\text{Na}_2\{[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2\text{Mo}_{36}\text{O}_{116}(\text{H}_2\text{O})_{12}\}^{12-}]_n$ del compuesto **mo36culm**.

Tabla 3.21. Modos de coordinación y tipos de poliedros presentes en la unidad asimétrica $\{\text{Mo}_{18}\}$ del POM en el compuesto **mo36culm**.

Geom.	Átomos de Mo	Nº Mo	Átomos de O por cada Mo				
			Nº O	O _t	O _{μ2}	O _{μ3}	O _{μ4}
BPP	Mo6, Mo17	2	7	1	1	4	1
Oh	Mo1, Mo3, Mo5, Mo18	4	6	3	1	2	0
Oh	Mo2, Mo7, Mo10, Mo12, Mo15	5	6	2	4	0	0
Oh	Mo4, Mo16	2	6	2	2	2	0
Oh	Mo8, Mo9, Mo13, Mo14	4	6	1	2	2	1
Oh	Mo11	1	6	0	2	2	2
Unidad asimétrica {Mo₁₈}		18	64	32	20	10	2

(O_t = oxígeno terminal; O_{μ2}, O_{μ3} y O_{μ4} = oxígenos enlazados a dos, tres y cuatro átomos de molibdeno respectivamente).

El compuesto **mo36culm** posee tres tipos de entidades tiosemicarbazonacobre(II) diferentes. En una de ellas, $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$, Cu1 se coordina a un ligando desprotonado y a dos oxígenos del POM. El entorno de coordinación del centro metálico es el de una pirámide de base cuadrada distorsionada ($\tau = 0.07$)²⁹⁹. Los átomos de nitrógeno piridínico y azometínico y el átomo de azufre del ligando tiosemicarbazona (N11, N21 y S11) junto con un oxígeno del POM (O63) forman el plano basal. La posición apical se encuentra ocupada por el otro átomo de oxígeno del polioxoanión (O1). El resto de entidades tiosemicarbazonacobre(II), $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, poseen sus átomos de cobre, Cu2 y Cu3, coordinados a un ligando neutro y a dos oxígenos de moléculas de agua. Al igual que sucedía en la entidad 1, los entornos de coordinación de los centros metálicos en estos casos son piramidales de base cuadrada distorsionados con valores de τ ²⁹⁹ de 0.38 para Cu2 y 0.10 para Cu3. Los planos basales de las pirámides están formados por la terna quelante habitual NNS de los ligandos HL^M y por el oxígeno de una molécula de agua, O65W y O68W para

²⁹⁹ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

Cu2 y Cu3, respectivamente. El átomo de oxígeno de la molécula de agua restante es el encargado de ocupar la posición apical de la pirámide, O66W para Cu2 y O67W para Cu3.

Las cadenas 1D, $[\text{Na}_2\{\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})\}_2\text{Mo}_{36}\text{O}_{116}(\text{H}_2\text{O})_{12}\}^{12-}]_n$, se encuentran conectadas a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares. La entidad 1 tiosemicarbazocobre(II) presenta dos enlaces de hidrógeno mediante los que su ligando tiosemicarbazona interactúa con el POM y con un oxígeno de una molécula de agua de la entidad 3. Los ligandos HL^{M} de las entidades 2 y 3 establecen más enlaces de hidrógeno intermoleculares con el polioxoanión. Los parámetros más característicos de estos enlaces se muestran en la *Tabla 3.22*. Además, las cortas distancias que separan algunos átomos de fragmentos de ligandos pertenecientes a diferentes entidades sugieren la existencia de apilamiento π - π , el cual se estudiará con mayor profundidad en la *Discusión* del presente *Apartado de la Memoria*.

Tabla 3.22. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de los enlaces de hidrógeno (D-H...A) para el compuesto **mo36culm**.

D-H...A	D (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	\angle (DHA)
C61-H61...O56 ⁱ	0.950	2.384	3.263(8)	153.7
N41-H41A...O67W ⁱ	0.880	2.108	2.842(13)	140.3
N32-H32A...O37	0.880	1.962	2.832(10)	169.6
N42-H42A...O39	0.880	2.004	2.879(10)	172.9
C32-H32...O25 ⁱⁱ	0.950	2.377	3.313(11)	168.6
N33-H33A...O17	0.880	1.902	2.755(11)	162.7
N43-H43A...O11	0.880	1.906	2.778(12)	170.5

(i = x+1, y-1, z; ii = -x+2, -y, -z)

La mínima separación entre dos centros de cobre en el compuesto **mo36culm** es Cu1...Cu1ⁱ: 3.904(2) Å (i = -x+2, -y-1, -z+1), mientras que la distancia entre dos cobres unidos a un mismo anión {Mo₃₆} aumenta sustancialmente, Cu1...Cu1ⁱⁱ: 18.80 Å (ii = -x+1, -y, -z+1).

3.2.2.3. Híbrido decavanadato-tiosemicarbazocobre(II).

➤ $\{\{\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\{\text{CuLS}\}_2\}[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**v10cul**).

La estructura cristalina de **v10cul**³⁰⁰ (*Tabla 3.23*) está constituida por cadenas del tipo $\{\{\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\{\text{CuLS}\}_2\}[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n$ que contienen distintos eslabones: un anión decavanadato, $[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{2-}$ y dos entidades $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, separadas entre sí por un dímero $\{\{\text{CuLS}\}_2\}^{2-}$ (*Figura 3.16*). La red cristalina se completa con la presencia de seis moléculas de agua de cristalización por cada entidad $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2\{\{\text{CuLS}\}_2\}[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$.

³⁰⁰ Gil-García, R.; Zichner, R.; Díez-Gómez, V.; Donnadieu, B.; Madariaga, G.; Insausti, M.; Lezama, L.; Vitoria, V.; Pedrosa, M. R.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4513.

Tabla 3.23. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **v10cul**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	C ₁₄ H ₁₄ Cu ₂ N ₈ O ₁₈ S ₃ V ₅	Difractor	Bruker APEX II
M (g·mol ⁻¹)	1060.29	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Monoclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	P1n1	λ (MoKα) (Å)	0.71069
a (Å)	16.618(5)	Monocromador	Grafito
b (Å)	9.013(5)	Modo de barrido	ω-scan
c (Å)	22.215(5)	Intervalo de θ (°)	2.45 – 25.89
α (°)	90	Intervalos hkl	-20 ≤ h ≤ 19
β (°)	105.201(5)		0 ≤ k ≤ 10
γ (°)	90		0 ≤ l ≤ 27
V (Å ³)	3211(2)	Reflexiones medidas	2416
Z	4	Reflexiones independientes	2416
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	2.973	Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	1431
F (000)	2076	Parámetros	480
D _{calc} (g·cm ⁻³)	2.193	Restricciones	12
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Color	Verde	S	1.037
Tamaño (mm)	0.20 x 0.10 x 0.08	Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	0.338 / -0.285
		R / Rw ^[a] [I>2σ(I)]	0.0303 / 0.0567
		R / Rw [todos los datos]	0.0695 / 0.0618

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0294$, $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$.

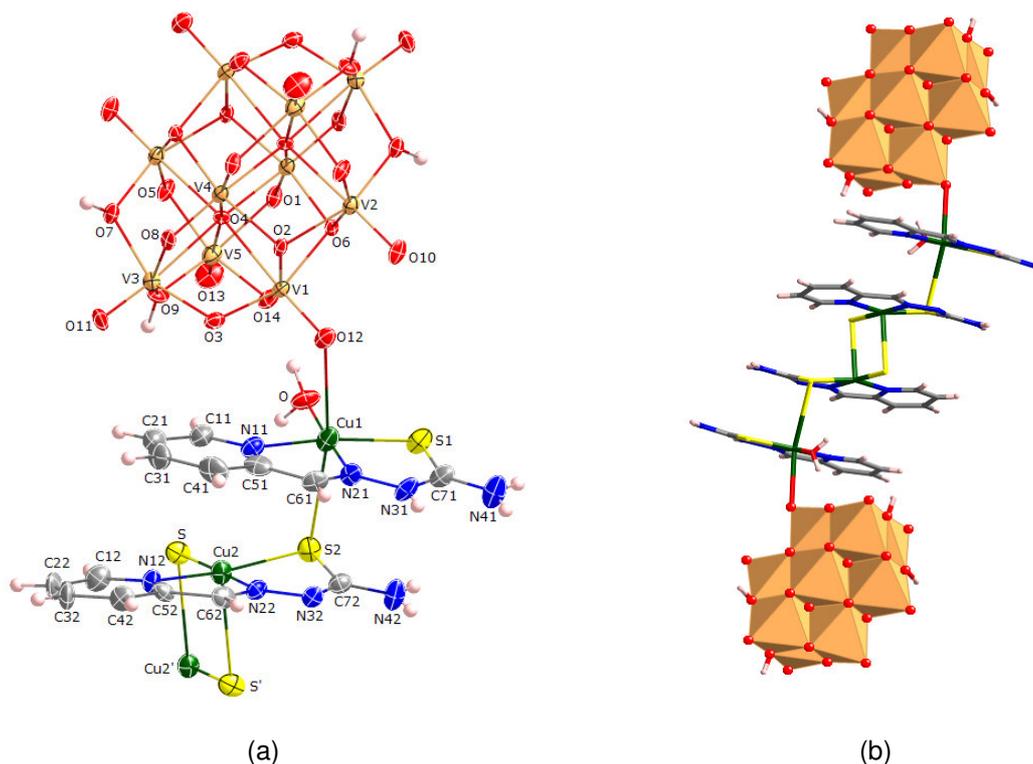


Figura 3.16. Vista de la unidad asimétrica $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{CuLS}][\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}$ del compuesto **v10cul** (a). Los elipsoides han sido representados para un nivel de probabilidad del 50 %. Vista de una cadena $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{CuLS}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n$ de **v10cul** (b).

El anión decavanadato está compuesto por diez octaedros VO₆ que se unen entre sí a través de algunos de sus átomos de oxígeno. La unidad asimétrica de este POM, [H₂V₅O₁₄]⁻, tiene distintos tipos de átomos de vanadio, tal y como puede verse en la Tabla 3.24. Existen también

seis clases diferentes de átomos de oxígeno: grupo óxido terminal (O_t), oxígeno puente entre un vanadio y un cobre ($O_{\mu Cu}$), átomos de oxígeno de un grupo hidróxido enlazado a dos centros de vanadio ($OH_{\mu 2}$) y aquellos enlazados a dos ($O_{\mu 2}$), tres ($O_{\mu 3}$) o seis ($O_{\mu 6}$) átomos de vanadio. De igual manera, las distancias de los enlaces M–O se clasifican también en seis grupos, cuyos intervalos se muestran en la *Tabla 3.25*.

Tabla 3.24. Modos de coordinación y tipos de poliedros presentes en la unidad asimétrica $[H_2V_5O_{14}]^-$ del POM en el compuesto **v10cul**.

Geom.	Átomos de V	Nº V	Átomos de O por cada V				
			Nº O	O_t	$O_{\mu 2}$	$O_{\mu 3}$	$O_{\mu 6}$
Oh	V1, V2	2	6	1	2	2	1
Oh	V3, V5	2	6	1	4	0	1
Oh	V4	1	6	0	2	2	2
Unidad asimétrica $[H_2V_5O_{14}]^-$		5	14	4	7	2	1

(O_t = oxígeno terminal; $O_{\mu 2}$, $O_{\mu 3}$ y $O_{\mu 6}$ = oxígenos enlazados a dos, tres y seis átomos de vanadio respectivamente).

Tabla 3.25. Longitudes de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados para el anión $[H_2V_5O_{14}]^-$ del compuesto **v10cul**.

Tipo	Enlace	Longitud / Ángulo	Enlace	Longitud / Ángulo
V– O_t	V5–O13	1.587(6)	V3–O11	1.606(7)
V– $O_{\mu Cu}$	V1–O12	1.599(4)		
V– $O_{\mu 2}$	V4–O8	1.675(5)	V3–O8	2.069(5)
V– $OH_{\mu 2}$	V3–O9	1.817(6)	V3–O7	1.939(5)
V– $O_{\mu 3}$	V4–O2	1.922(6)	V2–O6	2.062(5)
V– $O_{\mu 6}$	V4–O4	2.118(5)	V1–O4	2.248(4)
V–O–Cu	V1–O12–Cu1	129.9	-	-
V– $O_{\mu 2}$ –V	V3–O8–V4	109.6(3)	V2–O5–V5	115.7(2)
V–OH–V	V2–O7–V3	114.4	V3–O9–V5	115.3
V– $O_{\mu 3}$ –V	V1–O6–V2	97.2	V1–O2–V4	108.3(3)
(V– $O_{\mu 6}$ –V) _{cis}	V3–O4–V5	82.5	V4–O4–V4'	102.1
(V– $O_{\mu 6}$ –V) _{trans}	V3–O4–V4	169.8	V4–O4–V5	170.3
$O_{\mu 6}$ –V– $O_{\mu Cu}$	O4–V1–O12	176.8	-	-
$O_{\mu 6}$ –V– O_t	O4–V3–O11	171.7	O4–V5–O13	174.5(3)

En el compuesto **v10cul** coexisten dos entidades tiosemicarbazona cobre(II), una de las cuales posee el ligando en su forma neutra (HL) y la otra desprotonado (L^-). En la entidad 1, $[Cu(HL)(H_2O)]^{2+}$, el átomo de Cu(II) posee un entorno de coordinación octaédrico. En ella, el centro metálico se une a los átomos de nitrógeno piridínico y azometínico y al de azufre del ligando tiosemicarbazona (N11, N21 y S1), a dos átomos de oxígeno, uno perteneciente al POM (O12) y otro de una molécula de agua (O) y al átomo de azufre del ligando tiosemicarbazona de la entidad

2 (S2). A la vista de las longitudes de estos enlaces, recogidos en la *Tabla 3.26*, puede decirse que el octaedro se encuentra distorsionado, ya que sufre una elongación de dos de sus átomos ubicados en *trans*, O12 y S2, respecto del resto de átomos. El centro metálico de la entidad 2, Cu2 en $(\text{CuLS})^-$, posee un entorno geométrico próximo a la pirámide de base cuadrada, como muestra su valor de $\tau = 0.28^{301}$. El plano basal está formado por la terna quelante habitual del ligando tiosemicarbazona (N12, N22, S2) y por un anión sulfuro S^{2-} (S^i , $i = -x+2, -y+1, -z$). La posición apical de la pirámide está ocupada por el anión sulfuro de la otra entidad 2 presente en el dímero. Las distancias entre los centros metálicos de una misma cadena son $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$: 4.221 Å y $\text{Cu2}\cdots\text{Cu2}^i$: 3.437(2) Å ($i = -x+2, -y+1, -z$).

Tabla 3.26. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de las entidades tiosemicarbazona cobre(II) del compuesto **v10cul**.

Tipo	Enlace	Longitud / Ángulo	Enlace	Longitud / Ángulo
Cu–N	Cu1–N11	2.021(7)	Cu2–N12	2.020(7)
	Cu1–N21	1.952(7)	Cu2–N22	1.962(7)
Cu–S	Cu1–S1	2.254(3)	Cu2–S2	2.266(3)
	Cu1–S2	3.179(3)	Cu2–S	2.783(2)
	-	-	Cu2–S ⁱ	2.229(3)
Cu–O	Cu1–O	1.963(6)	-	-
	Cu1–O12	2.617(5)	-	-
C–N	C61–N21	1.265(11)	C62–N22	1.276(11)
	C71–N31	1.357(11)	C72–N32	1.319(10)
	C71–N41	1.306(11)	C72–N42	1.318(10)
N–N	N21–N31	1.381(9)	N22–N32	1.358(9)
C–S	C71–S1	1.712(9)	C72–S2	1.747(8)
N–Cu–N	N11–Cu1–N21	79.9(3)	N12–Cu2–N22	80.8(3)
N–Cu–S	N11–Cu1–S1	165.0(2)	N12–Cu2–S2	161.0(2)
	N–21–Cu1–S1	85.1(2)	N22–Cu2–S2	84.05(2)
	-	-	N22–Cu2–S	85.94(17)
N–Cu–O	N21–Cu1–O	176.9(3)	-	-
O–Cu–S	O12–Cu1–S2	165.6	-	-
S–Cu–S	S1–Cu1–S2	89.6	S2–Cu2–S	95.65(8)
Cu–S–Cu	Cu1–S2–Cu2	100.5	Cu2–S–Cu2 ⁱ	85.9
Cu–N–N	Cu1–N21–N31	120.4(5)	Cu2–N22–N32	121.2(5)
C–N–N	C71–N31–N21	115.8(7)	C72–N32–N22	113.9(7)
N–C–N	N31–C71–N41	118.8(8)	N32–C72–N42	117.8(7)
N–C–S	N31–C71–S1	121.2(7)	N32–C72–S2	123.2(6)
	N41–C71–S1	120.0(7)	N42–C72–S2	118.9(6)

($i = -x+2, -y+1, -z$).

³⁰¹ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

Las cadenas $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{CuLS}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n$ de **v10cul** se extienden a lo largo de la dirección [001], y su disposición espacial dentro de la red cristalina queda fijada por el establecimiento de numerosos enlaces de hidrógeno en los que se ven involucrados átomos de los ligandos tiosemicarbazona, de los aniones decavanadato y de las moléculas de agua de coordinación y de cristalización. Los parámetros más relevantes que ofrece el estudio de este tipo de interacciones quedan recogidos en la *Tabla 3.27*. La *Figura 3.17.a* muestra una perspectiva del ordenamiento tridimensional del compuesto **v10cul** a lo largo de la dirección [010]. En ella puede verse cómo las distintas cadenas $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{CuLS}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n$ se entrelazan a través de los enlaces de hidrógeno que establecen con las moléculas de agua de cristalización presentes en la red (se representan en verde y en azul aquellas cadenas que se sitúan en un mismo plano xz). Algunas de éstas forman una cadena helicoidal ramificada de moléculas de agua, en la que la unidad repetitiva es un tetrámero constituido por las moléculas de agua 2 y 3 donde se enlaza la molécula 1 generando una ramificación. Estas cadenas helicoidales de moléculas de agua, que se muestran en las *Figuras 3.17.b* y *c*, se disponen a lo largo de la dirección [010], perpendicularmente a como se extienden las cadenas formadas por los POM y las entidades tiosemicarbazonacobre(II), quedando enlazadas entre ellas mediante nuevos enlaces de hidrógeno en los que participan las moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos Cu1 y grupos hidróxido del polianión.

Tabla 3.27. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H···A) para el compuesto **v10cul**.

D–H···A	d (D–H)	D (H···A)	d (D···A)	∠ (DHA)
O–H10···O1W	0.850	1.818	2.601(10)	152.2
N31–H31N···O6	0.860	2.116	2.868(8)	145.7
N31–H31N···O14	0.860	2.586	3.334(9)	146.1
N42–H421···O8	0.860	2.176	3.035(8)	177.5
N41–H411···O1	0.860	2.054	2.881(8)	161.0
O2W–H1W2···O3W	0.850	2.443	2.960(17)	119.9
C61–H61···O10 ⁱ	0.930	2.455	3.120(9)	128.6
C61–H61···O12 ⁱ	0.930	2.417	3.266(10)	151.8
O7–H7···N32 ⁱ	0.820	1.771	2.577(8)	167.7
C62–H62···O10 ⁱ	0.930	2.459	3.304(10)	151.1
O1W–H1W1···S ⁱⁱⁱ	0.850	2.280	3.128(8)	175.3
N41–H412···O3 ^{iv}	0.860	2.372	3.207(9)	163.6
N41–H412···O8 ^{iv}	0.860	2.585	3.131(8)	122.4
N42–H422···O5 ^{iv}	0.860	2.077	2.892(9)	157.7
N41–H412···O2 ^{iv}	0.860	2.475	3.103(9)	130.4
C22–H22···O9 ^v	0.930	2.409	3.311(11)	163.6
O1W–H2W1···O2W ^v	0.850	1.932	2.706(10)	150.9
O2W–H2W2···O3W ^{vi}	0.850	2.062	2.756(17)	138.4
O9–H1O9···O2W ^{vi}	0.869	2.032	2.830(11)	152.2
O–H2O···O14 ^{vii}	0.850	1.824	2.642(6)	161.0
O3W–H2W3···O11 ^{viii}	0.850	2.736	3.381(16)	133.8

(i = -x+1, -y+2, -z; iii = -x+2, -y+1, -z; iv = -x+1, -y+1, z; v = x+1, y, z; vi = -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; vii = -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; viii = x-1/2, -y+1/2, z+1/2).

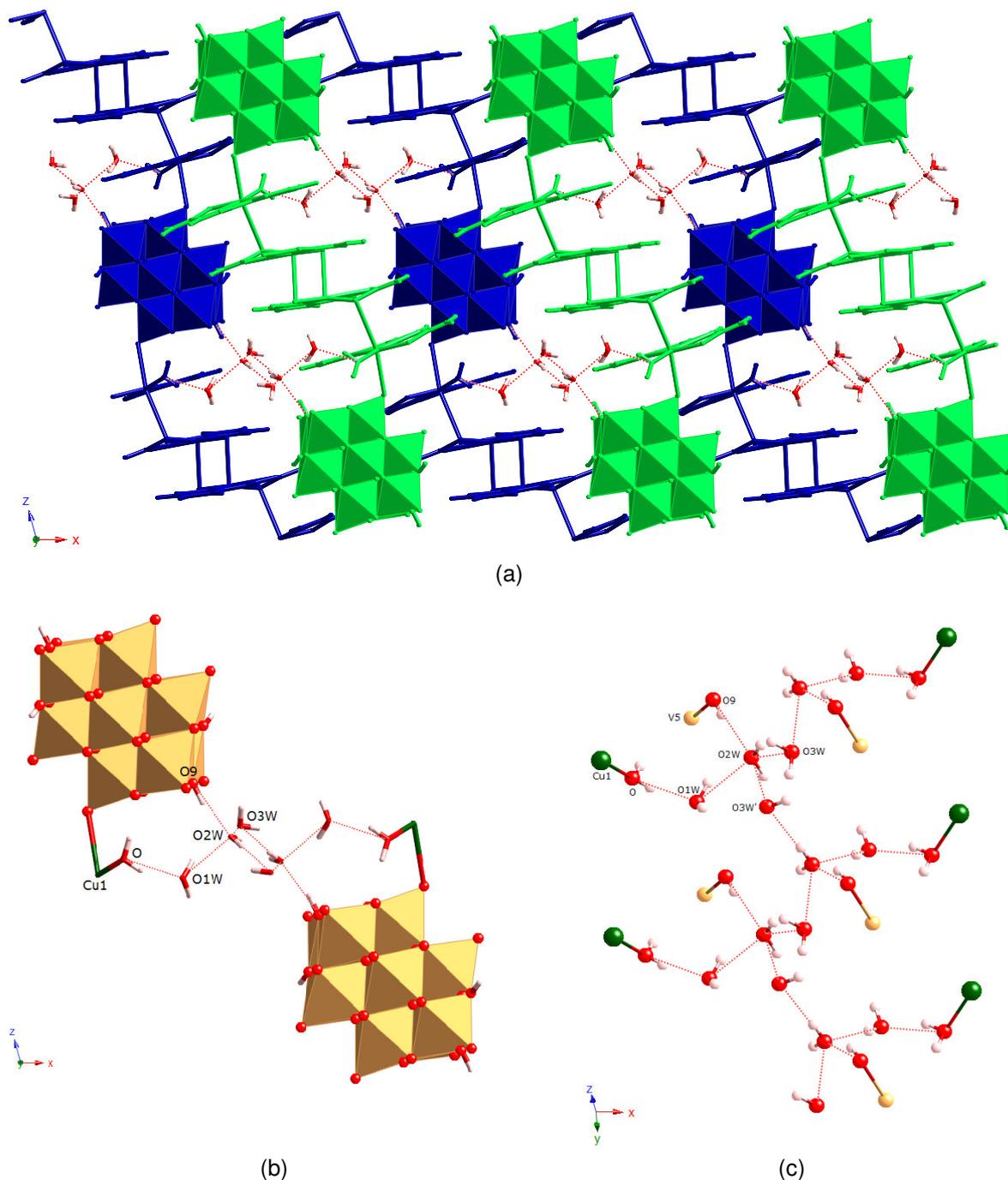


Figura 3.17. Vista de la estructura cristalina de **v10cul** donde las distintas cadenas $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{CuLS}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n$ representadas en verde y azul, que se ubican en distintos planos perpendiculares a la dirección $[010]$, se unen entre ellas a través de los enlaces de hidrógeno que forman con las moléculas de agua (a). Las figuras (b) y (c) muestran detalles de esas cadenas de moléculas de agua. Los enlaces de hidrógeno se muestran con línea punteada de color rojo.

La corta distancia que separa los anillos de piridina de las unidades $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ y $(\text{CuLS})^-$ ubicadas en una misma cadena, C31–C52: 3.471(12) Å sugiere la existencia de apilamiento π – π , que será estudiado con más detalle en la *Discusión* de esta *Sección*.

3.2.2.4. Discusión.

Los compuestos *mo6hl*, *mo8cuhl*, *mo36culm* y *v10cul* son los primeros compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona y POM–tiosemicarbazonometal de estructura conocida. De ellos, los tres últimos poseen entidades tiosemicarbazonacobre(II) enlazadas directamente a los polianiones, y, además, en los compuestos *mo36culm* y *v10cul*, conviven distintas entidades con ligandos neutros y aniónicos. Por todo ello, es muy útil comparar los valores de los parámetros estructurales de estos compuestos con los resultados obtenidos en el Capítulo 1 para fragmentos estructurales de cobre(II) con ligandos tiosemicarbazona tridentados en su forma aniónica (CuL_3) o neutra (CuHL_3). Estos resultados se muestran en la *Tabla 3.28*.

Tabla 3.28. Comparación de los parámetros estructurales seleccionados (distancias en Å y ángulos en °) de los compuestos aquí estudiados con los correspondientes a los fragmentos CuL_3 y CuHL_3 .

	C7–S	M...N3	N2...C7	M–N2–N3	N2–N3–C7	S–C7–N3	S–C7–N4
<i>mo8cuhl</i>: $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$							
	1.704	2.874	2.305	120.1	117.9	121.3	122.1
<i>mo36culm</i>: $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ (1) y $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (2) y (3)							
(1)	1.728	2.925	2.247	122.7	112.8	124.4	119.0
(2)	1.698	2.870	2.312	120.6	117.5	120.0	122.3
(3)	1.715	2.885	2.308	120.8	117.5	121.4	122.8
<i>v10cul</i>: $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (1) y $[\text{CuLS}]^-$ (2)							
(1)	1.712	2.907	2.319	120.4	115.8	121.2	120.0
(2)	1.747	2.905	2.241	121.2	113.9	123.2	118.9
CuL_3	1.71–1.77	2.88–2.99	2.20–2.28	118–126	110–115	123–128	113–121
CuHL_3	1.69–1.72	2.86–2.93	2.31–2.36	115–122	116–121	120–123	120–124

Como puede observarse en la tabla anterior, los valores de todos los parámetros analizados están comprendidos dentro de los intervalos establecidos para los complejos de tiosemicarbazonacobre(II) con ligandos tridentados en función de si el ligando coordinado lo hace en su forma neutra o aniónica.

Cada uno de los compuestos aquí mostrados posee un POM diferente. El compuesto *mo6hl* posee un anión hexamolibdato $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ tipo Lindqvist, el cual posee geometría octaédrica. En este compuesto, las moléculas orgánicas permanecen fijadas por interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno y apilamiento π – π pero no se observa que las

tiosemicarbazonas reemplazan a alguno de los átomos de oxígeno del POM para generar aniones hexamolibdato funcionalizados³⁰².

El POM existente en **mo8cuhl**, $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, es el más abundante entre los octamolibdatos. En este caso se tienen entidades discretas $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}$ similares a otras publicadas³⁰³, pero en ocasiones las especies compuestas por complejos de Cu(II) y aniones β -octamolibdato pueden formar cadenas (1D)³⁰⁴ y redes bidimensionales (2D)³⁰⁵ o tridimensionales (3D)³⁰⁶.

El compuesto **mo36culm** posee un polianión constituido por 36 átomos de molibdeno, 12 moléculas de agua y 116 átomos de oxígeno que denominamos $\{\text{Mo}_{36}\}$, $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{116}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{16-}$. Este POM es similar a otros recogidos en la bibliografía³⁰⁷, $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, $\{\text{Mo}_{36}'\}$, pero, mientras que en $\{\text{Mo}_{36}'\}$ existen 12 moléculas de agua, en $\{\text{Mo}_{36}'\}$ se encuentran 16. Además, todas las moléculas de agua presentes en $\{\text{Mo}_{36}'\}$ están en posición terminal mientras que algunas de las que hay en $\{\text{Mo}_{36}'\}$ actúan como puentes. A pesar de la existencia de varias estructuras formadas por coordinación³⁰⁸ o condensación³⁰⁹ de moléculas orgánicas con los aniones $\{\text{Mo}_{36}'\}$, el compuesto **mo36culm** representa la primera estructura en la que una entidad metalo-orgánica se coordina directamente a esta clase de Mo_{36} -POM. En otras ocasiones, algunos de los grupos O^{2-} de $\{\text{Mo}_{36}'\}$ pueden ser sustituidos por grupos NO^{2-} generando un nuevo grupo de POMs funcionalizados, como $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{108}(\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, $\{\text{Mo}_{36}'\}$ ³¹⁰.

El POM presente en **v10cul** es el anión decavanadato, $[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{2-}$. En la bibliografía publicada en los últimos años se recogen varios compuestos con estos polianiones, de fórmula general $[\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-x)-}$, para $x = 0$ ³¹¹, 2 ^{311d,h,312} y 4 ³¹³. En ellos, pueden verse complejos de Cu(II)

³⁰² (a) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009. (b) Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. *Chem. Comm.* **2008**, 1837.

³⁰³ Zang, H.-Y.; Lan, Y.-Q.; Su, Z.-M.; Yang, G.-S.; Xu, G.-J.; Du, D.-Y.; Chen, L.; Yan, L.-K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 118.

³⁰⁴ (a) Armatas, N. G.; Ouellette, W.; Pelcher, J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 747. (b) Chen, H.-L.; Li, M.-X.; He, X.; Wang, Z.-X.; Shao, M.; Zhu, S.-R. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3186. (c) Su, Z.-H.; Zhou, B.-B.; Zhao, Z.-F.; Zhang, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 334. (d) Zhao, Y.; You, W.; Dai, L.; Zhang, L.; Song, D.; Du, Q. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2639.

³⁰⁵ (a) Jin, H.; Zhou, B.; Wang, C.; Su, Z.; Zhao, Z.; Zhang, Y.; Zhu, C. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 76. (b) Jones, S.; Liu, H.; O'Connor, C. C.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 412. (c) Zang, H.-Y.; Lan, Y.-Q.; Su, Z.-M.; Yang, G.-S.; Xu, G.-J.; Du, D.-Y.; Chen, L.; Yan, L.-K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 118.

³⁰⁶ (a) Lan, Y.-Q.; Li, S.-L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Du, D.-Y.; Zang, Z.-Y.; Su, Z.-M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8179. (b) Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Wang, X.-H.; Su, Z.-M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8283. (c) Zang, H.-Y.; Lan, Y.-Q.; Su, Z.-M.; Yang, G.-S.; Xu, G.-J.; Du, D.-Y.; Chen, L.; Yan, L.-K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 118.

³⁰⁷ (a) Atencio, R.; Briceño, A.; Galindo, X. *Chem. Commun.*, **2005**, 637. (b) Eda, K.; Iriki, Y. *Chem. Letters*, **2005**, *34*, 612. (c) Krebs, B.; Stiller, S.; Tytko, K. H.; Mehmke, J. *Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.*, **1991**, *28*, 883. (d) Paulat-Böschen, I. *J. C. S. Chem. Comm.*, **1979**, 780.

³⁰⁸ Eda, K.; Iriki, Y.; Kawamura, K.; Ikuki, T.; Hayashi, M. *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*, 3588.

³⁰⁹ Liang, D.-D.; Liu, S.-X.; Wang, C.-L.; Ren, Y.-H. *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*, 558.

³¹⁰ (a) Izarova, N. V.; Sokolov, M. N.; Dolgushin, F. M.; Antipin, M. Y.; Fenske, D.; Fedin, V. P. *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1922. (b) Izarova, N. V.; Sokolov, M. N.; Samsonenko, D. G.; A. Rothenberger, A.; Naumov, D. Y.; Fenske, D.; Fedin, V. P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4985.

³¹¹ (a) Bošnjaković-Pavlović, N.; Spasojević-de Biré, A. *J. Phys. Chem A* **2010**, *114*, 10664. (b) Bošnjaković-Pavlović, N.; Spasojević-de Biré, A.; Tomaz, I.; Bouhmaid, N.; Avelilla, F.; Mioč, U. B.; Pessoa, J. C.; Ghermani, N. E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9742. (c) Fernández, R.; Urriaga, M. K.; Mesa, J. L.; Arriortua, M. I. *Acta Cryst. Sect. E* **2010**, *E66*, m323. (d) Jouffret, L.; Rivenet, M.; Abraham, F. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 5. (e) Kasuga, N. C.; Umeda, M.; Kidokoro, H.; Ueda, K.; Hattori, K.; Yamaguchi, K. *Cryst. Growth Design* **2009**, *9*, 1494. (f) Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, P. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1140. (g) Nilsson, J.; Nordlander, E.; Behrens, U.; Rehder, D. *Acta Cryst. Sect. E*

enlazados al polioxovanadato para generar cadenas (1D)³¹⁴ o redes bidimensionales (2D)³¹⁵. En otras ocasiones son los cationes $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ los que actúan de nexos de unión entre aniones para formar cadenas (1D)³¹⁶. Existen también complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ ³¹⁷ y cationes orgánicos³¹⁸ atraídos por estos POMs mediante fuerzas electrostáticas.

Los compuestos estudiados en este *Capítulo* poseen interacciones no covalentes que ayudan a estabilizar sus redes cristalinas. Entre ellas, cabe mencionar tanto los enlaces de hidrógeno como el apilamiento π - π .

Los enlaces de hidrógeno presentes en los compuestos *mo6hl*, *mo8cuhl*, *mo36culm* y *v10cul*, ya vistos en los apartados anteriores de esta *Sección*, se establecen entre fragmentos de los ligandos tiosemicarbazona, los aniones polioxometalato y las moléculas de disolvente (agua y/o acetona).

En el compuesto *v10cul*, estos enlaces de hidrógeno adquieren gran importancia puesto que forman cadenas helicoidales de moléculas de agua que se extienden a lo largo de la dirección [010] y unen las distintas cadenas $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{CuLS}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n$, que siguen la dirección [001], lo que constituye, en su conjunto, el entramado tridimensional del compuesto *v10cul*, el cual se esquematiza en la *Figura 3.18*.

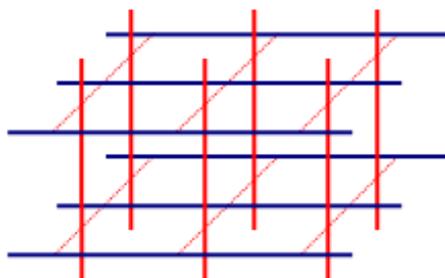


Figura 3.18. Representación de la red cristalina del compuesto *v10cul* donde las líneas azules simbolizan las cadenas $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{CuLS}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n$, las líneas rojas representan las cadenas de moléculas de agua y en línea de puntos se muestran los enlaces de hidrógeno que unen a ambas.

- 2010**, *E66*, i30. (h) Sarkar, A.; Pal, S. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3472. (i) Thomas, J.; Agarwal, M.; Ramanan, A.; Chernova, N.; Whittingham, M. S. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 625.
- ³¹² (a) Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, E. Plesch, G.; Gyepes, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1275. (b) Lin, J.-X.; Lü, J.; Cao, R.; Chen, J.-T.; Su, C.-Y. *Dalton Trans.* **2009**, 1101.
- ³¹³ Zheng, L. M.; Wang, Y. S.; Wang, X. Q.; Korp, J. D.; Jacobson, A. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1380.
- ³¹⁴ (a) Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, P. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1140. (b) Thomas, J.; Agarwal, M.; Ramanan, A.; Chernova, N.; Whittingham, M. S. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 625.
- ³¹⁵ Thomas, J.; Agarwal, M.; Ramanan, A.; Chernova, N.; Whittingham, M. S. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 625.
- ³¹⁶ Nilsson, J.; Nordlander, E.; Behrens, U.; Rehder, D. *Acta Cryst. Sect. E* **2010**, *E66*, i30.
- ³¹⁷ Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, E. Plesch, G.; Gyepes, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1275.
- ³¹⁸ (a) Bošnjaković-Pavlović, N.; Spasojević-de Biré, A. *J. Phys. Chem A* **2010**, *114*, 10664. (b) Bošnjaković-Pavlović, N.; Spasojević-de Biré, A.; Tomaz, I.; Bouhmaida, N.; AVECILLA, F.; Mioč, U. B.; Pessoa, J. C.; Ghermani, N. E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9742. (c) Fernández, R.; Urtiaga, M. K.; Mesa, J. L.; Arriortua, M. I. *Acta Cryst. Sect. E* **2010**, *E66*, m323. (d) Jouffret, L.; Rivenet, M.; Abraham, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 5. (e) Kasuga, N. C.; Umeda, M.; Kidokoro, H.; Ueda, K.; Hattori, K.; Yamaguchi, K. *Cryst. Growth Design* **2009**, *9*, 1494. (f) Lin, J.-X.; Lü, J.; Cao, R.; Chen, J.-T.; Su, C.-Y. *Dalton Trans.* **2009**, 1101. (g) Sarkar, A.; Pal, S. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3472.

Los eslabones de estas cadenas de agua están formados por tetrámeros de moléculas de agua de cristalización que se unen directamente a grupos hidróxido del POM y a las moléculas de agua coordinadas al Cu(II) originando así ramificaciones constituidas por dos moléculas (sistema 4+2) (Figura 3.19.a). En la bibliografía existen algunos ejemplos de complejos que poseen cadenas de moléculas de agua con ramificaciones, pero en estos casos la unidad asimétrica de dichas cadenas está formada por sistemas 4+1+1³¹⁹ ó 6+2+1³²⁰ (Figuras 3.19.b y c). Otras veces se dan compuestos en los que las cadenas de moléculas de agua no poseen ramificaciones y su unidad asimétrica está formada por 4³²¹ ó 6³²² moléculas. En el compuesto **culsif6**, estudiado en el Capítulo anterior de esta Memoria, se observan cadenas helicoidales sin ramificaciones cuya unidad asimétrica está integrada por 4 moléculas de disolvente.

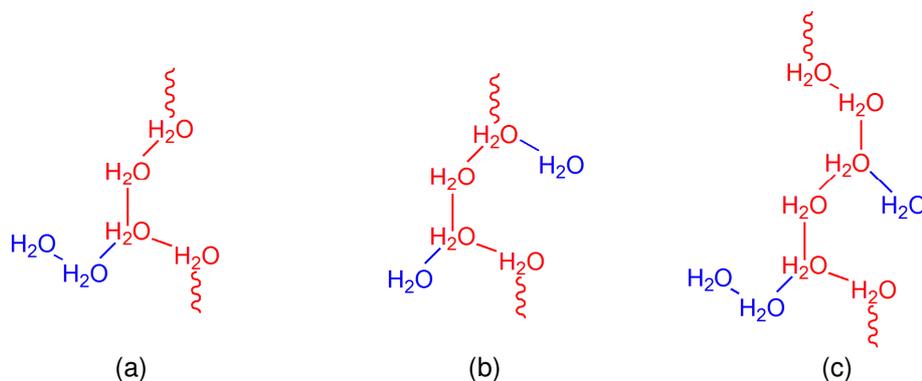


Figura 3.19. Cadenas ramificadas de moléculas de agua formadas por sistemas 4+2 (**v10cul**) (a), 4+1+1 (b) y 6+2+1 (c). La cadena principal se representa en rojo mientras que las ramificaciones se indican en azul.

En los Apartados anteriores de esta Sección se ha comentado la existencia de apilamiento π - π en los compuestos **mo6hl**, **mo36culm** y **v10cul**. Dichas interacciones se dan entre anillos de piridina o entre ellos y fragmentos de la cadena de tiosemicarbazona de distintos ligandos, las cuales pueden verse en la Figura 3.20. Los parámetros más representativos de este apilamiento π - π se muestran en la Tabla 3.29.

³¹⁹ (a) Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; García-Terán, J.; Román, P. *Inorg. Chem.* **2004**, *45*, 5367.

(b) Li, F.; Li, T.-H.; Su, W.; Gao, S.-Y.; Gao, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1582.

³²⁰ Neogi, S.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 816.

³²¹ (a) Jiao, C.-M.; Zhang, W.-H.; Tang, X.-Y.; Liu, L.-L.; Zhang, Y.; Lang, J.-P. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 975. (b) Mukherjee, A.; Saha, M. K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. *Chem. Comm.* **2004**, 716. (c) Natarajan, R.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Davies, A. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5125.

³²² Naskar, Sum.; Naskar, Sub.; Butcher, R. J.; Chattopadhyay, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 404.

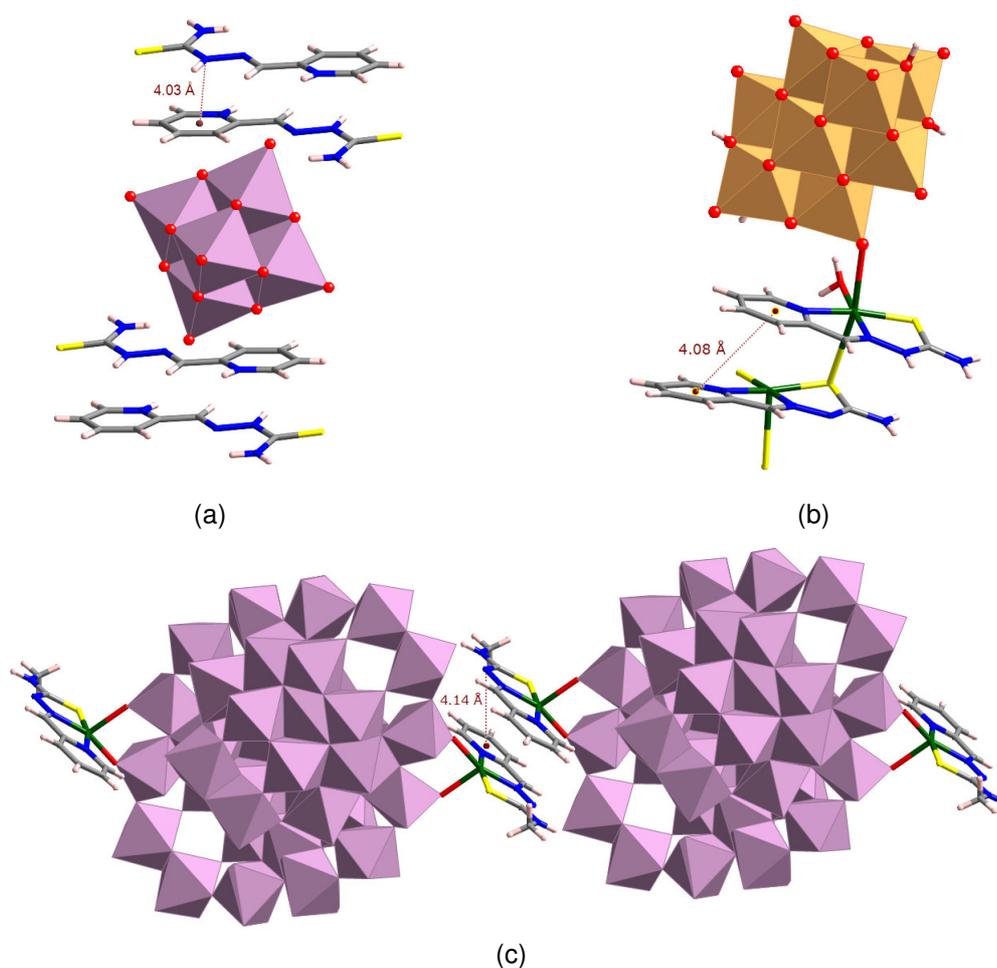


Figura 3.20. Vista del apilamiento π - π presente en los compuestos *mo6hl* (a), *v10cul* (b) y *mo36culm* (c).

Tabla 3.29. Parámetros seleccionados para el estudio del apilamiento π - π en los compuestos *mo6hl*, *mo36culm* y *v10cul*.

Compuesto	i	j	DC	ANG	DZ	DXY	DS	DZ'	DXY'	DS'
<i>mo6hl</i>	1	2 ⁱ	4.03	9.27	3.53	2.02	-	3.20	2.46	3.30
<i>mo36culm</i>	3	4 ⁱⁱ	4.14	3.15	3.28	2.33	-	3.40	2.52	3.28
<i>v10cul</i>	5	4	4.08	9.63	3.35	2.34	4.33	3.61	1.75	3.77

(i = $-x+1/2, -y+1/2, -z+2$; ii = $-x+2, -y-1, -z+1$)

- 1: Fragmento de tiosemicarbazona. Átomos considerados: C6, N2, N3 y C7. N3 se toma como centroide.
 - 2: Anillo de piridina. Átomos considerados: N1, C1, C2, C3, C4 y C5.
 - 3: Fragmento de tiosemicarbazona. Átomos considerados: C61, N21, N31 y C71. N31 se toma como centroide.
 - 4: Anillo de piridina. Átomos considerados: N11, C11, C21, C31, C41 y C51.
 - 5: Anillo de piridina. Átomos considerados: N12, C12, C22, C32, C42 y C52.
- DC: Distancia (Å) entre los centroides de los fragmentos i y j.
 ANG: Ángulo ($^{\circ}$) entre los planos de mínimos cuadrados.
 DZ: Distancia (Å) entre el centroide de j y el plano de mínimos cuadrados del fragmento i.
 DZ': Distancia (Å) entre el centroide de i y el plano de mínimos cuadrados del fragmento j.
 DXY: Distancia (Å) entre los centroides de i y j proyectados sobre el plano de mínimos cuadrados de i.
 DXY': Distancia (Å) entre los centroides de i y j proyectados sobre el plano de mínimos cuadrados de j.
 DS: Distancia (Å) del centroide de j al átomo de hidrógeno más cercano del fragmento i.
 DS': Distancia (Å) del centroide de i al átomo de hidrógeno más cercano del fragmento j.

3.2.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Los compuestos estudiados en este *Capítulo* de la *Memoria* han sido caracterizados mediante experimentos de FAB⁺ en una matriz de ácido nitrobenzoico (NBA).

Los espectros de masas de estos compuestos presentan señales características de las entidades tiosemicarbonacobre(II). Los picos más importantes se recogen en la *Tabla 3.30*, donde se muestra la posición (m/z) del ion principal junto con su especie asignada.

Tabla 3.30. Picos más importantes de los espectros de masas de los compuestos estudiados.

Compuesto	Pico principal (m/z)	Entidad asignada
<i>mo6hl</i>	181.12	[H ₂ L] ⁺
	361.06	[H(HL) ₂] ⁺
<i>mo8hl</i>	181.14	[H ₂ L] ⁺
<i>mo8hlm</i>	195.16	[H ₂ L ^M] ⁺
<i>mo8cul</i>	241.97	[CuL] ⁺
	484.03	[Cu ₂ L ₂] ⁺
<i>mo8cuhl</i>	242.41	[CuL] ⁺
	483.71	[Cu ₂ L ₂] ⁺
	548.48	[Cu ₃ L ₂] ⁺
<i>mo8culm</i>	256.01	[Cu(L ^M)] ⁺
	512.03	[Cu ₂ (L ^M) ₂] ⁺
	578.95	[Cu ₃ (L ^M) ₂] ⁺
<i>mo36cul</i>	241.92	[CuL] ⁺
	242.96	[Cu(HL)] ⁺
	483.92	[Cu ₂ L ₂] ⁺
<i>mo36culm</i>	256.03	[Cu(L ^M)] ⁺
	257.02	[Cu(HL ^M)] ⁺
<i>mo36cuhlm</i>	256.99	[Cu(HL ^M)] ⁺

Los híbridos *mo6hl*, *mo8hl* y *mo8hlm* dan lugar a los cationes de sus respectivas tiosemicarbonas, (H₂L)⁺ para *mo6hl* y *mo8hl* y (H₂L^M)⁺ para *mo8hlm*. Además, en el compuesto del hexamolibdato se observa un pico a 361.06 que se asocia con la especie [H(HL)₂]⁺, descrita ya en su resolución estructural.

Tal y como puede verse en la *Tabla 3.30*, los híbridos con aniones octamolibdato y entidades tiosemicarbonacobre(II), *mo8cul* y *mo8cuhl* con HL y *mo8culm* con HL^M, independientemente de si el ligando se coordina en su forma aniónica o neutra, poseen las señales habituales de los cationes [Cu(L/L^M)]⁺, [Cu₂(L/L^M)₂]⁺ y [Cu₃(L/L^M)₂]⁺, salvo *mo8cul* en el

que no se observa la última señal. En el caso de los tres compuestos con aniones $\{\text{Mo}_{36}\}$ y entidades tiosemicarbonacobre(II), la señal que se repite es la correspondiente al ion $[\text{Cu}(\text{HL}/\text{HL}^{\text{M}})]^+$. Los compuestos **mo36cul** y **mo36culm** poseen también picos asociados a los cationes $[\text{Cu}(\text{L}/\text{L}^{\text{M}})]^+$, mientras que la señal correspondiente al agregado $[\text{Cu}_2(\text{L}/\text{L}^{\text{M}})_2]^+$ sólo se aprecia en **mo36cul**.

3.2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona y POM–tiosemicarbonacobre(II) han sido realizados de acuerdo a las indicaciones mostradas en el *Apéndice A.2.4*.

La asignación de las principales bandas de infrarrojo de las entidades tiosemicarbonacobre(II) fue mostrada en el *Apartado 2.2.4* de la presente *Memoria*. Es por ello que en esta *Sección* se discutirán las absorciones correspondientes a los POMs, mostrando también el resto de las bandas, de las cuales sólo se analizarán las variaciones más significativas. Cabe señalar que las principales absorciones de infrarrojo en POMs, que suelen ser de intensidad media o fuerte, aparecen en la región comprendida entre 1000 y 550 cm^{-1} por lo que en muchas ocasiones quedan ocultas bajo ellas las absorciones que presentan las tiosemicarbonas o sus entidades tiosemicarbonacobre(II) en dicha región.

3.2.4.1. Compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona.

- $[\text{H}(\text{HL})_2]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 0.24\text{H}_2\text{O}$ (**mo6hl**).

El espectro de IR del compuesto **mo6hl** se recoge en la *Figura 3.21*.

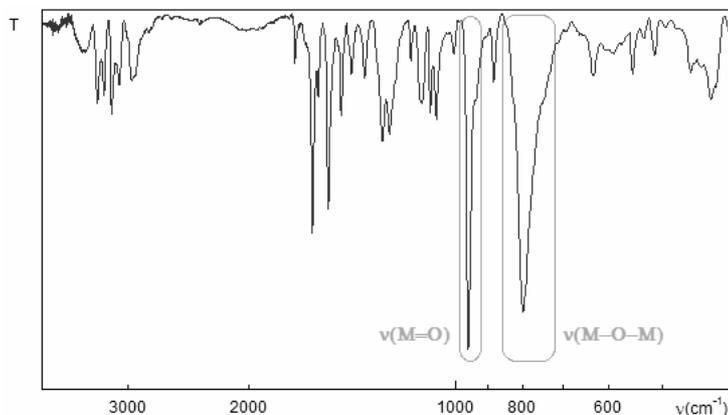


Figura 3.21. Espectro de IR del compuesto **mo6hl**.

Bandas de IR del compuesto **mo6hl** en cm^{-1} : 3444(d), 3323(m), 3252(m), 3169(m), 3088(m), 2961(m), 1715(d), 1618(f), 1587(m), 1533(f), 1469(m), 1419(m), 1358(m), 1279(m), 1249(m), 1121(m), 1090(m), 1068(m), 959(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 881(m), 798(f)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 631(m), 554(d), 455(d), 426(d).

Las intensas bandas que aparecen a 959 y 798 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de tensión entre los centros de molibdeno y los átomos de oxígeno terminales $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$ y puentes $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, respectivamente.

En el espectro de infrarrojo del compuesto **mo6hl** se observan también otras absorciones de menor intensidad asociadas a las moléculas de acetona presentes en la red. Dichas bandas son las que aparecen a 2961 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H de los grupos metilo, $\nu(\text{CH}_3)$, y a 1715 cm^{-1} , por las vibraciones de tensión del grupo carbonilo, $\nu(\text{C}=\text{O})$.

➤ $(\text{H}_2\text{L})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}](\text{H}_2\text{O})_4$ (**mo8hl**) y $(\text{H}_2\text{L}^{\text{M}})_4(\text{HL}^{\text{M}})_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}](\text{H}_2\text{O})_2$ (**mo8hlm**).

La Figura 3.22 muestra los espectros de IR de los compuestos **mo8hl** y **mo8hlm**.

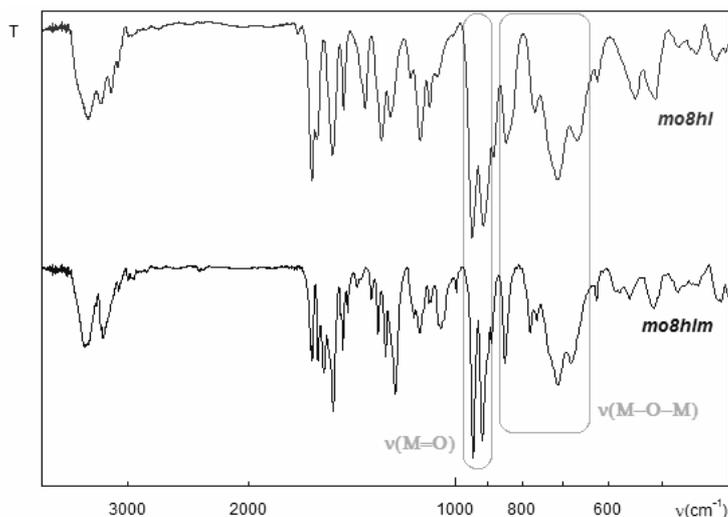


Figura 3.22. Espectros de IR de los compuestos **mo8hl** y **mo8hlm**.

Bandas de IR del compuesto **mo8hl** en cm^{-1} : 3379(m,a), 3172(m), 1624(f), 1588(m), 1524(f), 1456(m), 1381(d), 1357(m), 1291(m), 1246(m), 1128(m), 1097(d), 947(f)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 909(d,h), 901(f)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 883(d), 848(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 706(m,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 668(m,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 549(d), 528(m), 473(d), 452(d), 429(d).

Bandas de IR del compuesto **mo8hlm** en cm^{-1} : 3425(m,a), 3259(m,a), 3093(md), 2998(md), 1617(m), 1586(m), 1556(m), 1509(f), 1469(m), 1435(d), 1326(d), 1298(m), 1264(m),

1225(f), 1152(d), 1128(m), 1093(d), 1050(m), 998(d), 943(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 915(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 887(d), 848(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 779(d)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 711(m,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 679(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 625(d), 587(d), 558(d), 515(d), 474(d), 414(d).

Los compuestos **mo8hl** y **mo8hlm**, que poseen aniones octamolibdato, muestran dos bandas de tensión $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$ en lugar de una como ocurría en el derivado de hexamolibdato. Estas bandas son las que aparecen a 947 y 901 cm^{-1} en **mo8hl** y a 943 y 915 cm^{-1} en **mo8hlm**. El número de absorciones atribuibles a las vibraciones $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$ también es mayor en los compuestos con aniones octamolibdato que en **mo6hl**. Así, pueden verse bandas de diversa intensidad a 883, 848, 706 y 668 cm^{-1} para **mo8hl** y a 887, 848, 779, 711 y 679 cm^{-1} para **mo8hlm**.

3.2.4.2. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades $\{\text{Mo}_{36}\}$ y cationes tiosemicarbazonacobre(II).

- $(\text{CuL})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}](\text{H}_2\text{O})_4$ (**mo8cul**), $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]\}$ (**mo8cuhl**) y $[\text{Cu}(\text{L}^M)]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}](\text{H}_2\text{O})_{14}$ (**mo8culm**).

Los espectros de IR de los compuestos **mo8cul**, **mo8cuhl** y **mo8culm** se representan en la Figura 3.23.

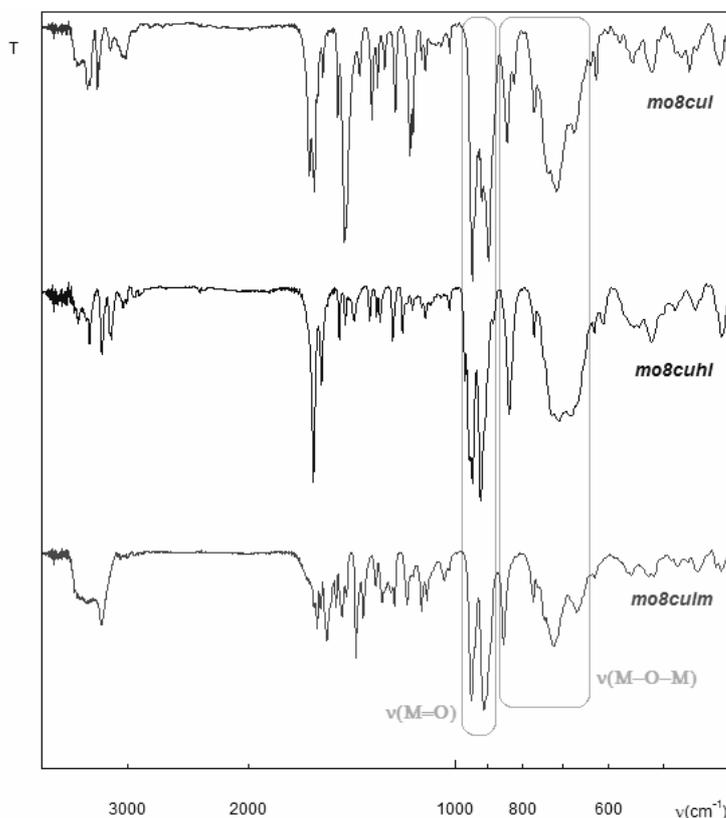


Figura 3.23. Espectros de IR de los compuestos **mo8cul**, **mo8cuhl** y **mo8culm**.

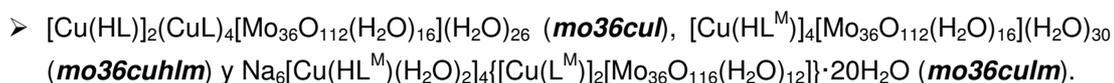
Bandas de IR del compuesto **mo8cul** en cm^{-1} : 3405(m), 3323(m), 3185(d), 3020(d), 1634(s), 1606(s), 1561(d), 1485(m), 1451(mf), 1379(d), 1325(m), 1300(d), 1269(d), 1225(m), 1165(mf), 1154(m), 1122(d), 1108(d), 1020(d), 947(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 926(md), 916(d), 897(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 841(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 823(d), 770(d)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 734(d,h), 713(f,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 673(d), 624(d), 554(d), 519(d), 457(d), 413(d).

Bandas de IR del compuesto **mo8cuhl** en cm^{-1} : 3411(m), 3274(m), 3172(m), 3045(d), 2939(md), 1611(mf), 1567(m), 1476(d), 1448(d), 1406(d), 1336(d), 1304(d), 1288(d), 1236(d), 1195(d), 1157(md), 1107(md), 1021(md), 970(d), 955(md,h), 947(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 919(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 835(f)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 769(d), 708(f,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 681(f,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 629(md), 611(md), 551(d), 519(d), 448(d), 410(d).

Bandas de IR del compuesto **mo8culm** en cm^{-1} : 3427(m,a), 3279(f), 3079(md), 2937(md), 1592(m), 1574(d), 1538(f), 1495(d), 1464(m), 1442(d), 1399(f), 1364(m), 1306(m), 1280(m), 1243(d), 1228(m), 1179(m), 1122(m), 1102(m), 1041(d), 950(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 910(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 852(f)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 771(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 721(f,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 667(m,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 628(md). 555(d), 525(d), 515(d), 475(d), 444(d), 411(d).

Las absorciones que los compuestos aquí estudiados presentan en la región de los POMs son muy similares a las de los compuestos **mo8hl** y **mo8hlm** ya que todos ellos poseen el mismo tipo de polianión octamolibdato. Las señales asignadas a los modos de vibración $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$ aparecen a 947 y 897 cm^{-1} en **mo8cul**, a 947 y 919 cm^{-1} en **mo8cuhl** y a 950 y 910 cm^{-1} en **mo8culm**. Las absorciones atribuidas a los modos de vibración $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$ surgen en la región comprendida entre 845 y 710 cm^{-1} para **mo8cul**, entre 835 y 680 cm^{-1} para **mo8cuhl** y entre 855 y 665 cm^{-1} para **mo8culm**.

Sabemos, que en el híbrido **mo8cuhl** los iones Cu(II) se enlazan a átomos de oxígeno terminales del β -octamolibdato. Este hecho hace disminuir la simetría del POM originando un aumento en el número de señales asociadas a las vibraciones $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, como el hombro de débil intensidad que aparece a 955 cm^{-1} . Dicha apreciación puede extrapolarse a los compuestos **mo8cul** y **mo8culm** en los que también se observan débiles señales y hombros en torno a sus bandas de $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$.



En la *Figura 3.24* pueden verse los espectros de IR de los compuestos **mo36cul**, **mo36cuhlm** y **mo36culm**.

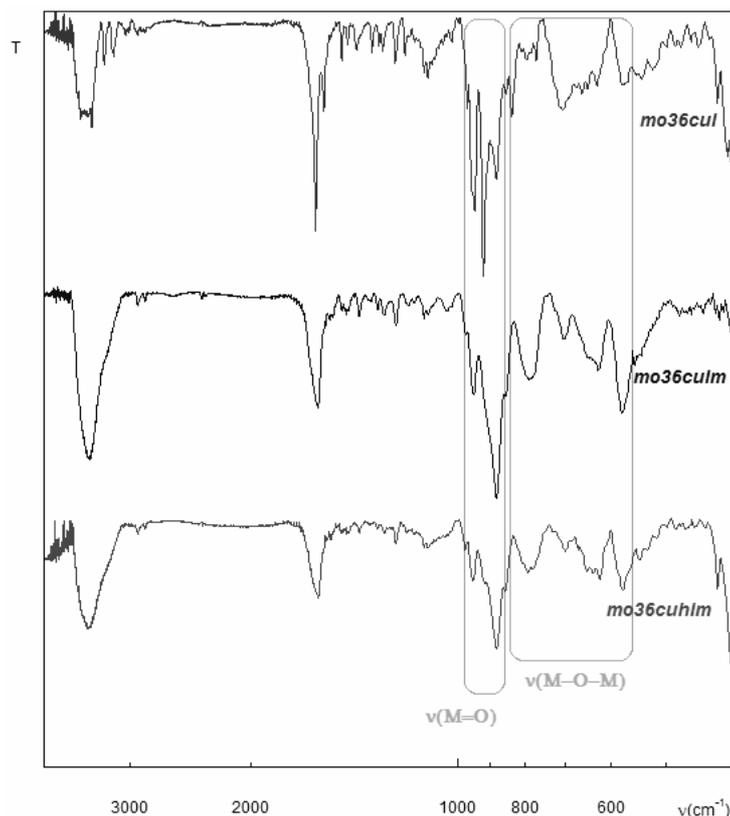


Figura 3.24. Espectros de IR de los compuestos **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36culhm**.

Bandas de IR del compuesto **mo36cul** en cm^{-1} : 3544(m), 3411(m), 3270(d), 3170(d), 1611(mf), 1567(m), 1477(d), 1448(d), 1405(d), 1335(d), 1305(d), 1288(d), 1236(d), 1195(d), 1122(d), 1107(d), 1021(d), 957(d,h), 947(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 918(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 879(f)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 835(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 770(d)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 704(m,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 662(d)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 648(d)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 628(d)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 575(m), 540(d), 520(d), 473(d), 447(d), 426(d), 419(d), 407(f).

Bandas de IR del compuesto **mo36culm** en cm^{-1} : 3430(mf,a), 2925(d), 1600(mf), 1477(md), 1455(md), 1395(d), 1309(d), 1282(d), 1232(d), 950(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 880(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 851(d,h), 790(f,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 701(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 649(d,h)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 626(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 578(f)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$.

Bandas de IR del compuesto **mo36culhm** en cm^{-1} : 3445(mf,a), 2923(d), 1598(f), 1529(d), 1479(d), 1455(d), 1392(d), 1280(d), 1231(d), 1106(d), 977(f), 952(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 914(d,h), 879(mf)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$, 853(d), 792(f,a)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 699(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 650(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 623(m)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 576(f)- $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$, 544(d), 531(d), 483(m), 420(f), 407(mf).

En estos compuestos, que poseen polianiones del tipo $\{\text{Mo}_{36}\}$ y $\{\text{Mo}_{36}'\}$, las bandas asignadas a la vibración $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$ aparecen a 947, 918 y 879 cm^{-1} para **mo36cul**; a 950 y 880 cm^{-1} para **mo36culm** y a 952 y 879 cm^{-1} para **mo36culhm**. Las absorciones atribuidas a los distintos modos $\nu(\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo})$ se observan entre 835 y 575 cm^{-1} .

Además, en los tres espectros se aprecian con claridad las intensas bandas debidas a la gran cantidad de moléculas de agua de cristalización que poseen. Dichas absorciones, correspondientes a los distintos modos de vibración de los enlaces O–H, aparecen a 3544, 3411 y 1611 cm^{-1} para **mo36cul**; a 3430 y 1600 cm^{-1} para **mo36culm** y a 3445 y 1598 cm^{-1} para **mo36culhm**.

3.2.4.3. Híbrido decavanadato–tiosemicarbazonacobre(II).

➤ $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2[\{\text{CuLS}\}_2][\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\}_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**v10cul**).

La señal de IR del compuesto **v10cul** se recoge en la *Figura 3.25*.

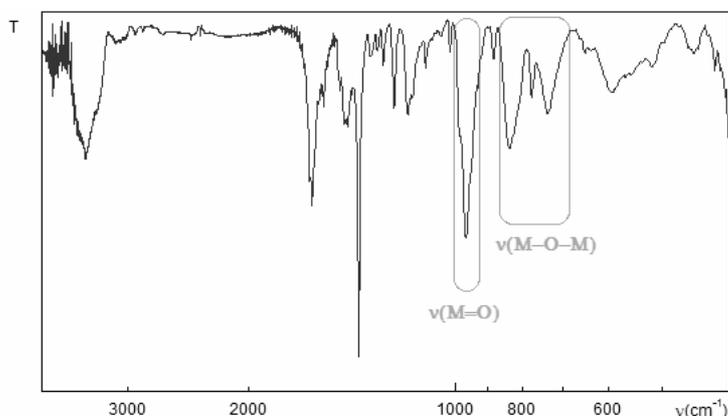


Figura 3.25. Espectro de IR del compuesto **v10cul**.

Bandas de IR del compuesto **v10cul** en cm^{-1} : 3456(m), 3319(m), 3129(d), 2923(md), 1631(d,h), 1620(f), 1557(d), 1476(d), 1455(m), 1435(m), 1385(mf), 1329(d), 1300(d), 1275(d), 1231(m), 1173(m), 1155(d,h), 1106(d), 1020(d), 987(d,h), 968(f)– $\nu(\text{V}-\text{O}_i)$, 948(d,h), 880(d), 833(m,a)– $\nu(\text{V}-\text{O}_p-\text{V})$, 776(d)– $\nu(\text{V}-\text{O}_p-\text{V})$, 735(m,a)– $\nu(\text{V}-\text{O}_p-\text{V})$, 649(md), 594(m,a), 519(d), 449(d,a), 421(d).

El compuesto **v10cul**, que posee aniones decavanadato, $[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{2-}$, presenta un espectro de infrarrojo similar al del resto de los compuestos anteriormente vistos, los cuales tienen aniones polioxomolibdato. En este sentido, la intensa banda que aparece en **v10cul** a 968 cm^{-1} se asocia al modo de vibración $\nu(\text{V}-\text{O}_i)$ mientras que las absorciones, de menor intensidad que ésta, que surgen a 833, 776 y 735 cm^{-1} se atribuyen a los modos vibracionales $\nu(\text{V}-\text{O}_p-\text{V})$.

3.2.4.4. Discusión.

Los compuestos **mo6hl**, **mo8hl** y **mo8hlm** presentan las bandas habituales de los ligandos tiosemicarbazona HL/H₂L⁺ o HL^M/H₂L^{M+} cuando éstos se encuentran libres. El espectro de IR de **mo8cul** revela la existencia de entidades tiosemicarbazonacobre(II) con ligando neutro tal y como muestra su resolución estructural. Por el contrario, en los compuestos **mo8cul**, **mo8culm** y **v10cul** las bandas asociadas a sus entidades tiosemicarbazonacobre(II) se corresponden con especies en las que el ligando se encuentra desprotonado y combinado al ion Cu(II) para dar complejos 1:1, a diferencia de los espectros de IR característicos de biscomplejos³²³. En los compuestos **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36culhm** se hace difícil distinguir si los ligandos coordinados a los centros metálicos se hallan desprotonados o no porque la intensidad relativa de las bandas de las entidades tiosemicarbazonacobre(II) es muy inferior a las de los POMs y algunas de ellas pueden quedar ocultas.

Enfocando este estudio de IR en los POMs contenidos en los compuestos aquí mostrados, puede verse que las regiones más representativas para este tipo de aniones son las comprendidas entre 970 y 875 cm⁻¹ para las vibraciones de tensión $\nu(\text{M}-\text{O}_t)$ y entre 855 y 575 cm⁻¹ para los modos vibracionales $\nu(\text{M}-\text{O}_p-\text{M})$ tal y como queda reflejado en la *Tabla 3.31*. La bibliografía recoge también otras bandas atribuibles a estos polioxoaniones, como las que aparecen en el intervalo que va de 600 a 435 cm⁻¹ y que se han asignado a los modos vibracionales de flexión $\delta(\text{O}_p-\text{M}-\text{O}_t)$. Éstas son difíciles de reconocer en nuestros compuestos debido a que las moléculas de tiosemicarbazona también absorben en esa misma región.

Tabla 3.31. Bandas de infrarrojo de los POMs.

POM	Compuesto	$\nu(\text{M}-\text{O}_t)$	$\nu(\text{M}-\text{O}_p-\text{M})$
[Mo ₆ O ₁₉] ²⁻	mo6hl	959	798
[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻	mo8hl	947, 901	848, 706, 668
	mo8hlm	943, 915	848, 779, 711, 679
	mo8cul	947, 897	841, 770, 713
	mo8culhm	947, 919	835, 708, 681
	mo8culm	950, 910	852, 771, 721, 667
{Mo ₃₆ }	mo36culm	950, 880	790, 701, 649, 626, 578
{Mo ₃₆ '}	mo36cul	947, 918, 879	835, 770, 704, 662, 648, 628
	mo36culhm	952, 879	792, 699, 650, 623, 576
[H ₄ V ₁₀ O ₂₈] ²⁻	v10cul	968	833, 776, 735

³²³ (a) García-Tojal, J.; Donnadieu, B.; Costes, J.-P.; Serra, J. L.; Lezama, L.; Rojo, T. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 132. (b) García-Tojal, J.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 150. (c) Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

Las bandas de IR observadas en el compuesto **mo6hl** son características de aniones hexamolibdato con geometría tipo Lindqvist³²⁴, en buen acuerdo con la resolución estructural de este compuesto.

En los derivados que poseen aniones octamolibdato se observan dos bandas muy intensas asociadas al modo de vibración $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$. En algunos casos pueden observarse alguna pequeña absorción adicional en esta región, bien como débiles bandas (**mo8cul** y **mo8cuhl**) o como pequeños hombros en los picos principales (**mo8culm**). Este hecho induce a pensar que los POMs se encuentran unidos a los centros metálicos en los tres compuestos. Dada la gran similitud en cuanto a número y posición de las bandas que poseen los compuestos **mo8hl**, **mo8hlm**, **mo8cul** y **mo8culm** respecto de **mo8cuhl** y de otros compuestos recogidos en la bibliografía³²⁵, puede decirse que es probable que todos ellos posean el isómero β -octamolibdato.

Los compuestos **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36cuhl** también poseen espectros de IR con las bandas de sus POMs, $\{\text{Mo}_{36}\}$ y $\{\text{Mo}_{36}'\}$, comprendidas en las regiones habituales encontradas en la bibliografía para compuestos con aniones similares³²⁶.

Las absorciones correspondientes a los aniones decavanadato observadas en **v10cul** se sitúan en posiciones similares a las halladas en otros compuestos en los que complejos de Cu(II) se enlazan covalentemente a átomos de oxígeno terminales del POM³²⁷.

Por último, es necesario señalar que en la mayoría de los compuestos anteriores pueden distinguirse con claridad la presencia de intensas bandas correspondientes a las vibraciones de las moléculas de disolvente presentes en sus estructuras. En este sentido, en el compuesto **mo6hl** se aprecian absorciones correspondientes a las moléculas de acetona. Además, en los compuestos **mo36cul**, **mo36culm**, **mo36cuhl** y **v10cul**, que poseen varias moléculas de agua en sus redes cristalinas, se observan sin dificultad las bandas comprendidas entre 3550 y 3200 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de tensión simétricas y asimétricas de los enlaces O-H, $\nu(\text{OH})$, y las ubicadas entre 1630 y 1600 cm^{-1} que se corresponden con los modos de flexión de los enlaces H-O-H, $\delta(\text{HOH})$ ³²⁸.

³²⁴ (a) Chatterjee, T.; Sarma, M.; Das, S. K. *J. Mol. Struct.* **2010**, *981*, 34. (b) Song, D.; You, W.; Zhao, Y.; Hu, T.; Du, Q.; Zheng, X. *J. Mol. Struct.* **2008**, *888*, 337. (c) Vrdoljak, V.; Prugovečki, B.; Matković-Čalogović, D.; Dreos, R.; Siega, P.; Tavagnacco, C. *Cryst. Growth. Des.* **2010**, *10*, 1373. (d) Wang, X.; Guo, Y.; Li, Y.; Wang, E.; Hu, C.; Hu, N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4135.

³²⁵ (a) Chen, Y.; Zhang, H.; Wang, X.; Huang, C.; Cao, Y.; Sun, R. *J. Sol. State Chem.* **2006**, *179*, 1674. (b) Gil-García, R.; Zichner, R.; Díez-Gómez, V.; Donnadiou, B.; Madariaga, G.; Insausti, M.; Lezama, L.; Vitoria, V.; Pedrosa, M. R.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4513.

³²⁶ (a) Atencio, R.; Briceño, A.; Galindo, X. *Chem. Commun.*, **2005**, 637. (b) Yang, W.; Lu, C.; Zhan, X.; Zhang, Q.; Liu, J.; Yu, Y. *J. Cluster Science*, **2003**, *14*, 391.

³²⁷ (a) Klištinová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, E. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1140. (b) Thomas, J.; Agarwal, M.; Ramanan, A.; Chernova, N.; Whittingam, N. S. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 625.

³²⁸ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 6^a Ed. John Wiley & Sons: New York, **2009**.

3.2.5. ANÁLISIS TÉRMICO.

Los compuestos expuestos en este *Capítulo* de la *Memoria* han sido analizados mediante Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las condiciones experimentales en que fueron realizadas las medidas se recogen en el *Apéndice A.2.5*.

3.2.5.1. Compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona.

- $[H(HL)_2][Mo_6O_{19}] \cdot C_3H_6O \cdot 0.24H_2O$ (**mo6hl**), $(H_2L)_4[Mo_8O_{26}](H_2O)_4$ (**mo8hl**) y $(H_2L^M)_4(HL^M)_2[Mo_8O_{26}](H_2O)_2$ (**mo8hlm**).

En la *Figura 3.26* se muestran los termogramas de los compuestos **mo6hl**, **mo8hl** y **mo8hlm**; mientras que en la *Tabla 3.32* se recogen los datos más importantes obtenidos en dichos análisis.

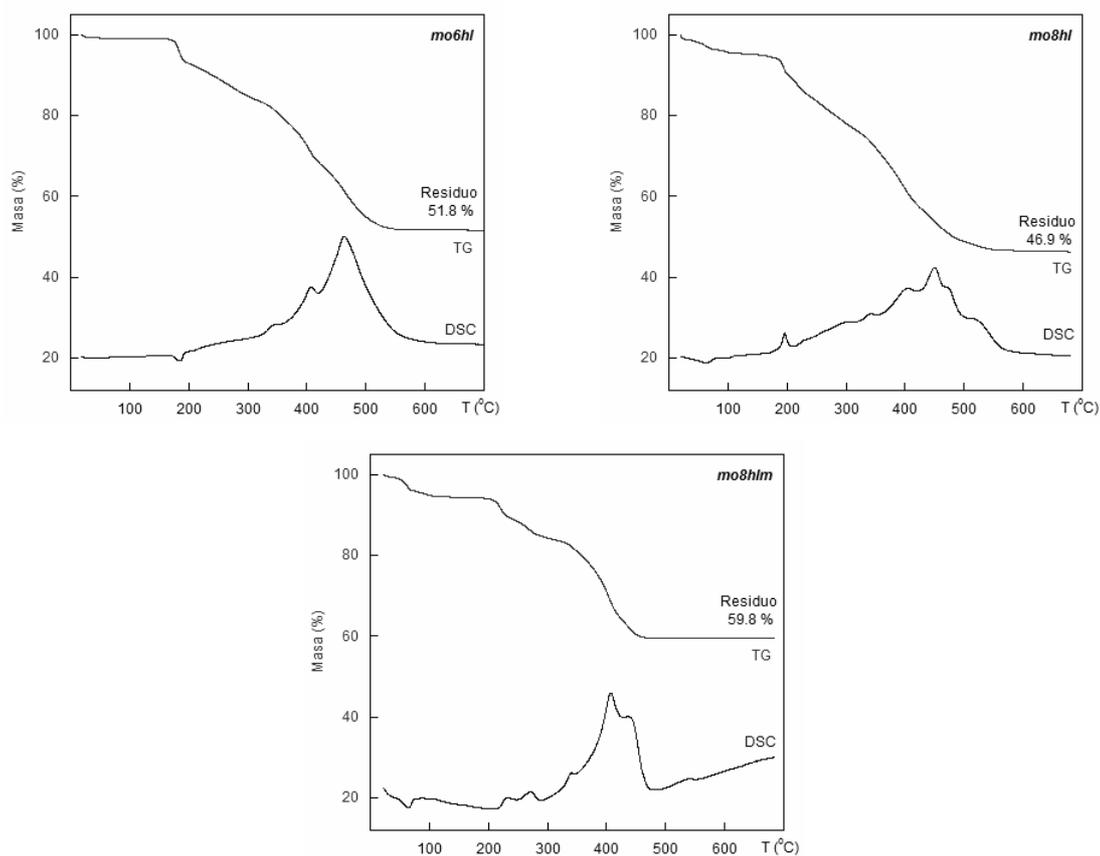


Figura 3.26. Curvas de descomposición térmica para los compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona.

Tabla 3.32. Análisis termogravimétrico de los compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
mo6hl	E1	40	190	185	Endo	-5.3	-3.7	-0.24H ₂ O, -C ₃ H ₆ O
	E2	190	545	408	Exo	-42.0	-44.2	-2[H(HL) ₂] ⁺ , [Mo ₆ O ₁₉] ²⁻ → 6MoO ₃ + ½O ₂
	Res.	545		463	Exo	51.8	51.9	6MoO ₃
mo8hl	E1	25	110	61	Endo	-3.5	-3.6	-4H ₂ O
	E2	110	550	196	Exo	-48.0	-38.2	-4H ₂ L ⁺ , [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ → 8MoO ₃ + O ₂
	Res.	550		405 450	Exo Exo	46.9	58.1	8MoO ₃
mo8hlm	E1	30	110	65	Endo	-4.6	-1.5	-2H ₂ O
	E2	135	480	232	Exo	-35.0	-50.3	-4H ₂ L ^{M+} , -2HL ^M [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ → 8MoO ₃ + O ₂
	Res.	480		271 340 407 436	Exo Exo Exo Exo	59.8	48.2	8MoO ₃

Las curvas de descomposición térmica de los compuestos híbridos POM–tiosemicarbazona poseen dos etapas bien diferenciadas.

- La primera de ellas corresponde a un proceso endotérmico asociado a la pérdida de las moléculas de disolvente. Dicha etapa finaliza a 190 °C para el compuesto con el anión hexamolibdato, **mo6hl**, (exp.: 5.3 %; calc.: 3.7 %) y a 110 °C para **mo8hl** (exp.: 3.5 %; calc.: 3.6 %) y **mo8hlm** (exp.: 4.6 %; calc.: 1.5 %) que poseen aniones octamolibdato. En el caso de **mo6hl**, el final de esta primera etapa puede estar parcialmente solapado con la pirólisis del ligando, hecho que explicaría el elevado valor de la temperatura final así como que la pérdida de masa experimental sea superior a la calculada.
- En la segunda etapa se produce la pirólisis de los ligandos tiosemicarbazona y la reestructuración de los polioxoaniones para generar MoO₃. La pérdida de masa que tiene lugar en esta segunda etapa va de 190 a 550 °C y de 110 a 580 °C para **mo6hl** (exp.: 42.0 %; calc.: 44.2 %) y **mo8hl** (exp.: 48.0 %; calc.: 38.2 %) respectivamente, ambos compuestos con HL/H₂L⁺. En el compuesto **mo8hlm**, que posee entidades HL^M/H₂L^{M+}, esta etapa comienza a 135 °C y finaliza a 480 °C (exp.: 35.0 %; calc.: 50.3 %). Las curvas DSC presentan varios picos que evidencian procesos exotérmicos para esta segunda etapa en los tres compuestos aquí estudiados.

3.2.5.2. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades $\{Mo_{36}\}$ y cationes tiosemicarbazonacobre(II).

- $(CuL)_4[Mo_8O_{26}](H_2O)_4$ (**mo8cul**), $\{[Cu(HL)(H_2O)]_2[\beta-Mo_8O_{26}]\}$ (**mo8cuhl**) y $[Cu(L^M)]_4[Mo_8O_{26}](H_2O)_{14}$ (**mo8culm**).

Las gráficas TG y DSC obtenidas en los análisis realizados a los compuestos **mo8cul**, **mo8cuhl** y **mo8culm** se muestran en la *Figura 3.27*. Los datos más relevantes derivados de dichos análisis se resumen en la *Tabla 3.33*.

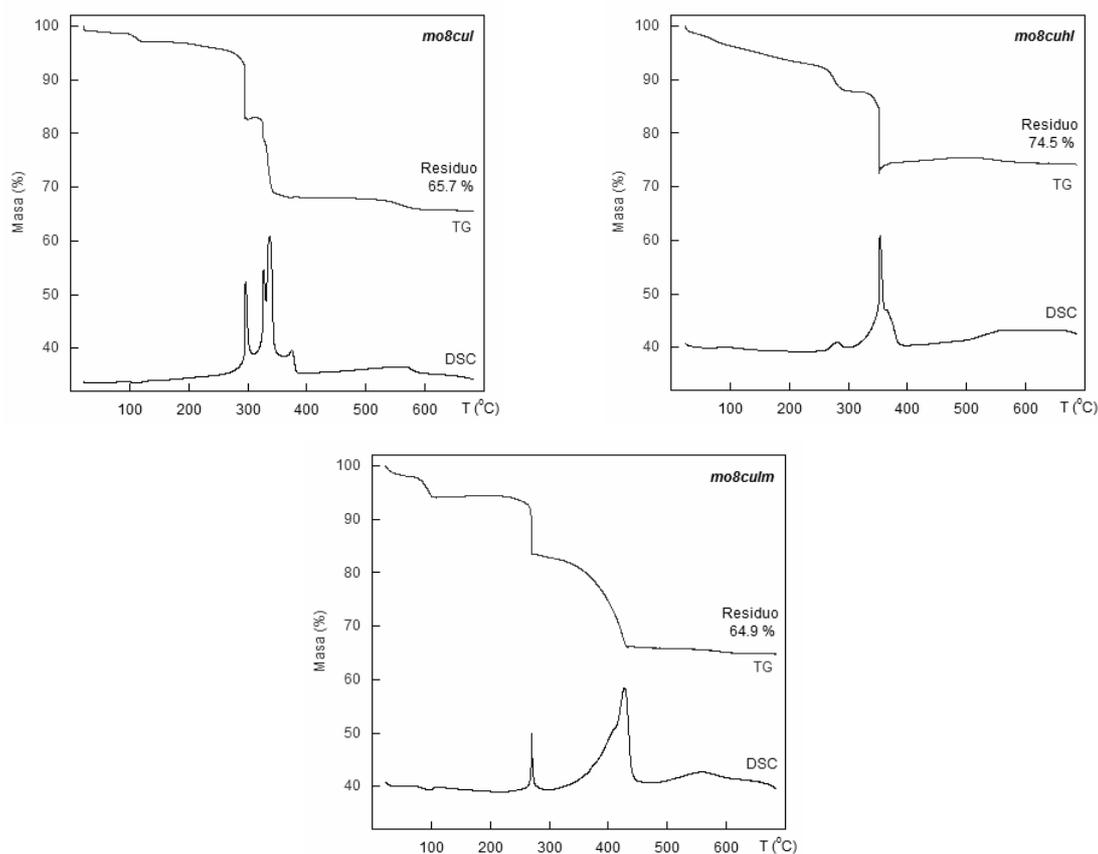


Figura 3.27. Curvas de descomposición térmica para los compuestos **mo8cul**, **mo8cuhl** y **mo8culm**.

Tabla 3.33. Análisis termogravimétrico de los compuestos *mo8cul*, *mo8cuhl* y *mo8culm*.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>mo8cul</i>	E1	25	225	111	Endo	-3.0	-3.2	-4H ₂ O
	E2	230	400	296	Exo	-27.9	-30.8	-4L ⁻ , 4Cu + 2O ₂ →4CuO, [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ →8MoO ₃ + O ₂
				327	Exo			
				337	Exo			
				375	Exo			
	E3	400	590	566	Exo	-1.8	0.0	4CuO + 4MoO ₃ →4CuMoO ₄
Res.	590				65.7	66.0	4CuMoO ₄ + 4MoO ₃	
<i>mo8cuhl</i>	E1	30	95			-2.6	-2.1	-2H ₂ O
	E2	95	355	281	Exo	-23.0	-23.0	-2HL, [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ →8MoO ₃ + O ₂
				353	Exo			
	E3	355	580			+1.0	+1.9	2Cu + O ₂ →2CuO, 2CuO + 2MoO ₃ →2CuMoO ₄
	Res.	580				74.5	76.8	2CuMoO ₄ + 6MoO ₃
<i>mo8culm</i>	E1	30	110	99	Endo	-6.0	-10.2	-14H ₂ O
	E2	216	470	270	Exo	-28.0	-30.1	-4L ^{M-} , 4Cu + 2O ₂ →4CuO, [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ →8MoO ₃ + O ₂
				428	Exo			
	E3	470	610	558	Exo	-1.1	0.0	4CuO + 4MoO ₃ →4CuMoO ₄
	Res.	610				64.9	59.7	4CuMoO ₄ + 4MoO ₃

El análisis de los datos obtenidos en los termogramas de los compuestos *mo8cul*, *mo8cuhl* y *mo8culm* muestra la existencia de tres etapas en cada uno de ellos:

- La primera etapa es común para los tres compuestos y está asociada a la pérdida de las moléculas de agua de cristalización y/o de coordinación. Esta fase del proceso tiene lugar desde temperatura ambiente hasta 225 °C para *mo8cul* (exp.: 3.0 %; calc.: 3.2 %), hasta 95 °C para *mo8cuhl* (exp.: 2.6 %; calc.: 2.1 %) y hasta 110 °C para *mo8culm* (exp.: 6.0 %; calc.: 10.2 %). En *mo8cul*, esta primera etapa tiene lugar en dos intervalos, el primero entre 30 y 110 °C y el segundo, que se encuentra parcialmente solapado con la descomposición del ligando, finalizaría a 225 °C.
- El segundo paso en el tratamiento térmico de *mo8cuhl* abarca la descomposición de los ligandos tiosemicarbazona y la reorganización de los POMs para dar lugar a MoO₃. En este compuesto, la pérdida de masa asociada a dicha etapa comienza a 95 °C y finaliza a 355 °C (exp.: 23.0 %; calc.: 23.0 %). En *mo8cul* y *mo8culm*, además de estas reacciones se observa también la formación de óxido de cobre. Las pérdidas de masa en estos casos comienzan a 230 y 216 °C y finalizan a 400 y 470 °C para *mo8cul* (exp.: 27.9 %; calc.: 30.8 %) y *mo8culm* (exp.: 28.0 %; calc.: 30.1 %), respectivamente. Todos los procesos aquí observados corresponden a reacciones exotérmicas según indican las curvas DSC (Figura 3.27).

- La tercera etapa observable en **mo8cul** y **mo8culm** no conlleva variaciones significativas en sus masas, pero sí se aprecian procesos exotérmicos que se asocian a la combinación de CuO y MoO₃ para originar CuMoO₄. Este paso se produce entre 360 y 590 °C en **mo8cul** y entre 470 y 610 °C en **mo8culm**. La leve pérdida de masa que se aprecia podría estar relacionada con que parte del cobre metal se transforme inicialmente en CuCO₃ y éste se descomponga posteriormente para dar CuO y CO₂. En **mo8culm** puede observarse un aumento de masa (exp.: 1.0 %; calc. 1.9 %) debido a que el cobre metal reacciona con oxígeno del aire para generar CuO. Seguidamente tiene lugar la misma reorganización comentada anteriormente para **mo8cul** y **mo8culm**.
- [Cu(HL)]₂(CuL)₄[Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆](H₂O)₂₆ (**mo36cul**), [Cu(HL^M)]₄[Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆](H₂O)₃₀ (**mo36culm**) y Na₆[Cu(HL^M)(H₂O)₂]₄{[Cu(L^M)]₂[Mo₃₆O₁₁₆(H₂O)₁₂]}·20H₂O (**mo36culm**).

Los resultados obtenidos en los termogramas de los compuestos **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36culm** (Figura 3.28) se plasman en la Tabla 3.34.

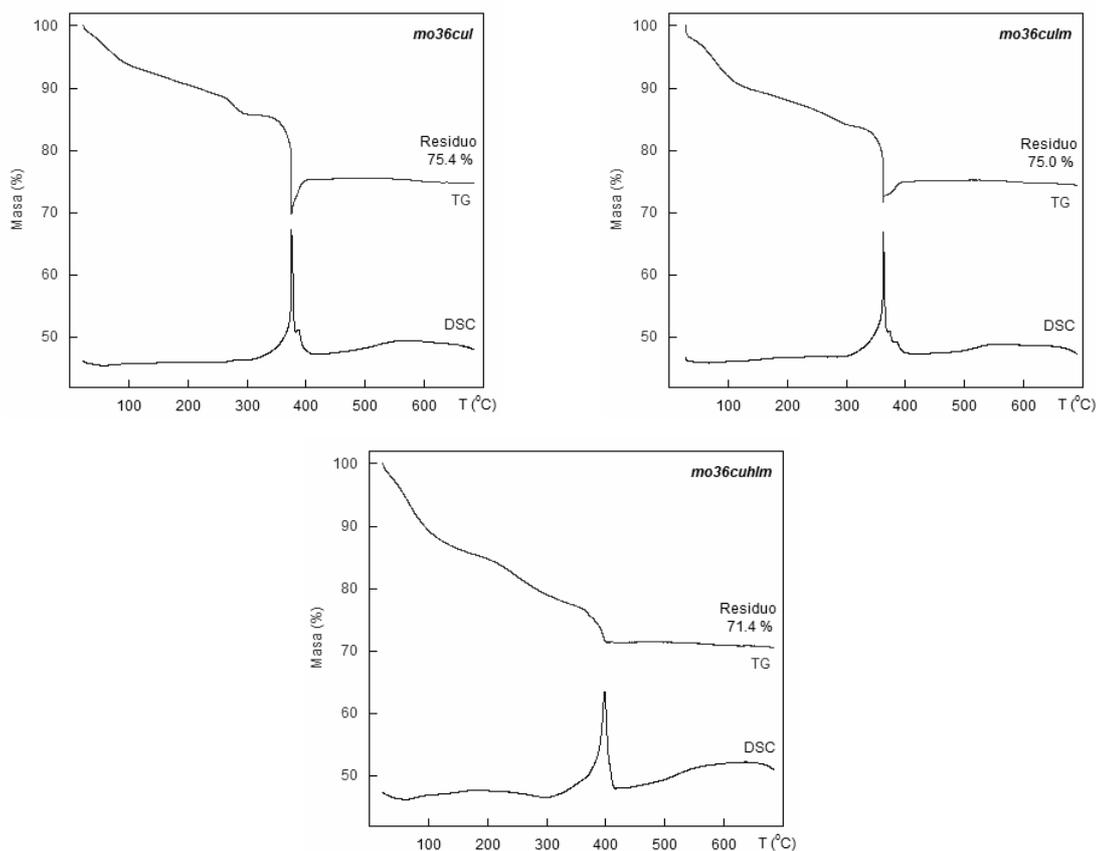


Figura 3.28. Curvas de descomposición térmica para los compuestos **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36culm**.

Tabla 3.34. Análisis termogravimétrico de los compuestos *mo36cul*, *mo36culm* y *mo36cuhlm*.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>mo36cul</i>	E1	30	315			-10.0	-10.2	-4H ₂ O
	E2	330	380	375	Exo	-13.6	-15.3	-2HL, 4L ⁻ , [Mo ₃₆ O ₁₁₂] ⁸⁻ →36MoO ₃ + 2O ₂
	E3	380	405	387	Exo	+3.4	+1.3	6Cu + 3O ₂ →6CuO, 6CuO + 6MoO ₃ →6CuMoO ₄
	Res.	405				75.4	75.8	6CuMoO ₄ + 30MoO ₃
<i>mo36culm</i>	E1	30	137			-10.1	-9.3	-40H ₂ O
	E2	137	370	362	Exo	-16.9	-16.8	-4HL ^M , -2L ^{M-} , [Mo ₃₆ O ₁₁₆] ¹⁶⁻ →36MoO ₃ + 4O ₂
	E3	370	395	373	Exo	+1.7	+1.9	6Cu + 3O ₂ →6CuO, 6CuO + 6MoO ₃ →6CuMoO ₄ 6Na + ³ / ₂ O ₂ →3Na ₂ O
	Res.	395				75.0	75.7	3Na ₂ O + 6CuMoO ₄ + 30MoO ₃
<i>mo36cuhlm</i>	E1	30	150			-13.6	-11.7	-46H ₂ O
	E2	150	400	398	Exo	-15.0	-11.0	-4HL ^M , [Mo ₃₆ O ₁₁₂] ⁸⁻ →36MoO ₃ + 2O ₂ , 4Cu + 2O ₂ →4CuO, 4CuO + 4MoO ₃ →4CuMoO ₄
	Res.	400				71.4	77.4	4CuMoO ₄ + 32MoO ₃

El análisis de los datos obtenidos a partir de los termogramas de los compuestos aquí estudiados permite distinguir tres etapas en *mo36cul* y *mo36culm*, mientras que en *mo36cuhlm* sólo se observan dos:

- El primer paso conlleva la deshidratación de los compuestos. La pérdida de masa inherente a esta etapa da comienzo a temperatura ambiente y finaliza a 315 °C para *mo36cul* (exp.: 10.0 %; calc.: 10.2 %), a 137 °C para *mo36culm* (exp.: 10.1 %; calc.: 9.3 %) y a 150 °C para *mo36cuhlm* (exp.: 13.6 %; calc.: 11.7 %).
- La segunda fase del proceso para *mo36cul* y *mo36culm* abarca la pirólisis de los ligandos tiosemicarbazona y la reorganización de los POMs para generar MoO₃. La pérdida de masa se encuentra comprendida entre 330 y 380 °C para *mo36cul* (exp.: 13.6 %; calc.: 15.3 %) y entre 137 y 370 °C para *mo36culm* (exp.: 16.9 %; calc.: 16.8 %). En *mo36cuhlm*, además de estas reacciones, se observa también la formación de óxido de cobre y su posterior combinación con parte del MoO₃ formado anteriormente para dar CuMoO₄. La pérdida de masa que tiene lugar en *mo36cuhlm* debida a estos procesos comienza a 150 y finaliza a 400 °C (exp.: 15.0 %; calc.: 11.0 %), respectivamente. Las

curvas DSC indican que las reacciones que tienen lugar en esta segunda etapa son exotérmicas.

- En **mo36cul** y **mo36culm** se aprecia un tercer estadio en el cual tiene lugar un aumento de masa. Esta etapa es exotérmica y se produce entre 380 y 405 °C en **mo36cul** (exp.: 3.4 %; calc.: 1.3 %) y entre 370 y 395 °C en **mo36culm** (exp.: 1.7 %; calc.: 1.9 %).

3.2.5.3. Análisis de los residuos mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina.

Al concluir el tratamiento térmico, en los compuestos **mo8hl**, **mo8hlm**, **mo8culh**, **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36culhm** se ha obtenido suficiente residuo como para proceder a su estudio mediante difracción de rayos X. En la *Figura 3.29* se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas de difracción de **mo8hl** y **mo36cul**.

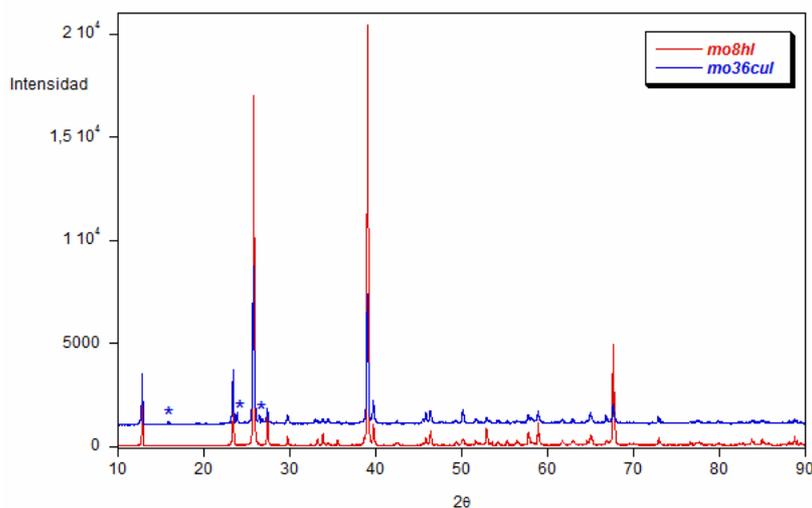


Figura 3.29. Difractogramas de rayos X de los residuos obtenidos tras la descomposición térmica de los compuestos **mo8hl** y **mo36cul**. Se señalan con un asterisco los picos característicos del compuesto CuMoO_4 .

Los difractogramas de los residuos procedentes de los derivados sin Cu(II) , **mo8hl** y **mo8hlm**, coinciden con el de MoO_3 (JCPDS N.º 76–1003). Para los compuestos con entidades tiosemicarbonacobre(II) se observa también la presencia de la fase triclinica de CuMoO_4 (JCPDS N.º 85–1530). Cabe mencionar que la descomposición de los híbridos metalorgánicos conduce a la formación de este óxido mixto debido a las cortas distancias de difusión, mientras que con métodos cerámicos se precisaría de mayor tiempo y temperatura para su obtención³²⁹.

³²⁹ (a) Ehrenberg, H.; Weitzel, H.; Paulus, H.; Wiesmann, M.; Wltschek, G.; Geselle, M.; Fuess, J. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 153. (b) Hernández, D.; Rodríguez, F.; García-Jaca, J.; Ehrenberg, H.; Weitzel, H.; *Physica B* **1999**, *265*, 181.

De cualquier modo, un análisis más detallado de esta última etapa se hace difícil debido a la coexistencia de procesos de pirólisis de los ligandos con reacciones de oxidación y combinación. En términos generales podemos hablar de que el cobre metálico inicialmente formado sufre una oxidación hasta CuO, como evidencia el aumento de masa que se observa en los compuestos **mo8cul**, **mo8cuhl**, **mo36cul** y **mo36culm**. Posteriormente se combina con el MoO₃ dando origen al CuMoO₄. No existe evidencia alguna de la presencia de Cu, CuO, CuS, Cu₂O ni Cu₂S en el residuo final.

3.2.5.4. *Discusión.*

Las curvas de descomposición térmica de la mayoría de los compuestos aquí estudiados presentan cierto solapamiento entre unas etapas y otras, hecho que ha dificultado su delimitación. En líneas generales, todos los híbridos mencionados presentan dos etapas y, sólo algunos, una tercera al final del proceso.

- El primer paso corresponde a la pérdida de las moléculas de agua de cristalización y/o coordinación (y de acetona para **mo6hl**). Esta etapa comienza a temperatura ambiente y finaliza en torno a 110 °C. En algunos casos puede verse incrementada su temperatura final debido a que esta fase se solapa con la pirólisis del ligando. En los compuestos **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36cuhl**, con aniones {Mo₃₆} y {Mo₃₆'}, también aumenta su temperatura final debido a que parte de las moléculas de agua que se evaporan están ocultas en el interior del POM.
- La segunda etapa comprende procesos exotérmicos de descomposición de las moléculas de tiosemicarbazona y de los polioxoaniones. En los compuestos híbridos POM-tiosemicarbazona (**mo6hl**, **mo8hl** y **mo8hlm**) esta etapa finaliza entre 480 y 550 °C. En el resto, dicho proceso termina a temperaturas inferiores que oscilan entre 350 y 470 °C.
- Un tercer estadio sólo se observa en los compuestos que poseen entidades tiosemicarbonacobre(II), ya que en éstos se origina cobre metal que se reoxida hasta CuO, lo que conlleva un aumento de masa tal y como se aprecia en los compuestos **mo8cuhl**, **mo36cul** y **mo36culm**. El CuO formado se combina posteriormente con parte del MoO₃ procedente de la degradación de los POMs para generar CuMoO₄. Estas reacciones finalizan en torno a 600 °C en los compuestos **mo8cul**, **mo8cuhl** y **mo8culm** y alrededor de 400 °C en **mo36cul**, **mo36culm** y **mo36cuhl**. En el compuesto **mo36culm** se propone la formación de derivados que contengan Na⁺ tales como Na₂O, Na₂CO₃ ó Na₂MoO₄. Dicha propuesta ayuda a ajustar el balance de masa de esta etapa pero no se dispone de ninguna evidencia que corrobore tal hipótesis.

3.2.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Los compuestos **mo6hl**, **mo8hl** y **mo8hlm** han sido analizados por resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN). En el *Apéndice A.2.6* se explican las condiciones en que se han realizado estos análisis.

- $[\text{H}(\text{HL})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 0.24\text{H}_2\text{O}$ (**mo6hl**), $[\text{H}_2\text{L}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}](\text{H}_2\text{O})_4$ (**mo8hl**) y $[\text{H}_2\text{L}^{\text{M}}]_4[\text{HL}^{\text{M}}]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}](\text{H}_2\text{O})_2$ (**mo8hlm**).

Antes de mostrar los datos de ^1H -RMN para los compuestos **mo6hl**, **mo8hl** y **mo8hlm** es conveniente recordar la numeración habitual empleada a lo largo de este *Trabajo* para los átomos de las moléculas de tiosemicarbazona HL y HL^{M} , que se muestran en la *Figura 3.30*. Sus espectros de ^1H -RMN en dimetilsulfóxido deuterado (d_6 -DMSO) pueden verse en la *Figura 3.31*. Por otro lado, las medidas sobre los compuestos **mo6hl**, **mo8hl** y **mo8hlm** se muestran en la *Figura 3.32*.

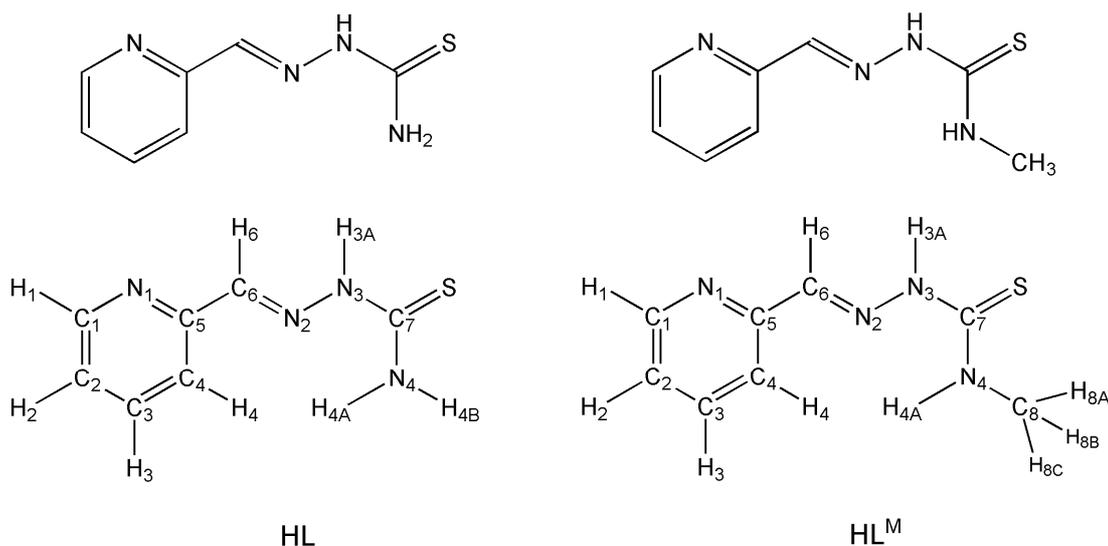


Figura 3.30. Numeración de las moléculas de 2-piridinacetaldehído tiosemicarbazona (HL) y 2-piridinacetaldehído N4-metilthiosemicarbazona (HL^{M}).

La *Tabla 3.35* recoge los valores de los desplazamientos químicos (ppm) y de las constantes de acoplamiento (Hz) de los compuestos **mo6hl**, **mo8hl** y **mo8hlm** y los compara con los parámetros obtenidos para los ligandos HL y HL^{M} libres, los cuales coinciden con los recogidos en la bibliografía³³⁰.

³³⁰ (a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Denny, W. A.; Finlay, G. J.; Ranford, J. D. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *70*, 175. (b) Antonini, I.; Claudi, F.; Franchetti, P.; Grifantini, F.; Martelli, S. *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 447. (c) Temperini, M. L. A.; Dos Santos, M. R.; Paoli Monteiro, V. R. *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 1517.

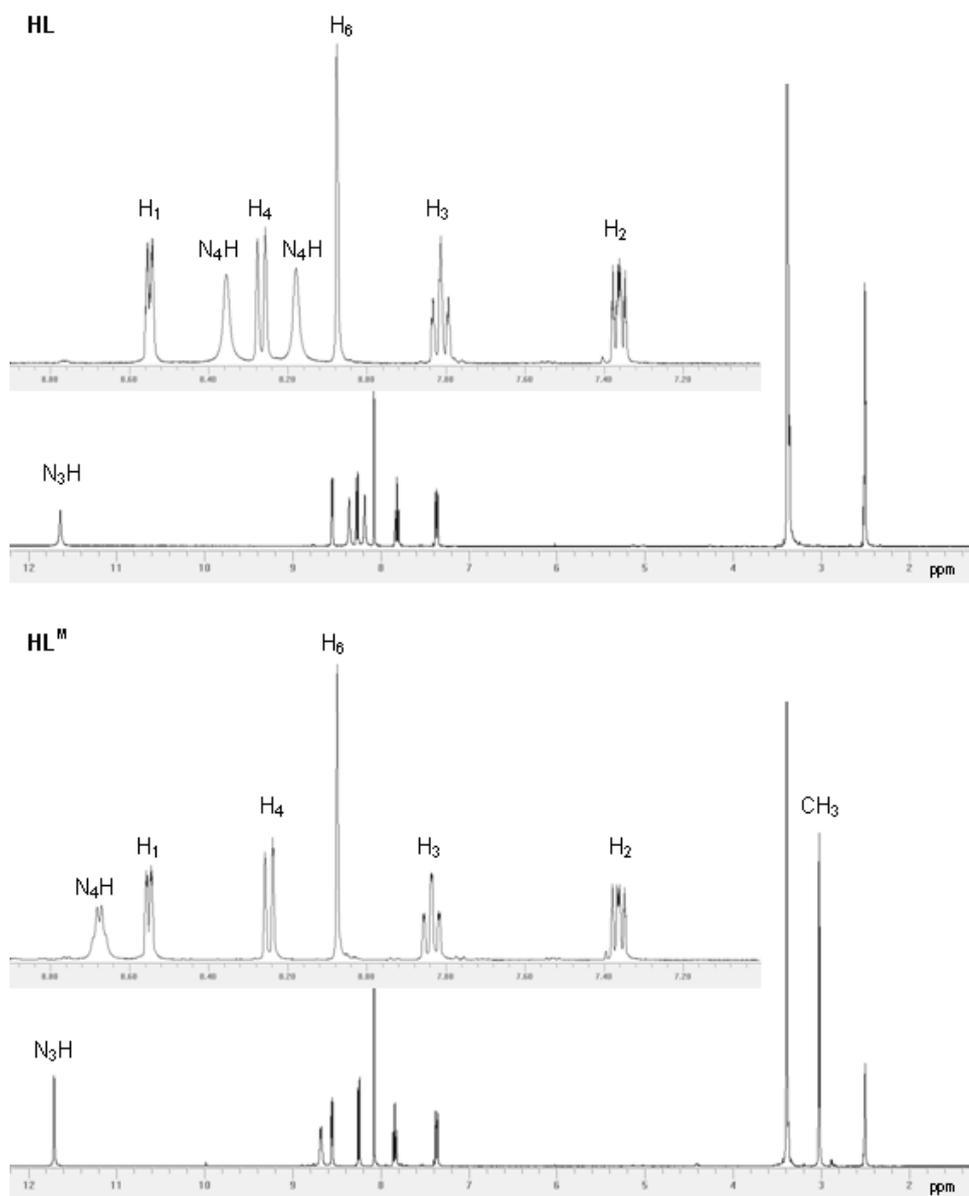


Figura 3.31. Espectros de ^1H -RMN en d_6 -DMSO de las tiosemicarbazonas HL y HL^M. Las ampliaciones corresponden a la zona comprendida entre 7.20 y 8.80 ppm.

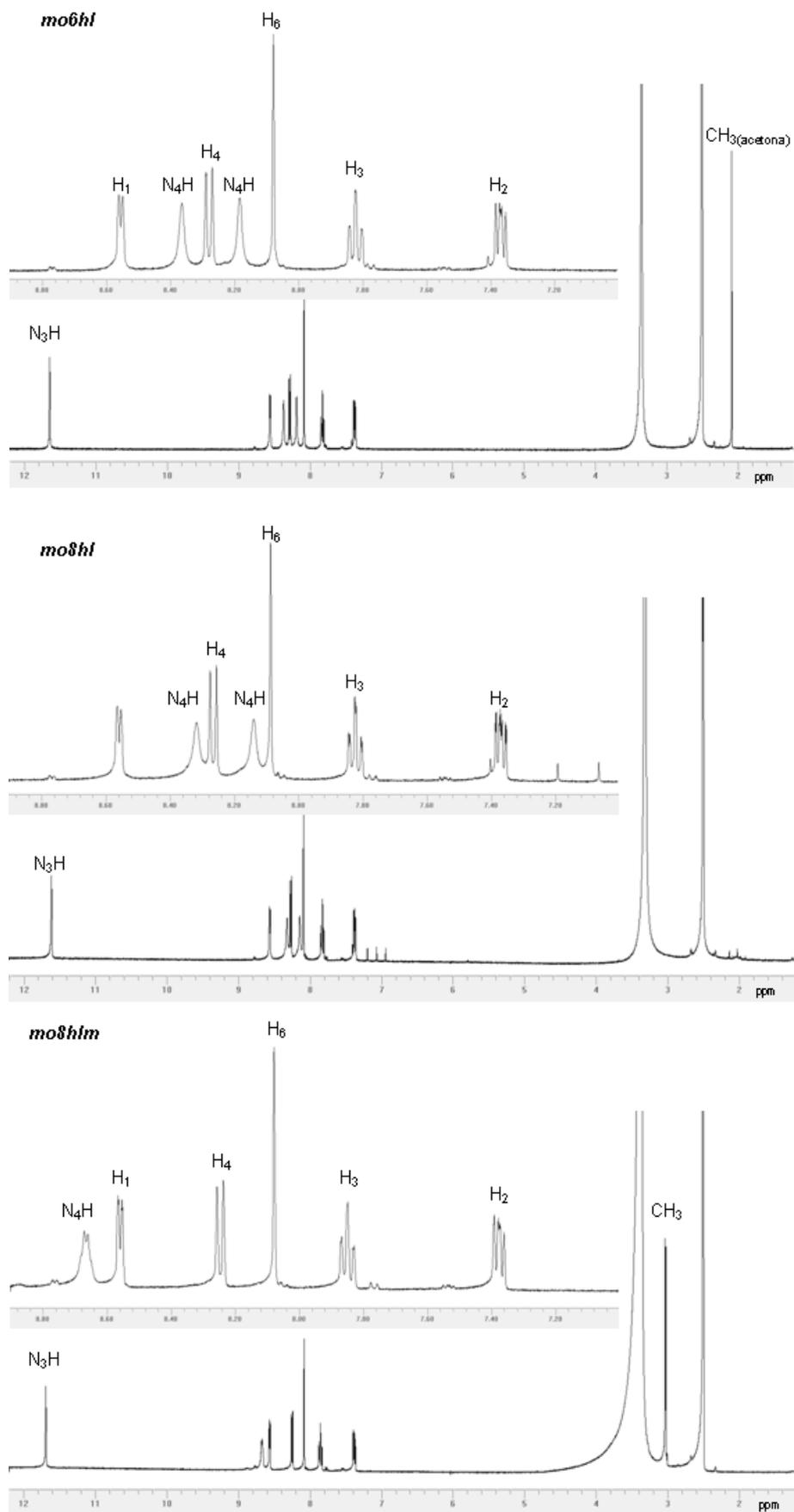


Figura 3.32. Espectros de $^1\text{H-NMR}$ en $d_6\text{-DMSO}$ de los compuestos híbridos POM-tiosemicarbazona. Las ampliaciones corresponden a la zona comprendida entre 7.20 y 8.80 ppm.

Tabla 3.35. Datos de ^1H -RMN en d_6 -DMSO para los compuestos híbridos POM-tiosemicarbazona (δ (ppm), J(Hz)).

	<i>mo6hl</i>	<i>mo8hl</i>	HL	<i>mo8hlm</i>	HL ^M
N₃H_{3A}	11.65 (s, 1H)	11.61 (s, 1H)	11.63 (s, 1H)	11.69 (s, 1H)	11.70 (s, 1H)
H₁	8.56 (d, ³ J=4.9, 1H)	8.56 (d, ³ J=4.4, 1H)	8.55 (dd, ³ J=4.9, ⁴ J=1.0, 1H)	8.56 (d, ³ J=4.9, 1H)	8.55 (dt, ³ J=4.9, ⁴ J=0.8, 1H)
N₄H_{4A}	8.37 (s, 1H)	8.32 (s, 1H)	8.35 (s, 1H)	8.67 (d, ³ J=4.4, 1H)	8.68 (d, ³ J=4.5, 1H)
H₄	8.28 (d, ³ J=8.4, 1H)	8.27 (d, ³ J=7.8, 1H)	8.27 (d, ³ J=8.0, 1H)	8.25 (d, ³ J=8.4, 1H)	8.25 (dd, ³ J=8.0, ⁴ J=0.9, 1H)
N₄H_{4B}	8.19 (s, 1H)	8.14 (s, 1H)	8.18 (s, 1H)	–	–
H₆	8.08 (s, 1H)	8.09 (s, 1H)	8.07 (s, 1H)	8.08 (s, 1H)	8.07 (s, 1H)
H₃	7.82 (m, 1H)	7.82 (m, 1H)	7.81 (m, 1H)	7.85 (m, 1H)	7.84 (m, 1H)
H₂	7.37 (m, 1H)	7.37 (m, 1H)	7.37 (m, 1H)	7.38 (m, 1H)	7.36 (m, 1H)
CH₃	–	–	–	3.03 (d, ³ J=5.1, 3H)	3.02 (d, ³ J=4.4, 1H)
CH₃(acetona)	2.08 (s, 1.5H)	–	–	–	–

(s = singlete, d = doblete, m = multiplete, dd = doblete de dobletes, dt = doblete de tripletes)

Los espectros de ^1H -RMN (d_6 -DMSO) de los compuestos *mo6hl*, *mo8hl* y *mo8hlm* poseen gran similitud aunque con algunas pequeñas diferencias. En los tres casos se aprecian con claridad las señales de los protones aromáticos del anillo de piridina que aparecen entre 8.60 y 7.35 ppm. En ellas, las señales debidas a H1 y H4 se resuelven como dobletes debido a que no se llega a observar el acoplamiento a cuatro enlaces que tiene lugar con H3 y H2 respectivamente. Para los protones H2 y H3 se tienen multipletes en los que no se han determinado los valores de J para los distintos acoplamientos. El átomo de hidrógeno unido al carbono C6 aparece como un singlete cercano a 8.10 ppm en los tres compuestos. Al protón H3A, enlazado al átomo de nitrógeno hidrazínico, se atribuye la señal del espectro que aparece a campo más bajo, entre 11.65 y 11.60 ppm para los compuestos *mo6hl* y *mo8hl* que poseen la tiosemicarbazona HL y a 11.69 ppm para *mo8hlm* que contiene HL^M. En los compuestos *mo6hl* y *mo8hl* se observan dos singletes en torno a 8.35 y 8.15 ppm asociadas a los protones del grupo amino terminal, mientras que en *mo8hlm*, que contiene el derivado metilado de la tiosemicarbazona, estas dos señales se reducen a una desplazada a campo más bajo, en torno a 8.67 ppm y que se convierte en un

doblete debido al acoplamiento del protón amínico con los protones del grupo metilo. La señal correspondiente a dicho grupo metilo es el singlete que se observa a 3.03 ppm.

En el compuesto **mo6hl**, aparte de las señales correspondientes a los protones de las tiosemicarbazonas, puede verse también la señal perteneciente a las moléculas de acetona presentes en la red cristalina del compuesto. La integración de esta señal viene a corroborar los resultados obtenidos a partir de la resolución estructural que mostraban la existencia de una molécula de acetona por cada clúster $[H(HL)_2]_2[Mo_6O_{19}]$, es decir por cada cuatro moléculas de tiosemicarbazona. Como cada molécula de acetona posee seis protones equivalentes, la relación de señales es 6:4 (1.5:1), que coincide con los datos experimentales recogidos en la *Tabla 3.35*.

Observando los datos recogidos en la *Tabla 3.35* puede verse que los desplazamientos químicos de los protones de las moléculas de tiosemicarbazona presentes en los tres compuestos estudiados se encuentran dentro del rango habitual para dichas tiosemicarbazonas cuando éstas no se hallan coordinadas. Por lo tanto, se puede decir que en disolución de DMSO las moléculas de tiosemicarbazona de los compuestos **mo6hl**, **mo8hl** y **mo8hlm** no se encuentran enlazadas a los POMs. Esta conclusión concuerda con los datos estructurales obtenidos para **mo6hl**, donde se vio que en estado sólido tampoco había coordinación entre las moléculas de tiosemicarbazona y los aniones hexamolibdato aunque sí existen algunos enlaces de hidrógeno entre ambos fragmentos.

En estos compuestos no se puede asegurar si las tiosemicarbazonas se encuentran como cationes o como moléculas neutras. Este hecho se debe a que el protón unido al átomo de nitrógeno piridínico es muy ácido, lo cual hace que su señal se ensanche mucho y no pueda detectarse.

3.2.7. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de los compuestos estudiados en esta parte de la *Memoria* fueron realizados en las condiciones experimentales descritas en el *Apéndice A.2.7*.

3.2.7.1. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades $\{Mo_{36}\}$ y cationes tiosemicarbazonacobre(II).

- $[CuL]_4[Mo_8O_{26}](H_2O)_4$ (**mo8cul**), $\{[Cu(HL)(H_2O)]_2[\beta-Mo_8O_{26}]\}$ (**mo8cuhl**) y $[Cu(L^M)]_4[Mo_8O_{26}](H_2O)_{14}$ (**mo8culm**).

Los espectros de RPE en bandas X y Q sobre muestras pulverulentas de los compuestos **mo8cul** y **mo8culm** se proporcionan en la *Figura 3.33*. Ambos parecen poseer señales axiales

invertidas y muy anchas que se ajustan bien a los valores de g : $g_{\parallel} = 2.035$ y $g_{\perp} = 2.118$ para **mo8cul** y $g_{\parallel} = 2.039$ y $g_{\perp} = 2.120$ para **mo8culm**.

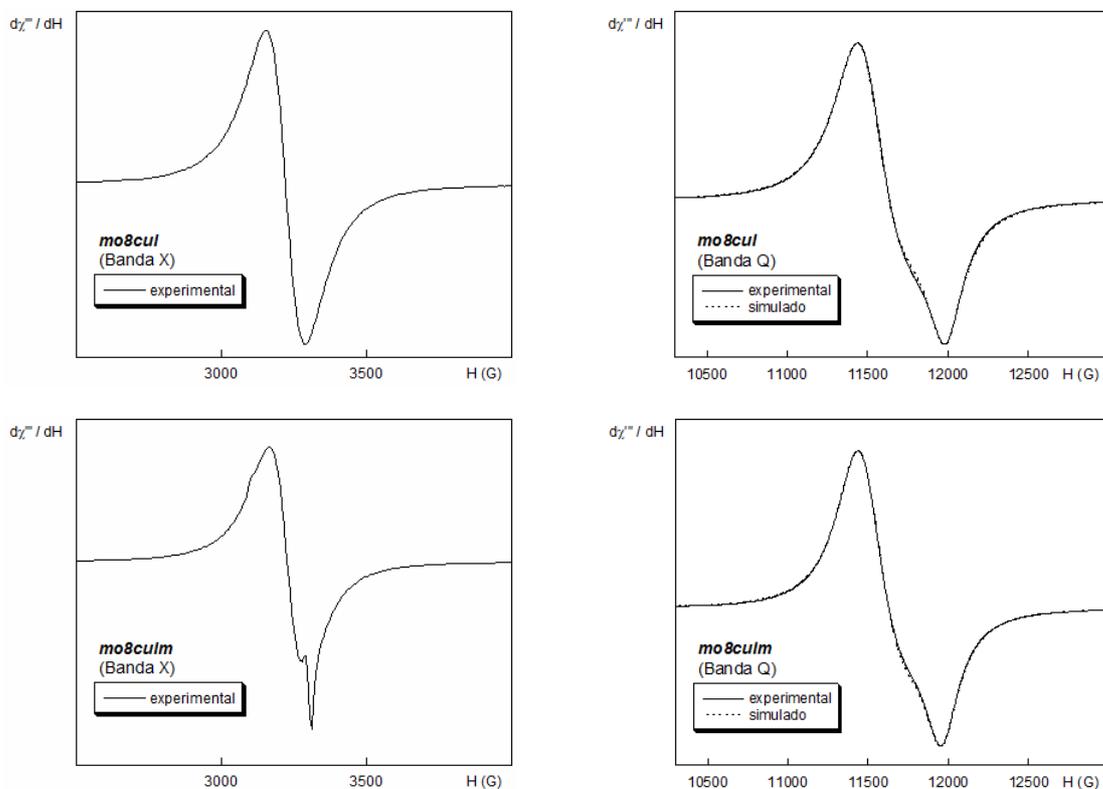


Figura 3.33. Espectros de RPE en bandas X y Q de los compuestos **mo8cul** y **mo8culm** en estado sólido a 290 K.

El espectro de RPE para **mo8culh** (Figura 3.34) exhibe una señal ortorrómbica con valores de $g_1 = 2.217$, $g_2 = 2.077$ y $g_3 = 2.057$ característicos de un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$, en buen acuerdo con el entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, hallado mediante las medidas de difracción de rayos X.

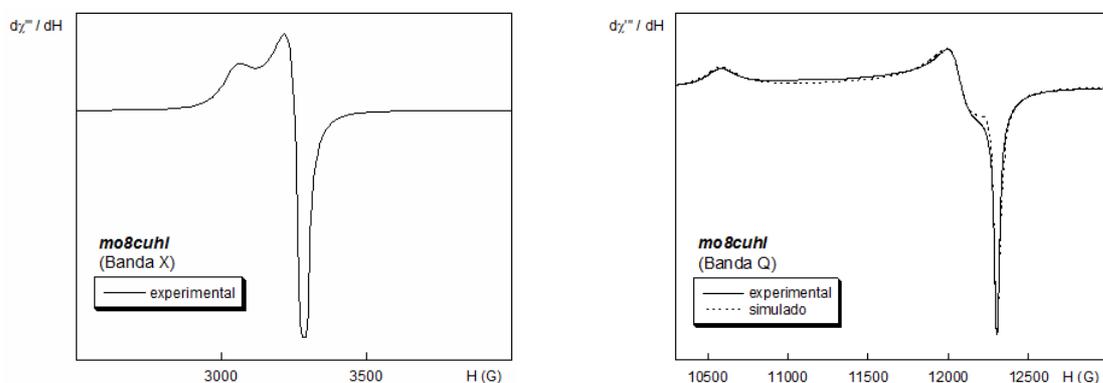


Figura 3.34. Espectros de RPE en bandas X y Q del compuesto **mo8culh** en estado sólido a 290 K.

- $[\text{Cu}(\text{HL})]_2[\text{CuL}]_4[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}](\text{H}_2\text{O})_{26}$ (**mo36cul**), $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})]_4[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}](\text{H}_2\text{O})_{30}$ (**mo36culm**) y $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]_4\{[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2[\text{Mo}_{36}\text{O}_{116}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**mo36culm**).

En la *Figura 3.35* se muestran los espectros de RPE en banda Q de los compuestos **mo36cul** y **mo36culm**.

El derivado **mo36cul** presenta un espectro ortorrómbico muy similar al de **mo8cul**, con valores de $g_1 = 2.217$, $g_2 = 2.076$ y $g_3 = 2.057$ atribuibles a un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$, que bien podría corresponder a una simetría piramidal de base cuadrada.

La señal del compuesto **mo36culm** es ancha y compleja de analizar. En ella se aprecia la existencia de un acoplamiento hiperfino cuyo origen no está claro, y no es descartable que éste pueda deberse a la presencia de algún tipo de impureza. De cualquier modo, no se ha alcanzado un buen ajuste para el espectro experimental.

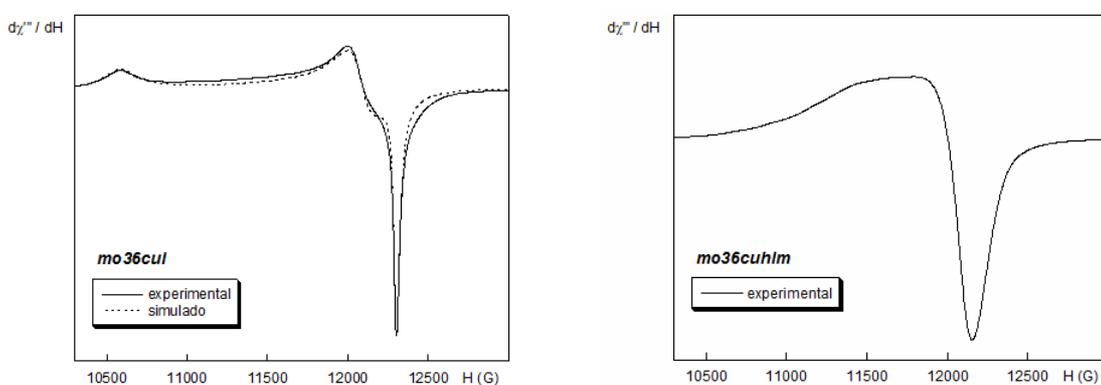


Figura 3.35. Espectros de RPE en banda Q de los compuestos **mo36cul** y **mo36culm** en estado sólido a 290 K.

La señal experimental de RPE (*Figura 3.36*) en banda Q que muestra el compuesto **mo36culm** es de tipo axial y se ha conseguido ajustar con valores de $g_{\parallel} = 2.170$ y $g_{\perp} = 2.056$.

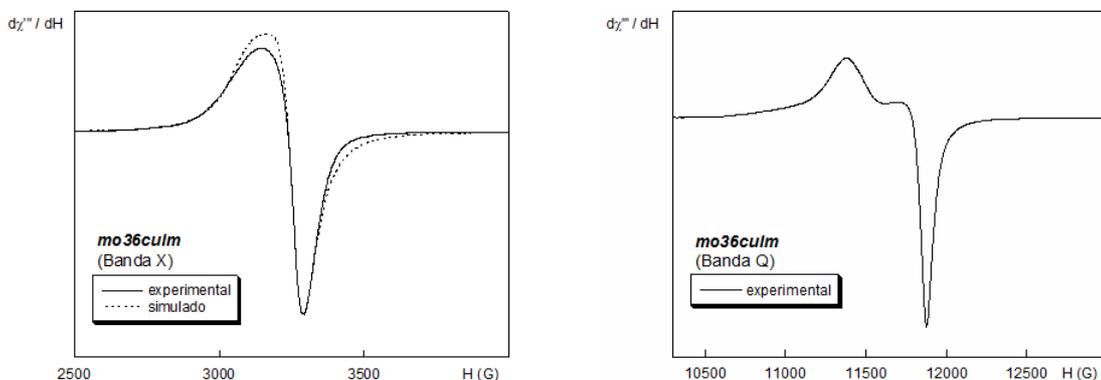


Figura 3.36. Espectros de RPE del compuesto **mo36culm** en banda X y Q en estado sólido a 290 K.

3.2.7.2. Discusión.

Los espectros de RPE correspondientes a los compuestos aquí estudiados no presentan modificaciones reseñables con la temperatura (intervalo entre 4 y 298 K). Asimismo, no hay rastro de señales a campo mitad. Todo ello, unido a la ausencia de estructuras hiperfinas claras en la mayor parte de los casos, nos indica estamos ante sistemas magnéticamente acoplados, aunque dichas interacciones sean muy pequeñas.

Los espectros de *mo8cul* y *mo8culm* son muy parecidos. Los valores de *g* más pequeños están por encima de 2.035, las anchuras de línea aparecen invertidas (mayor para las aparentes contribuciones perpendiculares) lo que complica su interpretación. De hecho, podrían atribuirse a una geometría bipiramidal trigonal (BPT) en torno al ion Cu(II), o a una pirámide de base cuadrada (PBC) comprimida, simetrías ambas que presentan estados fundamentales d_{z^2} . Asimismo, la señal podría corresponder a un espectro de canje magnético entre iones Cu(II) con simetría BPT, PBC comprimida o, incluso, PBC elongada (la más habitual en nuestros compuestos, con estado fundamental $d_{x^2-y^2}$). En este último caso, la anchura de las señales y la forma de los espectros permiten aventurar que se trataría de un sistema de iones Cu(II) magnéticamente no equivalentes que estuvieran bastante próximos, pero sin un buen camino de canje. Suponiendo que dichos cromóforos formasen un ángulo de 90°, los valores aproximados del tensor molecular *g* correspondientes a un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ serían $g_{||} = 2.12$ y $g_{\perp} = 2.04$.

Los valores para el tensor *g* encontrados en estos compuestos son similares a los hallados en otros sistemas híbridos constituidos por especies complejas de Cu(II) y aniones octamolibdato³³¹ u otros POMs diferentes³³².

Los compuestos *mo8cul*, *mo8culm* y *mo36cul* presentan valores de *g* muy próximos a los mostrados por *mo8culh* y *mo36culm*, y por otros complejos de tiosemicarbonacobre(II) recogidos en la bibliografía³³³ en los que el centro metálico posee un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ característico de iones Cu(II) con un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada distorsionada. Estas similitudes hacen pensar que los átomos de Cu(II) de estos tres compuestos pueden poseer esta misma geometría, pero sería necesario disponer de su resolución estructural para comprobar dicha propuesta.

³³¹ (a) Jones, S.; Liu, H.; O'Connor, C. C.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 412. (b) Lu, C.-Z.; Wu, C.-D.; Zhuang, H.-H.; Huang, J.-S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2649. (c) Su Z.-H.; Zhou, B.-B.; Zhao, Z.-F.; Zhang, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 334. (d) Yang, Y.; Xu, L.; Gao, G.; Li, F.; Liu, X. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 2583.

³³² (a) Burkholder, E.; Golub, V.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 363. (b) Lu, C.-Z.; Wu, C.-D.; Zhuang, H.-H.; Huang, J.-S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2649. (c) Reinoso, S.; Vitoria, P.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Lezama, L.; San Felices, L.; Beitia, J. I. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9731. (d) Reinoso, S.; Vitoria, P.; San Felices, L.; Lezama, L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 108. (e) San Felices, L.; Vitoria, P.; Gutierrez-Zorrilla, J. M.; Reinoso, S.; Etxebarria, J.; Lezama, L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5138.

³³³ (a) Ainscough, E. W.; Baker, E. N.; Brodie, A. M.; Cresswell, R. J.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *172*, 185. (b) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1737. (c) García-Tojal, J.; García-Jaca, J.; Cortés, R.; Rojo, T.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 25. (d) García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3703. (e) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnaiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639. (f) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2123. (g) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Mendia, A.; Donnadieu, B.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 518.

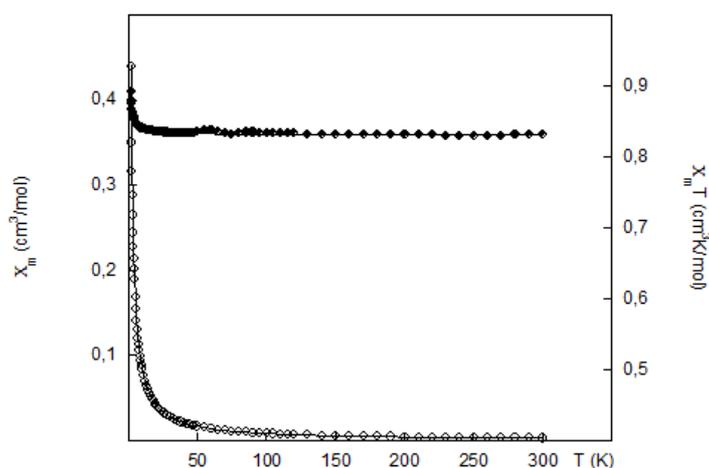
3.2.8. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

Los detalles experimentales de los estudios magnéticos desarrollados sobre los compuestos **mo8cuhl** y **mo36culm** se describen en el *Apéndice A.2.8*.

3.2.8.1. Compuestos híbridos con aniones octamolibdato o entidades $\{Mo_{36}\}$ y cationes tiosemicarbazona cobre(II).

➤ $\{[Cu(HL)(H_2O)]_2[\beta-Mo_8O_{26}]\}$ (**mo8cuhl**).

La *Figura 3.37* muestra cómo varían la susceptibilidad magnética (χ_m) y el producto $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo **mo8cuhl**. Las medidas efectuadas para este compuesto obedecen la ley de Curie–Weiss para temperaturas superiores a 20 K. Los valores para la temperatura de Weiss y para la constante de Curie son de 0.2 K y 0.83 cm³K/mol respectivamente. Las curvas obtenidas en **mo8cuhl** siguen la tendencia habitual de un comportamiento ferromagnético ya que tanto la susceptibilidad magnética (χ_m) como su producto por la temperatura ($\chi_m T$) aumentan de forma continuada al ir disminuyendo la temperatura por debajo de 20 K. Teniendo en cuenta la estructura de este compuesto, los datos experimentales de susceptibilidad se ajustaron teóricamente mediante la expresión de Bleany–Bowers³³⁴ para compuestos dinucleares de Cu(II) derivada del Hamiltoniano: $H = -2JS_1S_2$. El mejor ajuste por mínimos cuadrados, que se muestra en la *Figura 3.37* con línea continua, ha sido obtenido para los parámetros $J/k = +0.26$ K y $g = 2.104$. Este valor para el tensor g es muy similar al extraído de las medidas de RPE, que es de $g = 2.117$.



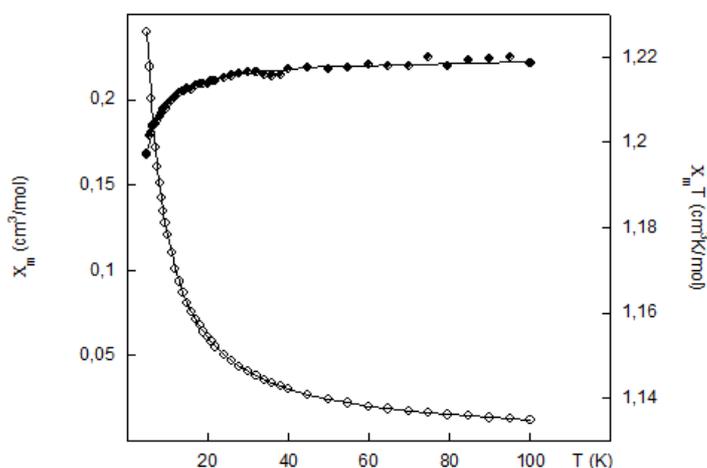
mo8cuhl: $J/k = +0.26$ K (0.18 cm⁻¹), $g = 2.104$

Figura 3.37. Representaciones de χ_m (OOO) y $\chi_m T$ (●●●) vs. T para el compuesto **mo8cuhl**.

³³⁴ Bleany, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, *214*, 451.



La Figura 3.38 representa la evolución térmica de la susceptibilidad magnética (χ_m) y del producto $\chi_m T$ para el complejo **mo36culm**. Las gráficas cumplen la ley de Curie–Weiss para temperaturas superiores a 60 K. La temperatura de Weiss (θ) es -0.1 K y la constante de Curie (C_m) es $1.909 \text{ cm}^3\text{K/mol}$. Al ir disminuyendo la temperatura por debajo de 60 K, la susceptibilidad magnética (χ_m) crece mientras que el producto $\chi_m T$ disminuye de forma continuada. Estas curvas son habituales en compuestos que presentan interacciones antiferromagnéticas. Los datos experimentales de susceptibilidad han sido ajustados a partir de la expresión de Bleany–Bowers³³⁵ para compuestos dinucleares de Cu(II) derivada del Hamiltoniano de espín isotrópico de Heisenberg: $H = -2JS_1S_2$. El mejor ajuste por mínimos cuadrados se consigue para $J/K = -0.17$ K y $g = 2.08$, valor este último cercano al obtenido experimentalmente, $g = 2.094$.



mo36culm: $J/k = -0.17$ K (-0.12 cm^{-1}), $g = 2.08$

Figura 3.38. Representaciones de χ_m (○○○) y $\chi_m T$ (●●●) vs. T para el compuesto **mo36culm**.

3.2.8.2. Discusión.

Los valores de J encontrados en **mo8cuhi** (0.18 cm^{-1}) y en **mo36culm** (-0.12 cm^{-1}) indican que las interacciones magnéticas que tienen lugar en estos compuestos son muy débiles. Este hecho es previsible a partir de los resultados estructurales, ya que los centros metálicos de las entidades tiosemicarbazona cobre(II) conectadas a través de un POM se encuentran separados por grandes distancias, $\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}$: 12.06 \AA en **mo8cuhi**ⁱ y 18.80 \AA en **mo36culm**ⁱⁱ ($i = -x+1, -y+1, -z+1$; $ii = -x+1, -y, -z+1$).

En el compuesto **mo8cuhi** la mínima separación encontrada entre dos iones Cu(II) es $\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}^{\text{iii}}$: 5.82 \AA ($\text{iii} = x, -y+3/2, z+1/2$). Estos centros metálicos pertenecen a distintas entidades $\{[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\}$, entre las cuales no se observan enlaces de hidrógeno ni

³³⁵ Bleany, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, *214*, 451.

apilamiento π - π por lo que parece difícil que pueda existir algún camino de canje entre ellos. Este hecho induce a pensar que las interacciones magnéticas podrían propagarse a través del anión octamolibdato. En este caso, los centros metálicos de Cu(II) están separados por tres octaedros $\{\text{MoO}_6\}$, por lo que se tendrían caminos de canje Cu-O-Mo-O-Mo-O-Mo-O-Cu, que pueden verse representados en la *Figura 3.39*. En ellos, los átomos de oxígeno del POM que se enlazan a los Cu(II) forman parte del plano basal de la pirámide de base cuadrada que constituye el entorno geométrico del centro metálico. En la bibliografía se encuentran ejemplos similares a éste, como es el compuesto $[\{\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})\{\text{Cu}(\text{IN})_2\}\{\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_2\}]^{336}$ ($2,2'$ -bpy = 2,2'-bipiridina e IN^- = anión isonicotinato) donde las especies $\{\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})\}$ y $\{\text{Cu}(\text{IN})_2\}$, ambas con entornos geométricos plano cuadrados, se hallan separadas por una unidad $\{\text{MoO}_6\}$ por lo que su camino de canje, Cu-O-Mo-O-Cu, es más corto que en *mo8cuhl*. Otros estudios publicados acerca de interacciones entre centros de Cu(II) a través de aniones molibdato³³⁷, hexamolibdato³³⁸ y octamolibdato³³⁹ ratifican la débil cooperatividad magnética presente en estos sistemas (normalmente, $|J| < 4 \text{ cm}^{-1}$).

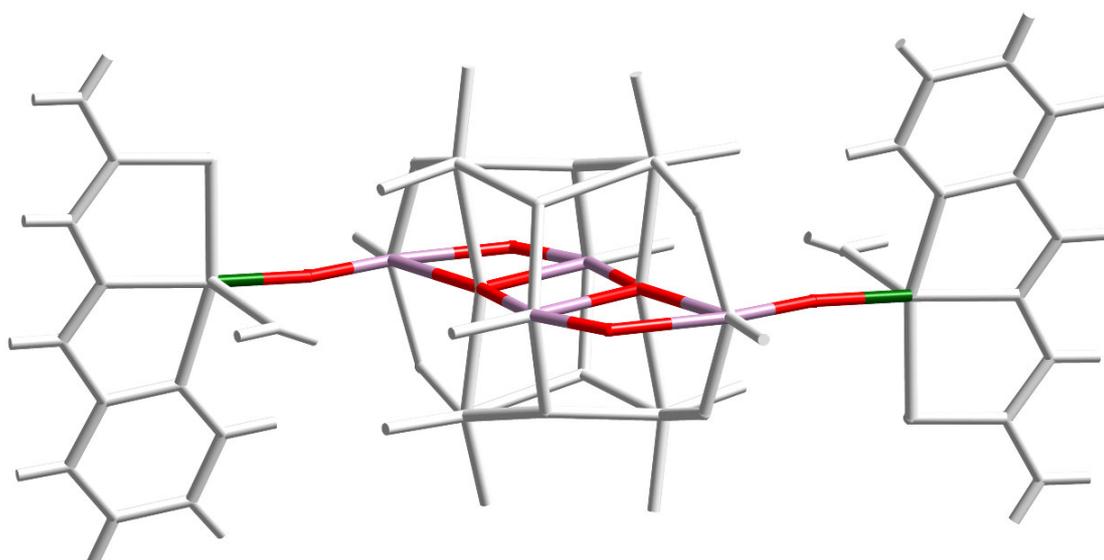


Figura 3.39. Representación de los caminos de canje Cu-O-Mo-O-Mo-O-Mo-O-Cu (enlaces coloreados) propuestos para el compuesto *mo8cuhl*.

Sin embargo, el camino de canje a través del POM no parece factible en el compuesto *mo36culm* dada la gran distancia que separa a los iones Cu(II) unidos al mismo polianión, 18.80 Å. En este caso, la opción más probable para explicar la propagación de las interacciones magnéticas es a través del apilamiento π - π ³⁴⁰ que tiene lugar entre dos entidades tiosemicarbazonacobre(II) de distintos fragmentos $\{[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2[\text{Mo}_{36}\text{O}_{116}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\}^{14-}$, donde los

³³⁶ Lu, J.; Shen, E.; Yuan, M.; Li, Y.; Wang, E.; Hu, C.; Xu, L.; Peng, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6956.

³³⁷ Choi, K.-Y.; Ryu, H.; Suh, I.-H. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *299*, 268.

³³⁸ Chuang, Y.-H. Liu, H.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1205.

³³⁹ (a) Lu, C.-Z. Wu, C.-D.; Zhuang, H.-H.; Huang, J.-S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2649. (b) Pavani, K.; Lofland, S. E.; Ramanujachary, K. V.; Ramanan, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 568. (c) Su, Z. H.; Zhou, B.-B.; Zhao, Z.-F.; Zhang, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 334.

³⁴⁰ Das, S. *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 1102.

centros de Cu(II) distan $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$: 3.904(2) Å ($i = -x+2, -y-1, -z+1$), tal y como se observa en la Figura 3.40.

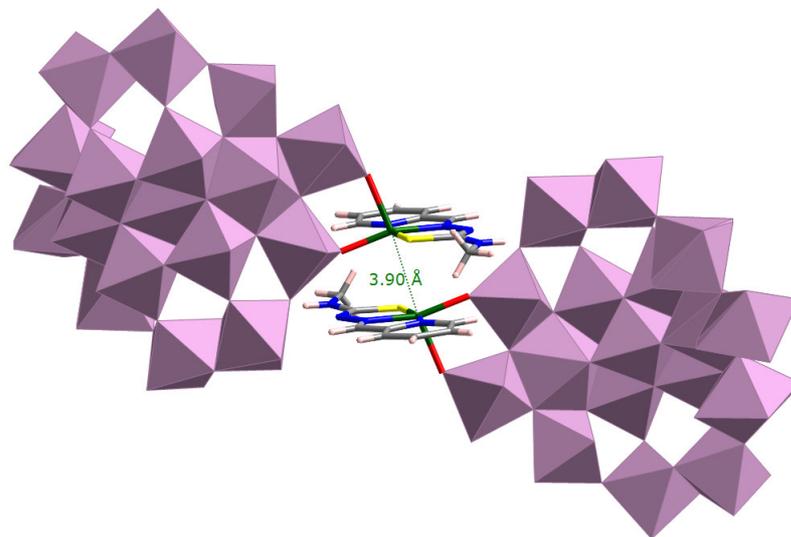
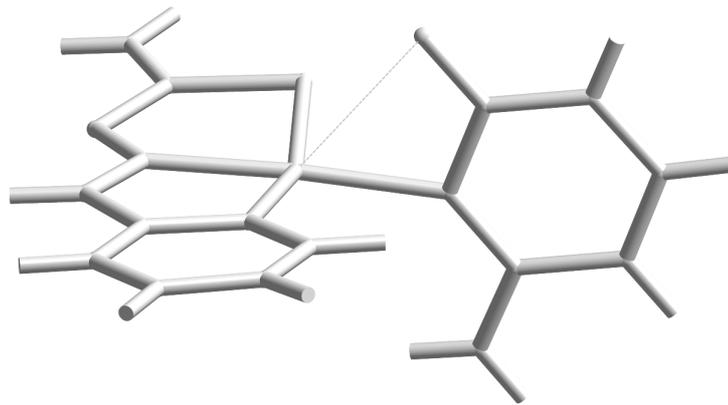


Figura 3.40. Fragmentos estructurales $\{[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})][\text{Mo}_{18}\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_6]\}^{7-}$ del compuesto **mo36culm**.

Por otro lado, parece poco probable que las especies monómeras $[\text{Cu}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ presentes en **mo36culm** participen en las interacciones magnéticas debido a que dichas entidades se encuentran aisladas y no se aprecian interacciones apreciables con otros fragmentos tiosemicarbonacobre(II) a través de enlaces de hidrógeno ni por apilamiento π - π .



4. Compuestos de Cu(II) y tiosemicarbazonacobre(II) con biomoléculas.

4.1. Introducción.

- 4.1.1. Importancia biológica de las tiosemicarbazonas.
- 4.1.2. Tioles celulares: glutatión y 2-mercaptoetanol.
- 4.1.3. Los ácidos nucleicos: ADN y ARN.

4.2. Compuestos de Cu(II) y tiosemicarbazonacobre(II) con nucleobases y nucleótidos.

- 4.2.1. Síntesis y caracterización analítica.
- 4.2.2. Caracterización estructural.
- 4.2.3. Espectrometría de masas.
- 4.2.4. Espectroscopía infrarroja.
- 4.2.5. Análisis térmico.
- 4.2.6. Resonancia paramagnética electrónica.
- 4.2.7. Propiedades magnéticas.

4.3. Interacción de iones Cu(II) y entidades tiosemicarbazonacobre(II) con tioles celulares.

- 4.3.1. Síntesis y caracterización analítica.
- 4.3.2. Espectrometría de masas.
- 4.3.3. Espectroscopía infrarroja.
- 4.3.4. Análisis térmico.
- 4.3.5. Resonancia paramagnética electrónica.

4.4. Implicaciones biológicas.

4.1. INTRODUCCIÓN.

4.1.1. IMPORTANCIA BIOLÓGICA DE LAS TIOSEMICARBAZONAS.

Las tiosemicarbazonas poseen interesantes propiedades que las convierten en candidatas idóneas para ser empleadas en campos tan diversos como las determinaciones analíticas de metales, sensores, electrodos, fungicidas, sustancias antibacterianas y fármacos antivirales y anticancerígenos³⁴¹.

La actividad biológica de estas moléculas parece estar relacionada con su citotoxicidad, que, en la mayoría de ocasiones, es mayor en sus complejos metálicos que en los ligandos libres³⁴². No obstante, algunas tiosemicarbazonas presentan una actividad biológica similar a la de sus complejos, hecho que puede deberse a que dichos ligandos se enlazan a cationes metálicos presentes en el medio, o bien porque interaccionan con los centros activos de las enzimas³⁴³. Independientemente de cuál sea su modo de actuación, se sabe que estas especies inhiben

³⁴¹ (a) Agrawal, K. C.; Sartorelli, A. C. *Prog. Med. Chem.* **1978**, *15*, 321. (b) Agrawal, K. C.; Sartorelli, A. C. α -(N)-Heterocyclic Carboxaldehyde Thiosemicarbazones. In: *Handbook of Experimental Pharmacology*; Springer-Verlag: Berlin, **1975**. (c) Arion, V.; Revenco, M.; Gradinaru, J.; Simonov, Y.; Kravtsov, V.; Gerbeleu, N.; Saint-Aman, E.; Adams, F. *Rev. Inorg. Chem.* **2001**, *21*, 1. (d) Beraldo, H. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 461. (e) Campbell, M. J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *15*, 279. (f) Casas, J. S.; García-Tasende, M. S.; Sordo, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 197. (g) Kalinowski, D. S.; Richardson, D. R. *Pharmacol. Rev.* **2005**, *57*, 547. (h) Liu, M.-C.; Lin, T.-S.; Sartorelli, A. C. *Prog. Med. Chem.* **1995**, *32*, 1. (i) Lobana T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 977. (j) Moore, E. C.; Sartorelli, A. C. *Pharmac. Ther.* **1984**, *24*, 439. (k) Padhye, S. B.; Kauffman, G. B. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *63*, 127. (l) Pedrido, R.; Romero, M. J.; Bermejo, M. R.; Martínez-Calvo, M.; González-Noya, A. M.; Zaragoza, G. *Dalton Trans.* **2009**, 8329. (m) Pelosi, G.; Bisceglie, F.; Bignami, F.; Ronzi, P.; Schiavone, P.; Re, M. C.; Casoli, C.; Pilotti, E. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 8765. (n) Quiroga, A. G.; Navarro-Ranninger, C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 119. (o) Ruiz-Azuara, L.; Bravo-Gómez, M. E. *Current. Med. Chem.* **2010**, *17*, 3606. (p) Sartorelli, A. C.; Agrawal, K. C.; Tsiftoglou, A. S.; Moore, E. C. *Advan. Enzyme Regul.* **1977**, *15*, 117. (q) Singh, R. B.; Garg, B. S.; Singh, R. P. *Talanta* **1978**, *25*, 619. (r) West, D. X.; Liberta, A. E.; Padhye, S. B.; Chikate, R. C.; Sonawane, P. B.; Kumbhar, A. S.; Yerande, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 49. (s) West, D. X.; Padhye, S. B.; Sonawane, P. B. *Struct. Bonding.* **1991**, *76*, 1. (t) Yu, Y.; Kalinowski, D. S.; Kovacevic, Z.; Siafakas, A. R.; Jansson, P. J.; Stefani, C.; Lovejoy, D. B.; Sharpe, P. C.; Bernhardt, P. V.; Richardson, D. R. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 5271. (u) Yu, Y.; Wong, J.; Lovejoy, D. B.; Kalinowski, D. S.; Richardson, D. R. *Clin. Cancer Res.* **2006**, *12*, 6876.

³⁴² (a) Easmon, J.; Pürstinger, G.; Heinisch, G.; Roth, T.; Fiebig, H. H.; Holzer, W. Jäger, W.; Jenny, M.; Hofmann, J. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2164. (b) Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Tarasconi, P.; Albertini, R.; Pinelli, S.; Satarcich, R. *J. Inorg. Biochem.* **1994**, *53*, 13. (c) García-Tojal, J.; García-Orad, A.; Álvarez Díaz, A.; Serra, J. L.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*, 271. (d) Kovacevic, Z.; Chikhani, S.; Lovejoy, D. B.; Richardson, D. R. *Mol. Pharmacol.* **2011**, *80*, 598. (e) Kovacevic, Z.; Kalinowski, D. S.; Lovejoy, D. B.; Yu, Y.; Rahmanto, Y. S.; Sharpe, P. C.; Bernhardt, P. V.; Richardson, D. R. *Current Topics Med. Chem.* **2011**, *11*, 483. (f) Lovejoy, D. B.; Jansson, P. J.; Brunk, U. T.; Wong, J.; Ponka, P.; Richardson, D. R. *Cancer Res.* **2011**, *71*, 5871. (g) Matesanz, A. I.; Souza, P. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2009**, *9*, 1389. (h) Raja, D. S.; Paramaguru, G.; Bhuvanesh, N. S. P.; Reibenspies, J. H.; Renganathan, R.; Natarajan, K. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 4548. (i) Rodríguez-Argüelles, M. C.; López-Silva, E. C.; Sanmartín, J.; Pelagatti, P.; Zani, F. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 2231. (j) Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F. *J. Med. Chem.* **1982**, *25*, 1261.

³⁴³ (a) Richardson, D. R.; Sharpe, P. C.; Lovejoy, D. B.; Senaratne, D.; Kalinowski, D. S.; Islam, D.; Bernhardt, P. V. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6510. (b) Thelander, L.; Gräslund, A. *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 4063.

enzimas tales como las topoisomerasas, deshidrogenasas, polimerasas, nucleósido quinasas³⁴⁴, y, especialmente, las ribonucleótido reductasas³⁴⁵ (RDRs).

En la década de 1950–60 Brockman y su grupo observaron evidencias de propiedades anticancerígenas en la molécula de 2–piridinacetaldehído tiosemicarbona (HL)³⁴⁶ (Figura 4.1.a). A partir de entonces se empezó a generalizar la investigación de la actividad antitumoral de ésta y de otras tiosemicarbonas derivadas suyas³⁴⁷ que conservaran su mismo esqueleto estructural y poseyeran similares propiedades químicas. Entre ellas, cabe destacar la 5–hidroxipiridina–2–acetaldehído tiosemicarbona (HL^{OH}) y la 3–aminopiridina–2–acetaldehído tiosemicarbona (Triapina[®], HL^{NH₂}), cuyas estructuras moleculares se muestran en las Figuras 4.1.b y c, respectivamente.

³⁴⁴ (a) Chan–Stier, C. H.; Minkel, D.; Petering, D. H. *Bioinorg. Chem.* **1976**, *6*, 203. (b) Kaska, W.; Carrano, C.; Michalowski, J.; Jackson, J.; Levinson, W. *Bioinorg. Chem.* **1978**, *8*, 225. (c) Miller III, M. C.; Bastow, K. F.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; Song, S. C.; West, D. X.; Hall, I. H. *Arch. Pharm. Med. Chem.* **1998**, *331*, 121. (d) Miller III, M. C.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; West, D. X.; Hall, I. H. *Anticancer Res.* **1998**, *18*, 4131. (e) Miller III, M. C.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; West, D. X.; Hall, I. H. *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, *13*, 9. (f) Moore, E. C.; Zedeck, M. S.; Agrawal, K. C.; Sartorelli, A. C. *Biochemistry* **1970**, *9*, 4492. (g) Zeglis, B. M.; Divilov, V.; Lewis, J. S. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2391.

³⁴⁵ (a) Alvero, A. B.; Chen, W.; Sartorelli, A. C.; Schwartz, P.; Rutherford, T.; Mor, G. *J. Soc. Gynecol. Invest.*, **2006**, *13*, 145. (b) Barker, C. A.; Burgan, W. E.; Carter, D. J.; Cerna, D.; Gius, D.; Hollingshead, M. G.; Camphausen, K.; Tofflon, P. J. *Clin. Cancer Res.*, **2006**, *12*, 2912. (c) Chaston, T. B.; Lovejoy, D. B.; Watts, R. N.; Richardson, D. R. *Clin. Cancer Res.*, **2003**, *9*, 402. (d) Finch, R. A.; Liu, M.–C.; Cory, A. H.; Cory, J. G.; Sartorelli, A. C. *Adv. Enzyme Regul.* **1999**, *39*, 3. (e) Finch, R. A.; Liu, M.–C.; Grill, S. P.; Rose, W. C.; Loomis, R.; Vasquez, K. M.; Cheng, Y.–C.; Sartorelli, A. C. *Biochem. Pharmacol.* **2000**, *59*, 983. (f) Foltz, L. M.; Dalal, B. I.; Wadsworth, L. D.; Broady, R.; Chi, K.; Eisenhauer, E.; Kobayashi, K.; Kollmannsbürger, C. *Am. J. Hematol.*, **2006**, *81*, 210. (g) Kolesar, J. M.; Schelman, W. R.; Geiger, P. G.; Holen, K. D.; Traynor, A. M.; Alberti, D. B.; Thomas, J. P.; Chitambar, C. R.; Wilding, G.; Antholine, W. E. *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 693. (h) Kowol, C. R.; Trondl, R.; Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Lichtscheidl, I.; Keppler, B. K. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 704. (i) Kowol, C. R.; Trondl, R.; Heffeter, P.; Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Roller, A.; Galanski, M.; Berger, W.; Keppler, B. K. *J. Med. Chem.*, **2009**, *52*, 5032. (j) Kunos, C. A.; Chiu, S.; Pink, J.; Kinsella, T. J. *Radiat. Res.* **2009**, *172*, 666. (k) Lee, K. C.; Noveroske, J. W.; Almassian, B. *Int. J. Toxicol.*, **2000**, *19*, 85. (l) Moore, E. C.; Sartorelli, A. C. *Pharmac. Ther.* **1984**, *24*, 439. (m) Shao, J.; Zhou, B.; Di Bilio, A. J.; Zhu, L.; Wang, T.; Qi, C.; Shih, J.; Yen, Y. *Mol. Cancer Ther.*, **2006**, *5*, 586. (n) Sigmund, J.; Kamphuis, J. A. E.; Laan, A. C.; Hoebe, E. K.; Bergman, A. M.; Peters, G. J. *Biochem. Pharmacol.* **2007**, *73*, 1548. (o) Whitnall, M.; Howard, J.; Ponka, P.; Richardson, D. R. *PANS*, **2003**, *103*, 14901. (p) Yu, Y.; Kalinowski, D. S.; Kovacevic, Z.; Siafakas, A. R.; Jansson, P. J.; Stefani, C.; Lovejoy, D. B.; Sharpe, P. C.; Bernhardt, P. V.; Richardson, D. R. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 5271. (q) Yu, Y.; Rahmanto, Y. S.; Hawkins, C. L.; Richardson, D. R. *Mol. Pharmacol.* **2011**, *79*, 921. (r) Yu, Y.; Wong, J.; Lovejoy, D. B.; Kalinowski, D. S.; Richardson, D. R. *Clin. Cancer Res.*, **2006**, *12*, 6876.

³⁴⁶ Brockman, R. W.; Thomson, J. R.; Bell, M. J.; Skipper, H. E. *Cancer Res.* **1956**, *16*, 167.

³⁴⁷ (a) Antholine, W. E.; Gunn, P.; Hopwood, L. E. *Int. J. Rad. Oncol. Biol. Phys.* **1981**, *7*, 491. (b) Blanz, E. J.; French, F. A. *Cancer Res.* **1968**, *28*, 2419. (c) Blanz, E. J.; French, F. A.; DoAmaral, J. R.; French, D. A. *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 1124. (d) French, F. A.; Blanz, E. J. *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 585. (e) French, F. A.; Blanz, E. J. *Cancer Res.* **1966**, *26*, 1638. (f) French, F. A.; Blanz, E. J.; Shaddix, S. C.; Brockman, R. W. *J. Med. Chem.* **1974**, *17*, 172. (g) Hancock, C. N.; Stockwin, L. H.; Han, B.; Divilbiss, R. D.; Jun, J. H.; Malhotra, S. V.; Hollingshead, M. G.; Newton, D. L. *Free Rad. Biol. Med.* **2011**, *50*, 110. (h) Hernandez, M. Z.; Pontes, F. J. de S.; Coelho, L. C. D.; Moreira, D. R. M.; Pereira, V. R. A.; Leite, A. C. L. *Current Med. Chem.*, **2010**, *17*, 3739.

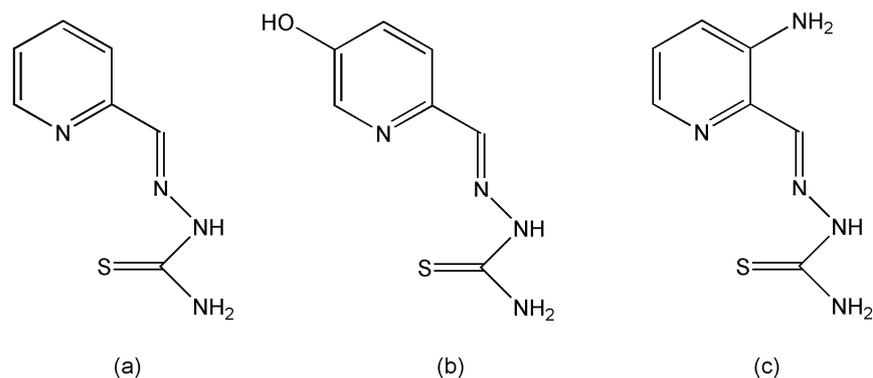


Figura 4.1. Representación de las tiosemicarbazonas HL (a), HL^{OH} (b) y HL^{NH₂} (c).

La 3-aminopiridina-2-carbaldehído tiosemicarbazona es una potente inhibidora de la actividad de la enzima RDR³⁴⁸. Actualmente, se están realizando ensayos clínicos en fase I³⁴⁹ y II³⁵⁰ con dicha molécula de forma individual o combinada con otros agentes anticancerígenos. De

³⁴⁸ (a) Alvero, A. B.; Chen, W.; Sartorelli, A. C.; Schwartz, P.; Rutherford, T.; Mor, G. *J. Soc. Gynecol. Invest.*, **2006**, *13*, 145. (b) Barker, C. A.; Burgan, W. E.; Carter, D. J.; Cerna, D.; Gius, D.; Hollingshead, M. G.; Camphausen, K.; Tofilon, P. J. *Clin. Cancer Res.*, **2006**, *12*, 2912. (c) Chaston, T. B.; Lovejoy, D. B.; Watts, R. N.; Richardson, D. R. *Clin. Cancer Res.*, **2003**, *9*, 402. (d) Finch, R. A.; Liu, M.-C.; Cory, A. H.; Cory, J. G.; Sartorelli, A. C. *Adv. Enzyme Regul.* **1999**, *39*, 3. (e) Finch, R. A.; Liu, M.-C.; Grill, S. P.; Rose, W. C.; Loomis, R.; Vasquez, K. M.; Cheng, Y.-C.; Sartorelli, A. C. *Biochem. Pharmacol.* **2000**, *59*, 983. (f) Foltz, L. M.; Dalal, B. I.; Wadsworth, L. D.; Broady, R.; Chi, K.; Eisenhauer, E.; Kobayashi, K.; Kollmannsburger, C. *Am. J. Hematol.*, **2006**, *81*, 210. (g) Kolesar, J. M.; Sachidanandam, K.; Schelman, W. R.; Eickhoff, J.; Holen, K. D.; Traynor, A. M.; Alberti, D. B.; Thomas, J. P.; Chitambar, C. R.; Wilding, G.; Antholine, W. E. *Exp. Ther. Med.* **2011**, *2*, 119. (h) Kolesar, J. M.; Schelman, W. R.; Geiger, P. G.; Holen, K. D.; Traynor, A. M.; Alberti, D. B.; Thomas, J. P.; Chitambar, C. R.; Wilding, G.; Antholine, W. E. *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 693. (i) Kowol, C. R.; Trondl, R.; Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Lichtscheidl, I.; Keppler, B. K. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 704. (j) Kowol, C. R.; Trondl, R.; Heffeter, P.; Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Roller, A.; Galanski, M.; Berger, W.; Keppler, B. K. *J. Med. Chem.*, **2009**, *52*, 5032. (k) Lee, K. C.; Noveroske, J. W.; Almassian, B. *Int. J. Toxicol.*, **2000**, *19*, 85. (l) Shao, J.; Zhou, B.; Di Bilio, A. J.; Zhu, L.; Wang, T.; Qi, C.; Shih, J.; Yen, Y. *Mol. Cancer Ther.*, **2006**, *5*, 586. (m) Sigmond, J.; Kamphuis, J. A. E.; Laan, A. C.; Hoebe, E. K.; Bergman, A. M.; Peters, G. J. *Biochem. Pharmacol.* **2007**, *73*, 1548. (n) Whitnall, M.; Howard, J.; Ponka, P.; Richardson, D. R. *PANS*, **2003**, *103*, 14901. (o) Yu, Y.; Wong, J.; Lovejoy, D. B.; Kalinowski, D. S.; Richardson, D. R. *Clin. Cancer Res.*, **2006**, *12*, 6876.

³⁴⁹ (a) Giles, F. J.; Fracasso, P. M.; Kantarjian, H. M.; Cortes, J. E.; Brown, R. A.; Verstovsek, S.; Alvarado, Y.; Thomas, D. A.; Faderl, S.; Garcia-Manero, G.; Wright, L. P.; Samson, T.; Cahill, A.; Lambert, P.; Plunkett, W.; Sznol, M.; Di Persio, J. F.; Gandhi, V. *Leuk. Res.*, **2003**, *27*, 1077. (b) Gojo, I.; Tidwell, M. L.; Greer, J.; Takebe, N.; Seiter, K.; Pochrona, M. F.; Johnson, B.; Sznol, M.; Karp, J. E. *Leuk. Res.* **2007**, *31*, 1165. (c) Karp, J. E.; Giles, F. J.; Gojo, I.; Morris, L.; Greer, J.; Johnson, B.; Theina, M.; Sznol, M.; Low, J. *Leuk. Res.* **2008**, *32*, 71. (d) Kolesar, J.; Brundage, R. C.; Pomplun, M.; Alberti, D.; Holen, K.; Traynor, A.; Ivy, P.; Wilding, G. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2011**, *67*, 393. (e) Murren, J.; Modiano, M.; Clairmont, C.; Lambert, P.; Savaraj, N.; Doyle, T.; Sznol, M. *Clin. Cancer Res.* **2003**, *9*, 4092. (f) Schelman, W. R.; Morgan-Meadows, S.; Marnocha, R.; Lee, F.; Eickhoff, J.; Huang, W.; Pomplun, M.; Jiang, Z.; Alberti, D.; Kolesar, J. M.; Ivy, P.; Wilding, G.; Traynor, A. M. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2009**, *63*, 1147. (g) Yee, K. W. L.; Cortes, J.; Ferrajoli, A.; Garcia-Manero, G.; Verstovsek, S.; Wierda, W.; Thomas, D.; Faderl, S.; King, I.; O'Brien, S. M.; Jeha, S.; Andreeff, M.; Cahill, A.; Sznol, M.; Giles, F. J. *Leuk. Res.*, **2006**, *30*, 813.

³⁵⁰ (a) Knox, J. J.; Hotte, S. J.; Kollmannsberger, C.; Winquist, E.; Fisher, B.; Eisenhauer, E. A. *Invest. New Drugs*, **2007**, *25*, 471. (b) Ma, B.; Goh, B. C.; Tan, E. H.; Lam, K. C.; Soo, R.; Leong, S. S.; Wang, L. Z.; Mo, F.; Chan, A. T. C.; Zee, B.; Mok, T. *Invest. New Drugs*, **2008**, *26*, 169. (c) Nutting, C. M.; van Herpen, C. M. L.; Miah, A. B.; Bhide, S. A.; Machiels, J.-P.; Buter, J.; Kelly, C.; de Raucourt, D.; Harrington, K. J. *Ann. Oncol.*, **2009**, *20*, 1275. (d) Ocean, A. J.; Christos, P.; Sparano, J. A.; Matulich, D.; Kaubish, A.; Siegel, A.; Sung, M.; Ward, M. M.; Hamel, N.; Espinoza-Delgado, I.; Yen, Y.; Lane, M. E. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2011**, *68*, 379. (e) Traynor, A. M.; Lee, J.-W.; Bayer, G. K.; Tate, J. M.; Thomas, S. P.; Mazurczak, M.; Gaham, D. L.; Kolesar, J. M.; Schiller, J. H. *Invest. New Drugs*, **2010**, *28*, 91.

este modo, se han obtenido mejores resultados que los alcanzados con la 5-hidroxi-2-piridinacetaldehído tiosemicarbazona sometida a ensayos clínicos en fase I³⁵¹ décadas atrás.

En algunas ocasiones, los mecanismos bioquímicos que operan en estos procesos engloban reacciones redox en las que participan tioles celulares (RSH), tanto libres como presentes en centros activos enzimáticos, por ejemplo las mismas RDRs³⁵². Los tioles reducen al catión metálico mientras que ellos se oxidan hasta sus respectivos disulfuros RSSR. Los centros metálicos reducidos pueden volver a oxidarse hasta su estado inicial, proceso que conlleva la formación de radicales libres, capaces de inducir una ruptura oxidativa del ADN u otras estructuras celulares.

4.1.2. TIOLES CELULARES: GLUTATIÓN Y 2-MERCAPTOETANOL.

4.1.2.1. Glutati3n reducido (H₃GS) y oxidado (H₄GSSG).

El glutati3n es un tripéptido intracelular que puede presentarse en la naturaleza en su forma reducida (γ -L-glutamil-L-cisteinil-glicina, H₃GS) u oxidada (H₄GSSG).

El glutati3n reducido, cuya estructura puede verse en la *Figura 4.2*, se encuentra en las células animales en concentraciones comprendidas entre 0.5 y 10 mmol/l. La mayor parte de él, entre el 85 y el 90 %, aparece en el citosol³⁵³.

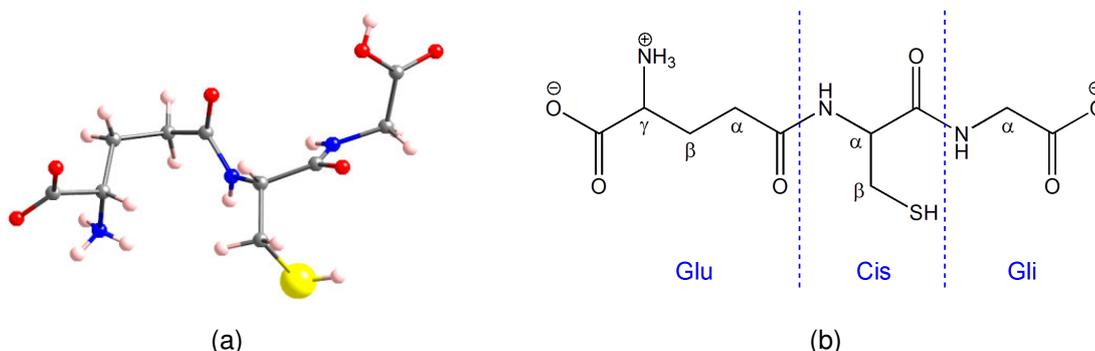


Figura 4.2. Estructura tridimensional del H₃GS en su forma neutra³⁵⁴ (a) y su disposición a pH fisiológico (b).

³⁵¹ DeConti, R. C.; Toftness, B. R.; Agrawal, K. C.; Tomchick, R.; Mead, J. A. R.; Bertino, J. R.; Sartorelli, A. C.; Creasey, W. A. *Cancer Res.* **1972**, *32*, 1455.

³⁵² (a) Moore, E. C.; Booth, B. A.; Sartorelli, A. C. *Cancer Res.* **1971**, *31*, 235. (b) Moore, E. C.; Sartorelli, A. C. *Pharmacol. Ther.* **1984**, *24*, 439. (c) Moore, E. C.; Zedeck, M. S.; Agrawal, K. C.; Sartorelli, A. C. *Biochemistry* **1970**, *9*, 4492. (d) Thelander, L.; Gråslund, A. *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 4063.

³⁵³ Gu, G.; Fang, Y.-Z.; Yang, S.; Lupton, J. R.; Turner, N. D. *J. Nutr.* **2004**, *134*, 489.

³⁵⁴ Wright, W. B. *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 632.

Por su parte, el glutatión oxidado (*Figura 4.3*) está compuesto por dos moléculas de H_3GS donde los grupos tioles han perdido su protón y los átomos de azufre se unen entre ellos a través de un puente disulfuro.

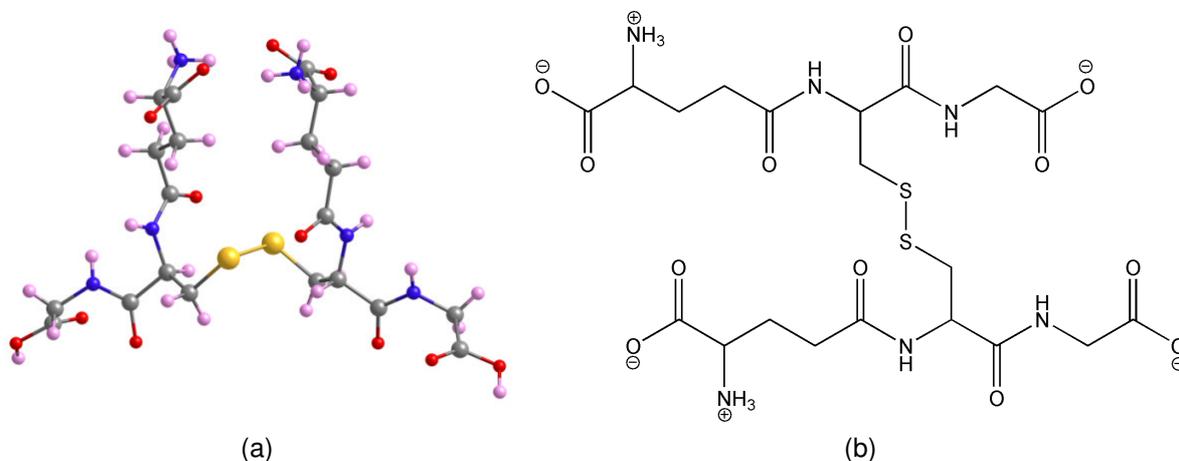


Figura 4.3. Estructura tridimensional del H_4GSSG en su forma neutra³⁵⁵ (a) y su disposición a pH fisiológico (b).

El glutatión, tanto en su forma reducida como oxidada, es una especie aniónica a pH fisiológico, H_2GS^- y $\text{H}_2\text{GSSG}^{2-}$, respectivamente, ya que en ambos casos se pierden los protones del grupo carboxilo del ácido glutámico. La *Tabla 4.1* recoge las constantes de protonación para estas moléculas.

Tabla 4.1. Constantes de protonación del glutatión reducido³⁵⁶ y oxidado^{356a}.

Glutatión	Reacción de desprotonación	pK _a	Protón que se disocia
H_3GS	$\text{HGS}^{2-} \rightleftharpoons \text{GS}^{3-} + \text{H}^+$	9.66	SH (Cis)
	$\text{H}_2\text{GS}^- \rightleftharpoons \text{HGS}^{2-} + \text{H}^+$	8.74	NH_2 (Glu)
	$\text{H}_3\text{GS} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{GS}^- + \text{H}^+$	3.51	COOH (Gli)
	$\text{H}_4\text{GS}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{GS} + \text{H}^+$	2.13	COOH (Glu)
H_4GSSG	$\text{HGSSG}^{3-} \rightleftharpoons \text{GSSG}^{4-} + \text{H}^+$	9.90	NH_2 (Glu)
	$\text{H}_2\text{GSSG}^{2-} \rightleftharpoons \text{HGSSG}^{3-} + \text{H}^+$	8.44	NH_2 (Glu)
	$\text{H}_3\text{GSSG}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{GSSG}^{2-} + \text{H}^+$	3.82	COOH (Gli)
	$\text{H}_4\text{GSSG} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{GSSG}^- + \text{H}^+$	3.16	COOH (Gli)
	$\text{H}_5\text{GSSG}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{GSSG} + \text{H}^+$	2.39	COOH (Glu)
	$\text{H}_6\text{GSSG}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_5\text{GSSG}^+ + \text{H}^+$	1.79	COOH (Glu)

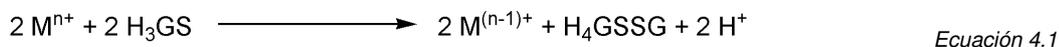
³⁵⁵ Jelsch, C.; Didierjean, C. *Acta Crystallogr.* **1999**, *55*, 1538.

³⁵⁶ (a) Krężel, A.; Bal, W. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2004**, *2*, 293. (b) Srivastava, H. P.; Srivastava, R. K. *J. Indian Chem. Soc.* **1995**, *72*, 495.

El glutatión desempeña numerosas funciones biológicas. Una de ellas es la de controlar la capacidad antioxidante de las células³⁵⁷. Estudios previos indican que la interconversión de H₃GS y H₄GSSG supone cerca del 90 % del potencial redox intracelular³⁵⁸, siendo la proporción [H₃GS]/[H₄GSSG] superior a 10 en condiciones fisiológicas normales³⁵⁹.

Otra de las funciones importantes en las que está involucrado el glutatión es la regulación del contenido de cationes metálicos libres presentes en el medio celular. Los metales juegan un papel fundamental en los procesos fisiológicos ya que son capaces de enlazarse a ciertas proteínas, aportando una mayor estabilidad a su estructura y sirviendo de ayuda para que éstas lleven a cabo sus funciones biológicas de la mejor manera posible. No obstante, es muy importante controlar la concentración de dichos metales en el medio debido a que si se sobrepasa ampliamente su nivel biológico óptimo, estos efectos pueden verse alterados. Cuando se tienen metales pesados, incluso para bajas concentraciones, es frecuente observar una disminución de las funciones biológicas debido a la enorme facilidad que dichos metales poseen para unirse a grupos funcionales relevantes como son los tioles o los grupos amino. Además, no es imprescindible que dichos grupos funcionales se encuentren libres puesto que los metales pesados son capaces de desplazar a otros metales que estén ocupando esas posiciones de coordinación. Es entonces cuando el glutatión reducido, H₃GS, empieza a jugar un papel fundamental en el organismo secuestrando el exceso de metales presentes en el medio, especialmente los más tóxicos para el organismo, protegiendo a la célula de posibles efectos dañinos indeseados.

Las moléculas de glutatión pueden reducir a cationes metálicos, libres o coordinados, mientras que ellas se unen entre sí a través de un puente disulfuro constituyendo su forma oxidada, H₄GSSG. Los centros metálicos reducidos pueden reaccionar con el dioxígeno presente en el medio fisiológico para regenerar su estado inicial, proceso que conlleva formación de especies de oxígeno activas (ROS), capaces de inducir roturas oxidativas de orgánulos celulares o biomoléculas. Este proceso, que se resume en las *Ecuaciones 4.1* y *4.2*, ha sido estudiado profusamente mas, a pesar de ello, aún permanecen sin aclarar algunos mecanismos de la reacción³⁶⁰.



³⁵⁷ Ung, P.; Wincler, D. A. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 1111.

³⁵⁸ Schafer, F. Q.; Buettner, G. R. *Free Radic. Biol. Med.* **2001**, *30*, 1191.

³⁵⁹ Griffith, O. W. *Free Radic. Biol. Med.* **1999**, *27*, 922.

³⁶⁰ (a) Antholine, W. E.; Taketa, F. *J. Inorg. Biochem.* **1984**, *20*, 69. (b) Belcastro, M.; Marino, T.; Russo, N.; Toscano, M.; *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 50. (c) Blais, M.-J.; Berthon, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1803. (d) Saryan, L. A.; Mailer, K.; Krishnamurti, C.; Antholine W.; Petering, D. H. *Biochem. Pharmacol.* **1981**, *30*, 1595. (e) Speisky, H.; Gómez, M.; Burgos-Bravo, F.; López-Alarcón, C.; Jullian, C.; Olea-Azar, C.; Aliaga, M. E. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 1803. (f) Steinkühler, C.; Pedersen, J. Z.; Weser, U.; Rotilio, G. *Biochem. Pharmacol.* **1991**, *42*, 1821.

El glutatión oxidado producto de estos procesos también tiene importancia a nivel biológico puesto que, entre otras funciones, controla el contenido de centros metálicos en las metalotioneínas.

Como ya se ha comentado previamente, el glutatión posee gran facilidad para unirse a diversos metales. Entre éstos cabe destacar al Cu³⁶¹ y al Zn³⁶² por su participación en numerosos procesos biológicos y a otros como Cd, Pb, Hg, Al y Ni³⁶³ por tratarse de metales pesados y/o potencialmente tóxicos. A pesar del interés que suscitan dichos compuestos, y de que su estudio se remonta al menos hasta los años 30 del pasado siglo³⁶⁴, únicamente se conoce una estructura de un derivado metálico con glutatión reducido. Se trata del complejo de glutationilcobalamina de cesio pentadecahidrato donde el ion Co(II) de la cobalamina completa su sexta posición de coordinación con el átomo de azufre de un anión (H₂GS⁻)³⁶⁵ (Figura 4.4.a). Asimismo, la única resolución estructural de derivados metálicos de la forma oxidada corresponde al complejo Na₄[Cu₂(GSSG⁸⁻)]·6H₂O³⁶⁶ (Figura 4.4.b). En él, los cationes Cu(II) se enlazan al glutatión a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilo y al nitrógeno de la glicina, al nitrógeno y al azufre de la cisteína y al nitrógeno amínico del ácido glutámico. No obstante, para la obtención de este cristal se necesitó partir de una disolución acuosa a pH neutro que fue basificada hasta pH = 11.3, a la que posteriormente se añadió etanol al medio de reacción. Estas condiciones de síntesis difieren en gran medida de las que se encuentran en el medio fisiológico.

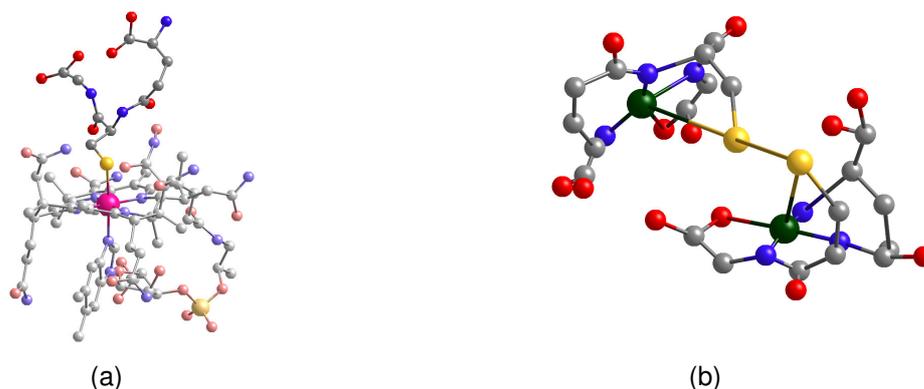


Figura 4.4. Estructura de la entidad glutationilcobalamina donde se resalta el anión H₂GS⁻ (a) y de la especie [Cu₂(GSSG⁸⁻)]⁴⁺. Se han suprimido los átomos de hidrógeno para dar mayor claridad a la imagen.

³⁶¹ (a) Miyoshi, K.; Ishizu, K.; Tanaka, H.; Sigiura, Y.; Asada, K. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *79*, 261. (b) Shtyrlin, V. G.; Zyavkina, Y. I.; Ilakin, V. S.; Garipov, R. R.; Zakharov, A. V. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1335. (c) Steinkühler, C.; Pedersen, J. Z.; Weser, U.; Rotilio, G. *Biochem. Pharmacol.* **1991**, *42*, 1821.

³⁶² (a) Ferretti, L.; Elviri, L.; Pellinghelli, M. A.; Predieri, G.; Tegoni, M. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1442. (b) Krężel, A.; Bal, W. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2004**, *2*, 293. (c) Krężel, A.; Wójcik, J.; Maciejczyk, M.; Bal, W. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 72.

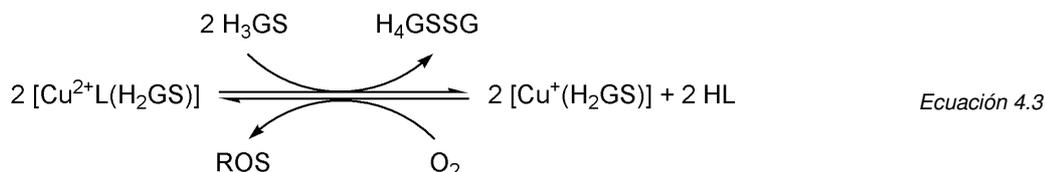
³⁶³ (a) Burford, M. D.; Eelman, K.; Groom, J. *Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1992. (b) Fuhr, B. J.; Rabenstein, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6944. (c) K. Helbig, K.; Bleuel, C.; Krauss, G. J.; Nies, D. H. *J. Bacteriol.* **2008**, *190*, 5431. (d) Joshi, S.; Husain, M. M.; Chandra, R.; Hasan, S. K.; Srivastava, R. C. *Hum. Exp. Toxicol.* **2005**, *24*, 13. (e) Krężel, A.; Szczepaniak, W.; Sokolowska, M.; Jezowska-Bojczuk, M.; Bal, W. *Chem. Res. Toxicol.* **2003**, *16*, 855. (f) Martin, R. B.; Edsall, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4044. (g) Rabenstein, D. L. *Metal Complexes of Glutathione and their Biological Significance, Glutathione: Chemical, Biochemical and Medical Aspects*, Wiley, New York, **1989**. (h) Stricks, W.; Kolthoff, I. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5673. (i) Wanga, X.; Li, K.; Yang, X. D.; Wanga, L. L.; Shen, R. F. *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 657.

³⁶⁴ (a) Lyman, C. M.; Barron, E. S. G. *J. Biol. Chem.* **1937**, *121*, 275. (b) Voegtlin, C.; Johnson, J. M.; Rosenthal, S. M. *J. Biol. Chem.* **1931**, *93*, 435.

³⁶⁵ Hannibal, L.; Smith, C. A.; Jacobsen, D. W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9921.

³⁶⁶ Miyoshi, K.; Sugiura, Y.; Ishizu, K.; Iitaka, Y.; Nakamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6130.

Existen estudios que muestran cómo las entidades $[\text{CuL}]^+$ (HL = 2-piridinacarbaldéhidó tiosemicarbazona) reaccionan con glutatión reducido para originar, según algunos autores, especies intermedias $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{GS})]^{367}$ que nunca han sido aisladas. Éstas, posteriormente podrían reaccionar con otras moléculas de H_3GS tal y como se muestra en la *Ecuación 4.3*. Durante este proceso se generan especies de oxígeno activas (ROS = $\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 , OH^{\bullet}) capaces de provocar, entre otros daños celulares, una rotura oxidativa del ADN³⁶⁸.



4.1.2.2. 2-mercaptoetanol.

El 2-mercaptoetanol, también conocido como β -mercaptoetanol ó 2-hidroxi-1-etanotiol, es menos abundante que el glutatión en el medio fisiológico. Su estructura molecular queda representada en la *Figura 4.5*.



Figura 4.5. Estructura molecular del 2-mercaptoetanol.

El 2-mercaptoetanol desempeña diversas funciones biológicas. Entre ellas cabe mencionar su capacidad para actuar como antioxidante ya que se encarga de reciclar algunos radicales, por ejemplo los aniones hidroxilo. El 2-mercaptoetanol también participa en el transporte de algunos aminoácidos como la cisteína³⁶⁹ y en la desnaturalización de proteínas³⁷⁰, por ejemplo las ribonucleasas. Además, el 2-mercaptoetanol puede actuar como controlador de la proporción $[\text{H}_3\text{GS}]/[\text{H}_4\text{GSSG}]$ ya que puede transformar el glutatión oxidado en su forma reducida³⁷¹, tal y como evidencian los potenciales redox de ambas especies³⁷²: $E^0_{\text{H}_3\text{GS}} = -0.23 \text{ V}$ y

³⁶⁷ (a) Antholine, W. E.; Taketa, F. *J. Inorg. Biochem.* **1984**, *20*, 69. (b) Byrnes, R. W.; Mohan, M.; Antholine, W. E.; Xu, R. X.; Petering, D. H. *Biochemistry* **1990**, *29*, 7046. (c) Saryan, L. A.; Mailer, K.; Krishnamurti, C.; Antholine, W. E.; Petering, D. H. *Biochem. Pharmacol.* **1981**, *30*, 1595.

³⁶⁸ (a) Baldini, M.; Belicchi-Ferrari, M.; Bisceglie, F.; Pelosi, G.; Pinelli, S.; Tarasconi, P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2049. (b) Belicchi-Ferrari, M.; Bisceglie, F.; Pelosi, G.; Tarasconi, P. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1361. (c) Reddy, K. H.; Reddy, P. S.; Babu, P. R. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *77*, 169. (d) Reddy, K. H.; Reddy, P. S.; Babu, P. R. *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 154. (e) Thomas, A. M.; Naik, A. D.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2315.

³⁶⁹ Janjic, D.; Wollheim, B. *Eur. J. Biochem.* **1992**, *210*, 297.

³⁷⁰ (a) Aruna, B.; Ghosh, S.; Singh, A. K.; Mande, S. C.; Srinivas, V.; Chauhan, R.; Ehtesham, N. Z. *Biochem.* **2003**, *42*, 10554. (b) Zhukov, I.; Ejchart, A.; Bierzyński, A. *Biochem.* **2008**, *47*, 640.

³⁷¹ Janjic, D.; Wollheim, B. *Eur. J. Biochem.* **1992**, *210*, 297.

³⁷² Fasman, G. D. (Ed.) *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology. Physical and Chemical Data, 3rd Edition*; CRC Press Inc.: Florida, **1988**. Vol. I.

$E^0_{2\text{-mercaptoetanol}} = -0.537 \text{ V}$. La mayoría de las funciones que acaban de ser descritas se explican gracias a la habilidad que posee el 2-mercaptoetanol para separar enlaces disulfuro, reacción que sigue el esquema general representado en la *Figura 4.6*.

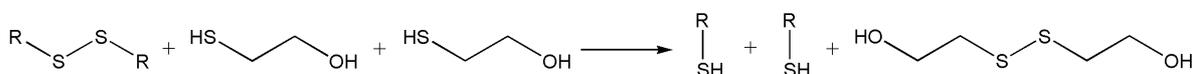


Figura 4.6. Ruptura de un enlace disulfuro por acción del 2-mercaptoetanol.

No se dispone de datos estructurales de muchos compuestos metálicos con 2-mercaptoetanol. En el caso del Cu(I) sí se conoce una resolución estructural, la correspondiente al compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cu}_6\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{O}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4$ ³⁷³. Este compuesto posee dos subunidades tipo cubano abierto que se unen a través del átomo de azufre del grupo tiol, el cual se encuentra desprotonado, y queda finalmente enlazado a tres centros de Cu(I), por lo que el ligando orgánico actúa como tridentado puente (*Figura 4.7*).

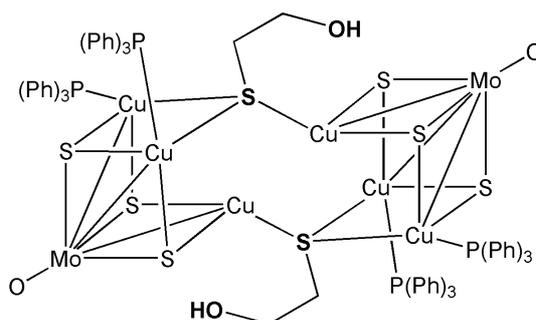


Figura 4.7. Estructura del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cu}_6\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{O}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4$. La entidad $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})^-$ aparece en negrita.

En la bibliografía se recogen algunos estudios en los que participan entidades tiosemicarbonacobre(II) y 2-mercaptoetanol en los cuales se describen resultados similares a los mostrados anteriormente con el glutatión reducido³⁷⁴.

4.1.3. LOS ÁCIDOS NUCLEICOS: ADN Y ARN.

Los ácidos nucleicos, ADN (ácido desoxirribonucleico) y ARN (ácido ribonucleico), son los encargados de contener y transmitir toda la información necesaria para el correcto funcionamiento

³⁷³ Du, S.; Zhu, N.; Chen, P.; Wu, X. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2495.

³⁷⁴ (a) García-Tojal, J.; García-Orad, A.; Álvarez Díaz, A.; Serra, J. L.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*, 271. (b) García-Tojal, J.; García-O, A.; Serra, J. L.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *75*, 45.

de los organismos vivos. En este sentido, el ADN almacena la información que las células precisan para desarrollar sus funciones biológicas. El ADN es una molécula bicatenaria capaz de duplicarse a sí misma, proceso conocido como replicación, y que, en algunas ocasiones, puede separarse originando una cadena simple, la cual se puede asociar con otra cadena simple de ARN. En este momento se realiza la transmisión de información desde el ADN hasta el ARN (transcripción). Por último, el ARN monocatenario emplea la información recibida para sintetizar las proteínas siguiendo la secuencia de aminoácidos que le ha sido transmitida. Esta etapa se realiza en los ribosomas celulares, donde se concentra cerca del 80 % del ARN total, y recibe el nombre de traslación. Estos procesos se esquematizan en la *Figura 4.8*.

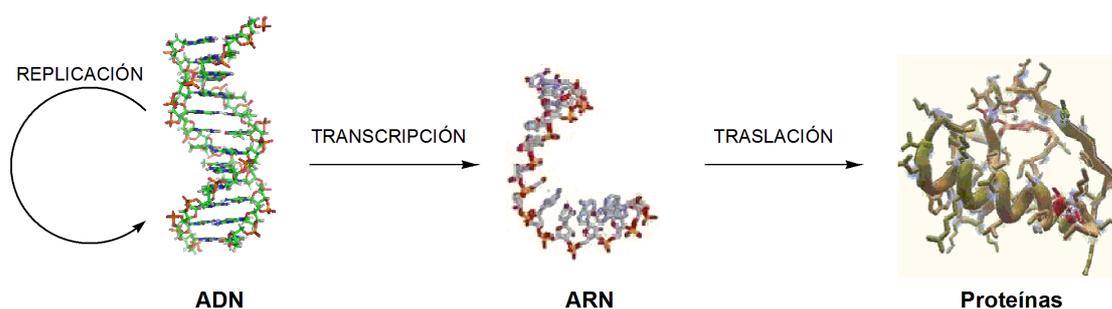


Figura 4.8. Representación de los procesos de replicación, transcripción y traslación.

Los ácidos nucleicos están formados por nucleótidos, los cuales se componen a su vez de uno o varios aniones fosfato, de un azúcar (β -D-2'-desoxirribosa en el ADN y β -D-ribose en el ARN) y una nucleobase púrica (adenina y guanina) o pirimidínica (citosina y timina en el ADN o uracilo en el ARN). Estas nucleobases se representan en la *Figura 4.9*. La entidad compuesta por la base nitrogenada y el azúcar recibe el nombre de nucleósido.

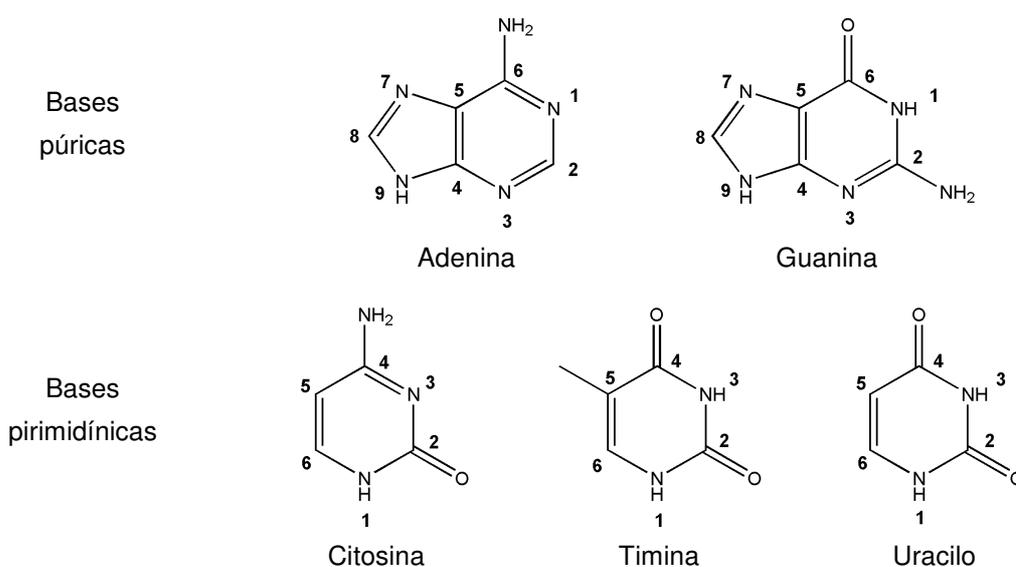


Figura 4.9. Bases púricas y pirimidínicas constituyentes del ADN y del ARN.

Al formar los nucleótidos, el átomo de nitrógeno N9 de las bases púricas pierde su protón y se enlaza al C1' de la desoxirribosa, mientras que en las bases pirimidínicas es el N1 el encargado de participar en este proceso de desprotonación y formación de un nuevo enlace. La *Figura 4.10* muestra los distintos nucleótidos que se encuentran presentes en el ADN.

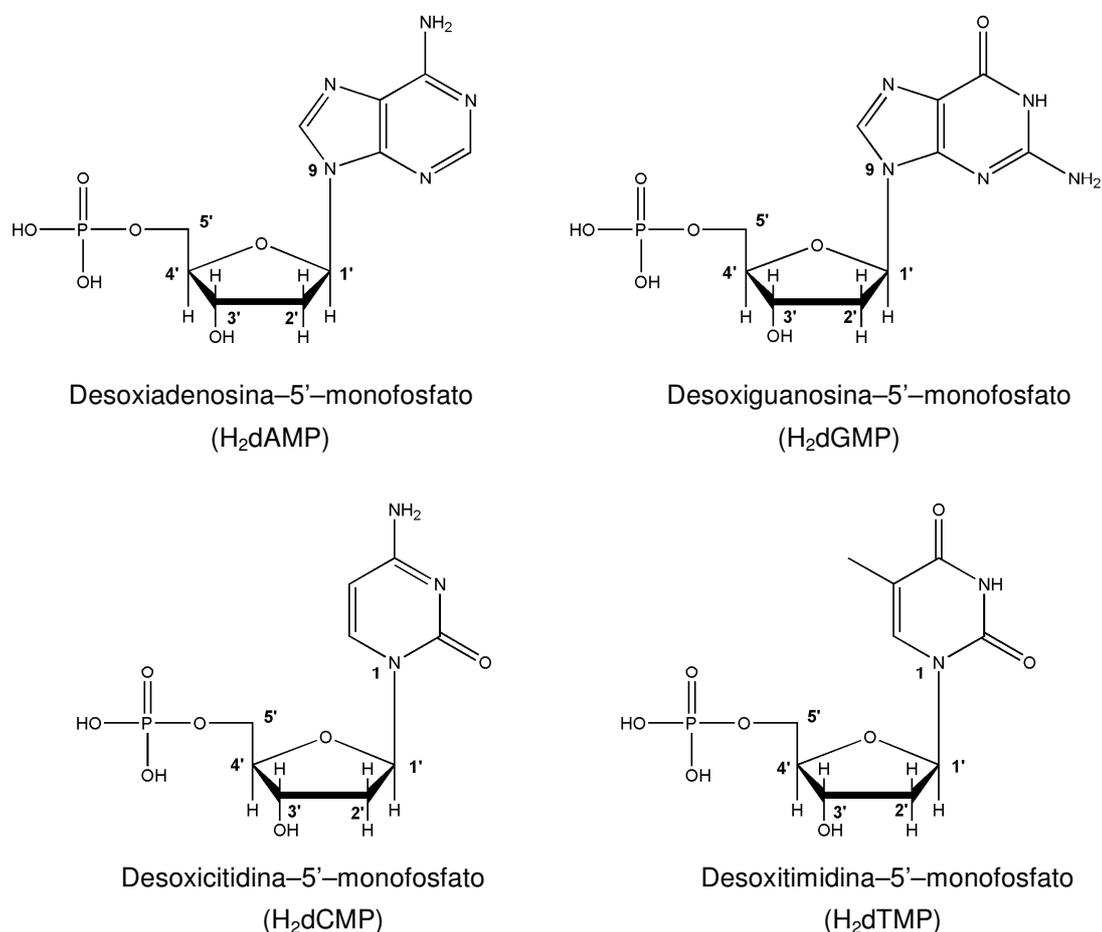


Figura 4.10. Nucleótidos constituyentes del ADN.

Los nucleótidos que forman el ARN son análogos a los del ADN sustituyendo la desoxirribosa por la ribosa y, teniendo en cuenta que en este caso, en lugar del derivado de la timina se tiene el correspondiente con el uracilo (*Figura 4.11*).

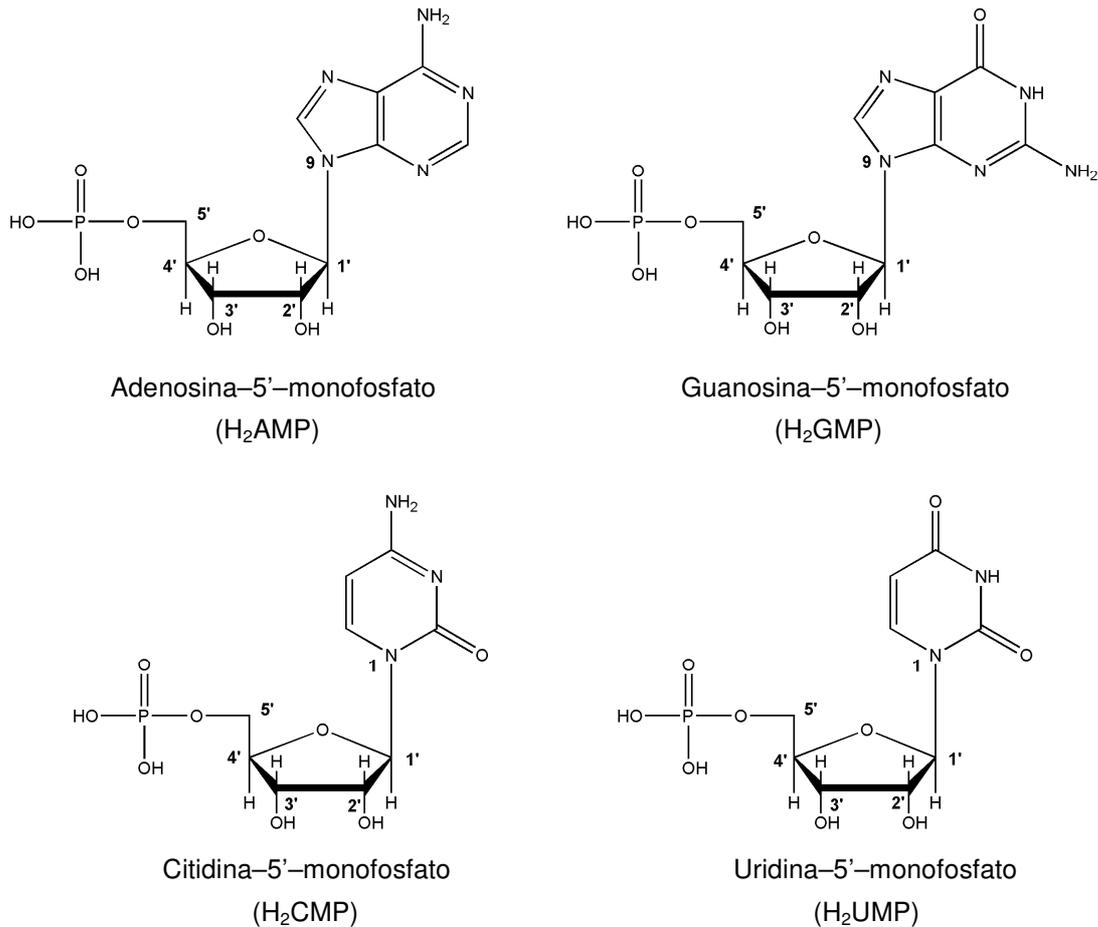


Figura 4.11. Nucleótidos constituyentes del ARN.

Además de estos nucleótidos, existen otros con la misma base que los anteriores pero con dos o tres grupos fosfato consecutivos, denominados difosfato y trifosfato, respectivamente. Tal es el caso de la adenosina-5'-trifosfato (H₄ATP), cuya estructura se representa en la Figura 4.12. Esta molécula se emplea como almacén de energía, la cual es liberada mediante la hidrólisis de los enlaces que unen los grupos fosfato para ser empleada en los procesos biológicos que la requieran (Figura 4.13).

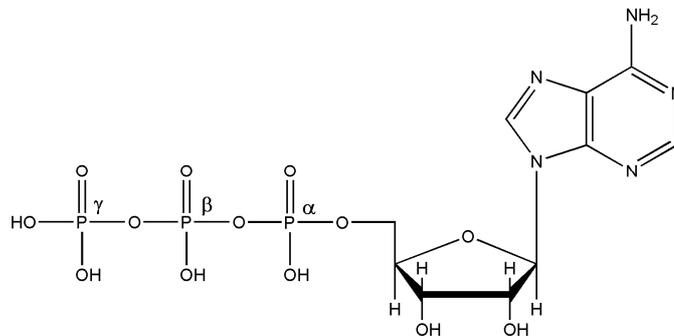


Figura 4.12. Estructura de la adenosina-5'-trifosfato (H₄ATP).

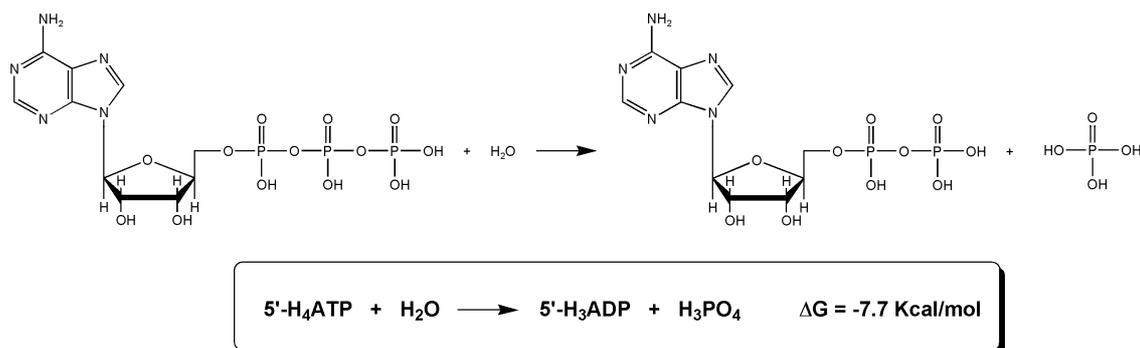


Figura 4.13. Reacción de hidrólisis del H₄ATP.

Los nucleótidos monofosfato que se acaban de mencionar son capaces de unirse entre ellos a través de un enlace fosfodiéster que conecta los extremos 3' y 5' de dos nucleótidos adyacentes por medio de un grupo fosfato. De esta forma se genera una cadena simple que es considerada como la estructura primaria del ácido nucleico, la cual se representa en la *Figura 4.14*.

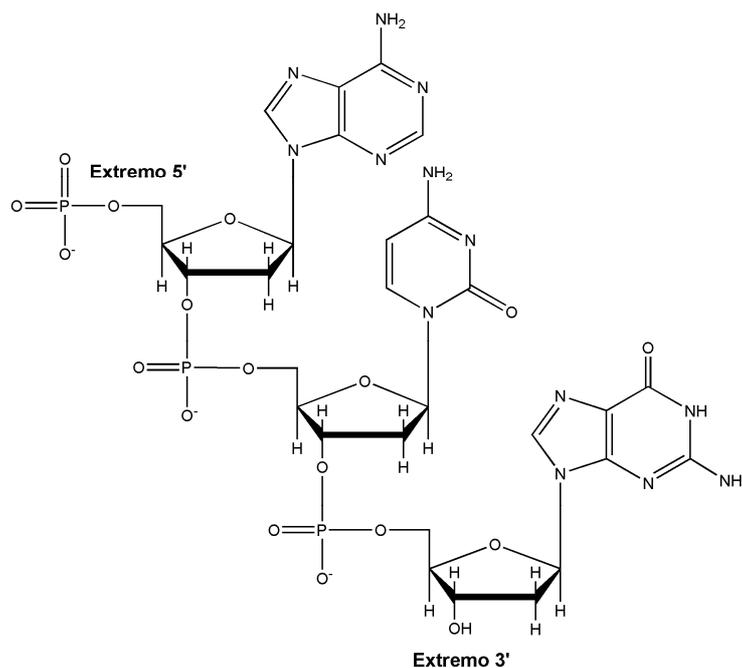


Figura 4.14. Estructura primaria de los ácidos nucleicos.

En el año 1953, el estadounidense James Dewey Watson y el británico Francis Harry Compton Crick dieron a conocer la estructura secundaria del ADN³⁷⁵, compuesta por dos cadenas enrolladas entre sí formando una doble hélice. Estas cadenas se asocian en sentidos opuestos, es decir, una en sentido 5'→3' y la otra 3'→5', de forma tal que enfrentan en su interior a dos

³⁷⁵ Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, 171, 737.

nucleobases, adenina con timina y guanina con citosina en el caso del ADN, dejando en la zona exterior de la cadena el esqueleto formado por la desoxirribosa y los fosfatos. La doble hélice queda estabilizada por interacciones no covalentes que tienen lugar entre las nucleobases. Entre ellas cabe mencionar los enlaces de hidrógeno que se dan entre las bases enfrentadas, dos enlaces entre la adenina y la timina (*Figura 4.15.a*) y tres entre la citosina y la guanina (*Figura 4.15.b*). Además, estos pares de bases se disponen de forma aproximadamente perpendicular a la dirección de la cadena pero paralela entre ellos, hecho que favorece el establecimiento de apilamiento π - π (*Figura 4.15.c*).

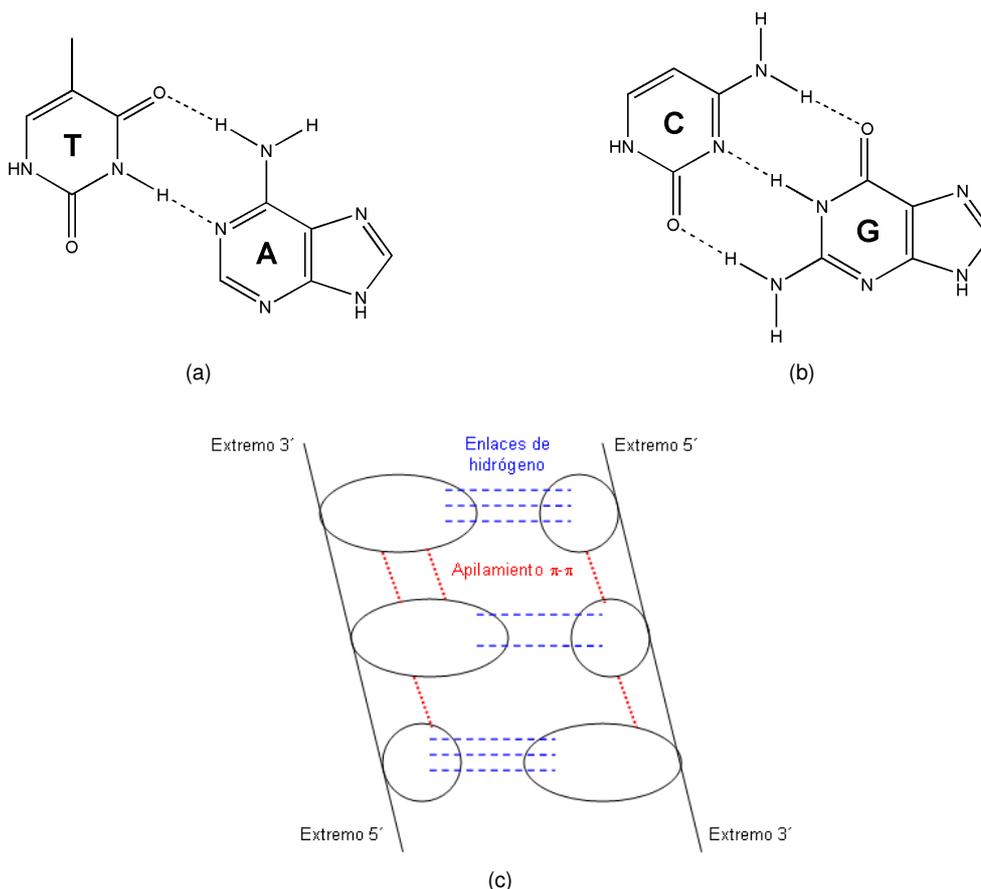


Figura 4.15. Enlaces de hidrógeno entre los pares de bases adenina-timina (a) y guanina-citosina (b). Representación de las interacciones no covalentes, enlaces de hidrógeno y apilamiento π - π , que estabilizan la doble hélice de los ácidos nucleicos (c).

Actualmente se conocen tres estructuras diferentes para la doble hélice del ADN, las cuales se denominan A-ADN, B-ADN y Z-ADN. La forma más habitual bajo condiciones fisiológicas es la de B-ADN, que corresponde con la descrita por Watson y Crick. En entornos de baja hidratación o de alta concentración de cationes, la doble hélice adopta una conformación de A-ADN. Esta disposición se encuentra también en el caso de la doble hélice híbrida, compuesta por una cadena de ADN y otra de ARN. Las dos formaciones que se acaban de comentar poseen un sentido de giro hacia la derecha mientras que el Z-ADN gira hacia la izquierda. Esta última

disposición únicamente se da en medios iónicos muy fuertes, por ejemplo para concentraciones de NaCl 2.5 M o superiores y se encuentra favorecida cuando existe una elevada cantidad de pares de bases C–G. El Z–ADN no es simplemente la imagen especular del B–ADN, sino que deben darse otras circunstancias más complejas relacionadas con la orientación de las nucleobases en el interior de la doble hélice para que dicha conformación pueda tener lugar. La *Figura 4.16* muestra las principales disposiciones que puede adoptar la doble hélice del ADN, normalmente conocida como su estructura secundaria, aunque no son las únicas puesto que también existen otras menos habituales como por ejemplo el C–ADN y el H–ADN.

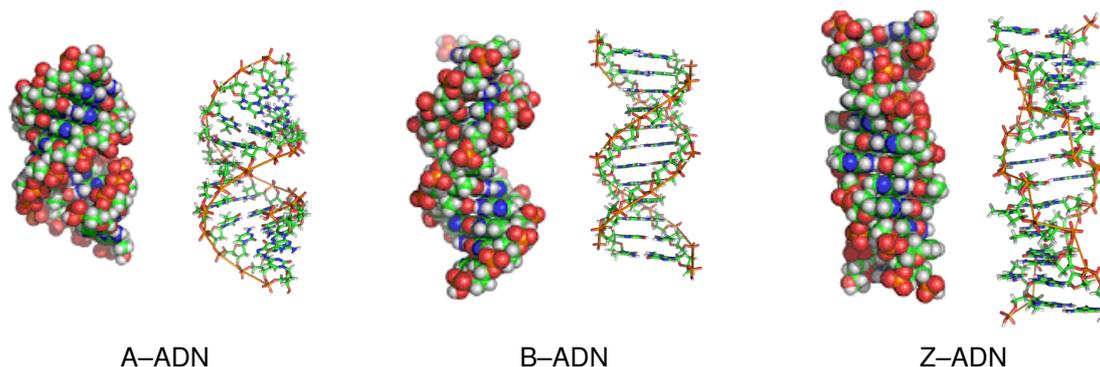


Figura 4.16. Principales conformaciones del ADN.

El ARN suele mostrarse como una cadena simple, pero existe también la doble hélice, en este caso adopta una conformación de A–ARN, con pares de bases formados por adenina y uracilo y por citosina y guanina. Los principales parámetros estructurales de esta doble hélice pueden consultarse en la *Tabla 4.2* donde también se recogen otros correspondientes a las principales conformaciones del ADN.

Tabla 4.2. Parámetros seleccionados para el estudio de las distintas conformaciones de los ácidos nucleicos³⁷⁶.

	A–ARN	A–ADN	B–ADN	Z–ADN
Sentido de giro	Derecha	Derecha	Derecha	Izquierda
Unidad repetitiva	1 pb ^[a]	1 pb	1 pb	2 pb
Diámetro (Å)	^[b]	25.5	23.7	18.4
Longitud de la hélice por vuelta (Å)	^[b]	24.6	34.0	45.6
Nucleótidos por vuelta	11	11	10.5	11.6
Altura axial por nucleótido (Å)	2.80	2.55	3.40	3.70
Rotación por nucleótido (°)	32.7	32.7	36.0	–60 (por 2 pb)
Inclinación del pb respecto del eje (°)	15.5	22.6	2.8	0.1

[a]: pb = par de bases; [b]: Información no disponible.

³⁷⁶ (a) Keene, F. R.; Smith, J. A.; Collins, J. G. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2021. (b) Roat–Malone, R. M. *Bioinorganic Chemistry, A Short Course*, John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, **2002**.

La estructura de la doble hélice de los ácidos nucleicos puede sufrir modificaciones. Entre ellas se encuentran los nucleótidos desapareados, en los cuales la nucleobase puede alojarse tanto en el interior (Figura 4.17.a) como en el exterior (Figura 4.17.b) de la doble hélice; los lazos o bucles generados en una de las cadenas simples de la doble hélice (Figura 4.17.c), que, en algunos de los casos, pueden hacer que una única cadena se pliegue de forma tal que origine una cadena doble (Figura 4.17.d); las ramificaciones (Figura 4.17.e), etc. Estas modificaciones, algunas veces son imprescindibles para que los ácidos nucleicos desarrollen sus funciones, ya que en numerosas ocasiones son lugares de reconocimiento y unión de proteínas, especialmente en el ARN³⁷⁷, aunque también puede ser así en el ADN³⁷⁸, mientras que en otras ocasiones sirven para aportar estabilidad³⁷⁹ o flexibilidad³⁸⁰ a su estructura terciaria. En otros casos, estas alteraciones se consideran mutaciones, las cuales pueden ser beneficiosas para el organismo, por ejemplo confiriéndole resistencia al Virus de Inmunodeficiencia Humano (VIH)³⁸¹, mientras que otras veces son causantes de enfermedades tales como hipercolesterolemia³⁸², cáncer³⁸³ o lesiones neurodegenerativas³⁸⁴.

- ³⁷⁷ (a) Aboul-Ela, F.; Karn, J.; Varani, G. *J. Mol. Biol.* **1995**, *253*, 313. (b) Berkhout, B.; Jeang, K. T. *J. Virol.* **1989**, *63*, 5501. (c) Churcher, M. J.; Lamont, C.; Hamy, F.; Dingwall, C.; Green, S. M.; Lowe, A. D.; Butler, J. G.; Gait, M. J.; Karn, J. *J. Mol. Biol.* **1993**, *230*, 90. (d) Delling, U.; Reid, L. S.; Barnett, R. W.; Ma, M. Y.-X.; Climie, S.; Sumner-Smith, M. Sonenberg, N. *J. Virol.* **1992**, *66*, 3018. (e) Gralla, J.; Steitz, J. A.; Crothers, D. M. *Nature* **1974**, *248*, 204. (f) Hermann, T.; Patel, D. J. *Structure* **2000**, *8*, R47. (g) Lilley, D. M. J. *Biopolymers* **1998**, *48*, 101. (h) Luedtke, N. W.; Tor, Y. *Biopolymers* **2003**, *70*, 103. (i) Romaniuk, P. J.; Lowary, P.; Wu, H.-N.; Stormo, G.; Uhlenbeck, O. C. *Biochemistry* **1987**, *26*, 1563. (j) Tan, R.; Frankel, A. D. *Biochemistry* **1994**, *33*, 14579. (k) Tian, B.; Bevilacqua, P. C.; Diegelman-Parente, A.; Matthews, M. B.; *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2004**, *5*, 1013. (l) Valegård, K.; Murray, J. B.; Stockley, P. G.; Stonehouse, N. J.; Liljas, L. *Nature* **1994**, *371*, 623. (m) Wu, H.-N.; Uhlenbeck, O. C. *Biochemistry* **1987**, *26*, 8221.
- ³⁷⁸ (a) Chen, S.; Gunasekera, A.; Zhang, X.; Kunkel, T. A.; Ebright, R. H.; Berman, H. M. *J. Mol. Biol.* **2001**, *314*, 75. (b) Chen, S.; Vojtechovsky, J.; Parkinson, G. N.; Ebright, R. H.; Berman, H. M. *J. Mol. Biol.* **2001**, *314*, 63. (c) Horwitz, M. S. Z.; Loeb, L. A.; *Science* **1988**, *241*, 703. (d) Payet, D.; Tavers, A. *J. Mol. Biol.* **1997**, *266*, 66. (e) Robbe, K.; Bonnefoy, E. *Biochimie* **1998**, *88*, 665. (f) Waga, S.; Mizuno, S.; Yoshida, M. *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 19424.
- ³⁷⁹ Diener, J. L.; Moore, P. B. *Mol. Cell* **1998**, *1*, 883.
- ³⁸⁰ Tang, R. S.; Draper, D. E. *Biochemistry* **1994**, *33*, 10089.
- ³⁸¹ Samson, M.; Libert, F.; Doranz, B. J.; Rucker, J.; Liesnard, C.; Farber, C.-M.; Saragosti, S.; Lapoumeroulie, C.; Cognaux, J.; Forceille, C.; Muyldermans, G.; Verhofstede, C.; Burtonboy, G.; Georges, M.; Imai, T.; Rana, S.; Yi, Y.; Smyth, R. J.; Collman, R. G.; Doms, R. W.; Vassart, G.; Parmentier, M. *Nature* **1996**, *382*, 722.
- ³⁸² Austin, M. A.; Hutter, C. M.; Zimmern, R. L.; Humphries, S. E. *Am. J. Epidemiol.* **2004**, *160*, 407.
- ³⁸³ (a) Li, J.; Yen, C.; Liaw, D.; Podsypanina, K.; Bose, S.; Wang, S. I.; Puc, J.; Miliareis, C.; Rodgers, L.; McCombie, R.; Bigner, S. H.; Giovanella, B. C.; Ittmann, M.; Tycko, B.; Hibshoosh, H.; Wigler, M. H.; Parsons, R. *Science* **1997**, *275*, 1943. (b) Papadopoulos, N.; Nicoladies, N. C.; Wei, Y.-F.; Ruben, S. M.; Carter, K. C.; Rosen, C. A.; Haseltine, W. A.; Fleischmann, R. D.; Fraser, C. M.; Adams, M. D.; Venter, A. J. C.; Hamilton, S. R.; Petersen, G. M.; Watson, P.; Lynch, H. T.; Peltomaki, P.; Mechlin, J.-P.; de la Chapelle, A.; Kinzler, K. W.; Vogelstein, B. *Science* **1994**, *263*, 1625.
- ³⁸⁴ (a) Bates, G. P. *Nat. Rev. Genet.* **2005**, *6*, 766. (b) Cho, D. H.; Tapscott, S. J. *Biochem. Biophys. Acta* **2007**, *1772*, 195. (c) Jacquemont, S.; Hagerman, R. J.; Hagerman, P.; Leehey, M. A. *Lancet Neurol.* **2007**, *6*, 45. (d) Li, S.; Li, X.-J. *Molec. Neurodegen.* **2006**, *1*, 19. (e) Hartenstine, M. J.; Goodman, M. F.; Petruska, J. *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 18382. (f) Machuca-Tzili, L.; Brook, D. Hilton-Jones, D. *Muscle Nerve* **2005**, *32*, 1. (g) Warren, S. T. Ashley Jr., C. T. *Annu. Rev. Neurosci.* **1995**, *18*, 77.

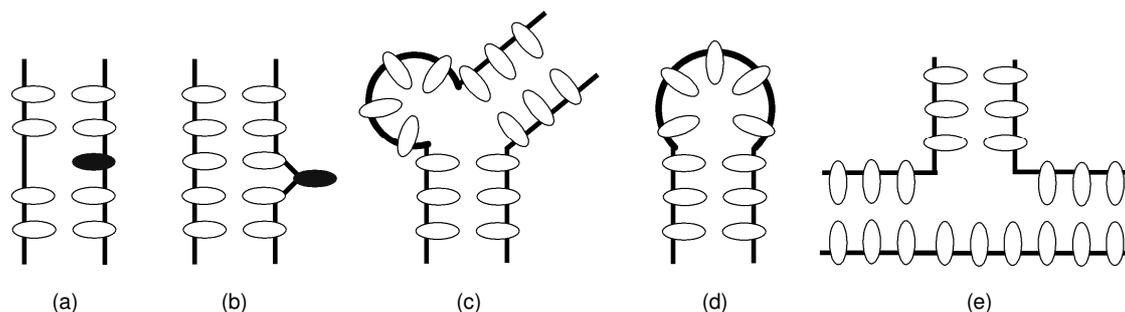


Figura 4.17. Posibles modificaciones estructurales de la doble hélice de los ácidos nucleicos: nucleótidos desapareados, en los cuales la nucleobase (negra) puede alojarse tanto en el interior (a) como en el exterior (b) de la doble hélice; lazos o bucles generados en una de las cadenas simples de la doble hélice (c), que pueden hacer que una única cadena se pliegue de forma tal que origine una cadena doble (d) y ramificaciones (e).

Los complejos metálicos pueden unirse a la doble hélice de los ácidos nucleicos de distintas formas, unión que suele estar favorecida debido a que el ADN y el ARN son especies polianiónicas mientras que los complejos metálicos o sus especies reactivas suelen ser catiónicos. Uno de los principales modos de enlace es la unión covalente, empleada por el cisplatín, $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, cuya especie reactiva es el catión $\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$, un medicamento anticancerígeno que basa su citotoxicidad en la habilidad que posee para establecer enlaces covalentes con el ADN³⁸⁵. En otras ocasiones, los complejos metálicos con anillos aromáticos pueden introducirse en el interior de las cadenas de los ácidos nucleicos a través de unos surcos o ranuras presentes en ellas (Tabla 4.3), interaccionando con las nucleobases por medio de apilamiento π - π , como sucede en complejos de Pt(II), Ru(II) y Rh(III) con 1,10-fenantrolina³⁸⁶ y de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con porfirinas³⁸⁷.

Tabla 4.3. Dimensiones (Å) de los surcos^[a] de las tres principales conformaciones del ADN³⁸⁸.

Conformación	Surco principal		Surco secundario	
	Anchura	Profundidad	Anchura	Profundidad
A-ADN	2.2	13.0	11.1	2.6
B-ADN	11.6	8.5	6.0	8.2
Z-ADN	8.8	3.7	2.0	13.8

[a]: La anchura es la distancia perpendicular entre grupos fosfatos de hebras opuestas y la profundidad es la distancia existente entre el fósforo y el átomo N6 de la adenina (surco principal) y el N2 de la guanina (surco secundario).

³⁸⁵ (a) Garnier, I. O.; Bombard, S. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 514. (b) Papasi, P.; Aldag, J.; Persson, T.; Elmroth, S. *K. C. Dalton Trans.* **2006**, 3515.

³⁸⁶ (a) Barton, J. K.; Basile, L. A.; Danishefsky, A.; Alexandrescu, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1984**, *81*, 1961. (b) Eriksson, M.; Leijon, M.; Hiort, C.; Nordén, B.; Gråslund, A. *Biochemistry* **1994**, *33*, 5031. (c) Erkkila, K. E.; Odom, D. T.; Barton, J. K. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2777. (d) Kim, H.-K.; Lincoln, P.; Nordén, B.; Tuite, E. *Chem. Commun.* **1997**, 2375. (e) Metcalfe, C.; Thomas, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 215. (f) Zeglis, B. M.; Pierre, V. C.; Barton, J. K. *Chem. Commun.* **2007**, 4565.

³⁸⁷ (a) Bejune, S. A.; Shelton, A. H.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8465. (b) Bennett, M.; Krah, A.; Wien, F.; Garman, E.; McKenna, R.; Sanderson, M.; Neidle, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 9476. (c) Ford, K. G.; Neidle, S. *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, *3*, 671.

³⁸⁸ Keene, F. R.; Smith, J. A.; Collins, J. G. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2021.

Algunos complejos metálicos pueden formar enlaces con las nucleobases ubicadas en los surcos, especialmente en el secundario y para pares de bases A–T, que se encuentran más favorecidas para el establecimiento de enlaces de hidrógeno y de interacciones electrostáticas y de van der Waals. Este es el caso de algunas especies complejas de Cu(II)³⁸⁹, Ni(II)³⁹⁰ y Pt(II)³⁹¹. No obstante, se conocen aminocomplejos de Co(III), como pueden ser los cationes [Co(NH₃)₆]³⁺ y [Co(en)₃]³⁺, que se unen al surco principal del ADN y que pueden inducir cambios conformacionales en la doble hélice pasando desde una configuración inicial B hasta A³⁹² o Z³⁹³.

Hasta la fecha en que este *Trabajo* empezó a desarrollarse no se disponía de la resolución estructural de compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleobases o nucleótidos de ADN ni de ARN. Los sistemas más similares de los que tenemos conocimiento contienen ligandos tiosemicarbona construidos por condensación con nucleobases como la 5-formiluracil tiosemicarbona³⁹⁴.

No obstante, sí se conocen varias estructuras de compuestos de Cu(II) con adenina³⁹⁵, guanina³⁹⁶, citosina³⁹⁷ y timina³⁹⁸. En ellos, los cationes metálicos se enlazan a uno o varios

³⁸⁹ Sigman, D. S.; Bruice, T. W.; Mazumder, A.; Sutton, C. L. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 98.

³⁹⁰ Liang, Q.; Eason, P. D.; Long, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9625.

³⁹¹ Franklin, C. A.; Fry, J. V.; Collins, J. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7541.

³⁹² (a) Xu, Q.; Jampani, S. R. B.; Braunlin, W. H. *Biochemistry* **1993**, *32*, 11754. (b) Xu, Q.; Jampani, S. R. B.; Deng, H.; Braunlin, W. H. *Biochemistry* **1995**, *34*, 14059. (c) Xu, Q.; Shoemaker, R. K.; Braunlin, W. H. *Biophys. J.* **1993**, *65*, 1039.

³⁹³ (a) Parkinson, A.; Hawken, M.; Hall, M.; Sanders, K. J.; Rodger, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5469. (b) Spingler, B.; Antoni, P. M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6617.

³⁹⁴ Baldini, M.; Belicchi-Ferrari, M.; Bisceglie, F.; Pelosi, G.; Pinelli, S.; Tarasconi, P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2049.

³⁹⁵ (a) Brandi-Blanco, M. P.; Dumet-Fernandes, B.; González-Pérez, J. M.; Choquesillo-Lazarte, D. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m1598. (b) Brown, D. B.; Hall, J. W.; Helis, H. M.; Walton, E. G.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2675. (c) Bugella-Altamirano, E.; Choquesillo-Lazarte, D.; González-Pérez, J. M.; Sánchez-Moreno, M. J.; Marín-Sánchez, R.; Martín-Ramos, J. D.; Covelo, B.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *339*, 160. (d) Cepeda, J.; Castillo, O.; García-Terán, J. P.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S.; Román, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2344. (e) Das, S.; Madhavaiah, C.; Verma, S.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 3236. (f) De Meester, P.; Goodgame, D. M. L.; Price, K. A.; Skapski, A. C. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1971**, *44*, 510. (g) De Meester, P.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2167. (h) De Meester, P.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 424. (i) De Meester, P.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton* **1972**, 2400. (j) García-Giménez, J. L.; Alzuet, G.; González-Álvarez, M.; Castiñeiras, A.; Liu-González, M.; Borrás, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7178. (k) García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Beobide, P.; Román, P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3593. (l) García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Beobide, G.; Román, P. *Dalton Trans.* **2006**, 902. (m) García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Román, P.; Lezama, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4549. (n) González-Pérez, J. M.; Alarcón-Payer, C.; Castiñeiras, A.; Pivetta, T.; Lezama, L.; Choquesillo-Lazarte, D.; Crisponi, G.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 877. (o) Marzotto, A.; Ciccarese, A.; Clemente, D. A.; Valle, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1461. (p) Pérez-Yáñez, S.; Castillo, O.; Cepeda, J.; García-Terán, J. P.; Luque, A.; Román, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3889. (q) Rahman, M. S.; Yuan, H. Q.; Kikuchi, T.; Fujisawa, I.; Aoki, K. *J. Mol. Struct.* **2010**, *966*, 92. (r) Rojas-González, P. X.; Castiñeiras, A.; González-Pérez, J. M.; Choquesillo-Lazarte, D.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6190. (s) Sakaguchi, H.; Anchai, H.; Furuhashi, K.; Ogura, H.; Iitaha, Y.; Fujita, T.; Sakaguchi, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 2465. (t) Salam, M. A.; Aoki, K. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *314*, 71. (u) Sánchez-Moreno, M. J.; Choquesillo-Lazarte, D.; González-Pérez, J. M.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 800. (v) Serrano-Padial, E.; Choquesillo-Lazarte, D.; Bugella-Altamirano, E.; Castiñeiras, A.; Carballo, R.; Niclós-Gutiérrez, J. *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1451. (w) Sletten, E. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, *25*, 1480. (x) Sletten, E. *Chem. Commun. (London)* **1967**, 1119. (y) Terzis, A.; Beauchamp, A. L.; Rivest, R. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1160. (z) Tomita, K.; Izuno, T.; Fujiwara, T. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1973**, *54*, 96. (aa) Yang, E.-C.; Zhao, H.-K.; Feng, Y.; Zhao, X.-J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3511. (ab) Zaworotko, M. J.; Hammud, H. H.; Kabbani, A. T.; Mc-Manus, G.; Ghannoum, A.; Masoud, M. S. *J. Chem. Cryst.* **2009**, *39*, 853.

³⁹⁶ (a) Declercq, J. P.; Debbaudt, M.; Van Meerssche, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1971**, *80*, 527. (b) Mastropietro, T. F.; Armentano D.; Grisolia, E.; Zanchini, C.; Lloret, F.; Julve, M.; De Mundo, G. *Dalton Trans.* **2008**, 514. (c) Sundaralingam, M.; Carrabine, J. A. *J. Mol. Biol.* **1971**, *61*, 287.

átomos de nitrógeno de las nucleobases, incluso pueden establecer pseudocoordinaciones con el átomo de oxígeno carbonílico de la citosina. Las distintas configuraciones estructurales de estos compuestos serán estudiadas con mayor profundidad en el *Apartado 4.2.2* de la presente *Memoria*.

Se conocen también las estructuras de algunos compuestos de Cu(II) con nucleótidos que pueden verse en la *Tabla 4.4* y en ellos se observan distintos modos de coordinación. En algunas ocasiones los nucleótidos se comportan como ligandos monodentados que se unen al centro metálico por un átomo de nitrógeno de la nucleobase (*Figura 4.18.a*). Otras veces, estas moléculas son ligandos puentes polidentados que conectan distintos iones Cu(II). En estos casos los centros metálicos pueden unirse a dos o más átomos de oxígeno de grupos fosfato (*Figura 4.18.b*) o bien a uno de ellos y a un átomo de nitrógeno de otra nucleobase (*Figura 4.18.c*).

Tabla 4.4. Compuestos de Cu(II) con nucleótidos.

Compuesto	Nucleótido	Modo de coord.	Átomos coord.	Ref.
{Cu(2'-GMP)(H ₂ O) ₃ } _n ·5nH ₂ O	2'-GMP ²⁻	Monodentado	N7	399
Ca[Cu(5'-GMP) ₂ (en)(H ₂ O)]·9H ₂ O	5'-GMP ²⁻	Monodentado	N7	400
[CuNa(5'-GMP)(5'-HGMP)(H ₂ O) ₇]·6H ₂ O·CH ₃ OH	5'-GMP ²⁻	Monodentado	N7	401
[Cu(5'-dGMP)(benz)(H ₂ O) ₃]·2H ₂ O	5'-dGMP ²⁻	Monodentado	N7	402
[Cu ₃ (5'-GMP) ₃ (H ₂ O) ₈]·4H ₂ O	5'-GMP ²⁻	Bidentado	N7, O _α '	403
[Cu ₃ (3'-GMP) ₅ (H ₂ O) ₃]·7H ₂ O	3'-GMP ²⁻ , 3'-HGMP ⁻	Bidentado	O _α , O _α '	404
[[Cu(3'-GMP)(fen)(H ₂ O)] ₂]·7H ₂ O	3'-GMP ²⁻	Bidentado	O _α , O _α '	405
[[Cu(5'-GMP)(dipi)(H ₂ O)] ₂]·3H ₂ O	5'-GMP ²⁻	Bidentado	O _α , O _α '	406

³⁹⁷ (a) Bruning, W.; Freisinger, E.; Sabat, M.; Sigel, R. K. O.; Lippert, B. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4681. (b) Carrabine, J. A.; Sundaralingam, M. *Chem. Commun.* **1968**, 746. (c) García-Raso, A.; Fiol, J. J.; López-Zafra, A.; Tasada, A.; Mata, I.; Espinosa, E.; Molins, E. *Polyhedron*, **2006**, *25*, 2295. (d) García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Beobide, G.; Román, P. *Crys. Growth Des.* **2007**, *7*, 2594. (e) Kistenmacher, T. J.; Szalda, D. J.; Marzilli, L. G. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 2416. (f) Ogawa, K.; Nishitani, K.; Fujiwara, T.; Shirotake, S.; Tomita, K. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *35*, 965. (g) Palaniandavar, M.; Somasundaram, I.; Lakshminarayanan, M.; Manohar, H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1333. (h) Panfil, A.; Terrón, A.; Fiol, J. J.; Quiros, M. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2513. (i) Qui, D. T.; Palacios, E. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 1220. (j) Saito, K.; Terashima, R.; Sakaki, T.; Tomita, K. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1974**, *61*, 83. (k) Sundaralingam, M.; Carrabine, J. A. *J. Mol. Biol.* **1971**, *61*, 287. (l) Suksangpanya, U.; Blake, A. J.; Hubberstey, P.; Wilson, C. *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6*, 70. (m) Szalda, D. J.; Marzilli, L. G.; Kistenmacher, T. J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2076. (n) Weng, J.; Hong, M.; Liang, Y.; Shi, Q.; Cao, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 289.

³⁹⁸ (a) Bernhardt, P. V.; Hayes, E. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1371. (b) Kistenmacher, T. J.; Sorrell, T.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2479. (c) Parvez, M.; Birdsall, W. J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 540. (d) Suksangpanya, U.; Blake, A. J.; Hubberstey, P.; Wilson, C. *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6*, 70.

³⁹⁹ Sheldrick W. S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1981**, *37*, 1820.

⁴⁰⁰ Mangani, S.; Orioli, P. *Chem. Commun.* **1985**, 780.

⁴⁰¹ Zhou, P.; Li, H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4834.

⁴⁰² Begum, N. S.; Manchar, H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2277.

⁴⁰³ (a) Clark, G. R.; Orbell, J. D.; Aoki, K. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *34*, 2119. (b) Sletten, E. Lie B. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 3301.

⁴⁰⁴ Sheldrick W. S. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1983**, *38*, 16.

⁴⁰⁵ Wei, C.-Y.; Fischer, B. E.; Bau, R. *Chem. Commun.* **1978**, 1053.

⁴⁰⁶ Aoki, K.; Yamazaki, H. *Nippon Kagaku Kaishi (Jap.) (J. Chem. Soc. Jpn.)* **1988**, 611.

Tabla 4.4. Compuestos de Cu(II) con nucleótidos (Continuación).

Compuesto	Nucleótido	Modo de coord.	Átomos coord.	Ref.
$[\{\text{Cu}(5'\text{-CMP})(\text{dipi})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$5'\text{-CMP}^{2-}$	Bidentado	$\text{O}_\alpha, \text{O}_\alpha'$	407
$[\{\text{Cu}(5'\text{-AMP})(\text{bipi})(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5'\text{-HAMP}^-$	Bidentado	$\text{O}_\alpha, \text{O}_\alpha'$	408
$[\text{Cu}(\text{terpi})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(5'\text{-ADP})(\text{terpi})]$ $(5'\text{-ADP}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$5'\text{-HADP}^{2-}$	Bidentado	$\text{O}_\alpha, \text{O}_\alpha'$	409
$[\{\text{Cu}(5'\text{-ATP})(\text{fen})\}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$5'\text{-H}_2\text{ATP}^{2-}$	Tetradentado	$\text{O}_\alpha, \text{O}_\beta, \text{O}_\gamma, \text{O}_\gamma'$	410
$[\{\text{Cu}(\text{bipi})\}_4(5'\text{-ATP})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5'\text{-ATP}^{4-}$	Pentadentado	$\text{O}_\alpha, \text{O}_\beta', \text{O}_\beta'', \text{O}_\gamma, \text{O}_\gamma'$	411

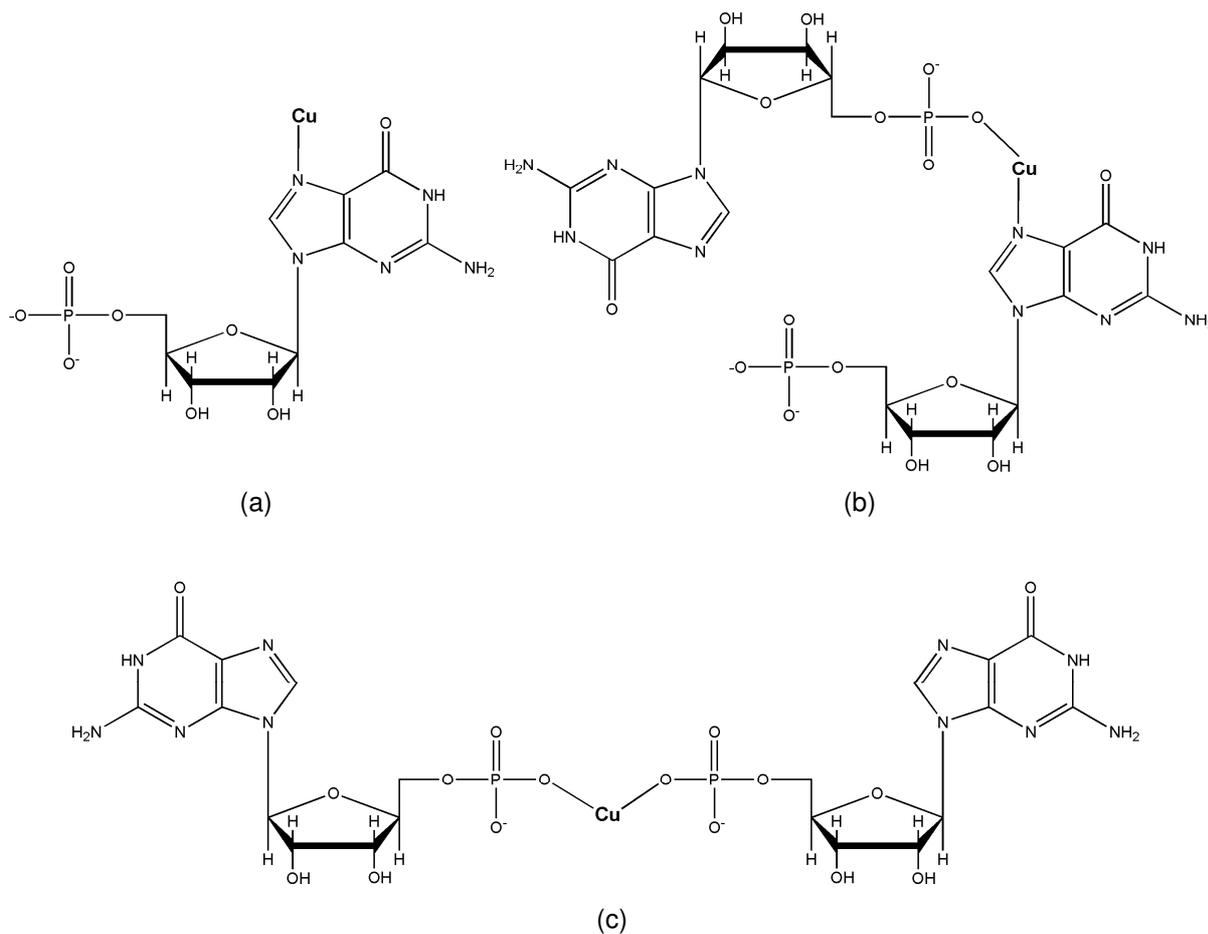


Figura 4.18. Algunos modos de coordinación del 5'-GMP a los iones de Cu(II): monodentado a través de un átomo de la nucleobase (a), bidentado puente por un oxígeno del fosfato y un nitrógeno de la nucleobase (b) y bidentado puente por dos oxígenos de diferentes grupos fosfato (c).

⁴⁰⁷ Aoki, K. *Chem. Commun.* **1979**, 589.

⁴⁰⁸ Aoki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7106.

⁴⁰⁹ Cini, R.; Pifferi, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 699.

⁴¹⁰ Sheldrick, W. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 460.

⁴¹¹ (a) Kato, M.; Sah, A. K.; Tanase, T.; Mikuriya, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2504. (b) Kato, M.; Tanase, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8.

4.2. COMPUESTOS DE Cu(II) Y TIOSEMICARBAZONACOBRE(II) CON NUCLEOBASES Y NUCLEÓTIDOS.

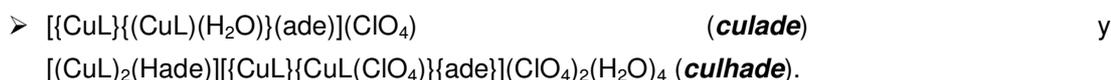
4.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.

4.2.1.1. Compuesto de cobre(II) con adenina (Hade).



A partir de una cristalización en celda difusora donde se mezclan $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Hade disueltos en agua y MeOH se han obtenido cristales aptos para resolución estructural, **cuhide**⁴¹². Se han realizado varios experimentos posteriores para intentar reproducir esta síntesis pero no se han logrado resultados satisfactorios.

4.2.1.2. Compuestos de tiosemicarbazona cobre(II) con adenina (Hade).



Se disuelve Hade (0.068 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua y se lleva a pH = 7.4 con NaOH. Sobre esta disolución se filtra otra de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 g, 0.5 mmol) y HL (0.090 g, 0.5 mmol) en 20 ml de agua que previamente se ha mantenido con agitación durante 30 minutos. La mezcla resultante es llevada a pH = 7.4 con NaOH y se deja reaccionar 2 horas más. Al cabo de este tiempo se filtra la suspensión resultante, obteniendo un sólido verde oscuro (**culade**⁴¹³, 0.161 g) que es lavado con agua y secado a vacío⁴¹⁴. La composición analítica de este compuesto se recoge en la *Tabla 4.5*. Rdto.: 85 %.

Con el objetivo de obtener cristales del complejo **culade** se diseña la siguiente reacción, en la que se parte de dos disoluciones. En una de ellas se disuelve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua y se añade HL sólido (0.090 g, 0.5 mmol) en pequeñas porciones. Por otro lado, se vierte $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 g, 0.5 mmol) en 20 ml de agua y se basicifica hasta pH = 5–6 con NaOH, seguidamente se añaden 20 ml de MeOH y Hade en sólido (0.068 g, 0.5 mmol). Ambas disoluciones se agitan durante una hora y pasado este tiempo se filtran por gravedad. A continuación, se gotea la segunda disolución sobre la primera y una vez finalizada la adición, la mezcla final se agita durante dos horas más. Seguidamente se filtra la disolución resultante y se deja evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días aparecen cristales verdes oscuros en la disolución, que, tras ser filtrados y secados se analizan mediante difracción de rayos X y se

⁴¹² Una resolución estructural alternativa considera la fórmula: $[\text{Cu}_2\text{H}_3\text{ade}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$.

⁴¹³ Si se varía la estequiometría de la reacción $\text{Hade}:(\text{CuL})^+$ a 1:2 y 2:1 se obtiene en todos los casos el mismo compuesto, **culade**, con rendimientos del 78 y 89 %, respectivamente. Cuando se emplea un exceso de 10:1 $\text{Hade}:(\text{CuL})^+$ se obtiene como resultado una mezcla de sólidos en el que el compuesto mayoritario es Hade sin reaccionar. Diversos experimentos desarrollados en este sistema evidencian la obtención de **culade** incluso a pH = 2.7 y de otros derivados de adenina con la tiosemicarbazona desprotonada incluso a pH = 2.0.

⁴¹⁴ Esta misma reacción se ha repetido empleando el ligando HL^{M} (0.097 g, 0.5 mmol) para las relaciones estequiométricas $\text{Hade}:[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ de 1:2 y 1:1 sin que en ninguno de los dos casos se obtuviera precipitado.

comprueba que pertenecen a dos compuestos diferentes, $[(\text{CuL})\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{ade}\}](\text{ClO}_4)$ (**culade**) y $[(\text{CuL})_2(\text{Hade})][\{\text{CuL}\}\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}\{\text{ade}\}](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**culhade**).

Tabla 4.5. Análisis elemental del compuesto **culade**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culade (737.13 g/mol)	30.14	3.03	24.41	8.35
Calculado: $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClCu}_2\text{N}_{13}\text{O}_5\text{S}_2$	30.96	2.73	24.70	8.70

➤ $(\text{CuL})_2(\text{ade})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ (**culno3ade**).

Se disuelve el complejo **culno3** (0.152 g, 0.5 mmol) en 50 ml de agua calentando el vaso de precipitados a 50 °C. Una vez disuelto el complejo, se deja enfriar la disolución hasta temperatura ambiente y seguidamente se filtra sobre ella otra disolución de Hade (0.068 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua y la mezcla final se lleva a pH = 7.4 con NaOH. Transcurridas 2 horas no se obtiene ningún precipitado por lo que se filtra por gravedad la disolución final y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Un mes después, surgen aparentes cristales verdes oscuros correspondientes al compuesto **culno3ade**⁴¹⁵, los cuales se deterioran en cuanto son retirados de la disolución⁴¹⁶. La Tabla 4.6 muestra los resultados de su análisis elemental.

Tabla 4.6. Análisis elemental de los compuestos **culno3ade**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culno3ade (771.74 g/mol)	29.95	3.65	25.24	7.85
Calculado: $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_8\text{S}_2$	29.57	3.66	25.41	8.31

4.2.1.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit).

➤ $(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ **culcit**, $[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)$ **culhcrit**, $[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **culhcith2o** y **culmcit**.

Se prepara una disolución de Hcit (0.056 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua que posteriormente se basicifica hasta pH = 7.4 con NaOH. Por otro lado se disuelve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 g, 0.5 mmol) en 30 ml de agua, se añade HL (0.090 g, 0.5 mmol) en sólido y se agita durante 30 minutos. Seguidamente se filtra esta disolución sobre la anterior y la mezcla resultante se lleva a pH = 7.4 mediante adición de NaOH. La suspensión obtenida se mantiene con agitación

⁴¹⁵ FAB⁺ (m/z): 242.13 $[\text{CuL}]^+$, 377.08 $[\text{CuL}(\text{Hade})]^+$, 484.03 $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$, 618.10 $[(\text{CuL})_2(\text{ade})]^+$. IR (cm⁻¹): 3402(f,a), 3305(d,h), 3159(m), 1637(f), 1602(f), 1558(d), 1491(m), 1446(f), 1384(mf)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1321(d), 1296(d), 1226(m), 1170(m), 1151(m), 1107(md), 908(md), 879(d), 827(d)- $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 772(d), 725(d), 658(d), 623(d), 517(d), 414(d).

⁴¹⁶ Pese a los numerosos intentos de síntesis, cristalización y recristalización realizados para **culno3ade** sólo se han aislado fases amorfas, ni siquiera aptas para ser analizadas mediante difracción de rayos X sobre polvo policristalino.

2 horas más y posteriormente se filtra a vacío. Se recogen 0.044 g de un sólido verde oscuro, **culcit**⁴¹⁷, el cual se lava con un poco de agua y se seca a vacío (Tabla 4.7). Rdto.: 24 %.

En las aguas madres de la reacción Hcit:(CuL)⁺ en relación 1:2 se obtienen cristales al cabo de tres semanas, los cuales son filtrados y secados a vacío. Dichos monocristales se someten a medidas de difracción de rayos X, observando que pertenecen al compuesto **culhicit**.

El compuesto **culhicit** puede obtenerse en polvo a partir de la siguiente reacción: se preparan dos disoluciones acuosas, por un lado Hcit (0.063 g, 0.5 mmol) en 10 ml de agua y por otro Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.185 g, 0.5 mmol) y HL (0.090 g, 0.5 mmol) en 20 ml del mismo disolvente. Esta última mezcla se mantiene con agitación durante 30 minutos y posteriormente se filtra por gravedad. Sobre el filtrado se vierte la disolución de Hcit, seguidamente se ajusta el pH a 4 con NaOH 0.1 M y se deja reaccionar durante 24 horas. Finalmente, se filtra la suspensión resultante obteniendo un sólido verde aceituna (0.056 g), **culhicit**, que se lava con unos ml de agua a pH = 4 y se seca a vacío (Tabla 4.7). Rdto.: 25 %.

En otra síntesis realizada se obtienen cristales de un compuesto similar a **culhicit** que posee dos moléculas de agua de cristalización, [CuL(Hcit)](ClO₄)·2H₂O, **culhicit2o**. En dicha experiencia se parte de dos disoluciones distintas, una de Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.185 g, 0.5 mmol) y HL (0.090 g, 0.5 mmol) disueltos en 30 ml de agua y otra de Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.185 g, 0.5 mmol) en 20 ml de agua a pH = 5 – 6 (se basifica con NaOH) donde se añaden 20 ml de MeOH y seguidamente se echa Hcit (0.063 g, 0.5 mmol). Ambas disoluciones se mantienen con agitación durante una hora y después se filtran por gravedad. A continuación, se gotea la disolución que contiene a la citosina sobre la que posee las entidades (CuL)⁺ y la mezcla final se agita durante dos horas más. Transcurrido este tiempo no se obtiene ningún precipitado por lo que la disolución resultante se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Al cabo de unos días aparecen cristales verdes oscuros (0.014 g), los cuales son filtrados y secados a vacío. Su resolución estructural muestra que dichos cristales corresponden al compuesto **culhicit2o** antes mencionado (Tabla 4.7). Rdto.: 59 %⁴¹⁸.

⁴¹⁷ Se han realizado otras síntesis análogas a la ya descrita empleando relaciones estequiométricas Hcit:(CuL)⁺ de 1:2 y 2:1, obteniendo en ambos casos el mismo complejo, **culcit**, pero en estos casos con rendimientos inferiores al 10 %. Si se aumenta el exceso de nucleobase hasta 10:1 Hcit:(CuL)⁺ se obtiene una mezcla de sólidos en el que el compuesto mayoritario es Hcit que no ha reaccionado.

⁴¹⁸ Siguiendo el mismo procedimiento empleado para las síntesis de **culcit** anteriormente indicadas, se llevan a cabo otras en las que se emplea la tiosemicarbazona HL^M (0.097 g, 0.5 mmol) para las relaciones estequiométricas Hcit:[Cu(L^M)]⁺ de 1:2 y 1:1. En la primera de ellas no se obtiene ningún precipitado, mientras que en la segunda se aísla un sólido de color verde oscuro, **culmcit** (0.028 g), que no ha podido ser identificado con exactitud. Análisis elemental encontrado para **culmcit** (%): C: 29.69, H: 3.16, N: 19.37, S: 7.34.

Tabla 4.7. Análisis elemental de los compuestos *culcit*, *culhicit* y *culhcith2o*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>culcit</i> (731.11 g/mol)	29.27	3.18	20.94	8.99
Calculado: C ₁₈ H ₂₂ ClCu ₂ N ₁₁ O ₇ S ₂	29.57	3.03	21.07	8.77
Encontrado: <i>culhicit</i> (906.65 g/mol)	28.08	2.58	21.37	6.67
Calculado: C ₂₂ H ₂₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₄ O ₁₀ S ₂	29.15	2.67	21.63	7.07
Encontrado: <i>culhcith2o</i> (489.35 g/mol)	28.09	3.11	19.98	6.37
Calculado: C ₁₁ H ₁₆ ClCuN ₇ O ₇ S	27.00	3.30	20.04	6.55

➤ (CuL)₂(cit)(NO₃)(H₂O)₂ *culno3cit* y Cu(L^M)(Hcit)(NO₃)(H₂O) *culmno3hicit*.

Se disuelve el compuesto (CuL)(NO₃) (*culno3*) (0.305 g, 1 mmol) en 100 ml de agua calentando ligeramente, en torno a 50 °C. La disolución obtenida se filtra por gravedad y sobre ella se añade Hcit sólido (0.112 g, 1 mmol) en pequeñas porciones. La mezcla se mantiene con agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la suspensión obtenida, que posee un pH = 4.5, se filtra con una placa porosa, aislándose un sólido de color verde oliva, el cual es secado a vacío, *culno3cit* (0.187 g). Su composición analítica se muestra en la Tabla 4.8. Rdto.: 54 %.

Para la preparación del complejo *culmno3hicit* se sigue el mismo procedimiento indicado para sintetizar *culno3cit* pero empleando como reactivo de partida el compuesto [Cu(L^M)(NO₃)₂]⁴¹⁹ (0.319 g, 0.5 mmol). En este caso se obtiene como resultado una disolución verde oscura con pH = 7.2, que es guardada en un vaso de precipitados a temperatura ambiente. Al cabo de unos 15 días aparece un precipitado en el seno de la disolución, el cual es filtrado, lavado con agua y acetona y secado a vacío. Se obtienen 0.053 g de un sólido verde oliva que denominamos *culmno3hicit* (Tabla 4.8). Rdto.: 12 %.

Tabla 4.8. Análisis elemental de los compuestos *culno3cit* y *culmno3hicit*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>culno3cit</i> (693.67 g/mol)	31.50	3.19	24.62	8.62
Calculado: C ₁₈ H ₂₂ Cu ₂ N ₁₂ O ₆ S ₂	31.17	3.20	24.23	9.24
Encontrado: <i>culmno3hicit</i> (447.92 g/mol)	32.58	3.88	24.55	7.35
Calculado: C ₁₂ H ₁₆ CuN ₈ O ₅ S	32.18	3.60	25.02	7.16

⁴¹⁹ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Arnáiz, F. J.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1345.

4.2.1.4. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con 9-metilguanina (Hgua^M) e intentos con guanina (Hgua) y timina (Htim).

➤ $[\{\text{CuL}(\text{Hgua}^{\text{M}})\}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ **culhguam**.

Se prepara una disolución $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.112 g, 0.3 mmol) y HL (0.110 g, 0.6 mmol) en 30 ml de una mezcla de disolventes agua:MeOH en relación 1:1. Esta disolución posee un pH inicial de 2.5 que se basicifica hasta 6.2 mediante adición de NaOH 1M. Por otro lado, se vierte una disolución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.112 g, 0.3 mmol) en 10 ml de agua sobre una suspensión de Hgua^M (0.112 g, 0.6 mmol) en 20 ml de agua:MeOH (1:1). Posteriormente, se añade NaOH 1M y el pH evoluciona de 4.4 hasta 6.5. Esta última suspensión se filtra por gravedad sobre la otra disolución de $(\text{CuL})^+$ y la mezcla resultante se agita durante 24 horas. Transcurrido este tiempo no se aprecian cambios en la misma, la cual posee un pH = 6.5. Se filtra a vacío y el sólido obtenido se lava con agua y se seca, recogiendo 0.158 g de un compuesto verde que se identifica como **culhguam**⁴²⁰ (ver Tabla 4.9). El filtrado de la reacción es almacenado en un vaso de precipitados a temperatura ambiente y al cabo de un mes y medio aparecen unos pocos cristales de **culhguam** que son filtrados y lavados con agua.

Tabla 4.9. Análisis elemental de los compuestos **culhguam**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culhguam (1032.78 g/mol)	29.23	3.04	22.13	7.10
Calculado: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{18}\text{O}_{11}\text{S}_2$	30.24	2.93	24.41	6.21

Por otra parte, los intentos de poner a punto métodos preparativos para la obtención de derivados de tiosemicarbonacobre(II) con guanina⁴²¹ y timina⁴²² han resultado infructuosos.

⁴²⁰ El complejo **culhguam** sintetizado puede contener una mezcla de fases en las que la parte mayoritaria es $[\{\text{CuL}(\text{gua}^{\text{M}})\}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$. Las medidas de RPE de este compuesto también apoyan la presencia de impurezas o mezclas de fases. Estos hechos sirven para explicar las diferencias existentes en su análisis elemental, expuesto en la Tabla 4.9. Es por ello que no se ha considerado oportuno realizar su análisis térmico ni las medidas de magnetismo.

⁴²¹ Se llevan a cabo diferentes síntesis en medio acuoso a pH = 7.4 en las que se emplean las entidades $(\text{CuL})^+$ y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ junto con guanina en diversas relaciones estequiométricas Hgua:Cu(II) de 1:2, 1:1 y 2:1. En todas ellas se obtiene guanina sin reaccionar. Bandas de IR (cm^{-1}): 3324(f), 3176(f), 3115(f), 2909(m), 2694(m), 1698(mf), 1674(mf), 1629(d), 1602(d), 1560(d), 1478(d), 1451(f), 1372(m), 1320(d), 1263(d), 1227(d), 1173(f), 1154(f), 1121(f), 1086(f), 951(m), 879(m), 850(m), 780(m), 728(d), 702(d), 688(d), 627(m), 602(d).

⁴²² (a) Se realizan varias síntesis de acuerdo al mismo procedimiento llevado a cabo para la obtención de los compuestos **culade** y **culcit**. En ellas se hacen reaccionar las entidades $(\text{CuL})^+$ y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ con Htim (0.063 g, 0.5 mmol) en diferentes proporciones. En el experimento realizado con Htim:(CuL)⁺ en relación 1:2 no se obtiene precipitado mientras que en el resto se aislan sólidos verdes oscuros: **culitm** (0.009 g) para la estequiometría 1:1, **culitm2** (0.021 g) para 2:1 y **culitm10** (0.029 g) para 10:1. Al repetir estas pruebas con Htim:[Cu(L^M)]⁺ en relación 1:2 no se obtiene ningún sólido y para la estequiometría 1:1 resultan 0.119 g de un sólido verde oscuro, identificado como **culmtim**. Análisis elementales (%) de **culitm**: C: 28.40, H: 3.21, N: 18.13, S: 9.86 y de **culmtim**: C: 31.78, H: 3.38, N: 17.94, S: 6.93.

(b) Se disuelve el compuesto $\text{CuL}(\text{NO}_3)$ (**culno3**) (0.305 g, 1 mmol) en 100 ml de agua calentando ligeramente, en torno a 50 °C, y, una vez disuelto, se añade Htim (0.126 g, 1 mmol) en pequeñas porciones de sólido. La mezcla se mantiene con agitación durante 2 horas a temperatura ambiente y una vez transcurrido este tiempo se filtra con una placa porosa sin hacer vacío. El filtrado, que posee un valor de pH = 4.6, se deja reposar en un cristallizador a temperatura ambiente para que se produzca una lenta evaporación del disolvente. Al cabo de 3 semanas aparecen en las aguas madres algunos cristales blancos de timina libre (Bandas de IR (cm^{-1}): 3500(m), 3427(d,h), 3209(m), 3062(m), 3034(m),

4.2.1.5. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleótidos monofosfato: adenosina-5'-monofosfato (H₂AMP), citidina-5'-monofosfato (H₂CMP) y la sal disódica de la guanosina-5'-monofosfato (Na₂GMP).

- (CuL)₂(AMP)(H₂O)₈ **culamp**, [Cu(L^M)₂(AMP)(H₂O)₈ **culmamp**, (CuL)₂(CMP)(H₂O)₆ **culcmp**, [Cu(L^M)₂(CMP)(H₂O)₉ **culmcmp**, **culgmp** y **culmgmp**.

Para llevar a cabo las siguientes síntesis se disuelve por un lado el nucleótido monofosfato [H₂AMP (0.073 g, 0.2 mmol), H₂CMP (0.065 g, 0.2 mmol) y Na₂GMP (0.081 g, 0.2 mmol) en 10 ml de agua y se ajusta el pH a 6 con NaOH 1 y 0.1 M. Por otro lado se mezcla Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.148 g, 0.4 mmol) en 10 ml de agua con el ligando HL (0.072 g, 0.4 mmol) o HL^M (0.078 g, 0.4 mmol) y pasados 30 minutos, ésta se filtra sobre la disolución que contiene al nucleótido. Después se añade NaOH hasta volver a alcanzar un pH = 6 y se deja reaccionar con agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, la suspensión final se filtra a vacío y el sólido resultante es lavado con agua y acetona y se seca a vacío. La *Tabla 4.10* muestra un resumen de los resultados obtenidos y en la *Tabla 4.11* se indican los análisis elementales de los compuestos recogidos.

Tabla 4.10. Compuestos obtenidos a partir de entidades tiosemicarbonacobre(II) y nucleótidos monofosfato.

Nucleótido		Resultados
H ₂ AMP	[CuL] ⁺	Compuesto verde oscuro, culamp (0.127 g, rdto.: 53 %).
	[Cu(L ^M) ₂] ⁺	Compuesto verde oscuro, culmamp (0.127 g, rdto.: 51 %).
H ₂ CMP	[CuL] ⁺	Compuesto verde oscuro, culcmp (0.114 g, rdto.: 51 %).
	[Cu(L ^M) ₂] ⁺	Compuesto verde oscuro, culmcmp (0.043 g, rdto.: 18 %).
Na ₂ GMP	[CuL] ⁺	Compuesto verde oscuro, culgmp ⁴²³ (0.006 g).
	[Cu(L ^M) ₂] ⁺	Inicialmente no se obtiene precipitado. Al cabo de 20 días aparece un sólido de color verde oscuro, culmgmp ⁴²⁴ (0.047 g).

2963(md), 2928(md), 2814(d), 1742(f), 1675(mf), 1495(d), 1453(m), 1423(m), 1382(d), 1246(m), 1212(m), 1027(d), 936(d), 846(m), 817(m), 762(m), 744(d), 561(m), 479(m), 431(m), 407(d)) junto con un precipitado verde oscuro perteneciente al reactivo de partida, **culno3** (Bandas de IR (cm⁻¹): 3305(m), 3162(m), 2923(md), 1644(f), 1610(m), 1565(d), 1490(d), 1448(mf), 1386(mf), 1329(mf), 1272(d), 1223(m), 1154(mf), 921(d), 886(m), 769(d), 748(d), 625(d), 512(d), 468(d)).

⁴²³ Bandas de IR del compuesto **culgmp** (cm⁻¹): 3398(mf,a), 3182(m,h), 1681(d,h), 1636(mf), 1603(mf), 1538(d), 1487(m), 1450(f), 1437(m,h), 1383(md), 1325(md), 1230(md), 1106(mf), 1084(mf), 984(f), 881(d), 777(m), 731(d), 625(m), 517(d).

⁴²⁴ Bandas de IR del compuesto **culmgmp** (cm⁻¹): 3348(f,a), 1692(m), 1632(m), 1610(m), 1588(m), 1566(m), 1521(mf), 1489(m), 1461(f), 1395(mf), 1355(m), 1308(d), 1286(d), 1235(m), 1177(m), 1096(mf,a), 983(m), 887(m), 775(m), 625(m), 517(d).

Tabla 4.11. Análisis elemental de los compuestos *culamp*, *culmamp*, *culcmp*, *culmcmp*, *culgmp* y *culmgmp*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>culamp</i> (958.87 g/mol)	29.57	4.16	18.46	6.68
Calculado: C ₂₄ H ₄₂ Cu ₂ N ₁₃ O ₁₄ PS ₂	30.06	4.41	18.99	6.69
Encontrado: <i>culmamp</i> (986.92 g/mol)	31.01	4.58	18.29	6.00
Calculado: C ₂₆ H ₄₆ Cu ₂ N ₁₃ O ₁₄ PS ₂	31.64	4.70	18.45	6.50
Encontrado: <i>culcmp</i> (898.81 g/mol)	30.03	3.59	16.56	7.30
Calculado: C ₂₃ H ₃₈ Cu ₂ N ₁₁ O ₁₃ PS ₂	30.73	4.26	17.14	7.13
Encontrado: <i>culmcmp</i> (980.91 g/mol)	29.88	4.03	15.47	7.60
Calculado: C ₂₅ H ₄₈ Cu ₂ N ₁₁ O ₁₆ PS ₂	30.61	4.93	15.71	6.54
Encontrado: <i>culgmp</i> ^[a]	23.27	3.35	13.35	2.56
Encontrado: <i>culmgmp</i> ^[a]	30.61	4.02	17.59	6.56

[a]: El resultado de este análisis elemental no se ha podido ajustar satisfactoriamente a ninguna fórmula empírica.

4.2.1.6. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con adenosina-5'-trifosfato (H₄ATP).

➤ (CuL)₃(H₂ATP)(ClO₄)(H₂O)₈ *culatp* y *culmatp*.

Se disuelve el Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.111 g, 0.3 mmol) en 20 ml de agua y se añade el ligando HL (0.054 g, 0.3 mmol) o HL^M (0.058 g, 0.3 mmol) en sólido. Al cabo de 30 minutos, esta disolución se filtra por gravedad sobre otra de H₄ATP (0.165 g, 0.3 mmol) en 30 ml de agua, la cual se ha basicado con NaOH 1 y 0.1 M hasta pH = 7.4. La disolución final se vuelve a llevar a pH = 7.4 con NaOH y se mantiene durante 2 horas con agitación a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo no se obtiene ningún precipitado por lo que las disoluciones se filtran por gravedad con papel de filtro y se deja que el disolvente se evapore lentamente a temperatura ambiente.

En las aguas madres de la reacción con HL aparece un sólido al cabo de un mes. Éste es filtrado y secado a vacío, obteniéndose 0.064 g de un compuesto verde oscuro, *culatp* (Tabla 4.12). Rdto.: 44 %.

En la reacción con HL^M hay que esperar un mes y medio para que aparezca algún precipitado en la disolución de las aguas madres de la reacción. En este caso se obtienen 0.029 g de compuesto verde oliva, *culmatp*⁴²⁵ (Tabla 4.12). Este derivado no ha podido ser caracterizado con certeza, además es posible que contenga algunas impurezas debido a que en la suspensión final hay poco disolvente y pueden haber coprecipitado algunas sales inorgánicas. Intentos

⁴²⁵ Bandas de IR del compuesto *culmatp* (cm⁻¹): 3390(f,a), 1607(m), 1587(d), 1567(m), 1522(mf), 1490(d), 1459(f), 1395(mf), 1354(m), 1309(d), 1287(d), 1239(m), 1176(m), 1153(d), 1120(mf), 1099(mf), 1033(f), 1016(f,h), 887(m), 776(m), 745(d), 673(d), 627(m), 543(d), 522(d), 440(d), 414(d).

posteriores de purificación y recristalización del sólido verde obtenido no han mejorado los resultados ya mencionados.

Tabla 4.12. Análisis elemental de los compuestos *culatp* y *culmatp*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>culatp</i> (1459.03 g/mol)	25.42	3.50	16.11	6.52
Calculado: C ₃₁ H ₄₉ ClCu ₃ N ₁₇ O ₂₄ P ₃ S ₃	25.52	3.39	16.32	6.59
Encontrado: <i>culmatp</i> ^[a]	33.29	3.76	23.69	6.89

[a]: El resultado de este análisis elemental no se ha podido ajustar satisfactoriamente a ninguna fórmula empírica.

4.2.1.7. Discusión.

El principal objetivo de este *Capítulo* de la *Memoria* era sintetizar complejos y determinar sus estructuras cristalinas para poder comprender mejor la reactividad de las entidades tiosemicarbonacobre(II) frente a las diversas biomoléculas aquí presentadas. Para ello se han planteado diversas reacciones de síntesis, las cuales, se han realizado en su gran mayoría en medio acuoso con valores de pH situados entre 6 y 7.4 para imitar, en la medida de lo posible, las condiciones existentes en los sistemas biológicos. En algunas ocasiones, cuando no se han obtenido resultados satisfactorios, se han variado algunos factores como el pH del medio o el tipo de disolvente.

Las entidades (CuL)⁺ o [Cu(L^M)]⁺, cuando se hacen reaccionar con adenina o citosina a pH = 7.4 conducen a la formación de compuestos del tipo (CuL)₂(base)(anión)·nH₂O independientemente de la estequiometría de los reactivos empleados. En algunas ocasiones en las que el pH del medio de reacción es inferior, concretamente para valores próximos a 4 ó 5, no se consigue desprotonar la base por lo que varía la fórmula de los compuestos sintetizados tal y como ocurre en [CuL(Hcit)](ClO₄) (*culhcrit*) y en su análogo con dos moléculas de agua de cristalización (*culhcrit2o*), complejos de los que se han podido elucidar sus estructuras.

En los casos en que las entidades tiosemicarbonacobre(II) se han hecho reaccionar con guanina o timina los resultados no han sido tan satisfactorios como los obtenidos con las otras bases, con excepción del compuesto *culhguam* que posee 9-metilguanina. La timina es una molécula muy soluble en agua con la cual se han sintetizado algunos compuestos pero sus análisis elementales no han podido ajustarse a fórmulas empíricas razonables. La desprotonación de la timina acaece a pH muy básico, lo que implica desulfuraciones e hidrólisis en el ligando tiosemicarbona, tal y como se señala más abajo para la guanina.

Por su parte, la guanina es poco soluble en medio acuoso a pH neutro. Este hecho hace que la nucleobase no reaccione apreciablemente con las entidades tiosemicarbonacobre(II) en nuestras condiciones experimentales, por lo que únicamente se obtiene como precipitado la base

que ha quedado sin reaccionar. Para intentar obtener algún complejo en el que la guanina se coordine al Cu(II) se pensó en variar el pH del medio de reacción:

- Para desprotonar la guanina, gua^- , es necesario alcanzar valores de pH superiores a 9.0 y, en estas condiciones, se sabe que las entidades $(\text{CuL})^+$ sufren desulfuración de parte de los ligandos tiosemicarbona para generar especies $[\text{Cu}(\text{L})(\text{L}^{\text{CN}})]^{426}$ donde HL^{CN} es el derivado del ligando HL en el cual el grupo tioamida se transforma en un nitrilo. Las distintas pruebas realizadas bajo estas condiciones de reacción no han rendido los resultados buscados, si bien han proporcionado evidencias de nuevas roturas dentro de la tiosemicarbona, tal y como se desarrollará en el siguiente *Capítulo*.
- Para valores ácidos de pH en los que se tienen cationes H_2gua^+ solubles en agua, se han realizado diversas síntesis empleando ácido fórmico, pero en ellas únicamente se ha obtenido el compuesto $[\{\text{CuL}(\text{HCOO})\}_2]^{427}$ en el que no participa la guanina.

Los compuestos **culamp**, **culmamp**, **culcmp** y **culmcmp**, constituidos por entidades tiosemicarbonacobre(II) y los nucleótidos adenosina-5'-monofosfato y citidina-5'-monofosfato poseen una misma fórmula general: $(\text{CuL})_2(\text{nucleótido})(\text{H}_2\text{O})_n$. En estos casos no podemos saber si las entidades tiosemicarbonacobre(II) forman dímeros del tipo $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ como sucede en los complejos **culsif6** y **culmsif6**, vistos en el *Capítulo 2*, o si por el contrario estas entidades se unen directamente a los nucleótidos. Si se diera esta última situación, se desconoce si los complejos de Cu(II) se enlazan a los nucleótidos a través de sus fragmentos de adenina o citosina como se ve en los compuestos **culade**, **culhade**, **culhcit**⁴²⁸ y **culhcith2o**; cuyas estructuras se detallarán en la siguiente *Sección* de este *Capítulo*, o si por el contrario los iones Cu(II) se unen al grupo fosfato como se describe en la bibliografía para los compuestos $[\{(\text{CuL})_2\}_2(\text{P}_2\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{429}$ y $[\{\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{PO}_4)\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{430}$.

La reacción llevada a cabo entre las entidades $(\text{CuL})^+$ y H_4ATP conduce a la formación del compuesto **culatp**, de fórmula $(\text{CuL})_3(\text{H}_2\text{ATP})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_8$ pero no se dispone de su estructura por lo que se nos plantea la misma duda que en los compuestos con los nucleótidos-5'-monofosfato. Hasta la fecha, los intentos de cristalización realizados han resultado infructuosos debido a que el H_4ATP en disolución acuosa tiene tendencia a hidrolizarse liberando protones al medio, tal y como se indica en la *Figura 4.19*, lo que repercute en una acidificación de la disolución que en algunos casos, como se detallará en el siguiente *Capítulo*, hace descender el pH hasta valores extremadamente bajos provocando una ruptura del ligando tiosemicarbona.

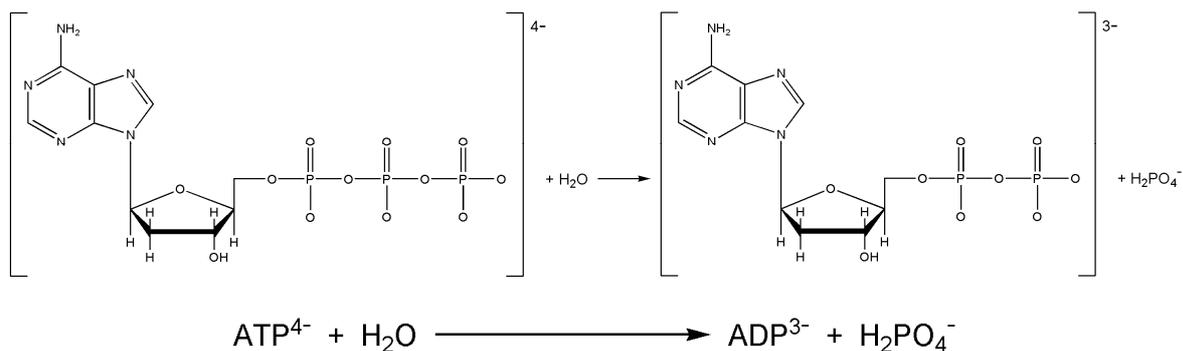
⁴²⁶ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

⁴²⁷ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Mendía, A.; Donnadiou, B.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 518.

⁴²⁸ García, B.; García-Tojal, J.; Ruiz, R.; Gil-García, R.; Ibeas, S.; Donnadiou, B.; Leal, J. M. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1892.

⁴²⁹ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M.; Murray, K. S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 107.

⁴³⁰ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1251.

Figura 4.19. Hidrólisis del ATP^{4-} .

Desafortunadamente, los análisis elementales de los compuestos *culgmp* y *culmgmp*, donde las entidades tiosemicarbonacobre(II) se mezclan con guanosina-5'-monofosfato, y de *culmatp* no han podido ajustarse a ninguna fórmula empírica de manera satisfactoria.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

4.2.2.1. Compuesto de Cu(II) con adenina (Hade).

➤ $[\text{Cu}_2\text{H}_3\text{ade}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*cuhade*).

Medidas de difracción de rayos X sobre monocristal han permitido elucidar la estructura de este complejo. Teniendo en cuenta el grado de incertidumbre que envuelve la preparación de este compuesto, y los problemas de reproducibilidad se han llevado a cabo dos resoluciones estructurales. Ambas son igualmente posibles, y difieren únicamente en las moléculas de disolvente de cristalización. La fase aquí descrita, *cuhade*, posee seis moléculas de agua mientras que en la otra dos de esas moléculas de agua son reemplazadas por dos de metanol: $[\text{Cu}_2\text{H}_3\text{ade}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (*cuhademeoh*)⁴³¹.

Las condiciones en que fueron realizadas las medidas de difracción de *cuhade*, junto con los parámetros estructurales más característicos del cristal, quedan expuestas en la *Tabla 4.13*.

⁴³¹ $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_{20}\text{O}_{22}$ $M = 1173.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Monoclínico, $P2_1/c$, $a = 10.561(5) \text{ \AA}$, $b = 16.077(5) \text{ \AA}$, $c = 18.131(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 132.006(15)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2287.5(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 1200$, $D_{\text{calc}} = 1.703 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T = 293(2) \text{ K}$, $R[>2\sigma(I)] = 0.0588$, $R[\text{todos los datos}] = 0.0983$, $R_w[\text{ref}] = 0.1409$. (Se adjunta el archivo cif de *cuhademeoh* en el CD anexo).

Tabla 4.13. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **cuhad**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	C ₂₀ H ₃₉ Cl ₃ Cu ₂ N ₂₀ O ₂₂	Difractómetro	Oxford Diffraction Xcalibur 2
M (g·mol ⁻¹)	1145.14	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Monoclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	P2 ₁ /c	λ (MoKα) (Å)	0.71069
a (Å)	10.561(5)	Monocromador	Grafito
b (Å)	16.077(5)	Modo de barrido	ω-scan
c (Å)	18.131(5)	Intervalo de θ (°)	1.97 – 25.92
α (°)	90	Intervalos hkl	-12 ≤ h ≤ 12
β (°)	132.006(15)		-19 ≤ k ≤ 19
γ (°)	90		-22 ≤ l ≤ 22
V (Å ³)	2287.5(15)	Reflexiones medidas	17729
Z	2	Reflexiones independientes	4408
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1.203	Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	2779
F (000)	1168	Parámetros	355
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.663	Restricciones	16
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Color	Verde	S	1.471
Tamaño (mm)	0.13 x 0.12 x 0.11	Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	1.348 / -0.756
		R / Rw ^[a] [I>2σ(I)]	0.0622 / 0.1507
		R / Rw [todos los datos]	0.1018 / 0.1507

$$[a] w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP] \text{ donde } a = 0.07500, b = 0.0000 \text{ y } P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3.$$

La estructura principal de **cuhad** está formada por la entidad [Cu₂H₃ade₄(H₂O)₂]³⁺ donde cada uno de los dos centros metálicos, que poseen un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada con τ = 0.01⁴³², se enlaza al oxígeno de una molécula de agua (posición apical de la pirámide) y a un nitrógeno de cada adenina, dos N3 y dos N9 (plano basal). Las cuatro moléculas de adenina se han resuelto como neutras, sin embargo, realmente se tienen tres neutras y una desprotonada. Se propone que la molécula de adenina **1** siempre se encuentra neutra pero una molécula **2** se halla tanto en forma neutra como aniónica, ya que el protón unido a N7 se ha resuelto con un factor de ocupación de 0.5, aunque éstas son cristalográficamente indistinguibles. Tres aniones perclorato se encargan de neutralizar la carga de la entidad dinuclear.

La *Figura 4.20* muestra la estructura y la nomenclatura de la entidad dinuclear constituyente de **cuhad** mientras que en la *Tabla 4.14* se indican sus principales distancias y ángulos de enlace. Los dos centros metálicos pertenecientes a la misma especie dinuclear distan Cu1...Cu1ⁱ: 2.9870(10) Å (i = -x+2, -y, -z+1). Las moléculas de adenina **1** y **2** forman un ángulo de 85.07°.

⁴³² Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

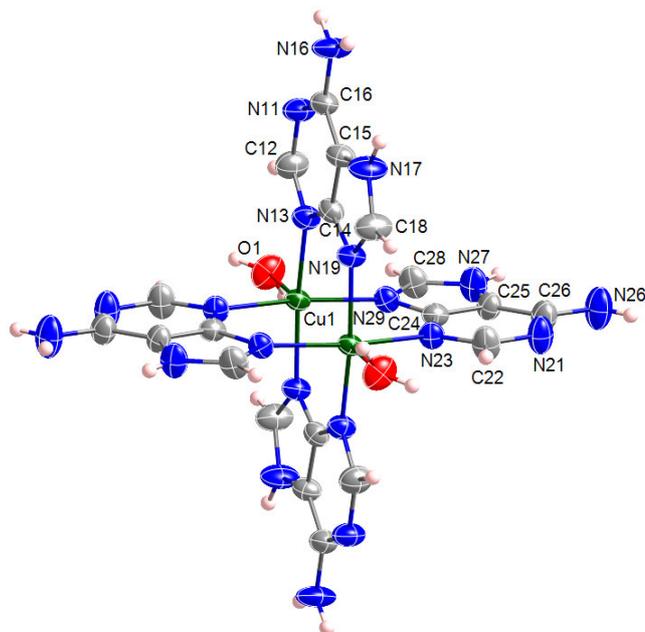


Figura 4.20. Estructura y etiquetado de la entidad $[\text{Cu}_2\text{H}_3\text{ade}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ del complejo **cuhade**. Los elipsoides se representan para un nivel de probabilidad del 50 %.

Tabla 4.14. Principales longitudes y ángulos de enlace del complejo **cuhade**.

		Longitud (Å)			Ángulo (°)
Cu–N	Cu1–N13	2.0160(6)	N–Cu–N	N13–Cu1–N19 ⁱ	164.26
	Cu1–N23 ⁱ	2.0182(8)	N–Cu–N	N23 ⁱ –Cu1–N29	164.62
	Cu1–N19 ⁱ	2.0023(5)			
	Cu1–N29	2.0105(7)			
Cu–O	Cu1–O1	2.1759(8)			

(i = -x+2, -y, -z+1)

La red cristalina del complejo **cuhade** queda estabilizada por la presencia de numerosos enlaces de hidrógeno en los que participan de manera especial los aniones perclorato y las moléculas de disolvente. Éstos pueden verse en la Figura 4.21 y en la Tabla 4.15.

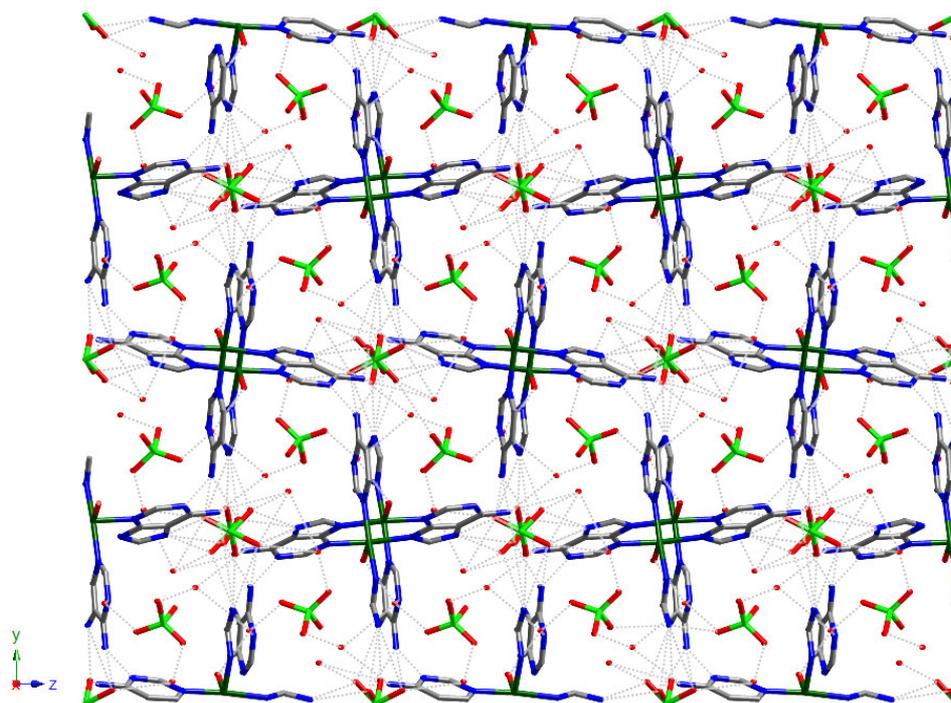


Figura 4.21. Vista de la red cristalina de **cuhade** a lo largo del eje 100. Se han suprimido los átomos de hidrógeno para una mayor claridad y se representan los enlaces de hidrógeno con línea discontinua.

Entre los numerosos enlaces de hidrógeno presentes en **cuhade** se encuentra una cadena formada por cinco moléculas de agua, una coordinada al ion Cu(II) y cuatro de cristalización, tal y como puede verse en la Figura 4.22. En ella, el átomo de oxígeno O1 actúa como doble dador, O1W como dador y aceptor, O2W como doble aceptor, O3W como dador y O4W como aceptor.

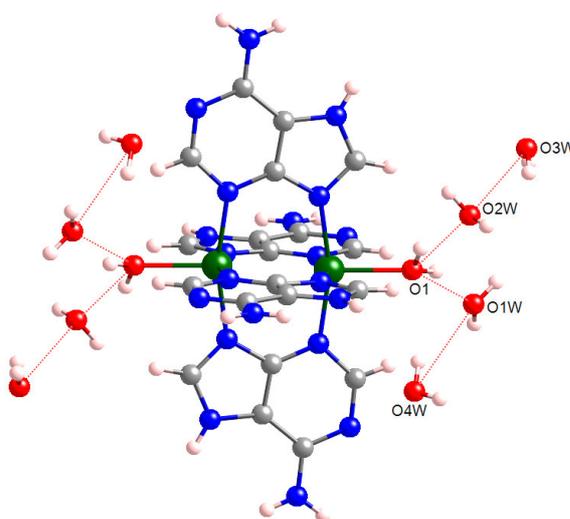


Figura 4.22. Representación de la cadena de tres moléculas de agua formada por enlaces de hidrógeno en **cuhade**.

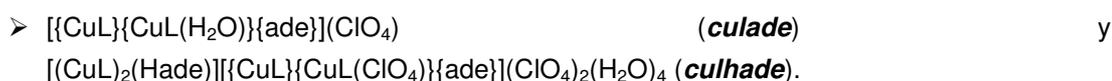
Tabla 4.15. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H...A) para el compuesto **culhade**.

D–H...A	D (D–H)	d (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
N16–H16A...N21 ⁱ	0.860	2.175	2.971(1)	153.8
N17–H17...O23 ⁱⁱ	0.860	1.921	2.750(1)	161.5
N17–H17...O24 ⁱⁱ	0.860	2.579	3.292(1)	141.0
N16–H16B...O21 ⁱⁱ	0.860	2.085	2.899(1)	157.6
N16–H16B...O24 ⁱⁱ	0.860	2.158	2.966(1)	156.3
N17–H17...O21 ⁱⁱ	0.860	2.609	3.328(1)	141.8
N17–H17...O22 ⁱⁱ	0.860	2.090	2.862(1)	149.1
O2W–H2W1...N11 ⁱⁱⁱ	0.850	2.243	2.799(1)	123.0
C22–H22...O1 ⁱⁱⁱ	0.930	2.764	3.357(2)	122.5
N26–H26A...O3W ^{iv}	0.860	2.203	2.994(1)	152.7
N26–H26B...O21 ^v	0.860	2.179	2.999(1)	159.3
N27–H27...O21 ^v	0.860	2.126	2.888(1)	147.4
N27–H27...O22 ^v	0.860	2.125	2.958(1)	163.0
N26–H26B...O23 ^{vi}	0.860	2.115	2.892(2)	150.1
N27–H27...O23 ^{vi}	0.860	2.629	3.318(1)	138.0
N27–H27...O24 ^{vi}	0.860	2.606	3.379(2)	150.1
O1–H1...O2W ^{vii}	0.850	1.932	2.722(1)	154.1
O1–H2...O1W ^{vii}	0.850	1.885	2.671(1)	153.3
O1W–H1W1...O11 ^{viii}	0.850	2.555	3.159(1)	129.0
O1W–H1W2...O24 ^{ix}	0.850	2.176	2.864(1)	137.9
O1W–H1W2...O4W ^x	0.850	2.580	3.241(1)	135.4
O2W–H2W2...O12 ^{xi}	0.850	2.087	2.927(1)	169.5
O3W–H3W1...O13 ^{xii}	0.850	2.141	2.745(1)	127.8
O3W–H3W2...O2W ^{xiii}	0.850	2.564	3.251(1)	138.6
O4W–H4W1...O24 ^{xiv}	0.850	2.467	3.103(1)	132.3

(i = x, -y-1/2, z-1/2; ii = x+1, y-1, z; iii = -x+2, -y, -z+1; iv = x+1, y-1, z+1; v = -x+2, y-1/2, -z+3/2; vi = x+2, -y+1/2, z+1/2; vii = x+1, y, z; viii = -x+1, -y+1, -z+1; ix = -x, y-1/2, -z+1/2; x = x, -y+1/2, z-1/2; xi = -x+1, y-1/2, -z+3/2; xii = x, -y+3/2, z-1/2; xiii = -x+1, y+1/2, -z+1/2; xiv = -x, -y+1, -z+1)

Existen también numerosas interacciones anión- π entre los aniones perclorato y los anillos aromáticos de las adeninas que serán analizadas con mayor profundidad en la *Discusión* de este *Apartado*.

4.2.2.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).



La estructura de los complejos **culade** y **culhade** han sido resueltas a partir de medidas de difracción de rayos X realizadas sobre monocristales procedentes de una misma cristalización. La *Tabla 4.16* recoge los parámetros estructurales más importantes de dichos complejos junto con las condiciones experimentales en que se llevaron a cabo las medidas.

Tabla 4.16. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para los compuestos **culade** y **culhade**.

	culade	culhade
Datos físicos y cristalográficos		
Fórmula	C ₁₉ H ₂₀ ClCu ₂ N ₁₃ O ₅ S ₂	C ₃₈ H ₃₇ Cl ₃ Cu ₄ N ₂₆ O ₁₆ S ₄
M (g·mol ⁻¹)	737.13	1602.69
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P-1
A (Å)	9.120(2)	15.564(5)
B (Å)	21.317(4)	22.845(18)
C (Å)	13.736(3)	17.255(10)
α (°)	90.00(7)	90.14(8)
β (°)	94.41(3)	97.41(6)
γ (°)	90.00(2)	89.98(7)
V (Å ³)	2662.5(9)	6084(6)
Z	4	4
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1.916	1.734
F (000)	1488	3224
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.839	1.750
Morfología	Prisma	Prisma
Color	Verde	Verde
Tamaño (mm)	0.15 x 0.12 x 0.10	0.16 x 0.10 x 0.08
Condiciones de registro y refinamiento		
Difractómetro	Oxford Diffraction Xcalibur 2	Oxford Diffraction Xcalibur 2
Detector	Detector de área CCD	Detector de área CCD
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (MoKα) (Å)	0.71073	0.71069
Monocromador	Grafito	Grafito
Modo de barrido	ω-scan	ω-scan
Intervalo de θ (°)	1.91 – 25.93	2.09 – 25.00
Intervalos hkl	-11 ≤ h ≤ 11, -26 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 17, -27 ≤ k ≤ 27, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones medidas	20820	43399
Reflexiones independientes	5032	10311
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	1468	1929
Parámetros	385	864
Restricciones	37	190
Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
S	0.704	0.655
Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	0.786 / -0.387	0.461 / -0.321
R / Rw ^[a] [I > 2σ(I)]	0.0499 / 0.0700	0.0654 / 0.0961
R / Rw [todos los datos]	0.2128 / 0.0954	0.2996 / 0.1529

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0131$ para **culade**, $a = 0.0$ para **culhade** y $b = 0.0$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para ambos.

El complejo **culade** contiene una especie dinuclear formada por las entidades [CuL]⁺ (1) y [(CuL)(H₂O)]⁺ (2) unidas por una adenina puente (ade⁻) que conecta los dos centros metálicos de Cu(II) (Figura 4.23). Su estructura se completa con la presencia de un anión perclorato por cada una de las especies dinucleares. En la entidad **1**, el Cu(II) posee un entorno de coordinación plano cuadrado, uniéndose a los centros quelantes de la tiosemicarbazona (N11, N21 y S11) y al átomo de nitrógeno N9 de la adenina. Por su parte, el Cu(II) de la entidad **2** se encuentra ubicado en el interior de una pirámide de base cuadrada, como refleja el valor de $\tau = 0.13$ ⁴³³. Su plano basal está formado por los átomos N12, N22 y S12 de la tiosemicarbazona además de por el nitrógeno N3 de la adenina. La posición apical la ocupa el átomo de oxígeno O1W de la molécula de agua. Los iones Cu(II) situados en una misma especie dinuclear [(CuL){(CuL)(H₂O)}(ade)]⁺ distan entre sí Cu1...Cu2 = 3.348(2) Å mientras que la mínima distancia encontrada entre iones Cu(II) de

⁴³³ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

diferentes especies dinucleares es $\text{Cu2}\cdots\text{Cu2}^i = 6.353 \text{ \AA}$ ($i = -x+1, -y, -z+1$). Los planos constituidos por las ternas quelantes NNS de los ligandos tiosemicarbazona de una especie $[\{\text{CuL}\}\{\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{ade})\}]^+$ forman un ángulo de 5.30° . La posición de S12 en la estructura y la posible existencia de una distorsión en el ion Cu(II) debido al efecto Jahn–Teller sugieren el establecimiento de una pseudocoordinación $\text{Cu1}\cdots\text{S12} = 3.094(3) \text{ \AA}$.

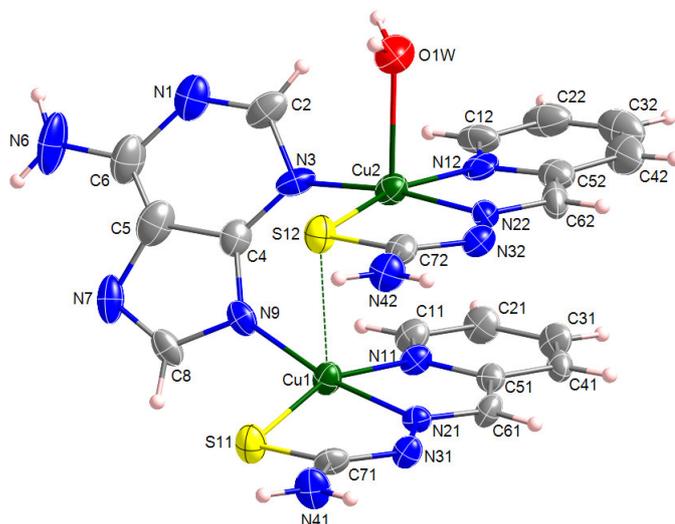


Figura 4.23. Estructura y etiquetado de la entidad $[\{\text{CuL}\}\{\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{ade})\}]^+$ del complejo **culade**. Los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 30%.

En el compuesto **culhade** se distinguen dos entidades dinucleares diferentes. Una de ellas es el catión $[\{\text{CuL}\}_2(\text{Hade})]^{2+}$ (Figura 4.24.a) y la otra es una especie neutra, $[\{\text{CuL}\}\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}\{\text{ade}\}]$ (Figura 4.24.b). En ambos casos la adenina hace de puente entre los dos centros metálicos, uniéndose a uno de ellos por el nitrógeno N3 y al otro por el N9. La entidad dinuclear catiónica posee la adenina neutra (Hade) mientras que en la especie dinuclear neutra la adenina se encuentra desprotonada (ade^-), ya que ha perdido el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno N7. La red cristalina se completa con la presencia de dos aniones perclorato (en realidad aparecen tres pero todos los átomos que forman los aniones perclorato asociados a Cl3 y Cl4 se han resuelto con un factor de ocupación de 0.5) y cuatro moléculas de agua. Las cuatro entidades tiosemicarbazonacobre(II) incorporan ligandos aniónicos que se coordinan al centro metálico por su terna quelante NNS habitual. Los átomos Cu1, Cu2 y Cu3 poseen entornos de coordinación piramidales de base cuadrada distorsionados con valores de $\tau = 0.18, 0.16$ y 0.24^{434} , respectivamente. Por su parte, el átomo Cu4 posee un entorno de coordinación octaédrico ya que se une a los tres centros quelantes de su tiosemicarbazona y al azufre de otra, además de enlazarse con el nitrógeno N3 de una adenina y con el oxígeno O11, perteneciente al anión perclorato **1**. Las distancias intradinucleares que separan los centros metálicos son $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ y $\text{Cu3}\cdots\text{Cu4} = 3.259(4)$ y $3.176(4) \text{ \AA}$ respectivamente. Los centros de coordinación de ligandos

⁴³⁴ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

tiosemicarbazona diferentes que pertenecen a una misma entidad dinuclear forman un ángulo de 20.84° en $[(\text{CuL})_2(\text{Hade})]^{2+}$ y de 17.09° en $[(\text{CuL})\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}\{\text{ade}\}]$.

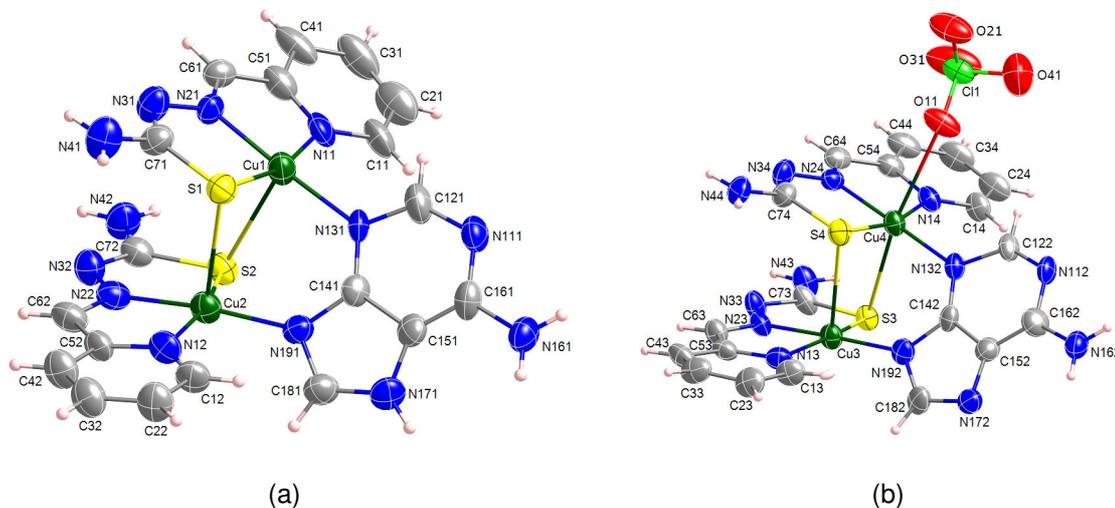


Figura 4.24. Estructura de las entidades $[(\text{CuL})_2(\text{Hade})]^{2+}$ (a) y $[(\text{CuL})\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}\{\text{ade}\}]$ (b) del complejo *culhade*. Los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 20%.

Tabla 4.17. Principales longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de los compuestos *culade* y *culhade*.

		<i>culade</i>		<i>culhade</i>			
		Entidad 1	Entidad 2	Entidad 1	Entidad 2	Entidad 3	Entidad 4
		$[\text{CuL}]^+$	$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^+$	$[\text{CuL}]^+$	$[\text{CuL}]^+$	$[\text{CuL}]^+$	$[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]$
Cu–N	Cu–N1	1.993(7)	2.025(8)	2.026(14)	2.031(13)	2.033(15)	2.047(14)
	Cu–N2	1.948(6)	1.978(7)	1.938(12)	1.933(15)	1.943(15)	1.941(14)
	Cu–N19	1.966(7)	–	–	1.943(13)	1.959(15)	–
	Cu–N13	–	1.972(8)	2.014(13)	–	–	1.968(13)
Cu–S	Cu–S	2.255(3)	2.266(3)	2.283(5)	2.281(5)	2.257(5)	2.289(5)
	Cu–S'	–	–	2.862(5)	2.800(5)	2.898(6)	2.866(6)
Cu–O	Cu–O1W	–	2.316(8)	–	–	–	–
	Cu4–O11 ⁱ	–	–	–	–	–	2.796(12)
C–N	C6–N2	1.299(9)	1.291(10)	1.29(2)	1.34(2)	1.27(2)	1.26(2)
	C7–N3	1.300(10)	1.338(10)	1.34(2)	1.30(2)	1.34(2)	1.31(3)
	C7–N4	1.344(9)	1.327(10)	1.41(2)	1.37(2)	1.31(2)	1.31(2)
N–N	N2–N3	1.374(8)	1.390(9)	1.375(18)	1.38(2)	1.41(2)	1.38(2)
C–S	C7–S	1.749(9)	1.723(9)	1.708(19)	1.786(18)	1.728(19)	1.73(2)
N–Cu–S	N1–Cu–S	158.3(2)	163.8(2)	165.6(4)	163.7(4)	163.0(5)	165.4(4)
N–Cu–N	N2–Cu–N19	169.5(3)	–	–	172.9(6)	177.7(6)	–
	N2–Cu–N13	–	171.5(3)	176.5(5)	–	–	175.8(6)
Cu–N–N	Cu–N2–N3	122.8(5)	123.5(6)	123.5(10)	124.7(12)	123.4(12)	122.9(11)
N–N–C	N2–N3–C7	111.5(7)	111.2(7)	111.7(14)	111.7(15)	111.2(14)	114.6(16)
N–C–N	N3–C7–N4	118.1(8)	116.7(8)	115.2(16)	120.2(16)	116.0(16)	118.4(18)
S–C–N	S–C7–N3	125.4(6)	125.2(7)	125.2(15)	125.0(13)	124.2(14)	122.6(16)
	S–C7–N4	116.5(7)	118.0(7)	119.5(14)	114.8(14)	119.9(15)	118.9(14)

(i = $-x+2, -y+1, -z+2$).

Las redes cristalinas de los compuestos **culade** y **culhade** quedan estabilizadas por la presencia de numerosos enlaces de hidrógeno, cuyos parámetros estructurales quedan recogidos en la *Tabla 4.18*. Entre ellos, cabe destacar las interacciones que se dan entre átomos de los ligandos tiosemicarbona y adenina, los cuales se representan en la *Figura 4.25*.

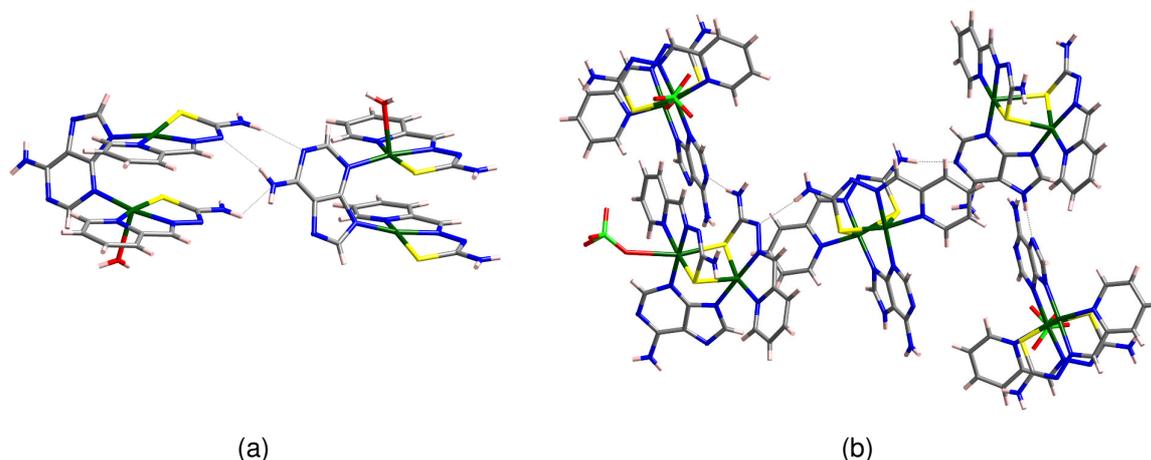


Figura 4.25. Representación de los enlaces de hidrógeno (línea discontinua) que se forman entre las distintas entidades metalorgánicas de los complejos **culade** y **culhade**.

Tabla 4.18. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H...A) para los compuestos **culade** y **culhade**.

D–H...A	D (D–H)	d (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
culade				
N42–H42A...N6 ⁱ	0.860	2.615	3.165(11)	122.9
N6–H6B...O31 ⁱ	0.860	2.479	3.110(11)	130.8
N41–H41A...N1 ⁱ	0.860	2.173	3.022(10)	169.0
N42–H42B...O41 ⁱⁱ	0.860	2.232	3.074(10)	166.1
N6–H6B...O1W ⁱⁱⁱ	0.860	2.539	3.344(13)	156.3
N6–H6A...N31 ^{iv}	0.860	2.270	3.044(11)	149.7
O1W–H1W1...N7 ^v	0.853	2.320	3.020(11)	139.4
O1W–H1W2...O31 ^{vi}	0.855	2.372	2.960(13)	126.3
culhade				
N41–H41A...O1W	0.860	2.127	2.93(3)	154.8
C21–H21...O13	0.930	2.403	3.22(5)	146.4
N171–H171...N172	0.860	1.894	2.74(2)	168.4
N43–H43A...O2W	0.860	2.328	3.05(4)	141.6
N44–H44A...O34	0.860	2.598	3.32(3)	141.5
N162–H16C...O42	0.860	2.273	2.99(3)	140.7
C41–H41...O31 ^{vi}	0.930	2.500	3.32(3)	147.2
C21–H21...O33 ^{vi}	0.930	2.111	3.03(4)	168.9
N41–H41B...N33 ^{vii}	0.860	2.285	3.09(2)	155.3
N42–H42A...O14 ^{viii}	0.860	2.602	3.39(4)	152.8
N42–H42A...O4W ^{ix}	0.860	2.637	3.41(6)	149.7
N42–H42B...N111 ^{ix}	0.860	2.167	3.02(2)	170.5

Tabla 4.18. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H...A) para los compuestos **culade** y **culhade** (Continuación).

D–H...A	D (D–H)	d (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
culhade				
C12–H12...O13 ^x	0.930	2.286	3.01(3)	134.2
N161–H16A...O12 ^x	0.860	2.511	3.13(3)	129.1
N43–H43B...N112 ^x	0.860	2.115	2.97(2)	172.0
C182–H182...O23 ^x	0.930	2.320	3.19(5)	155.5
C22–H22...O23 ^{xi}	0.930	2.508	3.22(5)	133.7
C42–H42...O32 ^{xii}	0.930	2.442	3.32(3)	157.0
C13–H13...O14 ^{xiii}	0.930	2.636	3.40(4)	140.0
C181–H181...O14 ^{xiii}	0.930	2.618	3.39(4)	140.7
C24–H24...O24 ^{xiv}	0.930	2.460	3.33(4)	155.8

(i = $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ii = $x-1, y-1, z$; iii = $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; iv = $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; v = $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; vi = $-x+1, -y+1, -z+1$; vii = $-x+2, -y+2, -z+1$; viii = $x-1, y, z-1$; ix = $x-1/2, -y+3/2, z$; x = $x+1/2, -y+3/2, z$; xi = $-x+3/2, y+1/2, -z+1$; xii = $-x+1, -y+2, -z+1$; xiii = $-x+2, -y+2, -z+2$; xiv = $-x+5/2, y-1/2, -z+2$).

Las cortas distancias que separan los ligandos tiosemicarbona dentro de una especie dinuclear (C12...C21 = 3.250(15) Å para **culade** y Cu2–S1 = 2.800(5) Å para **culhade**) y entre entidades diferentes (C41...N41ⁱ = 3.383(12) Å en **culade** y C62...S2ⁱⁱ = 3.465(17) Å en **culhade**; i = $-x+1, -y, -z$; ii = $-x+1, -y+2, -z+1$) favorecen la presencia de interacciones de apilamiento π - π . Junto a éstas, se observan también interacciones anión- π entre el anión perclorato y la adenina (C4...O11ⁱⁱⁱ = 3.245(12) Å en **culade** y en **culhade**; iii = $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$). Estas interacciones no covalentes serán estudiadas con mayor profundidad en la *Discusión* de esta *Sección*.

Se han realizado análisis de difracción de rayos X sobre polvo policristalino obtenido tras las diversas síntesis de **culade** y **culhade**. Los espectros se muestran en la *Figura 4.26*.

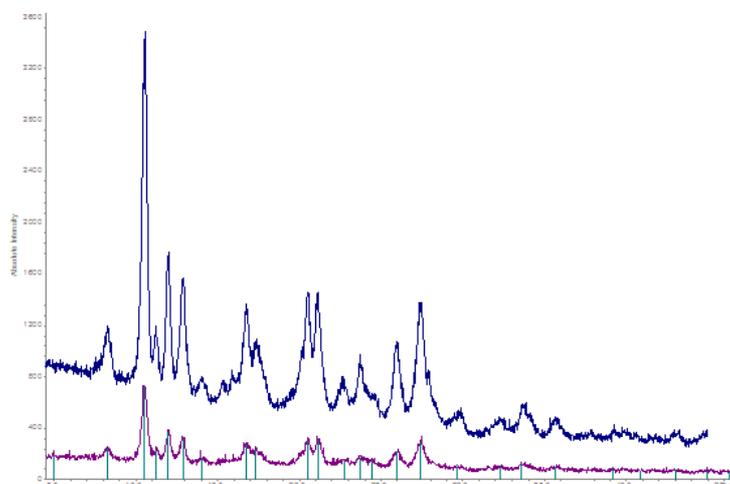


Figura 4.26. Espectros de difracción de rayos X sobre polvo policristalino. Las líneas verde corresponden a cristales de **culade** mientras que los los espectros azul y morado son de compuestos obtenidos en polvo.

Los difractogramas de las muestras pulverulentas difieren en ciertos picos de muy baja intensidad que podrían deberse a alguna impureza que se encuentre en pequeñas proporciones. Sus parámetros de celda, mostrados en la *Tabla 4.19* indican claramente que dichos sólidos corresponden a la fase de **culade** y no de **culhade**.

Tabla 4.19. Parámetros de celda de la muestra pulverulenta y de los cristales de **culade** y **culhade**.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Polvo	9.1145	21.5167	13.4758	94.52
culade	9.120(2)	21.317(4)	13.736(3)	94.41(3)
culhade	15.564(5)	22.845(18)	17.255(10)	97.41(6)

4.2.2.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit).

➤ [CuL(Hcit)](ClO₄) **culhcrit** y [CuL(Hcit)](ClO₄)·2H₂O **culhcrit2o**.

Las estructuras de los complejos **culhcrit**⁴³⁵ y **culhcrit2o** han sido resueltas a partir de medidas de difracción de rayos X sobre monocristal. La *Tabla 4.20* recoge las condiciones en que se han llevado a cabo la toma de datos y los principales parámetros cristalográficos.

Tabla 4.20. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para los complejos **culhcrit** y **culhcrit2o**.

	culhcrit	culhcrit2o
Datos físicos y cristalográficos		
Fórmula	C ₂₂ H ₂₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₄ O ₁₀ S ₂	C ₁₁ H ₁₆ ClCuN ₇ O ₇ S
M (g·mol ⁻¹)	906.65	489.36
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo espacial	Pca2 ₁	P-1
a (Å)	25.975(5)	7.164(2)
b (Å)	7.5450(16)	11.561(7)
c (Å)	16.665(4)	12.416(4)
α (°)	90	98.38(6)
β (°)	90	104.31(4)
γ (°)	90	99.69(6)
V (Å ³)	3266.0(12)	963.1(8)
Z	4	2
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1.671	1.431
F (000)	1832	498
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.844	1.687
Morfología	Prisma	Prisma
Color	Verde	Verde
Tamaño (mm)	0.22 x 0.07 x 0.06	0.20 x 0.10 x 0.09

⁴³⁵ García, B; García-Tojal, J.; Ruiz, R.; Gil-García, R.; Ibeas, S.; Donnadiou, B.; Leal, J. M. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1892.

Tabla 4.20. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para los complejos **culhcit** y **culhcith2o** (Continuación).

	culhcit	culhcith2o
Condiciones de registro y refinamiento		
Difractómetro	Bruker APEX II	Oxford Diffraction Xcalibur 2
Detector	Detector de área CCD	Detector de área CCD
Temperatura (K)	100(2)	293(2)
λ (MoK α) (Å)	0.71073	0.71069
Monocromador	Grafito	Grafito
Modo de barrido	ω -scan	ω -scan
Intervalo de θ (°)	1.99 – 26.45	2.25 – 25.97
Intervalos hkl	$-32 \leq h \leq 32, -7 \leq k \leq 9, -20 \leq l \leq 20$	$-8 \leq h \leq 8, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$
Reflexiones medidas	22304	7311
Reflexiones independientes	6656	3432
Reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	4423	1202
Parámetros	470	263
Restricciones	1	7
Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
S	0.979	0.750
Parámetro de Flack ⁴³⁶	0.347(16)	-
$\Delta\rho$ máximo / mínimo ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.423 / -0.432	0.771 / -0.797
R / $R_w^{\text{[a]}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0512 / 0.0823	0.0576 / 0.1237
R / R_w [todos los datos]	0.0939 / 0.0949	0.1753 / 0.1542

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0306$, $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para **culhcit** y $a = 0.0660$, $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para **culhcith2o**.

La estructura principal de estos complejos está compuesta por entidades $[\text{CuL}(\text{Hcit})]^+$ donde el Cu(II) se enlaza a un ligando tiosemicarbona y a una molécula de citosina, tal y como se muestra en la *Figura 4.27*. La red cristalina de ambos compuestos se completa con la presencia de un anión perclorato y, en **culhcith2o**, se observan además dos moléculas de agua de cristalización.

El compuesto **culhcit** posee dos cationes $[\text{CuL}(\text{Hcit})]^+$ independientes en su unidad asimétrica, que denominamos A y B, los cuales se encuentran relacionados por un pseudo centro de inversión. La unidad asimétrica del complejo **culhcith2o** está constituida por un único catión. La *Figura 4.27* muestra la estructura de **culhcit**, que es muy similar a la de **culhcith2o** salvo por las moléculas de disolvente. Los monómeros representados en ambos compuestos no son superponibles entre sí y se diferencian porque uno de ellos posee la molécula de citosina girada 180° en torno al enlace Cu1–N13.

⁴³⁶ Flack, H. D. *Acta Cryst.* **1983**, A39, 876.

Tabla 4.21. Principales longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de los compuestos *culhcit* y *culhcith2o*.

		<i>culhcit</i>		<i>culhcith2o</i>
		Molécula A	Molécula B	
Cu–N	Cu1–N1	2.007(6)	2.039(5)	2.021(7)
	Cu1–N2	1.952(5)	1.940(5)	1.951(6)
	Cu1–N13	1.950(5)	1.977(5)	1.970(5)
Cu–S	Cu1–S1	2.2602(19)	2.2745(18)	2.254(3)
Cu···O	Cu1···O12	2.726(5)	2.687(5)	2.754(7)
C–N	C6–N2	1.296(9)	1.290(9)	1.286(11)
	C7–N3	1.337(9)	1.352(9)	1.336(11)
	C7–N4	1.342(9)	1.306(8)	1.333(11)
N–N	N2–N3	1.374(8)	1.381(8)	1.388(9)
C–S	C7–S1	1.730(7)	1.738(7)	1.724(8)
C–O	C12–O12	1.224(9)	1.236(8)	1.242(10)
N–Cu–S	N1–Cu1–S1	163.55(17)	162.59(16)	164.8(2)
	N2–Cu1–S1	85.2(2)	84.3(2)	84.8(2)
	N13–Cu1–S1	97.1(2)	96.4(2)	97.05(19)
N–Cu–N	N1–Cu1–N2	81.0(2)	81.4(2)	80.7(3)
	N1–Cu1–N13	97.2(2)	98.0(2)	97.7(3)
	N2–Cu1–N13	178.4(2)	176.4(2)	177.4(2)
Cu–N–N	Cu1–N2–N3	123.2(4)	122.7(4)	122.7(5)
Cu–N–C	Cu1–N13–C12	108.1(4)	106.3(4)	109.7(5)
	Cu1–N13–C14	129.1(4)	132.6(4)	129.9(5)
N–N–C	N2–N3–C7	111.3(5)	111.0(5)	111.6(7)
N–C–N	N3–C7–N4	116.1(6)	116.1(6)	117.6(7)
S–C–N	S1–C7–N3	125.1(5)	125.5(5)	125.1(6)
	S1–C7–N4	118.8(5)	118.5(5)	117.3(6)

A pesar de que los monómeros $[\text{CuL}(\text{Hcit})]^+$ poseen la misma estructura en los dos compuestos, sus disposición dentro de la red cristalina es diferente, tal y como puede verse en las Figuras 4.28.a y b. En ellas, cabe destacar la presencia de numerosos enlaces de hidrógeno que se dan entre átomos de la tiosemicarbona y de la citosina de diferentes cationes y entre ellos y los oxígenos de los aniones perclorato. En el complejo *culhcith2o*, además de éstos, existen otros en los que se ven involucradas las moléculas de agua de cristalización (Tabla 4.22). En los dos complejos aquí estudiados se observa la formación de pseudodímeros por asociación de dos cationes $[\text{CuL}(\text{Hcit})]^+$, con distancias $\text{Cu1A}\cdots\text{N3B}$: 2.927(6) Å y $\text{Cu1B}\cdots\text{N3A}$: 2.916 Å para *culhcit* y $\text{Cu1}\cdots\text{N3}^i$: 3.112(7) Å para *culhcith2o* ($i = -x+2, -y, -z$). Las distancias observadas son mayores que las correspondientes a los enlaces Cu–N, pero menores que la suma de sus radios de van der Waals (3.55 Å)⁴³⁹. Estas especies poseen enlaces de hidrógeno intradiméricos (N14–H14···N3) e interdiméricos (C6–H6···O12), aunque, en el compuesto *culhcit* el enlace C6A–H6A···O12B es tan débil que no se tiene en consideración ya que la distancia C6A···O12B: 3.616(8) Å es elevada para este tipo de enlaces.

⁴³⁹ Nag, S.; Banerjee, K.; Datta, D. *New. J. Chem.* **2007**, *31*, 832.

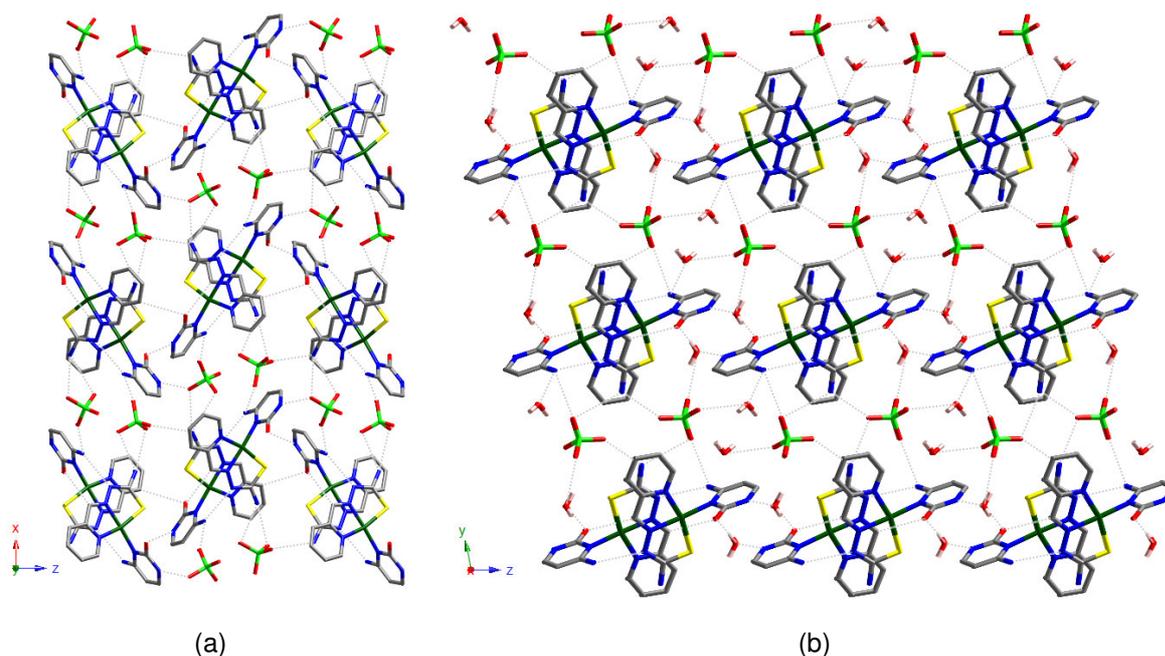


Figura 4.28. Vista de las redes cristalinas de los complejos **culhct** (a) y **culhcith2o** (b). Los enlaces de hidrógeno se representan con línea discontinua y los átomos de hidrógeno de las moléculas de tiosemicabazona y citosina no se muestran para una mayor claridad.

En ambos casos se observan cadenas en zig-zag de pares de iones perclorato extendidos a lo largo del eje z. La entrada de las moléculas de agua provoca basculaciones en los pseudo-dímeros, de manera que dos de ellos situados consecutivamente a lo largo del eje z presentan ángulos entre sus anillos de citosina de 62.50 ° en el caso de **culhct** y de 0.00 ° en **culhcith2o**.

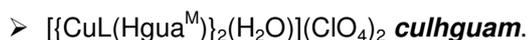
Además, en estos complejos existen interacciones de apilamiento π - π entre los distintos fragmentos de las entidades tiosemicabazonacobre(II) a lo largo de la dirección [010] para **culhct** [N3B \cdots N2A, N3A \cdots N2B, N4B \cdots N1A y C7B \cdots N2A: 3.165(8), 3.172(8), 3.172(8) y 3.24(1) Å, respectivamente] y siguiendo la dirección [100] para **culhcith2o** [N2 \cdots N2ⁱ, N2 \cdots N3ⁱ, N4 \cdots C4ⁱ, N3 \cdots C4ⁱⁱ y C3 \cdots N4ⁱⁱ: 3.264(10), 3.308(9), 3.595(11), 3.516(12) y 3.413(13) Å, respectivamente (i = -x+2, -y, -z; ii = -x+1, -y, -z)]. El estudio de estas interacciones de apilamiento π - π junto con otras del tipo anión- π se abordará con mayor profundidad en el apartado de *Discusión* de esta *Sección*.

Tabla 4.22. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D-H...A) para los compuestos *culhcit* y *culhcith2o*.

D-H...A	D (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	∠ (DHA)
<i>culhcit</i>				
N14B-H14B...N3A	0.880	2.114	2.988(7)	162.9
N14A-H14A...N3B	0.880	2.085	2.958(7)	171.6
N4A-H4A2...O2B	0.880	2.158	2.995(8)	158.8
N11B-H11B...O1A ⁱ	0.880	2.033	2.901(8)	168.9
N4B-H4B1...O1B ⁱⁱ	0.880	2.140	2.990(6)	162.1
C4A-H4A...O12A ⁱⁱ	0.950	2.598	3.316(8)	132.6
N4A-H4A1...O4A ⁱⁱⁱ	0.880	2.508	3.349(8)	160.3
N4A-H4A1...O1A ⁱⁱⁱ	0.880	2.388	3.033(7)	130.4
C15B-H15B...O4B ^{iv}	0.950	2.408	3.355(8)	174.2
N14B-H24B...O3B ^{iv}	0.880	2.200	3.051(7)	162.5
N14A-H24A...O3A ^v	0.880	2.055	2.928(7)	171.3
C6B-H6B...O12A ^v	0.950	2.641	3.455(8)	144.0
N11A-H11A...O12B ^{vi}	0.880	1.926	2.777(7)	162.1
<i>culhcith2o</i>				
N11-H11...O6W	0.860	1.903	2.755(11)	170.3
N4-H41...O2 ^{vii}	0.860	2.382	3.235(13)	168.6
C6-H6...O12 ^{vii}	0.930	2.493	3.315(9)	147.5
N4-H42...O1 ^{vii}	0.860	2.137	2.991(11)	171.9
O6W-H6W1...O4 ^{viii}	0.848	2.274	3.057(14)	153.6
O5W-H5W2...O3 ^{viii}	0.874	2.388	3.001(14)	127.6
C15-H15...O4 ^{ix}	0.930	2.517	3.385(13)	155.4
C4-H4...O4 ^x	0.930	2.736	3.346(16)	124.0
N14-H141...N3 ^{xi}	0.860	2.185	3.033(9)	168.9
N14-H142...O5W ^{xii}	0.860	2.140	2.981(10)	165.7
O6W-H6W2...O12 ^{xiii}	0.851	1.991	2.829(10)	167.5

(i = -x-3/2, y+1, z+1/2; ii = -x-3/2, y, z+1/2; iii = x+1/2, -y-2, z; iv = -x-1, -y-2, z+1/2; v = x, y+1, z; vi = -x-3/2, y-1, z-1/2; vii = x+1, y-1, z; viii = -x+1, -y+1, -z+1; ix = -x+2, -y+1, -z+1; x = -x+1, -y+1, -z; xi = -x+2, -y, -z; xii = x+1, y, z; xiii = -x+1, -y, -z+1).

4.2.2.4. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con 9-metilguanina (Hgua^M).



Las medidas de difracción de rayos X realizadas sobre un monocristal de *culhguam* nos han permitido conocer la estructura de dicho complejo, la cual se muestra en la *Figura 4.29*. Los parámetros estructurales más importantes quedan recogidos en la *Tabla 4.23*, donde también se muestran las condiciones experimentales en que se llevaron a cabo las medidas.

Tabla 4.23. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto *culhguam*.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	C ₂₆ H ₃₀ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₈ O ₁₁ S ₂	Difractor	Oxford Diffraction Xcalibur 2
M (g·mol ⁻¹)	1032.78	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Monoclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	P-1	λ (MoKα) (Å)	0.71069
a (Å)	17.661(5)	Monocromador	Grafito
b (Å)	9.779(5)	Modo de barrido	ω-scan
c (Å)	22.809(5)	Intervalo de θ (°)	2.28 – 26.08
α (°)	90.000(5)	Intervalos hkl	-21 ≤ h ≤ 21
β (°)	103.957(5)		-12 ≤ k ≤ 11
γ (°)	90.000(5)		-27 ≤ l ≤ 27
V (Å ³)	3823(2)	Reflexiones medidas	14357
Z	4	Reflexiones independientes	3718
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1.445	Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	2315
F (000)	2096	Parámetros	279
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.794	Restricciones	0
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Color	Verde	S	0.904
Tamaño (mm)	0.18 x 0.16 x 0.11	Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	0.680 / -0.675
		R / Rw ^[a] [I>2σ(I)]	0.0492 / 0.1210
		R / Rw [todos los datos]	0.0878 / 0.1377

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0779$, $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$.

La estructura del complejo *culhguam* está compuesta por dos fragmentos [CuL(Hgua^M)]⁺ (Figura 4.29.a) donde los átomos de Cu(II) se conectan entre sí a través del átomo de oxígeno de una molécula de agua que actúa como puente. Dos aniones perclorato completan el entramado cristalino. Los centros metálicos se encuentran en un entorno de coordinación piramidal de base cuadrada, $\tau = 0.008^{440}$, donde el plano basal está formado por los átomos N1, N2 y S1 del ligando tiosemicarbazona y por el N17 de la 9-metilguanina; mientras que el átomo de oxígeno de la molécula de agua ocupa la posición apical. Los iones Cu(II) de una misma entidad [CuL(Hgua^M)₂(H₂O)]²⁺ distan entre sí $Cu1 \cdots Cu1^i = 4.770 \text{ \AA}$ ($i = -x+3/2, y, -z+1$) y los pertenecientes a entidades diferentes se hallan separados por una distancia mínima de $Cu1 \cdots Cu1^{ii} = 5.017 \text{ \AA}$ ($ii = -x+1, -y, -z+1$). Los planos constituidos por la terna quelante NNS del ligando tiosemicarbazona y los anillos aromáticos de la 9-metilguanina coordinados a un mismo centro de Cu(II) forman un ángulo de 73.48°.

⁴⁴⁰ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

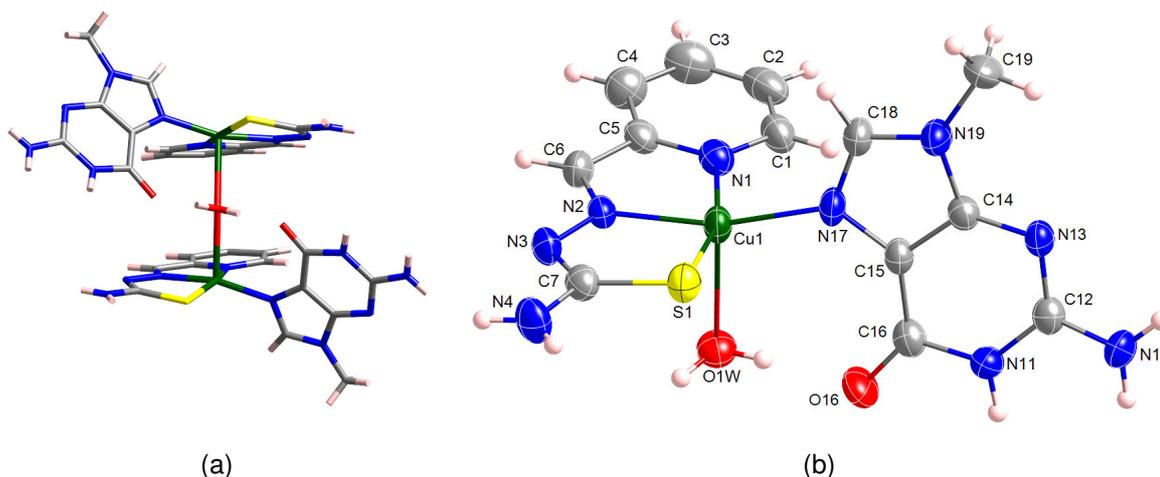


Figura 4.29. Estructura de la entidad $[\text{CuL}(\text{Hgua}^{\text{M}})]_2(\text{H}_2\text{O})^+$ del compuesto **culhguam** (a) y unidad asimétrica (b). Los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 50%.

Tabla 4.24. Principales longitudes y ángulos de enlace del compuesto **culhguam**.

Longitud (Å)			Ángulo (°)		
Cu–N	Cu1–N1	2.039(4)	N–Cu–S	N1–Cu1–S1	163.60(12)
	Cu1–N2	1.955(4)		N2–Cu1–N17	164.09(14)
	Cu1–N17	1.979(4)		Cu–N–N	Cu1–N2–N3
Cu–S	Cu1–S1	2.2683(16)	N–N–C	N2–N3–C7	111.3(4)
Cu–O	Cu1–O1W	2.4464(14)	N–C–N	N3–C7–N4	116.2(4)
	C–N	C6–N2		1.276(6)	S–C–N
C7–N3		1.330(6)	S1–C7–N4	S1–C7–N4	118.2(3)
C7–N4		1.340(7)		Cu–O–Cu	Cu1–O1W–Cu1 ⁱ
N–N	N2–N3	1.371(5)			
C–S	C7–S1	1.732(5)			

(i = $-x+3/2$, y , $-z+1$)

La entidad $[\text{CuL}(\text{Hgua}^{\text{M}})]_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ queda estabilizada dentro de la red cristalina mediante varios enlaces de hidrógeno intermoleculares que se dan entre átomos de la tiosemicarbazona y de la 9–metilguanina y entre éstos y los oxígenos del anión perclorato. Existen también enlaces de hidrógeno intramoleculares, de gran intensidad, en los cuales el átomo de oxígeno de la molécula de agua actúa como dador y el oxígeno del grupo carbonilo de la 9–metilguanina lo hace como aceptor. La Figura 4.30 muestra una representación de los enlaces de hidrógeno que se observan en el complejo **culhguam**, cuyos parámetros más representativos quedan recogidos en la Tabla 4.25.

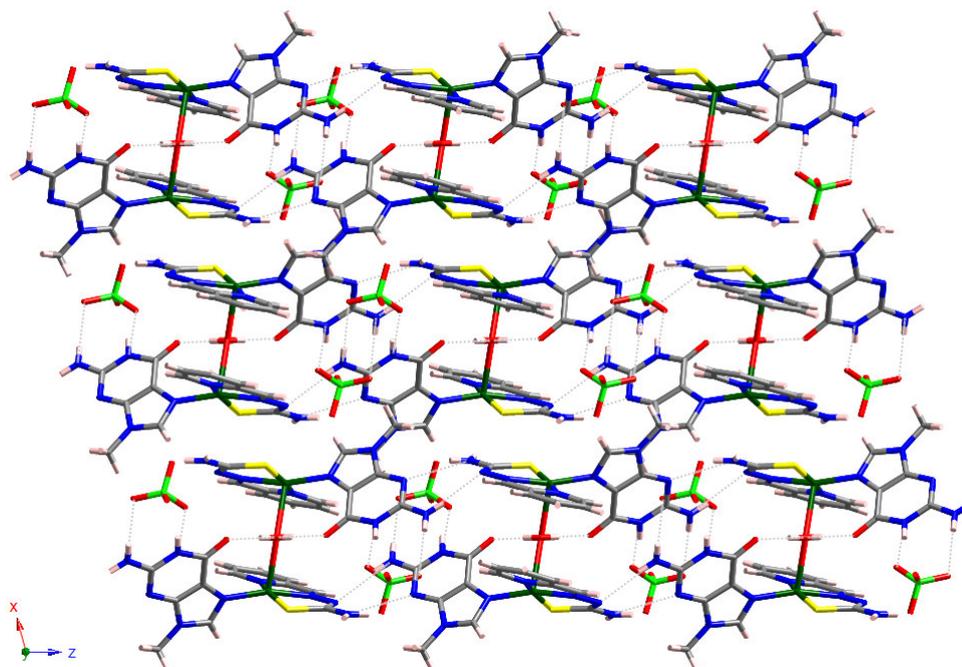


Figura 4.30. Vista de la red cristalina del complejo *culhguam*. Los enlaces de hidrógeno se representan en línea discontinua.

Tabla 4.25. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D–H···A) para el compuesto *culhguam*.

D–H···A	D (D–H)	d (H···A)	d (D···A)	∠ (DHA)
C6–H6···O4 ⁱ	0.930	2.500	3.350(8)	152.0
N11–H11A···O2 ⁱⁱ	0.860	1.980	2.824(8)	166.6
N12–H12B···O3 ⁱⁱ	0.860	2.296	3.152(8)	173.6
N12–H12A···N3 ⁱⁱⁱ	0.860	2.200	3.054(5)	172.5
N4–H4A···N13 ^{iv}	0.860	2.240	3.051(5)	157.0
C19–H191···O1 ^v	0.960	2.467	3.259(11)	139.6
O1W–H1W···O16 ^{vi}	0.851	1.869	2.718(5)	175.3

(i = -x+1, -y, -z+1; ii = x+1/2, -y+1, z; iii = x, -y+1/2, z-1/2; iv = x, -y+1/2, z+1/2; v = -x+1, y-1/2, -z+1/2; vi = x+3/2, y, -z+1).

Junto a los enlaces de hidrógeno actúan otras fuerzas no covalentes como son las interacciones de apilamiento π - π entre fragmentos de las tiosemicarbazonas por un lado [C3···C3ⁱ: 3.325(7) Å; C7···C5ⁱⁱ: 3.470(6) Å (i = -x+3/2, y, -z+1; ii = -x+1, -y, -z+1)] y anillos aromáticos de las nucleobases por otro (C16···N17: 3.410 Å). Estas interacciones no covalentes se estudiarán con mayor profundidad en la *Discusión* de esta *Sección*.

4.2.2.5. Discusión.

Los compuestos **culade**, **culhade**, **culhicit**, **culhcith2o** y **culhguam** son los primeros complejos de estructura conocida que contienen entidades tiosemicarbonametal y nucleobases. En todos ellos, el ligando tiosemicarbona se encuentra coordinado al Cu(II) en su forma aniónica, como se ve en la *Tabla 4.26*, donde se comparan algunos parámetros estructurales de estos compuestos con los resultados obtenidos en el *Capítulo 2* para fragmentos estructurales de tiosemicarbonacobre(II) con ligandos tridentados en su forma aniónica (CuL₃) o neutra (CuHL₃).

Tabla 4.26. Comparación de los parámetros estructurales seleccionados (distancias en Å y ángulos en °) en los compuestos aquí estudiados con los correspondientes a los fragmentos estructurales CuL₃ y CuHL₃.

	C7-S	M...N3	N2...C7	M-N2-N3	N2-N3-C7	S-C7-N3	S-C7-N4
culade: [CuL] ⁺ (1) y [CuL(H ₂ O)] ⁺ (2)							
(1)	1.749	2.930	2.211	122.8	111.5	125.4	116.5
(2)	1.723	2.979	2.251	123.5	111.2	125.2	118.0
culhade: [CuL] ⁺ (1), (2) y (3) y [CuL(ClO ₄)] (4)							
(1)	1.708	2.931	2.250	123.5	111.7	125.2	119.5
(2)	1.786	2.948	2.220	124.7	111.7	125.0	114.8
(3)	1.728	2.967	2.273	123.4	111.2	124.2	119.9
(4)	1.734	2.932	2.269	122.9	114.6	122.6	118.9
culhicit: [CuL(Hcit)] ⁺ (A) y (B)							
(A)	1.730	2.939	2.238	123.2	111.3	125.1	118.8
(B)	1.738	2.927	2.253	122.7	111.0	125.5	118.5
culhcith2o: [CuL(Hcit)] ⁺							
	1.724	2.942	2.253	122.7	111.6	125.1	117.3
culhguam: [CuL(Hgua ^M)] ⁺							
	1.732	2.941	2.230	123.4	111.3	125.6	118.2
CuL₃	1.71–1.77	2.88–2.99	2.20–2.28	118–126	110–115	123–128	113–121
CuHL₃	1.69–1.72	2.86–2.93	2.31–2.36	115–122	116–121	120–123	120–124

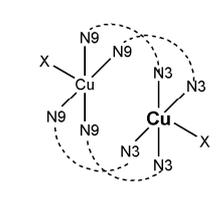
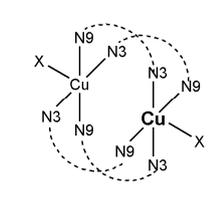
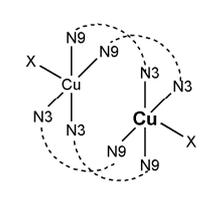
El motivo principal en los complejos **culhicit** y **culhcith2o** está formado por cationes monoméricos del tipo [CuL(Hcit)]⁺, mientras que **culade**, **culhade** y **culhguam** están constituidos por especies catiónicas dinucleares. En **culade**, los centros metálicos se unen a través de la adenina, generando especies {[CuL][CuL(H₂O)][ade]}⁺, mientras que en **culhade** al puente de la adenina se le suma otro puente a través del átomo de azufre tioamídico. Por su parte, en el complejo **culhguam** se tiene la especie {[CuL(Hgua^M)}₂(H₂O)]²⁺ donde los iones Cu(II) quedan conectados por la molécula de agua. En este último compuesto, la distancia Cu–O es de 2.4464(14) Å y el ángulo Cu–O–Cu es 154.27°.

Con objeto de conocer en mayor profundidad el modo en que los iones Cu(II) se enlazan a las nucleobases en función de su grado de protonación (cationes, aniones o moléculas neutras), se ha recopilado información estructural acerca de compuestos de Cu(II) con adenina que forman entidades $[\text{Cu}_2(\text{Hade})_4\text{X}_2]^{n+}$ similares a las encontradas en **cuhide** (Tabla 4.27) y de especies complejas de Cu(II) con adenina (Tabla 4.28), citosina (Tabla 4.29), guanina/9-metilguanina (Tabla 4.30) y timina (Tabla 4.31).

Tabla 4.27. Parámetros estructurales seleccionados para los complejos con entidades $[\text{Cu}_2(\text{Hade})_4\text{X}_2]^{n+}$.

Compuesto	Geom. Cu	Base	N-prot.	N-coord.	Disp.*	Ref.
$[\text{Cu}_2(\text{Hade})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PBC	4 Hade	N7	N3, N9	3399	441
$[\text{Cu}_2(\text{Hade})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	PBC	4 Hade	N7	N3, N9	3399	442
$[\text{Cu}_2(\text{Hade})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PBC	4 Hade	N7	N3, N9	3399	443
$[\text{Cu}_2\text{H}_3\text{ade}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (cuhide).	PBC	3 Hade + 1 ade ⁻	N7	N3, N9	3399	
$\{[\text{Cu}(\text{ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	PBC	4 ade ⁻	—	N3, N9	3399	444
$[\text{Cu}_2(\text{ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	PBC	4 ade ⁻	—	N3, N9	3399	445
$[\text{Cu}_2(\text{ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	PBC	4 ade ⁻	—	N3, N9	3399	446
$\{[\text{Cu}_2(\text{ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}'(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \approx 14\text{H}_2\text{O}\}_n$	PBC	4 ade ⁻	—	N3, N9 y N7(Cu')	3399	447

H₂pic = ácido 2-piridinacarboxilato; bpa = 1,2-bis(4-piridil)etano; ox = oxalato.

Esquema			
Disposición de las adeninas en torno al Cu(II) en negrita	3333	3939	3399

Todas las entidades $[\text{Cu}_2(\text{Hade})_4\text{X}_2]^{n+}$ poseen la misma estructura interna, independientemente de si las moléculas de adenina se encuentran desprotonadas o no, tal y como se observa en los datos recogidos en la Tabla 4.27. En ellas, las adeninas adquieren una

⁴⁴¹ Terzis, A.; Beauchamp, A. L.; Rivest, R. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1166.

⁴⁴² Cepeda, J.; Castillo, O.; García-Terán, J. P.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S.; Román, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2344.

⁴⁴³ De Meester, P.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2167.

⁴⁴⁴ Sletten, E. *Chem. Commun. (London)* **1967**, 1119.

⁴⁴⁵ González-Pérez, J. M.; Alarcón-Payer, C.; Castiñeiras, A.; Pivetta, T.; Lezama, L.; Choquesillo-Lazarte, D.; Crisponi, G.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 877.

⁴⁴⁶ Rojas-González, P. X.; Castiñeiras, A.; González-Pérez, J. M.; Choquesillo-Lazarte, D.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6190.

⁴⁴⁷ García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Román, P.; Lezama, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4549.

disposición 3399 por lo que la especie dinuclear posee un centro de simetría. El complejo *cuhade* presentado en esta *Memoria* es el único en el que conviven conjuntamente adeninas neutras y desprotonadas, aunque éstas son indistinguibles.

Tabla 4.28. Parámetros estructurales seleccionados para los complejos de Cu(II) con adenina.

Compuesto	Geom. Cu	Base	N-proton.	N-coord.	Ref.
(H ₂ ade)[Cu(HEDETA)(H ₂ O)]·2H ₂ O	Oh	H ₂ ade ⁺	N1, N7	–	448
(H ₂ ade)[CuL' ₂ (H ₂ O)]		H ₂ ade ⁺	N1, N7	–	449
(H ₂ ade)[{CuL' ₂ (H ₂ O)} _n]		H ₂ ade ⁺	N1, N7	–	449
(H ₂ ade)[Cu(ox) ₂ (H ₂ O)]		H ₂ ade ⁺	N1, N7	–	450
[Cu(H ₂ ade) ₂ Cl ₂]Cl ₂	Td	H ₂ ade ⁺	N1, N7	N9	451
[Cu(H ₂ ade) ₂ Br ₂]Br ₂	Td - PC	H ₂ ade ⁺	N1, N7	N9	452, 453
[Cu ₃ (H ₂ ade) ₂ Cl ₆]·4H ₂ O	Oh (Cu _{central}) PBC (Cu _{term.})	H ₂ ade ⁺	N1, N7	N3 (Cu _{centr.}) N9 (Cu _{term.})	454
[{Cu(BzIDA)(H ₂ O)} ₂ (Hade)]·3H ₂ O	PBC	Hade	N3	N7, N9	455
[Cu(BzIDA)(Hade) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O	PBC	Hade	N7	N3	456
[Cu(MeBzIDA)(Hade) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O	PBC	Hade	N7	N3	456
[Cu(MIDA)(Hade) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O	PBC	Hade	N7	N9	456
[Cu(EIDA)(Hade) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O	PBC	Hade	N7	N9	456
[Cu(glygly)(Hade)(H ₂ O)]	PBC	Hade	N7	N9	457
[{CuLH ₂ O(Hade)} _n]H ₂ O		Hade	N7	N9	458
{Cu(gly)(Hade)(H ₂ O)(NO ₃) _n }	Oh	Hade	N7	N1, N9	459
[Cu ₄ (PheIDA) ₄ (Hade) ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	Oh	Hade	N7	N3, N9	456
[Cu(MOBIDA)(Hade)(H ₂ O)]·H ₂ O	PBC	Hade	N9	N3	460
[Cu(acac)(Hade)]·EtOH	sin datos	Hade	N9	N7	461
[Cu(acac)(Hade)]·EtOH·DMF	sin datos	Hade	N9	N7	461

⁴⁴⁸ Serrano-Padial, E.; Choquesillo-Lazarte, D.; Bugella-Altamirano, E.; Castiñeiras, A.; Carballo, R.; Niclós-Gutiérrez, J. *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1451.

⁴⁴⁹ Pérez-Yáñez, S.; Castillo, O.; Cepeda, J.; García-Terán, J. P.; Luque, A.; Román, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3889.

⁴⁵⁰ García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Beobide, P.; Román, P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3593.

⁴⁵¹ Brown, D. B.; Hall, J. W.; Helis, H. M.; Walton, E. G.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2675.

⁴⁵² De Meester, P.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 424.

⁴⁵³ De Meester, P.; Goodgame, D. M. L.; Price, K. A.; Skapski, A. C. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1971**, *44*, 510.

⁴⁵⁴ De Meester, P.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton* **1972**, 2400.

⁴⁵⁵ Rojas-González, P. X.; Castiñeiras, A.; González-Pérez, J. M.; Choquesillo-Lazarte, D.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6190.

⁴⁵⁶ Bugella-Altamirano, E.; Choquesillo-Lazarte, D.; González-Pérez, J. M.; Sánchez-Moreno, M. J.; Marín-Sánchez, R.; Martín-Ramos, J. D.; Covelo, B.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *339*, 160.

⁴⁵⁷ (a) Brandi-Blanco, M. P.; Dumet-Fernandes, B.; González-Pérez, J. M.; Choquesillo-Lazarte, D. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m1598. (b) Tomita, K.; Izuno, T.; Fujiwara, T. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1973**, *54*, 96.

⁴⁵⁸ García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Beobide, G.; Román, P. *Dalton Trans.* **2006**, 902.

⁴⁵⁹ Das, S.; Madhavaiah, C.; Verma, S.; Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 3236.

⁴⁶⁰ Sánchez-Moreno, M. J.; Choquesillo-Lazarte, D.; González-Pérez, J. M.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 800.

⁴⁶¹ Zaworotko, M. J.; Hammud, H. H.; Kabbani, A. T.; Mc-Manus, G.; Ghannoum, A.; Masoud, M. S. *J. Chem. Cryst.* **2009**, *39*, 853.

Tabla 4.28. Parámetros estructurales seleccionados para los complejos de Cu(II) con adenina (Continuación).

Compuesto	Geom. Cu	Base	N-proton.	N-coord.	Ref.
$[(\text{CuL})_2(\text{Hade})][\{\text{CuL}\}\{\text{CuL}(\text{ClO}_4)\}\{\text{ade}\}](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (culhade)	Oh / PBC	Hade ade ⁻	N7 –	N3, N9 N3, N9	
$[\text{Cu}(\text{dien})(\text{ade})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	PBC	Ade ⁻	–	N9	462
$[\text{Cu}(\text{tren})(\text{ade})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	BPT	Ade ⁻	–	N9	463
$[\text{Cu}(\text{tren})(\text{ade})]\text{ClO}_4$	BPT	Ade ⁻	–	N9	464
$[\text{Cu}(\text{cyclen})(\text{ade})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PBC	Ade ⁻	–	N9	465
$[\{\text{CuL}\}\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{ade})]\text{ClO}_4$ (culade)	PBC	Ade ⁻	–	N3, N9	
$[\text{Cu}(\text{ade})(\text{tolSO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PBC	Ade ⁻	–	N3, N9	466
$[\text{Cu}(\text{ade})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4	Ade ⁻	–	N6, N9	467
$[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{ade})_4\{\text{Cu}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	PBC	Ade ⁻	–	N3, N7, N9	468
$\{\text{Cu}_4(\text{DMF})_6(\text{ade})_2\text{Cl}_6\}_n$	BPT	Ade ⁻	–	N1, N3, N7, N9	469

H₄EDTA = ácido etilendiaminotetraacético; H₂BzIDA = ácido N-benziliminodiacético; H₂MeBzIDA = ácido N-(*p*-metilbencil)-iminodiacético; H₂MIDA = ácido N-metiliminodiacético; H₂EIDA = ácido N-etiliminodiacético; H₂glygly = glicilglicina; gly = glicina; H₂PheIDA = ácido N-feniliminodiacético; H₂acac = acetilacetona; DMF = N,N-dimetilformamida; tren = tris(2-aminoetil)amina; cyclen = 1,4,7,10-tetrazaciclododecano; HtolSO₃ = ácido toluensulfónico; phen = fenantrolina; H₂oda = ácido oxidiacético.

Existen numerosos compuestos de Cu(II) y adenina en los cuales la nucleobase puede encontrarse protonada (H₂ade⁺), neutra (Hade) o desprotonada (ade⁻). Tras analizar los resultados mostrados en las Tablas 4.27 y 4.28 pueden obtenerse algunas conclusiones sobre los distintos modos en que la nucleobase puede enlazarse al catión metálico:

- En todos los compuestos analizados con la forma catiónica de la nucleobase, H₂ade⁺, ésta se encuentra protonada en sus átomos de nitrógeno N1 y N7. En dichos compuestos la adenina puede encontrarse libre, enlazada a un Cu(II) por el nitrógeno N9 o como ligando puente entre dos centros metálicos, coordinándose a uno de ellos por el N3 y al otro por el N9.
- Los complejos de Cu(II) con Hade pueden presentar diferentes tipologías en función de los átomos de nitrógeno que estén protonados y los que se encuentren coordinados al centro metálico. Es habitual encontrar complejos en los que el átomo protonado es N7, en estos casos la adenina puede coordinarse a los centros metálicos por sus nitrógenos N3 y/o N9 o bien por el N1 y el N9. No obstante, se conoce también un compuesto con el nitrógeno

⁴⁶² Sakaguchi, H.; Anchai, H.; Furuhashi, K.; Ogura, H.; Iitaha, Y.; Fujita, T.; Sakaguchi, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 2465.

⁴⁶³ Marzotto, A.; Ciccurese, A.; Clemente, D. A.; Valle, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1461.

⁴⁶⁴ Salam, M. A.; Aoki, K. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *314*, 71.

⁴⁶⁵ Rahman, M. S.; Yuan, H. Q.; Kikuchi, T.; Fujisawa, I.; Aoki, K. *J. Mol. Struct.* **2010**, *966*, 92.

⁴⁶⁶ García-Giménez, J. L.; Alzuet, G.; González-Álvarez, M.; Castiñeiras, A.; Liu-González, M.; Borrás, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7178.

⁴⁶⁷ Sletten, E. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, *25*, 1480.

⁴⁶⁸ González-Pérez, J. M.; Alarcón-Payer, C.; Castiñeiras, A.; Pivetta, T.; Lezama, L.; Choquesillo-Lazarte, D.; Crisponi, G.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 877.

⁴⁶⁹ Yang, E.-C.; Zhao, H.-K.; Feng, Y.; Zhao, X.-J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3511.

N3 protonado y los átomos N7 y N9 coordinados y otros en los que el protón se halla sobre el nitrógeno N9 y la nucleobase se coordina por el N3 o el N7.

- La adenina en su forma aniónica, ade^- , puede comportarse en estos complejos como un ligando monodentado, enlazándose al Cu(II) a través del nitrógeno N9, o bien como polidentado, uniéndose a dos, tres o cuatro centros metálicos.
- El complejo **culhade** es el único de estructura conocida en el cual conviven moléculas de adenina neutras y aniónicas perfectamente diferenciadas.

Tabla 4.29. Parámetros estructurales seleccionados para los complejos de Cu(II) con citosina.

Compuesto	Geom. Cu	Base	N-proton.	N-coord.	Ref.
$(\text{H}_2\text{cit})_2[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	H_2cit^+	N1, N3	–	470
$(\text{H}_2\text{cit})_2(\text{CuCl}_4)$	Sin datos	H_2cit^+	N1, N3	–	471
$[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)$ (culhcit)	PC	Hcit	N1	N3	
$[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (culhcth2o)	PC	Hcit	N1	N3	
$[\text{Cu}(\text{sal-ser})\text{Hcit}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PC	Hcit	N1	N3	472
$[\text{Cu}(\text{Hcit})(\text{L}^1)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	PC	Hcit	N1	N3	473
$[\text{Cu}(\text{Hcit})(\text{glygly})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PC	Hcit	N1	N3	474
$[\text{Cu}(\text{cis-Hcit})_2(\text{Cl})_2]$	PC	Hcit	N1	N3	475
$[\text{Cu}(\text{trans-Hcit})_2(\text{Cl})_2]$	PC	Hcit	N1	N3	476
$[\text{Cu}(\text{Hcit})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMA}$	PC	Hcit	N1	N3	477
$[\text{Cu}(\text{Hcit})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PC	Hcit	N1	N3	478
$[\text{CuP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Hcit})_4]_n$	PC	Hcit	N1	(O2)	479
$[\text{Cu}(\text{L}^2)](\text{BF}_4) \cdot 2\text{Hcit}$	PC	Hcit	N1	–	480
$[\text{Pt}(\text{metilamina})_2(\text{cit})\text{Cu}(\text{OH})]_n$	Sin datos	cit^-	–	N1 (Cu), N3 (Pt)	481

H₂ox = ácido oxálico; sal-ser = N-salicilidenserinato; L¹ = N-saliciliden-N'-metil-1,2-diaminoetano; H₂glygly = glicilglicina; DMA = N,N-dimetilacetamida; L² = 1,2-bis(amidino-O-metilurea)etano.

⁴⁷⁰ García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Beobide, G.; Román, P. *Crys. Growth Des.* **2007**, *7*, 2594.

⁴⁷¹ Ogawa, K.; Nishitani, K.; Fujiwara, T.; Shirotake, S.; Tomita, K. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *35*, 965.

⁴⁷² García-Raso, A.; Fiol, J. J.; López-Zafra, A.; Tasada, A.; Mata, I.; Espinosa, E.; Molins, E. *Polyhedron*, **2006**, *25*, 2295.

⁴⁷³ Szalda, D. J.; Marzilli, L. G.; Kistenmacher, T. J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2076.

⁴⁷⁴ (a) Kistenmacher, T. J.; Szalda, D. J.; Marzilli, L. G. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 2416. (b) Saito, K.; Terashima, R.; Sakaki, T.; Tomita, K. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1974**, *61*, 83.

⁴⁷⁵ (a) Carrabine, J. A.; Sundaralingam, M. *Chem. Commun.* **1968**, 746. (b) Sundaralingam, M.; Carrabine, J. A. *J. Mol. Biol.* **1971**, *61*, 287.

⁴⁷⁶ Qui, D. T.; Palacios, E. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 1220.

⁴⁷⁷ Panfil, A.; Terrón, A.; Fiol, J. J.; Quiros, M. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2513.

⁴⁷⁸ Palaniandavar, M.; Somasundaram, I.; Lakshminarayanan, M.; Manohar, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1333.

⁴⁷⁹ Weng, J.; Hong, M.; Liang, Y.; Shi, Q.; Cao, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 289.

⁴⁸⁰ Suksangpanya, U.; Blake, A. J.; Hubberstey, P.; Wilson, C. *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6*, 70.

⁴⁸¹ Bruning, W.; Freisinger, E.; Sabat, M.; Sigel, R. K. O.; Lippert, B. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4681.

La información plasmada en la *Tabla 4.29* permite concluir que:

- En los compuestos en los que la molécula de citosina se encuentra protonada en sus átomos de nitrógeno N1 y N3, ésta no se coordina al centro metálico.
- En los complejos con Hcit coordinada al Cu(II), éste posee un entorno de coordinación planocuadrado independientemente del número de nucleobases coordinadas, que varían entre 1 y 4. En todos estos casos la molécula de citosina se halla protonada en su átomo de nitrógeno N1 y se coordina por el N3. No obstante, es habitual encontrar una pseudocoordinación entre el oxígeno del grupo carbonilo (O2) de la citosina y el centro metálico. Estas características se observan también en los complejos *culhcrit* y *culhcrit2o* descritos en esta *Memoria*. Sin embargo, sólo se tiene conocimiento de la existencia de un complejo, $[\text{CuP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Hcit})_4]_n$, en el que el Cu(II) se enlaza directamente al oxígeno O2 en vez de unirse al nitrógeno N3. En el caso del compuesto $[\text{Cu}(\text{L}^2)](\text{BF}_4) \cdot 2\text{Hcit}$ la citosina no se une a ningún centro metálico.
- Hasta la fecha, únicamente se conoce un complejo de Cu(II) con citosina aniónica. En él, la nucleobase se coordina en un primer paso al Pt(II) a través del nitrógeno N3, y, posteriormente, se enlaza al Cu(II) por el N1.

Tabla 4.30. Parámetros estructurales seleccionados para los complejos de Cu(II) con guanina/9-metilguanina.

Compuesto	Geom. Cu	Base	N-proton.	N-coord.	Ref.
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{gua})_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	BPT	H_2gua^+	N3, N7	N9	482
$[\text{Cu}(\text{Hgua})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/2(\text{HCOOH})$	PC	Hgua	N7	N9	483
$\{[\text{Cu}(\text{Hgua})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{1/2}\}_n$	PBC	Hgua	N9	N3, N7	483
$\{\text{Cu}(\text{Hgua})(\text{H}_2\text{O})_3\}_n \cdot 2n(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	PBC	Hgua	N9	N3, N7	483
$[\text{CuL}(\text{Hgua}^{\text{M}})]_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (<i>culhguam</i>)	PBC	Hgua^{M}	N1	N7	
$[\text{Cu}(\text{Hgua}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	PBC	Hgua^{M}	N1	N7	484
$[\text{Cu}(\text{Hgua}^{\text{M}})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sin datos	Hgua^{M}	N3	N7	485
$[\text{Cu}(\text{Hgua}^{\text{M}})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Oh	Hgua^{M}	N3	N7	486

Para la guanina no se tiene constancia de tantos complejos con estructura resuelta como para la adenina o la citosina. Este hecho puede deberse en parte a que la guanina no es soluble en agua a pH neutro, por lo que se precisa acidificar o basificar el medio para lograr su completa disolución. Otras generalidades deducidas de lo expuesto en la *Tabla 4.30* son:

⁴⁸² (a) Carrabine, J. A.; Sundaralingam, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 369. Declercq, J. P.; Debbaudt, M.; Van Meerssche, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1971**, 80, 527. (b) Sundaralingam, M.; Carrabine, J. A. *J. Mol. Biol.* **1971**, 61, 287.

⁴⁸³ Mastropietro, T. F.; Armentano D.; Grisolia, E.; Zanchini, C.; Lloret, F.; Julve, M.; De Mundo, G. *Dalton Trans.* **2008**, 514.

⁴⁸⁴ Pérez-Yáñez, S.; Castillo, O.; Cepeda, J.; García-Terán, J. P.; Luque, A.; Román, P. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 365, 211.

⁴⁸⁵ Sletten, E.; Flogstad, N. *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, 32, 461.

⁴⁸⁶ Sletten, E.; Erevik, G. *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, 33, 1633.

- Para valores de pH suficientemente ácidos, la guanina puede protonarse en sus átomos N3 y N7 hasta alcanzar su forma catiónica como sucede en el compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Gua})\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, donde la nucleobase se disuelve en HCl.
- Si se emplean medios menos ácidos para lograr disolver la guanina, como puede ser una disolución de ácido fórmico en agua, se pueden obtener complejos en los que la guanina se protona en su nitrógeno N7 y se coordina por el N9 o puede darse el caso en que el protón se acomode sobre el átomo N9 y el ligando se comporte como bidentado puente uniéndose a un Cu(II) por el nitrógeno N3 y a otro por el N7. Cuando se emplea la 9-metilguanina, dicho ligando se coordina por el nitrógeno N7 y puede protonarse en N1, tal y como hemos visto en el complejo *culhguam*, o bien en N3.
- Hasta la fecha no se dispone de la resolución estructural de ningún compuesto con Cu(II) y guanina donde la nucleobase se encuentre desprotonada.

Tabla 4.31. Parámetros estructurales seleccionados para los complejos de Cu(II) con timina.

Compuesto	Geom. Cu	Base	N-proton.	N-coord.	Ref.
$[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{Htim}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Oh	Htim	N1, N3	–	487
$[\text{Cu}(\text{L}^2)](\text{BF}_4)\cdot\text{Htim}\cdot\text{H}_2\text{O}$	PC	Htim	N1, N3	–	488
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{tim})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PC (trans)	tim^-	N1	N3	489
$[\text{Cu}(\text{dien})(\text{tim})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PBC	tim^-	N3	N1	490

$\text{L}^1 =$; $\text{L}^2 = 1,2\text{-bis}(\text{amidino-O-metilurea})\text{etano}$; dien = dietilentriamina

La timina, a pH fisiológico, posee todos sus átomos de nitrógeno protonados, hecho que dificulta su complejación al centro metálico, tal y como queda de manifiesto en los compuestos recogidos en la *Tabla 4.31*. La desprotonación de la molécula, que tiene lugar a $\text{pH} \geq 9.6$, es igual de probable en sus posiciones N1 ó N3. Esta característica posibilita que se conozca un compuesto donde la timina está protonada en N1 y se coordina al Cu(II) por N3 y otro en el que el protón se une a N3 y el centro metálico se enlaza a N1.

Una vez revisada la estructura primaria de estos compuestos, formada principalmente por las entidades tiosemicarbonacobre(II) y las biomoléculas, es conveniente estudiar cómo dichas especies se ubican en sus respectivas redes cristalinas. En este punto es donde adquieren más importancia las interacciones no covalentes presentes en estos compuestos.

En *Apartados* anteriores se han descrito los enlaces de hidrógeno más relevantes. En éstos participan activamente los ligandos orgánicos, los aniones perclorato y, además, en los

⁴⁸⁷ Bernhardt, P. V.; Hayes, E. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1371.

⁴⁸⁸ Suksangpanya, U.; Blake, A. J.; Hubberstey, P.; Wilson, C. *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6*, 70.

⁴⁸⁹ Parvez, M.; Birdsall, W. J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 540.

⁴⁹⁰ Kistenmacher, T. J.; Sorrell, T.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2479.

complejos **culhade**, **culade**, **culhade**, **culhcith2o** y **culhguam** hay que considerar las moléculas de agua de coordinación y/o de cristalización que poseen.

Los complejos aquí estudiados también presentan numerosas interacciones por apilamiento π - π que se establecen entre fragmentos de los ligandos HL y entre los anillos aromáticos de las nucleobases, tal y como puede verse en la *Figura 4.31*. Los parámetros estructurales elegidos para este análisis⁴⁹¹ se recogen en la *Tabla 4.32*.

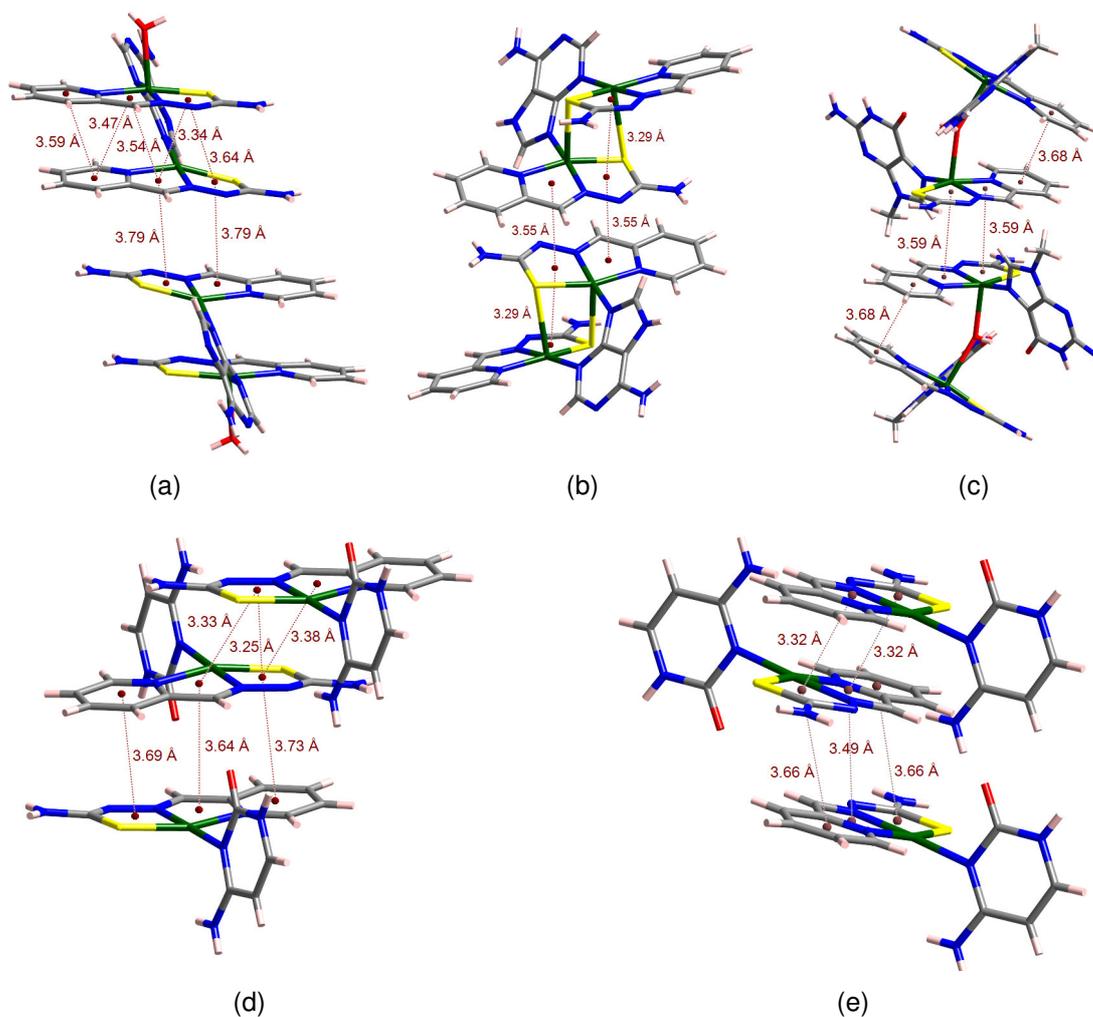


Figura 4.31. Representaciones del apilamiento π - π presente en los compuestos **culade** (a), **culhade** (b), **culhguam** (c), **culhcith** (d) y **culhcith2o** (d).

⁴⁹¹ Unamuno, I.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Román, P.; Lezama, L.; Calvo, R.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6452.

Tabla 4.32. Parámetros seleccionados para el estudio del apilamiento π - π en los siguientes compuestos.

Compuesto	i	j	DC	ANG	DZ	DXY	DS	DZ'	DXY'	DS'
culade	1	4	3.59	7.3	3.36	1.26	3.55	3.21	1.61	3.87
	1	5	3.47	4.4	3.26	1.19	3.86	3.24	1.24	4.55
	2	5	3.54	8.2	3.27	1.36	4.11	3.25	1.40	4.44
	2	6	3.34	8.4	3.22	0.89	–	3.30	0.52	3.95
	3	6	3.64	8.4	3.10	1.91	–	3.30	1.54	–
	2	3 ⁱ	3.79	10.7	3.38	1.71	3.49	3.44	1.59	–
	3	2 ⁱ	3.79	10.7	3.44	1.59	–	3.38	1.71	3.49
culhade	6	3	3.29	23.5	3.18	0.63	–	3.25	0.77	–
	6	5 ⁱⁱ	3.55	4.98	3.50	0.66	–	3.51	0.81	3.90
culhcit	8	12	3.33	6.8	2.96	1.12	3.60	2.94	1.37	–
	9	11	3.38	8.2	3.08	1.39	–	2.96	1.68	3.63
	9	12	3.25	0.5	2.93	1.44	–	2.93	1.42	–
	8	11 ⁱⁱⁱ	3.64	1.3	3.34	1.43	3.54	3.28	1.58	–
	9	13 ⁱⁱⁱ	3.73	8.7	3.28	1.76	–	3.18	1.92	3.23
	10	12 ⁱⁱⁱ	3.69	8.0	3.34	1.84	3.28	3.21	1.56	–
culhcith2o	14	15 ^{iv}	3.32	3.1	3.10	1.19	3.59	3.12	1.16	–
	14	14 ⁱ	3.49	0.0	3.27	1.22	3.41	3.27	1.22	3.41
	15	16 ⁱ	3.66	0.9	3.31	1.56	–	3.31	1.56	3.36
	17	17 ^v	4.18	0.0	3.54	2.22	3.50	3.54	2.22	3.50
culhguam	14	15 ^{vi}	3.59	6.5	3.44	1.03	3.67	3.46	0.96	–
	16	16 ^{vii}	3.68	16.6	3.60	0.76	3.93	3.60	0.76	3.93

(i = -x+1, -y, -z; ii = -x+1, -y+2, -z+1; iii = x, y-1, z; iv = -x+2, -y, -z; v = -x+2, -y, -z+1; vi = -x+1, -y, -z+1; vii = -x+3/2, y, -z+1).

- 1: Anillo de piridina. Átomos considerados: N11, C11, C21, C31, C41 y C51.
 - 2: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, N11, C51, C61 y N21.
 - 3: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, S1, C71, N31 y N21.
 - 4: Anillo de piridina. Átomos considerados: N12, C12, C22, C32, C42 y C52.
 - 5: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu2, N12, C52, C62 y N22.
 - 6: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu2, S2, C72, N32 y N22.
 - 7: Fragmento de tiosemicarbona. Átomos considerados: C62, N22, N32 y C72. N32 se toma como centroide.
 - 8: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, N1, C5, C6 y N2 (Entidad A).
 - 9: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, S1, C7, N3 y N2 (Entidad A).
 - 10: Anillo de piridina. Átomos considerados: N1, C1, C2, C3, C4 y C5 (Entidad A).
 - 11: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, N1, C5, C6 y N2 (Entidad B).
 - 12: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, S1, C7, N3 y N2 (Entidad B).
 - 13: Anillo de piridina. Átomos considerados: N1, C1, C2, C3, C4 y C5 (Entidad B).
 - 14: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, N1, C5, C6 y N2.
 - 15: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, S1, C7, N3 y N2.
 - 16: Anillo de piridina. Átomos considerados: N1, C1, C2, C3, C4 y C5.
 - 17: Anillo de citosina. Átomos considerados: N11, C12, N13, C14, C15 y C16.
- DC: Distancia (Å) entre los centroides de i y j.
ANG: Ángulo (°) entre los planos de mínimos cuadrados.
DZ: Distancia (Å) entre el centroide de j y el plano de mínimos cuadrados del fragmento i.
DZ': Distancia (Å) entre el centroide de i y el plano de mínimos cuadrados del fragmento j.
DXY: Distancia (Å) entre los centroides de i y j proyectados sobre el plano de mínimos cuadrados de i.
DXY': Distancia (Å) entre los centroides de i y j proyectados sobre el plano de mínimos cuadrados de j.
DS: Distancia (Å) del centroide de j al átomo de hidrógeno más cercano del fragmento i.
DS': Distancia (Å) del centroide de i al átomo de hidrógeno más cercano del fragmento j.

Observando los resultados recopilados acerca del apilamiento π - π presente en estos compuestos, puede decirse que los ligandos tiosemicarbazona interactúan entre ellos (*Figura 4.32.a*), pero, por el contrario no se observa apilamiento de las nucleobases (*Figura 4.32.b*) ni que las tiosemicarbazonas se intercalen entre ellas (*Figura 4.32.c*). No obstante, como ya se ha visto anteriormente en las descripciones estructurales de estos complejos, sí pueden darse interacciones por enlaces de hidrógeno entre los distintos grupos nitrogenados de los ligandos tiosemicarbazona y de las nucleobases.

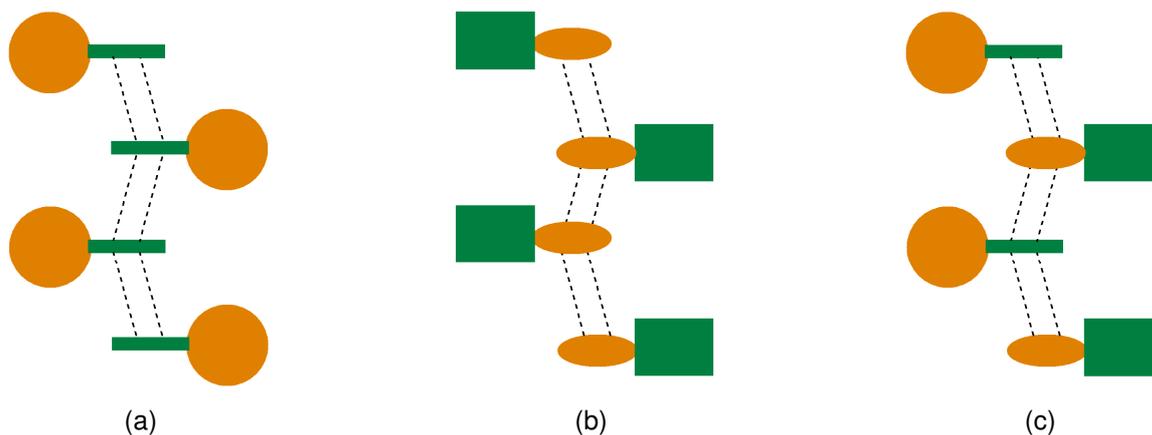


Figura 4.32. Representación del apilamiento π - π (líneas discontinuas) entre ligandos tiosemicarbazona (■) (a), entre anillos aromáticos de las biomoléculas (●) (b) y entre las tiosemicarbazonas (■) y las biomoléculas (●) (c).

Además del apilamiento π - π , los complejos **culhade**, **culade**, **culhade**, **culhcit** y **culhguam** presentan interacciones anión- π entre los aniones perclorato y los anillos aromáticos de las nucleobases (*Figura 4.33*). Las distancias más relevantes que nos ayudan a comprender mejor la intensidad de dichas interacciones se detallan en la *Tabla 4.33*.

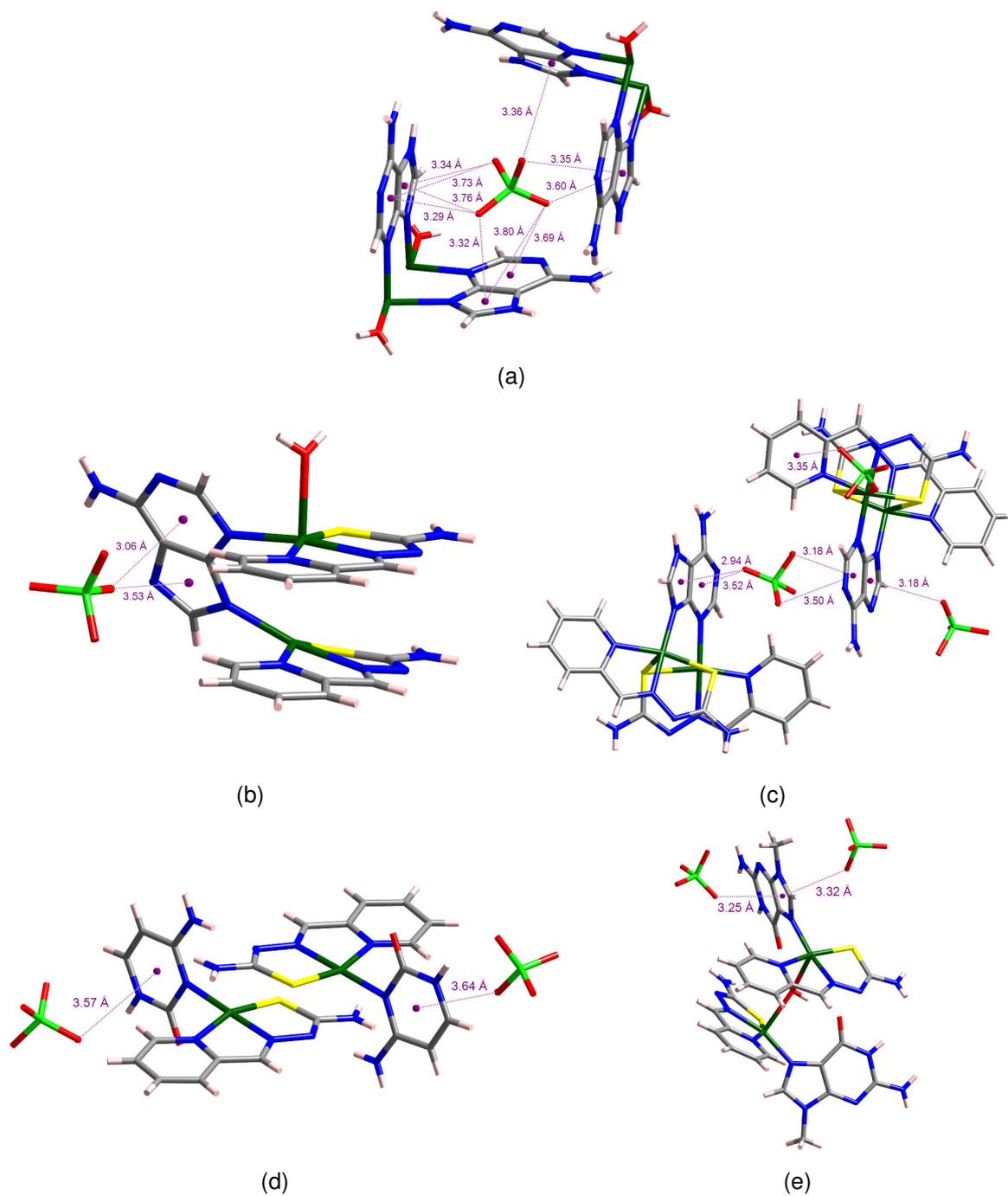


Figura 4.33. Representaciones de las interacciones anión- π presentes en los compuestos *cuhade* (a), *culade* (b), *culhade* (c), *culhcrit* (d) y *culhguam* (e).

Tabla 4.33. Parámetros seleccionados para el estudio de las interacciones anión- π en los siguientes compuestos.

Compuesto	k	l	DC	Dkl
culhade	O11	1 ⁱ	3.29	O11...C12 ⁱ : 3.26; O11...N11 ⁱ : 3.29
	O11	2 ^j	3.76	O11...C14 ⁱ : 3.38; O11...C15 ⁱ : 3.38
	O11	4 ⁱ	3.32	O11...C28 ⁱ : 3.36; O11...N27 ⁱ : 3.42
	O12	3 ⁱ	3.69	O12...C26 ⁱ : 3.25; O12...C25 ⁱ : 3.33
	O12	4 ⁱ	3.80	O12...C25 ⁱ : 3.33; O12...N27 ⁱ : 3.57
	O12	2 ⁱⁱ	3.60	O12...C18 ⁱⁱ : 3.14; O12...N17 ⁱⁱ : 3.22
	O13	2 ⁱⁱ	3.35	O13...C15 ⁱⁱ : 3.53; O13...N17 ⁱⁱ : 3.53
	O13	4 ⁱⁱⁱ	3.36	O13...C28 ⁱⁱⁱ : 3.48; O13...N27 ⁱⁱⁱ : 3.54
	O14	1 ⁱ	3.73	O14...C15 ⁱ : 3.17; O14...C16 ⁱ : 3.53
O14	2 ^j	3.34	O14...N17 ⁱ : 3.15; O14...C15 ⁱ : 3.17	
culade	O11	5 ^{iv}	3.06	O11...C4 ⁱ : 3.24; O11...C5 ⁱ : 3.25
	O11	6 ^{iv}	3.53	O11...C4 ⁱ : 3.24; O11...C5 ⁱ : 3.25
culhade	O31	7 ^v	3.35	O31...C54 ⁱⁱ : 3.21; O31...N14 ⁱⁱ : 3.43
	O22	8	3.52	O22...C151: 2.99; O22...C141: 3.27
	O22	9	2.94	O22...N191: 2.97; O22...C151: 2.99
	O32	10 ^{vi}	3.50	O32...C162 ⁱⁱⁱ : 3.26; O32...C152 ⁱⁱⁱ : 3.49
	O42	10 ^{vi}	3.18	O42...C142 ⁱⁱⁱ : 3.03; O42...C132 ⁱⁱⁱ : 3.16
	O24	11 ^{vii}	3.18	O24...N192 ^{iv} : 3.17; O24...C182 ^{iv} : 3.28
culhcrit	O2A	12	3.64	O3A...N11A: 3.07; O1A...C16A: 3.14
	O2B	13 ^{viii}	3.57	O2B...C16B ^v : 2.86; O3B...N11B ^v : 3.02
culhguam	O1	14	3.32	O1...N19: 3.34; O1...C18: 3.34
	O3	14 ^{ix}	3.25	O3...N19 ^{vi} : 3.18; O3...C14 ^{vi} : 3.24

(i = x-1, y+1, z; ii = x, -y+1/2, z+1/2; iii = -x+2, y+1/2, -z+3/2; iv = -x+3/2, y+1/2, -z+1/2; v = -x+1, -y+2, -z+1; vi = x-1/2, -y+3/2, z; vii = -x+2, -y+2, -z+2; viii = -x-1, -y-1; z-1; ix = -x+1, y+1/2, -z+1/2)

1: Anillo de adenina. Átomos considerados: N11, C12, N13, C14, C15 y C16.

2: Anillo de adenina. Átomos considerados: C14, C15, N19, C18 y N17.

3: Anillo de adenina. Átomos considerados: N21, C22, N23, C24, C25 y C26.

4: Anillo de adenina. Átomos considerados: C24, C25, N29, C28 y N27.

5: Anillo de adenina. Átomos considerados: N1, C2, N3, C4, C5 y C6.

6: Anillo de adenina. Átomos considerados: C4, C5, N9, C8 y N7.

7: Anillo de piridina. Átomos considerados: N14, C14, C24, C34, C44 y C54.

8: Anillo de adenina. Átomos considerados: N111, C121, N131, C141, C151 y C161.

9: Anillo de adenina. Átomos considerados: C151, C161, N171, C181 y C191.

10: Anillo de adenina. Átomos considerados: N112, C122, N132, C142, C152 y C162.

11: Anillo de adenina. Átomos considerados: C152, C162, N172, C182 y C192.

12: Anillo de citosina. Átomos considerados: N11, C12, N13, C14, C15 y C16 (Entidad A).

13: Anillo de citosina. Átomos considerados: N11, C12, N13, C14, C15 y C16 (Entidad B).

14: Anillo de 9-metilguanina. Átomos considerados: C14, C15, N17, C18 y N19.

DC: Distancia (Å) entre el átomo de oxígeno del anión perclorato k y el centroide de l.

Dkl: Distancia (Å) entre el átomo de oxígeno del anión perclorato k y los átomos más cercanos de l.

Conforme a los resultados expuestos en la *Tabla 4.33* se observa que en el complejo **culhcrit2o** no existen interacciones anión- π apreciables. Este hecho puede deberse a que el

anión perclorato se implica, preferentemente, en los enlaces de hidrógeno que establece con las moléculas de agua de cristalización.

4.2.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Los compuestos estudiados en este *Capítulo* de la *Memoria* han sido sometidos a análisis espectrométricos FAB⁺ llevadas a cabo en una matriz de ácido nitrobenzoico (NBA).

Los espectros de masas de estos compuestos presentan señales características de las entidades tiosemicarbonacobre(II). Los picos más importantes se recogen en la *Tabla 4.34*, donde se muestra la posición (m/z) del catión junto con la entidad a él asignada.

Tabla 4.34. Picos más representativos de los espectros de masas de los compuestos estudiados.

Compuesto	Pico principal (m/z)	Entidad asignada
<i>culade</i>	[a]	
<i>culcit</i>	242.05	[CuL] ⁺
	353.05	[CuL(Hcit)] ⁺
	483.97	[Cu ₂ L ₂] ⁺
	594.00	[(CuL) ₂ (cit)] ⁺
<i>culhcit</i>	242.09	[CuL] ⁺
	353.07	[CuL(Hcit)] ⁺
<i>culno3cit</i>	[a]	
<i>culmno3hcrit</i>	256.05	[Cu(L ^M)] ⁺
<i>culhguam</i>	242.02	[CuL] ⁺
	407.03	[CuL(Hgua ^M)] ⁺
	648.00	[(CuL) ₂ (gua ^M)] ⁺
<i>culamp</i>	[a]	
<i>culmamp</i>	256.07	[Cu(L ^M)] ⁺
<i>culcmp</i>	[a]	
<i>culmcmp</i>	256.05	[Cu(L ^M)] ⁺
<i>culatp</i>	[a]	

[a]: No se observan picos significativos en su espectro de FAB⁺.

Algunos compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleobases (*culade* y *culno3cit*) o nucleótidos (*culamp*, *culcmp* y *culatp*) aquí estudiados carecen de picos representativos en sus espectros de masas. Este hecho puede deberse a una gran estabilidad frente a las desfragmentaciones por lo que no se generan las especies catiónicas necesarias para poder ser analizadas por el detector o bien a la formación especies aniónicas, a interacciones con la matriz o descomposición masiva de los productos.

No obstante, en el resto de compuestos sí se aprecian picos característicos de las entidades tiosemicarbonacobre(II), $[\text{CuL}]^+$ ($m/z = 242$) en **culno3ade**, **culcit**, **culhcrit** y **culhguam** y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ ($m/z = 256$) en **culmno3hcrit**, **culmamp** y **culmcmp**. En derivados del ligando HL sí se aprecian picos correspondientes a cationes en los que el centro metálico está enlazado a la tiosemicarbona y a la nucleobase, adenina para **culno3ade**, citosina para **culcit** y **culhcrit** y 9-metilguanina para **culhguam**.

4.2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Los espectros de infrarrojo de los complejos de Cu(II) y de tiosemicarbonacobre(II) con biomoléculas han sido realizados conforme a las indicaciones mostradas en el *Apéndice A.2.4*.

La mayor parte de las bandas de infrarrojo de las biomoléculas estudiadas en esta *Sección* se observan dentro de los intervalos habituales para las absorciones de las entidades tiosemicarbonacobre(II), los cuales fueron discutidos en el *Apartado 2.2.4* de la presente *Memoria*. Las múltiples superposiciones, unidas a la gran complejidad de estos sistemas, impiden realizar un estudio exhaustivo, por lo que centraremos el análisis en las absorciones correspondientes a los contraiones y algunas de las bandas más características de la biomolécula presente en cada compuesto.

4.2.4.1. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (*Hade*).

➤ $[\{\text{CuL}\}\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{ade})](\text{ClO}_4)$ **culade** y $(\text{CuL})_2(\text{ade})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ (**culno3ade**).

En la *Figura 4.34* se exponen los espectros de IR de los compuestos **culade** y **culno3ade** junto con el de la adenina libre (**hade**).

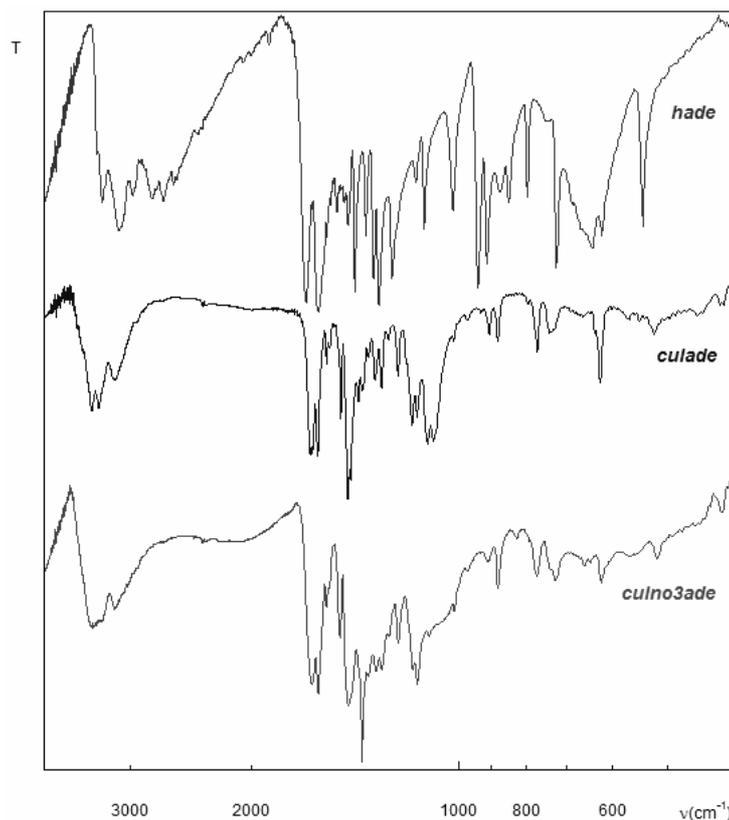


Figura 4.34. Espectros de IR de la adenina (**hade**) y de los compuestos **culade** y **culno3ade**.

Bandas de IR de la adenina (**hade**) en cm^{-1} : 3297(m), 3113(f), 2973(m), 2792(f), 2687(f), 2596(m), 1673(mf), 1600(mf), 1505(d), 1450(m), 1417(mf), 1367(f), 1334(mf), 1308(mf), 1251(mf), 1158(m), 1125(f), 1023(f), 939(mf), 913(f), 872(d), 846(m), 797(m), 723(f), 642(f), 621(f), 541(f).

Bandas de IR del compuesto **culade** en cm^{-1} : 3418(f), 3336(f), 3165(m), 1644(f), 1605(f), 1559(d), 1484(m), 1451(mf), 1439(d), 1400(d), 1383(d), 1357(d), 1325(m), 1297(m), 1266(d), 1226(m), 1171(f), 1151(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 1111(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 1090(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 973(md)- $\nu_2(\text{ClO}_4^-)$, 905(m), 880(m), 772(m), 742(m), 625(m)- $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$, 520(d), 451(md)- $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, 412(md).

Bandas de IR del compuesto **culno3ade** en cm^{-1} : 3397(f,a), 3160(m), 1635(f), 1601(f), 1558(d), 1489(m), 1449(f), 1384(mf)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1319(d), 1294(d), 1227(m), 1168(md), 1151(m), 910(d), 878(m), 826(d)- $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 773(m), 725(m), 658(md), 623(d), 517(d), 415(d).

Los compuestos **culade** y **culno3ade** muestran las bandas habituales de las entidades tiosemicarbonacobre(II) con ligandos desprotonados, $(\text{CuL})^+$, junto con otras absorciones atribuibles a las vibraciones en el plano y fuera del plano de los anillos de la molécula de adenina.

En el complejo **culade** se observan absorciones a 1151, 1111 y 1090 cm^{-1} asociadas al modo vibracional ν_3 del anión perclorato y a 451 y 973 cm^{-1} para ν_1 y ν_2 , respectivamente. La banda correspondiente al modo ν_4 de este anión aparece en torno a 625 cm^{-1} . Estas absorciones

del anión perclorato son muy similares a las recogidas en la bibliografía⁴⁹² para un compuesto de citosinacobre(II), en el cual el anión inorgánico se encuentra libre pero participa en numerosos enlaces de hidrógeno que rompen su simetría tetraédrica, al igual que sucede en **culade**, hecho por el cual se observan los modos ν_1 y ν_2 que de otra forma serían inactivos en IR para este anión.

Por su parte, en el compuesto **culno3ade** se observa una absorción muy intensa a 1384 cm^{-1} y otra más débil a 826 cm^{-1} que se asocian, respectivamente, con los modos vibracionales de tensión ν_3 y ν_2 del anión nitrato libre.

4.2.4.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (**Hcit**).

- $(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ **culcit**, $[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)$ **culhcrit** y $[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **culhcith2o**.

El espectro de IR de la molécula de citosina libre, **hcrit**, puede apreciarse en la Figura 4.35. En esa misma figura se presentan también los espectros de los compuestos **culcit**, **culhcrit** y **culhcith2o**.

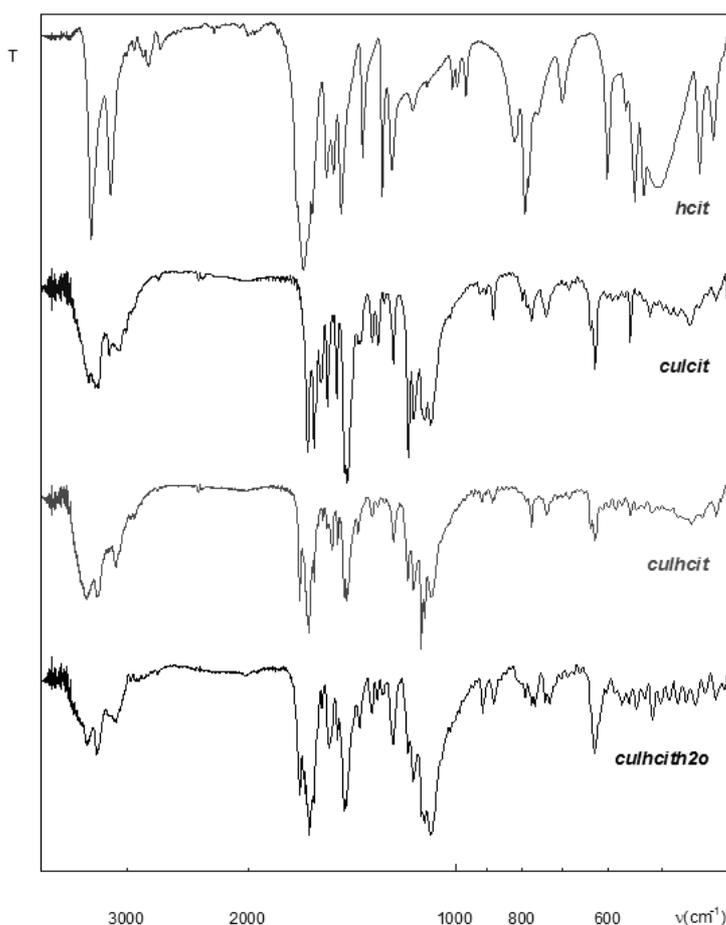


Figura 4.35. Espectros de IR de la citosina (**hcrit**) y de los complejos **culcit**, **culhcrit** y **culhcith2o**.

⁴⁹² Palaniandavar, M.; Somasundaram, I.; Lakshminarayanan, M.; Manohar, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1333.

Bandas de IR de la citosina (**h_{cit}**) en cm^{-1} : 3379(f), 3168(f), 2926(md), 2789(m), 2686(m), 1664(mf)- $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1614(f), 1539(f), 1505(f), 1466(f), 1363(f), 1277(f), 1238(f), 1153(md), 1011(d), 994(d), 967(d), 819(m), 792(f), 700(m), 601(m), 550(m), 533(m), 512(m), 442(m), 422(m).

Bandas de IR del compuesto **culcit** en cm^{-1} : 3410(m), 3317(m), 3184(m), 3085(m), 1640(f)- $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1602(f), 1567(m), 1533(m), 1487(m), 1448(d,h), 1436(mf), 1379(d), 1322(m), 1293(m), 1269(d), 1231(m), 1170(f), 1149(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 1109(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 1087(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 880(m), 776(m), 737(m), 627(m)- $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$, 558(m), 456(d)- $\nu_2(\text{ClO}_4^-)$.

Bandas de IR del compuesto **culh_{cit}** en cm^{-1} : 3433(mf,a), 3320(f), 3114(f), 2961(d), 2927(d), 1683(f), 1634(mf)- $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1602(f), 1557(d), 1511(m), 1482(m), 1384(d), 1321(d), 1296(d), 1230(m), 1172(m), 1150(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 1121(mf), 1109(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 1082(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 915(d)- $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, 883(d), 775(d), 736(d), 636(d), 627(d)- $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$, 454(d)- $\nu_2(\text{ClO}_4^-)$.

Bandas de IR del compuesto **culh_{cit}2o** en cm^{-1} : 3430(f) 3318(f), 3113(m), 1682(f), 1632(mf)- $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1564(d), 1526(m), 1485(d), 1449(f), 1441(f), 1378(d), 1322(m), 1298(d), 1274(d), 1231(m), 1172(d), 1151(m)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 1109(f)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 1087(mf)- $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$, 911(m)- $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, 880(m), 792(d), 776(m), 765(m), 741(m), 730(m), 629(f)- $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$, 516(m).

En todos los complejos de tiosemicarbazona cobre(II) y citosina descritos en este apartado se observa que la unión de la biomolécula hace que el modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$, que en la citosina libre aparece a 1664 cm^{-1} , se desplace a menores números de onda (entre 1640 y 1630 cm^{-1}) y disminuya un poco su intensidad. Este hecho, que también se observa en otros complejos recogidos en la bibliografía⁴⁹³, puede explicarse proponiendo una pseudocoordinación entre el oxígeno del grupo carbonilo de la citosina y el centro metálico ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{Cu}$) tal y como sucede en los complejos **culcit**⁴⁹⁴ y **culh_{cit}2o**, según fue comentado en el apartado cristalográfico.

En estos compuestos se observan los modos vibracionales ν_1 , ν_2 y ν_3 del anión perclorato, aunque estas absorciones no se distinguen en todos ellos, mientras que el ν_4 queda oculto tras otras bandas de las entidades tiosemicarbazona cobre(II). Estas características concuerdan con las de un anión que posee una geometría tetraédrica distorsionada, tal y como ocurre en los complejos **culh_{cit}** y **culh_{cit}2o** donde los aniones se encuentran libres pero participan en varios enlaces de hidrógeno, pudiendo ser éstos los responsables de su disminución de simetría.

➤ $(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ **culno3cit** y $\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{Hcit})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ **culmno3h_{cit}**.

La Figura 4.36 recoge los espectros de IR de los compuestos **culno3cit** y **culmno3h_{cit}** junto con el de la citosina libre, **h_{cit}**.

⁴⁹³ Palaniandavar, M.; Somasundaram, I.; Lakshminarayanan, M.; Manohar, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1333.

⁴⁹⁴ García, B.; García-Tojal, J.; Ruiz, R.; Gil-García, R.; Ibeas, S.; Donnadieu, B.; Leal, J. M. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1892.

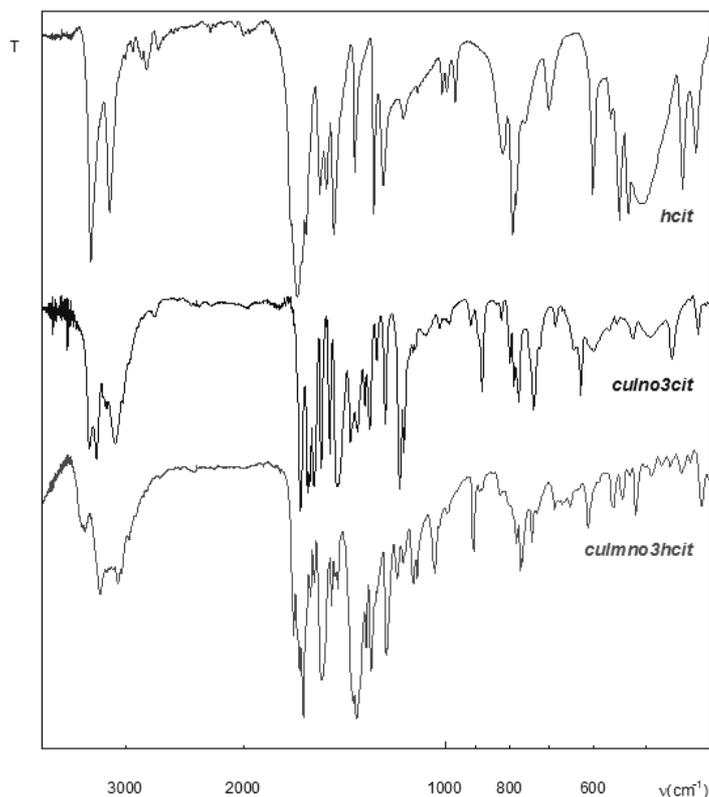


Figura 4.36. Espectros de IR de la citosina (*hCit*) y de los complejos *culno3Cit* y *culmno3hCit*.

Bandas de IR del compuesto *culno3Cit* en cm^{-1} : 3404(m), 3320(m), 3107(m), 1645(mf)– $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1605(f), 1593(f), 1570(f), 1532(f), 1486(f), 1445(mf), 1384(f)– $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1352(f), 1317(m), 1294(f), 1262(m), 1228(f), 1169(mf), 1153(m), 917(d), 881(m), 823(d)– $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 800(d), 789(d), 776(m), 737(m), 684(d), 627(m), 600(d), 524(d), 496(d), 457(d), 418(d).

Bandas de IR del compuesto *culmno3hCit* en cm^{-1} : 3450(d), 3279(m), 3082(m), 1683(m), 1651(d,h), 1630(mf)– $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1589(d), 1569(d), 1529(f,a), 1478(d), 1447(d), 1371(d,h), 1354(mf)– $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1312(m), 1289(f), 1225(f), 1179(d), 1154(d), 1115(m), 1099(d), 1035(m), 907(m)– $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 783(d), 771(d), 741(d), 686(d), 650(d), 612(d), 560(d), 543(d), 518(d), 492(md), 444(md), 414(d).

En los complejos *culno3Cit* y *culmno3hCit* se observa una disminución de energía de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ respecto de la citosina libre, tal y como fue descrito en los complejos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina y aniones perclorato.

Estos espectros se diferencian en las bandas asociadas al anión nitrato. El complejo *culno3Cit* posee absorciones a 1384(f) y 823(d) cm^{-1} que se atribuyen a los modos vibracionales ν_3 y ν_2 del anión libre. Por otro lado, en *culmno3hCit* se observan bandas a 1354(mf) y 907(m) cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión ν_3 y ν_2 del anión nitrato, que puede deberse a que dicho anión se encuentre coordinado a uno o varios centros metálicos.

4.2.4.3. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con 9-metilguanina ($Hgua^M$).

➤ $[\{CuL(Hgua^M)\}_2(H_2O)](ClO_4)_2$ **culhguam**.

Los espectros de IR de la 9-metilguanina (**hguam**) y del complejo **culhguam** se muestran en la Figura 4.37.

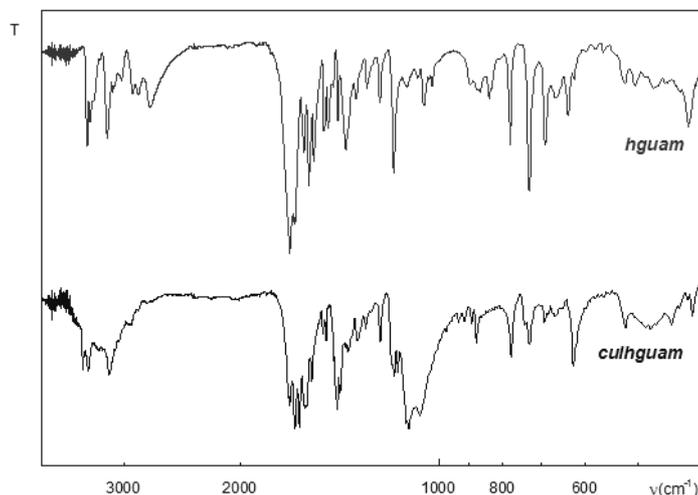


Figura 4.37. Espectros de IR de la 9-metilguanina (**hguam**) y del compuesto **culhguam**.

Bandas de IR de la 9-metilguanina (**hguam**) en cm^{-1} : 3410(f), 3378(f), 3179(d), 3122(d), 3024(d), 2910(d), 2855(d), 2741(m), 1684(mf)- $\nu(C=O)$, 1652(d,h), 1601(m), 1574(f), 1549(m), 1491(m), 1468(m), 1423(m), 1385(m), 1335(d), 1284(d), 1230(d), 1169(f), 1117(md), 1052(d), 865(md), 838(d), 778(m), 728(f), 689(m), 664(md), 636(d), 522(md), 504(md), 472(md), 418(m).

Bandas de IR del compuesto **culhguam** en cm^{-1} : 3464(f), 3397(f), 3278(d), 3160(f), 1683(mf)- $\nu(C=O)$, 1653(mf), 1626(mf), 1594(mf), 1557(f), 1496(m), 1480(m), 1427(mf), 1412(f), 1374(d), 1328(m), 1290(d), 1228(m), 1167(f), 1153(f)- $\nu_3(ClO_4^-)$, 1112(mf)- $\nu_3(ClO_4^-)$, 1068(mf)- $\nu_3(ClO_4^-)$, 934(d), 914(d), 890(d), 877(m), 777(m), 728(m), 692(d), 666(d), 624(f)- $\nu_4(ClO_4^-)$, 523(m), 478(m), 444(m), 413(m).

La banda asignada a $\nu(C=O)$ aparece en el complejo **culhguam** a 1683 cm^{-1} , sin variación alguna respecto de su análoga en el ligando libre. Este hecho apunta a que en **culhguam** no se da una pseudocomplejación entre el oxígeno del grupo carbonilo de la 9-metilguanina y el centro metálico ($C=O \cdots Cu$). En este sentido, los estudios cristalográficos desarrollados sobre **culhcit** y **culhcith2o** muestran distancias $O \cdots Cu$ comprendidas entre $2.687(5)$ y $2.754(7)$ Å, mientras que en **culhguam**, esa misma distancia es de $3.625(4)$ Å.

Las absorciones atribuidas al anión perclorato se observan en el complejo **culhguam** a 1153 , 1112 y 1068 cm^{-1} para el modo vibracional ν_3 y a 624 cm^{-1} para el ν_4 .

4.2.4.4. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleótidos monofosfato: adenosina-5'-monofosfato (H_2AMP), citidina-5'-monofosfato (H_2CMP) y la sal disódica de la guanosina-5'-monofosfato (Na_2GMP).

➤ $(CuL)_2(AMP)(H_2O)_8$ **culamp** y $[Cu(L^M)]_2(AMP)(H_2O)_8$ **culmamp**.

La Figura 4.38 plasma los espectros de IR de la adenosina-5'-monofosfato libre y los correspondientes a los compuestos **culamp** y **culmamp**.

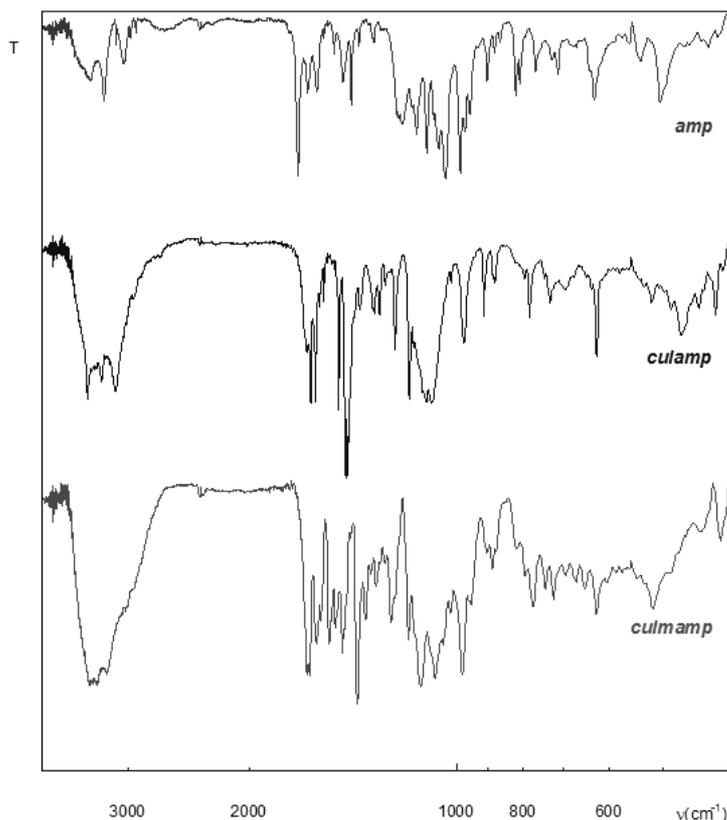


Figura 4.38. Espectros de IR del H_2AMP (**amp**) y de los compuestos **culamp** y **culmamp**.

Bandas de IR del H_2AMP (**amp**) en cm^{-1} : 3399(m), 3253(m), 3045(m), 2702(d,a), 1696(mf), 1640(m), 1592(m), 1508(d), 1464(m), 1422(m), 1386(d), 1318(d), 1202(f), 1143(f)- $\nu_3(PO_4^{3-})$, 1104(f)- $\nu_3(PO_4^{3-})$, 1062(m), 1036(mf), 989(mf), 973(d), 958(d), 902(m), 880(md), 820(m), 807(m), 768(d), 714(d), 631(m), 540(d)- $\nu_4(PO_4^{3-})$, 506(m).

Bandas de IR del compuesto **culamp** en cm^{-1} : 3437(f), 3278(m), 3128(f), 1649(m), 1630(f), 1601(f), 1558(d), 1482(f), 1450(mf), 1437(mf), 1380(d), 1318(d), 1292(d), 1229(m), 1170(f), 1107(f)- $\nu_3(PO_4^{3-})$, 1087(f)- $\nu_3(PO_4^{3-})$, 976(m), 911(m), 880(d), 783(m), 731(d), 696(d), 625(m), 520(d)- $\nu_4(PO_4^{3-})$, 471(d), 420(d).

Bandas de IR del compuesto **culmamp** en cm^{-1} : 3394(f,a), 3337(d,h), 3218(f), 1636(f), 1595(m), 1574(m), 1531(f), 1497(m), 1464(f), 1393(mf), 1355(m), 1307(m), 1244(m),

1174(f), 1125(mf)– $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$, 1075(mf)– $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$, 979(f), 886(d), 776(d), 724(d), 624(d), 520(d)– $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$, 416(d).

En estos compuestos con nucleótidos monofosfato cabe destacar la presencia de los grupos fosfato. En ellos, al igual que sucede en el nucleótido libre, se observan dos bandas de gran intensidad ubicadas en el intervalo comprendido entre 1145 y 1075 cm^{-1} correspondientes al modo vibracional de tensión $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$. Además, entre 540 y 520 cm^{-1} se observa un pico de menor intensidad el cual se asocia a la vibración de tensión $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ ⁴⁹⁵. Estas bandas podrían corresponder a un grupo fosfato monodentado con simetría C_{3v} tal y como sucede en H_2AMP aunque no son descartables otras posibles simetrías como la T_d .

➤ $(\text{CuL})_2(\text{CMP})(\text{H}_2\text{O})_6$ **culcmp** y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]_2(\text{CMP})(\text{H}_2\text{O})_9$ **culmcmp**.

Los espectros de IR de los compuestos **culcmp** y **culmcmp** pueden verse en la Figura 4.39, donde se comparan con el del nucleótido citidina–5'–monofosfato libre, **cmp**.

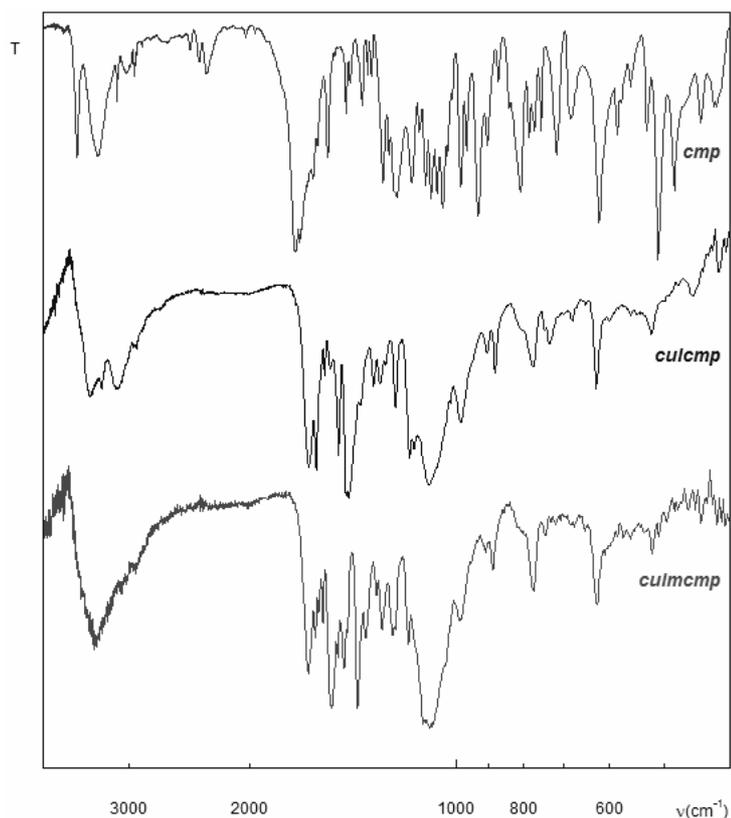


Figura 4.39. Espectros de IR del H_2CMP (**cmp**) y de los compuestos **culcmp** y **culmcmp**.

⁴⁹⁵ Nakamoto, K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 6^a Ed. John Wiley & Sons: New York, 2009.

Bandas de IR del H₂CMP (**cmp**) en cm⁻¹: 3573(f), 3329(f,a), 3123(m), 3028(d), 2951(d), 2445(d), 2375(d), 2314(d), 1718(mf), 1692(mf), 1618(d), 1539(f), 1449(m), 1430(d), 1372(m), 1348(d), 1333(d), 1281(f), 1255(d), 1222(f), 1163(f), 1134(d), 1111(f)-ν₃(PO₄³⁻), 1090(f)-ν₃(PO₄³⁻), 1068(f), 1048(f), 987(f), 968(m), 930(mf), 902(m), 870(d), 809(f), 784(m), 772(m), 754(m), 716(f), 682(m), 619(f), 585(m), 558(d), 529(m)-ν₄(PO₄³⁻), 508(mf), 481(m), 441(d), 420(d).

Bandas de IR del compuesto **culcmp** en cm⁻¹: 3420(m), 3291(m), 3115(m), 1643(f)-ν(C=O), 1602(f), 1559(d), 1527(d), 1489(f), 1449(mf), 1437(mf), 1321(d), 1293(d), 1230(m), 1172(f), 1155(d,h)-ν₃(PO₄³⁻), 1098(mf)-ν₃(PO₄³⁻), 987(m), 905(d), 879(m), 775(m), 733(d), 627(m), 520(d)-ν₄(PO₄³⁻), 452(d), 415(d).

Bandas de IR del compuesto **culmcmp** en cm⁻¹: 3352(f,a), 1646(f)-ν(C=O), 1607(d), 1586(d), 1566(d), 1522(f), 1489(d), 1460(f), 1394(f), 1358(d), 1309(d), 1284(m), 1240(m), 1229(m), 1177(m), 1122(d,h)-ν₃(PO₄³⁻), 1097(mf)-ν₃(PO₄³⁻), 988(m), 907(d), 887(m), 776(m), 744(d), 625(m), 518(d)-ν₄(PO₄³⁻).

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **culcmp** y **culmcmp** muestran unas bandas, en cuanto a lo que los grupos fosfato se refiere, similares a las indicadas en el punto anterior para los complejos **culamp** y **culmamp**. En el citidín monofosfato libre, al igual que sucede en el adenosín monofosfato, se observan dos intensas bandas hacia 1111 y 1090 cm⁻¹, ν₃(PO₄³⁻), y otra de menor intensidad a 529 cm⁻¹, ν₄(PO₄³⁻). En los complejos **culcmp** y **culmcmp**, se aprecian también dos bandas entre 1155 y 1097 cm⁻¹ pero, en estos casos, la anchura y proximidad entre ambas impiden su resolución. En los complejos se observa también el modo vibracional ν₄(PO₄³⁻), que aparece a 520 y 518 cm⁻¹ para **culcmp** y **culmcmp**, respectivamente.

Dado el solapamiento de bandas, especialmente las referidas al modo de vibración ν₃(PO₄³⁻), resulta muy aventurado realizar una propuesta estructural acerca de si los Cu(II) podrían o no estar coordinados a los grupos fosfato del nucleótido.

4.2.4.5. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenosín-5'-trifosfato (H₄ATP).

➤ (CuL)₃(H₂ATP)(ClO₄)(H₂O)₈ **culatp**.

La Figura 4.40 muestra los espectros de IR del adenosín-5'-trifosfato (**atp**) y el de un compuesto suyo con Cu(II) (**culatp**).

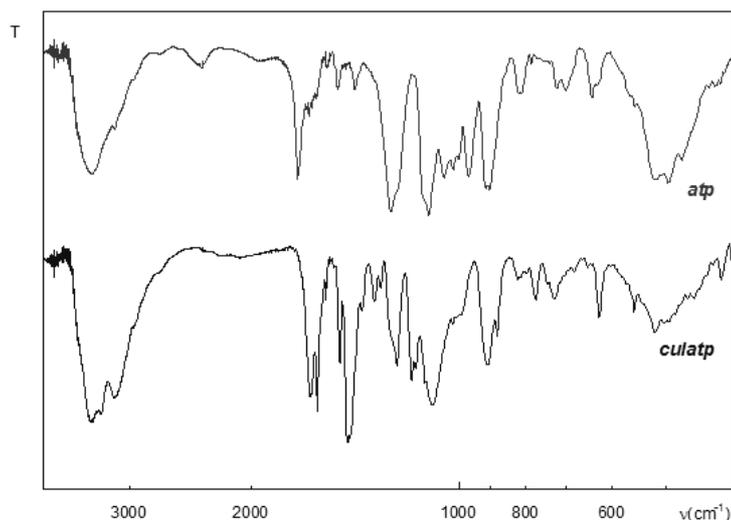


Figura 4.40. Espectros de IR del H₄ATP (**atp**) y del compuesto **culatp**.

Bandas de IR del H₄ATP (**atp**) en cm⁻¹: 3398(f,a), 3153(md,h), 2357(d), 1711(f), 1651(d), 1497(d), 1414(d), 1253(mf), 1105(f)-ν₃(PO₄³⁻), 1051(m), 1019(d), 967(m), 913(f), 903(f), 813(d), 720(d), 699(d), 642(d), 522(m)-ν₄(PO₄³⁻), 497(m).

Bandas de IR del compuesto **culatp** en cm⁻¹: 3407(f), 3298(d,h), 3148(f), 1640(f), 1605(f), 1559(d), 1487(m), 1450(mf), 1437(mf), 1380(md), 1322(d), 1296(md), 1229(f), 1171(f), 1156(d,h)-ν₃(ClO₄⁻)/ν₃(PO₄³⁻), 1091(f)-ν₃(ClO₄⁻)/ν₃(PO₄³⁻), 908(m), 878(d), 824(d), 773(d), 725(d), 627(d), 557(d), 521(d)-ν₄(PO₄³⁻), 416(d).

La asignación de las bandas de infrarrojo relativas a los grupos fosfato de H₄ATP es difícil puesto que en dicho nucleótido existen fosfatos con distinta simetría, ya que dos de ellos son puentes y el tercero es terminal. Dicha asignación se complica aún más en el complejo **culatp**, ya que a los fosfatos del nucleótido hay que añadir la presencia de un anión perclorato, cuyo modo vibracional ν₃(ClO₄⁻) puede solaparse con la vibración de tensión ν₃(PO₄³⁻) de los grupos fosfato. Esta coincidencia hace que sea difícil conocer con precisión a qué anión pertenecen las bandas del espectro de **culatp** comprendidas entre 1160 y 1090 cm⁻¹.

4.2.5. ANÁLISIS TÉRMICO.

Los análisis térmicos que se detallan a continuación han sido realizados únicamente sobre algunos de los compuestos que presentan moléculas de disolvente en su fórmula química, independientemente de que dichas moléculas sean de coordinación o de cristalización.

4.2.5.1. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).

➤ $[\{\text{CuL}\}\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{ade})](\text{ClO}_4)$ **culade**.

La Figura 4.41 y la Tabla 4.35 recogen el termograma y los datos derivados de su análisis del compuesto **culade**.

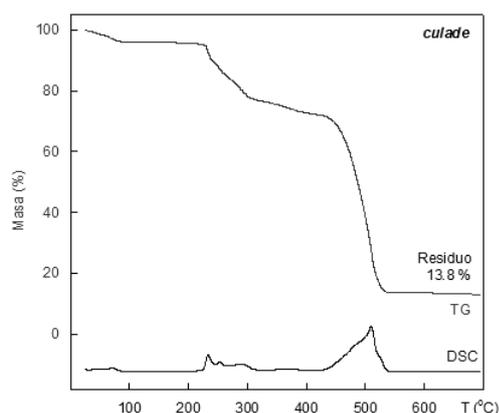


Figura 4.41. Curvas de descomposición térmica para el compuesto **culade**.

Tabla 4.35. Análisis termogravimétrico del compuesto **culade**.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
culade	E1	25	90			-3.9	-2.4	$-\text{H}_2\text{O}$
	E2	220	535	233	Exo	-81.7	-76.0	-2L^- , $-\text{ade}^-$, $-\text{ClO}_4^-$,
				510	Exo			$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$
	Res.	535				13.8	21.6	2CuO

La descomposición térmica del compuesto **culade** se distinguen dos etapas:

- En el primer paso (hasta 90 °C) se pierde la molécula de agua de coordinación (exp.: 3.9 %, calc.: 2.4 %).
- En la segunda etapa tiene lugar la descomposición de los ligandos orgánicos y del anión perclorato, así como la formación de óxido de cobre (exp.: 81.7 %; calc.: 76.0 %). Esta etapa, la cual se desarrolla entre 220 y 535 °C, puede considerarse como una suma de dos procesos exotérmicos con temperaturas de pico de 233 y 510 °C.

4.2.5.2. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con citosina (Hcit).

- $(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ **culcit**, $[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **culhcith2o**, $(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ **culno3cit** y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{Hcit})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ **culmno3hcrit**.

La Figura 4.42 compendia las curvas TG y DSC de los compuestos **culcit**, **culhcith2o**, **culno3cit** y **culmno3hcrit**, cuyos análisis se indican en la Tabla 4.36.

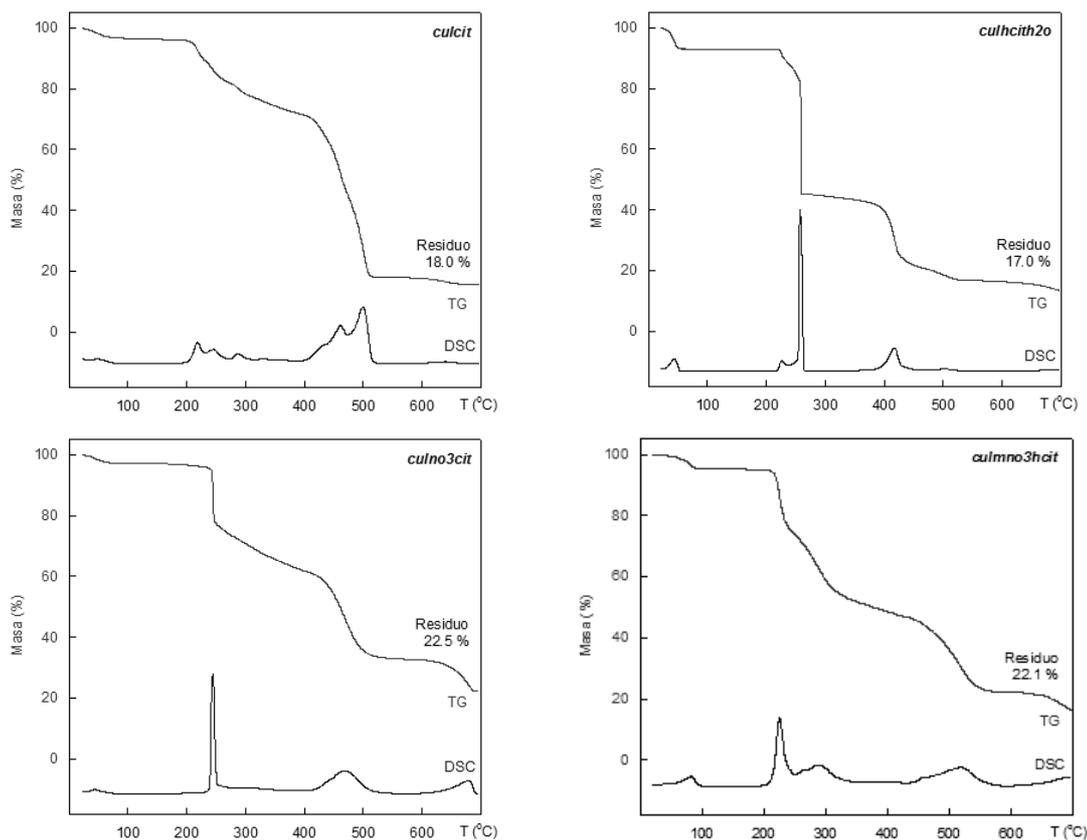


Figura 4.42. Curvas de descomposición térmica para los compuestos **culcit**, **culhcith2o**, **culno3cit** y **culmno3hcrit**.

Tabla 4.36. Análisis termogravimétrico de los compuestos **culcit**, **culhcith2o**, **culno3cit** y **culmno3hcrit**.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
culcit	E1	25	97			-3.6	-4.9	$-2\text{H}_2\text{O}$
	E2	197	525	217	Exo	-77.8	-73.3	$-\text{L}^-, -\text{cit}^-, -\text{ClO}_4^-$,
				460	Exo			$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$
				499	Exo			
Res.	525				18.0	21.8	2CuO	
culhcith2o	E1	25	51	43	Exo	-7.0	-7.4	$-2\text{H}_2\text{O}$
	E2	220	525	258	Exo	-75.8	-75.9	$-\text{L}^-, -\text{Hcit}, -\text{ClO}_4^-$,
				418	Exo			$\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$
	Res.	525				17.0	16.3	2CuO

Tabla 4.36. Análisis termogravimétrico de los compuestos *culcit*, *culhcith2o*, *culno3cit* y *culmno3hcit* (Continuación).

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>culno3cit</i>	E1	25	103			-2.9	-5.2	-2H ₂ O
	E2	225	690	244	Exo	-73.5	-71.9	-2L ⁻ , -2cit ⁻ , -NO ₃ ⁻ , 2Cu + O ₂ → 2CuO
	Res.	690		469	Exo	22.5	22.9	2CuO
<i>culmno3hcit</i>	E1	25	90			-4.8	-4.0	-H ₂ O
	E2	207	575	233	Exo	-72.7	-78.1	-(L ^M) ⁻ , -Hcit, -NO ₃ ⁻ , Cu + 1/2O ₂ → CuO
	Res.	575		510	Exo	22.1	18.2	CuO

Los termogramas de los compuestos aquí analizados muestran la presencia de dos etapas tal y como se describe a continuación:

- En la etapa inicial tiene lugar la pérdida de las moléculas de agua. Ésta comienza a temperatura ambiente y finaliza a 97 °C para *culcit* (exp.: 3.6 %, calc.: 4.9 %), a 51 °C para *culhcith2o* (exp.: 7.0 %, calc.: 7.4 %), a 103 °C para *culno3cit* (exp.: 2.9 %, calc.: 5.2 %) y a 90 °C para *culmno3hcit* (exp.: 4.8 %, 4.0 %).
- La segunda etapa es más complicada de interpretar puesto que se suman diversos procesos exotérmicos, como la descomposición de los ligandos orgánicos y de los aniones inorgánicos junto con la formación de óxido de cobre. Dicha etapa se desarrolla entre 197 y 525 °C para *culcit* (exp.: 77.8 %, calc.: 73.3 %), entre 220 y 525 °C para *culhcith2o* (exp.: 75.8 %, calc.: 75.9 %), entre 225 y 690 °C para *culno3cit* (exp.: 73.5 %, calc.: 71.9 %) y entre 207 y 575 °C para *culmno3hcit* (exp.: 72.7 %, 78.1 %).

4.2.5.3. Compuestos de tiosemicarbazonacobre(II) con nucleótidos monofosfato: adenosina-5'-monofosfato (H₂AMP), citidina-5'-monofosfato (H₂CMP).

- (CuL)₂(AMP)(H₂O)₈ *culamp*, [Cu(L^M)₂(AMP)(H₂O)₈ *culmamp*, (CuL)₂(CMP)(H₂O)₆ *culcmp* y [Cu(L^M)₂(CMP)(H₂O)₉ *culmcmp*.

El análisis térmico de los compuestos *culamp*, *culmamp*, *culcmp* y *culmcmp* se muestra en la Figura 4.43. Los resultados más importantes derivados del estudio de sus termogramas se recogen en la Tabla 4.37.

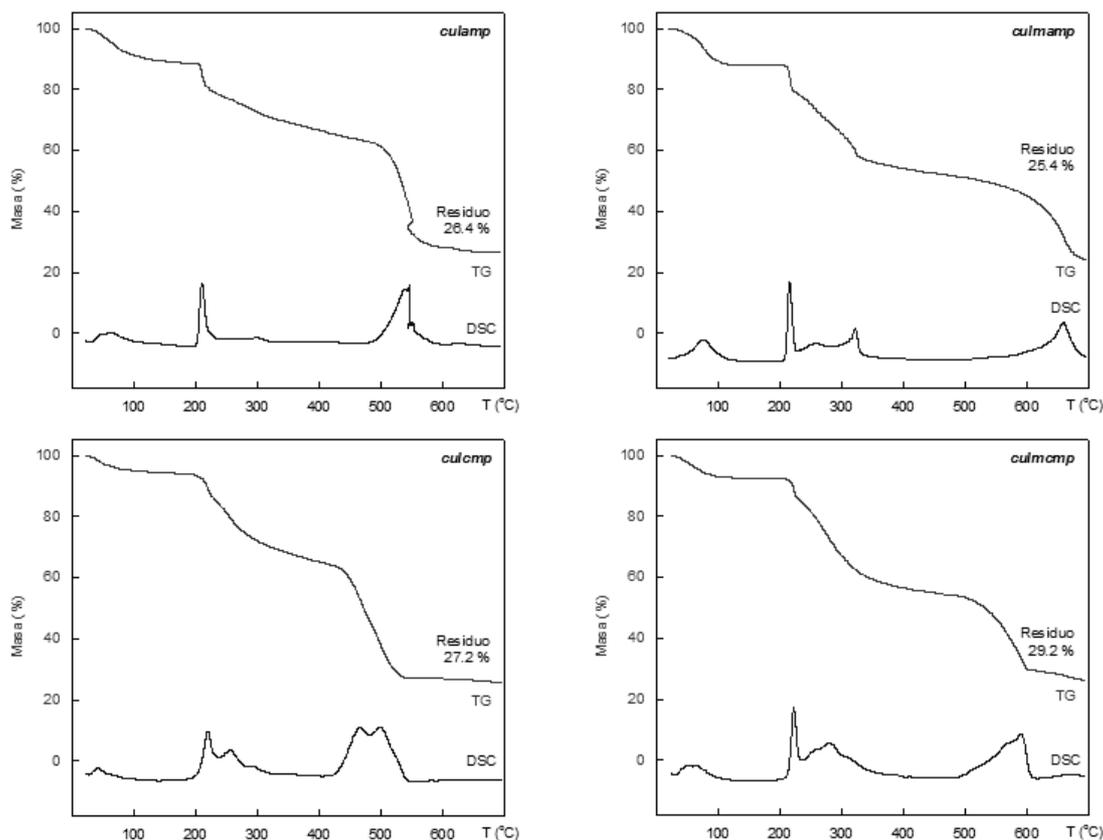


Figura 4.43. Curvas de descomposición térmica para los compuestos *culamp*, *culmamp*, *culcmp* y *culmcmp*.

Tabla 4.37. Análisis termogravimétrico de los compuestos *culamp*, *culmamp*, *culcmp* y *culmcmp*.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>culamp</i>	E1	25	180			-11.5	-15.0	-8H ₂ O
	E2	200	670	209	Exo	-62.1	-61.0	-2L ⁻ , -(5'-AMP) ²⁻ ,
				536	Exo			1/2Cu + 1/4O ₂ → 1/2CuO, +1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂
	Res.	670				26.4	24.0	1/2CuO + 1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂
<i>culmamp</i>	E1	25	130	76	Exo	-12.3	-14.6	-8H ₂ O
	E2	207	680	215	Exo	-62.3	-62.1	-2(L ^M) ⁻ , -(5'-AMP) ²⁻ ,
				322	Exo			1/2Cu + 1/4O ₂ → 1/2CuO, +1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂
	Res.	680		660	Exo	25.4	23.3	1/2CuO + 1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂
<i>culcmp</i>	E1	25	119			-5.6	-12.0	-6H ₂ O
	E2	186	540	220	Exo	-66.8	-62.4	-2L ⁻ , -(5'-CMP) ²⁻ ,
				256	Exo			1/2Cu + 1/4O ₂ → 1/2CuO, +1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂
			465	Exo				
			499	Exo				
	Res.	540				27.2	25.6	1/2CuO + 1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂

Tabla 4.37. Análisis termogravimétrico de los compuestos *culamp*, *culmamp*, *culcmp* y *culmcmp* (Continuación).

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>culmcmp</i>	E1	25	131			-7.6	-16.5	-9H ₂ O
	E2	210	615	222	Exo	-62.8	-60.0	-2(L ^M) ⁻ , -(5'-CMP) ²⁻ ,
				279	Exo			1/2Cu + 1/4O ₂ → 1/2CuO,
				589	Exo			+1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂
Res.	615				29.2	23.5	1/2CuO + 1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂	

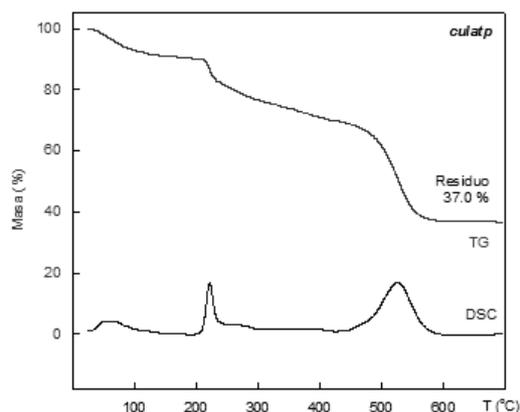
Los termogramas de estos compuestos presentan dos etapas bien diferenciadas, aunque la segunda de ellas puede estar compuesta por varios procesos solapados:

- La primera etapa está relacionada con la deshidratación de los compuestos. Dicho proceso comienza a temperatura ambiente y finaliza a 180 °C para *culamp* (exp.: 11.5 %, calc.: 15.0 %), a 130 °C para *culmamp* (exp.: 12.3 %, calc.: 14.6 %), a 119 °C para *culcmp* (exp.: 5.6 %, calc.: 12.0 %) y a 131 °C para *culmcmp* (exp.: 7.6 %, 16.5 %).
- La etapa segunda, compuesta por varios procesos exotérmicos, engloba las reacciones de descomposición de las tiosemicarbonas y de los nucleótidos junto con la generación de óxido de cobre y de fosfato de cobre. Dicha etapa se desarrolla entre 200 y 670 °C para *culamp* (exp.: 62.1 %, calc.: 61.0 %), entre 207 y 680 °C para *culmamp* (exp.: 62.3 %, calc.: 62.1 %), entre 186 y 540 °C para *culcmp* (exp.: 66.8 %, calc.: 62.4 %) y entre 210 y 615 °C para *culmcmp* (exp.: 62.8 %, 60.0 %).

4.2.5.4. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenosín-5'-trifosfato (H₄ATP).

➤ (CuL)₃(H₂ATP)(ClO₄)(H₂O)₈ *culatp*.

El termograma del compuesto *culatp* puede observarse en la Figura 4.44, mientras que la información más importante obtenida a partir de su estudio se resume en la Tabla 4.38.

Figura 4.44. Curvas de descomposición térmica para el compuesto *culatp*.Tabla 4.38. Análisis termogravimétrico del compuesto *culatp*.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>culatp</i>	E1	25	175			-9.5	-9.9	$-8H_2O$
	E2	205	590	209	Exo	-53.0	-59.3	$-2L^-, -(H_2ATP)^{2-},$
				536	Exo			$3/2Cu_2P_2O_7$
	Res.	590				37.0	30.8	$3/2Cu_2P_2O_7$

Los procesos que tienen lugar en las dos etapas en que se divide el termograma de *culatp* coinciden en cuanto a su naturaleza con los observados en los compuestos formados por entidades tiosemicarbonacobre(II) y nucleótidos monofosfato:

- La etapa inicial evidencia la pérdida de las moléculas de agua, proceso que transcurre desde temperatura ambiente hasta 175 °C y que lleva asociada una disminución de masa (exp.: 9.5 %, calc.: 9.9 %).
- La segunda etapa engloba los procesos exotérmicos de descomposición de los ligandos orgánicos y la formación de difosfato de cobre(II). Dicha etapa se desarrolla entre 205 y 590 °C para *culatp* (exp.: 53.0 %, calc.: 59.3 %).

4.2.5.5. Análisis de los residuos mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina.

Las distintas experiencias de descomposición térmica realizadas sobre los compuestos *culhcith2o*, *culno3cit*, *culmno3hcit*, *culamp*, *culmamp*, *culcmp* y *culatp* han producido residuo suficiente como para ser analizado mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina. En la Figura 4.45 se muestran a modo de ejemplo los difractogramas de los residuos procedentes de *culhcith2o*, *culamp* y *culatp*.

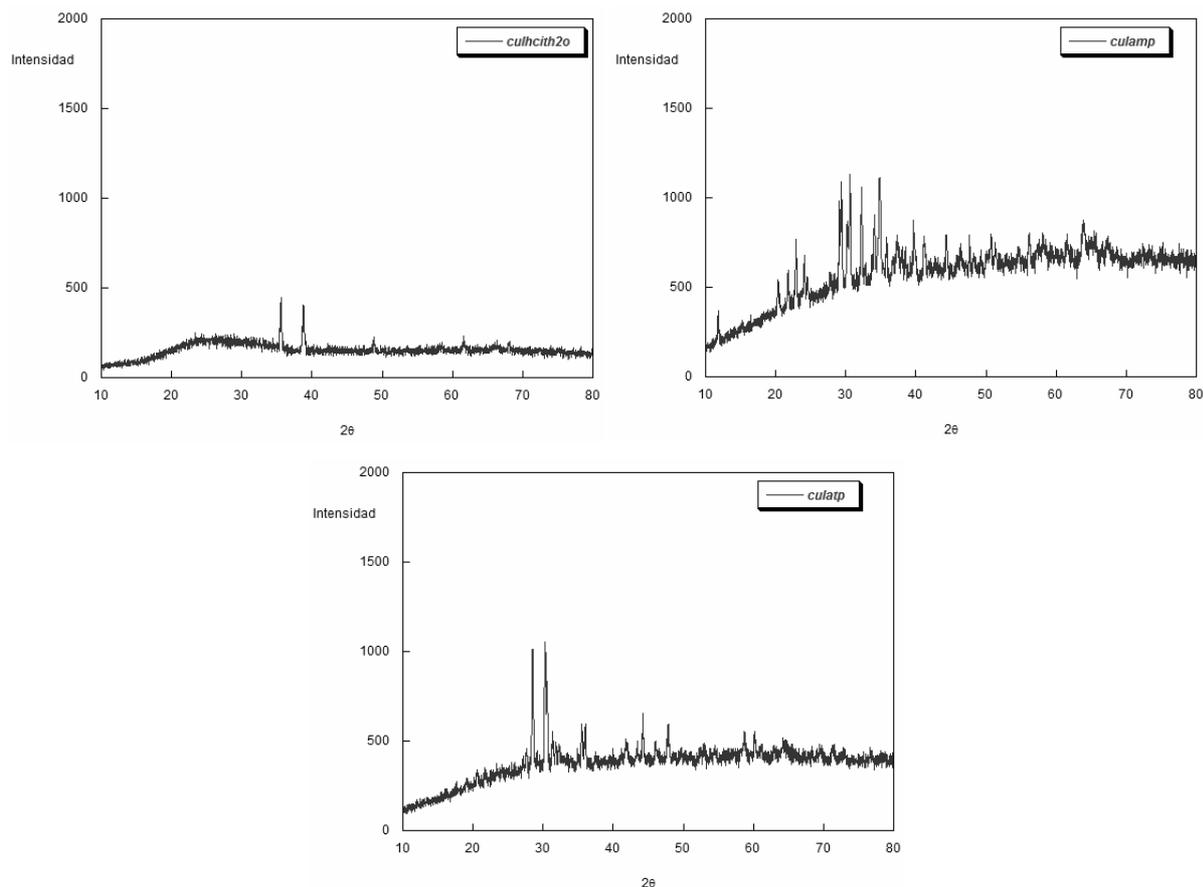


Figura 4.45. Difractogramas de rayos X de los residuos obtenidos tras la descomposición térmica de los compuestos *culhcith2o*, *culamp* y *culatp*.

En los compuestos con citosina (*culhcith2o*, *culno3cit* y *culmno3hcit*) se encuentra que el residuo obtenido corresponde a CuO (JCPDS N°. 72–0629 y 74–1021). El residuo correspondiente a los compuestos con nucleótidos monofosfato (*culamp*, *culmamp* y *culcmp*) es una mezcla constituida por CuO y $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS N°. 80–0991). En *culatp*, su residuo ya no indica presencia de óxido ni de fosfato de cobre(II) sino que se genera pirofosfato de cobre(II), $\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (JCPDS N°. 21–0299). Este último resultado sugiere la presencia de polifosfatos en *culatp* y que la integridad del nucleótido se preserva en el proceso de coordinación.

4.2.5.6. Discusión.

Las curvas de descomposición térmica de los compuestos analizados en este Capítulo muestran dos etapas bien diferenciadas en todos los casos.

- El primer proceso se encuentra relacionado con la deshidratación de los compuestos. Esta etapa se desarrolla desde temperatura ambiente hasta 51 – 103 °C para los compuestos nucleobases (*culade*, *culcit*, *culhcith2o*, *culno3cit* y *culmno3hcit*). Sin embargo, esta etapa se prolonga hasta temperaturas más elevadas para los compuestos que contienen

algún nucleótido (119 °C para **culcmp**, 130 °C para **culmamp**, 131 °C para **culmcmp**, 175 °C para **culatp** y 180 °C para **culamp**). El aumento de la temperatura final de esta etapa en estos compuestos puede estar relacionado con que las moléculas de agua estén más ocluidas dentro de su red cristalina por la presencia de los nucleótidos, muy firmemente unidas a ellos mediante puentes de hidrógeno o bien se trata de agua coordinada.

- La segunda etapa comprende procesos exotérmicos de pirólisis de los ligandos tiosemicarbona y de las biomoléculas. Dicha etapa finaliza en temperaturas comprendidas entre 525 °C para **culcit** y **culhcith2o** y 690 °C para **culno3cit**.

4.2.6. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

4.2.6.1. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).

➤ $[\{\text{CuL}\}\{\text{(CuL)(H}_2\text{O)}\}\{\text{ade}\}](\text{ClO}_4)$ **culade**.

El espectro de RPE en banda Q realizado a partir de una muestra pulverulenta del complejo **culade** (Figura 4.46) ofrece una señal rómbica con líneas estrechas, entre 60 y 100 G, y valores del tensor g de $g_1 = 2.175$, $g_2 = 2.052$ y $g_3 = 2.043$.

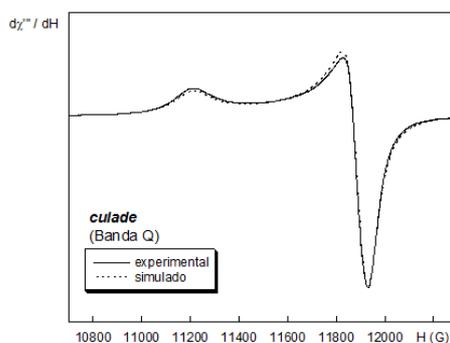


Figura 4.46. Espectro de RPE en banda Q del compuesto **culade** a 290 K.

4.2.6.2. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit).

- $(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ **culcit**, $[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)$ **culhcrit** y $[\text{CuL}(\text{Hcit})](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **culhcrit2o**.

La Figura 4.47 recoge los espectros de RPE en banda Q a temperatura ambiente para los compuestos **culcit**, **culhcrit** y **culhcrit2o**. Además, puede verse también el espectro en banda X del complejo **culhcrit** a diferentes temperaturas, que van desde 298 hasta 4 K.

La señal de RPE en banda X para **culhcrit** es de tipo axial y, aunque su intensidad aumenta considerablemente al descender la temperatura, el tensor g apenas sufre variación. Así, se obtienen valores de $g_{\parallel} = 2.166$ y $g_{\perp} = 2.045$ para 298 K y de $g_{\parallel} = 2.174$ y $g_{\perp} = 2.041$ para 4 K.

Los tres espectros obtenidos en banda Q muestran señales rómbicas, aunque en **culcit** no es tan evidente e incluso no es descartable que se trate de una mezcla de fases, con valores de g muy similares en todos ellos: $g_1 = 2.173$, $g_2 = 2.053$ y $g_3 = 2.037$ para **culcit**, 2.169, 2.047 y 2.037 para **culhcrit** y 2.168, 2.048 y 2.033 para **culhcrit2o**, respectivamente.

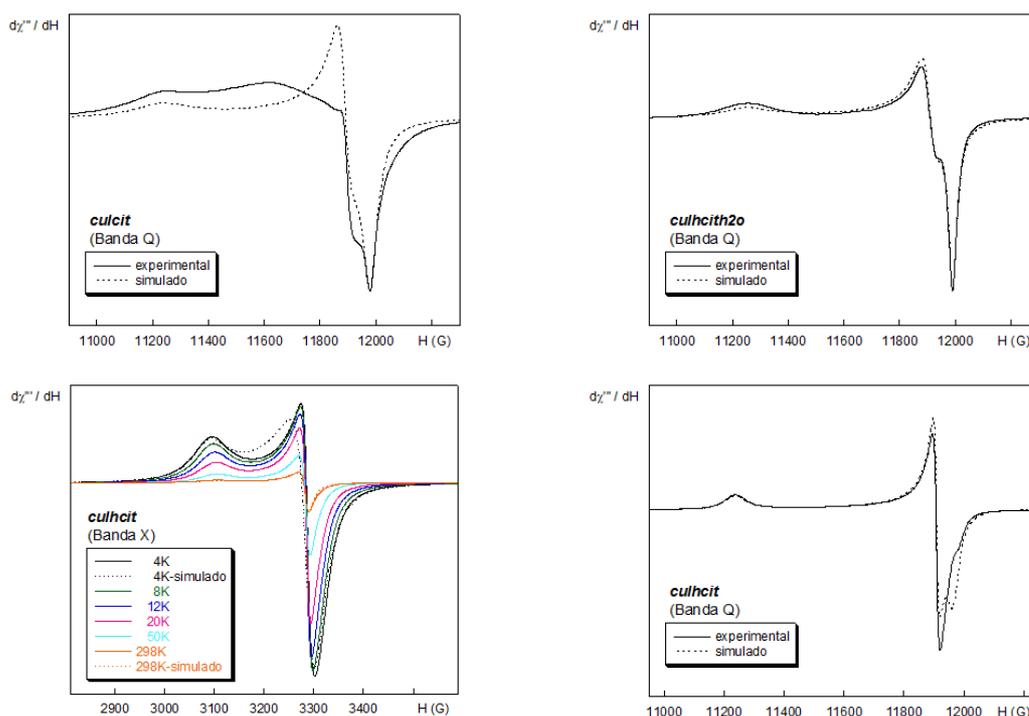


Figura 4.47. Espectros de RPE en banda Q de los compuestos **culcit** y **culhcrit2o** a 290 K y de **culhcrit** a 298 K. Se muestra también el espectro de RPE en banda X de **culhcrit** a distintas temperaturas.

- $(\text{CuL})_2(\text{cit})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ **culno3cit** y $\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{Hcit})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ **culmno3hcrit**.

El espectro de RPE en banda Q de **culno3cit**, el cual se muestra en la Figura 4.48, posee una señal axial invertida con valores de $g_{\parallel} = 2.052$ y $g_{\perp} = 2.110$. Este espectro parece ser un

antiferrodistortivo clásico, con dos crómoforos no equivalentes formando un ángulo de 90° o muy próximo a él. De ser así, la g_\perp observada sería el promedio entre la verdadera g_\parallel y la aparente g_\parallel medida.

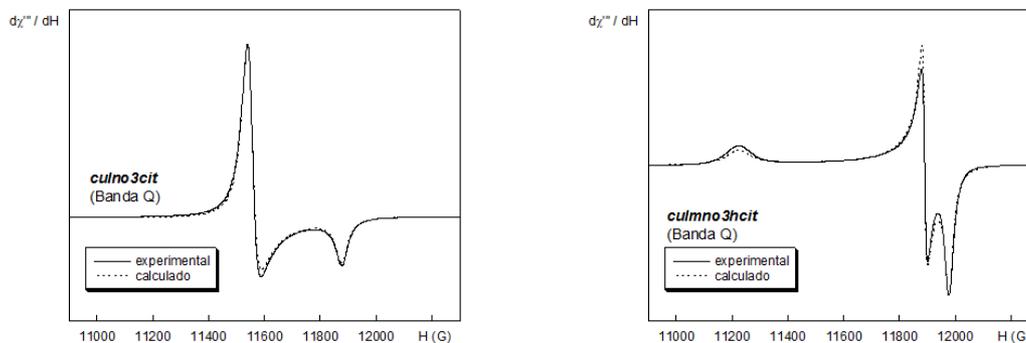


Figura 4.48. Espectros de RPE en banda Q del compuesto **culno3cit** y **culmno3hcit** a 290 K.

El espectro de RPE en banda Q de **culmno3hcit**, el cual se muestra en la *Figura 4.48*, posee una señal rómbica con valores de $g_1 = 2.172$, $g_2 = 2.050$ y $g_3 = 2.035$.

4.2.6.3. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleótidos monofosfato: adenosina-5'-monofosfato (H_2AMP) y citidina-5'-monofosfato (H_2CMP).

➤ $(CuL)_2(AMP)(H_2O)_8$ **culamp**, $[Cu(L^M)]_2(AMP)(H_2O)_8$ **culmamp**, $(CuL)_2(CMP)(H_2O)_8$ **culcmp** y $[Cu(L^M)]_2(CMP)(H_2O)_9$ **culmcmp**.

Los compuestos **culamp**, **culmamp**, **culcmp** y **culmcmp** han sido analizados mediante Resonancia Paramagnética Electrónica en banda Q a 290 K. Sus espectros quedan recogidos en la *Figura 4.49*.

Los espectros de **culamp** y **culmamp** son similares, y ambos presentan el problema de que parece sobrar alguna señal. Es por ello que puede darse una mezcla de fases o la existencia de algún "turning point" por efecto de lo estrechas que son algunas de las componentes. También podríamos tener algún efecto de canje, si hay cobres magnéticamente diferentes, e incluso un desdoblamiento a campo nulo, aunque al no verse señal a campo mitad esto último es muy poco probable. Los ajustes realizados dejando fuera una de las señales dan como resultado simetrías rómbicas con valores de g_1 , g_2 y g_3 de 2.188, 2.067 y 2.041 para **culamp** y 2.183, 2.066 y 2.048 para **culmamp**, respectivamente.

El compuesto **culcmp** presenta una señal rómbica en su espectro de RPE, con valores para las componentes del tensor g de $g_1 = 2.189$, $g_2 = 2.064$ y $g_3 = 2.045$.

La señal de RPE del compuesto **culmcmp** es ancha y no está bien resuelta, probablemente porque está producida por varios cromóforos magnéticamente no equivalentes y con interacciones dipolares apreciables. Se puede ajustar de forma aparentemente aceptable, pero los valores de g obtenidos ($g_1 = 2.140$, $g_2 = 2.083$ y $g_3 = 2.055$), que seguramente no son los únicos válidos, no aportan información real por tratarse de valores de canje.

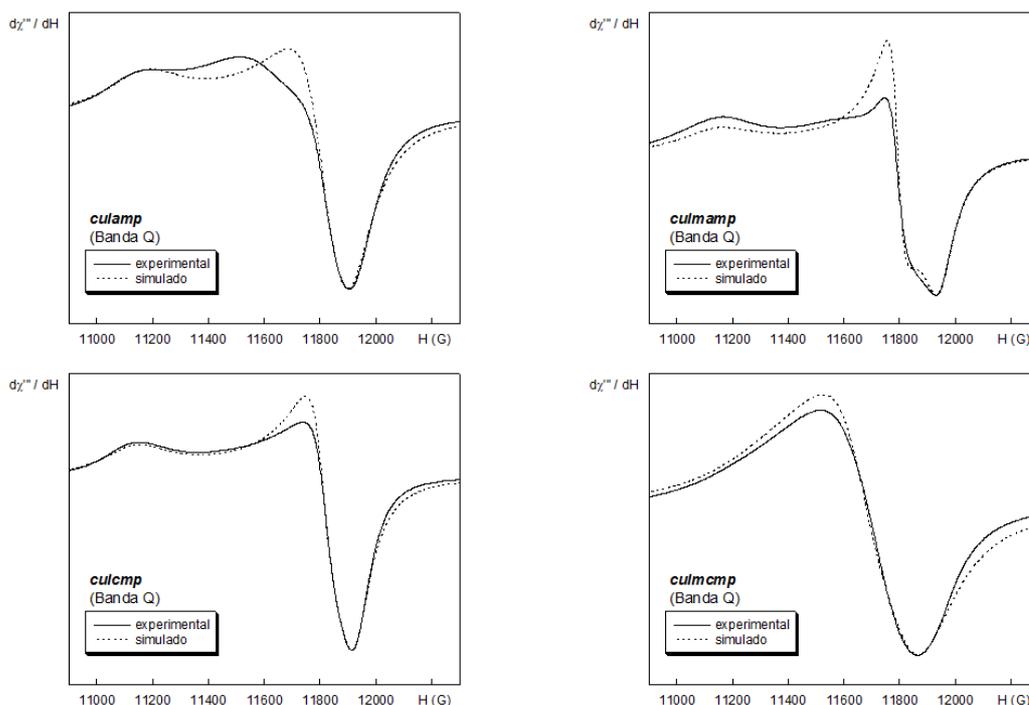


Figura 4.49. Espectros de RPE en banda Q del compuesto **culamp**, **culmamp**, **culcmp** y **culmcmp** a 290 K.

4.2.6.4. Compuesto de tiosemicarbazoncobre(II) con adenosín-5'-trifosfato (H_4ATP).

➤ $(CuL)_3(H_2ATP)(ClO_4)(H_2O)_8$ **culatp**.

El espectro de RPE del compuesto **culatp** (Figura 4.50) muestra una señal muy ancha (120 – 270 G) que dificulta su interpretación. En principio parece que se trata de un espectro rómbico con $g_1 = 2.170$, $g_2 = 2.082$ y $g_3 = 2.058$. Los valores de g_1 y g_3 son seguros la g_2 podría estar mal calculada y ser simplemente un “turning point”. Existen también otros posibles ajustes razonables para este espectro, por ejemplo un ajuste como axial con una g_{\perp} de 2.064.

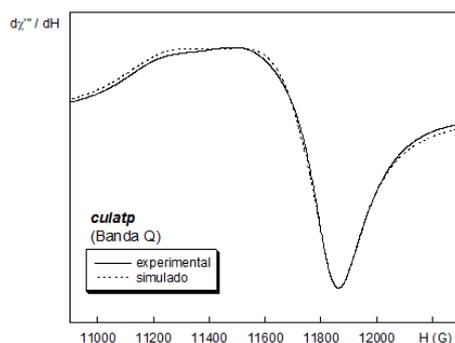


Figura 4.50. Espectro de RPE en banda Q del compuesto **culatp** a 290 K.

4.2.6.5. Discusión.

En los espectros de RPE de los compuestos aquí estudiados no se observan señales a campo mitad ni estructuras hiperfinas. Estos datos son indicativos de sistemas magnéticamente acoplados aunque las interacciones que se dan entre ellos sean muy débiles.

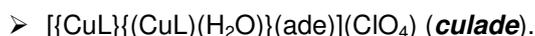
Los espectros de **culade**, **culhcit**, **culhcith2o**, **culmno3cit** y **culcmp** son característicos de un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$, compatible con simetrías piramidal de base cuadrada, plano-cuadrada y tetragonal alargada. En cuanto a **culno3cit**, en el caso de que el espectro correspondiese a un único cromóforo y no a un antiferrodistortivo, podría atribuirse a un estado fundamental d_{z^2} .

Por otra parte, los compuestos que contienen entidades tiosemicarbonacobre(II) y nucleobases poseen un valor medio del tensor g (2.090 para **culade**, 2.088 para **culcit**, 2.085 para **culhcit**, 2.084 para **culhcith2o**, 2.091 para **culno3cit** y 2.086 para **culmno3hcit**) similar a los recogidos en la bibliografía⁴⁹⁶ para otros derivados de Cu(II) con nucleobases. Estos valores del tensor g son también muy próximos a los hallados en los compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con nucleótidos, 2.099 para **culamp**, **culmamp** y **culcmp**; 2.093 para **culmcmp** y 2.103 para **culatp**.

⁴⁹⁶ (a) Choquesillo-Lazarte, D.; Domínguez-Martín, A.; Matilla-Hernández, A.; Medina-Revilla, C. S.; González-Pérez, J. M.; Castiñeiras, A.; Niclós-Gutiérrez, J. *Polyhedron*, **2010**, *29*, 170. (b) García-Giménez, J. L.; Alzuet, G.; González-Álvarez, M.; Castiñeiras, A.; Liu-González, M.; Borrás, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7178. (c) González-Pérez, J. M.; Alarcón-Payer, C.; Castiñeiras, A.; Pivetta, T.; Lezama, L.; Choquesillo-Lazarte, D.; Crisponi, G.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 877. (d) Mastropietro, T. F.; Armentano D.; Grisolia, E.; Zanchini, C.; Lloret, F.; Julve, M.; De Mundo, G. *Dalton Trans.* **2008**, 514. (e) Pérez-Yáñez, S.; Castillo, O.; Cepeda, J.; García-Terán, J. P.; Luque, A.; Román, P. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 211.

4.2.7. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

4.2.7.1. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con adenina (Hade).



La evolución térmica de χ_m y $\chi_m T$ para el compuesto **culade** se proporciona en la *Figura 4.51*. La susceptibilidad magnética muestra una curva ascendente conforme se baja la temperatura hasta alcanzar un máximo a 19 K. Posteriormente la gráfica cae hasta establecer un mínimo hacia 3.5 K y asciende de nuevo a menores temperaturas. La curva es característica de un comportamiento antiferromagnético predominante, con una constante de Curie $C_m = 0.981 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y una temperatura de Weiss $\theta = -31.8 \text{ K}$. Desgraciadamente, todos los intentos por ajustar los datos experimentales a expresiones válidas para dímeros o cadenas de iones Cu(II) han sido infructuosas.

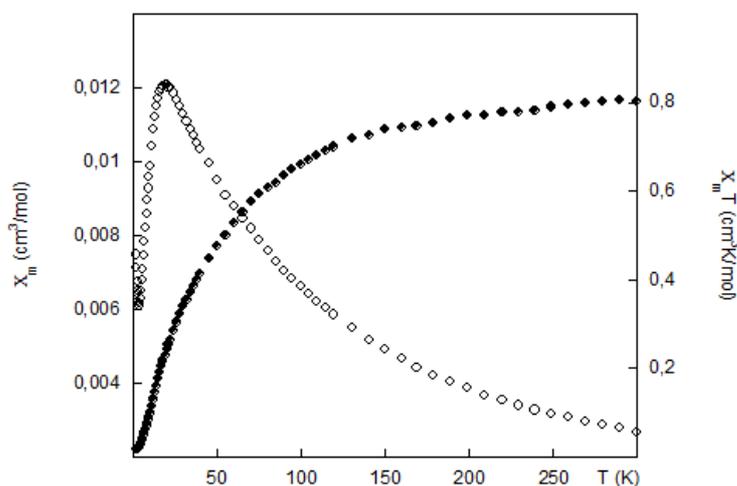


Figura 4.51. Representaciones de χ_m (OOO) y $\chi_m T$ (●●●) vs. T para el compuesto **culade**.

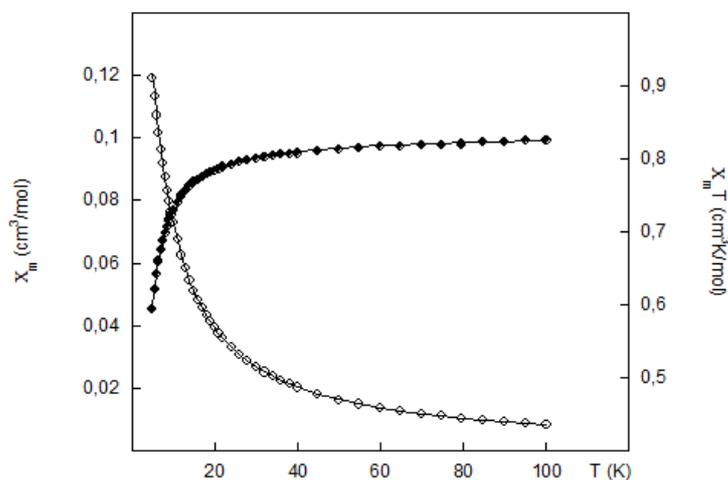
4.2.7.2. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con citosina (Hcit).



La *Figura 4.52* muestra la variación de la susceptibilidad magnética (χ_m) y del producto $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo **culhcit**. La temperatura de Weiss (θ) es -1.4 K y la constante de Curie (C_m) es $0.837 \text{ cm}^3\text{K/mol}$. Observando las curvas experimentales obtenidas para **culhcit** se aprecia que la susceptibilidad magnética (χ_m) aumenta a medida que se descende la temperatura mientras que el valor del producto $\chi_m T$ decrece de forma continuada. Estas curvas son habituales en compuestos que presentan interacciones antiferromagnéticas. Los datos experimentales de susceptibilidad han sido ajustados teóricamente a partir de la expresión de Bleany–Bowers⁴⁹⁷ para compuestos dinucleares de Cu(II) derivada del Hamiltoniano de espín

⁴⁹⁷ Bleany, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 451.

isotrópico de Heisenberg: $H = -2JS_1S_2$. El mejor ajuste por mínimos cuadrados que se ha podido obtener corresponde a los parámetros $J/K = -2.3$ K y $g = 2.109$, valor este último similar al obtenido a partir de las medidas de RPE, que es $g = 2.085$.



culhcit: $J/K = -2.3$ K (-1.60 cm⁻¹), $g = 2.109$

Figura 4.52. Representaciones de χ_m (○) y $\chi_m T$ (●) vs. T para el compuesto **culhcit**.

4.2.7.3. Discusión.

Las medidas realizadas sobre el compuesto **culhcit** indican el establecimiento de unas interacciones antiferromagnéticas débiles, en buen acuerdo con la naturaleza monomérica de su estructura molecular. Los posibles caminos de canje deben implicar, por tanto, interacciones no covalentes.

En este sentido, cabe destacar el apilamiento π - π descrito en el *Apartado 4.2.2.4* de la presente *Memoria*, que involucra a anillos quelato de diferentes entidades $[\text{CuL}(\text{Hcit})]^+$ con distancias entre centroides comprendidas entre 3.25 y 3.73 Å, si bien resulta más esclarecedor apuntar que la separación entre el átomo de cobre de un monómero y el de nitrógeno N3 del vecino es de tan sólo 2.92 Å. La distancia mínima entre centros paramagnéticos relacionados por este tipo de interacciones en **culhcit** es Cu1A...Cu1B: 4.601 Å. La propagación de la interacción magnética a través de apilamiento π - π ha sido descrita para monómeros⁴⁹⁸ y dímeros⁴⁹⁹ de Cu(II).

Otra posible vía de canje serían los enlaces de hidrógeno, que en nuestro compuesto conectan, como más próximos, los ya mencionados centros Cu1A y Cu1B. El establecimiento de interacciones magnéticas, a veces incluso intensas, entre monómeros de iones Cu(II) ha sido demostrado mediante estudios experimentales⁵⁰⁰ y teóricos⁵⁰¹.

⁴⁹⁸ Das, S.; Muthukumaragopal, G. P.; Pal, S. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1102.

⁴⁹⁹ Hou, C.; Shi, J.-M.; Sun, Y.-M.; Shi, W.; Cheng, P.; Liu, L.-D. *Dalton Trans.* **2008**, 5970.

⁵⁰⁰ (a) Plass, W.; Pohlmann, A.; Rautengarten, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4207. (b) Tang, J.; Sánchez Costa, J.; Golobic, A.; Kozlevcar, B.; Rotertazzi, A.; Vargiu, A. V.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5473.

La existencia de interacciones interdinucleares en el compuesto **culade** no es descartable. Sin embargo, la debilidad de las mismas observada en **culhct** sugiere que el comportamiento antiferromagnético predominante en **culade** pudiera verse altamente influido por las interacciones intramoleculares.

⁵⁰¹ (a) Desplanches, C; Ruiz, E.; Alvarez, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 2614–2615; (b) Desplanches, C; Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Álvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197–5205.

4.3. INTERACCIÓN DE IONES Cu(II) Y ENTIDADES TIOSEMICARBAZONACOBRE(II) CON TIOLES CELULARES.

4.3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.

4.3.1.1. Compuesto de Cu(I) con 2-mercaptoetanol (HS-CH₂-CH₂-OH).

➤ Cu(S-CH₂-CH₂-OH)·0.67H₂O (*cumerc*).

Se preparan dos disoluciones acuosas. En una de ellas se disuelve Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.185 g, 0.5 mmol) en 30 ml de disolvente y en la otra 2-mercaptoetanol (0.391 g, 5 mmol) en 10 ml de agua. Seguidamente se vierte la disolución del tiol sobre la de Cu(II), resultando una suspensión amarilla a pH = 1.6 que se filtra al cabo de una hora. Se obtienen 0.072 g de un sólido color yema (*cumerc*) que se lava con un poco de agua con tiol y se seca a vacío. Rdto.: 91 %.

Tabla 4.39. Análisis elemental del compuesto *cumerc*.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: <i>cumerc</i> (152.68 g/mol)	15.67	3.70	0.00	20.73
Calculado: C ₂ H _{6.34} CuO _{1.67} S	15.73	4.18	0.00	21.00

4.3.1.2. Compuestos de tiosemicarbazona cobre(II) con 2-mercaptoetanol.

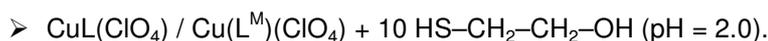
➤ CuL(ClO₄) / Cu(L^M)(ClO₄) + 10 HS-CH₂-CH₂-OH (pH = 7.4).

Se disuelve Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.185 g, 0.5 mmol) en 20 ml de agua y a esta disolución se añade la tiosemicarbazona HL (0.090 g, 0.5 mmol) en sólido. Al cabo de 30 minutos de reacción se filtra por gravedad y el filtrado resultante se vierte sobre otra disolución de 2-mercaptoetanol (0.391 g, 5 mmol) en 30 ml de agua que ha sido previamente llevada a pH = 7.4 con NaOH. Se obtiene una suspensión marrón a pH = 2.1 que es basificada hasta 7.4 observándose que dicha suspensión va desapareciendo paulatinamente y en su lugar se tiene una disolución amarilla donde posteriormente aparece un precipitado del mismo color. Al cabo de 2 horas de reacción con agitación se filtra la suspensión, aislándose un sólido amarillo que resulta ser HL⁵⁰², (0.083 g).

Se repite el proceso anterior empleando HL^M (0.094 g, 0.5 mmol) en lugar de HL. En esta ocasión se obtiene inicialmente una suspensión marrón a pH = 2.0 y al añadir NaOH hasta pH = 7.4 se aprecian las mismas etapas que en el caso anterior. El sólido amarillo que se obtiene es HL^{M 503}, (0.080 g).

⁵⁰² Bandas de IR de la tiosemicarbazona HL aislada (cm⁻¹): 3358(f), 3279(f), 3189(f), 2957(d), 1621(f), 1589(f), 1539(mf), 1467(mf), 1437(f), 1359(f), 1286(mf), 1249(mf), 1151(m), 1114(f), 1090(m), 1066(d), 998(m), 938(m), 880(m), 814(m), 775(f), 743(m), 646(m), 625(m), 556(m), 518(m), 453(d), 418(m).

⁵⁰³ Bandas de IR de la tiosemicarbazona HL^M obtenida (cm⁻¹): 3287(m), 3136(d), 2942(d), 1587(f), 1552(mf), 1531(mf), 1471(mf), 1434(mf), 1379(d), 1319(d), 1292(d), 1264(mf), 1246(mf), 1229(mf), 1151(m), 1109(f), 1086(f), 1038(f), 996(f), 927(m), 886(m), 780(mf), 748(d), 676(f), 663(m), 625(m), 610(d), 584(m), 520(m), 415(m).



En estas reacciones de síntesis se han repetido los pasos anteriores sin basificar la mezcla final hasta pH = 7.4.

El experimento con HL conduce a la formación de una suspensión marrón a pH = 2.0 que se filtra tras 1 hora de reacción obteniendo un precipitado marrón no identificado, **culmerc**⁵⁰⁴ (0.071 g), y un filtrado amarillo anaranjado que es guardado en un vaso de precipitados a temperatura ambiente. Al cabo de mes y medio, aparecen cristales de color ámbar en las aguas madres que corresponden al derivado catiónico del ligando tiosemicarbona empleado, $(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ ⁵⁰⁵.

Los resultados obtenidos tras la prueba realizada con HL^M son análogos a los expuestos para HL. En esta experiencia se obtiene una suspensión marrón a pH = 2.0 que se filtra a vacío al cabo de una hora de reacción. Se aislan 0.058 g de un sólido marrón, **culmmerc**⁵⁰⁶, y un filtrado amarillo. En estas aguas madres aparecen cristales de HL^M⁵⁰⁷ tras 20 días de reposo a temperatura ambiente, y 10 días después se aislan otros cristales pertenecientes a $(\text{H}_2\text{L}^{\text{M}})(\text{ClO}_4)$ ⁵⁰⁸.

Tabla 4.40. Análisis elemental de los compuestos **culmerc** y **culmmerc**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: culmerc ^[a]	18.30	3.44	3.44	22.07
Encontrado: culmmerc ^[a]	18.85	3.65	2.20	18.82

[a]: El resultado de este análisis elemental no se ha podido ajustar satisfactoriamente a ninguna fórmula empírica.

4.3.1.3. Compuestos de Cu(II) con glutatión reducido (H_3GS) y oxidado (H_4GSSG).



Se disuelve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 g, 0.5 mmol) en 10 ml de agua y se vierte el H_3GS (0.154 g, 0.5 mmol) en sólido, obteniendo una disolución grisácea a pH = 1.5. Esta disolución se

⁵⁰⁴ Bandas de IR del compuesto **culmerc** (cm^{-1}): 3400(m), 3186(m), 2919(d), 2861(d), 1622(m), 1521(m), 1471(m), 1430(m), 1356(m), 1272(m), 1209(m), 1109(m), 1046(f), 1017(f), 877(d), 763(d), 740(d), 624(d).

⁵⁰⁵ Bandas de IR del compuesto $(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (cm^{-1}): 3392(m), 3250(m), 3169(m), 3096(d), 1617(mf), 1586(m), 1513(mf), 1455(f), 1355(m), 1275(m), 1246(m), 1122(mf), 1084(mf), 1057(d), 919(m), 877(m), 855(m), 828(m), 770(f), 726(m), 622(m), 592(d), 549(d), 512(d), 449(d), 429(d).

⁵⁰⁶ Bandas de IR del compuesto **culmmerc** (cm^{-1}): 3279(f,a), 2913(m), 2861(m), 1463(d), 1395(m), 1276(d), 1211(d), 1148(d), 1123(d), 1045(mf), 1003(mf), 937(md), 827(md), 768(d), 740(d), 625(d).

⁵⁰⁷ Bandas de IR de la tiosemicarbona HL^M obtenida (cm^{-1}): 3445(d), 3286(f), 3135(d), 2935(m), 1588(m), 1550(f), 1528(mf), 1470(f), 1435(f), 1319(d), 1263(f), 1245(mf), 1228(f), 1152(m), 1110(m), 1038(m), 997(m), 928(d), 885(d), 780(f), 748(d), 674(m), 663(m,h), 622(m), 608(d), 584(d), 519(d), 414(d).

⁵⁰⁸ Bandas de IR del compuesto $(\text{H}_2\text{L}^{\text{M}})(\text{ClO}_4)$ (cm^{-1}): 3447(d), 3317(m), 3144(m), 3102(m), 3000(m), 1616(f), 1582(f), 1552(m,h), 1519(f), 1459(f), 1369(md), 1300(m), 1268(m), 1238(m), 1220(f), 1130(mf), 1094(f), 1067(f), 1042(f), 1007(m), 927(d), 905(d), 894(d), 775(m), 669(d), 620(m), 589(d), 512(d), 411(d).

basifica con NEt_3 hasta $\text{pH} = 7.4$, resultando una disolución azul oscura. Sobre ella se añade acetona y aparece un precipitado azul, el cual es filtrado, lavado con unos ml de acetona y secado a vacío. Se obtienen 0.150 g de un compuesto azul que denominamos **cugssg**. Rdto.: 33 %.

Tabla 4.41. Análisis elemental de los compuestos **cugssg**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: cugssg (926.96 g/mol)	33.65	5.64	10.44	6.72
Calculado: $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_{17}\text{S}_2$	33.69	5.76	10.58	6.92

4.3.1.4. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con glutatión reducido (H_3GS) y oxidado (H_4GSSG).



Se disuelve la sal de cobre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.111 g, 0.3 mmol) en 20 ml de agua y se añade HL (0.054 g, 0.3 mmol) en sólido. Se deja reaccionar durante 30 minutos y se filtra por gravedad. Sobre esta disolución se vierte otra de H_3GS (0.922 g, 3 mmol) basificada hasta $\text{pH} = 7.4$ con NaOH. En este punto se obtiene una disolución marrón con $\text{pH} = 4.2$, que se basifica nuevamente con NaOH hasta $\text{pH} = 7.4$; observándose que el color de la disolución va aclarándose a la vez que aparece precipitado de color amarillo pálido. Transcurridas dos horas de reacción, se filtra la suspensión, separándose un precipitado amarillo y un filtrado del mismo color. Se obtienen 0.020 g. de compuesto amarillo pálido, HL^{509} . Al día siguiente se recogen cristales amarillos de las aguas madres, que son nuevamente de HL.

Se repite esta misma prueba con el ligando tiosemicarbona HL^{M} (0.058g, 0.3 mmol). La suspensión verde–marrón inicial, que se encuentra a $\text{pH} = 4.3$, es basificada hasta $\text{pH} = 7.4$ con NaOH. La mezcla va tornando de color adquiriendo un tono verde amarillento. Transcurridas dos horas de reacción, se filtra la suspensión obtenida, apareciendo 0.048 g de un compuesto de color verde oliva, cuyo espectro de IR^{510} coincide con el de HL^{M} .

Al repetir las pruebas anteriores empleando H_4GSSG (0.184 g, 3 mmol) no se observa la aparición de precipitado en ninguno de los dos casos, en ambas pruebas se obtienen disoluciones de color verde oscuro.

⁵⁰⁹ Bandas de IR de la tiosemicarbona HL aislada (cm^{-1}): 3435(f), 3263(f), 3160(f), 1611(mf), 1589(d), 1524(mf), 1463(f), 1431(f), 1363(f), 1297(f), 1235(d), 1151(d), 1112(f), 1089(d), 1065(d), 999(d), 934(d), 878(m), 822(m), 778(m), 742(d), 623(m), 479(f), 451(d), 422(f).

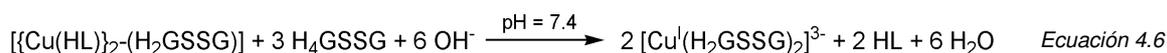
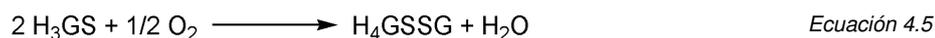
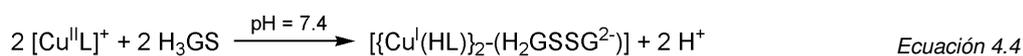
⁵¹⁰ Bandas de IR de la tiosemicarbona HL^{M} obtenida (cm^{-1}): 3434(d), 3286(f), 3140(d), 2955(d), 1587(m), 1553(mf), 1529(mf), 1472(f), 1435(f), 1264(f), 1247(mf), 1229(f), 1152(m), 1111(m), 1086(m), 1040(m), 999(m), 929(d), 887(d), 781(f), 747(d), 677(m), 625(m), 609(d), 584(d), 521(d), 417(d).

4.3.1.5. Discusión.

Las reacciones de las entidades tiosemicarbonacobre(II) con 2-mercaptoetanol en relación estequiométrica 1:10 a pH = 7.4 no condujeron en un principio a la obtención de ningún complejo. No obstante, al dejar evolucionar la disolución con el tiempo, se observa que el tiol desplaza al ligando tiosemicarbona de la esfera de coordinación del Cu(II). Cuando estas reacciones se repiten a pH = 2.0 se obtienen compuestos, los cuales no han podido ser caracterizados con precisión, pero observando los resultados de los análisis elementales de *culmerc* y *culmmmerc* pueden proponerse algunas conclusiones:

- Ambos compuestos contienen un porcentaje significativo, aunque no muy elevado, de nitrógeno, por lo que deben contener al ligando tiosemicarbona.
- Estos compuestos poseen un contenido relativo en azufre muy superior al que corresponde para las entidades tiosemicarbonacobre(II), hecho que está en buen acuerdo con que ambos compuestos contengan 2-mercaptoetanol.

Al hacer reaccionar las entidades tiosemicarbonacobre(II) con glutatión reducido (H₃GS) en exceso de 1:10 y a pH = 7.4 se observa que el ligando tiosemicarbona es desplazado de la esfera de coordinación del Cu(II) y precipita en el medio de reacción. Al repetir esta misma prueba añadiendo de 1 en 1 los equivalentes de H₃GS sobre el complejo de Cu(II) y llevando la disolución a pH = 7.4 con NaOH diluido tras la adición de cada equivalente de tiol, se observa que el ligando tiosemicarbona comienza a precipitar en el medio de reacción a partir de tener un exceso tiosemicarbonacobre(II):tiol de 1:4. Las ecuaciones 4.4 – 4.6 muestran un posible mecanismo de reacción que explica el proceso observado.



Donde $[(\text{Cu}(\text{HL}))_2(\text{H}_2\text{GSSG})]$ no es una especie, sino el modo de mencionar un sistema de nuclearidad indefinida constituido por fragmentos $[\text{Cu}(\text{HL})]^+$ y $\text{H}_2\text{GSSG}^{2-}$.

La liberación del ligando tiosemicarbona como proceso concomitante al de reducción del ion Cu(II) muestra un buen acuerdo con los resultados estructurales publicados para los derivados de 2-piridinacarbonaldehído tiosemicarbonacobre(I), de fórmula $[\text{CuX}(\text{HL})(\text{PPh}_3)_2]$ (X = Cl, Br, I)⁵¹¹ y $\{\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{HL})_2(\text{PPh}_3)_4\}_n$ ⁵¹² y de 2-piridinacarbonaldehído N4-metiltiosemicarbonacobre(I), $[\text{CuBr}(\text{HL}^{\text{M}})(\text{PPh}_3)_2]$ ⁵¹³. En ellos se evidencia el carácter monodentado del ligando HL, que se une al Cu(I) únicamente a través del átomo de azufre tioamídico. El cambio de comportamiento del ligando, de tridentado a monodentado, ocasionaría una notable pérdida de estabilidad del

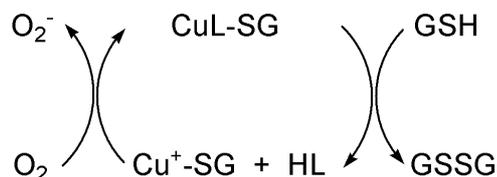
⁵¹¹ Lobana, T. S.; Sharma, R.; Butcher, R. J.; Castiñeiras, A.; Bermejo, E.; Bharatam, P. V. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1535.

⁵¹² Lobana, T. S.; Khanna, S.; Castiñeiras, A.; Hundal, G. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 454.

⁵¹³ Lobana, T. S.; Sharma, R.; Castiñeiras, A.; Butcher, R. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2698.

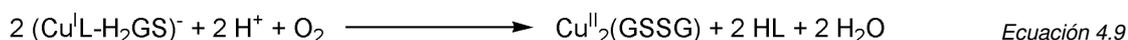
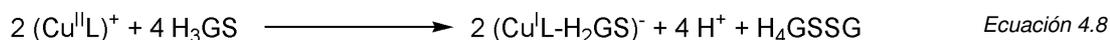
complejo y una mayor competencia respecto a otros ligandos blandos, tioles y disulfuros, presentes en el medio de reacción.

En la bibliografía⁵¹⁴ se recogen algunas propuestas de mecanismos de reacción entre entidades 2-piridinacarbaldéido tiosemicarbonacobre(II) y glutatión en los que intervienen procesos redox reversibles, tal y como se muestra en la *Ecuación 4.7*.



Ecuación 4.7

El desplazamiento de la tiosemicarbona durante el proceso de reducción con H₃GS ha sido descrito para compuestos de Cu(II) derivados de la 3-etoxi-2-oxobutilaldehído tiosemicarbona⁵¹⁵ y de la 2-tiofenocarbaldéido tiosemicarbona⁵¹⁶. No obstante, en la reacción descrita por las *Ecuaciones 4.4 – 4.6* no se observa que el ligando tiosemicarbona precipitado vuelva a unirse al Cu(II) y se redisuelva, quizás porque el exceso de glutatión empleado desplace esa reacción hacia la formación de las especies Cu⁺-GS y HL o bien por la influencia de la concentración o de la relación molar [CuL]⁺:H₃GS utilizadas. Asimismo, podría formarse un compuesto intermedio de Cu(I) con el ligando tiosemicarbona y el glutatión reducido, hecho que explicaría la aparición de una disolución de color gris. Posteriormente, el oxígeno atmosférico podría reoxidar el Cu(I) hasta Cu(II), formándose complejos con glutatión oxidado que dejarían a los ligandos tiosemicarbona fuera de la esfera de coordinación del catión metálico (*Ecuaciones 4.8 y 4.9*). Procesos de reoxidación similares a los descritos en la *Ecuación 4.9* darían lugar a la formación de especies de oxígeno activas (ROS). De cualquier manera, tal y como se verá en el *Apartado 4.3.2*, no hemos conseguido evidencias claras de la existencia de los aductos CuL-SG sugeridos en la *Ecuación 4.7*.



El empleo de glutatión oxidado (H₄GSSG) en exceso de 10:1 respecto a las entidades tiosemicarbonacobre(II) en medio acuoso a pH = 7.4 no conduce a la obtención de ningún precipitado en el seno de la disolución. De aquí se deduce que, en estas condiciones, el glutatión

⁵¹⁴ (a) Antholine, W. E.; Taketa, F. *J. Inorg. Biochem.* **1984**, *20*, 69. (b) Saryan, L. A.; Mailer, K.; Krishnamurti, C.; Antholine W.; Petering, D. H. *Biochem. Pharm.* **1981**, *30*, 1595.

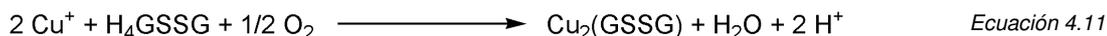
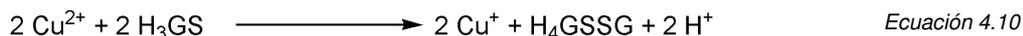
⁵¹⁵ García-Tojal, J.; García-Orad, A.; Serra, J. L.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *75*, 45.

⁵¹⁶ (a) Petering, D. H. *Bioinorg. Chem.* **1972**, *255*, 255. (b) Petering, D. H. *Bioinorg. Chem.* **1972**, *255*, 273.

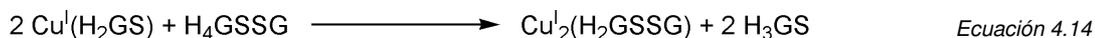
oxidado no es capaz de desplazar al ligando tiosemicarbazona de la esfera de coordinación del Cu(II) tal y como hemos visto que sí sucede al emplear glutatión reducido.

Si en lugar de un complejo de Cu(II) se emplea una sal como puede ser $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se repite la reacción con exceso 1:10 de H_3GS se obtiene en un principio una disolución azul de Cu(II) pH = 1.5 que va adquiriendo un color grisáceo. Posteriormente, dicha disolución vuelve a su tono azul inicial a medida que se basicifica el medio de reacción hasta pH = 7.4. Al añadir acetona sobre dicha disolución aparece un sólido azul, cuya fórmula empírica es $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{GSSG}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NEt}_3$ (**cugssg**), compuesto obtenido de manera similar a $\text{Na}_4[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{GSSG}-4\text{H}^+)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁵¹⁷, ya que en este caso se partía de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y H_3GS en relación 1:5, se basicificaba hasta pH = 11.3 y posteriormente se precipita con EtOH. Esta diferencia de pH puede explicar por qué el glutatión oxidado, $(\text{GSSG}-4\text{H}^+)^{8-}$, se encuentra más desprotonado que en **cugssg**, GSSG^{4-} .

Podemos plantear un posible mecanismo de reacción en dos etapas que conduce a la formación de **cugssg**. En primer lugar, el Cu(II) se reduciría hasta Cu(I) y el glutatión reducido se oxidaría. Seguidamente, el Cu(I) formado volvería a oxidarse hasta Cu(II) y éste se uniría al glutatión oxidado antes generado, tal y como se muestra en las Ecuaciones 4.10 y 4.11.



Si bien, la Ecuación 4.10 podría desglosarse en diferentes pasos, a tenor de las observaciones descritas (Ecuaciones 4.12 – 4.14).



4.3.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

4.3.2.1. Experimentos de FAB⁺.

El espectro de FAB⁺ del compuesto **cugssg** no muestra ningún pico significativo. Este hecho puede deberse a una gran estabilidad frente a las desfragmentaciones que impida generar

⁵¹⁷ Miyoshi, K.; Sugiura, Y.; Ishizu, K.; Iitaka, Y.; Nakamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6130.

las especies catiónicas necesarias para poder ser analizadas por el detector, o bien a la formación de especies aniónicas, a interacciones con la matriz o descomposición masiva de los productos.

4.3.2.2. Experimentos de ESI en reacciones de sales de Cu(II) y compuestos de tiosemicarbonacobre(II) con glutatión reducido (H_3GS) y oxidado (H_4GSSG).

➤ $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_3GS$.

Se hace reaccionar el $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ con H_3GS en relaciones estequiométricas 1:2 y 1:10. Se toman alícuotas de estas disoluciones al inicio de la reacción ($t = 0$ horas) y transcurridas 1 y 24 horas. Estas muestras son analizadas mediante ESI, cuyos resultados se presentan en la Figura 4.53.

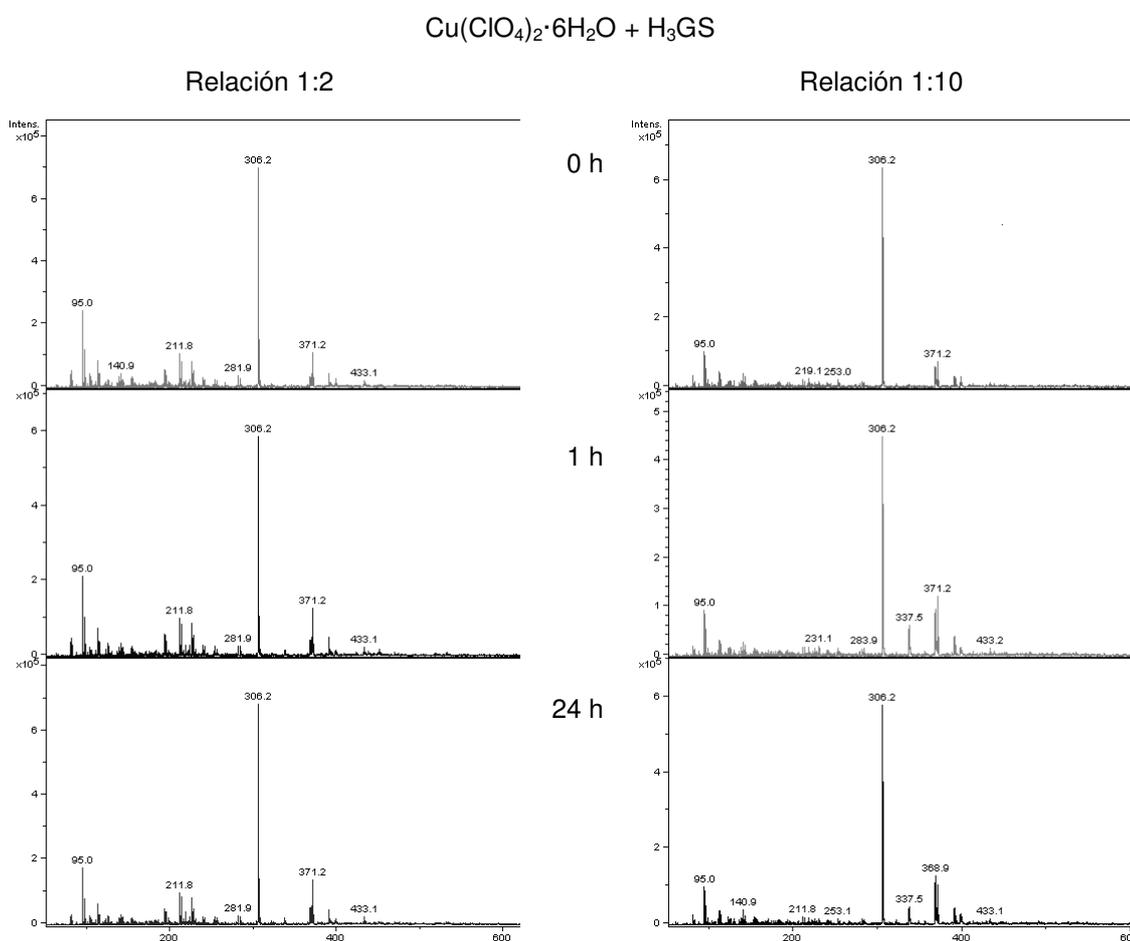


Figura 4.53. Espectros ESI sobre muestras de las reacciones $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_3GS$ en relaciones estequiométricas 1:2 y 1:10.

Las gráficas parecen seguir un mismo patrón pero existen algunas diferencias en cuanto al posicionamiento de algunos picos y sus intensidades relativas. La *Tabla 4.42* recoge las señales más importantes observadas junto con la asignación de las correspondientes especies.

Tabla 4.42. Picos más característicos encontrados en los experimentos ESI sobre muestras de las reacciones $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{GS}$ en relaciones estequiométricas 1:2 y 1:10.

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{GS}$		
m/z (Relación 1:2)	m/z (Relación 1:10)	Asignación
95.0	95.0	$[\text{CuO}_2]^+$
	337.5 ^[a]	$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{GSSG})]^{2+}$
368.9	368.9	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{GS})]^+ / [\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{GSSG})]^{2+}$
371.2	371.2	$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{GS})]^+$
433.1	433.1	$[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{GS})]^+$

[a]: Este pico sólo se observa en los espectros a $t = 1$ y 24 horas.

En todos los experimentos realizados se observa un pico a 95.0 que se asocia a la especie $[\text{CuO}_2]^+$. La intensidad relativa de esta señal es menor en las pruebas llevadas a cabo con una relación estequiométrica Cu(II):glutación reducido de 1:10 que en las de 1:2, hecho que puede explicarse considerando que un mayor exceso de H_3GS favorece la formación de especies complejas de cobre–glutación, por lo que disminuye la concentración de iones metálicos libres.

La diferencia más notable que se observa en algunos espectros es el pico principal a $m/z = 337.5$ que aparece en los experimentos realizados para la relación estequiométrica 1:10 transcurridas 1 y 24 horas, el cual se atribuye al catión $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{GSSG})]^{2+}$ (derivado ácido mononuclear del descrito en la *Ecuación 4.11*). Este hecho puede deberse a que el exceso de glutación favorece la formación de complejos con estequiometrías 1:1 Cu(II):ligando tras el proceso de reoxidación.

Otras señales que se repiten en todos los casos son las observadas a 368.9 y 371.2. La primera de ellas puede deberse a especies $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{GS})]^+$ o $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{GSSG})]^{2+}$ (*Ecuaciones 4.12* y *4.14*) mientras que la segunda se atribuye a cationes $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{GS})]^+$. La intensidad relativa del primer pico respecto del segundo es apreciablemente mayor en los experimentos realizados con una relación estequiométrica Cu(II):glutación reducido de 1:10 que en los de 1:2. Dado el carácter reductor que posee el glutación parece más probable que la especie asociada a este pico sea $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{GSSG})]^{2+}$, que incorporaría iones Cu(I) unidos a glutación oxidado, en lugar de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{GS})]^+$, ya que ésta implicaría la asociación de iones Cu(II) con H_2GS^- .

El catión a $m/z = 433.1$ se aprecia en todos los espectros estudiados aunque su intensidad relativa es bastante pequeña. Éste se atribuye a la especie compleja $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{GS})]^+$.

Tabla 4.43. Picos más característicos encontrados en los experimentos ESI sobre muestras de las reacciones $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{GSSG}$ en relaciones estequiométricas 1:2 y 1:10.

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{GSSG}$		
m/z (Relación 1:2)	m/z (Relación 1:10)	Asignación
95.0	95.0	$[\text{CuO}_2]^+$
	337.5 ^[a]	$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{GSSG})]^{2+}$
368.9	368.9	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{GS})]^+ / [\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{GSSG})]^{2+}$
371.2	371.2	$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{GS})]^+$
433.1		$[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{GS})]^+$

[a]: Este pico sólo se observa en los espectros a $t = 1$ y 24 horas.

Tanto los picos como las asignaciones de estos análisis coinciden con los indicados en el *Apartado* anterior de esta *Memoria*, en el que se empleó glutatión reducido, por lo que no se vuelven a comentar aquí.

➤ $(\text{CuL})^+ + \text{H}_3\text{GS} / \text{H}_4\text{GSSG}$.

La metodología seguida para estos casos es idéntica a la llevada a cabo en las experiencias anteriores. Ahora se comienza mezclando $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con HL en relación 1:1 Cu(II):tiosemicarbonacobre. Al cabo de 30 minutos se filtra esta disolución y se añade el glutatión reducido (H_3GS) u oxidado (H_4GSSG) en relaciones estequiométricas 1:2 y 1:10 $(\text{CuL})^+:\text{biomolécula}$. Se toman muestras de estas disoluciones al inicio de la reacción ($t = 0$ horas) y al cabo de 1 y 24 horas, las cuales se analizan mediante experimentos de ESI. Tras el análisis de los espectros se observa que éstos no dependen de la relación estequiométrica $(\text{CuL})^+:\text{glutatión}$ y apenas existen diferencias al emplear la forma reducida u oxidada del glutatión. La *Figura 4.55* plasma los resultados obtenidos en las experiencias llevadas a cabo con las entidades tiosemicarbonacobre(II) y glutatión reducido y oxidado respectivamente en relación estequiométrica 1:10, cuyos picos más importantes junto con sus asignaciones quedan recogidos en la *Tabla 4.44*.

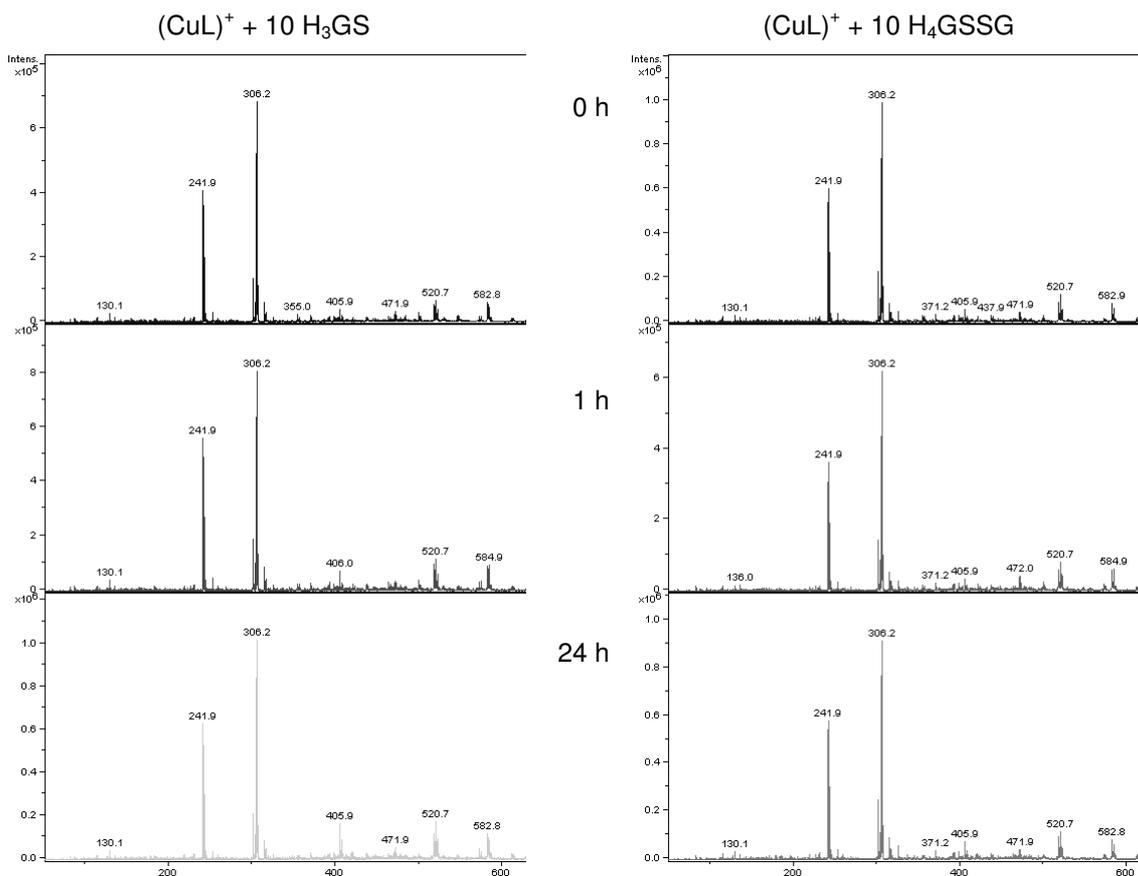


Figura 4.55. Espectros ESI sobre muestras de las reacciones $(\text{CuL})^+ + 10 \text{H}_3\text{GS}/\text{H}_4\text{GSSG}$.

Tabla 4.44. Picos más característicos encontrados en los experimentos ESI sobre muestras de las reacciones $(\text{CuL})^+ + 10 \text{H}_3\text{GS}/\text{H}_4\text{GSSG}$.

$(\text{CuL})^+ + 10 \text{glutación}$		
m/z (H_3GS)	m/z (H_4GSSG)	Asignación
241.9	241.9	$[\text{CuL}]^+$
371.2	371.2	$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{GS})]^+$

Los espectros ESI en los que se emplean entidades tiosemicarbonacobre(II) difieren significativamente respecto a los ya mostrados en donde se utilizaban sales de Cu(II). No se observa el pico a 95.0, asociado a los cationes $[\text{CuO}_2]^+$ y por el contrario aparece una nueva señal, la más intensa de todo el espectro, a $m/z = 241.9$ asignada a las entidades $(\text{CuL})^+$.

El catión que aparece en estas pruebas a 371.2 coincide con el observado en los espectros de la sal de Cu(II) con glutación aunque ahora su intensidad es mucho menor. Este hecho induce a pensar que se forman especies complejas de cobre y glutación donde el ligando tiosemicarbona ha sido desplazado de la esfera de coordinación del centro metálico.

En la posición $m/z = 405.9$ aparece un pico que, a pesar de no haberse podido asociar a ninguna especie, se observa también en el espectro ESI del compuesto $\text{CuL}(\text{NO}_3)^{518}$, por lo que es probable que sea debido a algún compuesto que posea entidades tiosemicarbonacobre(II) no unidas al glutatión.

Otras diferencias que se observan en estas figuras respecto de los espectros realizados con la sal de Cu(II) son los picos que aparecen en posiciones m/z superiores a 500.0. Éstos tampoco se aprecian en los ESI del compuesto $\text{CuL}(\text{NO}_3)$ ni en los correspondientes a $\text{H}_3\text{GS}^{519}$ ni a $\text{H}_4\text{GSSG}^{520}$. No obstante, dichas señales no han podido ser asignadas con certeza.

4.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Los espectros de infrarrojo de los complejos de Cu(II) y de tiosemicarbonacobre(II) con biomoléculas han sido realizados de acuerdo a las indicaciones mostradas en el *Apéndice A.2.4*.

La mayor parte de las bandas de infrarrojo de las biomoléculas estudiadas en esta *Sección* se observan dentro de los intervalos habituales para las absorciones de las entidades tiosemicarbonacobre(II), los cuales fueron mostrados en el *Apartado 2.2.4* de la presente *Memoria*. Estas coincidencias suponen un gran obstáculo para realizar un estudio exhaustivo de dichas señales, hecho por el cual nos centraremos en el análisis de las absorciones correspondientes a los contraiones y en algunas de las bandas más características de la biomolécula presente en cada compuesto.

4.3.3.1. Compuesto de Cu(I) con 2-mercaptoetanol ($\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$).

➤ $\text{Cu}(\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}) \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ (**cumerc**).

En la *Figura 4.56* se muestra el espectro de IR del compuesto **cumerc** y, además, se compara éste con el del 2-mercaptoetanol en estado libre, **2merc**.

⁵¹⁸ Espectro ESI del compuesto $\text{CuL}(\text{NO}_3)$ (m/z): 241.8-(CuL)⁺, 281.8, 347.8, 393.2, 405.9, 413.2, 427.8, 522.7, 530.7, 542.7, 556.7, 646.7, 664.7, 743.6 y 787.6.

⁵¹⁹ Espectro ESI del glutatión reducido, H_3GS (m/z): 245.0, 308.0-(H_3GS)⁺, 330.0 y 345.9.

⁵²⁰ Espectro ESI del glutatión oxidado, H_4GSSG (m/z): 613.1-(H_7GSSG)⁺ y 635.1.

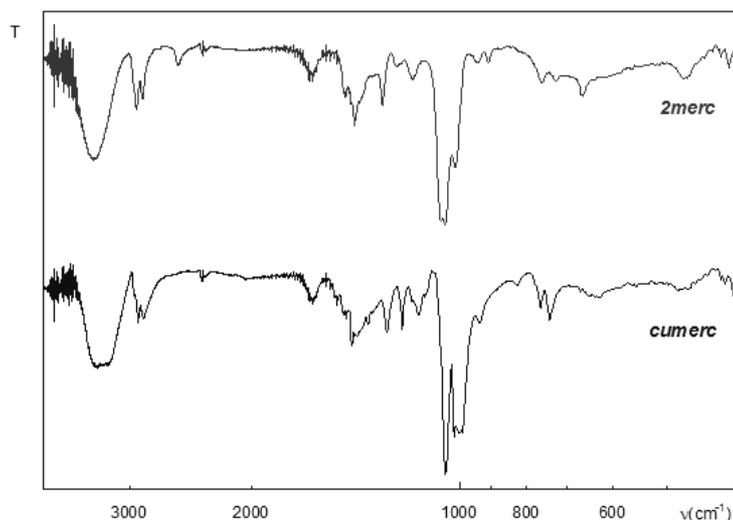


Figura 4.56. Espectro de IR del 2–mercaptoetanol (**2merc**) y del compuesto **cumerc**.

Bandas de IR del 2–mercaptoetanol (**2merc**) en cm^{-1} : 3376(f,a)– $\nu(\text{OH})$, 2933(m), 2872(m), 2552(d)– $\nu(\text{SH})$, 1634(m), 1416(m), 1292(m), 1236(d), 1169(d), 1064(mf)– $\nu(\text{CH}_2\text{–OH})$, 1048(mf), 1013(f), 940(d), 909(d), 758(d), 725(d), 663(d), 471(d), 418(md), 407(d).

Bandas de IR del compuesto **cumerc** en cm^{-1} : 3226(f,a)– $\nu(\text{OH})$, 2924(m), 2864(m), 1633(d), 1432(m), 1274(m), 1210(m), 1144(m), 1046(mf), 1000(mf), 935(d), 826(d), 762(d), 740(m), 627(d), 483(d), 413(d), 401(d).

El compuesto **cumerc** presenta las bandas habituales del ligando 2–mercaptoetanol, con algunas diferencias asociadas a su unión con el centro metálico. En este sentido, la banda que el ligando libre posee entorno a 2550 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de tensión $\nu(\text{SH})$, desaparece en el complejo **cumerc**. Por su parte, la banda que aparece en el tiol libre a 3376 cm^{-1} y que se asocia con la vibración de tensión $\nu(\text{OH})$ se ensancha y desplaza hacia menores números de onda en **cumerc**. Este hecho puede estar relacionado con cambios estructurales sufridos en el ligando al coordinarse al centro metálico o por el establecimiento de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidróxido del mercaptoetanol y las moléculas de agua presentes en **cumerc**, entre otras posibles causas.

4.3.3.2. Compuesto de Cu(II) con glutatión oxidado (H_4GSSG).

➤ $\text{Cu}_2(\text{GSSG})\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot \text{NEt}_3$ (**cugssg**).

Los espectros de IR del glutatión reducido, **gsh**, y oxidado, **gssg**, se muestran en la Figura 4.57 junto con el del compuesto **cugssg**.

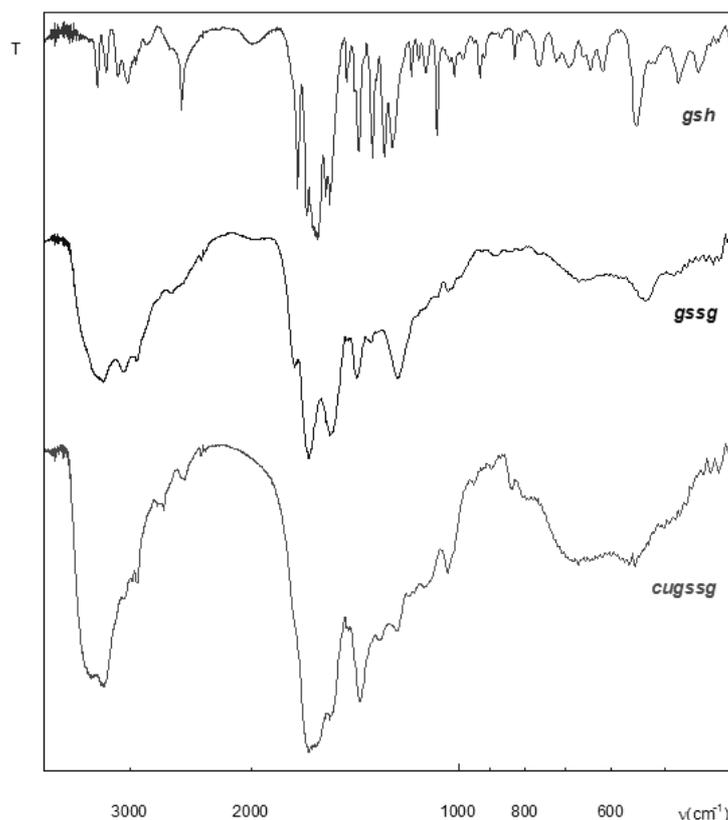


Figura 4.57. Espectros de IR del glutatión en sus formas reducida (**gsh**) y oxidada (**gssg**) y del compuesto **cugssg**.

Bandas de IR del glutatión reducido (**gsh**) en cm^{-1} : 3346(m)- ν (N-H), 3250(m)- ν (N-H), 3126(d), 3027(m)- ν (N-H), 2947(d), 2838(d), 2526(m)- ν (S-H), 1991(d,a), 1714(mf)- ν (C=O), 1662(mf), 1602(mf), 1557(mf), 1538(mf)- ν_{as} (CO₂), 1455(m), 1397(f)- ν_{s} (CO₂), 1335(f), 1279(f), 1248(f), 1169(m), 1143(d), 1116(m), 1073(f), 1013(m), 932(m), 829(m), 764(m), 721(d), 693(m), 644(m), 618(m), 551(f), 479(m), 448(m).

Bandas de IR del glutatión oxidado (**gssg**) en cm^{-1} : 3288(f), 3067(f), 2930(md,h), 1731(md,h), 1650(mf), 1528(mf), 1403(f), 1340(d), 1223(f), 1031(d), 667(d), 533(m).

Bandas de IR del compuesto **cugssg** en cm^{-1} : 3418(d,h), 3284(f), 1650(mf,a), 1535(d,h), 1391(mf), 1228(d), 1038(d), 670(m,a), 560(m,a).

El espectro de IR del glutatión reducido muestra una banda de media intensidad a 2526 cm^{-1} que se asocia con la vibración de tensión del enlace S-H. Lógicamente esta absorción no aparece en la señal de IR del glutatión oxidado debido a la formación del disulfuro. En el complejo **cugssg** tampoco se observa el modo vibracional ν (SH), por lo que en este caso se podría tener un compuesto donde el centro metálico se uniera al átomo de azufre del tiol en su forma reducida, o bien, que el glutatión reducido se oxide y que sea esta forma oxidada la que se coordine al centro metálico. Dada la similitud existente entre los espectros de IR del glutatión oxidado y del compuesto **cugssg** esta segunda opción parece la más probable.

4.3.4. ANÁLISIS TÉRMICO.

4.3.4.1. Compuesto de Cu(I) con 2-mercaptoetanol (HS-CH₂-CH₂-OH).

➤ Cu(S-CH₂-CH₂-OH)·0.67H₂O *cumerc*.

Las curvas TG y DSC del compuesto *cumerc* se muestran en la Figura 4.58, mientras que la información más relevante derivada de su análisis se recoge en la Tabla 4.45.

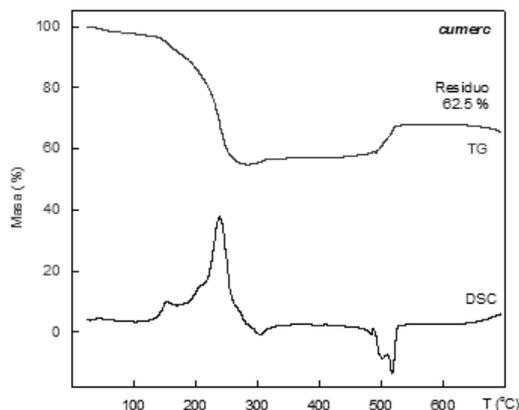


Figura 4.58. Curvas de descomposición térmica para el compuesto *cumerc*.

Tabla 4.45. Análisis termogravimétrico del compuesto *cumerc*.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
<i>cumerc</i>	E1	25	110			-3.0	-7.9	-0.67H ₂ O
	E2	110	348	237	Exo	-40.0	-45.3	-(SCH ₂ CH ₂ OH) ⁻ , Cu + 1/4O ₂ → 1/2Cu ₂ O
	E3	430	530	518	Endo	+10.6	+5.2	1/2Cu ₂ O + 1/4O ₂ → CuO
	Res.	530				62.5	52.1	CuO

El análisis de los datos obtenidos a partir del termograma del compuesto *cumerc* muestra la existencia de tres etapas:

- La primera de ellas es una etapa de deshidratación. Ésta, que comienza a temperatura ambiente y finaliza a 110°C, lleva asociada una pérdida de masa correspondiente a las moléculas de agua presentes en *cumerc* (exp.: 3.0 %; calc.:7.9 %).
- En la segunda etapa tiene lugar la descomposición del ligando 2-mercaptoetanol y la formación de Cu₂O. El comienzo de este proceso exotérmico se solapa con el fin de la etapa anterior (110 °C) y se desarrolla hasta los 348 °C (exp.: 40.0 %; calc.: 45.3 %).

- La tercera etapa, que tiene lugar entre 430 y 530 °C, es un proceso endotérmico donde el óxido de cobre(I) se transforma en óxido de cobre(II), cambio que conlleva un aumento de masa (exp.: 10.6 %; calc.: 5.2 %).

4.3.4.2. Compuesto de Cu(II) con glutatión oxidado (H_4GSSG).

➤ $Cu_2(GSSG) \cdot 5H_2O \cdot NEt_3$ (**cugssg**).

La *Figura 4.59* plasma el termograma del compuesto **cugssg**. El análisis de sus resultados se indica en la *Tabla 4.46*.

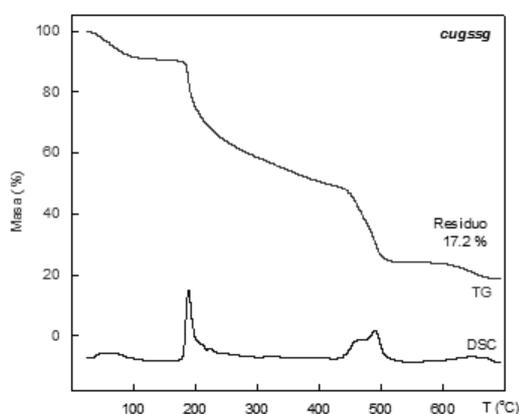


Figura 4.59. Curvas de descomposición térmica para el compuesto **cugssg**.

Tabla 4.46. Análisis termogravimétrico del compuesto **cugssg**.

Compuesto	Etapa	Temperatura (°C)			ΔH	Δm (%)		Fragmento
		Inicial	Final	Pico		Exp.	Calc.	
cugssg	E1	25	110			-9.2	-9.7	$-5H_2O$
	E2	176	680	189	Exo	-71.5	-73.0	$-NEt_3, -(H_2GSSG)^{4-},$ $2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$
	Res.	680		490	Exo	18.6	17.2	$2CuO$

Según el termograma del compuesto **cugssg**, su descomposición térmica puede dividirse en dos etapas:

- La etapa inicial está asociada a la pérdida de las moléculas de agua (exp.: 9.2 %; calc.: 9.7 %), la cual finaliza a 110 °C.

- La segunda etapa engloba a dos procesos exotérmicos que conducen a la pérdida de la trietilamina y del glutatión así como a la generación de CuO (exp.: 71.5 %; calc.: 73.0 %). Esta etapa comienza a 176 °C y finaliza a 680 °C.

4.3.4.3. Análisis de los residuos mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina.

Una vez concluida la descomposición térmica de los compuestos **cumerc** y **cugssg**, los residuos obtenidos se analizan mediante difracción de rayos X. En la *Figura 4.60* se representa únicamente el espectro de **cugssg** porque en ambos casos aparece el mismo residuo, CuO (72-0629 y 74-1021).

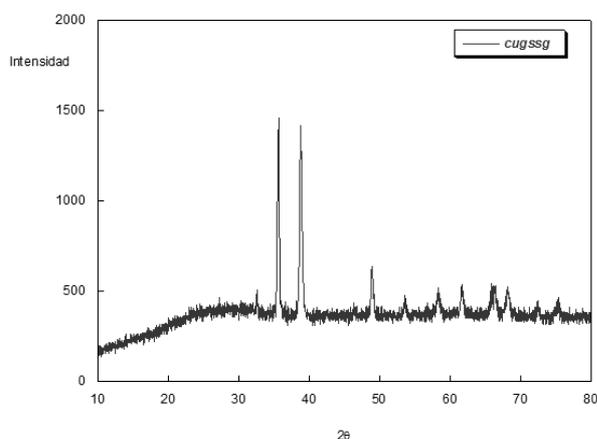


Figura 4.60. Difractogramas de rayos X de los residuos obtenidos tras la descomposición térmica del compuesto **cugssg**.

4.3.4.4. Discusión.

Las curvas de descomposición térmica de **cugssg** muestra dos etapas bastante bien diferenciadas, al igual que ocurre en los compuestos con nucleobases y nucleótidos, mientras que en **cumerc** se distingue una etapa más.

- El primer proceso se encuentra relacionado con la deshidratación de los compuestos. Ésta se desarrolla desde temperatura ambiente hasta 110 °C.
- La segunda etapa comprende procesos exotérmicos de descomposición de los tioles. Dicha etapa finaliza a 348 °C para **cumerc** y a 680 °C para **cugssg**.
- En el compuesto **cumerc** se observa un proceso que conlleva un aumento de masa. Éste se relaciona con la formación inicial de Cu₂O que se oxida posteriormente hasta CuO, reacción que conlleva una ganancia de oxígeno que puede explicar el aumento de masa observado en el termograma.

4.3.5. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

4.3.5.1. Compuesto de Cu(I) con 2-mercaptoetanol (HS-CH₂-CH₂-OH).

➤ Cu(S-CH₂-CH₂-OH)·0.67H₂O (*cumerc*).

El compuesto *cumerc* no muestra ninguna señal de RPE tal y como puede verse en su espectro, representado en la *Figura 4.61*. Este hecho está en buen acuerdo con la propuesta de que *cumerc* sea un compuesto diamagnético de Cu(I).

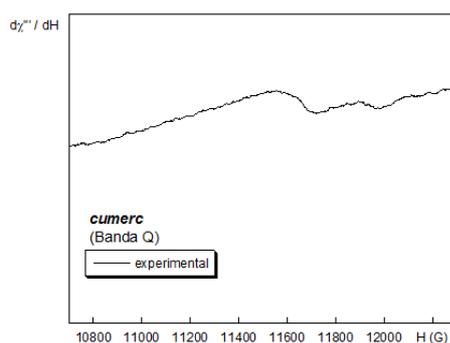


Figura 4.61. Espectro de RPE en banda Q del compuesto *cumerc* a 290 K.

4.3.5.2. Compuesto de Cu(II) con glutatión oxidado (H₄GSSG).

➤ Cu₂(GSSG)·5H₂O·NEt₃ (*cugssg*).

El espectro de RPE en banda Q del compuesto *cugssg* es difícil de interpretar (*Figura 4.62*). Posee una señal principal cuasi-isotrópica, centrada en torno a $g = 2.12$.

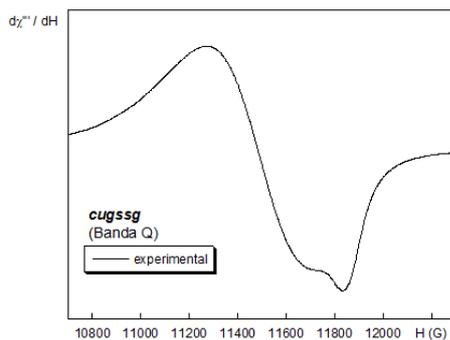


Figura 4.62. Espectro de RPE en banda Q del compuesto *cugssg* a 290 K.

4.4. IMPLICACIONES BIOLÓGICAS.

Nuestro grupo ha colaborado en estudios sobre la interacción con nucleobases y nucleótidos de ADN en disoluciones acuosas de $\text{CuL}(\text{NO}_3)$ y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{NO}_3)\}_2]$ a $\text{pH} = 6$, llevados a cabo por el equipo de investigación que dirige la Prof.^a Begoña García, del Departamento de Química de la Universidad de Burgos⁵²¹. Los resultados más destacados, correspondientes a los valores de las constantes de equilibrio, se ofrecen en la *Tabla 4.47*.

Tabla 4.47. Constantes de equilibrio $10^{-6}K_{\text{aparente}} (\text{M}^{-1})$ a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ para entidades $[\text{CuL}]^+$ y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ con las nucleobases y los nucleótidos del ADN.

	Adenina	Guanina	Citosina	Timina
$[\text{CuL}]^+$	4.0 ± 0.5	5.4 ± 0.7	6.0 ± 0.8	–
$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$	0.96 ± 0.09	2.1 ± 0.3	1.1 ± 0.9	–
	dAMP	dGMP	dCMP	dTMP
$[\text{CuL}]^+$	0.62 ± 0.06	0.89 ± 0.04	0.73 ± 0.06	–
$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$	0.40 ± 0.03	0.71 ± 0.05	0.44 ± 0.02	–

También se ha investigado la interacción entre especies $[\text{CuL}]^+$ y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ y secuencias de $[\text{poli}(\text{dA-dT})_2]$ y $[\text{poli}(\text{dG-dC})_2]$. Las especies $[\text{CuL}]^+$ y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ se unen al $[\text{poli}(\text{dA-dT})_2]$ a través de su surco menor, mientras que interaccionan con las regiones exteriores de la doble hélice de $[\text{poli}(\text{dG-dC})_2]$ mediante fuerzas no covalentes. Se ha observado también que la presencia del grupo metilo terminal en el ligando HL^{M} dificulta estas interacciones. Además, cuando estas especies de tiosemicarbazonacobre(II) se hacen reaccionar con el ADN en presencia de tioles, por ejemplo H_3GS , éstos hacen que los iones $\text{Cu}(\text{II})$ se reduzcan hasta $\text{Cu}(\text{I})$ y en su posterior reoxidación se generan en el medio especies de oxígeno activas capaces de provocar daños en la cadena del ADN, pudiendo llegar incluso a ocasionar su ruptura⁵²².

A la vista de estos resultados se observa que la constante de formación disminuye su valor en los compuestos con nucleótidos respecto de sus análogos con las nucleobases. Este hecho induce a pensar que las entidades tiosemicarbazonacobre(II) aquí estudiadas se unen a los nucleótidos a través de sus bases y la presencia del azúcar y del fosfato dificultan esa unión.

En buen acuerdo con los resultados obtenidos para los sólidos estudiados en esta *Memoria*, no se observa la formación de complejos entre entidades $[\text{CuL}]^+$, o $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$, y timina ni con su correspondiente nucleótido H_2dTMP (desoxitimidina-5'-monofosfato). La causa más probable es la necesidad de un medio excesivamente básico para propiciar la desprotonación de

⁵²¹ García, B.; García-Tojal, J.; Ruiz, R.; Gil-García, R.; Ibeas, S.; Donnadieu, B.; Leal, J. M. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1892.

⁵²² Ruiz, R.; García, B.; García-Tojal, J.; Busto, N.; Ibeas, S.; Leal, J. M.; Martins, C.; Gaspar, J.; Borrás, J.; Gil-García, R.; González-Álvarez M. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, *15*, 515.

los átomos N1 o N3 de la timina (pH > 9.6). Recordemos que tales condiciones inducen la desulfuración del ligando tiosemicarbazona en presencia de iones Cu(II)⁵²³. Esta explicación viene ratificada por los métodos preparativos de derivados timinatocobre(II) descritos en la bibliografía⁵²⁴. Asimismo, estas observaciones sugieren las siguientes consecuencias:

1. La escasa tendencia del ion Cu(II) a coordinarse a través de los grupos carbonilo de las nucleobases. De ahí que ni en la guanina ni, en primera aproximación, en la citosina se establezcan claros enlaces de las entidades [CuL]⁺ a las biomoléculas a través de los átomos de oxígeno carbonílicos.
2. El papel presuntamente irrelevante desde el punto de vista de la coordinación que tienen los grupos fosfato de los nucleótidos monofosfato. De lo contrario, los estudios en disolución habrían revelado cierta unión de las entidades [CuL]⁺ a H₂dTMP. Ello no implica que, en las macromoléculas de ADN, el armazón de fosfatos carezca de importancia, tal y como sugieren las interacciones, de posible origen electrostático, que parecen predominar en la reacción de complejos [CuL]⁺ y [Cu(L^M)]⁺ con ADN sintético del tipo [poly(dG-dC)]₂ y con ADN de timo de ternera⁵²⁵. La posibilidad de unión a grupos fosfato ya fue demostrada mediante estudios cristalográficos sobre los compuestos [(CuL)₄P₂O₇]·nH₂O⁵²⁶ y [{Cu(HL)(H₂PO₄)₂](H₂PO₄)₂·2H₃PO₄·2H₂O⁵²⁷.

Los infructuosos resultados con guanina, sin embargo, contrastan notablemente con las observaciones en disolución acuosa:

1. Tal y como se refería al principio de este apartado, hemos descrito la formación de complejos (1:1) entre entidades [CuL]⁺/[Cu(L^M)]⁺ y guanina.
2. La constante de equilibrio obtenida para el aducto CuL(gua) es superior a la deducida para CuL(gua^M)⁵²⁸.

Resulta difícil, por tanto, racionalizar las causas de los numerosos intentos fallidos por obtener sólidos en este sistema. A nivel meramente especulativo, proponemos las siguientes:

1. El hecho de que el complejo CuL(gua) sea más estable en disolución acuosa que el CuL(gua^M), aparentemente contraintuitivo considerando el efecto dador del sustituyente metilo, podría estar relacionado con una posible pseudocoordinación al oxígeno carbonílico en el complejo CuL(gua). Tal y como se ha discutido en el apartado de espectroscopía infrarroja a partir de los datos espectroscópicos y cristalográficos, este

⁵²³ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

⁵²⁴ (a) Kistenmacher, T. J.; Sorrell, T.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2479. (b) Parvez, M.; Birdsall, W. J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 540.

⁵²⁵ Ruiz, R.; García, B.; García-Tojal, J.; Busto, N.; Ibeas, S.; Leal, J. M.; Martins, C.; Gaspar, J.; Borrás, J.; Gil-García, R.; González-Álvarez, M. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, *15*, 515.

⁵²⁶ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M.; Murray, K. S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 107.

⁵²⁷ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1251.

⁵²⁸ Medias aún no publicadas realizadas por la Dra. Natalia Busto proporcionan un valor de $K_{\text{aparente}} = 6.32 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ para CuL(gua^M), frente a $5.4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ para CuL(gua).

comportamiento descrito para los compuestos **culhcit** y **culhcith2o** no se da en **culhguam**.

- Lo apuntado en el párrafo anterior no explica la ausencia de sólido en CuL(gua), quizás debida a la formación de agregados estables en disolución a través de enlaces de hidrógeno que implicarían al átomo N9 de la guanina. Esto no ha podido ser corroborado, debido a la insolubilidad de la nucleobase, sin embargo sí ha podido comprobarse que la 9-metilguanina (más soluble) no da lugar a este tipo de agregados⁵²⁹.

La reacción de las entidades [CuL]⁺ y [Cu(L^M)]⁺ con tioles celulares tiene importantes implicaciones más allá del comportamiento frente al glutatión (H₃GS). Por ejemplo, la inhibición de las ribonucleótido reductasas, debida tanto a la posible formación de puentes disulfuro entre las cisteínas C225 y C462, como a la reacción con el aminoácido C439 o la desactivación del radical tirosilo⁵³⁰. En este sentido, se sabe que complejos de tiosemicarbazonahierro(II) destruyen el radical tirosilo de las ribonucleótido reductasas⁵³¹, se conocen distintas tiosemicarbonas que afectan a estas enzimas⁵³² y que la capacidad reductora de algunos tioles juega un papel fundamental en su actividad⁵³³.

Además, el estado de oxidación mayoritario para el cobre intracelular es Cu(I), frente a la estabilidad del Cu(II) en el medio extracelular. Nuestros resultados sugieren que la tiosemicarbazona podría estar mayoritariamente libre en el citoplasma celular, uniéndose esporádicamente a iones Cu(II) frutos de la reoxidación continua y que, inmediatamente, vuelven a ser reducidos por los tioles celulares (RSH), generando así una cascada de reacciones del tipo:



⁵²⁹ Medias aún no publicadas realizadas por la Dra. Natalia Busto.

⁵³⁰ (a) Bollinger, J. M.; Tang, W. H.; Ravi, N.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E.; Stubbe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8024. (b) Burdi, D.; Sturgeon, B. E.; Tang, W. H.; Stubbe, J.; Hofmann, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 281. (c) Nordlund, P.; Sjöberg, B.-M.; Eklund, H. *Nature*, **1990**, *345*, 593. (d) Que, L. *Science* **1991**, *253*, 273. (e) Ravi, N. Bollinger, J. M.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E.; Stubbe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8007. (f) Van der Donk, W. A.; Stubbe, J.; Gerfen, G. J.; Bellew, B. F.; Griffin, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8908. (g) West, D. X.; Padhye, S. B.; Sonawane, P. B. *Struct. Bonding* **1991**, *76*, 1.

⁵³¹ (a) Shao, J.; Zhou, B.; Di Bilio, A. J.; Zhu, L.; Wang, T.; Qi, C.; Shih, J.; Yen, Y. *Mol. Cancer Ther.* **2006**, *5*, 586. (b) Yu, Y.; Kalinowski, D. S.; Kovacevic, Z.; Sifakas, A. R.; Jansson, P. J.; Stefani, C.; Lovejoy, D. B.; Sharpe, P. C.; Bernhardt, P. V.; Richardson, D. R. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 5271.

⁵³² Sigmund, J.; Kamphuis, J. A. E.; Laan, A. C.; Hoebe, E. K.; Bergman, A. M.; Peters, G. J. *Biochem. Pharmacol.* **2007**, *73*, 1548.

⁵³³ Yu, Y.; Rahmanto, Y. S.; Hawkins, C. L.; Richardson, D. R. *Mol. Pharmacol.* **2011**, *79*, 921.

Las especies de oxígeno activas (ROS: $O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , OH^{\cdot} , Ecuaciones 4.17 – 4.20)⁵³⁴ serían las responsables del ataque oxidativo a distintas estructuras celulares, como las moléculas de ADN, la membrana mitocondrial o la propia membrana celular. Estos procesos de ataque a membranas ocasionarían las lisis celulares descritas en la bibliografía⁵³⁵ y serían responsables, al menos en parte, de la citotoxicidad que exhiben estas sustancias. Una de las principales consecuencias de este comportamiento es que, a pesar de la probada interacción de las entidades $[CuL]^+$ y $[Cu(L^M)]^+$ con el ADN y de provocar su rotura oxidativa en presencia de tioles “in vitro”, los ensayos celulares no muestran una apreciable genotoxicidad, lo que indica que la interacción con el ADN no es la principal causa de la actividad biológica de estos compuestos.

Por otra parte, la liberación de ligandos tiosemicarbona en el interior de la célula supondría la presencia de potentes agentes secuestrantes capaces de coordinarse a diversos iones metálicos esenciales: Mn(II), Fe(II,III), Co(II,III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), ..., lo que provocaría la desactivación de muchos enzimas y la alteración de varios procesos metabólicos. De ahí que las tiosemicarbonas y sus complejos metálicos presenten un marcado comportamiento inhibitorio de enzimas tales como topoisomerasas, deshidrogenasas, polimerasas, nucleósido kinasas y, sobre todo, ribonucleótido reductasas⁵³⁶ (éstas últimas contienen dos átomos de hierro en su centro activo).

Conscientes de la trascendencia del proceso de reducción en el paso hacia el interior de la célula, se han llevado intentos por mantener la integridad del complejo tiosemicarbonacobre(II). Ello se ha logrado aumentando el número de centros de coordinación blandos y la flexibilidad del ligando tiosemicarbona. Tengamos en cuenta que la tendencia a la planaridad del ion Cu(II) se transforma en preferencias por la simetría tetraédrica cuando se convierte en Cu(I). Estos procesos son considerados en las investigaciones con ligandos bistiosemicarbonato (Figura 4.63) conducentes a la obtención de sustancias de contraste para MRI (magnetic resonance imaging) y PET (tomografía por emisión de positrones)⁵³⁷.

⁵³⁴ (a) Baldini, M.; Belicchi-Ferrari, M.; Bisceglie, F.; Pelosi, G.; Pinelli, S.; Tarasconi, P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2049. (b) Belicchi-Ferrari, M.; Bisceglie, F.; Pelosi, G.; Tarasconi, P. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1361. (c) Reddy, K. H.; Reddy, P. S.; Babu, P. R. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *77*, 169. (d) Reddy, K. H.; Reddy, P. S.; Babu, P. R. *Transit. Metal. Chem.* **2000**, *25*, 154. (e) Thomas, A. M.; Naik, A. D.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2315.

⁵³⁵ (a) García-Tojal, J.; García-Orad, A.; Álvarez Díaz, A.; Serra, J. L.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*, 271. (b) García-Tojal, J.; García-O, A.; Serra, J. L.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *75*, 45.

⁵³⁶ (a) Chan-Stier, C. H.; Minkel, D.; Petering, D. H. *Bioinorg. Chem.* **1976**, *6*, 203. (b) Kaska, W.; Carrano, C.; Michalowski, J. Jackson, J.; Levinson, W. *Bioinorg. Chem.* **1978**, *8*, 225. (c) Miller III, M. C.; Bastow, K. F.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; Song, S. C.; West, D. X.; Hall, I. H. *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **1998**, *331*, 121. (d) Miller III, M. C.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; West, D. X.; Hall, I. H. *Anticancer. Res.* **1998**, *18*, 4131. (e) Miller III, M. C.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; West, D. X.; Hall, I. H. *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, *13*, 9. (f) Moore, E. C.; Zedeck, M. S.; Agrawal, K. C.; Sartorelli, A. C. *Biochemistry* **1970**, *9*, 4492.

⁵³⁷ (a) Betts, H. M.; Barnard, P. J.; Baylay, S. R.; Dilworth, J. R.; Gee, A. D.; Holland, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8416. (b) Blower, P. J.; Castle, T. C.; Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Labisbal, E.; Sowrey, F. E.; Teat, S. J.; Went, M. J. *Dalton Trans.* **2003**, 4416. (c) Christlieb, M.; Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Paterson, B. M.; Struthers, H. S. R.; White, J. M. *Dalton Trans.* **2007**, 327. (d) Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Gee, A. D.; Heslop, J. M. *Dalton Trans.* **2004**, 2404. (e) Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Heslop, J. M.; Ratcliffe, S. J. *Dalton Trans.* **2007**, 209. (f) Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Labisbal, E.; Sousa, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5270. (g) Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; White, J. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 496. (h) Holland, J. P.; Aigbirhio, F. L.; Betts, H. M.; Bonnitche, P. D.; Burke, P.; Christlieb, M.; Churchill, G. C.; Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Green, J. C.; Peach, J. M.; Vasudevan, S. R.; Warren, J. E. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 465. (i) Holland, J. P.; Barnard, P. J.; Collison, D.; Dilworth, J. R.; Edge, R.; Green, J. C.; Heslop, J. M.; McInnes, E. J. L.; Salzmann, C.

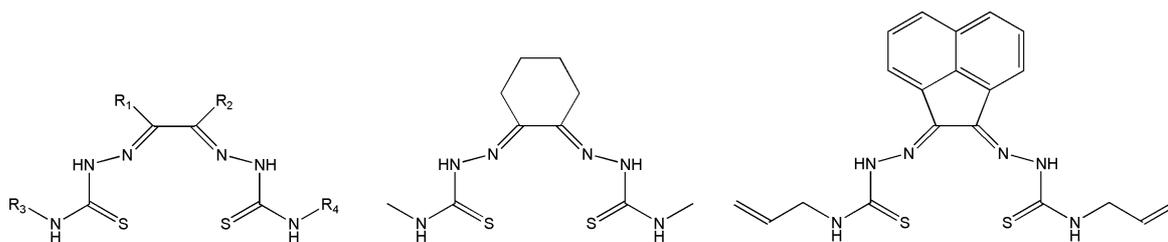
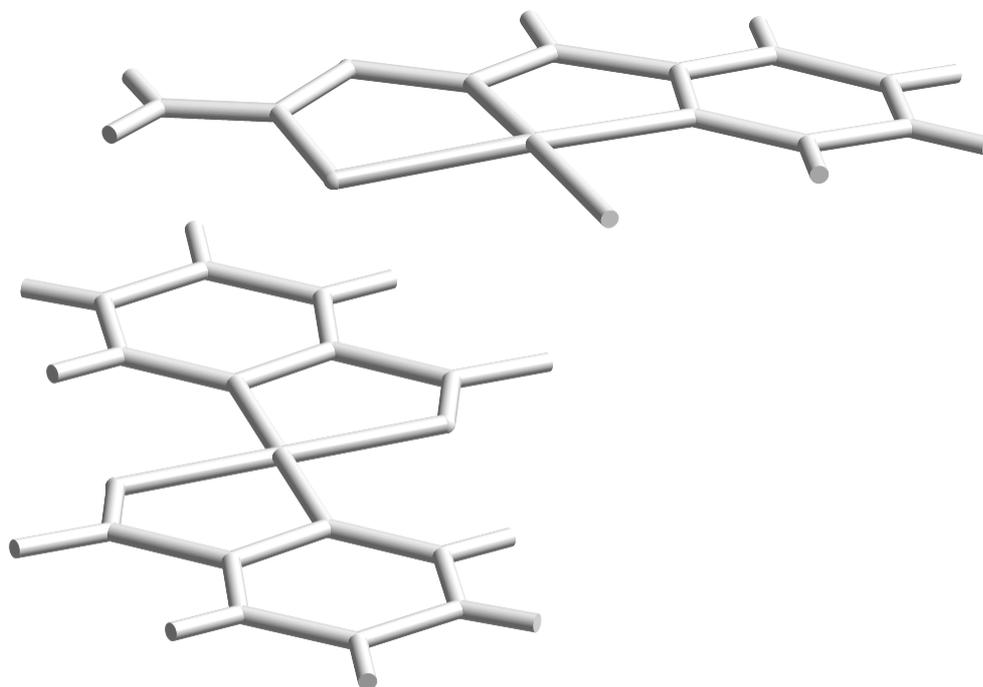


Figura 4.63. Ligandos bistiosemicarbazona empleados para la obtención de sustancias de contraste para MRI y PET.
 $R_1 = \text{H, Me, Et}$; $R_2 = \text{H, Me, Et}$; $R_3 = \text{H, Me, Et, Ph, Alilo}$ y $R_4 = \text{H, Me, Et, NH}_2$.

En lo referente a la especiación, nuestros estudios de espectrometría de masas no evidencian la formación mayoritaria de especies $[\text{Cu}_2\text{L}_3]^+$ a pH fisiológico descritas para derivados de la 2-piridinacetaldehído 4,4'-N-dimetiltiosemicarbazona y de triapina mediante experimentos ESI combinados con RPE y espectroscopia UV-vis⁵³⁸.

Además, también puede verse que en todos los casos contemplados en la *Tabla 4.47* la constante es mayor en los complejos con entidades $[\text{CuL}]^+$ que en los que poseen $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$. Parece ser que el grupo metilo terminal presente en el ligando HL^{M} se convierte en un obstáculo que dificulta el acercamiento de estas entidades a las nucleobases y a los nucleótidos.

G.; Thompson, A. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3549. (j) Holland, J. P.; Barnard, P. J.; Collison, D.; Dilworth, J. R.; Edge, R.; Green, J. C.; McInnes, E. J. L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5890. (k) Pascu, S. I.; Waghorn, P. A.; Conry, T. D.; Betts, H. M.; Dilworth, J. R.; Churchill, G. C.; Pokrovska, T.; Christlieb, M.; Aigbirhio, F. I.; Warren, J. E. *Dalton Trans.* **2007**, 4988.
⁵³⁸ Enyedy, E. A.; Nagy, N. V.; Zsigó, É.; Kowol, C. R.; Arion, V. B.; Keppler, B. K.; Kiss, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1717.



5. Estabilidad y reactividad de las entidades tiosemicarbazonacobre(II).

5.1. Introducción.

5.2. Síntesis y caracterización.

5.2.1. Síntesis y caracterización analítica.

5.2.2. Caracterización estructural.

5.2.3. Espectrometría de masas.

5.2.4. Espectroscopía infrarroja.

5.3. Implicaciones de las roturas oxidativas del ligando.

5.1. INTRODUCCIÓN.

La ciclación oxidativa intramolecular es una de las reacciones usadas más habitualmente para transformar una cadena abierta en un heterociclo. En la mayoría de los casos esta ciclación tiene lugar mediante el ataque nucleofílico de un heteroátomo a un carbono próximo, como puede verse en la *Figura 5.1*.



Figura 5.1. Ejemplo de reacción de ciclación oxidativa en la que el ataque nucleofílico es ejercido por el átomo de azufre de un grupo tioamida.

Este método es uno de los más empleados para sintetizar anillos de oxadiazoles, tiadiazoles y triazoles entre otros. Sometiendo a este tipo de reacciones acilhidrazinas o acilhidrazonas sustituidas se obtienen anillos de 1,3,4-oxadiazoles, 1,3,4-tiadiazoles ó 1,2,4-triazoles⁵³⁹ (*Figura 5.2.a*). Si se parte de semicarbazidas o semicarbazonas, los productos finales serán ciclos de 1,3,4-oxadiazoles / oxadiazolinas⁵⁴⁰ (*Figura 5.2.b*).

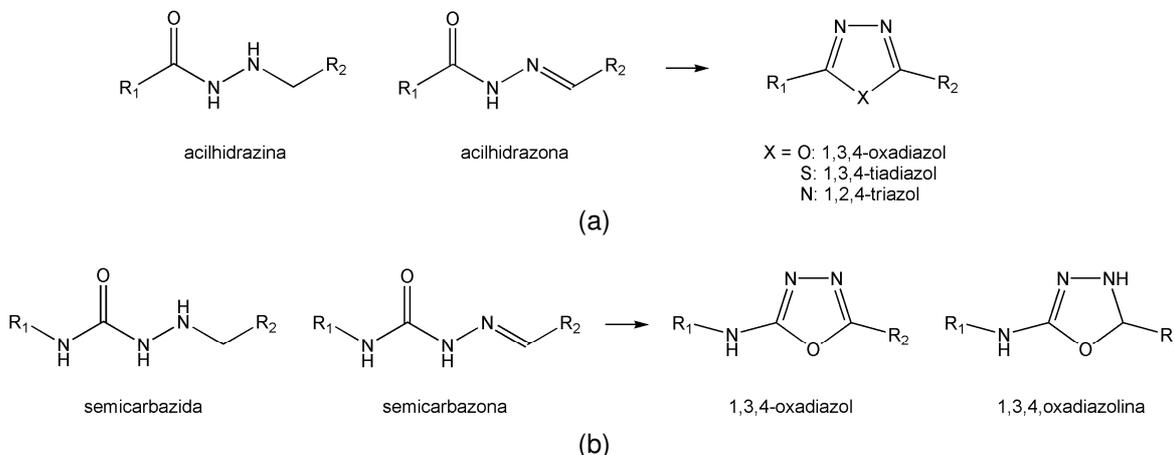


Figura 5.2. Heterociclos que pueden obtenerse mediante reacciones de ciclación oxidativa de acilhidrazinas, acilhidrazonas, semicarbazidas y semicarbazonas.

Compuestos análogos a los anteriores en los que se introduce un átomo de azufre como parte de un grupo tiona, por ejemplo las tioureas, cuando se someten a este tipo de reacciones

⁵³⁹ (a) Geffken, D.; Holst, C.; Willrodt, I. *Heterocyclic Comm.* **2000**, *6*, 21. (b) Kadry, A. M.; Badawy, M. A.; Hanna, H.R. *Pharmazie* **1986**, *8*, 558. (c) Scott, B. L.; Willet, R. D. *J. Heterocyclic Chem.* **1994**, *31*, 1535.

⁵⁴⁰ (a) Ates, O.; Kocabalkan, A.; Sanis, G. O.; Ekinci, A. C.; Vidin, A. *Arzneim. Forsch.* **1997**, *47*, 1134. (b) Gibson, M. S. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 1377. (c) Hiremath, S.; Goydar, N. N.; Purohit, M. G. *Indian J. Chem. Sect. B* **1982**, *21*, 321. (d) Nguyen, T.; Milcent, R.; Barbier, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1985**, *22*, 1383. (e) Somogyi, L.; Szabo, Z.; Hosztafi, S. *Liebigs Ann. Org. Bioorg. Chem.* **1995**, *7*, 1393. (f) Valenti, G.; Maggio, F. *Ann. Chim. (Rome)* **1952**, *42*, 18.

generan 2-aminotiazoles⁵⁴¹, 1,2,4-tiadiazoles⁵⁴² o 1,2,4-oxadiazoles / 1,2,4-triazoles⁵⁴³ en función de los reactivos utilizados (Figura 5.3.a). El uso de derivados de tiourea con grupos oxigenados tratados con CuCl₂ da lugar a la formación de oxazolin⁵⁴⁴ y benzotiazoles⁵⁴⁵. Los ditiocarbazatos se transforman en 1,3,4-oxadiazolin⁵⁴⁶ y 1,3,4-tiadiazolin⁵⁴⁷ (Figura 5.3.b), mientras que las 3,5-diariltioamidas se convierten en 3,5-diaril-1,2,4-tiadiazoles⁵⁴⁸ y las tiosemicarbazidas⁵⁴⁹ han sido utilizadas para preparar 1,2,4-triazoles, 1,3,4-tiadiazoles y 1,3,4-oxadiazoles según las condiciones de reacción (Figura 5.3.c).

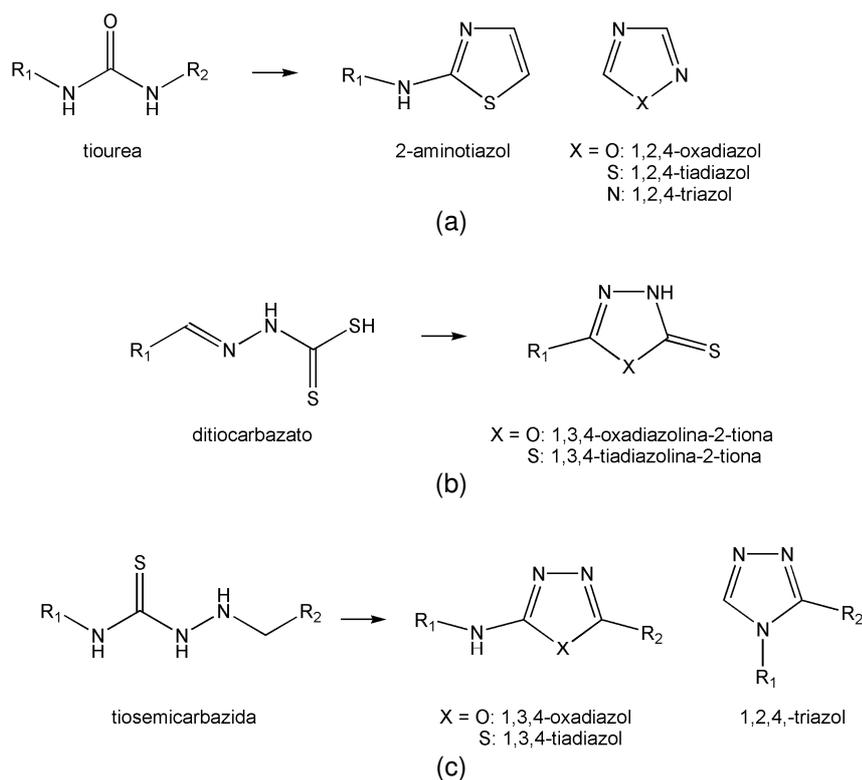


Figura 5.3. Ejemplos de heterociclos que pueden sintetizarse a partir de tioureas (a), ditiocarbazatos (b) y tiosemicarbazidas (c).

⁵⁴¹ (a) Griffin, T.S.; Woods, T. S.; Klayman, D. L. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1975**, *18*, 99. (b) Joyce, L. L.; Evindar, G.; Batey, R. A. *Chem. Commun.* **2004**, 446.

⁵⁴² (a) Che, D.-J.; Li, G.; Yu, Z.; Zou, D.-P.; Du, C.-X. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 537. (b) Koren, B.; Stanovnik, B.; Tisler, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 621. (c) Li, G.; Che, D.-J.; Li, Z.-F.; Zhu, Y.; Zou, D.-P. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1629.

⁵⁴³ Hiremath, S. P.; Sonar, V. N.; Sekhar, K. R.; Purohit, M. G. *Indian J. Chem. Sect. B* **1989**, *28B*, 626.

⁵⁴⁴ Zhang, Y.-M.; Xian, L.; Wei, T.-B.; Yu, K.-B. *J. Chem. Research (S)* **2003**, 798.

⁵⁴⁵ West, D. X.; Szczepura, L. F.; Giesen, J. M.; Kaminski, W.; Kelley, J.; Goldberg, K. I. *J. Mol. Struct.* **2003**, *646*, 95.

⁵⁴⁶ Zou, X.; Zhang, Z.; Jin, G. *J. Chem. Research (S)* **2002**, 228.

⁵⁴⁷ Dutta, S. K.; Samanta, S.; Ghosh, D.; Butcher, R. J.; Chaudhury, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5555.

⁵⁴⁸ Yan, M.; Chen, Z.-C.; Zheng, Q.-G. *J. Chem. Research (S)* **2003**, 618.

⁵⁴⁹ (a) Albar, H. A.; Makki, M. S. I.; Faidallah, H. M. *Indian J. Chem. Sect. B* **1996**, *35B*, 23. (b) Hiremath, S. P.; Biradar, J. S.; Kudari, S. M. *J. Indian Chem. Soc.* **1984**, *61*, 74. (c) Katritzki, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Elsevier Science **1996**. (d) Raman, K.; Singh, H. K.; Salzman, S. K.; Parmar, S. S. *J. Pharm. Sci.* **1993**, *82*, 167. (e) Rao, G. R.; Mogilaiah, K.; Sreenivasulu, B. *Indian J. Chem. Sect. B* **1996**, *35*, 339. (f) Simicious, R.; Jakubkiene, V.; Burbuliene, M. M.; Mikalainyte, A.; Vainilavicius, P. *J. Chem. Research (S)* **2002**, 170.

Se recoge también en la bibliografía el caso en el que un compuesto de Hg(II) induce una reacción de ciclación y desulfuración de una tiocarbazona para generar un complejo con un anillo de triazanaftaleno⁵⁵⁰, tal y como puede verse en la *Figura 5.4*.

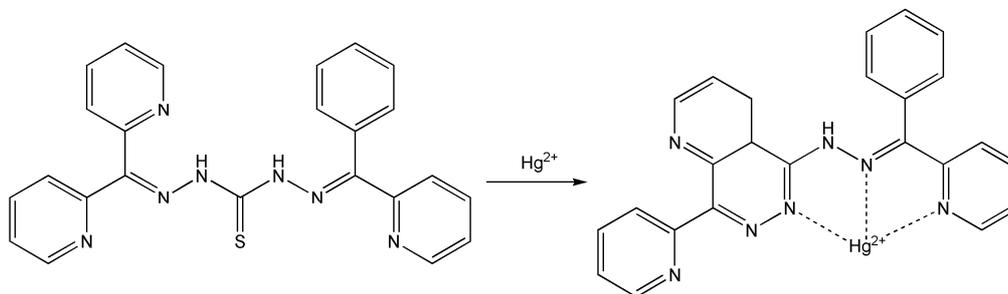


Figura 5.4. Reacción de ciclación y desulfuración de una molécula de tiocarbazona inducida por un compuesto de Hg(II).

Las tiosemicarbazonas han sido también utilizadas como reactivos para la síntesis de diversos heterociclos. En estos casos pueden obtenerse distintos productos derivados de anillos de 1,3,4-tiadiazol, 1,2,4-triazol y pirazolonas en función de los catalizadores empleados en la reacción de ciclación (*Tabla 5.1* y *Figura 5.5*). Asimismo, se han descrito procesos de fotociclación de ciertas tiosemicarbazonas para formar derivados de los anillos de 1,2,4-triazol⁵⁵¹ ó 1,2,4-triazina⁵⁵².

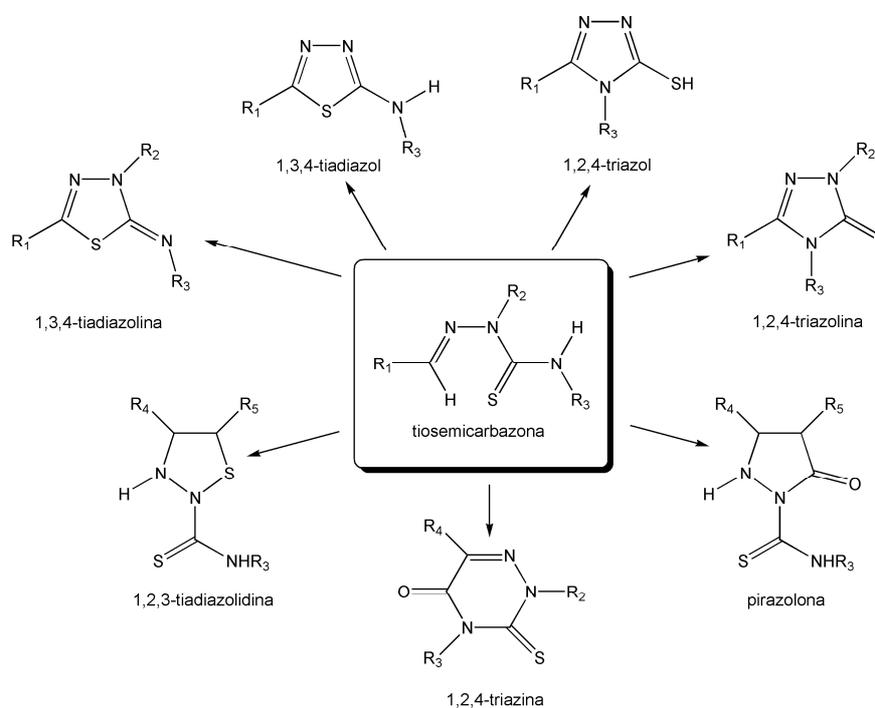


Figura 5.5. Heterociclos obtenidos tras reacciones de ciclación oxidativa a partir de tiosemicarbazonas.

⁵⁵⁰ Zhao, Y.; Lin, Z.; He, C.; Wu, H.; Duan, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10013.

⁵⁵¹ (a) Buscemi, S.; Gruttaduria, M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 999. (b) Gruttaduria, M.; Buccheri, F.; Buscemi, S.; Cusmano, G.; Noto, R.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 233.

⁵⁵² Gruttaduria, M.; Buccheri, F.; Buscemi, S.; Cusmano, G.; Noto, R.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 233.

Tabla 5.1. Heterociclos sintetizados a partir de reacciones de ciclación oxidativa de tiosemicarbonas.

Heterociclo	Catalizadores
Pirazolona	Cd(III) ⁵⁵³ , Pb(II) ⁵⁵⁴ , Pb(IV) ⁵⁵⁵ , Pd(II) ⁵⁵⁶ , Pt(II) ⁵⁵⁶ , Re(I) ⁵⁵⁷ , Zn(II) ⁵⁵⁸
1,3,4-tiadiazolina	Ac ₂ O ⁵⁵⁹ , FeCl ₃ ⁵⁶⁰
1,3,4-tiadiazol	Ac ₂ O ⁵⁶¹ , FeCl ₃ ⁵⁶² , V(IV) ⁵⁶³ , V(V) ⁵⁶³
1,2,3-tiadiazolidina	SOCl ₂ ⁵⁶⁴
1,2,4-triazina	Na ₂ CO ₃ ⁵⁶⁵ , K ₂ CO ₃ ⁵⁶⁵ , Co(II) ⁵⁶⁶ , Pb(II) ⁵⁶⁷ , Re(V) ⁵⁶⁸ , Zn(II) ⁵⁶⁹
1,2,4-triazol	Ag(NO ₃) ⁵⁷⁰ , Cu(II) ⁵⁷¹
1,2,4-triazolina	FeCl ₃ ⁵⁷² , MnO ₂ ⁵⁷³

- ⁵⁵³ Casas, J. S.; Castaño, M. V.; Castellano, E. E.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sanjuán, M. L.; Sordo, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 83.
- ⁵⁵⁴ Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Touceda, A.; Vázquez Rodríguez, S. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 4228.
- ⁵⁵⁵ Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Touceda, A. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1029.
- ⁵⁵⁶ Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; García-Tasende, M. S.; Pérez-Parallé, M. L.; Sánchez, A.; Sánchez-González, A.; Sordo, J.; Touceda, A. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 33.
- ⁵⁵⁷ (a) Barbazán, P.; Carballo, R.; Casas, J. S.; García-Martínez, E.; Pereiras-Gabián, G. Sánchez, A.; Vázquez-López, E. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7323. (b) Carballo, R.; Casas, J. S.; García-Martínez, E.; Pereiras-Gabián, G.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez-López, E. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6395.
- ⁵⁵⁸ (a) Casas, J. S.; Castaño, M. V.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; García-Tasende, M. S.; Gato, A.; Sánchez, A.; Sanjuán, L. M.; Sordo, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1550. (b) Casas, J. S.; Castaño, M. V.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Touceda, A. *Polyhedron*, **2005**, *24*, 3057.
- ⁵⁵⁹ (a) Alho, M. A. M.; Baggio, R.; Garland, M. T.; D'Accorso, N. B.; Varela, O. *Carbohydrate Res.* **2002**, *337*, 1397. (b) Alho, M. A. M.; D'Accorso, N. B. *Carbohydrate Res.* **2000**, *328*, 481. (c) Alho, M. A. M.; D'Accorso, N. B. *J. Heterocyclic Chem.* **2002**, *39*, 137. (d) Kubota, S.; Ueda, Y.; Fujikane, K.; Toyooka, K.; Shibuya, M. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1473. (e) Shaban, M. A. E.; Mostafa, M. A.; Nasr, A. Z. *Pharmazie* **2003**, *58*, 367.
- ⁵⁶⁰ Noto, R.; Buccheri, F.; Cusmano, G.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 1421.
- ⁵⁶¹ (a) Alho, M. A. M.; D'Accorso, N. B. *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, *34*, 1415. (b) Alho, M. A. M.; D'Accorso, N. B. *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, *37*, 811. (c) Shih, M.-H.; Wu, C.-L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10917. Somogyi, L. *Lieb. Annal.* **1995**, 721.
- ⁵⁶² (a) Alho, M. A. M.; D'Accorso, N. B. *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, *34*, 1415. (b) Alho, M. A. M.; D'Accorso, N. B. *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, *37*, 811. (c) Noto, R.; Buccheri, F.; Cusmano, G.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 1421. (d) Noto, R.; Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1996**, *33*, 863. (e) Shaban, M. A. E.; Mostafa, M. A.; Nasr, A. Z. *Pharmazie* **2003**, *58*, 367. (f) Shih, M.-H.; Wu, C.-L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10917.
- ⁵⁶³ Rubčić, M.; Milić, D.; Horvat, G.; Đilović, I.; Galić, N.; Tomišić, V.; Cindrić, M. *Dalton Trans.* **2009**, 9914.
- ⁵⁶⁴ Yadav, L. D. S.; Pal, D. R. *J. Chem Research (S)* **1997**, 90.
- ⁵⁶⁵ Bolm, C.; Kasyan, A.; Saladin, S. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 4049.
- ⁵⁶⁶ Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelos, G.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Tarascon, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3035.
- ⁵⁶⁷ Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Touceda, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 423.
- ⁵⁶⁸ López-Torres, E.; Abram, U. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2890.
- ⁵⁶⁹ Matesanz, A. I.; Pastor, C.; Souza, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5433.
- ⁵⁷⁰ Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; Dehnen, S.; Sevillano, P. *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3653.
- ⁵⁷¹ (a) Basu, A.; Das, G. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2837. (b) Bon, V. V.; Orysyk, S. I.; Pekhnyo, V. I. *Russ. J. Coord. Chem.* **2011**, *37*, 149. (c) Pedrido, R.; Romero, M. J.; Bermejo, M. R.; González-Noya, A. M.; García-Lema, I.; Zaragoza, G. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 500.
- ⁵⁷² (a) Noto, R.; Buccheri, F.; Cusmano, G.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 1421. (b) Noto, R.; Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1996**, *33*, 863.
- ⁵⁷³ Shamsuzzaman; Siddiqui, N.; Salim, A.; Akram, M. K. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 1523.

En algunas ocasiones, la reacción de ciclación puede ir acompañada de un proceso de desulfuración en el cual se pierde el átomo de azufre tioamídico. Esto ocurre en la reacción que tiene lugar entre la 2-piridinaformamida tiosemicarbazona (HAm4DH) y el complejo $[\text{Mn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{bpy}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina) en disolución acuosa básica y con reflujo, obteniéndose el complejo $[\text{Mn}(\text{pta})(\text{bpy})(\text{pdo})_{0.5}](\text{SO}_4)^{574}$ ($\text{pta} = 3$ -(piridin-2-il)-1,2,4-triazol-5-amina y $\text{pdo} = 2,4$ -pentanodiol). Cuando este compuesto es recrystalizado en piridina se aísla el complejo $[\text{Mn}(\text{py})_4\text{Mn}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-SO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mientras que si se recrystaliza en mezclas de disolventes $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ o $\text{DMF}/\text{éter}$ el producto final es el compuesto $[\text{Mn}(\text{pta})_2(\text{pdo})_4](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{S}_8$. El mecanismo propuesto para la transformación de la tiosemicarbazona hasta el triazol en presencia de $\text{Mn}(\text{II})$ implica el ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno del grupo amino al átomo de carbono tioamídico con la consecuente eliminación de una molécula de H_2S o de S^{2-} en medio básico (Figura 5.6). Este anión sulfuro sufrirá una posterior oxidación hasta S_8 y/o SO_4^{2-} en función de las condiciones de reacción.

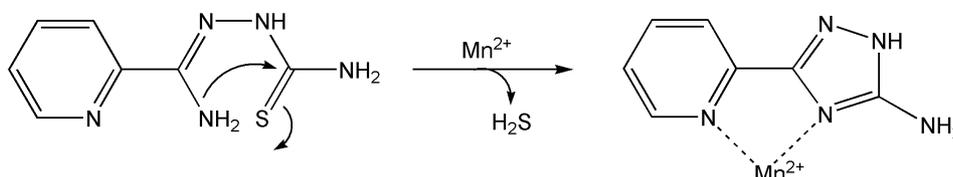


Figura 5.6. Transformación de la molécula de tiosemicarbazona hasta un 1,2,4-triazol inducida por un compuesto de $\text{Mn}(\text{II})$.

Existen otras evidencias indirectas de procesos de desulfuración de tiosemicarbazonas en los que se originan aniones sulfuro⁵⁷⁵ o sulfato⁵⁷⁶ inducidos por diversas sales metálicas.

Centrándonos en las tiosemicarbazonas HL y HL^{M} se han observado también reacciones de ciclación oxidativa y de desulfuración. En este sentido, en la bibliografía se describe la transformación de la 2-piridinacetaldehído 4N-metiltiosemicarbazona hasta un derivado del anillo de 1,3,4-oxadiazol a través de una reacción con KBrO_3 en medio ácido⁵⁷⁷ o bien a través de una serie de etapas que implican la formación de diversos complejos intermedios⁵⁷⁸. En este último caso, el ligando HL^{M} , se coordina en primer lugar al ion $\text{Cu}(\text{II})$ para dar el compuesto $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{NO}_3)\}_2]$ que, tras reaccionar con sales de KBrO_3 o KIO_3 , se transforma en el complejo $[\{\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Mox}})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]$ donde $\text{HL}^{\text{Mox}} = 2$ -metilamino-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol. El ligando HL^{Mox} puede separarse del complejo anterior en presencia de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tal y como se muestra en la Figura 5.7. La reacción de ciclación oxidativa que tiene lugar va acompañada de la desulfuración de la tiosemicarbazona y la posterior oxidación del azufre tioamídico del ligando para formar el anión sulfato.

⁵⁷⁴ Castiñeiras, A.; García-Santos, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2907.

⁵⁷⁵ Castiñeiras, A.; Pedrido, R. *Z. Dalton Trans.* **2010**, 39, 3572.

⁵⁷⁶ Pedrido, R.; Romero, M. J.; Bermejo, M. R.; Martínez-Calvo, M.; González-Noya, A. M.; Zaragoza, G. *Dalton Trans.* **2009**, 8329.

⁵⁷⁷ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639.

⁵⁷⁸ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Arnáiz, F. J.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1345.

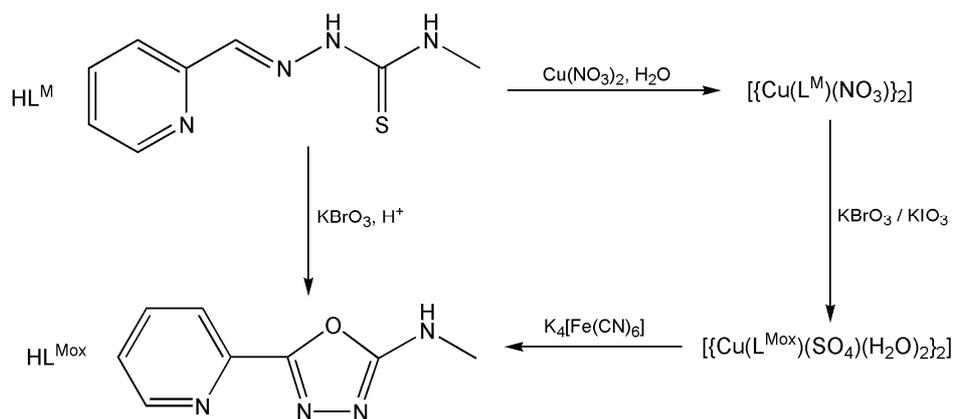


Figura 5.7. Transformación de una tiosemicarbazona (HL^M) hasta un derivado del anillo de 1,3,4-oxadiazol (L^{Mox}).

Se propone también un mecanismo de reacción para el proceso que conlleva la oxidación de la tiosemicarbazona hasta el oxadiazol. En un primer paso, la tiosemicarbazona se convierte en una aciltiosemicarbazona, debido al ataque nucleofílico del anión bromato sobre el carbono azometínico para generar un nuevo grupo carbonilo y un anión bromito. Dicho anión puede a su vez actuar como oxidante en otras reacciones hasta convertirse en un anión bromuro. En una segunda etapa, la aciltiosemicarbazona experimenta una ciclación hasta originar el 2-amino-5-piridín-2-il-1,3,4-oxadiazol (Figura 5.8).

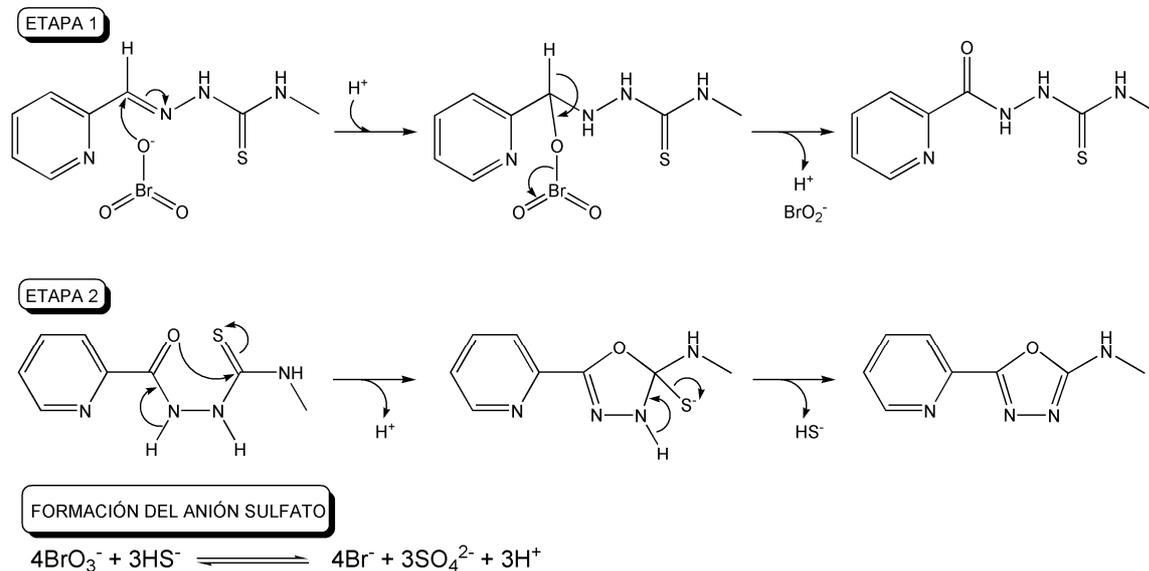


Figura 5.8. Propuesta de mecanismo de reacción para la transformación de la tiosemicarbazona hasta el derivado de 1,3,4-oxadiazol.

Otro proceso de desulfuración acaece cuando entidades $[CuL]^+$ se someten a la acción prolongada de un medio básico. En este caso, el grupo tioamida el ligando 2-piridinacetaldehído tiosemicarbazona se transforma en un nitrilo. De esta manera, compuestos del tipo $CuL(NO_3)$ y

$[\text{CuLCl}]_2$ en presencia de un medio básico (NaOH, KOH, NEt_3 o una disolución tampón 0.5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$) originan complejos del tipo $[\text{CuL}(\text{L}^{\text{CN}})]$ donde HL^{CN} es el ligando (piridín-2-ilmetilén)hidrazinacarbonitrilo⁵⁷⁹. Un mecanismo de reacción plausible se proporciona en la Figura 5.9.

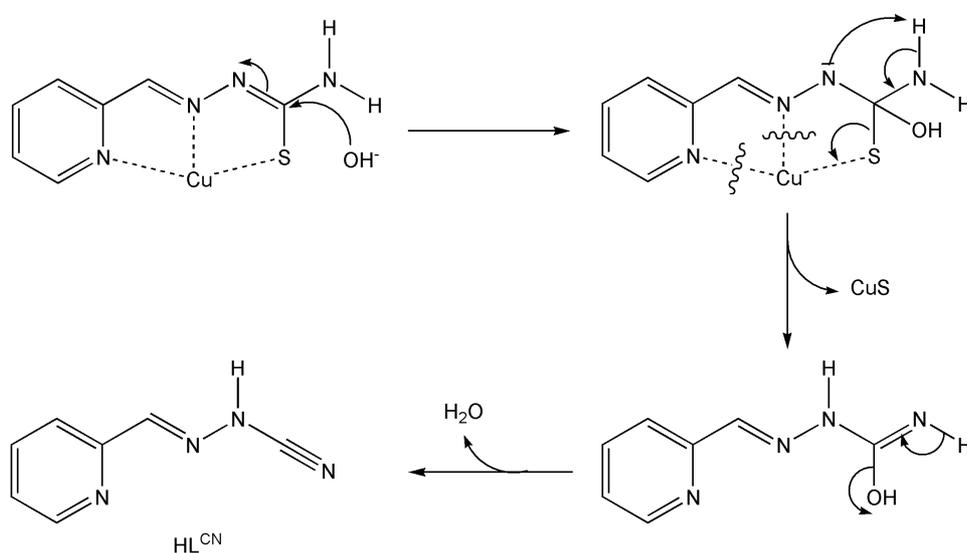


Figura 5.9. Propuesta de mecanismo de reacción para la transformación del grupo tioamida de la tiosemicarbazona (HL) hasta el nitrilo (HL^{CN}).

Disoluciones básicas de compuestos constituidos por unidades $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$ han proporcionado evidencias indirectas de procesos de desulfuración que generan aniones sulfato en el medio⁵⁸⁰. Sin embargo, no se conoce la estructura de ningún producto derivado de la desulfuración de HL^{M} que contenga análogos al ligando HL^{CN} .

⁵⁷⁹ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

⁵⁸⁰ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T.; *Inorg. Chem Commun.* **2005**, 8, 259.

5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

5.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.

5.2.1.1. Estabilidad de las entidades tiosemicarbonametal en disolución a temperatura ambiente y con reflujo.

Las siguientes pruebas tratan de determinar la influencia que posee la temperatura en la estabilidad de disoluciones acuosas de diversas entidades tiosemicarbonametal. En primer lugar se evalúan las especies $[\text{CuL}]^+$, $[\text{CuL}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$. Posteriormente, se amplían estas pruebas a complejos de tiosemicarbona con centros metálicos de Co(III), Zn(II), Pb(II) y Fe(III).

► *culno3-2d*, $[\{\text{CuL}(\text{HS})\}_2]$ (*culsh*), *cul2-2d* y *culmno3-2d*.

Se disuelve el compuesto $\text{CuL}(\text{NO}_3)^{581}$, de ahora en adelante *culno3*, (0.152 g, 0.5 mmol) en 40 ml de agua y se calienta a 85 °C. Dicha disolución, se filtra sobre un matraz de fondo redondo ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.1$) y se calienta a reflujo en baño de aceite (80–90 °C) durante dos días. Transcurrido este tiempo, se ha formado una suspensión verde oscura ($\text{pH}_{\text{final}} = 2.7$), la cual se filtra a vacío, obteniéndose 0.037 g de un precipitado verde-azulado (*culno3-2d*) que se lava con un poco de agua acidificada y se seca nuevamente a vacío. Las aguas madres resultantes de la reacción se depositan en un vaso de precipitados y se dejan evaporar lentamente a temperatura ambiente. Al cabo de tres semanas, aparecen algunos cristales (*culsh*), mezclados con precipitado, aptos para resolución estructural por difracción de rayos X.

Posteriormente se repite esta misma experiencia empleando como reactivo de partida el compuesto $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{NO}_3)\}_2]^{582}$, que denominaremos *culmno3*, (0.159 g, 0.25 mmol). En este caso, se parte de una disolución con $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4.42$, obteniéndose una suspensión verde oscura con $\text{pH}_{\text{final}} = 3.36$. Finalmente, se aísla un compuesto verde oscuro denominado *culmno3-2d* (0.017g).

También se prueba este procedimiento de síntesis con el compuesto $[\text{CuL}_2]^{583}$, que a partir de ahora se citará como *cul2*, (0.211g, 0.5mmol), obteniéndose 0.038 g de un compuesto marrón oscuro que llamaremos *cul2-2d*.

Por otro lado, se realizan las mismas pruebas anteriores a temperatura ambiente, dejando evolucionar las disoluciones durante dos días sin obtener ningún precipitado. Posteriormente, al evaporarse parte de las aguas madres de dichas reacciones se consiguen aislar algunos sólidos, los cuales corresponden a los compuestos de partida *culno3*, *culmno3* y *cul2*.

⁵⁸¹ Bingham, A. G.; Bögge, H.; Müller, A.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 493.

⁵⁸² Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Arnáiz, F. J. Rojo, T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1345.

⁵⁸³ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

La *Tabla 5.2* recoge los análisis elementales de los compuestos **culno3-2d**, **culmno3-2d** y **cul2-2d**. Además, se comparan éstos con los porcentajes calculados para sus respectivos materiales de partida, **culno3**, **culmno3** y **cul2**.

Tabla 5.2. Análisis elemental de los compuestos **culno3-2d**, **culmno3-2d** y **cul2-2d**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Calculado para culno3 : C ₇ H ₇ CuN ₅ O ₃ S (304.77 g/mol)	27.58	2.32	22.98	10.50
Encontrado: culno3-2d	24.46	2.33	16.60	9.88
Calculado para culmno3 : C ₈ H ₉ CuN ₅ O ₃ S (318.80 g/mol)	30.14	2.85	21.97	10.04
Encontrado: culmno3-2d	23.04	2.77	13.40	11.72
Calculado para cul2 : C ₁₄ H ₁₄ CuN ₈ S ₂ (421.99 g/mol)	39.84	3.34	26.56	15.17
Encontrado: cul2-2d	33.64	3.18	21.30	13.53

Los análisis elementales de los sólidos obtenidos tras las experiencias con reflujo no se han conseguido ajustar satisfactoriamente a ninguna fórmula experimental. Este hecho puede deberse a que dichos compuestos no sean puros, sino que se tengan mezclas de dos o más complejos diferentes. A pesar de ello, resulta interesante comentar que el contenido en carbono y en nitrógeno de los sólidos obtenidos es menor que en sus respectivos compuestos de partida, el porcentaje de hidrógeno apenas sufre ligeras variaciones entre unos y otros, mientras que el contenido en azufre tras el reflujo en los compuestos que poseen el ligando HL es algo inferior que en los reactivos de partida, pero es superior en **culmno3-2d**.

➤ **col2no3-2d, znl2-2d, pblno3-2d y fel2no3-2d.**

Inicialmente es preciso sintetizar los derivados metálicos con el ligando tiosemicarbazona HL cuyas disoluciones posteriormente se van a someter a reflujo durante dos días. Para ello se preparan los compuestos que se muestran en la *Tabla 5.3*. Los complejos que tienen como centro metálico Co(III) y Zn(II) se han obtenido a partir de una sal metálica disuelta en 30 ml de agua, donde se añade poco a poco el ligando en sólido y tras una hora de reacción, se filtra por gravedad el precipitado. Para generar precipitado a partir del compuesto con Pb(II) ha sido preciso ajustar el pH de la reacción a 5. Con objeto de aislar el complejo de Fe(III) se ha seguido un método sintético descrito en la bibliografía⁵⁸⁴, goteando una disolución etanólica de la sal de hierro sobre otra del ligando en acetona, dejando reaccionar durante una hora con calefacción suave antes de filtrar.

⁵⁸⁴ García-Tojal, J.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 150.

Tabla 5.3. Síntesis de los complejos *col2no3*, *znl2*, *pblno3* y *fel2no3*.

Reactivos		Producto sintetizado
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.291 g, 1 mmol)	HL (0.360 g, 2 mmol)	Sólido marrón: CoL ₂ (NO ₃) ⁵⁸⁵ (<i>col2no3</i>) (0.343 g, 72 %)
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.297 g, 1 mmol)	HL (0.180 g, 1 mmol)	Sólido amarillo: ZnL ₂ (H ₂ O) (<i>znl2</i>) (0.128 g, 58 %)
Pb(NO ₃) ₂ ·H ₂ O (0.331 g, 1 mmol)	HL (0.180 g, 1 mmol)	Sólido amarillo: PbL(NO ₃)(H ₂ O) _{0.5} (<i>pblno3</i>) (0.204 g, 45 %)
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (0.404 g, 1 mmol)	HL (0.360 g, 2 mmol)	Sólido rojo oscuro: FeL ₂ (NO ₃)(H ₂ O) (<i>fel2no3</i>) (0.430 g, 89 %)

Posteriormente, se preparan disoluciones acuosas con estos complejos, que se mantienen con agitación y a reflujo en baño de aceite durante dos días. Los resultados obtenidos tras estas experiencias se recogen en las *Tabla 5.4* y *5.5*.

Tabla 5.4. Síntesis de los complejos *col2no3-2d*, *znl2-2d*, *pblno3-2d* y *fel2no3-2d*.

Reactivo	pH inicial	pH final	Producto sintetizado
<i>col2no3</i> (0.240 g, 0.5 mmol)	7.35	6.47	<i>col2no3</i> (cristales de color marrón tras evaporar disolvente de las aguas madres)
<i>znl2</i> (0.153 g, 0.35 mmol)	6.93	6.79	<i>znl2-2d</i> (sólido amarillo, 0.095 g)
<i>pblno3</i> (0.117 g, 0.25 mmol)	6.84	5.60	<i>pblno3-2d</i> (sólido amarillo, 0.005 g)
<i>fel2no3</i> (0.247 g, 0.5 mmol)	4.26	3.22	<i>fel2no3-2d</i> (sólido marrón, 0.068 g)

En la reacción llevada a cabo a partir del complejo ***col2no3*** no se obtiene ningún precipitado directamente, pero, al dejar evaporar lentamente sus aguas madres aparecen cristales correspondientes al compuesto de partida, cuya estructura ya se encuentra descrita en la bibliografía⁵⁸⁵. En el resto de experiencias sí se observa aparición de precipitado en el medio de reacción. Los compuestos ***znl2-2d*** y ***pblno3-2d*** parecen ser mezclas en las que mayoritariamente se obtiene el complejo de partida, ***znl2*** y ***pblno3***, respectivamente. En ***fel2no3-2d*** se aprecian transformaciones más marcadas que en los casos anteriores, se oscurece su color respecto del que posee ***fel2no3*** y aparecen algunas bandas nuevas en su espectro de IR, destacando por su

⁵⁸⁵ Akatova, K. N.; Tarkhova, T. N.; Belov, N. V. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1973**, *18*, 263.

intensidad la situada entre 2100 y 2000 cm^{-1} , que se discutirá con mayor detenimiento en el *Apartado* de espectroscopía infrarroja.

Al dejar evolucionar a temperatura ambiente disoluciones acuosas de los reactivos **col2no3**, **znl2**, **pblno3** y **fel2no3** durante dos días no se obtiene ningún precipitado. Si posteriormente se deja evaporar lentamente el disolvente de esas disoluciones se vuelven a aislar los correspondientes compuestos de partida.

Tabla 5.5. Análisis elemental de los compuestos **col2no3**, **znl2**, **pblno3**, **fel2no3** y **fel2no3-2d**.

Análisis Elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Encontrado: col2no3 (479.38 g/mol)	35.39	3.14	26.32	10.11
Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{CoN}_9\text{O}_3\text{S}_2$	35.08	2.94	26.30	13.38
Encontrado: znl2 (441.85 g/mol)	37.59	3.65	25.55	13.77
Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{OS}_2\text{Zn}$	38.05	3.65	25.36	14.51
Encontrado: pblno3 (457.44 g/mol)	18.29	1.62	15.37	5.01
Calculado: $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_{3.5}\text{PbS}$	18.38	1.76	15.31	7.01
Encontrado: fel2no3 (494.31 g/mol)	32.28	3.24	26.01	13.14
Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeN}_9\text{O}_4\text{S}_2$	34.02	3.26	25.50	12.97
Encontrado: fel2no3-2d	36.62	3.38	23.38	11.22

5.2.1.2. Compuestos obtenidos a partir de disoluciones acuosas de **culno3** y **culmno3** en medio básico.

Los ensayos que se describen a continuación pretenden comprobar la estabilidad de las entidades tiosemicarbonacobre(II) a diferente temperatura y pH, pero siempre en medios neutros o básicos. Para ello, se disuelve el compuesto **culno3** (0.152 g, 0.5 mmol) en 40 ml de agua, y la disolución se calienta hasta la temperatura de trabajo, ajustando seguidamente su pH con NaOH 0.1, 1 ó 5 M hasta el valor deseado. A continuación, se mantiene la disolución con agitación durante el tiempo estipulado, 1 ó 5 horas según el caso, y se corrige su valor de pH mediante adición de NaOH para ceñirse de forma rigurosa al valor predeterminado. Una vez transcurrido el tiempo establecido, la suspensión resultante se filtra a vacío, se guardan las aguas madres en un vaso de precipitados para dejarlas evaporar lentamente a temperatura ambiente y el precipitado se lava con agua basicada y se seca a vacío. En la *Tabla 5.6* se recogen los nombres asignados a los compuestos obtenidos.

Tabla 5.6. Nomenclatura de los sólidos obtenidos a partir de disoluciones de **culno3**, en medio básico.

pH	T = 40 °C		T = 80 °C	
	t = 1 h	t = 5 h	T = 1 h	t = 5 h
7.4	cul74401 (0.0236 g)	cul74405 (0.0533 g)	cul74801 (0.0975 g)	cul74805 (0.0465 g)
9.0	cul90401 (0.0756 g)	cul90405 (0.1064 g)	cul90801 (0.0732 g)	cul90805 (0.0384 g)
11.0	cul11401 (0.1002 g)	cul11405 (0.1014 g)	cul11801 (0.0443 g)	cul11805 (0.0421 g)
13.0	cul13401 (0.0447 g)	cul13405 (0.0383 g)	cul13801 (0.0395 g)	cul13805 (0.0418 g)

Todos los sólidos aislados son de color negro, pero no todos ellos son iguales. Los compuestos obtenidos a $\text{pH} \leq 11.0$, incluido **cul74401**, muestran distintos grados de desulfuración, fácilmente apreciables por la aparición de nuevas bandas de IR en el intervalo 2080–2130 cm^{-1} . Los productos obtenidos a $\text{pH} = 13.0$ parecen ser compuestos inorgánicos que no se han podido caracterizar⁵⁸⁶.

Con objeto de estudiar la influencia del ligando, se repite la síntesis de **cul90801** empleando como reactivo el complejo **culmno3** (0.159 g, 0.5 mmol), que posee el ligando tiosemicarbona HL^M. En este caso se obtienen 0.0251 g de un compuesto marrón oscuro brillante (**culm90801**) cuyo espectro de IR no evidencia desulfuración.

Por otro lado, el compuesto **culmno3** (0.159 g, 0.5 mmol) se disuelve en 40 ml de agua, se calienta a 50 °C con agitación y se basicifica hasta $\text{pH} = 11$ con NaOH. Pasados 45 minutos de reacción se filtra la suspensión resultante y se lava con agua basicificada y acetona el precipitado marrón aislado (0.0825 g), denominado **culm1150**. Durante el transcurso de esta reacción puede observarse un desprendimiento gaseoso de olor fuerte por lo que se decide repetir esta misma experiencia, analizando los gases desprendidos en un espectrómetro de gases-masas, como veremos con más detalle en el Apartado 5.2.3. Los resultados obtenidos muestran la presencia de metilisotiocianato ($\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$, PM = 73 g/mol), 2-piridinacetaldehído (PM = 107 g/mol) y N1-metiltiosemicarbona (PM = 119 g/mol). Todos estos reactivos son empleados en la síntesis del ligando HL^M.

Si se repiten las experiencias anteriores empleando como reactivos los ligandos HL y HL^M en lugar de sus complejos correspondientes con Cu(II) no se llega a estos mismos resultados, por lo que la coordinación del catión metálico se hace imprescindible para que las transformaciones mencionadas tengan lugar.

⁵⁸⁶ Los intentos de caracterización mediante difracción de rayos X sobre polvo policristalino fueron infructuosos debido al carácter amorfo de las muestras.

Por otro lado, se disuelven por separado los compuestos **culno3** (0.152 g, 0.5 mmol) y **culmno3** (0.159 g, 0.25 mmol) en 30 ml de agua. Estas disoluciones se llevan a un baño de hielo ($T = 1-2\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se añade lentamente con ayuda de una pipeta Pasteur una disolución de NaOH 0.1 M hasta alcanzar un $\text{pH} = 9.0$. Justo en ese momento se filtra cada suspensión por gravedad para retirar posibles impurezas y las aguas madres se guardan en el frigorífico.

Al cabo de unos 20 días aproximadamente se filtra a vacío la suspensión obtenida a partir de **culno3**, apareciendo 0.0058 g de un compuesto verde muy oscuro, prácticamente negro, **cul9002**, que exhibe un espectro de IR similar a los de los derivados **cul74401** y **cul74405**. Este hecho apunta al establecimiento de procesos de desulfuración análogos.

En la otra disolución, al cabo de tres meses aparecen cristales verdes oscuros correspondientes al compuesto $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{SO}_4)\}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **culmso4**, complejo cuya estructura ya ha sido publicada⁵⁸⁷, y cuya síntesis racional se describe en el *Apartado 2.2.1.4*. En este caso, la desulfuración del ligando tiosemicarbazona genera los aniones sulfato.

5.2.1.3. Reactividad de las entidades tiosemicarbazonacobre(II) con guanina en medio básico.

➤ $[\text{CuLCI}]_2[\text{Cu}(\text{pic})_2]$ (**culclpic**).

Se dispone una disolución acuosa de guanina (Hgua) (0.5 mmol, 0.075 g) a $\text{pH} 11.7$ mediante adición de NaOH y se vierte CuCl_2 (0.5 mmol, 0.067 g), tras lo cual se origina una suspensión verde clara. Por otro lado se prepara una suspensión acuosa de CuCl_2 (0.5 mmol, 0.067 g) y HL (0.5 mmol, 0.090 g) que se mantiene con agitación durante dos horas. A continuación, ésta se añade sobre la suspensión anterior, provocando que el pH disminuya hasta 10.2. Después se acidifica hasta $\text{pH} = 5.6$ con HCl diluido y 15 minutos más tarde se filtra, obteniendo un precipitado verde claro constituido mayoritariamente por guanina libre (0.1526 g). Al cabo de un mes aparecen cristales negros en forma de erizos en las aguas madres, **culclpic**, junto con algo de precipitado pulverulento.

5.2.1.4. Reactividad de las entidades tiosemicarbazonacobre(II) con adenosín-5'-trifosfato (H_4ATP) en medio ácido.

➤ $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})][\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}](\text{NO}_3)_2$ (**culhlnsno3**) y $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})](\text{NO}_3)$ (**culhlns**).

Se prepara una disolución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 0,183 g) y HL (0.5 mmol, 0.090 g) en 40 ml de una mezcla de disolventes de agua y metanol al 50 % en volumen. Una hora después se filtra por gravedad y se basifica el filtrado desde un pH inicial de 2.2 hasta 4.9

⁵⁸⁷ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259.

mediante adición de NaOH. Seguidamente se añade H₄ATP (0.25 mmol, 0.138 g) y se deja reaccionar durante dos horas más. Transcurrido este tiempo se observa que el pH desciende hasta 2.0 por lo que se vuelve a echar NaOH hasta obtener un pH = 5.0. A continuación se vierte un exceso de CsNO₃ (1.25 mmol, 0.245 g) sobre la mezcla anterior y se mantiene la agitación otras dos horas más. Al cabo de este tiempo se obtienen 0.063 g de un sólido verde oscuro que no se ha logrado caracterizar con fiabilidad.

Dos meses más tarde se observa la aparición de cristales en el filtrado de la reacción, los cuales corresponden al complejo [Cu(HL)(NCS)][Cu(HL)(NCS)_{0.72}(NO₃)_{0.28}](NO₃)₂ (**cuhlncsno3**). Una vez separados éstos, la disolución resultante posee un pH = 1.3 y se deja cristalizar de nuevo. Al cabo de un tiempo aparecen nuevos cristales, los cuales son retirados, pero en esta ocasión éstos son del compuesto [Cu(HL)(NO₃)(H₂O)](NO₃) (**cuhlno3**) cuya estructura ya ha sido publicada en la bibliografía⁵⁸⁸. El pH de esta última disolución había descendido hasta 0.0.

En una reacción similar a la que se acaba de comentar, en la cual se parte de de una disolución de Cu(ClO₄)₂·6H₂O y HL idéntica a la anterior, basificada con NaOH hasta pH = 6.0, se añade H₄ATP (0.5 mmol, 0.276 g) y se mantiene con agitación dos horas más. Pasado este tiempo, se basifica la mezcla resultante para aumentar su pH desde 2.9 hasta 4.5 y se añade CsNO₃ (1.5 mmol, 0.292 g). Una hora más tarde se filtra la suspensión resultante, aislando 0.112 g de un sólido verde oscuro que no ha podido ser identificado con exactitud.

El filtrado de esta reacción se deja reposar a temperatura ambiente, y, después de dos meses se observa la aparición de cristales junto con algún precipitado (pH = 0.6). Los resultados estructurales que disponemos indican que se trata del compuesto [Cu(HL)(NCS)](NO₃) (**cuhlncs**).

5.2.1.5. Discusión.

En este *Capítulo* de la *Memoria* se recogen evidencias directas o indirectas de una serie de reacciones en las que el ligando tiosemicarbazona ha sufrido algún tipo de proceso que ha conducido a su ruptura y desulfuración. Nuestras observaciones constatan la formación de aniones hidrogenosulfuro a partir de entidades [CuL]⁺ sometidas a reflujo durante dos días (**culhs**). En ocasiones, condiciones extremadamente ácidas generan aniones tiocianato, tal y como se observa en **cuhlncs** y **cuhlncsno3**, mientras que a pH básico se obtiene un complejo de picolinatocobre(II) (**culclpic**). Otras veces, cuando estas entidades tiosemicarbazona cobre(II) se encuentran en medios básicos (pH = 7.4 – 11) durante cierto tiempo, se produce una transformación del grupo tioamida del ligando hasta un nitrilo para obtener complejos del tipo [CuL(L^{CN})]⁵⁸⁹. En la *Figura 5.10* se muestra un resumen de las distintas condiciones de reacción que desembocan en procesos de desulfuración de las entidades [CuL]⁺ en disolución acuosa.

⁵⁸⁸ García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortúa, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3703.

⁵⁸⁹ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortúa, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

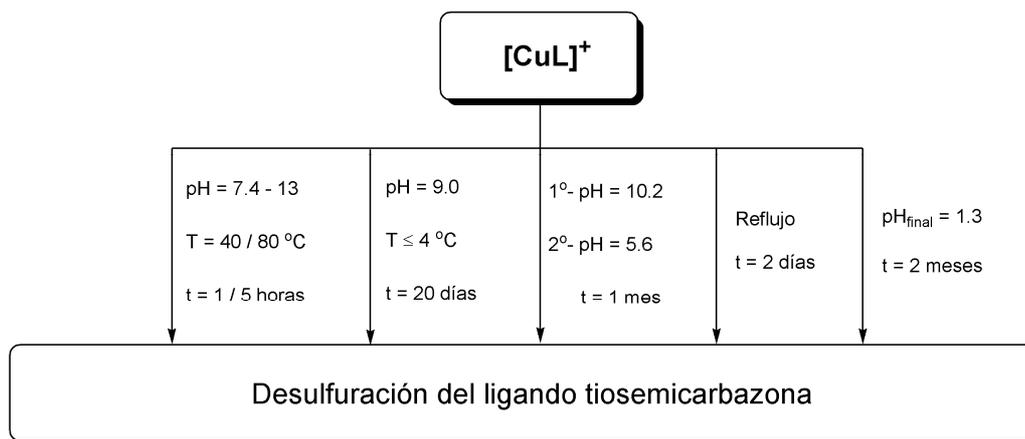


Figura 5.10. Condiciones de reacción en las que se han observado procesos de desulfuración del ligando tiosemicarbazona en entidades $[CuL]^+$.

Por su parte, las entidades $[Cu(L^M)]^+$ también pueden sufrir diversos procesos de descomposición en medio básico. A pH = 11 y temperatura próxima a los 50 °C, los ligandos se descomponen generando 2-piridinacetaldehído, N1-metiltiosemicarbazida y metilisotiocianato; mientras que a pH = 9.0, incluso a temperaturas próximas a los 4 °C durante un tiempo prolongado (alrededor de 3 meses) se observa la aparición de un complejo con aniones sulfato $\{[Cu(L^M)(H_2O)]\{Cu(L^M)(SO_4)\}\} \cdot 5H_2O$ cuya estructura ya ha sido publicada con anterioridad⁵⁹⁰. Dichos aniones se forman a partir del azufre tioamídico de la tiosemicarbazona. La bibliografía recoge también procesos de ciclación de estos ligandos en medio ácido para generar derivados del 1,3,4-oxadiazol⁵⁹¹.

Por otro lado, resulta interesante destacar la posible relación existente entre varios complejos de tiosemicarbazona de cobre(II) que pueden formarse con presencia de aniones nitrato y tiocianato y en función del pH, especies que se recogen en la *Tabla 5.7*. En medios muy ácidos en los que únicamente se tienen aniones nitrato se forma la especie $[Cu(HL)(NO_3)(H_2O)](NO_3)$ ⁵⁹² (**cuhlno3**) y a medida que se va aumentando la concentración de aniones tiocianato, parte de los nitratos coordinados van siendo sustituidos por éstos, obteniendo compuestos intermedios como $[Cu(HL)(NCS)][Cu(HL)(NCS)_{0.72}(NO_3)_{0.28}](NO_3)_2$ (**cuhlncsno3**) hasta que finalmente todos ellos son reemplazados y se genera el complejo $[Cu(HL)(NCS)](NO_3)$ (**cuhlncs**). Estos tiocianatos surgen de la rotura del ligando HL por exposición muy prolongada a un medio ácido. De hecho, el seguimiento de reacciones en las que se utiliza H_4ATP muestra una evolución paulatina hacia medios extremadamente ácidos. Esta acidificación espontánea del sistema con el tiempo podría deberse a procesos de hidrólisis del nucleótido como los descritos en la *Figura 4.13* mostrada en el *Capítulo anterior*. El tiocianato es mejor ligando que el nitrato: NCS^- siempre desplaza al NO_3^- .

⁵⁹⁰ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T.; *Inorg. Chem Commun.* **2005**, *8*, 259.

⁵⁹¹ (a) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Arnáiz, F. J.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1345. (b) Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639. (c) Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Arnáiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; González-Álvarez, M.; Borrás, J.; Díez-Gómez, V.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 377.

⁵⁹² García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3703.

Parece ocurrir que en **culhncsno3** (pH = 1.3) aún no se ha roto suficiente cantidad de ligando y en **culhncs** sí (pH = 0.6). Si se sigue aumentando más el pH puede llegar a desprotonarse el ligando tiosemicarbona, originando el dímero centrosimétrico S–puente $[\{\text{CuL}(\text{NCS})\}_2]^{592593}$ (**culncs**).

Tabla 5.7. Compuestos de tiosemicarbonacobre(II) que se forman en presencia de aniones nitrato y tiocianato según el pH del medio. En los casos marcados con (*) el tiocianato procede de la rotura del ligando tiosemicarbona.

pH	Relación estequiométrica			Especie
	$[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+} / [\text{CuL}]^+$	$(\text{NO}_3)^-$	$(\text{NCS})^-$	
De 3 a 7	1	2	1	$[\{\text{CuL}(\text{NCS})\}_2]$
	1	2	1	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})(\text{NO}_3)]^*$
De 0 a 2	1	2	$0 < x < 1$	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_x(\text{NO}_3)_{1-x}](\text{NO}_3)^*$
	1	2	0	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$

5.2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

5.2.2.1. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con aniones hidrogenosulfuro.

➤ $[\{\text{CuL}(\text{SH})\}_2]$ (**culsh**).

La estructura del complejo **culsh** se ha resuelto a partir de medidas de difracción de rayos X sobre monocristal. Sus parámetros cristalográficos, junto con las condiciones de toma de datos se recogen en la Tabla 5.8. El etiquetado que identifica los diferentes átomos se indica en la Figura 5.11 y los principales valores de sus longitudes y ángulos de enlace se muestran en la Tabla 5.9.

El compuesto **culsh** se halla constituido por dímeros centrosimétricos S–puente en el cual se tienen entidades tiosemicarbonacobre(II) unidas a aniones hidrogenosulfuro, $[\{\text{CuL}(\text{SH})\}_2]$. Los centros metálicos poseen entornos de coordinación próximos a la pirámide de base cuadrada, con valores de τ^{594} de 0.17. El plano basal de la pirámide está formado por la terna quelante NNS del ligando tiosemicarbona junto con el átomo de azufre de los aniones hidrogenosulfuro. El azufre del otro ligando tiosemicarbona ocupa la posición apical de la pirámide.

⁵⁹³ García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3703.

⁵⁹⁴ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

Tabla 5.8. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el complejo *culsh*.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	C ₇ H ₈ CuN ₄ S ₂	Difractómetro	Bruker APEX II
M (g·mol ⁻¹)	275.83	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Triclínico	Temperatura (K)	100(2)
Grupo espacial	P-1	λ (MoKα) (Å)	0.71073
a (Å)	7.668(5)	Monocromador	Grafito
b (Å)	8.251(5)	Modo de barrido	ω-scan
c (Å)	8.861(5)	Intervalo de θ (°)	2.52 – 21.64
α (°)	111.221(7)	Intervalos hkl	-7 ≤ h ≤ 7
β (°)	93.978(8)		-8 ≤ k ≤ 8
γ (°)	108.043(7)		-9 ≤ l ≤ 9
V (Å ³)	486.4(5)	Reflexiones medidas	2307
Z	2	Reflexiones independientes	1114
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	2.635	Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	827
F (000)	278	Parámetros	127
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.884	Restricciones	0
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Color	Verde	S	1.039
Tamaño (mm)	0.14 x 0.11 x 0.02	Δρ máximo / mínimo (e·Å ⁻³)	0.855 / -0.547
		R / Rw ^[a] [I>2σ(I)]	0.0554 / 0.1216
		R / Rw [todos los datos]	0.0818 / 0.1347

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0611$, $b = 1.7436$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$.

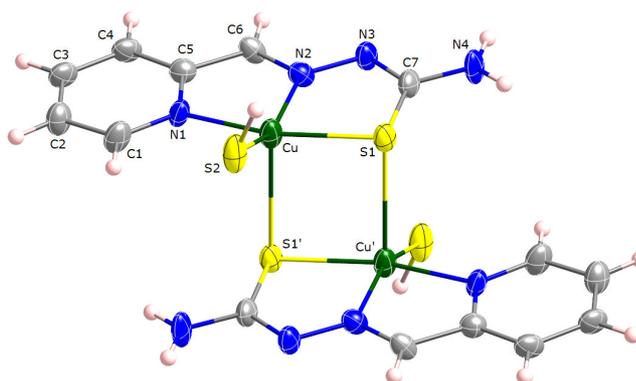


Figura 5.11. Estructura y nomenclatura del complejo *culsh*. Los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 50%.

Tabla 5.9. Principales longitudes y ángulos de enlace del compuesto *culsh*.

Longitud (Å)			Ángulo (°)		
Cu–N	Cu–N1	2.021(8)	N–Cu–S	N1–Cu–S1	163.9(3)
	Cu–N2	1.977(6)		N2–Cu–S2	153.6(2)
Cu–S	Cu–S1	2.285(3)	Cu–N–N	Cu–N2–N3	125.4(6)
	Cu–S1'	2.708(4) ⁱ	N–N–C	N2–N3–C7	111.6(8)
	Cu–S2	2.257(3)	N–C–N	N3–C7–N4	117.1(10)
Cu–O	Cu–O2	–	S–C–N	S–C7–N3	124.6(8)
C–N	C6–N2	1.312(12)		S–C7–N4	118.2(7)
	C7–N3	1.325(12)	Cu–S–Cu	Cu–S1–Cu'	80.49(4) ⁱ
	C7–N4	1.332(14)			
N–N	N2–N3	1.358(12)			
C–S	C7–S1	1.746(8)			

(i = -x+2, -y, -z+1).

La distancia intradimérica $\text{Cu}\cdots\text{Cu}'$ separa $3.461(3)^i$ Å los dos centros metálicos en **culsh** ($i = -x+2, -y, -z+1$) mientras que la mínima distancia interdimérica existente entre dos iones Cu(II) es de 5.12^{ii} Å ($ii = -x+2, -y+1, -z+1$).

En **culsh** se observa únicamente el enlace de hidrógeno $\text{N4-H4A}\cdots\text{N3}$ entre átomos de nitrógeno de la tiosemicarbazona. Dichos enlaces de hidrógeno se representan en la *Figura 5.12* y los parámetros más importantes considerados para su estudio quedan recogidos en la *Tabla 5.10*.

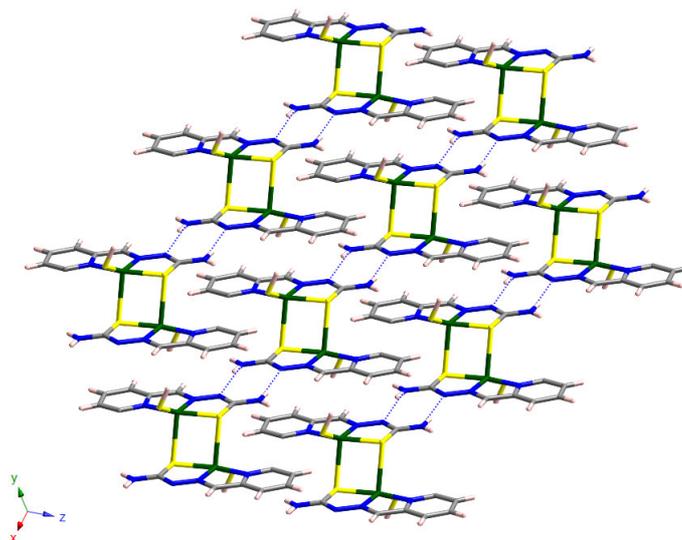


Figura 5.12. Vista de la red cristalina de los compuestos **culsh** donde los enlaces de hidrógeno se representan con línea discontinua.

Tabla 5.10. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) del enlace de hidrógeno ($\text{D-H}\cdots\text{A}$) para el compuesto **culsh**.

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	\angle (DHA)
$\text{N4-H4A}\cdots\text{N3}^i$	0.88	2.19	3.054(9)	167.3

($i = -x+2, -y+1, -z+2$).

Además de los enlaces de hidrógeno se dan en este compuesto otras fuerzas intermoleculares como son las interacciones por apilamiento π - π . Prueba de ello son las cortas distancias que separan átomos de ligandos tiosemicarbazona de diferentes dímeros, por ejemplo $\text{C3}\cdots\text{C7}^i = 3.290(17)$ Å ($i = -x+2, -y+1, -z+1$). En la *Discusión* de este *Apartado* se muestra un estudio más detallado de estas interacciones.

5.2.2.2. Compuesto de tiosemicarbazonacobre(II) con aniones cloruro y entidades picolinatocobre(II).

➤ $[\text{CuLCl}]_2[\text{Cu}(\text{pic})_2]$ (**culclpic**).

En la *Tabla 5.11* se indican las condiciones en que se efectuaron las medidas de difracción de rayos X del compuesto **culclpic** junto con los parámetros cristalográficos más relevantes. La *Figura 5.13* muestra su estructura molecular y la *Tabla 5.12* recoge información acerca de las principales longitudes y ángulos de enlace.

Tabla 5.11. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **culclpic**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro y refinamiento	
Fórmula	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{N}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$	Difractómetro	Oxford Diffraction Xcalibur 2
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	385.39	Detector	Detector de área CCD
Sistema cristalino	Monoclínico	Temperatura (K)	293(2)
Grupo espacial	$\text{P}2_1/\text{c}$	λ (MoK α) (Å)	0.71073
a (Å)	10.968(4)	Monocromador	Grafito
b (Å)	16.018(6)	Modo de barrido	ω -scan
c (Å)	9.462(3)	Intervalo de θ ($^\circ$)	2.36 – 26.16
α ($^\circ$)	90	Intervalos hkl	$-13 \leq h \leq 13$
β ($^\circ$)	110.91(3)		$-19 \leq k \leq 19$
γ ($^\circ$)	90		$-11 \leq l \leq 11$
V (Å^3)	1552.9(10)	Reflexiones medidas	11981
Z	2	Reflexiones independientes	2961
μ (MoK α) (mm^{-1})	2.395	Reflexiones observadas [$l > 2\sigma(l)$]	796
F (000)	866	Parámetros	214
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.848	Restricciones	0
Morfología	Prisma	Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
Color	Verde	S	0.669
Tamaño (mm)	0.11 x 0.08 x 0.05	$\Delta\rho$ máximo / mínimo ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.339 / -0.580
		R / $R_w^{[a]}$ [$l > 2\sigma(l)$]	0.0463 / 0.1087
		R / R_w [todos los datos]	0.2246 / 0.1087

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0058$, $b = 0.0000$ y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$.

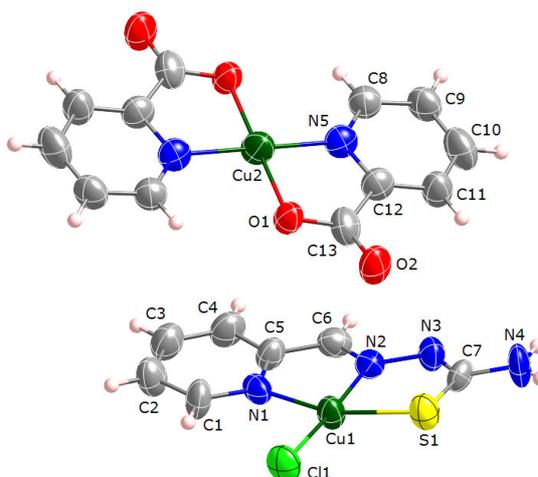


Figura 5.13. Estructura de las entidades $[\text{CuLCl}]$ y $[\text{Cu}(\text{pic})_2]$ en **culclpic**. Los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 50 %.

El entramado tridimensional de **culclpic** está constituido por tres entidades monoméricas, dos de [CuLCl] y otra de [Cu(pic)₂] (pic = anión picolinato). Los iones Cu(II) de estas especies poseen un entorno de coordinación plano cuadrado. No obstante, es posible considerar pseudocoordinaciones entre los átomos Cu1...Cl1ⁱ = 3.0053(10) Å y S1...Cu2 = 3.1848(12) Å (i = -x+1, -y, -z+1). En tal caso se formarían cadenas del tipo {[CuLCl]₂[Cu(pic)₂]}_n a lo largo de la dirección [100] como las que se representan en la *Figura 5.14*.

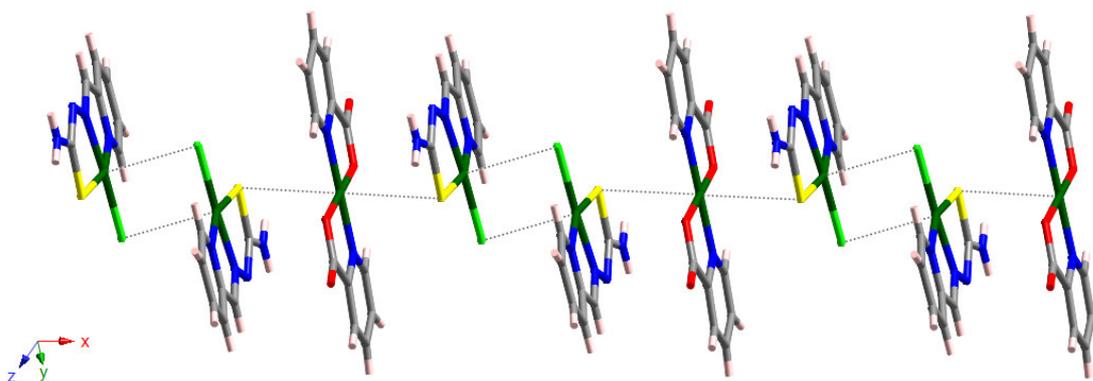


Figura 5.14. Cadenas {[CuLCl]₂[Cu(pic)₂]}_n en **culclpic**.

Tabla 5.12. Principales longitudes y ángulos de enlace del compuesto **culclpic**.

Longitud (Å)			Ángulo (°)		
[CuLCl]					
Cu–N	Cu1–N1	2.005(8)	N–Cu–S	N1–Cu1–S1	162.4(2)
	Cu1–N2	1.942(9)	N–Cu–Cl	N2–Cu1–Cl1	176.6(3)
Cu–S	Cu1–S1	2.264(3)	Cu–N–N	Cu–N2–N3	124.1(7)
Cu–Cl	Cu1–Cl1	2.232(3)	N–N–C	N2–N3–C7	111.3(8)
C–N	C6–N2	1.296(11)	N–C–N	N3–C7–N4	115.7(9)
	C7–N3	1.335(11)	S–C–N	S1–C7–N3	124.6(8)
	C7–N4	1.328(11)		S1–C7–N4	119.7(8)
N–N	N2–N3	1.379(10)			
C–S	C7–S1	1.725(11)			
[Cu(pic)₂]					
Cu–N	Cu2–N5	1.943(9)	N–Cu–N	N5–Cu2–N5 ⁱ	180.0
Cu–O	Cu2–O1	1.940(7)	O–Cu–O	O1–Cu2–O1 ⁱ	180.0
C–O	C13–O1	1.277(13)	N–Cu–O	N5–Cu2–O1	83.6(3)
	C13–O2	1.233(12)		N5–Cu2–O1 ⁱ	96.4(3)

(i = -x+1, -y, -z+1)

Las mínimas distancias que separan distintos centro metálicos son $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i = 3.5503(15) \text{ \AA}$ y $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2} = 3.8830(13) \text{ \AA}$ ($i = -x+1, -y, -z+1$).

La red cristalina del compuesto queda estabilizada por la presencia de enlaces de hidrógeno en los que participan átomos de los diferentes ligandos orgánicos. Éstos pueden verse representados en la *Figura 5.15* y los parámetros cristalográficos empleados para su análisis se muestran en la *Tabla 5.13*.

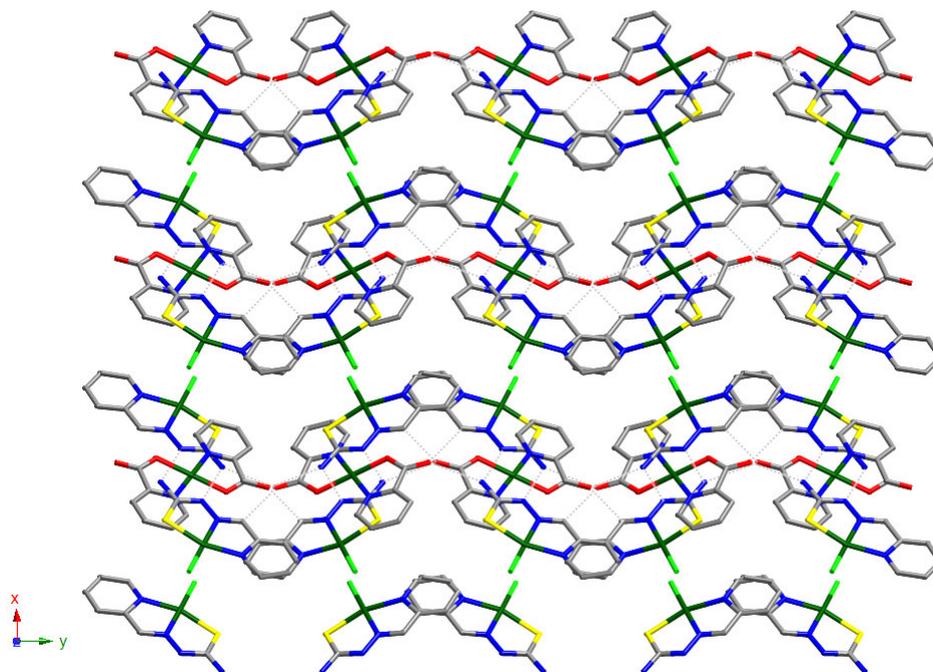


Figura 5.15. Vista de la red cristalina del complejo *culclpic* a lo largo de la dirección [001]. Los enlaces de hidrógeno se representan en línea discontinua. Los átomos de H se han suprimido para una mayor claridad de la imagen.

Tabla 5.13. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de los enlaces de hidrógeno (D–H \cdots A) para el compuesto *culclpic*.

D–H \cdots A	d (D–H)	d (H \cdots A)	d (D \cdots A)	\angle (DHA)
N4–H4A \cdots N3 ⁱ	0.86	2.09	2.945(1)	176.2
N4–H4B \cdots O2 ⁱⁱ	0.86	2.17	2.873(1)	138.6
C6–H6 \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.33	3.250(2)	171.8

($i = -x+2, -y, -z+2$; $ii = -x+3/2, y-1/2, -z+2$; $iii = x+1/2, -y+1/2, z$)

Las cortas distancias que separan a los átomos de distintos fragmentos moleculares, como por ejemplo $\text{C6}\cdots\text{C13} = 3.2455(10) \text{ \AA}$, evidencian la existencia de apilamiento π - π . El estudio de estas interacciones no covalentes se desarrollará con mayor profundidad en el *Apartado de la Discusión*.

5.2.2.3. Compuestos de tiosemicarbonato de cobre(II) con aniones tiocianato.

- $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})][\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}](\text{NO}_3)_2$ (**cuhlncsno3**) y $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})](\text{NO}_3)$ (**cuhlncs**).

La Tabla 5.14 resume algunas características de la toma de datos realizada sobre monocristales de **cuhlncsno3** y **cuhlncs** así como sus parámetros cristalográficos más relevantes. Los principales valores de longitudes y ángulos de enlace están recogidos en la Tabla 5.15.

Tabla 5.14. Datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para los complejos **cuhlncsno3** y **cuhlncs**.

	cuhlncsno3	cuhlncs
Datos físicos y cristalográficos		
Fórmula	$\text{C}_{15.72}\text{H}_{16}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{6.83}\text{S}_{3.72}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_4$
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	728.82	727.73
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$
a (Å)	10.164(2)	10.133(9)
b (Å)	20.143(8)	20.184(7)
c (Å)	13.375(4)	13.385(6)
α ($^\circ$)	90	90
β ($^\circ$)	105.39(3)	105.16(8)
γ ($^\circ$)	90	90
V (Å^3)	2640.3(14)	2642(3)
Z	4	4
μ ($\text{MoK}\alpha$) (mm^{-1})	21.968	19.85
F (000)	1466	1464
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.833	1.829
Morfología	Prisma	Prisma
Color	Azul turquesa	Azul turquesa
Tamaño (mm)	0.27 x 0.21 x 0.10	0.20 x 0.18 x 0.14
Condiciones de registro y refinamiento		
Difractómetro	Oxford Diffraction Xcalibur 2	Oxford Diffraction Xcalibur 2
Detector	Detector de área CCD	Detector de área CCD
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ ($\text{MoK}\alpha$) (Å)	0.71069	0.71069
Monocromador	Grafito	Grafito
Modo de barrido	ω -scan	ω -scan
Intervalo de θ ($^\circ$)	2.02 – 25.94	2.26 – 25.85
Intervalos hkl	$-12 \leq h \leq 12, -24 \leq k \leq 24, -16 \leq l \leq 16$	$-12 \leq h \leq 12, -24 \leq k \leq 23, -15 \leq l \leq 14$
Reflexiones medidas	20296	12505
Reflexiones independientes	5020	4863
Reflexiones observadas [$>2\sigma(I)$]	2202	897
Parámetros	380	361
Restricciones	0	0
Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
S	0.745	0.581
$\Delta\rho$ máximo / mínimo ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.328 / -0.563	0.351 / -0.428
R / $R_w^{[a]}$ [$>2\sigma(I)$]	0.0352 / 0.0715	0.0466 / 0.1184
R / R_w [todos los datos]	0.1230 / 0.0715	0.3127 / 0.1184

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2 + bP]$ donde $a = 0.0221$ y $b = 0.0000$ para **cuhlncsno3**; $a = 0.0000$ y $b = 0.0000$ para **cuhlncs** y $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ para ambos.

El complejo **cuhlncs** y la entidad 1 de **cuhlncsno3** están constituidos por los fragmentos catiónicos $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]^+$ (Figura 5.16.a) mientras que en la entidad 2 de **cuhlncsno3** se disponen especies $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}]^+$ (Figura 5.16.b) donde se tienen mezcla de unidades con el anión tiocianato (72 %) y nitrato (28 %). Los iones Cu(II) de ambos compuestos poseen entornos de coordinación plano cuadrado, quedando unidos a los átomos N1, N2 y S de su ligando tiosemicarbazona y al átomo de nitrógeno del tiocianato o a un oxígeno del nitrato según el caso. Sus redes cristalinas se completan con la presencia de un anión nitrato por cada entidad tiosemicarbazonacobre(II). La distancia mínima entre centros metálicos es $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2} = 3.897(4) \text{ \AA}$ en **cuhlncs** y $3.8737(14)^i \text{ \AA}$ en **cuhlncsno3** ($i = x+1, y, z$).

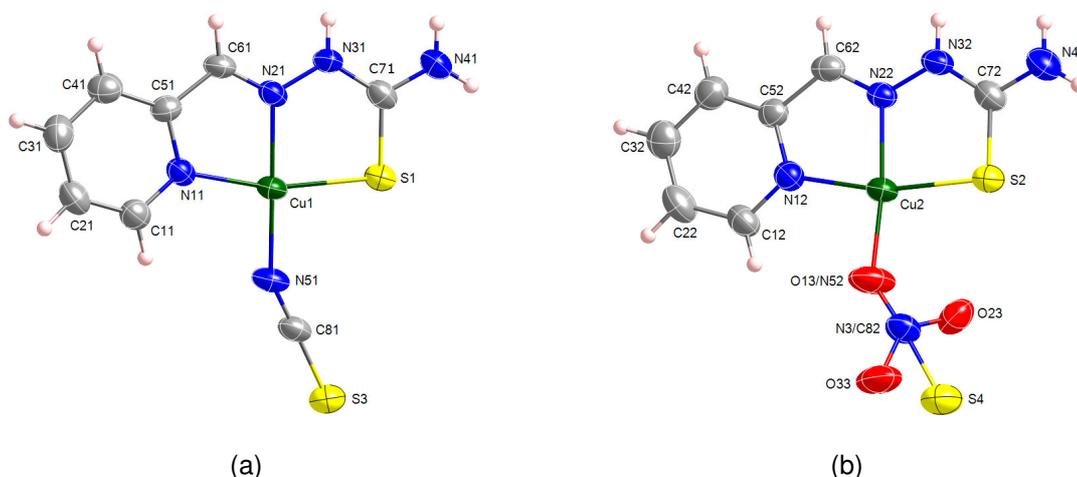


Figura 5.16. Estructura de las entidades $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]^+$ en **cuhlncs** y **cuhlncsno3** (a) y $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}]^+$ (b) en **cuhlncsno3**. Los elipsoides se representan para un nivel de probabilidad del 50 %.

Tabla 5.15. Principales longitudes (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace de los compuestos **cuhlncs** y **cuhlncsno3**.

		cuhlncs		cuhlncsno3	
		Entidad 1	Entidad 2	Entidad 1	Entidad 2
		$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]^+$	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]^+$	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]^+$	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}]^+$
Cu–N	Cu–N1	2.065(11)	2.013(13)	2.0188(4)	2.0109(4)
	Cu–N2	1.964(11)	1.993(11)	1.9723(6)	1.9713(6)
	Cu–N5	1.906(12)	1.918(13)	1.9193(6)	1.9124(6)
Cu–S	Cu–S	2.286(5)	2.282(5)	2.2833(5)	2.2658(5)
Cu–O	Cu–O13	–	–	–	1.9124(6)
C–N	C6–N2	1.245(17)	1.305(17)	1.2767(3)	1.2739(3)
	C7–N3	1.362(17)	1.346(18)	1.3375(3)	1.3573(3)
	C7–N4	1.279(15)	1.288(16)	1.3006(3)	1.3099(3)
	C8–N5	1.130(14)	1.165(15)	1.1638(2)	1.1868(3)
N–N	N2–N3	1.405(14)	1.389(15)	1.3541(4)	1.3573(3)
C–S	C7–S	1.707(14)	1.727(15)	1.7288(6)	1.7147(6)
	C8–S	1.669(16)	1.595(14)	1.6336(3)	1.6692(4)

Tabla 5.15. Principales longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de los compuestos *cuhlncs* y *cuhlncsno3* (Continuación).

		<i>cuhlncs</i>		<i>cuhlncsno3</i>	
		Entidad 1	Entidad 2	Entidad 1	Entidad 2
		[Cu(HL)(NCS)] ⁺	[Cu(HL)(NCS)] ⁺	[Cu(HL)(NCS)] ⁺	[Cu(HL)(NCS) _{0.72} (NO ₃) _{0.28}] ⁺
N–Cu–S	N1–Cu–S	163.1(6)	166.0(4)	162.73(2)	165.36(2)
N–Cu–N	N2–Cu–N5	177.8(5)	175.9(5)	178.76(2)	171.27(2)
N–Cu–O	N2–Cu–O13	–	–	–	171.27(2)
Cu–N–N	Cu–N2–N3	118.3(9)	117.1(9)	119.95(2)	118.97(2)
N–N–C	N2–N3–C7	117.5(12)	120.6(11)	117.64(3)	118.17(3)
N–C–N	N3–C7–N4	115.8(13)	117.3(14)	118.92(3)	118.33(3)
S–C–N	S–C7–N3	121.3(11)	118.9(12)	121.27(2)	121.04(2)
	S–C7–N4	122.7(12)	123.6(12)	119.81(2)	120.63(2)
	S–C8–N5	179.2(16)	177.1(14)	179.11(3)	175.76(3)

Los monómeros de estos complejos poseen idéntica distribución espacial en sus redes cristalinas. En ambos casos se constituyen pseudotetrámeros de composición $[[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ para *cuhlncs* y $[[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})][\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}](\text{NO}_3)_2]^{2+}$ para *cuhlncsno3*, cuya disposición se representa en la Figura 5.17. Las principales distancias no enlazantes y algunos ángulos de los dos derivados se indican en la Tabla 5.16.

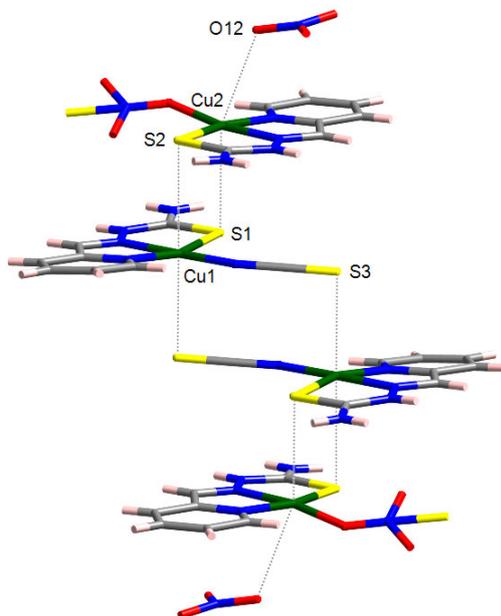


Figura 5.17. Pseudotetrámero $[[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})][\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}](\text{NO}_3)_2]^{2+}$ encontrado en *cuhlncsno3*. Su disposición es análoga a la del tetrámero $[[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ presente en *cuhlncs*.

Tabla 5.16. Distancias (Å) y ángulos (°) de los tetrámeros presentes en *cuhlncs* y *cuhlncsno3*.

	<i>cuhlncs</i>	<i>cuhlncsno3</i>
Cu2···O12	2.864(2) ⁱ	2.8844(11)
Cu2···S1	3.102(6)	3.0776(10) ⁱⁱⁱ
Cu1···S2	3.247(6)	3.2369(10) ⁱ
Cu1···S3	3.038(6) ⁱⁱ	3.0329(10) ^{iv}
O12···Cu2···S1	160.52	160.25
S1···Cu1···S3	177.44	176.80

(i = x+1, y, z; ii = -x+2, -y+1, z; iii = x-1, y, z; iv = -x+2, -y, -z).

En estos compuestos existen numerosos enlaces de hidrógeno en los que participan los ligandos tiosemicarbazona y los aniones nitrato de entidades dispuestas en un mismo plano xy. La Figura 5.18 muestra una representación de uno de estos planos en las redes cristalinas de *cuhlncs* y *cuhlncsno3* visto a lo largo de la dirección [001] (Tabla 5.17). A pesar de que ambos complejos poseen la misma distribución espacial, en *cuhlncsno3* se observan algunos enlaces de hidrógeno más que en *cuhlncs*. Éstos son los debidos a la presencia de los aniones nitrato en su entidad $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}]^+$.

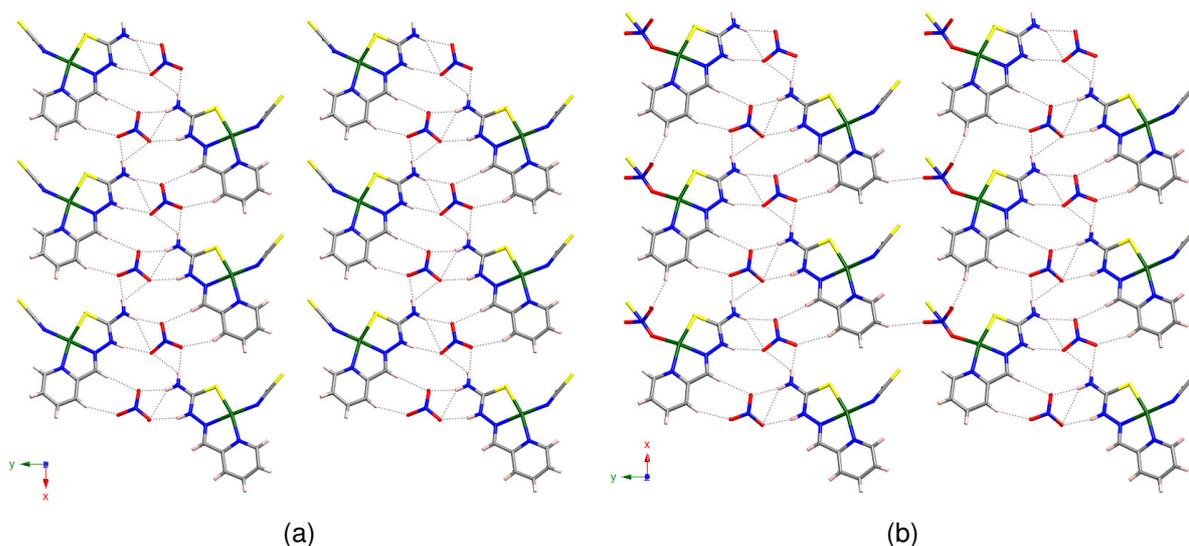


Figura 5.18. Vista de un plano xy de los complejos *cuhlncs* (a) y *cuhlncsno3* (b) a lo largo de la dirección [001], donde los enlaces de hidrógeno se representan en línea de puntos.

Tabla 5.17. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno (D-H...A) para los compuestos **cuhlncs** y **cuhlncsno3**.

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	D (D...A)	∠ (DHA)
cuhlncs				
C41-H41...O11 ⁱ	0.93	2.34	3.22(2)	157.0
C61-H61...O31 ⁱ	0.93	2.50	3.40(2)	165.3
N32-H32A...O21 ⁱⁱ	0.86	2.03	2.849(14)	157.9
N42-H42A...O31 ⁱⁱ	0.86	1.95	2.758(16)	156.6
N42-H42A...O21 ⁱⁱ	0.86	2.40	3.129(16)	142.9
N42-H42B...O22 ⁱⁱⁱ	0.86	2.02	2.872(19)	173.0
N42-H42B...O12 ⁱⁱⁱ	0.86	2.65	3.211(18)	124.0
N41-H41A...O32 ^{iv}	0.86	1.93	2.773(16)	166.0
N31-H31A...O12 ^{iv}	0.86	2.07	2.912(15)	166.7
N41-H41B...O21 ^v	0.86	2.44	3.021(16)	125.5
N41-H41B...O11 ^v	0.86	1.97	2.814(18)	168.1
C42-H42...O22 ^{vi}	0.93	2.36	3.22(2)	153.6
C62-H62...O32 ^{vi}	0.93	2.32	3.24(2)	173.0
cuhlncsno3				
C41-H41...O11	0.93	2.38	3.253(1)	157.5
C61-H61...O31	0.93	2.46	3.371(1)	167.4
N41-H41A...O32 ^{iv}	0.86	1.96	2.806(1)	169.4
N31-H31A...O12 ^{iv}	0.86	2.05	2.895(1)	167.2
C32-H32...O23 ⁱⁱ	0.93	2.48	3.349(1)	155.9
N41-H41B...O11 ⁱⁱ	0.86	1.95	2.794(1)	165.1
N41-H41B...O21 ⁱⁱ	0.86	2.45	2.994(1)	122.0
N32-H32A...O21 ⁱ	0.86	2.06	2.876(1)	157.7
N42-H42A...O21 ⁱ	0.86	2.46	3.182(1)	142.4
N42-H42A...O31 ⁱ	0.86	1.99	2.813(1)	160.6
C21-H21...O33 ^j	0.93	2.55	3.337(1)	143.0
N42-H42B...O12 ^{vii}	0.86	2.71	3.236(1)	120.7
N42-H42B...O22 ^{vii}	0.86	1.97	2.825(1)	170.4
C42-H42...O22 ^{viii}	0.93	2.34	3.220(1)	157.5
C62-H62...O32 ^{viii}	0.93	2.37	3.293(1)	175.3

(i = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; ii = x+1, y, z; iii = -x+1, -y+1, -z+1; iv = x+1/2, -y+1/2, z-1/2; v = -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; vi = -x+2, -y+1, -z+1; vii = -x, -y, -z+1; viii = -x+1, -y, -z+1).

Las entidades tiosemicarbonacobre(II) presentes en **cuhlncs** y **cuhlncsno3** se disponen en planos paralelos entre sí, perpendiculares al eje [001], separados aproximadamente 3.1 Å (Figura 5.19), distancia apropiada para el establecimiento de apilamiento π - π (C11...C31 = 3.31(2)ⁱ y 3.3416(10)ⁱⁱ Å en **cuhlncs** y **cuhlncsno3**, respectivamente, i = -x+1, -y+1, -z, ii = -x+1, -y, -z) y anión- π como posteriormente se describirá en la *Discusión* de esta *Sección*.

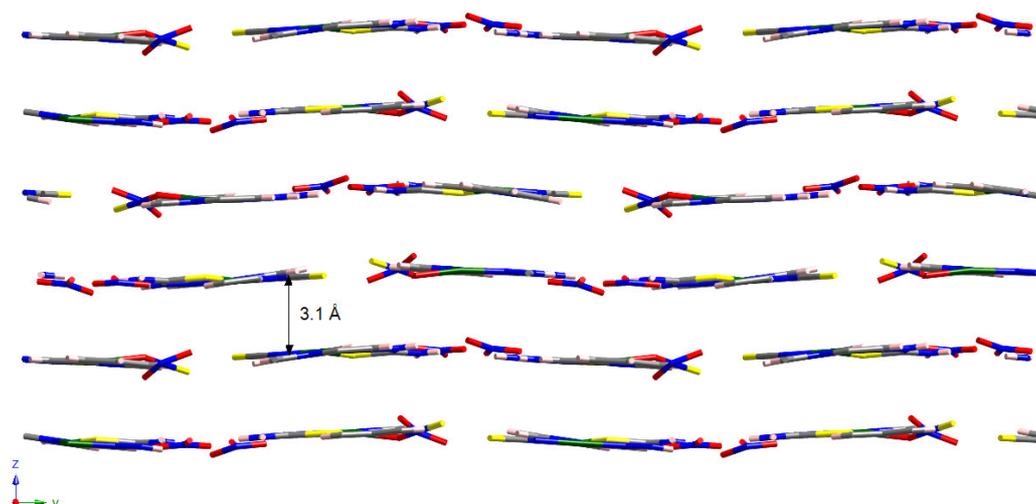


Figura 5.19. Vista de la red cristalina de **cuhlncsno3** a lo largo del eje [100].

5.2.2.4. Discusión.

Las estructuras cristalinas de los complejos **culsh**, **culcpic**, **cuhlncs** y **cuhlncsno3** poseen entidades tiosemicarbonacobre(II). Sus parámetros estructurales se comparan en la *Tabla 5.18* con los obtenidos en el estudio realizado para los fragmentos de Cu(II) con ligandos tiosemicarbona tridentados aniónicos (CuL_3) y neutros (CuHL_3).

Tabla 5.18. Comparación de los parámetros estructurales seleccionados (distancias en Å y ángulos en °) de los compuestos aquí estudiados con los correspondientes a los fragmentos estructurales CuL_3 y CuHL_3 .

	C7-S	M...N3	N2...C7	M-N2-N3	N2-N3-C7	S-C7-N3	S-C7-N4
culsh : $[\text{CuL}(\text{SH})]^+$							
	1.746	2.977	2.219	125.4	111.6	124.6	118.2
culcpic : $[\text{CuLCI}]$							
	1.725	2.945	2.228	124.1	111.3	124.6	119.7
cuhlncs : $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]^+$ (1) y (2)							
(1)	1.707	2.906	2.366	118.3	117.2	121.3	122.7
(2)	1.727	2.902	2.375	117.1	120.6	118.9	123.6
cuhlncsno3 : $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]^+$ (1) y $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}]^+$ (2)							
(1)	1.723	2.897	2.303	120.0	117.6	121.3	119.8
(2)	1.715	2.884	2.312	119.0	118.2	121.0	120.6
CuL_3	1.71–1.77	2.88–2.99	2.20–2.28	118–126	110–115	123–128	113–121
CuHL_3	1.69–1.72	2.86–2.93	2.31–2.36	115–122	116–121	120–123	120–124

Los resultados mostrados en la *Tabla 5.18* ratifican que las entidades tiosemicarbonacobre(II) presentes en los compuestos **culsh** y **culcpic** poseen ligandos desprotonados. Por otra parte, la mayoría de los parámetros analizados en **culhncs** y **culhncsno3** se corresponden bien con entidades que contienen ligando neutro, aunque algunos de ellos se encuentran en los límites de los intervalos.

Las entidades tiosemicarbonacobre(II) con aniones hidrogenosulfuro halladas en **culsh** (*Figura 5.20.a*) son similares a las encontradas en $[\text{CuL}^1(\text{SH})]^{595}$, donde $\text{HL}^1 = 2\text{-benzopiridina N4,N4-(butano-1,4-diy)tiosemicarbona}$ (*Figura 5.20.b*). En la *Tabla 5.19* se resumen algunos parámetros cristalográficos que describen la coordinación del anión hidrogenosulfuro al Cu(II).

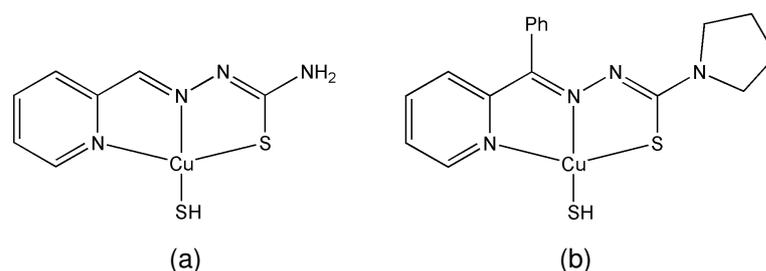


Figura 5.20. Entidades $[\text{CuL}^{\text{NNS}}(\text{SH})]$ presentes en el compuestos **culsh** (a) y en $[\text{CuL}^1(\text{SH})]$ (b) ($\text{HL}^{\text{NNS}} = \text{tiosemicarbona tridentada NNS}$).

Tabla 5.19. Comparación de algunos parámetros cristalográficos en los compuestos **culsh**, **culshh2o** y $[\text{CuL}^1(\text{SH})]$.

Longitud (Å) / Ángulo (°)	culsh	$[\text{CuL}^1(\text{SH})]$
Cu–S2	2.257(3)	2.247(18)
N1–Cu–S2	97.5(2)	96.73(8)
N2–Cu–S2	153.6(2)	169.81(9)
S1–Cu–S2	96.90(10)	97.36(3)

Comparando los valores recogidos en la *Tabla 5.19* para los tres complejos se observa que éstos son muy similares en todos los casos, con la excepción del ángulo N2–Cu–S2, apreciablemente mayor en $[\text{CuL}^1(\text{SH})]$. Este dato podría estar relacionado con la desviación de la planaridad en **culsh** (geometría piramidal de base cuadrada) frente a la simetría planocuadrada que exhibe $[\text{CuL}^1(\text{SH})]$.

Los compuestos aquí estudiados poseen enlaces de hidrógeno que ayudan a estabilizar sus redes cristalinas. Éstos adquieren una mayor relevancia en **culhncs** y **culhncsno3** debido a que junto a las entidades complejas existen aniones NO_3^- , los cuales participan activamente en la formación de dichos enlaces. Además, en todos ellos existen otras interacciones no covalentes, como el apilamiento $\pi-\pi$, el cual se muestra en las *Figuras 5.21*. La *Tabla 5.20* recoge los valores de los parámetros más característicos empleados para el estudio del apilamiento $\pi-\pi$.

⁵⁹⁵ Srekanth, A.; Kurup, M. R. P. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3321.

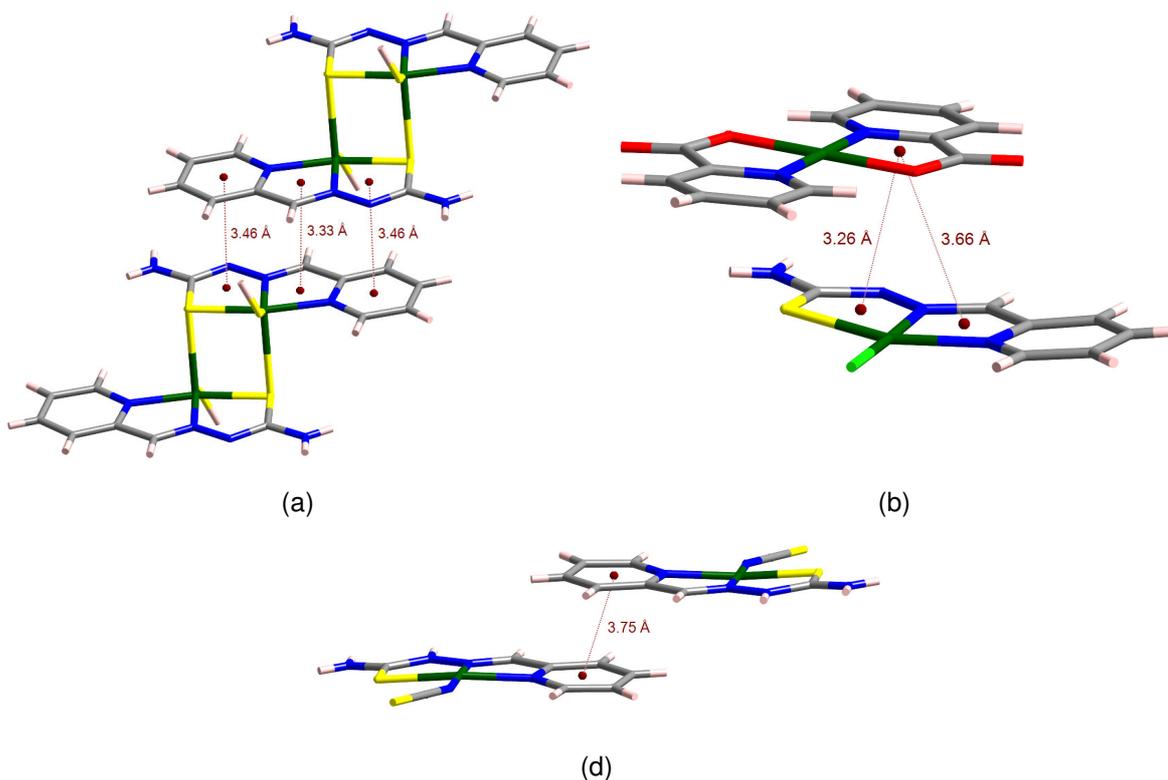


Figura 5.21. Vistas del apilamiento π - π existente en los compuestos *culsh* (a), *culclpic* (b) y en *cuhlncs* y *cuhlncsno3* (c).

Tabla 5.20. Parámetros seleccionados para el estudio del apilamiento π - π en los compuestos *culsh*, *culclpic*, *cuhlncs* y *cuhlncsno3*.

Compuesto	i	j	DC	ANG	DZ	DXY	DS	DZ'	DXY'	DS'
<i>culsh</i>	1	3 ⁱ	3.46	1.82	3.27	1.13	3.48	3.30	1.16	–
	2	2 ⁱ	3.33	0.00	3.27	0.76	3.62	3.27	0.76	3.62
	3	1 ⁱ	3.46	1.82	3.30	1.16	–	3.27	1.13	3.48
<i>culclpic</i>	2	4	3.66	4.86	3.24	1.70	3.99	3.14	1.67	–
	3	4	3.26	1.84	3.21	0.74	–	3.20	0.65	–
<i>cuhlncs</i>	5	5 ⁱⁱ	3.75	0.00	3.30	1.75	3.45	3.30	1.75	3.45
<i>cuhlncsno3</i>	5	5 ⁱⁱⁱ	3.75	0.00	3.33	1.75	3.45	3.33	1.75	3.45

(i = $-x+2, -y+1, -z+1$; ii = $-x+1, -y+1, -z$; iii = $-x+1, -y, -z$).

1: Anillo de piridina. Átomos considerados: N1, C1, C2, C3, C4 y C5.

2: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, N1, C5, C6 y N2.

3: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu1, N2, N3, C7 y S1.

4: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu2, N5, C12, C13 y O1.

5: Anillo de piridina. Átomos considerados: N11, C11, C21, C31, C41 y C51.

DC: Distancia (Å) entre los centroides de los fragmentos i y j.

ANG: Ángulo ($^{\circ}$) entre los planos de mínimos cuadrados.

DZ: Distancia (Å) entre el centroide de j y el plano de mínimos cuadrados del fragmento i.

DZ': Distancia (Å) entre el centroide de i y el plano de mínimos cuadrados del fragmento j.

DXY: Distancia (Å) entre los centroides de i y j proyectados sobre el plano de mínimos cuadrados de i.

DXY': Distancia (Å) entre los centroides de i y j proyectados sobre el plano de mínimos cuadrados de j.

DS: Distancia (Å) del centroide de j al átomo de hidrógeno más cercano del fragmento i.

DS': Distancia (Å) del centroide de i al átomo de hidrógeno más cercano del fragmento j.

Junto al apilamiento π - π que se acaba de describir, los complejos con tiocianato presentan también interacciones anión- π que se establecen entre un anión nitrato y el anillo piridínico del ligando tiosemicarbazona de una entidad $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})]^+$ en **cuhlncs** (Figura 5.22.a) y $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.72}(\text{NO}_3)_{0.28}]^+$ en **cuhlncsno3** (Figura 5.22.b). Además, en la Tabla 5.21 se exponen algunas distancias que ayudan a comprender la magnitud de dichas interacciones.

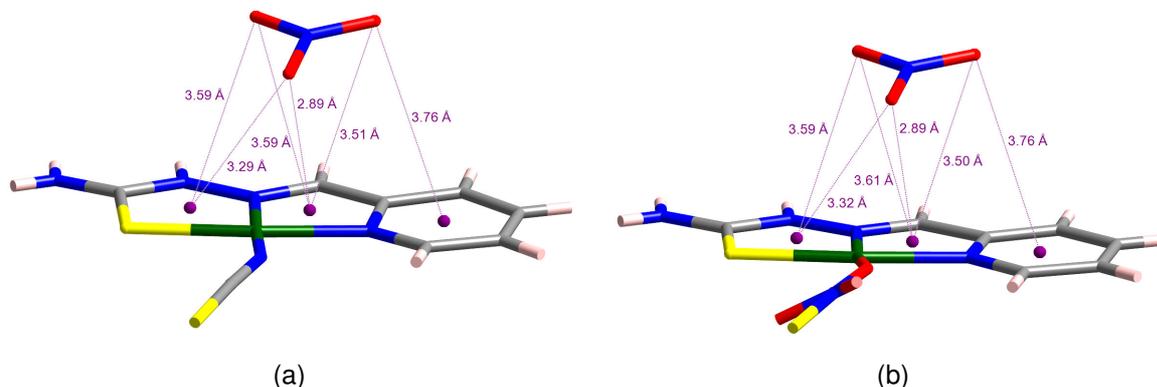


Figura 5.22. Representación de las interacciones anión- π presentes en los complejos **cuhlncs** (a) y **cuhlncsno3** (b).

Tabla 5.21. Parámetros seleccionados para el estudio de las interacciones anión- π en los complejos **cuhlncs** y **cuhlncsno3**.

Compuesto	k	l	DC	Dkl
cuhlncs	O12	1 ⁱ	3.29	O12...Cu2: 2.86; O12...N22: 3.12
	O12	2 ^j	2.89	O12...Cu2: 2.86; O12...N22: 3.12
	O22	1 ⁱ	3.59	O22...N22: 3.22; O22...N32: 3.32
	O22	2 ^j	3.59	O22...N22: 3.22; O22...C62: 3.32
	O32	2 ^j	3.51	O32...C52: 3.28; O32...C62: 3.40
	O32	3 ⁱ	3.76	O32...C52: 3.28; O32...C42: 3.55
cuhlncsno3	O12	1	3.32	O12...Cu2: 2.89; O12...N22: 3.12
	O12	2	2.89	O12...Cu2: 2.89; O12...N22: 3.12
	O22	1	3.59	O22...N22: 3.23; O22...N32: 3.32
	O22	2	3.61	O22...N22: 3.23; O22...C62: 3.34
	O32	2	3.50	O32...C52: 3.29; O32...C62: 3.39
	O32	3	3.76	O32...C52: 3.29; O32...C42: 3.55

(i = x-1, y, z).

1: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu2, N22, N32, C72 y S2.

2: Anillo quelato. Átomos considerados: Cu2, N12, C52, C62 y N22.

3: Anillo de piridina. Átomos considerados: N12, C12, C22, C32, C42 y C52.

DC: Distancia (Å) entre el átomo de oxígeno del anión nitrato k y el centroide de l.

Dkl: Distancia (Å) entre el átomo de oxígeno del anión nitrato k y los átomos más cercanos de l.

5.2.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

5.2.3.1. Estabilidad de las entidades tiosemicarbazonametálicas en disolución acuosa a temperatura ambiente y con reflujo.

- **culno3**, **culno3-2d**, $\text{CoL}_2(\text{NO}_3)$ (**col2no3**), $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})$ (**znl2**), $\text{PbL}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**pblno3**), $\text{FeL}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**fel2no3**) y **fel2no3-2d**.

En la *Tabla 5.22* se muestra la posición (m/z) de los picos más importantes en los espectros de FAB^+ de los compuestos con entidades tiosemicarbazonametálicas sintetizados. Además, se comparan éstos con los espectros de los compuestos **culno3-2d** y **felno3-2d**, derivados de Cu(II) y Fe(III) después de que sus respectivas disoluciones se hayan calentado durante dos días a reflujo.

En todos los espectros de los compuestos no sometidos a reflujo (**culno3**, **col2no3**, **znl2**, **pblno3** y **fel2no3**) se observa el pico $[\text{ML}]^+$. En los derivados con Co(III) y Fe(III) se aprecia también el pico $[\text{ML}_2]^+$. En **znl2**, único de todos ellos que posee entidades neutras $[\text{ML}_2]$, sólo se observa la primera señal comentada, que además es de muy baja intensidad, probablemente debido a que sus biscomplejos son muy estables y, por consiguiente, resulta difícil ionizarlos o extraer uno de sus ligandos.

Tabla 5.22. Picos más importantes de los espectros de masas FAB^+ de los compuestos **culno3**, **culno3-2d**, **col2no3**, **znl2**, **pblno3**, **fel2no3** y **fel2no3-2d**. Se remarcan en negrita los picos más intensos.

Compuesto	Picos (m/z)	Catión asignado	Compuesto	Picos (m/z)	Catión asignado
culno3	241.91	$[\text{CuL}]^+$	culno3-2d	207.02 223.04 241.91 266.98 281.03 355.03	* [CuL] ⁺ *
col2no3	238.00 417.03	$[\text{CoL}]^+$ $[\text{CoL}_2]^+$			
znl2	243.04	$[\text{ZnL}]^+$			
pblno3	387.04	$[\text{PbL}]^+$			
fel2no3	235.01 414.05	$[\text{FeL}]^+$ $[\text{FeL}_2]^+$	fel2no3-2d	207.08 221.11 281.08	* * *

* Posibles derivados generados tras ciclaciones del ligando tiosemicarbazona (ver *Figura 5.23*).

En el espectro de **culno3-2d** se observa el pico $[\text{CuL}]^+$ pero con una intensidad notablemente inferior respecto del de su compuesto de partida, **culno3**. No obstante, en **culno3-2d** aparecen más señales que en **culno3**, hecho que nos induce a pensar que ha tenido que producirse algún tipo de transformación durante el proceso en que fue sometido a reflujo. Por su parte, el espectro de **fel2no3-2d** no presenta ninguno de los principales picos observados en **fel2no3**, por lo que parece evidente que también ha tenido que sufrir algún proceso de transformación.

Cabe mencionar que tanto en **culno3-2d** como en **fel2no3-2d** se observan más picos cuyas distribuciones isotópicas parecen corresponder a especies orgánicas. Este hecho puede estar relacionado con los procesos de transformación que tienen lugar en los ligandos tiosemicarbona durante la reacción. En la *Figura 5.23* se proponen algunas de estas especies, las cuales se generarían a partir de ciclaciones y reagrupaciones de diversos fragmentos.

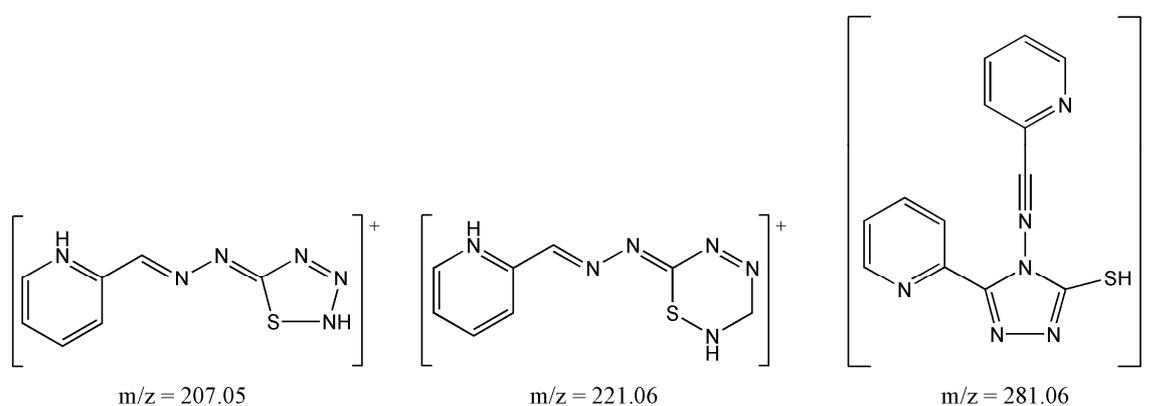


Figura 5.23. Especies propuestas para los espectros de masas FAB^+ de los compuestos **culno3-2d** y **fel2no3-2d**.

5.2.3.2. Estabilidad de las entidades tiosemicarbonacobre(II) en disolución acuosa a pH neutro y básico.

► **culno3** y $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{NO}_3)\}_2]$ (**culmno3**).

Se preparan cinco disoluciones acuosas de **culno3** y otras cinco de **culmno3**. Para cada compuesto, se deja evolucionar una de esas disoluciones sin ajustar su pH, mientras que el resto se ajustan a $\text{pH} = 7.4$; 9.0 ; 11.0 y 13.0 mediante adición de NaOH a distintas concentraciones. De cada una de estas diez disoluciones generadas se toma una alícuota al cabo de 1, 5 y 24 horas. Todas estas muestras recogidas se analizan mediante espectrometría de masas (ESI).

Los distintos espectros obtenidos para un mismo compuesto y para cada valor de pH apenas se observan variaciones con el transcurso del tiempo. Es por ello que en la *Figura 5.24* únicamente se muestran los espectros de **culno3** y **culmno3** para cada uno de los valores de pH considerados al cabo de 1 hora de reacción. En las *Tablas 5.23* y *5.24* se detallan las posiciones de los picos principales de los espectros mostrados en la *Figura 5.24*.

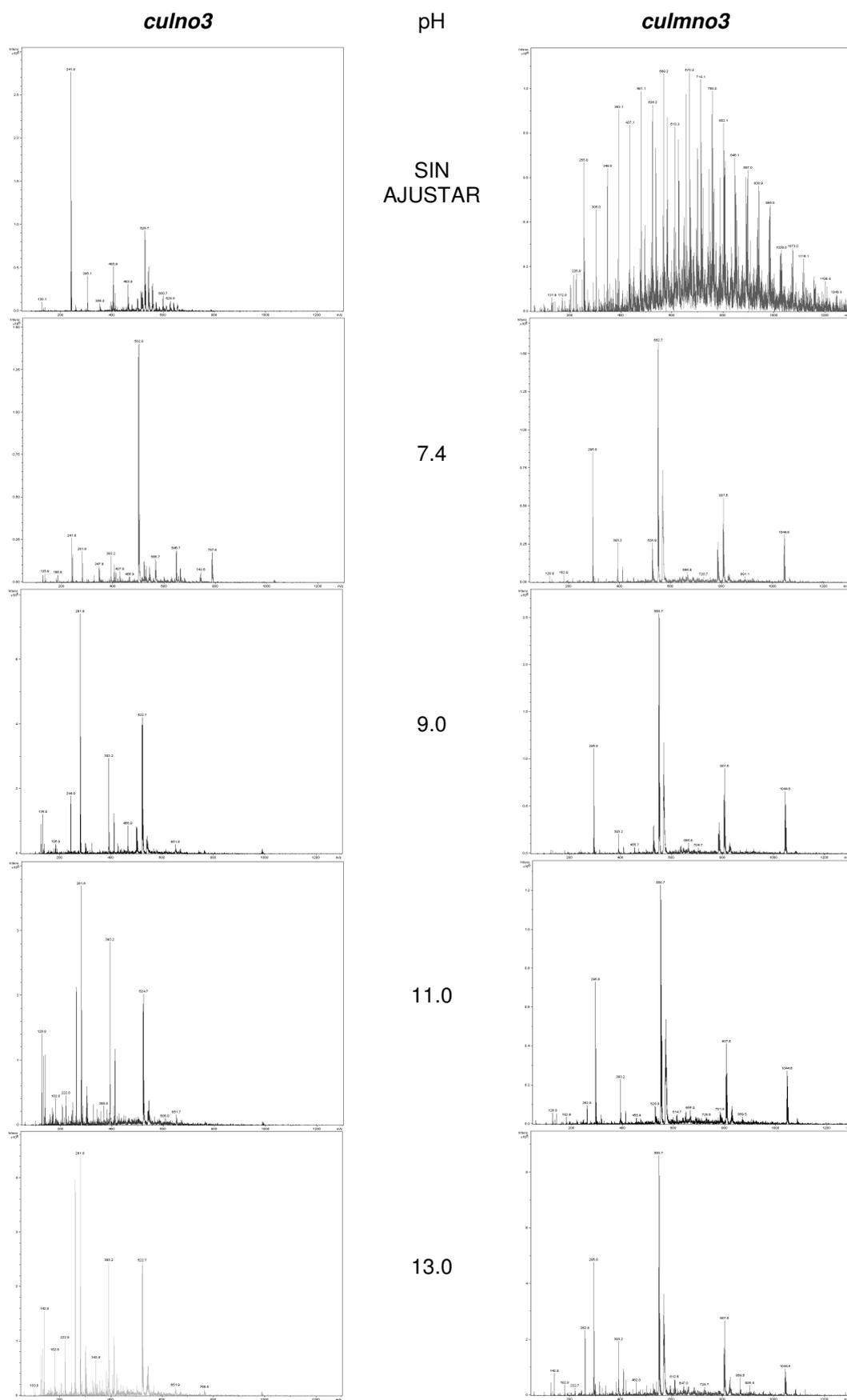


Tabla 5.23. Picos más importantes de los espectros de masas ESI de disoluciones acuosas de **culno3** a diferentes valores de pH al cabo de 1 hora.

Sin ajustar	Valores de pH				Especie asignada	Núm. Cu ^[a]
	7.4	9.0	11.0	13.0		
		128.8	128.8	128.9		0
		135.9	135.9	136.0		0
			142.8	142.8		0
				222.8		0
241.8	241.8				[CuL] ⁺	1
		244.9				0
			262.8	262.8		0
	281.8	281.8	281.8	281.8		1
306.1						0
	347.8					2
	393.2	393.2	393.2	393.2		0
405.9	405.9					1
		413.1	413.1	413.1		0
463.8						1
500.8	500.8	500.8			[Cu ₂ L ₂ (OH)] ⁺	2
	522.7	522.7	524.7	522.7		2 ó 3
528.7						2
	530.7					3
544.7	542.7	542.6	544.6	544.6		2 ó 3
558.7						2
	566.7					2
	646.7					2
	787.6					3

[a] Número de átomos de Cu esperados para la señal en función de la distribución isotópica de sus picos.

A la vista de los resultados obtenidos para los espectros de **culno3** puede decirse que sus disoluciones, sin ajustar el pH, poseen mayoritariamente especies [CuL]⁺ (m/z = 241.8). Este pico deja de observarse en los espectros realizados a muestras con pH ≥ 9.0; hecho que sugiere que las entidades tiosemicarbonacobre(II) sufren algún tipo de transformación, la cual queda reflejada por la aparición de una nueva señal a m/z = 281.8. En el espectro obtenido a pH = 7.4 se distinguen los dos picos principales que se acaban de mencionar. Por ello, puede decirse que, coexisten las especies [CuL]⁺ iniciales con algún producto generado a partir de su descomposición.

Tabla 5.24. Picos más importantes de los espectros de masas ESI de disoluciones acuosas de **culmno3** a diferentes valores de pH al cabo de 1 hora.

Sin ajustar	Valores de pH				Especie asignada	Núm. Cu ^[a]
	7.4	9.0	11.0	13.0		
				142.8		0
255.8					[Cu(L ^M)] ⁺	1
			262.8	262.8		0
	295.8	295.8	295.8	295.8		1
393.1	393.2	393.2	393.2	393.2		0
		413.2	413.2	413.2		0
	528.9		528.8		[Cu ₂ (L ^M) ₂ (OH) ₂] ⁺	2
	552.7	550.7	550.7	550.7		2 ó 3
569.8	570.7	570.7	570.6	570.7		3
	785.7					3
	807.6	807.8	807.6	807.6		3 ó 4
		1044.6	1044.6	1044.6		3 ó 4

[a] Número de átomos de Cu esperados para la señal en función de la distribución isotópica de sus picos.

El análisis que puede hacerse para las disoluciones de **culmno3** es muy similar al realizado para su compuesto análogo con L⁻. La disolución de **culmno3** en la que no se ajusta el pH posee entidades [Cu(L^M)]⁺, que aparecen a m/z = 255.8. Éstas sufren procesos de transformación a pH ≥ 7.4 de forma que se generan nuevas especies, las cuales originan las señales a m/z = 295.8.

Cabe destacar que las disoluciones de **culno3** y de **culmno3** llevadas a pH básico exhiben picos con valores de m/z desplazadas 40 unidades respecto a las correspondientes entidades tiosemicarbonacobre(II).

Los espectros de ambos compuestos poseen varias señales iguales, como por ejemplo las que aparecen a m/z = 262.8; 393.2 y 413.1 entre otras. Dichos picos se asignan a especies orgánicas, por lo que deben corresponderse con especies generadas por la descomposición de los ligandos tiosemicarbona o por interacciones con la matriz.

5.2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

5.2.4.1. Compuestos sintetizados a partir de los complejos *culno3*, *cul2* y *culmno3* en disolución acuosa y a reflujo.

➤ *culno3-2d*, *cul2-2d* y *culmno3-2d*.

Las Figuras 5.25 – 5.27 muestran los espectros de IR de los compuestos *culno3-2d*, *cul2-2d* y *culmno3-2d*, comparándolos con los de sus complejos de partida, *culno3*, *cul2* y *culmno3*, respectivamente.

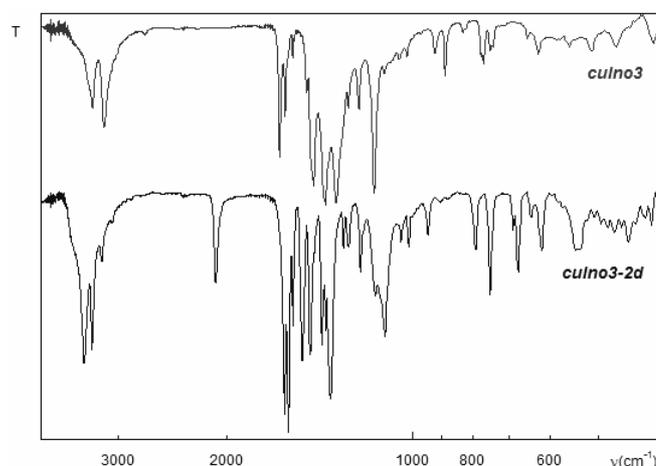


Figura 5.25. Espectros de IR de los compuestos *culno3* y *culno3-2d*.

Bandas de IR del complejo *culno3* (cm^{-1}): 3305(m), 3163(f), 1645(f), 1609(m), 1566(d), 1485(d), 1448(mf), 1386(mf)– $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1331(mf), 1273(d), 1222(m), 1155(mf), 922(d), 887(m), 829(md)– $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 769(m), 750(d)– $\nu_4(\text{NO}_3^-)$, 627(d), 557(d), 513(d), 470(d), 407(d).

Bandas de IR del compuesto *culno3-2d* (cm^{-1}): 3407(f), 3311(f), 3192(d), 2087(m), 1614(mf), 1591(mf), 1564(m), 1511(f), 1466(f), 1404(m), 1384(d), 1360(mf), 1296(d), 1271(d), 1215(d-m), 1151(d), 1111(m), 1045(d), 1016(d), 946(d), 792(m), 750(m), 689(d), 676(m), 643(d), 619(m), 545(m), 536(m), 447(d).

El espectro de IR de *culno3-2d* muestra notables diferencias respecto al de *culno3*, ya que desaparecen los modos vibracionales asociados con la presencia de aniones nitrato libres, a la vez que destaca la aparición de una nueva absorción a 2087 cm^{-1} , la cual será analizada más profundamente al final de este *Apartado*.

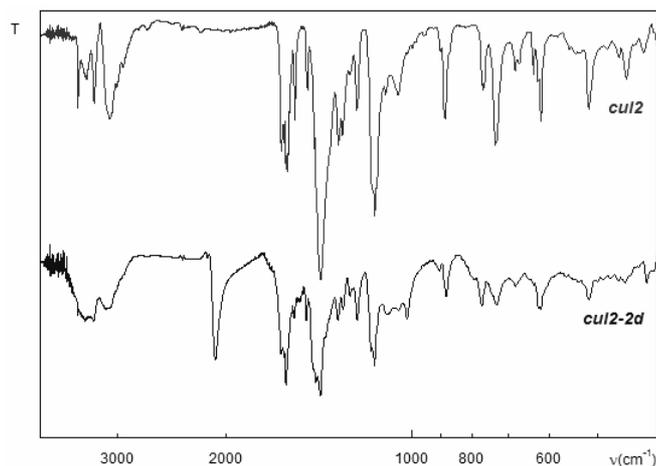


Figura 5.26. Espectros de IR de los compuestos **cul2** y **cul2-2d**.

Bandas de IR del complejo **cul2** (cm^{-1}): 3477(m), 3366(d), 3273(m), 3086(m), 1628(f), 1615(f), 1601(f), 1591(f), 1549(m), 1477(m), 1405(mf), 1317(m), 1296(m), 1230(m), 1149(f), 1104(md), 1053(d), 883(m), 769(m), 764(m), 731(f), 681(d), 671(d), 636(d), 625(d), 619(m), 517(m), 463(md), 449(d), 422(md).

Bandas de IR del compuesto **cul2-2d** (cm^{-1}): 3381(d,h), 3278(m), 3085(m,a), 2082(f), 1630(d), 1600(f), 1551(d), 1518(md), 1483(m), 1434(mf), 1408(mf), 1318(m), 1294(d), 1260(d), 1229(m), 1164(f), 1151(f), 1098(d), 1019(d), 880(m), 771(m), 729(m), 680(d), 625(m), 619(m), 517(m), 451(md), 417(d).

El compuesto **cul2-2d**, atendiendo a su espectro de IR, parece ser una mezcla de **cul2** con una nueva especie, en la cual se observa la aparición de una intensa absorción a 2082 cm^{-1} , similar a la observada en **culno3-2d**.

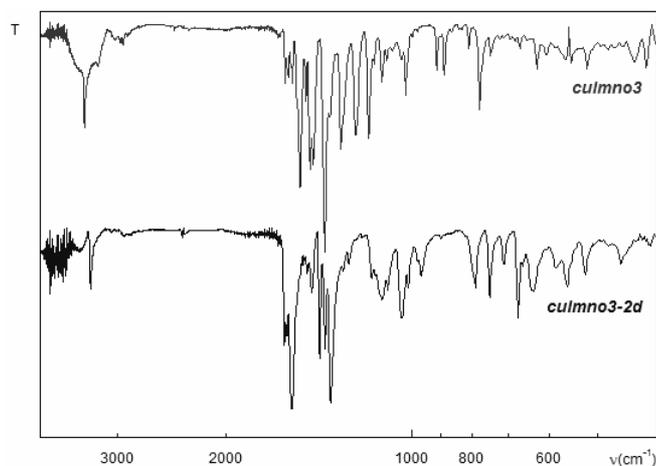


Figura 5.27. Espectros de IR de los compuestos **culmno3** y **culmno3-2d**.

Bandas de IR del complejo **culmno3** (cm^{-1}): 3392(f), 3225(md), 2936(md), 1606(d), 1587(d), 1564(d), 1520(f), 1484(m), 1462(f), 1448(f), 1384(mf)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1306(f), 1234(f), 1176(f), 1120(d), 1024(m), 912(m), 887(m), 809(d)- $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 778(m), 746(d)- $\nu_4(\text{NO}_3^-)$, 669(d), 629(d), 606(d), 521(d), 436(d), 419(d).

Bandas de IR del complejo **culmno3-2d** (cm^{-1}): 3420(d,a), 3315(m), 1609(m), 1596(m), 1565(mf), 1480(d), 1455(m), 1411(f), 1384(f)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1355(mf), 1293(md), 1266(d), 1163(d), 1119(m,a), 1095(d), 1040(m), 1015(d), 968(m), 791(m), 749(m)- $\nu_4(\text{NO}_3^-)$, 710(m), 674(m), 635(m), 585(d), 561(m), 525(m), 459(m), 412(d).

En el espectro de IR de **culmno3-2d** no se aprecian tantas diferencias respecto se su compuesto de partida como las observadas en **culno3-2d** y **cul2-2d**. En esta ocasión se siguen manteniendo las bandas de los aniones nitrato y las principales absorciones de las entidades tiosemicarbonacobre(II), pero no aparece ningún pico alrededor de 2085 cm^{-1} .

La banda que aparece en los compuestos **culno3-2d** y **cul2-2d** a 2087 y 2082 cm^{-1} , respectivamente, recuerda, en cierto modo, a la encontrada en el complejo $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})][\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})_{0.7}(\text{NO}_3)_{0.3}](\text{NO}_3)_2$ (**culhncsno3**) a 2084 cm^{-1} , que se discutirá más adelante. Dicha absorción se atribuye al anión tiocianato generado por rotura del ligando tiosemicarbona en medio ácido. No obstante, no se puede descartar la posibilidad de que se formen otros aniones inorgánicos que también poseen bandas de IR en esa región, como los mostrados en la *Tabla 5.25*.

Tabla 5.25. Posiciones de las bandas $\nu(\text{CN})$ (cm^{-1}) de los compuestos **culno3-2d** y **cul2-2d** y su comparación con las de otros compuestos y aniones libres.

Compuesto / anión	$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1})	Referencia
culno3-2d	2087	
cul2-2d	2082	
$[\text{CuL}(\text{L}^{\text{CN}})]$	2109	596
$[\{\text{CuL}(\text{CN})\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} / (\text{CN})^-$	2105	597
culhncsno3 / $(-\text{NCS})^-$	2084	
$[\{\text{CuL}(\text{NCS})\}_2] / (-\text{NCS})^-$	2083	598
$(\text{SCN})^-$	2053	599
$(\text{CNO})^-$	2052	599

La absorción que aparece en **culno3-2d** y en **cul2-2d** en torno a 2085 cm^{-1} no se observa en el compuesto **culmno3-2d** y tampoco se ve en el compuesto que se obtiene tras hacer

⁵⁹⁶ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

⁵⁹⁷ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2125.

⁵⁹⁸ García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; , M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3703.

⁵⁹⁹ Nakamoto, K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 6ª Ed. John Wiley & Sons: New York, **2009**.

reaccionar al complejo **culmno3** en medio básico. Estas apreciaciones parecen apoyar el hecho de que, en los complejos que poseen el ligando HL desprotonado tienen lugar procesos de desulfuración del ligando tiosemicarbazona que conducen a la formación de grupos nitrilo o tiocianato, improbables en los derivados con HL^M debido a la presencia del sustituyente metilo terminal.

5.2.4.2. Compuestos sintetizados a partir de complejos de tiosemicarbazonametal en disolución acuosa y a reflujo.

➤ [CoL₂](NO₃) (**col2no3** y **col2no3-2d**).

La Figura 5.28 muestra el espectro de IR del compuesto **col2no3**.

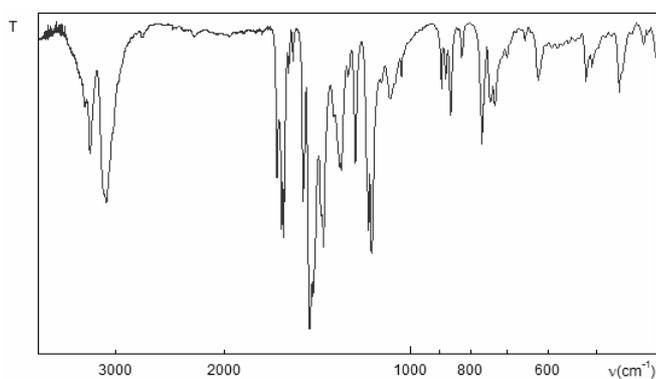


Figura 5.28. Espectro de IR del complejo **col2no3**.

Bandas de IR del compuesto **col2no3** (cm⁻¹): 3364(md,h), 3300(m), 3104(f,a), 1646(m), 1618(f), 1605(f), 1576(d), 1551(d), 1495(f), 1488(f), 1457(mf), 1439(mf), 1394(f,h), 1385(f)-ν₃(NO₃⁻), 1304(m), 1296(m), 1264(md), 1230(m), 1171(f), 1157(f), 1080(d), 1036(d), 893(d), 878(d), 862(m), 827(d)-ν₂(NO₃⁻), 768(m), 744(m)-ν₄(NO₃⁻), 731(m), 700(md), 654(md), 622(d), 521(d), 509(d), 461(md), 420(d).

El espectro de IR de **col2no3** posee las bandas habituales de las entidades tiosemicarbazonametal junto con las correspondientes al anión nitrato libre. Por su parte, el espectro de **col2no3-2d** es igual al de **col2no3**, por lo que, en este caso, el calentamiento a reflujo durante 2 días de una disolución acuosa del complejo **col2no3** no conlleva ningún proceso de desulfuración del ligando tiosemicarbazona.

➤ Zn(L)₂(H₂O) (**znl2**) y **znl2-2d**.

Los espectros de IR de los compuestos **znl2** y **znl2-2d** se representan en la Figura 5.29.

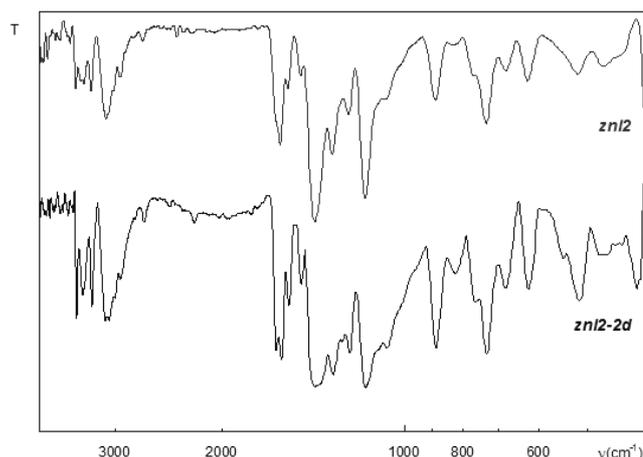


Figura 5.29. Espectros de IR de los compuestos **znl2** y **znl2-2d**.

Bandas de IR del complejo **znl2** (cm^{-1}): 3489(m), 3371(m), 3284(m), 3087(f), 1636(f), 1626(f), 1602(mf), 1557(m), 1482(m), 1407(mf,a), 1319(m), 1265(d), 1233(m), 1166(mf), 1151(mf), 1106(md), 1066(md), 900(m), 885(m), 771(m), 734(f), 679(m), 642(d), 627(f), 519(m), 472(m), 447(d), 437(d), 431(d), 414(d), 405(m).

Bandas de IR del complejo **znl2-2d** (cm^{-1}): 3478(f), 3374(m), 3277(m), 3082(f), 1633(f), 1621(f), 1599(mf), 1552(f), 1479(f), 1406(mf,a), 1319(m), 1263(d), 1233(m), 1162(mf), 1149(mf), 1103(md), 1066(md), 899(m), 883(m), 824(d,a), 768(m), 731(f), 677(m), 641(d), 625(f), 546(d), 517(f), 474(m), 448(m), 418(m), 409(m).

Observando los espectros de IR de los dos compuestos podemos suponer que el complejo **znl2-2d** es una mezcla compuesta básicamente de **znl2** y alguna impureza no determinada con bandas de absorción en IR aproximadamente a 824 y 546 cm^{-1} . En este caso sería muy atrevido atribuir estas señales de IR a algún compuesto que haya podido generarse en el medio por descomposición de los ligandos tiosemicarbazona, por lo que no parece probable que el compuesto **znl2** sufra ningún tipo de transformación.

➤ **PbL(NO₃)(H₂O)_{0.5} (**pblno3**) y **pblno3-2d**.**

La Figura 5.30 recoge los espectros de IR del compuesto **pblno3** y del producto obtenido tras someter a éste a 2 días de calentamiento a reflujo, **pblno3-2d**.

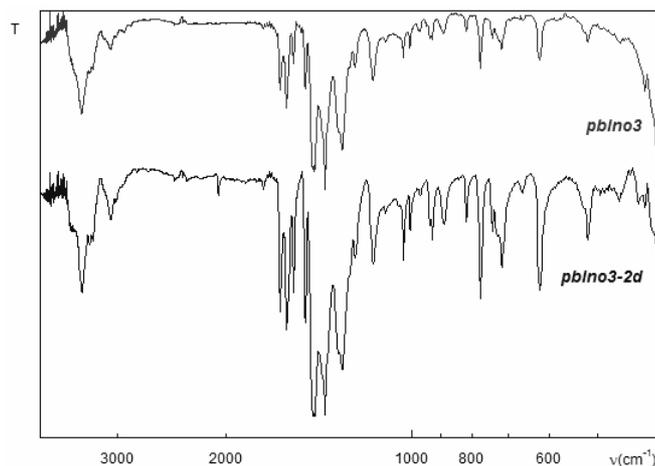


Figura 5.30. Espectros de IR de los compuestos **pblno3** y **pblno3-2d**.

Bandas de IR del complejo **pblno3** (cm^{-1}): 3428(f), 3331(md,h), 3284(md,h), 3075(d), 1635(f), 1598(f), 1556(m), 1491(m), 1449(mf), 1439(mf), 1385(mf)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1315(d,h), 1298(mf), 1238(d), 1159(m), 1105(md), 1034(d), 1009(d), 972(d), 930(d), 890(d), 818(d)- $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 775(m), 743(md)- $\nu_4(\text{NO}_3^-)$, 717(d), 621(m), 519(d), 421(d).

Bandas de IR del complejo **pblno3-2d** (cm^{-1}): 3425(f), 3322(md,h), 3285(md,h), 3074(d-m), 2059(d), 1635(f), 1598(f), 1556(f), 1491(f), 1446(mf), 1437(mf), 1384(mf)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1314(d,h), 1298(mf), 1238(d), 1156(m), 1105(md), 1034(m), 1009(m), 970(md), 928(m), 888(m), 818(m)- $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 775(f), 744(d)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 715(m), 664(d), 621(f), 520(m), 463(d), 430(d), 421(d).

El espectro de IR del compuesto **pblno3-2d** es prácticamente idéntico al de su compuesto de partida, **pblno3**, con algunas bandas más. Estas señales extras que aparecen en **pblno3-2d** son de muy débil intensidad y se encuentran localizadas a 2059 y 664 cm^{-1} . La primera de ellas recuerda, en parte, a la encontrada en los complejos **culno3-2d** y **cul2-2d**, sólo que en estos complejos, dicha banda aparece desplazada entre 30 y 40 cm^{-1} hacia números de onda mayores y es mucho más intensa. Dicha señal puede deberse a algún subproducto generado en el medio de reacción tras la descomposición de una pequeña porción del compuesto **pblno3**, o bien a la presencia de impurezas.

➤ $\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (**fel2no3**) y **fel2no3-2d**.

En la Figura 5.31 se representan los espectros de IR de los compuestos **fel2no3** y **fel2no3-2d**.

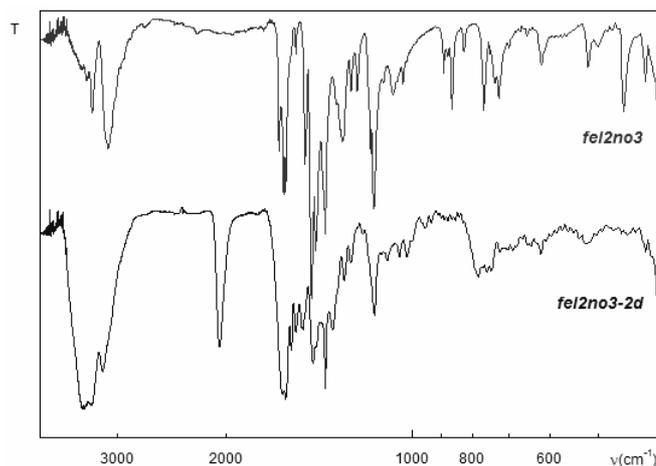


Figura 5.31. Espectros de IR de los compuestos **fel2no3** y **fel2no3-2d**.

Bandas de IR del complejo **fel2no3** (cm^{-1}): 3299(m), 3099(f), 1644(m), 1618(f), 1602(f), 1544(d), 1494(f), 1455(mf), 1434(mf), 1384(mf)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1301(m), 1257(d), 1230(d), 1170(m), 1155(f), 1076(d), 1037(d), 890(d), 864(m), 825(d)- $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 768(m), 736(d)- $\nu_4(\text{NO}_3^-)$, 725(m), 619(m), 521(m), 502(d), 455(m), 420(m).

Bandas de IR del complejo **fel2no3-2d** (cm^{-1}): 3409(mf), 3304(mf), 3172(m), 2054(f), 1624(mf), 1602(mf), 1569(m), 1544(m), 1506(m), 1450(f), 1384(mf)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1347(d), 1290(d), 1257(d), 1153(m), 1100(md), 1051(md), 1021(md), 781(m), 621(d), 524(d).

Las notables diferencias que se observan entre los espectros de IR de **fel2no3** y **fel2no3-2d** evidencian que el compuesto inicial debe sufrir algún tipo de transformación. No obstante, el complejo **fel2no3-2d** puede también ser una mezcla de la que **fel2no3** forme parte, pero en este caso, a diferencia de los anteriormente estudiados, el reactivo de partida de la síntesis no es el componente mayoritario. El sólido sintetizado posee en su espectro de IR una banda muy intensa a 2054 cm^{-1} , la cual evidencia la descomposición del ligando tiosemicarbazona.

5.2.4.3. Compuestos obtenidos a partir de disoluciones acuosas de **culno3** y **culmno3** en medio básico.

Los espectros de IR de los compuestos obtenidos tras someter al compuesto **culno3** a distintas reacciones en medio básico pueden dividirse en dos grupos principales: uno para valores de pH comprendidos entre 7.4 y 11.0 y otro para los productos generados a $\text{pH} = 13$. Como muestra representativa del primer grupo se exhibe el espectro de IR de **cul90801** en la Figura 5.32, mientras que los espectros de los compuestos obtenidos a $\text{pH} = 13$ únicamente muestran una banda de poca intensidad en torno a 410 cm^{-1} .

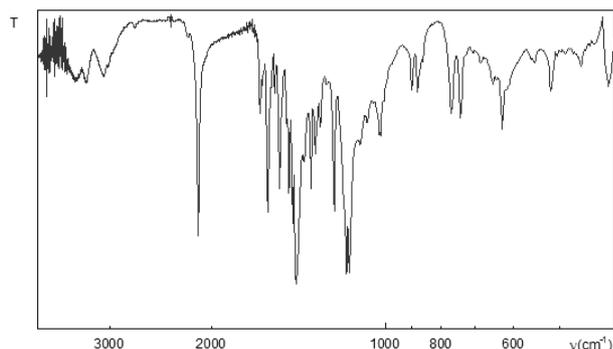


Figura 5.32. Espectro de IR del compuesto **cul90801**.

Bandas de IR del compuesto **cul90801** (cm^{-1}): 3445(m), 3291(m), 3072(m), 2108(mf), 1651(m), 1597(f), 1555(d), 1526(f), 1469(f), 1447(m), 1429(mf), 1384(md), 1346(m), 1321(m), 1296(d), 1226(f), 1167(mf), 1154(mf), 1018(m), 899(m), 879(m), 768(m), 741(m), 626(m), 516(m), 459(d), 411(m).

Los compuestos con IR similar al de **cul90801**, corresponden al complejo $[\text{CuL}(\text{L}^{\text{CN}})]$, el derivado con nitrilo⁶⁰⁰. Por otro lado, en los espectros de IR de los sólidos aislados a $\text{pH} = 13$ no hay rastro de bandas asociadas con grupos orgánicos por lo que es muy probable que los ligandos tiosemicarbazona se rompan y se separen de los centros metálicos, generando únicamente alguna especie inorgánica como CuO o CuS .

En otras pruebas de cristalización se dejaron reposar en el frigorífico sendas disoluciones de **culno3** y **culmno3** a $\text{pH} = 9.0$, en las cuales aparecieron precipitado de **cul9002** y cristales de $[\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})(\text{SO}_4)\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁰¹ (**culmso4**), respectivamente. Los espectros de IR de estos dos últimos compuestos se muestran en la Figura 5.33.

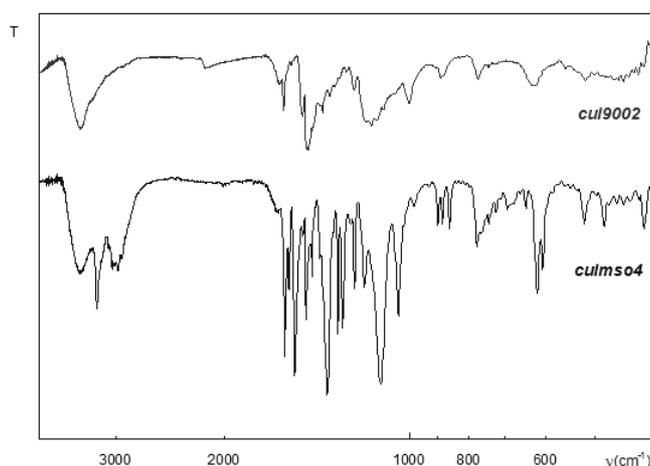


Figura 5.33. Espectros de IR de los compuestos **cul9002** y **culmso4**.

⁶⁰⁰ Gómez-Saiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409.

⁶⁰¹ Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 259.

Bandas de IR del compuesto **cul9002** (cm^{-1}): 3429(f,a), 2146(d), 1627(m), 1601(f), 1490(m), 1462(mf), 1384(md), 1348(md), 1230(d), 1152(f), 1001(m), 889(d), 773(m), 627(m), 516(d).

Bandas de IR del complejo **culmso4** (cm^{-1}): 3428(m), 3221(f), 2978(m), 1594(mf), 1570(m), 1538(mf), 1471(f), 1440(m), 1359(mf), 1306(f), 1283(f), 1228(m), 1183(m), 1112(mf)– $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, 1042(f), 899(d), 883(d), 860(d), 776(m), 619(f), 606(d), 518(d), 482(d)– $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$, 414(d).

En el compuesto **cul9002**, se observa una pequeña banda a 2146 cm^{-1} que puede estar relacionada con algún proceso de descomposición similar a los vistos hasta ahora. En **culmso4** se observan dos absorciones atribuibles a sendos modos vibracionales de tensión de los aniones sulfato. Estas asignaciones están en buen acuerdo con la existencia de aniones sulfato con simetría C_{3v} , tal y como aparece en este compuesto según su resolución estructural⁶⁰².

5.2.4.4. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con aniones cloruro y entidades picolinatocobre(II).

La Figura 5.34 recoge el espectro de IR del complejo **culclpic**.

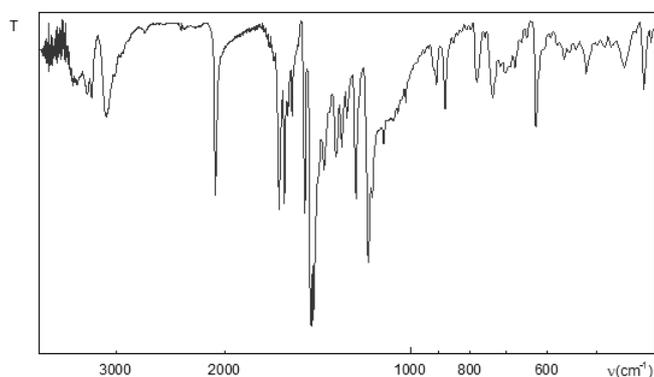


Figura 5.34. Espectro de IR del compuesto **culclpic**.

Bandas de IR del complejo **culclpic** (cm^{-1}): 3349(d), 3287(d), 3112(m,a), 2071(f), 1634(f), 1600(f), 1556(d), 1484(f), 1449(mf), 1435(mf), 1380(d), 1318(m), 1292(m), 1267(d), 1227(m), 1169(f), 1153(md,h), 1105(md), 908(d), 878(m), 781(d), 736(d), 701(md), 625(m), 518(d), 450(d), 418(d).

Es probable que los cristales de **culclpic** pertenezcan a una fase muy minoritaria y que no sean representativos del compuesto, de modo que el espectro de IR no corresponde a ellos, sino a la fase mayoritaria. Dicho espectro es idéntico al del complejo $[\{\text{CuL}(\text{Cl})\}_2]$ salvo en la banda que

⁶⁰² Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259.

se observa en **culclpic** en torno a 2071 cm^{-1} , la cual puede ser debida a alguna sal inorgánica (NaNCS, NaSH, etc.) que coprecipite con los cristales⁶⁰³.

5.2.4.5. Compuesto de tiosemicarbonacobre(II) con aniones tiocianato.

El espectro de IR del complejo **cuhlnsno3** se muestra en la *Figura 5.35*.

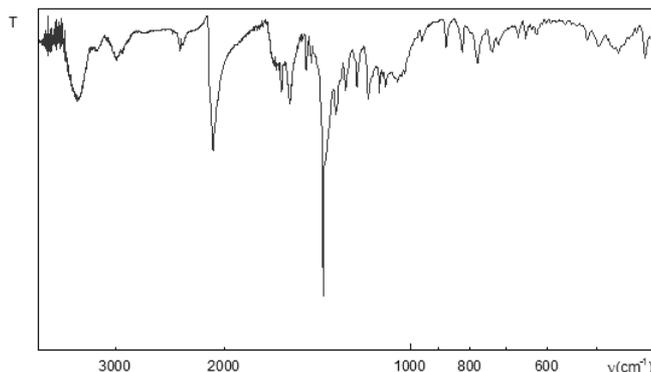


Figura 5.35. Espectro de IR del compuesto **cuhlnsno3**.

Bandas de IR del complejo **cuhlnsno3** (cm^{-1}): 3462(m,a), 2989(d), 2084(f)- $\nu(\text{CN})[\text{NCS}^-]$, 1619(m), 1567(m), 1473(d), 1446(d), 1384(mf)- $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1319(d), 1273(d), 1220(d), 1169(m), 1121(d), 1095(d), 958(d), 875(d), 824(d)- $\nu_2(\text{NO}_3^-)$, 779(d), 738(d)- $\nu_4(\text{NO}_3^-)$, 719(d), 667(d), 649(d), 625(d), 516(d), 495(d), 461(d), 417(d).

En **cuhlnsno3** se aprecian las absorciones más características de las especies $[\text{Cu}(\text{HL})]^{2+}$, con grandes analogías respecto al espectro de **cuhln3**⁶⁰⁴, junto a bandas que se asocian a los aniones tiocianato y nitrato.

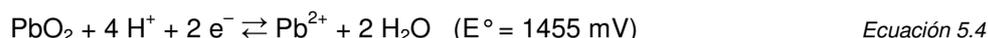
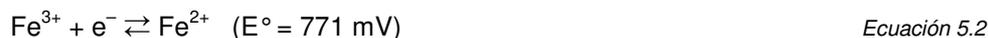
⁶⁰³ Repeticiones posteriores de la misma síntesis han conducido a la obtención de precipitado pulverulento en el que apenas se aprecia una débil banda a 2067 cm^{-1} . Sin embargo, unos días más tarde, al evaporarse las aguas madres se aíslan cristales de color gris en forma de erizos que sí poseen banda en torno a 2070 cm^{-1} junto con una placas rojas y otros cristales de los que aún no disponemos de su estructura.

⁶⁰⁴ García-Tojal, J.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3703

5.3. IMPLICACIONES DE LAS ROTURAS OXIDATIVAS DEL LIGANDO.

Medios básicos, extremadamente ácidos o temperaturas elevadas ocasionan rotura de HL y HL^M cuando están coordinadas a iones Cu(II). En el caso de los derivados de HL, se ha constatado la formación de especies que contienen ligando L^{CN-}, SCN⁻, S²⁻ y HS⁻.

Algunas de estas reacciones se dan en presencia de iones metálicos con estados de oxidación accesibles al pH estudiado, básicamente Cu(II) vs. Cu(I) y Fe(III) vs. Fe(II). Ello sugiere que estos procesos conllevan alguna etapa que implica cambio en el estado de oxidación del centro metálico. Por ello Pb(II), Zn(II), Co(III) o los ligandos libres no experimentan estas reacciones. Estas absorciones se ven apoyadas por el valor de los potenciales estándar de reducción de los distintos acuaiones (a pH = 0, T = 25 °C y P = 1 atm) y su comparación con los valores que delimitan el campo de estabilidad del agua⁶⁰⁵.



Aunque la coordinación de las tiosemicarbonas estabiliza algo los iones (disminuye su carácter oxidante) los valores de los potenciales de reducción de los complejos son suficientemente pequeños para dar lugar a reacciones redox en condiciones fisiológicas (Tabla 5.26).

Tabla 5.26. Potenciales de reducción de algunas entidades tiosemicarbonametálicas.

Entidad tiosemicarbonametálica	E° (mV)
[CuL] ⁺ ⇌ [CuL(CH ₃ COO)] ₂	-150 ± 20 ⁶⁰⁶ , ± 2 ⁶⁰⁷
[Cu(L ^M)] ⁺ ⇌ [Cu(L ^M)(CH ₃ COO)] ₂	-260 ± 20 ⁶⁰⁶
[FeL ₂] ⁺	242 ⁶⁰⁸
[FeL ₂](NO ₃)	0.15 ± 0.01 ⁶⁰⁹

⁶⁰⁵ Haynes, W. M. M. (Ed.) "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 92nd Edition Internet Version 2012; Taylor and Francis Group: 2012.

⁶⁰⁶ Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Denny, W. A.; Finlay, G. J.; Ranford, J. D. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *70*, 175.

⁶⁰⁷ Antholine, W. E.; Knight, J. M.; Petering, D. H. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 569.

⁶⁰⁸ (a) Antholine, W. E.; Knight, J. M.; Whelan, H.; Petering, D. H. *Mol. Pharmacol.* **1977**, *13*, 89. (b) Brunoni, M. *J. Biol. Chem.* **1967**, *242*, 2295.

Además de las ciclaciones oxidativas, han sido descritas otras reacciones que implican transformaciones en las tiosemicarbazonas, como procesos de reducción que conllevan la formación de tiourea, 2-picolilamina o metil(2-piridil)metilenimina⁶¹⁰. La literatura también recoge oxidaciones de tiosemicarbazona que generan disulfuros LSSL (siendo S el átomo de azufre de la tiosemicarbazona) cuyas estructuras han sido publicadas recientemente⁶¹¹. La formación de disulfuros derivados de tiosemicarbazonas ha sido propuesta en procesos de autorreducción de complejos de tiosemicarbazona-hierro(III) a especies de hierro(II)⁶¹².

Independientemente de su origen, nuestros estudios químicos y estructurales muestran que las especies $[\text{CuL}]^+$ reaccionan con derivados de sulfuro de hidrógeno (H_2S). Esta sustancia, que en los mamíferos se produce endógenamente por enzimas del sistema cardiovascular⁶¹³ y del sistema nervioso central⁶¹⁴ hasta alcanzar concentraciones de 15 nM ⁶¹⁵, está siendo profusamente estudiada como gasotransmisor, junto con NO y CO, y puede jugar un papel relevante en procesos de vasodilatación, regulación de la presión sanguínea y salud neurológica^{615,616}. La aparición de tonalidades verdes en sangre de pacientes que habían ingerido ciertos derivados azufrados⁶¹⁷ se ha relacionado con el compuesto verde formado al poner en contacto metahemoglobina y H_2S en presencia de oxígeno, conocido desde hace mucho tiempo⁶¹⁸ y recientemente modelizado mediante la preparación y resolución estructural de un análogo⁶¹⁹. Este hecho podría tener relación con ciertas observaciones clínicas a partir del tratamiento con tiosemicarbazonas⁶²⁰ en las que también se constataba la desulfuración de la 5-hidroxipiridina-2-carbaldehído tiosemicarbazona para dar sulfato. De hecho, procesos de desulfuración con liberación de aniones sulfato fueron publicados en estudios iniciales de la actividad de tiosemicarbazonas *in vivo*⁶²¹. Por lo tanto, la desulfuración parcial de las tiosemicarbazonas coordinadas en medio fisiológico puede conducir a una reinterpretación de su actividad biológica con repercusiones para los posibles usos terapéuticos.

⁶⁰⁹ Kowol, C. R.; Trondl, R.; Heffeter, P.; Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Roller, A.; Galanski, M.; Berger, W.; Keppler, B. K. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 5032.

⁶¹⁰ (a) Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Donnelly, P. S.; Woollard-Shore J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 748. (b) Pessôa, M. M. B.; Andrade, G. F. S.; dos Santos, M. R.; Temperini, M. L. A. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 545, 117.

⁶¹¹ (a) Kalinowski, D. S.; Sharpe, P. C.; Bernhardt, P. V.; Richardson, D. R. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 6212. (b) Matesanz, A. I.; Pastor, C.; Souza, P. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 97. (c) Pedrido, R.; Romero, M. J.; González-Noya, A. M.; García-Lema, I.; Zaragoza, G. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 500.

⁶¹² (a) Abras, A.; Beraldo, H.; Fantini, E. O.; Borges, R. H. U.; Da Rocha, M. A.; Tosi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *172*, 113. (b) Borges, R. H. U.; Paniago, E.; Beraldo, H. *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *65*, 267.

⁶¹³ Yang, G.; Wu, L.; Jiang, B.; Yang, W.; Qi, J.; Cao, K.; Meng, Q.; Mustafa, A.; Mu, W.; Zhang, S.; Snyder, S.; Wang, R. *Science*, **2008**, *322*, 587.

⁶¹⁴ Eto, K.; Kimura, H. *J. Neurochem.* **2002**, *83*, 80.

⁶¹⁵ Furne, J.; Saeed, A.; Levitt, M. D. *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* **2008**, *295*, R1479.

⁶¹⁶ (a) Abe, K.; Kimura, H. *J. Neurosci.* **1996**, *16*, 1066. (b) Hosoki, R.; Matsuki, N.; Kimura, H. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1997**, *237*, 527. (c) Mustafa, A. K.; Gadalla, M. M.; Snyder, S. H. *Sci. Signal* **2009**, *2*, re2. (d) Olson, K. R.; Dombrowski, R. A.; Russell, M. J.; Doellman, M. M.; Head, A. K.; Whitfield, N. L.; Madden, J. A. *J. Exp. Biol.* **2006**, *209*, 4011.

⁶¹⁷ Wu, C.; Kenny, M. A. *Clin. Chem.* **1997**, *43*, 162.

⁶¹⁸ (a) Haurowitz, F. Z. *Physiol. Chem.* **1926**, *151*, 130. (b) Hoppe-Seyler, F. *Zentralbl. Med. Wiss.* **1866**, *4*, 436. (c) Keilin, D. *Proc. R. Soc. London, Ser. B: Biol. Sci.* **1933**, *133*, 393.

⁶¹⁹ Pavlik, J. W.; Noll, B. C.; Oliver, A. G.; Schulz, C. E.; Scheidt, W. R. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1017.

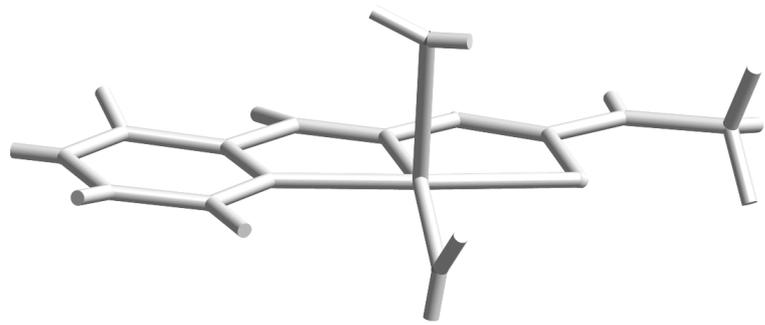
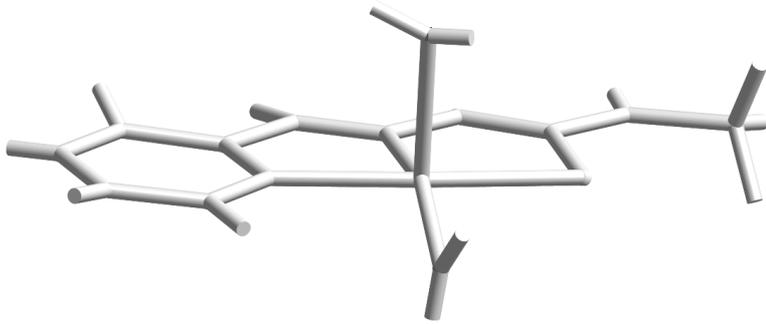
⁶²⁰ De Conti, R. C.; Toftness, B. R.; Agrawal, K. C.; Tomchick, R.; Mead, J. A. R.; Bertino, J. R.; Sartorelli, A. C.; Creasey, W. A. *Cancer Res.* **1972**, *32*, 1455.

⁶²¹ (a) Crasey, W. A.; Agrawal, K. C.; Capizzi, R.; Stinson, K. K.; Sartorelli, A. C. *Cancer Res.* **1972**, *32*, 565. (b) Crasey, W. A.; Agrawal, K. C.; Stinson, K. K.; Sartorelli, A. C. *Fed. Proc.* **1970**, *29*, 681. (c) Nuting, L. A.; Weber, E. M.; Tyron, J. L. *J. Virol.* **1967**, *1*, 650.

Aparte de las implicaciones biológicas, esta reacción representa un método barato para llevar a cabo la síntesis de nuevos ligandos. Finalmente, la transformación de tioamidas en carbonitrilos en presencia de iones Cu(II) sugiere posibles caminos conducentes a la formación de biomoléculas en entornos ricos en azufre, como por ejemplo las condiciones prebióticas⁶²².

No obstante, el alcance, los mecanismos y las implicaciones biológicas de algunas de estas reacciones permanecen sin aclarar.

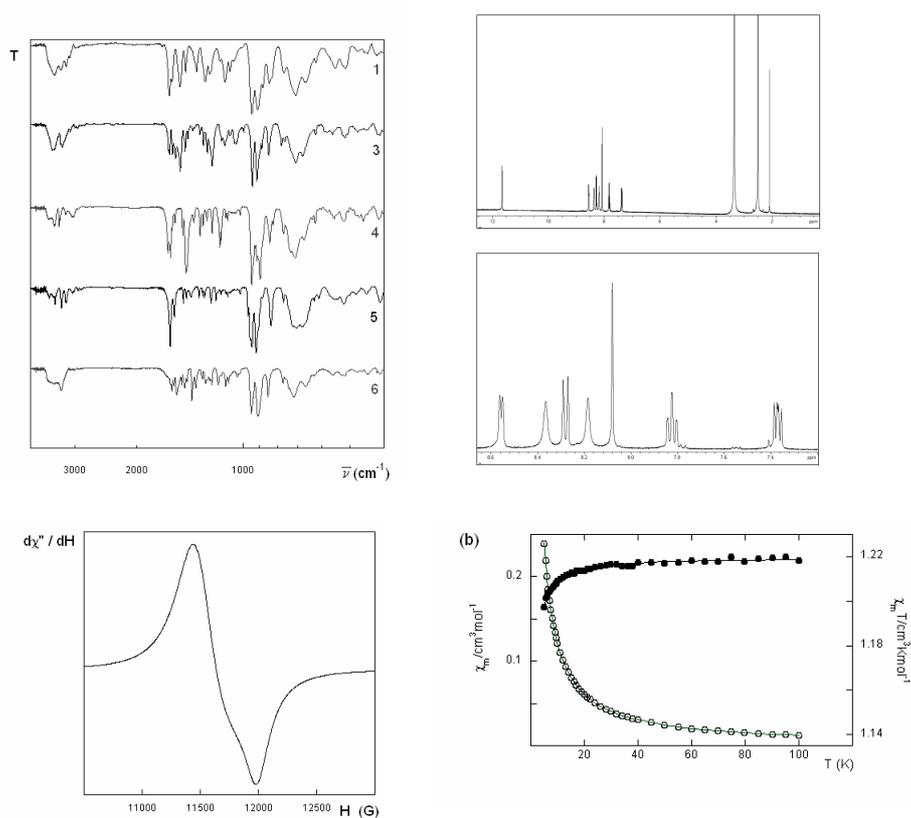
⁶²² Duvernay, F.; Chiavassa, T.; Borget, F.; Aycard, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7772.



6. Conclusiones.

1. Los compuestos descritos en la presente *Memoria* contienen entidades tiosemicarbonacobre(II) en las que los ligandos tiosemicarbona se comportan, al menos, como tridentados empleando invariablemente los átomos de nitrógeno piridínico y azometínico, así como el azufre tioamídico, en su unión al centro metálico.
2. La composición y planaridad de los ligandos estudiados, HL y HL^M, favorecen el establecimiento de interacciones no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, apilamiento $\pi-\pi$ e interacciones anión- π .
3. La disposición de las unidades tiosemicarbonacobre(II) da lugar a sistemas estructuralmente diversos: monómeros, especies dinucleares con gran asimetría, dímeros S-puente y X-puente y, en menor medida, cadenas. Estas últimas se construyen a través de los coligandos, de los átomos de azufre tioamídico o de los átomos de nitrógeno hidrazínico de las tiosemicarbonas.
4. Las condiciones de síntesis (estequiometría de los reactivos, disolvente utilizado, tiempo de reacción, temperatura y pH, fundamentalmente) influyen en la nuclearización de los productos obtenidos. Así, a partir de unos mismos reactivos se pueden obtener entidades mononucleares, dinucleares, cadenas e incluso isómeros estructurales.
5. El estudio cristalográfico comparativo extendido a fragmentos de tiosemicarbonacobre(II), y tiosemicarbonametal en general, ha permitido definir intervalos en ciertos parámetros cristalográficos que ayudan a distinguir si los ligandos se unen en su forma neutra o aniónica. En este sentido, los parámetros más fiables son las distancias C7-S y N2...C7 junto con los ángulos N2-N3-C7, S-C7-N3 y S-C7-N4.
6. De todas las pruebas realizadas se deduce que el ion Mo(VI) tiene poca o nula tendencia a coordinarse a ligandos tiosemicarbona tridentados NNS.
7. Se han conseguido aislar por primera vez varios compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos e inorgánicos-metalorgánicos formados por polioxometalatos y tiosemicarbonas o entidades tiosemicarbonacobre(II), respectivamente. El tipo de polioxometalato depende fundamentalmente del disolvente utilizado y, si éste es agua, del pH del medio.
8. Se han sintetizado derivados de 2-piridinacarbonaldehído tiosemicarbonacobre(II) con citosina, adenina y 9-metilguanina mientras que los ensayos con guanina y timina han resultado infructuosos. Asimismo se han obtenido productos pulverulentos con AMP²⁻, CMP²⁻, GMP²⁻ y H₂ATP²⁻.
9. Las estructuras cristalinas con citosina, adenina y 9-metilguanina representan las primeras evidencias estructurales de unión tiosemicarbonametal-nucleobase. Las estequiometrías tiosemicarbonacobre:nucleobase son 1:1 y, sólo en el caso de la adenina, 2:1. La adenina mantiene el carácter de ligando puente entre dos centros de Cu(II) tanto en ausencia como en presencia de tiosemicarbona en los sistemas estudiados.

10. Relaciones tiosemicarbonacobre(II):glutatión reducido iguales o superiores a 1:4 provocan, a pH fisiológico y en las condiciones y sistemas estudiados, simultáneos procesos de reducción del ion metálico y liberación del ligando tiosemicarbona.
11. Condiciones extremadamente ácidas o básicas, calentamiento excesivo o tiempos prolongados de reacción a pH > 7 provocan roturas de los ligandos tiosemicarbona en sistemas $[\text{CuL}]^+ / [\text{Cu}(\text{L}^{\text{M}})]^+$. Evidencias estructurales indirectas muestran la formación de aniones sulfato, tiocianato, sulfuro o hidrogenosulfuro procedentes de tales roturas. Algunos compuestos retienen dichas especies mediante coordinación al ion Cu(II).
12. Los sistemas formados por unidades $[\text{CuL}]^+ / [\text{Cu}(\text{LM})]^+$ constituyen un buen modelo para estudios de magnetismo molecular, ya que aúnan la rigidez de los sistemas tiosemicarbonacobre(II) y las infinitas posibilidades de modulación mediante coligandos o sustituyentes en las mismas tiosemicarbonas.
13. La mayoría de los derivados de tiosemicarbonacobre(II) estudiados muestran acoplamientos antiferromagnéticos. La magnitud de la contribución antiferromagnética en dímeros $[\{\text{Cu}(\text{L}/\text{L}^{\text{M}})\text{X}\}_2]$ disminuye a medida que aumenta la electronegatividad del átomo dador del coligando X^- . Las interacciones magnéticas que se establecen en estos compuestos son débiles, debido a que su dirección de propagación es perpendicular a la posición de los orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$ implicados, excepto el fuerte antiferromagnetismo que se observa en $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}[\text{CuL}(\text{ClO}_4)]]_n \cdot (\text{ClO}_4)_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**culclo4-cad**) dado que el camino de canje magnético se extiende en la dirección de dichos orbitales.



APÉNDICES.

A.1. Técnicas de cristalización.

A.2. Técnicas instrumentales.

- A.2.1. Análisis Elemental.
- A.2.2. Difracción de Rayos X sobre monocristal.
- A.2.3. Espectrometría de Masas.
- A.2.4. Espectroscopía Infrarroja.
- A.2.5. Análisis Térmico.
- A.2.6. Resonancia Magnética Nuclear.
- A.2.7. Resonancia Paramagnética Electrónica.
- A.2.8. Propiedades Magnéticas.

A.3. Contenido del CD.

- A.3.1. Archivos cif.
- A.3.2. Bibliografía.
- A.3.3. Currículum Vitae.

A.1. TÉCNICAS DE CRISTALIZACIÓN.

Los principales métodos de cristalización utilizados para la obtención de monocristales a lo largo del trabajo aquí descrito han sido:

- Evaporación del disolvente (tanto a partir de las aguas madres, como en experimentos de recristalización donde los productos pulverulentos son solubles).
- Tubos de ensayo y tubos en U mediante disoluciones en líquidos, a menudo inmiscibles, y de distintas densidades⁶²³, o combinaciones disolución–gel (Figura A.1).

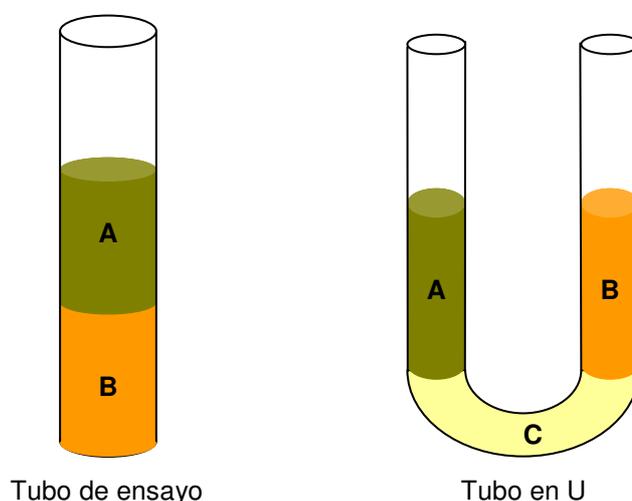


Figura A.1. Representación de la disposición de dos disoluciones (A y B) en un tubo de ensayo y en tubo en U. En este último caso, dichas disoluciones quedan separadas por un gel C o por un líquido inmisible con A y B.

- Celdas difusoras. Las aquí utilizadas constan de tres departamentos donde se ubican disoluciones y/o disolventes que quedan separados por dos placas porosas (Figura A.2). El tamaño del poro de éstas influye en la velocidad de difusión del soluto. En nuestro caso se usaron placas de poro pequeño (n^{os} . 4 y 5), que proporcionan una mezcla más lenta y, por lo tanto, favorecen el proceso de crecimiento cristalino. En estos recipientes, una vez introducidas las distintas disoluciones es conveniente tapar las bocas de los compartimentos para evitar la evaporación de los disolventes⁶²⁴.

⁶²³ También es posible usar disoluciones miscibles mediante adición muy lenta y cuidadosa que evite el goteo directo.

⁶²⁴ Estos dispositivos son de diseño propio. En la actualidad son suministrados por la empresa AFORA, referencias número: V-49038 (volumen de cada compartimento, 15 ml), V-49039 y V-56000 (capacidad de 25 ml en cada compartimento). Más información en <http://www.es.fishersci.com>.

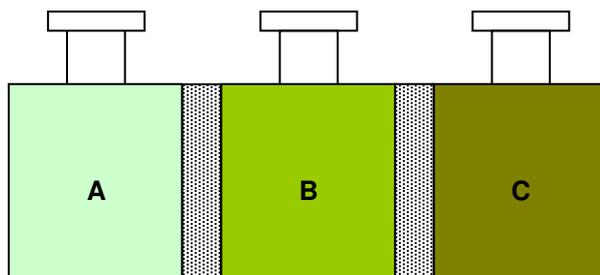


Figura A.2. Representación de la disposición de tres disoluciones (A, B y C) en una celda difusora, las cuales quedan separadas por placas porosas.

A.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.

A.2.1. ANÁLISIS ELEMENTAL.

Los análisis elementales realizados a los compuestos presentados en la *Memoria* se han llevado a cabo en el Analizador Elemental LECO CHNS-932 de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Burgos. Con ellos se ha podido determinar la composición porcentual en peso de C, H, N y S de cada muestra.

Los resultados mostrados se han obtenido calculando el valor medio de, al menos, dos réplicas realizadas sobre dos alícuotas de una misma sustancia. Para cada una de las réplicas se emplea aproximadamente 1 mg de muestra pulverulenta, la cual es pesada en una ultramicrobalanza SARTORIUS M2P (precisión ± 0.001 mg) conectada en línea con el ordenador que realiza el procesado de los datos del analizador.

La técnica del análisis se basa en la completa oxidación de la muestra mediante una combustión instantánea que, en condiciones óptimas ($T = 950 - 1100$ °C y atmósfera de oxígeno puro), convierte los elementos antes mencionados en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2) para conseguir una determinación cuantitativa. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas portador (He) a través de un horno de reducción.

Los distintos gases generados son separados a través de una serie de trampas donde quedan retenidos por adsorción. Posteriormente, el equipo utiliza sensores de infrarrojos para medir el CO_2 , H_2O y SO_2 y un catarómetro para medir el N_2 .

A.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X SOBRE MONOCRISTAL.

La cristalografía de rayos X sobre monocristal permite determinar con gran exactitud la estructura tridimensional de una muestra de materia sólida ordenada. Esta técnica no se ve limitada por el tamaño molecular de la muestra ya que puede emplearse para resolver estructuras de diversas dimensiones que van desde pequeñas moléculas hasta proteínas y ácidos nucleicos.

El proceso de resolución estructural conlleva diferentes etapas, las cuales se muestran de manera muy esquemática en la *Figura A.3*. Para obtener más información acerca de este proceso puede consultarse la página web del Departamento de Cristalografía y Biología Estructural del Instituto de Química-Física Rocasolano (Centro Superior de Investigaciones Científicas, CSIC)⁶²⁵.

⁶²⁵ <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>

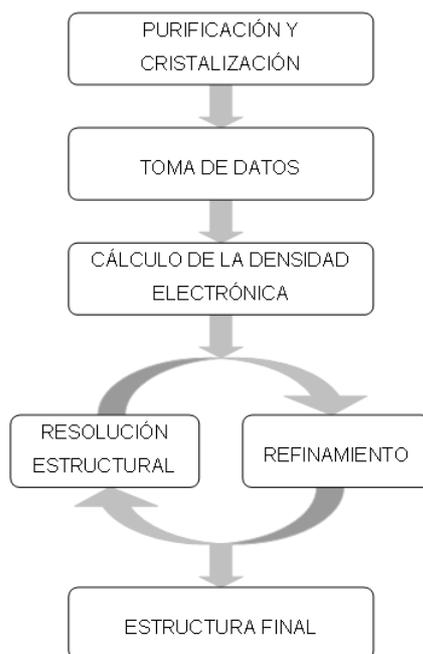


Figura A.3. Esquema de las distintas etapas que comprende el estudio estructural mediante cristalografía de rayos X.

Para toma de datos de los monocristales presentados en esta *Memoria* se han empleado tres difractómetros diferentes, pero en todos ellos se ha utilizado la radiación Mo-K α : 0.71070 Å:

- Los compuestos **culmcl**, **culso4-din**, **culsif6**, **culmsif6**, **cuhlms04**, **mo6hl** y **mo8culh** han sido analizados en el difractómetro de Bruker equipado con un detector de área SMART CCD⁶²⁶. del edificio de I+D+i de la Universidad de Burgos.
- La toma de datos de los monocristales correspondientes a los compuestos **culso4-cad**, **mo36culm**, **culhcit** y **culsh** se ha llevado a cabo en el difractómetro Bruker – Nonius X8 APEX CCD de la Universidad de California–Riverside (Estados Unidos).
- El resto de los monocristales obtenidos (**culclo4-din**, **culclo4-cad**, **cuhlsif6-cad**, **v10cul**, **culhade**, **culade**, **culhade**, **culhcith2o**, **culguam**, **culshh2o**, **culclpic** y **cuhlnsno3**) se han medido en el difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur 2 equipado con un detector de área CCD Shappire 2 del Servicio General de Rayos X de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco.

Para resolver y refinar la estructura de los cristales analizados se emplea el paquete de programas WinGX⁶²⁷.

⁶²⁶ SMART diffractometer control software, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 2000.

⁶²⁷ Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.

Los parámetros de celda unidad y la matriz de orientación se determinan mediante ajuste por mínimos cuadrados. Las intensidades difractadas se midieron mediante barrido $\omega/2\theta$. A las absorciones recogidas se les fueron aplicadas las correcciones de Lorentz y de polarización.

El criterio de selección de intensidades observadas se realiza a partir de la relación entre la intensidad y su desviación estándar, $I = n\sigma(I)$ ($n = 2$). Después de la reducción y normalización de los datos para pasar de intensidades a factores de estructura se utiliza la interpretación automática del mapa de Patterson (programa SHELX86⁶²⁸). El modelo estructural obtenido es refinado por mínimos cuadrados con matriz completa mediante el programa SHELX97⁶²⁹. La primera etapa del proceso se lleva a cabo con coeficientes térmicos isotrópicos. En los casos necesarios se realiza la corrección de absorción utilizando el programa SADABS⁶³⁰. En posteriores refinamientos se emplean parámetros térmicos anisotrópicos. Al final del proceso de refinamiento se localizan los átomos de hidrógeno mediante el mapa de Fourier de diferencias de densidades electrónicas. Los coeficientes de los factores de difusión atómicos y los términos representativos de la dispersión anómala se obtienen de las Tablas Internacionales de Cristalografía (Vol. IV)⁶³¹.

El archivo cif creado es revisado con el programa enCIFer⁶³² para localizar posibles errores. Posteriormente, los dibujos de las estructuras se realizan con el programa Crystal Maker⁶³³ y, en ocasiones, se emplean Mercury⁶³⁴ y ORTEP-3⁶³⁵, como apoyo, especialmente en el estudio de las interacciones no covalentes. El programa PARST⁶³⁶ permite el cálculo de las distancias y ángulos de enlace, así como de toda una serie de parámetros geométricos como ángulos de torsión, coordenadas polares esféricas, distancias intermoleculares, enlaces de hidrógeno, etc.

A.2.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

La espectrometría de masas es una poderosa técnica microanalítica que permite identificar compuestos desconocidos, cuantificar compuestos conocidos y ayuda a determinar las propiedades químicas de las moléculas e incluso puede emplearse para elucidar su estructura.

Esta técnica se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. El proceso de medición comprende cuatro etapas fundamentales, las cuales se esquematizan en la *Figura A.4*:

⁶²⁸ Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.

⁶²⁹ Sheldrick, G. M. SHELX97, Program for crystal structure Analysis (Release 97-2). Institut für anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Öttingen, Germany, **1998**.

⁶³⁰ Sheldrick, G.M. *SADABS: A program for absorption correction with the Siemens SMART system*; University of Göttingen: Germany, **2001**.

⁶³¹ International Tables for X-Ray Crystallography; Kynoch Press: Birmingham, **1974**.

⁶³² Allen, F. H.; Johnson, O.; Shields, G. P.; Smith, B. R.; Towler, M. *J. Appl. Cryst.* **2004**, 37, 335.

⁶³³ Palmer, D.C. *CrystalMaker 4.1*; Oxfordshire, **1994–2001**.

⁶³⁴ Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van de Streck, J. *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453.

⁶³⁵ Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.

⁶³⁶ Nardelli, M. *Comp. Chem.* **1983**, 7, 95.

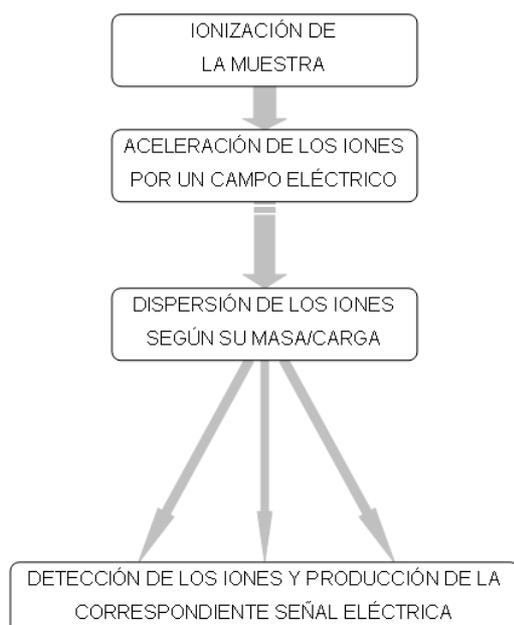


Figura A.4. Esquema de las etapas fundamentales en espectrometría de masas.

Existen diferentes tipos de análisis en función de la técnica empleada para ionizar la muestra. Las fuentes de ionización se dividen en dos grupos:

- Fuentes de fase gaseosa con las que primero se volatiliza la muestra y luego se ioniza. Se emplean generalmente para sustancias de bajo peso molecular y con puntos de ebullición inferiores a 500 °C. Entre ellas destacan el Impacto de Electrones (EI) y las Fuentes de Ionización Química (CI) y de Ionización por Campo (FI).
- Fuentes de desorción con las que muestras sólidas o líquidas se transforman directamente en iones gaseosos. Son utilizadas para muestras no volátiles y térmicamente inestables cuyos pesos moleculares pueden superar los 100000 Daltons. A este grupo pertenecen las Fuentes de Desorción por Campo (FD), Desorción/Ionización por Láser Asistida por una Matriz (MALDI), Ionización por Electronebulización (ESI), Fuentes de Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB), Desorción por Plasma (PD), Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) e Ionización por Termonebulización (TS).

A.2.3.1. FAB⁺.

Las muestras analizadas mediante esta técnica han sido suspendidas en una matriz de ácido nitrobenzoico (NBA) para ser posteriormente ionizadas por bombardeo con átomos de xenón o argón de elevada energía. Los iones positivos y negativos del analito son expulsados de la superficie de la muestra por un proceso de desorción, pero únicamente los cationes han sido analizados.

El espectrómetro utilizado ha sido un Micromass AutoSpec equipado con un software MassLynx 4.0. Dicho equipo pertenece al servicio de I+D+i (Parque Científico Tecnológico) de la Universidad de Burgos.

A.2.3.2. ESI.

Este análisis se realiza en condiciones ambientales de presión y temperatura. La disolución de la muestra se bombea a través de una aguja capilar de acero inoxidable con un flujo de unos pocos $\mu\text{l}/\text{min}$. Seguidamente se aplica una diferencia de potencial de varios kV que permite nebulizar la muestra obteniendo finas gotitas cargadas. Éstas se hacen pasar por un capilar de desolvatación donde se evapora el disolvente y posteriormente se produce la desorción de los iones en la atmósfera gaseosa.

Las medidas ESI (modo +) descritas en este *Trabajo* han sido realizadas en un espectrómetro de masas Bruker Esquire 3000 Plus LC–MAS.

A.2.3.3. Espectrometría de gases-masas.

Esta técnica es de gran utilidad para analizar mezclas complejas ya que primero se separan sus componentes por medio de una cromatografía de gases para posteriormente analizar mediante espectrometría de masas sus componentes por separado.

Estos análisis han sido realizados con un cromatógrafo de gases Agilent HP6890 acoplado a detectores de ionización de llama (FID), FID–smiffing y FID–masas. El equipo pertenece al grupo de investigación TECNOFOOD del Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos de la Universidad de Burgos.

A.2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La radiación infrarroja se sitúa en el espectro electromagnético entre la radiación visible y las microondas. Se divide en tres regiones cuyos nombres guardan relación con la situación de cada una de ellas respecto del visible, denominándose infrarrojo cercano ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), medio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) y lejano ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas poseen distintos movimientos de vibración y rotación que se dan a unas frecuencias determinadas. Es por ello que cuando la frecuencia de la radiación que incide en la muestra coincide con alguna de las frecuencias de vibración o rotación de la molécula, ésta absorbe parte de ella. Estas frecuencias son características de cada enlace y/o grupo funcional, por lo que la espectroscopía infrarroja se emplea como herramienta de ayuda para la resolución estructural. El espectro infrarrojo es propio

de cada sustancia por lo que puede considerarse como su huella dactilar, ya que si dos compuestos son distintos tendrán diferentes espectros.

Los espectros de infrarrojo de los sólidos descritos en esta *Memoria* se han realizado en un espectrofotómetro Nicolet Impact 410, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} (infrarrojo medio). Para ello, se han realizado pastillas con bromuro potásico, con una concentración aproximada del 0.2%, y a una presión cercana a los 10000 $\text{Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En algunos casos se ha empleado el espectrofotómetro JASCO FT/IR 6300 para realizar medidas en el intervalo de 400 a 200 cm^{-1} (infrarrojo lejano). En estas ocasiones se dispersa una pequeña cantidad de muestra en nujol y se ubica entre dos láminas de polietileno.

Ambos equipos pertenecen al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos.

A.2.5. ANÁLISIS TÉRMICO.

El análisis térmico engloba un conjunto de técnicas que se emplean para estudiar el comportamiento térmico de los materiales, es decir, los cambios físico-químicos que tienen lugar cuando un material se calienta o se enfría. La mayor parte de estos cambios se pueden determinar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura (*Tabla A.1*).

Tabla A.1. Principales técnicas de análisis térmico.

Propiedad	Técnica	Abreviatura
Masa	Termogravimetría	TG
Temperatura	Análisis Térmico Diferencial	DTA
Entalpía	Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC
Dimensiones	Termodilatometría	
Propiedades mecánicas	Análisis Termomecánico	TMA
Propiedades ópticas	Termomicroscopía	
Propiedades magnéticas	Termomagnetometría	TM
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	
Propiedades acústicas	Termosonometría	TS
Evolución de gas radioactivo	Análisis Térmico de Emanación	ETA
Evolución de partículas	Análisis de Termopartículas	TPA

Las técnicas empleadas para el análisis térmico de los compuestos recogidos en esta *Memoria* han sido la Termogravimetría y la Calorimetría Diferencial de Barrido.

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando ésta es sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede implicar una pérdida o una ganancia de masa y nos aportará información sobre si la muestra se descompone, reacciona con otras sustancias, etc.

En la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se emplea un material de referencia junto a la muestra y se mide la diferencia de temperatura que se da para cada temperatura alcanzada. Esta técnica permite determinar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra e indican a que temperatura tienen lugar dichos cambios energéticos.

Los análisis termogravimétricos se han realizado en una termobalanza Netzsch STA 449C. Para cada medida se han empleado 20 mg de muestra que se han calentado desde 20 hasta 700 °C a razón de 5 °C/min bajo atmósfera de aire seco. Los residuos obtenidos tras los ensayos térmicos han sido analizados por difracción de rayos X sobre muestra policristalina a temperatura ambiente con un difractómetro Phillips PW1700 de geometría Bragg-Brentano que opera con radiación Cu-K_{α1} ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$). Ambos equipos pertenecen a la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco.

A.2.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

La resonancia magnética nuclear (RMN) permite resolver la estructura de compuestos orgánicos y metalo-orgánicos en disolución, posibilita la determinación de la estereoquímica del esqueleto carbonado y proporciona una información valiosa de otros núcleos magnéticamente activos. La RMN es una espectroscopía de absorción, cuyo fundamento radica en la propiedad que poseen algunos núcleos de absorber energía cuando son sometidos a la acción de radiofrecuencias. Este tipo de radiación provoca un tránsito entre niveles de energía resultante de la interacción de un campo magnético externo con las distintas orientaciones del espín nuclear.

Estos análisis han sido realizados en el Edificio I+D+i del Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Burgos, empleando un espectrómetro VARIAN UNITY INOVA 400 MHz, capaz de trabajar a una frecuencia nominal para el núcleo de protón de 400 MHz, que corresponde a un campo magnético de 9.4 Teslas. Este equipo permite obtener el espectro de RMN de todos aquellos núcleos comprendidos en el intervalo ¹H/¹⁵N-³¹P, dentro del rango de temperaturas que va desde -80 °C hasta +120 °C, con una resolución de 0.1 °C. Para ello dispone de una Sonda Multinuclear AutoSwicheable con sensibilidad 210:1 para el núcleo ¹H.

En nuestro caso, las muestras se disolvieron en dimetilsulfóxido deuterado, *d*₆-DMSO, y se empleó tetrametilsilano (TMS) como referencia para dar los desplazamientos químicos de las señales. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

Para el análisis y la representación de los espectros de RMN se ha empleado el programa Mestre-C 1.5.1⁶³⁷.

A.2.7. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) consiste en la absorción de radiación electromagnética en la frecuencia de las microondas por sistemas que poseen electrones desapareados. Esta técnica se basa en el experimento que Stern-Gerlach realizó en 1920 gracias al cual demostró que el momento magnético de un electrón en un átomo puede tener únicamente orientaciones discretas en presencia de un campo magnético, a pesar de la forma esférica del átomo.

Se pueden estudiar todos los sistemas que presenten un momento neto de espín electrónico, como por ejemplo la mayoría de los iones de transición, los radicales libres y los electrones de conducción de los semiconductores entre otros. Ofrece las ventajas de que requiere una pequeña cantidad de muestra, que no es destructiva, no influye en los procesos objeto de estudio, es muy selectiva, posee alta sensibilidad y permite obtener información estructural y dinámica. Por ello es una técnica muy empleada en Química, Física, Biología, Geología, Medicina, etc.

La RPE proporciona una precisa información del estado fundamental del ión y de la anisotropía de su entorno. La diferencia de energía entre los niveles Zeeman que presentan $\Delta M_s = \pm 1$ (transiciones permitidas en RPE) viene dada por la *Ecuación A.1*:

$$\Delta E = h\nu = g \beta_e H \quad \text{Ecuación A.1}$$

ΔE = Desdoblamiento Zeeman.

ν = Frecuencia de la radiación de microondas.

β_e = Constante magnetón de Bohr (M.B. = $9.723 \cdot 10^{-12} \text{ J} \cdot \text{G}^{-1}$) para el electrón.

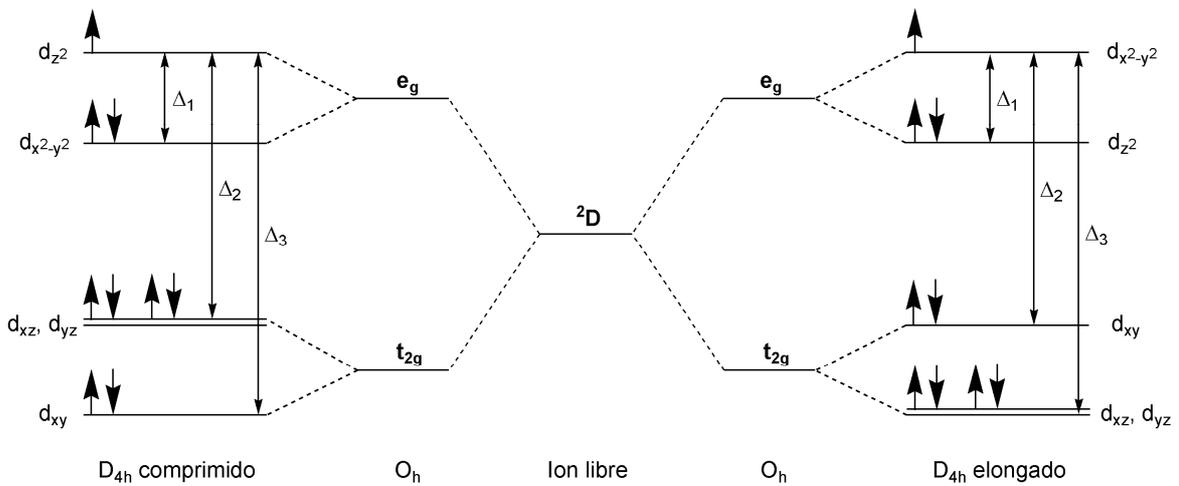
H = Campo magnético aplicado.

g = Factor de Landé o factor g .

El factor g tiene un valor de 2.0023 para el electrón libre pero varía significativamente para iones paramagnéticos en estado sólido debido a la existencia del acoplamiento espín-órbita. Por consiguiente, el factor g nos aportará información acerca del estado de oxidación y del entorno de coordinación del ión. En la *Figura A.5* se representa el cálculo del tensor g para iones octaédricos d^9 , con distorsión tetragonal como es el ión Cu(II), principal centro paramagnético de los complejos analizados en esta *Memoria*. La *Figura A.6* representa el denominado "pentágono mágico" que permite calcular los coeficientes de mezcla n para sistemas $S = 1/2$.

⁶³⁷ <http://qobru.e.usc.es/jsgroup/MestRe-C/MestRe-C.html>

Cu(II) d^9 ($S = 1/2$) ($\lambda < 0$)



$$g_{\parallel} = 2$$

$$g_{\perp} = 2 \left(1 - \frac{3\lambda}{\Delta_2} \right)$$

$$g_i = g_e - \frac{n_i \lambda}{\Delta E_i}$$

n_i = coeficientes de mezcla

$$g_{\parallel} = 2 \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta_2} \right)$$

$$g_{\perp} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta_3} \right)$$

Figura A.5. Acoplamiento espín-órbita de 2° orden y anisotropía de g para iones Cu(II).

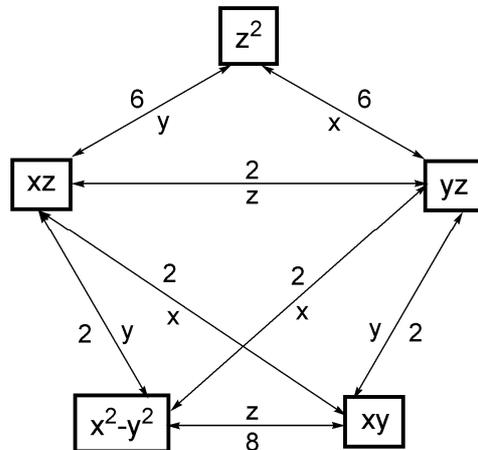


Figura A.6. "Pentágono mágico" donde se muestran los coeficientes de mezcla n_i .

Por otra parte, a partir de la anchura de la línea de los espectros de EPR se puede obtener información acerca de las posibles interacciones de canje entre iones paramagnéticos próximos, o sobre la existencia de estados de energía excitados próximos al estado fundamental.

Si el centro paramagnético contiene uno o más núcleos con espín nuclear distinto de cero ($I \neq 0$) la interacción entre el electrón desapareado y ese núcleo da origen a posteriores

desdoblamientos de las energías Zeeman. Este hecho conlleva la aparición de nuevas transiciones que constituyen la estructura hiperfina del espectro.

De los perfiles de la señal se pueden obtener tanto los parámetros del tensor g (g_{xx} , g_{yy} y g_{zz}) como los del acoplamiento hiperfino A (A_{xx} , A_{yy} y A_{zz}) (Tabla A.2). En los compuestos de iones Cu(II) ($S = 1/2$, $I = 3/2$), en estado sólido o disolución congelada, con simetría axial pueden observarse, si los iones paramagnéticos están lo suficientemente aislados, las señales correspondientes al acoplamiento hiperfino A_{\parallel} y, en menos ocasiones dada su menor magnitud, las de A_{\perp} .

Tabla A.2. Relación de los valores de los tensores g y A con respecto a algunos grupos puntuales comunes y estereoquímicas.

Tensor g	Tensor A	Coincidencia de los ejes del tensor	Algunos grupos puntuales comunes (estereoquímica)
$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$	$A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$	Todos los ejes coinciden	O_h (octaédrica) T_d (tetraédrica)
$g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ (g_{\perp} y g_{\parallel})	$A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$	Todos los ejes coinciden	C_{4v} (pirámide de base cuadrada) C_{3v} (pirámide trigonal) D_{2d} (tetraedro comprimido o elongado) D_{3h} (bipirámide trigonal) D_{4h} (plano cuadrado y tetragonal elongado o comprimido)
$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$	$A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$	Todos los ejes coinciden (Rómbica) Un eje de g y A coinciden (monoclínica) No hay coincidencia de ejes (Triclínica)	C_{2h} (planar distorsionada angularmente MA_2B_2) C_{2v} (pirámide de base cuadrada XMA_2B_2) D_{2h} (plano cuadrado MA_2B_2) C_2 , C_s , C_i , C_1

Los espectros de RPE en banda X han sido realizados en un espectrómetro Bruker EMX (9–10 GHz) perteneciente a la Universidad de Burgos equipado con un gaussímetro de RMN Bruker 036TM y con un frecuenciómetro de microondas tipo Agilent 53150A para ajustar el campo magnético y la frecuencia dentro de la cavidad. Los experimentos realizados a temperatura variable fueron controlados con precisión mediante un accesorio Bruker ER 4131VT, un calentador y un controlador de temperatura BVT3000.

Las medidas en banda X a temperatura del helio líquido y en banda Q (34 GHz) se desarrollaron en las instalaciones de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco mediante un espectrómetro Bruker ESP300 equipado con un gaussímetro Bruker BNM 200, un frecuenciómetro de microondas Hewlett-Packard 5352B y un criostato estándar Oxford de flujo continuo.

La simulación de los espectros de RPE se ha llevado a cabo usando el programa SimFonia⁶³⁸.

A.2.8. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

Las muestras que poseen electrones desapareados se denominan paramagnéticas y se reconocen experimentalmente por ser atraídas por un campo magnético aplicado. Al colocarla entre los polos de un electroimán, dicha sustancia parece pesar más que en ausencia de campo.

El estudio del magnetismo en los metales de transición es de gran interés debido a que aporta información acerca de la configuración electrónica de los iones.

Se dice que el sistema está “magnéticamente diluido” cuando los centros paramagnéticos están aislados y no se influyen entre sí. No obstante, es más habitual encontrar sistemas paramagnéticos que interactúan entre sí a través de ligantes (por ejemplo S^{2-} y O^{2-}) o del espacio. En estas ocasiones pueden producirse tres tipos de magnetismo cooperativo:

- **Ferromagnetismo:** la interacción magnética induce a que los espines de los diferentes centros metálicos se alineen en forma paralela haciendo que el momento magnético neto sea más grande que en el caso de una sustancia paramagnética.
- **Antiferromagnetismo:** los espines se alinean en forma antiparalela de forma que la sustancia tiene un momento magnético nulo o muy bajo.
- **Ferrimagnetismo:** se trata de un antiferromagnetismo descompensado que implica un ordenamiento magnético antiparalelo de momentos magnéticos individuales diferentes. El resultado es la presencia de un momento magnético neto. Las interacciones que originan este fenómeno se transmiten también a través de ligantes. Tanto el ferro– como el ferrimagnetismo pueden dar lugar a imanes permanentes.

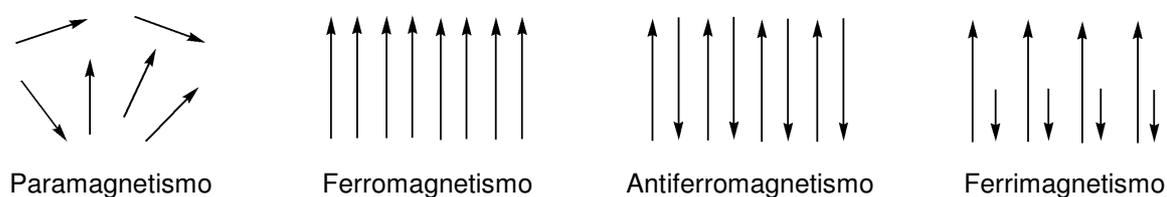


Figura A.7. Representación de los momentos magnéticos individuales en los distintos tipos de magnetismo.

La dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura en sustancias que poseen efectos magnéticos cooperativos se expresa por la ley de Curie–Weiss (Ecuación A.2).

⁶³⁸ WINEPR SimFonia v1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, 1996.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Ecuación A.2}$$

χ = Susceptibilidad magnética molar ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

C = Constante de Curie ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

T = Temperatura absoluta (K).

θ = Temperatura de Weiss (K). Debida a fenómenos cooperativos o acoplamiento espín-órbita.

Los distintos tipos de comportamiento magnético pueden diferenciarse por su dependencia con la temperatura, la cual se representa de forma general en la *Figura A.8*.

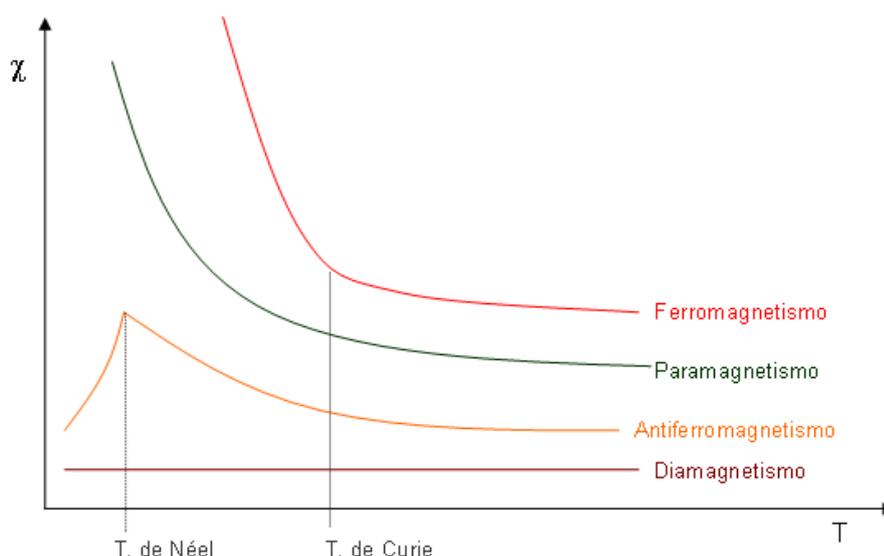


Figura A.8. Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para sustancias ferromagnéticas, paramagnéticas, antiferromagnéticas y diamagnéticas. La posición de la gráfica correspondiente al diamagnetismo es orientativa, en realidad caerá ligeramente bajo el eje de abscisas, debido a su valor pequeño y negativo.

Las medidas magnéticas se han llevado a cabo sobre muestras pulverulentas en un rango de temperaturas 2–300 K empleando un magnetómetro Quantum Design MPMS-7 SQUID de la Universidad del País Vasco operando con un campo magnético de 0.1 T. Las correcciones diamagnéticas han sido estimadas a partir de las tablas de Pascal⁶³⁹. Los ajustes a las distintas expresiones que permiten evaluar la magnitud del parámetro de canje magnético, ν , que permite cuantificar las interacciones magnéticas, se han llevado a cabo mediante el programa KaleidaGraph⁶⁴⁰.

⁶³⁹ (a) Pacault, A. *Rev. Sci.* **1946**, *84*, 1596. (b) Pascal, P. *Am. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5. (c) Pascal, P. *Am. Chim. Phys.* **1912**, *25*, 289. (d) Pascal, P. *Am. Chim. Phys.* **1913**, *28*, 218. (e) Pascal, P.; Pacault, A.; Hoaraw, V. *Compt. Rend.* **1951**, *233*, 1078.

⁶⁴⁰ KaleidaGraph v3.5, Synergy Software, **2000**.

A.3. CONTENIDO DEL CD.

A.3.1. ARCHIVOS CIF.

Esta carpeta contiene los archivos cif de los 23 complejos cuya resolución estructural ha sido descrita en la presente *Memoria*. Dichos compuestos se recogen por orden alfabético.

A.3.2. BIBLIOGRAFÍA.

A.3.2.1. Referencias bibliográficas.

Esta *Memoria* recoge una pequeña parte de la extensa bibliografía existente sobre los temas aquí tratados (complejos de tiosemicarbonacobre(II), reacciones de ciclación y descomposición, isopolioxomolibdatos, biomoléculas, etc.). Entre ellos se han seleccionado las publicaciones más íntimamente relacionadas con nuestro trabajo, además de los que, por su interés, se han considerado más relevantes.

La metodología empleada para la redacción de las referencias ha sido la empleada por la American Chemical Society: Autor 1; Autor 2; Autor... *revista* **año**, *volumen*, primera página. En el CD anexo se aporta un listado completo con las más de 750 publicaciones citadas a lo largo de la *Memoria*, en el que se indica también el título de los artículos y sus páginas inicial y final con objeto de facilitar su consulta.

Las referencias bibliográficas han sido ordenadas conforme al siguiente criterio:

- 1° - Orden alfabético del primer autor.
- 2° - Orden alfabético del resto de autores.
- 3° - Orden alfabético de la revista.
- 4° - Orden creciente de la fecha.
- 5° - Orden creciente de la paginación.

A.3.2.2. Publicaciones.

En esta carpeta se incluyen artículos publicados, fruto del trabajo que se recoge en esta *Memoria* junto a otros en los que he participado como colaborador. A continuación se muestran las referencias completas de dichas publicaciones:

- GARCÍA, B.; GARCÍA-TOJAL, J.; RUIZ, R.; GIL-GARCÍA, R.; IBEAS, S.; DONNADIEU, B.; LEAL, J. M.: Interaction of the DNA bases and their mononucleotides with pyridine-2-

carbaldehyde thiosemicarbazonecopper(II) complexes. Structure of the cytosine derivative. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1892–1900.

- GARCÍA-TOJAL, J.; GIL-GARCÍA, R.; GÓMEZ-SAIZ, P.; UGALDE, M.: Pyridine-2-Carbaldehyde Thiosemicarbazonecopper System: Extending Some Findings to Other Thiosemicarbazone and Coordination Compounds. *Current. Inorg. Chem.* **2011**, *1*, 189–210.
- GIL-GARCÍA, R.; ZICHNER, R.; DíEZ-GÓMEZ, V.; DONNADIEU, B.; MADARIAGA, G.; INSAUSTI, M.; LEZAMA, L.; VITORIA, V.; PEDROSA, M. R.; GARCÍA-TOJAL, J.: Polyoxometallate-Thiosemicarbazone Hybrid Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4513–4525.
- GÓMEZ-SAIZ, P.; GARCÍA-TOJAL, J.; DíEZ-GÓMEZ, V.; GIL-GARCÍA, R.; PIZARRO, J. L.; ARRIORTÚA, M. I.; ROJO, T.: Indirect evidences of desulfurization of a thiosemicarbazonecopper(II) system in aqueous basic medium. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259–262.
- GÓMEZ-SAIZ, P.; GIL-GARCÍA, R.; MAESTRO, M. A.; ARNÁIZ, F. J.; LEZAMA, L.; ROJO, T.; PIZARRO, J. L.; ARRIORTÚA, M. I.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, M.; BORRÁS, J.; DíEZ-GÓMEZ, V.; GARCÍA-TOJAL, J.: (1,3,4-Oxadiazole)copper(II) Compounds: Dimensionality, Magnetism and Nuclease Activity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 373–388.
- GÓMEZ-SAIZ, P.; GIL-GARCÍA, R.; MAESTRO, M. A.; PIZARRO, J. L.; ARRIORTÚA, M. I.; LEZAMA, L.; ROJO, T.; GARCÍA-TOJAL, J.: Unexpected Behaviour of Pyridine-2-carbaldehyde Thiosemicarbazonecopper(II) Entities in Aqueous Basic Medium – Partial Transformation of Thioamide into Nitrile. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3409–3413.
- GÓMEZ-SAIZ, P.; GIL-GARCÍA, R.; MAESTRO, M. A.; PIZARRO, J. L.; ARRIORTÚA, M. I.; LEZAMA, L.; ROJO, T.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, M.; BORRÁS, J.; GARCÍA-TOJAL, J.: Structure, magnetic properties and nuclease activity of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazonecopper(II) complexes. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1910–1920.
- RUIZ, R.; GARCÍA, B.; GARCÍA-TOJAL, J.; BUSTO, N.; IBEAS, S.; LEAL, J. M.; MARTINS, C.; GASPAR, J.; BORRÁS, J.; GIL-GARCÍA, R.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, M.: Biological assays and noncovalent interactions of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazonecopper(II) drugs with [poly(dA-dT)]₂, [poly(dG-dC)]₂, and calf thymus DNA. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, *15*, 515–532.

A.3.3. TESIS DOCTORAL EN PDF.

A.3.4. CURRÍCULUM VITAE.