

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE FARMACIA



**NUEVOS COMPLEJOS DE Ga(III): SÍNTESIS,
IDENTIFICACIÓN ESTRUCTURAL
Y PROPIEDADES BIOLÓGICAS**

Facundo C. Namor

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Química
por la Universidad de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela, Noviembre de 2015



UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

AGUSTÍN SÁNCHEZ DÍAZ, CATEDRÁTICO, Y M^a SOLEDAD GARCÍA TASENDE, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Hacen constar:

Que el trabajo que se recoge en esta memoria titulada NUEVOS COMPLEJOS DE Ga(III): SÍNTESIS, IDENTIFICACIÓN ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES BIOLÓGICAS fue realizado, bajo nuestra dirección, por D. Facundo C. Namor en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, y que autorizan su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor en Química por parte del interesado.

Santiago de Compostela, a 9 de Noviembre de 2015.

Asdo.: Agustín Sánchez Díaz

M^a Soledad García Tasende

Facundo C. Namor

A M^a Dina y Eduardo Clemente, siempre.

A mi madre, mi viejo y la bestia, en el principio.

A Uxi, compañera de senderos.



ÍNDICE

	Página
I- INTRODUCCIÓN	
I.1- EL GALIO	3
I.1.1- Química del Ga en disolución acuosa y similitudes con el ión Fe ³⁺	3
I.1.2- Química de coordinación del ión Ga(III): Revisión estructural	5
I.1.3- Biodistribución y actividad biológica	13
I.1.4- Isótopos y sus aplicaciones médicas	17
I.2- SEMICARBAZONAS Y TIOSEMICARBAZONAS	20
I.2.1- Actividad biológica de semicarbazonas	21
I.2.2- Química de coordinación de semicarbazonas y de algunas tiosemicarbazonas	22
I.3- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	28
I.4- BIBLIOGRAFÍA	29
II- REACTIVOS Y TÉCNICAS	
II.1- REACTIVOS UTILIZADOS	37
II.1.1- Disolventes	37
II.1.2- Precursores orgánicos y reactivos comunes	37
II.1.3- Precursores metálicos	38
II.2- TÉCNICAS DE ESTUDIO UTILIZADAS	39
II.2.1- Determinación de puntos de fusión	39
II.2.2- Análisis elemental	39
II.2.3- Espectroscopia infrarroja	39
II.2.4- Difracción de rayos X de monocristal	39
II.2.5- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	42
II.3- BIBLIOGRAFÍA	43
III- LIGANDOS DERIVADOS DE PRECURSORES α-OXO-ÁCIDOS Y COMPLEJOS DE Ga (III)	
III.1- SÍNTESIS	47
III.1.1- Síntesis de ligandos derivados de precursores α -oxo-ácidos	47
III.1.2- Síntesis de complejos de Ga(III) con ligandos derivados de α -oxo-ácidos	49
III.2- DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL	54
III.2.1- Estructuras cristalinas de ligandos derivados de α -oxo-ácidos	54

III.2.2- Estructura cristalina de complejos de Ga(III) y ligandos derivados de α -oxo-ácidos	71
III.3- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR	101
III.4- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H Y ^{13}C	105
III.5- BIBLIOGRAFÍA	112
IV- LIGANDOS DERIVADOS DE PRECURSORES TIPO SALICILALDEHÍDO Y ANÁLOGOS, Y COMPLEJOS DE Ga(III)	
IV.1- SÍNTESIS	115
IV.1.1- Síntesis de ligandos semi y tiosemicarbazona derivados de salicilaldehído y compuestos relacionados	115
IV.1.2- Síntesis de complejos de Ga(III) con ligandos derivados del salicilaldehído y compuestos relacionados	117
IV.2- DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL	120
IV.2.1- Estructura cristalina de ligandos semi y tiosemicarbazona derivadas del salicilaldehído y compuestos relacionados	120
IV.2.2- Estructura cristalina de complejos de Ga(III) y ligandos derivados del salicilaldehído y compuestos relacionados	134
IV.3- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR	161
IV.4- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H Y ^{13}C	165
IV.5- BIBLIOGRAFÍA	179
V- LIGANDOS DERIVADOS DE LA PIRIDINA Y COMPLEJOS DE Ga(III)	
V.1- SÍNTESIS	183
V.1.1- Síntesis de ligandos semi y tiosemicarbazona derivados de la piridina	183
V.1.2- Síntesis de complejos de Ga(III) con ligandos derivados de la piridina	184
V.2 - DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL	186
V.2.1- Estructura cristalina de ligandos semi y tiosemicarbazona derivados de la piridina	186
V.2.2- Estructura cristalina de complejos de Ga(III) y ligandos derivados de la piridina	204
V.2.2.1- Estructura cristalina del compuesto $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$	204
V.2.2.2- Estructura cristalina del complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	208
V.2.2.3- Estructura cristalina de complejos de Ga(III) con la	217

tiosemicarbazona de la 2-acetilpiridina	
V.3- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR	227
V.4- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H Y ^{13}C	231
V.4.1- Estudio en disolución de los compuestos H_2DAPSC y $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	231
V.4.2- Estudio en disolución de los compuestos HAPTSC , $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$	234
V.4.3- Estudio en disolución de los compuestos HBIPSC y $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$ por espectroscopia de RMN	239
V.5- BIBLIOGRAFÍA	244
VI- PROPIEDADES BIOLÓGICAS DE ALGUNOS COMPLEJOS DE Ga(III)	
VI.1- ACTIVIDAD CITOTÓXICA DE ALGUNOS COMPLEJOS DE Ga(III)	249
VI.2- MÉTODOS	249
VI.3- RESULTADOS	251
VI.4- BIBLIOGRAFÍA	254
VII- CONCLUSIONES	257
ANEXO	
Anexo.1- 1-CARBOXAMIDA-5-PIRAZOLONAS	265
Anexo.2- ESTRUCTURA CRISTALINA DE ALGUNOS COMPLEJOS DE TiMe_2^+	280
Anexo.3- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO $[\text{Ga}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	302
Anexo.4- OBTENCIÓN Y ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS SEMICARBAZONAS DERIVADAS DE LOS ÉSTERES METÁLICOS DE LOS ÁCIDOS 2-CETOBUTÍRICO Y BENZOILFÓRMICO.	310
Anexo.5- BIBLIOGRAFÍA	317
APÉNDICE 1- DATOS CRISTALOGRAFÍCOS Y DE REFINADO DE LAS ESTRUCTURAS DESCRITAS EN ESTA MEMORIA	(CDROM)
APÉNDICE 2- ESPECTROS IR	(CDROM)
APÉNDICE 3- ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H Y ^{13}C	(CDROM)
APÉNDICE 4- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DE LAS ESTRUCTURAS RECOGIDAS EN LA REVISIÓN ESTRUCTURAL DE Ga(III)	(CDROM)



I- INTRODUCCIÓN



I.1- EL GALIO

El galio (del latín *Gallia*, Francia), fue descubierto mediante espectroscopia por Lecoq de Boisbaudran en 1875 por su espectro característico (dos líneas en el ultravioleta) al examinar una blenda de zinc procedente de los Pirineos. Ese mismo año lo aisló por electrólisis del hidróxido en una disolución de hidróxido potásico (KOH) y le dio el nombre de su país natal *Gallia*, y el suyo propio por un juego de palabras de los que gustaban a los científicos de finales del siglo XIX ya que *gallus* significa gallo, *coq* en francés como su nombre Lecoq.

Antes de su descubrimiento la mayoría de sus propiedades fueron predichas y descritas por Mendeleev —que lo llamó *eka-aluminio*— basándose en la posición que debía ocupar el elemento en la tabla periódica.

El galio es un metal blando, grisáceo en estado líquido y plateado brillante al solidificar, y sólido deleznable a bajas temperaturas, funde a temperaturas cercanas a la del ambiente (como cesio y rubidio), e incluso cuando se lo coge en la mano por su bajo punto de fusión (28,76 °C). El rango de temperatura en el que permanece líquido es uno de los más altos de los metales (2174 °C separan sus punto de fusión y ebullición) y la presión de vapor es baja incluso a altas temperaturas. El metal se expande un 3,1% al solidificar y flota en su líquido al igual que el hielo en el agua.

Presenta una acusada tendencia a subenfriarse por debajo del punto de fusión (permaneciendo aún en estado líquido) por lo que es necesaria una semilla (un pequeño sólido añadido al líquido) para solidificarlo. La cristalización no se produce en ninguna de las estructuras metálicas simples; la fase estable en condiciones normales es ortorrómbica, con 8 átomos en cada celda unitaria en la que cada átomo sólo tiene otro en su vecindad más próxima a una distancia de 2,44 Å y estando los otros seis a 2,83 Å. En esta estructura el enlace químico formado entre los átomos más cercanos es covalente siendo formalmente la molécula Ga_2 la que realmente forma el entramado cristalino.

El galio corroe a otros metales al difundirse en sus redes cristalinas.

I.1.1- Química del Ga en disolución acuosa y similitudes con el ión Fe^{3+}

El Ga es trivalente en disolución acuosa. Este estado de oxidación, asociado con un bajo potencial de reducción, refleja la estabilidad de la configuración electrónica externa $3d^{10}$ del Ga^{3+} . Este ión es un ácido duro de acuerdo con la clasificación de Pearson^[1], y por lo tanto tiene gran afinidad por las bases duras de Pearson, particularmente el anión OH^- . Tiene gran tendencia a formar quelatos a través de enlaces con ligandos O- y N- dadores.

El ión hexahidratado libre $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se hidroliza casi completamente en zonas de pH cercanas a la neutralidad, para dar un gel de composición $\text{Ga}(\text{OH})_3$, que con el tiempo deviene en una fase cristalina también insoluble de $\text{GaO}(\text{OH})$, que se redisuelve a pH alcalino formando $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$. La

existencia de estas especies insolubles en el rango de pH fisiológico parece explicar la baja bioaccesibilidad de galio cuando sus sales se administran por vía oral^[2]. La precipitación de los hidróxidos puede ser prevenida rodeando al Ga^{3+} con una esfera de ligandos apropiados, que le den al catión una mayor estabilidad frente a la hidrólisis (es por ello que, por ejemplo, los preparados farmacológicos de galio contienen usualmente citrato, que estabiliza las disoluciones de las sales inorgánicas de Ga^{3+} y no tiene efecto apreciable sobre la farmacocinética de las mismas^[3]).

El comportamiento en disolución y la química de coordinación del Ga^{3+} tiene más similitudes con los del Fe^{3+} que con los de sus congéneres Al^{3+} o In^{3+} . Las similitudes bioquímicas con la especie Fe^{3+} , particularmente en lo referente a su comportamiento frente a proteínas y sustancias quelantes, son las responsables en gran medida de la actividad fisiológica del galio. Estas similitudes pueden ser atribuidas en parte a sus radios iónicos comparables, al igual que al grado de covalencia de los enlaces en que participan, también muy similar^[4]. En el apartado I.1.3 se discute en mayor detalle el efecto de estas similitudes entre Ga^{3+} y Fe^{3+} sobre la actividad biológica del primero.

Los compuestos de coordinación, en general, tienen un papel prominente en muchas aplicaciones biomédicas, ya que ofrecen la posibilidad de explorar una variedad mucho mayor de patrones estructurales y de reactividad que los compuestos puramente orgánicos^[5] o inorgánicos. Junto con el diseño de anticancerígenos citotóxicos, el desarrollo de radiofármacos puede ser considerado una de las más importantes aplicaciones de los compuestos organometálicos y de coordinación de los metales de transición y de post-transición.

Los radiofármacos contienen un radionúclido en su composición y se usan en medicina nuclear con fines de diagnóstico y terapéuticos. En diagnóstico se usan fundamentalmente dos técnicas:

- La tomografía computada de emisión monofotónica o SPECT (single photon emission computed tomography), que utiliza radionúclidos emisores de rayos gama que son detectados directamente, de modo parecido a la radiografía de rayos X.
- La tomografía por emisión de positrones o PET (positron emission tomography), que utiliza radionúclidos emisores de positrones, es decir partículas β^+ , que al aniquilarse con electrones internos del paciente generan a su vez dos fotones que son detectados como pares coincidentes, lo que permite la generación de imágenes tridimensionales.

En este sentido, varios radioisótopos de Ga han mostrado gran aplicabilidad, además de potencial actividad con fines terapéuticos. Pero es necesario, además de conocer el potencial y propiedades de estos radioisótopos, diseñar y obtener compuestos quelantes biocompatibles con ellos, estables termodinámicamente e inertes cinéticamente.

I.1.2- Química de coordinación del ión Ga(III): Revisión estructural

Se realizó una revisión estructural de los complejos de Ga(III) recogidos en la base estructural CSD^[6] hasta el 29 de Julio de 2015, siguiendo los siguientes criterios:

- Incluir solo complejos de Ga(III) homometálicos, ya sea catiónicos, aniónicos o neutros, y sin enlaces Ga-Ga. Satisfechos estos criterios, también se incluyen en esta revisión las estructuras de complejos de Ga(III) que presenten contraiones complejos con átomos metálicos distintos del galio.

- Incluir únicamente complejos de Ga(III) con al menos un sitio de coordinación perteneciente a una molécula orgánica. Es decir que se excluyen los complejos puramente inorgánicos, como los tetrahaluros, aunque la estructura cristalina del compuesto incluya contraiones orgánicos o moléculas de disolventes no acuosos en la estructura.

- Se excluyen los compuestos organometálicos de galio(III), salvo que los enlaces Ga-C presentes involucren carbaniones estables, como acetiluros.

Los resultados de esta revisión estructural se recogen en el Apéndice 4, y se comentan a continuación.

Los principales índices de coordinación (I.C.) encontrados para el galio(III) son I.C. 4 (aproximadamente un 43% de las 1162 estructuras revisadas), I.C. 5 (13%) y I.C. 6 (38%), mientras que un 6 % de las estructuras presentan un I.C. 3. El único I.C. mayor que 6 lo presenta una sola estructura de entre las incluidas, con I.C. 7.

i) Complejos de Ga(III) con I.C. 3: es el índice de coordinación más bajo de los encontrados para los complejos de Ga(III). Los kernels más frecuentes que presentan estas estructuras son GaC₃, GaN₃, GaSi₃, con al menos un 40% de los complejos de Ga(III) con I.C. 3 perteneciente a uno de ellos. En general, se trata de complejos con ligandos monodentados, en los cuales alguno o todos los ligandos suelen ser de naturaleza tal que el metal queda protegido del ataque de otros nucleófilos por el impedimento estérico que aquellos generan (como ejemplo, en la *Figura 1.1* se muestran las estructuras de los complejos Tris(bis(trimetilsilil)amido)-galio(III)^[7] y (2,2-(Eten-1,2-diil)difenil)-(2,4,6-tri-t-butilfenil)-galio(III)^[8]). Como puede apreciarse en la Tabla I.1, las 67 estructuras con I.C. 3 de esta revisión se distribuyen en 27 kernels diferentes, indicando que no hay una preferencia muy marcada por ninguno (a pesar de que el kernel más frecuente, GaC₃, engloba aproximadamente el 21% de las estructuras, el I.C. 3 no presenta tantos ejemplos como para que la tendencia sea relevante).

En general, la geometría del core de los complejos de Ga(III) tricoordinados es trigonal plana, aunque a veces pueda darse una ligera distorsión hacia una geometría piramidal de base trigonal.



Figura 1.1 – (a) Tris(bis(trimetilsilil)amido)-galio(III)^[7] y (b) (2,2-(Eten-1,2-diil)difenil)-(2,4,6-tri-t-butilfenil)-galio(III)^[8].

Tabla 1.1 – Kernels y sus correspondientes frecuencias (absoluta f , porcentual $f\%$, absoluta acumulada F y acumulada porcentual $F\%$) presentes en los complejos de Ga(III) con I.C. 3.

Kernels	f	$f\%$	F	$F\%$	Kernels	F	$f\%$	F	$F\%$	Kernels	f	$f\%$	F	$F\%$
GaC₃	14	20.9	14	20.9	GaC ₂ Te	2	3.0	46	68.7	GaC ₂ P	1	1.5	59	-
GaN₃	8	11.9	22	32.8	GaCClN	2	3.0	48	71.6	GaC ₂ S	1	1.5	60	-
GaSi₃	5	7.5	27	40.3	GaClN ₂	2	3.0	50	74.6	GaC ₂ Se	1	1.5	61	89.6
GaAs ₃	3	4.5	30	44.8	GaClSi ₂	2	3.0	52	77.6	GaCH ₂	1	1.5	62	-
GaC ₂ N	3	4.5	33	49.2	GaN ₂ P	2	3.0	54	80.6	GaN ₂ O	1	1.5	63	-
GaCN ₂	3	4.5	36	53.7	GaB ₂ Cl	1	1.5	55	-	GaN ₂ Si	1	1.5	64	-
GaCP ₂	3	4.5	39	58.2	GaBN ₂	1	1.5	56	-	GaS ₃	1	1.5	65	-
GaP ₃	3	4.5	42	62.6	GaBrC ₂	1	1.5	57	-	GaSe ₃	1	1.5	66	-
GaC ₂ O	2	3.0	44	65.7	GaC ₂ I	1	1.5	58	-	GaTe ₃	1	1.5	67	100

ii) *Complejos de Ga(III) con I.C. 4*: es el índice de coordinación más frecuente para este metal, presentando 501 estructuras de las 1162 totales de la revisión. También es el I.C. que mayor variedad de kernels presenta (124 kernels), de los cuales 59 presentan un solo ejemplo.

Como se muestra en la Tabla 1.2 (en la que, por cuestiones de espacio, se excluyen los kernels menos abundantes), los kernels con I.C. 4 más comunes son GaCl₃N (todos aductos del GaCl₃), GaN₂Cl₂ (de los cuales el 70 % presentan un ligando bidentado N,N-dador), GaN₄, GaN₂H₂, GaCl₃P y GaCCl₃ (siendo las estructuras presentes en los dos últimos kernels todos aductos de GaCl₃, como sucede con el GaCl₃N). Puede decirse que casi el 40 % de todas las estructuras con Ga(III) tetracoordinado se reparten entre estos kernels, que son 6 de los 124 kernels presentados por este I.C. (aproximadamente el 5 % del total). Para el kernel GaN₂H₂ predominan los complejos con 2 ligandos N-monodentados, aunque hay algunos ejemplos de complejos con ligandos bidentados de tipo N,N.

Tabla I.2 - Kernels más frecuentes y sus correspondientes frecuencias (absoluta f , porcentual $f\%$, absoluta acumulada F y acumulada porcentual $F\%$) presentes en los complejos de Ga(III) con I.C. 4.

Kernels	f	$f\%$	F	F%	Kernels	f	$f\%$	F	F%	Kernels	f	$f\%$	F	F%
GaCl ₃ N	52	10.4	52	10.4	GaO ₃ Si	6	1.2	297	59.3	GaBrNS ₂	3	0.6	360	71.9
GaCl ₂ N ₂	40	8.0	92	18.4	GaCl ₂ HN	5	1.0	302	60.3	GaBrNSe ₂	3	0.6	363	72.4
GaN ₄	30	6.0	122	24.4	GaCl ₂ S ₂	5	1.0	307	61.3	GaC ₂ N ₂	3	0.6	366	73.0
GaH ₂ N ₂	27	5.4	149	29.7	GaCl ₃ S	5	1.0	312	62.6	GaC ₂ NO	3	0.6	369	73.6
GaCl ₃ P	21	4.2	170	33.9	GaH ₃ P	5	1.0	317	63.3	GaClN ₂ O	3	0.6	372	74.2
GaCCl ₃	17	3.4	187	37.3	GaNO ₃	5	1.0	322	64.3	GaClNO ₂	3	0.6	375	74.8
GaI ₂ N ₂	15	3.0	202	40.3	GaNS ₃	5	1.0	327	65.3	GaClNS ₂	3	0.6	378	75.4
GaO ₄	15	3.0	217	43.4	GaAsI ₃	4	0.8	331	66.1	GaHO ₃	3	0.6	381	76.0
GaCl ₃ O	12	2.4	229	45.7	GaCCl ₂ N	4	0.8	335	66.9	GaI ₂ O ₂	3	0.6	384	76.6
GaS ₄	11	2.2	240	47.9	GaCH ₃	4	0.8	339	67.7	GaI ₂ P ₂	3	0.6	387	77.2
GaH ₃ N	10	2.0	250	49.9	GaCl ₂ HP	4	0.8	343	68.5	GaI ₂ S ₂	3	0.6	390	77.8
GaN ₂ O ₂	10	2.0	260	51.9	GaCl ₂ O ₂	4	0.8	347	69.3	GaIS ₃	3	0.6	393	78.4
GaC ₃ N	9	1.8	269	53.7	GaN ₂ Te ₂	4	0.8	351	70.1	GaN ₂ S ₂	3	0.6	396	79.0
GaClN ₃	9	1.8	278	55.5	GaBr ₂ N ₂	3	0.6	354	70.7	GaN ₃ O	3	0.6	399	79.6
GaHN ₃	7	1.4	285	56.9	GaBr ₃ P	3	0.6	357	71.3	GaNSe ₃	3	0.6	402	80.2
GaI ₃ P	6	1.2	291	58.1										

Para estos complejos con I.C. 4 la geometría más frecuente es la tetraédrica (como por ejemplo en los complejos (μ_2 -pirazina)-hexacloro-di-galio (III)^[9] y Tricloro-(difenildiáceno)-galio (III)^[10]), generalmente distorsionada, como se observa en las Figuras I.2.(a) y I.2.(b). El grado de distorsión respecto de un entorno tetraédrico ideal está relacionado con la identidad de los átomos coordinantes (que influye en las distancias Ga-no metal y en los ángulos en torno al metal, como en el caso del mencionado (μ_2 -pirazina)-hexacloro-di-galio (III)^[9], y con cuestiones estéricas relacionadas con la naturaleza de los ligandos presentes en la estructura (por ejemplo, los complejos (μ_2 -2,2,3,7,7,8-hexakis(trimetilsilil)-2,7,8,10-tetrahidro-3H,5H-[1,3,4,2]diazafosfasilol[4',5':4,5][1,4]difosfinino[1,2-d][1,3,4,2]diazafosfasilol)-hexacloro-di-galio (III) diclorometano solvato^[11] y Tricloro-(2,6-dimesitilpiridin)-galio (III)^[12]), Figura I.2.(c) y Figura I.2.(d)).

En algunos casos la distorsión del tetraedro que rodea al Ga(III) es tal que casi podría hablarse de una geometría piramidal de base trigonal (como para el complejo tris(azida)-(trimetilamino)-galio(III)^[13]) e inclusive, en casos muy puntuales, de una pirámide de base cuadrada con una posición vacante en la base ((1,3-di-t-butil-2,4-bis(t-butilamido)-2,4-ciclodifosfazano)-cloro-galio(III)^[14]), como se observa en la Figura I.2.(e) y en la Figura I.2.(f), respectivamente.

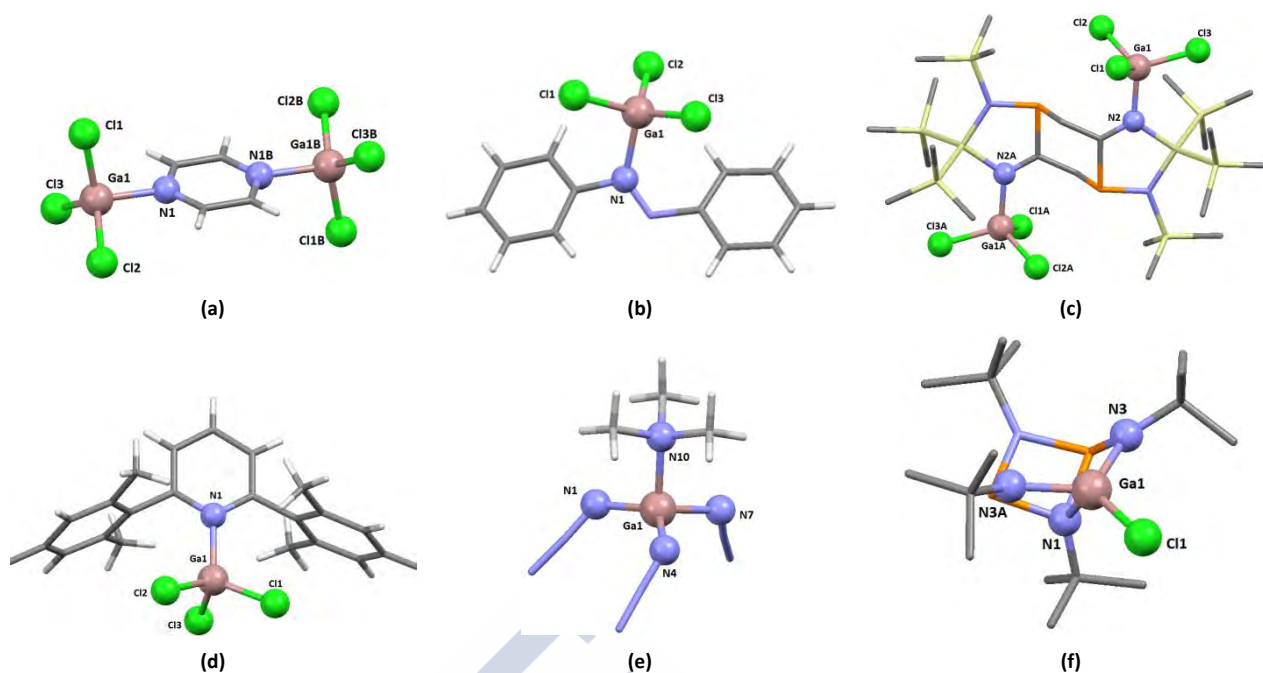


Figura 1.2 - Algunos complejos de Ga(III) con I.C. 4: (a) $(\mu_2$ -pirazina)-hexacloro-di-galio(III)^[9], (b) Tricloro-(difenildiaceno)-galio(III)^[10], (c) $(\mu_2$ -2,2,3,7,7,8-hexakis(Trimetilsilil)-2,7,8,10-tetrahidro-3H,5H-[1,3,4,2]diazafosfasiolo[4',5':4,5][1,4]difosfinino[1,2-d][1,3,4,2]diazafosfasiolo)-hexacloro-di galio(III) diclorometano solvato^[11], (d) Tricloro-(2,6-dimesitilpiridin)-galio(III)^[12], (e) tris(azida)-(trimetilamino)-galio(III)^[13] y (f) (1,3-di-*t*-butil-2,4-bis(*t*-butilamido)-2,4-ciclodifosfazano)-cloro-galio(III)^[14].

iii) Complejos de Ga(III) con **I.C. 5**: La variedad de kernels correspondientes a este I.C. es menor que la presentada por el I.C. 4, distribuyéndose las 151 estructuras de esta revisión con I.C. 5 en 52 kernels distintos. Como puede apreciarse en la Tabla I.2, los kernels más comunes para este índice de coordinación son $\text{GaN}_2\text{O}_2\text{Cl}$, GaN_2O_3 , GaN_4O , GaN_5 y GaClN_4 , presentes en más del 40% de las estructuras en que el Ga(III) se halla pentacoordinado.

Tabla I.3 - Kernels y sus correspondientes frecuencias (absoluta f , porcentual $f\%$, absoluta acumulada F y acumulada porcentual $F\%$) presentes en los complejos de Ga(III) con I.C. 5.

Kernel	f	$f\%$	F	$F\%$	Kernel	f	$f\%$	F	$F\%$	Kernel	f	$f\%$	F	$F\%$
GaClN_2O_2	19	12.6	19	12.6	GaFO_4	3	2.0	93	61.6	GaCN_4	2	1.3	119	78.8
GaN_2O_3	15	9.9	34	22.5	GaHN_4	3	2.0	96	63.6	GaCO_4	2	1.3	121	80.1
GaN_4O	12	7.9	46	30.5	GaI_2N_3	3	2.0	99	65.6	GaH_2N_3	2	1.3	123	
GaN_5	11	7.3	57	37.7	GaN_3O_2	3	2.0	102	67.5	GaHN_2O_2	2	1.3	125	
GaClN_4	9	6.0	66	43.7	GaO_5	3	2.0	105	69.5	GaBr_3N_2	1	0.7	126	
GaClN_2S_2	6	4.0	72	47.7	GaCl_2HN_2	2	1.3	107	70.9	GaBr_3O_2	1	0.7	127	
GaCl_2N_3	4	2.6	76	50.3	$\text{GaCl}_2\text{N}_2\text{S}$	2	1.3	109	72.2	GaBrN_2O_2	1	0.7	128	
GaN_4S	4	2.6	80	53.0	GaCl_2O_3	2	1.3	111	73.5	GaCCl_2O_2	1	0.7	129	85.4
GaNO_4	4	2.6	84	55.6	GaCl_3O_2	2	1.3	113	74.8	GaCl_3S_2	1	0.7	130	
GaCl_2NO_2	3	2.0	87	57.6	GaClO_2S_2	2	1.3	115	76.1	GaClH_2N_2	1	0.7	131	
GaCl_3N_2	3	2.0	90	59.6	GaClO_4	2	1.3	117	77.5	GaClHN_3	1	0.7	132	

Tabla I.3 (continuación)- Kernels y sus correspondientes frecuencias (absoluta f , porcentual $f\%$, absoluta acumulada F y acumulada porcentual $F\%$) presentes en los complejos de Ga(III) con I.C. 5.

Kernel	f	$f\%$	F	$F\%$	Kernel	f	$f\%$	F	$F\%$	Kernel	f	$f\%$	F	$F\%$
GaCIN ₂ P ₂	1	0.7	133		GaH ₂ NO ₂	1	0.7	140		GaIO ₄	1	0.7	146	
GaCIN ₃ O	1	0.7	134		GaH ₃ N ₂	1	0.7	141		GaIS ₄	1	0.7	147	
GaClO ₂ Se ₂	1	0.7	135		GaHN ₂ S ₂	1	0.7	142		GaN ₂ S ₃	1	0.7	148	
GaClP ₂ S ₂	1	0.7	136	90.1	GaHNO ₃	1	0.7	143		GaNO ₂ S ₂	1	0.7	149	
GaClS ₄	1	0.7	137		GaIN ₂ O ₂	1	0.7	144	95.4	GaOS ₄	1	0.7	150	
GaFN ₂ O ₂	1	0.7	138		GaIN ₄	1	0.7	145		GaPS ₄	1	0.7	151	100
GaFN ₄	1	0.7	139											

Las geometrías del entorno de coordinación más comunes para este I.C. son la bipirámide trigonal (que se presenta en el 60 % de los casos aproximadamente), y la pirámide de base cuadrada (que representan el otro 40 % de las estructuras, siendo la mayoría de este grupo de estructuras los complejos en los cuales uno de los ligandos es un derivado porfirínico que actúa como tetradentado, con el átomo de galio ligeramente por encima del anillo). En la Figura I.3 se muestran ejemplos de ambos tipos de geometría, más o menos distorsionadas según el tipo y variedad de ligandos presentes.

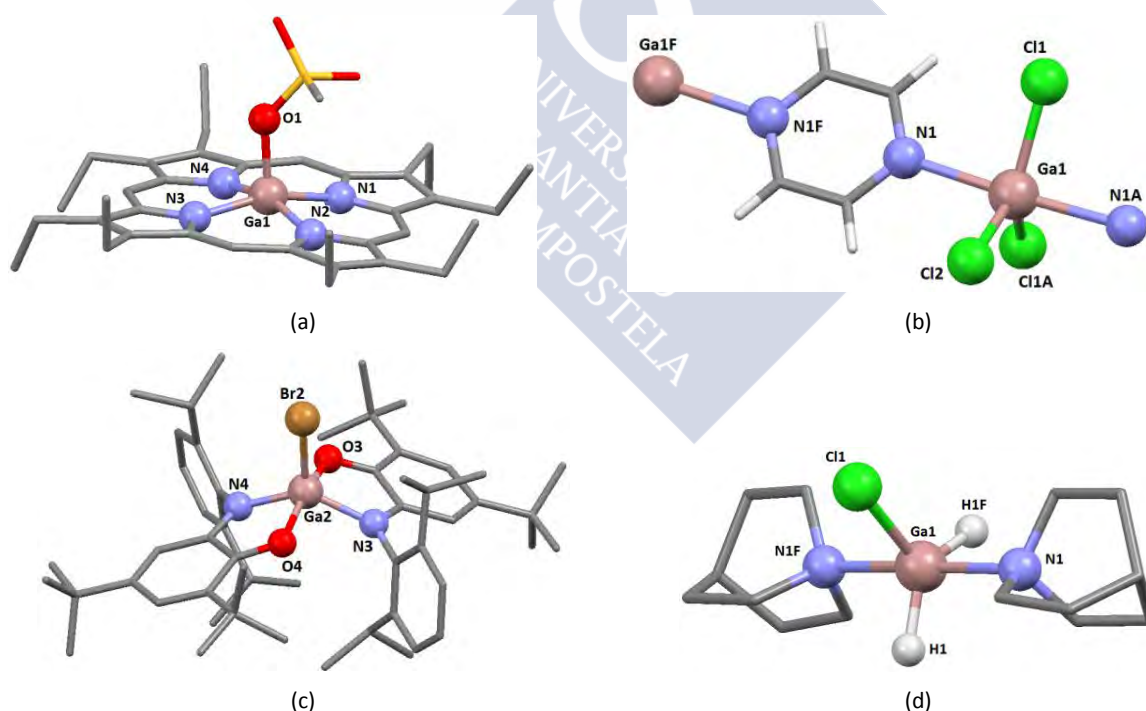


Figura I.3 - Algunos complejos de Ga(III) con I.C. 5: (a) (Metilsulfonato-O)-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirinato)-galio(III)^[15], (b) catena-[[μ_2 -pirazina)-tri-cloro-galio(III)]^[9], (c) bis(2,4-di-t-butil-6-((2,6-diisopropilfenil)amino)fenolato)-bromo-galio(III) dietiléter solvato^[16] y (d) cloro-bis(quinuclidin)-dihidruro-galio(III)^[17].

Comparando las estructuras de los compuestos de galio pentacoordinados con los tetracoordinados, se advierte para los primeros la prevalencia de complejos con al menos un ligando de denticidad 2 o mayor (aproximadamente un 85%), mientras que para el I.C. 4 aproximadamente el 60% de los complejos contienen únicamente ligandos monodentados coordinando al Ga(III).

También son frecuentes los complejos en los que el galio se une a dos moléculas que actúan como ligandos monodentados y a 3 átomos más (haluro o hidruro), que componen un entorno de bipirámide trigonal entorno al metal. Para esta geometría de coordinación, las distorsiones suelen producirse principalmente por la naturaleza de los átomos que se unen al metal, que condicionan la fuerza y la longitud de los enlaces. Otro factor de distorsión es la rigidez de los ligandos polidentados, en los complejos en que están presentes, que no permite a los átomos coordinantes ubicarse en las posiciones ideales para esta geometría. Lo mismo sucede con las distorsiones halladas para los entornos piramidales de base cuadrada (a excepción de los compuestos porfirínicos antes mencionados cuyas desviaciones a partir de la geometría ideal son mínimas).

iv) Complejos de Ga(III) con I.C. 6: El índice de coordinación 6 es tal vez el más relevante, desde el punto de vista estructural, en la química de coordinación del Ga(III). Así, más del 30 % de las estructuras recogidas en esta revisión presentan uno de los siguientes kernels: GaO₆, GaN₄O₂, GaN₂O₄, GaN₃O₃, GaN₆, GaNO₅ (ver Tabla I.4). En particular, el kernel GaO₆ está presente en más del 13 % de las estructuras de esta revisión (156 de 1162 estructuras totales).

Tabla I.4 - Kernels y sus correspondientes frecuencias (absoluta *f*, porcentual *f* %, absoluta acumulada *F* y acumulada porcentual *F*%) presentes en los complejos de Ga(III) con I.C. 6.

Kernels	<i>f</i>	<i>f</i> %	<i>F</i>	<i>F</i> %	Kernels	<i>f</i>	<i>f</i> %	<i>F</i>	<i>F</i> %	Kernels	<i>f</i>	<i>f</i> %	<i>F</i>	<i>F</i> %
GaO ₆	156	35.3	156	35.3	GaCl ₃ N ₃	3	0.7	410	92.8	GaF ₃ N ₂ O	1	0.2	431	-
GaN ₄ O ₂	59	13.3	215	48.6	GaFN ₂ O ₃	3	0.7	413	93.4	GaF ₃ O ₃	1	0.2	432	-
GaN ₂ O ₄	51	11.5	266	60.2	GaFO ₅	3	0.7	416	94.1	GaF ₃ ON ₂	1	0.2	433	-
GaN ₃ O ₃	50	11.3	316	71.5	GaBr ₃ N ₃	2	0.4	418	94.6	GaF ₄ N ₂	1	0.2	434	-
GaN ₆	26	5.9	342	77.4	GaCl ₂ N ₂ O ₂	2	0.4	420	95.0	GaFN ₃ O ₂	1	0.2	435	-
GaNO ₅	16	3.6	358	81.0	GaCl ₂ N ₂ S ₂	2	0.4	422	-	GaFNO ₄	1	0.2	436	-
GaCl ₂ N ₄	11	2.5	369	83.5	GaClN ₅	2	0.4	424	-	GaHO ₅	1	0.2	437	-
GaN ₄ S ₂	11	2.5	380	86.0	GaF ₂ N ₄	2	0.4	426	-	GaN ₂ O ₂ S ₂	1	0.2	438	-
GaF ₂ O ₄	7	1.6	387	87.5	GaBr ₂ N ₄	1	0.2	427	-	GaN ₅ O	1	0.2	439	-
GaS ₆	7	1.6	394	89.1	GaCl ₂ O ₄	1	0.2	428	-	GaO ₃ S ₃	1	0.2	440	-
GaN ₃ S ₃	5	1.1	399	90.3	GaClNO ₄	1	0.2	429	-	GaO ₅ S	1	0.2	441	-
GaClN ₃ O ₂	4	0.9	403	91.2	GaF ₂ NO ₃	1	0.2	430	-	GaSe ₆	1	0.2	442	100
GaF ₃ N ₃	4	0.9	407	92.1										

En este I.C. es donde más claramente se manifiesta la preferencia del Ga(III) por átomos dadores duros según la clasificación de Pearson. Así, vemos que sólo el 7,5 % de estas estructuras presentan en su entorno de coordinación átomos blandos como el S o el Se.

Entre estas estructuras predominan los complejos con ligandos bidentados que forman anillos quelatos con el metal, con la estabilidad que de ello resulta como posible explicación para la relevancia de este I.C.; por ejemplo, cerca del 15 % de las estructuras hexacoordinadas presenta 3 ligandos O,O-dadores alrededor del metal. También son importantes los complejos con 2 ligandos tridentados (22% de las estructuras con I.C. 6, incluyendo entornos con 2 ligandos N,N,N / N,O,O / N,N,S / O,O,O / N,N,O dadores). También son muy comunes los complejos con ligandos hexadentados (un 16% del total de este I.C.), pentadentados y tetradentados.

Virtualmente todos los complejos de Ga(III) con I.C. 6 presentan un entorno de coordinación octaédrico, con diverso grado de distorsión (dependiendo, principalmente, de la denticidad y rigidez de los ligandos involucrados). Como es de esperar, a medida que disminuye la denticidad del o los ligandos presentes en el complejo, menores son las desviaciones respecto de la geometría octaédrica ideal.

También es de notar que, independientemente de la alta proporción de estructuras con I.C. 6 (menor pero comparable a la presentada por el I.C. 4), la relación entre el número total de estructuras con un I.C. determinado y el número de kernels en que se distribuyen es notablemente más alta que para los otros índices de coordinación considerados. Así,

$$\begin{aligned}
 - \frac{\text{Número de estructuras con I.C.6}}{\text{Número de Kernels para I.C.6}} &= 11,9 \\
 - \frac{\text{Número de estructuras con I.C.4}}{\text{Número de Kernels para I.C.4}} &= 4,1 \\
 - \frac{\text{Número de estructuras con I.C.5}}{\text{Número de Kernels para I.C.5}} &= 2,9 \\
 - \frac{\text{Número de estructuras con I.C.3}}{\text{Número de Kernels para I.C.3}} &= 2.5
 \end{aligned}$$

Es notable el bajo número de estructuras con I.C. 6 en las que el Ga(III) esté coordinado por al menos un anión hidruro, así como también se destaca la ausencia de compuestos con enlaces Ga-As, Ga-Si y Ga-Te, presentes sí entre los compuestos con I.C. igual a 4.

En la Figura I.4 se muestran algunos ejemplos representativos de los kernels antes mencionados.

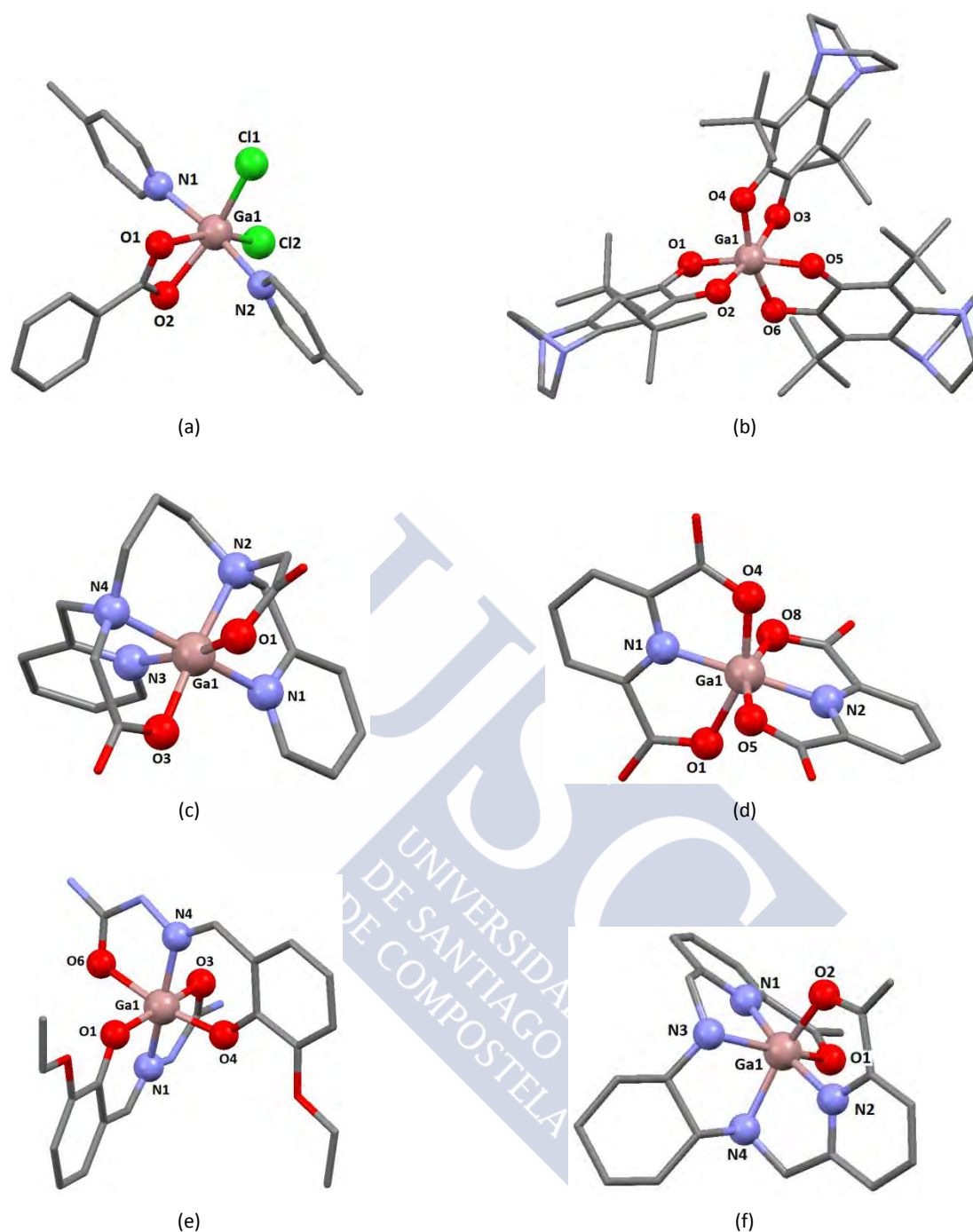


Figura I.4 - Algunos complejos de Ga(III) con I.C. 6, sin contraiones ni solvatos: (a) (Benzoato)-dicloro-bis(4-metilpiridin)-galio(III) 4-metilpiridina solvate^[18], (b) tris(3,6-di-t-butil-1,8-diazatriciclo[6.2.2.0_{2,7}],7]dodeca-2,4,6-trien-4,5-diolato)-galio(III) tetrahidrofurano solvate^[19], (c) hexafluorofosfato de (2,2'-(propan-1,3-diil-bis(((piridin-2-il)metil)imino))diacetato)-galio (III)^[20], (d) bis(piridine-2,6-dicarboxilato)-galato (III) de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin-1-io dihidratado^[21], (e) nitrato de bis(2-(3-etoxi-2-(hidroxi)benzilideno)hidrazin carboxamidato)-galio (III) dihidratado^[22] y (f) perclorato de 6,6'-(ciclohexan-1,2-diilbis((imino)metilen))dipiridin-2-carboxilato)-galio(III) metanol solvato hidratado^[23].

Finalmente, cabe mencionar que de entre las 1162 estructuras recogidas en esta revisión, solo hay una en la que el metal presenta I.C 7; se trata del un compuesto polinuclear catena-[bis(μ_2 -bifenil-2,2'-dicarboxilato)-(μ_2 -tereftalato)-bis(1,10-fenantrolina)-di-galio(III) monohidratado]^[24], en el que uno de los ligandos presentes actúa una vez como bidentado y otra con denticidad 1, como se muestra en la Figura I.5.

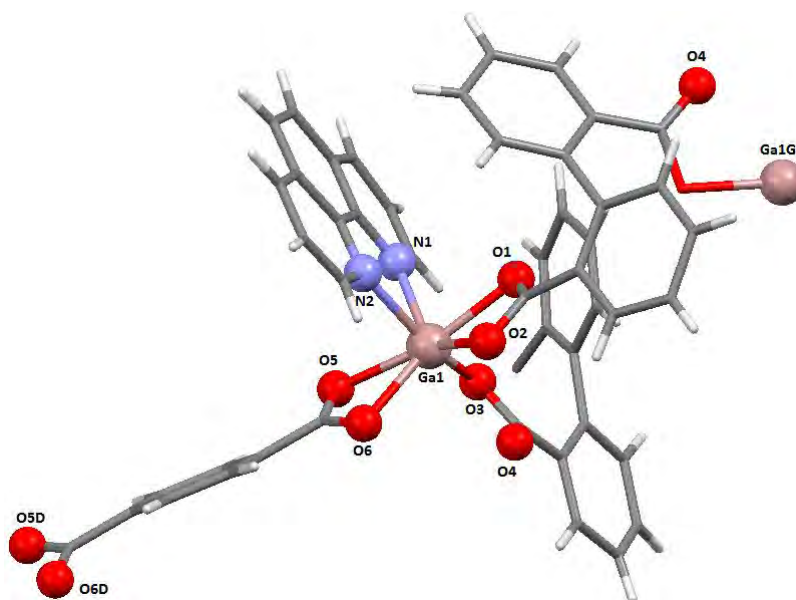


Figura I.5.- Entorno de coordinación del Ga(III) con I.C. 7 en el catena-[bis(μ_2 -bifenil-2,2'-dicarboxilato)-(μ_2 -tereftalato)-bis(1,10-fenantrolina)-di-galio(III) monohidratado].

I.1.3- Biodistribución^[25] y Actividad biológica

Se han realizado múltiples estudios acerca del uso de compuestos de platino como agentes quimioterapéuticos; sin embargo, en los últimos años se ha buscado desarrollar compuestos de metales distintos del platino, en un esfuerzo por encontrar complejos metálicos con menores efectos colaterales y actividad citotóxica similar o mejor que la de los complejos de platino. Diversos complejos de Ga(III) se han mostrado como prometedores candidatos para terapias anticancerígenas, debido a las analogías de dicho ion con el Fe(III) (en cuanto a electronegatividad, radio iónico, geometría de coordinación y afinidad con bases de Lewis), que sugieren para el Ga(III) rutas metabólicas similares a las del hierro. Pero, a diferencia del Fe(III), el Ga(III) no presenta actividad redox en medios biológicos, lo que lo capacita como posible agente terapéutico.

En general, las propiedades farmacocinéticas de las sales inorgánicas de Ga(III) han impedido su uso rutinario en quimioterapia. La tendencia de dichas sales a hidrolizarse y formar óxidos de galio insolubles es uno de los mayores obstáculos en la absorción de dicho ion y en su capacidad para atravesar las membranas celulares^[26]. Por ello se investigan maneras de superar su tendencia a hidrolizarse, su baja solubilidad en medios biológicos y, especialmente, su rápida excreción renal^[27].

El porcentaje de saturación de hierro de la transferrina (Tf) varía, en circunstancias normales, entre un 20 y un 45 %^[28]. Por ello, la Tf posee en potencia la capacidad de fijar otros metales que entran en el torrente sanguíneo, lo que ha llevado a la idea de que la Tf podría actuar como “sistema de distribución” de otros iones con propiedades terapéuticas, de diagnóstico o tóxicos, incluidos el Ga^{3+} , Bi^{3+} , Ru^{3+} y Al^{3+} ^[29].

El Galio se une ávidamente a los dos sitios Fe-coordinantes de la apotransferrina presente en la sangre humana, con constantes de estabilidad efectivas de $\log K_1=20.3$ y $\log K_2=19.3$ (pH = 7.4; $[\text{HCO}_3^-]= 0.027$). En las mismas condiciones, las constantes correspondientes a la interacción apotransferrina-Fe son $\log K_1=22.8$ y $\log K_2=21.5$ ^[30]. Pero a pesar de su menor afinidad por el Ga^{3+} , la Tf es capaz de captar grandes cantidades de este catión. Una vez enlazado el galio a la Tf, es difícilmente desplazado por el hierro^[31]. Los cambios producidos en la conformación de la proteína debido a la unión con el galio parecen ser similares a los producidos por la unión al hierro, manteniéndose de esta manera una estructura espacial adecuada para el posterior reconocimiento por parte de los receptores de Tf^[32]. Este reconocimiento tiene lugar de manera eficaz, pero una menor incorporación a la célula de Ga-Tf, junto con una cinética más lenta de entrada a la misma, sugieren una menor afinidad del receptor de Tf por Ga-Tf que por Fe-Tf^[33, 34]. Se supone que la afinidad del galio por los tejidos tumorales se relaciona con el hecho de que las células malignas tienen una cantidad anormalmente alta de receptores de Tf, debido a la alta demanda de hierro de dichas células^[35, 36, 37, 38]. El complejo Ga-Tf atraviesa la membrana celular por un mecanismo de endocitosis asociado al receptor de Tf; y el catión podría disociarse de la Tf por aumento de la acidez del medio, en el endosoma, al igual que sucede con el hierro^[39]. Una vez que el Ga entra en la célula, se une a ferritina celular (al igual que el Fe), siendo esta transferencia favorecida por la presencia de ATP y en menor medida por ADP. La adición de Tf a un medio de cultivo incrementa marcadamente la citotoxicidad del galio^[40]. Dentro de las células el Ga se halla como fosfato en los lisosomas. En el metabolismo celular, parece que el Ga trivalente actúa como antagonista de varios cationes divalentes, incluidos Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} y Ca^{2+} ^[41]. La concentración intracelular de Ga puede ser modificada, bajo ciertas condiciones, por el cis-platino, sales de hierro, oro y zinc.

El tratamiento de células con Ga-Tf produce una disminución en la entrada de hierro a las mismas, junto con un descenso del contenido de ferritina, lo que sugiere que se produce en estas condiciones una saturación de los depósitos de hierro^[42]. Además, se ha sugerido que el galio inhibe la disociación del complejo Fe-Tf interfiriendo con el mecanismo responsable de la acidificación dentro de los endosomas^[43]. La disminución de la disponibilidad de hierro en la célula podría explicar en parte las propiedades citostáticas de las sales de galio, pero el efecto crítico de dichas sales parece estar relacionado de manera más directa con procesos metabólicos hierro dependientes.

Hay fuerte evidencia experimental de que el objetivo biológico principal del galio, una vez dentro de la célula, es la ribonucleótido reductasa. Esta enzima cataliza la etapa limitante de la velocidad en la síntesis del ADN, y está altamente activada en células tumorales. La actividad de esta enzima se debe a un radical libre tirosilo, localizado en la subunidad R2 y estabilizado por el catión Fe^{3+} , pero desestabilizado por el Ga^{3+} [44, 45]. Se ha demostrado que el Ga^{3+} puede interactuar directamente con la enzima[46], y basándose en estudios de inmunoprecipitación se ha sugerido que el galio desplaza al hierro de la subunidad R2[47]. Así, el galio podría ser responsable de una disminución del flujo de ribonucleósidos al ADN, y de una reducción de las reservas de dNTP (desoxirribonucleótido trifosfato).

El daño celular inducido por las sales de Ga^{3+} se pone de manifiesto como una perturbación del ciclo de reproducción celular. Bajas concentraciones de galio pueden producir efectos citostáticos, más que citotóxicos[48], mientras que altas concentraciones pueden producir la apoptosis de las células[49].

La acumulación *selectiva* de Ga^{3+} en tejidos tumorales, base de las técnicas escintigráficas que se discutirán luego, es un fenómeno observable cuando el galio está presente en trazas. El aumento de las dosis al nivel usualmente utilizado con fines terapéuticos elimina casi por completo la acumulación selectiva en tumores de sus sales. De hecho, las dosis intravenosas en bolus de nitrato de galio están limitadas por la nefrotoxicidad acumulativa que generan[50, 51]. Esta toxicidad renal puede ser soslayada acudiendo a la infusión lenta y continua del fármaco a lo largo de algunos días, con lo cual se evita la alta dosis inicial que satura a la Tf y conduce a la toxicidad renal. Este método de administración (además de la inconveniencia de una infusión continua y prolongada) tiene algunos efectos colaterales que pueden controlarse sin excesiva dificultad, como hipocalcemia, hipomagnesia y anemia; desventajas mucho más serias son los varios casos de neuropatías ópticas y de ceguera que se han reportado al utilizar dicho método de administración[52].

Por otra parte, la administración de sales de galio vía oral, que permite la acumulación progresiva de Ga^{3+} en los tejidos tumorales a que da lugar la concentración baja pero constante del catión en el plasma, se insinúa como un medio de aumentar la selectividad y mejorar los aspectos prácticos de la terapia. Sin embargo, la absorción intestinal de galio es escasa, debido a la formación de productos insolubles por hidrólisis del catión Ga^{3+} [53, 54]. A raíz de lo expuesto, se ha trabajado los últimos años en la obtención de complejos de galio con ligandos que cumplan el doble propósito de estabilizar el catión frente a la hidrólisis y facilitar la penetración de las membranas celulares[55]. Por ejemplo, dos compuestos sintetizados por Keppler *et al* se encuentran en la etapa de ensayos clínicos: el tris(3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-onato) de galio(III) (maltolato de galio), tris(8-quinolinolato) de galio(III) (KP46)[56, 57, 58].

Los ensayos biológicos realizados *in vitro* sobre diversas sales y complejos de Ga(III), muestran que su actividad biológica se manifiesta en:

i) Cambios en la síntesis y estructura tridimensional del ADN. Se ha demostrado que el Ga trivalente interacciona con moléculas de ADN, cambiando su estructura tridimensional e interfiriendo en la duplicación del mismo. A bajas concentraciones, el Ga se une a restos fosfatos del ADN, y no se observan interacciones entre el metal y las bases nucleicas. A concentraciones altas, aparecen interacciones fuertes entre el metal y adenina o guanina, y con una relación $Ga^{3+}/ADN > 1/10$, interacciones entre el metal y citosina o timina.

El Ga podría interactuar con ADN compitiendo con el Mg por unirse al mismo. Se ha publicado que la afinidad del galio por el ADN es 100 veces mayor que la del Mg. También se ha demostrado que el galio induce la condensación de cromatina, que es uno de los primeros pasos de la apoptosis, un proceso que el Ga^{3+} es capaz de iniciar^[59].

La inhibición de la síntesis de ADN por el nitrato de galio(III) podría resultar de su capacidad para disminuir la disponibilidad de Fe para la ribonucleótido reductasa, combinada con la inhibición directa de la acción enzimática^[46].

ii) Modificación de la síntesis de proteínas. A concentraciones de galio tales que inhibe el crecimiento celular, todos los procesos de biosíntesis celular se ven reducidos, incluida la síntesis proteica. También se ha reportado que algunas proteínas sufren una modulación específica de su expresión^[60]. La síntesis de receptor celular de Tf se ve disminuida por la presencia de galio, mientras que se inhibe la producción de hemoglobina. Así, por ejemplo, esto explica el desarrollo de la anemia hipocrómica microcítica en pacientes tratados con nitrato de galio(III), y sugiere que el mecanismo de acción quimioterapéutica del Ga^{3+} incluye inhibición de la incorporación de Fe a nivel celular^[61].

iii) Inhibición enzimática. El galio inhibe la acción de varios tipos de enzima: ATPasas (posiblemente debido a la competencia entre galio y magnesio); ADN polimerasas; ribonucleótido reductasa (competencia entre Ga^{3+} y Fe^{3+}); proteína tirosina-fosfatasas específicas^[62].

iv) Inhibición del crecimiento celular: Estudios clínicos. El nitrato de galio(III) ha sido utilizado en pacientes refractarios a la quimioterapia convencional, en estudios de fase I o fase II. Se administra en forma intravenosa, ya sea con una dosis de choque (cuya cantidad está limitada por la toxicidad renal) cada tres semanas, o de manera continua en un plazo variable entre 5 y 7 días. Se ha encontrado que es efectivo (en distintos grados) en el tratamiento de: hipercalcemias tumorales^[63]; carcinomas uroteliales metastásicos (en combinación con vinblastina e ifosfamida)^[64]; cáncer de próstata^[65]; timoma, cáncer de colon^[66] y metástasis ósea^[67].

Estudios preclínicos han demostrado acción sinérgica entre Ga(III) y: paclitaxel^[68]; gemcitabina^[69]; vinorelbina^[70]; hidroxiurea^[44]; fludarabina^[71]; interferona- α ^[72].

Cabe mencionar que el Ga(III) se utiliza no sólo en la búsqueda de agentes antitumorales. Por ejemplo, en el tratamiento de la osteoporosis y de otras enfermedades óseas (caracterizadas por la reabsorción osteoclástica de tejido óseo) se buscan agentes que inhiban la reabsorción ósea, y el Ga(III), utilizado en el tratamiento de hipercalcemias y de la enfermedad de Paget, muestra un alto potencial en dicho sentido^[73]. El Ga(III) aumenta el contenido de calcio y fósforo en los huesos, y actúa directamente y de manera no tóxica sobre los osteoclastos^[74]. También presenta actividad antineoplásica.

La similitud entre los iones Ga^{3+} y Fe^{3+} también explica el uso del primero en la interrupción del metabolismo de un amplio rango de bacterias. Debido a la similitud química de ambos iones en términos de carga, radio iónico, configuración electrónica y números de coordinación típicos, el Ga^{3+} puede sustituir al Fe^{3+} en muchos sistemas biológicos. Como el Ga^{3+} no puede ser reducido en las mismas condiciones que el Fe^{3+} , y como las reacciones redox secuenciales son críticas para muchas de las funciones del mismo, dichas funciones pueden inhibirse por sustitución con Ga^{3+} .

Como muchos microorganismos requieren Fe para su supervivencia, al actuar como un análogo del mismo, el Ga tiene un papel potencial como antiinfeccioso de amplio espectro^[75]. El hecho de que la captación de Ga por las bacterias se realice mediante el mismo mecanismo que la captación de Fe indica que cualquier presión selectiva de la bacteria por reducir la captación de uno lleve a la disminución de la captación del otro, resultando un cambio mutacional. De hecho, el Ga no parece sufrir los clásicos mecanismos de resistencia asociados a los antibióticos, como la menor captación debida a la permeabilidad restringida de la membrana celular, las bombas de expulsión de drogas o las enzimas de desintoxicación como las beta-lactamasas.^[76, 77]

Como ejemplo, se ha publicado que el Ga^{3+} inhibe el crecimiento y la formación de la biopelícula bacteriana de la *Pseudomonas aeruginosa*, responsable de infecciones pulmonares y de las vías respiratorias, las vías urinarias, heridas, y otras sepsis; esto es posible porque interfiere con la captación bacteriana de Fe^{3+} y con la señalización férrica transmembrana al interactuar con la proteína reguladora *pvdS*. También se ha encontrado que el Ga^{3+} es efectivo contra *Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina y *Clostridium difficile*, y contra los organismos causantes de la malaria y la tuberculosis en humanos^[78].

I.1.4- Isótopos y sus aplicaciones médicas

Los isótopos naturales del Ga son ^{69}Ga (60.2 %) y ^{71}Ga (39.8 %). Se conocen adicionalmente otros muchos isótopos radioactivos de Ga, entre los que destacan por sus aplicaciones en medicina el ^{66}Ga , ^{67}Ga y ^{68}Ga .

Hay varios métodos de obtención de ^{67}Ga , que incluyen bombardeo con protones, deuterones o partículas α de blancos de Cu o Zn en ciclotrones, usando las reacciones nucleares

$^{67,68}\text{Zn}(p, xn)$, $^{65}\text{Cu}(\alpha, xn)$. Su aislamiento se realiza en general por cromatografía de intercambio iónico o por co-precipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pero debido a las impurezas radioquímicas que acompañan al producto en estos métodos, suele preferirse con fines preparativos el bombardeo con iones pesados (^{11}B o ^{12}C) de blancos de Co, para obtener ^{66}Ga o ^{67}Ga [79].

También se utilizan fuentes de ^{68}Ge , con un $t_{1/2}$ de 270.8 días ante la captura electrónica. Actualmente hay disponibles generadores comerciales de este tipo [80]. El ^{68}Ge es fuertemente absorbido por óxidos metálicos y material orgánico, haciendo estos generadores muy seguros. Varios grupos continúan desarrollando generadores con la capacidad de eliminar impurezas catiónicas del eluato. Así, se han desarrollado quelantes bifuncionales basados en los compuestos macrocíclicos ácido 1,4,7-triazaciclono-nano-N,N,N-triacético y ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-N,N,N,N-tetracético (DOTA), unidos a péptidos y otras biomoléculas [81]. Además de estos quelantes hidrofílicos, también se está utilizando un ligando lipofílico tetradentado de tipo N,S,S,S-dador. Así, se han desarrollado radiopéptidos de ^{68}Ga y se han realizado ensayos preclínicos para la detección de receptores de somatostatina, melanocortina-1 y bombesina. Se realizaron estudios clínicos con ^{68}Ga -DOTA, tyr3-octreótido, localizándose así tumores neuroendocrinos con mayor sensibilidad que la lograda con el ácido ^{111}In -dietilentriaminopentaacético-octreótido [82]. Muchos de estos complejos muestran no sólo una absorción aumentada en el tejido tumoral, sino que se eliminan rápidamente de la sangre y tienen bajos niveles de acumulación en tejidos distintos de los tejidos objetivo de la administración del radioisótopo, resultando en una alta relación objetivo/no-objetivo de radioactividad [81].

El ^{67}Ga ($t_{1/2} = 3.26$ d) se utiliza como radionúclido en escintigrafía (^{67}Ga SPECT) para la detección del mal de Hodgkins y de linfomas no-Hodgkins [74, 83].

El ^{68}Ga es un isótopo emisor de positrones con una vida media de 1.13 h y una alta abundancia de positrones (89%) lo cual lo hace ideal para la técnica de imagen denominada tomografía por emisión de positrones (PET). Su bajo $t_{1/2}$ permite la manipulación química, pero limita la dosis recibida por el paciente. A diferencia de otros isótopos usados en PET, que son producidos en ciclotrones, el ^{68}Ga se obtiene en un generador $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ lo cual constituye una buena alternativa para los centros de salud que no pueden afrontar el costo de un ciclotrón para realizar PET [5, 84].

El radionúclido emisor de positrones ^{66}Ga ($t_{1/2}=9.49$ h; β^+ (56.5%)) se puede usar como sustituto del ^{67}Ga en un gran número de proteínas, péptidos y pequeñas moléculas marcadas. El marcaje con ^{66}Ga permite la utilización de un radiofármaco de Ga con vida media superior a los que utilizan ^{68}Ga en PET [85].

A pesar de que el Ga normalmente se acumula en el hígado y/o el bazo, concentraciones anormalmente altas podrían sugerir ciertas enfermedades. Por ejemplo, se puede diagnosticar mediante su uso un linfoma tipo Hodgkin o no-Hodgkin por la presencia anormalmente elevada de

Ga en el sistema linfático. Después de que un paciente recibe tratamiento contra el cáncer, ya sea radio o quimioterapéutico, una escintigrafía de Ga puede ayudar a encontrar tumores nuevos o recurrentes, o a registrar la reducción de un tumor tratado. También se puede usar una ^{67}Ga -escintigrafía para diagnosticar algunas enfermedades pulmonares y sarcoidosis^[86, 87].

El citrato de ^{67}Ga inyectable es una solución isotónica esterilizada, no pirogénica, para administración intravenosa. Se prepara para su uso inmediato, a partir de tricloruro de ^{67}Ga , citrato de sodio, cloruro de sodio y alcohol benzílico como preservante, y se ajusta el pH al rango 5-8 con ácido clorhídrico y/o hidróxido de sodio acuoso.

El citrato se acumula en tejidos tumorales, infectados e inflamados, aunque inmediatamente después de su administración, se halle mayor concentración del compuesto en la corteza renal. De aquí se desplaza a tejidos óseos y nódulos linfáticos, y luego al hígado y al bazo, de donde es excretado lentamente.



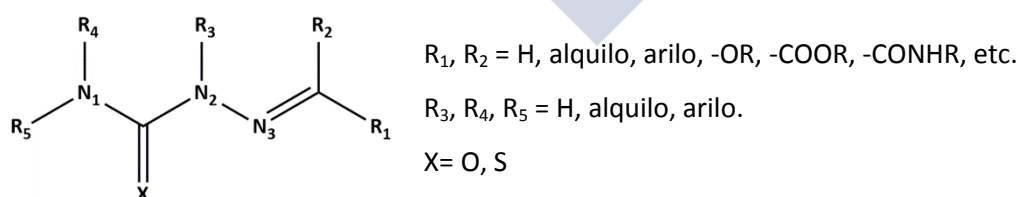
I.2- SEMICARBAZONAS Y TIOSEMICARBAZONAS

En la búsqueda de nuevos principios activos para fármacos utilizados en la lucha contra diversas enfermedades, uno de los enfoques más utilizados es el de buscar complejos metálicos que puedan actuar mediante mecanismos duales e inclusive múltiples, combinando las propiedades farmacológicas tanto del ligando como del metal, de manera cooperativa^[88].

En años recientes, la búsqueda de complejos de Ga(III) que actúen como fármacos anticancerígenos se ha basado en el uso de ligandos quelantes bidentados y tridentados, que combinen como sitios coordinantes átomos de N, S y O. Varios complejos monocatiónicos y homolépticos de Ga(III) con ligandos tridentados han presentado una actividad citotóxica mayor que la de las sales de galio en células tumorales humanas (incluyendo líneas celulares resistentes al platino). Más recientemente, se ha mostrado que complejos catiónicos de Ga(III) con ligandos N,N,O dadores, que incluyen grupos de apoyo piridínicos, amino y fenolatos, pueden actuar como potentes inhibidores de la actividad proteosómica. En este contexto, el uso de semicarbazonas como ligandos quelantes del ion Ga(III) parece una estrategia muy prometedora en la búsqueda de nuevos complejos de este ion^[89].

Las tiosemicarbazonas son una interesante clase de compuestos, ya que presentan un amplio rango de bioactividad, y porque adoptan varios modos de coordinación con átomos metálicos representativos o de transición^[90-93]. Se ha asociado dicha actividad biológica con los precursores tiocarbónilicos de las mismas, con la amino-sustitución que presentan y con su capacidad para coordinarse a centros metálicos^[94]. En muchos casos, tras la coordinación al metal la actividad de las tiosemicarbazonas aumenta, sugiriéndose que la complejación puede ser una estrategia satisfactoria para la reducción de las dosis utilizadas^[95].

Las semicarbazonas y tiosemicarbazonas son derivados de compuestos carbonílicos, obtenidos por condensación de estos con semicarbazida o tiosemicarbazida, de fórmula general:



Presentan un amplio perfil farmacológico, aunque en muchos casos, la actividad biológica correspondiente a las tiosemicarbazonas análogas desaparece o disminuye al reemplazar el átomo de azufre por el de oxígeno (aunque no siempre es así; por ejemplo, como agentes antiulcerosos, las semicarbazonas derivadas de furan-, pirrol- y N-metilpirrol carboaldehídos, son más activas que sus correspondientes análogos tiosemicarbazona^[96]). Las semicarbazonas son agentes antichagásicos, antivirales, anticonvulsivos, anticancerígenos, hipnóticos, pesticidas y herbicidas. Se cree que su acción fisiológica puede deberse a su capacidad de unión a metales endógenos, o proceder a través

de reacciones tipo redox, y/o interacciones con ADN, amén de su posible rol como inhibidoras de la replicación del mismo^[97]. Finalmente, las semicarbazonas son de interés en la ciencia de los materiales. Por ejemplo, algunos de sus derivados (obtenidos a partir de benzaldehídos sustituidos con grupos dadores de electrones, anisaldehído, benzofenona, etc.), se están utilizando para desarrollar nuevos materiales con grandes no-linearidades cuadráticas, para su uso en telecomunicación óptica o para el procesado de señales ópticas asociado a la generación de nuevas frecuencias, amplificación de señales y modulación electro-óptica^[98].

I.2.1- Actividad biológica de semicarbazonas

i) Propiedades como anticonvulsivo: Los requerimientos estructurales para que un compuesto sirva como anticonvulsivo, según ensayos realizados con modelos experimentales de epilepsia (inducida por electrochoques o químicamente) son que el principio activo tenga dos átomos dadores de electrones próximos a un grupo hidrofóbico voluminoso (en el primer tipo de modelo), o a uno no tan hidrofóbico ni voluminoso (en el caso del segundo modelo). Así, tienen propiedades anticonvulsivas una gran variedad de semicarbazonas con grupos arilo, arilideno, ariloxi(aril)^[99] y derivadas de la isatina^[100]. De modo general, las semicarbazonas presentan mayor actividad en la epilepsia inducida por electrochoque que en la inducida por administración subcutánea de pentilenotetrazol^[97].

ii) Propiedades antivirales: Una de las estrategias actuales para inhibir la replicación viral en individuos infectados con HIV, es la aplicación de quimioterapia con agentes que interaccionen con la transcriptasa reversa viral y las enzimas HIV-proteasas. Pero debido a los efectos tóxicos inherentes a estas estrategias y a la aparición de variedades virales resistentes a los inhibidores nucleósidos, estos métodos están perdiendo impulso. En cambio se está desarrollando con fuerza el área de los inhibidores no-nucleósidos. Entre estos, se han publicado estudios relacionados con derivados de difeniltioureas, tiosemicarbazonas^[101] y semicarbazonas^[102], en los cuales se asocia la actividad antiviral con la presencia de grupos NHC(=S)NH y NHC(=O)NH (por ejemplo, tiosemi- y semicarbazonas derivadas de la (±)-3-mentona^[103]).

También se han constatado la actividad antiviral de algunas semicarbazonas (por ejemplo, la derivada de la 2-acetilpiridina) contra infecciones genitales y encefalitis inducidas en ratones y cobayas^[104].

iii) Propiedades antibacterianas: Las drogas más utilizadas en el tratamiento del mal de Chagas-Massa (provocado por la bacteria *trypanossoma cruzi*), Nifurtimox[®] y Benznidazol[®], presentan efectos colaterales indeseables y son ineficaces en el tratamiento de la dolencia crónica. El tratamiento se ha basado en el uso de fármacos nitroaromáticos poco específicos con actividad apreciable sólo en la fase aguda de la enfermedad, y varios efectos colaterales indeseados. En este

contexto, ha sido de gran importancia la utilización de semicarbazonas análogas al Nifurtimox[®], y de otras derivadas de heterociclos que contienen la función N-óxido^[105], así como también el uso de complejos de vanadio con semicarbazonas^[88].

Por otra parte, la tuberculosis es una de las enfermedades infecciosas más comunes y en los últimos tiempos, la asociación de esta enfermedad con el síndrome de inmunodeficiencia adquirida es tan dramática, que cerca de dos terceras partes de los pacientes con tuberculosis son también HIV-1 seropositivos. Se ha registrado un aumento considerable en el número de casos resistentes a la terapia antitubercular convencional y a la terapia multidrogas. Así, es de gran importancia la actividad potencial de las semicarbazonas en este sentido. Por ejemplo, se ha descubierto que algunos de sus derivados diarílicos (como la di-2-piridilcetona-N4(fenil) semicarbazona) inhiben la proliferación del *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇Rv^[106].

iv) Propiedades anticancerígenas: Las semicarbazonas (junto con las tiosemicarbazonas y acetilhidrazonas) derivadas de la ftalimida, o-benzosulfimida, naftalimida y difenimida, han demostrado potencia citotóxica contra la murina y contra el crecimiento de células leucémicas humanas en tumores sólidos^[107].

I.2.2- Química de coordinación de semicarbazonas y de algunas tiosemicarbazonas

En cuanto a la química de coordinación de las semicarbazonas, es ilustrativa la revisión estructural de sus complejos con los metales^[6, 91] Zn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Pb²⁺, Pb⁴⁺, Bi³⁺, Ge⁴⁺, In³⁺, Sc³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Co³⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Ru²⁺, Rh³⁺, Re⁵⁺, VO₄⁻, VO⁺, Pd²⁺, Ce³⁺, Sm³⁺, Th⁴⁺, Nd³⁺, Gd³⁺, UO₂²⁺, que han sido estudiados por difracción de rayos X. Como se puede ver en la enumeración anterior, la mayoría de los compuestos que forman las semicarbazonas, incluyen cationes duros, o frontera (según la clasificación de Pearson). Al comparar el tipo de complejos metálicos que forman las semicarbazonas, con sus correspondientes análogos de tiosemicarbazonas, queda claro que éstas últimas tienen mayor afinidad por centros metálicos blandos (Hg²⁺, Cd²⁺, etc.), como cabe esperar de la presencia en el resto tiosemicarbazona de un átomo de azufre. Y esto es importante porque justifica en buena medida las distintas actividades biológicas (o su distinto grado de actividad) de estas dos familias de compuestos.

Existen pocos estudios estructurales de complejos en los que un ligando semicarbazona actúa como ligando monodentado (ver, por ejemplo, Figura I.6).

Algo más comunes son las estructuras de complejos en que las semicarbazonas actúan como ligandos bidentados *O,N*. Ejemplo de este comportamiento son los complejos que se muestran en la Figura I.7.

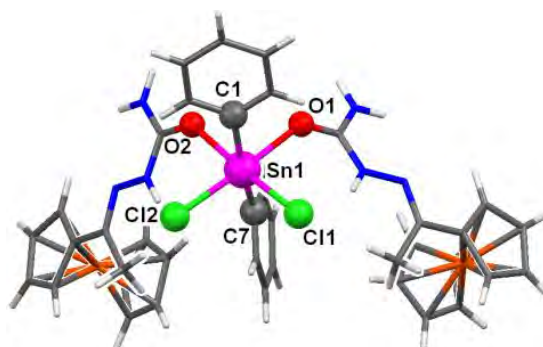


Figura I.6 - bis(ferrocenoacetilsemicarbazona-O)-dicloro-difenil-estaño(IV)^[108].

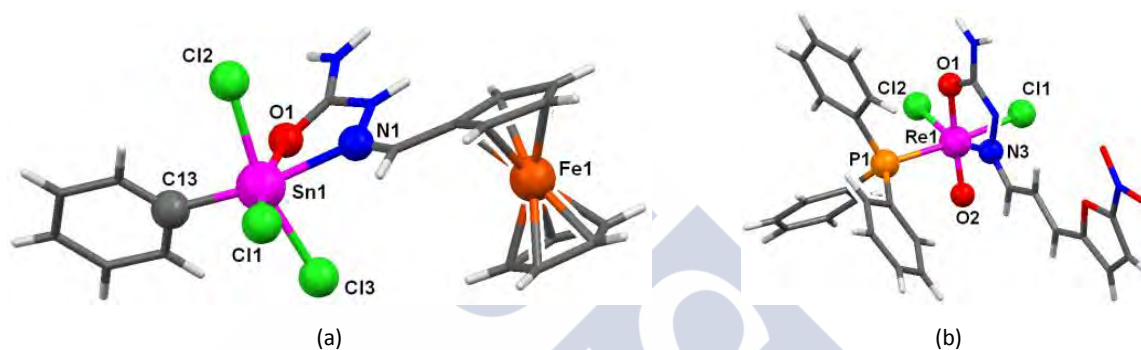


Figura I.7 - (a) (*N,O*-ferrocenformilsemicarbazona)-triclora-fenil estaño(IV) tetrahidrofurano solvato^[108] y (b) Dicloro-oxo-trifenilfosfina-(3-(5-nitrofuril)acroleína semicarbazona) renio(V)^[109].

Más frecuente para estos ligandos es el modo de coordinación tridentado. Las semicarbazonas que cuentan en su estructura con la presencia de "grupos de apoyo" (con frecuencia, átomos dadores en posición β o γ con respecto al átomo de C imínico) pueden actuar como ligandos tridentados a través de su oxígeno carbonílico, su nitrógeno imínico N(3) y el átomo dador adicional. Ejemplo de esto son los compuestos de la Figura I.8.

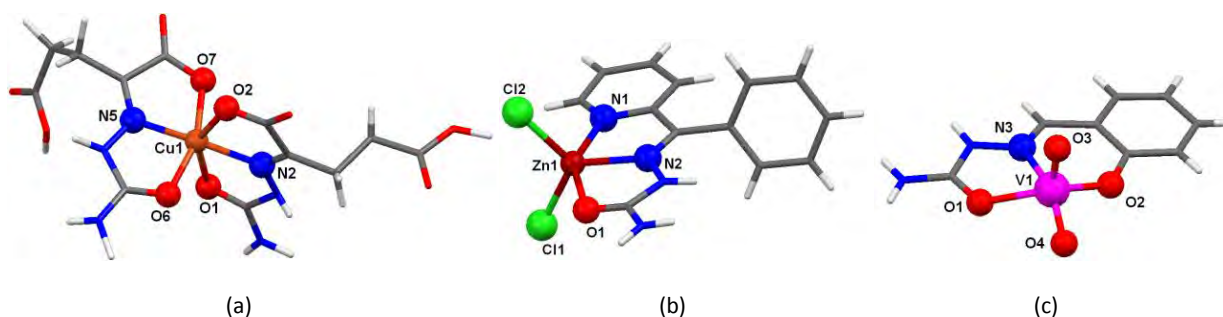


Figura I.8 - (a) (*O,O'*- α -oxoglutaril semicarbazonato)-cobre(II) monohidratado^[110], (b) dicloruro de (2-benzoilpiridin semicarbazona) zinc(II)^[111] y (c) *cis*-dioxo-(salicilaldehído semicarbazonato)-vanadio(V)^[112].

De particular interés son los ligandos *bis-semi* y *bis-tiosemicarbazona* derivados de precursores 2,6-diacetilpiridínicos. Estos ligandos se obtienen por condensación directa del compuesto dicarbonílico con las semicarbazidas y tiosemicarbazidas (sustituidas o no) correspondientes. En la base de datos estructural CSD^[6] se recogen varias decenas de este tipo de ligandos. En particular hemos de mencionar la bis-semicarbazona de la 2,6-diacetilpiridina, y su análogo bis-tiosemicarbazona (H₂DAPSC y H₂DAPTSC, respectivamente). Según la revisión estructural realizada, la bis-semicarbazona de la 2,6-diacetilpiridina forma más de 30 complejos con distintos metales de la primera serie de transición, lantánidos y algunos actínidos. Aunque en general este ligando actúa como pentadentado, formando con el metal un sistema de anillos quelato coplanares de gran estabilidad, también puede actuar como tridentado y hasta como bidentado; y sus cadenas semicarbazona pueden no ser coplanares, llegando a formar en algún caso un ángulo diedro de aproximadamente 60°. En la Figura I.9 se ilustra lo antedicho.

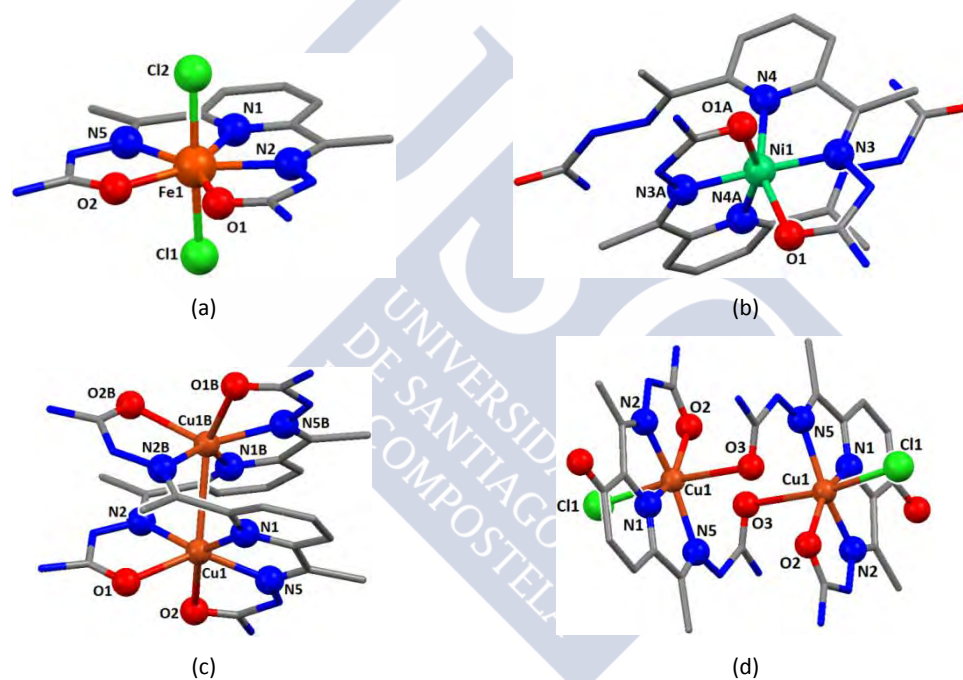


Figura I.9 - (a) Cloruro de dicloro-(2,6-diacetilpiridina-bis(semicarbazona)) hierro(III) dihidratado^[112], (b) Bis(2,6-diacetilpiridina bis(semicarbazona)) níquel(II) pentahidratado^[113], (c) Dicloruro de bis(μ_2 -2,6-diacetilpiridina bis(semicarbazonato)-N,N',N'',O)-dicobre(I) octahidratado^[114] y (d) Cloruro de cloro-(3-hidroxi-2,6-diacetilpiridina bis(semicarbazonato)-N,N',N'',O) cobre(II) monohidratado^[114].

Nuestro grupo ha publicado la estructura cristalina del ligando libre H₂DAPTSC metanol solvato^[115], ligando que interviene en al menos 24 complejos con diversos metales, estudiados por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura I.10 se muestran algunos ejemplos de complejos del ligando H₂DAPTSC, actuando como ligando bidentado, tridentado o pentadentado.

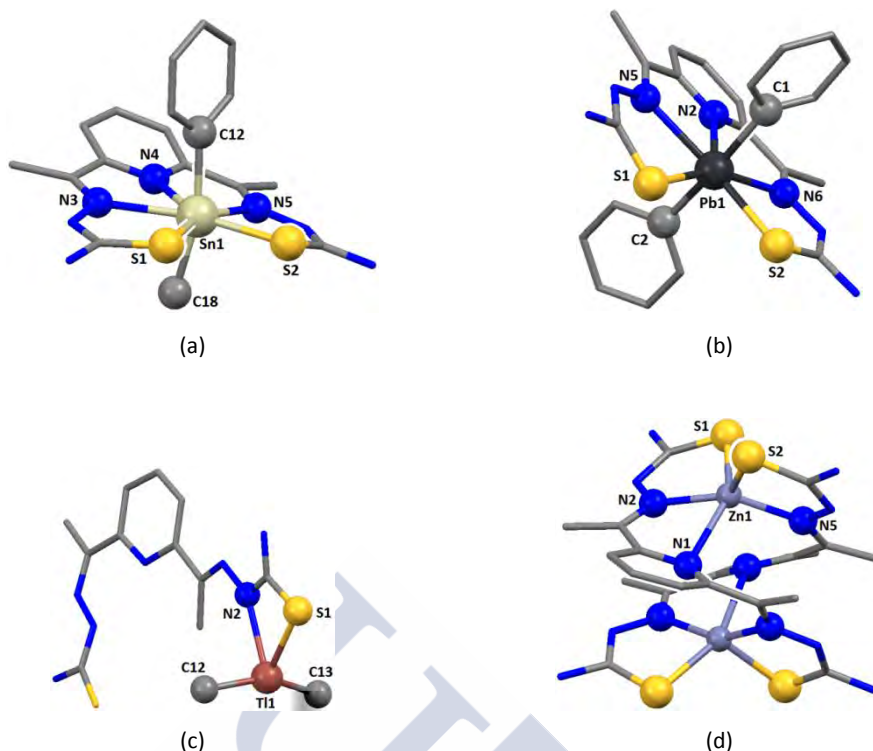


Figura 1.10 - (a) Cloruro de metil-fenil-(2,6-diacetilpiridina bis(tiosemicarbazonato)) estaño(IV) metanol solvato^[115], (b) Difetil-(1,1'-(piridin-2,6-diil)dietanona ditiosemicarbazonato) plomo(IV) metanol solvato^[116], (c) Dimetil-(2,6-diacetilpiridina bis(tiosemicarbazonato)) talio(III)^[117] y (d) Bis(μ_2 -2,6-diacetilpiridina-bis(tiosemicarbazonato)) di-zinc(II) dimetilformamida solvato^[118].

Cabe mencionar brevemente lo encontrado en la bibliografía para compuestos de Ga(III) con tiosemicarbazonas; se han publicado 18 estructuras de complejos de Ga(III) con tiosemicarbazonas, reunidas en las Figuras I.11 y I.12.

En la Figura I.12 se agrupan los complejos derivados de la monoacetilpiridina y la formilpiridina, tanto se hallen sustituidas en el N terminal o no. Como se ve, es el ligando que forma el mayor número de compuestos con Ga(III), y en todos ellos el ligando actúa como N,N,S dador. Así mismo, la mayoría presenta un I.C. 6, con dos tiosemicarbazonatos por centro metálico. Frente a este modo de coordinación tan frecuente, destacan los complejos con un solo tiosemicarbazonato y dos cloruros unidos al metal, con I.C. 5: (2-acetilpiridin-4,4-dimetiltiosemicarbazonato)-dicloro-galio(III)^[119] y Dicloro-((E)-1-(1-(piridin-2-il)etiliden)tiosemicarbazonato-N,N',S)-galio(III)^[120].

Por su parte, en la Figura I.12 se muestran otros dos grupos de complejos Ga(III) con tiosemicarbazonas. Cuatro de estos complejos son derivados de la monoacetilpirazina (y presentan entornos de coordinación muy parecidos a los que derivan de la monoacetilpiridina). Y finalmente, tres bis-tiosemicarbazonatos, con I.C. 5 y de estructura de pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada.

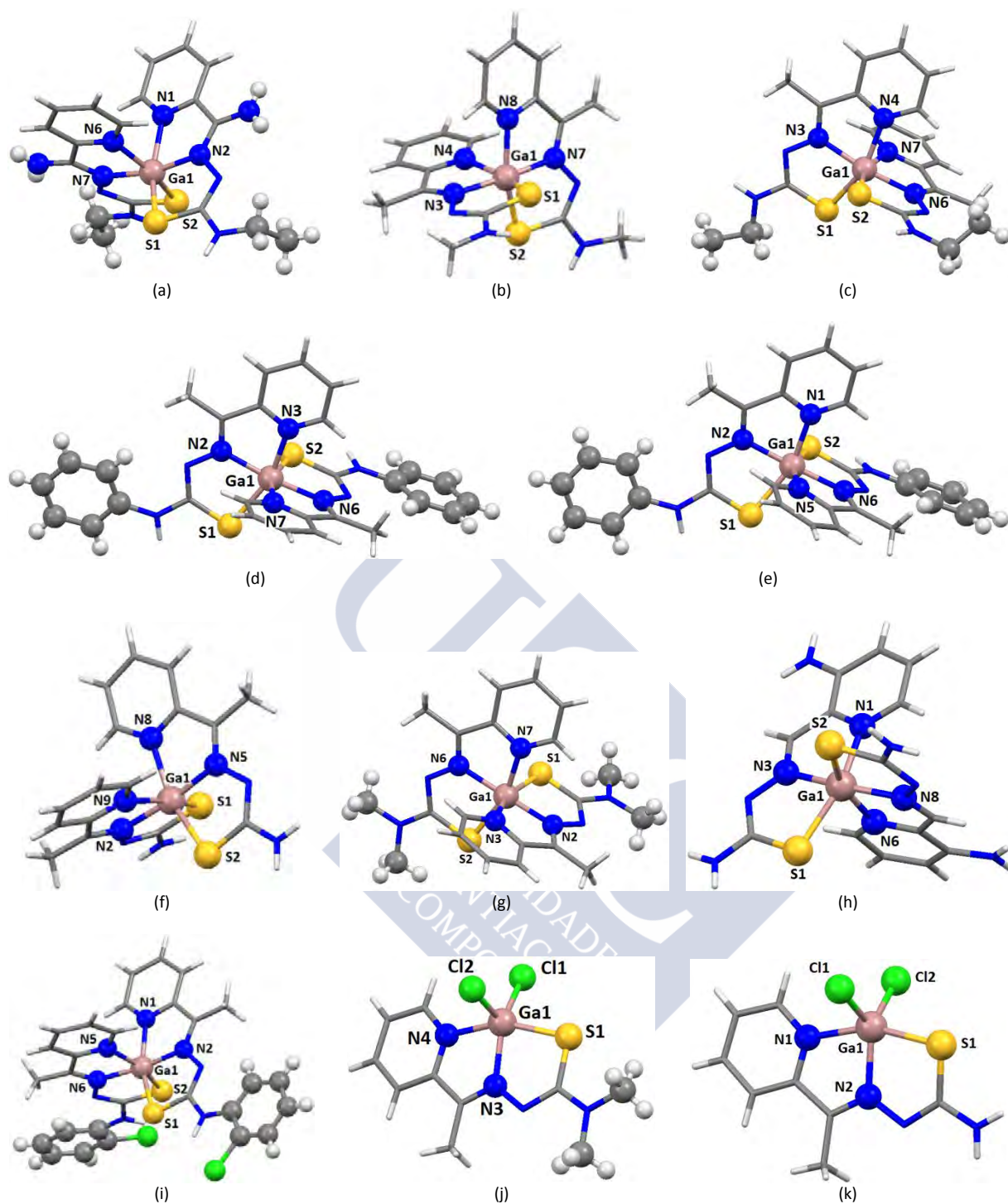


Figura 1.11- Estructuras cristalinas de (a) nitrato de bis(N4-Etil-2-piridinformamida tiosemicarbazonato-N,N',S)-galio(III) DMSO solvato^[121], (b) nitrato de bis(2-acetilpiridin-4-metiltiosemicarbazonato)-galio(III)^[120], (c) nitrato de bis(2-acetilpiridin-4-etiltiosemicarbazonato)-galio(III)^[119], (d) nitrato de bis(2-acetilpiridin-4-feniltiosemicarbazonato)-galio(III) EtOH solvato^[119], (e) nitrato de bis(N(4)-fenil-2-acetilpiridin-tiosemicarbazonato)-galio(III) DMSO solvato^[122], (f) nitrato de bis((E)-1-(1-(2-Piridil)etiliden)tiosemicarbazonato-N,N',S)-galio(III)^[123], (g) tetraclorogalato(III) de bis(2-acetilpiridin-4,4-dimetiltiosemicarbazonato)-galio(III)^[119], (h) nitrato de bis(3-aminopiridin-2-carbaldehído tiosemicarbazonato)-galio(III) EtOH solvato^[124], (i) nitrato de bis(N-(2-clorofenil)-N'-(1-(piridin-2-il)etiliden)carbamohidrazonotioato)-galio(III) hidratado^[101], (j) bis(2-acetilpiridin-4,4-dimetiltiosemicarbazonato)-dicloro-galio(III)^[119] y (k) Dicloro-((E)-1-(1-(piridin-2-il)etiliden)tiosemicarbazonato-N,N',S)-galio(III)^[120].

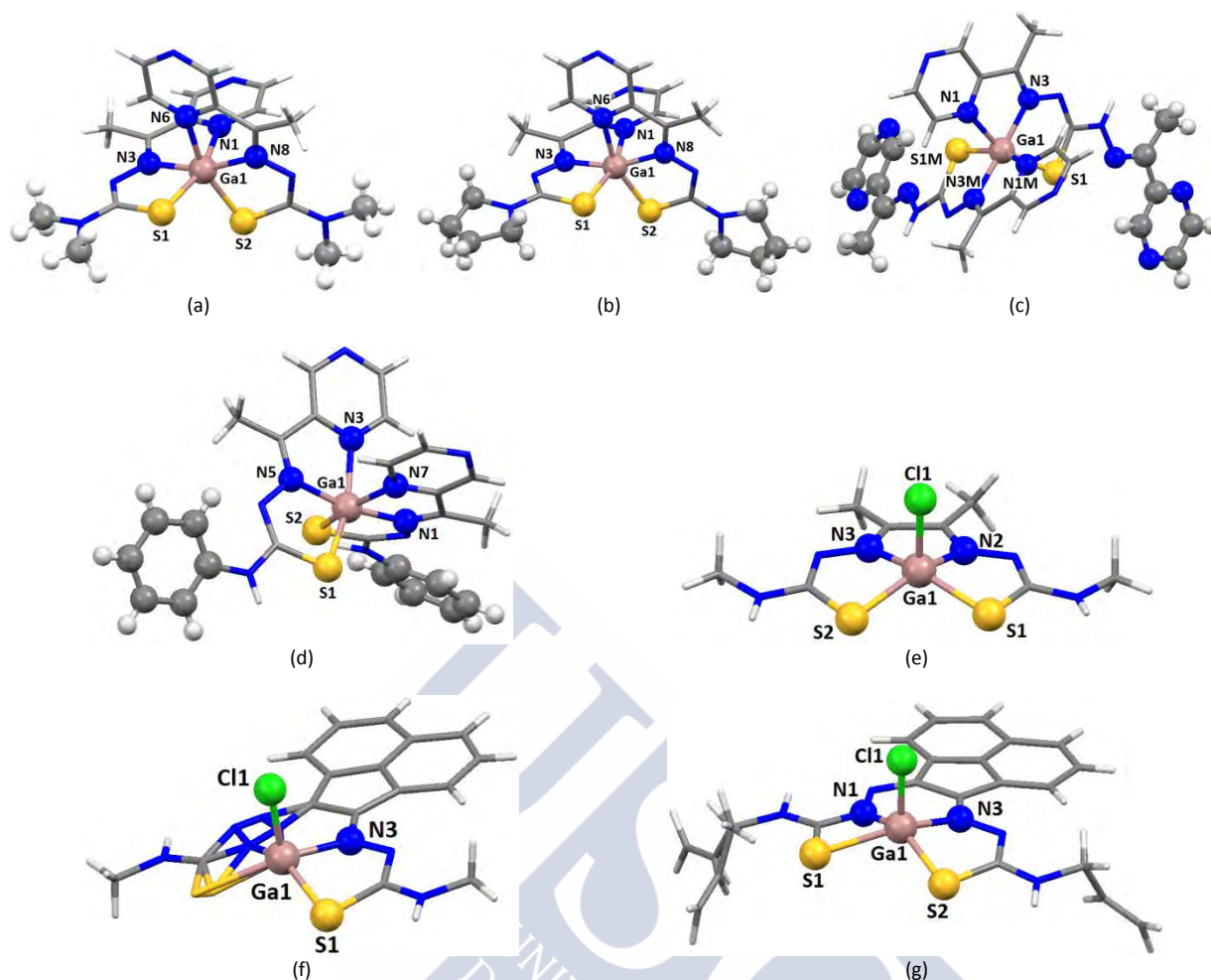


Figura 1.12- Estructuras cristalinas de (a) hexafluorofosfato de bis(N,N-dimetilacetilpirazina tiosemicarbonato-N,N',S)-galio(III)^[125], (b) hexafluorofosfato de bis(N-pirrolidinilacetilpirazina tiosemicarbonato-N,N',S)-gallium(III) cloroformo solvato^[125], (c) bis(N,2-bis(1-(pirazin-2-il)etiliden)hidrazincarbhidrazonotiolato)-galio(III)^[126], (d) nitrato de bis(N-fenil-N'-(1-(2-pirazinil)etiliden)carbomhidrazonotioato-N,N',S)-galio(III) monohidrato^[127], (e) (N',N''-butan-2,3-diiliden-bis(N-metilcarbomhidrazonotioato))-cloro-galio(III)^[128], (f) cloro-(N-metil-N'-(2-(((metilamino)(sulfanil)metilene)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-iliden)carbomhidrazonotioato)-galio(III) dimetilsulfóxido solvato^[128] y (g) (N-allyl-N'-(2-(((alilamino)(sulfanil)metilene)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-iliden)carbomhidrazonotioato)-cloro-galio(III) tetrahidrofurano solvato.^[128]

Hasta el momento sólo se han publicado dos estructuras de complejos de Ga(III) con ligandos semicarbazona: hexafluorofosfato de [bis-(2-acetilpiridina-N,N-dimetil-semicarbonato-N,N',O)-galio(III)] dietiléter solvato^[129] y nitrato de bis(3-etoxisalicilaldehído-semicarbonato)-galio(III) dihidratado^[22].

I.3- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

La administración de sales inorgánicas de Ga por vía intravenosa o subcutánea, en dosis de choque, está contraindicada en la mayoría de los casos debido a su toxicidad renal. Por otra parte, la administración oral es poco eficiente debido a la escasa absorción intestinal que presentan estas sales inorgánicas. De aquí el interés por encontrar nuevos complejos de galio con actividad biológica que soslayen estas limitaciones terapéuticas de sus compuestos.

Teniendo en cuenta dicho interés, y a la vista de la revisión estructural realizada para las semicarbazonas, que puso de manifiesto la escasez de datos para semicarbazonatos de galio, este trabajo se planteó como objetivo:

- Sintetizar, caracterizar estructuralmente y estudiar las propiedades biológicas de nuevos compuestos de coordinación de galio(III), utilizando semicarbazonas y tiosemicarbazonas como ligandos.

En la prosecución de este objetivo, se estructuró el trabajo de acuerdo a las siguientes etapas:

- 1.- Síntesis, purificación y caracterización en estado sólido y en disolución de semicarbazonas y tiosemicarbazonas de distintos grupos de compuestos carbonílicos.
- 2.- Estudio de la reactividad de estos ligandos frente a GaCl_3 , $\text{GaCl}_{3-x}(\text{AcO})_x$ y $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- 3.- Caracterización de los compuestos de Ga obtenidos, tanto en estado sólido como en disolución, mediante la determinación de sus puntos de fusión, espectroscopía infrarroja, análisis elemental y espectroscopía de RMN. En caso de obtenerse monocristales adecuados, estudio de los mismos por difracción de rayos X de monocristal.
- 4- Ensayar de modo preliminar la actividad anticancerígena de algunos de los productos obtenidos, mediante la determinación de su citotoxicidad frente a la línea celular HeLa-229.

1.4- BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 1990, 403.
- [2] A.J. Downs, D.G. Tuck, "Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", Editor A.J. Downs, 1993, Chapman and Hall, capítulos 1 y 8.
- [3] P.A.G. Hammersley, M.A. Zivanovic, *Nuklearmedizin*, **19**, 1980, 25.
- [4] L.R. Bernstein, *Pharmacol. Rev.*, **50**, No. 4, 1998, 665.
- [5] F. Silva, M^a.P.C. Campello, L. Gano, C. Fernandes, I.C. Santos, I. Santos, J.R. Ascenso, M.J. Ferreira, A. Paulo, *Dalton Trans.*, **44**, 2015, 3342.
- [6] A. G. Orpen, *Acta Cryst.*, **B58**, 398-406, 2002.
- [7] P.J. Brothers, R.J. Wehmschulte, M.M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S.R. Parkin, P.P. Power, *Organometallics*, **13**, 1994, 2792.
- [8] T. Matsumoto, H. Takamine, K. Tanaka, Yoshiki Chujo, *Org. Lett.*, **17**, 2015, 1593.
- [9] T.N. Sevastianova, M. Bodensteiner, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, T.V. Susliakova, I.S. Krasnova, A.Y. Timoshkin, *Dalton Trans.*, **42**, 2013, 11589.
- [10] Fabian Rei, Axel Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.*, **20**, 2014, 11800.
- [11] A. Schulz, A. Villinger, A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.*, **53**, 2014, 3183.
- [12] H.B. Mansaray, A.D.L. Rowe, N. Phillips, J. Niemeyer, M. Kelly, D.A. Addy, J.I. Bates, S. Aldridge, *Chem. Commun.*, **47**, 2011, 12295.
- [13] A. Devi, H. Sussek, H. Pritzkow, M. Winter, R.A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 2127.
- [14] I. Schranz, D.F. Moser, L. Stahl, R.J. Staples, *Inorg. Chem.*, **38**, 1999, 5814.
- [15] A. Boukhris, C. Lecomte, A. Coutsolelos, R. Guilard, *J. Organomet. Chem.*, **303**, 1986, 151.
- [16] A.V. Piskunov, I.V. Ershova, G.K. Fukin, I.A. Nauk, *SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)*, 2014, 916.
- [17] B. Luo, V.G. Young Jr., W.L. Gladfelter, *Chem. Commun.*, 1999, 123.
- [18] S.A. Duraj, A.F. Hepp, R. Woloszynek, J.D. Protasiewicz, M. Dequeant, T. Ren, *Inorg. Chim. Acta*, **365**, 2011, 54.
- [19] A.V. Piskunov, I.N. Meshcheryakova, A.V. Maleeva, A.S. Bogomyakov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **20**, 2014, 3252.
- [20] D.S. Kissel, J. Florian, C.C. McLauchlan, A.W. Herlinger, *Inorg. Chem.*, **53**, 2014, 3404.
- [21] J. Soleimannejad, S. Sheshmani, M. Solimannejad, E. Nazarnia, F. Hosseinabadi, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)*, **55**, 2014, 342.
- [22] D. Gambino, M. Fernandez, D. Santos, G.A. Etcheverria, O.E. Piro, F.R. Pavan, C.Q.F. Leite, I. Tomaz, F. Marques, *Polyhedron*, **30**, 2011, 1360.
- [23] C.F. Ramogida, J.F. Cawthray, E. Boros, C.L. Ferreira, B.O. Patrick, M.J. Adam, C. Orvig, *Inorg.*

- Chem.*, **54**, 2015, 2017.
- [24] X.M. Wang, R.Q. Fan, L.S. Qiang, W.Q. Li, P. Wang, H.J. Zhang, Y.L. Yang, *Chem. Commun.*, **50**, 2014, 5023.
- [25] M.A. Jakupec, B.K. Keppler, *Curr. Top. Med. Chem.*, **4**, 2004, 1575.
- [26] M.R. Kaluđerović, S. Gómez-Ruiz, B. Gallego, E. Hey-Hawkins, R. Paschke, G.N. Kaluđerović, *Eur. J. Med. Chem.*, **45**, 2010, 519.
- [27] N. Viola-Villegas, A. Vortherms, R.P. Doyle, *Drug Target Insights*, **3**, 2008, 13.
- [28] G.R. Lee, "Anemia: a Diagnostic Strategy". In *Wintrobe's Clinical Hematology*; 10th Ed.; Vol. 1; G.R. Lee, J. Foerster, J. Lukeus, F. Paraskevas, J.P. Greer, G.M. Rodgers, Williams & Wilkins: Baltimore, 1998; pp 908.
- [29] Y. Li, B. Liu, C. Zhao, B Yang, *Chin. J. Chem.*, **28**, 2010, 766.
- [30] W.R. Harris, V.L. Pecoraro, *Biochemistry*, **22**, 1983, 292.
- [31] G. Kubal, A.B. Mason, S.U. Patel, P.J. Sadler, R.C. Woodworth, *Biochemistry*, **32**, 1993, 3387.
- [32] H. Sun, M.C. Cox, H. Li, A.B. Mason, R.C. Woodworth, P.J. Sadler, *FEBS Lett.*, **422**, 1998, 315.
- [33] U.K. Turner, H. Wong, A.A. Noujaim, B.C. Lentle, J.R. Hill, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, **6**, 1979, 23.
- [34] F. Planas-Bohne, D.M. Taylor, J.R. Duffield, *In Vitro Cell Biochem. Funct.*, **3**, 1985, 217.
- [35] W. Feremans, W. Bujan, P. Neve, J.P. Delville, L. Schandene, *Am. J. Hematol.*, **36**, 1991, 215.
- [36] A. Gallamini, A. Biggi, A. Fruttero, F. Pugno, G. Cavallero, M. Pregno, M. Grasso, C. Farinelli, A. Leone, E. Gallo, *Eur. J. Nucl. Med.*, **24**, 1997, 1499.
- [37] F. Nejmeddine, M. Raphael, A. Martin, G. Le Roux, J.L. Moretti, N. Caillat-Vigneron, *J. Nucl. Med.*, **40**, 1999, 40.
- [38] Y. Tsuchiya, A. Nakao, T. Komatsu, M. Yamamoto, K. Shimokata, *Chest*, **102**, 1992, 530.
- [39] C.R. Chitambar, Z. Zivkovic-Gilgenbach, *Cancer Res.*, **50**, 1990, 1484.
- [40] J.S. Rasey, N.J. Nelson, M.S. Larson, *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.*, **18**, 1982, 661.
- [41] P. Collery, "Gallium compounds in cancer therapy. En: Fricker SP, editor. *Metals in health and disease.*", London: Chapman & Hall, 1994, capítulo 8.
- [42] P.A. Seligman, R.B. Schleicher, G. Siriwardana, J. Domenico, E.W. Gelfand, *Blood*, **82**, 1993, 1608.
- [43] C.R. Chitambar, P.A. Seligman, *J. Clin. Invest.*, **78**, 1986, 1538.
- [44] C.R. Chitambar, W.G. Matthaeus, W.E. Antholine, K. Graff, W.J. O'Brien, *Blood*, **72**, 1988, 1930.
- [45] C.R. Chitambar, J. Narasimhan, *Pathobiology*, **59**, 1991, 3.
- [46] C.R. Chitambar, J. Narasimhan, J. Guy, D.S. Sem, W.J. O'Brien, *Cancer Res.*, **51**, 1991, 6199.
- [47] J. Narasimhan, W.E. Antholine, C.R. Chitambar, *Biochem. Pharmacol.*, **44**, 1992, 2403.
- [48] J.S. Rasey, N.J. Nelson, S.M. Larson, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, **8**, 1981, 303.

- [49] X.P. Jiang, F. Wang, D.C. Yang, R.L. Elliott, J.F. Head, *In Vivo. Anticancer Res.* **22**, 2002, 2685.
- [50] A.Y. Bedikian, M. Valdivieso, G.P. Bodey, M.A. Burgess, R.S. Benjamin, S. Hall, E.J. Freireich, *Cancer Treat. Rep.*, **62**, 1978, 1449.
- [51] M.K. Samson, R.J. Fraile, L.H. Baker, R. O'Bryan, *Cancer Clin. Trials*, **3**, 1980, 131.
- [52] R.P. Warrell Jr., L. Danieau, C.J. Coonley, C. Atkins, *Cancer Treat. Rep.*, **71**, 1987, 47.
- [53] P. Collery, H. Millart, D. Lamiable, R. Vistelle, P. Rinjard, G. Tran, B. Gourdiere, C. Cossart, J.C. Bouana, C. Pechery, J.C. Etienne, H. Choisy, J.M. Dubois de Montrynaud, *Anticancer Res.*, **9**, 1989, 353.
- [54] P. Collery, H. Millart, J.P. Kleisbauer, D. Paillotin, G. Robinet, A. Durand, S. Claeysens, J.M. Legendre, A. Leroy, A. Rousseau, C. Pechery, S. Kochman, *Anticancer Res.*, **14**, 1994, 2299.
- [55] K. Kumar, S. Schniper, A. González-Sarrías, A.A. Holder, N. Sanders, D. Sullivan, W.L. Jarrett, K. Davis, F. Bai, N.P. Seeram, V. Kumar, *Eur. J. Med. Chem.*, **86**, 2014, 81.
- [56] A.V. Rudnev, L.S. Foteeva, C. Kowol, R. Berger, M.A. Jakupec, V.B. Arion, A.R. Timerbaev, B.K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 2006, 1819.
- [57] É.A. Enyedy, O. Dömötör, K. Bali, A. Hetényi, T. Tuccinardi, B.K. Keppler, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **20**, 2015, 77.
- [58] I. Romero-Canelón, P.J. Sadler, *Inorg. Chem.*, **52**, 2013, 12276.
- [59] R.U. Rhaq, J.P. Wereley, C.R. Chitambar, *Exp. Hematol.*, **23**, 1995, 428.
- [60] Y. Aoki, M.M. Lipsky, B.A. Fowler, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **106**, 1990, 462.
- [61] C.R. Chitambar, Z. Zivkovic, *Blood*, **69**, 1987, 144.
- [62] M.M. Berggren, L.A. Burns, R.T. Abraham, et al, *Cancer Res.*, **53**, 1993, 1862.
- [63] R.P. Warrell, R.S. Bockman, "Gallium for bone loss in cancer and metabolic bone diseases". En: Collery Ph, Poirier LA, Manfait M, Etienne JC, editores. *Metal ions in biology and medicine*, vol. 1. Paris: John Libbey Eurotext, (1990) 432.
- [64] L.H. Einhorn, B.J. Roth, R. Ansari., et al, *J. Clin. Oncol.*, **12**, 1994, 2271.
- [65] A.M. Senderowicz, R. Reid, D. Headlee, et al, *Urol. Int.*, **63**, 1999, 120.
- [66] A. Sandler, S. Fox, T. Meyers, et al, *Am. J. Clin. Oncol.*, **21**, 1998, 180.
- [67] R.P. Warrell Jr., *Cancer*, **80**, 1997, 1680.
- [68] Y. Hata, A. Sandler, P.J. Loehrer, et al, *Oncol. Res.*, **6**, 1994, 19.
- [69] M.S. Myette, H.L. Elford, C.R. Chitambar, *Cancer Letters*, **129**, 1998, 199.
- [70] P. Collery, F. Lechenault, E. Juvin, et al, "Synergistic effects between gallium chloride and vinorelbina on U937 malignant cell lines". En Collery P, Brätter P, negretti de Brätter P, Khassanova L, Etienne JC, editores. *Metal ions in Biology and Medicine*, vol. 5. Paris: John Libbey Eurotext, (1998) 588.

- [71] J.H. Lundberg, C.R. Chitambar, *Cancer Res.*, **50**, 1990, 6466.
- [72] C.R. Chitambar, J.P. Wereley, U.H. Riaz, *Cancer Res.*, **54**, 1994, 3224.
- [73] E. Verron, M. Masson, S. Khoshniat, L. Duplomb, Y. Wittrant, M. Baud'huin, Z. Badran, B. Bujoli, P. Janvier, J.C. Scimeca, J.M. Bouler and J. Guicheux, *Brit. J. Pharmacol.*, **159**, 2010, 1681.
- [74] P. Melnikova, A.R. Teixeira, A. Malzaca, M. de B. Coelho, *Mat. Chem. and Phys.*, **117**, 2009, 86.
- [75] O. Olakanmi, B.E. Britigan, L.S. Schlesinger, *Infect. Immun.*, **68**, 2000, 5619.
- [76] C. Alvarez-Ortega, I. Wiegand, J. Olivares, R.E.W. Hancock, J.L. Martinez, *Virulence*, **2**, 2011, 144.
- [77] S. Santos Costa, M. Viveiros, L. Amaral, I. Couto, *Open Microbiol. J.*, 2013, **7**(Suppl. 1), 59.
- [78] S.P. Valappil, H.H. P. Yiu, L. Bouffier, Ch.K. Hope, G. Evans, J.B. Claridge, S.M. Highama, M.J. Rosseinsky, *Dalton Trans.*, **42**, 2013, 1778.
- [79] D. Nayak, S. Lahiri, *Appl. Rad. Isotopes*, **54**, 2001, 189.
- [80] G. Bandoli, A. Dolmella, F. Tisato, M. Porchia, F. Refosco, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 2009, 56.
- [81] T. Mukai, J. Suwada, K. Sano, M. Okada, F. Yamamoto, M. Maeda, *Bioorg. & Med. Chem.*, **17**, 2009, 4285.
- [82] H.R. Maecke, M. Hofmann, U. Haberkorn, *J. Nucl. Med.*, **46**, 2005, 172s.
- [83] P.L. Zinzani, M. Magagnoli, F. Chierichietti, et al, *Ann. Oncol.*, **10**, 1999, 1181.
- [84] C.S. Cutler, M.C. Giron, D.E. Reichert, et al, *Nucl. Med. & Biol.*, **26**, 1999, 305.
- [85] M.R. Lewis, D.E. Reichert, R. Laforest, et al, *Nucl. Med. & Biol.*, **29**, 2002, 701.
- [86] A Manual of Laboratory and Diagnostic Tests. Fischbach, Frances T. Philadelphia, PA: lippincott-Raven Publishers, 1996.
- [87] Illustrated Guide to Diagnostic Tests. Springhouse, PA: Springhouse Corporation, 1998.
- [88] J. Benítez, L. Guggeri, I. Tomaz, G. Arrambide, M. Navarro, J. Costa Pessoa, B. Garat, D. Gambino, *J. Inorg. Biochem.*, **103**, 2009, 609.
- [89] F. Silva, F. Marques, I.C. Santos, A. Paulo, A.S. Rodrigues, J. Rueff, I. Santos, *J. Inorg. Biochem.*, **104**, 2010, 523.
- [90] R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Moya, I. García-Lema and G. Zaragoza, *Chem.–Eur. J.*, **14**, 2008, 500.
- [91] J.S. Casas, M.S. García-Tasende and J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **209**, 2000, 197.
- [92] A. Molter and F. Mohr, *Dalton Trans.*, **40**, 2011, 3754.
- [93] T. Ismail, D.D. Rossouw, P. Beukes, J.P. Slabbert, G.S. Smith, *Inorg. Chem. Comm.*, **33**, 2013, 154.
- [94] B. Shaabani, A. Khandar, M. Dusek, M. Pojarova and F. Mahmoudi, *Inorg. Chim. Acta*, **394**, 2013, 563.
- [95] M.X. Li, L.Z. Zhang, C.L. Chen, J.Y. Niu and B.S. Ji, *J. Inorg. Biochem.*, **106**, 2012, 117.

- [96] Z. Guo, G. Yang, F. Chu, S. Zhang, Y. Yu, *Chin. Med. Sci. J.*, **6**, 1991, 71.
- [97] Heloisa Beraldo, *Quim. Nova*, **27**, 2004, 461.
- [98] S. Manivannan, S. Dhanuskodi, *J. Cryst. Growth*, **257**, 2003, 305.
- [99] J.R. Dimmock, R.N. Puthucode, J. Tucheck, et al., *Drug Develop. Res.*, **46**, 1999, 112.
- [100] S.N. Pandeya, P. Yogeewary, J.P. Stables, et al., *Eur. J. Med. Chem.*, **5**, 2002, 266.
- [101] G.L. Parrilha, K.S.O. Ferraz, J.A. Lessa, K. Navakoski de Oliveira, B.L. Rodrigues, J.P. Ramos, E.M. Souza-Fagundes, I. Ott, H. Beraldo, *Eur. J. Med. Chem.*, **84**, 2014, 537.
- [102] V. Mishra, S.N. Pandeya, E. DeClercq, et al., *Pharm. Acta Helv.*, **73**, 1998, 215.
- [103] V. Mishra, S.N. Pandeya, E. DeClercq, et al., *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.*, **5**, 2002, 183.
- [104] R.W. Sidwell, J.H. Huffman, T.W. Schafer, C. Shipman, *Chemotherapy*, **36**, 1990, 58.
- [105] H. Cerecetto, R. Di Maio, G. Ibarri, et al., *Il Farmaco*, **53**, 1998, 89.
- [106] F.R. Pavan, P.I. da S. Maia, S.R.A. Leite, V.M. Deflon, A.A. Batista, D.N. Sato, S.G. Franzblau, C.Q.F. Leite, *Eur. J. Med. Chem.*, **45**, 2010, 1898.
- [107] I.H. Hall, O.T. Wong, J.M. Chapman, *Anticancer Drugs*, **6**, 1995, 147.
- [108] J.E.J.C. Graudo, N.L. Speziali, A. Abras, M. Horner, C.A.L. Filgueiras, *Polyhedron*, **18**, 1999, 2483.
- [109] L. Otero, P. Noblia, D. Gambino, H. Cerecetto, M. Gonzalez, R. Sanchez-Delgado, E.E. Castellano, O.E. Piro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 2003, 1033.
- [110] A.P. Rebolledo, O.E. Piro, E.E. Castellano, L.R.S. Teixeira, A.A. Batista, H. Beraldo, *J. Mol. Struct.*, **794**, 2006, 18.
- [111] P. Noblia, E.J. Baran, L. Otero, P. Draper, H. Cerecetto, M. Gonzalez, O.E. Piro, E.E. Castellano, T. Inohara, Y. Adachi, H. Sakurai, D. Gambino, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 322.
- [112] G.J. Palenik, D.W. Wester, U. Rychlewska, R.C. Palenik, *Inorg. Chem.*, **15**, 1976, 1814.
- [113] M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta*, **292**, 1999, 121.
- [114] A.E. Koziol, R.C. Palenik, G.J. Palenik, D.W. Wester, *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 2006, 2569.
- [115] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. Garcia-Tasende, F. Namor, A. Sanchez, J. Sordo, M.J. Vidarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 3742.
- [116] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. Garcia-Tasende, A. Sanchez, J. Sordo, M.J. Vidarte, *Inorg.Chim.Acta*, **357**, 2004, 2324.
- [117] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. Garcia-Tasende, A. Sanchez, J. Sordo, E.M. Vazquez-Lopez, M.J. Vidarte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 2003, 261.
- [118] A. Bino, N. Cohen, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, 210.
- [119] I.C. Mendes, M.A. Soares, R.G. dos Santos, C. Pinheiro, H. Beraldo, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, 2009, 1870.
- [120] J. Chan, A.L. Thompson, M.W. Jones, J. Peach, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 2010, 1140.

- [121] J.G. da Silva, L.S. Azzolini, S.M.S.V. Wardell, J.L. Wardell, H. Beraldo, *Polyhedron*, **28**, 2009, 2301.
- [122] Ying-Ju Fan, Jian-Ping Ma, Zhong-Xi Sun, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **63**, 2007, m2663.
- [123] C.R. Kowol, R. Trondl, P. Heffeter, V.B. Arion, M.A. Jakupec, A. Roller, M. Galanski, W. Berger, B.K. Keppler, *J. Med. Chem.*, **52**, 2009, 5032.
- [124] Ying-Ju Fan, Jian-Ping Ma, Zhong-Xi Sun, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **63**, 2007, m1540.
- [125] C.R. Kowol, R. Berger, R. Eichinger, A. Roller, M.A. Jakupec, P.P. Schmidt, V.B. Arion, B.K. Keppler, *J. Med. Chem.*, **50**, 2007, 1254.
- [126] Nan Zhang, Yanxue Tai, Mingxue Li, Pengtao Ma, Junwei Zhao, Jingyang Niu, *Dalton Trans.*, **43**, 2014, 5182.
- [127] C.R. Kowol, E. Reisner, I. Chiorescu, V.B. Arion, M. Galanski, D.V. Deubel, B.K. Keppler, *Inorg. Chem.*, **47**, 2008, 11032.
- [128] R.L. Arrowsmith, P.A. Waghorn, M.W. Jones, A. Bauman, S.K. Brayshaw, Z. Hu, G. Kociok-Kohn, T.L. Mindt, R.M. Tyrrell, S.W. Botchway, J.R. Dilworth, S.I. Pascu, *Dalton Trans.*, **40**, 2011, 6238.
- [129] C.R. Kowol, R. Eichinger, M.A. Jakupec, M. Galanski, V.B. Arion, B.K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.*, **101**, 2007, 1946.





II - REACTIVOS Y TÉCNICAS



II.1- REACTIVOS UTILIZADOS

II.1.1- Disolventes

- Acetona, *Normasolv* y *Merck*. Utilizada en síntesis y en pruebas de solubilidad.
- Acetonitrilo, *Panreac* y *J.T. Baker*. Utilizado en pruebas de solubilidad.
- Ácido acético glacial, *Panreac* y *Merck*. Utilizado en síntesis.
- Agua destilada. Utilizada en síntesis y ensayos biológicos.
- Cloroformo, *Normasolv*. Utilizado en pruebas de solubilidad.
- Diclorometano, *Normasolv*. Utilizado en pruebas de solubilidad.
- Dimetilsulfóxido, *Scharlau*. Utilizado en recristalización, y para la preparación de disoluciones para los ensayos de citotoxicidad.
- Dimetilsulfóxido deuterado, *Aldrich*. Utilizado en la preparación de muestras de RMN.
- Etanol, *Normasolv*.
- Etanol absoluto, *Normasolv*. Utilizado en síntesis.
- Éter dietílico, *Probus*. Utilizado en pruebas de solubilidad.
- DMEM (Dulbecco Modified Eagle's Medium). Medio de crecimiento celular.
- Fetal Calf Serum (FCS), *Biostar*, S.A.. Utilizado como medio de cultivo de crecimiento de las células.
- L-Glutamina, *Biostar*, S.A.. Utilizado como medio de cultivo de crecimiento de las células.
- Glutaraldehído, *Merck*. Utilizado para la fijación de las células a la placa.
- n-Hexano, *Sharlau*. Utilizado en pruebas de solubilidad.
- Metanol, *Normasolv*. Utilizado en síntesis, pruebas de solubilidad.
- Polietilenglicol, *Panreac*. Utilizado como disolvente en los ensayos biológicos.
- Tolueno, *Normasolv*. Utilizado en síntesis
- Violeta Cristal, *Panreac*. Utilizado como sistema de tinción celular.

II.1.2- Precursores orgánicos y reactivos comunes

- Clorohidrato de semicarbazida, 99 + %, *Aldrich*.
- Tiosemicarbazida, 99 + %, *Aldrich*.
- Piruvato sódico, 98 %, *Aldrich*.
- Ácido 2-cetobutírico, 99 %, *Aldrich*.
- Acetato de sodio para análisis, *Normapur*.
- Ácido 3-metil-2-oxobutanóico, sal sódica, 95 %, *Aldrich*.
- Ácido benzoilfórmico, 97 %, *Aldrich*.
- Ácido α -oxo-furanacético, 97%, *Fluka*.
- Ácido 3-indolglioxílico, 98%, *Aldrich*.

- Perclorato de tetrabutilamonio, 99%, *Fluka*.
- 1,10-Fenantrolina, 99 + %, *Aldrich*.
- 2,2'-Bipiridilo, 99+%, *Aldrich*.
- Hidróxido de sodio químicamente puro, 98 %, *Panreac*.
- Salicilaldehído, 98%, *Aldrich*.
- 2,4-Dihidroxibenzaldehído, 98%, *Aldrich*.
- 2-Hidroxi-1-naftaldehído, *Tech, Aldrich*.
- 4-Tert-butil-2,6-diformilfenol, 96%, *Aldrich*.
- Acetilacetato de metilo, 99 + %, *Aldrich*.
- Di-2-piridilcetona, 99%, *Aldrich*.
- 2,6-Diacetilpiridina, 99 %, *Aldrich*.
- 2-Acetilpiridina, 99 + %, *Aldrich*.
- 3-Oxo-pentanoato de metilo, 98 %, *Aldrich*.
- 2-Etil-acetoacetato de etilo, 90%, *Aldrich*.
- 2-Acetilbutirolactona, 98%, *Fluka*.
- 2-Bencil-3-oxo-butanoato de etilo, 97 + %, *Aldrich*.

II.1.3- Precursores metálicos

- Nitrato de Ga(III) monohidratado, 99.9 %, *Aldrich*.
- Tricloruro de galio, 99.99 %, *Aldrich*.
- Acetato de plata, 99%, *Fluka*.
- Iodometano, 99.5 %, *Aldrich*.
- Ioduro de talio(I), 99.999 %, *Aldrich*.
- Nitrato de plata, 99.0 + %, *Aldrich*.
- Nitrato de indio(III) pentahidratado, 99.99 %, *Aldrich*.
- Clorodiacetato de galio (III), $\text{GaCl}(\text{AcO})_2$: se preparó una disolución de 14 mmoles (2,45 g) de GaCl_3 en $\text{MeOH}_{\text{anhidro}}$, bajo atmósfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$, y se la hizo reaccionar con 20 mmoles de acetato de plata, agitando a temperatura ambiente durante 4h. Se obtuvo un precipitado copioso de AgCl que se filtró y secó ($M_{\text{AgCl}}=4,37\text{g}$, 30 mmoles). Se trabajó con la disolución resultante (67.5 mL, 0.207M).
- Hidróxido de dimetiltalio(I), $\text{TlMe}_2(\text{OH})$: ver Anexo1.2.1.

II.2- TÉCNICAS DE ESTUDIO UTILIZADAS

II.2.1- Determinación de puntos de fusión

El punto de fusión de los ligandos sintetizados en este trabajo se determinó con un aparato BÜCHI. En el caso de los complejos de Ga(III) preparados a partir de dichos ligandos, no se informan los puntos de fusión, ya que en la mayoría de los casos los bajos rendimientos de las reacciones de obtención de los complejos discutidos en este trabajo no permitieron realizar estos ensayos.

II.2.2- Análisis elemental

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

Los resultados obtenidos para cada compuesto, así como sus valores teóricos de acuerdo con la estequiometría propuesta en cada caso, se informan al final de cada síntesis.

II.2.3- Espectroscopia infrarroja

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

Los espectros IR se recogen en el Apéndice 2 de esta memoria, y la asignación de los mismos se recoge en los apartados correspondientes de la misma.

II.2.4- Difracción de rayos X de monocristal

En los casos en los que fue posible la obtención de monocristales adecuados para un análisis estructural mediante difracción de rayos X, se utilizaron los difractómetros Bruker Smart CCD1000 y Bruker Kappa-APEX II de la Unidad de Difracción de Rayos X de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela y, en algún caso, los difractómetros Enraf-Nonius CAD-4 y Enraf-Nonius Kappa CCD del Instituto de Física de San Carlos, de la Universidad de San Carlos, San Pablo, Brasil. Se realizaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[1] y absorción^[2-4]. Para la resolución y refinamiento de las estructuras se utilizó el paquete de programas SHELX97^[5]. Estas fueron resueltas o bien por métodos directos o por Patterson. Esto permitió determinar la posición de todos los átomos no hidrógeno, utilizando un refinamiento por mínimos cuadrados de F^2 usando parámetros de desplazamiento anisotrópico para todos los átomos excepto los de hidrógeno. Generalmente, los

átomos de hidrógeno fueron introducidos en posiciones calculadas y se refinaron utilizando un modelo rígido, excepto los hidrógenos mencionados en la Tabla II.1, que se localizaron a partir de los mapas de diferencias de Fourier, refinándose sus posiciones atómicas y factores de temperatura isotrópico sobre parámetros geométricos restringidos dependientes del átomo pesado al que están unidos.

Las figuras fueron generadas utilizando los programas ORTEP^[6], PLATON^[7] y MERCURY^[8]. Los datos cristalográficos y de refinado de todas las estructuras se recogen en el Apéndice 1.

Tabla II.1- Hidrógenos localizados a partir de los mapas de diferencias de Fourier para las estructuras discutidas en esta memoria.

Compuesto	N ² -H	N ¹ H ₂	Otros
H ₂ PSC			Los protones de los grupos ácidos: H12A, H22A y H32A
H ₂ IPSC			El protón H3 del grupo ácido
H ₃ INSC	H2A		El protón del grupo ácido, H2B, y el del grupo indol, H4
H ₂ αOFSC ^M	H2	H1A y H1B	El H del grupo ácido, H3, y los 3 del furanosilo
H ₂ αOFSC ^T			Los protones de los grupos ácidos, H13 y H23
H ₂ αOFTSC·H ₂ O			El protón H1 del grupo ácido y los de la molécula de agua de cristalización, H1w y H2w
[Ga(HCBSC)(CBSC)] (I)	H22	H11A, H11B, H21A, H21B	
[Ga(H ₂ INSC) ₂](NO ₃) ₂ ·2EtOH·0.38H ₂ O (II)			Los protones de las moléculas de etanol, H1s y H2s
[Ga(HαOFSC)(αOFSC)] (III)	H22	H11A, H11B, H21A, H21B	
[Ga(HαOFSC)(bipy)H ₂ O](NO ₃) ₂ ·1.6H ₂ O (IV)			Los protones de la molécula de agua coordinada, H5A y H5B
[Ga(HαOFSC)(H ₂ O) ₂ Cl] (V)			Los H de las moléculas de agua coordinadas, H13A, H13B, H15A, H15B, H16A, H16B, H17A y H17B
[Ga(HαOFTSC)(αOFTSC)]·H ₂ O (VI)	H12		
(H ₂ SSC·1/2MeOH)			H112 y H212 de los grupos OH refinados
(H ₂ STSC)			Todos los protones de la estructura
H ₃ XSSC·1/2H ₂ O			H3 y H2B de los grupos OH, y H1W del agua de cristalización
H ₃ XSTSC			H1 y H2A de los grupos OH
H ₂ NAFSC·3/2H ₂ O			Los H de las aguas, y H1A y H2A de los grupos OH
[Ga(HSSC) ₂]Cl·H ₂ O (VIII)			H1A y H1B del agua
[Ga(H ₂ XSSC) ₂](NO ₃) ₂ ·EtOH (IX)			H23 y H13A de los grupos OH no coordinados, y H1S del EtOH
[Ga(HNAFSC) ₂]Cl·2.25H ₂ O (X)	H22N y H12N	H11A, H11B, H21A y H21B	H11W y H12W del agua de cristalización
H ₂ BIPSC ⁺ NO ₃ ⁻		H1A y H1B	
HAPTSC·1/2H ₂ O			H1W y H2W del agua de cristalización
H ₂ DAPSC·MeOH			H4S del MeOH
H ₂ DAPTSC·MeOH			H4S del MeOH
[GaCl ₄]Cl(H ₂ BIPSC) ₂ (XIII)	H12 y H22		H14 y H24 de los grupos piridínico protonados
[Ga(HDAPSC)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O (XIV)			Los H de las moléculas de agua coordinadas y no coord., H3A, H3B, H4A, H4B, H1w y H2w
[TlMe ₂ (H ₂ O)(MASC _{dic})]·H ₂ O (XVII)			H11W, H12W, H21W, H22W de agua coordinada y de cristalización

Tabla II.1(continuación)- Hidrógenos localizados a partir de los mapas de diferencias de Fourier para las estructuras discutidas en esta memoria.

Compuesto	N ² -H	N ¹ H ₂	Otros
[TIME ₂ (HABLSC _{dic})]·H ₂ O (XVIII)		H1A y H1B	H3 del grupo OH, y H1W y H2W del agua de cristalización
[TIME ₂ (BMASC _{dic})] (XIX)		H1A y H1B	
[TIME ₂ (H ₂ INSC)]·2MeOH (XXII)			H1S y H2s de sendas moléculas de MeOH
HMMASC _{dic}			Todos refinados
HEMASC _{dic}			Todos refinados
HBASC _{dic}			Todos refinados, menos los protones de los metilos
H ₂ ABLSC _{dic}		H1A y H1B	El hidrógeno H3 del anillo pirazolona
HCBSC-Me·1/4H ₂ O			H1w y H2w del agua de cristalización
HBFS-C-Me			Todos refinados

Cuando se detalla la influencia de las interacciones tipo π - π stacking sobre la estructura macromolecular de los compuestos estudiados por difracción de rayos X de monocristal, se da el valor de los siguientes parámetros:

- **CgI** = centroide número I.
- α = ángulo diedro (°) entre los planos π_1 y π_2 .
- β = Ángulo (°) entre el segmento que une los centroides **CgI** y **CgJ**, y el vector normal al plano π_1 que pasa por **CgI**.
- γ = Ángulo (°) entre el segmento que une los centroides **CgI** y **CgJ**, y el vector normal al plano π_2 que pasa por **CgJ**.
- **Cg-Cg** = Distancia (Å) entre los centroides **CgI** y **CgJ**.
- **CgI_Perp** = Distancia (Å) perpendicular entre **CgI** y el plano que contiene a **CgJ**, π_2 .
- **CgJ_Perp** = Distancia (Å) perpendicular entre **CgJ** y el plano que contiene a **CgI**, π_1 .
- **Slippage** = Distancia (Å) entre **CgI** y la proyección de **CgJ** sobre el plano π_1 .

El significado de estos parámetros se ilustra en la **Figura II.1**.

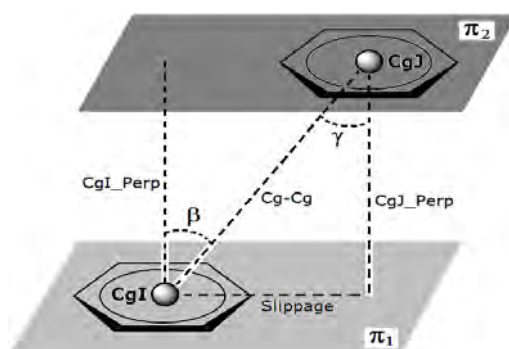


Figura II.1- Parámetros utilizados para describir las interacciones de tipo π - π stacking.

II.2.5- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

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

Los espectros, procesados con el paquete de software MestreC (versión 2.3a), se recogen en el *Apéndice 3*, y su asignación en los capítulos correspondientes de esta memoria.



II.3- BIBLIOGRAFÍA

- [¹] Bruker Analytical Instrumentation, SAINT: SAX Area Detector Integration (1996).
- [²] N.W. Alcock, *Cryst. Computing* ., 217 (1970).
- [³] G.M. Sheldrick, SADABS, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, (2002).
- [⁴] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 351 (1968).
- [⁵] G.M. Sheldrick, SHELX97, *An integrated system for solving and refining crystal structures from diffraction data*, University of Göttingen, Utrecht, Netherlands (1999).
- [⁶] L.J. Farrugia, ORTEP III for window, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 565 (1997).
- [⁷] A.L. Spek, PLATON 99, *A multipurpose crystallographic tool*, Utrecht University, Utrecht, Netherlands (1999).
- [⁸] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M.K. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson y R. Taylor, MERCURY, New software for searching the Cambridge Structural Database and visualising crystal structures, *Acta Crystallogr.*, **B58**, 389 (2002).







III- LIGANDOS DERIVADOS DE PRECURSORES

α -OXO-ÁCIDOS Y COMPLEJOS DE Ga (III)

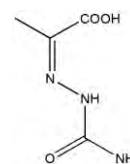


III.1- SÍNTESIS

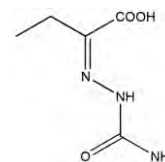
La síntesis de los ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados de compuestos carbonílicos utilizados en este trabajo es una adaptación de un método previamente descrito en la bibliografía^[1]. Se trata, en general, de la adición de una disolución alcohólica del compuesto carbonílico correspondiente sobre una disolución acuosa del clorhidrato de semicarbazida o sobre una suspensión de tiosemicarbazida en etanol, calentando la mezcla en un baño de agua durante un tiempo de 1 a 3 horas, con agitación magnética.

III.1.1- Síntesis de ligandos derivados de precursores α -oxo-ácidos

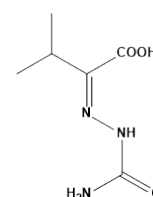
Semicarbazona del ácido pirúvico (H₂PSC): Sobre una disolución de 10 mmoles (1.10 g) de piruvato sódico en 15.0 mL de H₂O, se añadió una disolución de 10 mmoles (1.11 g) de clorhidrato de semicarbazida 15.0 mL de H₂O. La mezcla de reacción se mantuvo 1 h a reflujo y con agitación magnética. Se mantuvo en reposo toda la noche, apareciendo un precipitado blanco pulverulento, que se filtró y secó. Punto de fusión: 206 - 207 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 33.2, H 4.8, N 28.4; teóricos (calculados para C₄H₇N₃O₃) C 33.1, H 4.9, N 29.0. Parte de la muestra se recrystalizó en EtOH, obteniéndose un sólido cristalino cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X.



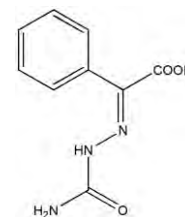
Semicarbazona del ácido 2-cetobutírico (H₂CBSC): Se disolvieron 10 mmoles (1.00 g) de ácido 2-cetobutírico y 10 mmoles (1.01 g) de clorhidrato de semicarbazida en 30.0 mL de H₂O. Se le agregaron 20 mmoles (1.50 g) de acetato de sodio y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 3 h. La disolución obtenida se dejó evaporar, a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido blanco cristalino de estequiometría H₂CBSC·1/2H₂O, cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X de monocristal. Punto de fusión: 181 - 184 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 35.7, H 6.1, N 24.7; teóricos (calculados para C₅H₇N₃O_{3.5}) C 35.7, H 6.0, N 25.0.



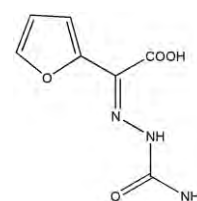
Semicarbazona del ácido 3-metil-2-oxo-butanóico (H₂IPSC): Se preparó una disolución de 13 mmoles (1.54 g) del ácido 3-metil-2-oxobutanóico en 30.0 mL de H₂O, y sobre ella se agregó una disolución de 13 mmoles (1.53 g) de clorhidrato de semicarbazida en 20.0 mL de H₂O. Se formó inmediatamente un sólido blanco muy fino, que no se redisolvió. Se dejó la mezcla de reacción a reflujo durante 3 h, transcurridas las cuales se filtró y secó el sólido obtenido aislándose un sólido cristalino cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X. Punto de fusión: 169 - 171 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 41.5, H 6.3, N 23.8; teóricos (calculados para C₆H₁₁N₃O₃) C 41.6, H 6.4, N 24.3.



Semicarbazona del ácido benzoilfórmico (H_2BFSC): Sobre una disolución de 10 mmoles (2.26 g) de ácido benzoilfórmico en 50.0 mL de H_2O , se agregó una disolución de 10 mmoles (1.11 g) de clorhidrato de semicarbazida en 20.0 mL de H_2O . Se dejó la mezcla de reacción a reflujo y con agitación magnética durante 2 h, obteniéndose un precipitado blanco pulverulento, que se filtró y secó. Punto de fusión: 207 - 208 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 52.6, H 4.4, N 20.4; teóricos (calculados para $C_9H_9N_3O_3$) C 52.2, H 4.4, N 20.3.

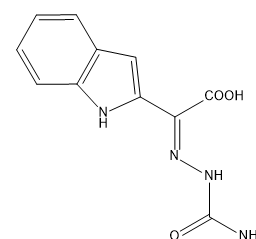


Semicarbazona del ácido α -oxo-furanacético ($H_2\alpha OFSC$): Sobre una disolución de 8 mmoles (1.49 g) de ácido α -oxo-furanacético en 30.0 mL de H_2O se añadió una disolución de 10 mmoles (1.11 g) de clorhidrato de semicarbazida en 20.0 mL de H_2O , formándose un precipitado blanco pulverulento, que se mantuvo con agitación magnética durante una hora, a temperatura ambiente. El sólido así obtenido se filtró y llevó a peso constante. Punto de Fusión: 184 - 185 °C (con descomposición). Datos Analíticos (%) experimentales: C 42.4, H 3.5, N 21.4; teóricos (calculados para $C_7H_7N_3O_4$) C 42.6, H 3.6, N 21.3.

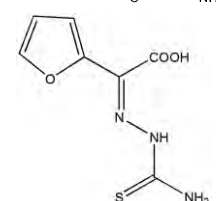


De las aguas madres precipitó un sólido cristalino incoloro, cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X de monocristal.

Semicarbazona del ácido 3-indolglioxílico (H_3INSC): Se preparó una suspensión de 8 mmoles (1.89 g) de ácido 3-indolglioxílico en 30.0 mL de H_2O . Sobre esta suspensión se agregó una disolución de 10 mmoles (1.11 g) de clorhidrato de semicarbazida en 12 mL de H_2O . La suspensión resultante se mantuvo a reflujo durante 3 horas, con agitación magnética. El sólido rojo resultante se filtró y secó. De las aguas madres se obtuvo un sólido cristalino amarillo, adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Punto de Fusión: 193 - 194 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 53.8, H 3.9, N 22.7; teóricos (calculados para $C_{11}H_{10}N_4O_3$) C 53.7, H 4.1, N 22.7.

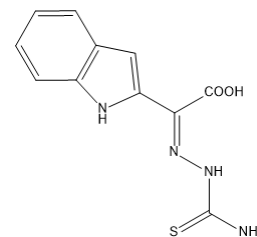


Tiosemicarbazona del ácido α -oxo-furanacético ($H_2\alpha OFTSC$): se disolvieron 7 mmoles (0.98 g) de ácido α -oxo-furanacético en 25.0 mL de EtOH. Sobre esta disolución se añadió una suspensión de 7 mmoles (0.64 g) de tiosemicarbazida en 25.0 mL de H_2O , y la disolución resultante se calentó a reflujo durante 1 h, con agitación magnética. De la disolución, tras 24 h en reposo a temperatura ambiente, precipitó un sólido cristalino de punto de fusión 163 - 164 °C, adecuado para su estudio



por difracción de rayos X de monocristal. Datos Analíticos (%): experimentales C 36.5, H 4.2, N 18.3, S 13.7; teóricos (calculados para $C_7H_7N_3O_3S \cdot H_2O$) C 36.4, H 3.9, N 18.2, S 13.9.

Tiosemicarbazona del ácido 3-indolglioxílico (H_3INTSC): Se disolvieron 8 mmoles (1.89 g) de ácido 3-indolglioxílico en 30.0 mL de EtOH, y sobre esta disolución se añadió una suspensión de 8 mmoles (0.91 g) de tiosemicarbazida en 20.0 mL de EtOH. La suspensión resultante se mantuvo a reflujo y con agitación magnética durante 4 horas, obteniéndose una disolución de color rojo. Por evaporación lenta del disolvente se obtuvo un sólido cristalino de punto de fusión 200 - 201 °C. Datos Analíticos (%): experimentales: C 50.2, H 4.1, N 21.3, S 11.4; teóricos (calculados para $C_{11}H_{10}N_4O_2S$): C 50.4, H 3.8, N 21.4, S 12.2.



III.1.2 - Síntesis de complejos de Ga(III) con ligandos derivados de α -oxo-ácidos

Ga(HPSC)(PSC): Se preparó una disolución de 1 mmol (0.17 g) de H_2PSC en 70.0 mL de $MeOH_{(anhidro)}$, se le agregó 1 mmol (0.33 g) de perclorato de tetrabutilamonio, y se agitó hasta disolución. Posteriormente, en atmósfera de N_2 , desde un embudo autocompensado, se le agregó gota a gota, una disolución de 0.5 mmoles (0.14 g) de $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$ en 20.0 mL de $MeOH_{(anhidro)}$. Al comenzar el agregado de Ga^{3+} , apareció una turbidez blanquecina, que se redisolvió a la media hora. Se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo durante 5 h, formándose un sólido blanco muy fino, cuya cantidad aumentó progresivamente durante el transcurso de la reacción. La suspensión obtenida se dejó en reposo 24 h, se filtró y secó. Datos Analíticos (%): experimentales C 26.5, H 3.1, N 23.2; teóricos (calculados para $GaC_8H_{11}N_6O_6$) C 26.9, H 3.1, N 23.5.

[Ga(HCBSC)(CBSC)]:

a) Una disolución de 0.6 mmoles (0.17 g) de $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$ en 30.0 mL de $MeOH_{(anhidro)}$ se agregó gota a gota sobre una disolución de 0.6 mmoles (0.20 g) de H_2CBSC en 21.0 mL de $MeOH_{(anhidro)}$ con un embudo autocompensado. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 5 h, en atmósfera de N_2 , y posteriormente se dejó en reposo 3 días. Al no haber precipitado alguno, se concentró hasta sequedad en línea de vacío y se redisolvió el sólido resultante en 30.0 mL de EtOH. La disolución obtenida se mantuvo a 4 °C, obteniéndose un sólido cristalino incoloro, cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X de monocristal. Punto de fusión: > 250 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 29.8, H 4.0, N 20.3; teóricos (calculados para $GaC_{10}H_{15}N_6O_6$) C 31.2, H 3.9, N 21.8.

b) Sobre una disolución de 1 mmol (0.16 g) de H_2CBSC en 20.0 mL de EtOH se agregó una disolución de 1 mmoles de $GaCl(AcO)_2$ en 10.0 mL de MeOH, gota a gota y con agitación magnética. Se dejó la mezcla de reacción a reflujo durante 3 h, y se concentró la disolución resultante en la línea de vacío, obteniéndose un sólido blanco pulverulento. Datos Analíticos (%): experimentales C 31.2, H 3.9, N 21.3; teóricos (calculados para $GaC_{10}H_{15}N_6O_6$) C 31.2, H 3.9, N 21.8.

$Ga(HBFSC)_2Cl$ y $Ga(HBFSC)(BFSC)$: Sobre una suspensión de 1 mmol (0.21 g) de H_2BFSC en 20.0 mL de EtOH se agregaron, gota a gota, 10.0 mL de una disolución 0.1 M de $GaCl(AcO)_2$ en MeOH. Se observó la disolución parcial del ligando, obteniéndose una suspensión blanquecina que se dejó 3 h a reflujo, con agitación magnética. A los 15 minutos de iniciado el reflujo, se produjo la disolución total del sólido en suspensión, tomando la disolución un color verde pálido. Por evaporación lenta de la mezcla de reacción, a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido blanco, que se filtró y secó. Datos Analíticos (%), correspondientes a la estequiometría $Ga(HBFSC)_2Cl$: experimentales C 42.5, H 2.7, N 15.2; teóricos (calculados para $GaC_{18}H_{16}N_6O_6Cl$) C 41.8, H 3.1, N 16.2.

El sólido anterior se recristalizó en EtOH. La disolución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido blanco pulverulento, que se ajusta a la estequiometría $Ga(HBFSC)(BFSC)$. Datos analíticos (%): experimentales C 45.4, H 3.1, N 17.3; teóricos (calculados para $GaC_{18}H_{15}N_6O_6$): C 44.9, H 3.1, N 17.5.

$Ga(HBFSC)Cl_2$: Sobre una disolución de 2 mmoles (0.51 g) de H_2BFSC en 40.0 mL de $EtOH_{(anhidro)}$ se añadió una disolución de 10 mmoles (1.80 g) de $GaCl_3$ en 20.0 mL de $EtOH_{(anhidro)}$ desde un embudo autocompensado. La disolución resultante, de color verde pálido, se mantuvo a reflujo y con agitación magnética, en atmósfera de N_2 , durante 5 h, formándose un sólido blanco muy fino, que se filtró y secó. Datos Analíticos (%): experimentales C 31.2, H 2.4, N 12.2; teóricos (calculados para $GaC_9H_8N_3O_3Cl_2$) C 31.2, H 2.3, N 12.1.

$[Ga(H\alpha OFSC)(H_2O)_2Cl]Cl$: se añadieron 5.0 mL de una disolución 0.16 M de $GaCl(AcO)_2$ en MeOH sobre una disolución de 0.8 mmoles (0.16 g) de $H_2\alpha OFSC$ en 20.0 mL de EtOH. La disolución dorada resultante se dejó a reflujo 3 h, con agitación magnética, obteniéndose una suspensión blanca. Se filtró el sólido obtenido y se secó, resultando ser el ligando libre. De las aguas madres se obtuvo, por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, un sólido cristalino de color naranja, apto para su estudio por difracción de rayos X monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C 22.4, H 2.7, N 10.7; teóricos (calculados para $GaC_7H_{10}N_3O_6Cl_2$) C 22.5, H 2.7, N 11.3.

[Ga(H α OFSC)(α OFSC)]:

a) Se preparó una disolución de 1 mmol (0.26 g) de nitrato de galio (III) monohidratado en 10.0 mL de EtOH. Esta disolución se añadió sobre una suspensión beige de 1 mmol (0.21 g) de H $_2\alpha$ OFSC en 20.0 mL del mismo disolvente, obteniéndose una disolución translúcida ligeramente dorada. La mezcla se reflujo durante 18 h, observándose al principio la aparición de opalescencia, seguida de redisolución de la misma (en torno a las 2 primeras horas) y una intensificación progresiva del color. Finalmente, la disolución se concentró por evaporación a presión reducida, obteniéndose un sólido pulverulento beige de estequiometría Ga(H $_2\alpha$ OFSC)(H α OFSC)(NO $_3$) $_2$ ·3H $_2$ O. Datos analíticos (%): experimentales C 29.4, H 2.8, N 16.9; teóricos (calculados para GaC $_{14}$ H $_{19}$ N $_8$ O $_{17}$) C 28.8, H 2.3, 16.8 N.

La recristalización del sólido antes descrito, realizada en MeOH, condujo a la obtención de un sólido pulverulento beige claro que parece ser una mezcla compleja de algún compuesto de Ga y el ligando libre, más disolvente. De la recristalización del sólido anterior en EtOH, por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido cristalino anaranjado de estequiometría [Ga(H α OFSC)(α OFSC)] cuya estructura se estudió por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C 36.1, H 2.6, N 17.4; teóricos (calculados para GaC $_{14}$ H $_{11}$ N $_6$ O $_8$) C 36.5, H 2.4, N 18.2.

b) Se preparó una disolución de 1 mmol (0.20 g) de H $_2\alpha$ OFSC en 15.0 mL de MeOH, y se le agregó 1 mmol (0.18 g) de 1,10-fenantrolina. Sobre esta disolución se añadió, gota a gota y con agitación magnética, 1 mmol de GaCl(AcO) $_2$ en 4.25 mL de MeOH. La disolución resultante se reflujo durante 5 h, transcurridas las cuales se dejó evaporar la disolución a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido beige de estequiometría Ga(H α OFSC) $_2$ Cl. Datos analíticos (%): experimentales C 34.7, H 2.9, N 16.3; teóricos (calculados para GaC $_{14}$ H $_{12}$ N $_6$ O $_8$ Cl) C 33.7, H 2.8, N 16.8.

Se recristalizó en EtOH el sólido antes caracterizado, obteniéndose por evaporación lenta de las aguas madres un producto naranja cristalino, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Se trata del mismo complejo, [Ga(H α OFSC)(α OFSC)], con la misma estructura cristalográfica que la obtenida en la síntesis del inciso anterior. Datos analíticos (%): experimentales C 36.1, H 2.6, N 17.4; teóricos (calculados para GaC $_{14}$ H $_{11}$ N $_6$ O $_8$) C 36.5, H 2.4, N 18.2.

Ga(H α OFSC) $_2$ Cl: además de obtenerse este compuesto como se ha descrito en el inciso b) de la síntesis anterior, se obtuvo también como se describe a continuación. Sobre una suspensión de 1 mmoles (0.20 g) de H $_2\alpha$ OFSC en 20.0 mL de EtOH se añadió 1 mmol de GaCl(AcO) $_2$ en 10.0 mL de MeOH. Al agregar la disolución de Ga $^{3+}$, se produjo la inmediata disolución del ligando en suspensión, adquiriendo la disolución una coloración dorada que persistió durante las 3 h en que se mantuvo a

reflujo la mezcla de reacción. Por evaporación lenta del disolvente, a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido de color beige. Datos analíticos (%): experimentales C 34.7, H 2.9, N 16.3; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cl}$) C 33.7, H 2.8, N 16.8.

$\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$: Se preparó una disolución de 1 mmol (0.20 g) de $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}$ en 20.0 mL de MeOH y se le agregó 1 mmol (0.16 g) de bipyridina. Sobre la solución beige obtenida se añadió, gota a gota, una disolución de 1 mmol (0.26 g) de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 10.0 mL de MeOH, formándose una suspensión blanquecina sobre la disolución dorada. Esta suspensión se mantuvo a reflujo durante 5 h, transcurridas las cuales se filtró y secó el sólido beige obtenido cuya estequiometría resulta ser $\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Datos analíticos (%): experimentales C 28.9, H 3.0, N 16.5; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{O}_{14}$): C 29.1, H 3.1, N 17.0.

De las aguas madres, por evaporación del disolvente a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido cristalino de estequiometría $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, de color anaranjado, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C 34.9, H 3.0, N 16.5; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{17}\text{H}_{19.2}\text{N}_7\text{O}_{12.6}$) C 34.4, H 3.3, N 16.5.

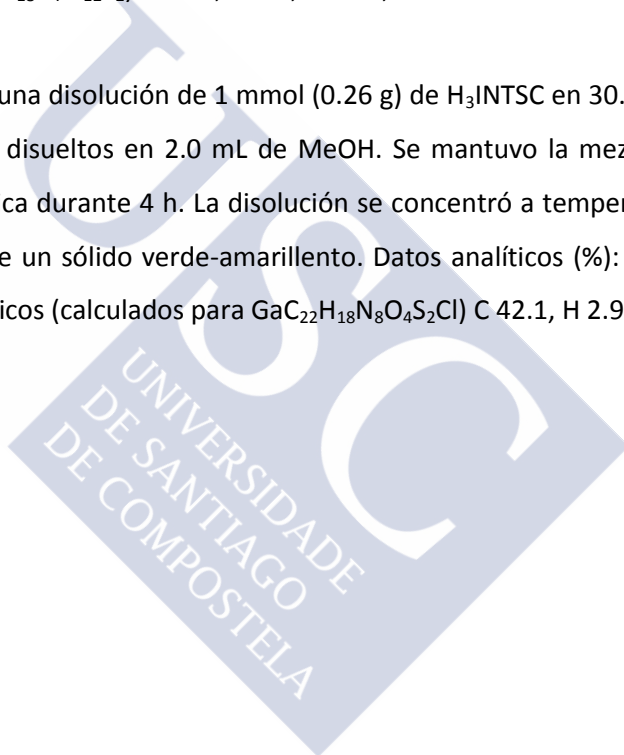
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 1/5\text{H}_2\text{O}$: Se preparó una suspensión de 2 mmoles (0.49 g) de H_3INSC g en 25.0 mL de EtOH. Sobre esta suspensión se añadió una disolución de 1 mmol (0.25 g) de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 10.0 mL de EtOH, y se dejó la mezcla de reacción a reflujo durante 5 h (a los 15 minutos de comenzado el calentamiento, se produjo la disolución total del sólido en suspensión, adquiriendo la disolución un color pardo rojizo). Por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido cristalino de color naranja, cuya estructura molecular fue estudiada por difracción de rayos X de monocristal, y que corresponde al complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$. El análisis elemental de la muestra, posterior al estudio estructural, corresponde a la estequiometría $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Datos analíticos (%): experimentales C 39.5, H 3.0, N 18.6; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_{12}$) C 39.1, H 3.6, N 18.6; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{26}\text{H}_{30.76}\text{N}_9\text{O}_{11.38}$) C 43.4, H 4.3, N 17.5. La diferencia entre las composiciones teóricas, y la comparación con el análisis experimental parece indicar que el complejo estudiado por difracción de rayos X de monocristal evolucionó con el tiempo al trihidrato, perdiendo las 2 moléculas de etanol que los solvataban.

$[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFTSC})(\alpha\text{OFTSC})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$: Se preparó una disolución de 1 mmol (0.21 g) de $\text{H}_2\alpha\text{OFTSC}$ en 25.0 mL de MeOH. Se le añadió, lentamente y con agitación magnética, 1 mmol de $\text{GaCl}(\text{AcO})_2$ disueltos en 5.0 mL de MeOH. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 5 h, transcurridas

las cuales se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido cristalino de color naranja, apto para su estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C 33.5, H 2.8, N 15.8, S 11.8; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{O}_7\text{S}_2$) C 32.9, H 2.6, N 16.4, S 12.5.

$\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFTSC})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Sobre una disolución de 0.7 mmoles (0.16 g) de $\text{H}_2\alpha\text{OFTSC}$ en 20.0 mL de MeOH, se añadió una cantidad equimolar de bipyridilo. Sobre la disolución resultante se agregó una disolución de 0.7 mmoles (0.19 g) de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 10.0 mL de MeOH. La disolución resultante se mantuvo a reflujo durante 4 h, en el transcurso de las mismas se formó un sólido beige, pulverulento, que se filtró y secó. Datos analíticos (%): experimentales C 27.9, H 2.8, N 16.1, S 10.6; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{O}_{12}\text{S}_2$) C 27.6, H 3.0, N 16.1, S 10.5.

$\text{Ga}(\text{H}_2\text{INTSC})_2\text{Cl}$: Sobre una disolución de 1 mmol (0.26 g) de H_3INTSC en 30.0 mL de MeOH se agregó 1 mmol de $\text{GaCl}(\text{AcO})_2$ disueltos en 2.0 mL de MeOH. Se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo y con agitación magnética durante 4 h. La disolución se concentró a temperatura ambiente y presión reducida, obteniéndose un sólido verde-amarillento. Datos analíticos (%): experimentales C 42.8, H 3.2, N 17.8, S 10.3; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Cl}$) C 42.1, H 2.9, N 17.8, S 10.2.



III.2 – DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

III.2.1 - Estructuras cristalinas de ligandos derivados de α -oxo-ácidos

En este apartado se describen las estructuras moleculares de las semicarbazonas derivadas de los ácidos pirúvico (H_2PSC), 2-cetobutírico (H_2CBSC), 3-metil-2-oxo-butírico (H_2IPSC), 3-indolglioxílico (H_3INSC) y α -oxo-furanacético ($H_2\alpha OFSC$) y la tiosemicarbazona derivada del ácido α -oxo-furanacético ($H_2\alpha OFTSC$). En las Figuras III.1 a III.7 se muestra el contenido de la unidad asimétrica de cada uno de estos ligandos. En la Tabla III.1 se recogen los datos cristalográficos correspondientes, y se enumeran en las Tablas III.2 y III.3 las distancias y ángulos de enlace más relevantes de sus respectivas estructuras.

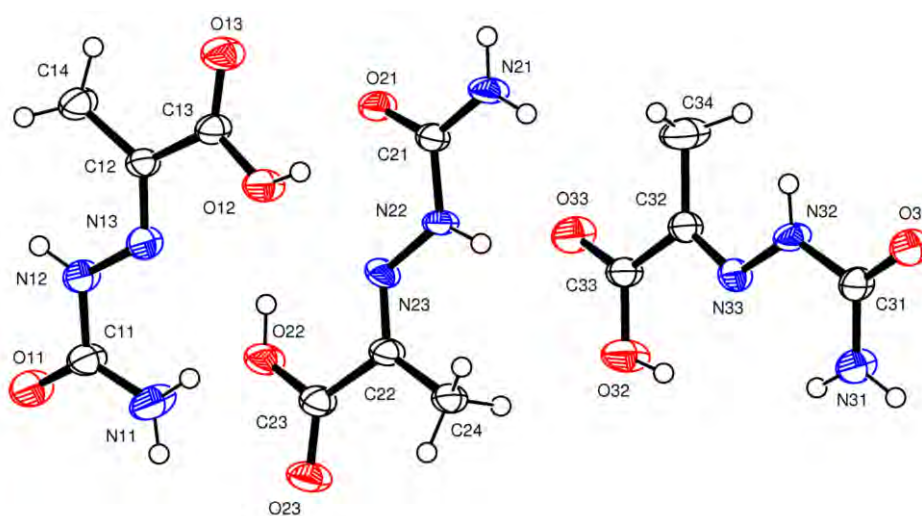


Figura III.1 - Unidad asimétrica de la semicarbazona del ácido pirúvico (H_2PSC).

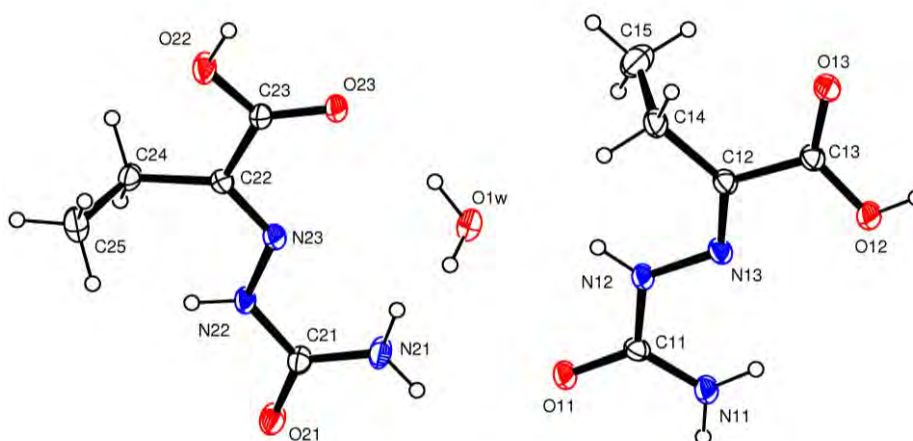


Figura III.2 - Unidad asimétrica del hemihidrato de la semicarbazona del ácido 2-cetobutírico ($H_2CBSC \cdot 1/2 H_2O$).

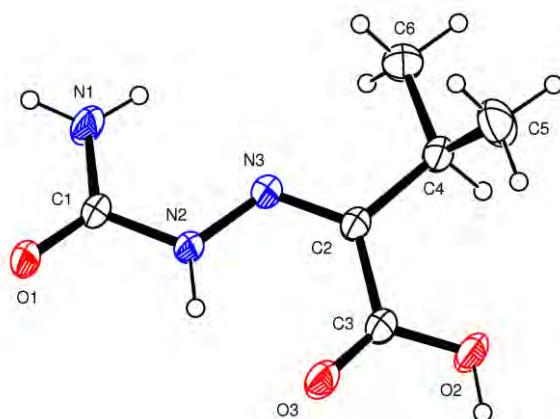


Figura III.3 - Unidad asimétrica de la semicarbazona derivada del ácido 3-metil-2-oxo-butírico (H_2IPSC).

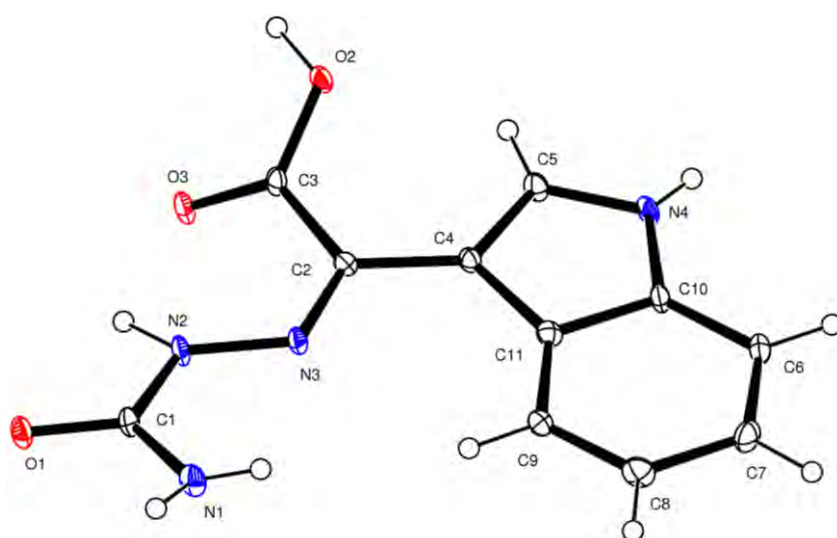


Figura III.4 - Unidad asimétrica de la semicarbazona del ácido 3-indolglioxílico (H_3INSC).

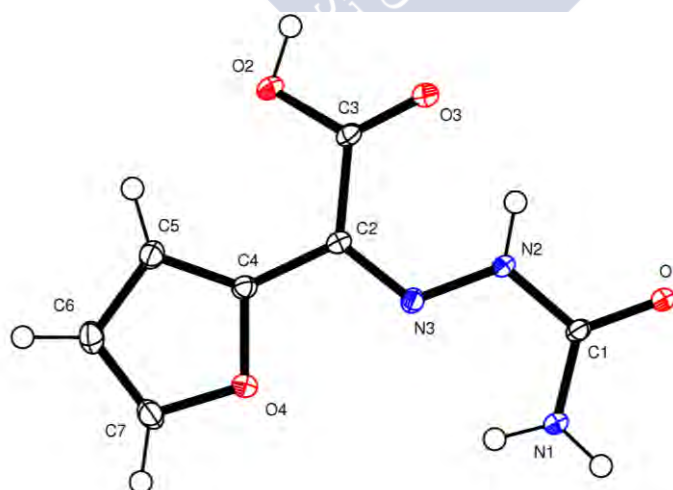


Figura III.5 - Unidad asimétrica de la semicarbazona del ácido α -oxo-furanacético, sistema cristalino: monoclinico ($H_2\alpha OFSC^M$).

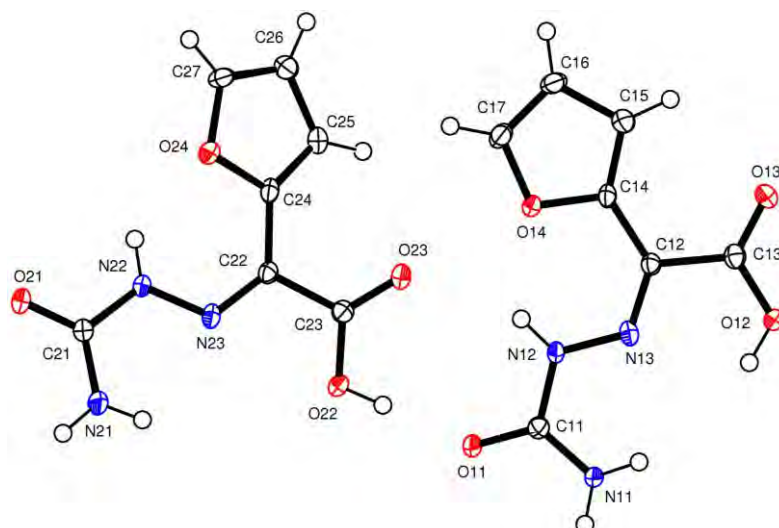


Figura III.6 - Unidad asimétrica de la semicarbazona del ácido α -oxo-furanacético, sistema cristalino: triclinico ($H_2\alpha OFSC^T$).

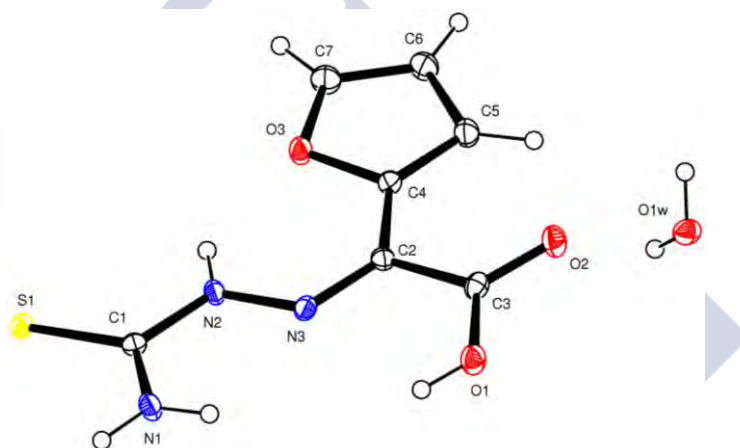


Figura III.7 - Unidad asimétrica del monohidrato de la tiosemicarbazona del ácido α -oxo-furanacético ($H_2\alpha OFTSC \cdot H_2O$).

Como se puede apreciar por inspección de las longitudes de enlace C1-O1 en la Tabla III.2, estos ligandos se encuentran principalmente en su forma cetamida, quedando esta distancia en el rango de 1.23 a 1.26 Å, típico de un enlace carbonílico. Por su parte, el resto tiosemicarbazona del ligando $H_2\alpha OFTSC$ presenta unos parámetros muy parecidos al resto de las tiosemicarbazonas presentadas en esta memoria (H_2STSC y H_3XTSC , Capítulo IV; $H_2DAPTSC$ y $HAPTSC$, Capítulo V).

Las distancias y ángulos de enlace interatómicas del resto semicarbazona son muy similares en esta serie de estructuras, y análogas a las encontradas habitualmente en la bibliografía^[2], aunque los ángulos de enlace muestran una dispersión mayor en sus valores que la observada para las longitudes de enlace.

Tabla III.1 - Datos cristalográficos de las semicarbazonas derivadas de α -oxo-ácidos.

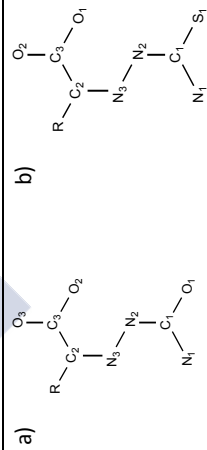
Ligando	H ₂ PSC	H ₂ CBSC·1/2H ₂ O	H ₂ IPSC	H ₃ INSC	H ₂ α OFSC ^M	H ₂ α OFSC ^T	H ₂ α OFTSC·H ₂ O
Fórmula	C ₄ H ₇ N ₃ O ₃	C ₁₀ H ₂₀ N ₆ O ₇	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₃	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₃	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	C ₇ H ₉ N ₃ O ₄ S
Masa Molecular	174.15	336.32	173.18	246.23	197.16	197.16	231.24
T (K)	293(2)	200(2) K	293(2)	296(2)	100.0 (1)	100(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073 A	0.71069	0.71073	0.71069	0.71073	0.71069
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Grupo Espacial	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	C2/c	P-1	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	7.3643(15)	7.3160(3)	7.851(5)	7.0139(5)	23.969(5)	7.8177(17)	9.060(5)
<i>b</i> (Å)	7.4217(15)	9.1392(5)	14.772(5)	10.8062(7)	3.690(5)	8.4101(19)	7.341(5)
<i>c</i> (Å)	17.352(4)	12.3621(5)	7.648(5)	13.8772(9)	21.077(5)	12.781(3)	15.552(5)
α (°)	84.09(3)	75.018(3)	90.000	90.000	90.000	94.293(4).	90.000
β (°)	79.05(3)	81.205(3).	104.937(5)	96.406(5)	121.693(5)	102.925(4)	96.461(5)
γ (°)	83.08(3)	79.407(3)	90.000	90.000	90.000	97.373(4)	90.000
V (Å ³)	921.2(3)	780.01(6)	857.0(8)	1045.24(12)	1586(2)	807.6(3)	1027.8(10)
Z	6	2	4	4	8	4	4
D _{calc.} (Mg/m ³)	1.570	1.432	1.342	1.565	1.651	1.622	1.494
μ (mm ⁻¹)	0.135	0.121	0.108	0.118	0.138	0.136	0.314
F(000)	456	356	368	512	816	408	480
Dimensiones (mm)	0.19x0.11x0.08	0.22x0.16x0.08	0.50x0.10x0.07	0.14x0.11x0.09	0.34x0.08x0.08	0.19x0.17x0.10	0.49x0.34x0.23
Intervalo θ (°)	1.20 a 26.47	3.16 a 27.50	2.68 a 26.40	2.39 a 25.68	2.00 a 30.94	2.46 a 27.88	2.64 a 26.37
Intervalos en <i>h, k, l</i>	-8,9; -9,9; 0,21	-9,9; -11,11; -15,15	-9,9; 0,18; 0,9	-8,8; 0,13; 0,16	-34,28; 0,5; 0,30	-10,9; -11,11; 0,16	-11,11; 0,9; 0,19
Nº reflex. medidas	9252	6521	6935	11560	9979	13885	14928
No. reflex. únicas	3146	3542	1826	1668	1993	3773	2127
R _{int}	0.0676	0.0556	0.0980	0.0467	0.0257	0.0397	0.0327
R	0.0833	0.0479	0.0876	0.0965	0.0391	0.0428	0.0468
R _w	0.2051	0.1097	0.1209	0.2828	0.1014	0.1094	0.1634
G.O.F.	0.991	1.004	1.120	1.215	1.048	1.114	1.109

Tabla III.2 - Longitudes de enlace (Å) más relevantes en las semicarbazonas y la tiosemicarbazona derivadas de α -oxo-ácidos.

	H_2PSC^a			H_2CBSC^a		H_2IPSC^a	H_3INSC^a	$H_2\alpha OFSC^{M,a}$	$H_2\alpha OFSC^{I,a}$		$H_2\alpha OFTSC-H_2O^b$
	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 3	Moléc. 1	Moléc. 2				Moléc. 1	Moléc. 2	
C1-O1	1.228(6)	1.239(6)	1.225(6)	1.252(2)	1.243(2)	1.238(4)	1.262(6)	1.2509(14)	1.242(2)	1.239(2)	C1-S1 1.693(3)
C1-N1	1.313(7)	1.331(6)	1.327(6)	1.325(2)	1.332(2)	1.320(4)	1.330(7)	1.3286(14)	1.325(3)	1.328(3)	C1-N1 1.307(4)
C1-N2	1.380(7)	1.370(6)	1.388(6)	1.354(2)	1.367(2)	1.365(4)	1.346(6)	1.3772(13)	1.384(3)	1.378(3)	C1-N2 1.374(3)
N2-N3	1.363(6)	1.358(5)	1.355(6)	1.362(2)	1.362(2)	1.355(3)	1.373(6)	1.3525(13)	1.355(2)	1.354(2)	N2-N3 1.355(3)
N3-C2	1.289(6)	1.277(6)	1.289(6)	1.292(2)	1.284(2)	1.284(4)	1.303(6)	1.3037(13)	1.295(3)	1.293(2)	N3-C2 1.300(3)
C2-C3	1.483(7)	1.509(7)	1.477(5)	1.497(3)	1.494(2)	1.495(4)	1.512(7)	1.5009(15)	1.506(3)	1.508(3)	C2-C3 1.501(4)
C3-O2	1.316(6)	1.330(6)	1.3268(4)	1.304(2)	1.307(2)	1.295(4)	1.311(6)	1.3196(14)	1.327(2)	1.320(2)	C3-O1 1.319(3)
C3-O3	1.217(6)	1.218(6)	1.225(4)	1.218(2)	1.223(2)	1.226(4)	1.224(6)	1.2167(15)	1.209(2)	1.211(2)	C3-O2 1.213(4)

Tabla III.3 - Ángulos de enlace ($^\circ$) más relevantes en las semicarbazonas y la tiosemicarbazona derivadas de α -oxo-ácidos.

	H_2PSC^a			$H_2CBSC-1/2H_2O^a$		H_2IPSC^a	H_3INSC^a	$H_2\alpha OFSC^{M,a}$	$H_2\alpha OFSC^{I,a}$		$H_2\alpha OFTSC-H_2O^b$
	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 3	Moléc. 1	Moléc. 2				Moléc. 1	Moléc. 2	
O1-C1-N1	124.2(5)	121.9(5)	124.8(5)	122.96(16)	122.81(18)	124.2(3)	121.6(5)	123.57(10)	123.25(18)	124.63(19)	S1-C1-N1 124.4(2)
N1-C1-N2	116.9(5)	115.8(4)	116.7(5)	119.43(17)	117.82(16)	117.6(3)	119.2(4)	117.28(10)	117.85(17)	116.39(17)	N1-C1-N2 117.6(2)
O1-C1-N2	118.9(5)	122.2(4)	118.5(5)	117.60(17)	119.37(17)	118.2(3)	119.1(4)	119.14(10)	118.89(18)	118.97(18)	S1-C1-N2 118.0(2)
C1-N2-N3	119.1(4)	117.9(4)	119.8(4)	118.56(16)	119.42(15)	118.4(3)	119.4(4)	118.29(9)	117.75(16)	119.60(17)	C1-N2-N3 119.0(2)
N2-N3-C2	117.6(4)	117.7(4)	117.1(4)	117.99(16)	117.97(15)	121.4(3)	118.6(4)	121.00(9)	122.31(17)	119.63(17)	N2-N3-C2 120.8(2)
N3-C2-C3	115.8(4)	112.8(4)	114.6(4)	114.38(17)	113.22(16)	123.4(3)	122.2(4)	122.96(10)	112.73(17)	115.73(17)	N3-C2-C3 113.2(2)
C2-C3-O3	121.5(5)	122.8(5)	121.7(3)	120.52(17)	124.76(17)	122.6(3)	122.2(4)	121.76(9)	122.91(18)	121.74(18)	C2-C3-O2 122.3(3)
C2-C3-O2	115.7(4)	118.0(4)	118.66(19)	115.06(16)	112.15(15)	113.9(3)	114.1(4)	114.88(10)	116.69(17)	114.18(17)	C2-C3-O1 118.0(2)
O3-C3-O2	122.7(5)	119.2(5)	119.60(17)	124.42(17)	123.09(17)	123.5(3)	123.7(5)	123.32(10)	120.38(18)	124.08(18)	O2-C3-O1 119.7(3)



Todas las estructuras de esta serie de ligandos presentan una planaridad muy pronunciada (como puede apreciarse en la Tabla III.4), aunque en algún caso los enlaces de hidrógeno presentes en las estructuras (vide infra) establezcan una configuración no planar, como en el caso de H₃INSC, en la que el grupo carboxílico (considerando el plano formado por los átomos C2 C3 O2 O3, con un rms=0.0062) presenta un ángulo de 36.02°(0.14) respecto al plano principal (formado por los átomos C1 C2 C4 C5 C6 C7 C8 C9 C10 C11 N1 N2 N3 N4 O1, con un rms=0.0687).

Tabla III.4 - Coeficientes de planaridad para los ligandos semicarbazona derivados de ácidos α -oxo-carboxílicos.

	Plano	Rms
H ₂ PSC	Moléc. 1 C11 C12 C13 C14 N11 N12 N13 O11 O12 O13	0.0946
	Moléc. 2 C21 C22 C23 C24 N21 N22 N23 O21 O22 O23	0.0472
	Moléc. 3 C31 C32 C33 C34 N31 N32 N33 O31 O32 O33	0.0805
H ₂ CBSC	Moléc. 1 C11 C12 C13 C14 N11 N12 N13 O11 O12 O13	0.1039
	Moléc. 2 C21 C22 C23 C24 N21 N22 N23 O21 O22 O23	0.0737
H ₂ IPSC	C1 C2 C3 C4 N1 N2 N3 O1 O2 O3	0.1361
H ₃ INSC	C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8 C9 C10 C11 N1 N2 N3 N4 O1 O2 O3	0.2264
H ₂ α OFSC ^M	C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 N1 N2 N3 O1 O2 O3 O4	0.1276
H ₂ α OFSC ^T	Moléc. 1 C11 C12 C13 C14 C15 C16 C17 N11 N12 N13 O11 O12 O13 O14	0.1048
	Moléc. 2 C21 C22 C23 C24 C25 C26 C27 N21 N22 N23 O21 O22 O23 O24	0.1822
H ₂ α OFTSC·H ₂ O	C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 N1 N2 N3 O1 O2 O3 S1	0.0693

La conformación respecto al enlace imínico C2-N3 no sigue una tendencia única en estos ligandos, estando determinada principalmente por los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares presentes en cada caso, y en menor medida por factores estéricos. Así, para los ligandos H₂PSC, H₂CBSC, H₂ α OFTSC y para la estructura triclinica del ligando H₂ α OFSC^T, se observa el conformero *E* respecto al enlace C2-N3, mientras que en el caso de los ligandos H₂IPSC, H₃INSC y de la estructura monoclinica de H₂ α OFSC^M la conformación respecto al enlace imínico es *Z*.

Respecto de la conformación en torno al enlace C1-N2, la presencia en todas las estructuras del enlace intramolecular N1-H...N3 hace que todos los ligandos de esta serie presenten el conformero *E* (a excepción de la molécula 2 de la unidad asimétrica del ligando H₂PSC, que tiene una conformación *Z* respecto a este enlace; la pérdida del enlace N1-H...N3 se ve compensada por la formación de 3 enlaces intermoleculares). En la Tabla III.5 se esquematizan estos resultados.

Tabla III.5 - Conformaciones de las semicarbazonas derivadas de ácidos α -oxo-carboxílicos respecto de los enlaces C2-N3 y C1-N2.

		C2-N3	C1-N2
	Moléc. 1	<i>E</i>	<i>E</i>
H₂PSC	Moléc. 2	<i>E</i>	<i>Z</i>
	Moléc. 3	<i>E</i>	<i>E</i>
	Moléc. 1	<i>E</i>	<i>E</i>
H₂CBSC	Moléc. 2	<i>E</i>	<i>E</i>
		<i>Z</i>	<i>E</i>
H₃INSC		<i>Z</i>	<i>E</i>
H₂αOFSC^M		<i>Z</i>	<i>E</i>
H₂αOFSC^T	Moléc. 1	<i>E</i>	<i>E</i>
	Moléc. 2	<i>E</i>	<i>E</i>
H₂αOFTSC·H₂O		<i>E</i>	<i>E</i>

Las distintas conformaciones anteriormente discutidas, junto con la presencia en estos ligandos de varios grupos dadores/aceptores de enlace de hidrógeno, le confieren a estas moléculas una gran flexibilidad, entendida como la capacidad de adoptar múltiples conformaciones de energía parecida. Esto hace que nos encontremos con unidades asimétricas que incluyen dos o tres moléculas, como en el caso de H₂PSC, H₂CBSC y H₂ α OFSC^T.

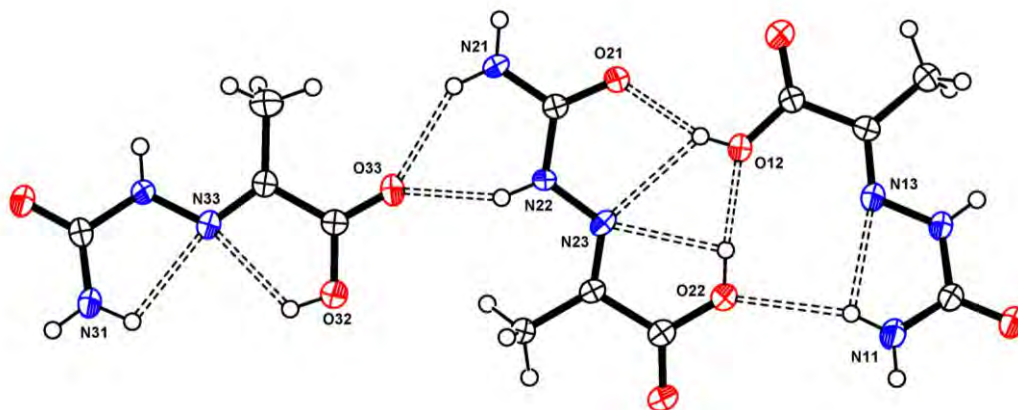
A continuación se comentan los enlaces de hidrógeno presentes en esta serie de estructuras. Como veremos, y de manera coherente con la conformación *E* respecto del enlace C1-N2 usual en todos estos ligandos, el enlace intramolecular N1-H...N3 está presente en todas las estructuras. Además, todos estos ligandos cuentan con al menos 3 grupos dadores de enlace de hidrógeno: N1H₂, N2-H y O2-H. Dado el gran número de enlaces de hidrógeno que esto propicia (y la dificultad para representar estos enlaces de manera clara en una sola figura que de ello resulta), en algunos casos se representan los enlaces de hidrógeno de un ligando en particular en dos figuras separadas, ya sea distinguiendo los enlaces de hidrógeno intramoleculares de los intermoleculares, o los que se dan entre átomos de la unidad asimétrica de los que incluyen moléculas generadas por las operaciones de simetría propias del grupo al que pertenece la estructura.

En la Tabla III.6 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del ligando H₂PSC, y en la Figura III.8 y III.9 se muestran dichos enlaces, intra e intermoleculares respectivamente, en sendas representaciones obtenidas utilizando el programa ORTEP^[3].

Tabla III.6 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) para H₂PSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O31 ⁱ	0.86	2.11	2.970(6)	173.4
N11-H11B...O22	0.86	2.56	3.341(6)	152.2
N11-H11B...N13	0.86	2.28	2.637(6)	105.2
N12-H12...O31 ⁱⁱ	0.86	2.24	3.091(6)	169.7
O12-H12A...O21	0.76(7)	1.87(7)	2.606(5)	162(7)
O12-H12A...N23	0.76(7)	2.41(6)	2.885(6)	122(6)
N21-H21A...O21 ⁱⁱⁱ	0.86	2.14	2.987(5)	168.5
N21-H21B...O33	0.86	2.24	2.994(6)	145.9
N22-H22...O33	0.86	2.02	2.814(6)	152.6
O22-H22A...O12	0.87(7)	1.92(7)	2.794(5)	174(7)
O22-H22A...N23	0.87(7)	2.32(7)	2.629(5)	101(5)
N31-H31A...O11 ^{iv}	0.86	2.24	3.050(6)	157.5
N31-H31B...N33	0.86	2.30	2.657(6)	104.8
N31-H31B...O23 ^v	0.86	2.30	3.128(6)	162.5
N32-H32...O11 ^{vi}	0.86	2.23	3.060(5)	163.5
O32-H32A...N33	0.86	2.167(4)	2.649(4)	115.33(11)
O32-H32A...O23 ^v	0.86	2.046(4)	2.784(4)	143.78(10)

ⁱ x, y, z+1; ⁱⁱ x, y+1, z+1; ⁱⁱⁱ -x, -y+2, -z+1; ^{iv} x, y-1, z-1; ^v -x+1, -y, -z+1; ^{vi} x, y, z-1.

**Figura III.8** - Enlaces de hidrógeno presentes en la unidad asimétrica del ligando H₂PSC.

Como ya se ha mencionado, la molécula 2 de esta estructura es la única de esta serie en la que no se observa el enlace intramolecular N1-H...N3. En la Figura III.8 se observa que para la posición relativa de las moléculas en la unidad asimétrica, la configuración Z respecto del enlace C1-N2 de la molécula 2 redundaba en un número elevado de parejas dador/aceptor de enlaces de hidrógeno intermoleculares con distancias adecuadas para la formación de los mismos, lo cual estabiliza la estructura y explica esta anomalía. De la misma manera se entiende porqué la molécula 1 no presenta el enlace intramolecular O12-H...N13, pero sí lo hacen las moléculas 2 y 3.

Los enlaces de hidrógeno que involucran moléculas pertenecientes a distintas unidades asimétricas se muestran en la Figura III.9.

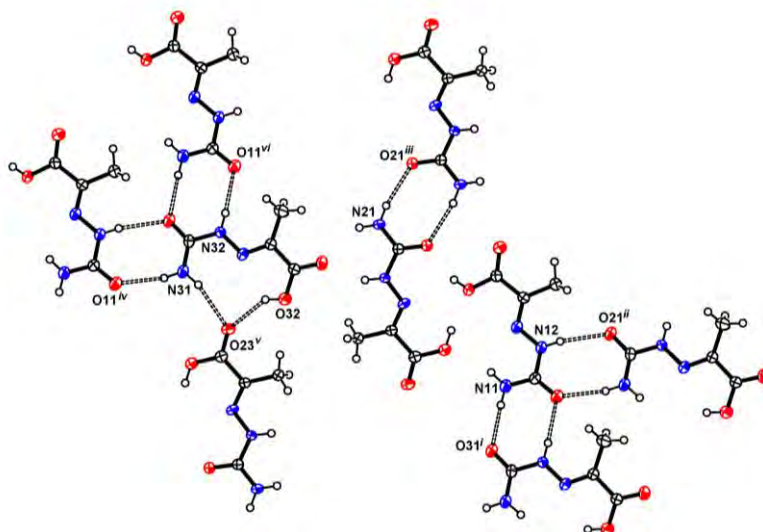


Figura III.9 - Enlaces de hidrógeno generados por simetría a partir de la unidad asimétrica de H_2PSC . ⁱ $x, y, z+1$; ⁱⁱ $x, y+1, z+1$; ⁱⁱⁱ $-x, -y+2, -z+1$; ^{iv} $x, y-1, z-1$; ^v $-x+1, -y, -z+1$; ^{vi} $x, y, z-1$.

La totalidad de los enlaces de hidrógeno presentes en esta estructura generan una red tridimensional como la representada en la Figura III.10, que podría describirse como un apilamiento de placas paralelas al plano ab , que se unen entre sí a través de los enlaces $N21-H21A \cdots O21^{iii}$, $N31-H31B \cdots O23^v$ y $O32-H32A \cdots O23^v$.

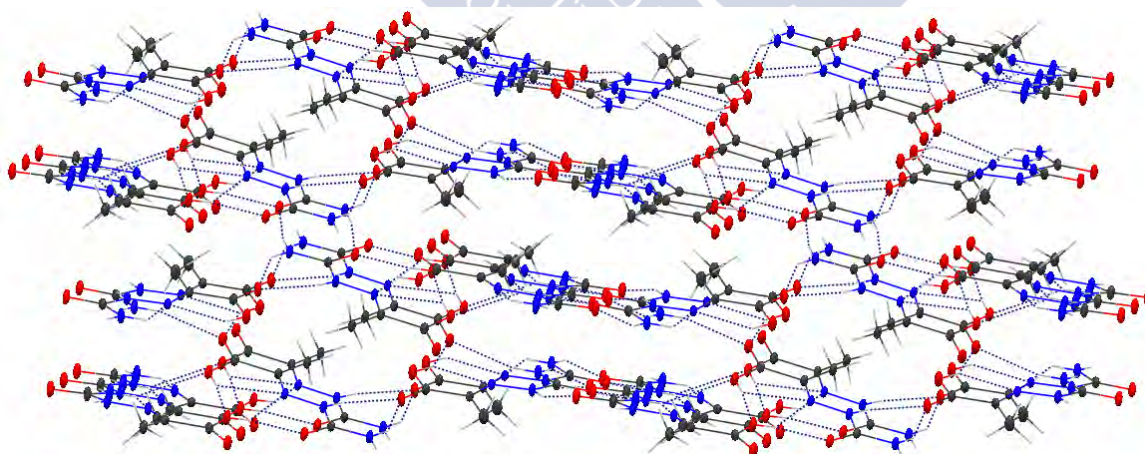


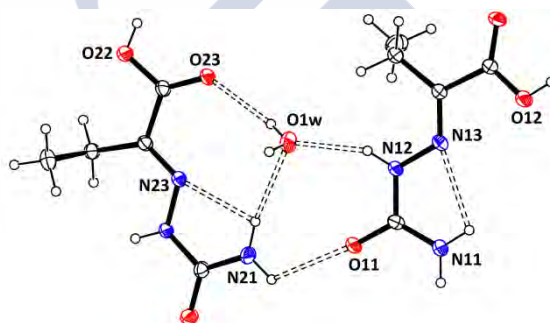
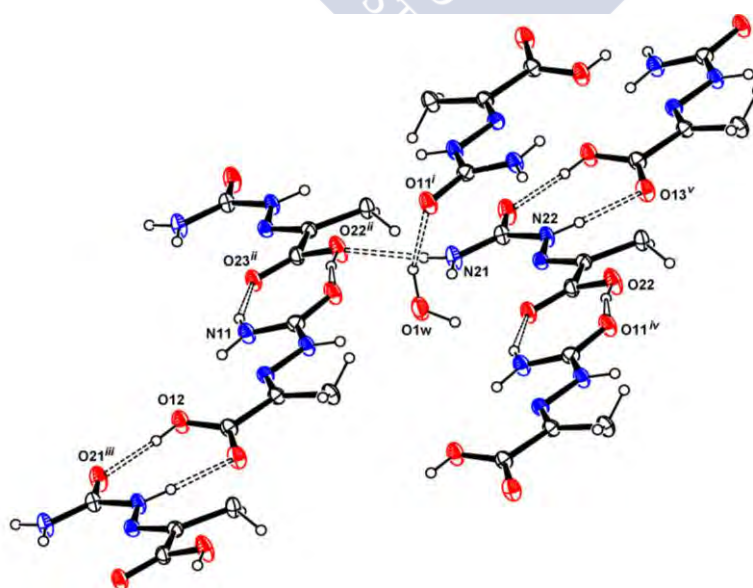
Figura III.10 - Estructura supramolecular del ligando H_2PSC .

En la Tabla III.7 se detallan los enlaces de hidrógeno que estabilizan la estructura del ligando H_2CBSC . Estas interacciones están representadas en las Figuras III.11 y III.12, y son responsables de la estructura supramolecular del ligando H_2CBSC , representada en la Figura III.13.

Tabla III.7 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) para H₂CBSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1W...O23	0.91	2.05	2.8501(19)	147.4
O1W-H2W...O11 ⁱ	0.96	2.00	2.866(2)	149.0
N11-H11A...O23 ⁱⁱ	0.88	2.19	3.0334(19)	159.2
N11-H11B...N13	0.88	2.33	2.658(2)	102.5
O12-H12...O21 ⁱⁱⁱ	0.84	1.75	2.5840(18)	170.4
N12-H12A...O1W	0.88	2.08	2.903(2)	155.1
N21-H21A...O11	0.88	2.56	3.045(2)	115.4
N21-H21A...O22 ⁱⁱ	0.88	2.37	3.249(2)	172.9
N21-H21B...O1W	0.88	2.32	3.176(2)	163.7
N21-H21B...N23	0.88	2.31	2.657(2)	103.6
O22-H22...O11 ^{iv}	0.84	1.68	2.4973(17)	165.0
N22-H22A...O13 ^v	0.88	2.09	2.939(2)	162.7

ⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱ x, y-1, z; ⁱⁱⁱ x+1, y, z-1; ^{iv} x, y+1, z; ^v x-1, y, z+1.

**Figura III.11.**- Enlaces de hidrógeno presentes en unidad asimétrica de la estructura del ligando H₂CBSC.**Figura III.12.**- Enlaces de hidrógeno intermoleculares generados por simetría a partir de la unidad asimétrica de H₂CBSC. ⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱ x, y-1, z; ⁱⁱⁱ x+1, y, z-1; ^{iv} x, y+1, z; ^v x-1, y, z+1.

Observando las dos figuras anteriores, vemos que el posible enlace de hidrógeno intramolecular O2-H...N3 no está presente en ninguna de las dos moléculas, adoptando el grupo OH una disposición que permite la existencia de dos enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Como puede apreciarse en la Figura III.13, la estructura supramolecular de la semicarbazona derivada del ácido 2-cetobutírico esta compuesta por una sucesión de bicapas infinitas. Los planos se unen mediante el enlace O1W-H2W...O11ⁱ formando bicapas, paralelas al plano (101), y tienen un espesor aproximado de 3.5 Å, habiendo entre ellas una separación de 3.0 Å aproximadamente. Los metilos terminales de los restos alquílicos se ubican entre cada plano de la estructura.

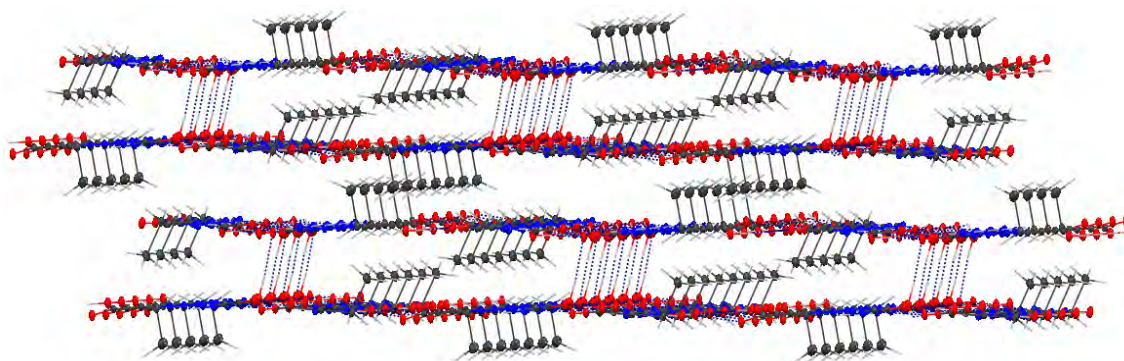


Figura III.13 - Estructura supramolecular del ligando H₂CBSC.

La Tabla III.8 recoge los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del ligando H₂IPSC. Estos enlaces se muestran en la Figura III.14.

Tabla III.8 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) presentes en la estructura de H₂IPSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O3 ⁱ	0.86	2.13	2.959(4)	160.5
N1-H1B...N3	0.86	2.27	2.621(4)	104.3
N2-H2...O3	0.90(3)	2.00(3)	2.638(3)	127(3)
O2-H2A...O1 ⁱⁱ	0.88(5)	1.66(5)	2.523(3)	168(4)

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

Además del habitual enlace intramolecular N1-H...N3, en esta estructura encontramos que la configuración Z respecto al enlace C2-N3 permite la existencia del enlace intramolecular N2-H...O3. Además de estas interacciones intramoleculares, existen dos enlaces intermoleculares que dan lugar a la formación de cadenas infinitas en zigzag, paralelas al eje b. La forma ondulada de estas cadenas permite un alto grado de empaquetamiento de la estructura, como se muestra en la Figura III.15.

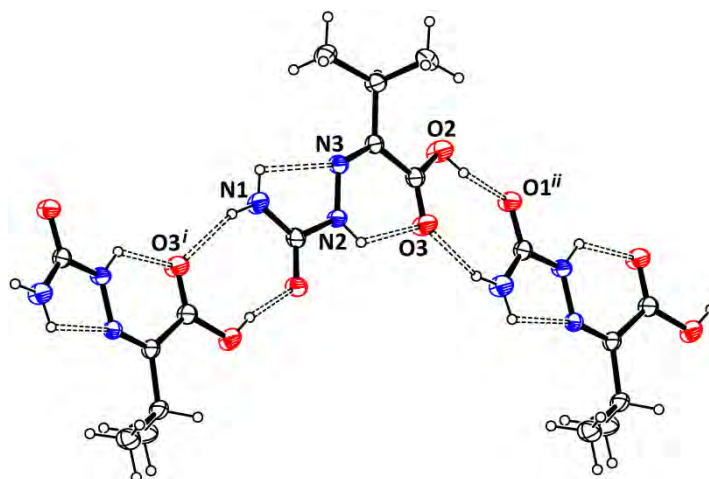


Figura III.14 - Enlaces de hidrógeno de la estructura de H_2IPSC . ⁱ $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

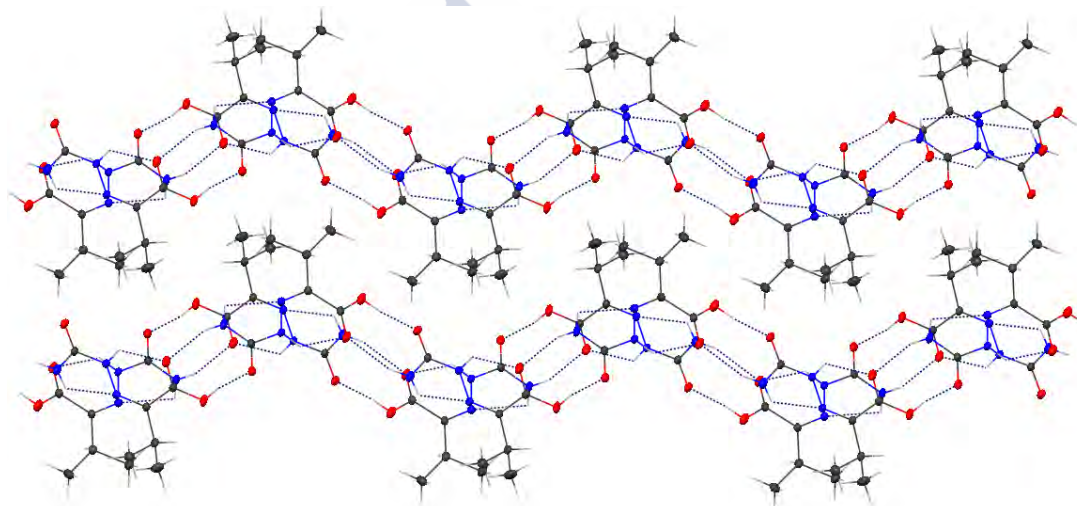


Figura III.15 - Estructura supramolecular de H_2IPSC , vista a lo largo del eje c.

En la Tabla III.9 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del ligando H_3INSC , y en la Figura III.16 se muestran dichos enlaces.

Tabla III.9 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) presentes en la estructura de H_3INSC .

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
N1-H1A...N3	0.86	2.34	2.671(6)	103.3
N1-H1B...O3 ⁱ	0.86	2.41	3.070(5)	134.3
N2-H2A...O3	1.01(7)	2.06(7)	2.666(5)	116(5)
N2-H2A...O2 ⁱⁱ	1.01(7)	2.46(7)	3.258(5)	135(5)
O2-H2B...O1 ⁱⁱⁱ	0.91(2)	1.68(2)	2.574(5)	170(7)
N4-H4N...O1 ^{iv}	0.73(6)	2.17(6)	2.882(6)	167(6)

ⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; ^{iv} $x, y+1, z$.

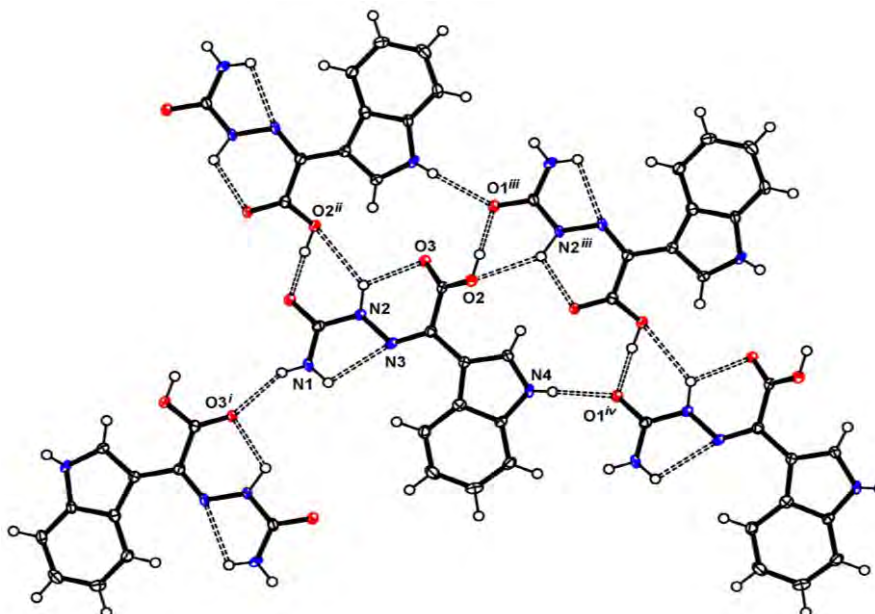


Figura III.16 - Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de H_3INSC . ⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; ^{iv} $x, y+1, z$.

Al igual que para el ligando H_2IPSC , en esta estructura encontramos el isómero Z (respecto del enlace C2-N3), y volvemos a encontrar el enlace intramolecular N2-H...O3. Los enlaces intermoleculares presentes en esta estructura generan un arreglo supramolecular en forma de capas paralelas al plano bc. Entre estas capas se acomodan los restos aromáticos, como puede observarse en la Figura III.17.

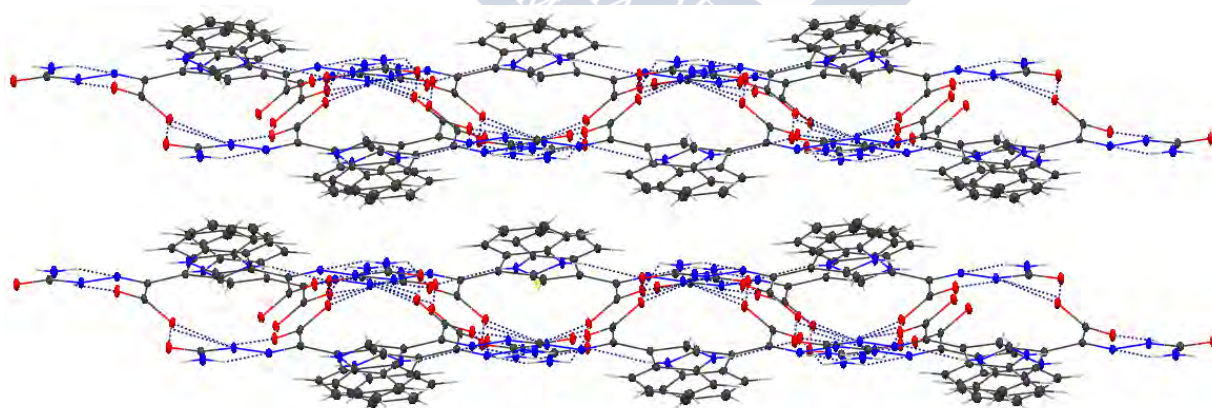


Figura III.17 - Estructura supramolecular de H_3INSC .

Como ya se ha dicho, para el ligando $H_2\alpha OFSC$ se han obtenido dos muestras diferentes pertenecientes a los sistemas monoclinico y triclinico. A continuación se discuten los enlaces de hidrógeno presentes en cada una de ellas, recogiéndose estos en las Tablas III.10 y III.11, y en las Figuras III.18 y III.20, respectivamente.

Tabla III.10 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) presentes en la estructura de $H_2\alpha OFSC^M$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
N1-H1A...O1 ⁱ	0.862(17)	2.029(17)	2.8908(14)	177.1(17)
N1-H1B...N3	0.881(17)	2.246(15)	2.6280(14)	105.9(12)
N2-H2...O3	0.903(18)	1.946(18)	2.6137(13)	129.3(15)
N2-H2...O3 ⁱⁱ	0.903(18)	2.559(18)	3.0262(19)	112.9(14)
N2-H2...O3 ⁱⁱⁱ	0.903(18)	2.459(19)	3.211(2)	140.9(15)
O2-H3...O1 ⁱⁱ	0.936(19)	1.69(2)	2.6214(12)	170.4(19)

ⁱ -x+1/2, -y+3/2, -z+2; ⁱⁱ -x+1/2, y-1/2, -z+3/2; ⁱⁱⁱ -x+1/2, y+1/2, -z+3/2.

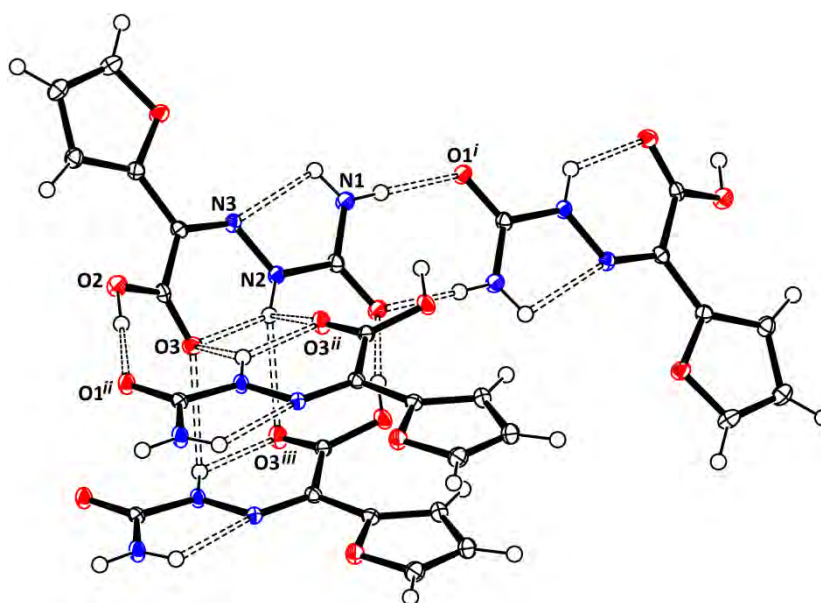

Figura III.18 - Enlaces de hidrógeno del ligando $H_2\alpha OFSC^M$. ⁱ -x+1/2, -y+3/2, -z+2; ⁱⁱ -x+1/2, y-1/2, -z+3/2; ⁱⁱⁱ -x+1/2, y+1/2, -z+3/2.

Tabla III.11 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) presentes en la estructura de $H_2\alpha OFSC^T$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
N11-H11A...O11 ⁱ	0.86	2.05	2.907(2)	175.1
N11-H11B...O21 ⁱⁱ	0.86	2.12	2.940(2)	158.7
N11-H11B...N13	0.86	2.29	2.638(2)	104.1
N12-H12...O14	0.86	2.05	2.672(2)	128.6
N12-H12...O23	0.86	2.32	3.100(2)	151.7
O12-H13...O21 ⁱⁱ	0.89(3)	1.89(4)	2.677(2)	148(3)
O12-H13...N13	0.89(3)	2.21(3)	2.603(2)	106(3)
N21-H21A...O13 ⁱⁱⁱ	0.86	2.28	3.006(2)	142.6
N21-H21B...N23	0.86	2.28	2.639(2)	104.9

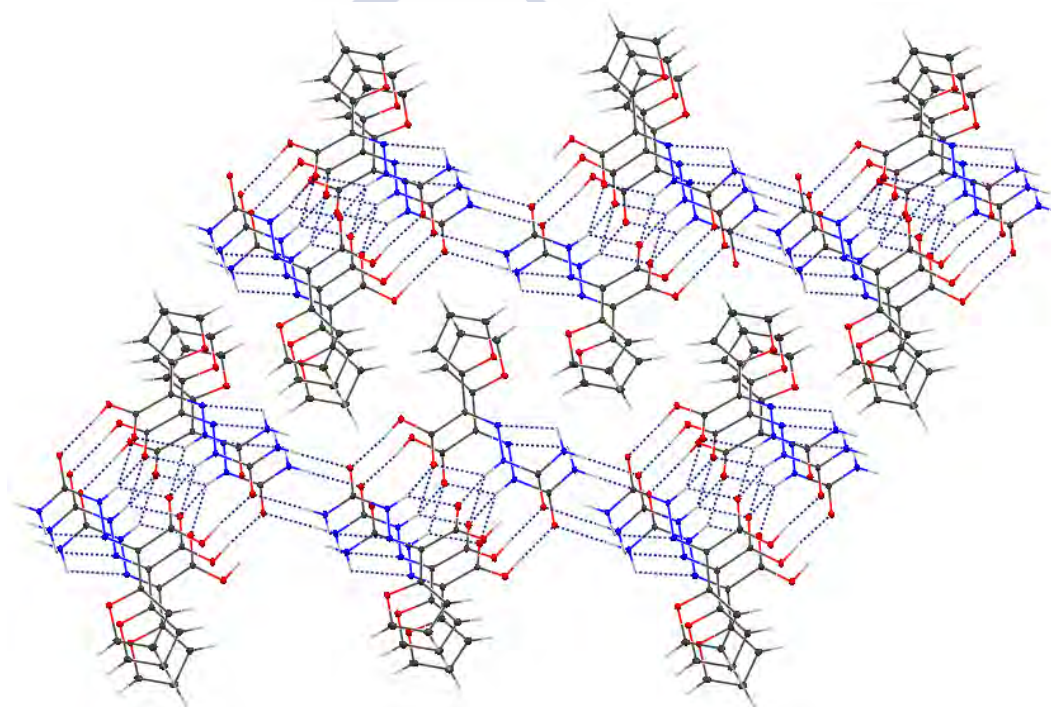
ⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱ x+1, y, z+1; ⁱⁱⁱ x-1, y-1, z-1.

Tabla III.11 (continuación)- Enlaces de hidrógeno (Å y °) presentes en la estructura de $H_2\alpha OFSC^T$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N22-H22...O12 ^{iv}	0.86	2.25	2.938(2)	136.8
N22-H22...O24	0.86	2.06	2.656(2)	126.2
O22-H23...O11	0.87(3)	1.76(3)	2.623(2)	179(3)

^{iv} x-1, y, z-1.

La estructura del ligando $H_2\alpha OFSC^M$ contiene al confórmero Z (respecto al enlace imínico) y los enlaces intramoleculares N2-H...O3 y N1-H...N3. Además de estas interacciones intramoleculares, en esta estructura existen cuatro enlaces de hidrógeno intermoleculares. Este conjunto de interacciones estabiliza una estructura supramolecular compuesta por planos extendidos paralelos al plano bc, entre los cuales se acomodan los restos furanosilo, como puede apreciarse en la Figura III.19.

**Figura III.19** - Estructura supramolecular del ligando $H_2\alpha OFSC^M$.

Como puede verse en la Figura III.20, en la estructura de $H_2\alpha OFSC^T$ las dos moléculas del ligando se encuentran en una configuración E respecto al enlace C2-N3, configuración estabilizada por el enlace intramolecular N2-H...O4. También está presente el enlace de hidrógeno intramolecular O12-H13...N13 (aunque en la molécula 2 no se encuentra el enlace análogo, ya que es más favorable el establecimiento de una interacción intermolecular, con un ángulo <(DHA) más relajado), y el habitual enlace N1-H...N3.

puede verse en la Figura III.23, los enlaces $O1-H\cdots O1w^i$, $N1-H\cdots O1w^i$, $O1w-H\cdots O2$ y $O1w-H\cdots S1^{iii}$ extienden la estructura en cadenas, paralelas al eje b .

Tabla III.12 - Enlaces de hidrógeno (Å y $^\circ$) presentes en la estructura de $H_2\alpha OFTSC \cdot H_2O$.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
$O1-H1\cdots N3$	0.82(4)	2.31(3)	2.636(3)	104(3)
$O1-H1\cdots O1w^i$	0.82(4)	1.88(4)	2.653(3)	158(3)
$N1-H1A\cdots N3$	0.86	2.29	2.637(4)	104.6
$N1-H1A\cdots O1w^i$	0.86	2.06	2.887(3)	160.8
$N1-H1B\cdots S1^{ii}$	0.86	2.52	3.368(3)	171.4
$O1w-H1w\cdots O2$	0.81(4)	1.99(4)	2.760(3)	159(4)
$N2-H2\cdots O3$	0.86	2.01	2.660(3)	131.7
$O1w-H2w\cdots S1^{iii}$	0.81(4)	2.50(4)	3.289(2)	167(3)

ⁱ $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x, -y+2, -z+1$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$.

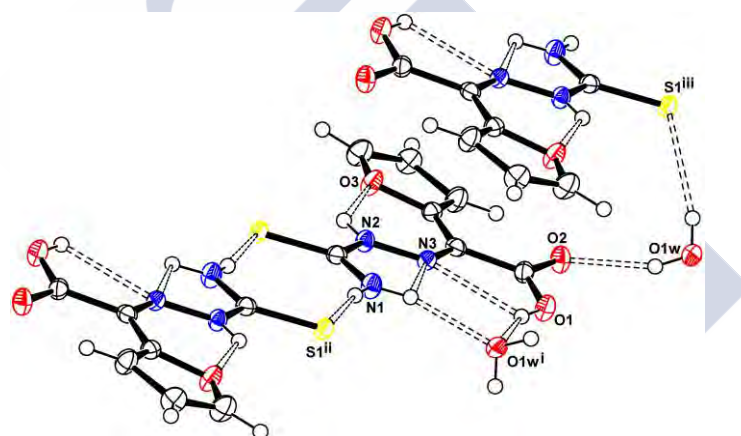


Figura III.22 - Enlaces de hidrógeno pertenecientes al compuesto $H_2\alpha OFTSC \cdot H_2O$. ⁱ $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x, -y+2, -z+1$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$.

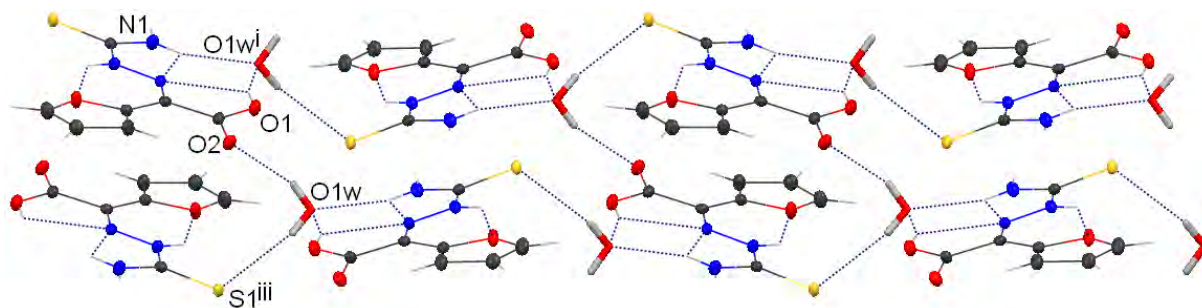


Figura III.23 - Crecimiento en cadenas paralelas al eje b del compuesto $H_2\alpha OFTSC \cdot H_2O$. ⁱ $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$.

El enlace de hidrógeno restante, $N1-H1B \cdots S1^{ii}$, hace crecer la estructura del compuesto como una red tridimensional infinita, al unir las moléculas del ligando en dímeros cuyos componentes forman parte de cadenas distintas. La red tridimensional resultante se muestra en la Figura III.24.

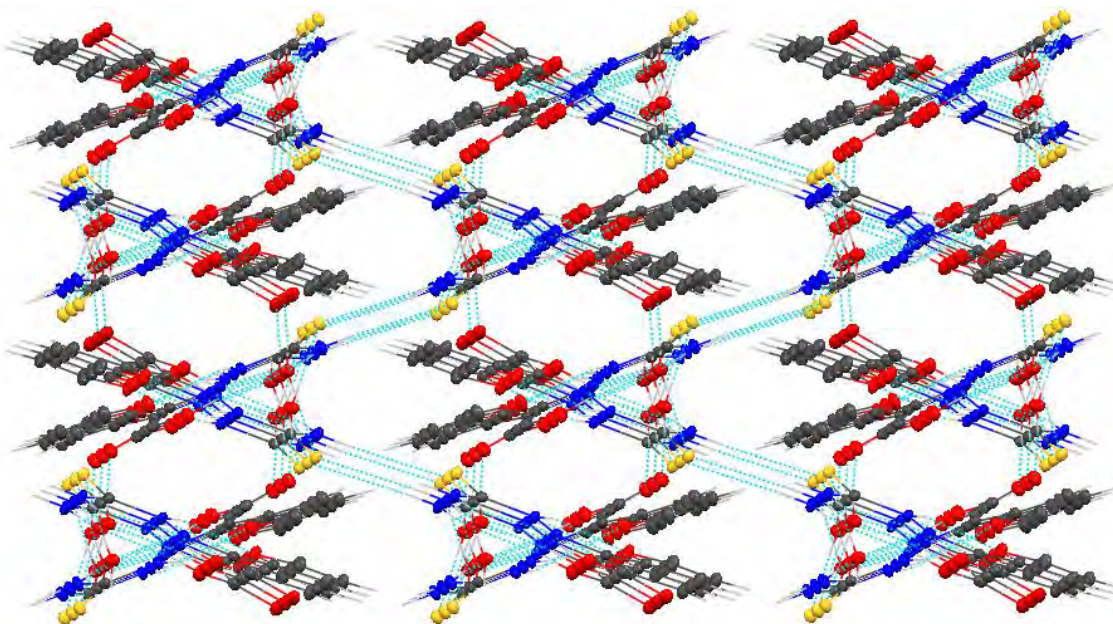


Figura III.24 - Estructura supramolecular del compuesto $H_2\alpha OFTSC \cdot H_2O$.

III.2.2- Estructura cristalina de complejos de Ga(III) y ligandos derivados de α -oxo-ácidos

En este apartado se discuten las estructuras cristalinas de los complejos de Ga(III) y ligandos semicarbazona derivados de α -oxo-ácidos estudiadas, comparándolas con los ligandos correspondientes, cuyas estructuras cristalinas ya han sido presentadas anteriormente. En las Figuras III.25 a III.30 se representa el contenido de la unidad asimétrica de los complejos $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$ (I), $[Ga(H_2INSC)_2]NO_3 \cdot 2EtOH \cdot 0.38H_2O$ (II), $[Ga(H\alpha OFSC)(\alpha OFSC)]$ (III), $[Ga(H\alpha OFSC)(bipy)H_2O](NO_3)_2 \cdot 1.6H_2O$ (IV), $[Ga(H\alpha OFSC)(H_2O)_2Cl]Cl$ (V) y $[Ga(H\alpha OFTSC)(\alpha OFTSC)] \cdot H_2O$ (VI), respectivamente.

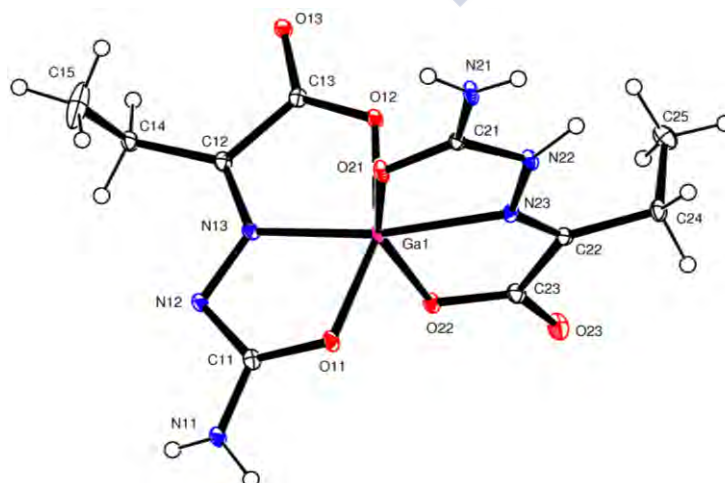


Figura III.25 - Unidad asimétrica del complejo $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$ (I).

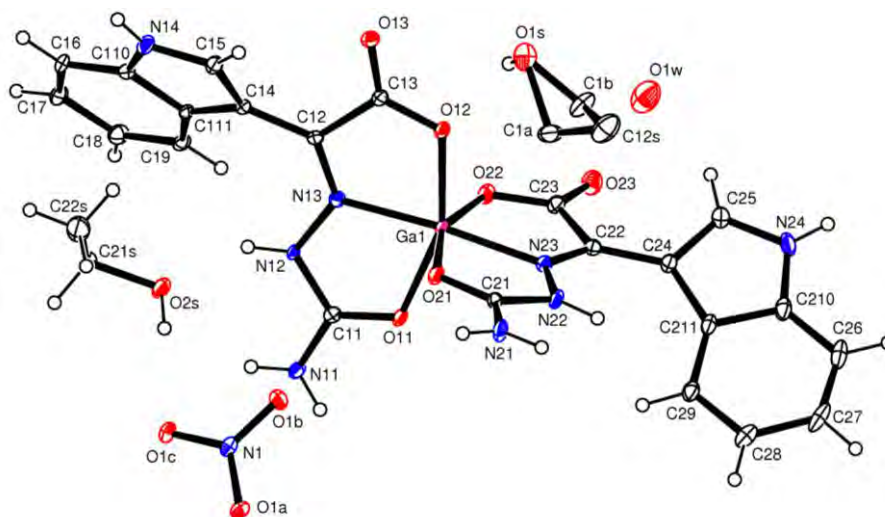


Figura III.26 - Unidad asimétrica del complejo $[Ga(H_2INSC)_2]NO_3 \cdot 2EtOH \cdot 0.38H_2O$ (II).

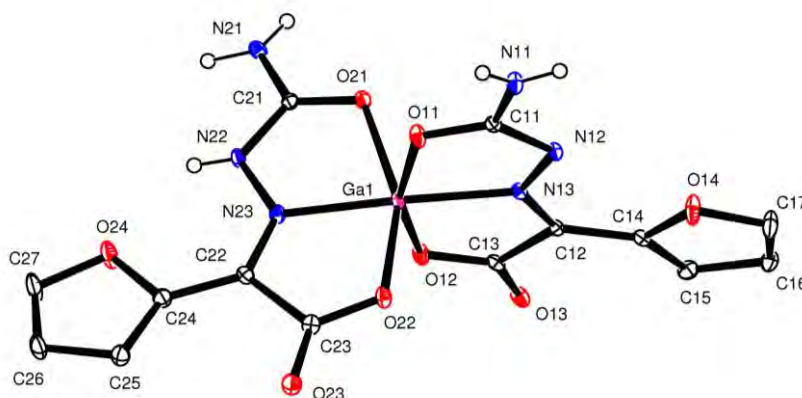


Figura III.27 - Unidad asimétrica del complejo $[Ga(H\alpha OFSC)(\alpha OFSC)]$ (III).

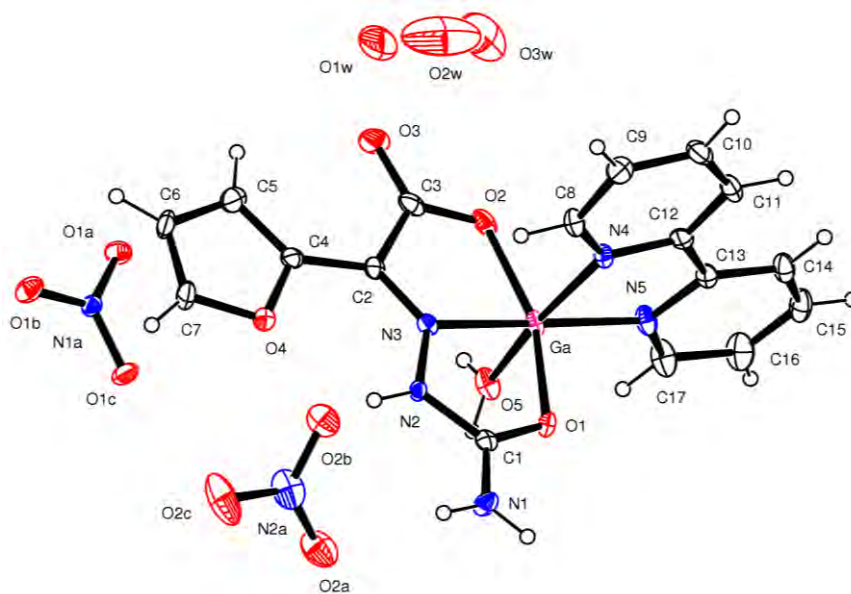


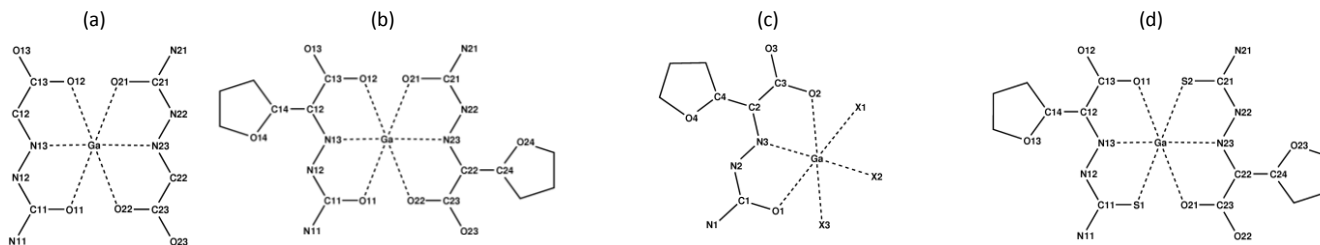
Figura III.28 - Unidad asimétrica del complejo $[Ga(H\alpha OFSC)(bipy)H_2O](NO_3)_2 \cdot 1.6H_2O$ (IV).

Tabla III.13 - Datos cristalográficos y de refinado de los complejos (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI).

Complejo	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
Fórmula	$C_{10}H_{15}GaN_6O_6$	$C_{26}H_{25}GaN_9O_{11.38}$	$C_{14}H_{11}GaN_6O_8$	$C_{17}H_{16}GaN_7O_{12.60}$	$C_{14}H_{20}Cl_4Ga_2N_6O_{12}$	$C_{14}H_{11}GaN_6O_7S_2$
Masa Molecular	385.00	715.35	461.01	589.69	745.60	509.13
T (K)	100.0(1)	100.0(2)	100.0(4)	100.0(2)	100.0(1)	100.0(1)
λ (Å)	0.71073	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclinico	Triclinico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$	P-1	P-1	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2(1)/n$
a (Å)	9.3508(4)	8.998(5)	8.367(5)	8.584(5)	7.281(5)	9.961(5)
b (Å)	17.1444(6)	12.302(5)	8.465(5)	10.983(5)	21.188(5)	12.992(5)
c (Å)	9.1664(3)	14.457(5)	12.828(5)	24.374(5)	17.162(5)	14.501(5)
α (°)	90.000	89.091(5)	90.042(5)	90.000	90.000	90.000
β (°)	95.744(2)	73.000(5)	92.126(5)	98.525(5)	95.969(5)	105.039(5)
γ (°)	90.000	84.328(5)	116.062(5)	90.000	90.000	90.000
V (Å³)	1462.12(9)	1522.7(12)	815.5(8)	2272.5(17)	2633(2)	1812.3(13)
Z	4	2	2	4	4	4
$D_{calc.}$ (Mg/m³)	1.749	1.564	1.877	1.731	1.881	1.866
μ (mm⁻¹)	1.925	0.997	1.752	1.295	2.521	1.805
F(000)	784	732	464	1200	1488	1024
Dimensiones (mm)	0.27x0.08x0.03	0.14 x 0.07 x 0.07	0.112 x 0.104 x 0.085	0.22 x 0.15 x 0.06	0.18 x 0.09 x 0.04	0.28 x 0.25 x 0.20
Intervalo θ (°)	2.19 a 24.66	1.66 a 26.38	2.68 a 27.10	1.69 a 25.35	1.53 a 26.46	2.14 a 27.10
Intervalos en h, k, l	-10,10; 0,20; 0,10	-10,11; -15,15; 0,18	-10,10; -10,10; 0,16	-10,10; 0,13; 0,29	-9,9; 0,26; 0,21	-12,12; 0,16; 0,18
N° reflex. medidas	35910	28703	4031	17313	12486	33541
N° reflex. únicas	2477	6199	1199	4158	8552	3987
R_{int}	0.0471	0.0534	0.0570	0.0604	0.0860	0.0389
R	0.0297	0.0422	0.0392	0.0479	0.0531	0.0281
R_w	0.0764	0.0941	0.0843	0.1105	0.1132	0.0802
G.O.F.	1.085	1.045	1.028	1.076	0.915	1.134

Tabla III.14- Longitudes de enlace (Å) relevantes en los complejos (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI).

	(I) ^(a)	(II) ^(a)	(III) ^(b)	(IV) ^(c)	(V) ^(c)		(VI) ^(d)
					Moléc. 1	Moléc. 2	
C11-O11	1.294(3)	1.262(3)	1.280(4)	C1-O1 1.274(4)	1.280(7)	1.274(6)	C11-S1 1.695(2)
C11-N11	1.316(4)	1.316(3)	1.325(4)	C1-N1 1.302(5)	1.301(7)	1.302(7)	C11-N11 1.304(3)
C11-N12	1.369(3)	1.379(3)	1.371(4)	C1-N2 1.373(5)	1.381(7)	1.390(7)	C11-N12 1.357(3)
N12-N13	1.353(3)	1.369(3)	1.363(3)	N2-N3 1.350(4)	1.346(6)	1.337(6)	N12-N13 1.357(3)
C12-N13	1.289(3)	1.293(3)	1.299(4)	C2-N3 1.288(5)	1.282(7)	1.290(7)	C12-N13 1.294(3)
C12-C13	1.503(4)	1.538(4)	1.521(4)	C2-C3 1.525(5)	1.532(8)	1.528(8)	C12-C13 1.527(3)
C13-O12	1.284(3)	1.290(3)	1.278(4)	C3-O2 1.295(5)	1.296(7)	1.314(7)	C13-O11 1.281(3)
C13-O13	1.243(3)	1.224(3)	1.228(3)	C3-O3 1.224(5)	1.225(7)	1.225(7)	C13-O12 1.218(3)
C12-C14			1.441(4)	C2-C4 1.430(6)	1.429(8)	1.421(8)	C12-C14 1.428(3)
C21-O21	1.270(3)	1.262(3)	1.260(4)				C21-S2 1.738(2)
C21-N21	1.317(4)	1.305(4)	1.315(4)				C21-N21 1.338(3)
C21-N22	1.368(3)	1.383(4)	1.371(4)				C21-N22 1.323(3)
N22-N23	1.357(3)	1.370(3)	1.361(3)				N22-N23 1.357(2)
C22-N23	1.277(3)	1.295(4)	1.283(4)				C22-N23 1.299(3)
C22-C23	1.521(4)	1.539(4)	1.546(4)				C22-C23 1.518(3)
C23-O22	1.298(3)	1.300(3)	1.287(4)				C23-O21 1.290(3)
C23-O23	1.217(3)	1.224(4)	1.216(4)				C23-O22 1.213(3)
C22-O24			1.420(4)				C22-O24 1.440(3)
Ga-O11	1.953(2)	1.993(2)	1.947(2)	Ga-O1 1.990(3)	1.996(4)	1.978(4)	Ga-S1 2.4129(10)
Ga-O12	1.995(2)	1.957(2)	1.954(2)	Ga-O2 1.931(3)	1.998(4)	1.959(4)	Ga-O11 1.9778(17)
Ga-N13	2.002(2)	2.007(2)	2.001(3)	Ga-N3 2.033(3)	2.067(5)	2.048(5)	Ga-N13 2.098(2)
Ga-O21	2.030(2)	1.988(2)	2.049(2)				Ga-S2 2.3526(9)
Ga-O22	1.967(2)	1.945(2)	1.934(2)				Ga-O21 1.9695(17)
Ga-N23	2.044(2)	2.007(2)	2.010(3)				Ga-N23 2.0352(19)
				Ga-X1 2.056(3)	2.189(2)	2.209(2)	
				Ga-X2 2.032(3)	1.999(5)	1.999(4)	
				Ga-X3 1.949(3)	2.007(5)	2.035(5)	

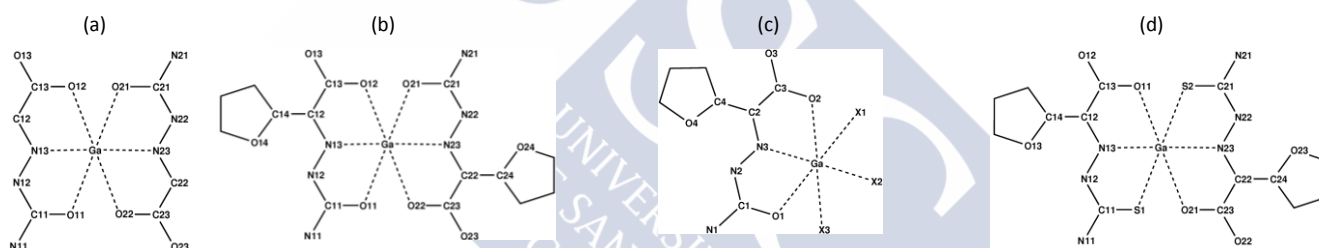

 (IV): $X_1 = N4$, $X_2 = N5$, $X_3 = O5$.

 (V) Moléc. 1: $X_1 = Cl1$, $X_2 = O15$, $X_3 = O16$.

 (V) Moléc. 2: $X_1 = Cl2$, $X_2 = O25$, $X_3 = O26$.

Tabla III.15 - Ángulos de enlace ($^{\circ}$) centrados en el metal en los complejos (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI).

	(I) ^(a)	(II) ^(a)	(III) ^(b)	(IV) ^(c)	(V) ^(c)		(VI) ^(d)		
					Moléc. 1	Moléc. 2			
O11-Ga-O12	157.45(7)	157.14(8)	158.84(9)	O1-Ga-O2	156.62(11)	154.13(16)	156.33(16)	S1-Ga-O11	158.03(5)
O11-Ga-N13	78.27(8)	78.00(8)	78.64(10)	O1-Ga-N3	77.71(12)	77.25(18)	78.28(19)	S1-Ga-N13	81.05(5)
O11-Ga-O21	91.81(7)	89.45(8)	91.17(9)	O1-Ga-X1	91.60(12)	106.46(13)	103.02(13)	S1-Ga-S2	93.41(4)
O11-Ga-N23	114.96(8)	98.10(9)	106.65(10)	O1-Ga-X2	100.81(12)	88.70(19)	87.91(18)	S1-Ga-N23	105.59(6)
O11-Ga-O22	90.58(8)	93.73(8)	91.91(9)	O1-Ga-X3	92.74(16)	89.30(18)	87.13(18)	S1-Ga-O21	91.75(6)
O12-Ga-N13	79.51(8)	79.41(8)	80.64(10)	O2-Ga-N3	79.05(12)	76.92(17)	78.07(19)	O11-Ga-N13	77.22(7)
O12-Ga-O21	90.67(7)	90.60(8)	89.19(9)	O2-Ga-X1	88.89(12)	99.40(12)	100.62(12)	O11-Ga-S2	91.10(6)
O12-Ga-N23	87.42(8)	104.29(8)	94.04(10)	O2-Ga-X2	102.21(13)	90.67(18)	91.71(18)	O11-Ga-N23	96.29(7)
O12-Ga-O22	97.21(7)	94.83(8)	96.27(9)	O2-Ga-X3	91.14(16)	89.11(18)	91.41(18)	O11-Ga-O21	90.44(8)
N13-Ga-O21	106.08(8)	98.97(9)	102.68(9)	N3-Ga-X1	97.55(12)	174.32(15)	178.46(16)	N13-Ga-S2	110.18(5)
N13-Ga-N23	166.55(8)	175.31(9)	174.67(10)	N3-Ga-X2	176.11(13)	91.8(2)	86.54(19)	N13-Ga-N23	164.99(7)
N13-Ga-O22	100.54(8)	103.26(9)	101.11(9)	N3-Ga-X3	93.29(13)	83.24(18)	88.99(19)	N13-Ga-O21	87.42(7)
O21-Ga-N23	77.00(8)	78.26(9)	76.95(10)	X1-Ga-X2	78.85(13)	92.58(16)	94.32(13)	S2-Ga-N23	83.20(6)
O21-Ga-O22	153.20(7)	157.72(8)	156.15(9)	X1-Ga-X3	168.97(13)	92.43(14)	90.25(14)	S2-Ga-O21	162.23(5)
N23-Ga-O22	77.81(8)	79.46(9)	79.51(10)	X2-Ga-X3	90.37(14)	175.0(2)	173.91(18)	N23-Ga-O21	79.03(7)


 (IV): X₁ = N(4), X₂ = N5, X₃ = O5.

 (V) Moléc. 1: X₁ = Cl1, X₂ = O15, X₃ = O16.

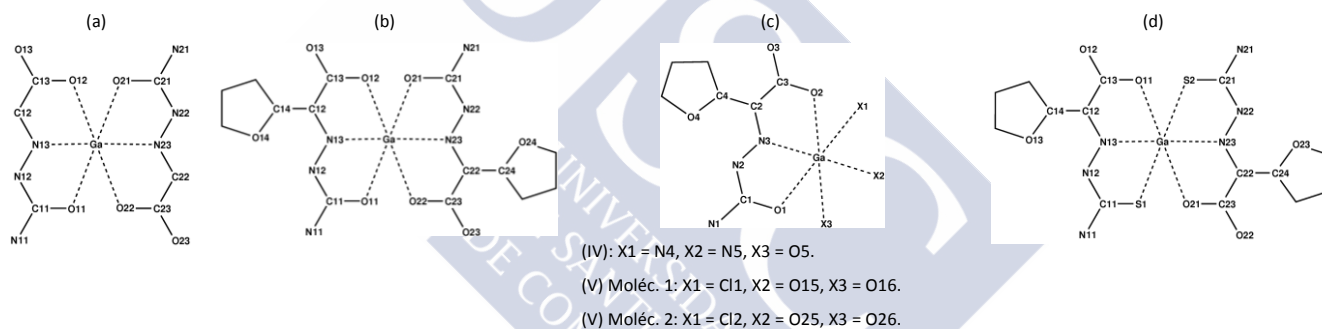
 (V) Moléc. 2: X₁ = Cl2, X₂ = O25, X₃ = O26.

Tabla III.16 - Ángulos de enlace ($^{\circ}$) relevantes en los ligandos presentes en los complejos (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI).

	(I) ^(a)	(II) ^(a)	(III) ^(b)	(IV) ^(c)	(V) ^(c)		(VI) ^(d)		
					Moléc. 1	Moléc. 2			
O11-C11-N11	118.6(2)	122.2(2)	119.1(3)	O1-C1-N1	123.0(4)	123.7(6)	123.0(6)	S1-C11-N11	121.39(18)
O11-C11-N12	124.0(2)	120.1(2)	124.1(3)	O1-C1-N2	119.2(3)	117.7(5)	119.1(5)	S11-C11-N12	122.60(17)
N11-C11-N12	117.4(2)	117.7(2)	116.8(3)	N1-C1-N2	117.8(3)	118.5(5)	117.9(5)	N11-C11-N12	116.0(2)
C11-N12-N13	106.8(2)	111.4(2)	107.1(2)	C1-N2-N3	112.9(3)	114.5(5)	113.3(5)	C11-N12-N13	119.08(19)
N12-N13-C12	124.9(2)	125.9(2)	127.2(3)	N2-N3-C2	128.1(3)	127.7(5)	127.8(5)	N12-N13-C12	123.84(19)
N13-C12-C13	111.2(2)	109.7(2)	111.8(3)	N3-C2-C3	110.4(4)	111.1(5)	110.6(5)	N13-C12-C13	111.92(19)
C12-C13-O12	117.1(2)	115.6(2)	115.7(3)	C2-C3-O2	114.9(4)	114.3(5)	114.4(5)	C12-C13-O11	114.45(19)
C12-C13-O13	119.1(2)	119.9(2)	120.5(3)	C2-C3-O3	120.7(4)	119.5(6)	121.1(6)	C12-C13-O12	120.5(2)
O12-C13-O13	123.7(2)	124.5(3)	123.8(3)	O2-C3-O3	124.4(4)	126.1(5)	124.5(5)	O11-C13-O12	125.0(2)
O21-C21-N21	123.3(2)	122.9(3)	124.3(3)					S2-C21-N21	116.92(18)

Tabla III.16 (continuación)- Ángulos de enlace ($^{\circ}$) relevantes de los ligandos presentes en los complejos (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI).

	(I) ^(a)	(II) ^(a)	(III) ^(b)	(IV) ^(c)	(V) ^(c)		(VI) ^(d)
					Moléc. 1	Moléc. 2	
O21-C21-N22	119.9(2)	119.1(3)	119.3(3)				S2-C21-N22 127.99(17)
N21-C21-N22	116.7(2)	118.0(2)	116.4(3)				N21-C21-N22 115.1(2)
C21-N22-N23	113.0(2)	112.2(2)	112.8(2)				C21-N22-N23 112.87(18)
N22-N23-C22	126.7(2)	126.6(2)	126.8(3)				N22-N23-C22 121.22(19)
N23-C22-C23	110.7(2)	109.3(2)	110.6(3)				N23-C22-C23 112.42(19)
C22-C23-O22	114.9(2)	115.5(2)	114.0(3)				C22-C23-O21 114.34(19)
C22-C23-O23	120.0(2)	120.6(3)	120.1(3)				C22-C23-O22 121.7(2)
O22-C23-O23	125.1(2)	123.9(3)	125.8(3)				O21-C23-O22 124.0(2)
N13-C12-C14			128.5(3)	N3-C2-C4 129.2(4)	128.1(6)	128.5(5)	N13-C12-C14 128.5(2)
N23-C22-C24			128.0(3)				N23-C22-C24 124.7(2)
C13-C12-C14			119.7(3)	C3-C2-C4 120.3(4)	120.8(5)	121.0(6)	C13-C12-C14 119.6(2)
C23-C22-C24			121.3(3)				C23-C22-C24 122.8(2)
C12-C14-O14			116.8(3)	C2-C4-O4 115.7(3)	115.6(5)	114.6(6)	C12-C14-O13 117.1(2)
C22-C24-O24			117.3(3)				C22-C24-O23 118.82(19)



En todos estos compuestos, el Ga(III) se halla en un entorno octaédrico distorsionado. En la Tabla III.17 se da el rango de variación de los ángulos centrados en el Ga(III) para los seis complejos discutidos en este apartado; consideraremos como posiciones axiales del entorno del metal aquellas que formen un ángulo centrado en el mismo lo más cercano posible a 180° . Como puede observarse, todos estos entornos octaédricos presentan un notable grado de distorsión. Como se discute más adelante, esta distorsión está asociada con la pertenencia de al menos 3 átomos del entorno de una misma molécula de ligando, con las restricciones geométricas que esto conlleva.

Tabla III.17 - Rango de valores de los ángulos centrados en el metal en (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI).

Ángulo teórico octaedro ($^{\circ}$)	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
180	153.2 - 166.5	157.1 - 175.3	156.1 - 174.7	156.6 - 176.1	154.1 - 178.5	158.3 - 165.0
90	77.0 - 115.0	78.0 - 104.3	76.9 - 106.6	77.7 - 102.2	77.2 - 106.5	79.0 - 110.2

Como puede apreciarse en la Figura III.25, la unidad asimétrica de $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$ consta sólo de una molécula del complejo. En esta molécula, el Ga(III) se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado de tipo N_2O_4 (ver Figura III.31) formado por dos ligandos (HCBSC^- y CBSC^{2-}) que coordinan al átomo de Ga a través del átomo de O del resto semicarbazona, el N imínico y el O desprotonado del grupo carboxílico (estos son los átomos coordinantes de los ligandos semicarbazona derivados de ácidos α -oxo-carboxílicos; son ligandos O,N,O dadores). Uno de los ligandos se halla monodesprotonado, y el otro bidesprotonado, compensando la carga del átomo central y formando, por tanto, un complejo neutro. En toda esta serie de compuestos de coordinación, cuando los ligandos semicarbazona se encuentran monodesprotonados la pérdida del protón se produce en el grupo carboxílico, mientras que cuando se hallan bidesprotonados, se pierde además el protón unido al N2 del resto semicarbazona.

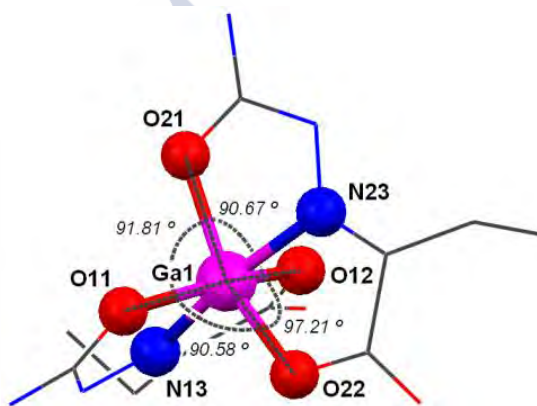


Figura III.31 - Entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (I).

La unidad asimétrica del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$ incluye una molécula del catión complejo monocargado, un anión nitrato, dos moléculas de etanol y 0.38 moléculas de agua de cristalización. El complejo catiónico está formado por dos ligandos H_2INSC^- monoaniónicos, que coordinan al átomo de Ga a través de la terna de átomos O,N,O. Así, tenemos 6 átomos N_2O_4 que componen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, mostrado en la Figura III.32.

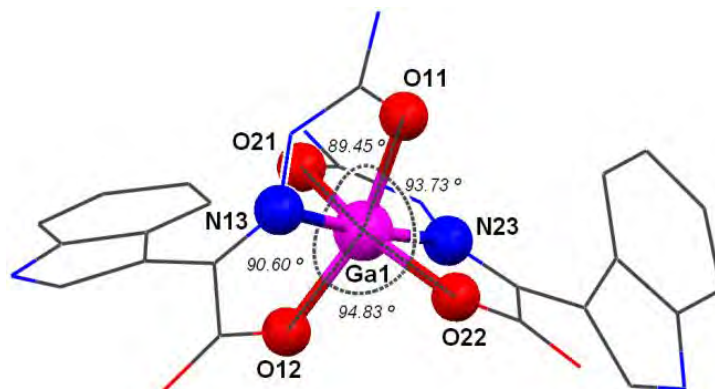


Figura III.32 - Entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (II).

En la Figura III.27 se representa el contenido de la unidad asimétrica del complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\alpha\text{OFSC})]$. Como puede apreciarse, la unidad asimétrica de este compuesto contiene solamente una unidad del complejo neutro. Este complejo, al igual que el (I), está formado por 2 ligandos (uno mono y otro bidesprotonado, $\text{H}\alpha\text{OFSC}^-$ y αOFSC^{2-} respectivamente) que actúan como dadores O,N,O. El metal presenta un índice de coordinación 6, encontrándose en un entorno N_2O_4 octaédrico distorsionado, como puede verse en la Figura III.33.

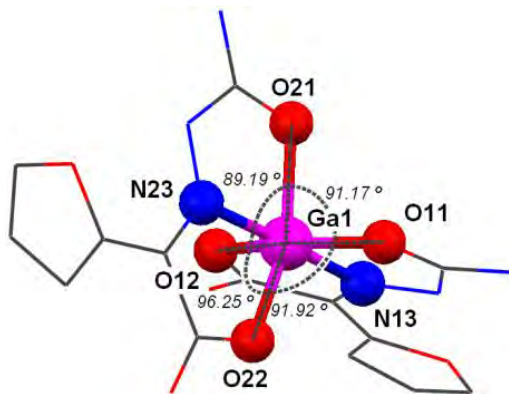


Figura III.33 - Entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (III).

En el complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ el Ga(III) tiene un entorno de coordinación de tipo N_3O_3 . Se trata de un complejo mixto, donde el Ga(III) está coordinado por un semicarbazonato monodesprotonado $\text{H}\alpha\text{OFSC}^-$ a través de los átomos ONO, una molécula de 2,2'-bipiridina (a través de sus 2 átomos de N) y una molécula de agua en la sexta posición de un entorno octaédrico ligeramente distorsionado, como se muestra en la Figura III.34. Por lo tanto, se trata de un complejo catiónico con carga 2+, carga que se ve compensada por la presencia de 2 aniones NO_3^- en la unidad asimétrica. El contenido de esta se completa con 1.6 moléculas de agua de cristalización, distribuidas en 3 posiciones distintas.

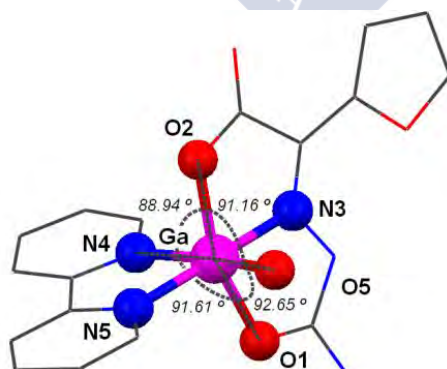


Figura III.34 - Entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (IV).

Por su parte, la unidad asimétrica de (V) contiene 2 unidades del complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, cuya carga se halla compensada por la presencia de 2 aniones Cl^- . En este

compuesto, el Ga(III) está coordinado por un ligando semicarbazonato monocargado $\text{H}\alpha\text{OFSC}^-$, un anión Cl^- y 2 moléculas de agua. Como se muestra en la Figura III.35, estos átomos forman un entorno octaédrico NO_4Cl distorsionado. Por otra parte, sólo en este compuesto el plano ecuatorial del entorno del metal puede considerarse plano. En los compuestos anteriores y en el complejo (VI), los cuatro átomos que ocupan los vértices de dicho plano se ubican alternadamente por encima y por debajo del plano promedio que los vincula, con desviaciones importantes respecto del mismo, como se detalla en la Tabla III.18.

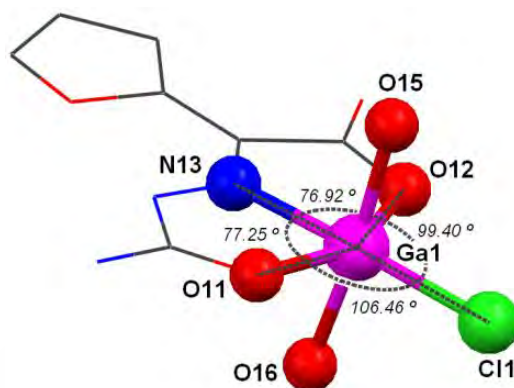


Figura III.35 - Entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (V).

Tabla III.18 - Desviación del plano ecuatorial (Å) de los átomos no axiales del entorno de coordinación de los complejos (I) a (VI).

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
O11 0.4306 (0.0010)	O11 0.3822 (0.0010)	O11 0.3802 (0.0012)	O1 -0.3016 (0.0017)	N13 -0.0590 (0.0024)	O11 -0.4222 (0.0008)
O12 0.3969 (0.0010)	O12 0.3821 (0.0010)	O12 0.3703 (0.0011)	O2 -0.3230 (0.0017)	Cl1 -0.0413 (0.0015)	O21 0.3971 (0.0007)
O21 -0.4315 (0.0010)	O21 -0.3925 (0.0011)	O21 -0.3877 (0.0012)	O5 0.2739 (0.0018)	O11 0.0339 (0.0020)	S1 -0.3262 (0.0007)
O22 -0.4268 (0.0010)	O22 -0.3701 (0.0010)	O22 -0.3861 (0.0012)	N4 0.2678 (0.0018)	O12 0.0369 (0.0021)	S2 0.3178 (0.0007)
Ga1 0.0308 (0.0007)	Ga1 -0.0018 (0.0008)	Ga1 0.0233 (0.0009)	Ga 0.0828 (0.0013)	Ga1 0.0296 (0.0016)	Ga 0.0335 (0.0006)
rms = 0.3774	rms = 0.3415	rms = 0.3410	rms = 0.2642	rms = 0.0414	rms = 0.3300

La unidad asimétrica del complejo (VI) contiene una molécula del complejo neutro y una molécula de agua, desordenada en dos posiciones O1w y O2w (con 55 y 45 % de ocupación respectivamente). En el complejo el Ga(III) se halla en un entorno de coordinación octaédrico distorsionado de tipo $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (Figura III.36), aportando cada uno de los semicarbazonatos presentes (uno monodesprotonado y el otro bidesprotonado) un átomo de N imínico, un O del resto carboxílico y un átomo de S del resto carbotioamida.

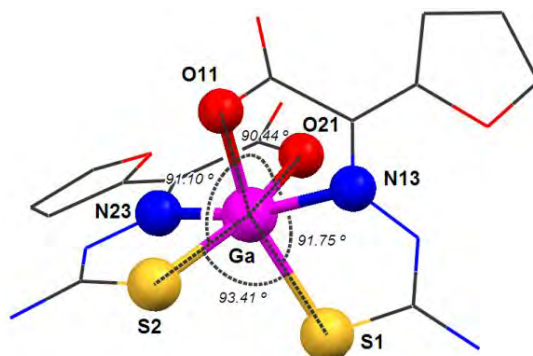


Figura III.36 - Entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (VI).

Comparando la figura anterior con las correspondientes a los compuestos (III) a (VI) (complejos con el ligando semicarbazona análogo), se observa que el compuesto (VI) presenta una esfera de coordinación algo más distorsionada (debido a la mayor longitud de los enlaces Ga-S respecto a los enlaces Ga-O).

Respecto a la planaridad de los ligandos semi- y tiosemicarbazona en estos complejos (o de los anillos quelato que forman en torno al metal) encontramos una cierta regularidad en esta serie de compuestos. Al tratarse de ligandos semicarbazona derivados del mismo tipo de precursor, un ácido α -oxo-carboxílico, estos ligandos tridentados coordinan al metal formando 2 anillos quelato (de 5 miembros) contiguos, ubicados en un mismo plano cuyo rms no supera el valor 0.0617 en ningún caso. Para los compuestos (I), (II) y (III), en los que hay dos semicarbazونات por complejo, estos forman un ángulo diedro cercano a los 90° , como corresponde a la geometría octaédrica de estos sistemas y queda representado en la Figura III.37. Obsérvese que en esta figura se informa de la planaridad de los ligandos considerando únicamente los átomos que forman parte de los anillos quelato. En cualquier caso, aún considerando todos los átomos de los ligandos, estos son virtualmente planos, salvo en el caso del complejo (II), donde los grupos aromáticos ($rms_1=0.0120$ y $rms_2=0.0420$) del ligando H_2INSC^- forman un ángulo de 37° aproximadamente con el resto semicarbazona ($rms_1 = 0.0439$ y $rms_2 = 0.0313$).

Comparando el valor de las rms de los ligandos $HCBSC^-$ y $CBSC^{2-}$ en el complejo (I) con el valor de la rms obtenida para las dos moléculas de la unidad asimétrica del ligando libre (en ambos casos no se tiene en cuenta la presencia de los grupos etilo sobre el C2), vemos que en el complejo estas moléculas han ganado planaridad. Esto se debe, al igual que sucede en la mayoría de los casos tratados en esta Memoria, a que en el ligando libre algunos grupos funcionales se apartan del plano de la molécula para establecer enlaces de hidrógeno que estabilizan la estructura. En cambio, al formarse los complejos, estas desviaciones desaparecen a favor de la formación de los anillos quelato en torno al metal y la coplanaridad de los anillos contiguos, con la subsiguiente estabilización por deslocalización de la carga de los ligandos semicarbazonato. En el caso del complejo (II) la

diferencia es sustancial, ya que en el ligando libre el grupo carboxílico forma un ángulo de 36.02° con el plano de la molécula, presentando los átomos O11 C11 N12 N13 C12 C13 O12 O13 un rms de 0.2951 respecto del plano medio que los vincula. Algo similar ocurre al comparar la planaridad del ligando $H_2\alpha OFSC$ (el grupo carboxílico forma un ángulo de 17.04° con el plano de la molécula y el rms para los átomos O1 C1 N2 N3 C2 C3 O2 O3 es de 0.1466 en la estructura monoclinica estudiada en el apartado III.2.1) con el complejo (III).

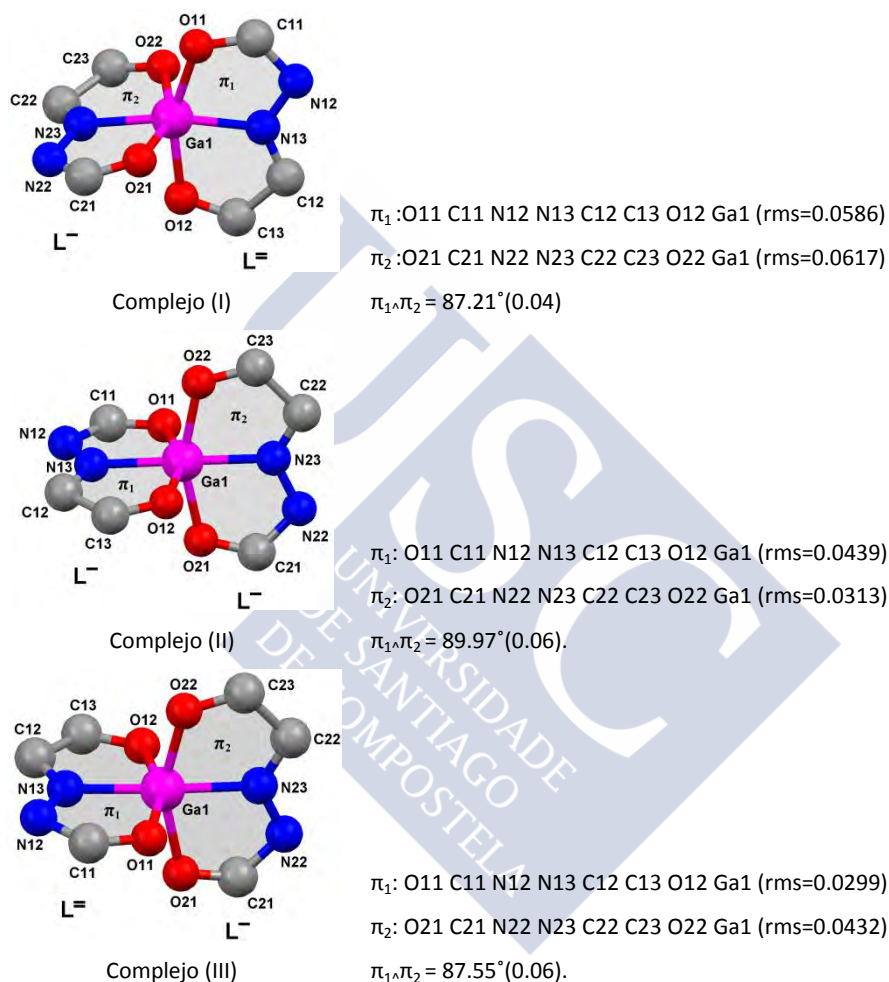


Figura III.37 - Ángulo diedro en el entorno de coordinación del Ga(III) en los complejos I, II y III.

En la Figura III.38 se muestra y definen los planos π_1 y π_2 para $[Ga(H\alpha OFSC)(bipy)H_2O]^{2+}$. En este caso hay un único ligando semicarbazonato, por lo que definimos el plano π_2 como aquel que contiene el anillo quelato que forma la molécula de 2,2'-bipiridina, el átomo central y el átomo de O de la molécula de agua a este coordinada. Observamos que, como era de esperar para un entorno octaédrico, el ángulo diedro es casi de 90° .

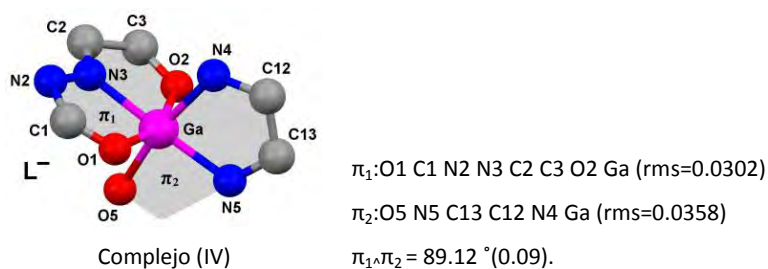


Figura III.38 - Ángulo diedro en el entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (IV).

De la misma manera, para el complejo (V) definimos el plano π_2 como aquel que incluye los átomos de O de las dos moléculas de agua coordinadas al metal, el átomo central y el anión Cl^- a él coordinado. En la Figura III.39 se representa este plano, y se informa del ángulo diedro que forma con el ligando semicarbazonato, pero sólo para la molécula 1 de la unidad asimétrica, ya que es prácticamente idéntica a la molécula 2.

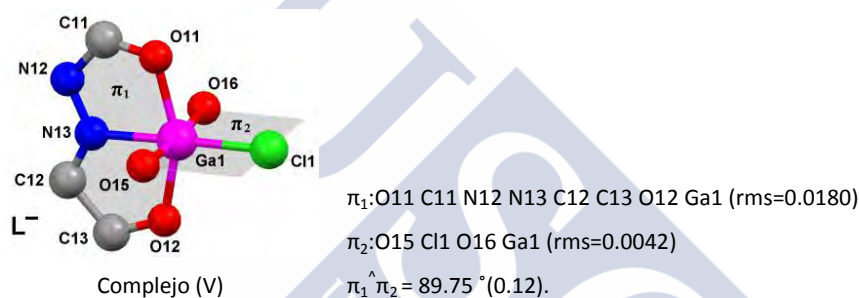


Figura III.39 - Ángulo diedro en el entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (V).

En el complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFTSC})(\alpha\text{OFTSC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ cada ligando forma, por coordinación al metal, dos anillos quelatos contiguos de 5 miembros cada uno, que se ubican virtualmente en un mismo plano. Estos planos de coordinación forman un ángulo diedro de 90° aproximadamente, como queda representado en la Figura III.40. Esto no implica necesariamente que los ligandos sean perfectamente planos: por ejemplo, el ligando bidesprotonado del complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFTSC})(\alpha\text{OFTSC})]$ presenta un ángulo diedro de 12.3° entre el plano del resto furanosilo (rms=0.0011) y el resto de la molécula más el átomo de Ga (rms=0.3320). Pero puede decirse que, al igual que en el ligando libre, los ligandos coordinados tienden a la planaridad.

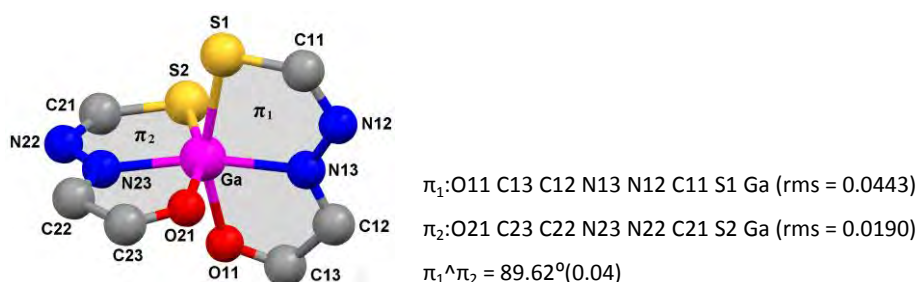


Figura III.40 - Ángulo entre planos de los ligandos en el entorno de coordinación del Ga(III) para el compuesto (VI).

Como se mencionara al discutir las distintas conformaciones en la estructura cristalina de los ligandos semicarbazona derivados de ácidos α -oxo-carboxílicos libres, en todas ellas la conformación entorno al enlace C1-N2 es la E, con el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...N3 presente en todas esas estructuras. Pero es obvio que el modo de coordinación de estos ligandos requiere el conformero Z en torno a dicho enlace. Así, en todos los aniones semi- y tiosemicarbazonato presentes en los complejos (I) a (VI), la conformación en torno al enlace C1-N2 es la Z, es decir, la opuesta a la encontrada para los ligandos libres. De la misma manera, en aquellos ligandos en que la conformación en torno al enlace C2-N3 era la Z (H_3INSC y $H_2\alpha OFSC$ monoclinico), los semicarbazonatos correspondientes han invertido esta conformación en sus complejos, ya que en todos ellos dicha conformación es la E, que posibilita la interacción simultánea al átomo metálico de los átomos O,N,O. En el ligando libre $H_2\alpha OFTSC \cdot H_2O$, la conformación respecto de los enlaces C1-N2 y C2-N3 también es la E. En el complejo $[Ga(H\alpha OFTSC)(\alpha OFTSC)]$ la conformación respecto del enlace C1-N2 cambia, necesariamente, ya que de otro modo no sería posible la coordinación simultánea de los átomos S, N3, y O1 al metal. Por lo tanto, ambos tiosemicarbazonatos en este compuesto adoptan las conformaciones Z,E respecto de los enlaces C1-N2 y C2-N3. Esta cuestión se resume en la Tabla III.19.

Tabla III.19.- Conformaciones de las cadenas semicarbazona derivadas de ácidos α -oxocarboxílicos respecto de los enlaces C2-N3 y C1-N2 en los ligandos libres y sus complejos relacionados.

	C1-N2	C2-N3
H_2CBSC	E	E
HCBSC^- en $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$	Z	E
CBSC$^{2-}$ en $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$	Z	E
H_3INSC	E	Z
H_2INSC^- en $[Ga(H_2INSC)_2]NO_3 \cdot 2EtOH \cdot 1/3H_2O$	Z	E
$H_2\alpha OFSC^M$	E	Z
$H\alpha OFSC^-$ en $[Ga(H\alpha OFSC)(\alpha OFSC)]$	Z	E
$\alpha OFSC^{2-}$ en $[Ga(H\alpha OFSC)(\alpha OFSC)]$	Z	E
$H\alpha OFSC^-$ en $[Ga(H\alpha OFSC)(bipy)H_2O](NO_3)_2 \cdot 1.6H_2O$	Z	E
$H\alpha OFSC^-$ en $[Ga(H\alpha OFSC)(H_2O)_2Cl]Cl$	Z	E
$H_2\alpha OFSTC$	E	E
$H\alpha OFTSC^-$ en $[Ga(H\alpha OFTSC)(\alpha OFTSC)]$	Z	E
$\alpha OFTSC^{2-}$ en $[Ga(H\alpha OFTSC)(\alpha OFTSC)]$	Z	E

Como puede verse en la Tabla III.14, los valores de las distancias de enlace Ga-N de los complejos (I) a (VI) apenas presentan diferencias, variando entre 2.001(3) y 2.098(5) Å, y son algo menores que el valor medio de la unión Ga-N (2.149 Å) en los complejos recogidos en la base cristalográfica CSD^[4]. En ella encontramos también un valor medio para la distancia Ga-O (1.946 Å) que es coherente con los valores para dicho enlace en los complejos que estamos discutiendo, cuyos valores oscilan entre los 1.931(3) y 2.049(2) Å. En las Figuras III.41 y III.42 se muestran los histogramas extraídos de la CSD^[4] para la distribución de distancias Ga-N y Ga-O respectivamente.

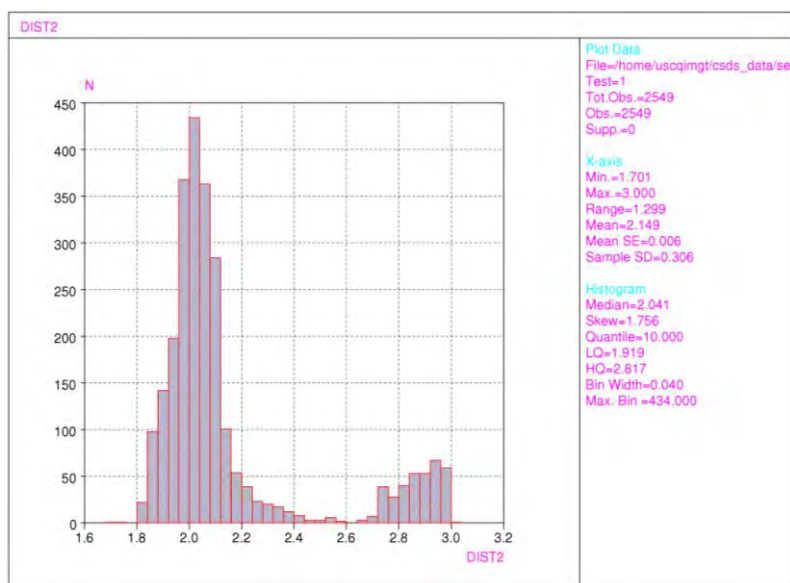


Figura III.41 - Histograma de la distribución de valores para la longitud de enlace Ga-N encontrada en los complejos de la base CSD^[4].

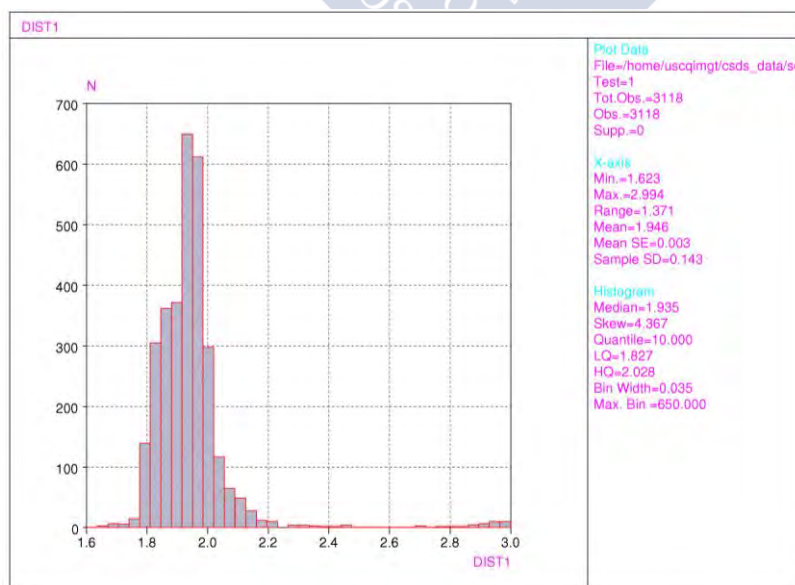


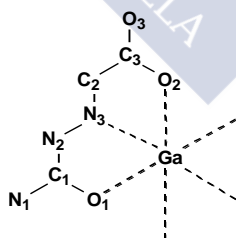
Figura III.42 - Histograma de la distribución de valores para la longitud de enlace Ga-O encontrada en los complejos de la base CSD^[4].

En la Tabla III.20 se comparan algunas longitudes de enlace en los ligandos libres y en sus complejos. Como puede apreciarse, las variaciones no son muy drásticas, siendo en el caso más extremo de hasta 0.049 Å. En todos los casos, las variaciones de estos parámetros al pasar del ligando libre al ligando coordinado tienen el mismo signo para enlaces análogos en los distintos complejos.

Tabla III.20 - Comparación entre algunas distancias de enlace en los ligandos libres y en sus respectivos complejos (I-V).

		C1-N1	C1-O1	C1-N2	N2-N3	C2-N3	C2-C3	C3-O2	C3-O3	C2-C4
H₂CBSC	Moléc. 1	1.325(2)	1.252(2)	1.354(2)	1.362(2)	1.292(2)	1.497(3)	1.304(2)	1.218(2)	1.500(3)
	Moléc. 2	1.332(2)	1.243(2)	1.367(2)	1.362(2)	1.284(2)	1.494(2)	1.307(2)	1.223(2)	1.501(3)
(I)	L⁻	1.317(4)	1.270(3)	1.368(3)	1.357(3)	1.277(3)	1.521(4)	1.298(3)	1.217(3)	1.491(4)
	L²⁻	1.316(4)	1.294(3)	1.369(3)	1.353(3)	1.289(3)	1.503(4)	1.284(3)	1.243(3)	1.488(4)
H₃INSC		1.330(7)	1.262(6)	1.346(6)	1.373(6)	1.303(6)	1.512(7)	1.311(6)	1.224(6)	1.453(7)
(II)	L₁⁻	1.316(3)	1.262(3)	1.379(3)	1.369(3)	1.293(3)	1.538(4)	1.290(3)	1.224(3)	1.440(4)
	L₂⁻	1.305(4)	1.262(3)	1.383(4)	1.370(3)	1.295(4)	1.539(4)	1.300(3)	1.224(4)	1.428(4)
H₂αOFSC^M		1.329(2)	1.251(2)	1.377(2)	1.352(2)	1.304(2)	1.501(2)	1.320(2)	1.217(2)	1.455(2)
H₂αOFSC^T	Moléc. 1	1.325(3)	1.242(2)	1.384(3)	1.355(2)	1.295(3)	1.506(3)	1.327(2)	1.209(2)	1.446(3)
	Moléc. 2	1.328(3)	1.239(2)	1.378(3)	1.354(2)	1.293(2)	1.508(3)	1.320(2)	1.211(2)	1.460(3)
(III)	L⁻	1.315(4)	1.260(4)	1.371(4)	1.361(3)	1.283(4)	1.546(4)	1.287(4)	1.216(4)	1.420(4)
	L²⁻	1.325(4)	1.280(4)	1.371(4)	1.363(3)	1.299(4)	1.521(4)	1.278(4)	1.228(3)	1.441(4)
(IV)	L⁻	1.302(5)	1.274(4)	1.373(5)	1.350(4)	1.288(5)	1.525(5)	1.295(5)	1.224(5)	1.430(6)
(V)	L⁻ en Moléc.1	1.301(7)	1.280(7)	1.381(7)	1.346(6)	1.282(7)	1.532(8)	1.296(7)	1.225(7)	1.429(8)
	L⁻ en Moléc. 2	1.302(7)	1.274(6)	1.390(7)	1.337(6)	1.290(7)	1.528(8)	1.314(7)	1.225(7)	1.421(8)

Esquema de numeración utilizado:



Así, vemos que la longitud del enlace C1-O1 aumenta ligeramente en todos los casos al pasar del ligando libre al complejo, salvo para el complejo (II), en el que esta distancia permanece inalterada respecto del ligando libre H₃INSC. Considerando todos los complejos de esta serie, vemos que la distancia C1-O1 en los ligandos en los que la cadena semicarbazona no se desprotona varía entre 1.260 y 1.280 Å. Respecto de la longitud del enlace C3-O2, vemos que se acorta al pasar del ligando libre a los complejos, de manera consistente con la presencia de una carga negativa sobre el

átomo de O2, que aumenta parcialmente el orden del enlace en cuestión, de la misma manera que produce una disminución de la longitud del enlace C3-O3.

Por su parte, la distancia C1-N1 disminuye al pasar de los ligandos libres a los semicarbazonatos correspondientes, al igual que las distancias C2-C3 y C2-C4. El resto de los enlaces no presenta variaciones significativas. Analizando lo que sucede al pasar del ligando H₂CBSC (L) al complejo (I), vemos que en este último tenemos el ligando en dos estados diferentes: monodesprotonado L⁻, y bidesprotonado L²⁻. La diferencia más significativa entre ellos es la de la distancia C1-O1, que para L⁻ es de 1.270 Å y para el L²⁻ es de 1.294 Å. Este enlace muestra una evolución de la forma ceto a la forma enolato, coherente con la pérdida del protón sobre N2 y la subsiguiente deslocalización de la carga.

A su vez, la distancia de enlace C2-N3 es mayor para el ligando L²⁻ que para L⁻, es decir que por deslocalización de la carga generada por pérdida del protón N2-H, el enlace imínico ha perdido parte de su carácter de doble enlace.

Encontramos una situación muy similar en el complejo (III), que en esta serie de complejos es el único que presenta la misma estequiometría y el mismo grado de desprotonación en sus ligandos que el complejo (I). También en él se da la diferencia entre la distancias del enlace C1-O1 del ligando L⁻ (de 1.260 Å) con la del ligando L²⁻ (de 1.281 Å), así como la elongación del enlace imínico de L²⁻ (1.299 Å) respecto del mismo enlace en el ligando monodesprotonado (de 1.282 Å). Es de destacar la diferencia en las distancias de enlace C3-O2 en los complejos (I) y (III), donde se deja ver la influencia del grupo no carboxílico que se ubica sobre el C2. Como se muestra en la Figura III.43, en el caso del complejo (I), estas distancias son de 1.298 y 1.294 Å para L⁻ y L²⁻ respectivamente; para el complejo (III), estas distancias son más cortas: 1.288 y 1.278 Å. Este acortamiento podría explicarse por la capacidad para deslocalizar la carga por efectos inductivo y de resonancia del grupo furanosilo presente en el complejo (III), capacidad de la que carece el grupo etilo de los ligandos HCBSC⁻ y CBSC²⁻ del complejo (I).

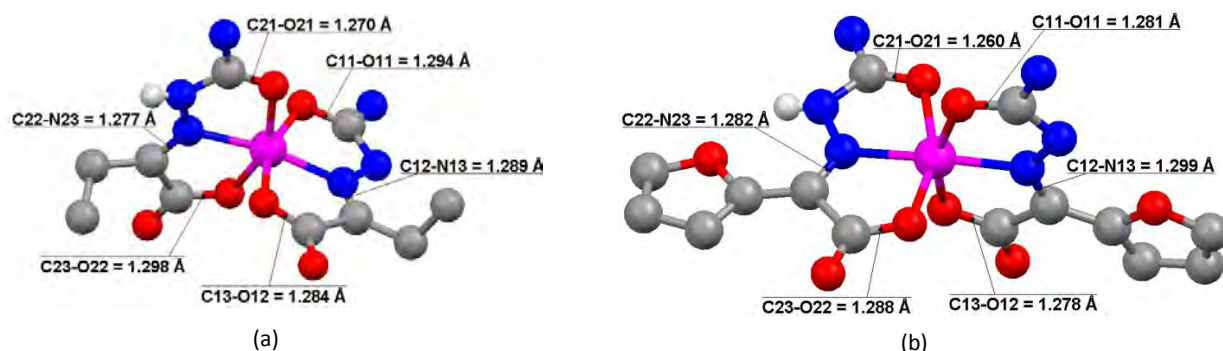


Figura III.43 - Longitudes de enlace (Å) relevantes para los ligandos en los complejos (a) (I) y (b) (III).

Respecto de las distancias de enlace C2-N3, vemos en la Tabla III.20 que al pasar de los ligandos libres a los complejos, este parámetro permanece casi invariable, o apenas se acorta. El ligero acortamiento de esta distancia de enlace en los ligandos monodesprotonados debería estar entonces relacionado con la formación de los anillos quelato. Pero en los dos casos en que la bidesprotonación tiene lugar es cuando menos se modifica este parámetro en comparación con la media encontrada para las distintas moléculas de los respectivos ligandos libres. Considerando que en los ligandos monodesprotonados el enlace C2-N3 es más corto que en los ligandos libres, el que se mantenga invariable para los ligandos bidesprotonados es coherente con la deslocalización de la carga generada por pérdida del protón en N2 (que genera una elongación de este enlace, compensando el acortamiento del mismo por formación del anillo quelato).

En la Tabla III.21 se comparan algunas longitudes de enlace relevantes en los tiosemicarbonatos del compuesto (VI) con las correspondientes al ligando libre, cuya estructura se discutió en el apartado III.2.1. Las variaciones que se producen en el ligando monodesprotonado y en el bidesprotonado tienen, en general, la misma tendencia, aunque no siempre el mismo grado. Por ejemplo, la distancia C1-S no varía al pasar del ligando libre al ligando monodesprotonado, pero aumenta considerablemente al compararla con el ligando bidesprotonado. Lo mismo sucede con la distancia C1-N1. También se observa como el enlace C1-N2 adquiere una cierta componente de doble enlace en el ligando bidesprotonado, y como la disminución de la longitud de dicho enlace es menos notoria en el ligando monodesprotonado. Todo esto es coherente con la desprotonación de N2 para L^{2-} . También se observa una disminución en la longitud del enlace C3-O1 en los dos ligandos tiosemicarbonato, y la disminución del enlace C2-C4 (por deslocalización de la carga generada sobre el O1).

Tabla III.21 - Longitudes de enlace (Å) en la estructura de $H_2\alpha OFTSC \cdot H_2O$ y en los tiosemicarbonatos del compuesto (VI).

	$H_2\alpha OFTSC \cdot H_2O$	(VI)	
		L^-	L^{2-}
C1-S	1.693(3)	1.695(2)	1.738(2)
C1-N1	1.307(4)	1.304(3)	1.338(3)
C1-N2	1.374(3)	1.357(3)	1.323(3)
N2-N3	1.355(3)	1.357(3)	1.357(2)
C2-N3	1.300(3)	1.294(3)	1.299(3)
C2-C3	1.501(4)	1.527(3)	1.518(3)
C3-O1	1.319(3)	1.281(3)	1.290(3)
C2-C4	1.456(4)	1.428(3)	1.440(3)

En la Tabla III.22 se recogen los enlaces de hidrógeno correspondientes a la estructura cristalina del complejo (I) y se representan en la Figura III.44. Esta estructura presenta 5 enlaces de hidrógeno intermoleculares, en los cuales los átomos N11, N21 y N22 actúan como dadores. El hidrógeno del átomo N22 ha sido localizado y refinado, no modelado. La asignación de este hidrógeno sobre el N22 y no sobre el N12 se ve confirmada por los enlaces de hidrógeno que involucran a estos átomos; así, el átomo N22 sólo puede actuar como dador de un enlace de hidrógeno, con el átomo O13 (que se halla a 2.698(3) Å) de una molécula vecina.

Tabla III.22 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del complejo [Ga(HCBSC)(CBSC)] (I).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N11-H11A...O22 ⁱ	0.77(4)	2.27(3)	2.855(3)	133(3)
N11-H11B...O13 ⁱⁱ	0.90(3)	2.01(3)	2.913(3)	176(3)
N21-H21A...N12 ⁱⁱⁱ	0.77(4)	2.47(4)	3.224(3)	165(3)
N21-H21B...O23 ^{iv}	0.84(3)	2.05(3)	2.844(3)	158(3)
N22-H22...O13 ^v	0.86(4)	1.83(4)	2.698(3)	176(3)

Operaciones de simetría: ⁱ $-x+1, -y, -z$; ⁱⁱ $x, y, z-1$; ⁱⁱⁱ $x-1, y, z$; ^{iv} $-x, y+1/2, -z+1/2$; ^v $-x, -y, -z+1$.

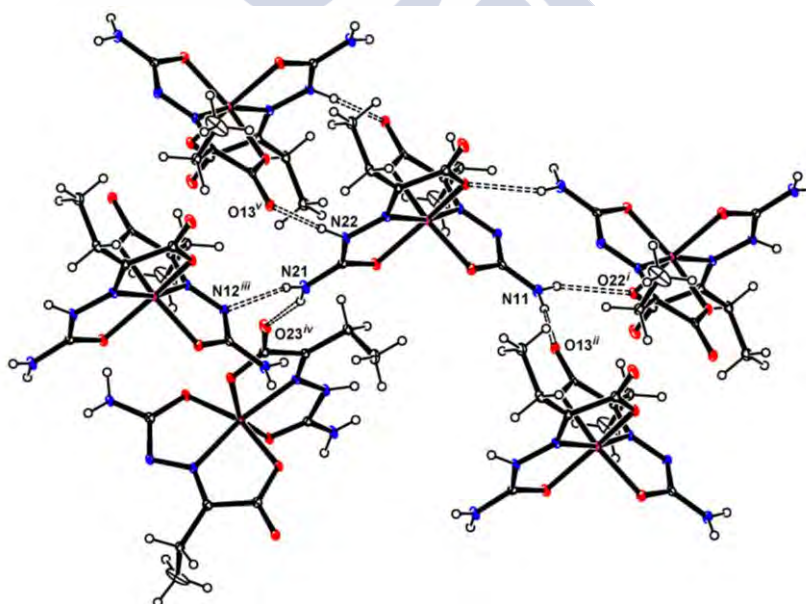


Figura III.44 - Enlaces de hidrógeno del complejo (I).

A su vez, el átomo N12 actúa como aceptor de un átomo de H del N21 de otra molécula del complejo. Estos enlaces intermoleculares generan una red tridimensional infinita, ilustrada en la Figura III.45.

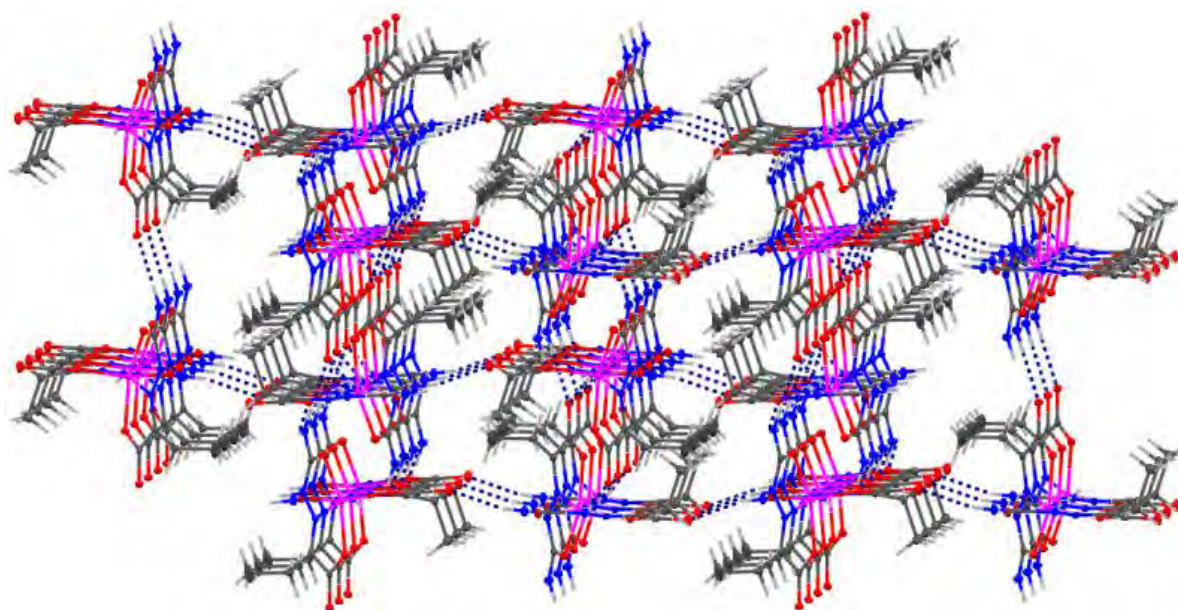


Figura III.45 - Estructura supramolecular del complejo (I).

En la Tabla III.23 se recogen los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del complejo (II), y se representan en las Figuras III.46 (donde se muestran los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre unidades de complejo catiónico) y III.47 (donde se muestran los enlaces entre el complejo, el anión nitrato y las moléculas de EtOH).

Como puede apreciarse, en la estructura cristalina del complejo (II), la mayoría de los enlaces de hidrógeno se establecen entre el complejo catiónico y los aniones NO_3^- o las moléculas de disolvente presentes en la estructura.

Tabla III.23 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (II).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O1S-H1S...O12	0.71(4)	2.30(4)	2.958(3)	154(5)
O2S-H2S...O1C	0.78(4)	2.00(4)	2.774(3)	177(4)
N11-H11A...O13 ⁱ	0.86	2.09	2.892(3)	155.3
N11-H11B...O22 ⁱⁱ	0.86	2.21	2.889(3)	135.5
N12-H12...O2S	0.86	2.03	2.661(3)	129.7
N14-H14...O23 ⁱⁱⁱ	0.86	2.60	3.072(3)	115.9
N21-H21C...O1S ^{iv}	0.86	2.05	2.841(4)	152.1
N21-H21D...O1B ^v	0.86	2.13	2.955(3)	159.6
N22-H22...O1A ^v	0.86	2.18	2.863(3)	136.1
N24-H24...O1A ^{vi}	0.86	2.12	2.947(3)	161.3
N24-H24...O1C ^{vi}	0.86	2.39	3.080(3)	138.2

ⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱ $-x+1, -y, -z+1$; ⁱⁱⁱ $-x, -y, -z+1$; ^{iv} $-x, -y+1, -z+1$; ^v $-x+1, -y+1, -z+1$; ^{vi} $x, y, z-1$.

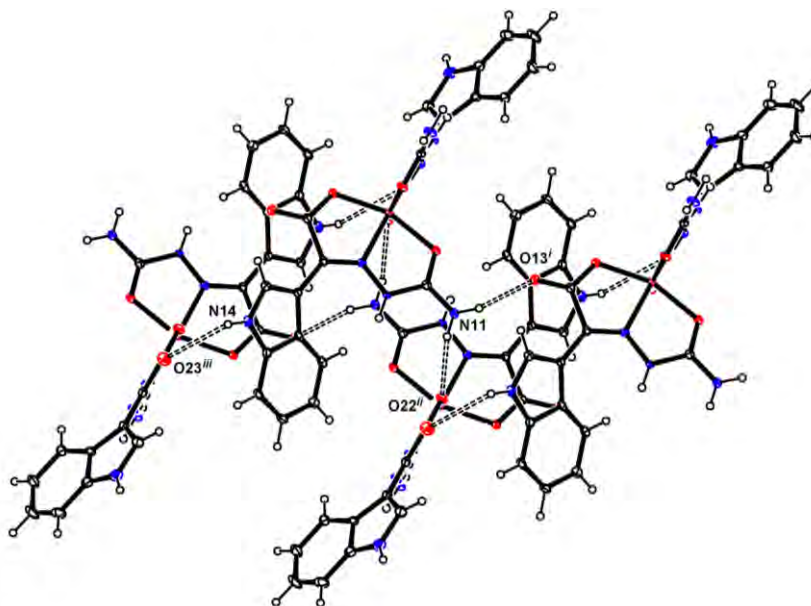


Figura III.46 - Enlaces de hidrógeno entre unidades del complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]^+$.

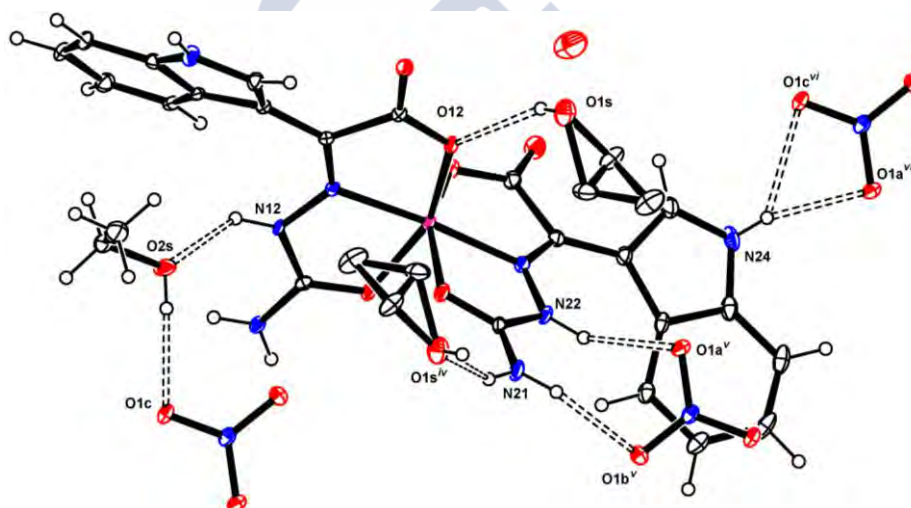


Figura III.47 - Enlaces de hidrógeno entre el complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]^+$, NO_3^- y moléculas de EtOH.

Los enlaces de hidrógeno entre moléculas del complejo catiónico generan cadenas infinitas paralelas al eje *a*. Estas cadenas se unen en dobles cadenas paralelas mediante enlaces de hidrógeno que involucran a las moléculas de disolvente (el rol de las moléculas de agua de cristalización en la estabilización de la estructura no está clara, ya que el alto grado de desorden que presentan hace difícil determinar dicho rol, aunque es posible que hagan de puente entre las distintas dobles cadenas, formando así planos infinitos paralelos al plano *ac*).

Finalmente, estas dobles cadenas forman una red tridimensional infinita (como la mostrada en la Figura III.48) mediante puentes nitrato.

En la Tabla III.24 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del complejo (III), y se representan en la Figura III.49.

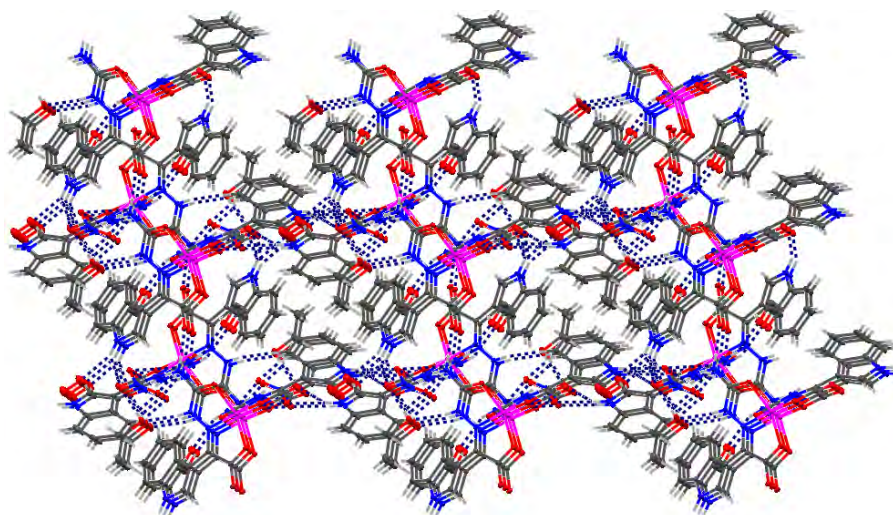


Figura III.48 - Estructura supramolecular del complejo (II).

Tabla III.24- Enlaces de hidrógeno (Å y °) del complejo [Ga(H α OFSC)(α OFSC)] (III).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O13 ⁱ	0.78(4)	2.29(4)	3.013(4)	154(4)
N11-H11B...O23 ⁱⁱ	0.79(5)	2.28(5)	2.965(4)	145(4)
N21-H21A...O13 ⁱⁱⁱ	0.80(4)	2.15(4)	2.914(4)	160(3)
N21-H21B...O14 ^{iv}	0.92(5)	2.42(4)	2.788(4)	104(3)
N21-H21B...N12 ^{iv}	0.92(5)	2.13(5)	2.978(4)	152(4)
N22-H22...O24	0.799(18)	2.22(3)	2.724(3)	121(3)
N22-H22...N12 ^{iv}	0.799(18)	2.34(3)	3.043(4)	147(3)

ⁱ x-1, y-1, z; ⁱⁱ -x, -y, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+2; ^{iv} x, y+1, z.

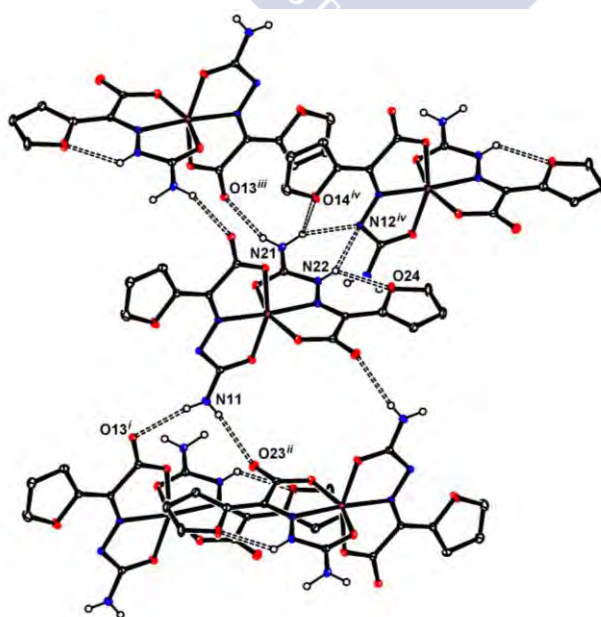


Figura III.49 - Enlaces de hidrógeno del complejo (III).

En esta estructura hay sólo un enlace de hidrógeno intramolecular, el enlace N22-H22...O24, y 6 enlaces intermoleculares que se establecen con cuatro unidades del complejo neutro generadas por simetría. Todos estos enlaces contribuyen a la formación de capas infinitas paralelas al plano (10 $\bar{1}$), salvo el enlace N11-H11A...O13ⁱ, que une estas capas formando una red tridimensional como la representada en la Figura III.50, estabilizada por interacciones de tipo π - π stacking, cuyos parámetros se recogen en la Tabla III.25.

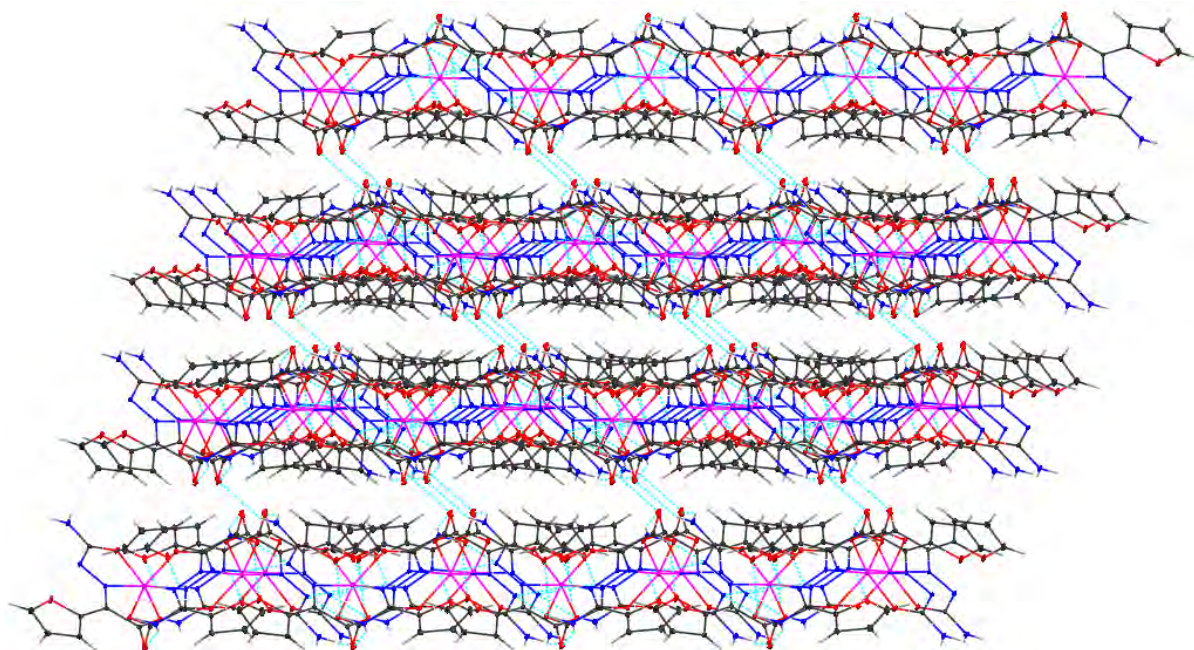


Figura III.50 - Estructura supramolecular del complejo (III).

Tabla III.25 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (III).

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg2-Cg5 ^v	4.0132	4.54	32.68	28.78	3.517	3.378	
Cg4-Cg6 ^{vi}	4.0924	7.14	31.22	30.86	3.513	3.500	
Cg5-Cg2 ^v	4.0133	4.54	28.78	32.68	3.378	3.517	
Cg5-Cg5 ^v	4.0197	0.00	29.76	29.76	3.489	3.489	1.995
Cg6-Cg4 ^{vi}	4.0924	7.14	30.86	31.22	3.500	3.513	
Cg6-Cg6 ^{vi}	3.9587	0.03	26.63	26.63	3.539	3.539	1.775

Anillo(1): Ga1 O11 C11 N12 N13; Anillo(2): Ga1 O12 C13 C12 N13; Anillo(4): Ga1 O22 C23 C22 N23; Anillo(5): O14 C14 C15 C16 C17; Anillo(6): O24 C24 C25 C26 C27. ^v 1-x, -y, 2-z; ^{vi} -x, 1-y, 1-z.

En la Tabla III.26 se recogen los enlaces de hidrógeno del complejo (IV), y se los representa en la Figura III.51. Dentro de la unidad asimétrica sólo se establecen 3 enlaces de hidrógeno: uno intramolecular, N2-H2...O4, y dos entre el complejo catiónico y los aniones nitrato presentes en la misma. Hay además 5 enlaces de hidrógeno intermoleculares que involucran aniones nitrato como

aceptores. Estos aniones actúan como puentes entre distintas unidades del complejo catiónico, produciéndose un crecimiento de la estructura en doubles capas paralelas al plano ab, entre las cuales se acomodan los grupos bipyridilo. Esta estructura supramolecular se representa en la Figura III.52. Es posible que estas capas paralelas se unan formando enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua que actuarían como puentes, pero no ha sido posible modelar y refinar estas moléculas debido al desorden que presentan (las ocupaciones de O1w, O2w y O3w son del 50, 50 y 60%, respectivamente).

Tabla III.26 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del complejo [Ga(H α OFSC)(bipy)H₂O](NO₃)₂·1.6H₂O (IV).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1A ⁱ	0.86	2.08	2.933(4)	172.8
N1-H1A...O1B ⁱ	0.86	2.53	3.081(4)	122.4
N1-H1A...N1A ⁱ	0.86	2.63	3.401(5)	150.5
N1-H1B...O2A	0.86	2.16	2.977(5)	158.2
N2-H2...O2B	0.86	2.16	2.909(4)	145.8
N2-H2...O4	0.86	2.22	2.764(4)	120.7
O5-H5A...O1B ⁱⁱ	0.81(6)	1.80(6)	2.589(5)	166(6)
O5-H5B...O2B ⁱⁱⁱ	0.72(5)	2.06(5)	2.758(5)	163(6)
O5-H5A...N1A ⁱⁱ	0.81(6)	2.58(6)	3.231(5)	140(5)
O5-H5A...O1C ⁱⁱ	0.81(6)	2.64(6)	3.041(4)	112(5)

ⁱ x+1, y-1, z; ⁱⁱ -x+1, y-1/2, -z+1/2; ⁱⁱⁱ -x+1, y+1/2, -z+1/2.

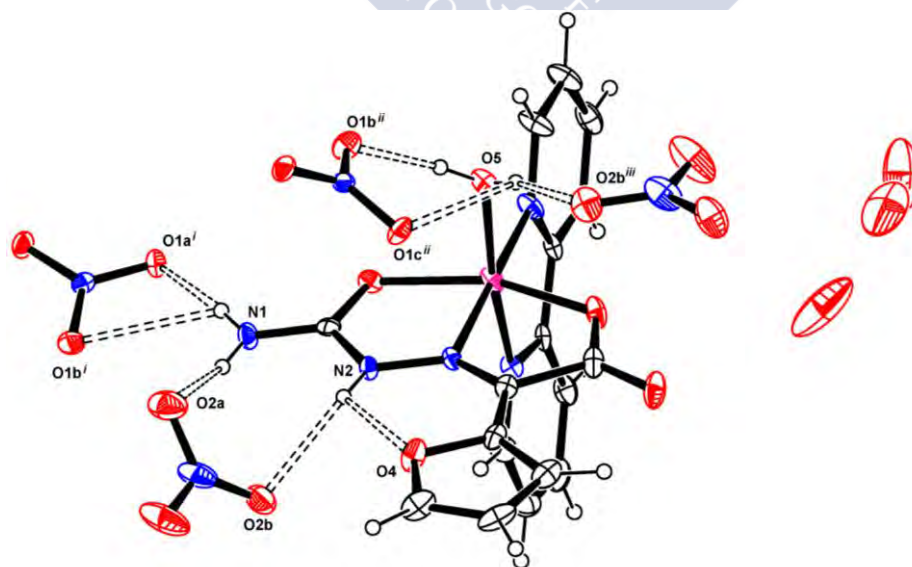


Figura III.51 - Enlaces de hidrógeno del complejo (IV).

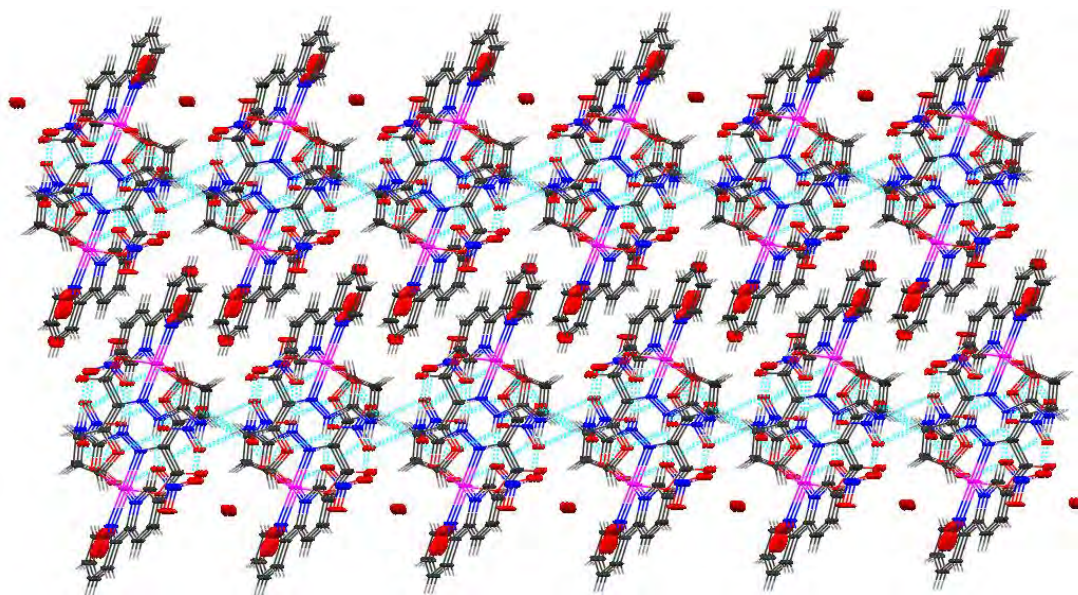


Figura III.52 - Estructura supramolecular del complejo (IV).

En algunos sitios de la estructura podría darse una situación parecida a la de la Figura III.53, en la cual las moléculas de agua de cristalización podrían estar puenteadando entre aniones nitrato, transformando entonces la estructura supramolecular del compuesto en una red tridimensional. También contribuyen a la estabilización de la estructura en forma de red infinita las interacciones de tipo π - π stacking cuyos parámetros se recogen en la Tabla III.27 y se representan en la Figura III.54, y que vinculan moléculas pertenecientes a planos distintos.

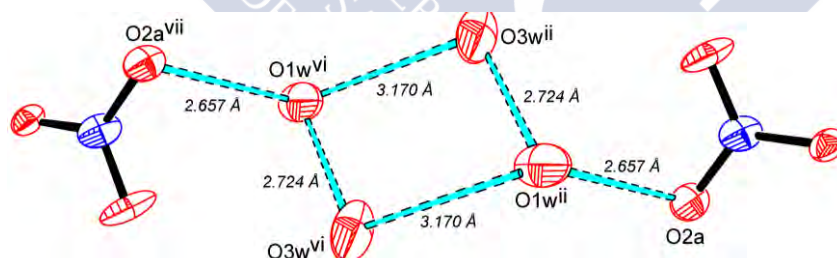


Figura III.53 - Distancias (Å) adecuadas para la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua de cristalización desordenadas del compuesto (IV).

Tabla III.27 - Interacciones de tipo π - π stacking presentes en la estructura del compuesto (IV).

Interacción	Cg-Cg(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg5-Cg6 ^{iv}	3.999(3)	2.99	19.45	16.49	3.834	3.771	
Cg6-Cg5 ^{iv}	3.999(3)	2.99	16.49	19.45	3.771	3.834	
Cg6-Cg6 ^v	3.655(3)	0.00	17.38	17.38	3.488	3.488	1.092

Anillo(5): N4 C8 C9 C10 C11 C12. Anillo(6): N(5) C13 C14 C15 C16 C17.^{iv} 1-x, -y, 1-z; ^v 2-x, -y, 1-z.

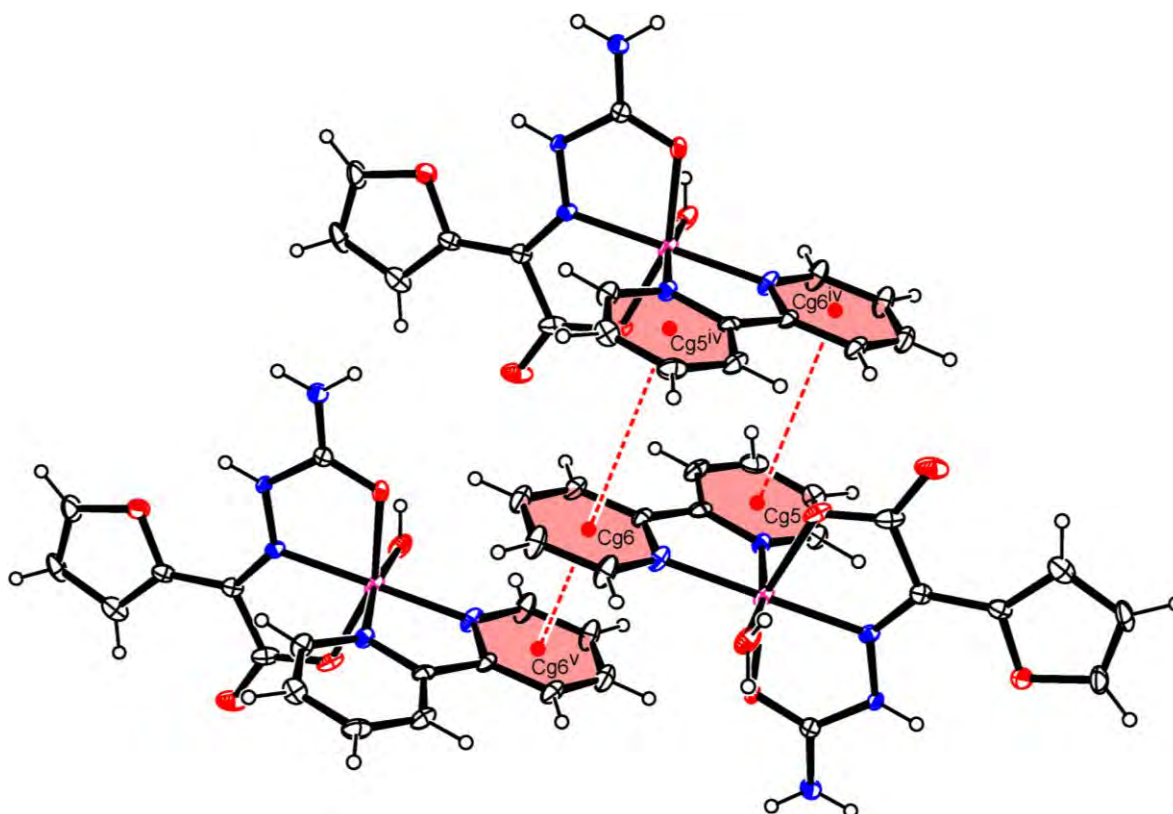


Figura III.54 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (IV).

En la Tabla III.28 se detallan los enlaces de hidrógeno del complejo (V). En esta estructura se mantienen, en ambas moléculas de la unidad asimétrica, los enlaces de hidrógeno intramoleculares presentes en el ligando libre entre el átomo N2 del resto semicarbazona y el átomo O4 del anillo furanosilo. Se establecen además 6 enlaces de hidrógeno entre moléculas del catión complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, como se muestra en la Figura III.55, que generan una red tridimensional infinita que se representa en la Figura III.56. Dicha red se ve estabilizada por enlaces de hidrógeno no clásicos entre el catión complejo y los aniones cloruro no coordinados, y por la existencia de dos tipos de interacciones π - π stacking entre los anillos furanosilo (cuyos parámetros se detallan en la Tabla III.29), como se muestra en la Figura III.57.

Tabla III.28 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (V).

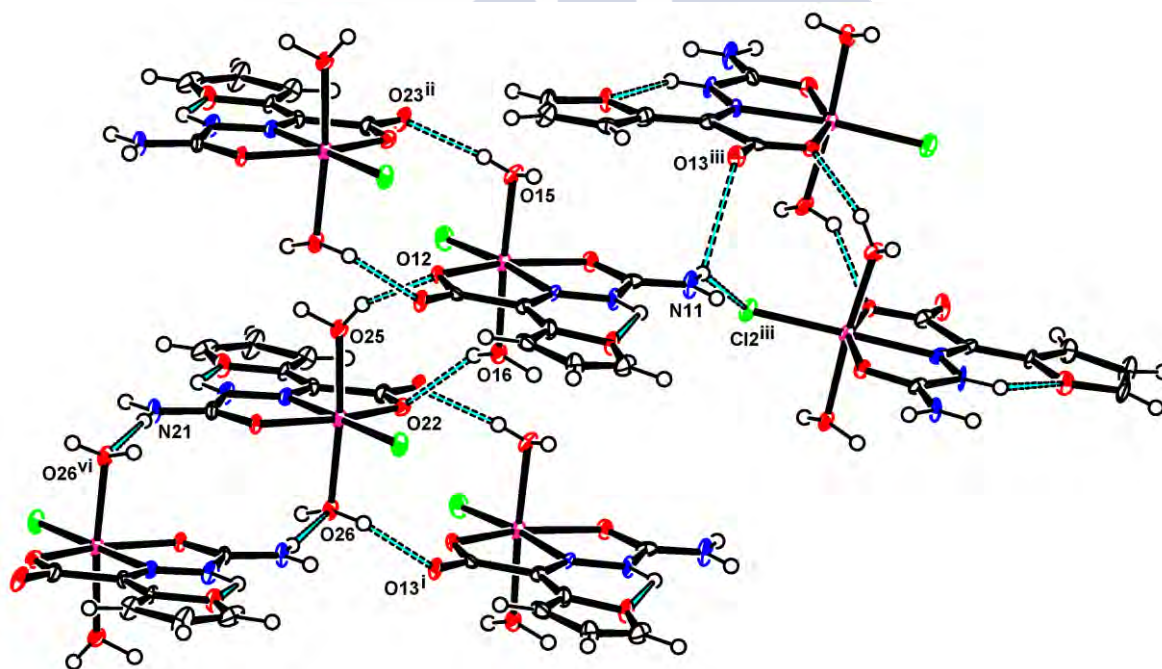
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O26-H13A...Cl3 ⁱ	0.829(19)	2.19(2)	3.002(5)	167(6)
O26-H13B...O13 ⁱ	0.78(6)	1.85(6)	2.612(6)	170(7)
O15-H15A...Cl4 ⁱⁱ	0.82(2)	2.26(3)	3.072(5)	169(8)
O15-H15B...O23 ⁱⁱ	0.75(7)	1.95(7)	2.693(6)	173(8)

ⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱ $x+1, y, z$

Tabla III.28 (continuación)- Enlaces de hidrógeno (Å y °) del complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (V).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O16-H16A...Cl4	0.91(6)	2.03(6)	2.921(5)	169(5)
O16-H16B...O22	0.75(6)	2.02(7)	2.663(6)	144(7)
O25-H17A...O12	0.83(2)	1.91(3)	2.694(6)	156(6)
O25-H17B...Cl3	0.98(6)	2.02(6)	2.995(5)	173(5)
N11-H24A...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.86	2.61	3.350(5)	145.4
N11-H24B...Cl3 ^{iv}	0.86	2.40	3.192(5)	152.9
N11-H24A...O13 ⁱⁱⁱ	0.86	2.70	3.255(7)	123.6
N22-H25...O24	0.86	2.15	2.696(6)	121.3
N22-H25...Cl4 ^v	0.86	2.51	3.238(5)	143.1
N12-H27...O14	0.86	2.14	2.708(6)	122.9
N12-H27...Cl3 ^{iv}	0.86	2.50	3.239(5)	144.7
N21-H29A...O26 ^{vi}	0.86	2.12	2.967(7)	168.1
N21-H29B...Cl4 ^v	0.86	2.30	3.113(5)	157.8

ⁱⁱⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$; ^{iv} $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; ^v $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; ^{vi} $-x+1, -y, -z+1$

**Figura III.55** - Enlaces de hidrógeno entre moléculas del complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$.

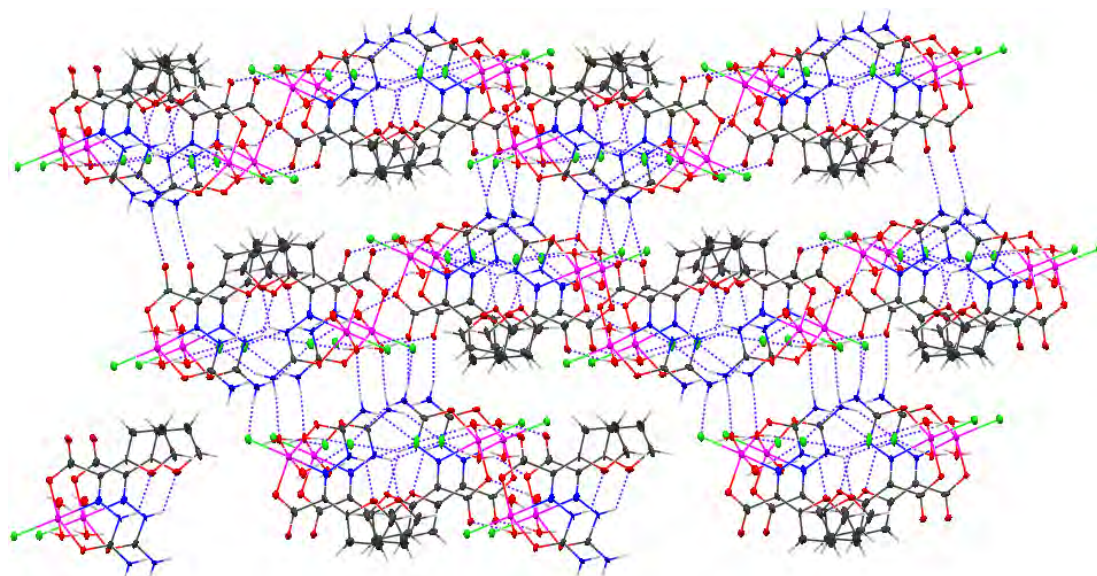


Figura III.56 - Estructura supramolecular del compuesto (V).

Tabla III.29 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (V).

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Cgl_Perp(Å)	Cgl_Perp(Å)
Cg(3)-Cg(6) ^{viii}	3.630(5)	0.96	22.15	22.40	3.356	3.362
Cg(3)-Cg(6) ^{iv}	3.728(5)	0.96	28.62	28.26	3.284	3.273
Cg(6)-Cg(3) ^v	3.630(5)	0.96	22.40	22.15	3.362	3.356
Cg(6)-Cg(3) ^{vii}	3.729(5)	0.96	28.26	28.62	3.273	3.284

Anillo(3): O14 C14 C15 C16 C17; Anillo(6): O24 C24 C25 C26 C27. ^{iv} $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; ^v $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; ^{vii} $2-x, -1/2+y, 3/2-z$; ^{viii} $1-x, 1/2+y, 3/2-z$.

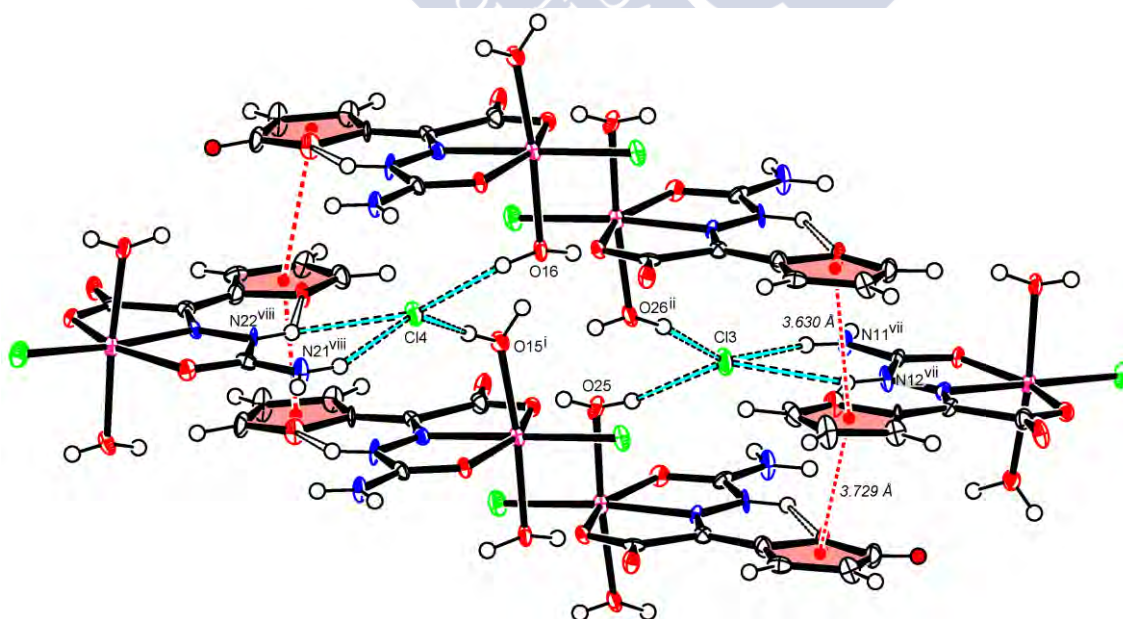


Figura III.57 - Enlaces de hidrógeno entre moléculas del catión complejo y aniones cloruro no coordinados, e interacciones de tipo π - π stacking en el compuesto (V). ^{vii} $2-x, -1/2+y, 3/2-z$; ^{viii} $1-x, 1/2+y, 3/2-z$.

Por último, en la Tabla III.30 se recogen los parámetros de los enlaces de hidrógeno presentes en el compuesto $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFTSC})(\alpha\text{OFTSC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (VI) y se representan en la Figura III.58.

Tabla III.30 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del compuesto (VI).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N11-H11B...N21 ⁱⁱ	0.86	2.39	3.240(3)	168.4
N11-H11A...O22 ⁱⁱⁱ	0.86	2.35	2.862(3)	118.6
N11-H11A...O1W ⁱ	0.86	2.04	2.822(7)	151.2
N12-H12...O13	0.71(3)	2.12(3)	2.677(3)	136(3)
N12-H12...O1W ⁱ	0.71(3)	2.26(3)	2.866(6)	145(3)
N12-H12...O2W	0.71(3)	2.66(3)	3.235(6)	140(3)
N21-H21A...O21 ^{iv}	0.86	2.07	2.842(3)	148.4

ⁱ $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; ⁱⁱ $-x+1, -y, -z+2$; ⁱⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; ^{iv} $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

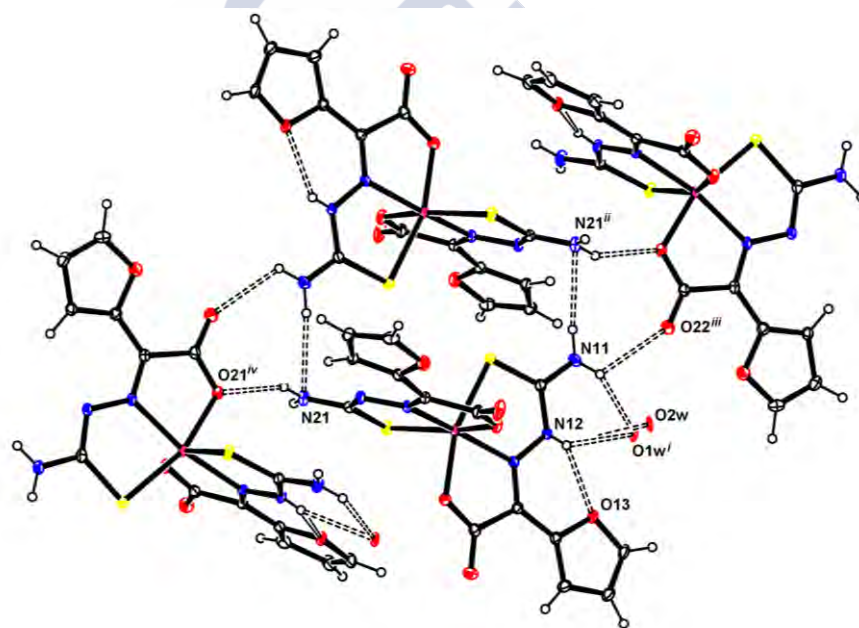


Figura III.58 - Enlaces de hidrógeno del compuesto (VI).

Los cuatro enlaces de hidrógeno intermoleculares entre complejos generan una estructura infinita de planos plegados paralelos al plano $(10\bar{1})$, como la representada en la Figura III.59.

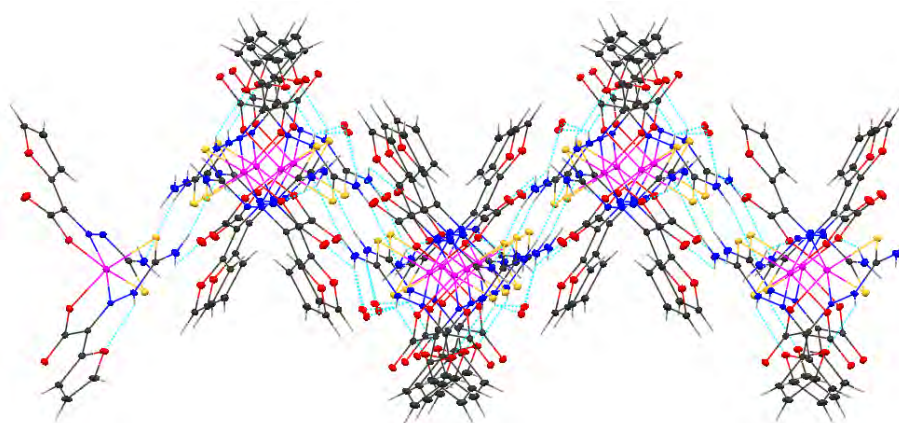


Figura III.59 - Estructura supramolecular del compuesto (VI).

Estos planos se apilan de manera eficiente gracias a su plegamiento. Por otra parte, es altamente probable que la estructura supramolecular del compuesto sea una red tridimensional, ya que existen múltiples interacciones de tipo π - π stacking (cuyos parámetros se detallan en la Tabla III.31) estabilizando la estructura supramolecular del compuesto (VI). En la Figura III.60 se representan dos de estas interacciones que, al igual que las demás, involucran moléculas de complejo pertenecientes a distintos planos.

Tabla III.31 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (VI).

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)
Cg3-Cg6 ^{vi}	4.026(2)	10.17	39.11	38.43	3.153	3.123
Cg5-Cg6 ^{vi}	3.640(2)	11.85	26.18	29.36	3.172	3.266
Cg6-Cg3 ^v	4.025(2)	10.17	38.43	39.11	3.123	3.153
Cg6-Cg5 ^v	3.640(2)	11.85	29.36	26.18	3.266	3.172

Anillo(3): Ga O11 C13 C12 N13; Anillo(5): O13 C14 C15 C16 C17; Anillo(6): O23 C24 C25 C26 C27. ^v -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; ^{vi} 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z.

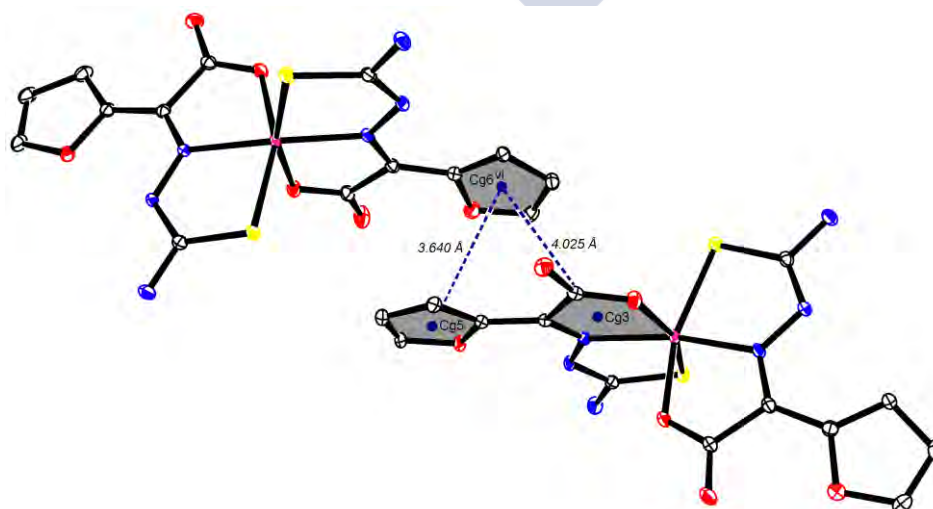


Figura III.60- Interacciones Cg3-Cg6^{vi} y Cg5-Cg6^{vi} de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (VI).

III.3- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

En la Tabla III.32 se recogen las asignaciones correspondientes a los espectros infrarrojo de los ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados de α -oxo-ácidos, así como las asignaciones de los espectros de los complejos de Ga(III) correspondientes a dichos ligandos. En las Figuras III.61 y III.62 se muestran los espectros del ligando $\text{H}_2\text{CBSC}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ y del complejo $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$, respectivamente.

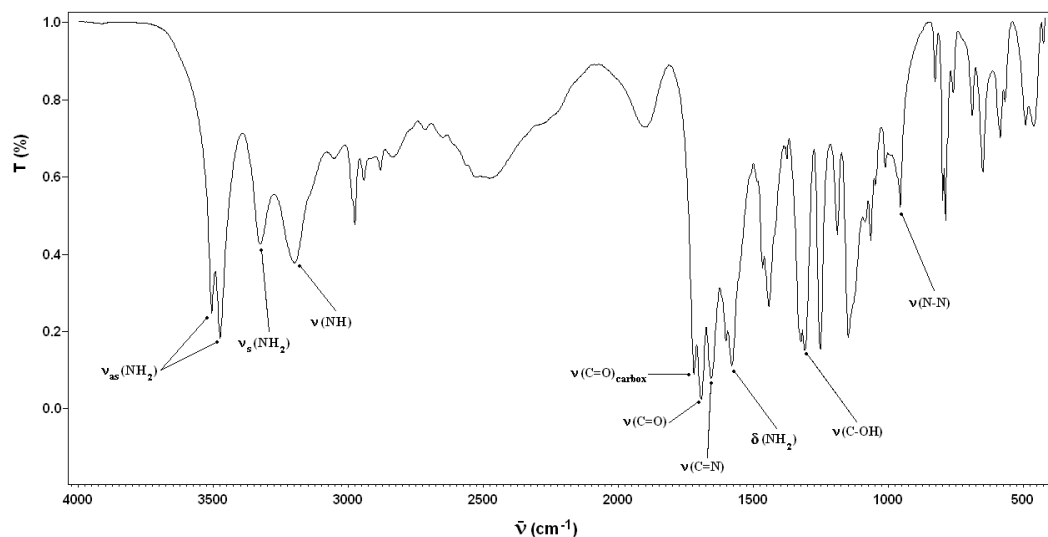


Figura III.61 - Espectro infrarrojo (500 a 4000 cm^{-1}) del ligando $\text{H}_2\text{CBSC}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

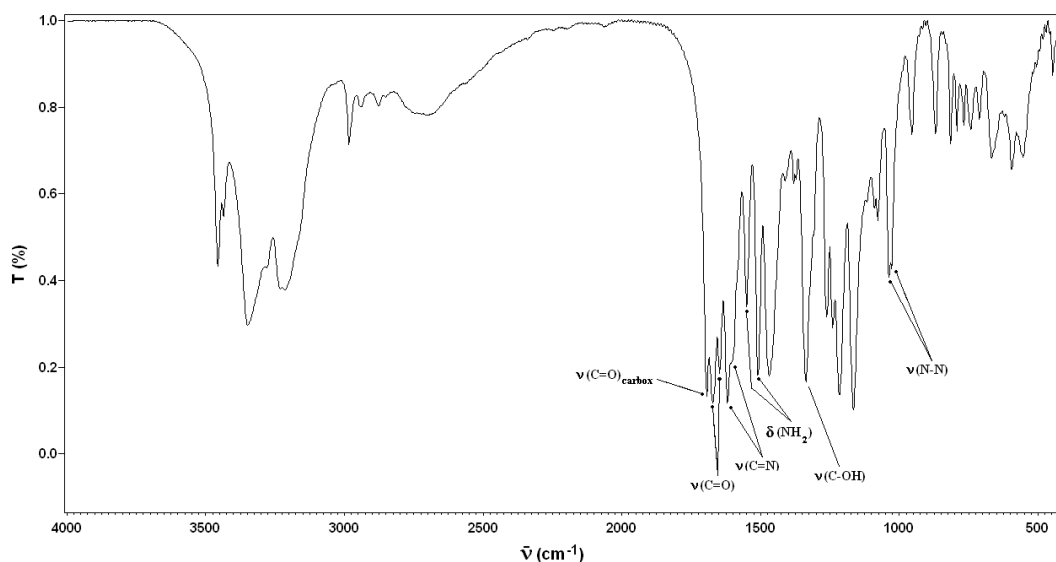


Figura III.62 - Espectro infrarrojo (500 a 4000 cm^{-1}) del complejo $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$

En los espectros IR de estos ligandos se observan varias bandas de intensidad media en la región de 3500 a 3100 cm^{-1} , que se asignan a los modos de vibración $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{NH}_2)$ y $\nu(\text{N-H})$. Aunque en la Tabla III.32 se asignan las bandas más intensas de esta región, el número de bandas presentes en esta zona suele ser mayor (ver Apéndice 3), y varía de un ligando a otro debido a la

Tabla III.32 – Asignaciones correspondientes a ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados de α -oxo-ácidos y sus correspondientes complejos de Ga(III).

	$N_{as}(NH_2)$	$\nu_s(NH_2)$	$\nu(N-H)$	$\nu(O-H)$	$\nu(C=O)_{\text{carboxílico}} / \nu(C=O)_{\text{carboilato}}$	$\nu(C=O) / \nu(C=S)$	$\nu(C=N)$	$\delta(NH_2)$	$\nu(NO_2)^c$	$\nu(C-OH) / \nu(C-O)$	$\nu(N-N)$	Furanosilo
$H_2CBSC^{[5]}$	3506, 3475	3326	3199	3150-3400	1720	1693	1656	1580	1310	1310	956	
$[Ga(HCBSC)(CBSC)]$	3525	3456, 3535, 3349, 3279, 3231, 3214	3237	3150-3350	1694	1673, 1647	1619, 1608	1550, 1509	1336	1037, 1028		
$H_2PSC^{[5]}$	3470, 3441	3304	3237	3150-3350	1749	1711	1685	1576	1297	966		
$[Ga(HPSC)(PSC)]$	3475	3320, 3287, 3230	3230	3100-3400	1684	1658	1628	1519	1337	1098		
$H_2\alpha OFSC^{[5]}$	3491	3389	3219, 3253	3100-3400	1744	1720	1684	1598	1264	974	915, 886, 833, 758	
$[Ga(H\alpha OFSC)(\alpha OFSC)]$	3546	3444, 3339, 3260, 3232, 3173, 3139	3139	1708	1670	1637	1508	1508	1290	1064, 1018	925, 885, 835, 814	
$[Ga(H\alpha OFSC)(bipy)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot H_2O$	3575	3434, 3353, 3278, 3211, 3126, 3093 ^b	3126, 3093 ^b	1702	1676	1646	1500	1384 vs	1314	1022	922, 882, 813, 778	
$Ga(H\alpha OFSC)_2NO_3 \cdot 3H_2O$	3534	3370, 3264, 3151, 3124	3124	1702	1682	1647	1500	1384 vs	1321	1183		
$Ga(H\alpha OFSC)_2Cl$	3558	3474, 3400, 3341, 3312, 3234, 3146	3146	1717	1676	1644	1505	1315	1017	922, 885, 814, 770		
$Ga(H\alpha OFSC)_2AcO$	3585	3481, 3441, 3303, 3230, 3147	3147	1714	1680	1647	1515	1308	1065	923, 885, 813, 762		
$H_2INSC^{[6]}$	3483	3382	3270, 3288	3100-3400	1716 ^a	1697 ^a	1662 ^a	1551	1281	1012		
$[Ga(HINSC)_2]NO_3 \cdot EtOH$	3554	3454, 3338, 3260, 3192, 3132	3132	1709 ^a	1673	1643	1506	1296	1045			
$H_2\alpha OTFSC^{[5]}$	3469	3306	3175	3150-3350	1726	844	1639	1592	1269	987	920, 885, 821, 760	
$[Ga(H\alpha OTFSC)(\alpha OTFSC)] \cdot 2H_2O$	≈ 3540	3420, 3340, 3312, 3250, 3157 ^b	3157 ^b	1728, 1716, 1704, 1687	833	1599	1536	1317	1028	916, 885, 818, 761		
$Ga(H\alpha OTFSC)_2(NO_3) \cdot 3H_2O$	≈ 3550	3511, 3430, 3342, 3199, 3188, 3157	3157	1714, 1696, 1686, 1672	837	1616	1554	1384 vs	1298	1032	926, 885, 821, 772	
$H_2JNTSC^{[6]}$	3420	3314	3290, 3250	2890-3163	1698	850	1613	1586	1277	957		
$Ga(H_2JNTSC)_2Cl$	3626	3535, 3455, 3407, 3322, 3184	3184	1676	822	1635, 1610	1550	1304	964			

^a Colapsadas en una sola banda con varios hombros. ^b Superpuestas con las señales del H_2O . ^c Asignada al modo vibracional $\nu_3(E^-) / \nu_d(NO)$

presencia de enlaces de hidrógeno que dan lugar en muchos casos a un desdoblamiento de estas bandas. Además, en la misma región aparecen las bandas asociadas al grupo C–OH carboxílico, y al menos en los casos de los ligandos $\text{H}_2\text{CBSC}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\alpha\text{OTFSC}\cdot\text{H}_2\text{O}$, la presencia de moléculas de agua de cristalización en su estructura daría lugar a la aparición en esta zona de las bandas correspondientes al agua no coordinada. Además de los modos de vibración anteriormente citados, los espectros IR de todos estos ligandos presentan en común las bandas correspondientes a los siguientes modos de vibración:

- $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{O-H})$, en la zona del espectro comprendida entre 2900 y 3500 cm^{-1} , donde se encuentran en todos los casos varias bandas superpuestas.
- $\nu(\text{C=O})$ del grupo carboxílico, que aparece en el rango de 1700 a 1750 cm^{-1} .
- $\nu(\text{C=O})$ del resto semicarbazona (en el rango 1690-1720 cm^{-1}); y $\nu(\text{C=S})$ en el caso de los ligandos tiosemicarbazona (840-860 cm^{-1}),
- $\nu(\text{C=N})$ en el rango 1650-1690 cm^{-1} , tanto para ligandos semi- como tiosemicarbazona, salvo para el ligando H_3INTSC , que presenta esta banda a 1613 cm^{-1} .
- $\delta(\text{NH}_2)$, correspondiente al pando del grupo $-\text{NH}_2$ terminal de las cadenas semi- y tiosemicarbazonas, que aparece en el rango 1550-1590 cm^{-1} ,
- $\nu(\text{C-OH})_{\text{carboxílico}}$, en el rango 1260-1310 cm^{-1} ,
- $\nu(\text{N-N})$, en el rango 950-1010 cm^{-1} [7].

Por las mismas razones expuestas para los ligandos libres, es difícil asignar las bandas de la región que va de 2900 a 3600 cm^{-1} en los espectros de los complejos y confirmar la desaparición de la banda asignada al modo de vibración $\nu(\text{O-H})$.

La desprotonación del grupo carboxílico y la coordinación al metal a través del O^- en todos estos complejos (con la consiguiente disminución de la longitud del enlace C3-O2, confirmada por difracción de rayos X para las estructuras $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$, $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\alpha\text{OFSC})]$, $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$ $(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}$, $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OTFSC})(\alpha\text{OTFSC})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se pone de manifiesto en el desplazamiento a energías mayores de la banda correspondiente a $\nu(\text{C-OH})$, con variaciones de hasta +57 cm^{-1} . La misma correlación entre longitudes de enlace y constantes de fuerza se encuentra para el grupo C=O (C=S) del resto semicarbazona (tiosemicarbazona) al pasar de los ligandos libres a los complejos: la elongación del enlace C1-O1 (C-S1) se corresponde con una disminución del número de onda. Asimismo, la banda correspondiente al modo $\nu(\text{C=N})$ se desplaza a números de onda menores al pasar de los ligandos libres a los complejos, reflejando el ligero aumento de la distancia interatómica C=N en los complejos del apartado III.2.2 al ser comparados con los correspondientes ligandos libres. También puede observarse el desplazamiento a mayores números de onda del modo $\nu(\text{N-N})$, siendo este cambio

coherente con la ligera disminución de la longitud de enlace que tiene lugar para este grupo al formarse los complejos, como puede comprobarse en la Tabla III.20. El que estas señales se comporten del mismo modo tanto para los complejos cuyas estructuras fueron estudiadas por difracción de rayos X de monocristal como para las que no, nos permite inferir que el modo de coordinación de los ligandos semi- y tiosemicarbazonato es el mismo para todos los complejos estudiados en este apartado, en lo que se refiere al grupo carboxilato presente en ellos.

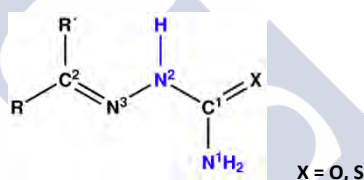
La disminución del número de onda del modo $\delta(\text{NH}_2)$ parece estar relacionada con la pérdida del enlace de hidrógeno intramolecular $\text{N1-H}\cdots\text{N3}$ presente en todos los ligandos libres. Dicho enlace de hidrógeno impone una fuerte restricción a la deformación del grupo $-\text{NH}_2$, restricción que desaparece al cambiar la conformación en torno al enlace C1-N2 (que posibilita la coordinación del metal de manera simultánea a través de los átomos O1 y N3 , como ya se discutiera en el apartado III.2.2). De no ser por este efecto, lo esperable sería un desplazamiento de la banda $\delta(\text{NH}_2)$ a mayores energías, coherente con la evolución a la forma enolato de la cadena semicarbazona, posterior a la coordinación al metal. La redistribución electrónica que esta evolución conlleva sí se pone de manifiesto en la menor longitud de los enlaces C1-N1 en todos los complejos, comparada con la de los ligandos libres. Asimismo, el aumento de la densidad electrónica en las cadenas semicarbazona provoca un aumento en el número de onda a que aparecen las bandas correspondientes a los modos vibracionales $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$. Lo mismo rige para los pares tiosemicarbazona – tiosemicarbazonato estudiados.

En el caso de los compuestos $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$ y $\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OTFSC})_2(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la banda más intensa del espectro es la correspondiente al ion nitrato no coordinado, que aparece a 1384 cm^{-1} , asignada al modo $\nu_3(\text{E}')(\text{vd}(\text{NO}))^{[8]}$.

III.4 – ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^1H Y ^{13}C

La asignación de los espectros correspondientes a los ligandos semi- y tiosemicarbazona utilizados en este trabajo y que han podido ser estudiados por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se basa en la realizada previamente para algunos de estos ligandos^[9,10], para ligandos tiosemicarbazona análogos^[11,12,13] o para algunos compuestos relacionados^[14,15]. Los espectros se recogen en el Apéndice 4. En este apartado se discuten los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de semicarbazonas derivadas de algunos α -oxo-ácidos y algunos de sus complejos correspondientes. La no disponibilidad de muestra en el caso de algunos complejos, tanto derivados de semi- como tiosemicarbazonas, hace que no aparezcan en este apartado aunque hayan sido discutidos en la sección estructural.

Como se ilustra en el esquema 1, las semicarbazonas y tiosemicarbazonas no sustituidas tienen en común dos grupos funcionales de interés para la resonancia magnética de ^1H : el grupo azometínico $\text{N}^2\text{-H}$ y el grupo $\text{-N}^1\text{H}_2$ terminal.



- Las señales correspondientes a los hidrógenos del grupo $\text{-N}^1\text{H}_2$ terminal, presentan diferencias al comparar semicarbazonas con sus análogos tiosemicarbazona. En el caso de las semicarbazonas, generalmente, la libre rotación a temperatura ambiente en torno al enlace C-N del grupo cetoamida hace que los dos núcleos de H den lugar a una única señal muy ancha. En cambio, para las tiosemicarbazonas, generalmente, para cada grupo $\text{-N}^1\text{H}_2$ terminal aparecen dos señales anchas que integran por un protón cada una.

- Tanto para los ligandos semicarbazona como para las tiosemicarbazonas, la señal correspondiente al H localizado sobre el N azometínico aparece, salvo excepciones, en el rango de 9.43 a 10.62 ppm.

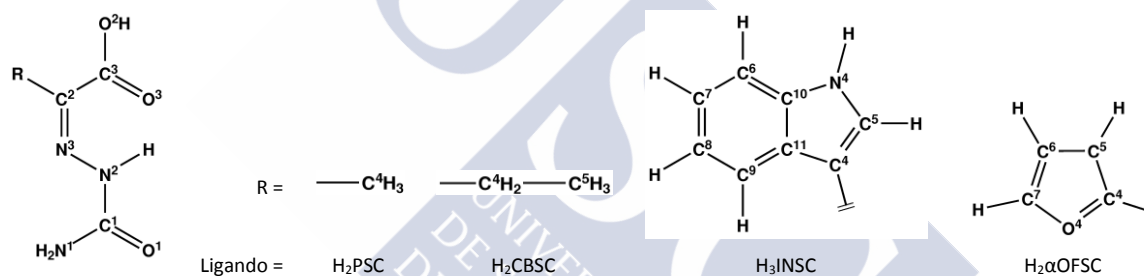
Las asignaciones realizadas para los espectros de ^1H de los ligandos semicarbazona derivados de α -oxo-ácidos (H_2PSC , H_2CBSC , H_3INSC y $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}$) se recogen en la Tabla III.33. Como puede apreciarse, las principales señales aparecen con desplazamientos muy similares, diferenciándose el ligando H_3INSC en la multiplicidad de la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo $\text{-N}^1\text{H}_2$. Como ya se dijo para las semicarbazonas en general, la libre rotación a temperatura ambiente en torno al enlace C-N del grupo cetoamida hace que los dos núcleos de H den lugar a una única señal

muy ancha. En el caso de los ligandos discutidos en este apartado, esta generalidad sólo se cumple para H₃INSC, presentando los ligandos H₂PSC, H₂CBSC y H₂ α OFSC dos señales anchas con integración igual a 1. El compuesto H₃INSC posee además un sustituyente indol, cuyo grupo N⁴-H da lugar a la aparición, a campo bajo, de una señal singlete adicional con un desplazamiento de 11.40 ppm).

Tabla III.33 – Asignaciones de los espectros de RMN de ¹H de H₂PSC, H₂CBSC, H₃INSC y H₂ α OFSC, en DMSO-d₆.

	COO ² H	N ² H	N ¹ H ₂	R
H ₂ PSC	12.00 (1) s.a.	9.89 (1) s.	7.30 (1) s.a. 6.67 (1) s.a.	1.96 (3) s. [C ⁴ H ₃]
H ₂ CBSC	11.86 (1) s.a.	10.08 (1) s.	7.33 (1) s.m.a. 6.66 (1) s.m.a.	2.52 (2) c. ³ J=7.5 [C ⁴ H ₂]* 0.89 (3) t. ³ J=7.5 [C ⁵ H ₃]
H ₃ INSC	12.30 a (\approx 0.3)	10.62(1) s.	6.56 s.m.a. (2)	11.40 (1) s. [N ⁴ H], 8.14(1) d. ³ J=7.6 [C ⁶ -H], 7.79(1) d. ³ J=2.8 [C ⁵ -H] 7.41(1) d. ³ J=7.9 [C ⁹ -H], 7.15(1) t. ³ J=7.0 [C ⁸ -H], 7.09(1) t. ³ J=7.1 [C ⁷ -H]
H ₂ α OFSC	12.43 (1) s.m.a.	10.04 (1) s.	7.39 (1) s.m.a. 7.05 (1) s.m.a.	7.99 (1) d. ³ J = 1.8 [C ⁵ -H], 7.23 (1) d. ³ J = 3.6 [C ⁷ -H], 6.69 (1) d.d. ³ J = 1.9, ³ J = 3.6 [C ⁶ -H]

* Señal parcialmente solapada con la correspondiente al DMSO.



Los protones correspondientes a los grupos carboxílicos de los cuatro ligandos aparecen en el rango de 11.8 a 12.5 ppm, y son en general singletes anchos. El intercambio que sufren estos protones ácidos con las trazas de agua contenidas en las muestras se refleja, por ejemplo, en la baja integración de esta señal en el caso de H₃INSC, y en lo ancho de la señal correspondiente al agua en este caso (ver Apéndice 4, Figura A4.1.3).

El que los ligandos H₂PSC, H₂CBSC y H₂ α OFSC se comporten de manera diferente al ligando H₃INSC y al resto de las semicarbazonas estudiadas en esta memoria en lo relativo a la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo -N¹H₂, podría tener relación con la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular N¹-H...N³ (cuya existencia no estaría relacionada tanto con una rotación restringida en torno al enlace C¹-N¹—como en el caso de las tiosemicarbazonas— como con la mayor basicidad del N³, en comparación con la basicidad de dicho átomo en el resto de las semicarbazonas estudiadas: Téngase en cuenta el menor efecto aceptor de electrones del radical furanosilo en H₂ α OFSC en comparación con el indol en H₃INSC o el 2 hidroxibenceno de los ligandos tipo salicilaldehído (Apartado IV.4), así como el ligero efecto dador de electrones de los radicales

alquílicos de H_2PSC y H_2CBCS). En la Figura III.63 se ilustra la diferencia en las señales debidas al grupo $-\text{N}^1\text{H}_2$ para los ligandos H_2PSC y H_3INSC (también a campos bajos se resalta la presencia de las señales debidas al protón ácido del grupo carboxílico de ambos ligandos, y se destaca la señal correspondiente al grupo $\text{N}^2\text{-H}$).

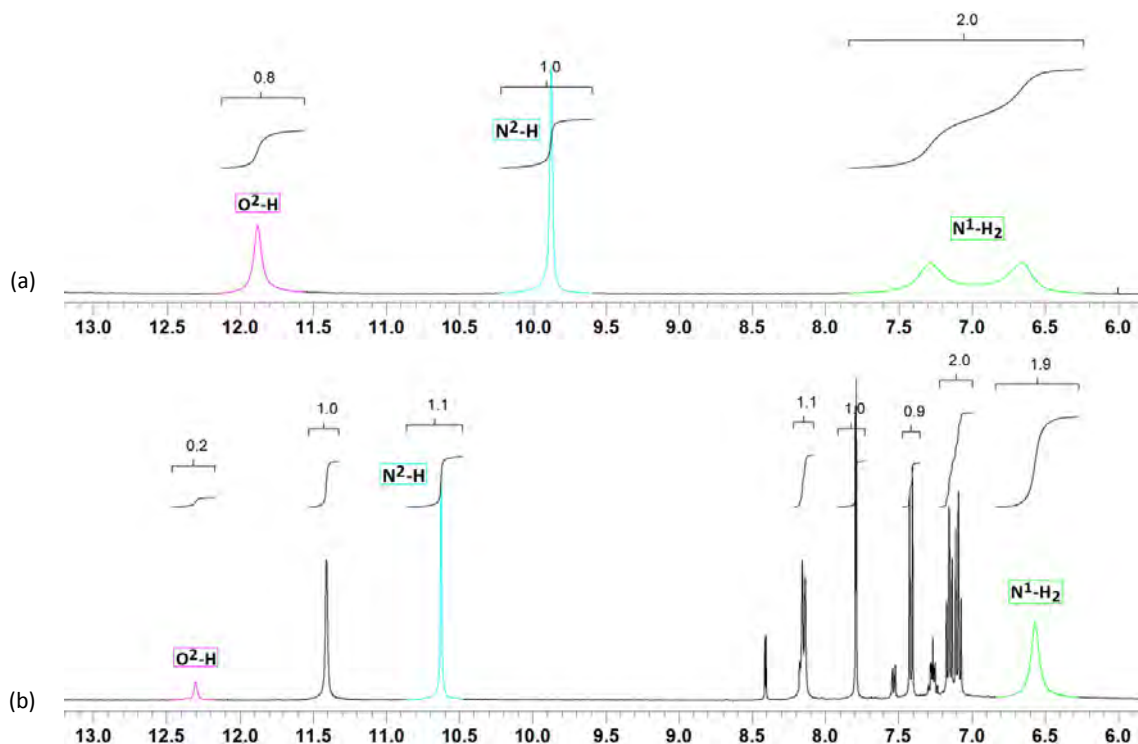


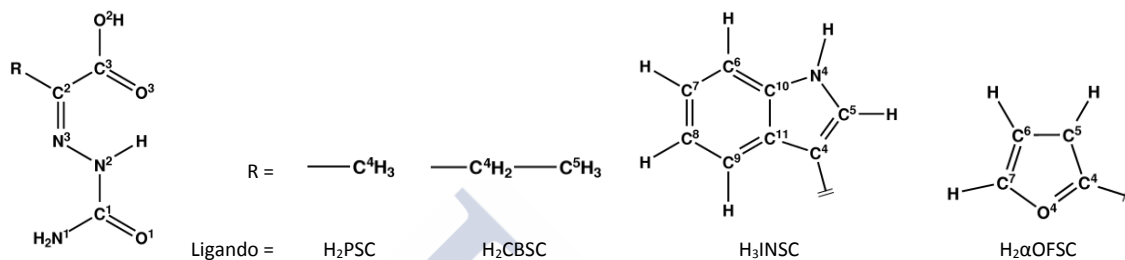
Figura III.63 – Señales correspondientes a los protones de los grupos $-\text{COO}^2\text{-H}$, $\text{N}^2\text{-H}$ y $-\text{N}^1\text{H}_2$ para (a) H_2PSC y (b) H_3INSC , en DMSO-d_6 .

Como se aprecia en la figura, el protón del grupo $\text{N}^2\text{-H}$ del ligando H_3INSC está algo más desapantallado que el del ligando H_2PSC , lo cual puede tener relación con el carácter aceptor de carga del grupo indol, que puede deslocalizar la densidad electrónica de manera eficiente, provocando así la mayor acidez del grupo carboxílico y el desapantallamiento del grupo $\text{N}^2\text{-H}$.

En la Tabla III.34 se recogen las asignaciones realizadas sobre los espectros RMN de ^{13}C correspondientes a los ligandos derivados de compuestos α -oxo-ácidos, ateniéndose a la numeración convenida en la tabla anterior. Como puede apreciarse en esta tabla, el desplazamiento de las señales correspondientes a los carbonos C^1 y C^3 muestra una regularidad mayor que la seguida por las señales de los carbonos C^2 . Esto puede deberse a la influencia del radical R sobre la densidad electrónica del grupo imínico. La señal a campo más bajo corresponde al átomo de carbono carboxílico.

Tabla III.34 – Asignaciones correspondientes a los espectros de RMN de ^{13}C para los ligandos H_2PSC , H_2CBSC , H_3INSC y $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}$, en DMSO-d_6 .

	C^3	C^1	C^2	C^4	C^{11}	C^5	C^{10}	C^8	C^6	C^7	C^9
H_2PSC	164.9	156.3	136.0	11.4							
H_2CBSC	164.6	156.4	140.4	17.7		10.0					
H_3INSC	164.2	155.6	133.6	110.1	136.3	128.5	124.8	122.1	121.7	120.3	111.7
$\text{H}_2\alpha\text{OFSC}$	162.9	155.2	145.4	124.5		144.9			111.7	116.2	

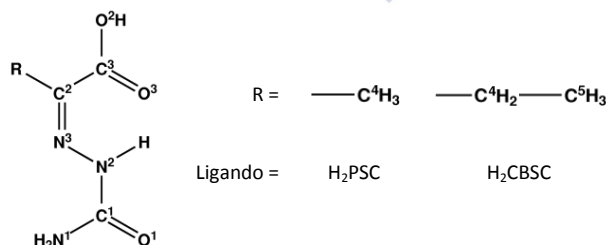


En la Tabla III.35 se detallan las asignaciones realizadas sobre los espectros de RMN de ^1H de los complejos derivados de los ligandos anteriormente discutidos, para los cuales fue posible realizar su estudio en disolución: $[\text{Ga}(\text{HPSC})(\text{PSC})]$ y $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$; también se incluyen, con fines comparativos, las asignaciones de las señales más importantes de los respectivos ligandos.

Tabla III.35 – Asignación de las señales más relevantes de los espectros de RMN de ^1H correspondientes a los complejos $[\text{Ga}(\text{HPSC})(\text{PSC})]$ y $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$, en DMSO-d_6 .

	COO^2H	N^2H	N^1H_2	R
H_2PSC	12.00 (1) s.a.	9.89 (1) s.	7.30 (1) s.a., 6.67 (1) s.a.	1.96 (3) s. [C^4H_3]
$[\text{Ga}(\text{HPSC})(\text{PSC})]$	11.88 (≈ 0.1) s.m.a. *	9.87 (≈ 0.1) s. *	7.24 (4) s.a.	2.14 (6) s. [C^4H_3]
H_2CBSC	11.86 (1) s.a.	10.08 (1) s.	7.33 (1) s.m.a., 6.66 (1) s.m.a.	2.52 (2) c. $^3\text{J}=7.5$ [C^4H_2]†, 0.89 (3) t. $^3\text{J}=7.5$ [C^5H_3]
$[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$	11.84 (≈ 0.1) *	10.05 (≈ 0.2) *	7.23 s.m.a. (4)	2.60 (2) c. $^3\text{J}=7.3$ [C^4H_2]†, 1.07 (3) t. $^3\text{J}=7.3$ [C^5H_3]

† Señal parcialmente solapada con la correspondiente al DMSO-d_6 . * Intercambia con el agua. Esquemas de numeración:



En las Figuras III.64 y III.65 (donde se muestran los espectros de RMN de ^1H de los ligandos H_2PSC y H_2CBSC , respectivamente, y de sus complejos con Ga (III)) podemos apreciar que en disolución de DMSO-d_6 estos complejos se disocian parcialmente, generando espectros en los que aparecen

restos de señales coincidentes con los grupos $-N^1H_2$ y $-O^2H$, con valores de δ muy parecidos a los de los ligandos libres (generalmente, estas señales en los complejos se desplazan a campos más bajos).

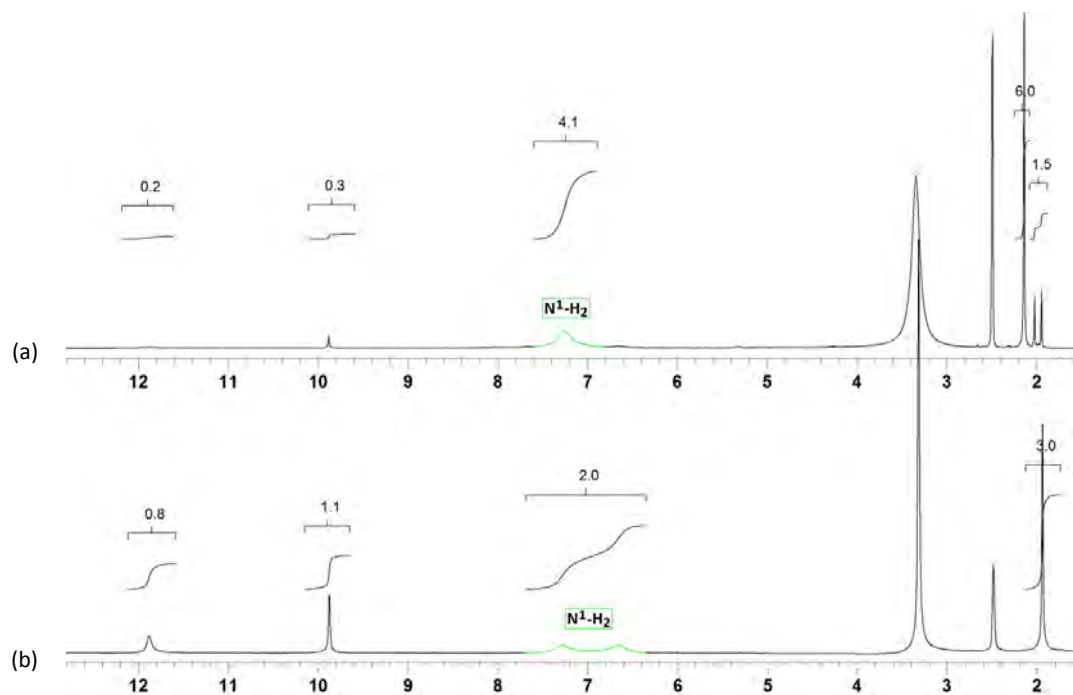


Figura III.64 – Espectros de RMN de 1H (a) del complejo $[Ga(HPSC)(PSC)]$ y (b) del ligando H_2PSC , en $DMSO-d_6$.

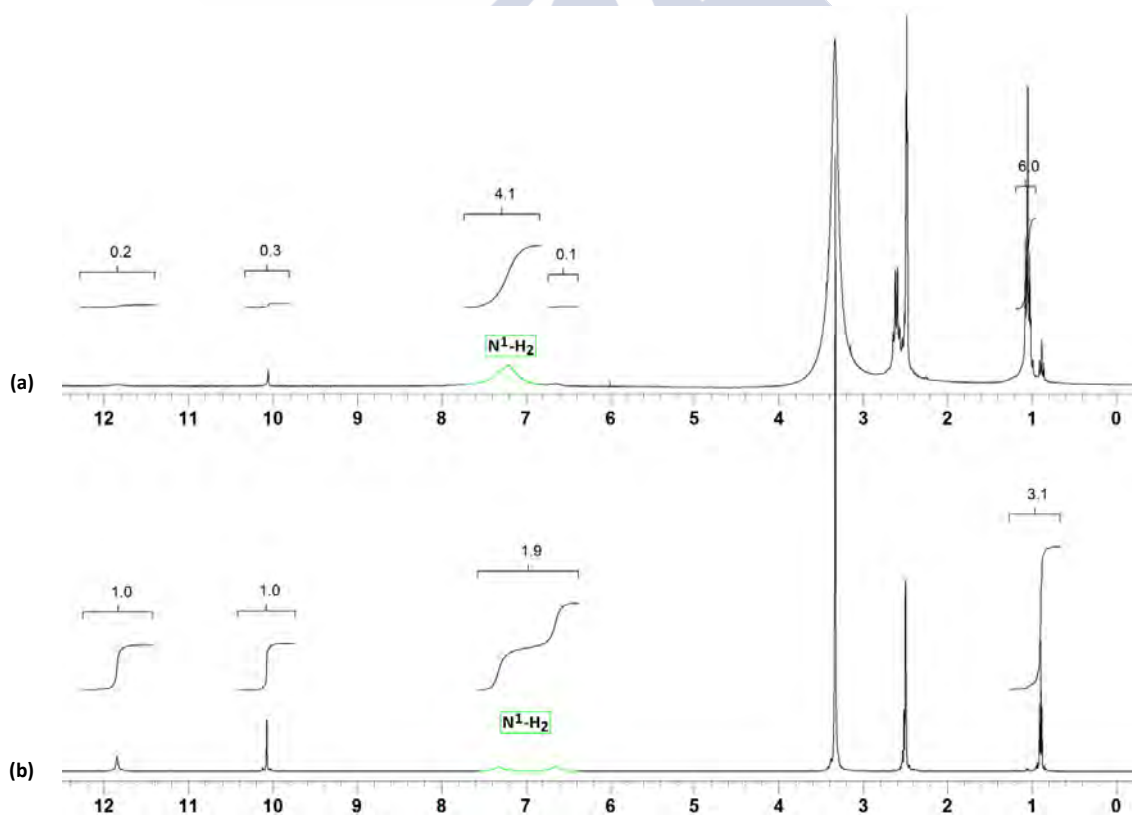


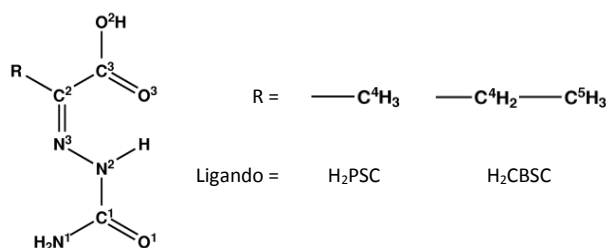
Figura III.65 – Espectros de RMN de 1H para (a) el complejo $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$ y (b) el ligando H_2CBSC , en $DMSO-d_6$.

El intercambio con el agua, sumado a la desprotonación inicial del grupo carboxílico, hace que las señales correspondientes a dichos grupos en los complejos desaparezcan en el espectro. Una de las diferencias entre los complejos en discusión y sus respectivos ligandos libres se encuentra en la multiplicidad de las señales correspondientes al grupo $-N^1H_2$; mientras que en los ligandos libres, como ya se ha mencionado, aparecen como dos singletes anchos, en los complejos estas señales se colapsan, dando lugar a un singlete ancho que integra por dos protones, con un desplazamiento parecido al de la señal más desapantallada presente en los ligandos libres. Esto puede explicarse por la coordinación simultánea al metal de los átomos O^1 , N^3 y O^2 , que no permite la existencia del enlace intramolecular $N^1-H\cdots N^3$ (enlace responsable en los ligandos libres de la no identidad magnética de los protones del $-NH_2$ terminal del resto semicarbazona). Por otra parte, la cesión de carga al metal a través del grupo vecino $C\equiv O$ hace que disminuya la posibilidad de que haya un orden de enlace mayor a uno para el enlace C^1-N^1 , todo lo cual implica la equivalencia de los dos hidrógenos del grupo $-N^1H_2$. También se observa que, en ambos complejos, las señales correspondientes a los sustituyentes alquílicos de los ligandos se desplazan ligeramente a campo bajo, lo que puede atribuirse a la redistribución de carga en el ligando semicarbazona por efecto de la coordinación al metal.

En la Tabla III.36 se detallan las asignaciones realizadas sobre los espectros de RMN de ^{13}C para los complejos $[Ga(HPSC)(PSC)]$ y $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$.

Tabla III.36 – Asignaciones correspondientes a los espectros de RMN de ^{13}C para los complejos $[Ga(HPSC)(PSC)]$ y $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$ y sus ligandos correspondientes, en $DMSO-d_6$.

	C^3	C^1	C^2	C^4	C^5
H₂PSC	164.9	156.3	136.0	11.4	
[Ga(HPSC)(PSC)]	164.0	156.3	136.0	11.5	
	168.8	156.3	134.7	10.6	
H₂CBSC	164.6	156.4	140.4	17.7	10.0
[Ga(HCBSC)(CBSC)]	168.8	156.3	139.2	17.7	9.9
	163.6	156.3	140.3	18.5	



La aparición de señales correspondientes al ligando libre junto con señales asignables a los complejos pone de manifiesto la disociación parcial que estos últimos sufren en disolución de DMSO- d_6 . Al comparar los espectros de ^{13}C de los ligandos H_2PSC y H_2CBSC con los de los complejos de Ga(III) correspondientes, vemos que no se producen grandes variaciones en el valor de δ para las señales correspondientes a los grupos involucrados en la coordinación, aunque los cambios observados (por ejemplo, el desapantallamiento de aproximadamente 4 ppm experimentado por el carbono C^3 del grupo carboxílico) son coherentes con la transferencia de carga del ligando al metal, produciéndose un ligero desapantallamiento de casi todas las señales.



III.5- Bibliografía

- [1] P.K. Chang, *J. Org. Chem.*, **23 (12)**, 1958, 1951.
- [2] J.S. Casas, M.S. García-Tasende, J.Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **209**, 2000, 197.
- [3] L.J. Farrugia, ORTEP III for window, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 1997, 565.
- [4] A. G. Orpen, *Acta Cryst.*, **B58**, 2002, 398.
- [5] S. Yu, S. Wang, Q. Luo, L. Wang, Z. Peng, X. Gao, *Polyhedron*, **12 (9)**, 1993, 1093.
- [6] P. Naumov, F. Anastasova, *Spectrochim. Acta, Part A*, **57**, 2001, 469.
- [7] A.K. Mishra, S.B. Mishra, N.K. Kaushik, *J. Coord. Chem.*, **60**, 2007, 1691.
- [8] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fourth ed.*, Wiley, New York, 1986, pp. 121.
- [9] P. Noblía, E.J. Baran, L. Otero, P. Draper, H. Cerecetto, M. González, O.E. Piro, E.E. Castellano, T. Inohara, Y. Adachi, H. Sakurai, D. Gambino, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 322.
- [10] P. Noblía, M. Vieites, B.S. Prajón-Costa, E.J. Baran, H. Cerecetto, P. Draper, M. González, O.E. Piro, E.E. Castellano, A. Azqueta, A. López de Ceráin, A. Monte-Vega, D. Gambino, *J. Inorg. Biochem.*, **99**, 2005, 443.
- [11] V. Vrdoljak, D. Milić, M. Cindrić, D. Matković-Čalogović, D. Cinčić, *Polyhedron*, **26**, 2007, 3363.
- [12] I. Đilović, M. Rubčić, V. Vrdoljak, S. Kraljević Pavelić, M. Kralj, I. Piantanida, M. Cindrić, *Bioorg. Med. Chem.*, **16**, 2008, 5189.
- [13] M. Sen Sarma, S. Mazumder, D. Ghosh, A. Roy, A. Duthie, E.R.T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, **21**, 2007, 890.
- [14] S.R. Salman, J.C. Lindon, R.D. Farrant, T.A. Carpenter, *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 1993, 991.
- [15] T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, A. Filarowski, P.E. Hansen, *Magn. Reson. Chem.*, **39**, 2001, S67.



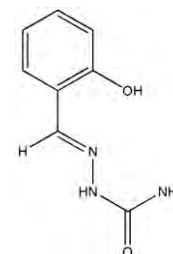
**IV - LIGANDOS DERIVADOS DE PRECURSORES TIPO
SALICILALDEHÍDO Y ANÁLOGOS,
Y COMPLEJOS DE Ga(III)**



IV.1 - SÍNTESIS

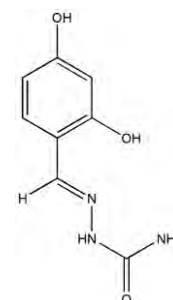
IV.1.1 - Síntesis de ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados de salicilaldehído y compuestos relacionados

Semicarbazona del salicilaldehído (H₂SSC): Se disolvieron 40 mmoles (4.50 g) del clorhidrato de semicarbazida en 75.0 mL de H₂O, y la disolución resultante se llevó a neutralidad con NaOH (ac) al 5%. Esta disolución se calentó en un baño de parafina a 95 °C y sobre ella se le agregó, gota a gota, una disolución de 38 mmoles de salicilaldehído (6.0 mL, $\delta=1.1464$ g/mL) en 75.0 mL de EtOH. La suspensión blanca obtenida se mantuvo a reflujo durante 2 h adquiriendo tonalidad rojiza. Posteriormente se filtró el sólido obtenido y se recrystalizó en una mezcla EtOH:H₂O (1:1). Punto de fusión: 219 - 221 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 53.8, H 4.9, N 23.1; teóricos (calculados para C₈H₉N₃O₂) C 53.6, H 5.1, N 23.4.

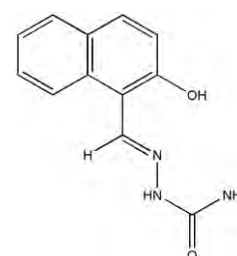


De una reacción entre este ligando y la sal In(NO₃)₃·5H₂O (relación 1:1, realizada en MeOH a temperatura ambiente), precipitó un sólido incoloro adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, resultando ser el ligando libre solvatado H₂SSC·1/2MeOH.

Semicarbazona del 2,4-dihidroxibenzaldehído (H₃XSSC): Sobre una suspensión de 14 mmoles (2.76 g) de 2,4 dihidroxibenzaldehído en 50.0 mL de EtOH se agregó una disolución de 20 mmoles (2.22 g) de clorhidrato de semicarbazida en 15.0 mL de H₂O. La disolución resultante se dejó a reflujo durante 1 hora, obteniéndose un sólido amarillo pulverulento, que se filtró y secó. De las aguas madres de la reacción, por evaporación lenta del disolvente, se obtuvo un sólido cristalino de color amarillo pálido, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal (estructura cristalina correspondiente a H₃XSSC·1/2H₂O). Punto de fusión: > 180 °C (D). Datos Analíticos (%): experimentales C 47.1, H 5.0, N 19.8; teóricos (calculados para C₈H₁₀N₃O_{3.5}) C 47.1, H 4.9, N 20.6.

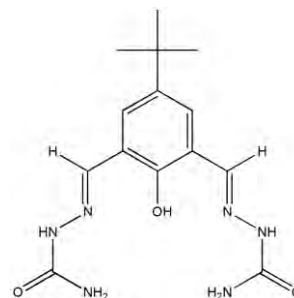


Semicarbazona del 2-hidroxi-1-naftaldehído (H₂NAFSC): Sobre una suspensión de 7.5 mmoles (1.72 g) de 2-hidroxi-1-naftaldehído en 30.0 mL de EtOH se añadió una disolución de 10 mmoles (1.11 g) de clorhidrato de semicarbazida en 15.0 mL de H₂O. La suspensión resultante se agitó y calentó a reflujo durante 3 h. Se filtró el sólido color verde formado, y se secó a vacío. Punto de fusión: 224 - 226 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 62.2, H 5.2, N 18.5; teóricos (calculados para C₁₂H₁₁N₃O₂) C 62.9, H 4.8, N 18.3.



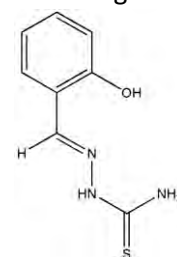
La estructura cristalina de este compuesto ($H_2NAFSC \cdot 1,5H_2O$) fue resuelta a partir de una muestra cristalina obtenida como producto secundario en una reacción de este ligando con $TiMe_2(OH)$.

Bis-semicarbazona del 4-tert-butil-2,6-diformilfenol (H_3DBZSC): Se preparó una disolución de 3 mmoles (1.01 g) de 4-tert-butil-2,6-diformilfenol en 30.0 mL de MeOH, y sobre ésta se agregó una disolución de 10 mmoles (1.11 g) de clorhidrato de semicarbazida en 10.0 mL de H_2O . La disolución resultante se mantuvo a reflujo, con agitación magnética, durante 4 horas, transcurridas las cuales se aisló de la mezcla de reacción un sólido amarillo pulverulento que se secó a vacío. Punto de fusión > 180 °C (D). Datos Analíticos (%): experimentales C 48.7, H 7.1, N 23.3; teóricos (calculados para $C_{14}H_{20}N_6O_3 \cdot HCl$) C 47.1, H 5.9, N 23.5.

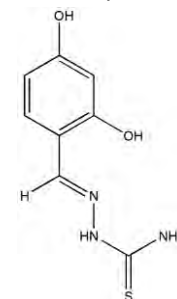


Tiosemicarbazona del salicilaldehído (H_2STSC): Sobre una disolución de 6 mmoles (1.22 g) de salicilaldehído en 30.0 mL de EtOH se añadieron 20.0 mL de una suspensión de 10 mmoles (0.91 g) de tiosemicarbazida en EtOH. La suspensión obtenida se calentó a reflujo y con agitación magnética durante 4 h. La disolución resultante se dejó reposar a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido pulverulento de punto de fusión 226 -228 °C.

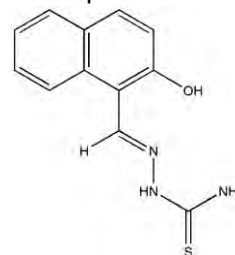
De una reacción entre H_2STSC y $GaCl(AcO)_2$ en relación molar 1:1, realizada en MeOH durante 4 h a reflujo, se aisló un sólido cristalino adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, cuya estequiometría es la del ligando libre, H_2STSC . Datos Analíticos (%): experimentales: C 48.4, H 4.1, N 21.5, S 17.0; teóricos (calculados para $C_8H_9N_3OS$): C 49.2, H 4.6, N 21.5, S 16.4.



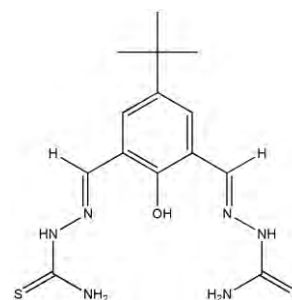
Tiosemicarbazona del 2,4-dihidroxibenzaldehído (H_3XSTSC): Se disolvieron 6.5 mmoles (1.38 g) de 2,4-dihidroxibenzaldehído en 50.0 mL de EtOH. Sobre esta disolución se agregó una suspensión de 10 mmoles (0.91 g) de tiosemicarbazida en EtOH. La mezcla de reacción se reflujo durante 1 h, obteniéndose una disolución que tras evaporar lentamente, a temperatura ambiente, originó un sólido cristalino de punto de fusión 235 - 236 °C, adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, de fórmula H_3XSTSC . Datos Analíticos (%): experimentales C 45.2, H 4.4, N 20.1, S 15.4; teóricos (calculados para $C_8H_9N_3O_2S$) C 45.5, H 4.3, N 19.9, S 15.2.



Tiosemicarbazona del 2-hidroxi-1-naftaldehído ($H_2NAFTSC$): Sobre una suspensión de 7 mmoles (1.72 g) de 2-hidroxi-1-naftaldehído en 30.0 mL de EtOH se añadió una suspensión de 10 mmoles (0.91 g) de tiosemicarbazida en 20.0 mL de EtOH. La suspensión resultante se agitó y calentó a reflujo 3 h. El sólido obtenido se filtró y secó. Punto de fusión: 221 - 223 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 59.2, H 4.9, N 16.3, S 14.1; teóricos (calculados para $C_{12}H_{11}N_3OS$) C 58.8, H 4.5, N 17.1, S 13.1.



Bis-tiosemicarbazona del 4-tert-butil-2,6-diformilfenol ($H_3DBZTSC$): Se disolvieron 3 mmoles (1.01 g) de 4-tert-butil-2,6-diformilfenol en 30.0 mL de MeOH. Sobre esta disolución se agregó una suspensión de 10 mmoles (0.91 g) de tiosemicarbazida en 20.0 mL de MeOH. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación y a reflujo durante 4 h. Se filtro y secó el sólido pulverulento resultante. Punto de fusión > 135 °C (D). Datos Analíticos (%): experimentales C 43.2, H 5.8, N 21.7, S 16.5; teóricos (calculados para $C_{14}H_{20}N_6OS_2 \cdot 2H_2O$) C 43.3, H 6.2, N 21.6, S 16.5.



IV.1.2 - Síntesis de complejos de Ga(III) con ligandos derivados del salicilaldehído y compuestos relacionados

[Ga(HSSC) $_2$] $NO_3 \cdot MeOH$: Sobre una disolución de 20 mmoles (0.40 g) de H_2SSC en 100.0 mL de $MeOH_{(anhidro)}$ se agregó gota a gota, desde un embudo autocompensado y en atmósfera de N_2 , una disolución de 10 mmoles (0.30 g) de $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$ en 26.0 mL de $MeOH_{(anhidro)}$. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 8 h y posteriormente en reposo durante 2 días, a temperatura ambiente. La disolución se concentró en la línea de vacío, hasta llegar a 1/3 del volumen inicial y se dejó reposar a temperatura ambiente, hasta obtener un precipitado cristalino de color verde, cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X de monocristal. Punto de fusión: >250 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 39.2, H 3.8, N 19.0; teóricos (calculados para $GaC_{17}H_{20}N_7O_8$) C 39.3, H 3.9, N 18.8.

[Ga(HSSC) $_2$] $Cl \cdot H_2O$:

a) Sobre una suspensión de 1 mmol (0.18 g) de H_2SSC en 20.0 mL de EtOH se agregó, gota a gota, una disolución de 1 mmol de $GaCl(AcO)_2$ en 10.0 mL de MeOH, obteniéndose una disolución de color verde pálido. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo 3 h, con agitación magnética continua. Transcurrido este tiempo, se dejó evaporar lentamente la disolución a temperatura ambiente,

obteniéndose un sólido cristalino de color verde, adecuado para ser estudiado por difracción de rayos X de monocristal. Datos Analíticos (%): experimentales C 40.2, H 3.7, N 17.4; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_5\text{Cl}$) C 40.1, H 3.8, N 17.5.

b) Se repitió la síntesis anterior, en las mismas condiciones, añadiendo además 1 mmol de acetilacetato de metilo, obteniéndose un producto con los mismos parámetros cristalográficos de la estructura correspondiente al sólido obtenido en la síntesis anteriormente descrita.

$\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})(\text{HXSSC})$: Se preparó una disolución de 1.5 mmoles (0.38 g) de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 20.0 mL de MeOH y se agregó lentamente sobre una disolución de 1.5 mmoles (0.29 g) de H_3XSSC en 50.0 mL de MeOH a reflujo. La mezcla de reacción se dejó a reflujo y con agitación magnética durante 4 h. Por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente se obtuvo un sólido pulverulento de color amarillo. Datos analíticos (%): experimentales C 40.3, H 3.9, N 19.0; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_6$): C 42.0, H 3.3, N 18.4.

$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$: Se preparó una disolución de 3.0 mmoles (0.58 g) de H_3XSSC en 20.0 mL de EtOH, y se le agregaron 3.0 mmoles (0.76 g) de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disueltos en 10 mL del mismo disolvente. La disolución amarilla resultante se dejó a reflujo y con agitación magnética durante 4 horas, observándose la intensificación del color de la misma. Por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido cristalino de color rojo, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C 36.9, H 4.2, N 16.7; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_7\text{O}_{10}$): C 38.2, H 3.9, N 17.3.

$\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Sobre una disolución de 3.0 mmoles (0.58 g) de H_3XSSC en 20.0 mL de EtOH se agregaron 3.0 mmoles de $\text{GaCl}(\text{AcO})_2$ en 6,5 mL MeOH. La disolución resultante se mantuvo a reflujo y con agitación magnética durante 4 h. Por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido pulverulento de color verde. Datos analíticos (%): experimentales C 34.1, H 4.5, N 14.8; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$): C 34.0, H 4.3, N 14.9.

$[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$: Sobre una suspensión de 1 mmol (0.23 g) de H_2NAFSC en 30.0 mL de MeOH se agregaron 1 mmol $\text{GaCl}(\text{AcO})_2$ disueltos en 2.0 mL de MeOH, observándose la disolución total del sólido en suspensión. Se dejó la mezcla de reacción a reflujo y con agitación magnética durante 4 h. Se concentró la disolución a temperatura ambiente y presión reducida hasta 1/3 de su volumen inicial, obteniéndose un sólido pulverulento de color amarillo. Datos analíticos (%): experimentales C 47.7, H 3.7, N 13.7; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_{6.25}\text{Cl}$): C 47.8, H 4.2, N 13.9. En una segunda fracción se obtuvieron cristales amarillos en forma de placas (muy pequeña

cantidad) aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, correspondientes al compuesto de estequiometría $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2,25(\text{H}_2\text{O})$.

$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZSC})(\text{HDBZSC})]\cdot \text{H}_2\text{O}$: Se preparó una suspensión 2 mmoles (0.71 g) de $\text{H}_3\text{DBZSC}\cdot \text{HCl}$ en 30.0 mL de MeOH y sobre ella se añadió una disolución de 2 mmoles (0.51 g) de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ en 10.0 mL de MeOH. La suspensión resultante se mantuvo a reflujo y con agitación magnética durante 4 h. Se filtró el sólido amarillo obtenido (posiblemente una mezcla de productos, cuyo análisis elemental sugiere una estequiometría $\text{Ga}(\text{HDBZSC})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$. Datos analíticos (%): experimentales C 34.1, H 4.1, N 18.7; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_9$): C 33.3, H 4.9, N 19.4.

Se dejaron evaporar lentamente las aguas madres, a temperatura ambiente. Se obtuvo así un sólido cristalino de color amarillo, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, cuya estructura corresponde al complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZSC})(\text{HDBZSC})]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZSC})_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$: Se preparó una suspensión 2 mmoles (0.71 g) de $\text{H}_3\text{DBZSC}\cdot \text{HCl}$ en 30.0 mL de MeOH. Sobre esta suspensión se agregaron 2 mmoles de $\text{GaCl}(\text{AcO})_2$ disueltos en 4.0 mL de MeOH y se mantuvo la suspensión resultante a reflujo y con agitación magnética durante 4 h. Se filtró el sólido amarillo obtenido. Este sólido muestra una estequiometría $\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZSC})\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{MeOH}$ con los siguientes datos analíticos: Datos analíticos (%): experimentales C 35.1, H 4.9, N 16.8; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{15}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_5$): C 35.3, H 4.9, N 16.5.

Se dejó evaporar lentamente el filtrado, a temperatura ambiente, obteniéndose así un sólido cristalino en forma de placas de color amarillo, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, cuya estructura corresponde al complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZSC})_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

IV.2 – DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

IV.2.1 - Estructura cristalina de ligandos semi- y tiosemicarbazona derivadas del salicilaldehído y compuestos relacionados

En esta sección se describen las estructuras de los ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados del salicilaldehído y ligandos relacionados. Así, en las Figuras IV.1 a IV.5 se representa el contenido de la unidad asimétrica de la semicarbazona derivada del salicilaldehído ($H_2SSC \cdot 1/2MeOH$), la tiosemicarbazona del salicilaldehído (H_2STSC), la semi- y la tiosemicarbazona del 2,4-dihidroxibenzaldehído ($H_3XSSC \cdot 1/2H_2O$ y H_3XSTSC respectivamente), y la semicarbazona del 2-hidroxi-1-naftaldehído ($H_2NAFSC \cdot 3/2H_2O$). En la Tabla IV.1 se muestran los datos cristalográficos de estas estructuras, y en las Tablas IV.2 a IV.5 las longitudes y ángulos de enlace más relevantes.

Cabe mencionar que en la bibliografía aparecen estudiadas las estructuras cristalinas de H_2NAFSC ^[1], H_2SSC ^[2], $H_2SSC \cdot AcOH$ ^[3], $H_2STSC \cdot H_2O$ ^[4], H_2STSC ^[5] y H_3XSTSC ^[6], aunque estas difieren cristalográficamente de las presentadas en esta memoria, ya sea por el sistema cristalino que presentan, o por tener moléculas solvatadas. En el caso de H_2STSC y H_3XSTSC , presentamos sendas estructuras con el mismo sistema cristalino y grupo espacial que las publicadas, ya que difieren en las dimensiones de la celdilla unidad correspondiente.

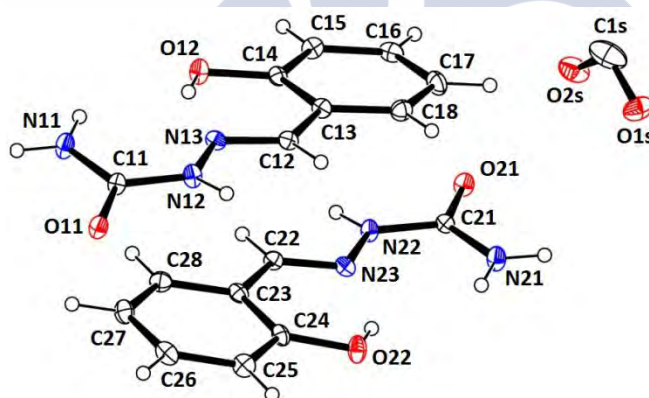


Figura IV.1 - Unidad asimétrica del ligando $H_2SSC \cdot 1/2MeOH$.

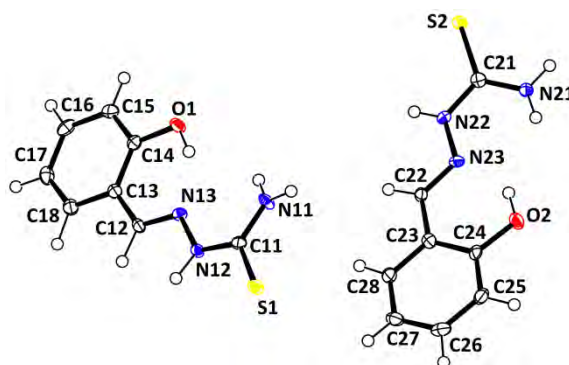


Figura IV.2 - Unidad asimétrica del ligando H_2STSC .

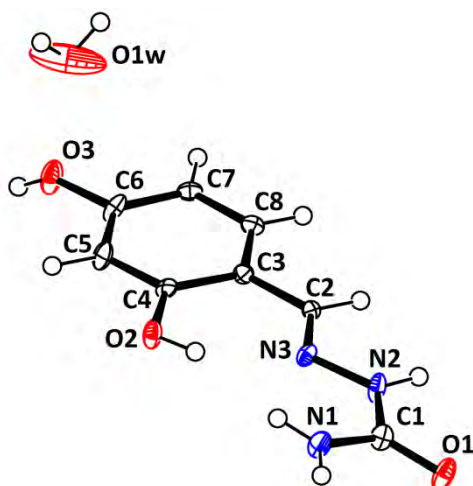


Figura IV.3 - Unidad asimétrica del ligando $H_3XSSC \cdot 1/2H_2O$.

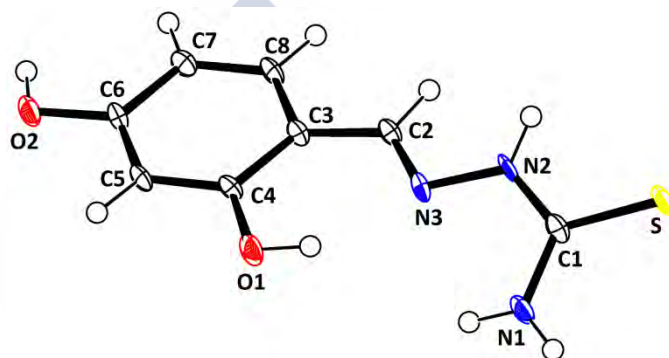


Figura IV.4 - Unidad asimétrica del ligando H_3XTSC .

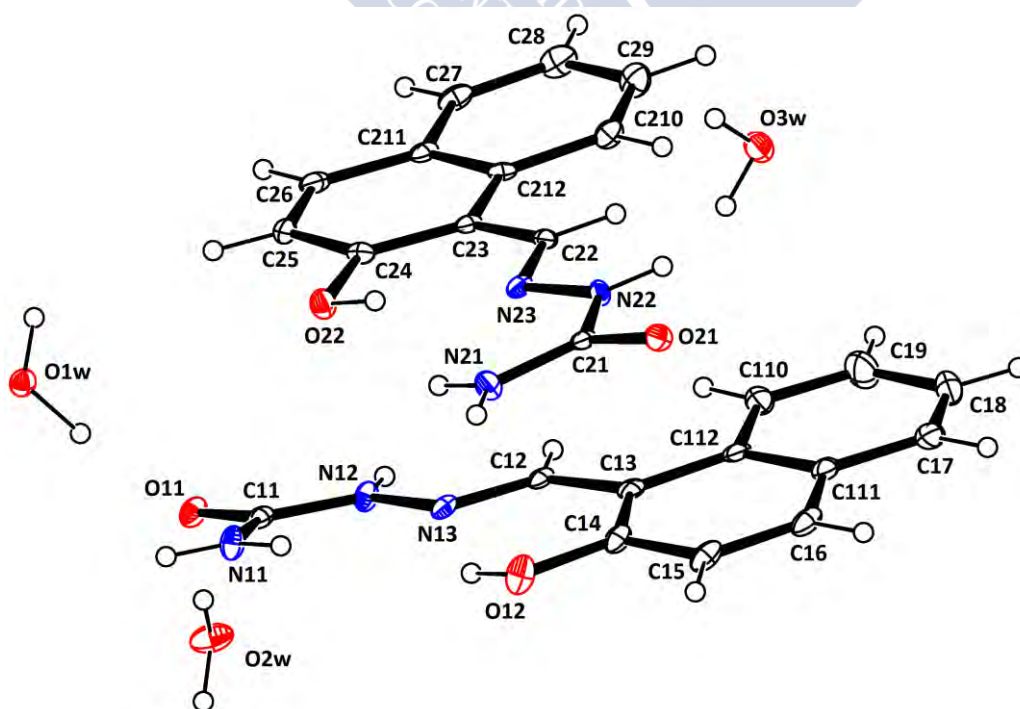


Figura IV.5 - Unidad asimétrica del ligando $H_2NAFSC \cdot 3/2H_2O$.

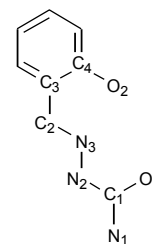
Tabla IV.1 - Datos cristalográficos de las semi- y tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído y ligandos relacionados.

Ligando	H ₂ SSC·1/2MeOH	H ₂ STSC	H ₃ XSSC·1/2H ₂ O	H ₃ XSTSC	H ₂ NAFSC·3/2H ₂ O
Fórmula	C ₁₇ H ₁₈ N ₆ O ₅	C ₈ H ₉ N ₃ O S	C ₈ H ₁₀ N ₃ O _{3,5}	C ₈ H ₉ N ₃ O ₂ S	C ₂₄ H ₂₈ N ₆ O ₇
Masa Molecular	386.37	195.25	204.18	211.25	512.52
T (K)	100(2)	100.0(1)	100.0(1)	100.0(1)	100.0(1)
λ (Å)	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069	0.71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)/c	C 2/c	C 2/c	C 2/c	P 21/c
a (Å)	9.531(5)	28.162(5)	22.051(5)	21.598(5)	13.6369(5)
b (Å)	13.955(5)	6.706(5)	6.635(5)	3.984(5)	17.5941(6)
c (Å)	13.897(5)	19.405(5)	13.541(5)	22.443(5)	10.7215(4)
α (°)	90.000	90.000	90.000	90.000	90.000
β (°)	98.094(5)	93.752(5)	118.852(5)	110.552(5)	112.633(2)
γ (°)	90.000.	90.000	90.000	90.000	90.000
V (Å³)	1830.0(13)	3657(3)	1735.2(15)	1808(2)	2374.29(15)
Z	4	16	8	8	4
D_{calc.} (Mg/m³)	1.402	1.331	1.563	1.552	1.434
μ (mm⁻¹)	0.106	0.257	0.125	0.333	0.108
F(000)	808	1560	856	880	1080
Dimensiones (mm)	0.24 x 0.12 x 0.12	0.45 x 0.10 x 0.07	0.31 x 0.26 x 0.12	0.32 x 0.06 x 0.03	0.27 x 0.07 x 0.05
Intervalo θ (°)	2.08 a 25.68	2.10 a 25.35 deg.	2.11 a 26.37	1.94 a 28.48	1.62 to 26.45
Intervalos en h, k, l	-11,11; 0,17; 0,16	-33,33; 0,8; 0,23	-27,24; 0,8; 0,16	-28,26; 0,5; 0,29	17,15; 0,22; 0,13
No. reflex. medidas	22509	25437	13461	10837	44507
No. reflex. únicas	3467	3331	1775	2264	4876
R_{int}	0.1055	0.0688	0.0444	0.0801	0.0856
R	0.0667	0.0546	0.0915	0.0538	0.0558
R_w	0.1619	0.1407	0.2173	0.1377	0.1170
G.O.F.	1.028	1.108	1.188	1.002	1.034

Tabla IV.2 - Longitudes de enlace (Å) relevantes en la estructura de las semicarbazonas derivadas del salicilaldehído y ligandos relacionados.

	H ₂ SSC-1/2MeOH		H ₃ XSSC-1/2H ₂ O	H ₂ NAFSC-3/2H ₂ O	
	Molécula 1	Molécula 2		Molécula 1	Molécula 2
C1-O1	1.248(5)	1.248(5)	1.251(6)	1.255(3)	1.253(3)
C1-N1	1.331(5)	1.324(5)	1.339(6)	1.330(3)	1.329(3)
C1-N2	1.356(5)	1.354(5)	1.356(6)	1.359(3)	1.355(3)
N2-N3	1.375(4)	1.376(4)	1.378(5)	1.372(3)	1.379(3)
N3-C2	1.282(5)	1.280(5)	1.283(6)	1.290(3)	1.291(3)
C2-C3	1.453(5)	1.448(5)	1.445(6)	1.455(3)	1.450(3)
C3-C4	1.402(6)	1.399(6)	1.411(6)	1.388(4)	1.390(3)
C4-O2	1.371(5)	1.360(5)	1.364(5)	1.354(3)	1.357(3)
C6-O3			1.367(6)		

Esquema de numeración utilizado:


Tabla IV.3 - Longitudes de enlace (Å) relevantes en la estructura de las tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído y ligandos relacionados.

	H ₂ STSC		H ₃ XSTSC
	Molécula 1	Molécula 2	
C1-S1	1.692(4)	1.687(4)	1.699(3)
C1-N1	1.331(5)	1.323(5)	1.335(3)
C1-N2	1.344(5)	1.352(5)	1.328(3)
N2-N3	1.374(4)	1.373(4)	1.394(3)
N3-C2	1.286(5)	1.292(5)	1.284(3)
C2-C3	1.444(5)	1.447(5)	1.438(3)
C3-C4	1.412(5)	1.406(5)	1.413(3)
C4-O1	1.367(4)	1.366(4)	1.361(3)
C6-O2			1.359(3)

Esquema de numeración utilizado:

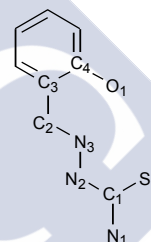
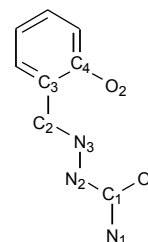


Tabla IV.4 - Ángulos de enlace ($^\circ$) relevantes en la estructura de las semicarbazonas derivadas del salicilaldehído y ligandos relacionados.

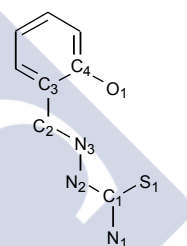
	H ₂ SSC·1/2MeOH		H ₃ XSSC·1/2H ₂ O	H ₂ NAFSC·3/2H ₂ O	
	Molécula 1	Molécula 2		Molécula 1	Molécula 2
O1-C1-N1	122.2(4)	122.5(4)	122.2(4)	122.5(2)	122.5(2)
N1-C1-N2	119.3(4)	119.0(4)	118.6(4)	118.8(2)	118.9(2)
O1-C1-N2	118.5(4)	118.6(4)	119.2(4)	118.8(2)	118.7(2)
C1-N2-N3	121.1(3)	121.5(3)	121.4(4)	121.3(2)	122.1(2)
N2-N3-C2	115.9(3)	115.8(3)	114.3(4)	116.4(2)	115.9(2)
N3-C2-C3	122.7(4)	123.0(4)	122.6(4)	121.8(2)	122.3(2)
C2-C3-C4	123.1(4)	122.4(4)	122.8(4)	120.6(2)	121.5(2)
C3-C4-O2	121.3(4)	121.9(4)	121.2(4)	122.6(2)	122.0(2)

Esquema de numeración utilizado:

**Tabla IV.5** - Ángulos de enlace ($^\circ$) relevantes en la estructura de las tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído y ligandos relacionados.

	H ₂ STSC		H ₃ XSTSC
	Molécula 1	Molécula 2	
S1-C1-N1	122.0(3)	122.5(3)	122.1(2)
N1-C1-N2	118.7(3)	117.8(3)	118.2(2)
S1-C1-N2	119.3(3)	119.7(3)	119.73(19)
C1-N2-N3	121.6(3)	120.3(3)	121.9(2)
N2-N3-C2	115.8(3)	116.7(3)	114.2(2)
N3-C2-C3	122.6(3)	121.6(3)	123.4(2)
C2-C3-C4	123.1(3)	122.5(3)	123.2(2)
C3-C4-O1	120.8(3)	121.5(3)	121.0(2)

Esquema de numeración utilizado:



Como puede apreciarse por inspección de las longitudes de enlace C1-O1 y C1-S en las Tablas IV.2 y IV.3, estos ligandos se encuentran principalmente en su forma cetamida y tioamida, encontrándose el valor de estas distancias en los rangos 1.248-1.255 Å y 1.688-1.699 Å respectivamente. Puede apreciarse en estas tablas que todas las longitudes de enlace análogas pertenecientes a los restos semicarbazona (y tiosemicarbazona) son muy parecidas, habiendo muy poca dispersión en los valores. Lo mismo sucede con los ángulos de enlace, como puede apreciarse en las Tablas IV.4 y IV.5. Por otra parte, si comparamos las longitudes de enlace del compuesto H₂SSC·1/2MeOH con las de las estructuras correspondientes a H₂SSC y H₂SSC·AcOH ya publicados^[2,3] (ver Tabla IV.6), vemos que las diferencias no son significativas, y lo mismo puede decirse de las

diferencias entre la estructura presentada en esta memoria para H_2STSC y la discutida en la literatura para el mismo el mismo ligando^[5] (estas estructuras se diferencian en el contenido de la unidad asimétrica y en el entramado de enlaces de hidrógeno que presentan).

Tabla IV.6 - Longitudes de enlace (Å) relevantes de la semicarbazona del salicilaldehído.

	$H_2SSC \cdot 1/2MeOH$		$H_2SSC^{[2]}$	$H_2SSC \cdot AcOH^{[3]}$
	Molécula 1	Molécula 2		
C1-O1	1.248(5)	1.248(5)	1.227	1.247
C1-N1	1.331(5)	1.324(5)	1.358	1.327
C1-N2	1.356(5)	1.354(5)	1.370	1.345
N2-N3	1.375(4)	1.376(4)	1.390	1.378
N3-C2	1.282(5)	1.280(5)	1.294	1.278
C2-C3	1.453(5)	1.448(5)	1.465	1.450
C3-C4	1.402(6)	1.399(6)	1.388	1.390
C4-O2	1.371(5)	1.360(5)	1.347	1.352

La presencia en las tres semicarbazonas del salicilaldehído bajo discusión de los enlaces intramoleculares $O2-H \cdots N3$ y $N1-H \cdots N3$, hace que los tres compuestos presenten los mismos conformeros respecto de los enlaces $C2-C3$, $C2-N3$ y $C1-N2$.

La planaridad de esta serie de ligandos se ve influenciada por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Así, en el ligando H_3XSTSC el resto tiosemicarbazona forma un ángulo diedro de 26.40° (0.09) con el plano de la molécula. Para el ligando H_3XSSC hallamos un ángulo formado por el resto semicarbazona y el plano de la molécula de 15.81° (0.10). La molécula 2 de la unidad asimétrica de $H_2NAFSC \cdot 3/2H_2O$ presenta un ángulo diedro de aproximadamente 7° entre el resto semicarbazona y la parte aromática del ligando, en tanto que el resto carbamida de la molécula 1 forma un ángulo de 12.34° (0.05) con el plano molecular. Finalmente, son virtualmente planos los ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados del salicilaldehído; en la Tabla IV.7 se detallan las desviaciones cuadráticas medias y los ángulos diedros que dan cuenta de la planaridad de estos ligandos.

En cuanto a los distintos conformeros respecto de los enlaces $C1-N2$ y $N3-C2$, todos estos ligandos se encuentran en la conformación E. Como puede verse en la discusión que sigue respecto a los enlaces de hidrógeno presentes en estas estructuras, esto se debe a la presencia en todos estos ligandos de los enlaces de hidrógeno intramoleculares $N1-H \cdots N3$ y el $O_{arom}-H \cdots N3$, que estabilizan las conformaciones mencionadas.

Tabla IV.7 - Coeficientes de planaridad para los ligandos semicarbazona y tiosemicarbazona derivados del salicilaldehído, y ángulos diedros intramoleculares en el caso de los ligandos H₃XSSC, H₃XSTSC y H₂NAFSC.

	Plano (rms)	Ángulo diedro (°)
H ₂ SSC	Moléc. 1 π : C11 C12 C13 C14 C15 C16 C17 C18 N11 N12 N13 O11 O12 (0.0981)	-/-
	Moléc. 2 π : C21 C22 C23 C24 C25 C26 C27 C28 N21 N22 N23 O21 O22 (0.0799)	-/-
H ₂ STSC	Moléc. 1 π : C11 C12 C13 C14 C15 C16 C17 C18 N11 N12 N13 O1 S1 (0.0548)	-/-
	Moléc. 2 π : C21 C22 C23 C24 C25 C26 C27 C28 N21 N22 N23 O2 S2 (0.1214)	-/-
H ₃ XSSC	π_1 : C1 O1 N1 N2 (0.0003)	$\pi_1 \wedge \pi_2 = 15.81(0.10)^\circ$
	π_2 : C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8 N2 N3 O2 O3 (0.0488)	
H ₃ XSTSC	π_1 : S N2 N1 N3 C1 (0.0113)	$\pi_1 \wedge \pi_2 = 26.40(0.09)^\circ$
	π_2 : O1 C6 C2 N3 C7 C4 C3 C8 C5 O2 (0.0399)	
H ₂ NAFSC	Moléc. 1 π_1 : O11 N13 N12 N11 C11 (0.0182)	$\pi_1 \wedge \pi_2 = 13.05(0.05)^\circ$
	π_2 : O12 N13 C14 C12 C15 C17 C110 C13 C111 C112 C18 C16 C19 (0.0217)	
Moléc. 2	π_1 : O21 N23 N22 N21 C21 (0.0182)	$\pi_1 \wedge \pi_2 = 6.93(0.06)^\circ$
	π_2 : O22 C212 N23 C22 C24 C210 C26 C211 C23 C25 C27 C29 C28 (0.0283)	

En la Tabla IV.8 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del ligando H₂SSC·1/2H₂O. Estos enlaces se muestran en la Figura IV.7.

Tabla IV.8 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) para H₂SSC·1/2MeOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N11-H11A...O21 ⁱ	0.86	2.05	2.897(5)	167.4
N11-H11B...N13	0.86	2.41	2.726(5)	102.5
N11-H11B...O22 ⁱⁱ	0.86	2.25	2.981(5)	143.4
N12-H12A...O21 ⁱⁱⁱ	0.86	2.04	2.846(5)	156.2
N21-H21A...O11 ^{iv}	0.86	2.04	2.867(5)	160.9
N21-H21B...N23	0.86	2.39	2.717(5)	103.2
N21-H21B...O12 ^v	0.86	2.28	2.999(5)	141.0
N22-H22A...O11 ^{vi}	0.86	1.99	2.816(4)	160.2
O12-H112...N13	0.93(6)	1.81(6)	2.673(4)	153(5)
O22-H212...N23	0.93(7)	1.83(7)	2.662(5)	147(6)

ⁱ x-1, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱ x, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ x-1, y, z; ^{iv} x+1, -y+1/2, z-1/2; ^v x, -y+1/2, z-1/2; ^{vi} x+1, y, z.

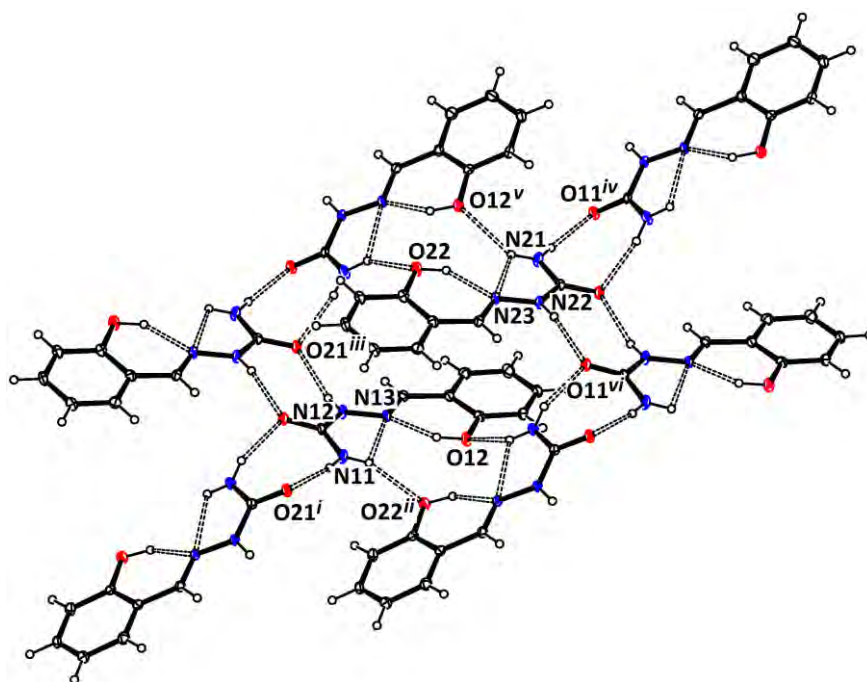


Figura IV.7 - Enlaces de hidrógeno del ligando $H_2SSC-1/2MeOH$.

Los seis enlaces intermoleculares presentes en esta estructura generan planos infinitos paralelos al plano ac , originando una estructura supramolecular en capas apiladas a lo largo del eje b . Las moléculas de disolvente podrían actuar como dadores de enlace de hidrógeno (considérense por ejemplo las distancias $O1s-O11^{iv}$ y $O2s-O21$, de 2.844 y 2.753 Å respectivamente) en interacciones que estabilizarían dichos planos. En la Figura IV.8 se muestra una vista de este arreglo supramolecular. Es posible que la interacción de tipo π - π stacking cuyos parámetros se recogen en la Tabla IV.9 y se representa en la Figura IV.9 vincule estos planos formando una red tridimensional infinita.

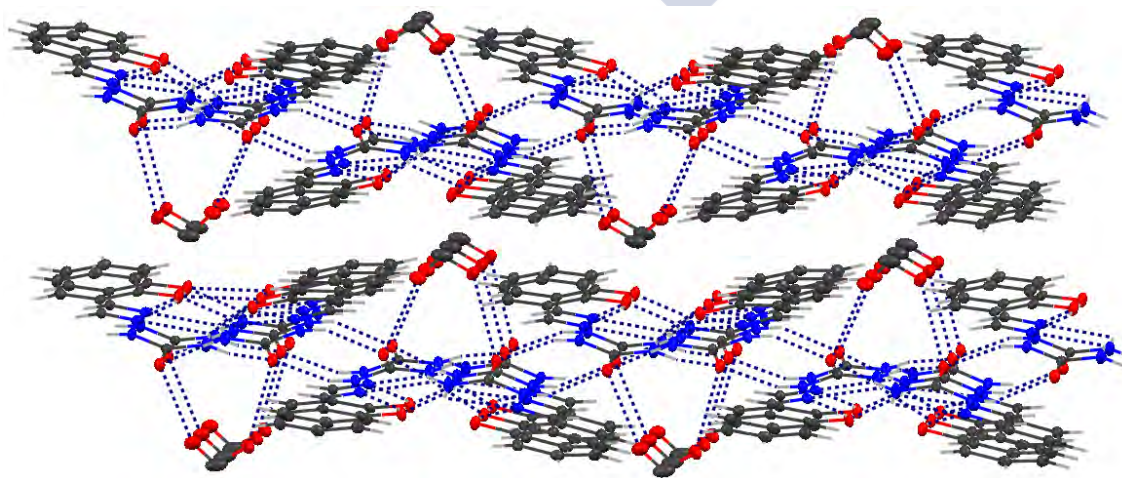
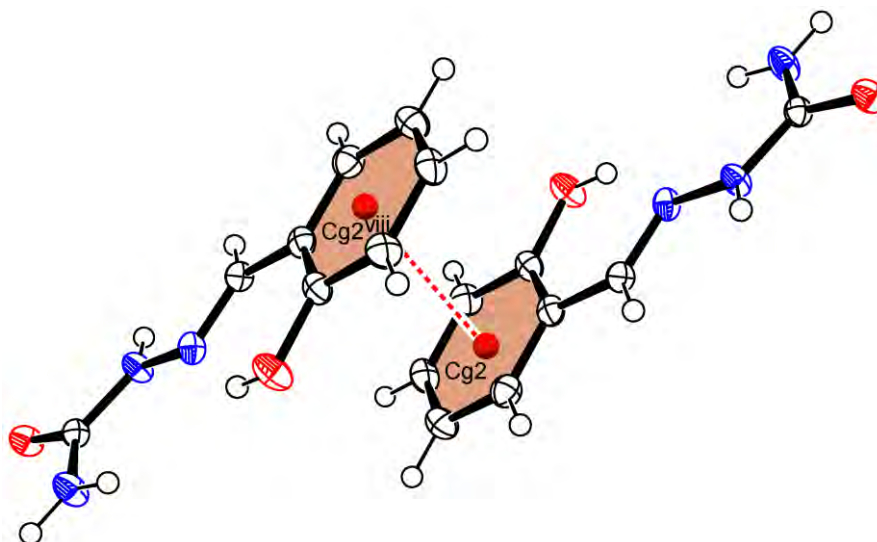


Figura IV.8 - Estructura supramolecular del ligando $H_2SSC-1/2MeOH$.

Tabla IV.9 - Interacciones tipo π - π stacking presentes en la estructura de H₂SSC-1/2MeOH.

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg2-Cg2 ^{viii}	3.536(3)	0.03	17.12	17.12	3.379	3.379	1.041
Anillo(2): C23 C24 C25 C26 C27 C28. ^{viii} 1-x, 1-y, 1-z.							


Figura IV.9 - Interacción tipo π - π stacking en la estructura de H₂SSC-1/2MeOH.

En la Tabla IV.10 se detallan los enlaces de hidrógeno para el ligando H₂STSC, y se representan gráficamente en la Figura IV.10.

Tabla IV.10 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) para H₂STSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N11-H11A...O2 ⁱ	0.92(6)	2.06(6)	2.957(4)	166(5)
N11-H11B...N13	0.87(4)	2.40(4)	2.706(4)	101(3)
N11-H11B...S2 ⁱⁱ	0.87(4)	2.73(4)	3.355(3)	131(3)
N12-H12A...S1 ⁱⁱⁱ	0.95(5)	2.39(5)	3.310(3)	161(4)
O1-H12B...N13	0.91(5)	1.83(5)	2.660(4)	151(4)
N21-H21A...N23	0.80(4)	2.40(4)	2.670(5)	101(3)
N21-H21A...S1 ^{iv}	0.80(4)	2.70(4)	3.282(4)	132(4)
N21-H21B...O1 ⁱⁱ	0.90(5)	2.00(5)	2.900(4)	176(4)
N22-H22A...S2 ⁱⁱ	0.83(4)	2.57(4)	3.385(3)	165(4)
O2-H22B...N23	0.90(4)	1.85(4)	2.633(4)	143(4)

ⁱ -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; ⁱⁱ -x+1/2, -y+1/2, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, y, -z+1/2; ^{iv} -x+1/2, y-1/2, -z+1/2.

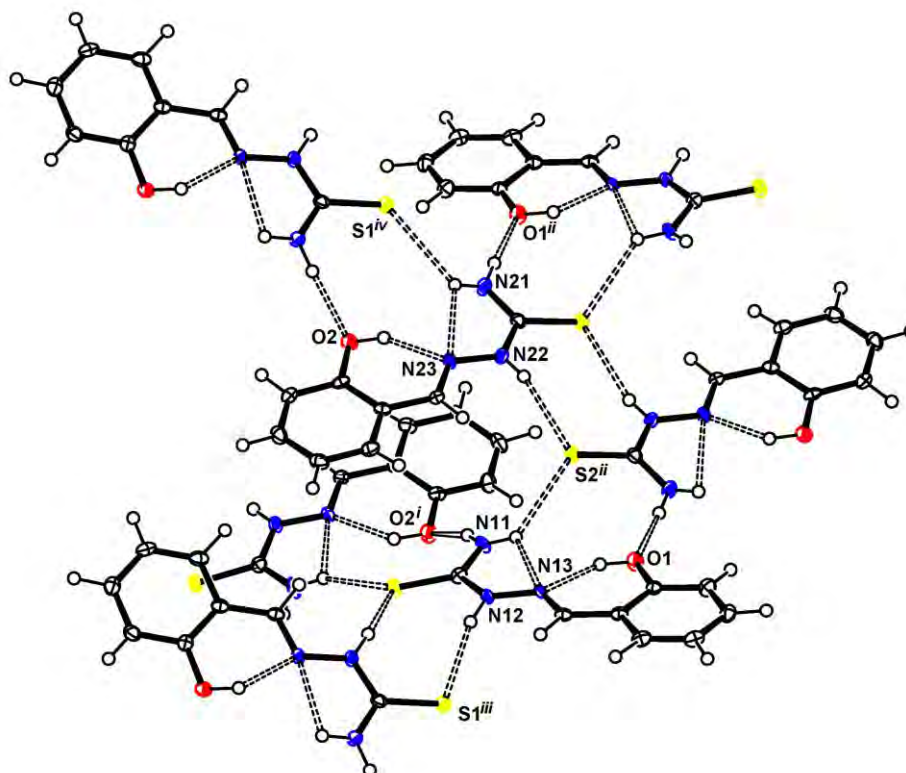


Figura IV.10 - Enlaces de hidrógeno del ligando H_2STSC .

Como puede verse en la figura anterior, y como ya se adelantara, la conformación E,E respecto de los enlaces C1-N2 y C2-N3, está estabilizada por los enlaces de hidrógeno intramoleculares N1-H...N3 y O1-H...N3 (presentes en las dos moléculas de la unidad asimétrica). Por otra parte, hay seis enlaces de hidrógeno intermoleculares (tres por cada molécula de la unidad asimétrica) que generan una red tridimensional que podría ser descrita como una sucesión de planos infinitos paralelos al plano ac, que se apilan a lo largo del eje b unidos por los enlaces N21-H21A...S1^{iv} y N11-H11A...S2ⁱ. En la Figura IV.11 se muestra una representación de esta red tridimensional.

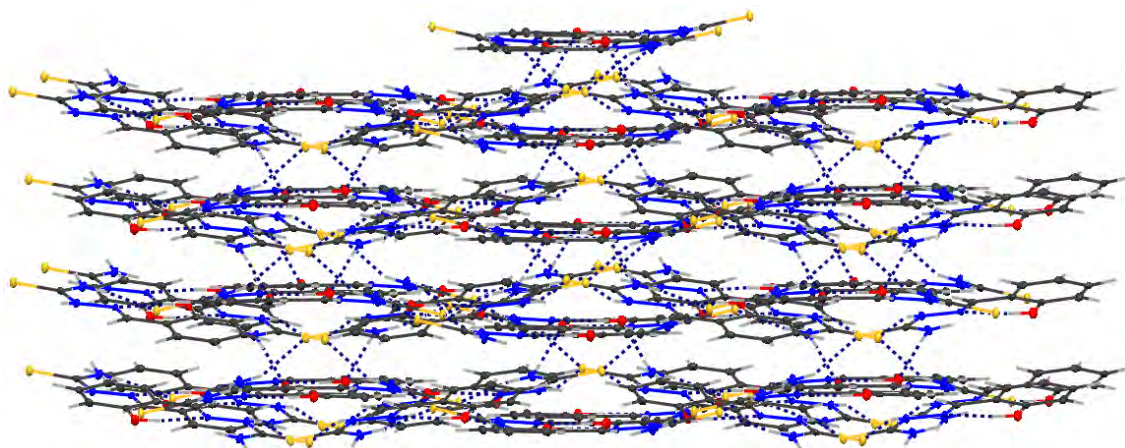


Figura IV.11 - Estructura supramolecular del ligando H_2STSC .

En la Tabla IV.11 se detallan los enlaces de hidrógeno del ligando $H_3XSSC \cdot 1/2H_2O$, y se representan en la Figura IV.12.

Tabla IV.11 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del ligando $H_3XSSC \cdot 1/2H_2O$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.08	2.894(5)	157.0
N1-H1B...N3	0.86	2.40	2.723(5)	103.0
N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.86	2.55	3.147(5)	126.9
O1W-H1W...O1 ⁱⁱⁱ	0.84(8)	2.29(8)	3.044(8)	149(7)
N2-H2...O1 ^{iv}	0.86	2.05	2.854(5)	155.7
O2-H2B...N3	0.86(7)	1.92(7)	2.661(5)	144(6)
O3-H3...O3 ^v	0.75(14)	2.18(12)	2.651(8)	121(11)

ⁱ -x, y, -z-1/2; ⁱⁱ -x+1/2, -y+1/2, -z; ⁱⁱⁱ x+1/2, y+1/2, z+1; ^{iv} -x, -y, -z; ^v -x+1, -y, -z+1.

Además de los dos enlaces de hidrógeno intramoleculares, hay 5 enlaces intermoleculares (uno de ellos vincula al átomo O3 de dos moléculas vecinas, que actúa como dador y aceptor). Estos enlaces de hidrógeno intermoleculares generan la red tridimensional infinita representada en la Figura IV.13.

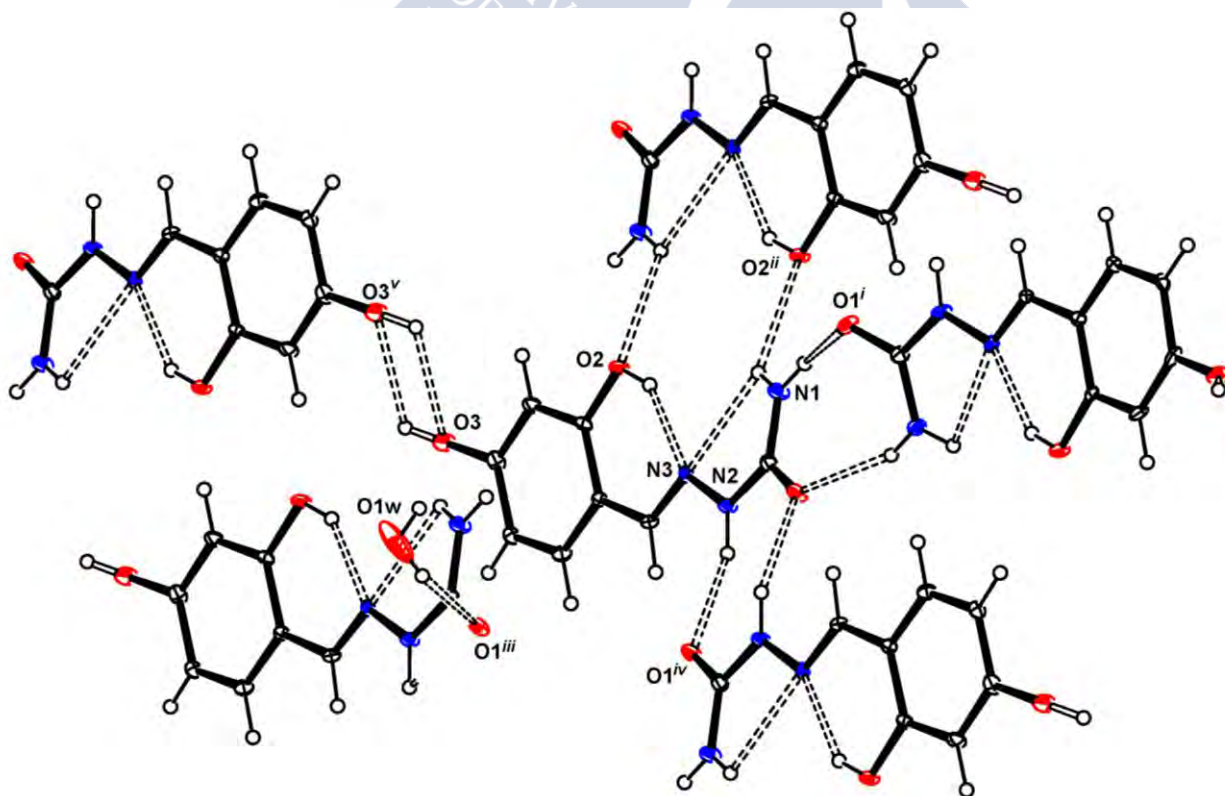


Figura IV.12 - Enlaces de hidrógeno correspondientes al ligando $H_3XSSC \cdot 1/2H_2O$.

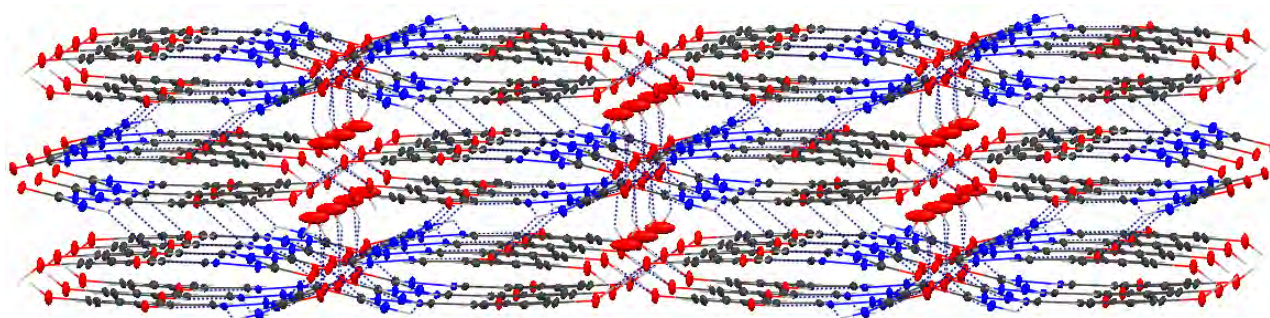


Figura IV.13 - Estructura supramolecular del ligando $H_3XSSC-1/2H_2O$.

En la Tabla IV.12 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del ligando H_3XSTSC , y se representan en la Figura IV.14. A diferencia de lo que sucede en la estructura del ligando H_3XSSC , el átomo de O que se halla en posición *para* respecto del resto tiosemicarbazona participa en sendos enlaces de hidrógeno, como aceptor y dador, pero vinculado al átomo de N terminal de una molécula y al átomo de S de otra, respectivamente.

Tabla IV.12 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del ligando H_3XSTSC .

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
O1-H1...N3	0.90(4)	1.91(4)	2.688(3)	144(3)
N1-H1A...N3	0.86	2.36	2.697(3)	103.9
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.19	2.951(3)	148.1
N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.86	2.60	3.030(3)	112.3
N2-H2...S ⁱⁱⁱ	0.86	2.58	3.397(2)	159.0
O2-H2A...S ^{iv}	0.93(4)	2.35(4)	3.275(2)	171(3)

ⁱ $-x+1, y, -z+3/2$; ⁱⁱ $x+1/2, y+1/2, z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+2, -z+1$; ^{iv} $x-1/2, y-3/2, z$.

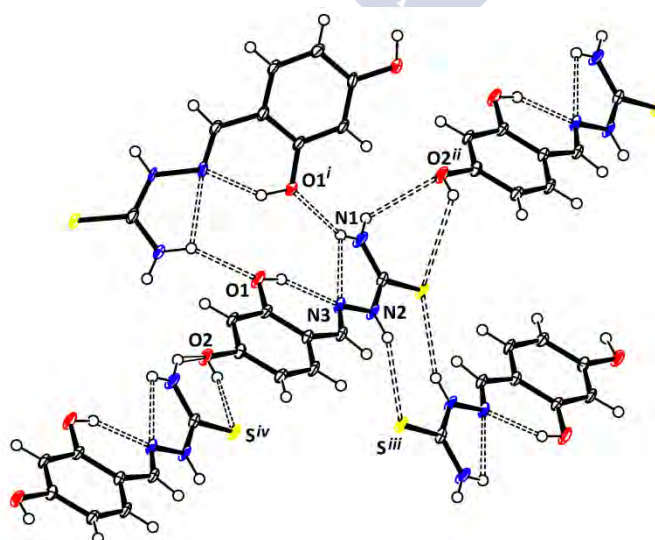


Figura IV.14 - Enlaces de hidrógeno del ligando H_3XSTSC .

Como en el caso anterior, encontramos los dos enlaces de hidrógeno intramoleculares típicos de esta serie, y 4 enlaces intermoleculares, que generan una red tridimensional infinita, que se muestra en la Figura IV.15.

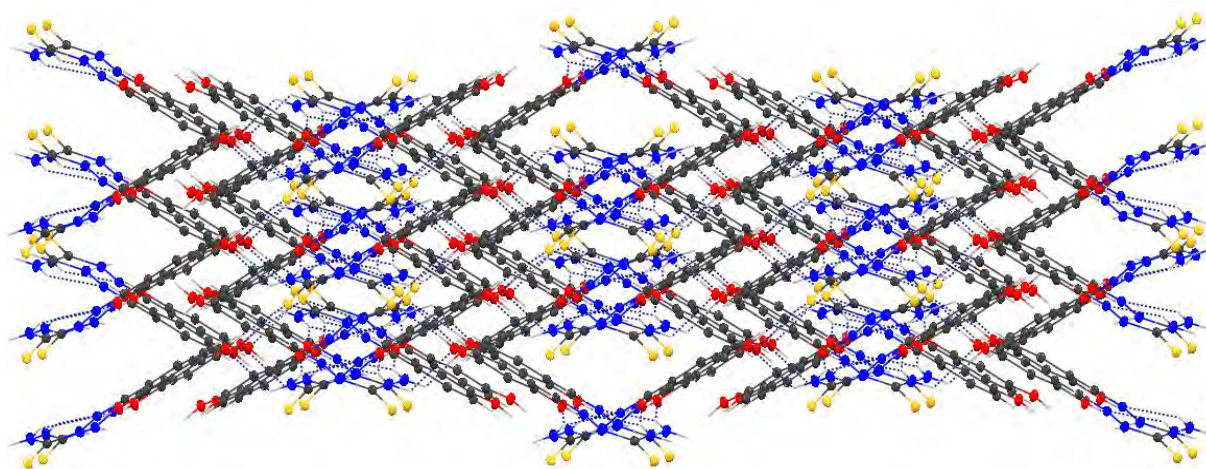


Figura IV.15 - Estructura supramolecular del ligando H_3XSTSC .

Completando este apartado, se detallan los enlaces de hidrógeno del ligando $H_2NAFSC \cdot 3/2H_2O$ en la Tabla IV.13.

Tabla IV.13 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del ligando $H_2NAFSC \cdot 3/2H_2O$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
O12-H1A...N13	0.98(4)	1.73(4)	2.586(3)	143(3)
O22-H2A...N23	0.88(3)	1.83(3)	2.616(3)	148(3)
N11-H11A...O12 ⁱ	0.86	2.07	2.929(3)	178.2
N11-H11B...N13	0.86	2.38	2.712(3)	103.3
N11-H11B...O1W ⁱⁱ	0.86	2.29	2.976(3)	137.4
O1W-H11W...O11	1.04(5)	1.79(5)	2.819(2)	171(4)
N12-H12...O2W ⁱⁱⁱ	0.86	2.05	2.885(3)	163.4
O1W-H12W...O21 ^{iv}	0.88(4)	1.99(4)	2.845(3)	166(3)
N21-H21A...O22 ⁱⁱ	0.86	2.16	3.020(3)	175.7
N21-H21B...N23	0.86	2.40	2.730(3)	103.3
N21-H21B...O1W ⁱⁱ	0.86	2.22	2.928(3)	140.2
N22-H22...O3W ^v	0.86	2.07	2.907(3)	165.5
O2W-H21W...O11	0.890(18)	1.834(18)	2.722(3)	175(3)
O3W-H31W...O21	0.873(18)	1.880(18)	2.752(3)	176(3)

ⁱ x, -y+3/2, z-1/2; ⁱⁱ x, -y+3/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z; ^{iv} x, y, z-1; ^v -x+2, -y+1, -z+2.

El enlace $N11-H11A \cdots O12^i$ hace que las moléculas de ligando 1 de la unidad asimétrica se unan formando cadenas infinitas paralelas al eje c ; lo mismo sucede con las moléculas del ligando 2 y el enlace $N21-H21A \cdots O22^{ii}$. Estas cadenas se extienden sobre planos paralelos al plano bc , manteniéndose el tipo de molécula presente en las cadenas de un mismo plano, y siguiendo un orden de apilamiento a lo largo del eje a de tipo "...1-1-2-2-1-1...", como se representa en la Figura IV.16. Las cadenas de tipo 1 se unen entre sí mediante los enlaces de hidrógeno que involucran a la molécula $O2w$ (las cadenas no se unen directamente a cadenas vecinas, sino a cadenas de un plano vecino) formándose bicapas paralelas al plano bc , como la representada en la Figura IV.17. Lo mismo sucede con las cadenas de tipo 2, que forman bicapas paralelas a las anteriores mediante enlaces de hidrógeno que involucran (como dador y aceptor) a las moléculas de agua $O3w$.

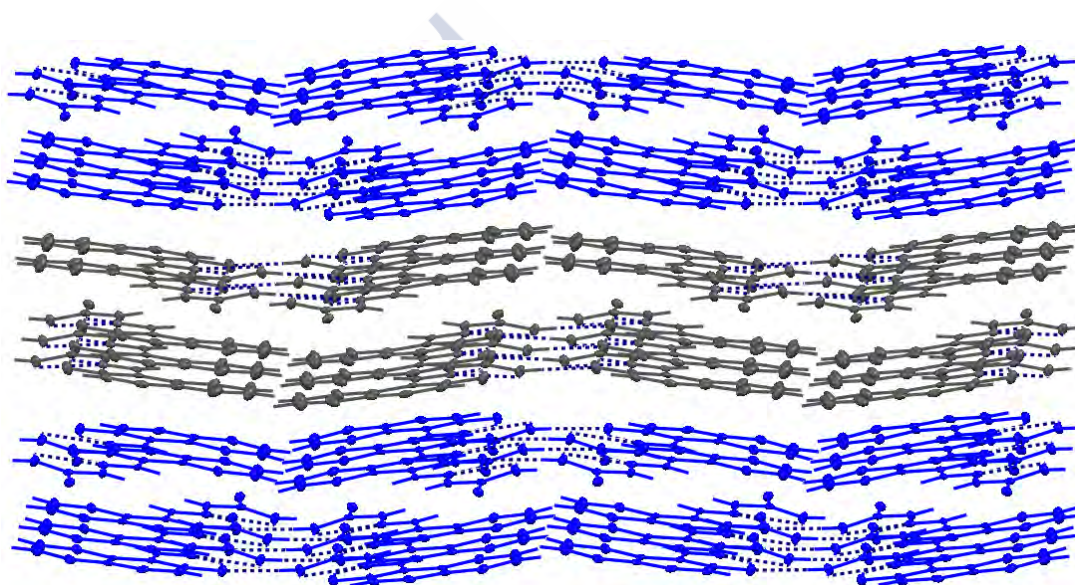


Figura IV.16 - Cadenas de tipo 1 y 2 presentes en la estructura de $H_2NAFSC \cdot 3/2H_2O$.

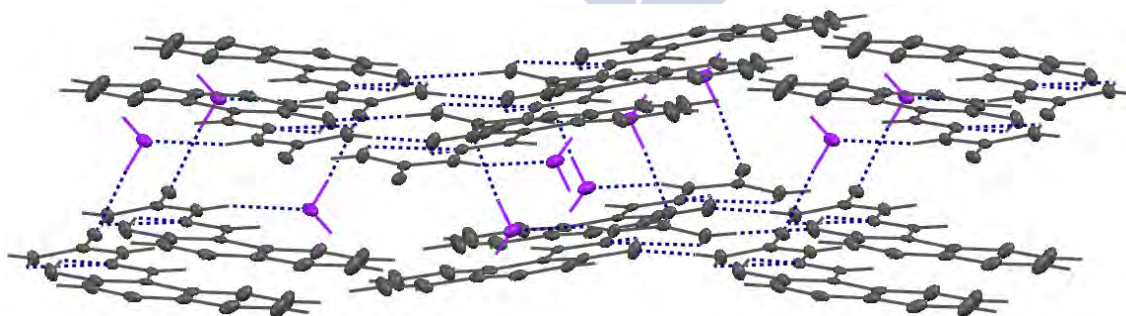


Figura IV.17 - Bicapas de moléculas 1 presentes en la estructura del ligando $H_2NAFSC \cdot 3/2H_2O$.

Finalmente, estas bicapas se unen alternadamente, apilándose a lo largo del eje a , mediante los enlaces de hidrógeno que involucran a la molécula $O1w$, formando una red tridimensional como la representada en la Figura IV.18.

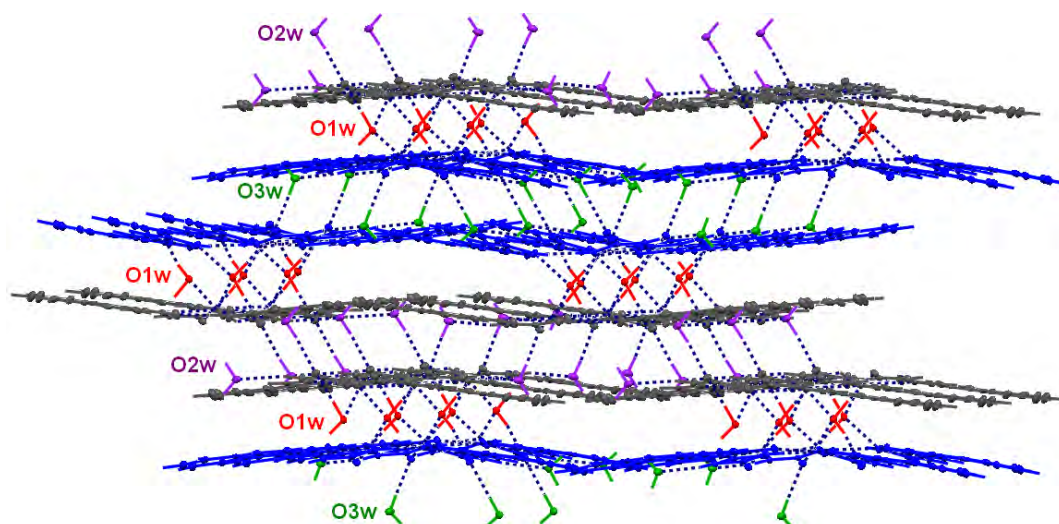


Figura IV.18 - Estructura supramolecular del ligando $H_2NAFSC-3/2H_2O$.

IV.2.2- Estructura cristalina de complejos de Ga(III) y ligandos derivados del salicilaldehído y compuestos relacionados

En este apartado se discuten las características principales de las estructuras cristalinas estudiadas para 6 complejos de Ga(III) con semicarbazonas derivadas del salicilaldehído, el 2-hidroxi-1-naftaldehído y el 2,6-diformil-4-t-butil-fenol. Así, en las Figuras IV.19 a IV.24 se muestra el contenido de las unidades asimétricas correspondientes a las estructuras de los complejos $[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$ (VII), $[Ga(HSSC)_2]Cl \cdot H_2O$ (VIII), $[Ga(H_2XSSC)_2]NO_3 \cdot EtOH$ (IX), $[Ga(HNAFSC)_2]Cl \cdot 2.25H_2O$ (X), $[Ga(H_2DBZBSC)(HDBZBSC)] \cdot H_2O$ (XI) y $[Ga(H_2DBZBSC)_2]Cl \cdot 1/2H_2O$ (XII). En la Figura IV.25 se muestra la molécula completa del compuesto (XII). En la Tabla IV.14 se recogen los datos cristalográficos y de refinado de estas estructuras, y en las Tablas IV.15 a IV.17 las longitudes y ángulos de enlace más relevantes de las mismas.

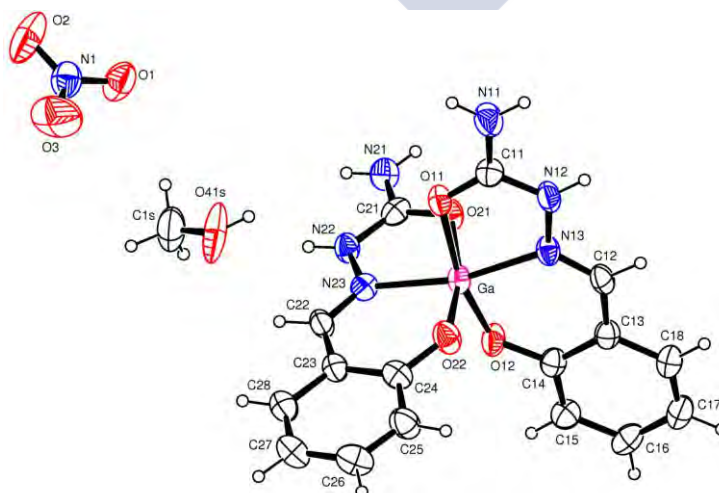


Figura IV.19 - Unidad asimétrica del complejo $[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$ (VII).

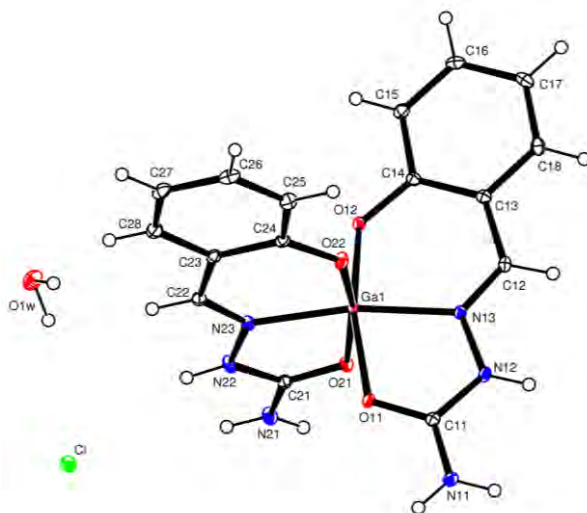


Figura IV.20 - Unidad asimétrica del complejo $[Ga(HSSC)_2]Cl \cdot H_2O$ (VIII).

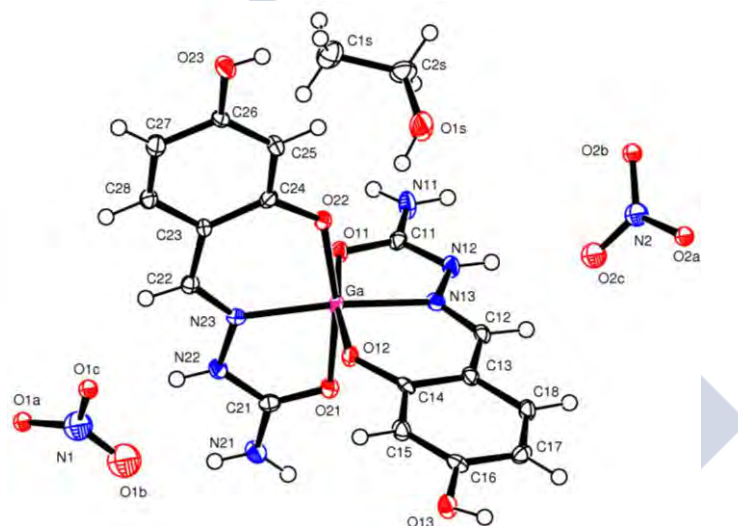


Figura IV.21 - Unidad asimétrica del complejo $[Ga(H_2XSSC)_2]NO_3 \cdot EtOH$ (IX).

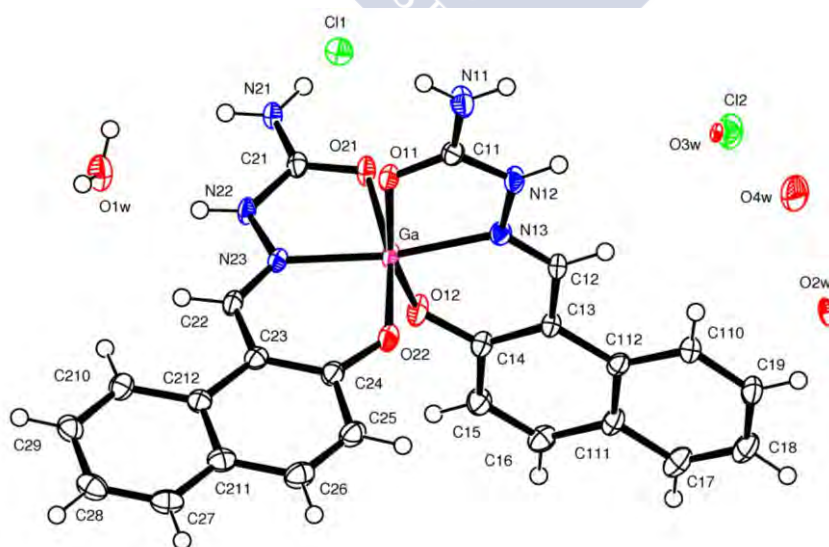


Figura IV.22 - Unidad asimétrica del complejo $[Ga(HNAFSC)_2]Cl \cdot 2.25H_2O$ (X).

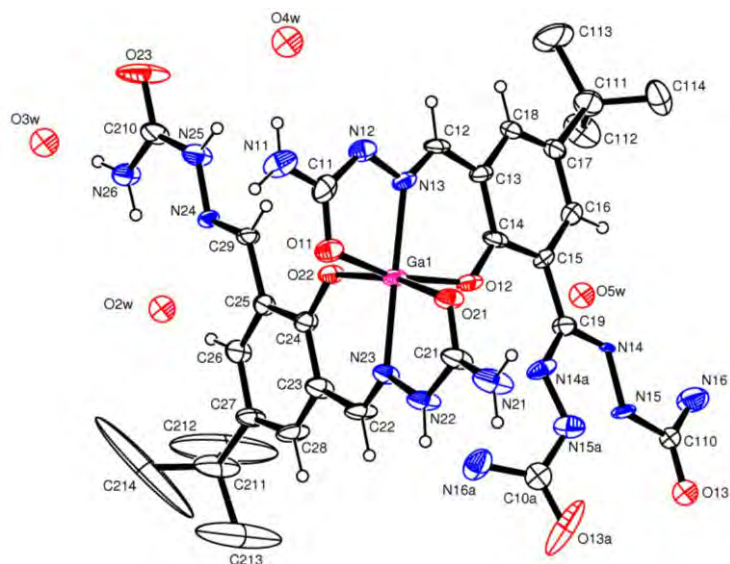


Figura IV.23 - Unidad asimétrica del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZBSC})(\text{HDBZBSC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (XI).

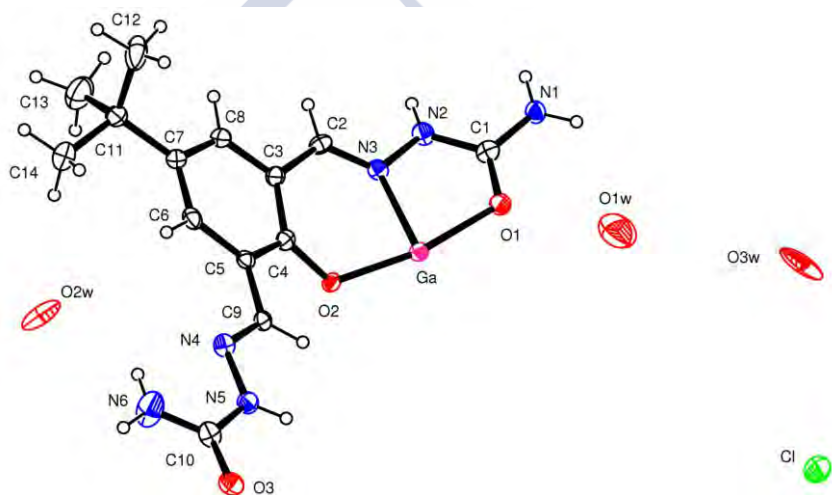


Figura IV.24 - Unidad asimétrica del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZBSC})_2]\text{Cl}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (XII).

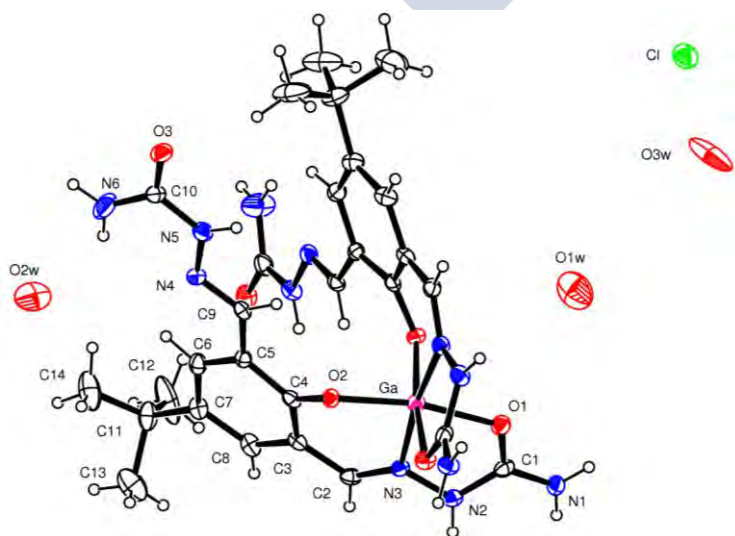


Figura IV.25.- Estructura molecular del complejo (XII).

Como puede verse en la Figura IV.19, la unidad asimétrica del compuesto $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (VII) contiene una unidad del complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]^+$, un anión nitrato y una molécula de metanol. El catión complejo contiene 2 ligandos semicarbazonato monocargados, desprotonados en el grupo -OH. Por su parte, la unidad asimétrica del complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VIII) (Figura IV.20) contiene una molécula del catión complejo monocargado, un anión cloruro y una molécula de agua de cristalización. Vemos en la Figura IV.21 que la unidad asimétrica del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$ (IX) contiene una unidad del complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]^+$, 1 molécula de EtOH, y un anión NO_3^- en dos posiciones diferentes, con ocupaciones del 50 %. La unidad asimétrica del complejo (X) (Figura IV.22) consta de una molécula compleja $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]^+$, un anión cloruro en dos posiciones y 2.25 moléculas de agua en 4 posiciones distintas O1w, O2w, O3w y O4w (con ocupaciones de 100, 30, 50 y 45 % respectivamente). En la Figura IV.23 queda representada la unidad asimétrica del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZBSC})(\text{HDBZBSC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XI), que contiene una unidad del complejo neutro, y una molécula de agua desordenada en 4 posiciones. Finalmente, en la Figura IV.24 se muestra la unidad asimétrica del complejo (XII) que contiene la mitad del complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZBSC})_2]^+$, medio anión Cl^- y media molécula de agua no coordinada y desordenada en 3 posiciones.

De manera análoga a lo que sucedía con los complejos de Ga(III) con semicarbazonas derivadas de α -oxo-ácidos, el primer grupo en desprotonarse en los ligandos de los complejos que ahora nos ocupan es el grupo de apoyo, en este caso el grupo -OH en posición *orto* al resto semicarbazona. En la presente serie de complejos, todos los ligandos están monodesprotonados, y siempre en el grupo O2-H, de mayor acidez que el N2-H. Otra característica compartida por estos complejos es que en ellos el metal está coordinado por dos de estos semicarbazonatos monocargados, cada uno de los cuales forma dos anillos quelato con el metal, de cinco y seis miembros respectivamente (las dos generalizaciones precedentes no son válidas para el complejo (XI), en el cual uno de los ligandos está bidesprotonado, habiéndose perdido también el H del N2 de uno de los restos semicarbazona de uno de los ligandos, componiendo un complejo neutro, el único de esta serie). El entorno del metal en todos estos compuestos es octaédrico distorsionado, de tipo N_2O_4 .

Tabla IV.14 - Datos cristalográficos y de refinado de los complejos (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) y (XII).

Complejo	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)
Fórmula	C ₁₇ H ₂₀ Ga N ₇ O ₈	C ₁₆ H ₁₈ Cl Ga N ₆ O ₅	C ₁₈ H ₂₂ Ga N ₇ O ₁₀	C ₂₄ H ₂₂ Cl Ga N ₆ O _{6,25}	C ₂₈ H ₁₅ Ga N ₁₂ O ₇	C ₂₈ H ₃₆ Cl Ga N ₁₂ O ₇
Masa Molecular	520.12	479.53	566.15	595.65	702.04	759.87
T (K)	293(2)	100(2)	100.0(1)	100(2)	100(2)	100.0(1)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Triclinico	Monoclínico	Triclinico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	Pbca	P-1	C2/c	P-1	Pnna
a (Å)	17.157(2)	8.883(3)	10.055(5)	35.651(5)	12.980(5)	21.951(5)
b (Å)	13.1360(10)	11.903(4)	11.197(5)	15.957(5)	13.444(5)	13.007(5)
c (Å)	9.3807(9)	34.236(10)	12.085(5)	9.091(5)	14.568(5)	14.273(5)
α (°)	90.000	90.000	66.899(5)	90.000	115.929(5)	90.000
β (°)	96.411(6)	90.000	80.970(5)	98.540(5)	90.135(5)	90.000
γ (°)	90.000	90.000	66.305(5)	90.000	118.032(5)	90.000
V (Å³)	2100.9(4)	3619.9(19)	1146.0(9)	5114(3)	1947.6(12)	4075(2)
Z	4	8	2	8	2	4
D_{calc.} (Mg/m³)	1.644	1.760	1.507	1.547	1.196	1.439
μ (mm⁻¹)	1.372	1.713	1.261	1.233	0.759	1.511
F(000)	1064	1952	528	2432	708	1808
Dimensiones (mm)	0.10 x 0.06 x 0.02	0.23 x 0.19 x 0.10	0.13 x 0.10 x 0.02	0.50 x 0.23 x 0.22	0.18 x 0.11 x 0.07	0.15 x 0.11 x 0.06
Intervalo θ (°)	3.03 a 25.12	2.38 a 26.37	1.83 a 28.47	2.15 a 26.46	1.61 a 23.29	1.70 a 26.37
Intervalos en h, k, l	-20,20;-15,15;-11,11	0,11; 0,14; 0,42	-13,13;-13,15; 0,16	-44,44; 0,20; 0,11	-14,14;-14,13; 0,16	0,27; 0,16; 0,17
No. reflex. medidas	12656	65450	12161	36707	49387	22493
No. reflex. únicas	3733	3702	6421	5231	5495	4106
R_{int}	0.1139	0.0578	0.0433	0.0385	0.0582	0.0904
R	0.0586	0.0279	0.0587	0.0390	0.1332	0.0900
R_w	0.1336	0.0592	0.1654	0.1080	0.4081	0.2697
G.O.F.	1.013	1.104	1.013	1.116	1.853	1.052

Tabla IV.15 - Longitudes de enlace (Å) más relevantes en las estructuras cristalinas de los complejos (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) y (XII)^(a).

	(VII)		(VIII)		(IX)		(X)		(XI)		(XII)	
	L ₁ ⁻	L ₂ ⁻	L ₁ ⁻	L ₂ ⁻	L ₁ ⁻	L ₂ ⁻	L ₁ ⁻	L ₂ ⁻	L ₁ ⁻	L ₂ ⁻	L ₁ ⁻	L ₂ ⁻
Ga-O1	2.079(4)	2.022(4)	2.0074(16)	2.0243(17)	2.036(4)	2.067(4)	2.021(2)	2.043(2)	2.024(8)	2.012(7)	2.017(5)	2.017(5)
Ga-O2	1.883(4)	1.878(4)	1.9270(17)	1.8878(17)	1.876(3)	1.896(4)	1.894(2)	1.915(2)	1.908(8)	1.873(7)	1.915(4)	1.915(4)
Ga-N3	1.998(5)	2.021(5)	2.026(2)	2.013(2)	2.009(4)	2.015(4)	2.019(3)	2.019(3)	2.017(9)	2.015(9)	2.022(5)	2.022(5)
C1-O1	1.251(7)	1.263(7)	1.272(3)	1.260(3)	1.270(6)	1.266(6)	1.267(4)	1.270(4)	1.268(14)	1.294(15)	1.265(7)	1.265(7)
C1-N1	1.311(8)	1.329(7)	1.309(3)	1.319(3)	1.314(6)	1.329(6)	1.319(4)	1.314(4)	1.320(15)	1.341(15)	1.318(9)	1.318(9)
C1-N2	1.359(7)	1.347(8)	1.366(3)	1.363(3)	1.341(6)	1.349(6)	1.354(4)	1.352(4)	1.323(15)	1.321(15)	1.369(8)	1.369(8)
N2-N3	1.371(6)	1.378(6)	1.378(3)	1.381(3)	1.389(5)	1.371(6)	1.390(4)	1.374(4)	1.382(12)	1.390(12)	1.394(7)	1.394(7)
C2-N3	1.301(7)	1.279(7)	1.289(3)	1.290(3)	1.287(6)	1.298(6)	1.286(4)	1.293(4)	1.302(14)	1.291(15)	1.290(8)	1.290(8)
C2-C3	1.428(8)	1.431(9)	1.445(3)	1.439(3)	1.433(7)	1.427(7)	1.427(4)	1.435(4)	1.435(15)	1.465(15)	1.434(10)	1.434(10)
C3-C4	1.425(8)	1.415(9)	1.415(3)	1.414(3)	1.423(7)	1.414(7)	1.405(4)	1.404(4)	1.398(14)	1.410(15)	1.418(9)	1.418(9)
C4-O2	1.323(7)	1.319(7)	1.333(3)	1.325(3)	1.322(6)	1.343(6)	1.313(4)	1.324(4)	1.319(12)	1.333(13)	1.339(7)	1.339(7)

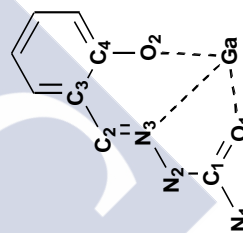
^(a)Esquema de numeración utilizado:

Tabla IV.16 - Ángulos de enlace (°) del entorno de coordinación del Ga(III) en los complejos (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) y (XII).

	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)*
O11-Ga-O12	166.92(17)	167.04(7)	169.78(14)	166.30(9)	163.5(3)	167.15(17)
O11-Ga-O21	84.71(16)	87.25(7)	84.23(15)	86.77(10)	83.7(3)	88.7(3)
O11-Ga-O22	91.13(19)	91.17(7)	87.32(15)	85.57(10)	90.5(3)	90.42(19)
O11-Ga-N13	77.59(17)	78.39(7)	78.13(16)	78.50(10)	78.9(3)	78.2(2)
O11-Ga-N23	90.82(17)	93.25(7)	91.43(15)	98.00(10)	101.4(4)	96.18(19)
O12-Ga-O21	89.00(19)	88.14(7)	93.13(15)	93.79(10)	89.4(3)	90.42(19)
O12-Ga-O22	97.3(2)	95.54(8)	97.23(16)	97.38(11)	99.4(3)	93.2(3)
O12-Ga-N13	91.47(18)	89.94(7)	91.95(16)	87.79(10)	87.7(3)	89.1(2)
O12-Ga-N23	99.16(17)	97.70(8)	97.68(16)	95.50(10)	91.9(4)	96.18(19)
O21-Ga-O22	167.67(17)	169.30(7)	165.11(14)	162.44(10)	165.9(3)	167.15(17)
O21-Ga-N13	94.10(18)	94.81(7)	88.27(15)	91.72(9)	100.4(3)	96.18(19)
O21-Ga-N23	78.48(18)	78.53(7)	77.94(15)	77.98(9)	78.8(3)	78.2(2)
O22-Ga-N13	96.3(2)	95.23(8)	101.98(16)	102.18(10)	91.1(3)	96.18(19)
O22-Ga-N23	90.0(2)	91.01(8)	90.07(16)	87.47(10)	89.8(3)	89.1(2)
N13-Ga-N23	166.9(2)	169.64(8)	163.54(16)	169.35(10)	179.1(3)	172.3(3)

Esquema de numeración utilizado:

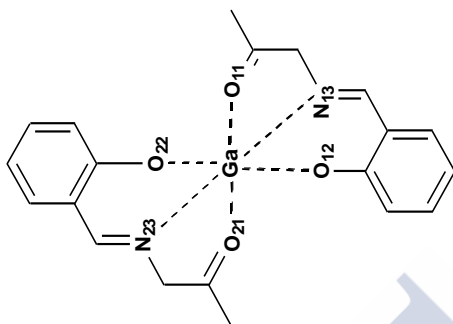
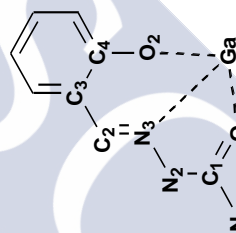
* En el caso del complejo (XII), los átomos O21, O22 y N23 pertenecen a la mitad del complejo generada por la operación de simetría i , x , $-y+1/2$, $-z+1/2$

Tabla IV.17 - Ángulos de enlace (°) más relevantes para los ligandos en los complejos (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) y (XII).

	(VII)		(VIII)		(IX)		(X)		(XI)		(XII)	
	L ₁	L ₂	L ₁	L ₂	L ₁	L ₂	L ₁	L ₂	L ₁	L ₂	L ₁	L ₂
O1-C1-N1	123.9(6)	121.2(6)	122.2(2)	123.2(2)	121.6(5)	121.7(5)	122.0(3)	123.0(3)	120.3(12)	121.7(11)	120.3(12)	121.7(11)
O1-C1-N2	119.0(5)	119.8(6)	118.4(2)	119.2(2)	119.0(4)	119.6(5)	119.8(3)	118.9(3)	119.4(10)	120.0(9)	119.4(10)	120.0(9)
N1-C1-N2	117.1(6)	119.0(6)	119.4(2)	117.6(2)	119.3(5)	118.7(5)	118.2(3)	118.1(3)	120.2(12)	117.9(11)	120.2(12)	117.9(11)
C1-N2-N3	115.3(5)	114.8(5)	114.70(19)	114.38(19)	115.0(4)	115.4(4)	114.0(2)	115.2(3)	116.0(9)	115.3(9)	116.0(9)	115.3(9)
N2-N3-C2	119.5(5)	120.3(5)	119.5(2)	119.5(2)	119.9(4)	119.7(4)	118.1(3)	118.1(3)	118.6(8)	119.5(9)	118.6(8)	119.5(9)
N3-C2-C3	124.2(5)	124.6(6)	123.2(2)	123.2(2)	124.1(5)	123.5(5)	124.5(3)	123.7(3)	122.4(9)	123.2(10)	122.4(9)	123.2(10)
C2-C3-C4	123.4(5)	123.2(6)	124.2(2)	124.2(2)	123.5(5)	124.9(5)	121.2(3)	121.9(3)	123.7(10)	121.2(10)	123.7(10)	121.2(10)
C3-C4-O2	124.0(6)	123.2(6)	123.7(2)	124.1(2)	124.7(5)	122.3(4)	125.1(3)	124.4(3)	123.6(10)	125.9(9)	123.6(10)	125.9(9)

Esquema de numeración utilizado:



La distorsión del entorno octaédrico está relacionada nuevamente con la pertenencia de átomos del entorno a una misma molécula. Cada ligando semicarbazonato coordina al Ga(III) a través de la terna de átomos ONO, imponiéndole a la geometría del entorno del metal unos parámetros condicionados por los correspondientes a la geometría del ligando. Así, si consideramos el ángulo formado por átomos en vértices opuestos del octaedro, y centrados en el metal, vemos en la Tabla IV.16 que el valor de dichos ángulos se aparta de los 180° teóricos y varía entre los 162.44° y los 179.1° (aunque por lo general está por debajo de los 170°). Por su parte, los ángulos que serían rectos en un entorno octaédrico ideal varían para estos compuestos entre 77.6° y 102.2° . En la Figura IV.26 se muestra el entorno de los 6 compuestos incluidos en este apartado, con los ángulos del plano ecuatorial detallados.

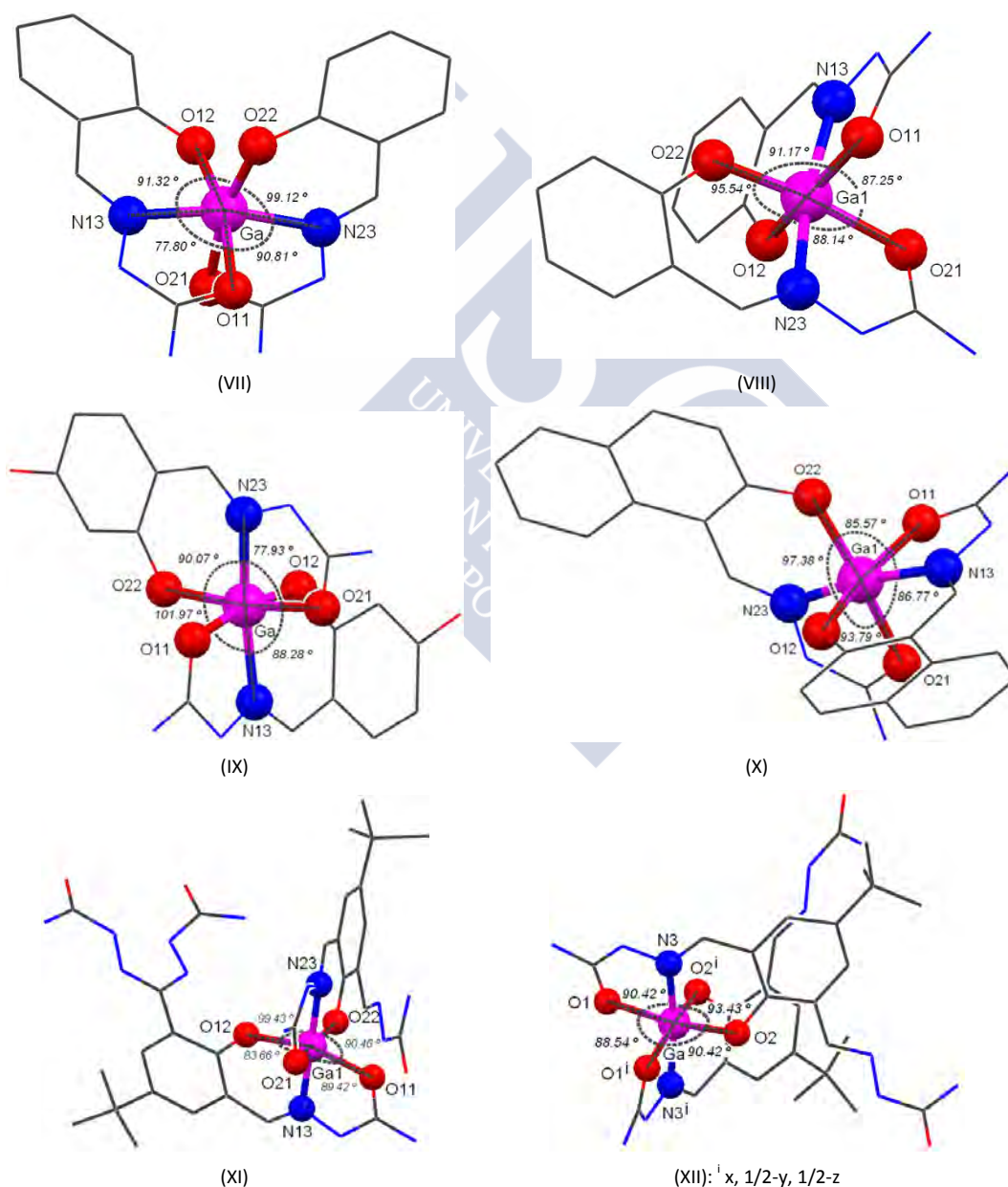


Figura IV.26.- Entornos de coordinación y ángulos del plano ecuatorial del entorno del metal en los compuestos (VII) a (XII).

Además, podemos ver en la Tabla IV.18 el ángulo diedro que forman los planos que incluyen los átomos pertenecientes a los respectivos ligandos que forman los anillos quelato entorno al Ga(III).

Tabla IV.18 - Planaridad de los ligandos en el entorno de coordinación del Ga(III), y ángulo diedro entre ligandos de los complejos (VII), (VIII), (IX), (X), (XI).

<p>(VII)</p>	$\pi_1: O11\ C11\ N12\ N13\ C12\ C13\ C14\ O12\ Ga$ (rms = 0.0723) $\pi_2: O21\ C21\ N22\ N23\ C22\ C23\ C24\ O22\ Ga$ (rms = 0.0362) $\pi_1 \wedge \pi_2 = 86.39^\circ(0.07)$
<p>(VIII)</p>	$\pi_1: O11\ C11\ N12\ N13\ C12\ C13\ C14\ O12\ Ga1$ (rms=0.0931) $\pi_2: O21\ C21\ N22\ N23\ C22\ C23\ C24\ O22\ Ga1$ (rms=0.0469) $\pi_1 \wedge \pi_2 = 84.75^\circ(0.03)$
<p>(IX)</p>	$\pi_1: O11\ C11\ N12\ N13\ Ga$ (rms=0.0184) $\pi_2: N13\ C12\ C13\ C14\ O12\ Ga$ (rms=0.0374) $\pi_3: O21\ C21\ N22\ N23\ Ga$ (rms=0.225) $\pi_4: N23\ C22\ C23\ C24\ O22\ Ga$ (rms=0.0893) $\pi_{1 \cup 2}: O11\ C11\ N12\ N13\ C12\ C13\ C14\ O12\ Ga$ (rms=0.0586) $\pi_{3 \cup 4}: O21\ C21\ N22\ N23\ C22\ C23\ C24\ O22\ Ga$ (rms=0.0974) $\pi_1 \wedge \pi_2 = 5.75^\circ(0.25)$ $\pi_3 \wedge \pi_4 = 7.19^\circ(0.29)$ $\pi_{1 \cup 2} \wedge \pi_{3 \cup 4} = 88.43^\circ(0.08)$
<p>(X)</p>	$\pi_1: O11\ C11\ N12\ N13\ C12\ C13\ C14\ O12\ Ga$ (rms=0.1081) $\pi_2: O21\ C21\ N22\ N23\ C22\ C23\ C24\ O22\ Ga$ (rms=0.0505) $\pi_1 \wedge \pi_2 = 89.17^\circ(0.05)$
<p>(XI)</p>	$\pi_1: O11\ C11\ N12\ N13\ Ga1$ (rms=0.0119) $\pi_2: N13\ C12\ C13\ C14\ O12\ Ga1$ (rms=0.0927) $\pi_3: O21\ C21\ N22\ N23\ Ga1$ (rms=0.0326) $\pi_4: N23\ C22\ C23\ C24\ O22\ Ga1$ (rms=0.0755) $\pi_{1 \cup 2}: O11\ C11\ N12\ N13\ C12\ C13\ C14\ O12\ Ga1$ (rms = 0.0892) $\pi_{3 \cup 4}: O21\ C21\ N22\ N23\ C22\ C23\ C24\ O22\ Ga1$ (rms = 0.0718) $\pi_1 \wedge \pi_2 = 6.3^\circ(0.55)$ $\pi_3 \wedge \pi_4 = 4.88^\circ(0.82)$ $\pi_{1 \cup 2} \wedge \pi_{3 \cup 4} = 84.10^\circ(0.21)$

Como se aprecia en dicha tabla, en la mayoría de los complejos los átomos pertenecientes a un mismo ligando y comprometidos en la formación de anillos quelato entorno al metal, se encuentran en arreglos de marcada planaridad, salvo para el caso del complejo (XII), que se discute aparte. Los planos que incluyen los ligandos de los complejos (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) presentan un ángulo muy próximo a los 90° esperados en este tipo de entorno, y los anillos quelato formados por cada ligando se acomodan en un arreglo virtualmente planar, siendo el mayor ángulo diedro entre estos anillos de un mismo ligando de 7.19° , para el compuesto (IX).

Es destacable lo que sucede en el entorno de coordinación del complejo (XII). En este compuesto, los átomos que coordinan al metal vuelven a componer un entorno octaédrico distorsionado, en el que el ángulo diedro entre los planos que vinculan a los átomos coordinantes de un mismo ligando semicarbazonato es de 90° aproximadamente (Figura IV.27). Sin embargo, y a diferencia de los complejos anteriores, los anillos quelato no son planos, como puede apreciarse en la Figura IV.28. Esto se debe a que el ligando presenta un ángulo diedro de aproximadamente 33.8° entre el plano que contiene al grupo fenóxido y el plano del resto semicarbazona. Aún así, el entorno de coordinación N_2O_4 no presenta diferencias apreciables con el del resto de los ligandos.

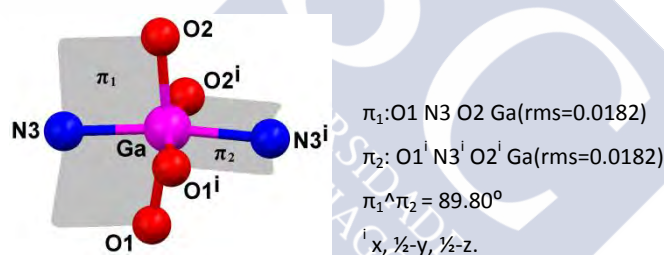


Figura IV.27 - Ángulo diedro entre distintos ligandos del complejo (XII).

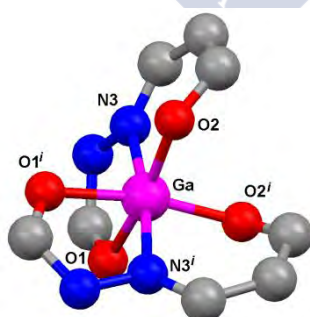


Figura IV.28 - Anillos quelato del entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo (XII).

Asimismo, en este compuesto las moléculas de ligando se apartan de la planaridad observada para los semicarbazonatos de los otros compuestos de esta serie. En la Tabla IV.19 se recogen los coeficientes de planaridad de los semicarbazonatos presentes en los compuestos (VII) a (XII). La no

planaridad del ligando presente en el complejo (XII) parece obedecer a cuestiones de empaquetamiento y fuerzas de enlace débiles (enlaces de hidrógeno). La torsión de los ligandos en este complejo permite que las moléculas se acerquen lo suficiente como para que se establezcan los enlaces de hidrógeno que se discutirán más adelante, compensando así las repulsiones entre los grupos tert-butilo de una molécula del complejo y un anillo bencénico de la molécula vecina.

Otra característica destacable del complejo $[Ga(H_2DBZBSC)_2]Cl \cdot 1/2H_2O$, compartida por el complejo (XI), está relacionada con el modo de coordinación del ligando $H_3DBZBSC$. Se trata de una bis-semicarbazona que coordina al átomo de Ga con sólo uno de sus restos semicarbazona, adquiriendo el otro resto una conformación que minimiza el congestionamiento estérico. Como se verá más adelante, el que el ligando no actúe como quelante pentacoordinado no tiene que ver tanto con la preferencia del Ga(III) por los entornos octaédricos, como con la presencia del átomo exocíclico O2, que reduce considerablemente el tamaño del hueco.

Tabla IV.19 - Coeficientes de planaridad de los ligandos presentes en los compuestos (VII) a (XII).

Ligando	Plano	Rms
HSSC⁻ en (VII)	C11 C12 C13 C14 C15 C16 C17 C18 N11 N12 N13 O11 O12	0.0680
	C21 C22 C23 C24 C25 C26 C27 C28 N21 N22 N23 O21 O22	0.0759
HSSC⁻ en (VIII)	C11 C12 C13 C14 C15 C16 C17 C18 N11 N12 N13 O11 O12	0.1203
	C21 C22 C23 C24 C25 C26 C27 C28 N21 N22 N23 O21 O22	0.0610
H₂XSSC⁻ en (IX)	C11 C12 C13 C14 C15 C16 C17 C18 N11 N12 N13 O11 O12 O13	0.1031
	C21 C22 C23 C24 C25 C26 C27 C28 N21 N22 N23 O21 O22 O23	0.0964
H₂NAFSC⁻ en (X)	C11 C12 C13 C14 C15 C16 C17 C18 C19 C110 C111 C112 N11 N12 N13 O11 O12	0.0667
	C21 C22 C23 C24 C25 C26 C27 C28 C29 C210 C211 C212 N21 N22 N23 O21 O22	0.1267
H₂DBZSC⁻ en (XI)**	C21 C22 C23 C24 C25 C26 C27 C28 C29 C210 N22 N23 N24 N25 O21 O23	0.0685
H₂DBZSC⁻ en (XII)	π_1 : C1 N1 N2 N3 O1 O2	0.0710
	π_2 *:C2 C3 C3 C5 C6 C7 C8 C9 C10 C11 N4 N5 N6 O3	0.1051

* forma un ángulo diedro de 29.69 (0.13) ° respecto a π_1 .

** sólo se da el valor rms para el ligando cuyos átomos han sido completamente refinados.

En la Tabla IV.20 se resumen las conformaciones que presentan los ligandos en los complejos (VII) a (XII) respecto de los enlaces C1-N2 y C2-N3, y se las compara con las halladas en la estructura cristalina de los ligandos libres (no se estudió mediante esta técnica la estructura del ligando $H_3DBZBSC$, por no haberse obtenido cristales adecuados para la aplicación de la misma). Los ligandos libres tienen conformación E respecto de ambos enlaces, estando estas conformaciones estabilizadas por los enlaces de hidrógeno intramoleculares que involucran al N terminal del resto semicarbazona,

el O2 y el N imínico. La conformación E respecto del enlace C2-N3 se mantiene en todos los semicarbazonatos, pero se invierte en la conformación respecto del enlace C1-N2 en todos los restos semicarbazona que están coordinados al metal. La razón de esta inversión con pérdida del enlace de hidrógeno intramolecular es evidente, ya que de no producirse, no sería posible la actuación del ligando como quelante tridentado.

Tabla IV.20 - Conformaciones de las cadenas semicarbazona en ligandos derivados del salicilaldehído y compuestos afines, y en sus complejos (VII) a (XII).

	C1-N2	C2-N3
H₂SSC ≡ H₂L	<i>E</i>	<i>E</i>
HL₁⁻ en el complejo (VII)	<i>Z</i>	<i>E</i>
HL₂⁻ en el complejo (VII)	<i>Z</i>	<i>E</i>
HL₁⁻ en el complejo (VIII)	<i>Z</i>	<i>E</i>
HL₂⁻ en el complejo (VIII)	<i>Z</i>	<i>E</i>
H₃XSSC ≡ H₃L	<i>E</i>	<i>E</i>
H₂L₁⁻ en el complejo (IX)	<i>Z</i>	<i>E</i>
H₂L₂⁻ en el complejo (IX)	<i>Z</i>	<i>E</i>
H₂NAFSC ≡ H₂L	<i>E</i>	<i>E</i>
HL₁⁻ en el complejo (X)	<i>Z</i>	<i>E</i>
HL₂⁻ en el complejo (X)	<i>Z</i>	<i>E</i>
H₃DBZBSC ≡ H₃L	-/-	-/-
Cadena 1 de HL₁²⁻ en el complejo (XI)	<i>Z</i>	<i>E</i>
50% de la cadena semicarbazona 2 de HL₁²⁻ en el complejo (XI)	<i>E</i>	<i>E</i>
50 % de la cadena 2 de HL₁²⁻ en el complejo (XI)	<i>E</i>	<i>E</i>
Cadena 1 de H₂L₂⁻ en el complejo (XI)	<i>Z</i>	<i>E</i>
Cadena 2 de H₂L₂⁻ en el complejo (XI)	<i>E</i>	<i>E</i>
Cadena 1 de H₂L⁻ en el complejo (XII)	<i>Z</i>	<i>E</i>
Cadena 2 de H₂L⁻ en el complejo (XII)	<i>E</i>	<i>E</i>

Como ya se mencionara en el apartado III.2.2, las longitudes de enlace típicas para las uniones Ga-O y Ga-N en compuestos de coordinación son de 1.946 Å y 2.149 Å, respectivamente. Como puede apreciarse en la Tabla IV.15, en esta serie de complejos la distancia de enlace Ga-O varía entre 1.873 y 2.079 Å (la distancia de enlace promedio Ga-O1 es de 2.032 Å, y la correspondiente al enlace Ga-O2 de 1.896 Å). Cabe mencionar que la distancia de enlace Ga-O2 es ligeramente menor en el caso de estos compuestos que el valor medio encontrado para este enlace (1.960 Å) en los

complejos de Ga(III) con semicarbazonatos derivados de α -oxo-ácidos. Por su parte, la distancia de enlace Ga-N en estos compuestos es algo menor que la encontrada en la base de datos CSD^[7], variando entre los 1.998 y los 2.026 Å.

Respecto de las longitudes de enlace en los restos semicarbazona, en la Tabla IV.21 se comparan los valores de estos enlaces en los complejos y sus valores en los ligandos libres. Como puede apreciarse en dicha tabla, estas longitudes no experimentan grandes variaciones al pasar de los ligandos libres a los complejos, aunque sí siguen tendencias claras. Así, al observar lo que sucede con la distancia C1-O1, podemos ver que este enlace experimenta una ligera evolución hacia la forma enol. Más acentuada es la disminución en la distancia C4-O2 al pasar de los ligandos libres a los semicarbazonatos (donde siempre tenemos el O2 desprotonado, pues el protón de este grupo es el primero que se pierde, como ya se ha comentado), aunque son variaciones en la longitud de enlace que no superan los 0.052 Å.

Tabla IV.21 - Longitudes de enlace en los ligandos libres y en los semicarbazonatos relacionados con los complejos (VII) a (XII).

		C1-O1	C1-N1	C1-N2	N2-N3	C2-N3	C2-C3	C3-C4	C4-O2
H₂SSC	M. 1	1.248(5)	1.331(5)	1.356(5)	1.375(4)	1.282(5)	1.453(5)	1.402(6)	1.371(5)
	M. 2	1.248(5)	1.324(5)	1.354(5)	1.376(4)	1.280(5)	1.448(5)	1.399(6)	1.360(5)
(VII)	L₁⁻	1.251(7)	1.311(8)	1.359(7)	1.371(6)	1.301(7)	1.428(8)	1.425(8)	1.323(7)
	L₂⁻	1.263(7)	1.329(7)	1.347(8)	1.378(6)	1.279(7)	1.431(9)	1.415(9)	1.319(7)
(VIII)	L₁⁻	1.272(3)	1.309(3)	1.366(3)	1.378(3)	1.289(3)	1.445(3)	1.415(3)	1.333(3)
	L₂⁻	1.260(3)	1.319(3)	1.363(3)	1.381(3)	1.290(3)	1.439(3)	1.414(3)	1.325(3)
H₃XSSC		1.251(6)	1.339(6)	1.356(6)	1.378(5)	1.283(6)	1.445(6)	1.411(6)	1.364(5)
(IX)	L₁⁻	1.270(6)	1.314(6)	1.341(6)	1.389(5)	1.287(6)	1.433(7)	1.423(7)	1.322(6)
	L₂⁻	1.266(6)	1.329(6)	1.349(6)	1.371(6)	1.298(6)	1.427(7)	1.414(7)	1.343(6)
H₂NAFSC	M. 1	1.255(3)	1.330(3)	1.359(3)	1.372(3)	1.290(3)	1.455(3)	1.388(4)	1.354(3)
	M. 2	1.253(3)	1.329(3)	1.355(3)	1.379(3)	1.291(3)	1.450(3)	1.390(3)	1.357(3)
(X)	L₁⁻	1.267(4)	1.319(4)	1.354(4)	1.390(4)	1.286(4)	1.427(4)	1.405(4)	1.313(4)
	L₂⁻	1.270(4)	1.314(4)	1.352(4)	1.374(4)	1.293(4)	1.435(4)	1.404(4)	1.324(4)
	L⁰	1.265(13)	1.313(16)	1.333(15)	1.352(12)	1.286(13)	1.468(14)	1.414(14)	
(XI)*	L₁⁻	1.268(14)	1.341(15)	1.321(15)	1.390(12)	1.291(15)	1.465(15)	1.410(15)	1.333(13)
	L₂⁻	1.294(15)	1.320(15)	1.323(15)	1.382(12)	1.302(14)	1.435(15)	1.398(14)	1.319(12)
(XII)*	L⁰	1.223(8)	1.317(10)	1.364(9)	1.380(7)	1.275(8)	1.454(8)	1.400(9)	
	L₂⁻	1.265(7)	1.318(9)	1.369(8)	1.394(7)	1.290(8)	1.434(10)	1.418(9)	1.339(7)

*Para los compuestos (XI) y (XII), los datos referidos a L⁰ son los parámetros del resto semicarbazona no coordinado de la estructura correspondiente (ver Figuras IV.23 y IV.25).

Asimismo, se observa una ligera disminución de la longitud del enlace C2-C3 y un aumento de la distancia C3-C4. El enlace imínico aumenta ligeramente su longitud, al pasar de los ligandos libres a los semicarbonatos coordinados. Aunque este aumento no es sustancial, se observa una tendencia a la elongación de este enlace, al contrario de lo que pasaba en los complejos de Ga(III) con semicarbonatos derivados de α -oxo-ácidos, donde la tendencia era a la disminución de la distancia C2-N3.

Ya se comentó que el complejo (XI) es el único de esta serie en el que los semicarbonatos que coordinan al metal tienen un grado distinto de desprotonación. Como podemos comprobar en la Tabla IV.21, las longitudes de enlace de los restos semicarbonato confirman la asignación hecha respecto de cuál es la cadena semicarbonato que sufre la desprotonación del grupo N2-H. Como es de esperar, la carga generada por la pérdida del H mencionado repercute en la longitud de los enlaces del resto semicarbonato. Así, observamos que la distancia C1-O1 es mayor en el ligando bidesprotonado que en el monocargado, al igual que la longitud del enlace imínico. También se observa como se acortan los enlaces C1-N1 y N2-N3 por efecto de la mayor densidad electrónica deslocalizada sobre el plano del ligando bidesprotonado L²⁻.

En la Tabla IV.22 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del complejo [Ga(HSSC)₂]NO₃·MeOH (VII), y se representan en la Figura IV.29. Como puede observarse, a excepción de los enlaces O41S-H41S...O2^v y N21-H21B...O11^{iv}, todos estas interacciones involucran una molécula del complejo y una de disolvente o un anión nitrato. Cada anión nitrato puentea tres moléculas del catión complejo y una molécula de metanol, como se muestra en la Figura IV.30.

Tabla IV.22 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) presentes en la estructura cristalina del complejo (VII).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O2 ⁱ	0.86	2.19	2.975(9)	152.4
N12-H12A...O1 ⁱⁱ	0.86	1.94	2.772(7)	163.2
N21-H21A...O1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.10	2.873(8)	149.9
N21-H21B...O11 ^{iv}	0.86	2.22	2.978(6)	147.7
N22-H22A...O41S	0.86	1.96	2.749(13)	152.4
O41S-H41S...N22	0.82	2.17	2.749(13)	127.5
O41S-H41S...O2 ^v	0.82	2.51	3.034(19)	122.7

ⁱ -x, -y+1, -z-1; ⁱⁱ x, -y+1/2, z-1/2; ⁱⁱⁱ -x, -y+1, -z; ^{iv} x, -y+1/2, z+1/2; ^v -x, y-1/2, -z-1/2.

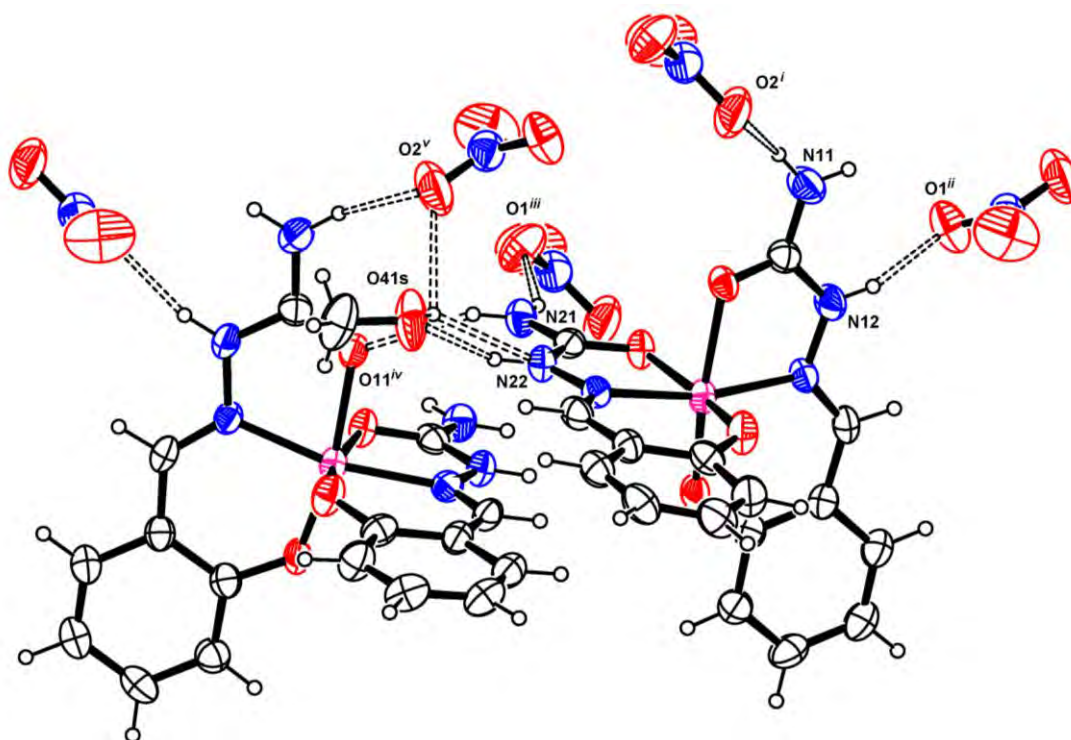


Figura IV.29 - Enlaces de hidrógeno del complejo (VII).

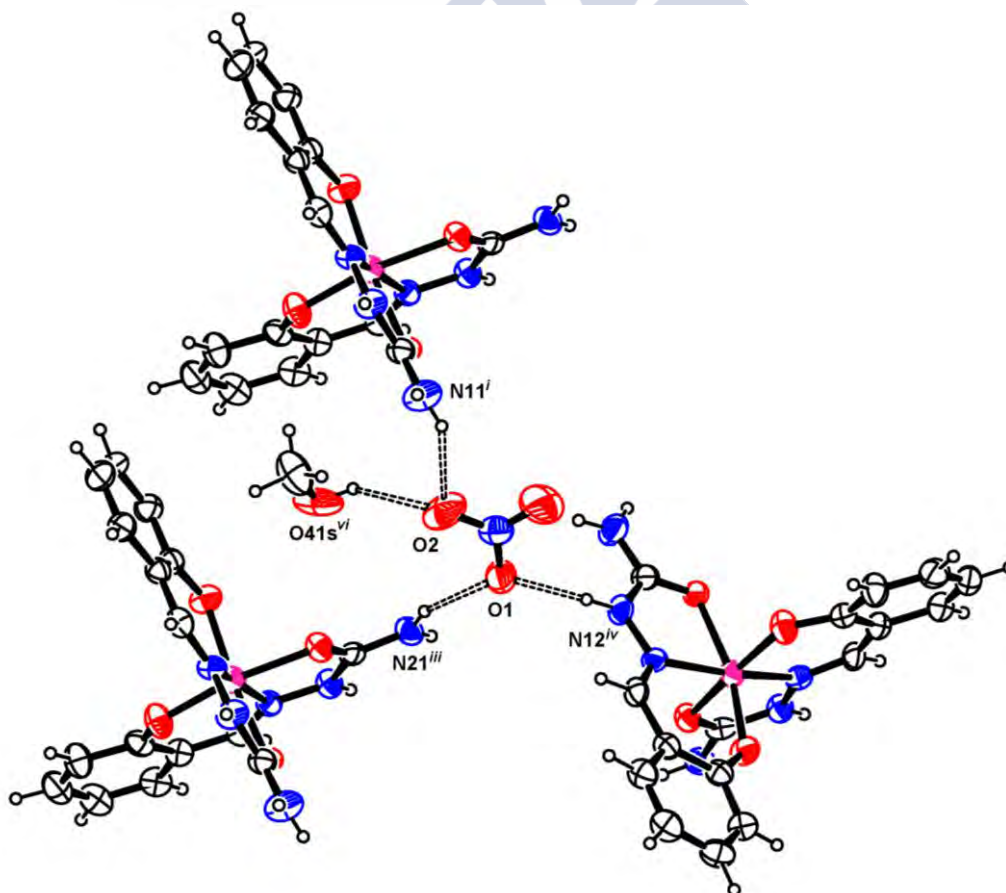


Figura IV.30 - Enlaces de hidrógeno con el anión nitrato como aceptor en la estructura del complejo (VII).

ⁱ -x, -y+1, -z-1; ⁱⁱⁱ -x, -y+1, -z; ^{iv} x, -y+1/2, z+1/2; ^{vi} -x, y+1/2, -z-1/2.

Son los enlaces entre unidades del catión complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]^+$ y aniones NO_3^- los que extienden la estructura formando bicapas infinitas paralelas al plano bc, como queda representado en la Figura IV.31.

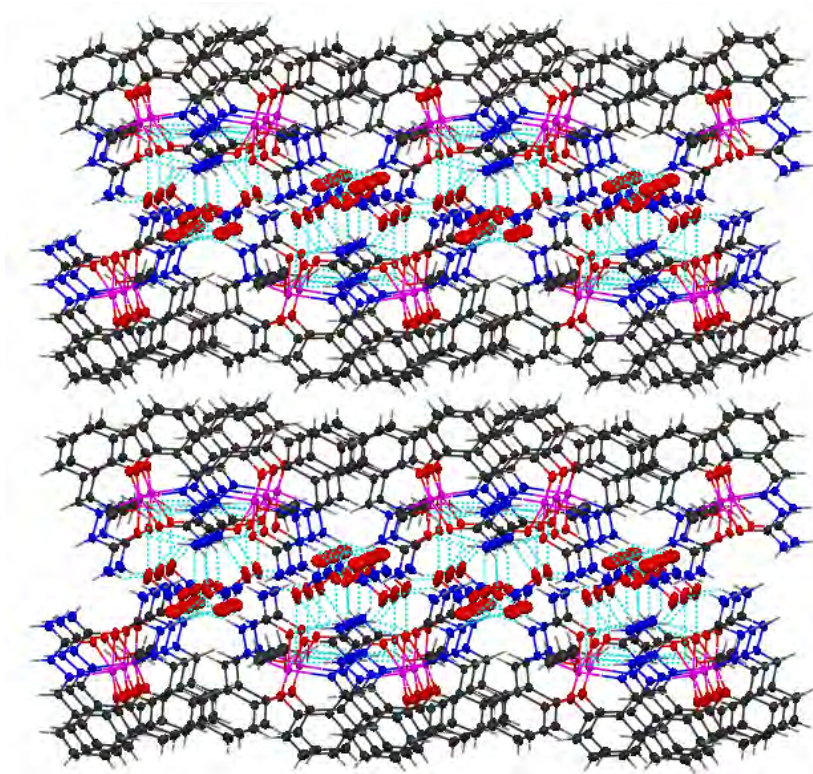


Figura IV.31- Estructura supramolecular del complejo (VII).

Los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del complejo (VIII) se detallan en la Tabla IV.23, y se representan en la Figura IV.32.

Tabla IV.23 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) presentes en la estructura cristalina del complejo (VIII).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O1W-H1A...Cl ⁱ	0.95(5)	2.35(5)	3.271(2)	164(4)
O1W-H1B...O11 ⁱⁱ	0.90(4)	2.01(4)	2.882(3)	162(3)
N11-H11A...Cl ⁱⁱⁱ	0.86	2.42	3.267(2)	167.6
N11-H11B...O1W ^{iv}	0.86	2.11	2.779(3)	134.5
N12-H12A...O12 ^v	0.86	2.00	2.807(3)	156.8
N21-H21A...Cl ^{vi}	0.86	2.49	3.350(2)	177.5
N21-H21B...Cl ^{vii}	0.86	2.82	3.526(2)	140.4
N22-H22A...Cl ^{vii}	0.86	2.37	3.138(2)	149.1

ⁱ $x+1/2, y, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, z$; ⁱⁱⁱ $-x, y-1/2, -z+1/2$; ^{iv} $x, y-1, z$; ^v $-x+3/2, y-1/2, z$; ^{vi} $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; ^{vii} $x+1, y, z$;

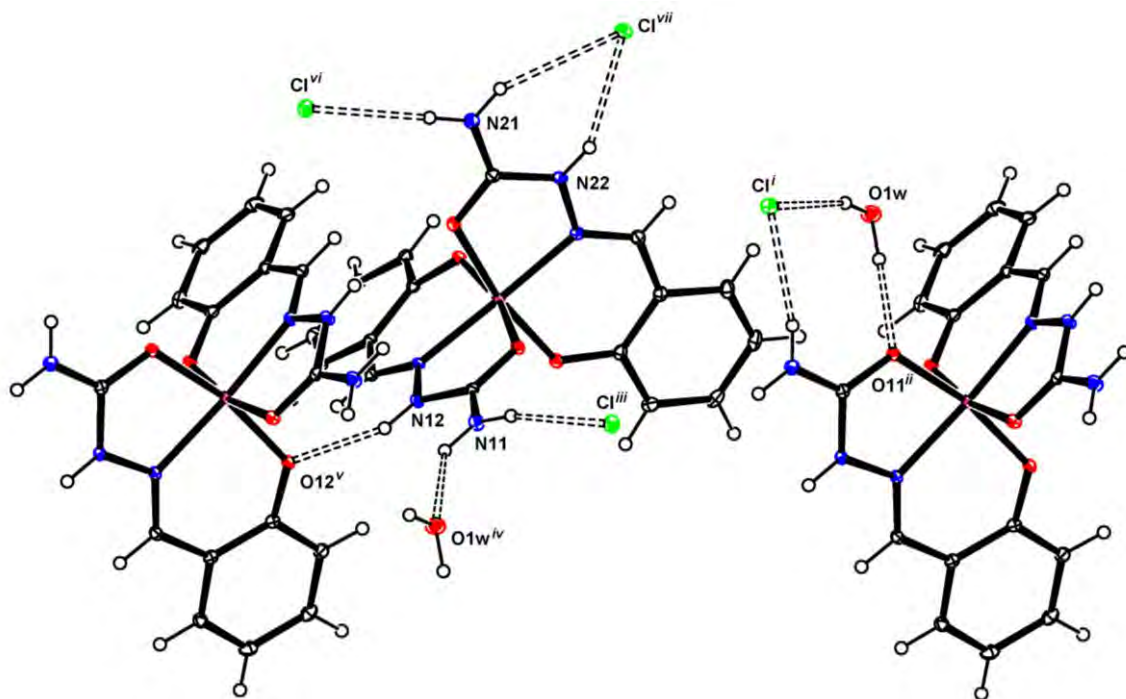


Figura IV.32 - Enlaces de hidrógeno del complejo (VIII).

Como puede apreciarse en la Figura IV.33, el anión Cl^- actúa como aceptor en cinco enlaces de hidrógeno, vinculando tres moléculas de complejo y una molécula de agua de cristalización.

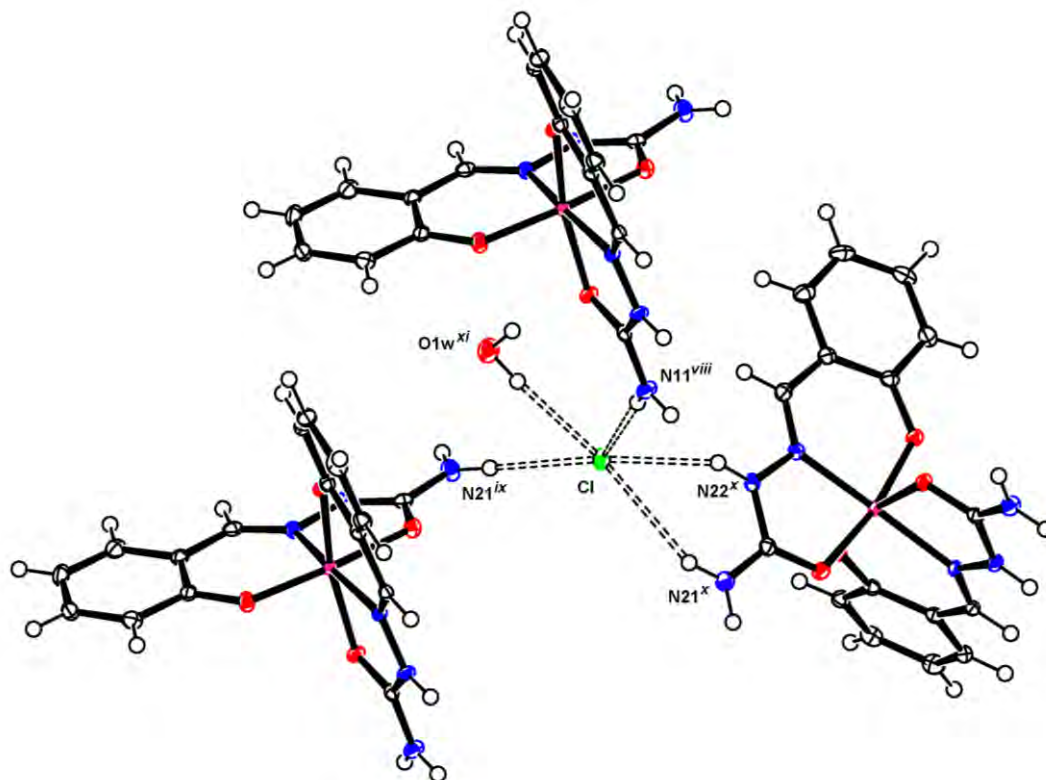


Figura IV.33 - Enlaces de hidrógeno con el anión cloruro como aceptor en la estructura del complejo (VIII).

^{viii} $-x, y+1/2, 1/2-z$; ^{ix} $1-x, y+1/2, 1/2-z$; ^x $x-1, y, z$; ^{xi} $x-1/2, y, 1/2-z$.

Los enlaces N11-H11B...O1W^{iv}, N21-H21A...Cl^{vi}, N21-H21B...Cl^{vii}, N22-H22A...Cl^{viii} y O1W-H1A...Clⁱ extienden la estructura a lo largo del eje b, mientras que los enlaces N11-H11A...Clⁱⁱⁱ y N21-H21A...Cl^{vi} lo hacen a lo largo del eje a, formando placas infinitas paralelas al plano ab, estabilizadas por interacciones de tipo π - π stacking (Tabla IV.24 y Figura IV.34), que se unen en bicapas mediante enlaces de hidrógeno con los aniones Cl⁻, como se muestra en la Figura IV.35.

Tabla IV.24 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (VIII).

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg5-Cg6 ^v	3.7358(19)	5.18	28.45	23.95	3.414	3.285	
Cg6-Cg5 ^{viii}	3.7359(19)	5.18	23.95	28.45	3.285	3.414	

Anillo(5): C13 C14 C15 C16 C17 C18; Anillo(6): C23 C24 C25 C26 C27 C28. ^v -x+3/2, y-1/2, z; ^{viii} 3/2-x, 1/2+y, z.

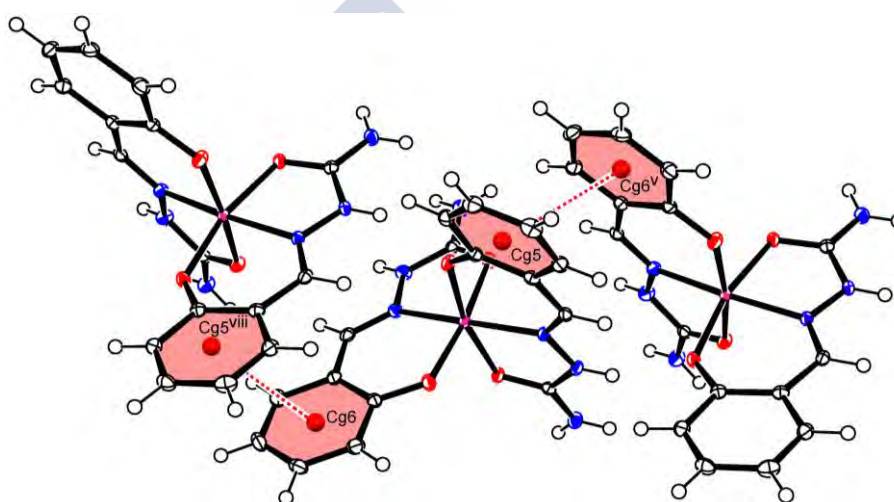


Figura IV.34 - Interacción de tipo π - π stacking en el compuesto (VIII).

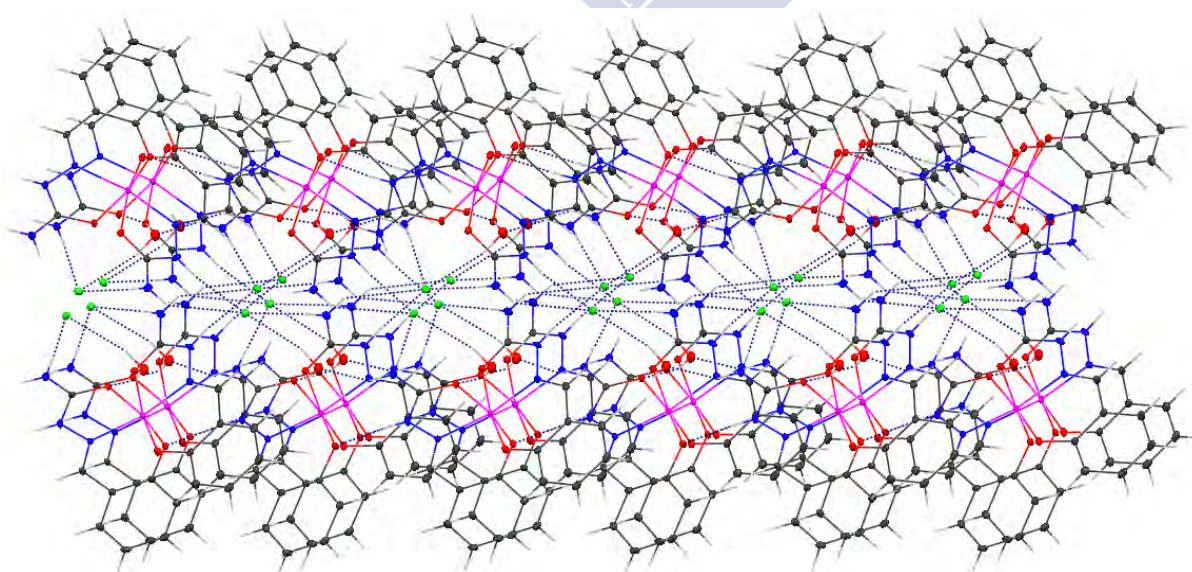


Figura IV.35 - Estructura supramolecular del complejo (VIII).

En la Tabla IV.25 se recogen los parámetros asociados al entramado de enlaces de hidrógeno presente en la estructura cristalina del complejo (IX), y se representan en la Figura IV.36 los enlaces de hidrógeno entre moléculas del complejo de dicha estructura.

Tabla IV.25 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del complejo (IX).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O11 ⁱⁱⁱ	0.86	2.17	2.964(6)	152.8
N11-H11B...O2A ⁱⁱ	0.86	2.16	2.845(8)	136.1
N11-H11B...O23 ^{iv}	0.86	2.47	3.158(6)	137.2
N12-H12A...O2B ⁱⁱ	0.86	2.03	2.797(8)	147.4
N12-H12A...O2C	0.86	2.07	2.849(9)	150.7
N21-H21A...O21 ^v	0.86	2.15	2.972(5)	160.9
N21-H21B...O1B	0.86	2.00	2.830(12)	162.1
N22-H22A...O1C	0.86	1.92	2.761(8)	165.6
O1S-H1S...O22	0.85(2)	2.06(2)	2.805(6)	146(6)
O13-H13A...O1S ^{vi}	0.83(2)	1.81(2)	2.641(6)	179(6)
O23-H23...O13 ^{vii}	0.79(7)	2.09(7)	2.840(6)	158(7)

ⁱⁱ -x+1, -y+2, -z+2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+2, -z+1; ^{iv} x, y+1, z; ^v -x+2, -y+2, -z+1; ^{vi} -x+2, -y+1, -z+2; ^{vii} x-1, y, z.

Los cuatro enlaces de hidrógeno entre moléculas del complejo catiónico $\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2^+$ dan lugar a la formación de capas infinitas paralelas al plano ab, estabilizados parcialmente por las interacciones débiles de tipo π - π stacking (Figura IV.37) cuyos parámetros se recogen en la Tabla IV.26.

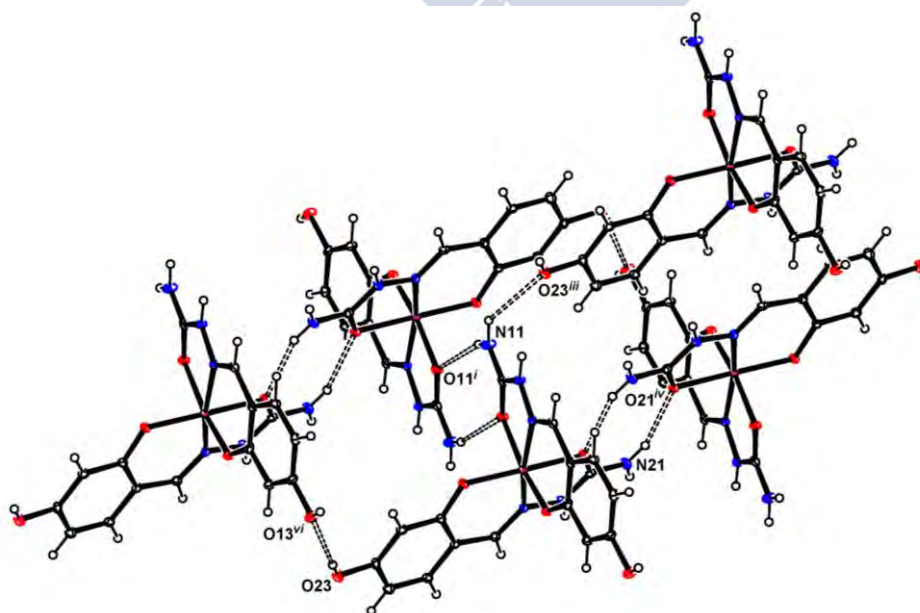
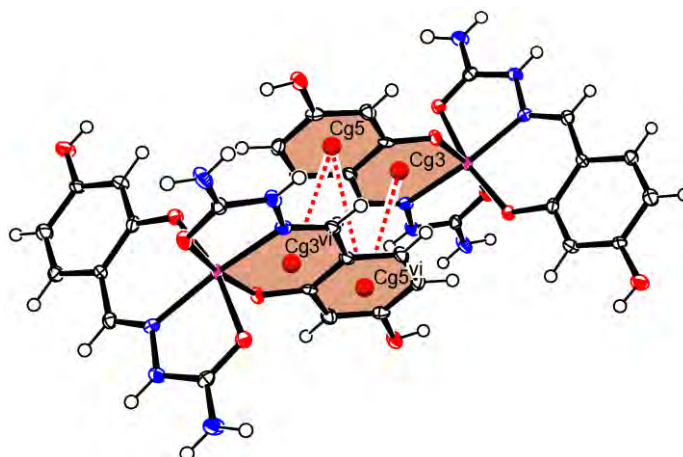


Figura IV.36 - Enlaces de hidrógeno entre moléculas del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]^+$ en la estructura (IX).

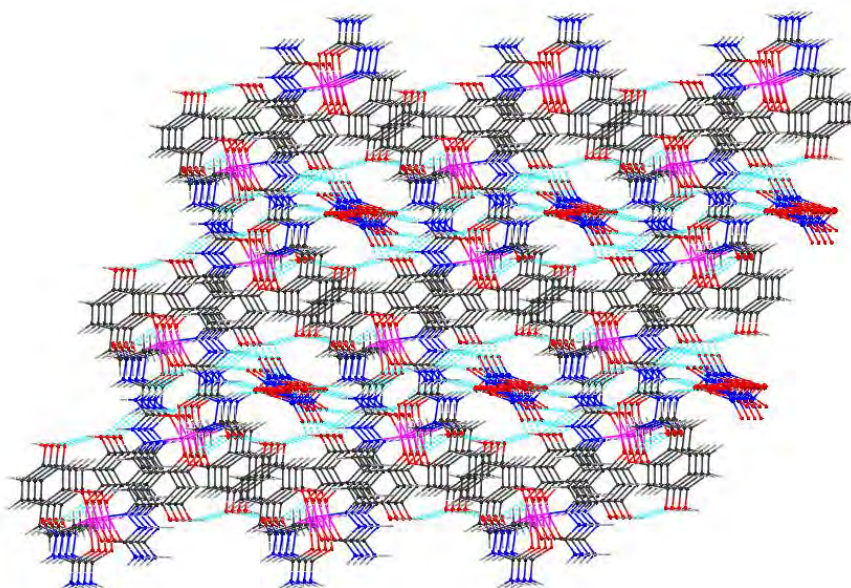
Tabla IV.26 - Interacciones de tipo π - π stacking presentes en la estructura del compuesto (IX).

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage
Cg3-Cg5 ^{vi}	3.821(3)	3.97	30.78	27.57	3.387	3.283	
Cg5-Cg3 ^{vi}	3.821(3)	3.97	27.57	30.78	3.283	3.387	
Cg5-Cg5 ^{vi}	3.716(4)	0.03	26.69	26.69	3.320	3.320	1.669

Anillo(3): Ga O12 C14 C13 C12 N13; Anillo(5): C13 C14 C15 C16 C17 C18. ^{vi} -x+2, -y+1, -z+2.

**Figura IV.37** - Interacciones de tipo π - π stacking en el compuesto (IX).

Las capas antes mencionadas, apiladas a lo largo del eje *c*, se unen mediante enlaces de hidrógeno que involucran a la molécula de etanol de cristalización (O1S-H1S...O22 y O13-H13A...O1S^{vi}), formando una red tridimensional con canales paralelos al eje *c* en los cuales se ubican los aniones nitrato, que además de neutralizar las cargas del complejo catiónico, participan en cinco enlaces de hidrógeno, estabilizando la estructura tridimensional representada en la Figura IV.38.

**Figura IV.38** - Estructura supramolecular del complejo (IX).

En la Tabla IV.27 se recogen los parámetros de los enlaces de hidrógeno de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X).

Tabla IV.27- Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto (X).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...Cl1	0.88(4)	2.33(4)	3.198(3)	166(3)
N11-H11B...O21 ⁱ	0.78(4)	2.19(4)	2.942(4)	163(4)
O1W-H11W...O22 ⁱⁱ	0.838(19)	2.11(2)	2.939(4)	168(5)
N12-H12N...O1W	0.879(19)	1.92(2)	2.783(4)	166(5)
O1W-H12W...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.85(2)	2.42(4)	3.237(3)	160(9)
N21-H21A...Cl1 ^{iv}	0.82(4)	2.42(4)	3.230(3)	171(4)
N21-H21B...Cl2	0.84(6)	2.53(6)	3.259(4)	145(5)
N21-H21B...O3W	0.84(6)	2.02(6)	2.824(6)	159(6)
N22-H22N...Cl2	0.81(4)	2.52(4)	3.223(3)	147(3)
N22-H22N...O2W	0.81(4)	2.07(4)	2.831(6)	158(4)

ⁱ x, -y+1, z+1/2; ⁱⁱ x, -y+1, z-1/2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+2; ^{iv} x, y, z-1.

En esta estructura hay un sólo enlace de hidrógeno entre moléculas del catión complejo, N11-H11B...O21ⁱ, y es responsable de la formación de cadenas infinitas (ver Figura IV.39) paralelas el eje c, estabilizadas por interacciones débiles de tipo π - π stacking, como se comentará en breve.

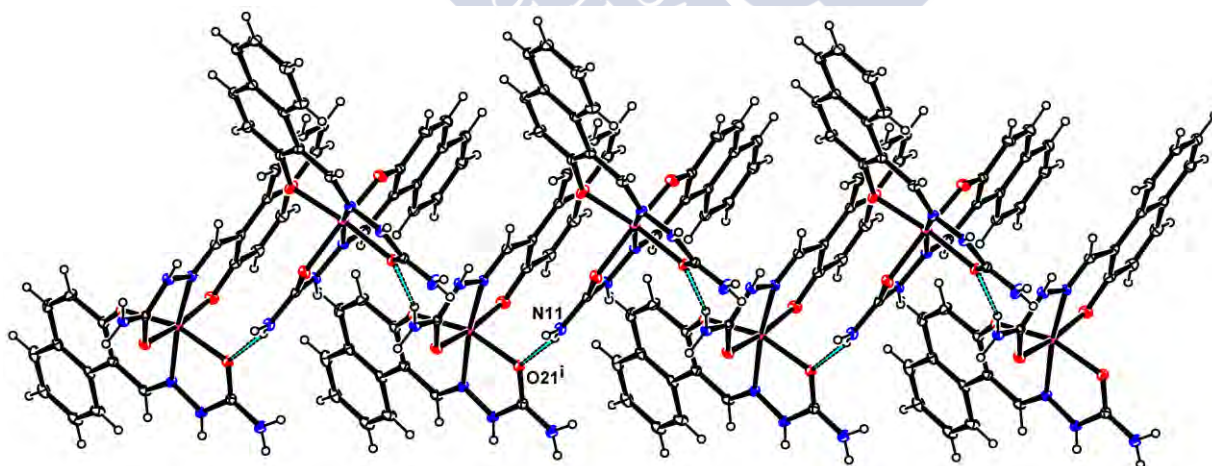


Figura IV.39 - Enlace de hidrógeno entre moléculas del complejo catiónico del compuesto (X).

Dichas cadenas se unen en dobles cadenas infinitas mediante enlaces de hidrógeno que involucran al anión cloruro en la posición etiquetada como Cl1 (recuérdese que el contraíón de esta estructura está desordenado en dos posiciones con ocupaciones del 50%). En la Figura IV.40 se

representan todos los enlaces de hidrógeno en los que el átomo Cl1 actúa como aceptor; como puede observarse, dicho átomo hace de puente para cuatro moléculas del catión complejo y para dos moléculas de agua de cristalización.

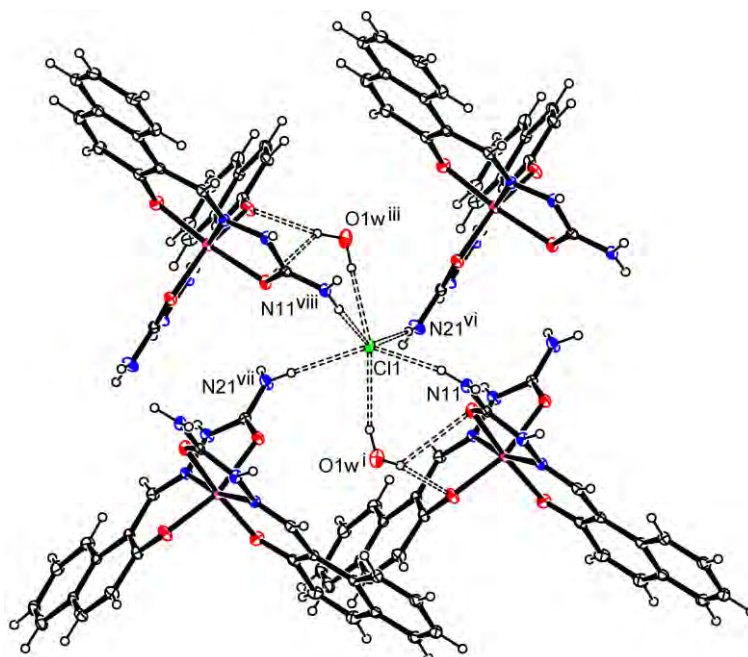


Figura IV.40- Enlaces de hidrógeno del compuesto (X) en los que el átomo Cl1 actúa como aceptor. ^{vi} $1-x, y, 3/2-z$; ^{vii} $x, y, 1+z$; ^{viii} $1-x, y, 5/2-z$.

Finalmente, enlaces de hidrógeno que involucran a la otra posición del anión cloruro y al resto de las moléculas de agua de cristalización, unen estas dobles cadenas haciendo crecer la estructura en la dirección del eje b, generándose así una estructura supramolecular en forma de bicapas infinitas paralelas al plano bc, como la representada en la Figura IV.41. Estas bicapas se ven estabilizadas por al menos 2 interacciones de tipo π - π stacking, representadas en la Figura IV.42. Los parámetros correspondientes a dichas interacciones se detallan en la Tabla IV.28.

Tabla IV.28 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (X).

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)
Cg3-Cg6 ⁱ	3.812(3)	1.57	30.41	29.14	3.330	3.288
Cg6-Cg3 ⁱⁱ	3.812(3)	1.57	29.14	30.41	3.287	3.330

Anillo(3): Ga1 O12 C14 C13 C12 N13; Anillo(6): C17 C18 C19 C110 C112 C111. ⁱⁱ $x, 1-y, -1/2+z$; ⁱ $x, 1-y, 1/2+z$

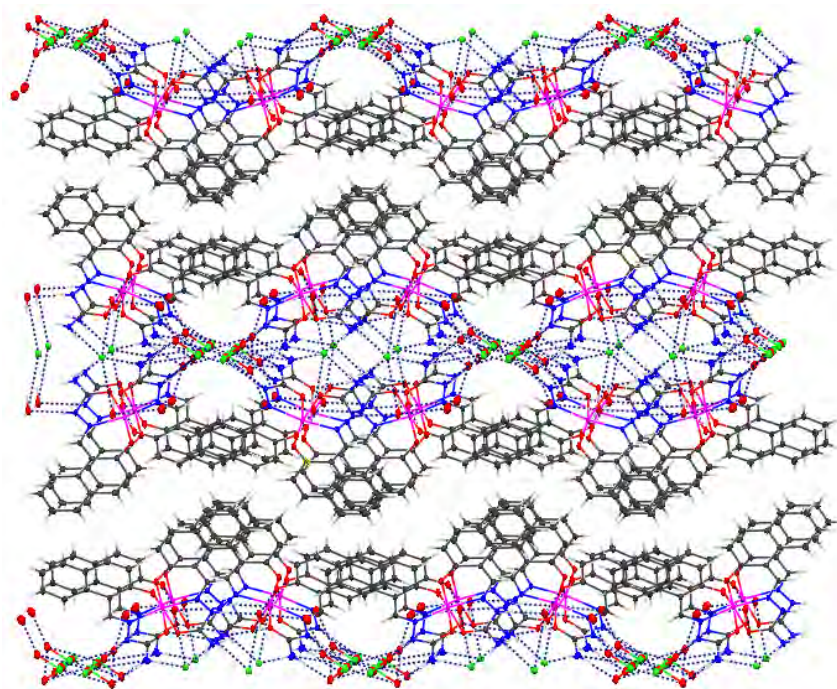


Figura IV.41 - Estructura supramolecular del compuesto (X).

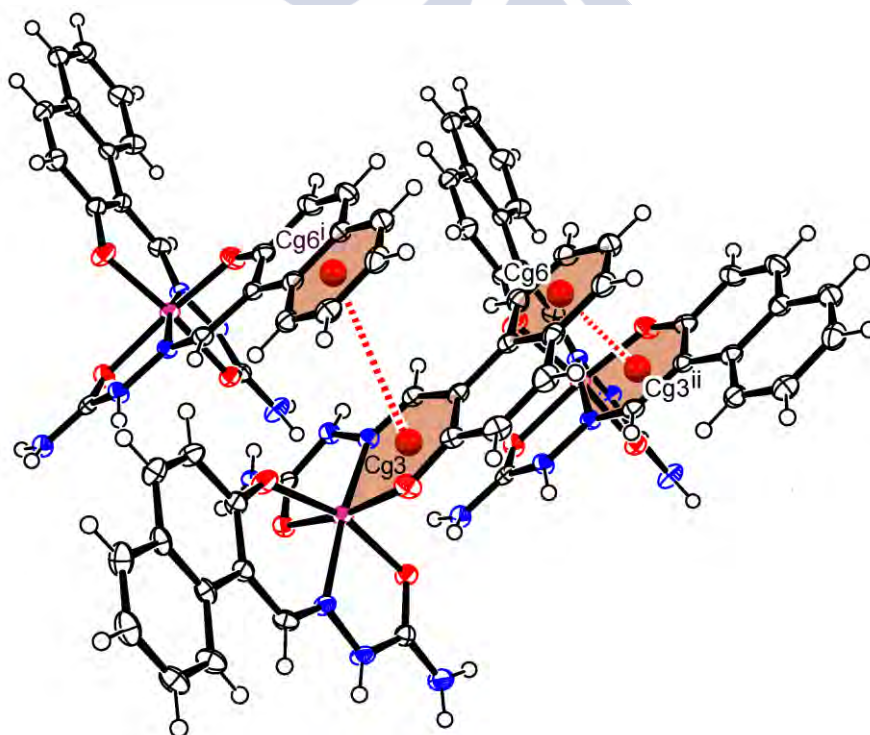


Figura IV.42 - Interacciones tipo π - π stacking en el compuesto (X).

Los enlaces de hidrógeno correspondientes al compuesto (XI) no se discuten en detalle, ya que como ya se adelantara en el apartado de técnicas experimentales, la calidad del cristal y,

consecuentemente, de los datos sobre los cuales se resolvió esta estructura, no permitieron el refinado completo de la misma.

En la Tabla IV.29 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del compuesto (XII). En la Figura IV.43 se representan dichos enlaces.

Tabla IV.29 - Enlaces de hidrógeno del compuesto (XII).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O2 ⁱⁱ	0.86	2.27	2.990(7)	141.6
N1-H1B...O3 ⁱⁱⁱ	0.86	2.22	2.984(7)	147.7
N2-H2A...Cl ^{iv}	0.86	2.53	3.080(6)	122.3
N5-H5...O3 ^v	0.86	2.10	2.914(8)	158.3
N6-H6A...Cl ^{vi}	0.86	2.52	3.185(8)	134.7
N6-H6B...N4	0.86	2.24	2.612(9)	106.4

ⁱⁱ $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; ^{iv} $x, y, z-1$; ^v $-x+2, -y+1, -z+1$; ^{vi} $-x+2, y+1/2, z-1/2$.

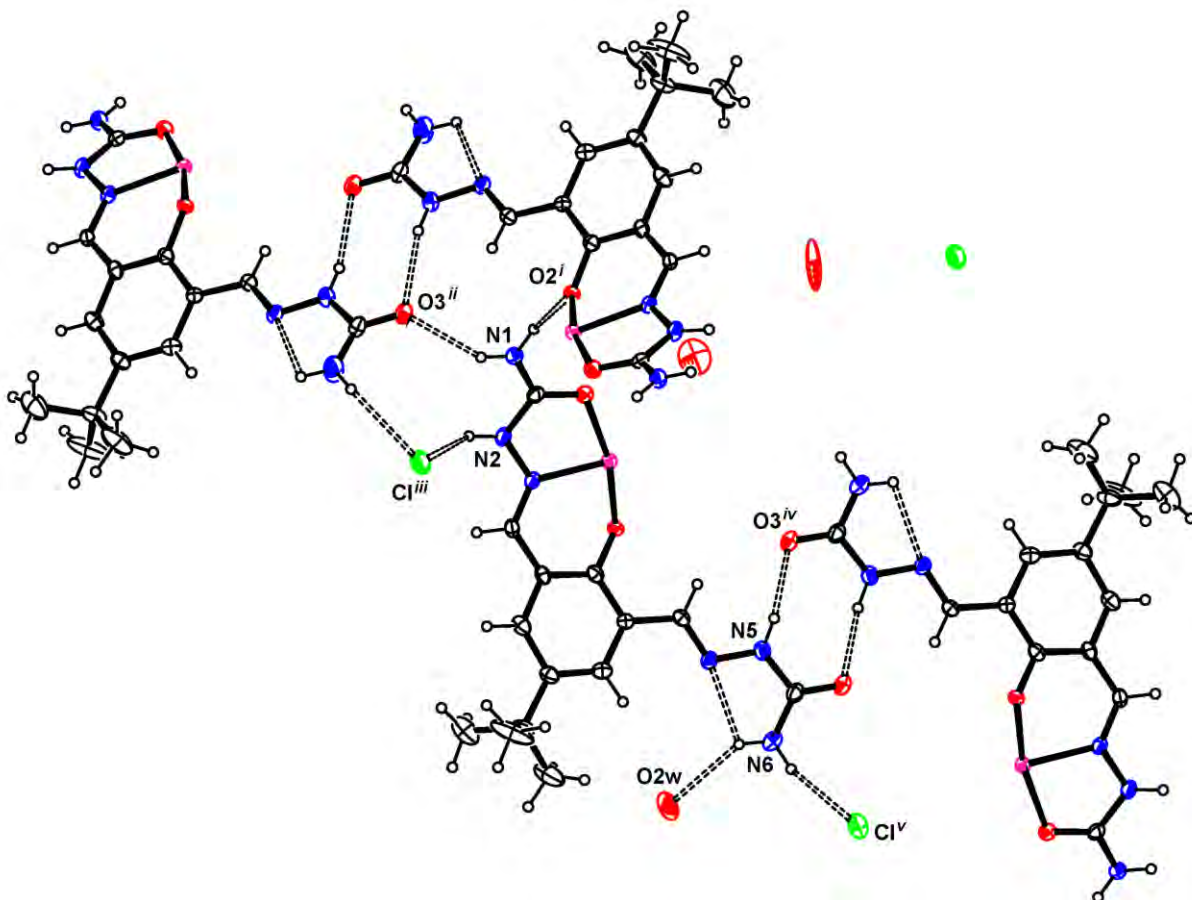


Figura IV.43 - Enlaces de hidrógeno del compuesto (XII).

El anión cloruro vincula 4 moléculas del catión complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZBSC})_2]^+$, en un arreglo de gran congestión estérica, como puede apreciarse en la Figura IV.44, donde sólo se muestra la mitad de cada catión complejo.

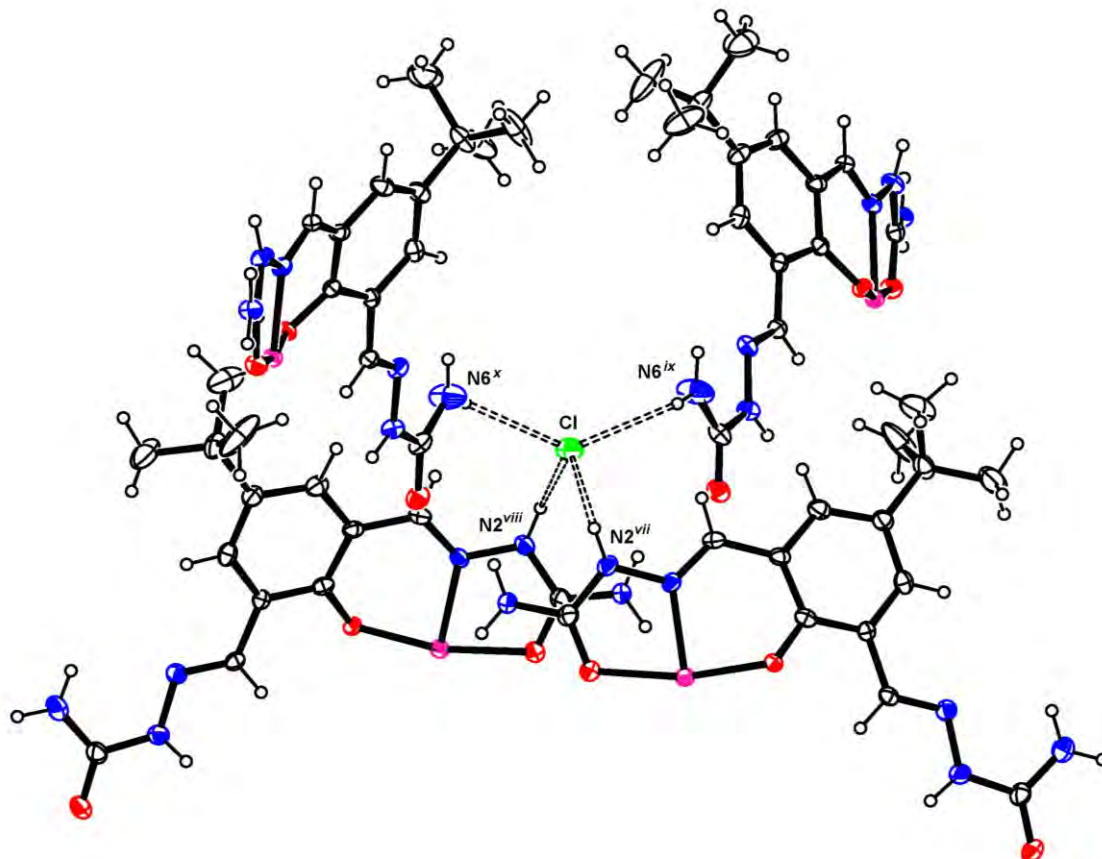


Figura IV.44 - Enlaces de hidrógeno con el anión Cl^- como aceptor en la estructura del compuesto (XII).

^{vii} $x, y, z+1$; ^{viii} $3/2-x, -y, z+1$; ^{ix} $2-x, y-1/2, z+1/2$; ^x $x-1/2, 1/2-y, z+1/2$.

Como ya se comentara, los ligandos semicarbazonato de este complejo se apartan de la planaridad observada para el resto de los compuestos de esta serie. La presencia del sustituyente tert-butilo sobre el anillo aromático genera, en este arreglo particular, unas repulsiones estéricas (y con ellas una distorsión de la configuración planar usual en estos ligandos) que deben estar compensadas por los enlaces de hidrógeno descritos anteriormente. Además, y como puede apreciarse en la Figura IV.45, la cercanía entre los grupos tert-butilo y anillos bencénicos de moléculas de complejo vecinas da lugar a la formación de una interacción doble de tipo $\text{C-H}\cdots\pi$, lo que podría compensar en parte el efecto desfavorable de la congestión estérica que dicha cercanía implica. Los parámetros del enlace $\text{C-H}\cdots\pi$ en cuestión se recogen en la Tabla IV.30.

Los enlaces de hidrógeno entre unidades del catión complejo generan una estructura supramolecular (ver Figura IV.46) en forma de red tridimensional con canales paralelos al eje b ,

dentro de los cuales se ubican los cloruros y las moléculas de agua de cristalización, posiblemente vinculadas a los cationes complejos mediante enlaces de hidrógeno (no se pudieron refinar los átomos de H correspondientes a las moléculas de agua de cristalización por estar éstas desordenadas).

Tabla IV.30 - Interacción C-H... π en la estructura del compuesto (XII).

Interacción	H...Cg(Å)	H-Perp(Å)	γ (°)	X-H...Cg(°)	X...Cg Å	X-H, Pi
C14-H14B...Cg5 ^{xi}	2.94	2.865	13.16	144	3.761(11)	59

Anillo(5): C3 C4 C5 C6 C7 C8. ^{xi} 2-x, 1-y, -z.

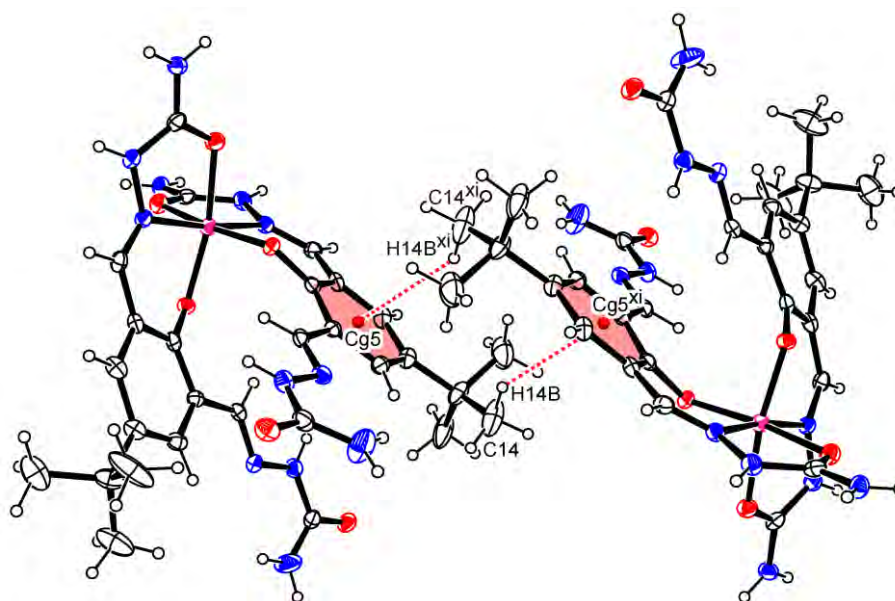


Figura IV.45 - Interacciones C-H... π en el compuesto (XII).

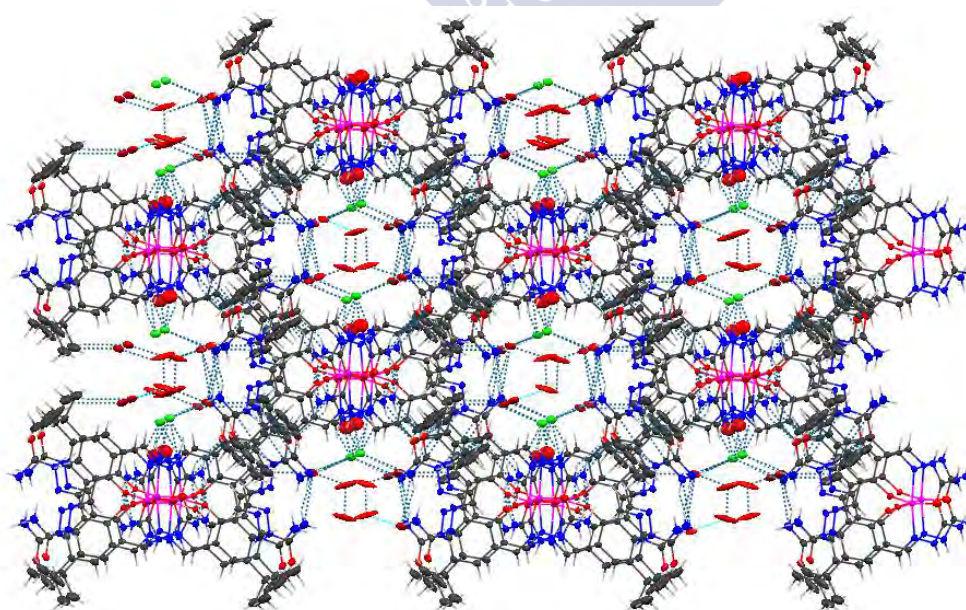


Figura IV.46 - Estructura supramolecular del compuesto (XII).

IV.3- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

En la Tabla IV.31 se recoge la asignación de las bandas de los espectro IR pertenecientes a ligandos semi- y tiosemicarbazona (y sus correspondientes complejos con Ga(III)) derivados del salicilaldehído, del 2,4-dihidroxi-benzaldehído, del 4-tert-butil-2,6-diformilfenol y del 2-hidroxi-1-naftaldehído. En las Figuras IV.47 y IV.48 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros del ligando H_2SSC y del complejo $[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$. Como puede apreciarse, los espectros IR de los ligandos presentan varias bandas en común:

- la banda correspondiente al modo $\nu(C=O)$ del resto semicarbazona (en el rango $1670-1700\text{ cm}^{-1}$), y al modo $\nu(C=S)$ en los ligandos tiosemicarbazona ($820-870\text{ cm}^{-1}$),
- La banda correspondiente al enlace imínico $\nu(C=N)$, en el rango $1610-1640\text{ cm}^{-1}$, tanto para ligandos semi- como tiosemicarbazona,
- La banda correspondiente a la vibración del enlace C-OH, $\nu(C-OH)_{\text{fenol}}$, en el rango $1112-1317\text{ cm}^{-1}$,
- La señal correspondiente a la deformación del grupo $-NH_2$ terminal de las cadenas semi- y tiosemicarbazonas, $\delta(NH_2)$, en el rango $1580-1610\text{ cm}^{-1}$,
- La banda correspondiente al modo vibracional $\nu(N-N)$, en el rango $940-980\text{ cm}^{-1}$,
- La banda correspondiente a la oscilación fuera del plano de los hidrógenos aromáticos, $\nu(C-H)_{\text{f.d.p.}}$, en el rango $640-850\text{ cm}^{-1}$,
- La zona del espectro comprendida entre 2900 y 3500 cm^{-1} , donde se encuentran en todos los casos varias bandas superpuestas, correspondientes a los modos vibracionales $\nu_{\text{as}}(NH_2)$, $\nu_s(NH_2)$, $\nu(N-H)$ y $\nu(O-H)$.

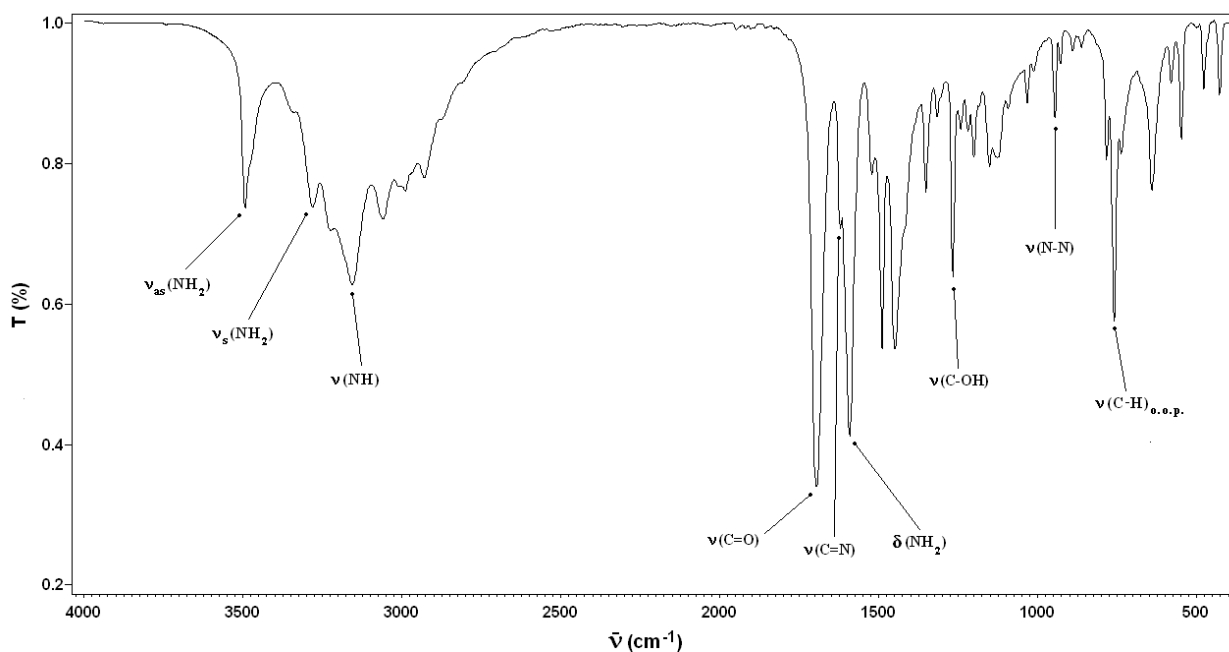


Figura IV.47 - Espectro infrarrojo (500 a 4000 cm^{-1}) del ligando H_2SSC .

Tabla IV.31 - Asignaciones correspondientes a ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados del salicilaldehído y compuestos relacionados, y sus correspondientes complejos de Ga(III).

	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NO}_2)$ ****	$\nu(\text{C-OH})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C-H})_{d.p.}$
$\text{H}_2\text{SSC}^{[8,9]}$	3493	3279	3155	3000-3200	1695	1621	1591	1267	946			759
$[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$	3547	3346	3173		1678	1603	1556	1384 vs	1302	906		803, 763 ?
$[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3560	3334	3150		1682	1603	1544		1290	904		803, 752 ?
$\text{H}_3\text{XSSC}^{[8,9]}$	3476	3285	3236	2900-3300	1683	1632	1583	1317, 1219	977			847, 668
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$	3606	3500, 3414, 3345, 3301, 3235, 3182 *			1654	1616	1550	1384 vs	1447, 1384, 1233 ?	992		841, 756, 608 ?
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	≈ 3520	3415, 3273, 3197, 3158 **			1658	1620	1545		1419, 1230	990		846, 758, 611 ?
$\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})(\text{HXSSC})$	≈ 3590, 3474	3412, 3333, 3292, 3204			1683, 1667	1627, 1611	1579, 1502		1448, 1434, 1230 b ?	993, 977		846/835, 761/735, 613/609 ?
$\text{H}_2\text{NAFSC}^{[8,9]}$	3451	3348	3180	2900-3200	1671	1624	1602		1278	955		818, 742
$[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	≈ 3519 sh	3419, 3386, 3336, 3270, 3165 ****			1667 sh, 1655	1619, 1609	1547		1299	971		824, 749
$\text{H}_3\text{DBZSC}^{[8,9]}$	3479	3329	3201	3000-3500	1678	1621	1586		1122	946		754
$\text{H}_2\text{STSC}^{[8,9,10]}$	3492	3321	3175	3000-3200		1615	1604		1266	949		752
$\text{H}_3\text{XSTSC}^{[8,9,10]}$	3478	3343	3178*	2700-3400		1632	1606		1165, 1238	977		640-810
$\text{H}_2\text{NAFTSC}^{[8,9,10]}$	3450	3260	3166	3000-3300		1610	1595		1279	952		650 - 780
$\text{H}_3\text{DBZTSC}^{[6,7,8]}$	3436	3261	3158	3100-3500		1617	1599		1112	951		825, 842

*solapadas en una única envoltura, y superpuestas con las señales correspondientes al grupo OH del disolvente

** solapadas en una única envoltura generada por las señales correspondientes a las moléculas de agua

*** solapadas con las señales correspondientes a las moléculas de agua

**** asignada al modo vibracional $\nu_3(\text{E}^-)$ ($\nu(\text{NO})$)

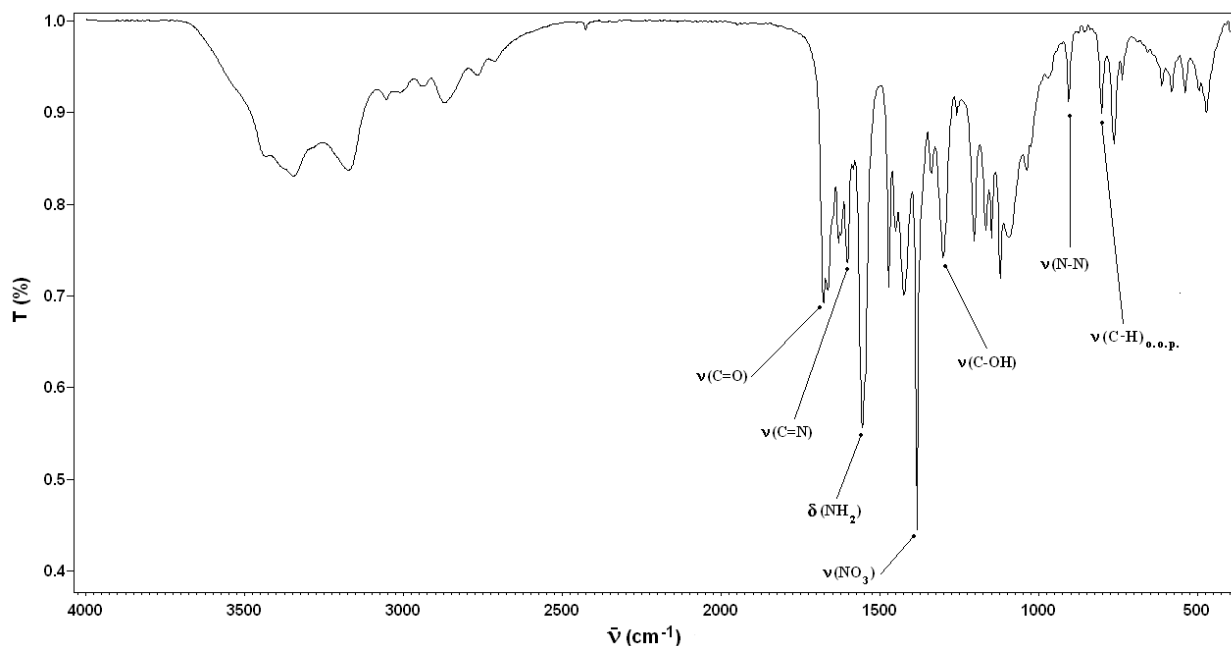


Figura IV.48 - Espectro infrarrojo (500 a 4000 cm^{-1}) del complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$.

En los espectros IR de los complejos:

- La desaparición de la banda $\nu(\text{O-H})$ (debida a la desprotonación del grupo fenólico, confirmada por difracción de rayos X) no puede ser claramente establecida, debido al gran número de señales que aparecen en esta zona del espectro y que dan cuenta de los modos vibracionales correspondientes al grupo $-\text{NH}_2$ terminal y al grupo $-\text{NH}-$ de las cadenas semi- y tiosemicarbazona. Lo que sí se observa es un desplazamiento a energías mayores de la vibración del enlace C-O^- comparada con el valor correspondiente a $\nu(\text{C-OH})$ en los ligandos libres. En el caso de los complejos que involucran al ligando H_3XSSC hay más de una señal asignada a esta vibración debido a la existencia sobre el anillo aromático de un segundo grupo $-\text{OH}$, que no se desprotona; el ligero desplazamiento a mayores números de onda de la banda $\nu(\text{C-OH})$ correspondiente a este segundo oxhidrilo puede estar relacionado con la deslocalización de la carga que aparece sobre el O_2 al desprotonarse dicho grupo.

- Las señales correspondientes al grupo C=O se desplazan a menores números de onda al pasar de los ligandos libres a los complejos, mostrando una cierta evolución a la forma enolato. Estas variaciones, de entre -13 y -29 cm^{-1} para el modo $\nu(\text{C=O})$, se corresponden con el aumento de la longitud de enlace C1-O1 al pasar de los ligandos libres a los complejos (ver apartado IV.2.2).

- La banda correspondiente a la vibración del enlace imínico $\nu(\text{C=N})$ se mueve a números de onda menores al pasar de los ligandos a los complejos, como consecuencia del rol del átomo de N3 como sitio de coordinación al metal (lo que sustrae densidad electrónica del doble enlace C=N , hecho

confirmado por el ligero aumento en la longitud de dicho enlace, como puede apreciarse en al Tabla IV.16 del apartado IV.2.2).

- La deslocalización a lo largo de la cadena de la carga generada por pérdida del protón sobre O2 parece no afectar demasiado al resto semicarbazona. Así, la banda correspondiente al modo $\nu(\text{N-N})$ se mueve a menores números de onda al pasar de los ligandos libres a los complejos. Nótese que en el caso de los ligandos derivados de α -oxo-ácidos esta banda se desplaza a mayores números de onda al pasar de los mismos a los complejos correspondientes. Esto se debe a que en dichos complejos suele desprotonarse el N2-H de la cadena semi- o tiosemicarbazona, al contrario de lo que ocurre con los semicarbazونات que ahora nos ocupan, en los cuales la desprotonación ocurre sólo en el átomo O2.

- La evolución de la forma ceto a la forma enol que acompaña a la coordinación se ve reflejada principalmente en el desplazamiento de las bandas correspondientes a los modos $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ hacia mayores números de onda.

- Y al igual que ocurría para los complejos del apartado III.3, la banda correspondiente a $\delta(\text{NH}_2)$ se mueve a zonas de menor energía, presumiblemente por la ausencia en los complejos del enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...N3, que imponía una cierta restricción sobre el balanceo fuera del plano de los hidrógenos correspondientes al grupo -NH₂ terminal.

- En el caso de los compuestos $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ y $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$, la banda mas intensa del espectro es la correspondiente al ion nitrato no coordinado, que aparece a 1384 cm^{-1} , asignada al modo $\nu_3(\text{E}')(\text{vd}(\text{NO}))$ ^[9].

IV.4 - ESPECTROSCOPIA DE RMN de ^1H Y ^{13}C

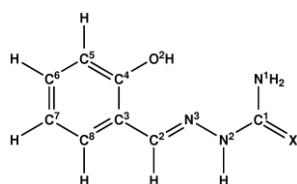
En la Tabla IV.32 se recogen las asignaciones para los espectros de RMN de ^1H correspondientes a ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados del salicilaldehído (H_2SSC y H_2STSC)^[12-16], del 2,4-dihidroxibenzaldehído (H_3XSSC y H_3XSTSC) y del 2-hidroxi-1-naftaldehído (H_2NAFSC)^[13,14,15,17,18]. Estas asignaciones se basan en asignaciones previas, recogidas en la literatura, y en experimentos de correlación C-H.

Tabla IV.32 - Asignaciones de los espectros de RMN de ^1H , en DMSO-d_6 , de los ligandos H_2SSC , H_3XSSC , H_2NAFSC , H_2STSC y H_3XSTSC .

	$\text{O}^2\text{-H}$	$\text{N}^2\text{-H}$	$\text{C}^2\text{-H}$	Aromáticos	$\text{N}^1\text{-H}$	$\text{-O}^3\text{H}$
H_2SSC	9.96 (1) s.a.	10.17 (1) s.	8.13 (1) s.	6.81 (1) t. $^3\text{J}=7.33$ [$\text{C}^7\text{-H}$] 7.17 (1) t. $^3\text{J}=6.74$ [$\text{C}^6\text{-H}$] 7.75 (1) d. $^3\text{J}=7.03$ [$\text{C}^8\text{-H}$] 6.85 (1) d. $^3\text{J}=7.91$ [$\text{C}^5\text{-H}$]	6.38 (2) s.a.	
H_3XSSC	9.94a(1)	9.94a(1)	8.01(1)	7.48d(1) $^3\text{J}=8.2$ [$\text{C}^8\text{-H}$] 6.28(1) [$\text{C}^5\text{-H}$] 6.24(1) d. $^3\text{J}=8.8$ [$\text{C}^7\text{-H}$]	6.28(2)	9.64 (1) s.a.
H_2NAFSC	11.20 (1) s.m.a.	10.24 (1) s.	8.86 (1) s.	8.37 (1) d. $^3\text{J}=8.5$ [$\text{C}^{10}\text{-H}$] 7.83 (1) d. $^3\text{J}=7.9$ [$\text{C}^7\text{-H}$] 7.82 (1) d. $^3\text{J}=9$ [$\text{C}^6\text{-H}$] 7.55 (1) t. $^3\text{J}=7.6$ [$\text{C}^9\text{-H}$] 7.34 (1) t. $^3\text{J}=7.6$ [$\text{C}^8\text{-H}$] 7.19 (1) d. $^3\text{J}=9.1$ [$\text{C}^5\text{-H}$]	6.40 (2) s.a.	
H_2STSC	9.85 (1) s.a.	11.33 (1) s.a.	8.31 (1) s.	7.86 (1) * [$\text{C}^8\text{-H}$] 7.16 (1) t. $^3\text{J}=7.5$ [$\text{C}^6\text{-H}$] 6.81 (1) d. $^3\text{J}=8.5$ [$\text{C}^5\text{-H}$] 6.75 (1) t. $^3\text{J}=7.5$ [$\text{C}^7\text{-H}$]	8.07 (1) s.a. 7.88 (1) s.a.*	
H_3XSTSC	9.73 (1) s.	11.15 (1) s.	8.22 (1) s.	7.64 (1) d. [$\text{C}^8\text{-H}$] 6.27 (1) s. [$\text{C}^5\text{-H}$] 6.24 (1) d. [$\text{C}^7\text{-H}$]	7.92 (1) s.a. 7.72 (1) s.a.	9.73 (1) s.

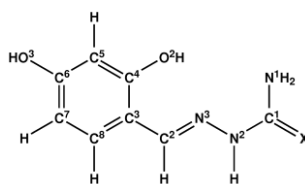
*señales superpuestas

Esquema de numeración:



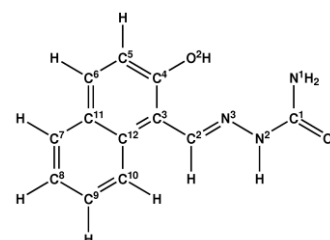
$\text{X} = \text{O}^1 \Rightarrow \text{H}_2\text{SSC}$

$\text{X} = \text{S} \Rightarrow \text{H}_2\text{STSC}$



$\text{X} = \text{O}^1 \Rightarrow \text{H}_3\text{XSSC}$

$\text{X} = \text{S} \Rightarrow \text{H}_3\text{XSTSC}$



H_2NAFSC

Los protones que aparecen a mayores frecuencias en los espectros de esta serie de ligandos se asignan a los grupos $-N^2H$, excepción hecha de la señal asignada al grupo $-O^2H$ en el espectro del ligando H_2NAFSC . El alto desplazamiento de esta última señal podría deberse a la mayor capacidad de deslocalización de carga del naftaleno comparado con el benceno, lo que unido a la posibilidad de ceder carga por resonancia del grupo $-OH$ cuando se halla como sustituyente de un anillo aromático, provoca una mayor polarización del enlace $-O^2H$ en el H_2NAFSC comparado con el mismo grupo de H_2SSC (ver Figura IV.49, donde se muestra que hay al menos dos estructuras más contribuyendo al híbrido de resonancia en H_2NAFSC que en H_2SSC).

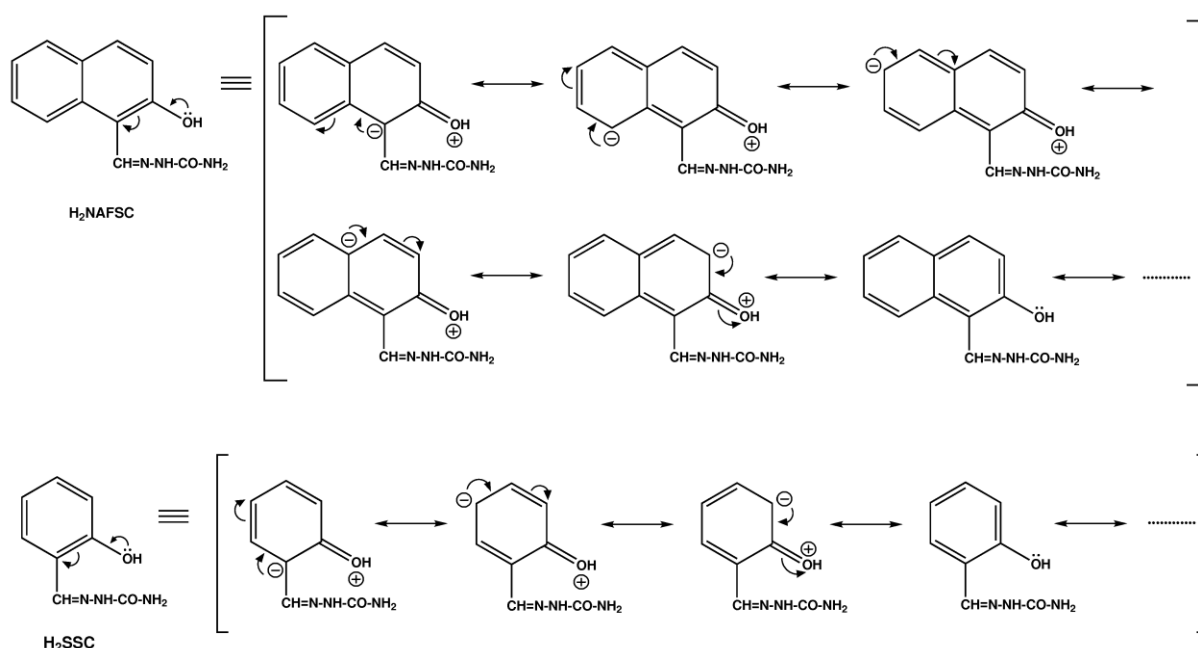


Figura IV.49 - Algunas estructuras resonantes contribuyentes a los híbridos de resonancia que representan a los ligandos H_2NAFSC y H_2SSC , respectivamente.

En la Figura IV.50 se recogen los espectros de RMN de 1H (en el rango de 5 a 12 ppm) de los ligandos H_2NAFSC y H_2SSC . En dicha figura puede observarse que la influencia del sustituyente sobre la cadena semicarbazona sólo es apreciable para el protón del grupo imínico (C^2-H), que en el caso del ligando derivado del hidroxinaftaldehído se mueve a campos bajos, comparado con el protón análogo del H_2SSC , mientras que las señales correspondientes a los grupos N^2-H y N^1H_2 permanecen casi inalteradas.

El que las señales correspondientes al grupo N^2-H sean las más desapantalladas en los espectros correspondientes a las tiosemicarbazonas estudiadas, así como la diferencia en los valores de δ con las mismas señales pertenecientes a los análogos oxigenados, parece tener relación con el mayor carácter de doble enlace de la unión C^1-N^1 en las primeras.

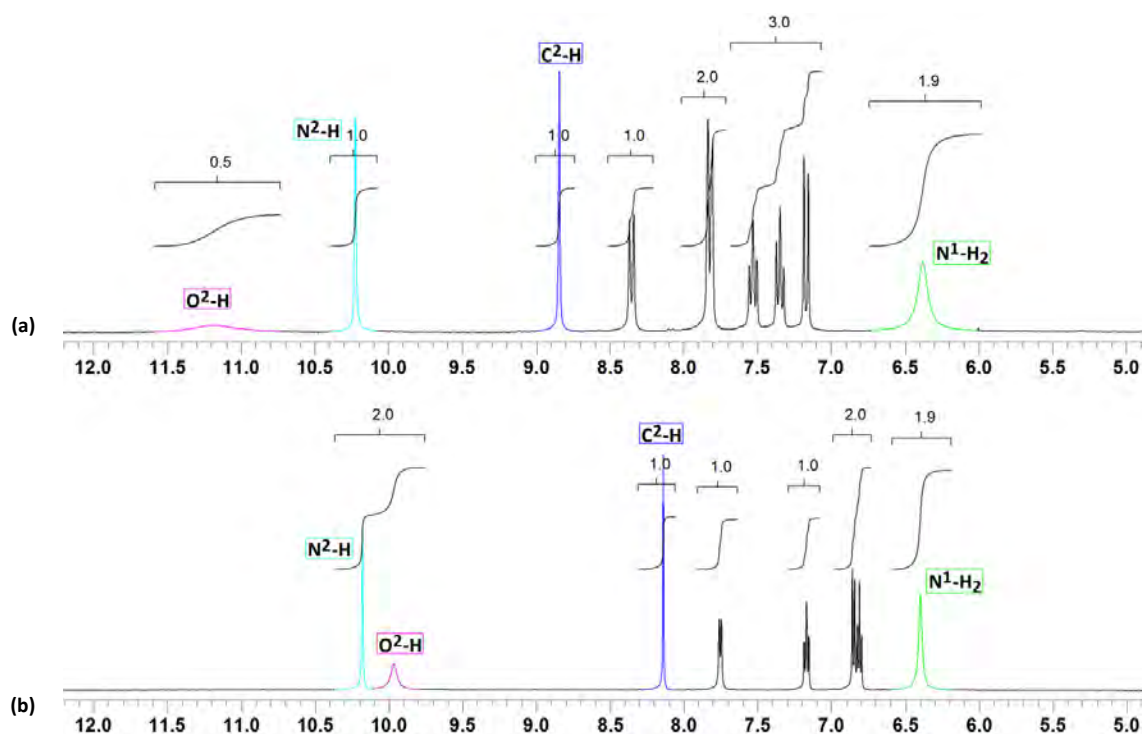


Figura IV.50 - Señales de RMN de ^1H , en DMSO-d_6 , correspondientes a los hidrógenos de los grupos $-\text{N}^1\text{H}_2$, $\text{C}^2\text{-H}$ y $\text{O}^2\text{-H}$ para (a) H_2NAFSC y (b) H_2SSC .

Todas las semicarbazonas de esta serie presentan un singlete ancho para la señal correspondiente a los protones del grupo N^1H_2 , mientras que las tiosemicarbazonas presentan dos singletes anchos para estos mismos núcleos, a la vez que están más desapantallados, como se muestra en la Figura IV.51, donde se comparan la zona que va de 6 a 12 ppm de los espectros correspondientes a los ligandos H_2SSC y H_2STSC . En la misma figura, al igual que en la Figura IV.52 (en la que se comparan los espectros de los ligandos H_3XSSC y H_3XSTSC en el rango de 6 a 12 ppm), puede observarse como la señal correspondiente al grupo $-\text{N}^1\text{H}_2$ terminal se desapantalla al comparar una semicarbazona con el ligando tiosemicarbazona análogo. También se encuentran a campos más bajos las señales correspondientes a los grupos $\text{C}^2\text{-H}$ y $\text{N}^2\text{-H}$.

La diferencia en el número de señales que genera el grupo $-\text{N}^1\text{H}_2$ terminal en semi- y tiosemicarbazonas (un singlete con integración 2 y dos singletes con integración 1, respectivamente), podría deberse a que en las semicarbazonas el equilibrio ceto-enólico está más desplazado hacia la forma ceto de lo que en las tiosemicarbazonas lo está hacia la forma tiona. El mayor carácter parcial de doble enlace del enlace $\text{C-N}_{\text{terminal}}$ de estas últimas, restringe la libre rotación entorno a dicho enlace, y favorece la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{N}^1\text{-H}_a \cdots \text{N}^3$, conduciendo a la no equivalencia magnética de los hidrógenos del grupo terminal $-\text{N}^1\text{H}_2$.

Del análisis de los datos incluidos en la Tabla IV.32 se puede concluir que la presencia de distintos sustituyentes sobre los anillos aromáticos parece afectar poco (o no afectar) a la posición de

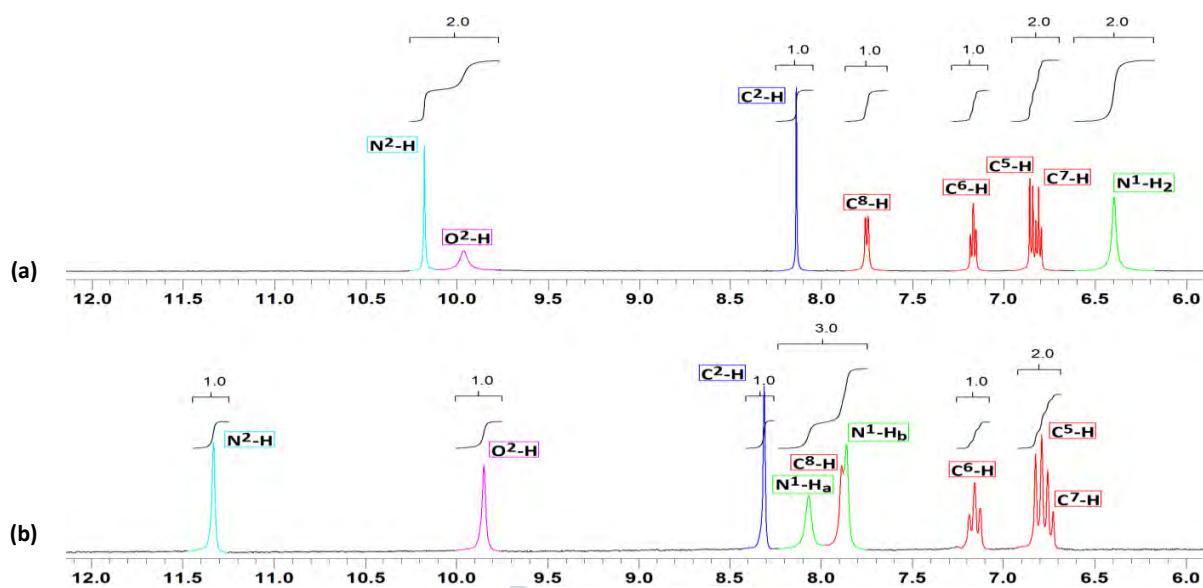


Figura IV.51 - Espectros de RMN de ^1H de los ligandos (a) H_2SSC y (b) H_2STSC , entre 6 y 12 ppm, en DMSO-d_6 .

Esquema de numeración:

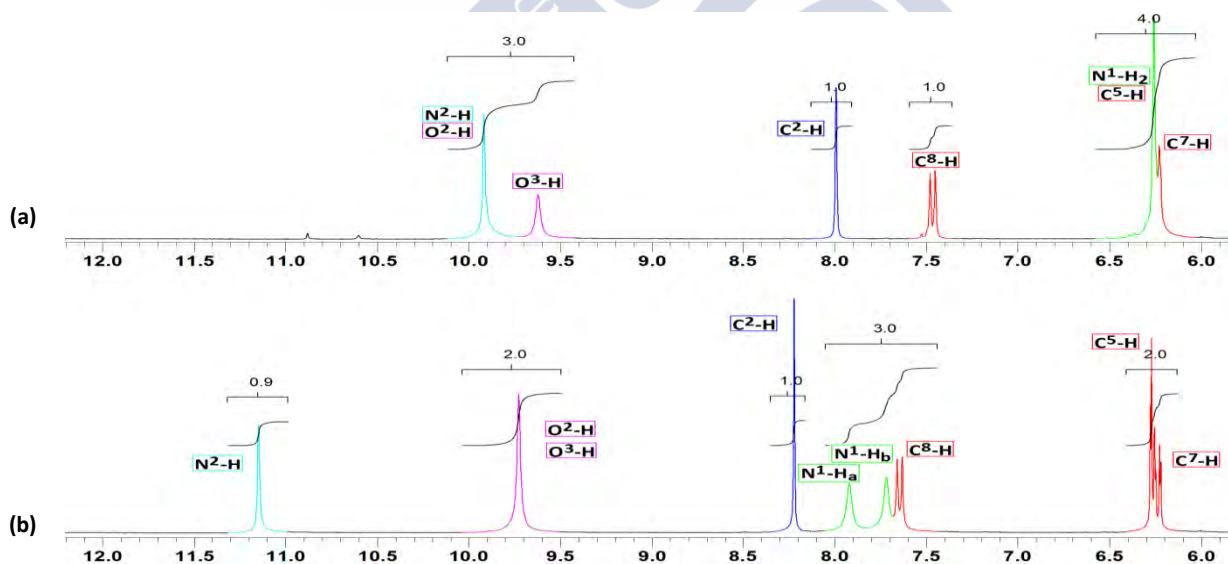
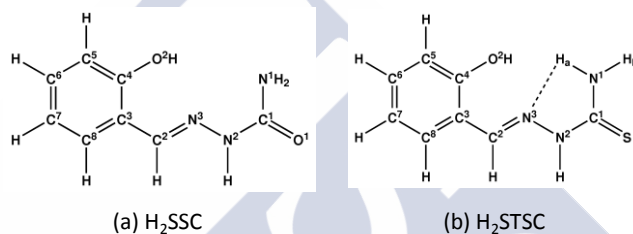
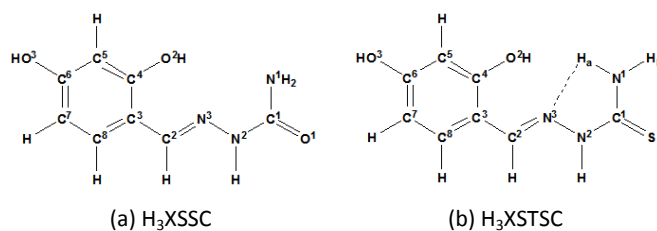


Figura IV.52 - Espectros de RMN de ^1H de los ligandos (a) H_3XSSC y (b) H_3XSTSC , entre 6 y 12 ppm, en DMSO-d_6 .

Esquema de numeración:



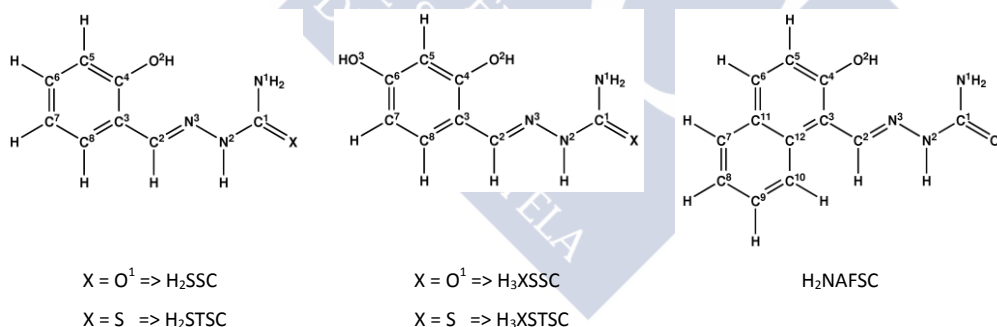
las señales correspondientes a las respectivas cadenas semi/tiosemicarbazona, siendo estas influenciadas más bien por la presencia de un átomo de oxígeno o de un átomo de S sobre el C¹, con los efectos inductivos y carácter de doble enlace de C¹=X que esta diferencia comporta. Por lo demás, las señales correspondientes a los protones aromáticos aparecen en la zona esperada del espectro, presentando los valores más altos (en ppm) los protones del ligando H₂NAFSC.

En la Tabla IV.33 se muestran los desplazamientos de las señales asignadas en los espectros de RMN de ¹³C de estos 5 ligandos. Las señales más desapantalladas de los espectros correspondientes a estos cinco ligandos se asignan al C¹ del grupo semicarbazona o tiosemicarbazona, presentando un mayor desapantallamiento el C¹ de los ligandos que contienen el grupo tioamida.

Tabla IV.33 - Asignaciones de los espectros de RMN de ¹³C, en DMSO-d₆, de los ligandos H₂SSC, H₃XSSC, H₂NAFSC y H₂XSTSC.

	C ¹	C ⁴	C ²	C ⁶	C ³	C ¹¹	C ⁷	C ¹²	C ⁹	C ⁸	C ¹⁰	C ⁵
H ₂ SSC	156.5	155.8	137.4	130.1	120.6		119.2			126.6		115.9
H ₃ XSSC	159.6	156.6	138.7	157.4	112.1		107.5			128.2		102.3
H ₂ NAFSC	156.1	155.9	139.9	131.4	109.8	131.3	128.7	128.0	127.5	123.3	122.0	118.5
H ₂ STSC	177.9	156.5	140.0	131.1	120.3	-	119.3	-	-	126.9	-	116.1
H ₃ XSTSC	177.1	158.0	140.8	160.5	111.8		107.8			128.4		102.3

Esquema de numeración:



La señal asignada al C⁴ aromático (sobre el cual se encuentra el grupo -O²H) es la segunda señal más desapantallada. Como puede apreciarse, las semicarbazonas presentan una marcada regularidad en la posición de las señales correspondientes al C⁴ y a los átomos de C del resto semicarbazona, C¹ y C². Notablemente altos son los desplazamientos correspondientes al C⁶ de los ligandos H₃XSTSC y H₃XSSC (sobre el que se ubica para estos ligandos un segundo grupo hidroxilo, -O³H, que produce por efecto inductivo un desapantallamiento de aproximadamente 30 ppm respecto de los otros ligandos). Asimismo, estos dos ligandos presentan la señal correspondiente a C⁵ apantallada en más de 10 ppm respecto de la misma señal en los ligandos H₂SSC y H₂NAFSC. Esto

puede explicarse por la existencia de, al menos, dos estructuras resonantes adicionales que contribuyen al híbrido de resonancia de los ligandos con dos grupos hidroxilo sobre el anillo, estructuras en las cuales se ubica una carga negativa tanto sobre el C⁵ como sobre el C⁷, como se muestra en la Figura IV.53. Como sustituyente sobre un anillo aromático, el grupo -OH actúa como aceptor de electrones por efecto inductivo (lo cual explica el desapantallamiento de los átomos C⁴ y C⁶), pero lo hace como dador de electrones por efecto de resonancia, dando cuenta del apantallamiento de los átomos C⁵ y C⁷.

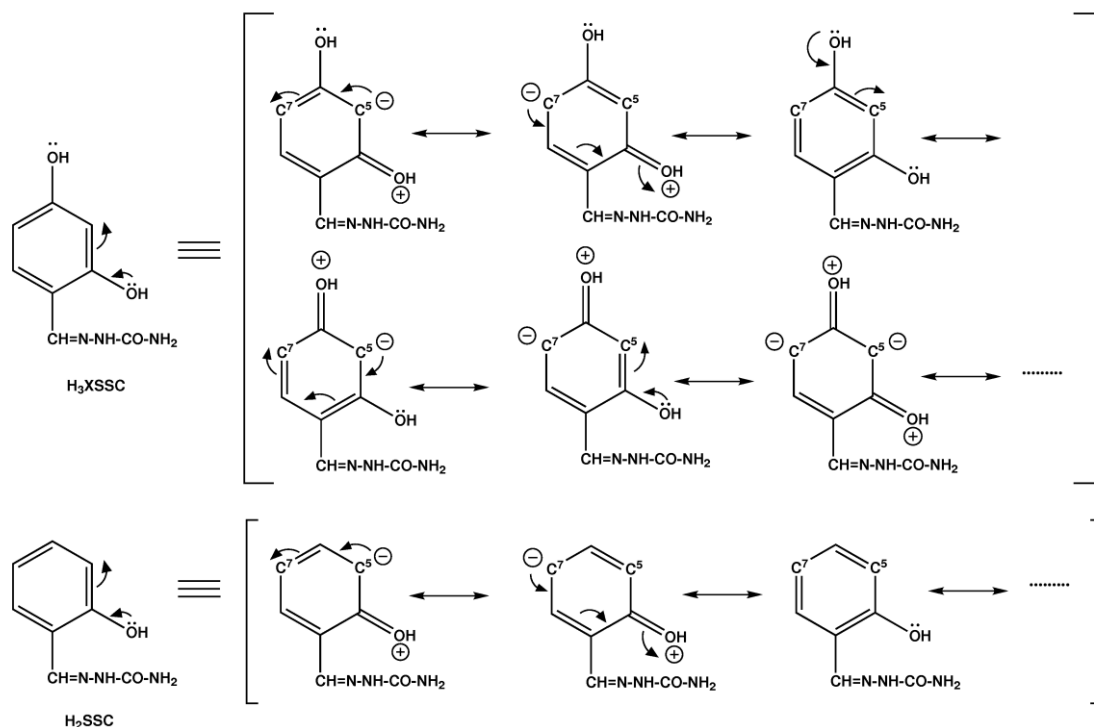


Figura IV.53 - Algunas estructuras resonantes contribuyentes a los híbridos de resonancia que representan a los ligandos H₃XSSC y H₂SSC, respectivamente.

Finalmente, se observa que los espectros de RMN de ¹³C de las semicarbazonas y tiosemicarbazonas de compuestos análogos difieren notablemente sólo en la posición del C¹, y apenas en un par de ppm en el caso del carbono imínico C², manteniéndose casi invariables el resto de las señales.

En la Tabla IV.34 se recogen las asignaciones de los espectros de RMN de ¹H de los complejos de Ga(III) con los ligandos H₂SSC, H₃XSSC y H₂NAFSC que han podido ser estudiados en disolución, incluyéndose los datos de los ligandos libres con fines comparativos. A diferencia de lo que sucedía con los complejos [Ga(HPSC)(PSC)] y [Ga(HCBSC)(CBSC)], que se disocian parcialmente en DMSO-d₆ (apartado III.4), estos complejos parecen ser estables en disolución. A juzgar por el tipo de coordinación que estos ligandos semicarbazona muestran en estado sólido, la mayor estabilidad de estos complejos comparados con aquellos con ligandos derivados de precursores α-oxo-ácidos

podría radicar en la formación de sistemas de anillos quelato fusionados y conjugados con el anillo aromático del precursor.

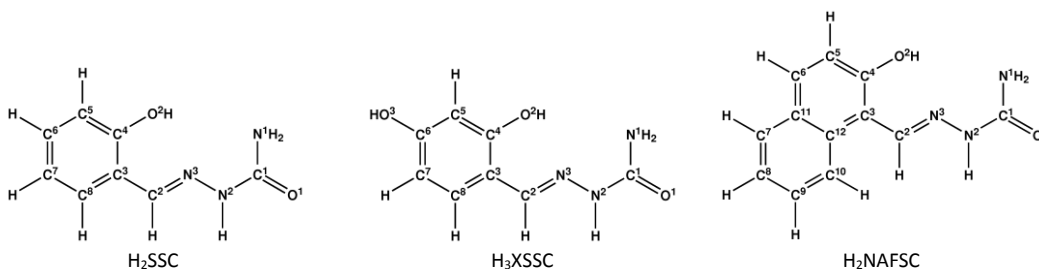
La deslocalización de la carga en estos sistemas (con la mayor basicidad de los sitios coordinantes que esto conlleva) podría ser la causa de que el DMSO no lograra desplazar a los ligandos en las disoluciones de los complejos que nos ocupan. Como puede observarse en la Tabla IV.34, la coordinación al metal induce varios cambios comunes respecto a los espectros de los 3 ligandos involucrados (H_2SSC , H_3XSSC y H_2NAFSC):

- en todos los casos se produce la desprotonación del grupo $-O^2H$;
- las señales correspondientes al grupo N^2-H en los complejos se mueven a campos más bajos (aproximadamente +2 ppm), y son las señales más desapantalladas en los espectros de todos los complejos;
- las señales asociadas a los grupos N^1H_2 y C^2-H se desplazan a campos más bajos;
- las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos se desplazan a campos ligeramente más altos.

Tabla IV.34 - Asignación de los espectros de RMN de 1H , en $DMSO-d_6$, de los complejos de Ga (III) con los ligandos H_2SSC , H_3XSSC y H_2NAFSC , junto con la correspondiente a los ligandos libres.

	N^2-H	O^2-H	C^2-H	Aromáticos	N^1-H	$-O^3-H$
H_2SSC	10.17 (1) s.	9.96 (1) s.a.	8.13 (1) s.	6.81 [C^7-H] a 7.75 [C^8-H]	6.38 (2) s.a.	
$[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$	$\cong 12,3$ s.m.a.	-	8.47 (1) s.	6.57 [C^5-H] a 7.32 [C^8-H]	7.81 (2) s.a.	
$[Ga(HSSC)_2]Cl \cdot H_2O$	$\cong 12,3$ s.m.a.	-	8.48 (1) s.	6.57 [C^5-H] a 7.28 [C^8-H]	7.58 (2) s.a.	
H_3XSSC	9.94a(1)	9.94a(1)	8.01(1)	6.24 [C^7-H] a 7.48 [C^8-H]*	6.28(2)*	9.64a(1) s.a.
$[Ga(H_2XSSC)_2]NO_3 \cdot EtOH$	9.95 (1) s.	-	8.27 (1)	5.89 [C^5-H] a 7.10 [C^8-H]	7.65 (2) s.a.	11.92 s.a.
$[Ga(H_2XSSC)_2]Cl \cdot 3H_2O$	9.99 (1) s.a.	-	8.33 (1) s.	5.93 [C^5-H] a 7.09 [C^8-H]	7.63 (2) s.a.	12 s.m.a.
$[Ga(H_2XSSC)(HXSSC)]$	9.93 s.a. †	-	8.28 s.	5.90 [C^5-H] a 7.09 [C^8-H]	7.68 (1) s.a.	11.96 s.a.
	9.96 (1) s.	-	7.99 (1) s.	6.26 [C^5-H]† a 7.47 [C^8-H]	6.26†	9.63 (1) s.a.
H_2NAFSC	10.24 (1) s.	11.20 (1) s.m.a.	8.86 (1) s.	7.19 [C^5-H] a 8.37 [$C^{10}-H$]	6.40 (2) s.a.	
$[Ga(HNAFSC)_2]Cl \cdot 2H_2O$	≈ 12.5 s.m.a.	-	9.54 (1) s.	6.85 [C^5-H] a 8.03 [$C^{10}-H$]	7.85 (2) s.a.	

*Señales solapadas. † Señales solapadas. Esquema de numeración:



El que las señales aromáticas se apantallen es coherente con que el resto de las señales se desapantallen al pasar de los ligandos a los complejos. Analizando por ejemplo el par

$\text{H}_2\text{SSC}/[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$, observamos que mientras que para los grupos $\text{N}^2\text{-H}$, $\text{C}^2\text{-H}$ y N^1H_2 la cesión de carga al metal polariza los enlaces (desapantallando las señales correspondientes), el mismo fenómeno hace que las corrientes de anillo que contribuyen al campo magnético local de los protones aromáticos se debiliten, apantallando las señales correspondientes. Además, la carga negativa generada por la desprotonación del grupo $\text{O}^2\text{-H}$, si bien esta involucrada en la estabilización del metal, puede resonar sobre el anillo, aumentando la densidad electrónica sobre los carbonos C^5 y C^7 en comparación con C^6 y C^8 , de la manera que se muestra en la Figura IV.54 (en el ligando libre sucede lo mismo, salvo que en ese caso cada estructura contribuyente al híbrido de resonancia es un zwitterion con una carga positiva formal sobre el O^2), y haciendo que los protones ubicados sobre C^5 y C^7 se hallen a campos más altos que los de C^6 y C^8 .

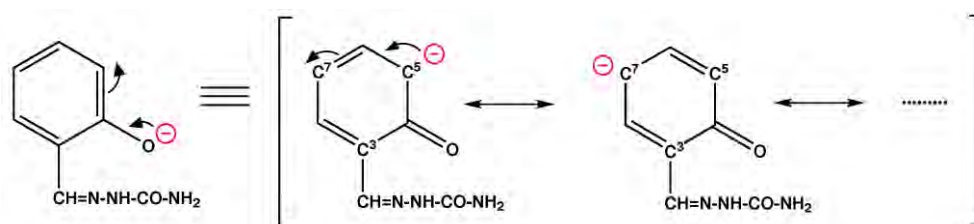


Figura IV.54 - Algunas estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia del semicarbazonato HSSC^- .

También puede entenderse que el protón ubicado sobre C^8 sea el más desapantallado de los protones del anillo si, como se ilustra en la Figura IV.55, dicho protón estuviera dentro de la zona de desprotección asociada a la anisotropía magnética del enlace imínico. Todas estas consideraciones son válidas también para las señales correspondientes al semicarbazonato.

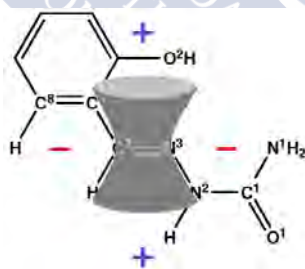


Figura IV.55- Efecto de la anisotropía magnética del grupo $\text{C}^2=\text{N}^3$ sobre el protón de $\text{C}^8\text{-H}$, para el ligando H_2SSC .

En la Figura IV.56 se muestran los espectros del complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ y del ligando H_2SSC en el rango 6.0 – 13.0 ppm. Como puede apreciarse en la figura, el espectro del complejo muestra señales de baja integración coincidentes en su desplazamiento con las señales del ligando libre. Esto indica que, si bien el complejo es estable en disolución de DMSO-d_6 , un pequeño porcentaje se disocia en este disolvente. El espectro de RMN de ^1H correspondiente al complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ es muy similar (ver Apéndice 4, Figuras A4.1.15 y A4.1.16).

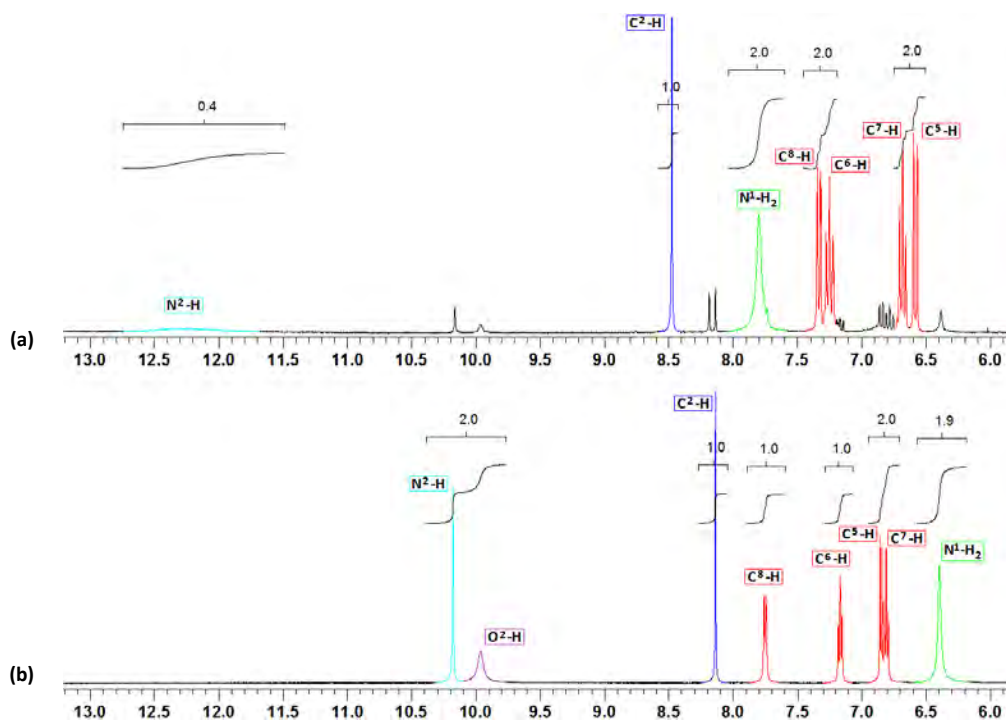


Figura IV.56 - Espectros de RMN de ^1H , en DMSO-d_6 , de (a) $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ y (b) H_2SSC , en el rango 6.0-13.0 ppm.

En la Figura IV.57 vemos los espectros de ^1H correspondientes a los complejos $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})(\text{HXSSC})]$ y al ligando libre H_3XSSC .

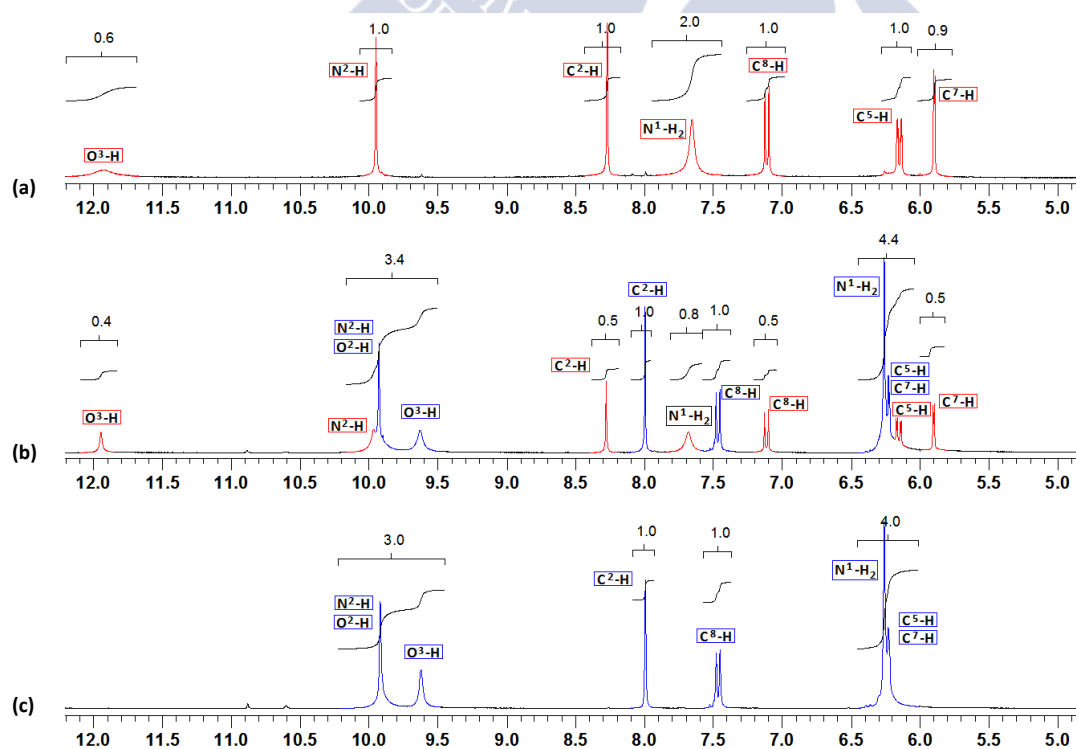


Figura IV.57 - Espectros de RMN de ^1H , en DMSO-d_6 , de (a) $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$, (b) $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})(\text{HXSSC})]$ y (c) H_3XSSC , entre 5 y 12 ppm.

Vemos que de entre los protones aromáticos, el más desapantallado es el que está ubicado sobre el C^8 . El que la señal correspondiente al protón ubicado sobre el carbono C^8 esté más desapantallado que el ubicado sobre C^5 , siendo que este experimenta el efecto inductivo de los dos grupos hidroxilo ubicados sobre carbonos vecinos a él podría deberse (al igual que sucedía con el protón de C^8-H del ligando H_2SSC) a que cae en la zona de desprotección del grupo $C^2=N^3$, como se ilustra en la Figura IV.58.

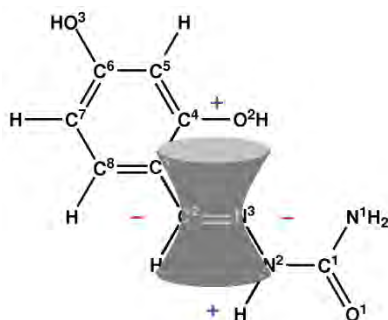


Figura IV.58- Efecto de la anisotropía magnética del grupo $C^2=N^3$ sobre el protón de C^8-H , para el ligando H_3XSSC .

La ausencia de señales asignables al ligando libre en el espectro del complejo $[Ga(H_2XSSC)_2]NO_3 \cdot EtOH$ (a) indica que para dicho complejo no hay disociación apreciable. Sin embargo, el espectro del complejo $[Ga(H_2XSSC)(HXSSC)]$ (b) muestra señales del ligando libre y del complejo $[Ga(H_2XSSC)_2]^+$, en relación molar 4:1, indicando no sólo la disociación parcial del complejo y la protonación de los semicarbazonatos liberados, sino también la existencia de intercambio de protones entre el ligando semicarbazonato dianiónico del complejo y el agua (cuya señal es ancha, ver Apéndice 4, figura A4.1.19), sugiriendo la existencia de un proceso de protonación inducida por la hidrólisis del metal.

Finalmente, en la Figura IV.59 se comparan los espectros de RMN de 1H del ligando H_2NAFSC y del complejo $[Ga(HNAFSC)_2]Cl \cdot 2H_2O$, en la zona comprendida entre los 6 y los 13 ppm. Como se comentara anteriormente, este par ligando/complejo sigue las tendencias de este grupo de compuestos, salvo en lo tocante al mayor desapantallamiento del grupo O^2-H respecto del grupo N^2-H en el ligando libre. Como se aprecia en dicha figura, al pasar del ligando libre al complejo, las señales correspondientes a los grupos N^1-H_2 y C^2-H se mueven a campo bajo (debido a la cesión de carga del ligando hacia el metal), desapareciendo la correspondiente al grupo O^2-H por desprotonación del mismo. Las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos se apantallan ligeramente. En cuanto al grado de desapantallamiento de las señales aromáticas, cabe decir que tanto en el caso del ligando libre como del semicarbazonato, los grupos $-O^2H$ y $(-O^2)^-$ actúan como dadores de carga por resonancia: en ambos casos, la carga negativa se ubica sobre los átomos de carbono C^5 , C^8 y C^{10} .

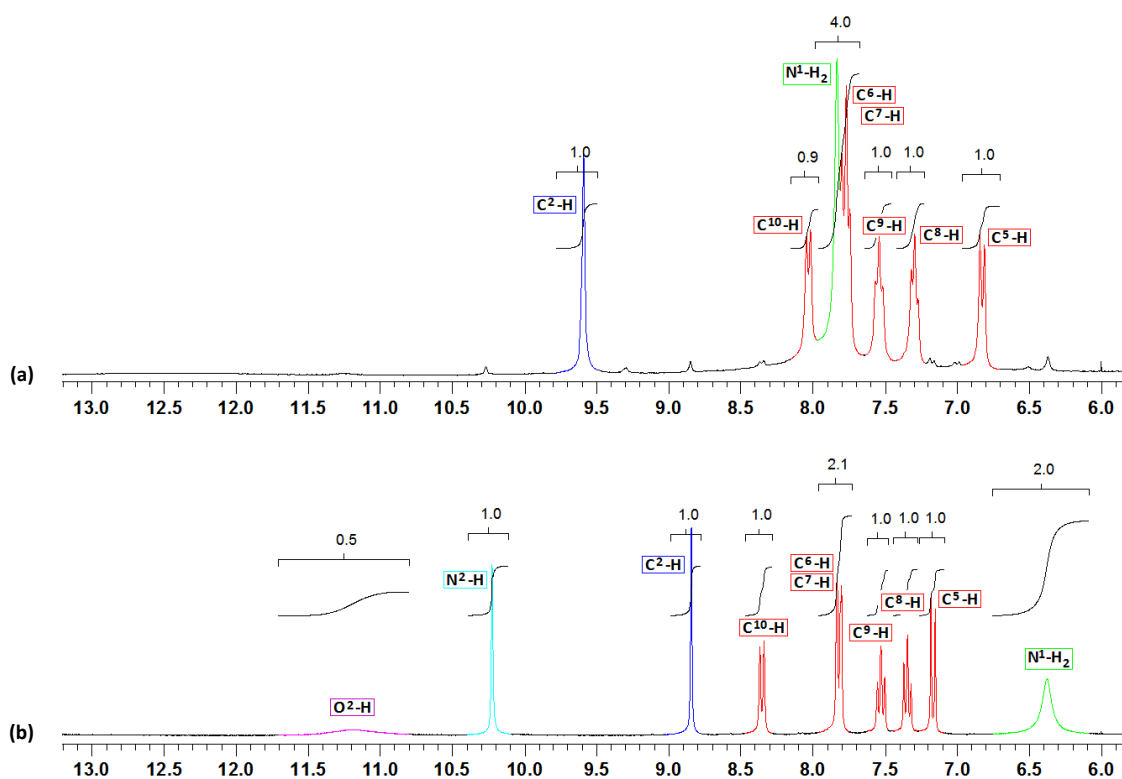


Figura IV.59 - Espectros de RMN de ^1H de (a) $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y (b) H_2NAFSC , entre 6 y 13.5 ppm, en DMSO-d_6 .

En la Figura IV.60 se muestran algunas de las estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia del semicarbazonato HNAFSC^- .

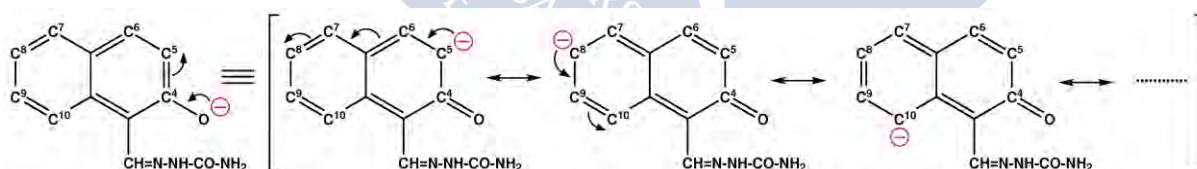


Figura IV.60 - Algunas estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia del semicarbazonato HNAFSC^- .

Así, la deslocalización de uno de los pares libres del oxígeno sobre los anillos fusionados aumenta la densidad electrónica sobre los átomos de carbono C^5 , C^8 y C^{10} , apantallando los protones ubicados sobre ellos, y por efecto inductivo, desapantallando los protones ubicados sobre C^6 , C^7 y C^9 . Esto no explica porqué el protón $\text{C}^{10}\text{-H}$ es el más desapantallado de los protones aromáticos: esto podría deberse, al igual que sucedía con los protones de los carbonos C^8 de los ligandos H_2SSC y H_3XSSC , a que se encuentra en la zona de desprotección debida a la anisotropía magnética del grupo $\text{C}^2=\text{N}^3$ (ver Figura IV.61), aunque no se trate del carbono $\text{C}\beta$ al enlace imínico.

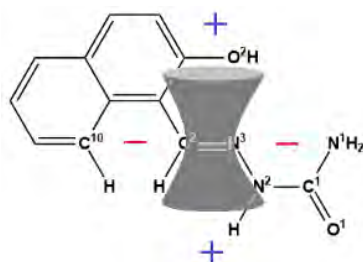


Figura IV.61 - Efecto de la anisotropía magnética del grupo $C^2=N^3$ sobre el protón de $C^{10}-H$, para el ligando H_2NAFSC .

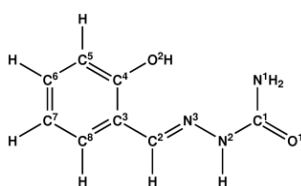
Vemos también como la señal correspondiente a los protones del grupo N^1H_2 en el espectro del complejo queda solapada con el doble doblete en que se resuelve el doblete con integración 2 debido a los hidrógenos de C^6-H y C^7-H del ligando libre.

Para terminar con los complejos derivados de ligandos relacionados con el salicilaldehído, examinaremos brevemente los datos de RMN de ^{13}C de dichos complejos; en la Tabla IV.35 se recoge la asignación realizada para los mismos. Al igual que sucedía en RMN de 1H , los espectros de ^{13}C de los complejos $[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$ y $[Ga(HSSC)_2]Cl \cdot H_2O$ por un lado, y los de $[Ga(H_2XSXC)_2]NO_3 \cdot EtOH$ y $[Ga(H_2XSXC)_2]Cl \cdot 3H_2O$ por el otro, son prácticamente idénticos.

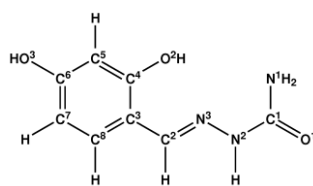
Tabla IV.35 - Asignación de los espectros de RMN de ^{13}C , en $DMSO-d_6$, de los complejos de Ga(III) con los ligandos H_2SSC , H_3XSXC y H_2NAFSC , junto con la correspondiente a los ligandos libres.

	C^1	C^4	C^2	C^6	C^8	C^3	C^7	C^5	C^{11}	C^{12}	C^9	C^{10}
H_2SSC	156.5	155.8	137.4	130.1	126.6	120.6	119.2	115.9				
$[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$	157.8	165.1	152.2	134.2	133.7	115.6	115.7	121.2				
$[Ga(HSSC)_2]Cl \cdot H_2O$	158.6	165.1	151.2	133.7	133.5	115.6	116.0	121.2				
H_3XSXC	159.6	156.6	138.7	157.4	128.2	112.1	107.5	102.3				
$[Ga(H_2XSXC)_2]NO_3 \cdot EtOH$	157.7	167.6	151.9	163.7	135.5	108.9	106.0	105.8				
$[Ga(H_2XSXC)_2]Cl \cdot 3H_2O$	157.9	167.5	151.2	163.6	135.3	109.0	106.0	105.9				
$[Ga(H_2XSXC)(HXSC)]$	157.7	167.5	151.9	163.7	135.5	108.9	106.1	105.8				
	159.6	156.6	138.7	157.4	128.2	112.1	107.5	102.3				
H_2NAFSC	156.1	155.9	139.9	131.4	123.3	109.8	128.7	118.5	131.3	128.0	127.5	122.0
$[Ga(HNAFSC)_2]Cl \cdot 2H_2O$	157.9	166.6	147.7	135.4	122.6	105.6	129.0	124.5	133.3	126.2	127.9	119.0

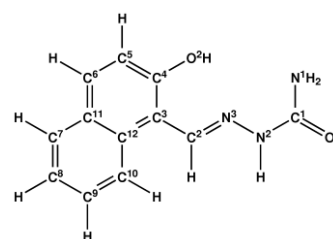
Esquema de numeración:



H_2SSC



H_3XSXC



H_2NAFSC

Comparando los datos de los complejos con los de los ligandos libres, observamos que:

- Para los pares $\text{H}_2\text{SSC}/[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]^+$ y $\text{H}_2\text{NAFSC}/[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]^+$, la señal asignada C^1 permanece casi invariable, experimentando solo un ligero desapantallamiento. Esto podría explicarse por el efecto de la deslocalización de la carga que la planaridad del sistema de anillos quelato conjugado con el anillo aromático permite, compensando así la cesión de carga al metal a través del O^1 y la mayor componente de la forma enol en el equilibrio ceto-enólico, comparado con el ligando libre. Los valores para esta señal en los espectro de los complejos $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$ y $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ son prácticamente iguales a los de los otros complejos, aunque en este caso se produce un ligero apantallamiento respecto del ligando libre.

- Las señales correspondientes al carbono imínico en los seis complejos aparecen fuertemente desapantalladas, notándose aquí el efecto de la cesión de carga al metal a través del N^3 , y la disminución del orden de enlace $\text{C}^2=\text{N}^3$ por deslocalización. Este resultado coincide con lo observado en estado sólido (ver apartado IV.2.2), siendo una evidencia más de la estabilidad relativa en disolución de estos complejos. También se desapantallan las señales asignadas al C^4 , siendo las que aparecen a campos más bajos. Esto se explica por el efecto inductivo del grupo hidroxilo desprotonado y coordinado al metal, ubicado sobre este átomo en los complejos estudiados.

- El resto de las señales se desapantalla ligeramente o permanece invariable, a excepción de las correspondientes a los átomos C^3 y C^7 , que se mueven a campos algo más altos. El que estas señales se apantallen al desprotonarse el ligando puede explicarse (al igual que se hizo al tratar este aspecto para los ligandos libres) por medio de algunas de las estructuras que contribuyen al híbrido de resonancia de los semicarbazonatos en cuestión, como se muestra en las Figuras IV.62 para los semicarbazonatos HSSC^- y H_2XSSC^- .

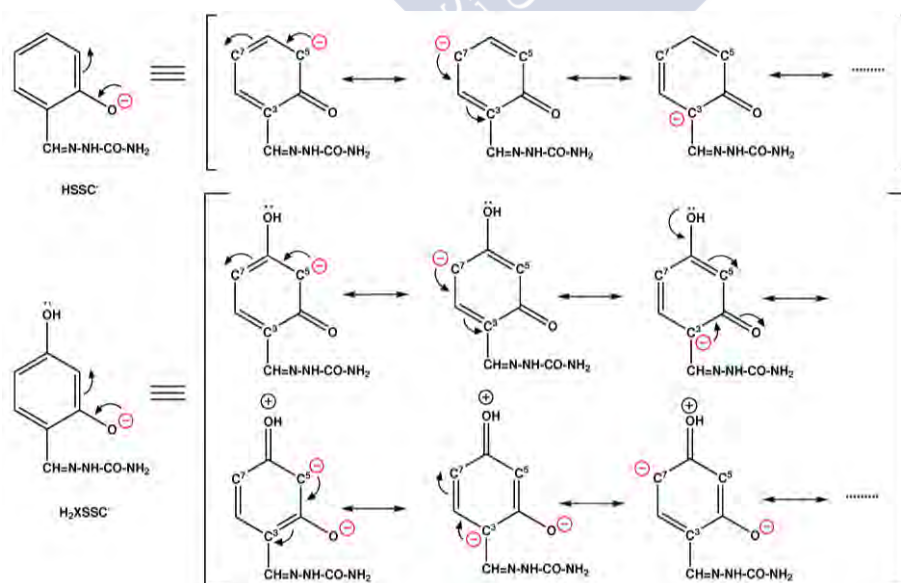


Figura IV.62- Algunas estructuras contribuyentes a los híbridos de resonancia de los semicarbazonatos HSSC^- y H_2XSSC^- .

Estas estructuras predicen, para el anillo aromático, una mayor densidad electrónica sobre C^3 , C^5 y C^7 . El que C^5 se desapantalle en relación con el ligando libre podría deberse al efecto inductivo del grupo fenólico.

En la Figura IV.63 se muestran algunas estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia del semicarbazonato HNAFSC⁻. Observamos que la deslocalización de la carga sobre el sistema aromático predice correctamente el comportamiento de las señales correspondientes a 7 de los 10 carbonos involucrados. La señal que más se aparta de lo esperado según este análisis es la correspondiente a C^5 , que en lugar de apantallarse se desapantalla unos 6 ppm, posiblemente debido al efecto inductivo del grupo fenólico (al igual que en los casos anteriores).

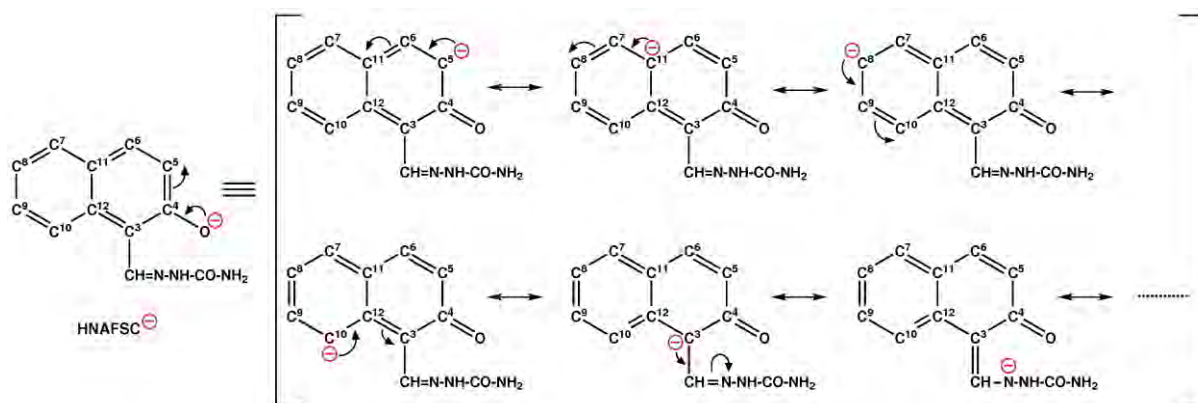


Figura IV.63 - Algunas estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia del semicarbazonato HNAFSC⁻.

IV.5- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y.M. Hijji, O. Oladeinde, R.J. Butcher, J.P. Jasinski, *Acta Crystallogr., Sect.: Struct. Rep. Online*, **65**, 2009, o11111.
- [2] Sheng-Zhi Hu, *Jiegou Huaxue (Chin.) (Chinese J. Struct. Chem.)*, **18**, 1999, 476.
- [3] K.A. Abboud, S.P. Summers, G.J. Palenik, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **51**, 1995, 1707.
- [4] H.H. Monfared, A.-C. Chamayou, S. Khajeh, C. Janiak, *Cryst. Eng. Comm.*, **12**, 2010, 3526.
- [5] S.B. Novakovic, B. Fraisse, G.A. Bogdanovic, A.S. Bire, *Cryst. Growth Des.*, **7**, 2007, 191.
- [6] M. Yildiz, H. Unver, D. Erdener, A. Kiraz, N.O. Iskeleli, *J. Mol. Struct.*, **919**, 2009, 227.
- [7] A. G. Orpen, *Acta Cryst.*, B58, 398-406, 2002.
- [8] J. Patole, S. Padhye, M.S. Moodbidri, N. Shirsat, *Eur. J. Med. Chem.*, **40**, 2005, 1052.
- [9] A.K. Mishra, S.B. Mishra, N.K. Kaushik, *J. Coord. Chem.*, **60**, 2007, 1691.
- [10] T.D. Thangadurai, K. Natarajan, *Transition Met. Chem.*, **27**, 2002, 840.
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fourth ed.*, Wiley, New York, 1986, pp. 121.
- [12] P. Noblía, E.J. Baran, L. Otero, P. Draper, H. Cerecetto, M. González, O.E. Piro, E.E. Castellano, T. Inohara, Y. Adachi, H. Sakurai, D. Gambino, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 322.
- [13] P. Noblía, M. Vieites, B.S. Prajón-Costa, E.J. Baran, H. Cerecetto, P. Draper, M. González, O.E. Piro, E.E. Castellano, A. Azqueta, A. López de Ceráin, A. Monte-Vega, D. Gambino, *J. Inorg. Biochem.*, **99**, 2005, 443.
- [14] V. Vrdoljak, D. Milić, M. Cindrić, D. Matković-Čalogović, D. Cinčić, *Polyhedron*, **26**, 2007, 3363.
- [15] I. Đilović, M. Rubčić, V. Vrdoljak, S. Kraljević Pavelić, M. Kralj, I. Piantanida, M. Cindrić, *Bioorg. Med. Chem.*, **16**, 2008, 5189.
- [16] M. Sen Sarma, S. Mazumder, D. Ghosh, A. Roy, A. Duthie, E.R.T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, **21**, 2007, 890.
- [17] S.R. Salman, J.C. Lindon, R.D. Farrant, T.A. Carpenter, *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 1993, 991.
- [18] T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, A. Filarowski, P.E. Hansen, *Magn. Reson. Chem.*, **39**, 2001, S67.





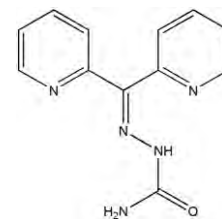
**V - LIGANDOS DERIVADOS DE LA PIRIDINA
Y COMPLEJOS DE Ga(III)**



V.1 - SÍNTESIS

V.1.1 - Síntesis de ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados de la piridina

Semicarbazona de la di-2-piridilcetona (HBIPSC): Se preparó una disolución de 10 mmoles (1.84 g) de di-2-piridilcetona en 20.0 mL de EtOH, y sobre ella se agregó una disolución de 10 mmoles (1.11 g) de clorhidrato de semicarbazida en 10 mL de H₂O. La mezcla resultante se calentó a reflujo y agitó durante 3 h. La disolución obtenida se dejó en reposo a 4 °C durante 48 h, aislándose un sólido pulverulento amarillo pálido, de punto de fusión de 214-216 °C. Datos Analíticos

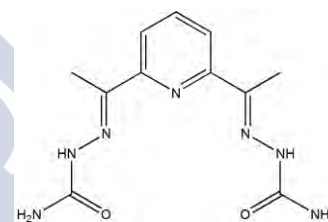


(%): experimentales: C 59.4, H 4.9, N 29.2; teóricos (calculados para C₁₂H₁₁N₅O): C 59.7, H 4.6, N 29.0.

De las aguas madres se obtuvo un sólido cristalino adecuado para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, que resulto ser el ligando libre HBIPSC.

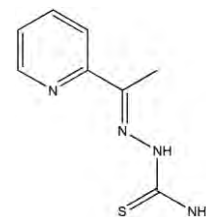
Se obtuvieron, además, monocristales de (H₂BIPSC)NO₃ aptos para su estudio por difracción de rayos X en una reacción entre el ligando HBIPSC y la sal Ga(NO₃)₃ (1:1), en MeOH. Datos Analíticos (%): experimentales C 47.4, H 4.1, N 27.6; teóricos (calculados para C₁₂H₁₂N₆O₄) C 47.4, H 4.0, N 27.6.

Bis-semicarbazona de la 2,6-diacetilpiridina (H₂DAPSC): Sobre una disolución a reflujo de 9 mmoles (1.50 g) de 2,6-diacetilpiridina en 30.0 mL de EtOH:H₂O 1:1 se agregó una disolución de 18 mmoles (2.05 g) de clorhidrato de semicarbazida en 15.0 mL de H₂O neutralizada con NaOH_(aq). A los 15 minutos se formó un precipitado blanco. La mezcla de reacción se dejó a reflujo, con agitación, durante 2 h, transcurridas las cuales, se filtró y secó el sólido obtenido. Punto de fusión: >250 °C. Datos Analíticos (%): experimentales C 46.1, H 5.7, N 33.8; teóricos (calculados para C₁₁H₁₅N₇O₂) C 47.6, H 5.4, N 35.3.



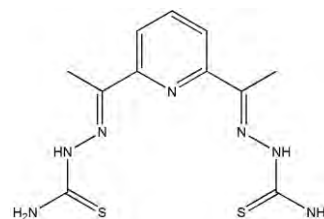
De las aguas madres de una reacción entre el ligando libre y GaCl(AcO)₂ en relación 1:1, realizada en MeOH, se obtuvieron por evaporación a temperatura ambiente cristales (en pequeña cantidad) aptos para su análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal, resultando ser el solvato del ligando libre, H₂DAPSC·MeOH.

Tiosemicarbazona de la 2-acetilpiridina (HAPTSC): se disolvieron 50 mmoles (5.59 mL, δ=1.082 g/mL) de 2-acetilpiridina en 50.0 mL de EtOH. Esta disolución se agregó sobre una suspensión de 50 mmoles (4.55 g) de tiosemicarbazida en 75 mL de H₂O a 90 °C. La mezcla de reacción se agitó y calentó a reflujo durante 2 horas, obteniéndose una disolución que se dejó reposar 24 h a 4 °C. Se aisló un sólido



crystalino e incoloro, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Punto de fusión: 155–156 °C. Datos Analíticos (%): experimentales: C 47.3, H 5.7, N 27.9, S 15.9; teóricos (calculados para HAPTSC·0,5H₂O, C₈H₁₁N₄O_{0,5}S): C 47.3, H 5.5, N 27.6, S 15.8.

Bis-tiosemicarbazona de la 2,6-diacetilpiridina (H₂DAPTSC): Sobre 25.0 mL de una disolución etanólica de 1 mmol (1.86 g) de 2,6-diacetilpiridina se añadieron unas gotas de ácido acético glacial. Sobre esta disolución se añadió una suspensión de 2.2 mmoles (2.10 g) de tiosemicarbazida en una mezcla de 90 mL de MeOH y 40 mL de EtOH. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo y con agitación magnética durante 4 horas, se dejó enfriar y se filtró el sólido amarillo obtenido. Punto de fusión: 265 °C. Datos Analíticos (%): experimentales: C 43.6, H 5.4, N 30.4; teóricos (calculados para C₁₁H₁₅N₇S₂): C 42.7, H 4.9, N 31.7.



Por recristalización en metanol se obtuvieron cristales apropiados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal que corresponden al ligando solvatado, H₂DAPTSC·MeOH. Por otra parte, en una reacción de este ligando y Ga(NO₃)₃·H₂O en relación 1:1, realizada en MeOH, se obtuvieron en una tercera fracción monocristales del ligando libre H₂DAPTSC. En ambos casos, la cantidad de cristales obtenida fue insuficiente para su ulterior caracterización, al margen de las estructuras cristalinas, discutidas en el apartado V.2.1.

V.1.2 - Síntesis de complejos de Ga(III) con ligandos derivados de la piridina

(H₂BIPSC)₂[GaCl₄]Cl: Se preparó una disolución de 1 mmol (0.24 g) de HBIPSC en 20.0 mL de MeOH. Sobre esta se agregó, gota a gota desde un embudo autocompensado, una disolución de 1 mmol (0.17 g) de GaCl₃ en 5.0 mL de MeOH. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo y con agitación magnética durante 1.5 horas. Por evaporación lenta del disolvente, a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido cristalino incoloro apto para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C39.2, H 3.3, N 18.9; teóricos (calculados para GaC₂₄H₂₄N₁₀O₂Cl₅): C 39.4, H 3.3, N 19.1.

[Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O: Se preparó una disolución de 7 mmoles (0.19 g) de Ga(NO₃)₃·H₂O en 15.0 mL de MeOH. Esta disolución se añadió gota a gota sobre una suspensión de 7 mmoles (0.20 g) de H₂DAPTSC en 30.0 mL de MeOH. La suspensión resultante, de color amarillo intenso, se mantuvo a reflujo, con agitación magnética, durante 2 h. Posteriormente se filtró el sólido resultante y se concentró la disolución por evaporación a presión reducida, hasta un tercio del volumen inicial. Esta disolución se mantuvo en reposo a 4 °C, obteniéndose un sólido cristalino de

color verde pálido, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C 25.3, H 3.9, N 24.5; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_9\text{O}_{11}$): C 25.2, H 3.8, N 24.0.

[Ga(APTSC)Cl₂]: Sobre 2 mmoles (0.39 g) de HAPTSC disueltos en 10.0 mL de EtOH_(anhidro), se agregó una disolución de 10 mmoles (1.76 g) de GaCl₃ en 10.0 mL de EtOH_(anhidro). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo y con agitación magnética durante 1 h. La disolución resultante se concentró a temperatura ambiente y presión reducida, hasta obtenerse un aceite que se redisolvió en acetona. Por evaporación lenta del disolvente se obtuvo un sólido cristalino amarillo, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C 28.8, H 2.7, N 16.7, S 9.5; teóricos (calculados para $\text{GaC}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{SCl}_2$): C 28.8, H 2.7, N 16.8, S 9.6.

[Ga(APTSC)₂]NO₃: Se preparó una disolución de 1 mmol (0.19 g) de HAPTSC en 15.0 mL de EtOH, se calentó a reflujo, con agitación magnética, y sobre ella se agregó una disolución de 1 mmol (0.26 g) de Ga(NO₃)₃·H₂O en 10.0 mL de EtOH, adquiriendo la disolución resultante un color amarillo intenso. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 2 h. Por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido cristalino de color amarillo, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%): experimentales C 36.2, H 3.4, N 23.5, S 11.9; teóricos (calculados para $\text{GaC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_9\text{O}_3\text{S}_2$): C 37.1, H 3.5, N 24.3, S 12.4.

V.2 - DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

V.2.1 - Estructura cristalina de ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados de la piridina

En este apartado se describen las estructuras cristalinas de la semicarbazona derivada de la 2,2'-bipiridilcetona (HBIPSC), del nitrato de la semicarbazona de la 2,2'-bipiridilcetona monoprotonada ($\text{H}_2\text{BIPSC}\text{NO}_3$), del hemihidrato de la tiosemicarbazona de la 2-acetilpiridina ($\text{HAPTSC}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), cuya estructura ha sido parcialmente discutida en la literatura^[1], de la bis-semicarbazona de la 2,6-diacetilpiridina ($\text{H}_2\text{DAPSC}\cdot\text{MeOH}$) y de la bis-tiosemicarbazona de la 2,6-diacetilpiridina, de la cual presentamos dos estructuras cristalinas (H_2DAPTSC y $\text{H}_2\text{DAPTSC}\cdot\text{MeOH}$ ^[2]). En las Figuras V.1 a V.6 se muestra el contenido de la unidad asimétrica de la estructura cristalina de dichos ligandos. En la Tabla V.1 se recogen los datos cristalográficos correspondientes, y en las Tablas V.2 y V.3 sus longitudes y ángulos de enlace más relevantes.

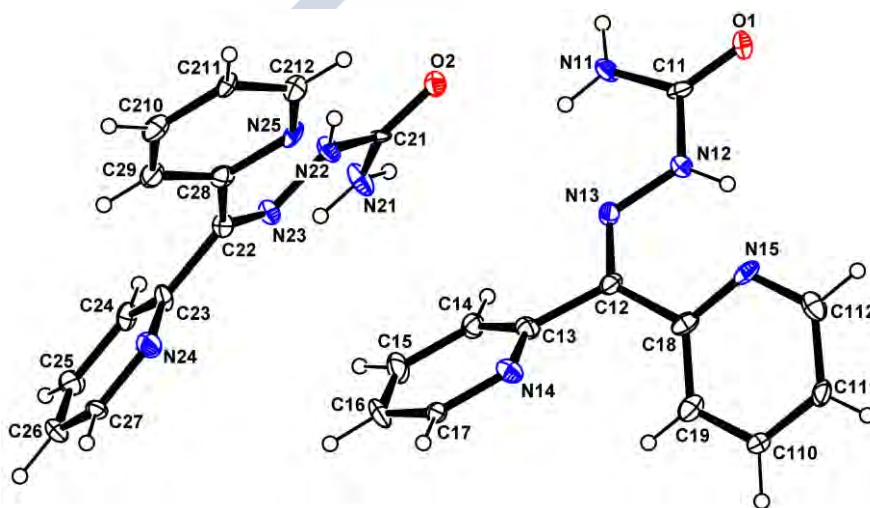


Figura V.1 - Unidad asimétrica del ligando HBIPSC.

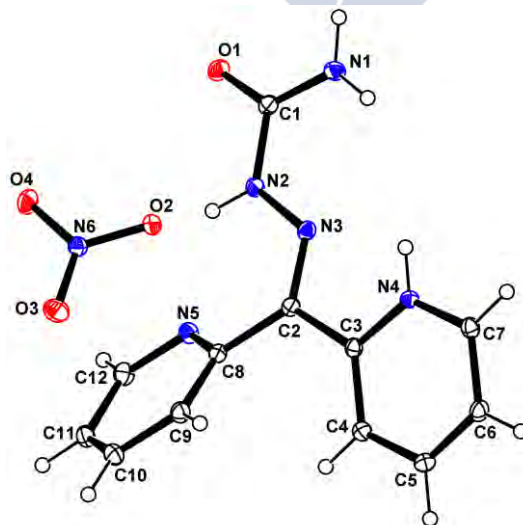


Figura V.2 - Unidad asimétrica del ligando ($\text{H}_2\text{BIPSC}\text{NO}_3$).

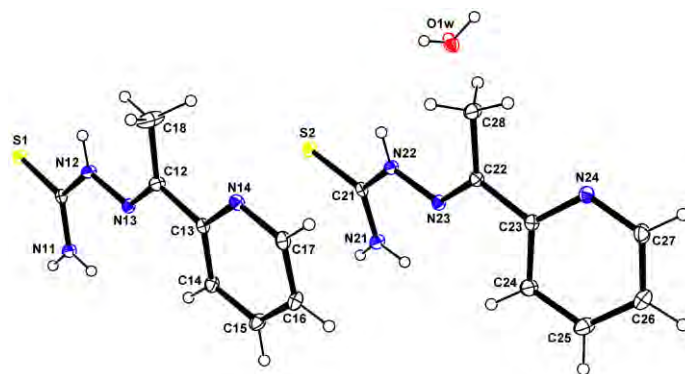


Figura V.3 - Unidad asimétrica del ligando HAPTSC·1/2H₂O.

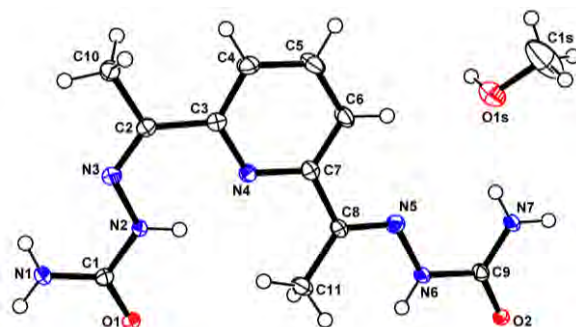


Figura V.4 - Unidad asimétrica del ligando H₂DAPSC·MeOH.

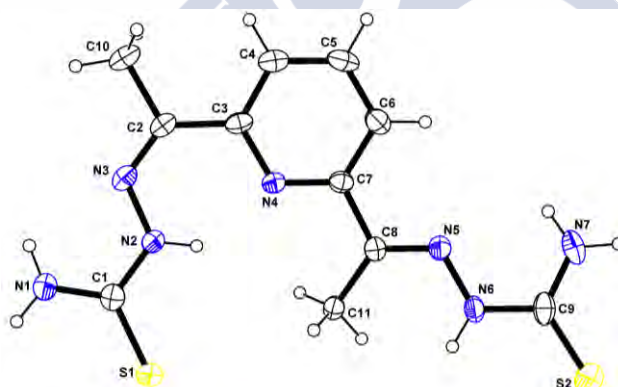


Figura V.5 - Unidad asimétrica del ligando H₂DAPTSC.

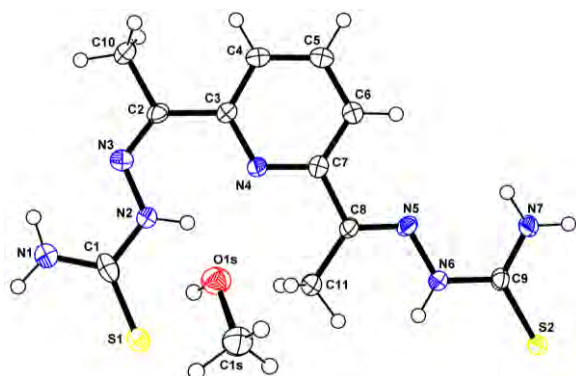


Figura V.6 - Unidad asimétrica del ligando H₂DAPTSC·MeOH.

Tabla V.1 - Datos cristalográficos y de refinado de los ligandos HBIPSC, (H₂BIPSC)NO₃, HAPTSC·1/2H₂O, H₂DAPSC·MeOH, H₂DAPTSC y H₂DAPTSC·MeOH.

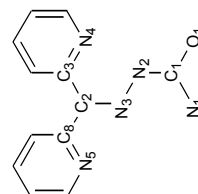
Ligando	HBIPSC	(H ₂ BIPSC)NO ₃	HAPTSC·1/2H ₂ O	H ₂ DAPSC·MeOH	H ₂ DAPTSC	H ₂ DAPTSC·MeOH
Fórmula	C ₁₂ H ₁₁ N ₅ O	C ₁₂ H ₁₂ N ₆ O ₄	C ₁₆ H ₂₂ N ₈ O S ₂	C ₁₂ H ₁₉ N ₇ O ₃	C ₁₁ H ₁₅ N ₇ S ₂	C ₁₂ H ₁₉ N ₇ O S ₂
Masa Molecular	241.26	304.28	406.54	309.34	309.42	341.46
T (K)	100.0(1)	293(2)	110 K	110(2)	300(2)	120.0(1)
λ (Å)	0.71069	0.71069	0.71069 Å	0.71069	0.71069	1.5418
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c
a (Å)	22.637(5)	7.614(5)	16.700(5)	12.497(5)	7.180(5)	10.493(5)
b (Å)	9.146(5)	15.587(5)	9.331(5)	16.069(5)	9.352(5)	10.590(5)
c (Å)	22.697(5)	11.296(5)	12.424(5)	7.491(5)	11.352(5)	14.745(5)
α (°)	90.000	90.000	90.000	90.000	88.534(5)	90.000
β (°)	92.077(5)	98.831(5)	97.656(5)	90.665(5)	74.693(5)	98.420(5)
γ (°)	90.000	90.000	90.000	90.000	71.389(5)	90.000
V (Å³)	4696(3)	1324.7(11)	1918.7(14)	1504.2(13)	695.3(7)	1620.8(12)
Z	16	4	4	4	2	4
D_{calc.} (Mg/m³)	1.365	1.526	1.407	1.366	1.478	1.399
μ (mm⁻¹)	0.094	0.119	0.302	0.102	0.385	0.341
F(000)	2016	632	856	656	324	720
Dimensiones (mm)	0.27 x 0.16 x 0.14	0.51 x 0.38 x 0.22	0.62 x 0.59 x 0.10	0.40 x 0.07 x 0.05	0.44 x 0.20 x 0.12	0.11 x 0.08 x 0.05
Intervalo θ (°)	1.80 a 26.02	2.24 a 26.37	2.46 a 27.58	2.06 a 26.37	2.3026 a 26.0345	1.96 a 24.71
Intervalos en h, k, l	-27,27; 0,11; 0,28	-9,9; 0,19; 0,14	-21,21; 0,12; 0,16	-15,15; 0,20; 0,9	-7,8; -10,11; 0,13	-12,12; 0,12; 0,17
No. reflex. medidas	38190	11241	33333	24323	11297	10955
No. reflex. únicas	4927	2821	4432	3078	2652	2901
R_{int}	0.1382	0.0257	0.0370	0.1148	0.0354	0.0636
R	0.1139	0.0318	0.0320	0.0515	0.0590	0.0758
R_w	0.2908	0.0881	0.0826	0.1134	0.1554	0.1948
G.O.F.	1.070	1.090	1.062	1.010	1.056	1.082

Como puede apreciarse por inspección de las longitudes de enlace C1-O1 y C1-S (Tabla V.2), estos ligandos se encuentran principalmente en su forma cetoamida y tioamida. La longitud del enlace C1-O1 en los ligandos semicarbazona incluidos en este apartado varía entre 1.220(5) y 1.250(3) Å, en buen acuerdo con el valor de 1.24 Å típico para el doble enlace C=O^[3]. Por su parte, las distancias C···S en las tiosemicarbazonas varían entre 1.594(4) y 1.700(2) Å, sugiriendo una cierta componente de la forma tiol, siendo el valor típico para el doble enlace C···S de carbotiamidas de 1.72 Å^[3]. Las longitudes y ángulos de enlace pertenecientes a los restos semicarbazona de los ligandos HBIPSC, (H₂BIPSC)NO₃ y H₂DAPSC·MeOH son muy similares entre sí, presentando sólo pequeñas variaciones: Una mayor longitud de los enlaces C-O en la bis-semicarbazona o una mayor

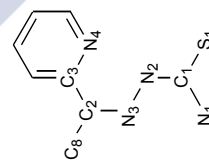
Tabla V.2 - Longitudes de enlace (Å) relevantes en HBIPSC, (H₂BIPSC)NO₃, HAPTSC-1/2H₂O, H₂DAPSC-MeOH, H₂DAPTSC y H₂DAPTSC-MeOH.

HBIPSC ^(a)		(H ₂ BIPSC)NO ₃ ^(a)		HAPTSC-1/2H ₂ O ^(b)		H ₂ DAPSC-MeOH ^(c)		H ₂ DAPTSC ^(c)		H ₂ DAPTSC-MeOH ^(c)	
Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2
C1-O1	1.226(6)	1.220(5)	C1-S1	1.7005(15)	1.6917(15)	C1-O1	1.248(3)	C1-S1	1.676(4)	1.673(4)	
C1-N1	1.342(6)	1.319(6)	C1-N1	1.3218(18)	1.3212(19)	C9-O2	1.250(3)	C9-S2	1.595(4)	1.694(4)	
C1-N2	1.381(6)	1.378(6)	C1-N2	1.3539(18)	1.3593(18)	C1-N1	1.329(4)	C1-N1	1.320(5)	1.334(5)	
N2-N3	1.382(5)	1.375(5)	N2-N3	1.3446(14)	1.3700(16)	C9-N7	1.324(4)	C9-N7	1.324(5)	1.321(5)	
N3-C2	1.277(6)	1.288(6)	N3-C2	1.2976(15)	1.2846(18)	C1-N2	1.360(4)	C1-N2	1.343(5)	1.369(5)	
C2-C3	1.504(7)	1.498(7)	C2-C3	1.4817(16)	1.4868(19)	C9-N6	1.371(4)	C9-N6	1.357(5)	1.360(4)	
C2-C8	1.492(7)	1.501(7)	C2-C8	1.4932(16)	1.496(2)	N2-N3	1.366(3)	N2-N3	1.361(4)	1.366(5)	
C3-N4	1.345(6)	1.332(6)	C3-N4	1.3585(15)	1.3410(18)	N6-N5	1.372(3)	N6-N5	1.374(4)	1.385(4)	
C8-N5	1.324(6)	1.333(6)	C8-N5	1.3502(15)		N3-C2	1.292(4)	N3-C2	1.276(5)	1.296(5)	
						N5-C8	1.282(4)	N5-C8	1.280(4)	1.288(5)	
						C2-C3	1.493(4)	C2-C3	1.480(5)	1.494(5)	
						C8-C7	1.483(4)	C8-C7	1.483(5)	1.493(5)	
						C3-N4	1.350(4)	C3-N4	1.354(4)	1.355(5)	
						C7-N4	1.347(4)	C7-N4	1.330(4)	1.339(5)	
						C2-C10	1.497(4)	C2-C10	1.502(5)	1.502(5)	
						C8-C11	1.501(4)	C8-C11	1.491(5)	1.494(5)	

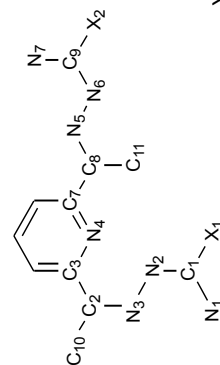
(a)



(b)



(c)

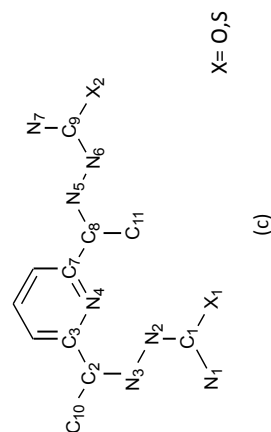
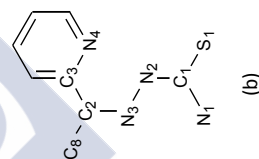
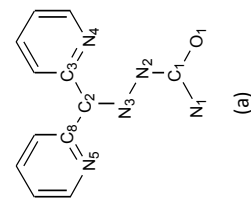


X= O,S

Tabla V.3 - Ángulos de enlace (°) relevantes en HBIPSC, (H₂BIPSC)NO₃, HAPTSC-1/2H₂O, H₂DAPSC-MeOH, H₂DAPTSC y H₂DAPTSC-MeOH.

	HBIPSC ^(a)		(H ₂ BIPSC)NO ₃ ^(a)		HAPTSC-1/2H ₂ O ^(b)		H ₂ DAPSC-MeOH ^(c)		H ₂ DAPTSC ^(c)		H ₂ DAPTSC-MeOH ^(c)	
	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2	Moléc. 1	Moléc. 2
N1-C1-O1	124.1(4)	124.1(4)	125.42(11)	122.51(11)	121.76(11)	122.51(11)	N1-C1-O1	123.4(3)	N1-C1-S1	124.4(3)	124.1(3)	124.1(3)
N1-C1-N2	116.1(4)	116.7(4)	116.95(10)	117.44(12)	118.28(12)	117.44(12)	N7-C9-O2	123.8(3)	N7-C9-S2	122.4(3)	123.0(3)	123.0(3)
O1-C1-N2	119.7(5)	119.1(4)	117.63(11)	120.04(11)	119.96(11)	120.04(11)	N1-C1-N2	118.5(3)	N1-C1-N2	117.0(3)	115.5(4)	115.5(4)
C1-N2-N3	119.4(4)	119.5(4)	121.87(10)	117.60(12)	118.01(11)	117.60(12)	N7-C9-N6	118.2(3)	N7-C9-N6	116.4(4)	118.4(3)	118.4(3)
N2-N3-C2	119.0(4)	119.5(4)	119.56(10)	119.13(12)	119.50(12)	119.13(12)	O1-C1-N2	118.1(3)	S1-C1-N2	118.6(3)	120.4(3)	120.4(3)
N3-C2-C3	113.0(4)	112.9(4)	113.81(10)	114.01(12)	115.35(12)	114.01(12)	O2-C9-N6	118.0(2)	S2-C9-N6	121.2(3)	118.6(3)	118.6(3)
N3-C2-C8	127.2(5)	127.7(4)	126.33(10)	125.04(13)	126.87(13)	125.04(13)	C1-N2-N3	120.3(2)	C1-N2-N3	119.7(3)	119.8(3)	119.8(3)
C2-C3-N4	115.6(4)	116.6(4)	117.17(10)	116.83(12)	115.90(12)	116.83(12)	C9-N6-N5	119.6(2)	C9-N6-N5	117.9(3)	118.4(3)	118.4(3)
C2-C8-N5	117.1(4)	115.2(4)	115.78(10)				N2-N3-C2	119.4(2)	N2-N3-C2	120.0(3)	119.5(3)	119.5(3)
							N6-N5-C8	117.6(2)	N6-N5-C8	117.8(3)	118.0(3)	118.0(3)
							N3-C2-C3	127.4(3)	N3-C2-C3	128.1(3)	127.4(3)	127.4(3)
							N5-C8-C7	115.8(3)	N5-C8-C7	114.6(3)	114.7(3)	114.7(3)
							C2-C3-N4	117.8(3)	C2-C3-N4	118.4(3)	118.6(3)	118.6(3)
							C8-C7-N4	115.3(2)	C8-C7-N4	116.4(3)	116.3(3)	116.3(3)
							C3-N4-C7	119.4(2)	C3-N4-C7	119.4(3)	118.8(3)	118.8(3)

Esquema de numeración:



X= O,S

longitud del enlace imínico en el ligando (H₂BIPSC)NO₃. Lo mismo puede decirse de las tiosemicarbazonas presentes en este apartado, para las cuales las variaciones son aún menores. En el caso de las estructuras derivadas de la 2,6-diacetilpiridina (H₂DAPSC·MeOH, H₂DAPTSC y H₂DAPTSC·MeOH), es notable la regularidad en los valores de todos los parámetros, (exceptuando la diferencia entre los enlaces C=O y C=S), así como la constancia en las configuraciones espaciales de los restos semi/tiosemicarbazona, lo cual se ilustra en la Figura V.7.

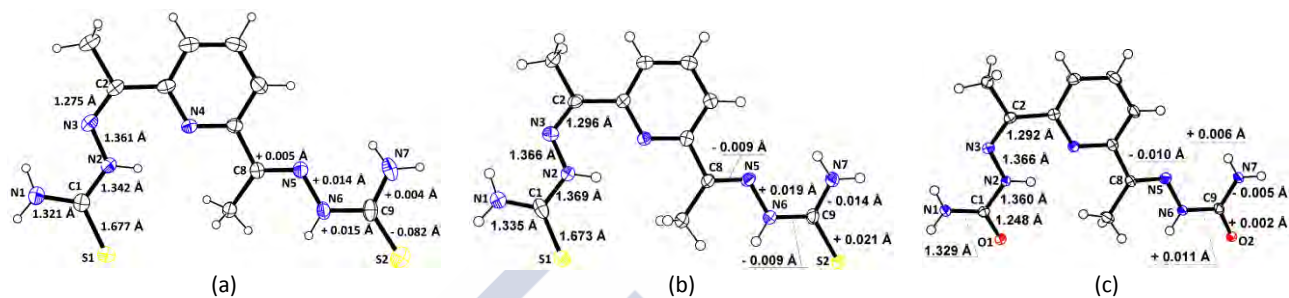


Figura V.7 - Longitudes de enlace relevantes en las estructuras de los ligandos a) H₂DAPTSC, b) H₂DAPTSC·MeOH y c) H₂DAPSC·MeOH.

Para la semicarbazona de la 2,2'-dipiridilcetona HBIPSC, la configuración respecto del enlace C1-N2 es la E para las dos moléculas de la unidad asimétrica, como resultado del enlace de hidrógeno intramolecular entre el N terminal y el N imínico de cada resto semicarbazona. Respecto a la configuración en torno al enlace imínico, en este ligando no tiene sentido el análisis ya que tenemos dos radicales iguales sobre el C2.

Para la sal (H₂BIPSC)NO₃, volvemos a encontrar el conformero E respecto del enlace C1-N2, nuevamente a favor de la formación del enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...N3. Sin embargo, al hallarse protonado el átomo N4, la posición de los sustituyentes del C2 respecto del enlace imínico no es indiferente, hallándose el ligando en la configuración E en torno a dicho enlace, posibilitando la formación de un segundo enlace de hidrógeno intramolecular N4-H...N3.

En la Molécula 1 del ligando HAPTSC (la situación es la misma para la Molécula 2) encontramos que los átomos N14 y N13 se hallan en posición *trans*. Esto podría deberse en parte a que la orientación *cis* para estos átomos implicaría impedimentos estéricos entre el grupo metilo ubicado sobre C12 y el átomo H14 aunque, una vez más, lo más probable es que las configuraciones de estos compuestos están íntimamente asociadas al número y tipo de enlaces de hidrógeno de la estructura. Así, como sucede para todos los ligandos tiosemicarbazona y semicarbazona libres, el enlace intramolecular N1-H...N3 estabiliza la configuración E respecto del enlace C1-N2.

Para la bis-tiosemicarbazona H₂DAPTSC, el resto tiosemicarbazona que contiene al átomo etiquetado como S1 es aproximadamente paralelo a la línea que une los átomos C5 y N4 (nos

referiremos a este resto como “cadena cerrada” del ligando), determinando la configuración *trans* de los átomos C10 y N4. En cambio, el resto tiosemicarbazona que contiene al átomo S2 (“cadena abierta” del ligando) es aproximadamente perpendicular a la línea que pasa por los átomos C5 y N4, conduciendo a la configuración *cis* de los átomos N4 y C11. Estas orientaciones, junto con:

- la configuración *Z* en torno al enlace C2-N3 (en la cadena cerrada),
- la configuración *E* respecto al enlace C8-N5 (en la cadena abierta), y
- las orientaciones *trans* de los enlaces N-N y C=S en ambos brazos

permiten que se establezcan tres enlaces de hidrógeno intramoleculares, con la consiguiente estabilización de la estructura. Lo mismo sucede con las cadenas tiosemicarbazona en la estructura H₂DAPTSC·MeOH y con las cadenas semicarbazona de H₂DAPSC·MeOH.

Si bien el ligando H₂DAPSC no había sido previamente caracterizado estructuralmente, la bibliografía recoge la caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal de tres compuestos relacionados con el ligando H₂DAPTSC: la bis(1-hexametileniminil-tiosemicarbazona) de la 2,6-diacetilpiridina^[4] (H₂L¹·H₂O), la bis(1-etil-tiosemicarbazona) de la 2,6-diacetilpiridina^[5] (H₂L²), y la bis(2-metil-tiosemicarbazona) de la 2,6-diacetilpiridina^[6] (H₂L³). Si analizamos los confórmeros que presentan las estructuras de estos ligandos y las del compuesto H₂DAPTSC que aquí presentamos, vemos que la disposición de los restos tiosemicarbazona es variable, quedando la misma determinada por dos factores: (i) la necesidad de minimizar las repulsiones estéricas asociadas a los sustituyentes presentes sobre N1 o N2, y (ii) el entramado de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares presentes en cada caso. Las diferentes configuraciones del resto tiosemicarbazona para estos tres compuestos y para el ligando H₂DAPTSC se ilustran en la Figura V.8.

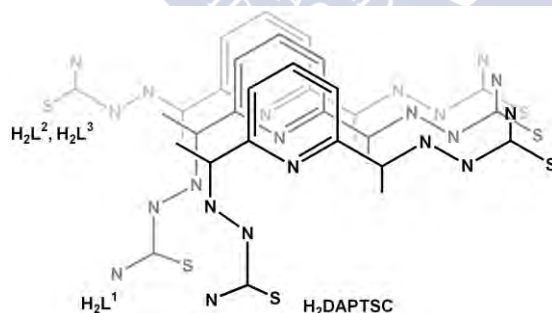


Figura V.8 - Diferentes configuraciones del resto tiosemicarbazona para bistiosemicarbazonas derivadas de la 2,6-diacetilpiridina.

Siguiendo el esquema de numeración utilizado para H₂DAPTSC, y considerando como N7 el átomo de N terminal de la “cadena abierta”, vemos que los tres compuestos presentan uno de sus restos tiosemicarbazona en dicha configuración, caracterizada por:

- la orientación *trans* de los átomos N4/N5 respecto del enlace C7-C8,
- la configuración *E* respecto del enlace C8=N5,

- la configuración E respecto del enlace C9-N6.

En cambio, otro resto tiosemicarbazona presente en estos ligandos varía en cuanto a sus configuraciones respecto a los enlaces C2-C3, C2=N3 y/o C1-N2, como puede apreciarse en la Figura V.8.

Mientras que los ligandos presentes en las estructuras H₂DAPSC-MeOH, H₂DAPTSC y H₂DAPTSC-MeOH, y la Molécula 1 de HAPTSC son prácticamente planos (todos los átomos no hidrógeno forman un plano molecular cuyo rms es de 0.1137, 0.2124, 0.1342 y 0.0675, respectivamente), los ligandos HBIPSC y (H₂BIPSC)NO₃ y la Molécula 2 de HAPTSC se apartan de la planaridad. En el caso de los ligandos derivados de la 2,2'-bipiridilcetona esto se debe en parte a interacciones débiles (enlaces de hidrógeno e interacciones de tipo C-H...π), y en parte a impedimentos estéricos entre átomos pertenecientes a los anillos piridínicos. Por ejemplo, en el compuesto HBIPSC, las dos moléculas presentan configuración *trans* para los pares de átomos N13/N14 y N23/N24 (los átomos N13/N15 y N23/N25 se hallan en posición *cis*, estabilizada por el enlace de hidrógeno intramolecular N2-H...N5). Esta configuración respecto del enlace C12-C13 (C22-C23) evita el solapamiento de los átomos de H localizados sobre los dos Cβ respecto al átomo C12 (C22), Aún así, existe una fuerte congestión estérica entre los pares de átomos N14/H19 y N24/H29 (con distancias N...H de 2.574 y 2.528 Å respectivamente, ambas menores que la suma de radios de van der Waals, de 2.75 Å^[7]), como se muestra en la Figura V.9. Para minimizar estas repulsiones, el ligando pierde planaridad.

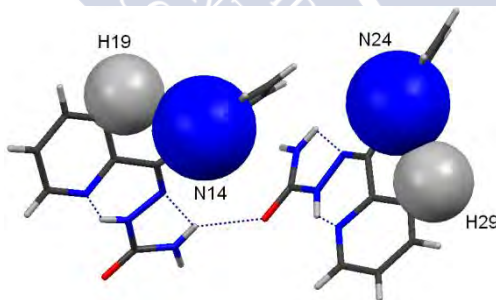


Figura V.9 - Repulsiones entre anillos piridínicos del ligando HBIPSC.

A diferencia de lo que sucedía en el ligando anterior, en el compuesto (H₂BIPSC)NO₃ los átomos N3 y N4 se hallan en posición *cis*, al igual que los átomos N3 y N5, configuración estabilizada por los enlaces de hidrógeno intramoleculares N4-H...N3 y N2-H...N5 (de los cuales en el compuesto anterior sólo era posible la existencia del segundo, ya que el ligando no estaba protonado). Esto hace que las repulsiones entre los anillos piridínicos del ligando se manifiesten para los átomos H4/H9 (cuya distancia de 2.27 Å es menor que la suma de los radios de van der Waals, de 2.40 Å), como se

representa en la Figura V.10. Esto explicaría en parte, la no planaridad del ligando, al igual que en el caso anterior.

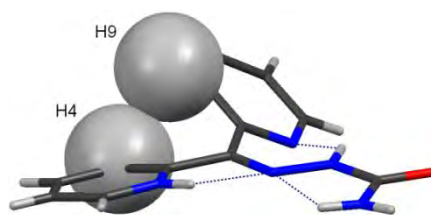


Figura V.10 - Repulsiones entre anillos piridínicos del compuesto $(H_2BIPSC)NO_3$.

Como se discutirá más adelante, en el caso de $HAPTSC \cdot 1/2H_2O$, la no planaridad de la molécula 2 podría ser consecuencia de los enlaces de hidrógeno (y de otras interacciones débiles) presentes en la estructura de este ligando.

En la Tabla V.4 se detallan los ángulos diedros presentes en cada una de las semicarbazonas derivadas de 2,2'-bipiridilcetona y en la Molécula 2 del ligando HAPTSC. En la Tabla V.5 se detallan los enlaces de hidrógeno del ligando HBIPSC, y se muestran en la Figura V.11.

Tabla V.4 - Ángulos diedros en HBIPSC y $(H_2BIPSC)NO_3$ y para la Molécula 2 del ligando HAPTSC.

	Plano	Ángulo diedro (°)
HBIPSC	P ^I : C12 C18 C19 C110 C111 C112 N15 (rms=0.017)	P ^I ∧P ^{II} =24.13(0.10)
	P ^{II} : C11 C12 N11 N12 N13 O1 (rms=0.021)	P ^{II} ∧P ^{III} =33.31(0.17)
	P ^{III} : C12 C13 C14 C15 C16 C17 N14 (rms =0.008)	P ^I ∧P ^{III} =52.34(0.13)
	P ^{IV} : C22 C23 C24 C25 C26 C27 N24 (rms =0.008)	P ^{IV} ∧P ^V =32.05(0.19)
	P ^V : C21 C22 N21 N22 N23 O2 (rms =0.026)	P ^V ∧P ^{VI} =21.84(0.10)
	P ^{VI} : C22 C28 C29 C210 C211 C212 N25 (rms=0.005)	P ^{IV} ∧P ^{VI} =51.46(0.14)
$(H_2BIPSC)NO_3$	P ^I : C1 C2 C3 C8 N1 N2 N3 O1 (rms=0.021)	P ^I ∧P ^{II} =13.67(0.06)
	P ^{II} : C3 C4 C5 C6 C7 N4 (rms=0.005)	P ^I ∧P ^{III} :34.89(0.05)
	P ^{III} : C8 C9 C10 C11 C12 N5 (rms=0.015)	P ^{II} ∧P ^{III} :44.47(0.05)
Molécula 2 de HAPTSC	P ^I : C21 C22 C28 N21 N22 N23 S2 (rms = 0.0675)	P ^I ∧P ^{II} = 21.31(0.07)
	P ^{II} : C23 C24 C25 C26 C27 C22 N24 (rms = 0.0398)	

Tabla V.5 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del ligando HBIPSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O1 ⁱ	0.86	2.09	2.941(5)	171.7
N11-H11B...O2	0.86	2.20	2.820(5)	128.5
N11-H11B...N13	0.86	2.29	2.651(6)	105.5
N12-H12...N15	0.86	2.01	2.650(6)	130.4

ⁱ -x+1/2, -y-3/2, -z+1

Tabla V.5 (continuación)- Enlaces de hidrógeno (Å y °) del ligando HBIPSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N21-H21A...O2 ⁱⁱ	0.86	2.12	2.977(6)	177.7
N21-H21B...O1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.24	2.840(6)	127.0
N21-H21B...N23	0.86	2.29	2.654(6)	105.3
N22-H22...N25	0.86	2.00	2.642(6)	130.7
C19-H19...N14	0.93	2.57	2.962(6)	106
C29-H29...N24	0.93	2.53	2.947(7)	108
C110-H110...O2 ^{iv}	0.93	2.36	3.192(6)	149

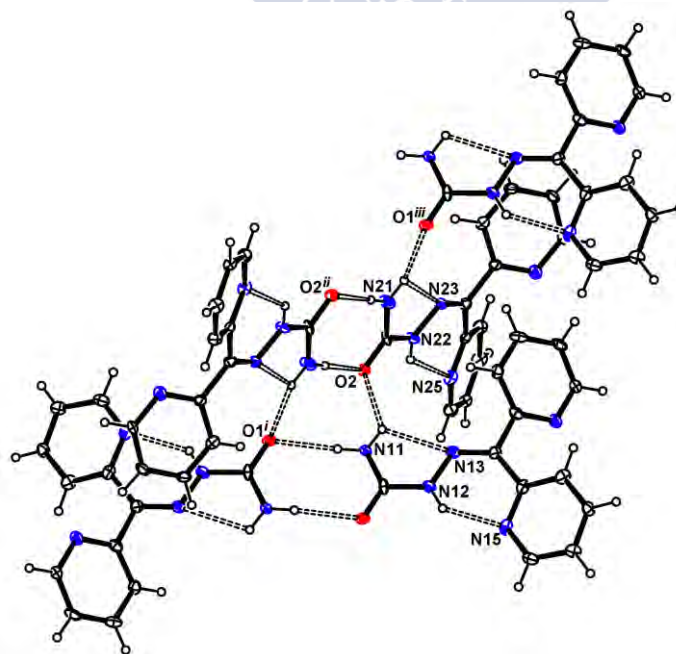
ⁱⁱ -x+1/2, -y-1/2, -z+1; ⁱⁱⁱ x, y+1, z; ^{iv} x, -y, 1/2+y.

Además del enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...N3 típico del resto semicarbazona, este ligando presenta otro enlace intramolecular entre el átomo N12 (N22) y el átomo de N piridínico N15 (N25). Los enlaces intermoleculares N11-H11A...O1ⁱ, N11-H11B...O2, N21-H21A...O2ⁱⁱ y N21-H21B...O1ⁱⁱⁱ generan el crecimiento de la estructura en cadenas infinitas paralelas al eje b. Estas cadenas podrían estar unidas a cadenas vecinas mediante interacciones débiles de tipo C-H... π (Tabla V.6), generándose así planos infinitos paralelos al plano (10 $\bar{1}$).

Tabla V.6 - Interacción de tipo C-H... π presente en la estructura del ligando HBIPSC.

Interacción	H...Cg(Å)	H-Perp(Å)	γ (°)	X-H...Cg(°)	X...Cg(Å)	X-H, Pi
C17-H17...Cg4	2.99	2.870	16.53	123	3.581(5)	49

Anillo(4): N25 C28 C29 C210 C211 C212. ^v 1-x, y, 3/2-z.

**Figura V.11** - Enlaces de hidrógeno del ligando HBIPSC.

Si además se tienen en cuenta los enlaces de hidrógeno no clásicos cuyos datos se recogen en la Tabla V.5, la estructura supramolecular del ligando HBIPSC puede ser descrita como una red tridimensional infinita (Figura V.12).

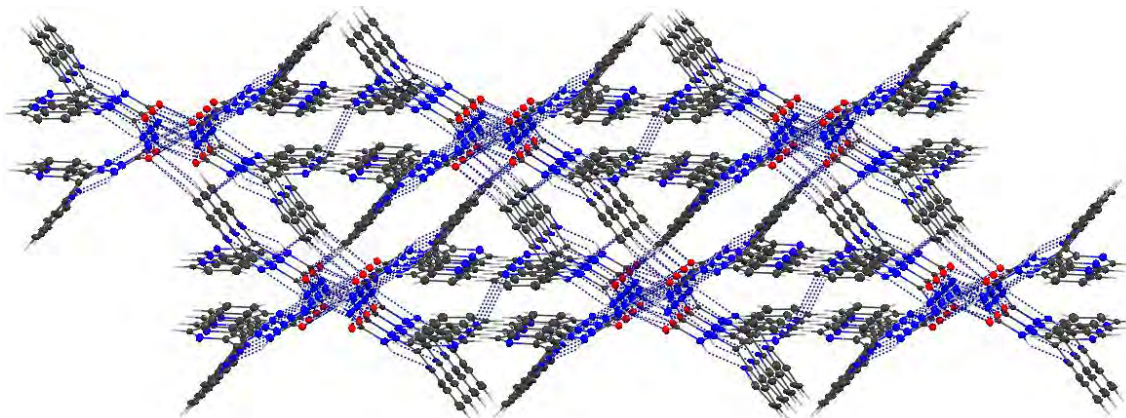


Figura V.12 - Estructura supramolecular del ligando HBIPSC.

En la Tabla V.7 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del ligando $(H_2BIPSC)NO_3$, y se representan en la Figura V.13.

Tabla V.7.- Enlaces de hidrógeno (Å y °) del ligando $(H_2BIPSC)NO_3$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O4 ⁱ	0.888(18)	2.129(18)	2.9544(16)	154.4(14)
N1-H1B...N3	0.888(17)	2.394(16)	2.7076(16)	101.0(12)
N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.888(17)	2.023(17)	2.8927(17)	166.1(15)
N2-H2...N5	0.86	2.07	2.7070(16)	130.5
N4-H4A...N3	0.86	2.29	2.6408(17)	104.8
N4-H4A...O2 ⁱⁱ	0.86	1.94	2.7554(14)	157.4
C5-H5...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.58	3.191(3)	124
C6-H6...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.190(3)	122
C6-H6...O3 ^{iv}	0.93	2.44	3.016(3)	120
C7-H7...O3 ^{iv}	0.93	2.46	3.033(2)	120
C7-H7...O4 ⁱⁱ	0.93	2.48	3.207(3)	135
C9-H9...O4 ^v	0.93	2.41	3.300(3)	159
C11-H11...O1 ^{vi}	0.93	2.53	3.442(3)	166

ⁱ -x+2, y-1/2, -z+1/2; ⁱⁱ -x+2, -y+1, -z+1; ⁱⁱⁱ x, y, 1+z; ^{iv} 2-x, -1/2+y, 3/2-z; ^v x, 3/2-y, 1/2+z; ^{vi} 1-x, 1/2+y, 1/2-z.

En esta estructura se presentan 3 enlaces de hidrógeno intramoleculares: el enlace típico N1-H...N3, el enlace entre el N2 y el átomo de nitrógeno imínico no protonado, y un tercer enlace con el átomo de nitrógeno piridínico protonado como dador y el N3 como aceptor. Como puede verse en la Figura V.13, todos los enlaces son intramoleculares o entre el ligando protonado y aniones nitrato generados por las operaciones de simetría i y ii , que actúan como puentes entre distintas moléculas del ligando. Estos puentes extienden la estructura formando cadenas infinitas (ver Figura V.14) paralelas al eje c . Estas cadenas se unen formando planos paralelos al plano bc mediante enlaces de hidrógeno no clásicos de tipo C-H...O, cuyos parámetros se detallan en la Tabla V.7. Finalmente, los enlaces de hidrógeno no clásicos C9-H9...O4^v y C11-H11...O1^{vi} unen estos planos apilados a lo largo del eje a , formando una red tridimensional como la que se muestra en la Figura V.15.

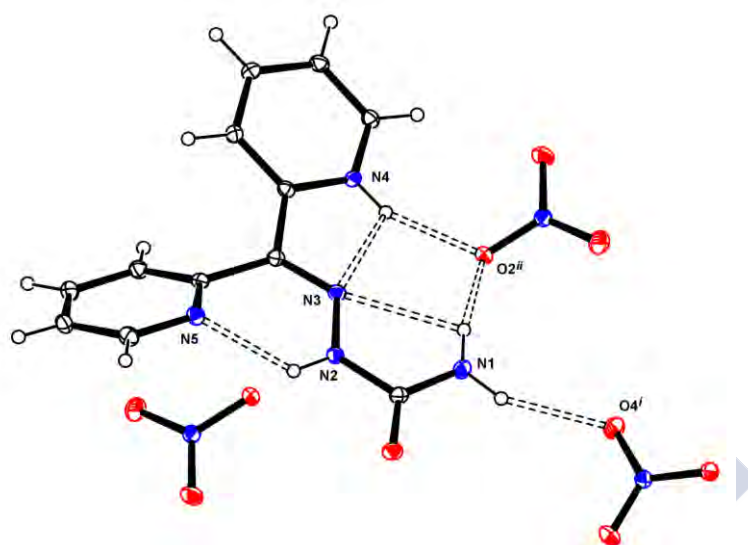


Figura V.13 - Enlaces de hidrógeno del ligando (H₂BIPSC)NO₃.

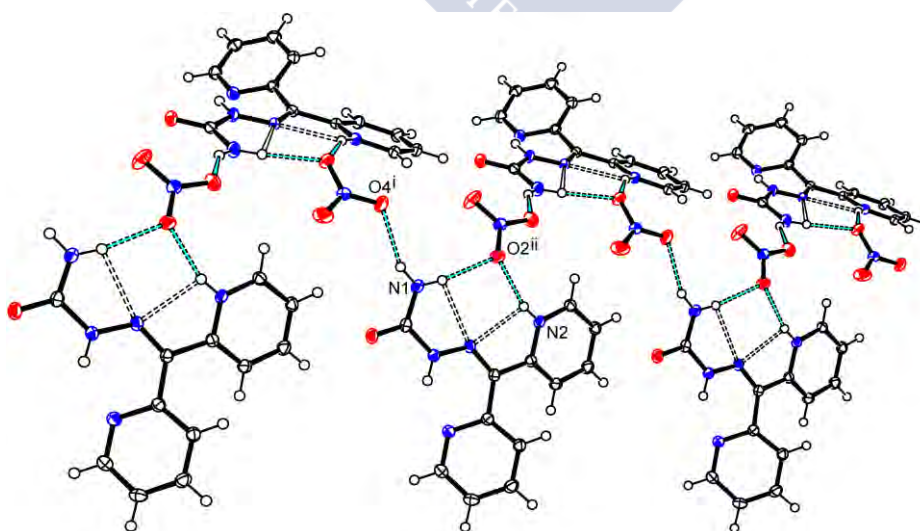


Figura V.14 - Cadenas paralelas al eje c de la estructura del ligando (H₂BIPSC)NO₃.

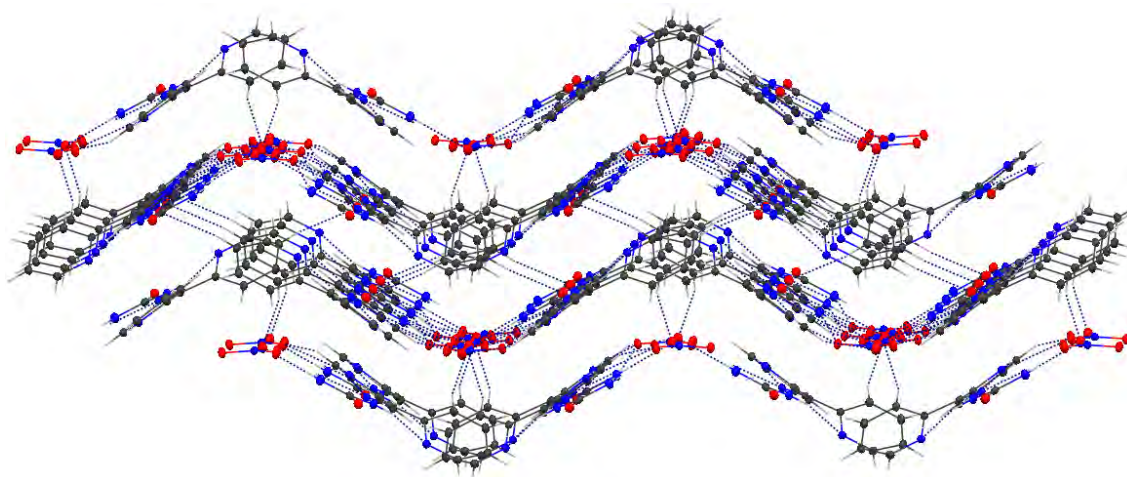


Figura V.15 - Estructura supramolecular del ligando (H₂BIPSC)NO₃.

En la Tabla V.8 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del ligando HAPTSC·1/2H₂O, y quedan representados en la Figura V.16.

Tabla V.8 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del ligando HAPTSC·1/2H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1W...S1 ⁱ	0.82(2)	2.53(2)	3.3299(16)	165(2)
O1W-H2W...N24 ⁱⁱ	0.83(3)	2.17(3)	2.9472(19)	158(2)
N11-H11A...N13	0.86	2.28	2.6293(18)	104.2
N11-H11A...S2 ⁱⁱⁱ	0.86	2.66	3.3775(17)	141.2
N11-H11B...O1W ⁱⁱⁱ	0.86	2.06	2.8847(18)	160.9
N12-H12...S2 ⁱ	0.86	2.62	3.4632(17)	168.8
N21-H21A...N23	0.86	2.25	2.6040(18)	104.8
N21-H21A...S1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.85	3.5492(19)	139.1
N21-H21B...N14 ^{iv}	0.86	2.15	2.9077(19)	147.4
N22-H22...S1 ⁱ	0.86	2.62	3.4620(17)	167.6

ⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ -x, -y+1, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, y-1/2, -z+3/2; ^{iv} x, -y+1/2, z+1/2.

Como puede apreciarse en la Tabla V.8, cada molécula de ligando de la unidad asimétrica actúa como dador de H en cuatro enlaces de hidrógeno diferentes (dos intramoleculares), que implican cinco moléculas de ligando y una molécula de agua generadas por las operaciones de simetría del grupo, mientras que el agua de cristalización de la unidad asimétrica actúa como dador en dos enlaces de hidrógeno más. Este complicado entramado de enlaces de hidrógeno hace que la estructura cristalina del compuesto crezca en las tres direcciones del espacio, generando una red

tridimensional como la representada en la Figura V.17, estabilizada además por una interacción de tipo π - π stacking, cuyos parámetros se detallan en la Tabla V.9.

Tabla V.9 - Interacciones de tipo π - π stacking presentes en la estructura de HAPTSC-1/2H₂O.

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg2-Cg2 ^{vi}	3.858(2)	0.00	26.85	26.85	3.442	3.442	1.742

Anillo(2): N24 C23 C24 C25 C26 C27. ^{vi} -x, -y, 1-z.

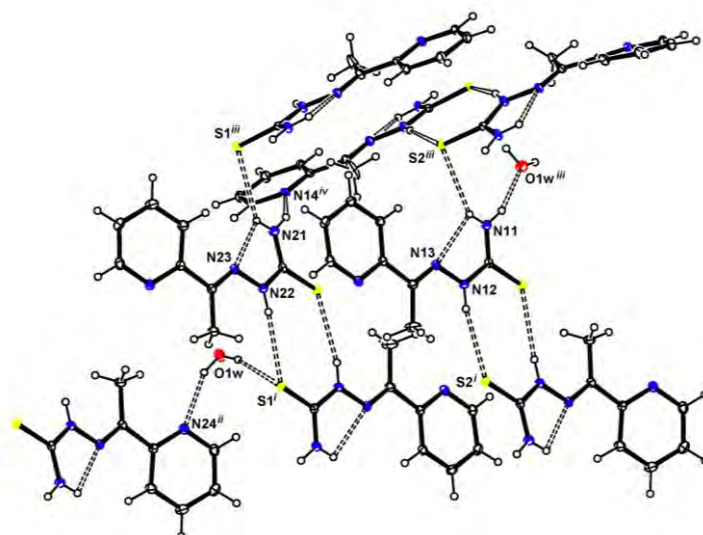


Figura V.16 - Enlaces de hidrógeno del compuesto HAPTSC-1/2H₂O.

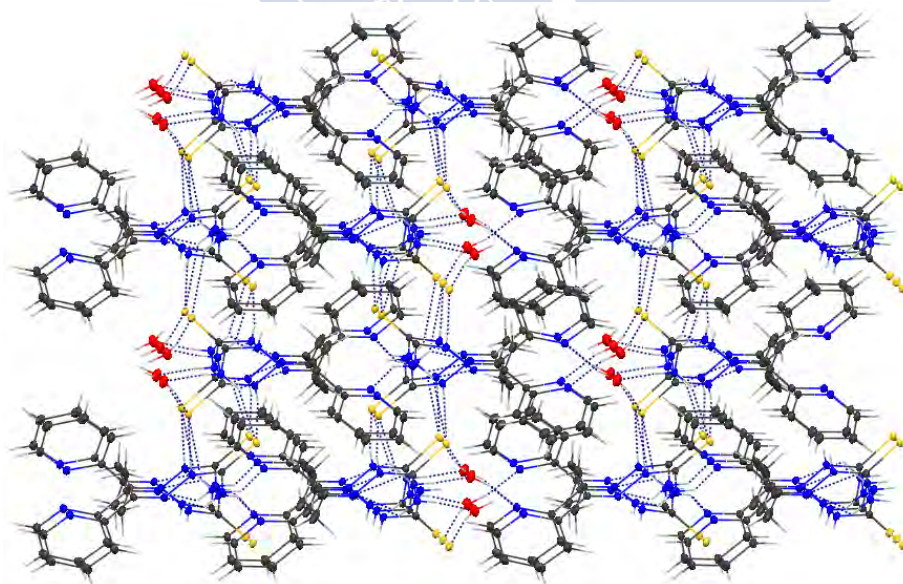


Figura V.17 - Estructura supramolecular del compuesto HAPTSC-1/2H₂O.

En la Tabla V.10 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del compuesto H₂DAPSC·MeOH. Como ya se adelantara al discutir las configuraciones de las cadenas

semicarbazona de este ligando, existen tres enlaces de hidrógeno intramoleculares en esta estructura. Además, dentro de la unidad asimétrica se establece un enlace de hidrógeno entre el ligando y la molécula de disolvente, y finalmente encontramos 5 enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Tabla V.10 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto $H_2DAPSC \cdot MeOH$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O2 ⁱ	0.88	2.09	2.945(3)	163.1
N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.88	2.44	2.993(3)	121.2
N1-H1B...N3	0.88	2.34	2.684(4)	103.1
O1S-H4S...O1 ⁱⁱⁱ	0.97(4)	1.94(4)	2.852(4)	156(5)
N2-H2...N4	0.88	1.92	2.610(3)	134.7
N6-H6A...O1 ⁱ	0.88	2.03	2.894(3)	166.7
N7-H7A...O2 ^{iv}	0.88	2.21	2.998(3)	148.1
N7-H7B...O1S	0.88	2.21	3.021(4)	153.4
N7-H7B...N5	0.88	2.33	2.679(3)	103.6

ⁱ-x+1,-y+1,-z+2; ⁱⁱx-1,y,z; ⁱⁱⁱ-x+1,-y+1,-z+1; ^{iv}-x+2,-y+1,-z+1

Las interacciones N1-H...O2ⁱ y N6-H...O1ⁱ forman dímeros como el que se muestra en la Figura V.18, disponiéndose ambas moléculas en un mismo plano, y dejando un espacio entre ellas en el cual se ubican los grupos -C11H₃. Estos dímeros se unen entre sí mediante los enlaces O1S-H...O1ⁱⁱⁱ y N7-H7B...O1S, formando cadenas infinitas paralelas al eje c, como se ilustra en la Figura V.18, donde se han resaltado dichos enlaces.

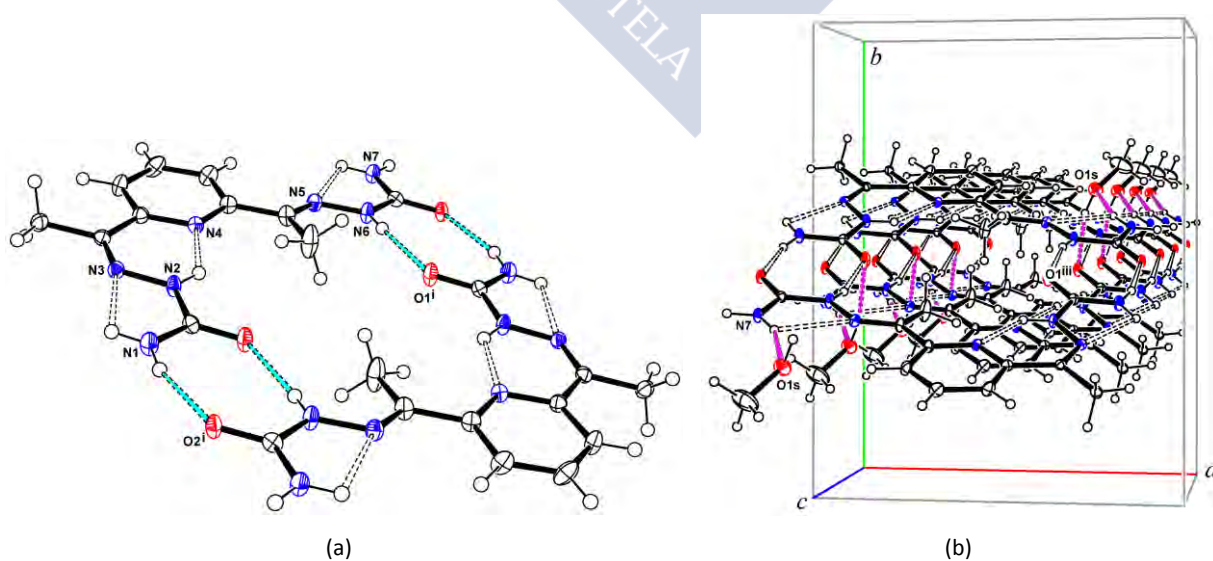


Figura V.18 - (a) Dímeros y (b) cadenas formados por enlaces de hidrógeno en la estructura de $H_2DAPSC \cdot MeOH$.

Finalmente, los enlaces $N1-H1B\cdots O2^{ii}$ y $N7-H7A\cdots O2^{iv}$ unen las mencionadas cadenas formando planos infinitos paralelos al plano ac, como se muestra en la Figura V.19. Puede entonces describirse la estructura supramolecular del ligando $H_2DAPSC\cdot MeOH$ como un apilamiento de planos infinitos paralelos al eje ac (estabilizados por interacciones débiles de tipo $C-H\cdots\pi$, cuyos parámetros se recogen en la Tabla V.11).

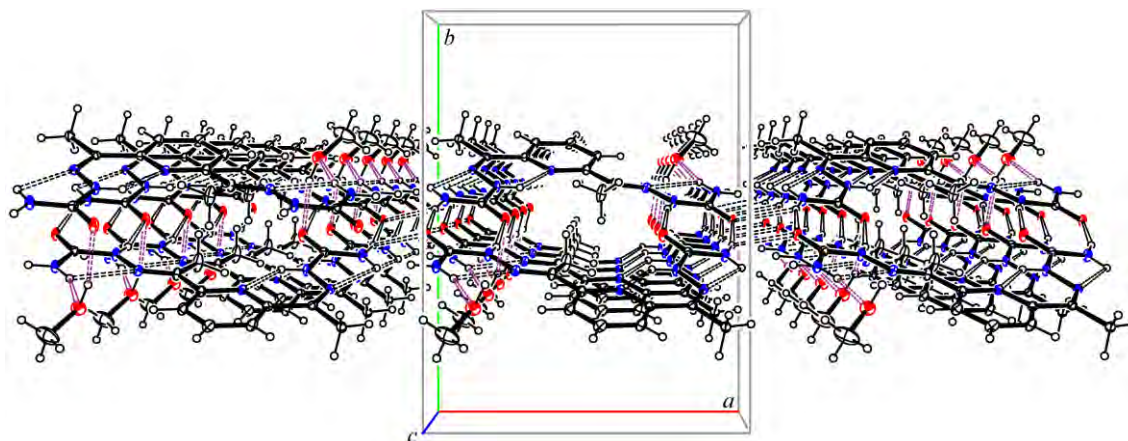


Figura V.19 - Organización en capas infinitas paralelas al plano ac, presentes en la estructura del compuesto $H_2DAPSC\cdot MeOH$.

Tabla V.11 - Interacciones de tipo $C-H\cdots\pi$ (Å y °) presentes en la estructura de $H_2DAPSC\cdot MeOH$.

X-H \cdots Cg(J)	H \cdots Cg	H-Perp	Gamma	X-H \cdots Cg	X \cdots Cg	X-H,Pi
C5-H5 \cdots Cg1 ^v	2.85	2.771	13.15	140	3.607(4)	41
C11-H11A \cdots Cg1 ⁱⁱⁱ	2.93	2.852	13.21	149	3.784(5)	58

^v x, 3/2-y, -1/2+z; ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

En la Tabla V.12 se recogen los enlaces de hidrógeno del compuesto $H_2DAPTSC$, y se representan en la Figura V.20.

Tabla V.12 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto $H_2DAPTSC$.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	<(DHA)
N1-H1A \cdots S2 ⁱ	0.86	2.64	3.354(4)	140.7
N1-H1A \cdots N3	0.86	2.27	2.621(5)	104.3
N1-H1B \cdots S2 ⁱⁱ	0.86	2.65	3.406(4)	148.0
N2-H2 \cdots N4	0.86	1.97	2.631(4)	133.1
N7-H7A \cdots N5	0.86	2.25	2.602(4)	104.8
N6-H6A \cdots S1 ⁱⁱ	0.86	2.94	3.398(3)	115.3
N7-H7B \cdots S1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.99	3.558(4)	125.1

ⁱ x-1, y+1, z+1; ⁱⁱ -x+2, -y, -z+2; ⁱⁱⁱ x+1, y, z-1.

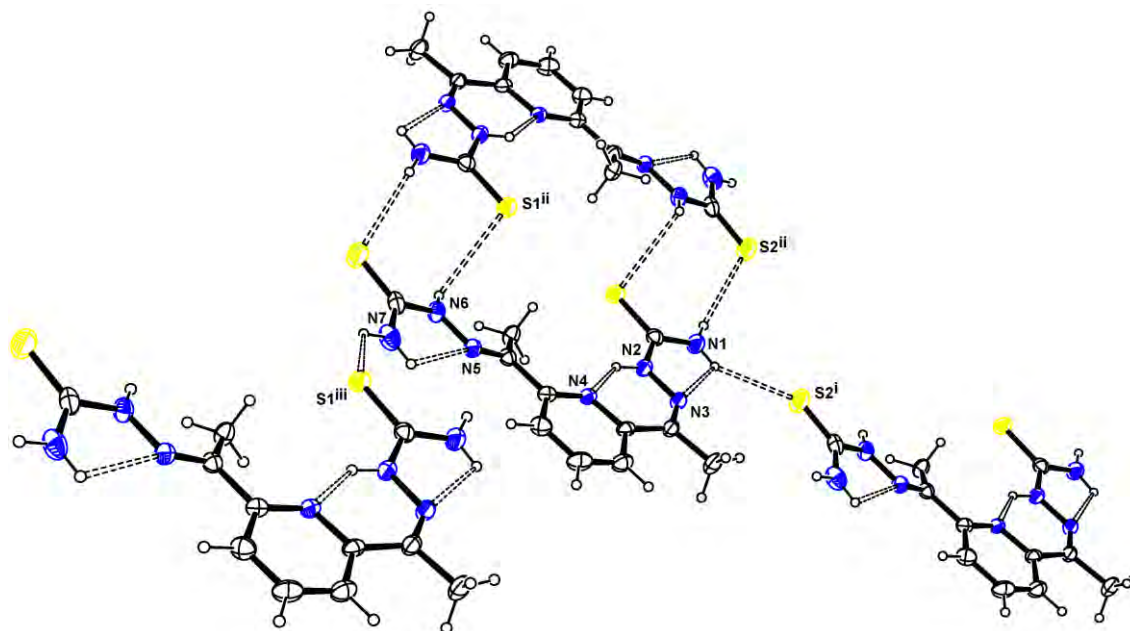


Figura V.20 - Enlaces de hidrógeno intermoleculares del compuesto H₂DAPTSC.

Como puede observarse en dicha figura, en esta estructura hay cuatro enlaces intermoleculares. Dos de estos enlaces (N1-H1B...S2ⁱⁱ y N6-H6A...S1ⁱⁱ) generan dímeros “escalonados”, cuyos miembros se ubican en planos paralelos separados 3.3 Å.

Por su parte, los enlaces N1-H1A...S2ⁱ y N7-H7B...S1ⁱⁱⁱ unen estos dímeros en bicapas infinitas paralelas al plano (101), como se ilustra en la Figura V.21.

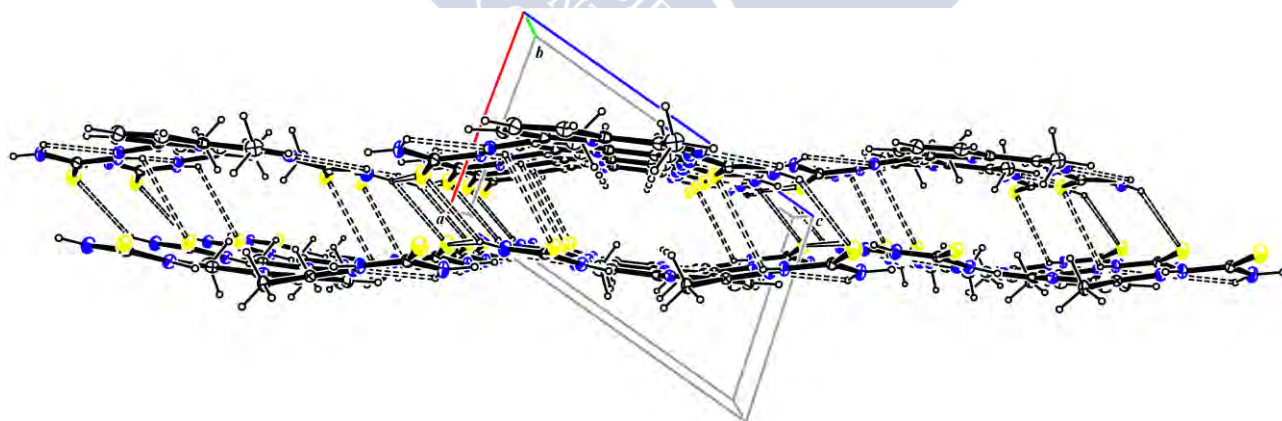


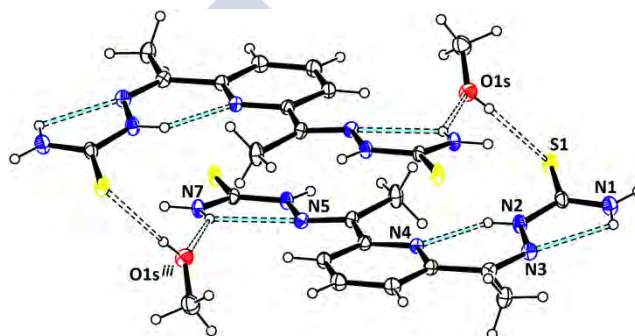
Figura V.21 - Estructura en bicapas infinitas paralelas del compuesto H₂DAPTSC.

En la Tabla V.13 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del compuesto H₂DAPTSC·MeOH. Como puede apreciarse en dicha tabla y en la Figura V.22, en esta estructura hay 3 enlaces de hidrógeno intramoleculares; en la misma figura se puede observar también como los enlaces N7-H...O1Sⁱⁱⁱ y O1S-H...S1 asocian dos moléculas del ligando en pares puenteados por dos moléculas de MeOH.

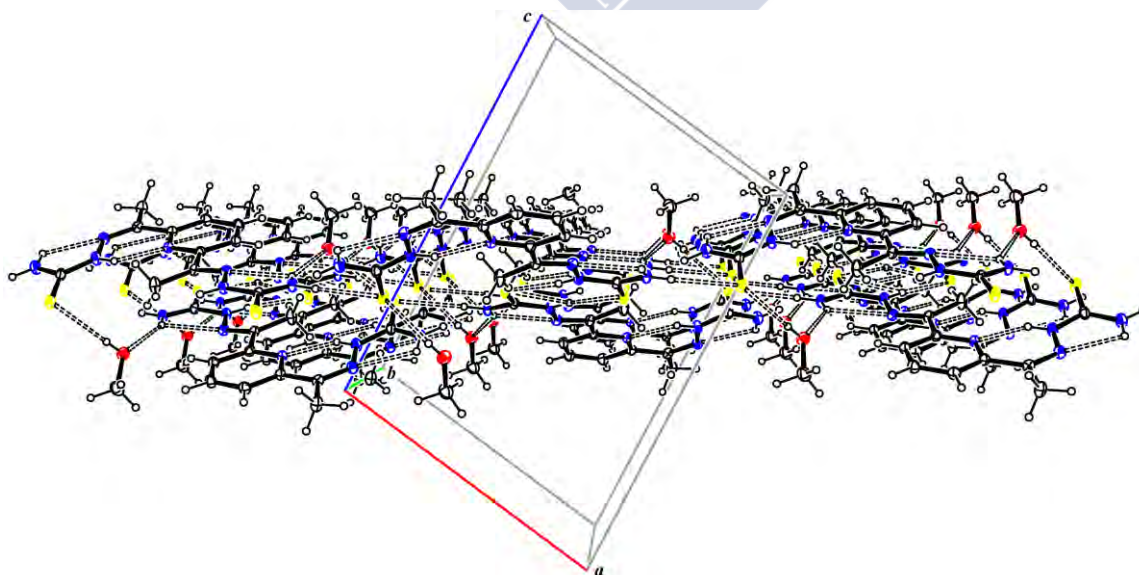
Tabla V.13 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto H₂DAPTSC·MeOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...N3	0.86	2.26	2.622(4)	105.6
N1-H1B...S2 ⁱ	0.86	2.53	3.384(3)	172.6
N2-H2...N4	0.86	1.96	2.640(4)	134.6
N6-H6A...S2 ⁱⁱ	0.86	2.65	3.498(3)	171.0
N7-H7A...N5	0.86	2.30	2.649(4)	104.4
N7-H7A...O1s ⁱⁱⁱ	0.86	2.29	3.031(4)	144.4
N7-H7B...S1 ^{iv}	0.86	2.57	3.431(3)	177.8
O1S-H11...S1	0.74(5)	2.51(5)	3.235(4)	170(5)

ⁱ x-1, -y+1/2, z-1/2; ⁱⁱ -x+2, -y+1, -z; ⁱⁱⁱ -x+2, -y, -z; ^{iv} x+1, -y+1/2, z+1/2.

**Figura V.22** - Asociación de moléculas del ligando puenteadas por moléculas de MeOH mediante enlaces de hidrógeno del compuesto H₂DAPTSC·MeOH.

Finalmente, los enlaces N1-H1B...S2ⁱ, N6-H6A...S2ⁱⁱ y N7-H7B...S1^{iv} extienden la estructura para generar planos infinitos como el representado en la Figura V.23, paralelos al plano ($\bar{1}02$).

**Figura V.23** - Estructura en planos infinitos del compuesto H₂DAPTSC·MeOH.

V.2.2- Estructura cristalina de complejos de Ga(III) y ligandos derivados de la piridina

V.2.2.1 - Estructura cristalina del compuesto $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$

En la Figura V.24 se representa el contenido de la unidad asimétrica del compuesto $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$ (XIII), donde H_2BIPSC^+ es la semicarbazona de la 2,2'-bipiridilcetona protonada. Se trata de una sal, donde la carga de las dos moléculas orgánicas protonadas se ve compensada por la presencia en la estructura de los aniones cloruro y $[\text{GaCl}_4]$. En la Tabla V.14 se recogen los datos cristalográficos y de refinado para este compuesto, y en la Tabla V.15 se recogen las longitudes y ángulos de enlace más relevantes del mismo, comparadas con los parámetros correspondientes de la estructura cristalina estudiada para el ligando libre y el nitrato del ligando protonado. Los ángulos de enlace $\text{Cl}(i)\text{-Ga-Cl}(j)$ (con $i, j = 1,2,3,4$) del compuesto (XIII) varían entre $107.84(2)^\circ$ y $110.79(2)^\circ$, en buen acuerdo con la geometría tetraédrica del anión tetraclorogalato.

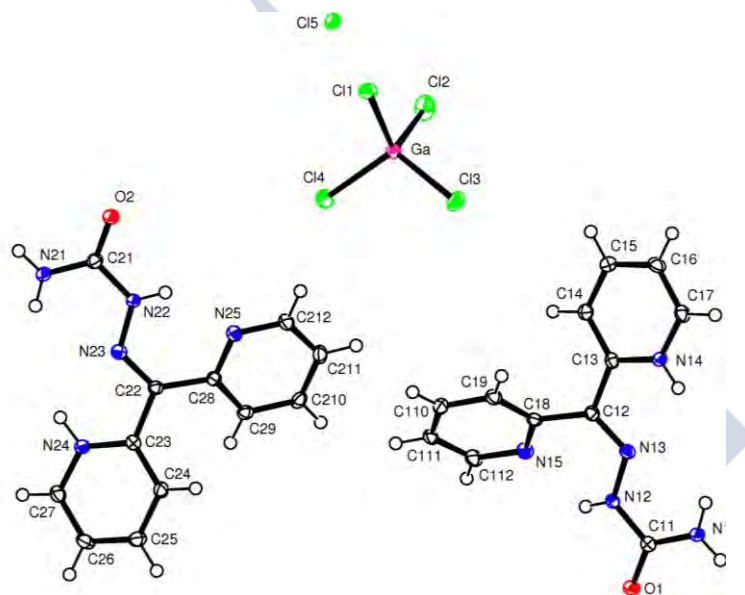


Figura V.24 - Contenido de la unidad asimétrica del compuesto $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$ (XIII).

Tabla V.14 - Datos cristalográficos y de refinado del compuesto $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$ (XIII).

Fórmula	$\text{GaC}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{N}_{10}\text{O}_2$	Z	2
Masa Molecular	731.50	D_{calc} (Mg/m^3)	1.658
T (K)	100.0(1)	μ (mm^{-1})	1.439
λ (Å)	0.71073	F(000)	740
Sistema Cristalino	Triclínico	Dimensiones (mm)	0.48 x 0.47 x 0.24
Grupo Espacial	P-1	Intervalo θ ($^\circ$)	2.13 a 27.19
a (Å)	10.164(2)	Intervalos en h, k, l	-12,13;-13,13;0,19
b (Å)	10.827(2)	No. reflex. medidas	24943
c (Å)	15.123(3)	No. reflex. únicas	6451
α ($^\circ$)	80.875(4)	R_{int}	0.0278
β ($^\circ$)	84.221(3)	R	0.0235
γ ($^\circ$)	63.157(3)	R_w	0.0604
V (Å³)	1465.4(6)	G.O.F.	1.095

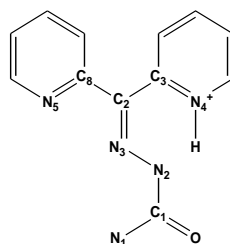
Las distancias Ga-Cl varían entre 2.164(5) y 2.187 (6) Å, valores ligeramente mayores al valor medio de 2.161±0.002 encontrado para el enlace Ga-Cl en tetraclorogalatos recogidos en la base de datos CSD^[8].

Comparando las longitudes de enlace relevantes en las tres estructuras, vemos que las diferencias son despreciables para casi todos los enlaces. Si acaso, encontramos ligeras variaciones para algunos de estos parámetros al comparar la estructura del ligando libre con las estructuras de los ligandos protonados.

Tabla V.15 - Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace relevantes en el ligando libre y protonado en las estructuras del compuesto (XIII), HBIPSC y (H₂BIPSC)(NO₃), y parámetros del anión [GaCl₄]⁻ en (XIII).

	H ₂ BIPSC ⁺ en (XIII)		H ₂ BIPSC ⁺ en	HBIPSC			[GaCl ₄] ⁻ en (XVII)
	Moléc. 1	Moléc. 2	(H ₂ BIPSC)NO ₃	Moléc. 1	Moléc. 2		
C1-O	1.2349(19)	1.2310(19)	1.2305(15)	1.226(6)	1.220(5)	Ga-Cl1	2.1636(5)
C1-N1	1.322(2)	1.332(2)	1.3359(16)	1.342(6)	1.319(6)	Ga-Cl2	2.1873(6)
C1-N2	1.387(2)	1.393(2)	1.3919(15)	1.381(6)	1.378(6)	Ga-Cl3	2.1644(5)
N2-N3	1.3390(18)	1.3418(18)	1.3446(14)	1.382(5)	1.375(5)	Ga-Cl4	2.1778(5)
C2-N3	1.294(2)	1.302(2)	1.2976(15)	1.277(6)	1.288(6)		
C2-C3	1.471(2)	1.483(2)	1.4817(16)	1.504(7)	1.498(7)		
C2-C8	1.489(2)	1.483(2)	1.4932(16)	1.492(7)	1.501(7)		
C3-N4	1.354(2)	1.3537(19)	1.3585(15)	1.345(6)	1.332(6)		
C8-N5	1.353(2)	1.3521(19)	1.3502(15)	1.324(6)	1.333(6)		
O-C1-N1	125.86(15)	125.45(14)	125.42(11)	124.1(4)	124.1(4)	Cl1-Ga-Cl2	107.84(2)
O-C1-N2	117.16(14)	117.36(14)	117.63(11)	119.7(5)	119.1(4)	Cl1-Ga-Cl3	110.20(2)
N1-C1-N2	116.98(14)	117.19(13)	116.95(10)	116.1(4)	116.7(4)	Cl1-Ga-Cl4	109.35(2)
C1-N2-N3	121.91(13)	121.26(13)	121.87(10)	119.4(4)	119.5(4)	Cl2-Ga-Cl3	109.76(2)
N2-N3-C2	118.94(13)	119.96(13)	119.56(10)	119.0(4)	119.5(4)	Cl2-Ga-Cl4	108.84(2)
N3-C2-C3	114.75(13)	113.13(13)	113.81(10)	113.0(4)	112.9(4)	Cl3-Ga-Cl4	110.79(2)
N3-C2-C8	125.53(13)	127.42(13)	126.33(10)	127.2(5)	127.7(4)		
C2-C3-N4	117.57(13)	117.63(13)	117.17(10)	115.6(4)	116.6(4)		
C2-C8-N5	115.65(14)	116.18(13)	115.78(10)	117.1(4)	115.2(4)		
C3-C2-C8	119.69(13)	119.39(13)	119.87(9)	119.9(4)	119.4(4)		

Esquema de numeración:



Lo mismo sucede con los ángulos de enlace. Por otra parte, las configuraciones entorno a los enlaces C1-N2 y C2-N3 en los ligandos protonados del compuesto XIII también se mantienen invariables respecto de las configuraciones halladas para las dos moléculas del ligando protonado en el compuesto (H₂BIPSC)NO₃. Todo esto indica que la presencia de los aniones [GaCl₄]⁻ y Cl⁻ en la estructura cristalina del compuesto (XIII) no afecta a la estructura del ligando protonado, lo cual es coherente con la ausencia de interacciones fuertes entre dichos aniones y el catión H₂BIPSC⁺.

En la Tabla V.16 se recogen los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del compuesto (XIII), y en la Figura V.25 se representan los enlaces de hidrógeno clásicos. En dicha figura se aprecia cómo los enlaces N11-H...O2ⁱⁱ y N21-H...O1^{iv} unen las moléculas de H₂BIPSC⁺ en dímeros.

Tabla V.16 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto (XIII).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N24-H24...Cl5 ⁱ	0.915(18)	2.231(19)	3.0771(15)	153.6(15)
N11-H11A...O2 ⁱⁱ	0.86	2.03	2.8819(18)	170.5
N11-H11B...Cl5 ⁱⁱⁱ	0.86	2.66	3.4730(15)	157.8
N11-H11B...N13	0.86	2.35	2.6959(19)	104.1
N12-H12...N15	0.78(2)	2.18(2)	2.747(2)	130.5(19)
N14-H14...Cl5 ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.39(2)	3.1402(15)	145.8(18)
N14-H14...N13	0.86(2)	2.34(2)	2.6567(18)	102.3(15)
N21-H21A...O1 ^{iv}	0.86	2.12	2.9321(18)	156.3
N21-H21B...Cl5 ⁱ	0.86	2.54	3.3496(15)	156.8
N21-H21B...N23	0.86	2.37	2.7059(19)	103.5
N22-H22...N25	0.83(2)	2.01(2)	2.649(2)	133.8(18)
C29-H29...Cl3 ^v	0.93	2.81	3.678(2)	155
C211-H211...Cl1 ^v	0.93	2.80	3.653(2)	152

ⁱ x-1, y-1, z; ⁱⁱ x-1, y+1, z+1; ⁱⁱⁱ x-1, y, z+1; ^{iv} x+1, y-1, z-1; ^v -x, 1-y, 1-z.

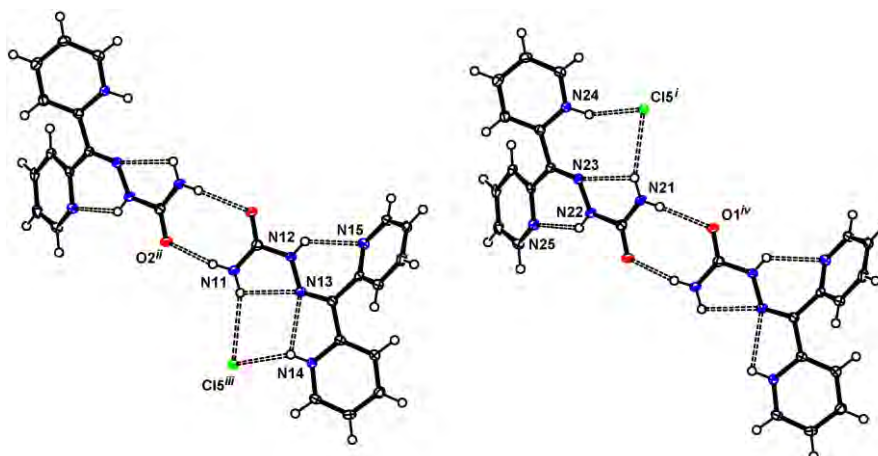


Figura V.25 - Enlaces de hidrógeno clásicos en el compuesto (XIII).

Como puede observarse en la Figura V.26, hay cuatro enlaces de hidrógeno que tienen al anión Cl^- como aceptor; puede decirse que los dímeros antes descritos se unen entre sí a través de estos “puentes Cl^- ”, formando cadenas infinitas paralelas al eje a .

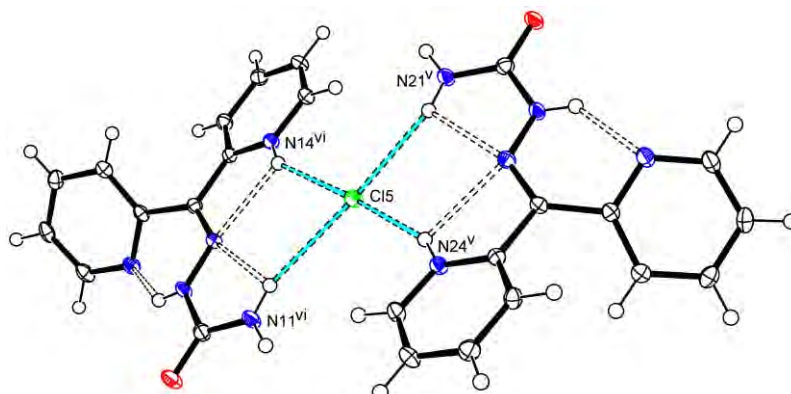


Figura V.26 - Enlaces de hidrógeno del compuesto (XIII) en los que el Cl^- actúa como aceptor. v $1+x, 1+y, z$; vi $1+x, y, -1+z$.

Entre estas cadenas se ubican los aniones $[\text{GaCl}_4]^-$. La presencia de estos aniones parece estabilizar la estructura supramolecular del compuesto a través de enlaces de hidrógeno no clásicos $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ (los parámetros de dos de ellos, que vinculan moléculas de H_2BIPSC^+ pertenecientes a la misma cadena, se recogen en la Tabla V.16; es posible que existan al menos 3 enlaces más de tipo $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$, asociando a través del mismo anión $[\text{GaCl}_4]^-$ moléculas de la semicarbazona protonada pertenecientes a cadenas diferentes, como se muestra en la Figura V.27). De esta manera, podría decirse que los aniones $[\text{GaCl}_4]^-$ contribuyen a la formación de planos infinitos paralelos entre sí (como se muestra en la Figura V.28) y paralelos al plano $(01\bar{1})$. Esta estructura supramolecular se ve reforzada por la existencia de interacciones de tipo π - π stacking entre anillos piridínicos pertenecientes a planos contiguos (cuyos parámetros se detallan en la Tabla V.17).

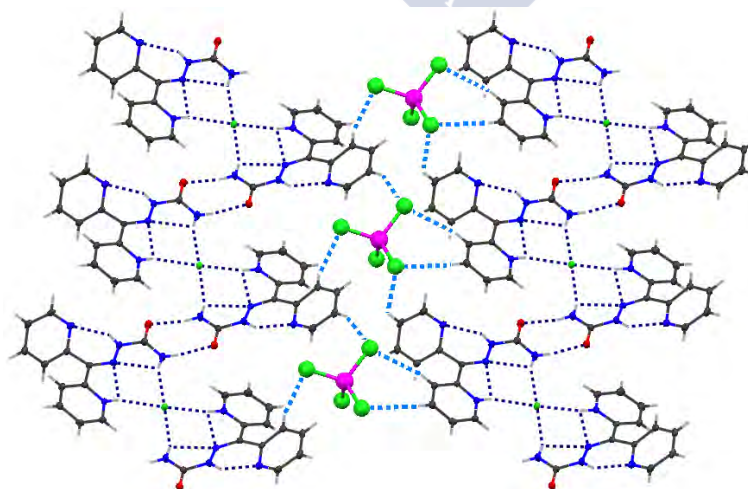


Figura V.27 - Posibles interacciones no clásicas de tipo $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ asociadas al anión $[\text{GaCl}_4]^-$ en la estructura del compuesto (XIII).

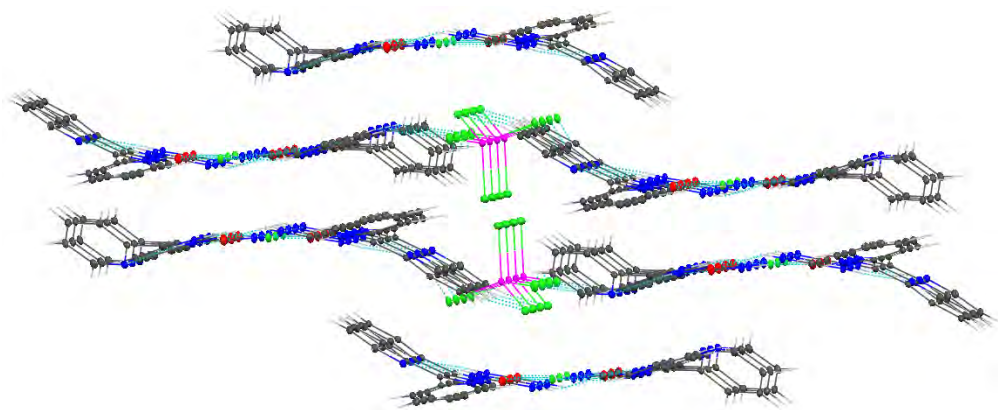


Figura V.28- Estructura supramolecular del compuesto (XIII).

Tabla V.17 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (XIII).

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg1-Cg3 ^v	4.0839(13)	9.85	31.61	26.87	3.643	3.478	
Cg3-Cg1 ^v	4.0840(13)	9.85	26.87	31.61	3.478	3.643	
Cg4-Cg4 ^{vi}	3.7741(12)	0.00	32.20	32.20	3.193	3.193	2.011

Anillo(1): N14 C13 C14 C15 C16 C17; Anillo(3): N24 C23 C24 C25 C26 C27; Anillo(4): N25 C28 C29 C210 C211 C212. ^v -x, 1-y, 1-z; ^{vi} -x, -y, 1-z

V.2.2.2 - Estructura cristalina del complejo [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O

En la Figura V.29 se muestra el contenido de la unidad asimétrica del compuesto [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O (XIV), y en la Tabla V.18 se recogen los datos cristalográficos y de refinado de la estructura cristalina.

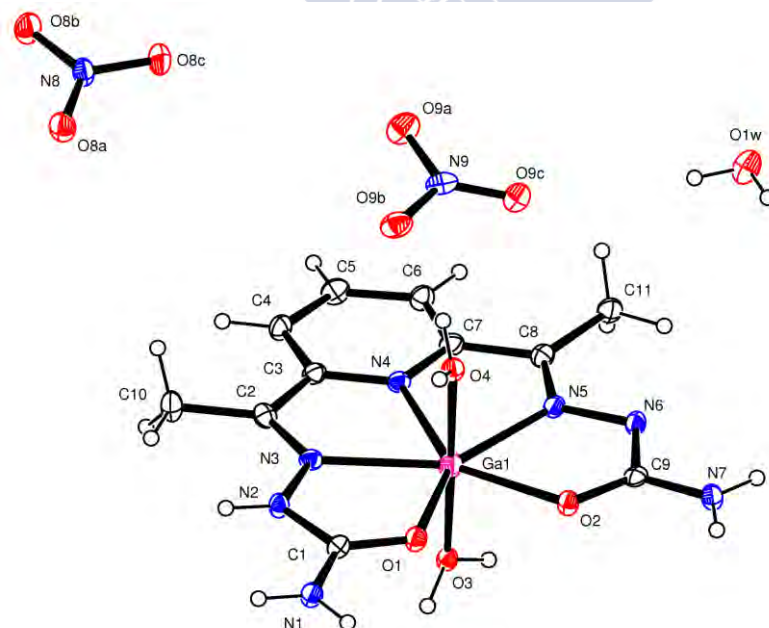
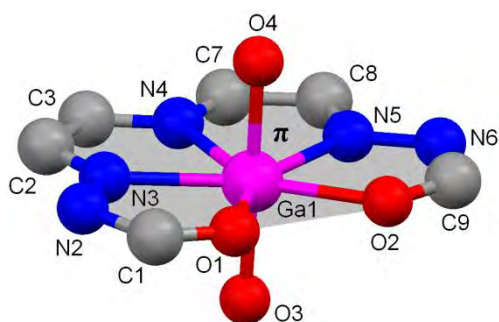


Figura V.29 - Unidad asimétrica del compuesto [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O (XIV).

Tabla V.18 - Datos cristalográficos y de refinado del compuesto (XIV).

Fórmula	C ₁₁ H ₁₄ Ga N ₉ O ₁₁	Z	2
Masa Molecular	518.03	D_{calc.} (Mg/m³)	1.800
T (K)	120.0(1)	μ (mm⁻¹)	1.521
λ (Å)	0.71069	F(000)	524
Sistema Cristalino	Triclínico	Dimensiones (mm)	0.10 x 0.08 x 0.06
Grupo Espacial	P-1	Intervalo θ (°)	1.93 a 23.27
a (Å)	7.934(5)	Intervalos en h, k, l	-8,8; -12,12; 0,13
b (Å)	11.589(5)	No. reflex. medidas	17488
c (Å)	11.761(5)	No. reflex. únicas	2722
α (°)	109.293(5)	R_{int}	0.0819
β (°)	103.809(5)	R	0.0694
γ (°)	99.462(5)	R_w	0.1889
v (Å³)	955.6(8)	G.O.F.	1.104

La Figura V.29 muestra que la unidad asimétrica del compuesto (XIV) contiene el complejo catiónico [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂]²⁺, dos aniones NO₃⁻ y una molécula de agua de cristalización. En el complejo catiónico, el Ga(III) se halla en un entorno de tipo N₃O₄ (Figura V.30), formado por el ligando H₂DAPSC monodesprotonado (por pérdida del H enlazado al N6) y dos moléculas de agua coordinadas al metal, con geometría de bipirámide pentagonal apenas distorsionada. Este tipo de entorno e índice de coordinación es muy inusual para el Ga(III); la literatura recoge un sólo compuesto de Ga(III) con índice de coordinación 7, como ya se ha mencionado en la introducción de esta memoria (apartado I.1.2), el catena-[bis(μ₂-bifenil-2,2'-dicarboxilato)-(μ₂-tereftalato)-bis(1,10-fenantrolina)-di-galio(III) monohidratado] ^[9]. Este índice de coordinación tan elevado es posible debido a que se trata de un ligando bis-semicarbazona coordinado de modo pentadentado al metal, dando lugar a la formación de 4 anillos quelato contiguos (de 5 miembros cada uno) en un arreglo planar que permite una gran estabilización por deslocalización de la carga. Este arreglo planar se representa en la Figura V.30.



π:O1 C1 N2 N3 C2 C3 N4 C7 C8 N5 N6 C9 O2 Ga1 (rms=0.0503)

Figura V.30- Sistema de anillos quelato en torno al Ga(III) en el compuesto (XIV).

El plano π de la Figura V.30 forma un ángulo diedro de $89.96^\circ(0.12)$ con el plano que contiene a los átomos N(4), O(3), O(4) y Ga(1) (rms=0.0081).

En las Tablas V.19 y V.20 se detallan las longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) relevantes en la estructura cristalina de este compuesto.

Tabla V.19 - Longitudes de enlace (Å) relevantes en la estructura del compuesto (XIV).

enlace	Longitud de enlace (Å)	enlace	Longitud de enlace (Å)
Ga1-O1	2.091(4)	C2-N3	1.273(7)
Ga1-O2	2.157(4)	C2-C3	1.473(7)
Ga1-O3	1.897(4)	C3-N4	1.349(7)
Ga1-O4	1.938(4)	C7-N4	1.335(7)
Ga1-N3	2.211(5)	C7-C8	1.480(8)
Ga1-N4	2.198(4)	C8-N5	1.279(7)
Ga1-N5	2.185(5)	N5-N6	1.388(6)
C1-N1	1.321(7)	C9-N6	1.358(7)
C1-O1	1.263(6)	C9-N7	1.336(7)
C1-N2	1.362(7)	C9-O2	1.263(6)
N2-N3	1.367(6)		

Tabla V.20 - Ángulos de enlace ($^\circ$) relevantes en la estructura del compuesto (XIV).

Parámetro	Ángulo	Parámetro	Ángulo	Parámetro	Ángulo	Parámetro	Ángulo
O1-Ga1-O2	74.46(13)	O3-Ga1-O4	178.45(14)	O1-C1-N1	122.7(5)	N4-C7-C8	114.1(4)
O1-Ga1-O3	91.51(15)	O3-Ga1-N3	92.44(16)	O1-C1-N2	119.6(5)	C7-C8-N5	112.5(5)
O1-Ga1-O4	86.98(15)	O3-Ga1-N4	91.79(16)	N1-C1-N2	117.6(5)	C8-N5-N6	120.1(4)
O1-Ga1-N3	72.84(14)	O3-Ga1-N5	92.59(16)	C1-N2-N3	114.5(4)	N5-N6-C9	111.9(4)
O1-Ga1-N4	142.73(15)	O4-Ga1-N3	86.77(16)	N2-N3-C2	123.1(4)	N6-C9-N7	115.2(5)
O1-Ga1-N5	146.68(16)	O4-Ga1-N4	89.19(15)	N3-C2-C3	112.6(5)	N6-C9-O2	122.4(5)
O2-Ga1-O3	93.66(15)	O4-Ga1-N5	88.87(16)	C2-C3-N4	114.6(4)	N7-C9-O2	122.5(5)
O2-Ga1-O4	86.29(15)	N3-Ga1-N4	69.93(16)	C3-N4-C7	121.1(4)		
O2-Ga1-N3	146.86(15)	N3-Ga1-N5	139.89(16)				
O2-Ga1-N4	142.23(15)	N4-Ga1-N5	70.15(16)				
O2-Ga1-N5	72.28(14)						

En el apartado V.2.1 se discutió la estructura del ligando H₂DAPSC-MeOH. En la Tabla V.21 se comparan las longitudes de los enlaces más relevantes del ligando libre con las correspondientes al complejo (XIV).

Tabla V.21- Longitudes de enlace (Å) relevantes del ligando H₂DAPSC en el ligando libre y en el complejo (XIV).

	H ₂ DAPSC	HDAPSC ⁻ en (XIV)		H ₂ DAPSC	HDAPSC ⁻ en (XIV)
C1-N1	1.329(4)	1.321(7)	C9-N7	1.324(4)	1.336(7)
C1-O1	1.248(3)	1.263(6)	C9-O2	1.250(3)	1.263(6)
C1-N2	1.360(4)	1.362(7)	C9-N6	1.371(4)	1.358(7)
N2-N3	1.366(3)	1.367(6)	N5-N6	1.372(3)	1.388(6)
C2-N3	1.292(4)	1.273(7)	C8-N5	1.282(4)	1.279(7)
C2-C3	1.493(4)	1.473(7)	C7-C8	1.483(4)	1.480(8)

Como era de esperar, las distancias C-O de los dos restos semicarbazona aumentan al pasar del ligando libre al ligando coordinado en el catión complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Además, se observa cierta disminución en la longitud de los enlaces imínicos, principalmente en la cadena que no se desprotona. Por otra parte, la pérdida del H sobre N5 influye sobre los parámetros de la cadena a la que pertenece. Así, se produce una disminución en la longitud del enlace C9-O2 y un aumento de la longitud del enlace N5-N6 que no se aprecian en los parámetros correspondientes de la cadena no desprotonada. Nótese como en el resto no desprotonado, la variación del enlace imínico es importante, al contrario de lo que sucede para el mismo enlace en la cadena desprotonada, aunque esta diferencia parece estar justificada por la mayor longitud del enlace C2=N3 en el ligando libre, relacionada con la existencia en el mismo del enlace de hidrógeno intramolecular N2-H...N4, que podría estar debilitando el enlace imínico.

Se pueden destacar algunas características del catión complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$:

- Si comparamos las distancias de enlace del ligando presente en este complejo con complejos análogos del mismo ligando con otros metales^[11-14] vemos que las longitudes de enlace del ligando no presentan variaciones significativas, independientemente de la naturaleza y tamaño de los cationes involucrados, y del grado de desprotonación del ligando. También es de destacar la diferencia entre las longitudes de enlace Ga-O y Ga-N de este complejo con las encontradas para el compuesto [bis-(2-acetilpiridina-N,N-dimetil-semicarbazonato)-N,N,O-galio(III)] hexafluorofosfato^[10]. En el caso de $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, dichas distancias son mayores, probablemente debido a la rigidez del ligando; en cambio, en el complejo con la semicarbazona derivada de la 2-acetilpiridina, la coordinación a dos ligandos tridentados permite que las distancias metal-O/N se parezcan más a los valores medios hallados en la base CSD^[8].
- Las distancias Ga-O en este complejo están en el rango usual, salvo para el enlace Ga-O2, cuya longitud es algo mayor que el valor medio encontrado en la base CSD^[8] (1.946 Å), y mayor también que todas las longitudes de enlaces entre Ga(III) y un átomo de O de un grupo carbonílico en los complejos incluidos en esta memoria. Comparando entre sí las distancias Ga-O de este complejo,

vemos que la longitud de los enlaces entre el metal y las moléculas de agua de las posiciones axiales es marcadamente menor que la de los enlaces del Ga(III) con los átomos de oxígeno de los restos semicarbazona.

- También es mayor la longitud de los enlaces Ga-N en este complejo catiónico que el valor medio hallado en la CSD^[8] (2.149 Å) y que la longitud de los enlaces Ga-N en el resto de los complejos incluidos en esta memoria.

- Casi todos los ángulos entre átomos del ligando que forman parte de los anillos quelato muestran una desviación del ángulo ideal correspondiente a su hibridación, y esta desviación busca disminuir las distancias Ga-O y Ga-N. Este efecto parece estar directamente relacionado con el tamaño del ion metálico. En la Figura V.31 se muestra una vista perpendicular al plano ecuatorial del entorno de coordinación de 4 complejos mononucleares del ligando H₂DAPSC: [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂]²⁺, [Zn(H₂DAPSC)(H₂O)₂]²⁺^[11], [Bi(DAPSC)(H₂O)]⁺^[12] y [Pb(H₂DAPSC)Cl₂]. En estos compuestos, los radios iónicos de los metales involucrados siguen la serie Ga³⁺ ≈ Zn²⁺ < Bi³⁺ < Pb²⁺^[15]; observando la Figura V.31, vemos que la suma de los ángulos interiores de los anillos quelato que forma el ligando en cada caso sigue la misma tendencia, al igual que la distancia O1····O2.

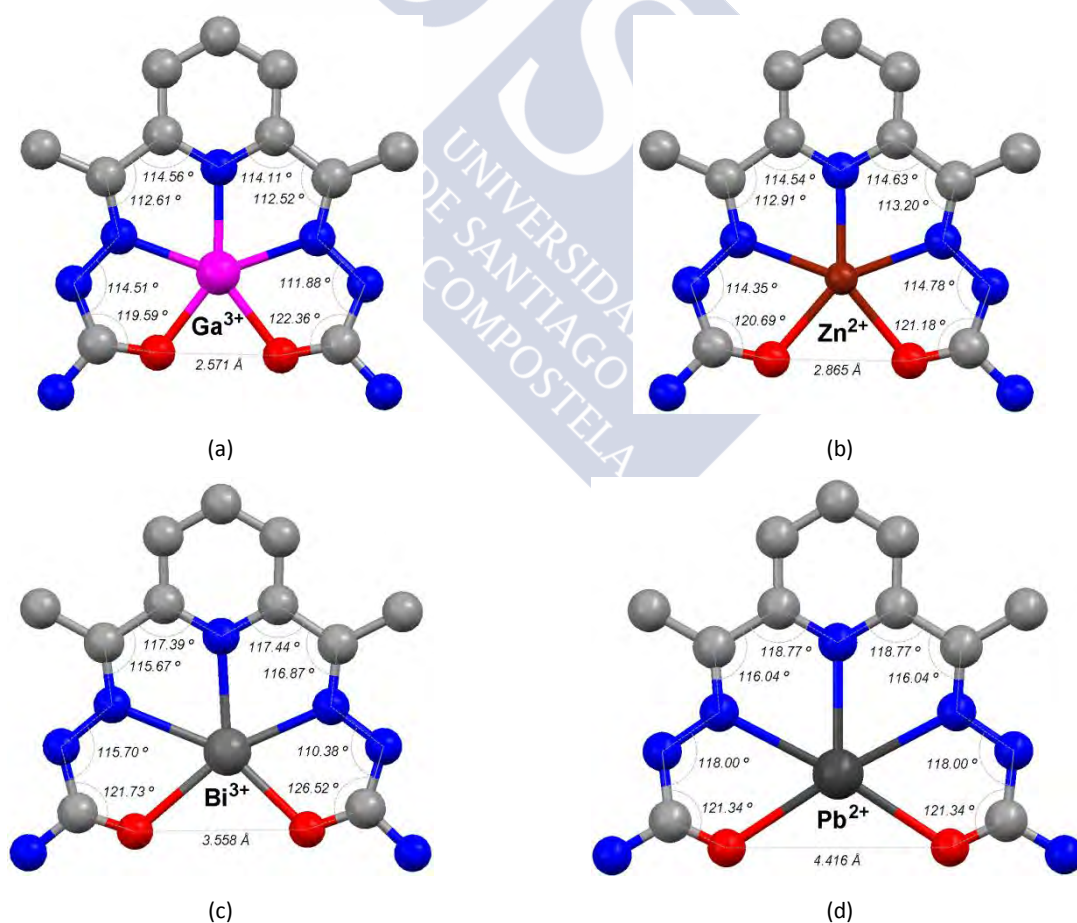


Figura V.31- Ángulos de enlace relevantes del ligando en los entornos de coordinación de los cationes complejos (a) [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂]²⁺, (b) [Zn(H₂DAPSC)(H₂O)₂]²⁺, (c) [Bi(DAPSC)(H₂O)]⁺ y del complejo neutro (d) [Pb(H₂DAPSC)Cl₂].

- Aunque el número de coordinación ha de tener alguna influencia sobre los aspectos que acabamos de analizar, estos podrían deberse principalmente a la rigidez del ligando. Si bien éste es capaz de variar sus parámetros para coordinar cationes de distintos tamaños, impone sobre las longitudes y ángulos de enlace centrados en el metal unas restricciones que pueden provocar valores inusuales (en comparación con las interacciones metal-O y metal-N en el resto de complejos incluidos en esta memoria) en las longitudes y/o ángulos de enlace del entorno de coordinación del metal en cuestión.

- Otra característica notable en el compuesto (XIV) es la escasa diferencia que hay en las longitudes de los enlaces del resto semicarbazona monodesprotonado y el resto que conserva el H sobre el N2. Esto puede deberse a la gran deslocalización de la carga que permite el sistema aromático del ligando, a diferencia de lo que sucede con los otros complejos de esta memoria en que los ligandos de un mismo complejo tienen distinta carga, como [Ga(HCBSC)(CBSC)], [Ga(H α OFSC)(α OFSC)], [Ga(H₂DBZBSC)(HDBZBSC)] y [Ga(H α OFTSC)(α OFTSC)].

En cuanto a las configuraciones del ligando en este complejo, vemos que estas han cambiado respecto del ligando libre, en la Tabla V.22 se recogen las configuraciones del ligando en H₂DAPSC·MeOH y [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂]²⁺.

Tabla V.22 - Configuraciones relevantes de H₂DAPSC y HDAPSC⁻ en el complejo (XIV).

	C3-C2	C2-N3	C1-N2	C7-C8	C8-C5	C9-N6
H ₂ DAPSC	Z	Z	E	E	E	E
HDAPSC ⁻ en (XIV)	Z	E	Z	Z	E	Z

Como ya se comentara en el apartado V.2.1, las configuraciones que presentan los restos semicarbazona del ligando libre posibilitan la formación de tres enlaces de hidrógeno intramoleculares, con la estabilización que esto conlleva. En cambio, para actuar como quelante pentadentado en el complejo (XIV), las configuraciones del ligando deben cambiar de la manera detallada en la Tabla V.22.

En la Tabla V.23 se detallan los enlaces de hidrógeno presentes en este compuesto..

Tabla V.23 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto (XIV).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.14	2.996(6)	174.2
N1-H1A...O2 ^j	0.86	2.58	3.089(5)	118.6
N1-H1B...O8B ⁱⁱ	0.86	2.02	2.866(6)	166.6
O1W-H1W...O8A ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.32(6)	2.954(6)	130(7)

Tabla V.23 (continuación) - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto (XIV).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1W...O8C ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.34(2)	3.190(6)	174(7)
N2-H2...O8A ⁱⁱ	0.86	2.06	2.915(6)	174.7
O1W-H2W...O9A ⁱⁱⁱ	0.85(2)	2.12(2)	2.963(6)	175(9)
O1W-H2W...O9B ⁱⁱⁱ	0.85(2)	2.45(7)	3.053(6)	128(7)
O3-H3A...O8C ^{iv}	0.84(2)	2.24(3)	3.041(6)	161(5)
O3-H3B...N6 ^v	0.86(2)	1.80(4)	2.635(5)	165(12)
O4-H4A...O9B	0.84(2)	1.77(2)	2.599(5)	166(6)
O4-H4B...O1W ^{vi}	0.84(2)	1.78(3)	2.591(5)	163(6)
N7-H7A...O8B ^{vii}	0.86	1.93	2.792(6)	175.4

ⁱ -x+1, -y, -z+2; ⁱⁱ -x+2, -y, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ^{iv} x, y, z+1; ^v -x+1, -y+1, -z+2; ^{vi} x, y-1, z; ^{vii} x-1, y, z+1; ^{viii} x-1, y, z.

Como se ilustra en la Figura V.32, los enlaces N(1)-H(1A)...O(1)⁽ⁱ⁾ y N(1)-H(1A)...O(2)⁽ⁱ⁾ unen dos cationes complejos $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ formando unidades diméricas. Localmente, la carga de estos dímeros se estabiliza por la presencia en su entorno de cuatro aniones nitrato, vinculados al dímero por enlaces de hidrógeno que involucran también a las moléculas de agua de cristalización. Se forman así conjuntos virtualmente planos, de estequiometría $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4$, como se representa en la Figura V.33.

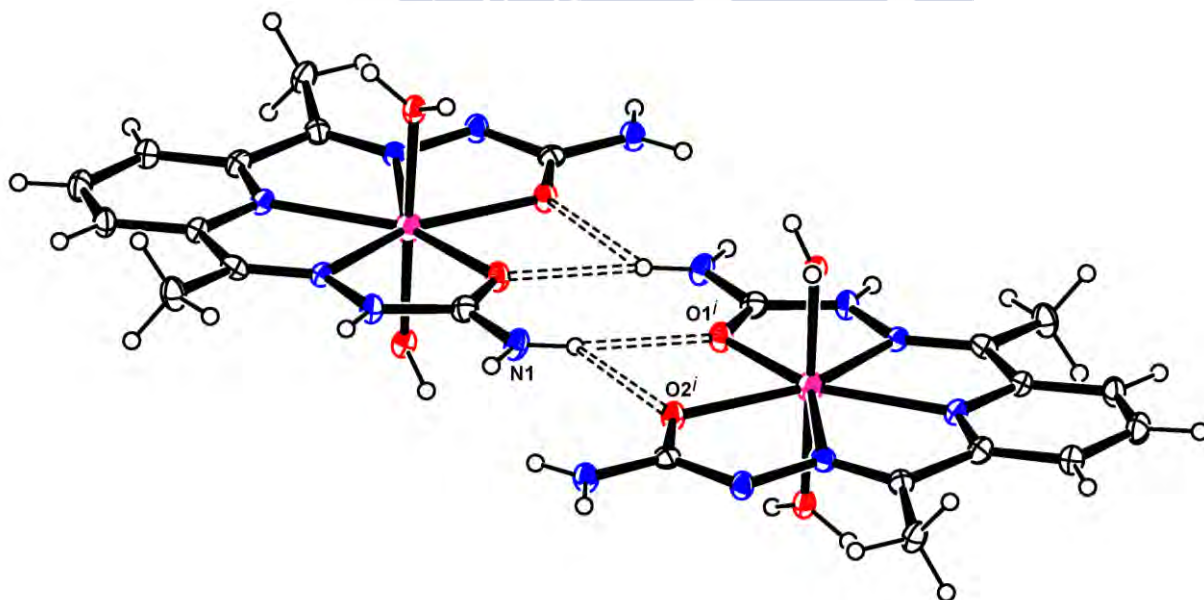


Figura V.32 - Dímeros del catión complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ formados por enlaces de hidrógeno en la estructura (XIV).

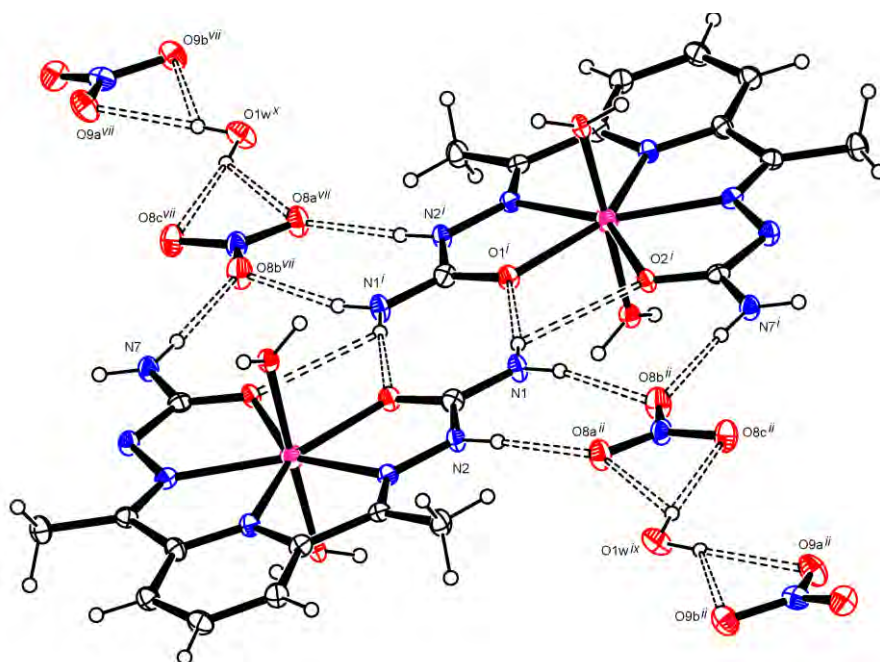


Figura V.33 - Unidad $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4$, formada por enlaces de hidrógeno. $^i_x 1+x, y-1, z;$
 $^x -x, 1-y, 2-z.$

Estas unidades se disponen en planos paralelos al plano (112), y como se muestra en la Figura V.34, no interactúan con otras unidades del mismo plano. Sin embargo, unidades pertenecientes a planos contiguos se ven vinculadas a través de enlaces de hidrógeno que involucran a las moléculas de agua coordinadas al metal. Así, vemos en la Figura V.35 cómo una de las moléculas de agua coordinadas al átomo metálico, rotulada como O3, establece un enlace de hidrógeno con un nitrato y otro con una molécula de complejo de un plano distinto al suyo, mientras que la otra molécula de agua coordinada al Ga(III), rotulada como O4, establece solo dos enlaces de hidrógeno (con un anión y una molécula de agua de cristalización pertenecientes al plano más cercano, distinto a aquel al que pertenece, como se muestra en la Figura V.36).

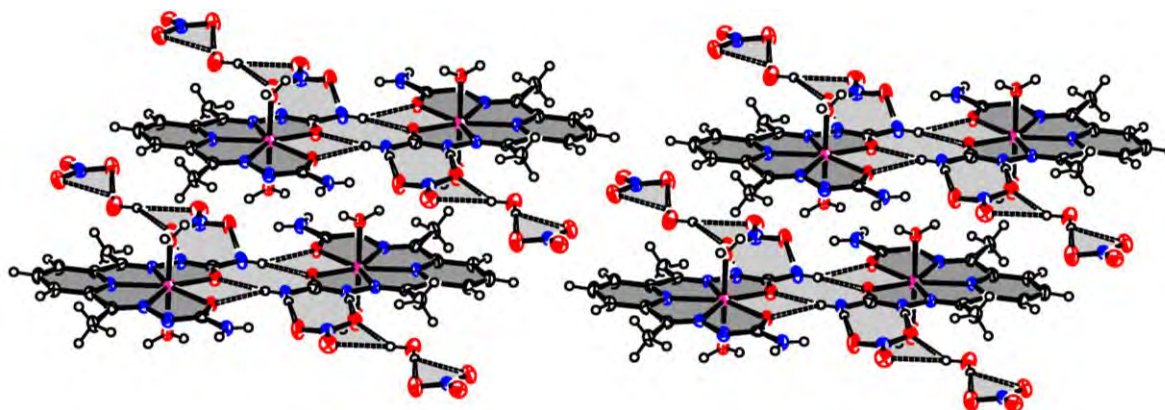


Figura V.34 - Arreglo planar, paralelo al plano (112), de unidades $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4$ en el complejo (XIV).

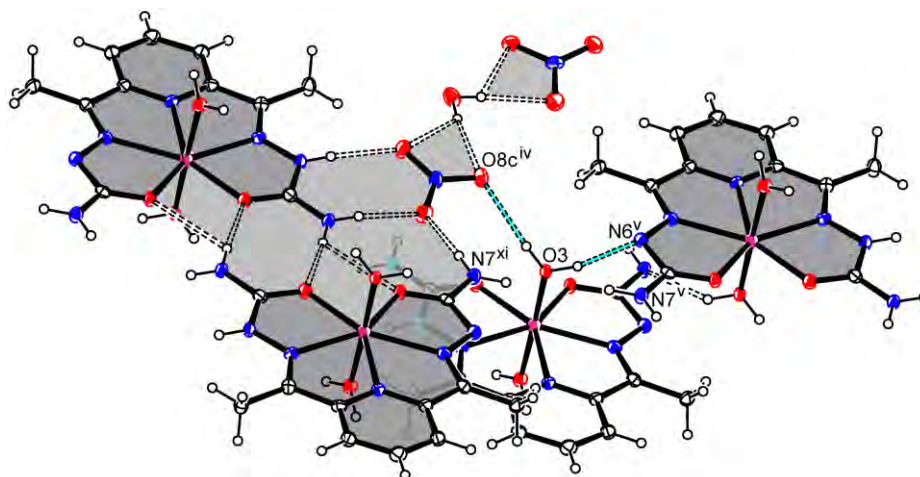


Figura V.35 - Enlaces de hidrógeno que involucran al átomo O3 en el complejo (XIV).

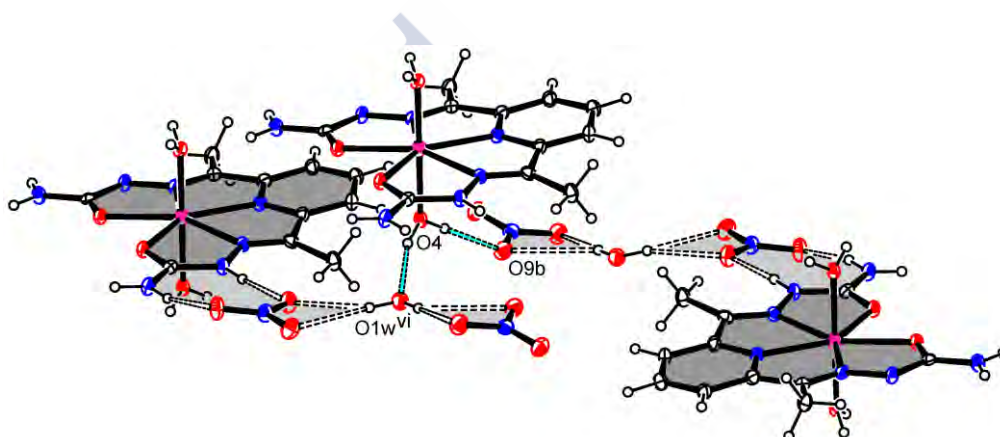


Figura V.36 - Enlaces de hidrógeno que involucran al átomo O4 en el complejo (XIV).

Los trece enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de este compuesto generan una red tridimensional representada en la Figura V.37.

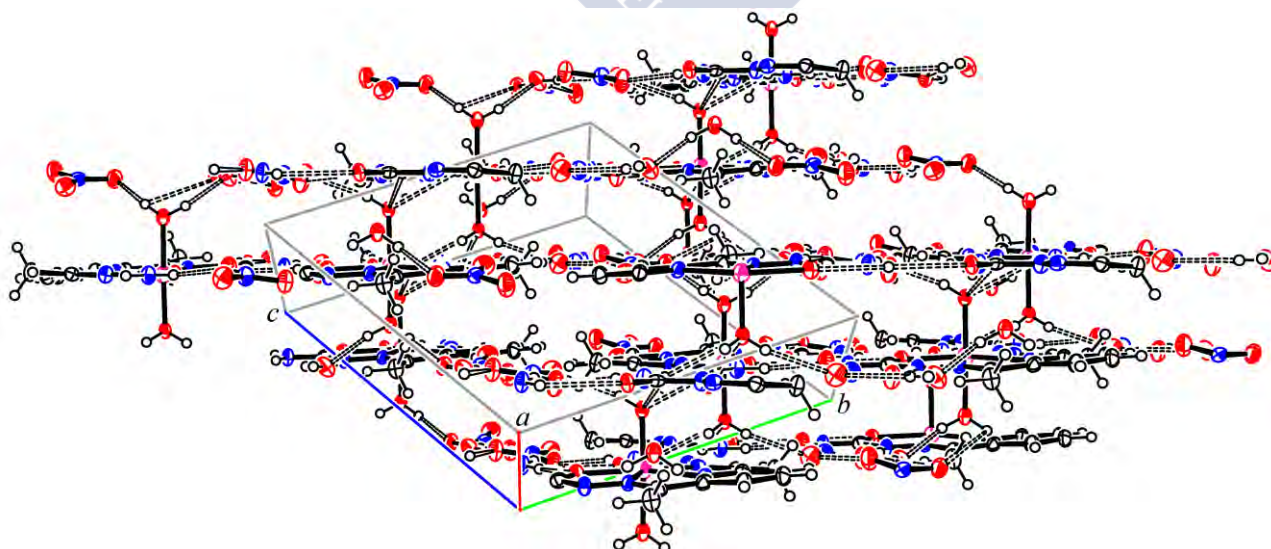


Figura V.37 - Estructura supramolecular del compuesto (XIV).

V.2.2.3 – Estructura cristalina de complejos de Ga(III) con la tiosemicarbazona de la 2-acetilpiridina

En este apartado discutiremos las características más relevantes en la estructura de dos complejos de Ga(III) con la tiosemicarbazona de la 2-acetilpiridina (HAPTSC). Aunque la estructura cristalina de estos dos complejos, $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]^{[16]}$ (XV) y $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3^{[17]}$ (XVI) fue publicada anteriormente, su estructura no fue discutida en profundidad, ni se presentaron estudios de dichos compuestos en disolución. En las Figuras V.38 y V.39 se muestra el contenido de la unidad asimétrica de dichos compuestos.

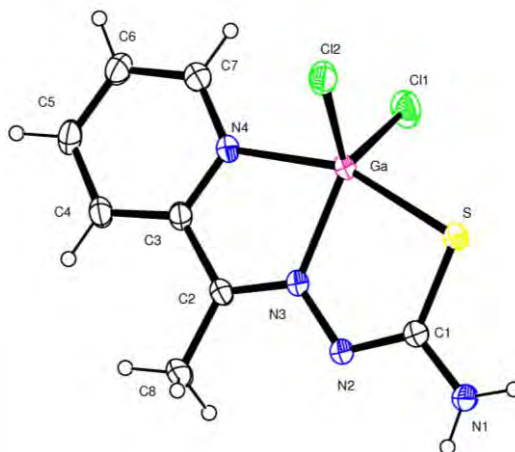


Figura V.38 - Unidad asimétrica del compuesto $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$ (XV).

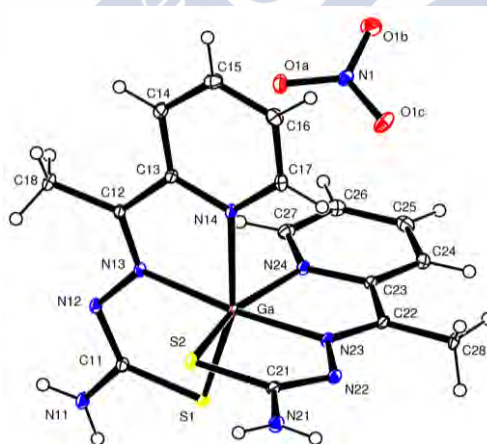


Figura V.39 - Unidad asimétrica del compuesto $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$ (XVI).

La unidad asimétrica del compuesto (XV) contiene sólo una molécula del complejo neutro $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$. En este complejo, el átomo de Ga(III) se encuentra pentacoordinado, con un entorno de tipo N_2SCl_2 , con geometría de bipirámide trigonal distorsionada. El metal se une a dos átomos de N del ligando monodesprotonado (el N piridínico y el N imínico del resto tiosemicarbazona), al átomo de S del resto carbotioamida, y a dos aniones cloruro, que completan la carga.

Como puede apreciarse en la Figura V.39, la unidad asimétrica del compuesto (XVI) contiene una unidad del complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]^+$ y un anión NO_3^- . En este complejo catiónico el

Ga(III) se encuentra coordinado por dos tiosemicarbonatos monodesprotonados, que coordinan al metal por medio del N piridínico, el N imínico y el átomo de S. Así, en este complejo el metal se halla en un entorno octaédrico distorsionado, de tipo N_4S_2 .

En la Tabla V.24 se recogen los datos cristalográficos y de refinado de estas dos estructuras.

Tabla V.24 - Datos cristalográficos y de refinado de los complejos (XV) y (XVI).

	(XV)	(XVI)		(XV)	(XVI)
Fórmula	$C_8 H_9 Cl_2 Ga N_4 S$	$C_{16} H_{18} Ga N_9 O_3 S_2$	Z	8	4
Masa Molecular	333.88	518.23	D_{calc} (Mg/m^3)	1.848	1.702
T (K)	293(2)	100.0(1)	μ (mm^{-1})	2.888	1.608
λ (Å)	0.71069	0.71069	F(000)	1328	1056
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Dimensiones (mm)	0.58 x 0.46 x 0.17	0.15 x 0.11 x 0.06
Grupo Espacial	C2/c	P2 ₁ /c	Intervalo θ (°)	2.44 a 28.00	1.75 a 30.54
a (Å)	16.274(5)	11.710(5)	Intervalos en h, k, l	-21,11; -13,13; -20,21	-16,16; 0,13; 0,25
b (Å)	10.300(5)	9.697(5)	No. reflex. medidas	7313	63505
c (Å)	16.345(5)	17.910(5)	No. reflex. únicas	2799	6190
α (°)	90.000	90.000	R_{int}	0.0281	0.0578
β (°)	118.854(5)	95.903(5)	R	0.0256	0.0352
γ (°)	90.000	90.000	R_w	0.0637	0.0757
v (Å³)	2399.6(16)	2022.9(15)	G.O.F.	0.954	1.056

En las Tablas V.25 y V.26 se recogen las longitudes y ángulos de enlace relevantes para los compuestos (XV) y (XVI).

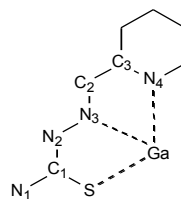
Como puede apreciarse en la Tabla V.25, la distancia de enlace Ga-S en estos dos compuestos está en el rango de 2.346-2.371 Å. Estos valores son ligeramente mayores que la distancia media Ga-S encontrada en la base de datos CSD^[8], que es de 2.312(3) Å. En la Figura V.40 se muestra el histograma para la distribución de distancias Ga-S en dicha base de datos.

Por otra parte, existen en la literatura tres estudios estructurales de complejos de Ga(III) con ligandos tiosemicarbazona: dicloro-[(2-acetilpiridina)-4,4-(3-metil pentametileno) tiosemicarbonato- N^1, N^2, S]-galio(III)^[18] $\equiv [GaL^1]Cl_2$, bis(2-acetilpiridina N, N -dimetiltiosemicarbonato)-galio(III) tetracloro galato^[19] $\equiv [GaL^2][GaCl_4]$, y bis(acetilpirazina N, N -dimetiltiosemicarbonato- N^1, N^1, S)-galio(III) hexa fluorofosfato^[20] $\equiv [GaL^3](PF_6)_3$. En estos tres compuestos las longitudes de enlace Ga-S son de 2.344 Å para $[GaL^1]Cl_2$, 2.355 y 2.373 Å para $[GaL^2][GaCl_4]$, y de 2.353 y 2.332 Å para $[GaL^3](PF_6)_3$, en buen acuerdo con los valores obtenidos para este parámetro en los compuestos presentados en este apartado.

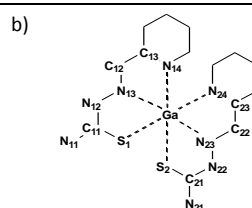
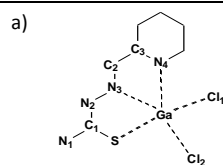
Tabla V.25 - Longitudes de enlace (Å) relevantes en la estructura de los compuestos (XV) y (XVI).

	(XV)	(XVI)	
		L ₁	L ₂
Ga-S	2.3457(8)	2.3713(12)	2.3550(8)
Ga-N3	2.0448(17)	2.0546(17)	2.0525(17)
Ga-N4	2.1000(17)	2.1169(18)	2.1048(16)
Ga-Cl1	2.2035(10)		
Ga-Cl2	2.2115(9)		
C1-S	1.729(2)	1.742(2)	1.741(2)
C1-N1	1.342(3)	1.340(2)	1.339(2)
C1-N2	1.321(3)	1.330(2)	1.338(2)
N2-N3	1.373(2)	1.367(2)	1.369(2)
C2-N3	1.298(2)	1.296(2)	1.297(2)
C2-C3	1.491(3)	1.475(2)	1.473(2)
C3-N4	1.344(3)	1.354(2)	1.354(2)

Esquema de numeración:

**Tabla V.26** - Ángulos de enlace (°) relevantes en la estructura de los compuestos (XV)^a y (XVI)^b.

(XV)		(XVI)		(XVI)	
S-Ga-N3	81.94(5)	S1-Ga-S2	98.88(3)	S1-C11-N11	117.15(14)
S-Ga-N4	158.53(5)	S1-Ga-N13	82.29(4)	S1-C11-N12	126.77(14)
S-Ga-Cl1	99.95(3)	S1-Ga-N14	158.46(4)	N11-C11-N12	116.07(17)
S-Ga-Cl2	98.29(3)	S1-Ga-N23	104.14(4)	C11-N12-N13	113.48(15)
N3-Ga-N4	76.70(7)	S1-Ga-N24	91.15(5)	N12-N13-C12	119.00(15)
N3-Ga-Cl1	123.12(5)	S2-Ga-N13	98.25(4)	N13-C12-C13	114.94(16)
N3-Ga-Cl2	124.25(5)	S2-Ga-N14	90.87(4)	C12-C13-N14	115.47(16)
N4-Ga-Cl1	93.65(6)	S2-Ga-N23	82.53(5)	S2-C21-N21	116.64(14)
N4-Ga-Cl2	91.90(6)	S2-Ga-N24	158.91(4)	S2-C21-N22	126.92(14)
Cl1-Ga-Cl2	111.80(4)	N13-Ga-N14	77.31(6)	N21-C21-N22	116.43(17)
S-C1-N1	116.92(16)	N13-Ga-N23	173.37(6)	C21-N22-N23	112.75(15)
S-C1-N2	126.54(16)	N13-Ga-N24	101.46(6)	N22-N23-C22	118.44(15)
N1-C1-N2	116.53(19)	N14-Ga-N23	96.11(6)	N23-C22-C23	114.85(16)
C1-N2-N3	112.81(17)	N14-Ga-N24	86.24(6)	C22-C23-N24	114.89(15)
N2-N3-C2	118.57(17)	N23-Ga-N24	77.03(6)		
N3-C2-C3	114.75(18)				
C2-C3-N4	114.36(17)				



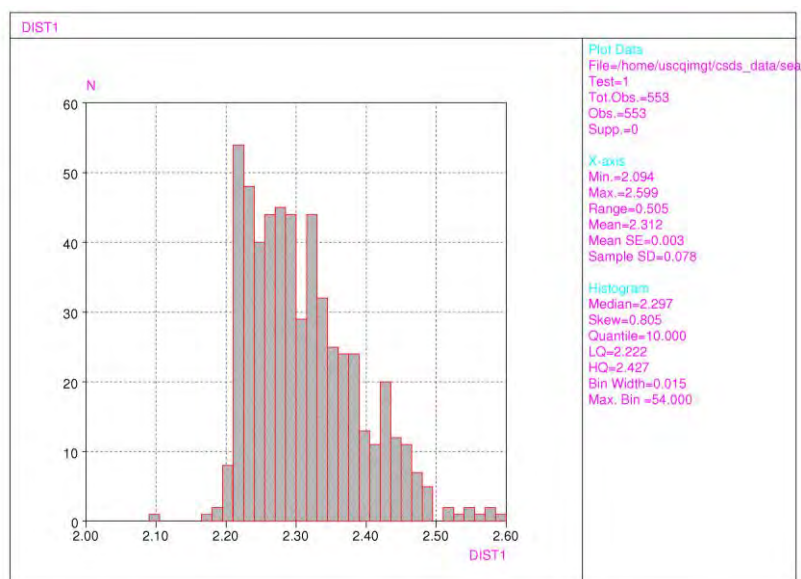


Figura V.40 - Histograma de la distribución de valores para la longitud de enlace Ga-S encontrada en los complejos de Ga(III) recogidos en la base CSD^[8].

Las distancias Ga-N en estos dos complejos están en el rango 2.045-2.117 Å, con un valor medio ligeramente menor, pero en buen acuerdo con el valor medio hallado en la base CSD^[8] para el enlace Ga-N, de 2.149 Å. Por su parte, las distancias Ga-Cl en el complejo [Ga(APTSC)Cl₂] son de aproximadamente 2.20 Å, virtualmente igual al valor medio hallado entre todos los compuestos recogidos en la base de datos CSD^[8], 2.206(3) Å (en la Figura V.41 se muestra el histograma para la distribución de distancias Ga-Cl en dicha base de datos). En el complejo [GaL₂][GaCl₄]^[19], las distancias Ga-Cl son de 2.17 Å aproximadamente, pero se trata de un anión tetraclorogalato(III).

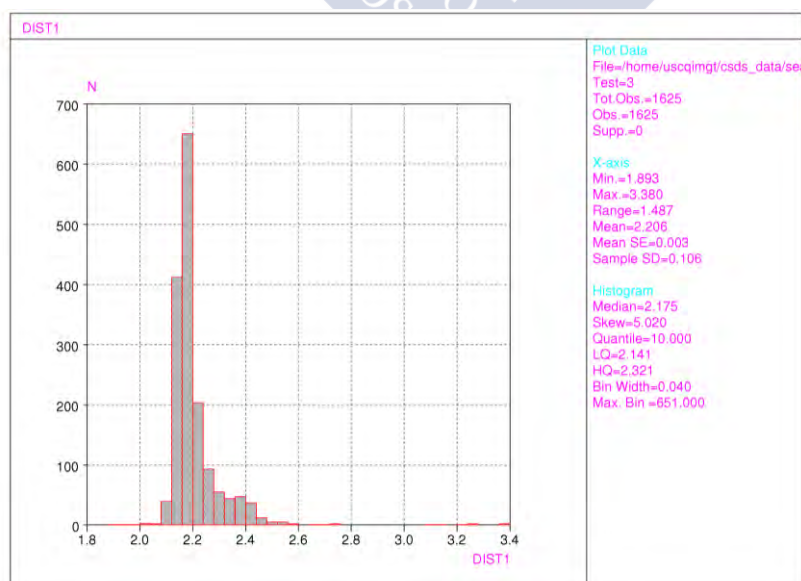


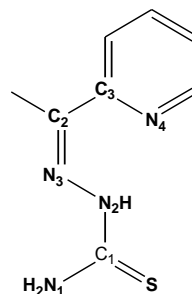
Figura V.41 - Histograma de la distribución de valores para la longitud de enlace Ga-Cl encontrada en los complejos de Ga(III) recogidos en la base CSD^[8].

A continuación discutiremos los cambios experimentados por los ligandos tras su desprotonación y coordinación al metal. En la Tabla V.27 se comparan las longitudes de enlace relevantes de la estructura cristalina del ligando HAPTSC libre con las correspondientes a este ligando en los compuestos (XV) y (XVI).

Tabla V.27 - Longitudes de enlace (Å) relevantes en los tiosemicarbazonatos de los compuestos (XV) y (XVI), y en el ligando HAPTSC (HL) libre.

	HL	XIII	XIV	
		L ⁻	L ₁ ⁻	L ₂ ⁻
C1-S	1.689	1.729(2)	1.742(2)	1.741(2)
C1-N1	1.321	1.342(3)	1.340(2)	1.339(2)
C1-N2	1.360	1.321(3)	1.330(2)	1.338(2)
N2-N3	1.370	1.373(2)	1.367(2)	1.369(2)
C2-N3	1.286	1.298(2)	1.296(2)	1.297(2)
C2-C3	1.481	1.491(3)	1.475(2)	1.473(2)
C3-N4	1.341	1.344(3)	1.354(2)	1.354(2)

Esquema de numeración:



Al comparar la distancia C1-S en el ligando libre y en los complejos, vemos que la misma aumenta considerablemente. También aumentan las distancias C1-N1 y C2-N3, y disminuye la distancia C1-N2, lo cual es razonable, dado que se genera una carga sobre el N2 por pérdida de un protón, que se deslocaliza sobre todo el ligando. El resto de los enlaces no presentan variaciones significativas.

Respecto de las conformaciones E,Z de estos tiosemicarbazonatos, analizaremos lo que sucede respecto de los enlaces C1-N2, C2-N3 y C2-C3. En la Tabla V.28 se recoge dicho análisis.

Tabla V.28 - Configuraciones respecto de los enlaces C1-N2, C2-N3 y C2-C3 en el ligando HAPTSC (HL) y en sus complejos (XV) y (XVI).

	C1-N2	C2-N3	C2-C3
HL	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
L⁻ en (XV)	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>
L₁⁻ en (XVI)	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>
L₂⁻ en (XVI)	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>

La coordinación simultánea de los átomos S, N3 y N4 al mismo catión metálico implica necesariamente la inversión de las configuraciones respecto de los enlaces C1-N2 y C2-C3.

El entorno de coordinación del Ga(III) en el complejo neutro $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$ (Figura V.42) es del tipo N_2SCl_2 y tiene geometría de bipirámide trigonal distorsionada.



Figura V.42 - Entorno de coordinación del Ga(III) en el compuesto (XV).

Mientras que los dos átomos de Cl, el N3 y el átomo de Ga se encuentran en el plano ecuatorial ($\text{rms} = 0.0486$) de la bipirámide, el N4 y el S ocupan las posiciones apicales de la misma, formándose un ángulo S-Ga-N4 de $158.53(5)^\circ$ (quedando explicada la desviación de los 180° teóricos por el pequeño *bite* del ligando).

El ligando forma dos anillos quelato contiguos de 5 miembros al coordinar al átomo central. Estos anillos se ubican en un mismo plano, que coincide con el plano molecular, como se muestra en la Figura V.43. Este plano forma un ángulo diedro de aproximadamente 87° con el plano ecuatorial de la bipirámide del entorno de coordinación.

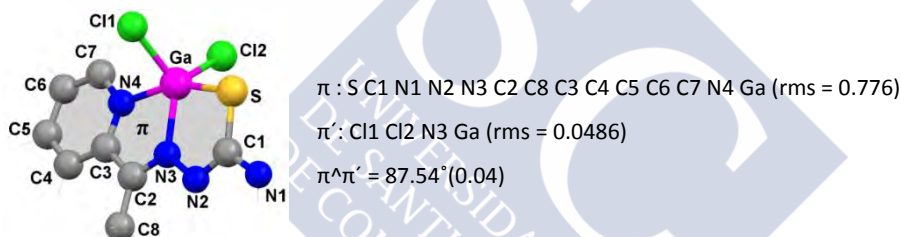


Figura V.43 - Planaridad del ligando (rms) y ángulo diedro ($^\circ$) en el entorno de coordinación del Ga(III) en el compuesto (XV).

El entorno de coordinación del Ga(III) en el compuesto (XVI) (representado gráficamente en la Figura V.44) es octaédrico distorsionado y del tipo N_4S_2 . En dicha figura se muestran también los ángulos del plano ecuatorial.

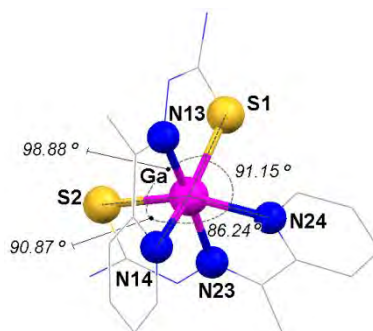


Figura V.44 - Entorno de coordinación del Ga(III) en el compuesto (XVI).

Cada tiosemicarbazonato forma también dos anillos quelato por coordinación al metal, contiguos y de 5 miembros. Estos anillos se ubican en un plano que coincide con el plano molecular del ligando. Como puede verse en la Figura V.45, los ligandos forman un ángulo diedro de aproximadamente 89° , coherente con la geometría del entorno.

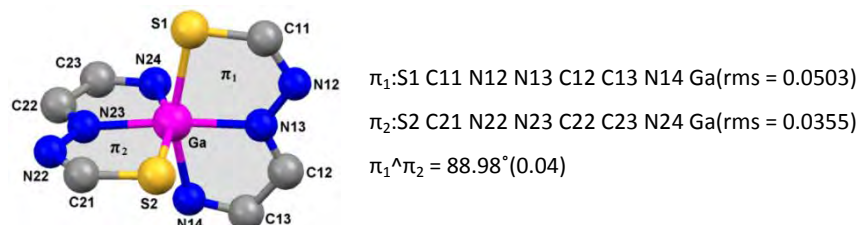


Figura V.45 - Planos de los anillos quelato en el entorno del Ga(III) en el compuesto (XVI).

En la Tabla V.29 se detallan los enlaces de hidrógeno del compuesto (XV). Como puede apreciarse, esta estructura presenta sólo dos tipos de enlaces de hidrógeno convencionales.

Tabla V.29 - Enlaces de hidrógeno (Å y $^\circ$) del compuesto (XV).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N1-H1A...N2 ⁱ	0.86	2.22	3.076(3)	172.4
N1-H1B...S ⁱⁱ	0.86	2.74	3.542(2)	156.4
C5 ^{vii} -H5 ^{vii} ...Cl2	0.93 ⁱ	2.938	3.661 ⁱ	135.7
C6 ^{ix} -H6 ^{ix} ...Cl1	0.93 ⁱ	3.037	3.733	132.9

ⁱ-x, y, -z+3/2; ⁱⁱ-x, -y, -z+1, ^{vii}1-x, -y, 2-z; ^{ix}1-x, y, 3/2-z.

El enlace N1-H...N2ⁱ vincula unidades complejas formando dímeros, que mediante la interacción N1-H...Sⁱⁱ se unen formando cadenas infinitas paralelas al eje c, como la representada en la Figura V.46.

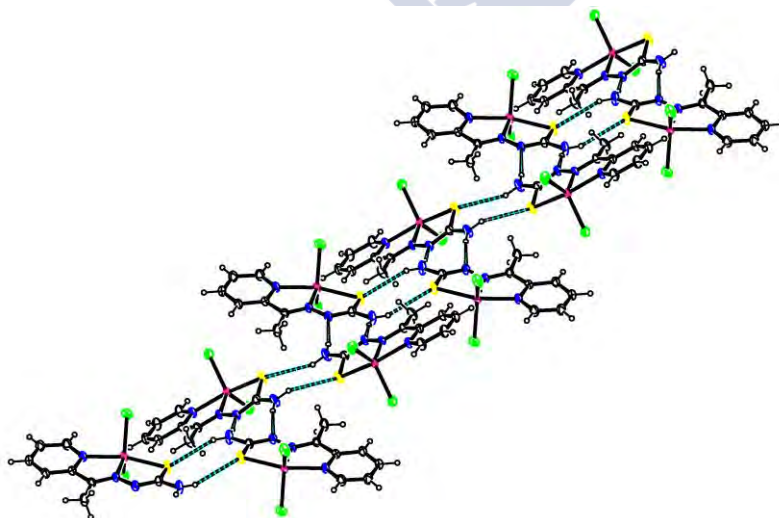


Figura V.46 - Crecimiento en cadenas de la estructura del compuesto (XV).

Estas cadenas se unen entre sí gracias a dos tipos de interacciones débiles (mostradas en la Figura V.47):

- enlaces de hidrógeno no convencionales C-H...Cl entre anillos aromáticos y aniones cloruro de cadenas vecinas, detallados en la Tabla V.29.
- una interacción de tipo π - π stacking entre anillos piridínicos (Tabla V.30), que también refuerza la unión entre cadenas vecinas.

Tabla V.30 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (XV).

Interacción	Cg-Cg(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg3-Cg3 ^{vii}	3.5610	0.03	16.79	16.79	3.409	3.409	1.029

Anillo(3): N4 C3 C4 C5 C6 C7. ^{vii} 1-x, -y, 2-z.

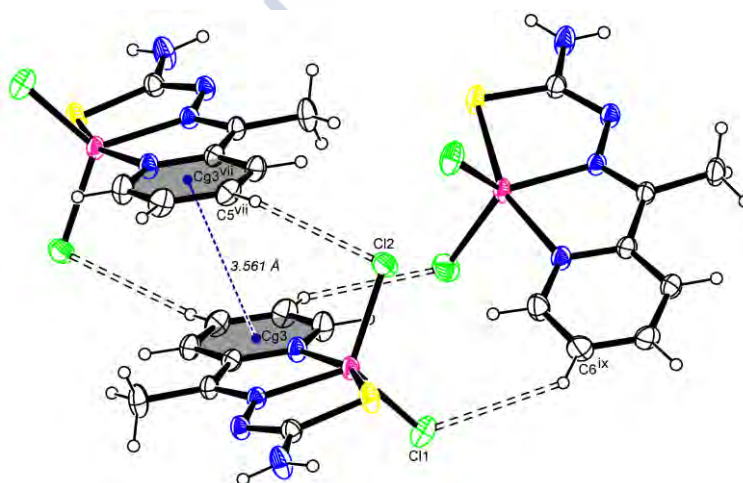


Figura V.47 - Enlaces de hidrógeno no convencionales y efecto π - π stacking en el compuesto (XV).

Estas interacciones débiles entre cadenas dan lugar al crecimiento de la estructura en planos infinitos paralelos al plano ac, como los representados en la Figura V.48.

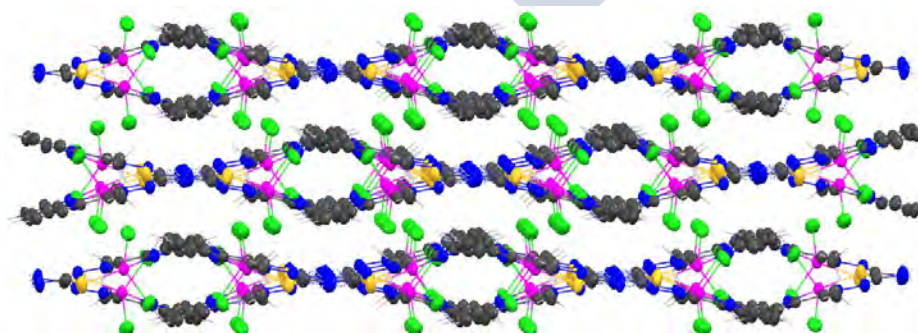


Figura V.48 - Estructura supramolecular del compuesto (XVI).

Terminando con esta serie de complejos de Ga(III) con ligandos tiosemicarbazona, en la Tabla V.31 se detallan los enlaces de hidrógeno del compuesto (XVI), y se representan en la Figura

V.49. Como puede apreciarse, en los 4 enlaces de hidrógeno los grupos -NH_2 funcionan como dadores mientras que átomos de oxígeno pertenecientes al contraión funcionan como aceptores. Por otra parte, cada anión nitrato presente en la estructura hace de nexo para 4 unidades del complejo catiónico $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]^+$, como se muestra en la Figura V.50.

Tabla V.31 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del compuesto (XVI).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N11-H11A...O1A ⁱ	0.86	2.28	2.981(2)	139.4
N11-H11B...O1A ⁱⁱ	0.86	2.05	2.907(2)	172.5
N21-H21A...O1C ⁱⁱⁱ	0.86	2.14	2.872(2)	142.5
N21-H21B...O1B ^{iv}	0.86	2.07	2.902(2)	162.6

ⁱ $-x+1, -y, -z+1$; ⁱⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱⁱ $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; ^{iv} $x, -y+1/2, z+1/2$.

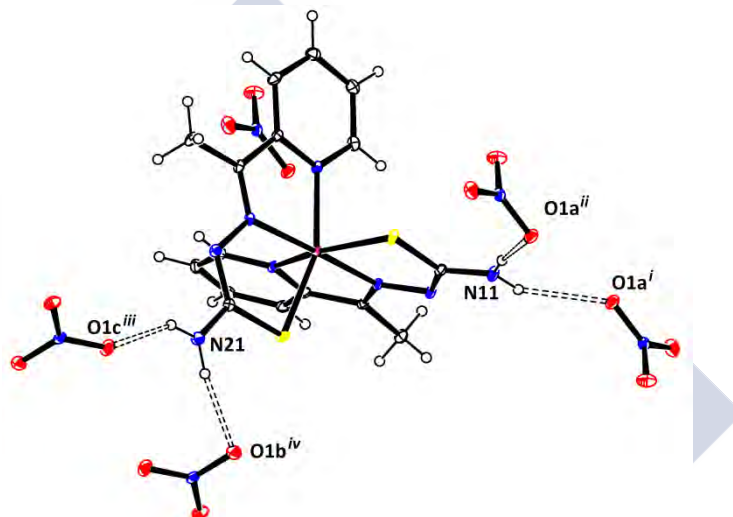


Figura V.49 - Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura del compuesto (XVI).

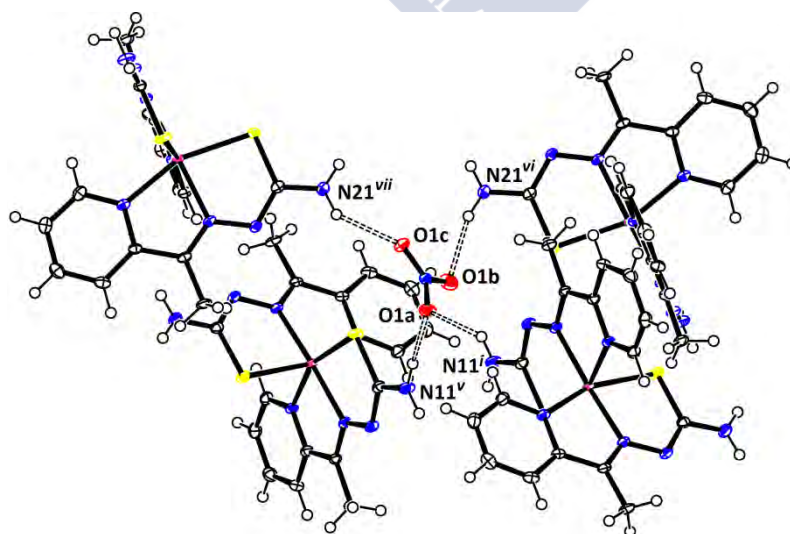


Figura V.50 - Enlaces de hidrógeno que implican al anión NO_3^- en el compuesto (XVI). ^v $x, 1+y, z$; ^{vi} $x, 1/2-y, z-1/2$; ^{vii} $2-x, y+1/2, 3/2-z$.

Esto genera una red tridimensional infinita como la representada en la Figura V.51 a cuya estabilización contribuyen interacciones débiles de tipo π - π stacking y enlaces de hidrógeno débiles de tipo C-H \cdots π .

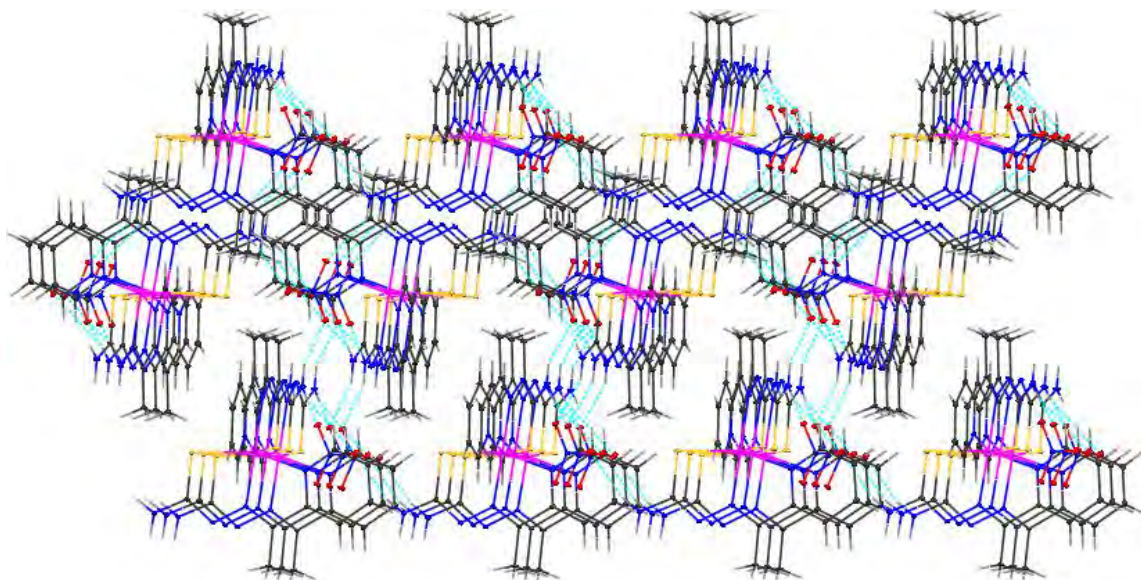


Figura V.51 - Estructura tridimensional del compuesto (XVI).



V.3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

En la Tabla V.32 se recoge la asignación de las bandas de los espectro IR pertenecientes a ligandos HBIPSC, H₂DAPSC, HAPTSC y H₂DAPTSC así como las asignaciones de los espectros pertenecientes a los compuestos [Ga(APTSC)₂]₂NO₃, [Ga(APTSC)Cl₂], [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O y (H₂BIPSC)₂[GaCl₄]Cl. En la Figura V.52 y V.53 se muestran los espectros del ligando H₂DAPSC·MeOH y del complejo [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O, respectivamente.

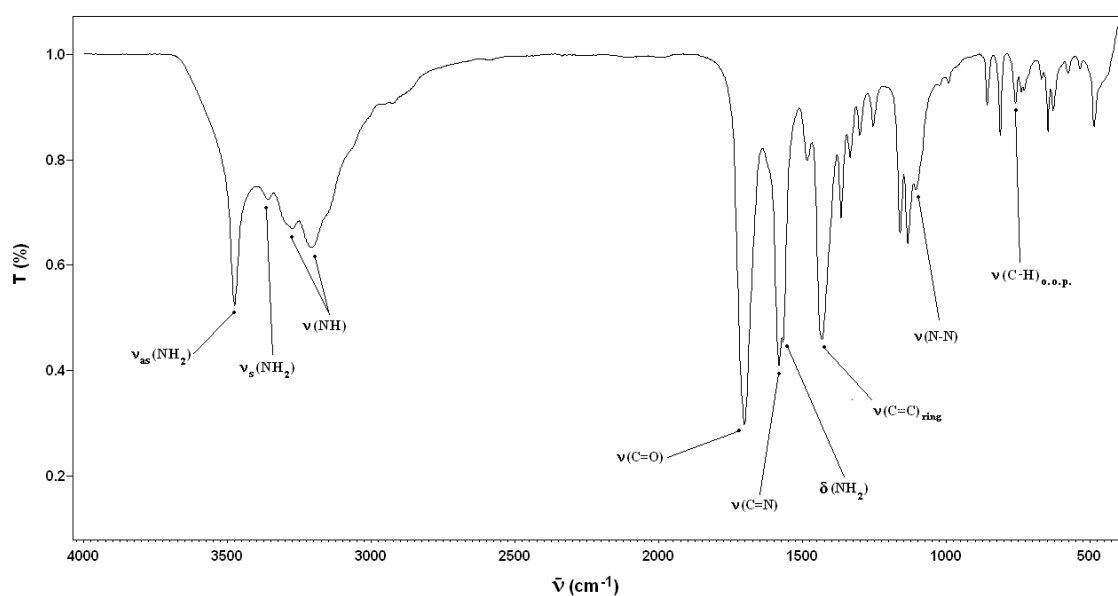


Figura V.52 - Espectro infrarrojo (500 a 4000 cm⁻¹) del ligando H₂DAPSC·MeOH.

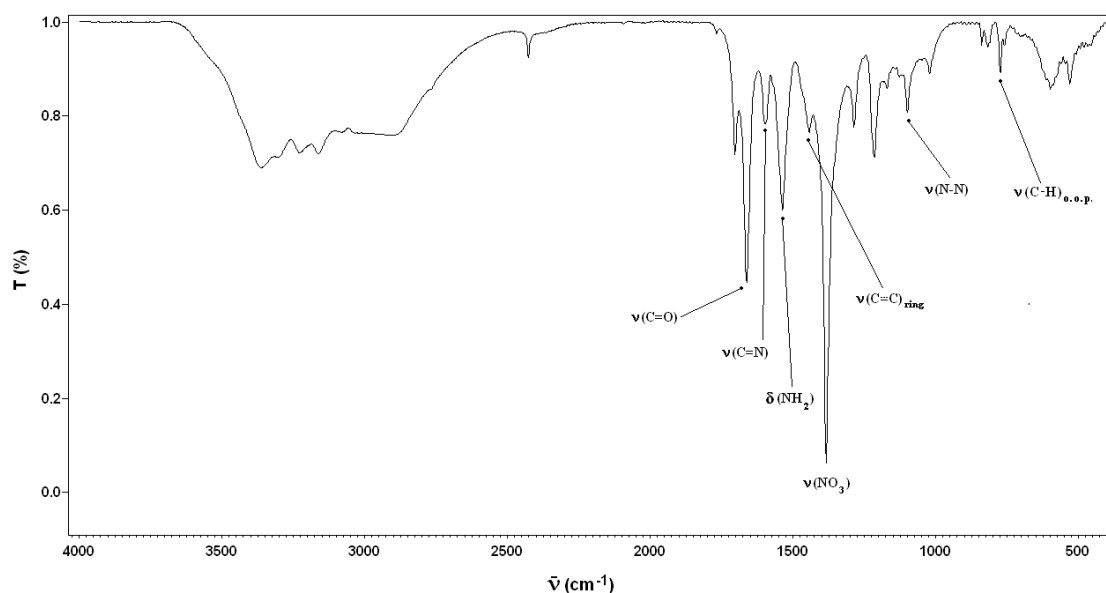


Figura V.53 - Espectro infrarrojo (500 a 4000 cm⁻¹) del complejo [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O.

Como puede apreciarse, los espectros IR de todos estos ligandos y complejos (al igual que lo que sucedía con los compuestos discutidos en los apartados anteriores) presentan varias bandas en la región alta del espectro, entre 2900 y 3500 cm⁻¹, correspondientes a las modos de stretching

Tabla V.32 - Asignaciones correspondientes a ligandos semi- y tiosemicarbazona derivados de la piridina y sus complejos de Ga(III).

	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{ring})$	$\nu(\text{NO}_2)^*$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C-H})_{r.d.p.}$
HAPTSC ^[21]	3464	3375	3185, 3261		1609	1583	1434		1052	837, 850	783
[Ga(APTSC) ₂](NO ₃)	≈3540	3410, 3389, 3300, 3162			1602	1556	1434	1384 vs	1031	812	780
[Ga(APTSC)Cl ₂]	≈3520	≈3480, 3411, 3294, 3158			1603	1558	1434		1024	815	786
H ₂ DAPTSC ^[22]	3419	3269	3147, 3231		1597	1574	1443		1104	834, 815	729
HBIPSC	3437 vs	3288	3212	1720	1661br, vs	1588, 1576 vs			1062		680-800
(H ₂ BIPSC) ₂ [GaCl ₄]Cl	3501 sh, 3400 sh, 3352, 3305, 3225, 3164, 3097, 2927, 2855			1718 br, vs	1605 s	1586, 1574 m			1093m		680-800
H ₂ DAPSC ^[22,23]	3476	3359	3208, 3275	1702	1582,	1568	1434		1106		760
[Ga(HDAPSC)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	≈ 3530	3163, 3228, 3303, 3363, ≈ 3430		1663	1597	1534	1443	1384 vs	1099		775

* asignada al modo vibracional $\nu_3(\text{E}')$ ($\nu(\text{NO})$)

simétrico y asimétrico del grupo -NH_2 terminal, y al modo de vibración $\nu(\text{N-H})$ del grupo -NH-N- . Aparecen también las señales correspondientes al agua, al menos en el caso del complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este último complejo, al igual que $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$, presenta una banda muy intensa en 1384 cm^{-1} , que viene a confirmar la presencia del anión nitrato no coordinado. También es de difícil asignación la zona que va de 1100 a 1600 cm^{-1} , donde aparecen (entre otras) las bandas correspondientes a las tensiones del anillo piridínico, junto con las bandas correspondientes al enlace imínico.

En cuanto a la posición de las bandas correspondientes al stretching del enlace imínico $\nu(\text{C=N})$ para los ligandos HAPTSC y H_2DAPTSC , puede decirse que para ambos ligandos es muy parecida: 1609 cm^{-1} para HAPTSC y 1597 cm^{-1} para H_2DAPTSC . La diferencia podría tal vez atribuirse a la presencia, en el caso del segundo ligando, de un enlace intramolecular $\text{N}_2\text{-H}\cdots\text{N}_4$, que sustraería densidad electrónica del doble enlace C=N . Por otra parte, ambos ligandos presentan dos bandas asignadas al stretching del grupo C=S : 850 y 837 cm^{-1} para HAPTSC; 834 y 815 cm^{-1} para H_2DAPTSC . La presencia de dos bandas para este modo vibracional en ambos ligandos parece obedecer a motivos diferentes. Para el ligando HAPTSC, la unidad asimétrica del cristal muestra dos moléculas del ligando, en las cuales el átomo de azufre actúa como aceptor en enlaces de hidrógeno de manera diferente en ambos casos; también es distinta la situación de los restos tiosemicarbazona en el ligando H_2DAPTSC , tanto en configuraciones como en cuanto a los enlaces de hidrógeno en que participan. La banda correspondiente a $\nu(\text{N-N})$ aparece en posiciones muy parecidas en ambos ligandos; esto es coherente con la similitud en las longitudes de enlace N-N en ambos compuestos (apartado V.2.1).

Al comparar los complejos $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$ y $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$ con el ligando HAPTSC, se observa que:

i- disminuye la energía del modo $\nu(\text{C=S})$ al pasar del ligando libre a los complejos, lo cual es coherente con una ligera evolución de la forma tiona a la forma tiol, de la que también da cuenta el aumento de la longitud del enlace C1-S1 (apartado V.2.2);

ii- el ligero aumento en la longitud de los enlaces C=N en los complejos (apartado V.2.2) se corresponde con un ligero desplazamiento a menores energías del modo $\nu(\text{C=N})$ respecto del ligando libre; lo mismo puede decirse respecto del modo $\nu(\text{N-N})$, que presenta una disminución mayor en su posición al pasar del ligando HAPTSC a los complejos correspondientes.

Al comparar el espectro del ligando HBIPSC con el del complejo $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$, vemos que sólo se presentan diferencias importantes para las bandas correspondientes a los enlaces C=N y N-N , ya que el ligando (monoprotonado) participa sólo como contraión del anión complejo $[\text{GaCl}_4]^-$ y del Cl^- , sin coordinarse al metal. Para los modos $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{N-N})$ se registra una disminución de 56

cm^{-1} y un aumento de 31 cm^{-1} respectivamente, coherentes con la formación del enlace de hidrógeno intramolecular $\text{N2-H}\cdots\text{N4}$, y la deslocalización de la carga que este conlleva.

Finalmente, comparemos los espectros correspondientes al ligando $\text{H}_2\text{DAPSC}\cdot\text{MeOH}$ y al complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Como era de esperar, la señal correspondiente al grupo $\text{C}=\text{O}$ (que al pasar del ligando libre al complejo evoluciona parcialmente hacia la forma enol) se mueve a menores números de onda, pasando de 1702 cm^{-1} en el ligando libre a 1663 cm^{-1} en el complejo. Por su parte, el enlace imínico, cuya longitud disminuye por coordinación al metal, muestra un desplazamiento a mayores longitudes de onda al pasar del ligando al complejo; esta disminución se debe a que en el ligando libre ambos átomos de N imínicos están implicados en sendos enlaces de hidrógeno intramoleculares, que al pasar al complejo se pierden; ver apartado V.2.2). Por otra parte, la cesión de carga hacia el metal da cuenta de la disminución de la energía del modo vibracional $\delta(\text{NH}_2)$ al comparar el ligando libre con el complejo. La banda más intensa del espectro del complejo corresponde al modo $\nu_3(\text{E}')(\nu_d(\text{NO}))$ del anión nitrato (1384 cm^{-1}) presente en la estructura.



V.4 – ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR de ^1H y ^{13}C V.4.1 - Estudio en disolución de los compuestos H_2DAPSC y $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En la Figura V.54 se muestra el espectro de RMN de ^1H del ligando H_2DAPSC y en la Tabla V.33 se detalla la asignación realizada para dicho espectro, junto con la asignación del espectro de ^1H correspondiente al complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

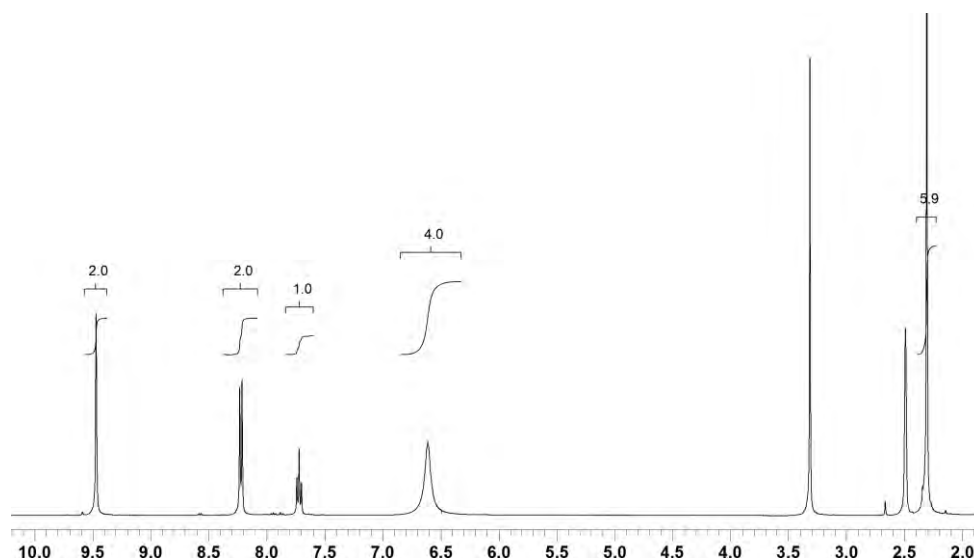
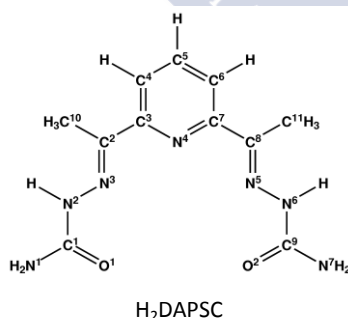


Figura V.54 - Espectro de RMN de ^1H del ligando H_2DAPSC , en DMSO-d_6 .

Tabla V.33- Asignación de los espectro de RMN de ^1H correspondientes al ligando H_2DAPSC y el complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en DMSO-d_6 .

	$\text{N}^2\text{-H}, \text{N}^6\text{-H}$	$\text{C}^4\text{-H}, \text{C}^6\text{-H}$	$\text{C}^5\text{-H}$	$\text{N}^1\text{-H}, \text{N}^7\text{-H}$	$\text{C}^{10}\text{H}_3, \text{C}^{11}\text{H}_3$
H_2DAPSC	9.43 (2) s	8.20 (2) d	7.70 (1) t	6.59 (4) sa	2.30 (6) s
$[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.44 (2) s	8.21 (2) d	7.71 (1) t	6.59 (4) sa	2.29 (6) s

Esquema de numeración:



Los datos correspondientes al ligando libre, tanto de RMN de ^1H como de ^{13}C (Tabla V.34), concuerdan con los disponibles en la bibliografía^[24]. Las señales del espectro de RMN de ^1H correspondiente al complejo se encuentran en las mismas posiciones que las del ligando libre, indicando una total disociación del complejo en disolución de DMSO-d_6 , y la protonación del ligando.

El comportamiento del ligando H₂DAPSC en disolución muestra diferencias claras respecto del mismo ligando en estado sólido. Así, por ejemplo, los grupos N²-H y N⁶-H dan lugar, en disolución de DMSO-d₆, a un único singlete con integración 2 a 9,43 ppm. Sin embargo, en estado sólido, las distintas configuraciones de las cadenas semicarbazona están estabilizadas por un enlace de hidrógeno intramolecular N²-H²...N⁴ (Figura V.55). Esta disposición generaría señales distintas para los grupos N²-H y N⁶-H si las configuraciones E, E, Z y Z respecto de los enlaces C²-N³, C²-C³, C⁷-C⁸ y C⁸-N⁵ del sólido se mantuvieran en disolución.



Figura V.55 - Estructura molecular del ligando H₂DAPSC en estado sólido.

En el mismo sentido cabe señalar que para este ligando los enlaces de hidrógeno intramoleculares N¹-H¹_b...N³ y N⁷-H⁷_b...N⁵ presentes en el sólido también desaparecen en disolución, al menos parcialmente, ya que de otra manera deberían aparecer al menos dos señales para los hidrógenos de los grupos terminales -N¹H₂ y -N⁷H₂.

De acuerdo con estudios realizados sobre la piridina^[25,26], cabría esperar que los protones ubicados sobre átomos de carbono en posición β respecto al N del anillo piridínico estuvieran menos desapantallados que el protón del C_γ (según los cálculos realizados en dichos estudios, el átomo de nitrógeno atrae sobre sí electrones π de los carbonos α y γ, pudiendo incrementar ligeramente la densidad electrónica π sobre el carbono β). Sin embargo, para el ligando H₂DAPSC sucede lo contrario. Esto podría explicarse por la cesión de carga al resto semicarbazona por resonancia, como se muestra en la Figura V.56. Así, al contrario de lo que sucede para la piridina no sustituida, vemos como los protones ubicados sobre los carbonos en posición β están más desapantallados que los de los carbonos en posición γ.

En la Tabla V.34 se recoge la asignación realizada sobre los espectros de RMN de ¹³C del ligando H₂DAPSC y el complejo [Ga(HDAPASC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O; como sucedía con los espectros de ¹H, los desplazamientos químicos de ambos compuestos son prácticamente idénticos, como corresponde a la total disociación y protonación propuesta para el complejo.

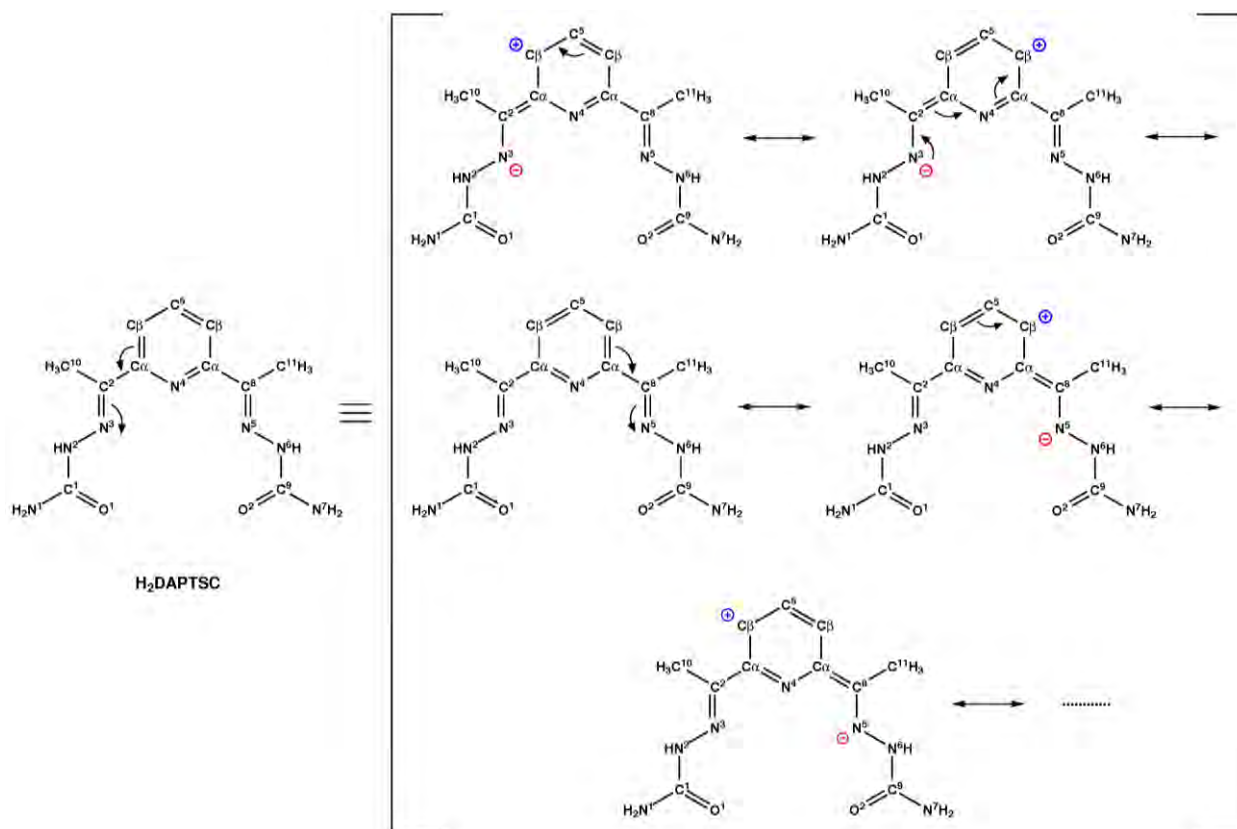


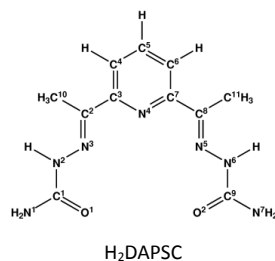
Figura V.56 - Algunas estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia del ligando H₂DAPSC.

Como puede observarse, las señales más desapantalladas de ambos espectros corresponden a los átomos de carbono del grupo carbamida y a los carbonos C³ y C⁷, es decir, los carbonos en posición α al nitrógeno piridínico.

Tabla V.34 - Asignación de los espectros de RMN de ¹³C correspondientes al ligando H₂DAPSC y al complejo [Ga(HDAPASC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O, en DMSO-d₆.

	C ¹ , C ⁹	C ³ , C ⁷	C ² , C ⁸	C ⁴ , C ⁶	C ⁵	C ¹⁰ , C ¹¹
H ₂ DAPSC	156.9	153.9	144.8	119.4	136.4	11.4
[Ga(HDAPASC)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	157.0	154.0	144.8	119.5	136.5	11.4

Esquema de numeración:



De los otros carbonos del anillo (más apantallados que los carbonos imínicos C² y C⁸), y en buen acuerdo con la bibliografía^[24], el más desprotegido es el C⁵, es decir el carbono en posición γ a

N⁴. Esto indica que no hay una correlación directa entre los desplazamientos químicos correspondientes a los protones aromáticos en el espectro de RMN de ¹H y el de los carbonos correspondientes en el espectro de RMN de ¹³C. Esta falta de linealidad podría estar relacionada, entre otros motivos, con la deslocalización de los electrones π del anillo hacia las cadenas semicarbazona, que podría afectar más a las señales correspondientes a los protones que a las de los átomos de carbono.

V.4.2 - Estudio en disolución de los compuestos HAPTSC, [Ga(APTSC)Cl₂] y [Ga(APTSC)₂]NO₃

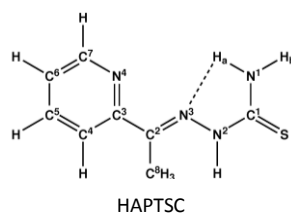
En la Tabla V.35 se recogen las asignaciones de los espectros correspondientes al ligando HAPTSC^[25,26] y a sus complejos [Ga(APTSC)Cl₂] y [Ga(APTSC)₂]NO₃. La señal más desapantallada en el espectro del ligando libre es, una vez más, la correspondiente al grupo N²-H. Y como ya se ha discutido, en el ligando libre el carácter parcial de doble enlace de C¹=N¹ junto con la formación de enlaces de hidrógeno generan dos singletes anchos (que indican el distinto entorno electrónico de ambos protones) asignados al grupo N¹-H₂, correspondiendo el más desapantallado al protón involucrado en el enlace de hidrógeno intramolecular N¹-H...N³. Las señales del grupo terminal -N¹H₂, a 8.40 y 8.14 ppm, aparecen a campos más bajos que las señales análogas en el espectro de H₂DAPSC.

De los varios conformeros que este ligando puede presentar respecto del enlace C²=N³ ^[24] (ver Figura V.57), en estado sólido los enlaces de hidrógeno intermoleculares estabilizaban el conformero E (apartado V.2.1). En cambio, en disolución parece haber un equilibrio entre los conformeros E y Z, con una relación 25:1, según las integraciones respectivas de la señal del protón del grupo N²-H.

Tabla V.35 - Espectros de RMN de ¹H para HAPTSC, [Ga(APTSC)₂]NO₃ y [Ga(APTSC)Cl₂], en DMSO-d₆.

	N ² -H	C ⁷ -H	C ⁴ -H	N ¹ -H ₂	C ⁵ -H	C ⁶ -H	C ⁸ -H
HAPTSC	10.32 (1) s	8.56 (1) d ³ J=4.6	8.42 (1) d ³ J=8.0	8.40 (1) sa [H _a] 8.14 (1) sa [H _b]	7.77 (1) td ³ J=7.87, ⁴ J=1.50	7.36 (1) dd	2.37 (3) s
[Ga(APTSC)₂]NO₃	-	8.20 (1) m	7.91 (1) d ³ J=5.3	7.99 (2) sa	8.20 (1) m	7.58 (1) td ³ J=6.0, ⁴ J=2.1	2.79 (3) s
[Ga(APTSC)Cl₂]	-	8.92 (1) d ³ J=5.3	8.10 (1) d	7.94 (2) sa	8.32 (1) t	7.83 (1) t	2.54 (3) s

Esquemas de numeración:



La señal correspondiente al conformero E aparece a 10.32 ppm, mientras que la correspondiente al conformero Z – y que tiene una integración del 4 % respecto a la anterior – aparece a 14.13 ppm, en buen acuerdo con lo encontrado en la bibliografía^[24]. La prevalencia del conformero E podría ser un efecto de la concentración, ya que el conformero E tiene más dadores de enlace de hidrógeno libres que el conformero Z. Así, la estabilización por enlaces intermoleculares para el conformero E podría superar la estabilización que le dan los enlaces de hidrógeno intramoleculares al conformero Z.

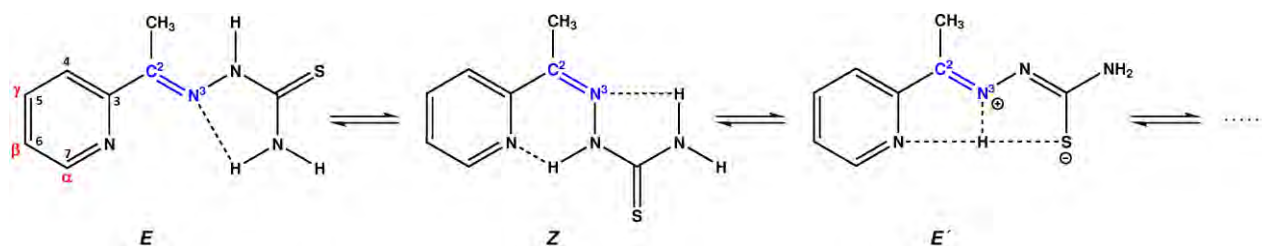


Figura V.57 - Algunos conformeros del ligando HAPTSC, considerando el enlace imínico como referencia.

De acuerdo con los estudios realizados sobre la piridina antes mencionados^[25,26], los protones ubicados sobre el anillo aromático deberían experimentar desapantallamientos tales que dieran, para sus respectivos desplazamientos químicos, el orden siguiente: $\delta_{H\alpha} > \delta_{H\gamma} > \delta_{H\beta}$. Esta tendencia se cumple, tanto para el ligando libre como para los complejos, salvo por el alto desapantallamiento del protón ubicado sobre el átomo de carbono C⁴ del anillo: como podemos ver en la tabla anterior, este núcleo se halla más desapantallado que el otro protón β al N piridínico, llegando a estar, en el caso del ligando libre, más desapantallado que el protón γ al N⁴. Este desapantallamiento adicional del protón C⁴-H podría deberse a la vecindad del doble enlace C²=N³, ya que este protón, si es correcta la configuración *syn* respecto del enlace C²-C³ que proponemos para el ligando, quedaría dentro de la zona de desprotección debida a la anisotropía magnética de dicho grupo, de la manera en que se ilustra en la Figura V.58a (vemos en la Figura V.58b que si la configuración entorno a C²-C³ fuera la contraria a la propuesta, el protón C⁴-H quedaría en la zona de protección debida al enlace imínico, apantallándose).



Figura V.58 - Isómeros (a) *syn* y (b) *anti* respecto del enlace C²-C³ del ligando HAPTSC.

Es notable el comportamiento de la señal asignada al protón ubicado sobre C⁷ al pasar del espectro de RMN de ¹H del ligando libre a los de los complejos; en la Figura V.59 se muestra la zona entre 7 y 10,5 ppm de dichos espectros. En el espectro del ligando libre, dicha señal aparece a 8,56 ppm.

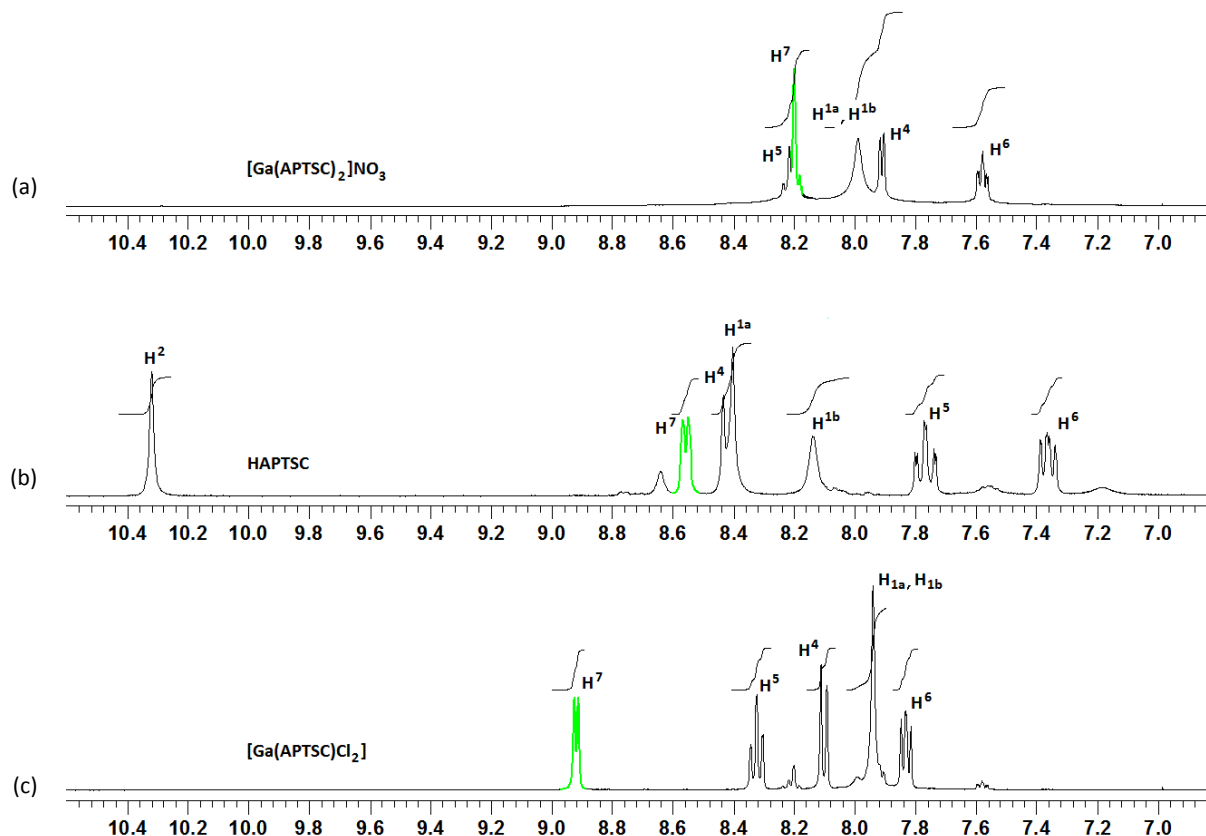


Figura V.59 - Espectros de RMN de ¹H de (a) [Ga(APTSC)₂]NO₃, (b) HAPTSC y (c) [Ga(APTSC)Cl₂] entre 7 y 10.5 ppm, en DMSO-d₆.

En el caso del complejo [Ga(APTSC)Cl₂], este protón se desapantalla ya que, al coordinarse al metal, el ligando cede carga y se genera una densidad de carga positiva sobre el N piridínico que justifica el desapantallamiento del H⁷. Esto mismo desapantallamiento sería de esperar para el complejo catiónico [Ga(APTSC)₂]⁺, aunque en menor medida, ya que es probable que el Ga(III) tenga mayor densidad de carga positiva en el caso del complejo neutro. Sin embargo, en el espectro del complejo [Ga(APTSC)₂]⁺, observamos que la señal correspondiente al protón H⁷ se desplaza a campo alto. Como puede apreciarse en la Figura V.60, el protón H⁷ de cada semicarbazonato se halla, en virtud de la geometría de este complejo, en la zona de protección magnética debida a la anisotropía del enlace C²=N³ del otro semicarbazonato. La distancia entre el protón H⁷ (numerado según se detalla en el apartado V.2.2.3; H⁷ en este apartado) y el centroide (N13,C12) es de 3.09 Å, mientras que la distancia entre el H18 y el centroide (N23,C22) es de 2.83 Å.

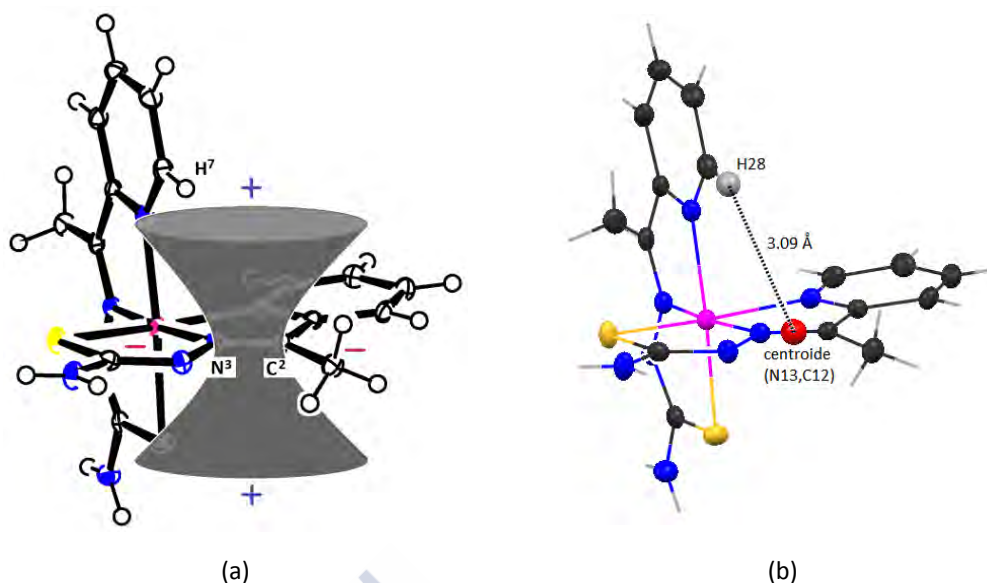


Figura V.60 - (a) Efecto de la anisotropía magnética del enlace $C^2=N^3$ sobre el H28 (en la presente sección denominado H7) en el complejo $[Ga(APTSC)_2]NO_3$ y (b) distancia entre el H28 y el centroide del enlace imínico del otro semicarbazonato del complejo $[Ga(APTSC)_2]NO_3$, en estado sólido.

Por su parte, el protón H^4 se apantalla ligeramente al formarse los complejos. Esto podría deberse a que el efecto de la anisotropía magnética del grupo $C^2=N^3$ disminuye al ceder carga el ligando al metal, debilitándose el desapantallamiento que este protón sufría en el ligando libre, y superando este efecto al desapantallamiento que cabría esperar debido a la cesión de carga del ligando al metal.

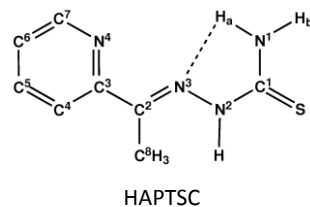
En la Figura V.59 observamos también como las otras señales aromáticas (correspondientes a los protones H^5 y H^6) se mueven a campos bajos, como consecuencia de la transferencia de carga del ligando al átomo central. Finalmente, la ausencia de la señal correspondiente al protón H^2 da cuenta de la resistencia de los complejos a disociarse y protonarse en disolución de DMSO.

En la Tabla V.36 se recogen las asignaciones realizadas sobre los espectros de RMN de ^{13}C del ligando libre HAPTSC y sus complejos $[Ga(APTSC)_2]NO_3$ y $[Ga(APTSC)Cl_2]$; en la Figura V.61 se muestra la zona de los espectros de RMN de ^{13}C correspondientes al ligando libre y a $[Ga(APTSC)_2]NO_3$ comprendida entre 110 y 180 ppm. Tanto para el ligando como para los complejos, la señal más desapantallada del espectro corresponde al carbono C^1 (que se apantalla ligeramente al coordinarse el ligando al metal a través del átomo de azufre). El carbono del grupo imínico también se apantalla ligeramente a resultas de la cesión de carga al metal. En cuanto a los carbonos del anillo aromático (cuyas señales se han coloreado en la Figura V.61 de rojo o azul, según se muevan a campos bajos o altos respecto del ligando libre, respectivamente) se observa que los carbonos α al N^4 se apantallan, y los carbonos β y γ se desapantallan.

Tabla V.36 - Espectros de RMN de ^{13}C para HAPTSC, $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$ y $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$, en DMSO-d_6 .

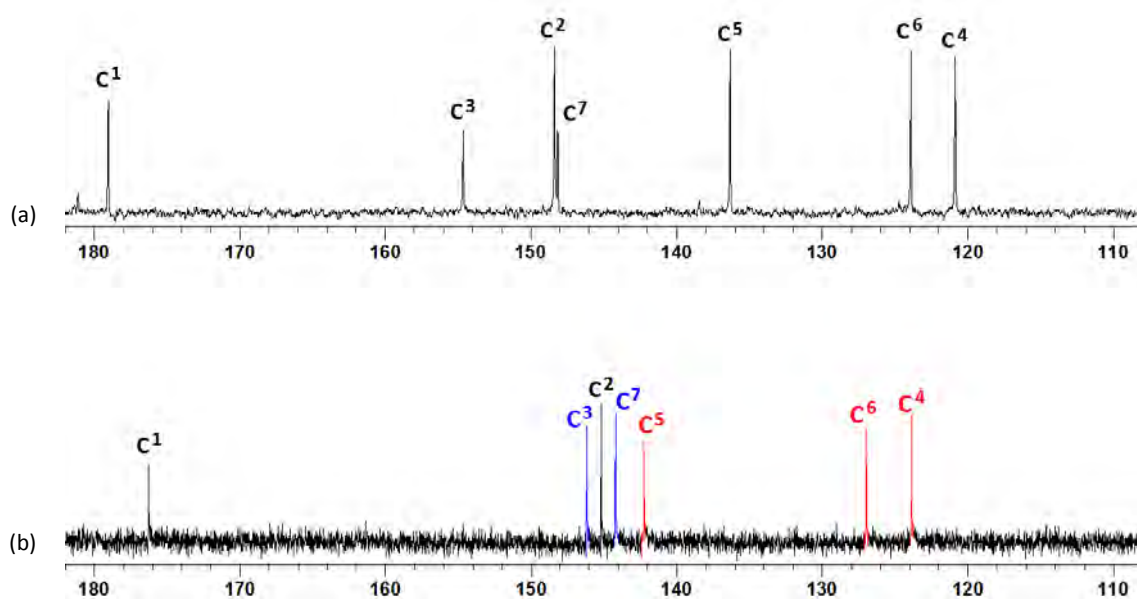
	C^1	C^3	C^2	C^7	C^5	C^6	C^4	C^8
HAPTSC	179.0	154.6	148.4	148.1	136.3	123.9	120.8	12.1
$[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$	176.3	146.2	145.2	144.2	142.2	127.0	123.9	14.3
$[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}]$	176.1	145.5	145.7	142.7	143.1	126.2	123.3	13.1

Esquema de numeración:



El apantallamiento del C^1 parece tener relación con la desprotonación del grupo $\text{N}^2\text{-H}$ y la deslocalización de la carga negativa generada. Podría pensarse que el ligando evoluciona hacia la forma tio-enolato, incrementándose el orden de enlace para C-N , y aumentando la densidad electrónica sobre el C^1 , a pesar de que el ligando como un todo ceda carga al metal. La deslocalización de la carga negativa generada sobre N^2 también explicaría el apantallamiento de C^2 .

En cuanto a la variación en la posición de las señales correspondientes a los carbonos del anillo, la situación es algo más compleja. Mientras que el desapantallamiento de los carbonos β y γ es de esperar, debido a la transferencia de carga del ligando al metal, el apantallamiento de los carbonos α al N^4 podría deberse, en alguna medida, al efecto de la anisotropía magnética del enlace C=N del otro semicarbazonato, como se explicó para la señal del protón $\text{C}^4\text{-H}$; al menos el C^7 se encuentra en la zona de apantallamiento generada por la anisotropía magnética de dicho enlace.

**Figura V.61** - Espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos (a) HAPTSC y (b) $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$ en DMSO-d_6 .

V.4.3 - Estudio en disolución de los compuestos HBIPSC y $(H_2BIPSC)_2[GaCl_4]Cl$.

Las asignaciones de los espectros de RMN de 1H de los compuestos HBIPSC (HL) y $(H_2L)_2[GaCl_4]Cl$ (recogidas en la Tabla V.37) se llevaron a cabo mediante estudios de correlación C-H, NOESY y COSY. En la Figura V.62 se muestra la zona de dichos espectros comprendida entre 6.5 y 12.0 ppm, con el código de colores que se muestra en los esquemas de numeración de la Tabla V.37.

Tabla V.37 - Espectros de RMN de 1H del ligando HBIPSC (HL) y de H_2L^+ en $(H_2L)_2[GaCl_4]Cl$, en DMSO- d_6 .

	H^2	H^4	H^{12}	H^9	H^6	H^{10}	H^5	H^7	H^{11}	H^1
HL	11.83 (1) s	8.77 (1) d	8.51 (1) d	8.16 (1) d	7.94 (1) td	7.89 (1) td	7.51 (1) td	7.45 (1) d	7.40 (1) td	6.80 (2) sa
H_2L^+	11.38 (1) s	8.86 (1) dd	8.70 (1) d	8.04 (1) d	8.13 (1) td	8.23 (1) td	7.68 (1) dd	7.67 (1) d	7.73 (1) t	7.13 (2) sma

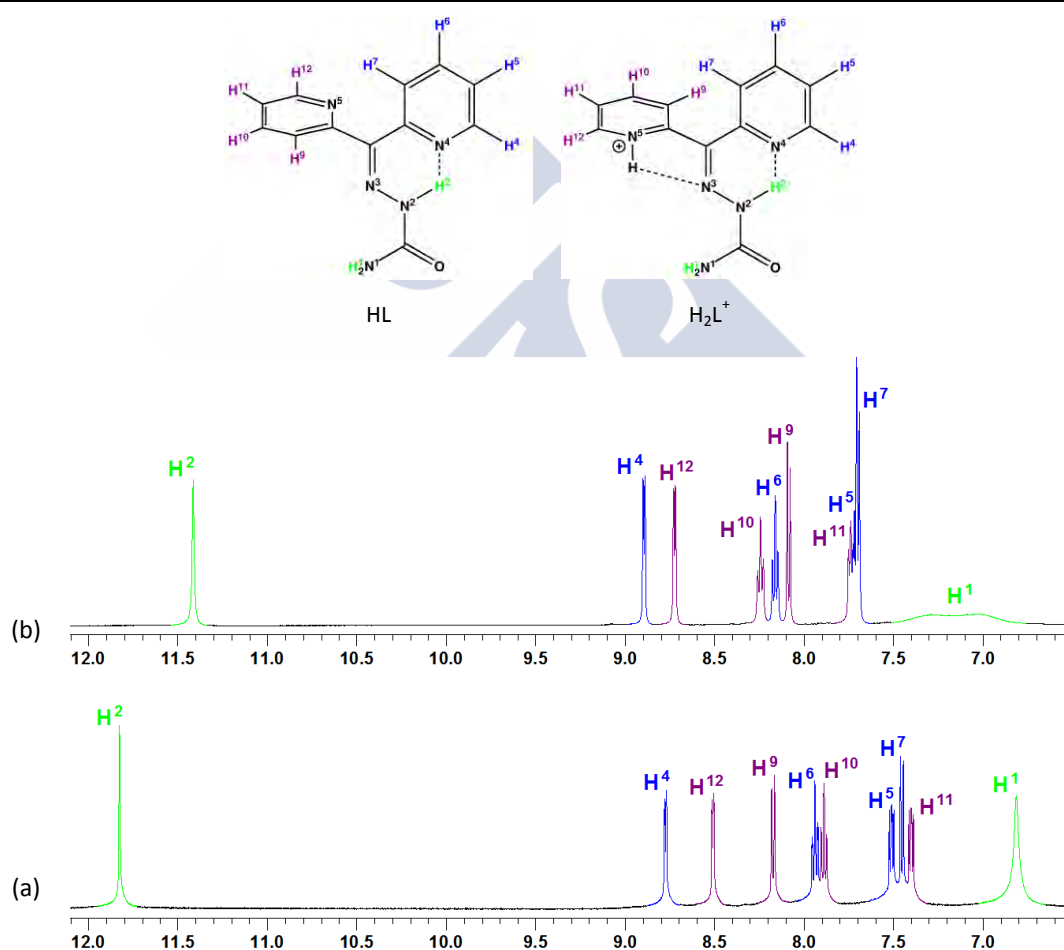


Figura V.62- Espectros de RMN de 1H de (a) HBIPSC y (b) $(H_2BIPSC)[GaCl_4]Cl$ entre 6.5 y 12.0 ppm, en DMSO- d_6 .

La señal correspondiente al grupo N^2-H es la más desapantallada en ambos espectros, desplazándose 0.45 ppm a campo alto al pasar de HL a H_2L^+ , y aparece fuera del rango usual para esta señal en las otras semicarbazonas de esta memoria (que va de 9.43 a 10.62 ppm). El mayor desapantallamiento de esta señal para HL puede atribuirse a la presencia, en disolución, del enlace

de hidrógeno de este protón con el átomo de nitrógeno de uno de los anillos piridínicos, en buen acuerdo con lo encontrado en estado sólido (Apartado V.2.1).

Por su parte, la señal correspondiente al grupo N^1H_2 muestra diferencias claras al comparar ambos espectros: para HL, se trata de un singlete ancho, mientras que en el ligando protonado, el grupo amino terminal da lugar a 2 singletes muy anchos parcialmente solapados, cuya integración total es 2. Esta diferencia pudiera indicar la existencia en H_2L^+ de un enlace de hidrógeno intramolecular $N^1-H\cdots N^3$, además de un aumento en el orden de enlace C^1-N^1 , por deslocalización de la densidad electrónica de los anillos piridínicos sobre el resto semicarbazona. La señal correspondiente al protón ubicado sobre N5 en el ligando protonado correspondiente al complejo $(H_2BIPSC)[GaCl_4]Cl$ no aparece en el espectro correspondiente debido al intercambio con el agua presente en el disolvente (ver el ensanchamiento de la señal correspondiente al agua en el espectro de la Figura A4.1.23, del Apéndice 4).

El orden de las señales de los protones piridínicos está en buen acuerdo con la bibliografía^[27], tanto para el ligando HBIPSC como para H_2BIPSC^+ , a excepción de la señal correspondiente al H^9 en el espectro de HBIPSC, que se halla a campos ligeramente más bajos de lo esperado. Se espera que las señales aromáticas sigan para cada anillo piridínico un orden de desplazamientos químicos tal que $\delta_{H\alpha} > \delta_{H\gamma} > \delta_{H\beta}$ ($\delta_{H12} > \delta_{H10} > \delta_{H9} = \delta_{H11}$, etc.), y que al protonarse el ligando este orden se mantenga, aunque desapantallándose todas las señales (principalmente las correspondientes a $H\gamma$ y $H\beta$).

Al pasar de HL a H_2L^+ , y como se muestra en la Figura V.63, los desapantallamientos de los protones aromáticos son algo más pronunciados para el anillo que se protona que para el del N^4 .

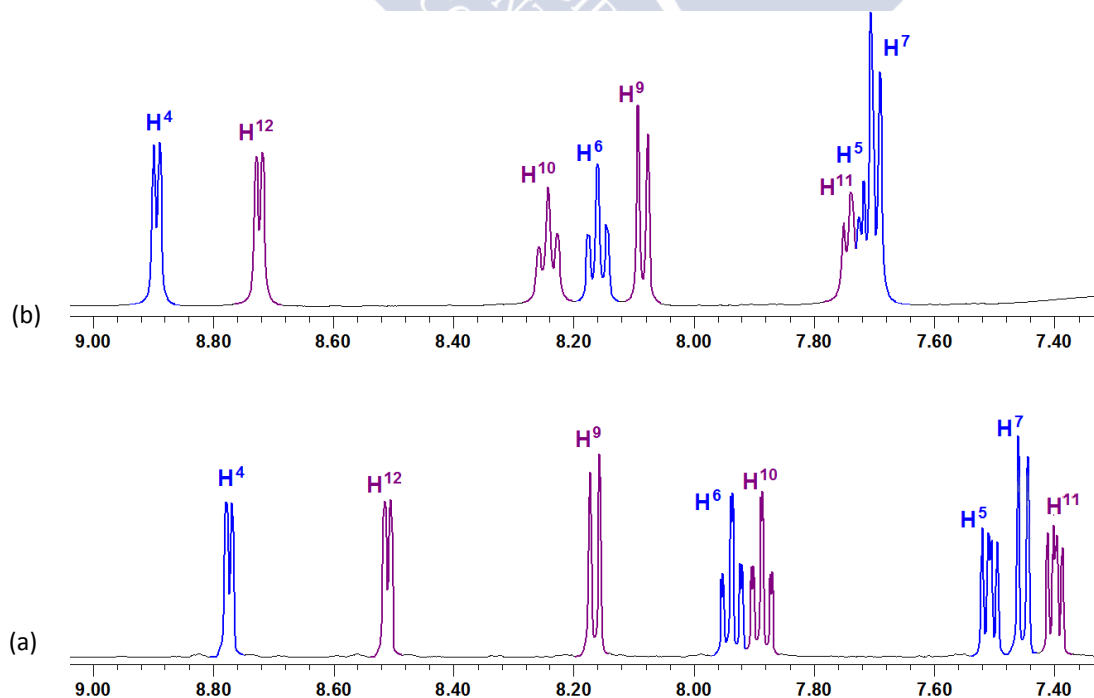


Figura V.63- Espectros de RMN de 1H de (a) HBIPSC y (b) $(H_2BIPSC)[GaCl_4]Cl$ entre 7.3 y 9.0 ppm, en $DMSO-d_6$.

Además, la señal correspondiente al H⁹ aparece ahora en el orden esperado según la bibliografía^[27]. Así mismo, la señal correspondiente a H¹⁰ queda a campo más bajo que la de H⁶, y la de H¹¹ a campo más bajo que H⁷ y H⁵. También H¹² se desapantalla más que H⁴, disminuyendo la diferencia de desplazamientos químicos para las señales correspondientes.

El que la señal correspondiente a H⁹ en el ligando libre se encuentre a campos más bajos que los predichos por la literatura sugiere la posibilidad de que, en disolución, prevalezca la configuración *syn* respecto del enlace C²-C⁸ para dicho ligando. Como se muestra en la figura V.64, esta configuración dejaría al H⁹ en la zona de desapantallamiento generada por la anisotropía del enlace imínico C2=N3, explicando en parte su desapantallamiento.

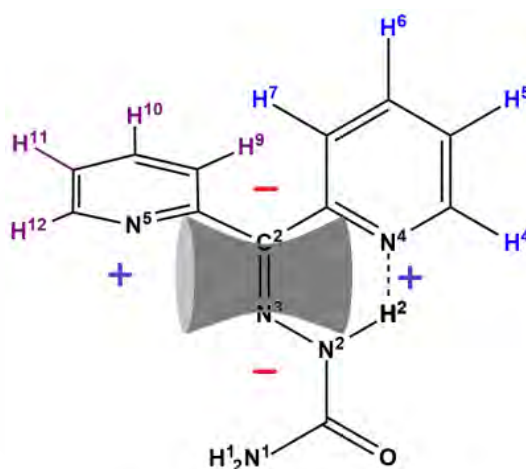


Figura V.64 - Efecto de la anisotropía magnética del enlace imínico sobre el H⁹ en el ligando HBIPSC.

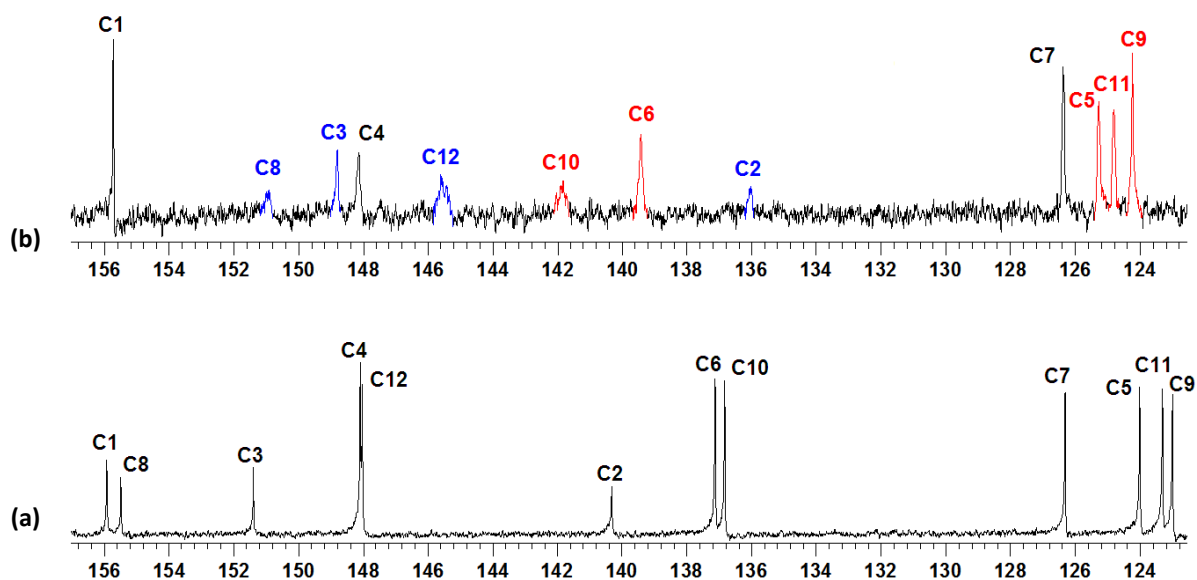
El que las señales correspondientes al anillo piridínico del N⁴ también se desapantallen al pasar de HL a H₂L⁺ parece indicar que, a diferencia de lo que ocurre en estado sólido, en disolución la protonación podría darse en uno u otro anillo.

En la Tabla V.38 se recogen los espectros de RMN de ¹³C correspondientes a HL y a (HL₂)[GaCl₄]Cl, y en la Figura V.65 se muestran dichos espectros en la zona comprendida entre 123 y 157 ppm. En el espectro correspondiente a H₂L⁺, se han coloreado en rojo las señales que se desplazan a campo bajo respecto de HL, y en azul las correspondientes a los átomos de carbono que se apantallan.

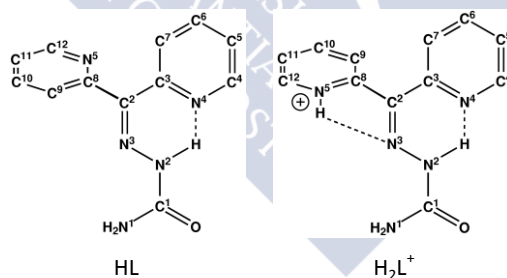
Como ya se comentara, la asignación de estos espectros se basó en estudios NOESY, COSY y de correlación HMQC y HMBC. Los carbonos piridínicos siguen, para ambos anillos de HL, el orden de desapantallamiento esperado, $\delta_{C\alpha} > \delta_{C\gamma} > \delta_{C\beta}$ de acuerdo con la bibliografía^[27].

Tabla V.38 - Espectros de RMN de ^{13}C correspondientes a HBIPSC (HL) y $(\text{H}_2\text{BIPSC})[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$ (H_2L^+), en DMSO-d_6 .

	C^1	C^8	C^3	C^4	C^{12}	C^2	C^6	C^{10}	C^7	C^5	C^{11}	C^9
HL	155.91	155.47	151.39	148.08	149.01	140.31	137.12	136.82	126.30	124.00	123.30	122.99
H_2L^+	155.72	150.94	148.79	148.12	145.57	136.02	139.41	141.81	126.37	125.26	124.80	124.22

**Figura V.65** - Espectros de RMN de ^{13}C correspondientes a (a) HL y (b) $(\text{H}_2\text{L})[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$, entre 123 y 157 ppm, en DMSO-d_6 .

Esquema de numeración



La señal más desapantallada en ambos espectros corresponde a C^1 . Y, al igual que sucedía para los otros ligandos derivados de la piridina, los carbonos en posición α al nitrógeno piridínico y unidos a C^2 (en este caso C^3 y C^8) están más desapantallados que el carbono del grupo imínico. Por su parte, en cada anillo, el $\text{C}\alpha$ al N más desapantallado es el que se une a C^2 , es decir C^8 y C^3 más desapantallados que C^{12} y C^4 , respectivamente; esto podría deberse al efecto inductivo de N^3 que se suma, en el caso de C^3 y C^8 , al efecto inductivo de N^4 y N^5 . Así, la señal correspondiente al átomo de carbono C^8 está unos 6 ppm más desapantallado que la del átomo C^{12} , y la de C^3 más de 3 ppm a campo bajo respecto de la señal correspondiente a C^4 .

Al pasar de HL a H_2L^+ , se sigue manteniendo el orden esperado ($\delta_{C\alpha} > \delta_{C\gamma} > \delta_{C\beta}$) en ambos anillos. Sin embargo, se observa que se apantallan los carbonos C^8 , C^{12} y C^3 , mientras que el otro carbono α a un nitrógeno piridínico (C^4) casi no varía su posición respecto de HL. Es posible que existan equilibrios tautoméricos como el de la Figura V.66, que podrían explicar, al menos en parte, este comportamiento. Así, el desapantallamiento de C^2 , C^3 y C^8 al menos podría deberse al efecto inductivo del $N3^+$ sobre dichos carbonos en el tautómero II.

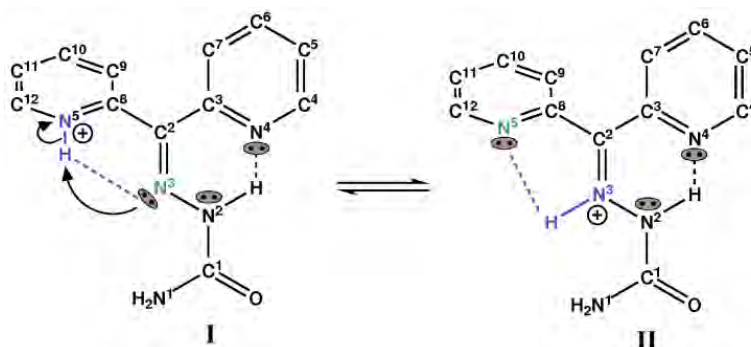


Figura V.66 - Algunos tautómeros del ligando protonado H_2BIPSC^+ .

V.5- BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Carcelli, D. Delledonne, A. Fochi, G. Pelizzi, M. C. Rodriguez-Arguelles, U. Russo, *J. Organomet. Chem.*, **544**, 1997, 29.
- [2] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, F. Namor, A. Sánchez, J. Sordo, M.J. Vidarte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 3742.
- [3] Frank H. Allen, Olga Kennard, David G. Watson, Lee Brammer, A. Guy Orpen and Robin Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, S1.
- [4] G. F. de Sousa, D. X. West, C. A. Brown, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Hörner, A. J. Bortoluzzi, *Polyhedron*, **19**, 2000, 841.
- [5] M. Vázquez, L. Fabbrizzi, A. Taglietti, R. M. Pedrido, A. M. González-Noya, M. R. Bermejo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 1962.
- [6] M. A. Ali, A. H. Mirza, W. B. Ejau, P.v. Bernhardt, *Polyhedron*, **25**, 2006, 3337.
- [7] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table.php4>
- [8] A. G. Orpen, *Acta Cryst.*, B58, 398-406, 2002.
- [9] X.M. Wang, R.Q. Fan, L.S. Qiang, W.Q. Li, P. Wang, H.J. Zhang, Y.L. Yang, *Chem. Commun.*, **50**, 2014, 5023.
- [10] A.P. Rebolledo, O.E. Piro, E.E. Castellano, L.R.S. Teixeira, A.A. Batista, H. Beraldo, *J. Mol. Struct.*, **794**, 2006, 18.
- [11] N.C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, S. Nakano, N. Shimada, C. Koumo, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.*, **96**, 2003, 298.
- [12] K. Nomiya, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, N.C. Kasuga, H. Yokoyama, S. Nakano, K. Onodera, *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 2004, 601.
- [13] G.J. Palenik, D.W. Wester, U. Rychlewska, R.C. Palenik, *Inorg. Chem.*, **15**, 1976, 1814.
- [14] A. Bino, R. Frim, M.van Genderen, *Inorg. Chim. Acta*, **127**, 1987, 95.
- [15] J.E. Huheey et al, *Química inorgánica, Principios, estructura y reactividad*, Cuarta edición, Oxford University Press, 1997.
- [16] Ying-Ju Fan, Jian-Ping Ma, Zhong-Xi Sun, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **63**, 2007, m2663.
- [17] Ying-Ju Fan, Jian-Ping Ma, Zhong-Xi Sun, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **63**, 2007, m1540.
- [18] F. Kratz, B. Nuber, J. Weiß and B.K. Keppler, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(10)**, 1991, 1601.
- [19] V.B. Arion, M. Jakupec, M. Galanski, P. Unfried, B.K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.*, **91**, 2002, 298.
- [20] C.R. Kowol, R. Berger, R. Eichinger, A. Roller, M.A. Jakupec, P.P. Schmidt, V.B. Arion, B.K. Keppler, *J. Med. Chem.*, **50**, 2007, 1254.

- [²¹] D. Kovala-Demertzi, P.N. Yadav, J. Wiecek, S. Skoulika, T. Varadinova, M.A. Demertzis, *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 2006, 1558.
- [²²] G.F. de Sousa, V.M. Deflon, M.T. do P. Gambardella, R.H.P. Fransico, J.D. Ardisson, E. Niquet, *Inorg. Chem.*, **45**, 2006, 4518.
- [²³] P. Kaur, A. Sarangal, E. McInnes, W.T. Robinson, *J. Coord. Chem.*, **57**, 2004, 797.
- [²⁴] K. Nomiya, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, N.C. Kasuga, H. Yokoyama, S. Nakano, K. Onodera, *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 2004, 601.
- [²⁵] I. C. Smith y W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, **39**, 1961, 1158.
- [²⁶] V. M. S. Gil y J. N. Murrell, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1964, 248.
- [²⁷] J.K. Swearingen, D.X. West, *Transition Met. Chem.*, **26**, 2001, 252.







**VI - PROPIEDADES BIOLÓGICAS DE
ALGUNOS COMPLEJOS DE Ga(III)**



VI.1- ACTIVIDAD CITOTÓXICA DE ALGUNOS COMPLEJOS DE Ga(III)

Como ya se mencionara en la Introducción de esta memoria, en los últimos años se ha trabajado en la obtención de complejos de galio(III) con ligandos que cumplan el doble propósito de estabilizar el catión frente a la hidrólisis y facilitar su paso a través de las membranas celulares (en un intento por mejorar la farmacocinética presentada por las sales inorgánicas de Ga(III)). Por ejemplo, dos compuestos sintetizados por Keppler *et al* fueron sometidos a ensayos clínicos: el tris(3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-onato) de galio(III) (maltolato de galio) y tris(8-quinolinolato) de galio(III) (KP46)^[1]. Asimismo, en un trabajo del mismo grupo se describen la síntesis y estudios biológicos de tres complejos de galio(III) con ligandos semicarbazona, tiosemicarbazona y selenosemicarbazona respectivamente, que comparten el mismo precursor (2-acetil piridina), encontrándose una gran actividad citostática para el complejo correspondiente al ligando selenosemicarbazona, en las líneas celulares 41M (carcinoma de ovario) y SK-BR-3(carcinoma de mama)^[2].

Se realizaron experimentos de citotoxicidad con algunos complejos de Ga(III) obtenidos en la realización de este trabajo, para tener una idea acerca de su posible potencia y eficacia como agentes antitumorales.

VI.2- MÉTODOS

- **Línea celular y condiciones de cultivo:** los estudios de citotoxicidad de los compuestos se llevaron a cabo en la línea celular HeLa-229, una línea de origen epitelial de adenocarcinoma de cérvix humano. Estas células se cultivaron en medio de crecimiento DMEM (Dulbecco Modified Eagle's Medium), suplementado con un 10% de FCS (Fetal Calf Serum) y L-Glutamina 2 mM, en un incubador a 37 °C con un 5% de CO₂.

- **Estudio de la citotoxicidad de los compuestos:** se evaluó la inhibición del crecimiento celular inducida por los compuestos usando un sistema basado en una tinción celular por cristal violeta y su posterior acetilación^[3].

Las células se sembraron en una placa estéril de 96 pocillos a una densidad de 4000 células/pocillo en 100 µL de medio y se incubaron durante 4-6 horas en el medio de crecimiento. Posteriormente se añadieron los compuestos disueltos en agua y al cabo de 48 horas de incubación a 37 °C se procedió a la fijación de las células placa con 10 µL de una disolución de glutaraldehído al 11%, manteniéndolas en agitación a temperatura ambiente, durante 15 minutos. Una vez fijadas se retiró el medio y se lavaron 3-4 veces con agua destilada.

A continuación se procedió a la tinción de las células con 100 µL de una disolución de cristal violeta al 0.1%. Esta solución se preparó disolviendo 0.1 g de cristal violeta en 100 mL de tampón

compuesto por: ácido fosfórico 200 mM, ácido fórmico 200 mM y ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfónico (MES) 200 mM a pH 6. Se mantuvo la placa en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Se retiró el colorante, se lava 3-4 veces con agua destilada y se procedió a su secado.

Posteriormente se añadieron 100 μ L de ácido acético al 10% y se mantuvo bajo agitación durante 15 minutos, a temperatura ambiente, para que la coloración fuese homogénea en todos los pocillos. Finalmente se realizó una lectura de la absorbancia a una longitud de onda de 595 nm utilizando un espectrofluorímetro multiplataforma TECAN Ultra Evolution.

Todos los experimentos se realizaron con puntos por triplicado. El rango de medida de absorbancia se valoró entre un punto que contenía 4000 células en DMEM en ausencia de factores de crecimiento (se mantiene estable la concentración celular) y otro punto que contenía el medio de crecimiento habitual (que permite medir el crecimiento máximo a las 48h).

Se incluyeron en todos los experimentos controles con el DMSO en el que van disueltos los compuestos, en los cuales se observó una inhibición del crecimiento del 8-10 % con respecto a un control en el que las células se encuentran en el medio de crecimiento habitual. Los compuestos se adicionaron a las placas tras ser filtrados a través de una membrana con un tamaño de poro de 0.20 μ m para garantizar la esterilidad.

- **Análisis y expresión de los resultados:** los experimentos se realizaron por triplicado. Los datos se expresaron como % de inhibición del crecimiento. Este % de inhibición se calculó en base a la fórmula:

$$\% \text{ inhibición} = 100 - \frac{AO \cdot 100}{AT}$$

donde AO es la absorbancia observada en los pocillos con el compuesto objeto de estudio y AT es la absorbancia observada en los pocillos con medio de crecimiento en ausencia de compuesto.

Se evaluó la potencia inhibitoria de los compuestos ensayados mediante el cálculo de la curva concentración-% inhibición de los mismos y se ajustó a la ecuación:

$$y = \frac{E_{\text{máx}}}{1 + \left(\frac{IC_{50}}{x}\right)^n}$$

donde **y** es la inhibición observada a una concentración **x**, **E_{máx}** se corresponde con el efecto máximo; **IC₅₀** es la concentración a la cual se obtiene una inhibición del crecimiento celular del 50% y **n** es la pendiente de la curva. Este ajuste no lineal se realizó con el programa de regresión GraphPad Prism Versión 2.01, 1996 (GraphPad Software Inc.).

Los parámetros utilizados para la evaluación de los compuestos fueron la potencia inhibitoria (IC_{50}) y la eficacia (expresada como % máximo de inhibición alcanzado por los compuestos). Los resultados obtenidos en estos estudios se presentan contrastados con los resultados correspondientes al *Cisplatino* en las mismas condiciones.

VI.3- RESULTADOS

Se evaluó la citotoxicidad de los complejo $[Ga(HSSC)]NO_3 \cdot MeOH$, $[Ga(H_2INTSC)_2]Cl$, $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$, $[Ga(APTSC)_2]NO_3$, $[Ga(HNAFSC)_2]Cl \cdot 2H_2O$ y $[Ga(fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$. A efectos comparativos se evaluó también la citotoxicidad que presentan los ligandos libres y el cisplatino.

Se realizó un ensayo preliminar para determinar el grado de inhibición del crecimiento celular producido por una elevada concentración de cada compuesto (complejos y ligandos).

Como se muestra en la Tabla VI.1, los complejos $[Ga(HSSC)]NO_3 \cdot MeOH$, $[Ga(H_2INTSC)_2]Cl$ y los ligandos H_2SSC , H_3INTSC , H_2CBSC y H_2NAFSC mostraron una baja capacidad citotóxica (% inhibición celular $\leq 52\%$) a dicha concentración, por lo que no fueron ensayados con posterioridad para obtener las curvas correspondientes de % inhibición frente a la concentración.

Tabla VI.1- Inhibición del crecimiento celular (%) obtenido para los complejos $[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$ y $[Ga(H_2INTSC)_2]Cl$ y los ligandos H_2SSC , H_3INTSC , H_2CBSC y H_2NAFSC .

Compuesto	Máx. concentración ensayada (μM)	Inhibición del crecimiento celular (% \pm SD)
$[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$	100	8 \pm 3
$[Ga(H_2INTSC)_2]Cl$	100	5 \pm 2
H_2SSC	100	39 \pm 2
H_3INTSC	100	52 \pm 3
H_2NAFSC	100	42 \pm 2
H_2CBSC	10000	27 \pm 5

El ligando H_2CBSC no es citotóxico frente a la línea celular HeLa-229 dado que a la concentración ensayada (10 mM) la inhibición del crecimiento es inferior al 30%. Los ligandos H_2SSC , H_3INTSC y $HNAFSC$ son más citotóxicos ya que a concentración 100 μM inhiben el crecimiento celular entre un 40 y un 50%. A esta misma concentración los complejos $[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$ y $[Ga(H_2INTSC)_2]Cl$ mostraron una nula inhibición del crecimiento celular.

Por el contrario, los complejos $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$, $[Ga(APTSC)_2]NO_3$, $[Ga(HNAFSC)_2]Cl \cdot 2H_2O$ y $[Ga(fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$ y los ligandos $HAPTSC$ y 1,10-fenantrolina se sometieron a ensayos posteriores para evaluar la potencia inhibitoria. Todos mostraron inhibición del crecimiento celular

concentración-dependiente. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura VI.1 y en la Tabla VI.2 se recoge la eficacia inhibitoria máxima ($E_{m\acute{a}x}$) y la potencia inhibitoria del crecimiento celular (IC_{50}).

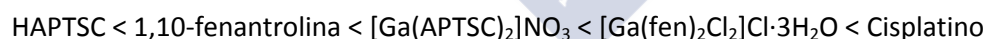
Tabla VI.2 - Eficacia y potencia inhibitoria (en % inhibición e IC_{50}) del crecimiento celular.

Compuesto	$E_{m\acute{a}x}$ (% inhibición \pm SD)	IC_{50} (μ M \pm SD)
[Ga(HNAFSC) ₂]Cl·2H ₂ O	76 \pm 1	24 \pm 4
[Ga(HCBSC)(CBSC)]	76 \pm 4	184 \pm 13
[Ga(APTSC) ₂]NO ₃	88 \pm 1	5.5 \pm 0.4
[Ga(fen) ₂ Cl ₂]Cl·3H ₂ O	87 \pm 1	3.5 \pm 0.2
HAPTSC	84 \pm 2	8.9 \pm 0.6
1,10-fenantrolina	86 \pm 2	6.9 \pm 0.3
Cisplatino	76 \pm 5	0.77 \pm 0.09

Para el compuesto [Ga(HNAFSC)₂]Cl·2H₂O, el valor de IC_{50} obtenido puede ser superior al real (sobrevalorado) debido a que no se alcanzó el efecto inhibitorio máximo (ver figura VI.1) ya que, dada la baja solubilidad del complejo, la concentración más alta ensayada fue 100 μ M. El resto de los compuestos presentan una $E_{m\acute{a}x}$ mayor que el cisplatino, sin embargo la potencia inhibitoria es, en todos los casos, inferior. Nótese que el valor de IC_{50} para los complejos es inferior, en todos los casos, que el de los ligandos libres correspondientes; es decir, la coordinación al metal mejora la actividad citotóxica.

El elevado valor de IC_{50} para [Ga(HCBSC)(CBSC)] sugiere una muy baja actividad para este compuesto.

Teniendo en cuenta los valores de IC_{50} , la potencia inhibitoria para los compuestos ensayados sigue el siguiente orden:



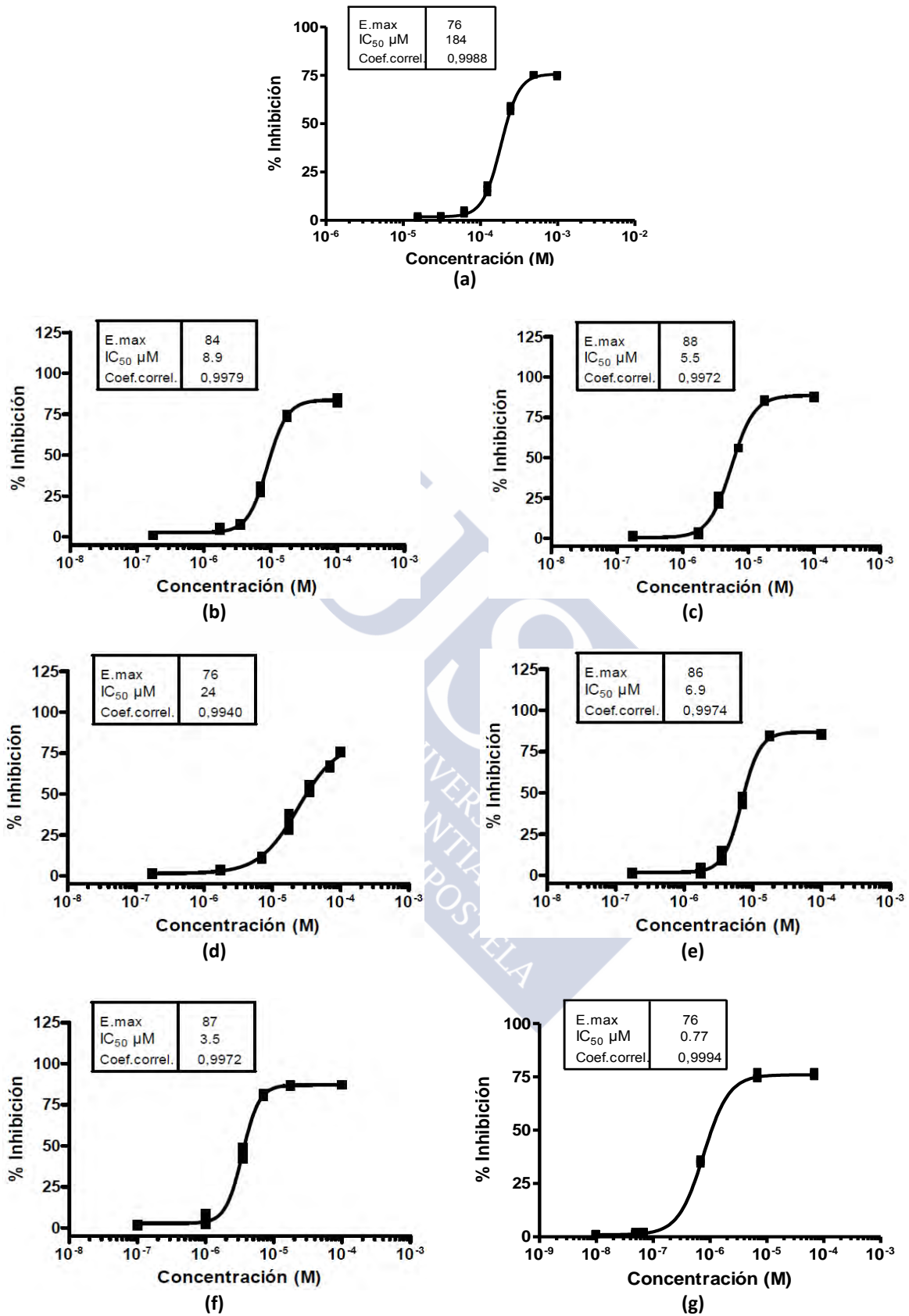


Figura VI.1 - Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por (a) el complejo $[Ga(HCBSC)(CBSC)]$, (b) HAPTSC, (c) $[Ga(APTSC)_2]NO_3$, (d) $[Ga(HNAFSC)_2]Cl \cdot 2H_2O$, (e) 1,10-fenantrolina, (f) $[Ga(fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$ y (g) *Cisplatino*.

VI.4- BIBLIOGRAFÍA

^[1] A.V. Rudnev, L.S. Foteeva, C. Kowol, R. Berger, M.A. Jakupec, V.B. Arion, A.R. Timerbaev, B.K. Keppler, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **100**, 2006, 1819-1826

^[2] C.R. Kowol, R. Eichinger, M.A. Jakupec, M. Galanski, V.B. Arion, B.K. Keppler, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **101**, 2007, 1946–1957.

^[3] Kueng W, Silber E and Eppenberger U. Quantification of cells cultured on 96-well plates. *Analytical Biochemistry* 1989;182:16-19.





VII- CONCLUSIONES



De lo discutido en esta Memoria y teniendo en cuenta todo el trabajo realizado, puede concluirse que:

- 1- El uso de disolventes polares próticos, tiempos moderados de reacción y calentamiento a reflujo favorecen, en general, la formación y la cristalización de los ligandos semi- y tiosemicarbazona preparados.
- 2- En las estructuras cristalinas de estos ligandos, los restos semi- y tiosemicarbazona son planos, y presentan una conformación E respecto del enlace C1-N2, favoreciendo la formación del enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...N3. Buena parte de estos compuestos presentan estructuras supramoleculares tridimensionales, debido al alto número de enlaces de hidrógeno intermoleculares que pueden formar, y a veces, forman capas infinitas entre las cuales se acomodan grupos alquílicos o arílicos.
- 3- Las condiciones de síntesis más adecuadas para la obtención de complejos de Ga(III) con los ligandos semi- y tiosemicarbazona preparados incluyen también el uso de disolventes polares próticos, tiempos moderados de reacción, temperaturas de reflujo y relaciones molares de sal metálica/ligando 1:1. Incluso en dichas condiciones, los rendimientos de las reacciones son bajos y se obtienen varias fracciones, muchas de las cuales son mezclas de compuestos, lo que podría estar relacionado con la tendencia a la hidrólisis ácida del catión y a la presencia de equilibrios en disolución.
- 4- La formación de complejos de Ga(III) con semi- y tiosemicarbazonas parece depender grandemente del tipo de ligando utilizado. En nuestro caso, los más efectivos han sido los ligandos tridentados, con átomos dadores "duros" según el criterio de Pearson y capaces de coordinar al metal formando anillos quelato. Más concretamente, ligandos dadores O,N,O, en donde uno de los átomos de O pertenece a un grupo desprotonable. También funcionan bien los ligandos de tipo S,N,O-dadores (con el O perteneciente a un grupo ácido) o S,N,N-dadores, perteneciendo uno de los átomos de N a un anillo piridínico. En el caso de las semicarbazonas derivadas de α -oxo-ácidos, resultaron menos reactivos aquellos ligandos que presentan un grupo alquílico voluminoso sobre el C2.
- 5- De las tres sales de galio empleadas, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, GaCl_3 y $\text{GaCl}(\text{AcO})_2$, el nitrato y el cloroacetato mostraron una reactividad similar frente a los ligandos ensayados, dando lugar,

incluso, a la formación del mismo compuesto en el caso de algunos ligandos. Cuando se empleó el GaCl_3 , la dificultad para obtener compuestos puros y fácilmente aislables fue mayor que en los otros dos casos.

- 6- Una amplia mayoría de los nuevos complejos de Ga(III) cuya estructura cristalina se discute en esta Memoria, presentan un I.C. 6, con dos ligandos tridentados unidos al metal, formando cada uno dos anillos quelato y resultando un kernel común a todos ellos, GaN_2O_4 . Esto es coherente con lo expuesto en la revisión estructural del Capítulo I y sugiere que cuando el tipo de ligando lo permite, este índice de coordinación y la presencia de átomos “duros” en el core son los preferidos por este metal. La geometría de la esfera de coordinación de estos complejos presenta una distorsión apreciable respecto de la octaédrica ideal, debido a la pertenencia de 3 átomos dadores a la misma molécula, lo cual conlleva ciertas restricciones estéricas. Aun así, se verifica que el ángulo diedro formado por los dos ligandos se aproxima a los 90° , y se observa un aumento en la planaridad de los ligandos tras la coordinación al Ga(III).
- 7- La conformación E respecto al enlace C1-N2 de los ligandos libres, cambia a Z al coordinarse al metal. Por otra parte, la conformación con relación al doble enlace C2=N3, que era variable en los ligandos libres, en los complejos es siempre E cuando los ligandos son tridentados. Esto se debe a que la coordinación simultánea al metal a través de tres átomos, determina qué conformeros se hallarán presentes en los complejos.
- 8- Atendiendo al grado de desprotonación de los ligandos presentes en los complejos de Ga(III) obtenidos, éstos pueden clasificarse en cuatro grupos:
 - a) Un primer grupo formado por once complejos catiónicos que contienen dos ligandos monodesprotonados en un grupo ajeno a los fragmentos semi- o tiosemicarbazona.
 - b) Otro grupo formado por siete complejos neutros, que contiene un ligando monodesprotonado como en el caso anterior, y otro doblemente desprotonado porque pierde también un protón del fragmento semi- o tiosemicarbazona.
 - c) Seis complejos que, con independencia de tener uno o dos ligandos, sólo uno se encuentra monodesprotonado. La pérdida del protón se produce en un grupo ajeno al fragmento semi- o tiosemicarbazona si tal grupo existe, o en el citado fragmento si se trata de un derivado de la piridina.

- d) Los complejos singulares $[Ga(1,10\text{-fen})_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$ y $(H_2BIPSC)_2[GaCl_4]Cl$ donde no hay desprotonación.

Esto sugiere que, en las condiciones de reacción utilizadas, no hay un comportamiento claramente predominante en cuanto a la desprotonación del grupo N2-H del resto semi- o tiosemicarbazona, ni puede correlacionarse esta desprotonación con el tipo de sal metálica ni ligando utilizados.

- 9- Al relacionar el grado de desprotonación de los ligandos con la variación, al coordinarse, en las longitudes de enlace de los mismos, se encuentra que:

- a) Cuando la desprotonación ocurre únicamente en el grupo ajeno al resto semi- o tiosemicarbazona, se observa un ligero aumento de la distancia C1-O1, mientras que la distancia C1-S1 permanece inalterada. También tiene lugar un pequeño acortamiento del enlace C1-N1, ambos cambios coherentes con una ligera evolución de la forma ceto a la forma enol. El resto de las longitudes de enlace en los ligandos cambia muy poco y no muestra tendencias claras.
- b) Cuando la desprotonación tiene lugar en el grupo N2-H, las distancias C1-O1/C1-S1 muestran un aumento mayor que en el caso anterior. Esto se debe a que la desprotonación del grupo N2-H va acompañada de una evolución más pronunciada de las formas ceto/tiona a las enol/tiol. Además, en el caso de los ligandos tiosemicarbazona se aprecia un ligero aumento de la longitud de los enlaces C1-N1 y C1-N2.

- 10- En cuanto a las distancias galio-átomo coordinado cabe destacar que:

- a) Están en buen acuerdo con las correspondientes distancias promedio halladas en la base estructural CSD, aunque en el caso de los compuestos discutidos, las distancias Ga-O y Ga-N son ligeramente menores, en general, lo cual es razonable, dado que siempre se trata de ligandos desprotonados, lo que aumenta su "dureza".
- b) Las distancias Ga-O1 son menores para los ligandos bidesprotonados que para los monodesprotonados y muy parecidas a las distancias Ga-O2 (del grupo de apoyo). En cambio, en los ligandos monodesprotonados, las distancias del enlace Ga-O1 es mayor que la del Ga-O2.
- c) Las distancias Ga-S son ligeramente mayores que la reportada en promedio en la bibliografía, mientras que las distancias Ga-N son ligeramente menores.

- 11- Entre los complejos discutidos, destacan aquellos con derivados de la monoacetil y de la diacetilpiridina. El complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta un I.C. 7, inusual para Ga(III). Este índice de coordinación elevado está favorecido por tratarse de un ligando pentadentado que al coordinarse da lugar a la formación de 4 anillos quelato contiguos (de 5 miembros cada uno) en una disposición plana que permite una gran estabilización por deslocalización de la carga. Por su parte, el complejo $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$ es el único ejemplo con I.C. 5 entre los complejos presentados. Tiene dos anillos quelato contiguos, y vecinos al anillo piridínico, lo cual permite una alta deslocalización una vez desprotonado el resto tiosemicarbazona.
- 12- El estudio en disolución de estos complejos, en los casos en los que fue posible, mostró una baja tendencia, a la disociación en disolución de DMSO-d_6 , lo cual indica la estabilidad de los mismos en este disolvente dado. El único complejo con un comportamiento claramente diferente es $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuyos espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C en DMSO-d_6 son prácticamente idénticos a los del ligando libre.
- 13- De los ensayos biológicos realizados, se desprende que los ligandos presentan una potencia inhibitoria menor que los complejos, es decir, que la coordinación al metal aumenta su citotoxicidad. Teniendo en cuenta los valores de IC_{50} obtenidos, la potencia inhibitoria para los compuestos ensayados sigue la secuencia:
- $$\text{HAPTSC} < 1,10\text{-fenantrolina} < [\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3 < [\text{Ga}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} < \text{Cisplatino}$$



ANEXO



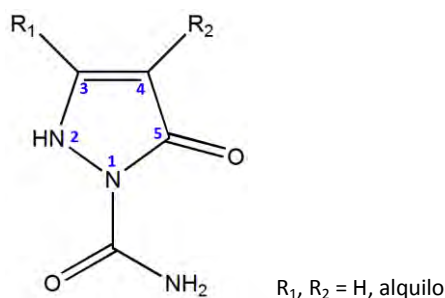
Durante la realización de este trabajo se han buscado caminos de síntesis alternativos para la obtención de nuevos compuestos de Ga(III). En este anexo se discute la obtención y estructura cristalina de algunos compuestos obtenidos en dicha búsqueda, durante la cual se obtuvieron varias sustancias cuyas estructuras no están recogidas en la bibliografía y tienen interés en sí mismas.



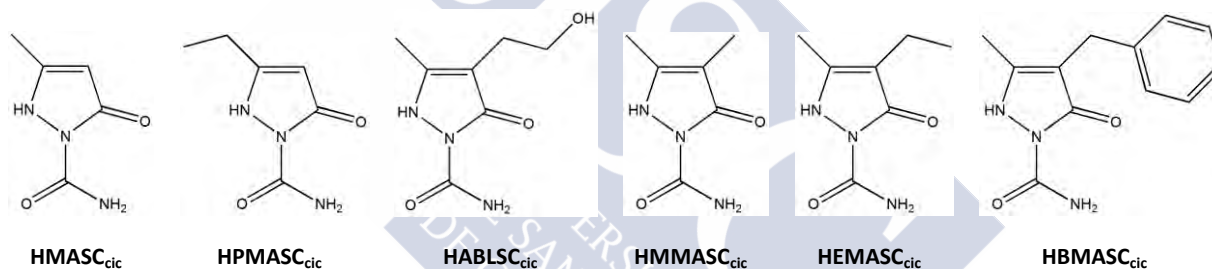


Anexo.1- 1-CARBOXAMIDA-5-PIRAZOLONAS

En la búsqueda de nuevos ligandos semicarbazona con heteroátomos como grupos de apoyo en su estructura, se abordó la preparación de semicarbazonas derivadas de diversos β -cetoésteres. Sin embargo, en todas las condiciones experimentales ensayadas, la reacción de condensación va acompañada de la ciclación por ataque del N2 de la semicarbazona sobre el carbono carbonílico del grupo éster. Se obtuvo así una serie de 1-carboxamida-5-pirazolonas, cuya estructura general se muestra en el siguiente esquema:



A continuación se describe la síntesis y la estructura cristalina de las pirazolonas obtenidas:



Anexo.1.1 - Síntesis de 1-carboxamida-5-pirazolonas

3-Metil-1-carboxamida-5-pirazolona (**HMASC_{cic}**): Sobre una suspensión de 30 mmoles (3.32 mL, $\delta=1.076$ g/mL) de acetilcetato de metilo en 30.0 mL de H_2O , se añadió una disolución de 30 mmoles (3.34 g) de clorhidrato de semicarbazida y 30 mmoles (1.2 g) de NaOH en 20.0 mL de H_2O . La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo y con agitación magnética durante 3 h, obteniéndose un precipitado blanco pulverulento, que se filtró y secó. Datos Analíticos (%): experimentales C 42.3, H 5.3, N 30.2; teóricos (calculados para $C_5H_7N_3O_2$) C 42.5, H 5.0, N 29.8. De las aguas madres precipitó un sólido cristalino, cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X de monocristal.

3-Etil-1-carboxamida-5-pirazolona (**HPMASC_{cic}**): Sobre una disolución de 30 mmoles (3.33 mL, $\delta=1.037$ g/mL) de 3-oxo-pentanoato de metilo en 10.0 mL de EtOH, se agregó una disolución de 30 mmoles (3.34 g) de clorhidrato de semicarbazida y 30 mmoles (1.2 g) de NaOH en 20.0 mL de H_2O . La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación durante 2 h, tras lo cual se mantuvo 24 h en reposo, a temperatura ambiente. De la mezcla de reacción se separó un sólido

cristalino (adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal) que se filtró y secó. Datos Analíticos (%): experimentales: C 45.6, H 5.8, N 27.4; teóricos (calculados para $C_6H_9N_3O_2$): C 46.4, H 5.8, N 27.1.

4-Etil-3-metil-1-carboxamida-5-pirazolona (**HEMASC_{cic}**): Sobre una suspensión de 25 mmoles (4.10 mL, $\delta=0.981$ g/mL) de 2-etil-acetoacetato de etilo en 15.0 mL de EtOH, se añadió una disolución de 25 mmoles (2.79 g) de clorhidrato de semicarbazida y 25 mmoles (1.01 g) de NaOH en 20.0 mL de H_2O . Se dejó la mezcla de reacción a temperatura ambiente y con agitación magnética durante 2 horas. Tras 24 horas en reposo, se obtuvo un sólido cristalino impurificado con semicarbazida, y una segunda fracción cristalina, apta para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos Analíticos (%): experimentales: C 49.5, H 6.8, N 24.7; teóricos (calculados para $C_7H_{11}N_3O_2$): C 49.7, H 6.5, N 24.8.

4-(2-Hidroxi-etil)-3-metil-1-carboxamida-5-pirazolona (**HABLSC_{cic}**): Se preparo una disolución de 20 mmoles (2.15 mL, $\delta=1.190$ g/mL) de 2-acetilbutirolactona en 50.0 mL de EtOH, y sobre ella se añadió una disolución de 20 mmoles (2.23 g) de clorhidrato de semicarbazida en 10 mL de agua, neutralizada con 20 mmoles (0.80 g) de NaOH. Tras 0.5 h de agitación magnética a temperatura ambiente, se formó un precipitado blanco pulverulento, que se filtró y secó. Este sólido se recrystalizó en EtOH, obteniéndose un sólido cristalino adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos Analíticos (%): experimentales: C 44.8, H 6.1, N 22.5; teóricos (calculados para $C_7H_{11}N_3O_3$): C 45.4, H 6.0, N 22.7.

3,4-dimetil-1-carboxamida-5-pirazolona (**HMMASC_{cic}**): Sobre una suspensión de 30 mmoles (4.20 mL, $\delta=1.076$ g/mL) de 2-metilacetoacetato de etilo en 30.0 mL de H_2O , se añadió una disolución de 30 mmoles (3.34 g) de clorhidrato de semicarbazida y 30 mmoles (1.2 g) de NaOH en 20.0 mL de H_2O . La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo y con agitación magnética durante 3 h, obteniéndose un precipitado blanco pulverulento, que se filtró y secó. Datos Analíticos (%): experimentales C 42.3, H 5.3, N 30.2; teóricos (calculados para $C_5H_7N_3O_2$) C 42.5, H 5.0, N 29.8. De las aguas madres precipitó un sólido cristalino, cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X de monocristal.

4-(bencil)-3-metil-1-carboxamida-5-pirazolona (**HBMASC_{cic}**): Se preparo una disolución de 20 mmoles (4,40 g) de 2-bencil-3-oxo-butanoato de etilo en 20.0 mL de EtOH, y sobre ella se añadió gota a gota una disolución de 20 mmoles (2.23 g) de clorhidrato de semicarbazida y 20 mmoles (0.80 g) de NaOH en 30 mL de agua. Se mantuvo 1 h con agitación magnética a temperatura ambiente y a

reflujo durante 2.5 h, formándose una disolución translúcida ligeramente beige. Al enfriar se formó un sólido pulverulento amarillo, que se recristalizó en EtOH, obteniéndose un sólido cristalino incoloro adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos Analíticos (%): experimentales: C 44.8, H 6.1, N 22.5; teóricos (calculados para $C_7H_{11}N_3O_3$): C 45.4, H 6.0, N 22.7.

Anexo.1.2- Estructura cristalina de algunas 1-carboxiamida-5-pirazolonas

En este apartado discutiremos las características principales de las estructuras de las 5-pirazolonas estudiadas por difracción de rayos X monocristal. En las Figuras Anexo.1.1 a Anexo.1.6 se muestra el contenido de la unidad asimétrica de los ligandos $HMASC_{cic}$, $HMMASC_{cic}$, $HEMASC_{cic}$, $HPMASC_{cic}$, $HBMASC_{cic}$ y H_2ABLSC_{cic} . En la Tabla Anexo.1.1 se muestran los datos cristalográficos y de refinado correspondientes a estas pirazolonas, y en las Tablas Anexo.1.2 y Anexo.1.3 se recogen las longitudes y ángulos de enlace más relevantes de estas estructuras.



Figura Anexo.1.1- Unidad asimétrica del ligando $HMASC_{cic}$.

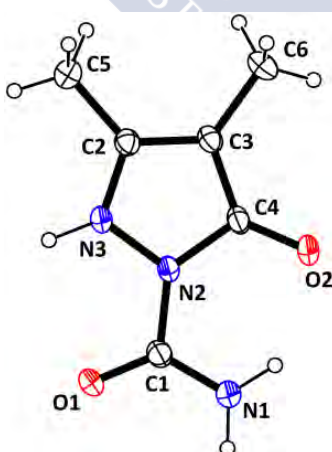


Figura Anexo.1.2- Unidad asimétrica del ligando $HMMASC_{cic}$.

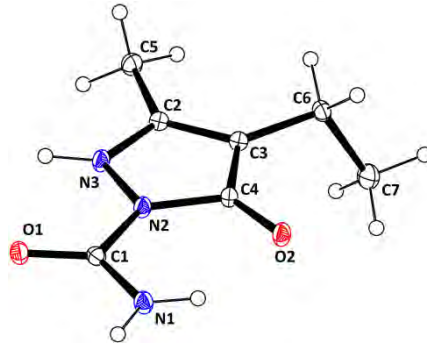


Figura Anexo.1.3- Unidad asimétrica del ligando HEMASC_{cic}.

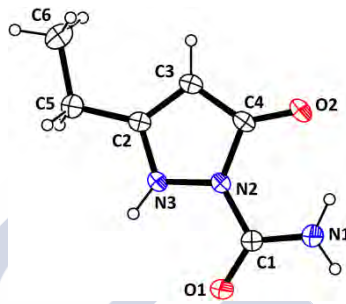


Figura Anexo.1.4- Unidad asimétrica del ligando HPMASC_{cic}.

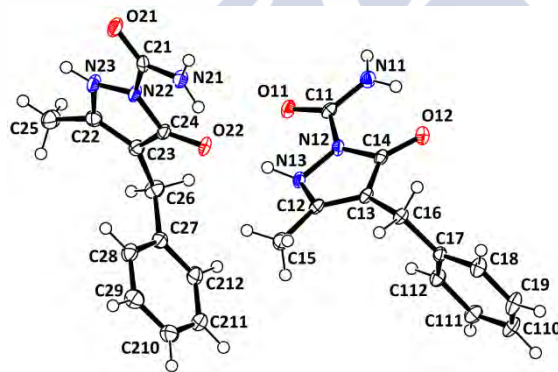


Figura Anexo.1.5- Unidad asimétrica del ligando HBMASC_{cic}.

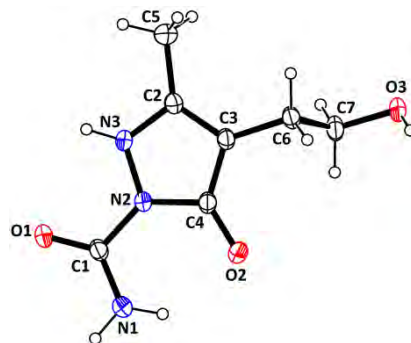


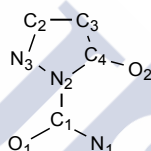
Figura Anexo.1.6- Unidad asimétrica del ligando H₂ABLSC_{cic}.

Tabla Anexo.1.1 - Datos cristalográficos de los ligandos pirazolona estudiados.

Ligando	HMASc _{1c}	HMMASc _{2c}	HEMASc _{3c}	HPMASc _{4c}	HBMASc _{5c}	H ₂ ABLSc _{6c}
Fórmula	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₂	C ₈ H ₉ N ₃ O ₂	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₃
Masa Molecular	141.14	155.16	169.19	155.16	231.25	185.19
T (K)	293(2)	293(2)	120.0(1)	293(2)	100.0(1)	293(2)
λ (Å)	0.71069	0.71073	0.71069	0.71073	0.71069	0.71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P2 ₁ /c	C2/c	P-1	P-1	P-1
a (Å)	6.002(5)	7.6080(15)	19.036(5)	5.9647(14)	5.551(5)	7.542(2)
b (Å)	7.314(5)	7.8773(16)	7.120(5)	7.6922(18)	14.143(5)	8.285(2)
c (Å)	7.590(5)	12.123(2)	11.994(5)	8.883(2)	14.342(5)	8.303(2)
α (°)	90.069(5)	90	90.000	82.760(4)	86.401(5)	60.450(4)
β (°)	100.805(5)	99.99(3)	97.511(5)	77.596(4)	89.313(5)	71.248(5)
γ (°)	107.234(5)	90	90.000	70.324(4)	84.076(5)	83.213(5)
V (Å ³)	312.0(4)	715.5(2)	1611.7(14)	374.18(15)	1117.7(11)	426.9(2)
Z	2	4	8	2	4	2
D _{calc} (Mg/m ³)	1.502	1.440	1.395	1.377	1.374	1.441
μ (mm ⁻¹)	0.119	0.111	0.105	0.106	0.097	0.114
F(000)	148	328	720	164	488	196
Dimensiones (mm)	0.47 x 0.18 x 0.16	0.50 x 0.10 x 0.07	0.73 x 0.33 x 0.23	0.31 x 0.22 x 0.13	0.42 x 0.16 x 0.02	0.32 x 0.31 x 0.18
Intervalo θ (°)	2.74 a 25.67	2.72 a 26.36	2.16 a 26.37	2.35 a 26.37	1.45 a 26.37	2.83 a 26.37
Intervalos en h, k, l	-7,6; -8,8; 0,9	-9,9; 0,9; 0,15	-23,23; 0,8; 0,14	-7,7; -9,9; 0,11	-6,-6; -17,17; -16,17	-8,9; -8,10; 0,10
No. reflex. medidas	2685	6935	6876	4257	15433	4888
No. reflex. únicas	1181	1826	1776	1514	4523	1749
R _{int}	0.0201	0.0980	0.0211	0.0253	0.0378	0.0201
R	0.0397	0.0451	0.0328	0.0366	0.0452	0.0407
R _w	0.1162	0.1121	0.0891	0.0935	0.1043	0.112
G.O.F.	1.108	1.056	1.060	1.033	1.023	1.069

Tabla Anexo.1.2 - Longitudes de enlace (Å) relevantes de los ligandos pirazolona^a.

	HMASC _{cic}	HMMASC _{cic}	HEMASC _{cic}	HPMASC _{cic}	HBMASC _{cic}		H ₂ ABLSC _{cic}
					Molécula 1	Molécula 2	
C1-O1	1.220(2)	1.222(2)	1.2271(14)	1.222(2)	1.228(2)	1.233(2)	1.221(2)
C1-N1	1.319(2)	1.322(3)	1.3299(15)	1.319(2)	1.330(3)	1.318(3)	1.319(2)
C1-N2	1.403(2)	1.407(3)	1.4096(16)	1.407(2)	1.404(2)	1.410(3)	1.407(2)
N2-N3	1.369(2)	1.376(2)	1.3758(13)	1.373(2)	1.391(2)	1.382(2)	1.375(2)
N3-C2	1.334(2)	1.343(3)	1.3443(16)	1.333(2)	1.364(2)	1.354(3)	1.346(2)
C2-C3	1.365(3)	1.370(3)	1.3776(16)	1.365(2)	1.370(3)	1.379(3)	1.371(2)
C3-C4	1.407(2)	1.408(3)	1.4190(18)	1.408(2)	1.433(3)	1.417(3)	1.418(2)
C4-O2	1.248(2)	1.256(2)	1.2556(14)	1.248(2)	1.249(2)	1.254(2)	1.253(2)
C4-N2	1.398(2)	1.410(2)	1.4021(14)	1.399(2)	1.399(2)	1.400(2)	1.400(2)

^a Esquema de numeración utilizado:**Tabla Anexo.1.3** - Ángulos de enlace (°) relevantes de los ligandos pirazolona^a.

	HMASC _{cic}	HMMASC _{cic}	HEMASC _{cic}	HPMASC _{cic}	HBMASC _{cic}		H ₂ ABLSC _{cic}
					Molécula 1	Molécula 2	
N1-C1-O1	126.77(15)	127.01(19)	127.03(11)	126.94(14)	126.78(18)	126.46(19)	127.02(16)
N1-C1-N2	114.43(13)	114.06(17)	113.85(10)	114.19(13)	113.22(17)	114.80(17)	114.52(15)
O1-C1-N2	118.80(13)	118.91(18)	119.11(10)	118.87(13)	119.99(17)	118.74(17)	118.46(16)
C1-N2-N3	119.84(13)	120.14(15)	119.79(9)	120.11(11)	119.75(15)	119.86(15)	119.39(13)
N2-N3-C2	108.33(13)	107.72(16)	107.93(10)	108.56(11)	106.52(15)	107.84(15)	107.91(13)
N3-C2-C3	109.48(15)	110.58(18)	110.35(10)	109.14(13)	110.85(17)	109.80(17)	110.16(15)
C2-C3-C4	108.38(14)	107.37(17)	107.04(10)	108.78(13)	107.22(16)	107.33(17)	107.35(14)
C3-C4-O2	133.59(15)	132.79(18)	132.18(10)	134.24(14)	131.08(17)	131.56(18)	131.77(15)
C3-C4-N2	104.61(14)	105.53(16)	105.59(9)	104.42(12)	105.27(16)	105.88(16)	105.42(14)
O2-C4-N2	121.79(15)	121.68(17)	122.22(11)	121.34(14)	123.64(17)	122.56(17)	122.80(15)
C4-N2-N3	109.16(13)	108.78(15)	109.09(10)	109.04(12)	109.87(15)	108.83(15)	109.05(13)
C4-N2-C1	130.84(13)	131.00(16)	131.11(9)	130.57(12)	130.28(16)	131.21(16)	131.53(15)

Tanto las longitudes como los ángulos de enlace (Tablas Anexo.1.2 y Anexo.1.3) son muy similares entre sí, y muestran valores dentro de los rangos usuales recogidos en la bibliografía^[1]. Así, la longitud de los enlaces C1-N1 es comparable al valor típico encontrado para pirazolonas con un grupo carbotiamida sobre el N2, de 1.323 Å. Sus longitudes de enlace C1-N2 son apenas mayores que la de los tio-derivados análogos, de aproximadamente 1.39 Å^[2], y la longitud del enlace C1-O1, de 1.225 Å de valor medio, es comparable a la encontrada en la literatura, de 1.22 Å^[3], y presenta muy poca dispersión, quedando en el rango de 1.220-1.233 Å para estos ligandos. En cuanto al anillo pirazolona, el enlace C2-C3 esta en buen acuerdo con el valor medio para un enlace C=C en este tipo de heterociclos, de 1.369 Å^[1], lo que confirma la presencia mayoritaria del tautómero enamina, con el H sobre el N3. Asimismo, la longitud del enlace C4-O2 en esta serie de ligandos cae en el rango 1.248-1.256 Å, lo cual concuerda con la distancia típica para el enlace C=O, de 1.244 Å y con lo hallado en la bibliografía para este tipo de compuesto^[1,3]. Cabe destacar que en esta serie, la longitud del enlace C2-N3 es sensible al tipo y tamaño del sustituyente sobre el C2. Las mismas analogías se presentan en el análisis de los ángulos de enlace.

En todas estas estructuras, el enlace C1-N1 está en posición *syn* respecto al enlace C4-O2. Esta configuración está favorecida por la presencia en todos estos ligandos del enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...O2.

En la Tabla Anexo.1.4 se recogen coeficientes de planaridad de estos ligandos.

Tabla Anexo.1.4 - Planaridad de los ligandos pirazolona

	Plano	rms
HMASccic	C1 C2 C3 C4 N1 N2 N3 O1 O2	0.0177
HMMASccic	C1 C2 C3 C4 N1 N2 N3 O1 O2	0.0337
HEMASccic	C1 C2 C3 C4 N1 N2 N3 O1 O2	0.0259
HPMASccic	C1 C2 C3 C4 N1 N2 N3 O1 O2	0.0273
HBMASccic	Molécula 1 C11 C12 C13 C14 N11 N12 N13 O11 O12	0.0686
	Molécula 2 C21 C22 C23 C24 N21 N22 N23 O21 O22	0.0772
H₂ABLSC	C1 C2 C3 C4 N1 N2 N3 O1 O2	0.0391

Todas estas moléculas son planas, apartándose del plano molecular solo los átomos pertenecientes a los sustituyentes ubicados sobre los átomos C2 y/o C3, cuando estos radicales tienen más de un átomo no hidrógeno.

En la Tabla Anexo.1.5 se recogen los enlaces de hidrógeno presentes en todas estas estructuras.

Tabla Anexo.1.5 - Enlaces de hidrógenos (Å y °) de los ligandos pirazolona.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
HMASC _{cic} ^a					HBMASC _{cic} ^e				
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.08	2.923(2)	165.1	N11-H11A...O12	0.91(3)	1.94(2)	2.708(2)	142(2)
N1-H1B...O2	0.86	2.02	2.703(2)	135.3	N11-H11B...O11 ⁱ	0.91(2)	2.02(2)	2.926(3)	173(2)
N3-H3A...O2 ⁱⁱ	0.86	1.86	2.704(3)	167.5	N13-H13...O22	0.90(2)	1.93(3)	2.778(2)	156(2)
HMMASC _{cic} ^b					N21-H21A...O11 ⁱⁱ				
N1-H1A...O1 ⁱ	0.89(3)	2.04(3)	2.922(2)	172(2)	N21-H21A...O22	0.91(3)	2.07(3)	2.763(3)	132(2)
N1-H1B...O2	0.90(2)	1.97(2)	2.713(2)	137.9(19)	N21-H21B...O12 ⁱⁱⁱ	0.94(2)	1.91(3)	2.838(3)	168(2)
N3-H3...O2 ⁱⁱ	0.93(3)	1.87(3)	2.769(2)	162(2)	N23-H23...O21 ^{iv}	0.94(3)	1.82(3)	2.745(2)	166(2)
HEMASC _{cic} ^c					H ₂ ABLSC _{cic} ^f				
N1-H1A...O2	0.872(18)	2.011(18)	2.7183(17)	137.4(15)	N3-H3...O3 ⁱ	0.85(2)	1.95(2)	2.786(2)	166(2)
N1-H1B...O1 ⁱ	0.872(19)	2.064(19)	2.931(2)	172.5(15)	N1-H1A...O1 ⁱⁱ	0.89(3)	2.06(3)	2.928(2)	166(2)
N3-H3...O2 ⁱⁱ	0.894(17)	1.862(17)	2.6963(17)	154.3(15)	N1-H1B...O2	0.88(2)	2.10(2)	2.757(2)	131.1(18)
HPMASC _{cic} ^d					N1-H1B...O2 ⁱⁱⁱ				
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.06	2.9070(18)	167.4	O3-H3...O2 ^{iv}	0.82	2.02	2.763(2)	151.0
N1-H1B...O2	0.86	2.01	2.6878(18)	135.6					
N3-H3N...O2 ⁱⁱ	0.86	1.90	2.7175(17)	157.3					

a: ⁱ -x+2, -y+1, -z+2; ⁱⁱ x+1, y, z.

b: ⁱ -x, -y, -z+1; ⁱⁱ x, -y+1/2, z+1/2.

c: ⁱ -x+1, -y, 1-z; ⁱⁱ x, 1-y, z-1/2.

d: ⁱ -x, -y+2, -z+2; ⁱⁱ x+1, y, z

e: ⁱ -x-1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ x+1, y, z; ⁱⁱⁱ -x, -y+2, -z; ^{iv} -x, -y+1, -z.

f: ⁱ x, y-1, z+1; ⁱⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z; ^{iv} -x+1, -y+2, -z.

En todas estas estructuras están presentes el enlace intramolecular N1-H...O2 y el enlace intermolecular N1-H...O1. Este último enlace es responsable de la formación de dímeros cuasi planares (como por ejemplo el de la Figura Anexo.1.7, correspondiente al compuesto HABLSC_{cic}). También es común a todas estas estructuras (a excepción de H₂ABLSC_{cic}) el enlace intermolecular N3-H3...O2.

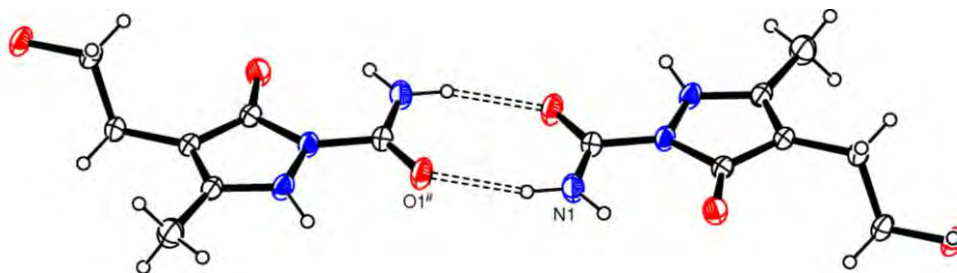


Figura Anexo.1.7- Dímero formado mediante el enlace de hidrógeno N1-H...O1ⁱⁱ en la estructura del compuesto H₂ABLSC_{cic}.

Los sustituyentes ubicados sobre C2 y/o C3 influyen de manera notoria sobre las estructuras supramoleculares de esta serie de pirazolonas. Así, vemos que en el caso de HMASC_{cic} y HPMASC_{cic} (sustituidos con un grupo metilo y un grupo etilo sobre C2, respectivamente) el enlace N3-H3...O2ⁱⁱⁱ extiende la estructura en cadenas infinitas paralelas al eje a, en arreglos virtualmente planos (ver Figura Anexo.1.8) y paralelos al plano (02 $\bar{1}$) en ambos casos, ya que los sustituyentes ubicados sobre C2 no ejercen un impedimento estérico que desestabilice esta situación. En el caso de HMASC_{cic}, estas cadenas se unen mediante interacciones de tipo π - π stacking (cuyos parámetros se recogen en la Tabla Anexo.1.6), formando planos plegados infinitos, paralelos al plano (01 $\bar{1}$).

Tabla Anexo.1.6 - Interacción de tipo π - π stacking presente en la estructura de HMASC_{cic}.

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg1-Cg1 ⁱⁱⁱ	3.570(3)	0.00	18.92	18.92	3.377	3.377	1.158

Anillo(1): N2 N3 C2 C3 C4. ⁱⁱⁱ 1-x, -y, 1-z.

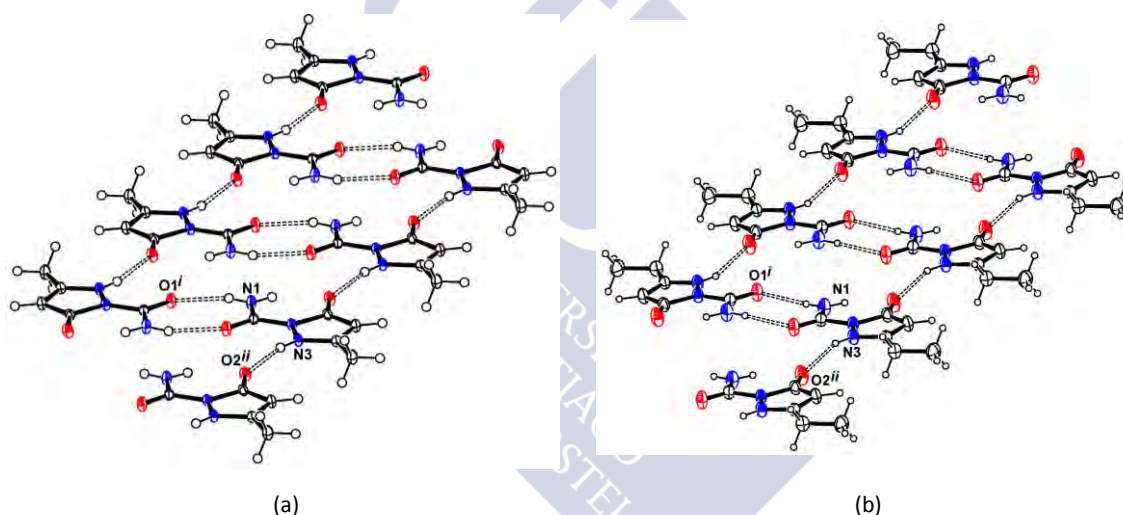


Figura Anexo.1.8- Crecimiento en cadenas de la estructura cristalina de los compuestos (a) HMASC_{cic} y (b) HPMASC_{cic} debido a los enlaces de hidrógeno N1-H...O1ⁱ y N3-H3...O2ⁱⁱ.

Respecto de HPMASC_{cic}, las interacciones de tipo π - π stacking y C-H... π cuyos parámetros se detallan en las Tablas Anexo.1.7 y Anexo.1.8 (representadas en la Figura Anexo.1.9), hacen que cada cadena se una a otras 4 (dos por encima del plano que ocupa, y dos por debajo), generándose así una red tridimensional como la representada en la Figura Anexo.1.10.

Tabla Anexo.1.7 - Interacciones de tipo π - π stacking presente en la estructura de HPMASC_{cic}.

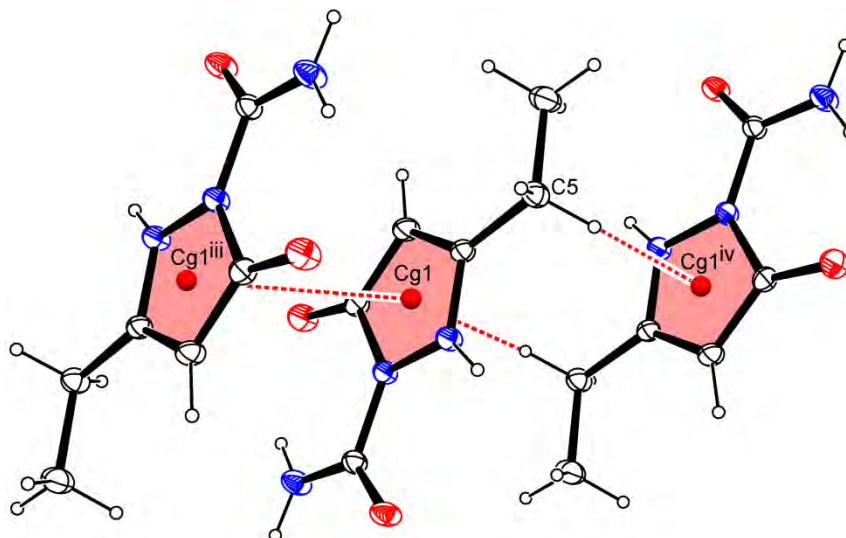
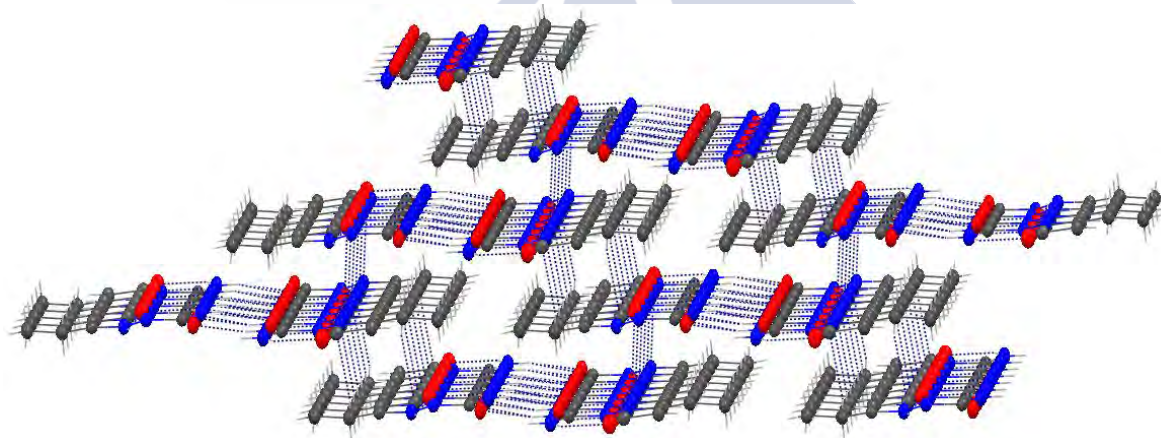
Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg1-Cg1 ⁱⁱⁱ	3.6121(12)	0.00	16.55	16.55	3.463	3.462	1.029

Anillo(1): N2 N3 C2 C3 C4. ⁱⁱⁱ -x, 2-y, 1-z; ^{iv} 1-x, 1-y, 1-z.

Tabla Anexo.1.8 - Interacciones C-H... π presentes en la estructura del compuesto HPMASC_{cic}.

Interacción	H...Cg(Å)	H-Perp(Å)	γ (°)	X-H...Cg(°)	X...Cg(Å)	X-H, Pi
C5-H5A-Cg1 ^{iv}	2.82	2.802	5.66	138	3.5953(18)	52

Anillo(1): N2 N3 C2 C3 C4. ^{iv} 1-x, 1-y, 1-z.

**Figura Anexo.1.9**- Interacciones de tipo π - π stacking y C-H... π presentes en la estructura de HPMASC_{cic}.**Figura Anexo.1.10**- Estructura supramolecular del ligando HPMASC_{cic}, generada por enlaces de hidrógeno e interacciones de tipo π - π stacking y C-H... π .

En cambio, para los compuestos HMMAS_{cic} y HEMASC_{cic}, encontramos que cada ligando tiene sendos grupos alquílicos sobre C2 y C3 (en el caso de HMMASC_{cic}, dos grupos metilo; para HEMASC_{cic}, hallamos un grupo metilo sobre C2, y un grupo etilo sobre C3). Esta doble sustitución hace que moléculas vecinas, vinculadas por el enlace N3-H3...O2ⁱⁱ, no puedan ubicarse en el mismo plano, ya que deben minimizar las repulsiones Me/Me o Me/Et (según el ligando), como se muestra en la Figura Anexo.1.11.

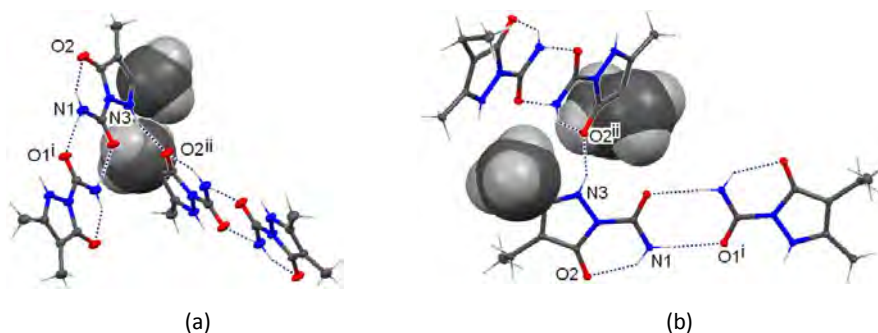


Figura Anexo.1.11- Repulsión estérica entre sustituyentes alquílicos sobre C2 y C3 para los compuestos (a) HMMASC_{cic} y (b) HEMASC_{cic}.

Para los ligandos HMAS_{cic} y HPMAS_{cic} la formación de cadenas infinitas implica un ángulo diedro nulo entre unidades diméricas unidas por el enlace N3-H3...O2⁽ⁱⁱⁱ⁾. Las repulsiones estéricas entre grupos metilo de moléculas diferentes pertenecientes a dímeros unidos por el enlace N3-H3...O2ⁱⁱ en el ligando HMMAS_{cic} conducen a un ángulo diedro entre dímeros contiguos de aproximadamente 58°. Y para el caso de HEMAS_{cic} (en el cual las repulsiones Me/Et son aún más importantes), dicho ángulo es de aproximadamente 126°. Esto conduce a que la estructura supramolecular del compuesto HMMAS_{cic} pueda describirse como un apilamiento compacto de planos plegados infinitos, paralelos al plano *bc*, que se forman por crecimiento de la estructura en la dirección del eje *c* mediante el enlace N3-H3...O2ⁱⁱ, y en la dirección del eje *b* por el enlace N1-H...O1ⁱ. Si además tenemos en cuenta la presencia de interacciones de tipo π - π stacking (Tabla Anexo.1.9), podemos describir la estructura supramolecular del ligando HMMAS_{cic} como una red tridimensional infinita como la representada en la Figura Anexo.1.12.

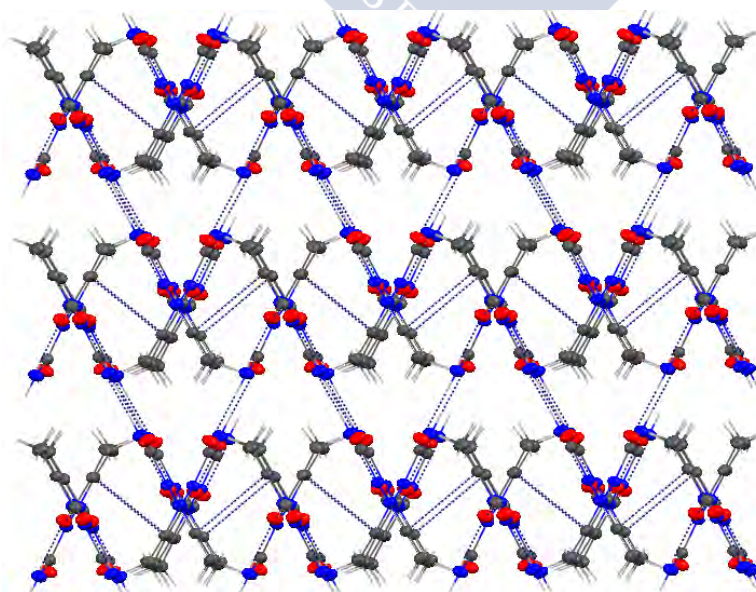


Figura Anexo.1.12- Estructura supramolecular del ligando HMMAS_{cic}.

Tabla Anexo.1.9 - Interacciones de tipo π - π stacking presente en la estructura de HMMASC_{cic}.

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg1-Cg1 ⁱⁱⁱ	3.6757(14)	0.00	20.87	20.87	3.434	3.434	1.310

Anillo(1): N2 N3 C2 C3 C4. ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

El mayor tamaño de uno de los sustituyentes alquílicos del compuesto HEMASC_{cic} puede ser la causa de que el plegamiento de los planos (unidades diméricas unidas por puentes de hidrógeno intermoleculares) que se forman sea más suave, y de que dichos planos dejen huecos más grandes que en el caso de HMMASC_{cic}, permitiéndoles interpenetrarse (de la manera en que se detalla en la Figura Anexo.1.13) para generar una estructura supramolecular en forma de capas plegadas e interpenetradas (apiladas como se ilustra en la Figura Anexo.1.14), paralelas al plano *bc*.

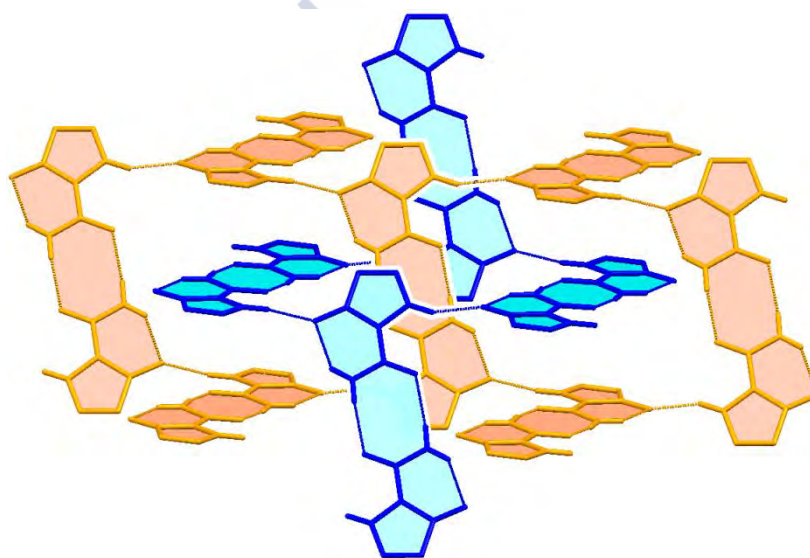


Figura Anexo.1.13- Interpenetración de capas independientes de la estructura supramolecular del compuesto HEMASC_{cic}, donde se omiten los sustituyentes alquílicos para mayor claridad.

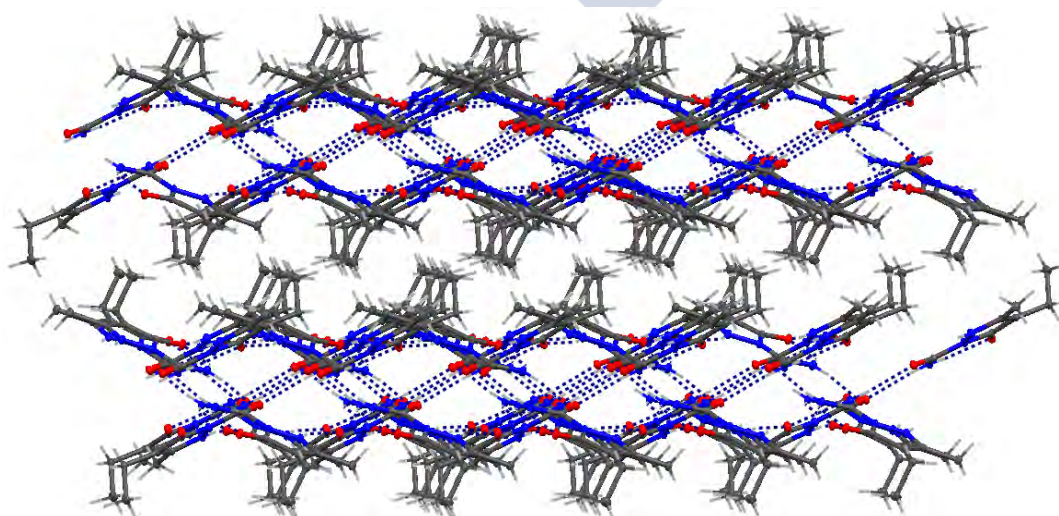


Figura Anexo.1.14- Estructura supramolecular del compuesto HEMASC_{cic}.

La doble sustitución sobre C2 y C3 se repite en la estructura del compuesto H_2ABLSC_{cic} , con la diferencia que uno de los sustituyentes es el radical $-CH_2-CH_2-OH$. Como es de esperar, los efectos estéricos debido a los dos sustituyentes vuelven a estar presentes y condicionan el crecimiento de la estructura, sumándose el impacto en dicho crecimiento debido a la presencia de un grupo dador/aceptor de enlace de hidrógeno adicional. Volvemos a encontrarnos con que el enlace $N1-H \cdots O1^{ii}$ genera dímeros cuasi planares; pero mientras que para $HMASC_{cic}$ y $HPMASC_{cic}$ estos dímeros se “encadenaban” de manera que sus anillos pirazolona quedaban enfrentados y prácticamente en el mismo plano (ver Figura Anexo.1.8), en el caso de H_2ABLSC_{cic} los dímeros se disponen escalonadamente sobre planos que distan 2.17 \AA , ya que el enlace $N3-H \cdots O2$ de los primeros ha sido reemplazado en el último por el enlace $N3-H \cdots O3^i$, que junto al enlace $N1-H \cdots O2^{iii}$ extiende la estructura en cadenas como la representada en la Figura Anexo.1.15, que se ubican sobre el plano (211), y que se unen entre sí mediante el enlace $O3-H \cdots O2^{iv}$, formando planos infinitos paralelos al plano bc , como se muestra en la Figura Anexo.1.16..

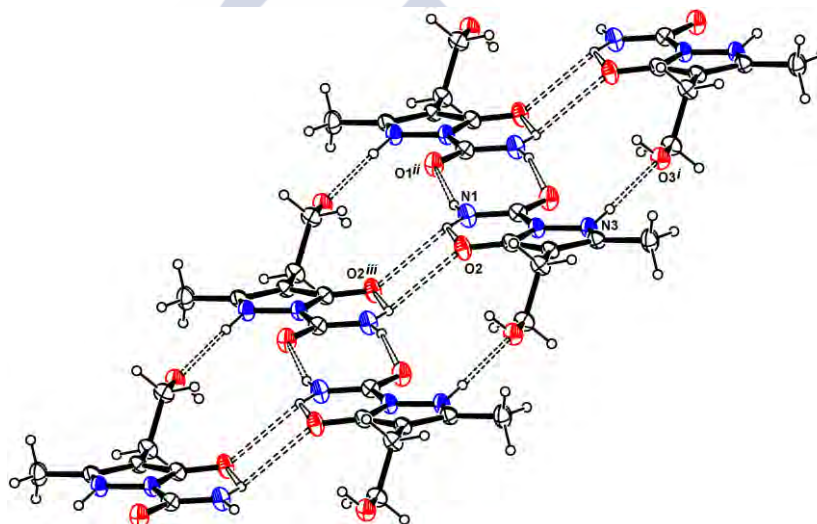


Figura Anexo.1.15- Crecimiento en cadenas de la estructura del compuesto H_2ABLSC_{cic} debido a los enlaces $N3-H \cdots O3^i$ y $N1-H \cdots O2^{iii}$.

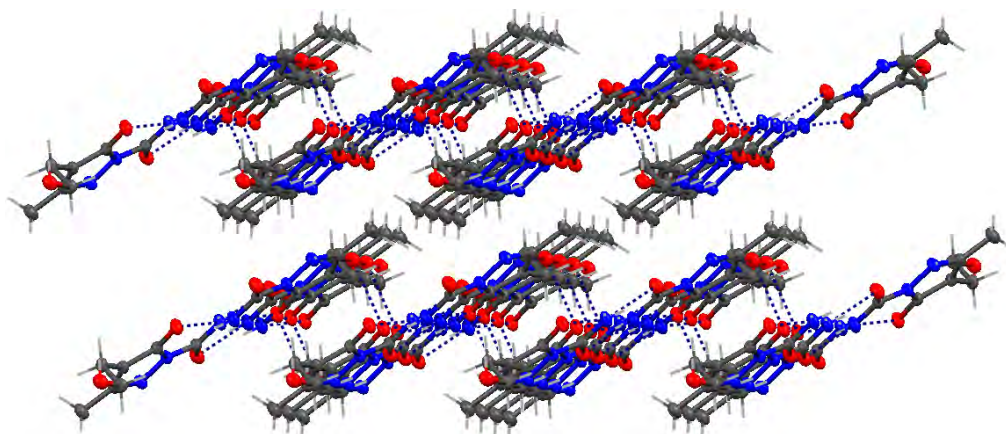


Figura Anexo.1.16- Estructura supramolecular del compuesto H_2ABLSC_{cic} .

La estructura antes descrita se ve estabilizada por la presencia dos interacciones de tipo π - π stacking, cuyos parámetros se detallan en la Tabla Anexo.1.10. Mientras que la interacción Cg1-Cg1^{vi} vincula moléculas del ligando H₂ABLSC_{cic} pertenecientes al mismo plano, la interacción Cg1-Cg1^v relaciona dichos planos entre sí, pudiendo entonces describirse la estructura supramolecular de H₂ABLSC_{cic} como una red tridimensional infinita formada por planos paralelos al plano bc unidos mediante interacciones débiles de tipo π - π stacking.

Tabla Anexo.1.10 - Interacciones de tipo π - π stacking presentes en la estructura de H₂ABLSC_{cic}.

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg1-Cg1 ^v	3.9181(15)	0.00	25.56	25.56	3.534	3.534	1.691
Cg1-Cg1 ^{vi}	3.7851(14)	0.00	20.33	20.33	3.549	3.549	1.315

Anillo(1): N2 N3 C2 C3 C4. ^v -x, 1-y, 1-z; ^{vi} 1-x, 1-y, 1-z.

Como ya se ha comentado, la unidad asimétrica del compuesto HBMASC_{cic} contiene dos moléculas (M1 y M2). También aquí encontramos la formación de dímeros por puentes de hidrógeno en los que se asocian moléculas M1 por un lado y moléculas M2 por otro. Estos dímeros (que se pueden considerar planos si excluimos los grupos fenilo) forman un ángulo diedro de aproximadamente 90°, como se aprecia en la Figura Anexo.1.17.

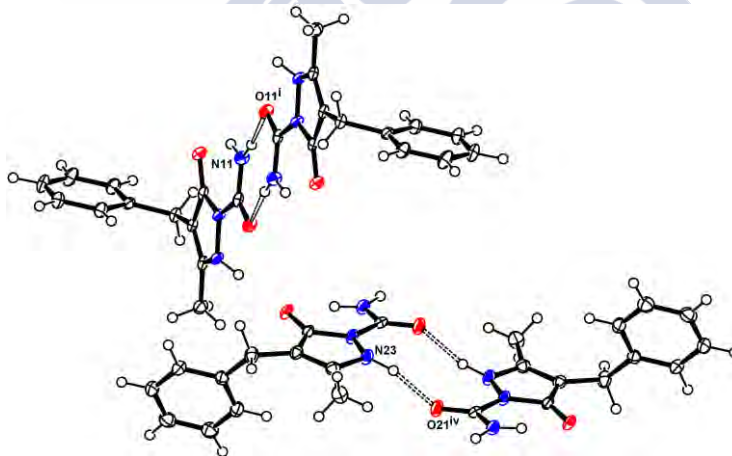


Figura Anexo.1.17- Dímeros formados por enlaces de hidrógeno en el compuesto HBMASC_{cic}.

A diferencia de lo que ocurría en los ligandos previamente discutidos, en los que los dímeros se formaban siempre (excepto para el caso de H₂ABLSC_{cic}) mediante el enlace N1-H...O1, y la estructura se extendía mediante el enlace N3-H...O2, en el caso de HBMASC_{cic}, encontramos que uno de los dímeros posibles se forma a expensas del enlace N3-H...O2, y que el átomo N21 participa como dador en dos enlaces de hidrógeno a moléculas diferentes. Esto hace que los sustituyentes metilo y bencilo ubicados sobre C2 y C3 respectivamente, no lleguen a encontrarse en situación de

solaparse. Los enlaces N21-H \cdots O11ⁱⁱ y N13-H \cdots O22 extienden la estructura a lo largo del eje a, al tiempo que los enlaces N21-H \cdots O12ⁱⁱⁱ, N23-H \cdots O21^{iv} y N13-H \cdots O22 lo hacen a lo largo del eje b, generándose así una estructura supramolecular de planos infinitos paralelos al plano ab, compactamente apilados a lo largo del eje c, como se muestra en la Figura Anexo.1.18.

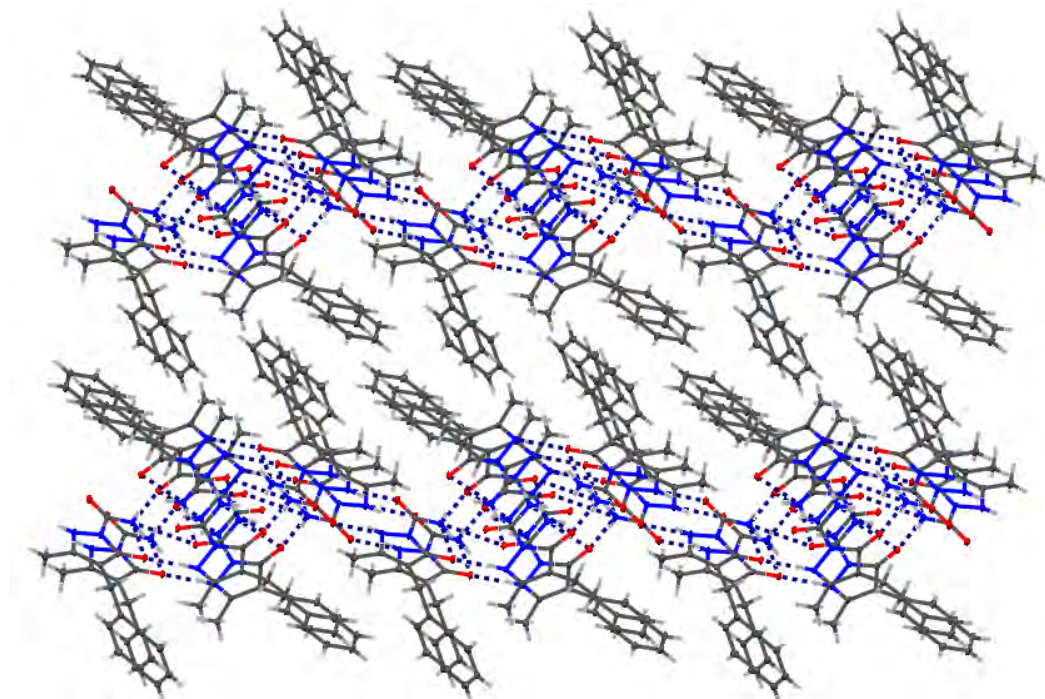


Figura Anexo.1.18- Estructura supramolecular del compuesto HBMA SC_{cic}.

El alto empaquetamiento de estos planos podría verse estabilizado en parte por la existencia de un enlace de hidrógeno no clásico de tipo C-H \cdots π , cuyos datos se detallan en la Tabla Anexo.1.11, que vincula moléculas del ligando HBMA SC_{cic} pertenecientes a planos contiguos.

Tabla Anexo.1.11- Enlace de hidrógeno no clásico C-H \cdots π presente en la estructura de HBMA SC_{cic}.

Interacción	H \cdots Cg(Å)	H-Perp(Å)	γ (°)	X-H \cdots Cg(°)	X \cdots Cg(Å)	X-H, π
C29-H29 \cdots Cg2 ^v	2.93(2)	2.794	17.54	122.8(17)	3.578(4)	50

Anillo (2): C17 C18 C19 C110 C111 C112. ^v 1-x, 1-y, -z.

Anexo.2- ESTRUCTURA CRISTALINA DE ALGUNOS COMPLEJOS DE TlMe_2^+

Con la intención de obtener una ruta alternativa de síntesis de complejos de Ga(III) por reemplazo metálico, se prepararon complejos de TlMe_2^+ con algunos de los ligandos semicarbazona y pirazolona discutidos anteriormente, para hacerlos reaccionar posteriormente con sales de Ga(III). Este procedimiento alternativo de síntesis de complejos de Ga(III) resultó infructuoso, pero algunos de los complejos de TlMe_2^+ preparados resultaron adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. Las síntesis de estos compuestos, así como su estudio estructural, se comentan a continuación.

Anexo.2.1- Síntesis de complejos de TlMe_2^+

Para la síntesis de estos compuestos se utilizó hidróxido de dimetiltalio, preparado en disolución acuosa por reacción de TlMe_2I y Ag_2O .

Síntesis del ioduro de dimetiltalio TlMe_2I ^[4]: una suspensión de 72 mmoles (24 g) de TlI seco y en polvo en 25 mL de éter seco que contenía además 80 mmoles (11,3 g) de CH_3I , se agitó a temperatura ambiente (en atmósfera de N_2) mientras se añadían gota a gota 150 mmoles de CH_3Li en 110 mL de éter. Al finalizar la reacción la disolución tomó color negro. Se dejó reposar una hora y seguidamente la disolución etérea clara, ligeramente marrón, se filtró y se trató con ácido iodhídrico diluido. Se obtuvo así un precipitado blanco de TlMe_2I , que se lavó con éter y agua y secó a vacío. Datos analíticos (%) para TlMe_2I : teóricos (calculados para $\text{TlC}_2\text{H}_6\text{I}$) C 6,63, H 1,67; experimentales C 6,60, H 1,70.

Síntesis del óxido de plata Ag_2O : a una disolución acuosa de 28 mmoles (4,81 g) de AgNO_3 en 30 ml de agua se le añadieron 50 mmoles (2 g) de NaOH disueltos en agua, con agitación magnética, obteniéndose inmediatamente un precipitado marrón oscuro, que se filtró, lavó y secó.

Síntesis del TlMe_2OH : Sobre una suspensión de 13.3 mmoles (4,81 g) de TlMe_2I en 60 mL de agua se añadieron 25 mmoles (5,9 g) de Ag_2O , y la mezcla obtenida se mantuvo en la oscuridad, a temperatura ambiente y con agitación durante 15 h. La disolución incolora resultante de la filtración se utilizó como reactivo para la síntesis de complejos de TlMe_2^+ , suponiendo un rendimiento del 100 % para esta etapa de la síntesis (es decir, considerando que se obtuvo una disolución acuosa de TlMe_2OH 0,22 M)

$[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MASC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: sobre una suspensión 1,4 mmoles (0,19 g) de $\text{HMASC}_{\text{cic}}$ en 20 mL de agua se añadieron 6,4 ml de una disolución acuosa de TlMe_2OH 0,22 M (1.4 mmoles) gota a gota y con agitación magnética. Al finalizar la adición la mezcla de reacción se tornó traslúcida, se dejó la mezcla a temperatura ambiente y con agitación durante 15 h. A una alícuota de 5 mL de esta mezcla se le añadieron 5 mL de EtOH, dejándose en reposo 2 días. Se obtuvieron de esta forma cristales

aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%) para $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MASC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: experimentales C 20.9, H 4.1, N 10.2; teóricos (calculados para $\text{TlC}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4$) C 20.5, H 3.9, N 10.2.

$[\text{TlMe}_2(\text{HABLSC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: sobre una disolución de 1 mmol (0,18 g) de $\text{HABLSC}_{\text{cic}}$ en 50 mL de agua se añadieron 4,5 ml de una disolución acuosa de TlMe_2OH 0,22 M (1 mmol) gota a gota y con agitación magnética. Al finalizar la adición de la sal de TlMe_2^+ se dejó la mezcla a temperatura ambiente y con agitación durante 15 h. A una alícuota de 5 mL de esta mezcla de reacción se le añadieron 5 mL de EtOH, y se dejó en reposo 2 días. Se obtuvieron de esta forma cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%) para $[\text{TlMe}_2(\text{HABLSC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: experimentales C 24.7, H 4.3, N 9.5; teóricos (calculados para $\text{TlC}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4$) C 24.8, H 4.2, N 9.6.

$[\text{TlMe}_2(\text{BMASC}_{\text{cic}})]$: sobre una suspensión de color blanco de 0.6 mmoles (0,137 g) de $\text{HBMASC}_{\text{cic}}$ en 15 mL de agua se añadieron 4,5 ml de una disolución acuosa de TlMe_2OH 0,22 M (1 mmoles) gota a gota y con agitación magnética. La suspensión resultante se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación durante 24 h, al final de las cuales se añadieron 20 mL de MeOH, obteniéndose una mezcla translúcida e incolora. Se mantuvo la agitación 15 h más y por evaporación se obtuvo un precipitado cristalino apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Datos analíticos (%) para $[\text{TlMe}_2(\text{BMASC}_{\text{cic}})]$: experimentales C 36.6, H 4.0, N 9.1; teóricos (calculados para $\text{TlC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$) C 36.2, H 3.9, N 9.0.

$[\text{TlMe}_2(\text{HCBSC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: sobre una suspensión blanquecina de 1.4 mmoles (0,22 g) de H_2CBSC en 20 mL de agua se añadieron 12,7 ml de una disolución acuosa de TlMe_2OH 0,22 M (2.8 mmoles) gota a gota y con agitación magnética. La mezcla de reacción, translúcida, se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación durante 15 h. Seguidamente se tomó una alícuota de 5 mL de esta mezcla y se le añadieron 5 mL de EtOH, dejándose en reposo hasta obtenerse, tras 48 horas, cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, de composición $[\text{TlMe}_2(\text{HCBSC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Datos analíticos (%) experimentales C 21.5, H 3.8, N 10.7; teóricos (calculados para $\text{TlC}_7\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_5$) C 19.6, H 4.2, N 9.8; y (calculados para $\text{TlC}_7\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$) C 21.4, H 3.6, N 10.7. Los datos obtenidos son coherentes con la pérdida de las dos moléculas de agua, lo cual es razonable teniendo en cuenta que estos cristales se deterioran rápidamente se retiran de la disolución.

$[\text{TlMe}_2(\text{HPSC})]$: sobre una suspensión blanquecina de 1.4 mmoles (0,20 g) de H_2PSC en 20 mL de MeOH se añadieron 6,4 ml de una disolución acuosa de TlMe_2OH 0,22 M (1.4 mmoles) gota a gota y con agitación magnética. La mezcla de reacción, translúcida y ligeramente ocre, se dejó a

temperatura ambiente y con agitación durante 15 h. De la mezcla en reposo y a temperatura ambiente se obtuvieron, en una tercera fracción, cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, de composición $[\text{TlMe}_2(\text{HPSC})]$ (los datos analíticos para la primera fracción sugieren una mezcla del complejo y el ligando libre en relación aprox. 5:1, mientras que la segunda fracción parece ser principalmente semicarbazida).

$[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{INSC})]\cdot 2\text{MeOH}$: sobre una suspensión ocre de 1.4 mmoles (0,34 g) de H_2INSC en 20 mL de MeOH se añadieron 6,4 ml de una disolución acuosa de TlMe_2OH 0,22 M (1.4 mmoles) gota a gota y con agitación magnética. La mezcla de reacción, translúcida y ligeramente ocre, se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación durante 15 h. De esta mezcla precipitó un sólido blancuzco pulverulento, cuyo análisis concuerda con la estequiometría $\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{INSC})$: Datos analíticos % experimentales C 32.6, H 3.3, N 11.4; teóricos (calculados para $\text{TlC}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3$); experimentales C 32.5, H 3.2, N 11.7.

De las aguas madres de la reacción, en reposo a temperatura ambiente, se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, de composición $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{INSC})]\cdot 2\text{MeOH}$.

Anexo.2.2- Estructura cristalina de complejos de TlMe_2^+

Se discuten en este apartado las estructuras cristalinas de los complejos $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MASC}_{\text{cic}})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XXVIII**), $[\text{TlMe}_2(\text{HABLSC}_{\text{cic}})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XIX**), $[\text{TlMe}_2(\text{BMASC}_{\text{cic}})]$ (**XX**), $[\text{TlMe}_2(\text{HCBSC})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XXI**), $[\text{TlMe}_2(\text{HPSC})]$ (**XXII**) y $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{INSC})]\cdot 2\text{MeOH}$ (**XXIII**). En las Figuras Anexo.2.1 a Anexo.2.6 se representa el contenido de la unidad asimétrica de la estructura cristalina de dichos compuestos, y en la Tabla Anexo.2.1 se recogen sus datos cristalográficos y de refinado.

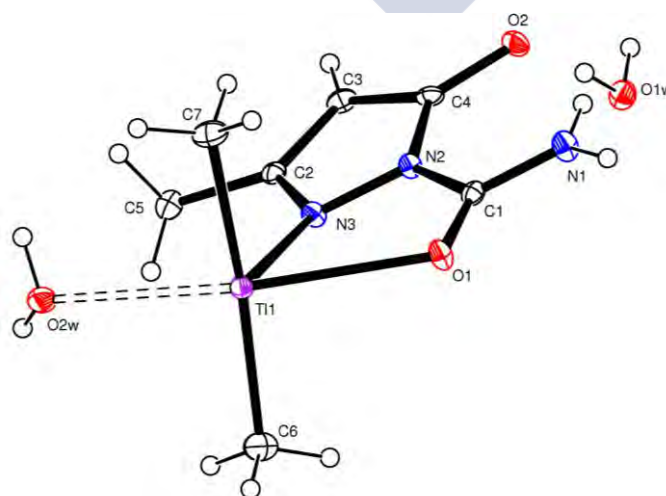


Figura Anexo.2.1 - Unidad asimétrica del compuesto $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MASC}_{\text{cic}})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XXVIII**).

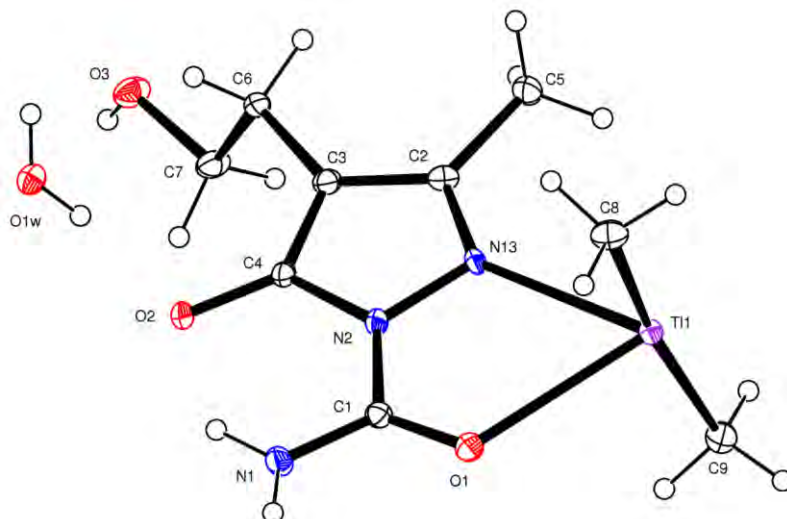


Figura Anexo.2.2 - Unidad asimétrica del compuesto $[\text{TiMe}_2(\text{HABLSC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XIX).

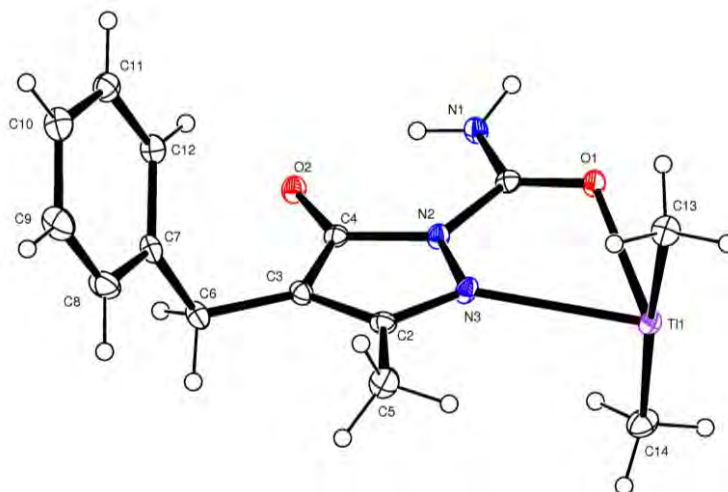


Figura Anexo.2.3 - Unidad asimétrica del compuesto $[\text{TiMe}_2(\text{BMASC}_{\text{cic}})]$ (XX).

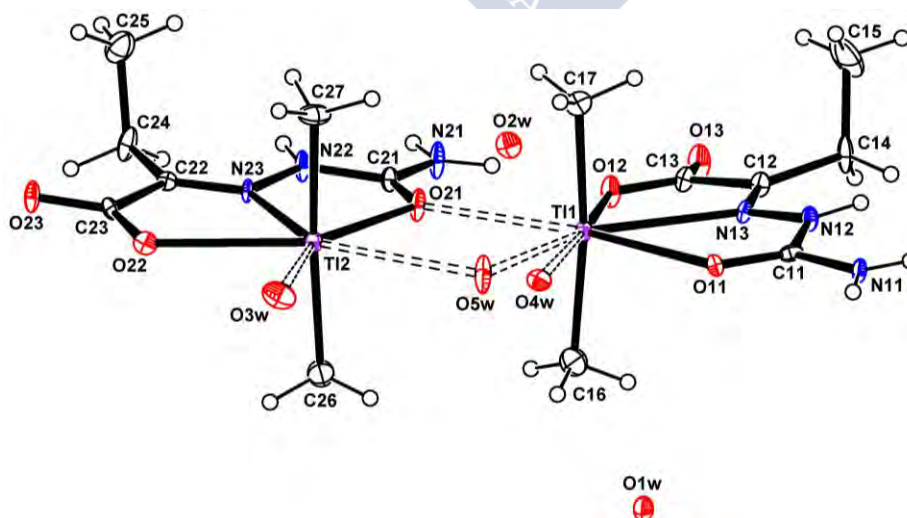


Figura Anexo.2.4 - Unidad asimétrica del compuesto $[\text{TiMe}_2(\text{HCBSC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXI).

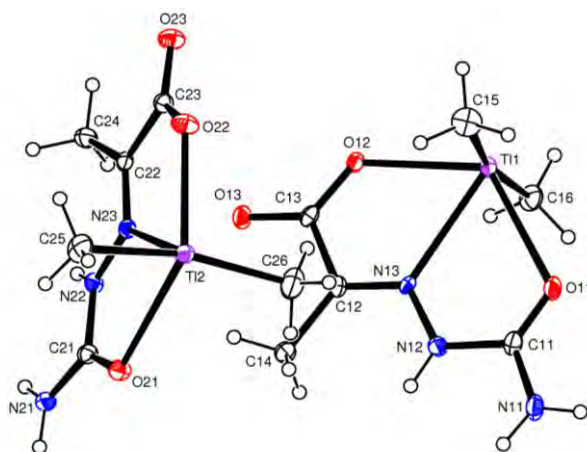


Figura Anexo.2.5 - Unidad asimétrica del compuesto $[\text{TlMe}_2(\text{HPSC})]$ (XXII).

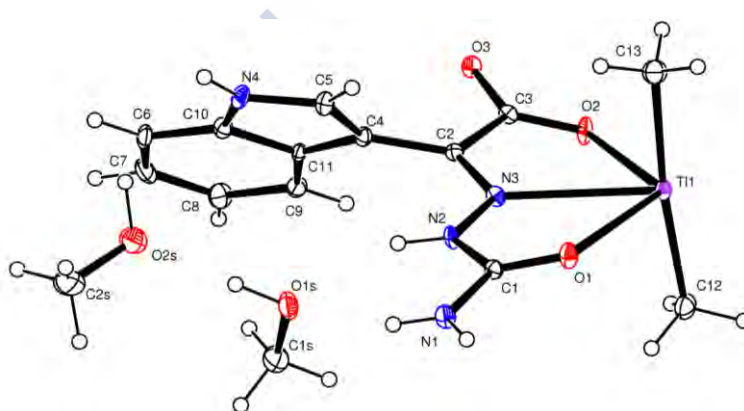


Figura Anexo.2.6 - Unidad asimétrica del compuesto $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{INSC})] \cdot 2\text{MeOH}$ (XXIII).

En ninguno de estos complejos el entorno de coordinación del metal es tan sencillo como se muestra en la unidad asimétrica, ya que en todos los casos se establecen además interacciones $\text{Tl} \cdots \text{O}$ que, aunque más débiles que un enlace covalente, no carecen de importancia. Así, como se discute a continuación, el índice de coordinación del Tl en todos estos complejos es 6 o 7, lo cual no es sorprendente ya que este metal suele presentar una gran variedad de índices de coordinación y de geometrías de entorno. La asociación de pares de complejos dando lugar al arreglo cuadrangular $\cdots \text{Tl} \cdots \text{O} \cdots \text{Tl} \cdots \text{O} \cdots$ es común a los 6 compuestos de esta serie, con unas características especiales en el caso de los complejos (XXI), (XXII) y (XXIII). En todos ellos, la geometría del entorno de coordinación del Tl es de bipirámide pentagonal distorsionada, con una posición ecuatorial vacante en los compuestos en que el índice de coordinación es 6. En las Tablas Anexo.2.2 y Anexo.2.3 se detallan las longitudes y ángulos de enlace relevantes de los complejos de TlMe_2^+ con pirazolonas y semicarbazonas derivadas de α -oxo-ácidos, respectivamente, incluyendo las interacciones $\text{Tl} \cdots \text{O}$ cuya longitud es mayor que la suma de radios covalentes (2.30 \AA)^[5] pero menor que la suma de radios de Van der Waals (3.48 \AA)^[5].

Tabla Anexo.2.1 - Datos cristalográficos y de refinado de los compuestos (XVIII) a (XXIII).

Complejo	(XVIII)	(XIX)	(XX)	(XXI)	(XXII)	(XXIII)
Fórmula	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ti}$	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ti}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ti}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5\text{Ti}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Ti}_4$	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_5\text{Ti}$
Masa Molecular	410.60	436.63	929.39	424.58	1514.22	543.74
T (K)	120(2)	120.0(1)	110(2)	120(2)	100(2)	120(2)
λ (Å)	0.71069	0.71069	0.71069	0.71073	0.71069	0.71069
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c	P2(1)/n	Pbca	P-1	P2(1)/n	P2(1)/n
a (Å)	19.371(5)	12.015(5)	8.884(5)	8.474(2)	9.581(5)	12.648(5)
b (Å)	10.672(5)	7.354(5)	16.204(5)	10.146(3)	12.944(5)	9.098(5)
c (Å)	13.074(5)	16.048(5)	21.459(5)	16.640(4)	17.281(5)	16.458(5)
α (°)	90.000	90.000	90.000	93.307(4)	90.000	90.000
β (°)	115.347(5)	103.017(5)	90.000	97.980(4)	105.518(5)	100.423(5)
γ (°)	90.000	90.000	90.000	107.142(4)	90.000	90.000
V (Å³)	2442.6(16)	1381.5(12)	3089(2)	1346.5(6)	2065.0(15)	1862.6(14)
Z	8	4	4	4	2	4
D_{calc} (Mg/m³)	2.233	2.099	1.998	2.094	2.435	1.939
μ (mm⁻¹)	13.225	11.698	10.461	12.005	15.625	8.703
F(000)	1536	824	1760	792	1392	1048
Dimensiones (mm)	$0.16 \times 0.09 \times 0.08$	$0.39 \times 0.23 \times 0.21$	$0.48 \times 0.26 \times 0.17$	$0.15 \times 0.12 \times 0.08$	$0.73 \times 0.37 \times 0.21$	$0.11 \times 0.10 \times 0.10$
Intervalo θ (°)	2.23 a 28.28	1.92 a 27.48	1.90 a 28.30	2.11 a 27.88	1.99 a 26.37	1.88 a 27.88
Intervalos en h, k, l	-25,23; 0,14; 0,17	-15,15; 0,9; 0,20	0,11; 0,21; 0,28	-11,10; -13,13; 0,21	-11,11; 0,16; 0,21	-16,16; 0,11; 0,21
No. reflex. medidas	44628	18599	56616	23013	32103	33785
No. reflex. únicas	3030	3141	3836	6334	4204	4437
R_{int}	0.0593	0.0406	0.0518	0.0526	0.0591	0.0627
R	0.0284	0.0224	0.0193	0.0323	0.0227	0.0267
R_w	0.0528	0.0616	0.0391	0.0784	0.0499	0.0520
G.O.F.	1.169	1.107	1.241	1.019	1.080	1.086

El etiquetado de los átomos incluidos en dichas tablas se refiere a las Figuras Anexo.2.7 y Anexo.2.8, que incluyen también los ángulos correspondientes al plano ecuatorial del entorno del metal.

Tabla Anexo.2.2 - Longitudes y ángulos de enlace (\AA y $^\circ$) relevantes en el entorno de coordinación del Ti en los complejos (XVIII) a (XX). Átomos etiquetados de acuerdo con la Figura Anexo.2.7.

	(XVIII)	(XIX)		(XX)	
Ti1-C6	2.111(6)	Ti1-C8	2.125(5)	Ti1-C13	2.111(4)
Ti1-C7	2.126(6)	Ti1-C9	2.116(6)	Ti1-C14	2.123(4)
Ti1-N3	2.512(4)	Ti1-N3	2.570(4)	Ti1-N3	2.565(3)
Ti1-O1	2.588(4)	Ti1-O1	2.556(4)	Ti1-O1	2.552(2)
Ti1-O2w	2.719(4)	Ti1-O1 ⁱ	2.748(4)	Ti1-O1 ⁱ	2.665(3)
Ti1-O1 ^v	2.875	Ti1-O2 ^v	3.249	Ti1-O2 ⁱⁱⁱ	2.933
		Ti1-O1w ^v	2.815		
C6-Ti1-C7	172.6(2)	C8-Ti1-C9	168.5(2)	C13-Ti1-C14	174.99(16)
O1-Ti1-N3	63.61(13)	N3-Ti1-O1	63.81(12)	O1-Ti1-N3	63.02(9)
N3-Ti1-O2w	94.93	O1-Ti1-O1 ⁱ	69.21	N3-Ti1-O2 ⁱⁱⁱ	146.43
O2w-Ti1-O1 ^v	124.74	O1 ⁱ -Ti1-O2 ^v	83.05	O2 ⁱⁱⁱ -Ti1-O1 ⁱ	79.68
O1 ^v -Ti1-O1	76.61	O2 ^v -Ti1-O1w ^v	52.28	O1 ⁱ -Ti1-O1	71.05
		O1w ^v -Ti1-N3	92.09		

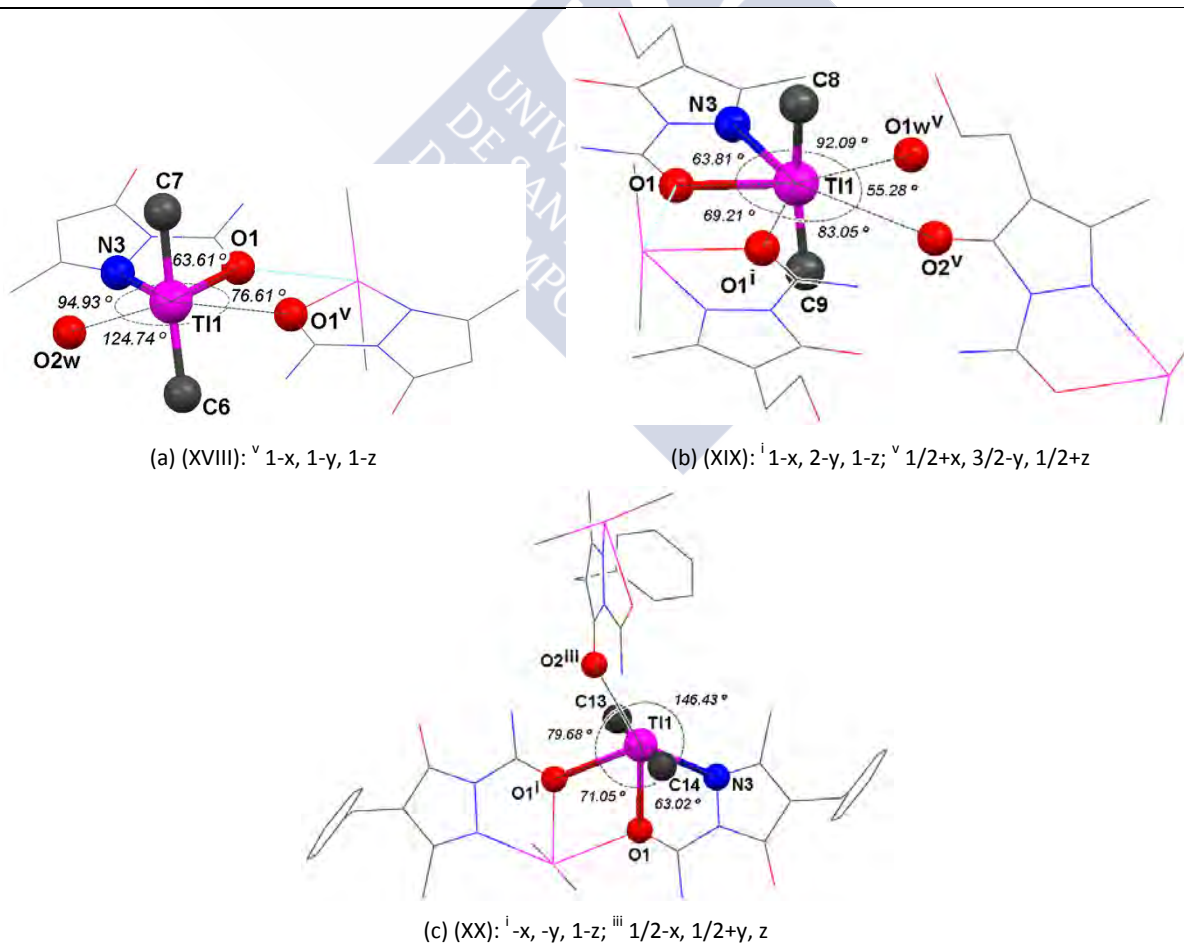


Figura Anexo.2.7 - Entorno de coordinación del Ti en los complejos (a) XVIII, (b) XIX y (c) XX.

Tabla Anexo.2.3 - Longitudes y ángulos de enlace (Å y $^\circ$) relevantes en el entorno de coordinación del Ti en los complejos (XXI) a (XXIII). Átomos etiquetados según Figura Anexo.2.8.

Moléc. 1 (XXI)		Moléc. 2 (XXI)		Moléc. 1 (XXII)		Moléc. 2 (XXII)		(XXIII)	
Ti1-C16	2.107(9)	Ti2-C26	2.110(8)	Ti1-C15	2.121(6)	Ti2-C25	2.100(6)	Ti1-C12	2.109(4)
Ti1-C17	2.104(8)	Ti2-C27	2.116(8)	Ti1-C16	2.104(6)	Ti2-C26	2.113(6)	Ti1-C13	2.107(4)
Ti1-O11	2.716(5)	Ti2-O21	2.631(5)	Ti1-O11	2.715(4)	Ti2-O21	2.817	Ti1-O1	2.729(3)
Ti1-O12	2.540(5)	Ti2-O22	2.638(5)	Ti1-O12	2.480(4)	Ti2-O22	2.455(4)	Ti1-O2	2.678(3)
Ti1-N13	2.648(6)	Ti2-N23	2.608(6)	Ti1-N13	2.552(5)	Ti2-N23	2.654(4)	Ti1-N3	2.677(3)
Ti1-O21	2.753(5)	Ti2-O3w	2.830(6)	Ti1-O21 ^{vi}	2.806	Ti2-O22 ⁱ	2.619(4)	Ti1-O1 ⁱ	2.865
Ti1-O5w	2.971(11)	Ti2-O5w	2.986(11)	Ti1-O21 ^{vi}	2.806	Ti2-O22 ⁱ	2.619(4)	Ti1-O2 ⁱⁱ	2.723(3)
C16-Ti1-C17	172.2(3)	C26-Ti1-C27	172.4(3)	C15-Ti1-C16	167.4(3)	C25-Ti2-C26	166.1(3)	C12-Ti1-C13	174.10(16)
O11-Ti1-N13	59.70(16)	O21-Ti2-N23	61.63(16)	O11-Ti1-N13	61.38(13)	O21-Ti2-N23	58.31	O1-Ti1-N3	59.81(9)
N13-Ti1-O12	61.88(17)	N23-Ti2-O22	60.80(16)	N13-Ti1-O12	63.41(12)	N23-Ti2-O22	62.25(12)	N3-Ti1-O2	58.89(9)
O12-Ti1-O21	80.20(16)	O22-Ti2-O3w	85.20(17)	O12-Ti1-O21 ^{vi}	73.38	O22-Ti2-O22 ⁱ	63.83(14)	O2-Ti1-O1 ⁱ	66.63
O21-Ti1-O5w	77.5(2)	O3w-Ti2-O5w	73.5(2)	O21 ^{vi} -Ti1-O11	161.83	O22 ⁱ -Ti2-O21	174.59	O1 ⁱ -Ti1-O2 ⁱⁱ	106.04
O5w-Ti1-O11	81.0(2)	O5w-Ti2-O21	79.1(2)	O21 ^{vi} -Ti1-O11	161.83	O22 ⁱ -Ti2-O21	174.59	O2 ⁱⁱ -Ti1-O1	67.99(9)

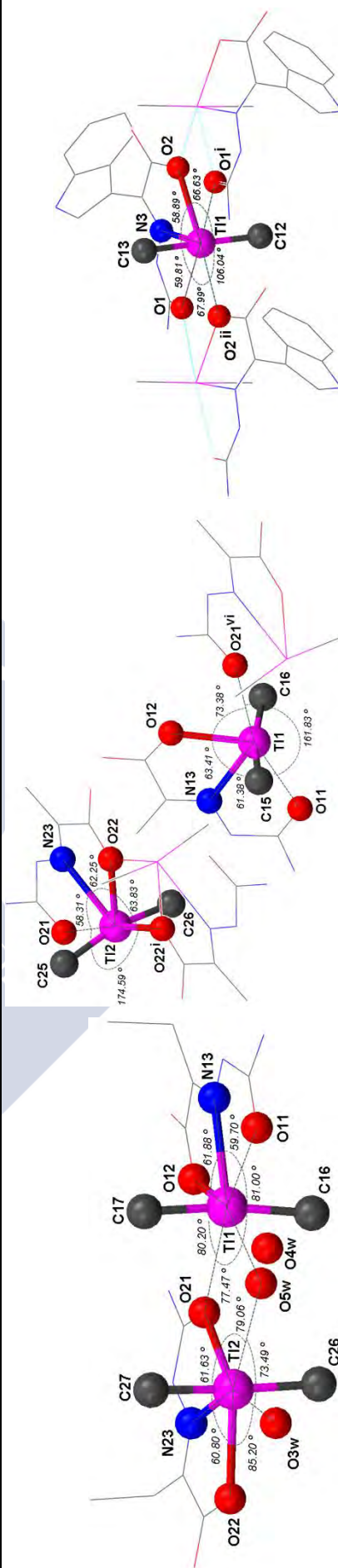


Figura Anexo.2.8. - Entorno de coordinación del Ti en los complejos (a) (XXI), (b) (XXII) y (c) (XXIII).
 (a) (XXI) $1-x, 1-y, 1-z$; $vi -x, 1-y, 1-z$
 (b) (XXII): $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; $ii 3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$
 (c) (XXIII): $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; $ii 3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$

Como puede apreciarse en la Figura Anexo.2.1, la unidad asimétrica del compuesto (XVIII) contiene una molécula del complejo $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MASC}_{\text{cic}})]$ y una molécula de agua de cristalización. Además de las interacciones representadas en la Figura Anexo.2.1, el átomo de Tl interacciona con el O1 de un complejo vecino (siendo la distancia de este átomo al átomo de Tl de 2.87 Å). Esta interacción da lugar a la formación de dímeros como el representado en la Figura Anexo.2.9. La esfera de coordinación del átomo metálico se completa con una molécula de agua que se ubica a 2,72 Å del centro metálico. Se alcanza así un índice de coordinación 6 con geometría de bipirámide pentagonal distorsionada con una posición vacante (Figura Anexo.2.7).

En la Figura Anexo.2.2 se muestra el contenido de la unidad asimétrica del compuesto (XIX): una molécula del complejo y una molécula de agua de cristalización. En dicha figura se observa que la pirazolona interacción con el TlMe_2^+ a través de sus átomos O1 y N3 (desprotonado). En la Figura Anexo.2.7 vemos como la esfera de coordinación del Tl se completa con una molécula de agua, el átomo O1 de una molécula de un complejo vecino (interacción que asocia ambas moléculas de complejo en dímeros, como puede observarse en la Figura Anexo.2.9) y un átomo O2 de una tercera molécula de complejo, alcanzando así un índice de coordinación 7 para el átomo metálico. El entorno de coordinación, tipo C_2NO_4 , tiene geometría de bipirámide pentagonal distorsionada (el ángulo C8-Tl-C9 es de 168.48°, mientras que la desviación de los 72° ideales para los ángulos del plano ecuatorial se ilustra en la Figura Anexo.2.7).

.En el compuesto (XX) el modo de coordinación del pirazonato es el mismo que en el compuesto (XIX), es decir que interactúa con el TlMe_2^+ a través de los átomos O1 y N3. Además, el catión establece sendas interacciones con un átomo O1 de un complejo vecino (lo que resulta en la formación del dímero al igual que en los dos casos anteriores, pero con distancias Tl-O del orden de un enlace covalente) y con el O2 de una tercer molécula del complejo, como puede apreciarse en la Figura Anexo.2.7. El entorno de coordinación vuelve a tener geometría de bipirámide pentagonal distorsionada con una posición ecuatorial vacante, al igual que en el compuesto (XVIII).

En la Figura Anexo.2.4 se representa el contenido de la unidad asimétrica del compuesto (XXI): dos unidades del complejo $[\text{TlMe}_2(\text{HCBSC})]$ y 4 moléculas de agua, una de ellas desordenada en dos posiciones. Esta última molécula de agua O4W interacciona con el átomo metálico Tl(1) (ocupación del 40%), y O5w (con una ocupación del 60 %) lo hace con ambos centros metálicos, como se muestra en la Figura Anexo.2.8. Por otra parte, la molécula de agua O3w se encuentra a 2.83 Å del átomo Tl2, ocupando la séptima posición de un entorno con geometría de bipirámide pentagonal distorsionada, que es la geometría del entorno de coordinación de ambos centros metálicos de la unidad asimétrica. Este complejo también se asocia en dímeros, pero de un modo distinto a los tres complejos anteriores. Como puede apreciarse en la Figura Anexo.2.9, los complejos (XVIII), (XIX) y (XX) formaban dímeros en los que el arreglo $:\text{Tl}-\text{O}:\text{Tl}-\text{O}:$ está constituido por

átomos de Tl y O pertenecientes a las dos moléculas que forman el dímero, mientras que en el caso del compuesto (XXI) se trata de un dímero "abierto" en el que uno de los átomos de O de la unidad $\text{:Tl-O}\cdots\text{Tl-O:}$ pertenece a una de las moléculas de agua de cristalización presentes en la estructura dicho compuesto.

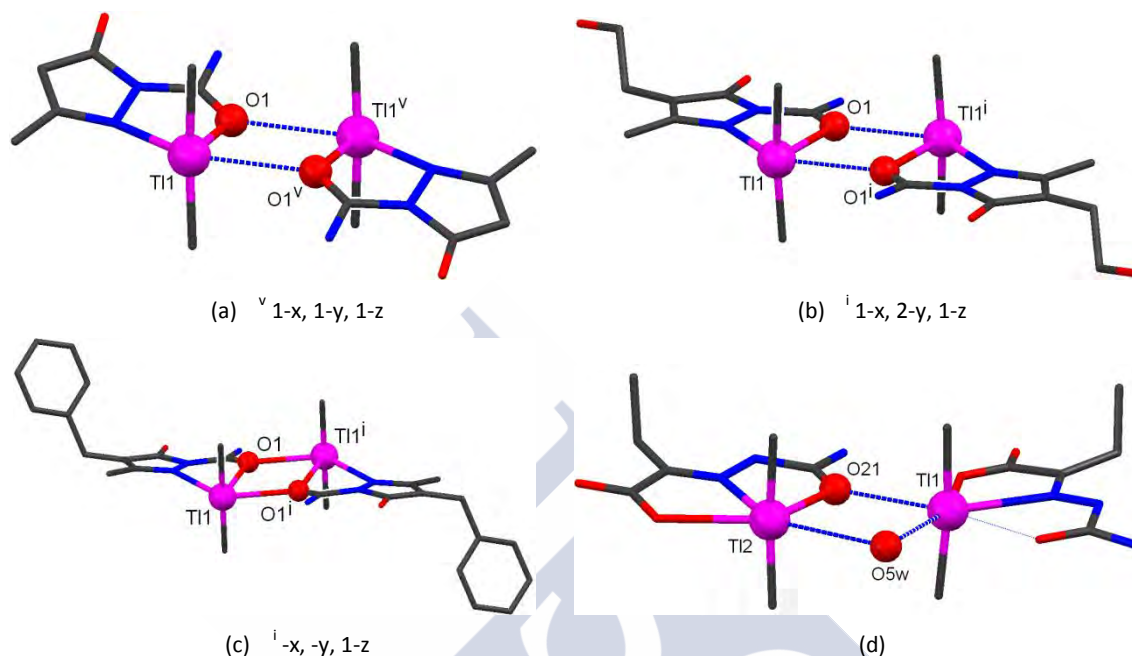


Figura Anexo.2.9.- Formación de dímeros debida a interacciones $\text{Tl}\cdots\text{O}$ para los compuestos (a) (XVIII), (b) (XIX), (c) (XX) y (d) (XXI).

En el compuesto (XXII) (cuya unidad asimétrica contiene dos unidades del complejo $[\text{TlMe}_2(\text{HPSC})]$) no hay un átomo que coordine al metal del modo en que lo hacían las moléculas O4w/O5w en el compuesto anterior, como puede apreciarse en la Figura Anexo.2.10, quedando esta posición vacante. Así, el índice de coordinación del Tl en esta estructura vuelve a ser 6, con una geometría para el entorno del Tl de bipirámide pentagonal distorsionada en la que queda vacante una de las posiciones ecuatoriales. En la Figura Anexo.2.10 se detallan los ángulos del plano ecuatorial del entorno de coordinación del Tl, todos apartados de los 72° esperados en este tipo de geometría; el ángulo C-Tl-C es de aproximadamente 167° . Por otra parte, y a diferencia de lo observado para los compuestos (XVIII) a (XXI), para este complejo las interacciones $\text{Tl}\cdots\text{O}$ dan lugar a la formación de tetrámeros como el representado en la Figura Anexo.2.10; la molécula "2" de la unidad asimétrica forma un dímero similar a los de los complejos (XVIII) a (XX), en el que esta presente la unidad $\text{:Tl-O}\cdots\text{Tl-O:}$ pero con distancias de enlace Tl-O del orden de un enlace covalente, y estos dímeros interactúan con dos moléculas "1", a través de interacciones $\text{Tl1}\cdots\text{O21}$.



Figura Anexo.2.10 - Formación de unidades tetraméricas mediante interacciones $\text{Tl}\cdots\text{O}$ en el compuesto (XXII).

ⁱ $1-x, 1-y, 1-z$; ^{iv} $1+x, y, z$; ^{vi} $-x, 1-y, 1-z$.

En el compuesto (XXIII) el índice de coordinación del Tl es 7, presentando su entorno de coordinación una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada (El ángulo C-Tl-C es de 174.10° , los valores de los ángulos del plano ecuatorial del entorno del Tl se detallan en la Figura Anexo.2.8). A diferencia de lo que sucede con el resto de los complejos de esta serie, el compuesto (XXIII) se asocia en cadenas infinitas a través de las interacciones $\text{Tl1}\cdots\text{O1}$ y $\text{Tl2}\cdots\text{O2}$ (siendo O1 y O2 átomos de una molécula vecina a la del Tl involucrado). El modo en que estas interacciones extienden la estructura en cadenas infinitas se muestra en la Figura Anexo.2.11.

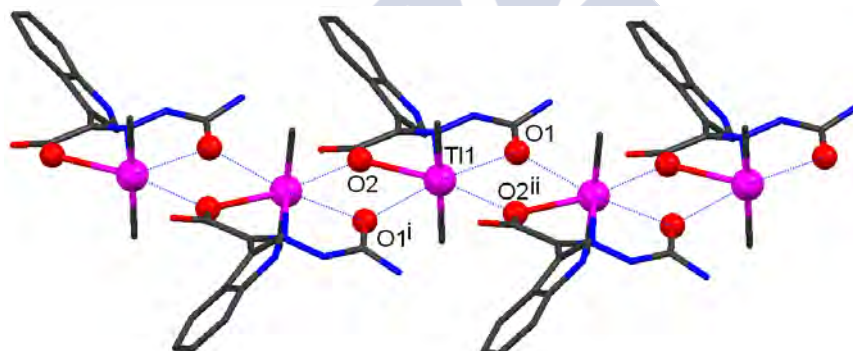


Figura Anexo.2.11 - Formación de cadenas debido a interacciones Tl/O en el compuesto (XXIII). ⁱ $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; ⁱⁱ $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$.

La coordinación al catión TlMe_2^+ afecta la configuración y parámetros de los ligandos, en distinta medida, según se trate de una pirazolona o de una semicarbazona. Como ejemplo, discutiremos los cambios que se producen para los ligandos $\text{HMASC}_{\text{cic}}$ y H_3INSC cuando forman parte de los compuestos (XVIII) y (XXI), respectivamente.

Al comparar las longitudes de enlace del ligando libre $\text{HMASC}_{\text{cic}}$ (apartado Anexo.1.2) con las correspondientes longitudes de enlace del pirazonato del compuesto (XVIII) vemos que el factor de cambio más importante es la pérdida del H del N3 del ligando libre. Esto genera una carga negativa que afecta a todos los enlaces del anillo pirazolona, sin afectar demasiado al grupo carbamida. Así, véase en la Tabla Anexo.2.4 como varían los parámetros para esta molécula al coordinarse al metal,

donde las diferencias más notorias son las elongaciones de los enlaces C2-C3 y C4-O2, mientras C3-C4 se acorta.

Tabla Anexo.2.4 - Longitudes de enlace (Å) en el ligando $\text{HMASC}_{\text{cic}}$ libre y en el compuesto (XVIII).

	$\text{HMASC}_{\text{cic}}$	$[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MASC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
C1-N1	1.32	1.33
C1-O1	1.22	1.23
C1-N2	1.40	1.40
N2-N3	1.37	1.39
C2-N3	1.33	1.33
C2-C3	1.36	1.40
C3-C4	1.41	1.38
C4-O2	1.25	1.29
C4-N2	1.40	1.40

En cualquier caso, las variaciones no son muy significativas, como tampoco lo son para los ángulos. La misma situación se encuentra al comparar los pirazonatos de los compuesto (XIX) y (XX) con los respectivos ligandos libres. Vale mencionar que no se produce inversión de la configuración en torno al enlace C1-N2 porque en el ligando libre (para las tres pirazonas en discusión) la configuración (que deja a los átomos O1 y N3 en *syn*) es la requerida para que el ligando actúe como bidentado en el complejo correspondiente. Tampoco se ve afectada de modo significativo la planaridad de estas moléculas.

Algo similar sucede al comparar la estructura del ligando libre $\text{H}_2\text{CBSC} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ con la del semicarbazonato HCBSC^- presente en el compuesto (XXI), al menos en lo que respecta a las distancias y ángulos de enlace. La única variación significativa que se observa es el acortamiento del enlace C3-O2 (desde 1.30 a 1.26 Å) al pasar del ligando libre al complejo, acompañado de un ligero incremento en la longitud del enlace C3-O3, lo cual era de esperar dado que este es el grupo que se desprotona. Otra diferencia atañe a la configuración del ligando respecto del enlace C1-N2. En el ligando libre, esta configuración era la *E*, consecuencia de la formación del enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...N3; en el complejo, esta configuración debe invertirse, ya que es el confórmero *Z* el que coordina al catión TlMe_2^+ en el compuesto (XXI). Se alcanzan las mismas conclusiones al analizar las estructuras cristalinas de los pares (ligando-libre/complejo): $\text{H}_2\text{PSC}/\text{TlMe}_2(\text{HPSC})$ y $\text{H}_3\text{INSC}/\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{INSC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En el Apéndice 2 se detallan todas las longitudes y ángulos de enlaces de las estructuras de este apartado.

Cabe mencionar el distinto efecto que sobre los parámetros de los ligandos provoca la coordinación a los cationes TlMe_2^+ y Ga(III) . Por ejemplo, en la Figura Anexo.2.12 se muestran las longitudes de enlace y los ángulos de enlace relevantes del ligando semicarbazonato HCBSC^- cuando forma parte del complejo $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$ y del complejo $[\text{TlMe}_2(\text{HCBSC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Como puede apreciarse en dicha figura, para un mismo grado de desprotonación del ligando (se trata de un semicarbazonato monoaniónico, que ha perdido el protón del grupo carboxílico), hay diferencias sustanciales en la longitud de algunos enlaces, así como ligeras variaciones en los ángulos del ligando.

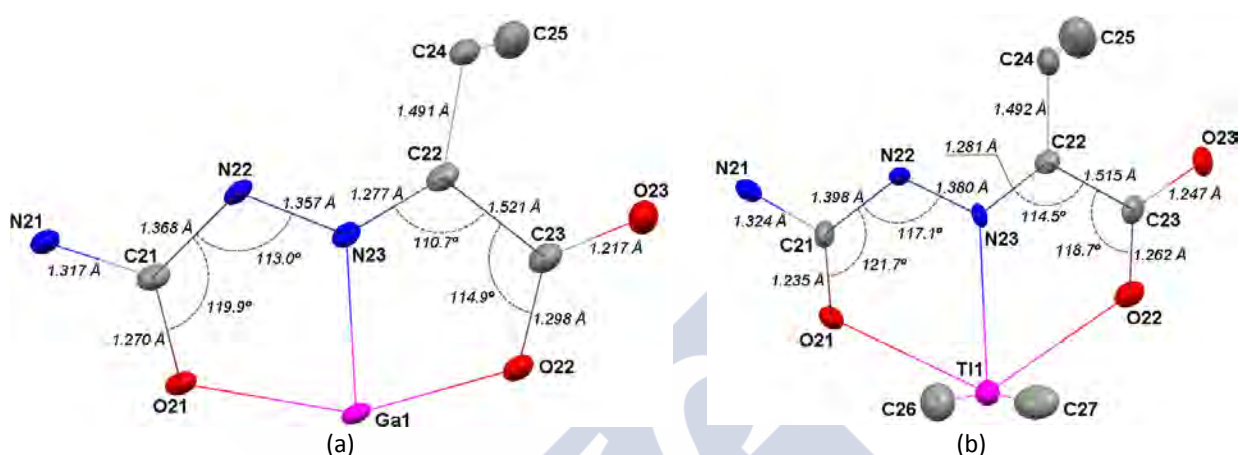


Figura Anexo.2.12 - Parámetros del ligando HCBSC^- en los compuestos (a) $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$ y (b) $[\text{TlMe}_2(\text{HCBSC})]$.

Las diferencias en las longitudes de enlace se deben a la mayor acidez del Ga(III) comparada con la del catión TlMe_2^+ : vemos como los enlaces C21-O21 y C23-O22 son más largos para el complejo de Ga . Por su parte, los ángulos de enlace del ligando en el complejo de TlMe_2^+ son algo mayores que en el complejo de Ga(III) debido al mayor volumen del catión.

En la Tabla Anexo.2.5 se da cuenta de los distintos parámetros de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del compuesto (XVIII). Como puede verse en la tabla, todos los enlaces de hidrógeno involucran al menos a una de las moléculas de agua de la unidad asimétrica, a excepción del enlace intramolecular $\text{N1-H1B} \cdots \text{O2}$.

Como ya se comentara, en los complejos pertenecientes a esta serie existen interacciones $\text{Tl} \cdots \text{O}$ más débiles que un enlace covalente clásico, pero que modifican el entorno de coordinación y el tipo de asociación entre moléculas de complejo. En el caso del complejo (XVIII), la presencia de la interacción $\text{Tl} \cdots \text{O1}$ da lugar a la formación de dímeros. Por otra parte, los enlaces de hidrógeno vinculan a las moléculas de agua formando agregados de cuatro moléculas en un arreglo cuadrangular que hace de puente entre seis moléculas del complejo (Figura Anexo.2.13).

Tabla Anexo.2.5 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto (XVIII).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1W ⁱ	0.86	2.14	2.997(7)	173.1
N1-H1B...O2	0.86	2.01	2.696(6)	136.6
O1W-H11W...O2	0.85(2)	1.90(3)	2.744(6)	168(8)
O1W-H12W...O2W ⁱⁱ	0.85(2)	1.92(3)	2.760(6)	169(8)
O2W-H21W...O1W ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.07(5)	2.865(6)	153(9)
O2W-H22W...O2 ^{iv}	0.848(19)	1.88(2)	2.732(6)	178(6)

ⁱ -x+3/2, -y+1/2, -z+1; ⁱⁱ x+1/2, y-1/2, z; ⁱⁱⁱ -x+3/2, -y+3/2, -z+1; ^{iv} -x+3/2, y+1/2, -z+3/2.

Cada dímero del complejo (XVIII) interactúa (mediante el enlace N1-H1A...O1Wⁱ y la interacción Ti...O2w) con 6 de los mencionados arreglos tetramoleculares (Figura Anexo.2.14), que lo vinculan a su vez con otros 16 dímeros, generándose así una red tridimensional (Figura Anexo.2.15).

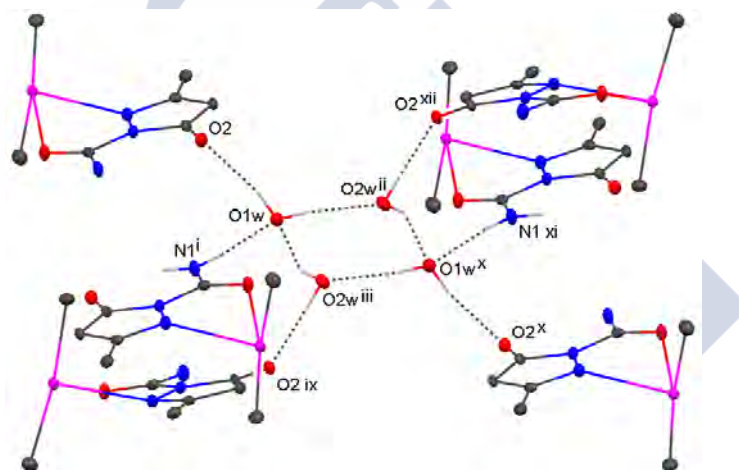


Figura Anexo.2.13 - Enlaces de hidrógeno entre agregados tetramoleculares de agua y unidades del complejo $[\text{TiMe}_2(\text{MASC}_{\text{cic}})]$. ^{ix} x, 1-y, -1/2+z; ^x 2-x, 1-y, 1-z; ^{xi} 1/2+x, 1/2+y, z; ^{xii} 2-x, y, 3/2-z.

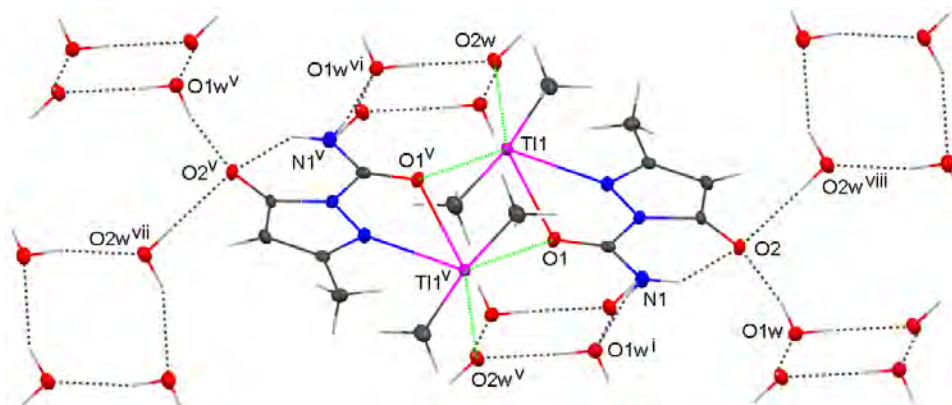


Figura Anexo.2.14 - Interacciones entre dímeros $[\text{TiMe}_2(\text{MASC}_{\text{cic}})]_2$ y agregados tetramoleculares de agua de solvatación. ^v 1-x, 1-y, 1-z; ^{vi} -1/2+x, 1/2+y, z; ^{vii} -1/2+x, 3/2-y, -1/2+z; ^{viii} 3/2-x, -1/2+y, 3/2-z.

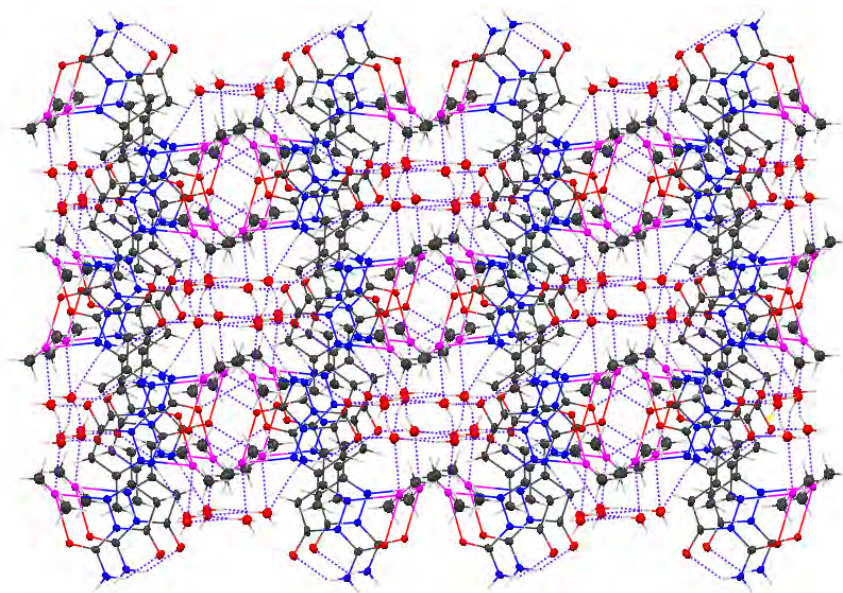


Figura Anexo.2.15 - Estructura supramolecular del compuesto (XVIII).

En la Tabla Anexo.2.6 se recogen los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del compuesto (XIX). Como puede apreciarse en dicha tabla, hay un solo enlace intramolecular, $\text{N1-H1A}\cdots\text{O2}$, y dentro de la unidad asimétrica sólo se establece el antedicho enlace y el enlace con la molécula de agua de cristalización presente en la estructura, $\text{O1W-H2W}\cdots\text{O2}$. Al margen de estas interacciones, se establecen 3 enlaces de hidrógeno con moléculas generadas por simetría. Todos estos enlaces de hidrógeno se representan en la Figura Anexo.2.16.

Tabla Anexo.2.6- Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del compuesto (XIX).

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	$\angle(\text{DHA})$
$\text{N1-H1A}\cdots\text{O2}$	0.92(5)	1.92(5)	2.679(6)	138(4)
$\text{N1-H1B}\cdots\text{O2}^{\text{ii}}$	0.77(7)	2.14(7)	2.901(6)	171(6)
$\text{O1W-H1W}\cdots\text{O3}^{\text{iii}}$	0.77(8)	1.95(8)	2.718(5)	172(7)
$\text{O1W-H2W}\cdots\text{O2}$	0.80(6)	1.90(7)	2.700(5)	171(6)
$\text{O3-H3}\cdots\text{O1W}^{\text{iv}}$	0.85(11)	1.91(11)	2.748(6)	166(10)

ⁱ $-x+1, -y+2, -z+1$; ⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z$; ^{iv} $x, y-1, z$.

El enlace $\text{N1-H1B}\cdots\text{O2}^{\text{ii}}$ hace que la estructura crezca en cadenas infinitas paralelas al eje b (como la representada en la Figura Anexo.2.17) que se unen entre si mediante los enlaces $\text{O1W-H1W}\cdots\text{O3}^{\text{iii}}$, $\text{O1W-H2W}\cdots\text{O2}$ y $\text{O3-H3}\cdots\text{O1W}^{\text{iv}}$, formando planos infinitos paralelos al plano (101). Pero si tenemos en cuenta las 3 interacciones débiles $\text{Ti1}\cdots\text{O}$ presentes en este compuesto, vemos que la estructura supramolecular del mismo es una red tridimensional infinita como se muestra en la Figura Anexo.2.18.

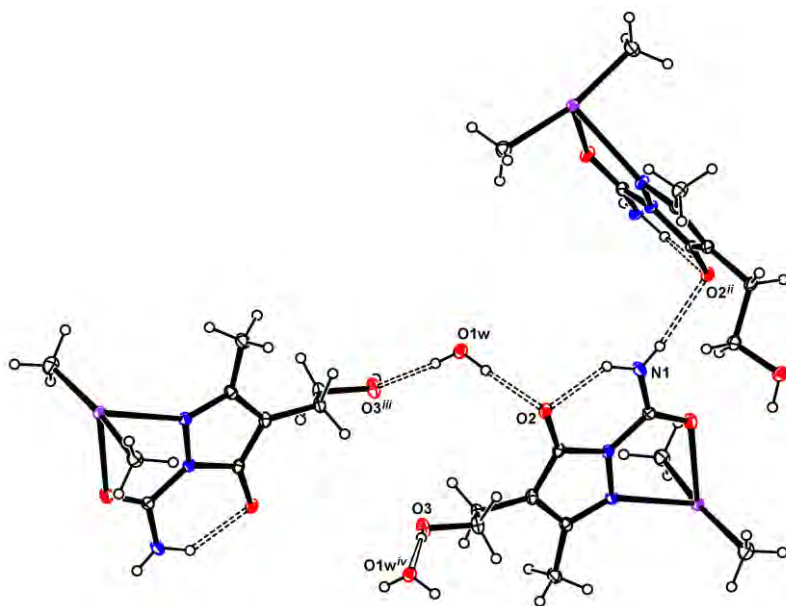


Figura Anexo.2.16 - Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina del compuesto (XIX).

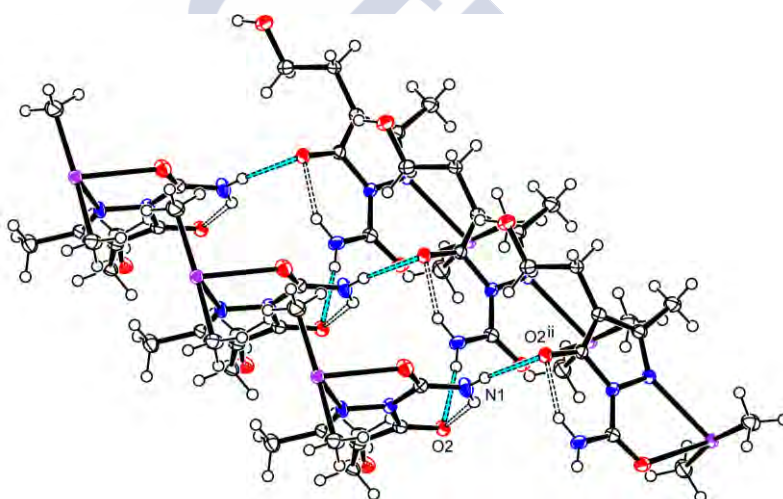


Figura Anexo.2.17 - Formación de cadenas por enlaces de hidrógeno en el compuesto (XIX).

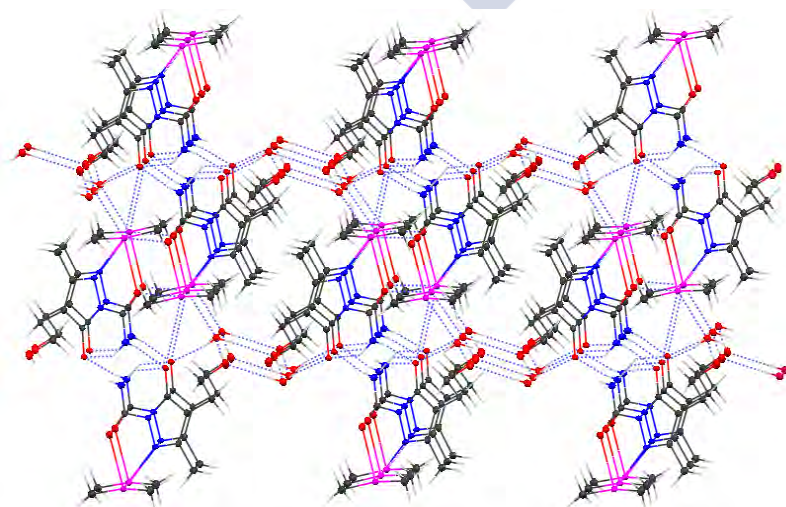


Figura Anexo.2.18 - Estructura supramolecular del compuesto (XIX).

En la Tabla Anexo.2.7 se detallan los parámetros de los 2 enlaces de hidrógeno correspondientes a la estructura cristalina del compuesto (XX). Se trata del enlace intramolecular $\text{N1-H}\cdots\text{O2}$ (presente en los tres pirazolonatos que se discuten en este apartado) y de un enlace de hidrógeno que involucra una molécula del complejo generada por simetría. Estos enlaces se representan en la Figura Anexo.2.19.

Tabla Anexo.2.7- Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del compuesto (XX).

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	<(DHA)
$\text{N1-H1A}\cdots\text{O2}^{\text{ii}}$	0.86(4)	1.97(4)	2.820(4)	170(4)
$\text{N1-H1B}\cdots\text{O2}$	0.82(5)	2.02(5)	2.701(4)	139(4)

ⁱⁱ $x-1/2, -y-1/2, -z+1$.

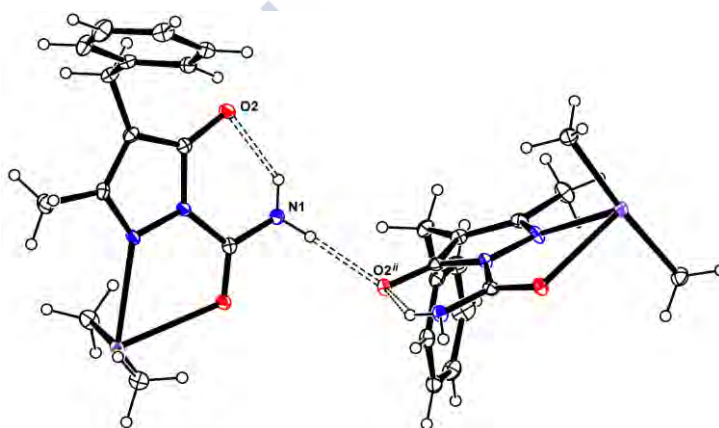


Figura Anexo.2.19 - Enlaces de hidrógeno presentes en el compuesto (XX).

Como ya se comentara, la interacción Ti1-O1^{i} es responsable de la formación de dímeros $[\text{TiMe}_2(\text{BMASC}_{\text{cic}})]_2$, como puede verse en la Figura Anexo.2.7. Por su parte, la interacción $\text{Ti1-O2}^{\text{iii}}$ hace crecer la estructura en planos infinitos paralelos al plano ab , como se muestra en la Figura Anexo.2.20. Estos planos se ven estabilizados por el enlace de hidrógeno $\text{N1-H1A}\cdots\text{O2}^{\text{ii}}$.

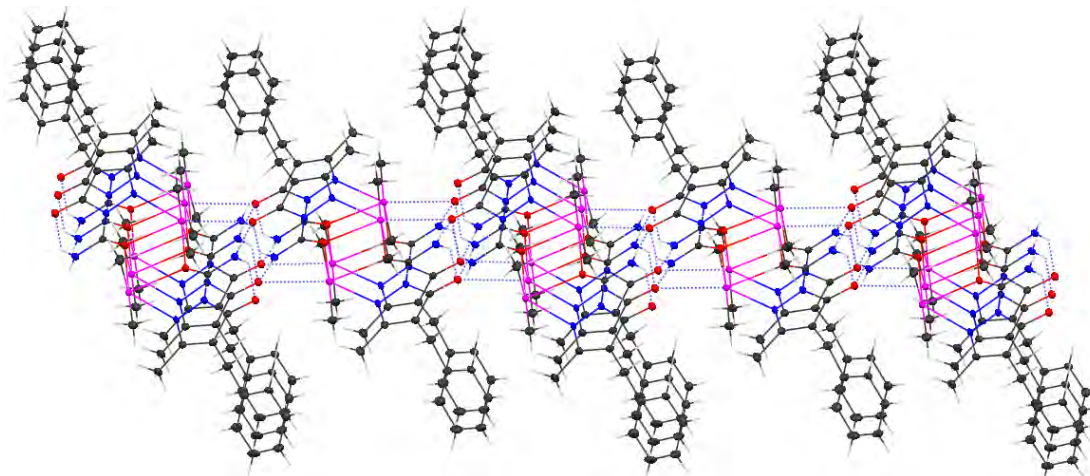


Figura Anexo.2.20 - Estructura supramolecular del compuesto (XX).

El compuesto (XXI) presenta un enlace de hidrógeno intermolecular entre moléculas del complejo de la unidad asimétrica, y 5 enlaces más con moléculas del complejo generadas por simetría. Estos enlaces de hidrógeno se detallan en la Tabla Anexo.2.8.

Tabla Anexo.2.8- Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del compuesto (XXI).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N11-H11A...O2W ⁱ	0.86	2.23	3.001(8)	149.2
N11-H11B...O23 ⁱⁱ	0.86	2.09	2.870(8)	150.1
N12-H12...O23 ⁱⁱ	0.86	2.16	2.878(8)	141.1
N21-H21A...O12	0.86	1.97	2.808(8)	165.6
N21-H21B...O13 ⁱⁱⁱ	0.86	2.13	2.891(8)	148.1
N22-H22...O13 ⁱⁱⁱ	0.86	2.02	2.776(8)	146.9

ⁱ -x, -y+1, -z+1; ⁱⁱ x-1, y+1, z; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z.

Los enlaces N11-H11B...O23ⁱⁱ, N12-H12...O23ⁱⁱ, N21-H21B...O13ⁱⁱⁱ y N22-H22...O13ⁱⁱⁱ extienden la estructura en dobles cadenas como la representada en la Figura Anexo.2.21, virtualmente paralelas al plano (221).

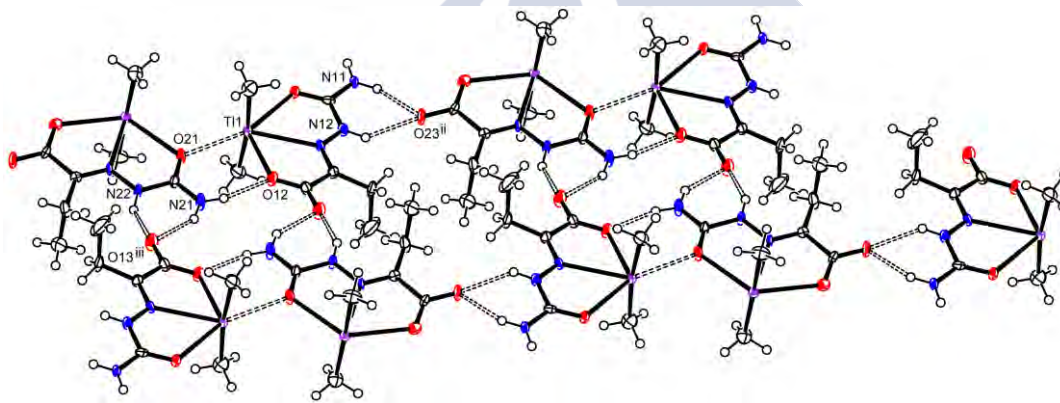


Figura Anexo.2.21 - Crecimiento en dobles cadenas debido a enlaces de hidrógeno del compuesto (XXI).

Existen además en la unidad asimétrica de este compuesto 4 moléculas de agua (una de las cuales se halla desordenada en dos posiciones) cuyos átomos de hidrógeno no se han podido refinar, que se encuentran a distancias apropiadas para la formación de enlaces de hidrógeno, como se detalla en la Tabla Anexo.2.9, y se ilustra en la Figura Anexo.2.22.

Por su parte, y como se muestra en la Figura Anexo.2.4, ambos centros metálicos establecen interacciones débiles con átomos de O de las moléculas de agua de cristalización: $\text{Ti1}\cdots\text{O4w}$, $\text{Ti1}\cdots\text{O5w}$, $\text{Ti2}\cdots\text{O5w}$ y $\text{Ti2}\cdots\text{O3w}$. A través de estas interacciones, las dobles cadenas paralelas antes

descritas se unen formando una red tridimensional con grandes huecos en los que se ubican los grupos etilo, como la representada en la Figura Anexo.2.23.

Tabla Anexo.2.9.- Distancias (Å) entre moléculas de agua y átomo de oxígeno capaces de formar enlaces de hidrógeno en el compuesto (XXI).

Interacción	Distancia (Å)	Operación de simetría	Interacción	Distancia (Å)	Operación de simetría
$\text{O1w} \cdots \text{O2w}^{\text{iv}}$	2.768	1-x, 1-y, 1-z	$\text{O2w} \cdots \text{O22}^{\text{vi}}$	2.892	x-1, y, z
$\text{O1w} \cdots \text{O3w}^{\text{iv}}$	2.775	1-x, 1-y, 1-z	$\text{O2w} \cdots \text{O5w}$	2.946	
$\text{O1w} \cdots \text{O3w}^{\text{v}}$	2.804	x, y+1, z	$\text{O3w} \cdots \text{O11}^{\text{iv}}$	2.731	1-x, 1-y, 1-z
$\text{O1w} \cdots \text{O22}^{\text{v}}$	2.742	x, y+1, z	$\text{O4w} \cdots \text{O5w}^{\text{iv}}$	2.922	1-x, 1-y, 1-z
$\text{O2w} \cdots \text{O4w}$	2.728		$\text{O4w} \cdots \text{O11}$	2.995	

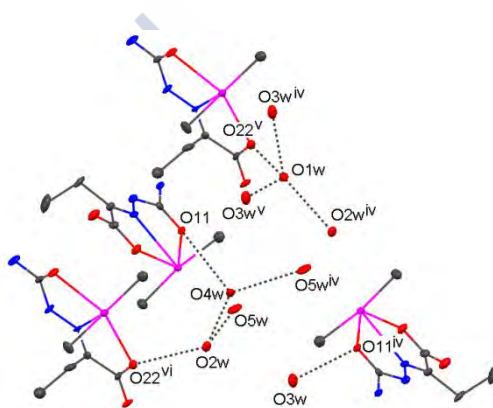


Figura Anexo.2.22 - Moléculas de agua de cristalización con distancias apropiadas para la formación de enlaces de hidrógeno en la estructura (XXI).

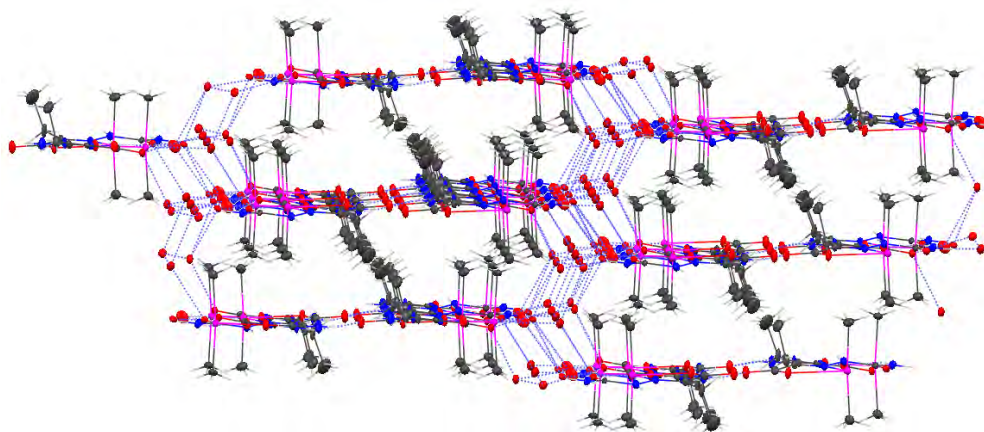


Figura Anexo.2.23 - Estructura supramolecular del compuesto (XXI).

Nos ocuparemos ahora de los enlaces de hidrógeno del complejo $[\text{TlMe}_2(\text{HPSC})]$ (XXII). Esta estructura no presenta enlaces de hidrógeno intramoleculares; los 7 enlaces de hidrógeno que

estabilizan la estructura son intermoleculares y generados por simetría, como se detalla en la *Tabla Anexo.2.10*.

Tabla Anexo.2.10- Enlaces de hidrógeno (Å y °) del compuesto (XXII).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O12 ⁱⁱ	0.86	2.46	3.092(6)	131.1
N11-H11A...N21 ⁱⁱⁱ	0.86	2.62	3.443(7)	159.8
N11-H11B...O23 ⁱⁱ	0.86	2.21	2.979(7)	148.0
N12-H12...O23 ⁱⁱ	0.86	1.96	2.772(6)	156.5
N21-H21A...O12 ^{iv}	0.86	2.17	2.886(6)	139.9
N21-H21B...O13 ^v	0.86	2.09	2.878(6)	151.8
N22-H22...O13 ^v	0.86	2.14	2.882(6)	143.9

ⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ x+1/2, -y+3/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ x-1/2, -y+3/2, z+1/2; ^{iv} x+1, y, z; ^v -x+1, -y+2, -z+1.

Las interacciones débiles $\text{Ti}\cdots\text{O}$ presentes en este compuesto forman agregados tetramoleculares del complejo $[\text{TiMe}_2(\text{HPSC})]$ estabilizados por el enlace de hidrógeno $\text{N21-H21A}\cdots\text{O12}^{\text{iv}}$, como se ilustra en la Figura Anexo.2.24. El resto de los enlaces de hidrógeno vinculan estos agregados generando una red tridimensional infinita como se muestra en la Figura Anexo.2.25.

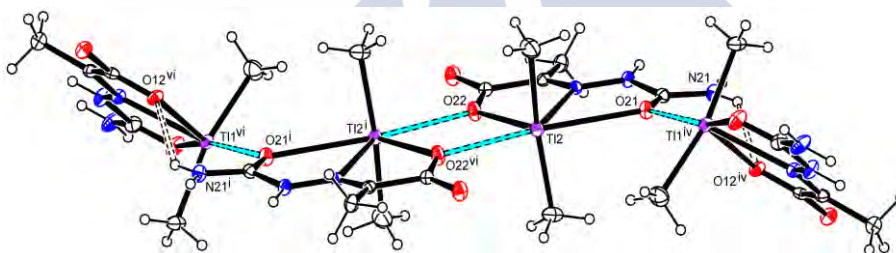


Figura Anexo.2.24 - Agregados tetramoleculares del complejo (XXII).

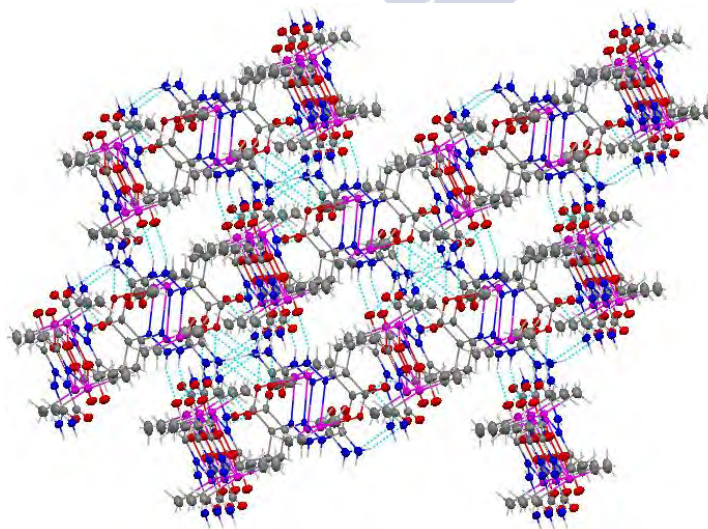


Figura Anexo.2.25 - Estructura supramolecular del compuesto (XXII).

Para finalizar con la discusión de las estructuras de este apartado, en la Tabla Anexo.2.11 se detallan los enlaces de hidrógeno del compuesto (XXIII).

Tabla Anexo.2.11 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del compuesto (XXIII).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N4-H4...O3 ⁱⁱⁱ	0.86	2.12	2.934(4)	158.7
N2-H2...O1s	0.86	2.05	2.839(5)	151.9
N1-H1A...O3 ^{iv}	0.86	2.30	2.870(4)	123.5
N1-H1B...O1s	0.86	2.18	2.953(5)	149.1
O2s-H2s...O3 ⁱⁱⁱ	0.97(5)	1.81(6)	2.776(5)	174(5)
O2s-H2s...N4	0.97(5)	2.74(5)	3.151(5)	106(4)
O1s-H1s...O2s	0.92(5)	1.77(5)	2.684(5)	169(4)

ⁱⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; ^{iv} $x, y+1, z$.

Como ya se ha comentado, las interacciones $\text{Ti}\cdots\text{O1}^i$ y $\text{Ti}\cdots\text{O2}^{ii}$ extienden la estructura del compuesto en cadenas infinitas paralelas al eje b, estabilizadas por el enlace de hidrógeno $\text{N1-H1A}\cdots\text{O3}^{iv}$, como se muestra en la Figura Anexo.2.26. Estas cadenas interactúan entre sí a través del resto de enlaces de hidrógeno intermoleculares (y una interacción $\text{C-H}\cdots\pi$), generando planos infinitos paralelos al plano ab (como el representado en la Figura Anexo.2.27) en los cuales las moléculas de disolvente actúan como puentes entre cadenas.

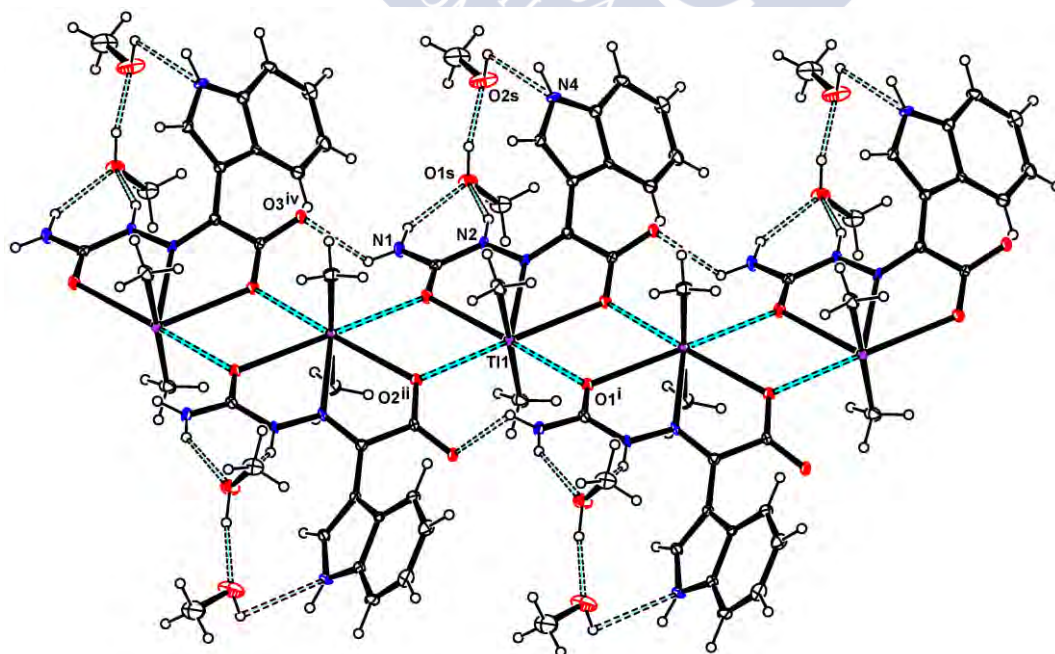


Figura Anexo.2.26 - Formación de cadenas en la estructura del compuesto (XXIII).

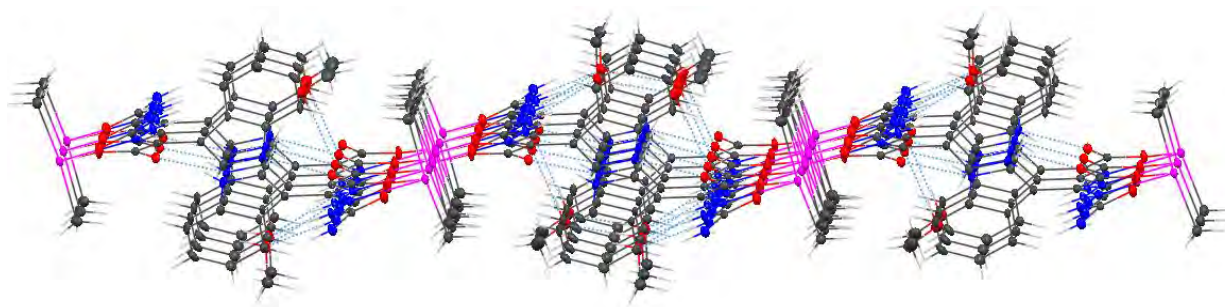


Figura Anexo.2.27 - Estructura supramolecular del compuesto (XXIII).

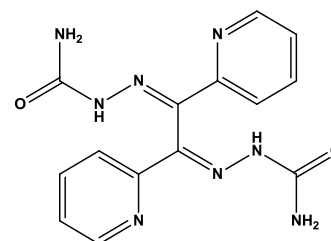


Anexo.3- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO $[Ga(fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$

En este apartado se describe la estructura del complejo de Ga(III) $[Ga(fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$. Cabe mencionar que se ha publicado la estructura del mismo complejo^[6] pero solvatado con una molécula de acetonitrilo y una de agua, cristalográficamente diferente del aquí descrito. Los parámetros del complejo en sí son prácticamente iguales en ambas estructuras, aunque no así la estructura macromolecular del cristal.

Anexo.3.1- Obtención de $[Ga(1,10-fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$

Síntesis de 2,2'-bipiridilo bis-semicarbazona (**H₂BIPBSC**):
Sobre una suspensión de color marrón de 5 mmoles (1,10 g) 2,2'-bipiridilo en 20 mL de EtOH se agregó una disolución de 10 mmoles (1.10 g) de clorhidrato de semicarbazida en 10.0 mL de H₂O, redisolviéndose el sólido marrón y dando lugar a una disolución rojiza. La mezcla de reacción se dejó a reflujo, con agitación, durante



3 h, transcurridas las cuales, se filtró y secó el sólido obtenido, el sesquiclorhidrato del ligando, H₂BIPBSC·1.5HCl·H₂O. Datos Analíticos (%): experimentales C 43.6, H 4.4, N 28.1; teóricos (calculados para C₁₄H_{17.5}N₈O₃Cl_{1.5}) C 42.1, H 4.4, N 28.1.

Obtención de **$[Ga(1,10-fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$** : Se preparó una suspensión de 0.7 mmoles (0.28 g) de H₂BIPBSC·1.5HCl·H₂O en 20.0 mL de MeOH y se calentó a reflujo. Se agregaron sobre ella 0.4 mmoles de GaCl(AcO)₂ en 2.0 mL de MeOH. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo y con agitación magnética durante 1.5 h sin observarse cambio alguno. Seguidamente se agregaron sobre la mezcla de reacción 0.8 mmoles (0.14 g) de 1,10-fenantrolina disueltos en 20.0 mL de MeOH, y se mantuvo el sistema a reflujo durante 2 h adicionales, observándose la disolución del sólido en suspensión. Por evaporación lenta del disolvente, a temperatura ambiente se obtuvo como segunda fracción un sólido cristalino incoloro, apto para su estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal, y que resultó ser el complejo $[Ga(1,10-fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$. Datos analíticos (%): experimentales C 47.3, H 3.3, N 9.2; teóricos (calculados para $[Ga(1,10-fen)_2Cl_2]Cl \cdot 4H_2O$, GaC₂₄H₂₄N₄Cl₃O₄): C 47.4, H 4.0, N 9.2.

Anexo.3.2- Estructura cristalina de $[Ga(1,10-fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$

En la Figura Anexo.3.1 se representa el contenido de la unidad asimétrica del compuesto $[Ga(fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$ (XVII), y en la Figura Anexo.3.2 el catión complejo completo junto con el contraión correspondiente y las moléculas de agua de cristalización. En la Tabla Anexo.3.1 se recogen los datos cristalográficos y de refinado de esta estructura cristalina, y en la Tabla Anexo.3.2 se detallan las longitudes y ángulos de enlace más relevantes del compuesto.

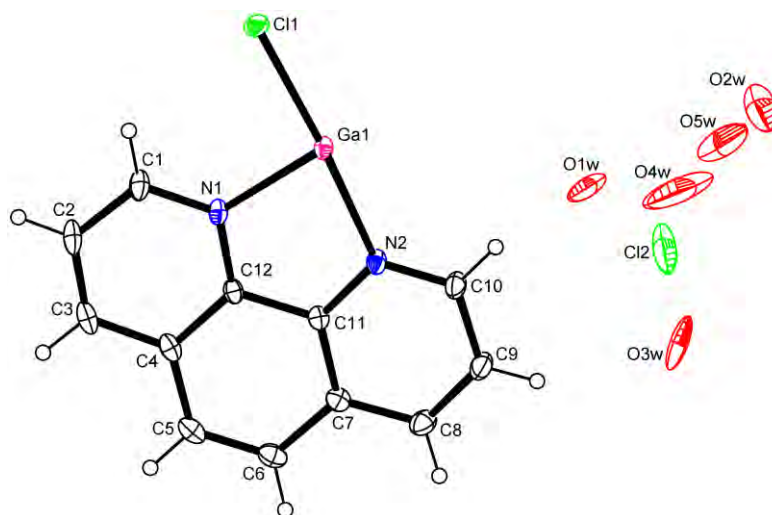


Figura Anexo.3.1 - Unidad asimétrica del compuesto $[Ga(fen)_2Cl_2]Cl \cdot 3H_2O$ (XVII).

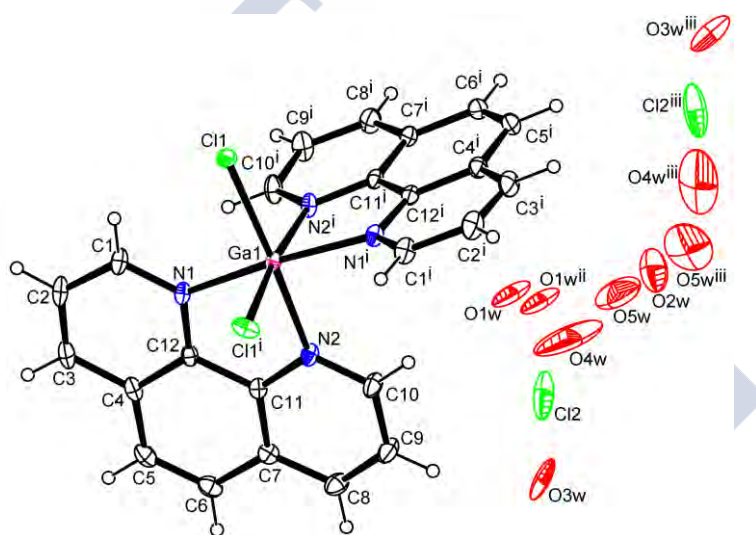


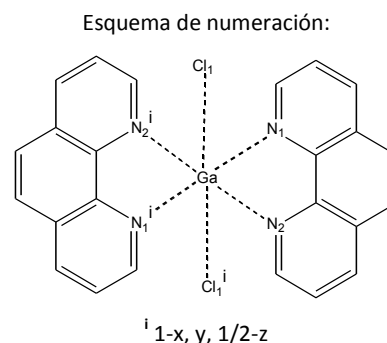
Figura Anexo.3.2 - Representación ORTEP del compuesto (XVII). ⁱ 1-x, y, 1/2-z; ⁱⁱ 1-x, -y, 1-z; ⁱⁱⁱ 1-x, y, 3/2-z

Tabla Anexo.3.1 - Datos cristalográficos y de refinado del compuesto (XVII).

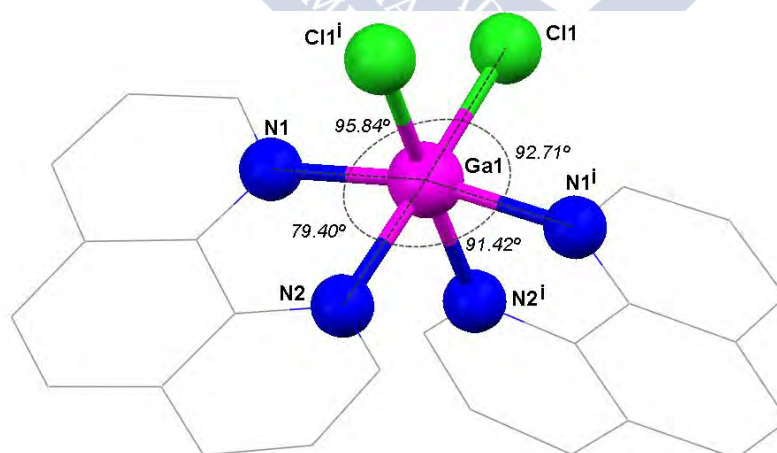
Fórmula	$C_{24} H_{16} Cl_3 Ga N_4 O_3$	Z	4
Masa Molecular	584.48	$D_{calc.} (Mg/m^3)$	1.515
T (K)	100.0(1)	$\mu (mm^{-1})$	1.420
λ (Å)	0.71069	F(000)	1176
Sistema Cristalino	Monoclínico	Dimensiones (mm)	0.27 x 0.12 x 0.10
Grupo Espacial	C2/c	Intervalo θ (°)	2.01 a 32.03
a (Å)	15.671(5)	Intervalos en h, k, l	-23,22; 0,20; 0,18
b (Å)	13.449(5)	No. reflex. medidas	39106
c (Å)	12.359(5)	No. reflex. únicas	4468
α (°)	90.000	R_{int}	0.0334
β (°)	100.322(5)	R	0.0422
γ (°)	90.000	R_w	0.1344
v (Å ³)	2562.6(16)	G.O.F.	1.077

Tabla Anexo.3.2 - Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace relevantes del compuesto (XVII).

Enlace	Longitud de enlace	Enlace	Ángulo de enlace
Ga-Cl1	2.2884(8)	N1-Ga-N2	79.40(7)
Ga-N1	2.0675(19)	N1-Ga-N1 ⁱ	167.37(9)
Ga-N2	2.1052(18)	N1-Ga-N2 ⁱ	91.42(7)
		N1-Ga-Cl1	95.84(5)
		N1-Ga-Cl1 ⁱ	92.71(5)
		N2-Ga-N2 ⁱ	87.33(10)
		N2-Ga-Cl1	174.00(5)
		N2-Ga-Cl1 ⁱ	89.16(6)
		Cl1-Ga-Cl1 ⁱ	94.74(4)



La unidad asimétrica del compuesto (XVII) contiene medio catión complejo $[Ga(fen)_2Cl_2]^+$, medio anión Cl^- y una molécula y media de agua de cristalización, desordenada en 5 posiciones (donde las ocupaciones para las densidades etiquetadas como O1w, O2w, O3w, O4w y O5w son del 30, 20, 25, 50 y 25% respectivamente). En el catión complejo, el átomo de Ga(III) se encuentra en un entorno octaédrico ligeramente distorsionado, de tipo N_4Cl_2 , formado por los átomos de N de dos moléculas de 1,10-fenantrolina y dos aniones Cl^- , como puede apreciarse en la *Figura Anexo.3.3*, donde también se detallan los ángulos correspondientes a lo que hemos considerado el plano ecuatorial de dicho entorno. El ángulo centrado en el metal que forman los átomos apicales $Cl1^i$ y $N2^i$ es de 174° .

**Figura Anexo.3.3** - Entorno de coordinación del Ga(III) en el compuesto (XVII).

La distorsión del entorno octaédrico se debe a la presencia en el mismo de dos tipos de átomos diferentes, y fundamentalmente al *bite* de la molécula de fenantrolina. Definiendo dos planos que contengan, respectivamente, a cada una de las moléculas de fenantrolina, el átomo

central y uno de los aniones Cl^- coordinados a este, vemos que forman un ángulo diedro de aproximadamente 89° , como queda representado en la Figura Anexo.3.4.

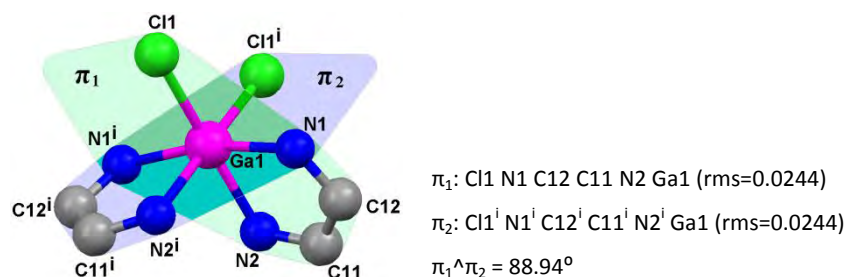


Figura Anexo.3.4 - Ángulo diedro entre planos del entorno de coordinación del Ga(III) en el compuesto (XVII).
ⁱ-x, y, 1/2-z.

Respecto de las longitudes de enlace relevantes de esta estructura, solo nos referiremos a las distancias Ga-N y Ga-Cl, comparando estos parámetros con los de los compuestos de Ga(III) y fenantrolina incluidos en la Tabla Anexo.3.3. En la Tabla Anexo.3.4 se recogen las distancias de enlace Ga-N y Ga-Cl (cuando dicho enlace está presente) del compuesto (XVII) y los compuestos de la Tabla Anexo.3.3, junto con los valores medios de las distancias de enlace Ga-N y Ga-Cl de la base de datos CSD^[7].

Tabla Anexo.3.3 - Compuestos de Ga(III) y fenantrolina hallados en la base de datos CSD.

Compuesto	Estructura	Código CSD y referencia
$[\text{GaMe}_2(\text{fen})\text{Cl}]$		CMPHGA ^[8]
$[\text{Ga}_2(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]_n$		FEYKEA ^[9]
$[\text{Ga}_2(\text{fen})(\text{HPO}_4)_3]_n$		FIVTOU ^[10]

Tabla Anexo.3.3 (continuación)- Compuestos de Ga(III) y fenantrolina hallados en la base de datos CSD.

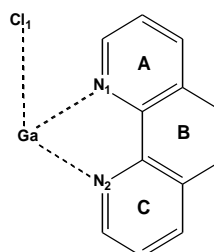
Compuesto	Estructura	Código CSD y referencia
$[Ga(fen)_2(Br)_2]_2(NH_4)(Br)_3 \cdot 8H_2O$		GEDWIW ^[11]
$[Ga(fen)(H_2PO_4)(HPO_4)]_n \cdot nH_2O$		JEBCUP ^[12]
$[(Ga(fen)(H_2PO_4)(HPO_4)]_2]_n \cdot 3nH_2O$		JEBCUP ^[12]
$[Ga(fen)pyCl(C_6Cl_4O_2)] \cdot 3py$		RUVLOJ ^[13]
$[(Me_5Cp)(CO)_2FeGa(fen)Cl](BPh_4) \cdot 2MeCN$		ULEZIU ^[14]
$[(Me_5Cp)(CO)_2FeGa(fen)(p-Me-C_6H_4-S)]^+(BPh_4)^-$		ULEZOA ^[14]

Como puede apreciarse en la Tabla Anexo.3.4, en general, las distancias de enlace Ga-N para compuestos en que los átomos de N pertenecen al ligando 1,10-fenantrolina no son sensibles a la naturaleza o número de ligandos que coordinen al átomo de Ga.

Tabla Anexo.3.4 - Longitudes de enlace (Å) Ga-N y Ga-Cl del compuesto (XVII) y compuestos relacionados extraídos de la bibliografía.

	Ga-N1	Ga-N2	Ga-Cl1
(XVII)	2.067(2)	2.105(2)	2.288(2)
CMPHGA	2.118	2.434	2.440
FEYKEA	2.088	2.123	-/-
FIVTOU	2.099	2.100	-/-
GEDWIW	2.088	2.096	-/-
JEBGUP	2.091	2.091	-/-
JEBDAW	2.083	2.131	-/-
RUVLOJ	2.113	2.155	2.329
ULEZIU	2.057	2.065	2.209
ULEZOA	2.068	2.069	-/-
CSD	2.149		2.206

Esquema de numeración:



Respecto de los ángulos de enlace en el compuesto (XVII), el ángulo N-Ga-N, para dos átomos de N pertenecientes a la misma molécula de 1,10-fenantrolina, es el que más se desvía de los 90° esperados para este tipo de entorno de coordinación, siendo dicho ángulo de 79.40° , como consecuencia del pequeño bite del ligando aromático.

En el compuesto (XVII), las moléculas de fenantrolina coordinadas al Ga(III) y pertenecientes a dos moléculas vecinas del catión complejo se encuentran vinculadas por una interacción de tipo π - π stacking (cuyos parámetros se detallan en la Tabla Anexo.3.5 y que se representan en la Figura Anexo.3.5), con la consiguiente estabilización de la estructura que esto conlleva.

Tabla Anexo.3.5 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (XVII).

Interacción	Cg-Cg(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CgI_Perp(Å)	CgJ_Perp(Å)	Slippage(Å)
Cg5-Cg5 ^{IV}	3.6246(19)	0.00	14.58	14.58	3.508	3.508	0.913

Anillo(5): C4 C5 C6 C7 C11 C12. ^{IV} 1/2-x, 1/2-y, -z.

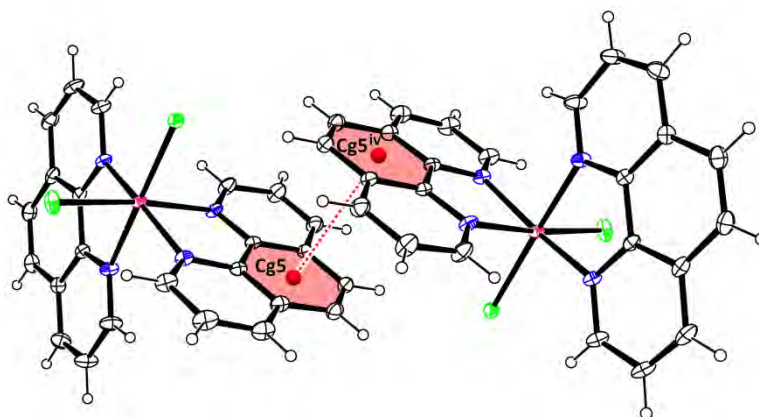


Figura Anexo.3.5 - Interacciones de tipo π - π stacking en la estructura del compuesto (XVII).

En esta estructura, los únicos dadores de enlace de hidrógeno clásicos posibles serían las moléculas de agua de cristalización. Debido al alto grado de desorden de dichas moléculas (cuya suma es de 3 por cada complejo, distribuidas en 10 posiciones distintas de la celdilla unidad) sus hidrógenos no han sido calculados. Sin embargo sí es posible analizar la distancia de estas moléculas a posibles aceptores de enlace de hidrógeno. En la Tabla Anexo.3.6 se recoge dicho análisis.

Tabla Anexo.6 - Distancias (Å) entre aniones Cl⁻ y moléculas de agua de cristalización en el compuesto (XVII).

	O1w	O2w	O3w	O4w	O5w	Cl2
O1w		2.898 ^b		2.505 ^b , 2.958 ^c	2.789 ^c	3.537 ^b
O2w	2.898 ^b , 2.898 ^d					3.363 ^e
O3w			3.223 ^a			3.148 ^a
O4w	2.505 ^b , 2.958 ^c					
O5w	2.789 ^c			2.855 ^e		
Cl2	3.537 ^b	3.363	3.148 ^a			

^a 1/2-x, 1/2-y, 1-z; ^b 1-x, -y, 1-z; ^c x, y, z; ^d x, -y, 1/2+z; ^e 1-x, y, 3/2-z.

Es muy probable que las interacciones entre estos átomos generen un entramado de enlaces de hidrógeno responsables de la estructura supramolecular del compuesto (XVII), representada en la Figura Anexo.3.6, como una red tridimensional infinita con canales virtualmente paralelos al vector (1,0,1), que acomodan en su interior las moléculas del complejo catiónico [Ga(fen)₂Cl₂]⁺. Por su parte, los cationes complejos se asocian entre si mediante las interacciones de tipo π-π stacking ya comentadas, y posiblemente al resto de la red tridimensional a través de enlaces de hidrógeno no convencionales C-H...Cl (Tabla Anexo.3.7). La estructura supramolecular resultante se muestra en la Figura Anexo.3.7.

Tabla Anexo.3.7 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) C-H...Cl del complejo (XVII).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C1-H1...Cl1	0.93	2.76	3.338(3)	121
C8-H8...Cl1 ^v	0.93	2.75	3.473(3)	135

^v -1/2+x, -1/2+y, z.

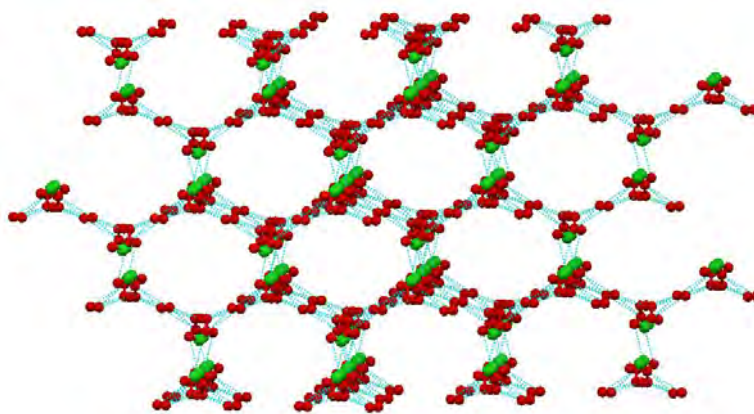


Figura Anexo.3.6 - Red tridimensional con tubos infinitos formados por aniones Cl^- y moléculas de agua de cristalización del compuesto (XVII).

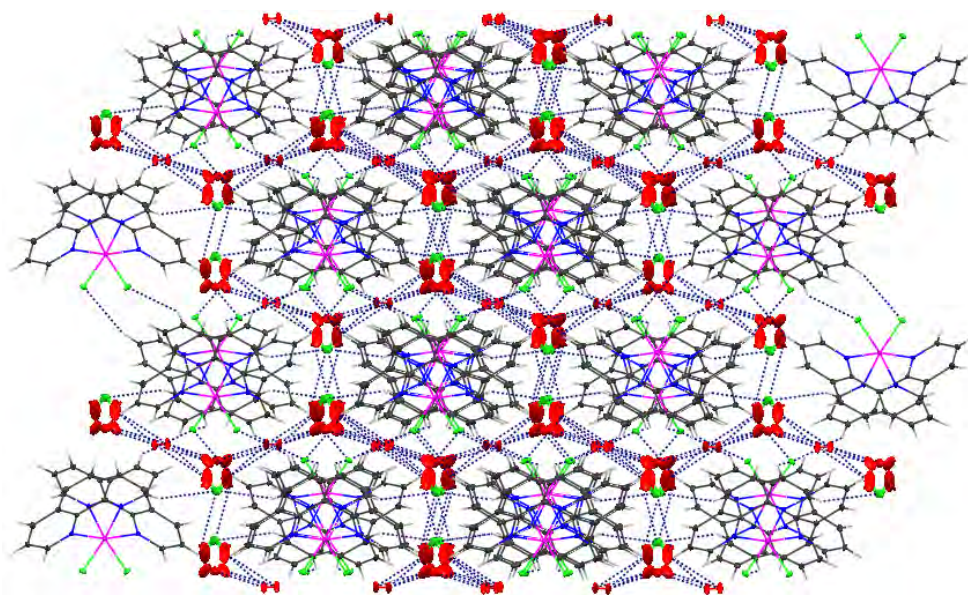


Figura Anexo.3.7 - Estructura supramolecular del compuesto (XVII).

Anexo.4- OBTENCIÓN Y ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS SEMICARBAZONAS DERIVADAS DE LOS ÉSTERES METÁLICOS DE LOS ÁCIDOS 2-CETOBUTÍRICO Y BENZOILFÓRMICO

En este apartado se describe la síntesis y se discuten las estructuras de los ésteres correspondientes a dos de los ligandos del Capítulo III de esta tesis.

Anexo.4.1-Obtención de los ésteres metálicos

Obtención de la semicarbazona del benzoilformiato de metilo (**HBFSC-Me**): Sobre una disolución de 1,2 mmoles (0.25 g) de H_2BFSC en 50.0 mL de $MeOH_{(anhidro)}$ se agregó una disolución de 0.6 mmoles (1.50 g) de $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$ en 20.0 mL de $MeOH_{(anhidro)}$, desde un embudo autocompensado. La mezcla, translúcida e incolora, se dejó a reflujo, y con agitación magnética, durante 6 h. Se concentró la disolución a 1/3 de su volumen original en la línea de vacío, apareciendo un precipitado blanco muy fino que se filtró y secó.

De las aguas madres precipitó un sólido cristalino, cuya estructura resuelta por difracción de Rayos X de monocristal, muestra que se trata de la semicarbazona del benzoilformiato de metilo (HBFSC-Me).

Obtención de la semicarbazona del 2-cetobutirato de metilo (**HCBSC-Me-1/4H₂O**): Sobre una disolución de 2 mmoles (0.32g) de H_2CBSC en 25 mL de $MeOH_{(anhidro)}$ se agregó una disolución de 2 mmoles de $GaCl(ACO)_2$ en 9.6 mL de $MeOH_{(anhidro)}$, desde un embudo autocompensado. La mezcla de reacción se dejó a reflujo y con agitación magnética durante 5h. La disolución resultante se mantuvo en reposo a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido cristalino incoloro, apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, que resulto ser el éster metílico del ligando libre HCBSC-Me-1/4H₂O.

Anexo.4.2- Estructuras cristalinas de las semicarbazonas del benzoilformiato de metilo y del 2-cetobutirato de metilo

En la Tabla Anexo.4.1 se recogen los datos cristalográficos y de refinado de estas estructuras, y en las Tablas Anexo.4.2 y Anexo.4.3 sus longitudes y ángulos de enlace más relevantes. En las Figuras Anexo.4.1 y Anexo.4.2 se muestra el contenido de la unidad asimétrica de estos ligandos.

Las cuatro moléculas de la unidad asimétrica de HCBSC-Me-1/4H₂O y la molécula de HBFSC-Me presentan unos valores muy parecidos en las longitudes y ángulos de enlace del resto semicarbazona y del grupo éster.

En lo referente a la presencia de confórmeros en estas estructuras, se ha de analizar la situación en torno a cuatro enlaces: el enlace C1-N2, el enlace imínico C2-N3, y los enlaces C2-C3 y C3-O2. En la Tabla Anexo.4.4 se presentan los resultados de este análisis.

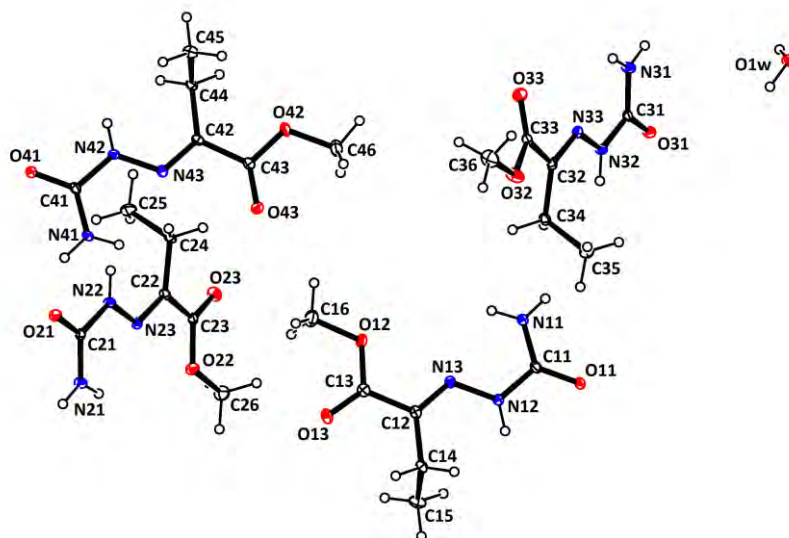


Figura Anexo.4.1 - Unidad asimétrica del ligando HCBSC-Me-1/4H₂O.

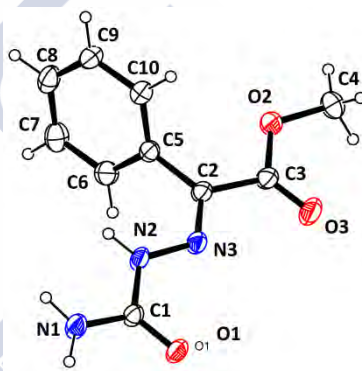


Figura Anexo.4.2- Unidad asimétrica del ligando HBFSC-Me.

Tabla Anexo.4.1 - Datos cristalográficos y de refinamiento de los ligandos HCBSC-Me-1/4H₂O y HBFSC-Me.

Ligando	HCBSC-Me-1/4H ₂ O	HBFSC-Me	Ligando	HCBSC-Me-1/4H ₂ O	HBFSC-Me
Fórmula	C ₂₄ H ₄₆ N ₁₂ O ₁₃	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃	Z	2	4
Masa Molecular	710.73	221.22	D _{calc.} (Mg/m ³)	1.396	1.395
T (K)	100.0(1)	293(2)	μ (mm ⁻¹)	0.114	0.106
λ (Å)	0.71073	0.71073	F(000)	756	464
Sistema Cristalino	Triclinico	Monoclinico	Dimensiones (mm)	0.61 x 0.51 x 0.12	0.38 x 0.27 x 0.12
Grupo Espacial	P-1	P2 ₁ /c	Intervalo θ (°)	2.10 a 26.49	2.03 a 26.44
a (Å)	8.255(2)	10.612(2)	Intervalos en h, k, l	-9,10; -17,17; 0,19	-13,12; 0,11; 0,14
b (Å)	14.142(3)	8.9030(18)	No. reflex. medidas	27360	9052
c (Å)	15.451(4)	11.780(2)	No. reflex. únicas	6966	2166
α (°)	82.226(4)	90	R _{int}	0.0332	0.0348
β (°)	75.444(4)	108.79(3)	R	0.0523	0.0406
γ (°)	76.277(4)	90	R _w	0.1501	0.0932
v (Å ³)	1690.6(7)	1053.6(4)	G.O.F.	1.116	1.020

Tabla Anexo.4.2 - Longitudes de enlace (Å) relevantes para los ligandos HCBSC-Me·1/4H₂O y HBFSC-Me*.

	HCBSC-Me·1/4H ₂ O				HBFSC-Me
	Molécula 1	Molécula 2	Molécula 3	Molécula 4	
C1-O1	1.237(2)	1.246(2)	1.237(2)	1.241(2)	1.217(2)
C1-N1	1.334(2)	1.323(2)	1.334(2)	1.323(2)	1.325(2)
C1-N2	1.375(2)	1.382(2)	1.372(2)	1.382(2)	1.379(2)
N2-N3	1.360(2)	1.358(2)	1.363(2)	1.355(2)	1.346(2)
N3-C2	1.287(2)	1.284(2)	1.283(2)	1.287(2)	1.286(2)
C2-C3	1.492(3)	1.490(2)	1.505(3)	1.494(3)	1.491(3)
C3-O2	1.329(2)	1.322(2)	1.327(2)	1.329(2)	1.325(2)
C3-O3	1.212(2)	1.216(2)	1.211(2)	1.210(2)	1.184(2)
O2-C4	1.452(2)	1.448(2)	1.437(2)	1.440(2)	1.443(3)

*Esquema de numeración utilizado:

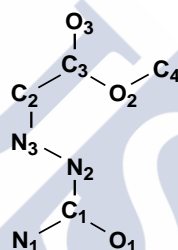


Tabla Anexo.4.3 - Ángulos de enlace (°) relevantes para los ligandos HCBSC-Me·1/4H₂O y HBFSC-Me*.

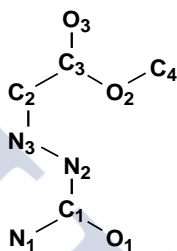
	HCBSC-Me·1/4H ₂ O				HBFSC-Me
	Molécula 1	Molécula 2	Molécula 3	Molécula 4	
N1-C1-O1	123.70(17)	124.49(16)	123.90(17)	124.39(16)	124.96(18)
N1-C1-N2	117.66(17)	117.08(16)	117.51(16)	117.94(16)	113.62(17)
O1-C1-N2	118.64(17)	118.44(16)	118.59(16)	117.67(17)	121.42(17)
C1-N2-N3	118.99(15)	118.14(15)	119.22(15)	119.08(15)	117.82(16)
N2-N3-C2	118.75(16)	118.39(15)	118.41(16)	118.68(16)	117.95(16)
N3-C2-C3	115.58(17)	116.12(16)	112.91(16)	112.69(16)	113.23(17)
C2-C3-O2	114.25(16)	114.72(15)	109.92(16)	111.51(16)	111.23(16)
C2-C3-O3	121.75(18)	121.51(17)	124.87(17)	125.06(17)	125.51(18)
O2-C3-O3	124.00(18)	123.77(17)	125.21(17)	123.43(17)	123.24(19)
C3-O2-C4	116.03(15)	115.05(14)	117.35(17)	116.26(15)	115.85(18)

*El esquema de numeración utilizado es el de la Tabla Anexo.4.2.

Tabla Anexo.4.4 - Isómeros de los ligandos HCBSC-Me·1/4H₂O y HBFSC-Me respecto de los enlaces C1-N2, C2-N3, C2-C3 y C3-O2.

	HCBSC-Me·1/4H ₂ O				HBFSC-Me
	Molécula 1	Molécula 2	Molécula 3	Molécula 4	
C1-N2	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>
N3-C2	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
C2-C3	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
C3-O2	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>	<i>Z</i>

*Esquema de numeración utilizado:



Como puede verse en la Tabla Anexo.4.4, todas las moléculas de la unidad asimétrica de HCBSC-Me·1/4H₂O se encuentran en la configuración *E* respecto al enlace C1-N2, que es lo usual para el resto semicarbazona, ya que posibilita (o está estabilizada por) la formación del enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...N3. En el caso del ligando HBFSC-Me, esta configuración se pierde a favor del isómero *Z* estabilizado, como veremos, por la formación de 4 enlaces de hidrógeno intermoleculares. En relación con las variaciones en la configuración respecto del enlace C2-C3 para las moléculas de HCBSC-Me, un análisis de la estructura muestra que estas variaciones se producen para minimizar repulsiones estéricas entre moléculas muy próximas dentro de la unidad asimétrica. Las configuraciones respecto de los enlaces C2-N3 y C3-O2 son las mismas en todos los casos, *E* y *Z*, respectivamente.

El anillo bencénico del ligando HBFSC-Me (rms=0.0107) presenta un ángulo diedro de 68.19°(0.06) respecto del plano de la molécula (que para los átomos C1 C2 C3 C4 N1 N2 N3 O1 O2 O3 tiene un rms=0.0326). Esta desviación de la planaridad minimiza la repulsión estérica entre el anillo y el resto semicarbazona, primando este efecto sobre la estabilización que resulta de la deslocalización de la nube electrónica sobre toda la molécula. Por su parte, las moléculas 1, 2 y 4 del ligando HCBSC-Me son planas (sus rms son 0.0366, 0.0896 y 0.0304, respectivamente), mientras que la molécula 3 presenta un ángulo diedro de 17.79°(0.13) entre el grupo éster (rms = 0.0023) y el resto de la molécula (rms = 0.0120).

En la Tabla Anexo.4.5 se detallan los enlaces de hidrógeno de la estructura HCBSC-Me·1/4H₂O, y se representan en la Figura Anexo.4.3.

Tabla Anexo.4.5 - Enlaces de hidrógeno (\AA y $^\circ$) del ligando HCBSC-Me-1/4H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1W...O43 ⁱ	0.90(4)	1.90(4)	2.784(2)	168(3)	N22-H22...O11 ^{vi}	0.86	2.06	2.899(2)	165.8
O1W-H1W...N43 ⁱ	0.90(4)	2.54(3)	3.058(2)	118(3)	N31-H31A...O21 ^{vii}	0.86	2.14	2.997(2)	172.1
O1W-H2W...O23 ⁱ	1.03(5)	1.88(5)	2.896(2)	167(4)	N31-H31B...N33	0.86	2.31	2.653(2)	104.3
N11-H11A...O41 ⁱⁱ	0.86	2.13	2.967(2)	163.1	N32-H32...O41 ⁱⁱ	0.86	2.06	2.902(2)	164.8
N11-H11B...N13	0.86	2.31	2.653(2)	104.2	N41-H41A...O11 ^{viii}	0.86	2.09	2.944(2)	169.2
N12-H12...O21 ⁱⁱⁱ	0.86	2.09	2.929(2)	166.4	N41-H41B...N43	0.86	2.32	2.661(2)	104.1
N21-H21A...O31 ^{iv}	0.86	2.05	2.908(2)	174.5	N41-H41B...O1W ^f	0.86	2.07	2.909(2)	166.0
N21-H21B...O1W ^v	0.86	2.11	2.900(2)	153.5	N42-H42...O31 ^{viii}	0.86	2.10	2.941(2)	164.1
N21-H21B...N23	0.86	2.27	2.625(2)	104.9					

ⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ x, y, z-1; ⁱⁱⁱ x+1, y, z-1; ^{iv} x-1, y+1, z+1; ^v x, y+1, z+1; ^{vi} x-1, y, z+1; ^{vii} x+1, y-1, z-1; ^{viii} x, y, z+1.

Como puede apreciarse en la Figura Anexo.4.3, en todas las moléculas de la unidad asimétrica está presente el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H...N3, consistente con la configuración E respecto al enlace C1-N2 en todas ellas.

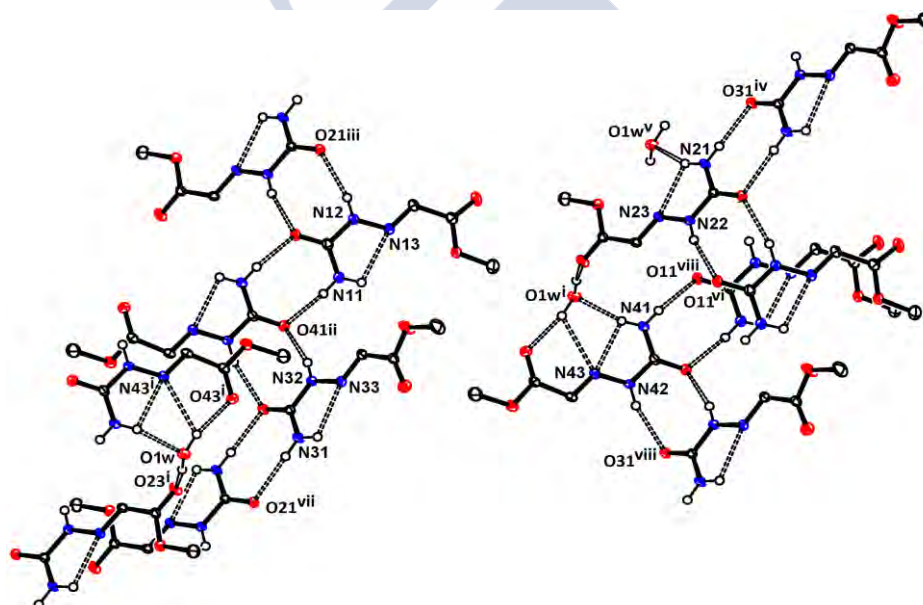


Figura Anexo.4.3.- Enlaces de hidrógeno del ligando HCBSC-Me-1/4H₂O.

Por otra parte, la molécula de agua presente en la estructura actúa como dador en tres enlaces de hidrógeno, y como aceptor en dos. Estos enlaces y el resto de enlaces intermoleculares del sistema, generan una estructura supramolecular (Figura Anexo.4.4) en forma de planos plegados y con un alto grado de compactación, paralelos al plano ab.

En la Figura Anexo.4.4 se han omitido todos los átomos de H, menos los que pertenecen a grupos dadores de enlace de hidrógeno, y se han utilizado dos colores diferentes para diferenciar las moléculas pertenecientes a dos capas contiguas de la estructura del compuesto HCBSC-Me.

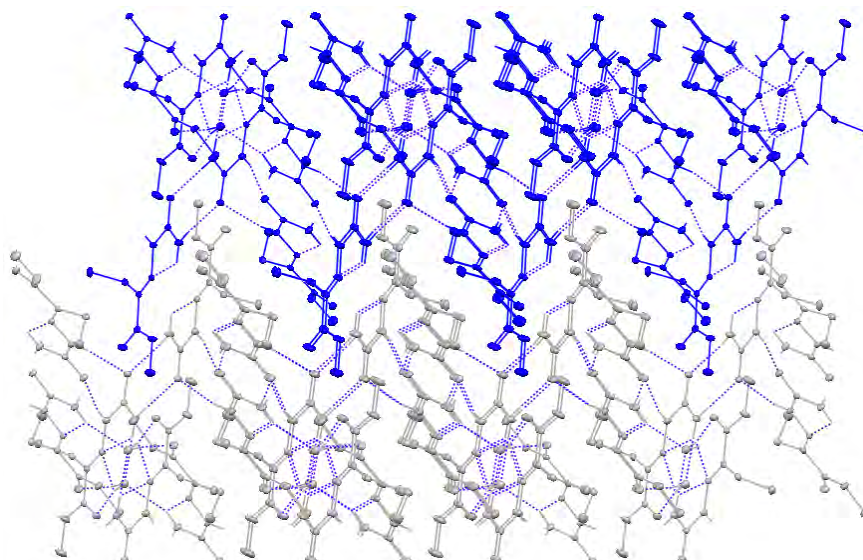


Figura Anexo.4.4 - Estructura supramolecular del ligando HCBSC-Me-1/4H₂O.

En la Tabla Anexo.4.6 se detallan los enlaces de hidrógeno de la estructura correspondiente al ligando HBFSC-Me. Estos enlaces se representan en la Figura Anexo.4.5. Como ya se adelantó al hablar de las distintas conformaciones de estos ligandos, en esta molécula no existe el enlace intramolecular habitual en el resto semicarbazona. Esta situación se ve compensada por la formación de cuatro enlaces intramoleculares, que dan lugar al crecimiento de la estructura en cadenas infinitas paralelas al eje b.

Tabla Anexo.4.6 - Enlaces de hidrógeno (Å y °) del ligando HBFSC-Me.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O3 ⁱ	0.85(2)	2.47(2)	3.020(2)	122.9(19)
N1-H1B...O1 ⁱ	0.90(3)	2.17(3)	2.964(3)	146(2)
N1-H1B...N3 ⁱ	0.90(3)	2.43(3)	3.185(2)	142(2)
N2-H2...O1 ⁱ	0.86(2)	2.00(2)	2.812(2)	157(2)

ⁱ -x+1, y-1/2, -z+1/2.

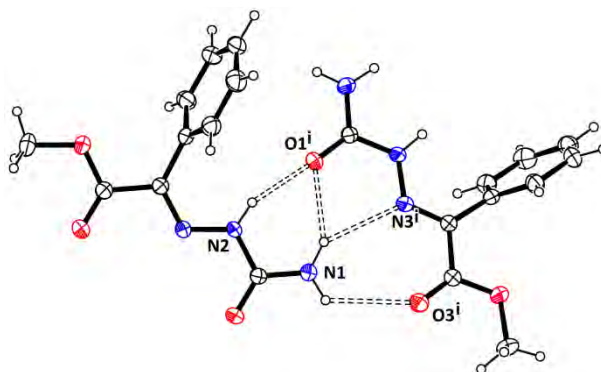


Figura Anexo.4.5 - Enlaces de hidrógeno del ligando HBFSC-Me. ⁱ -x+1, y-1/2, -z+1/2.

Existe además un enlace de hidrógeno no clásico de tipo C-H \cdots π , cuyos parámetros se recogen en la Tabla Anexo.4.7. Este enlace podría vincular cadenas vecinas de la forma que se ilustra en la Figura Anexo.4.6, para dar lugar a la formación de planos infinitos (Figura Anexo.4.7) paralelos al plano *ab*.

Tabla Anexo.4.6 - Interacción de tipo C-H \cdots π presente en la estructura del ligando HBFSC-Me.

Interacción	H \cdots Cg(Å)	H-Perp(Å)	γ ($^{\circ}$)	X-H \cdots Cg($^{\circ}$)	X \cdots Cg(Å)	X-H, Pi
C4-H4B \cdots Cg1 ⁱⁱ	2.94(3)	2.911	8.02	128(3)	3.595(4)	44

Anillo(1): C5 C6 C7 C8 C9 C10. ⁱⁱ-x, 1-y, 1-z.

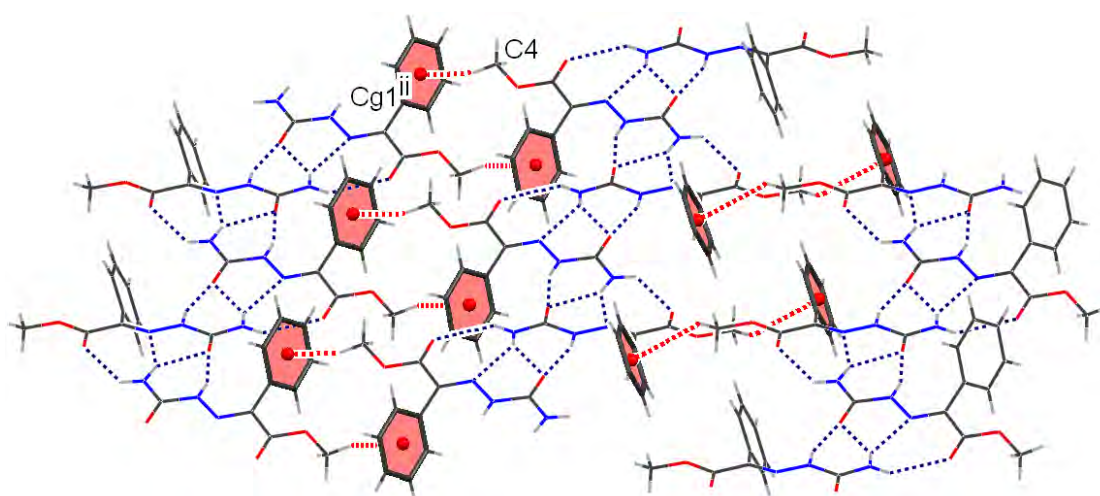


Figura Anexo.4.6 - Interacción de tipo C-H \cdots π en la estructura del compuesto HBFSC-Me.

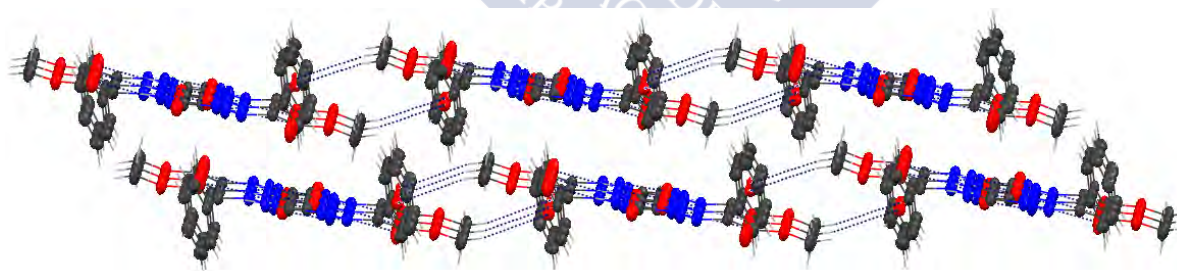


Figura Anexo.4.7 - Estructura supramolecular del ligando HBFSC-Me.

Anexo.5- Bibliografía

- [¹] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans, II*, 1987, S1.
- [²] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda, S. Vázquez Rodríguez, *Polyhedron*, **26**, 2007, 4228.
- [³] A.A. Kaczor, T. Wróbel, Z. Karczmarzyk, W. Wysocki, A. Fruzinski, M. Brodacka, D. Matosiuk, M. Pitucha, *Lett. Org. Chem*, **11**, 2014, 40.
- [⁴] H. Gilman, R.G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1946, 517 - 520.
- [⁵] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table.php4>
- [⁶] W. Jiang, J.D. Gorden, C.R. Goldsmith, *Inorg. Chem.*, **51**, 2012, 2725.
- [⁷] A. G. Orpen, *Acta Cryst.*, B58, 398-406, 2002.
- [⁸] A.T. McPhail, R.W. Miller, C.G. Pitt, G. Gupta, S.C. Srivastava, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1657.
- [⁹] Yu-Lin Yang, Zhong-Cheng Mu, Wei Wang, Ling Ye, Chao Chen, Zhuo Yi, Wen-Qin Pang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chin.) (Chem. J. Chin. Uni.)*, **25**, 2004, 793.
- [¹⁰] Zhi-En Lin, Jie Zhang, Shou-Tian Zheng, Guo-Yu Yang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **72**, 2004, 43.
- [¹¹] P.C. Junk, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **59**, 2006, 147.
- [¹²] Wen-Jung Chang, Pai-Ching Chang, Hsien-Ming Kao, Kwang-Hwa Lii, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2005, 3722.
- [¹³] Y.G. Lawson, N.C. Norman, A.G. Orpen, M.J. Quayle, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **53**, 1997, 1805.
- [¹⁴] K. Ueno, T. Watanabe, H. Ogino, *Appl. Organomet. Chem.*, **17**, 2003, 403.



Cerrando esta memoria, algo que se abre para siempre. Quiero mencionar aquello que durante la realización de este trabajo sobrepasó lo que a mi suerte cabía pedirle, dejándome muy adentro un algo parecido al debe... su pariente luminoso, el agradecimiento.

A los directores de mi tesis, Prof. Agustín Sánchez Díaz y Prof. M^a Soledad García Tasende, por los conocimientos transmitidos, por su apoyo y guía constantes, por su paciencia inquebrantable y más allá de lo esperable, por ser y dar más de lo que debían. Pero sobre todo por su enorme calidad de gente, su integridad monolítica, su ejemplo profesional y personal,

Al Prof. José Sergio Casas, por su recibimiento y buen talante, por su aporte frecuente y certero, su tiempo y apoyo,

A los que fueron mis compañeros en el día a día del laboratorio, a todos y cada uno de ellos; a la Dra. M^a de los Ángeles Touceda Varela, Tou, compañera de trinchera,

A todos los profesores del Departamento de Química Inorgánica de la USC y al personal no docente del mismo (en especial al Lic. José Manuel Suárez Bello y Cristina), al personal no docente de la Facultad de Farmacia,

Al personal del servicio de Rayos X del CACTUS, por su paciencia y buena predisposición,

A la Universidad Nacional de La Plata, por mi formación, en todo sentido,

A la Prof. Dra. Ángela F. Danil de Namor, por su ayuda, por su fuerte efecto motivacional, por despertar en mí esta vocación,

A mis amigos, muro contra la nada,

A Uxi y su familia, por la felicidad y el propósito, por el cariño y el cobijo, por ser luminosos y quererme,

De todos, el mérito que este trabajo pudiera tener. Míos los errores.

Gracias!!!!

Llegado un punto, cuando el sacrificio en forma de distancia y tiempo sobrepasa lo tolerable, el agradecimiento se tiñe con algo de culpa. Pero el día, lo ido, el mundo renacen constantemente. Mirando a lo que viene... Gracias Familia!!!! Por ser quienes son, y por serlo tan intensamente.

Santiago de Compostela, Noviembre de 2015.

**APÉNDICE 1 – DATOS CRISTALOGRAFÍCOS Y DE REFINADO DE LAS
ESTRUCTURAS DESCRITAS EN ESTA MEMORIA**



A1.1- Estructura cristalina de los ligandos descritos en esta memoria.

A1.1.1- Estructura cristalina de la semicarbazona del ácido pirúvico (H₂PSC).

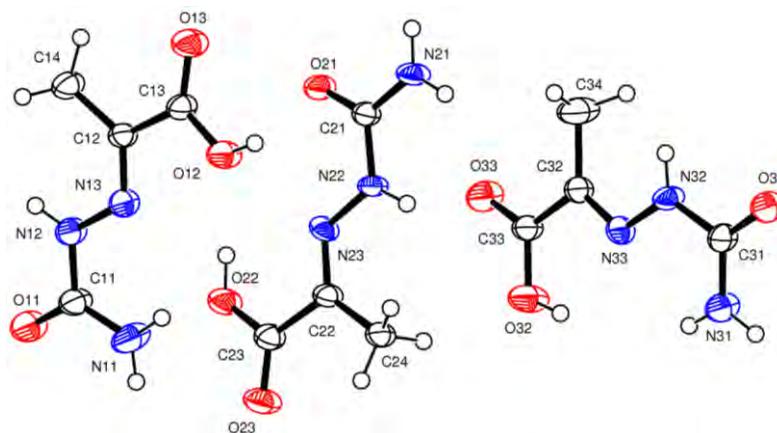


Figura A1.1- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂PSC.

Tabla A1.1.1- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂PSC.

Fórmula	C ₄ H ₇ N ₃ O ₃	α (°)	84.09(3)	Intervalo θ (°)	1.20 a 26.47
Masa Molecular	174.15	β (°)	79.05(3)	Intervalos en h, k, l	-8,9; -9,9; 0,21
T (K)	293(2)	γ (°)	83.08(3)	No. reflex. medidas	9252
λ (Å)	0.71073	V (Å ³)	921.2(3)	No. reflex. únicas	3146
Sistema Cristalino	Triclinico	Z	6	R_{int}	0.0676
Grupo Espacial	P-1	$D_{calc.}$ (mg/m ³)	1.570	R	0.0833
a (Å)	7.3643(15)	μ (mm ⁻¹)	0.135	R_w	0.2051
b (Å)	7.4217(15)	F(000)	456	G.O.F.	0.991
c (Å)	17.352(4)	Dimensiones (mm)	0.19x0.11x0.08		

Tabla A1.1.2- Distancias interatómicas (Å) de H₂PSC.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-O11	1.228(6)	C21-N21	1.331(6)	C31-N32	1.388(6)	N12-H12	0.8600
C11-N11	1.313(7)	C21-N22	1.370(6)	C32-N33	1.289(6)	N21-H21A	0.8600
C11-N12	1.380(7)	C22-N23	1.277(6)	C32-C33	1.477(5)	N21-H21B	0.8600
C12-N13	1.289(6)	C22-C24	1.484(7)	C32-C34	1.484(7)	N22-N23	1.358(5)
C12-C13	1.483(7)	C22-C23	1.509(7)	C33-O33	1.225(4)	N22-H22	0.8600
C12-C14	1.488(7)	C23-O23	1.218(6)	C33-O32	1.3268(4)	N31-H31A	0.8600
C13-O13	1.217(6)	C23-O22	1.330(6)	C34-H34A	0.9600	N31-H31B	0.8600
C13-O12	1.316(6)	C24-H24A	0.9600	C34-H34B	0.9600	N32-N33	1.355(6)
C14-H14A	0.9600	C24-H24B	0.9600	C34-H34C	0.9600	N32-H32	0.8600

C14-H14B	0.9600	C24-H24C	0.9600	N11-H11A	0.8600	O12-H12A	0.76(7)
C14-H14C	0.9600	C31-O31	1.225(6)	N11-H11B	0.8600	O22-H22A	0.87(7)
C21-O21	1.239(6)	C31-N31	1.327(6)	N12-N13	1.363(6)	O32-H32A	0.8569(3)

Tabla A1.1.3- Ángulos de enlace (°) de H₂PSC.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
O11-C11-N11	124.2(5)	O22-C23-C22	118.0(4)	C11-N11-H11B	120.0
O11-C11-N12	118.9(5)	C22-C24-H24A	109.5	H11A-N11-H11B	120.0
N11-C11-N12	116.9(5)	C22-C24-H24B	109.5	N13-N12-C11	119.1(4)
N13-C12-C13	115.8(4)	H24A-C24-H24B	109.5	N13-N12-H12	120.4
N13-C12-C14	125.4(5)	C22-C24-H24C	109.5	C11-N12-H12	120.4
C13-C12-C14	118.8(4)	H24A-C24-H24C	109.5	C12-N13-N12	117.6(4)
O13-C13-O12	122.7(5)	H24B-C24-H24C	109.5	C21-N21-H21A	120.0
O13-C13-C12	121.5(5)	O31-C31-N31	124.8(5)	C21-N21-H21B	120.0
O12-C13-C12	115.7(4)	O31-C31-N32	118.5(5)	H21A-N21-H21B	120.0
C12-C14-H14A	109.5	N31-C31-N32	116.7(5)	N23-N22-C21	117.9(4)
C12-C14-H14B	109.5	N33-C32-C33	114.6(4)	N23-N22-H22	121.1
H14A-C14-H14B	109.5	N33-C32-C34	127.5(5)	C21-N22-H22	121.1
C12-C14-H14C	109.5	C33-C32-C34	117.9(4)	C22-N23-N22	117.7(4)
H14A-C14-H14C	109.5	O33-C33-O32	119.60(17)	C31-N31-H31A	120.0
H14B-C14-H14C	109.5	O33-C33-C32	121.7(3)	C31-N31-H31B	120.0
O21-C21-N21	121.9(5)	O32-C33-C32	118.66(19)	H31A-N31-H31B	120.0
O21-C21-N22	122.2(4)	C32-C34-H34A	109.5	N33-N32-C31	119.8(4)
N21-C21-N22	115.8(4)	C32-C34-H34B	109.5	N33-N32-H32	120.1
N23-C22-C24	128.6(5)	H34A-C34-H34B	109.5	C31-N32-H32	120.1
N23-C22-C23	112.8(4)	C32-C34-H34C	109.5	C32-N33-N32	117.1(4)
C24-C22-C23	118.6(4)	H34A-C34-H34C	109.5	C13-O12-H12A	120(5)
O23-C23-O22	119.2(5)	H34B-C34-H34C	109.5	C23-O22-H22A	122(5)
O23-C23-C22	122.8(5)	C11-N11-H11A	120.0	C33-O32-H32A	109.17(2)

Tabla A1.1.4- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₂PSC.

	x	y	z	U(eq)
C11	2608(9)	6046(7)	9753(3)	42(2)
C12	1583(7)	9413(6)	8267(3)	29(1)
C13	1255(8)	9450(7)	7449(3)	32(1)
C14	1336(9)	11157(7)	8647(3)	40(2)

C21	1316(7)	7343(7)	5179(3)	29(1)
C22	3551(8)	3561(7)	6116(3)	31(1)
C23	4138(8)	3220(7)	6910(3)	34(1)
C24	4019(8)	2099(7)	5567(3)	35(1)
C31	3106(8)	735(7)	930(3)	33(1)
C32	2621(7)	3364(7)	2548(3)	30(1)
C33	2906	3018	3373	33(1)
C34	1777(10)	5195(7)	2296(4)	53(2)
N11	2601(8)	4617(6)	9367(3)	62(2)
N12	2334(7)	7733(6)	9352(3)	40(1)
N13	2040(6)	7828(6)	8596(2)	35(1)
N21	878(7)	7769(6)	4468(2)	37(1)
N22	2137(6)	5610(5)	5310(2)	32(1)
N23	2686(6)	5140(5)	6014(2)	31(1)
N31	3579(7)	-874(6)	1287(3)	44(1)
N32	2904(6)	2231(5)	1369(2)	35(1)
N33	3122(6)	1988(6)	2132(2)	31(1)
O11	2810(6)	5968(5)	10443(2)	51(1)
O12	1675(7)	7897(5)	7120(2)	46(1)
O13	641(6)	10840(5)	7108(2)	48(1)
O21	992(5)	8445(5)	5690(2)	39(1)
O22	3632(6)	4507(5)	7411(2)	42(1)
O23	5038(6)	1822(5)	7109(2)	46(1)
O31	2807(6)	978(5)	254(2)	47(1)
O32	3618	1374	3613	51(1)
O33	2484(6)	4198(5)	3838(2)	47(1)

Tabla A1.1.5- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de H₂PSC.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	75(5)	26(3)	26(3)	-3(2)	-20(3)	3(3)
C12	36(3)	23(3)	28(3)	-4(2)	-9(2)	4(2)
C13	47(4)	24(3)	24(3)	-3(2)	-9(3)	2(2)
C14	66(4)	26(3)	30(3)	-4(2)	-17(3)	2(3)
C21	38(3)	24(3)	24(3)	-3(2)	-10(2)	5(2)
C22	45(4)	23(3)	24(3)	-1(2)	-13(3)	5(2)
C23	48(4)	28(3)	27(3)	-1(2)	-13(3)	3(3)
C24	54(4)	26(3)	27(3)	-7(2)	-18(3)	9(3)
C31	48(4)	28(3)	24(3)	-8(2)	-9(3)	2(3)
C32	41(3)	27(3)	24(3)	-4(2)	-9(2)	3(2)

C33	45(4)	25(3)	27(3)	-4(2)	-11(3)	6(2)
C34	89(5)	30(3)	38(4)	0(3)	-17(3)	12(3)
N11	136(6)	26(3)	32(3)	-4(2)	-39(3)	0(3)
N12	71(4)	27(2)	25(2)	-6(2)	-20(2)	3(2)
N13	56(3)	28(2)	21(2)	-4(2)	-12(2)	0(2)
N21	63(3)	24(2)	24(2)	-1(2)	-18(2)	11(2)
N22	54(3)	19(2)	24(2)	-4(2)	-17(2)	10(2)
N23	45(3)	29(2)	21(2)	1(2)	-15(2)	3(2)
N31	81(4)	29(3)	22(2)	-5(2)	-18(2)	2(2)
N32	64(3)	20(2)	22(2)	-3(2)	-15(2)	5(2)
N33	43(3)	30(2)	21(2)	-4(2)	-10(2)	1(2)
O11	95(4)	34(2)	27(2)	-3(2)	-24(2)	2(2)
O12	81(3)	32(2)	27(2)	-10(2)	-24(2)	14(2)
O13	80(3)	33(2)	31(2)	-3(2)	-22(2)	8(2)
O21	66(3)	25(2)	29(2)	-7(2)	-21(2)	9(2)
O22	67(3)	32(2)	30(2)	-7(2)	-23(2)	13(2)
O23	72(3)	34(2)	32(2)	-3(2)	-22(2)	16(2)
O31	85(3)	34(2)	26(2)	-6(2)	-23(2)	1(2)
O32	87(4)	37(2)	30(2)	-9(2)	-21(2)	21(2)
O33	82(3)	34(2)	24(2)	-10(2)	-15(2)	8(2)

Tabla A1.1.6- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂PSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O31ⁱ	0.86	2.11	2.970(6)	173.4
N11-H11B...O22	0.86	2.56	3.341(6)	152.2
N11-H11B...N13	0.86	2.28	2.637(6)	105.2
N12-H12...O31ⁱⁱ	0.86	2.24	3.091(6)	169.7
O12-H12A...O21	0.76(7)	1.87(7)	2.606(5)	162(7)
O12-H12A...N23	0.76(7)	2.41(6)	2.885(6)	122(6)
N21-H21A...O21ⁱⁱⁱ	0.86	2.14	2.987(5)	168.5
N21-H21B...O33	0.86	2.24	2.994(6)	145.9
N22-H22...O33	0.86	2.02	2.814(6)	152.6
O22-H22A...O12	0.87(7)	1.92(7)	2.794(5)	174(7)
O22-H22A...N23	0.87(7)	2.32(7)	2.629(5)	101(5)
N31-H31A...O11^{iv}	0.86	2.24	3.050(6)	157.5
N31-H31B...N33	0.86	2.30	2.657(6)	104.8
N31-H31B...O23^v	0.86	2.30	3.128(6)	162.5
N32-H32...O11^{vi}	0.86	2.23	3.060(5)	163.5

O32-H32A...N33	0.86	2.167(4)	2.649(4)	115.33(11)
O32-H32A...O23^v	0.86	2.046(4)	2.784(4)	143.78(10)
C14-H14B...O13	0.96	2.41	2.851(6)	108
C24-H24B...O23	0.96	2.50	2.894(6)	105
C24-H24B...O32^v	0.96	2.38	3.2868	156
C34-H34B...O33	0.96	2.42	2.830(8)	105

ⁱ x, y, z+1; ⁱⁱ x, y+1, z+1; ⁱⁱⁱ -x, -y+2, -z+1; ^{iv} x, y-1, z-1; ^v -x+1, -y, -z+1; ^{vi} x, y, z-1.

A1.1.2- Estructura cristalina de la semicarbazona del ácido 2-cetobutírico (H₂CBSC·1/2H₂O).

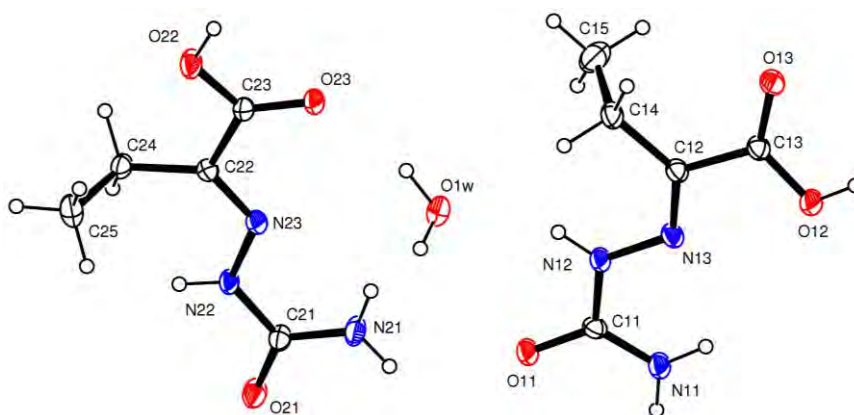


Figura A1.2- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂CBSC·1/2H₂O.

Tabla A1.1.7- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂CBSC·1/2H₂O.

Fórmula	C ₁₀ H ₂₀ N ₆ O ₇	α (°)	75.018(3)	Intervalo θ (°)	3.16 a 27.50
Masa Molecular	336.32	β (°)	81.205(3).	Intervalos en h, k, l	-9,9; -11,11; -15,15
T (K)	200(2) K	γ (°)	79.407(3)	No. reflex. medidas	6521
λ (Å)	0.71073 Å	V (Å³)	780.01(6)	No. reflex. únicas	3542
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R_{int}	0.0556
Grupo Espacial	P-1	D_{calc.} (mg/m³)	1.432	R	0.0479
a (Å)	7.3160(3)	μ (mm⁻¹)	0.121	R_w	0.1097
b (Å)	9.1392(5)	F(000)	356	G.O.F.	1.004
c (Å)	12.3621(5)	Dimensiones (mm)	0.22x0.16x0.08		

Tabla A1.1.8- Distancias interatómicas (Å) de H₂CBSC·1/2H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
O11-C11	1.252(2)	N12-C11	1.354(2)	C12-C13	1.497(3)
O12-C13	1.304(2)	N12-N13	1.362(2)	C12-C14	1.500(3)
O13-C13	1.218(2)	N13-C12	1.292(2)	C14-C15	1.520(3)

O21-C21	1.243(2)	N21-C21	1.332(2)	C22-C23	1.494(2)
O22-C23	1.307(2)	N22-N23	1.362(2)	C22-C24	1.501(3)
O23-C23	1.223(2)	N22-C21	1.367(2)	C24-C25	1.521(3)
N11-C11	1.325(2)	N23-C22	1.284(2)		

Tabla A1.1.9- Ángulos de enlace (°) de H₂CBSC·1/2H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N12-N13	118.56(16)	N13-C12-C14	128.23(17)	N21-C21-N22	117.82(16)
C12-N13-N12	117.99(16)	C13-C12-C14	117.33(15)	N23-C22-C23	113.22(16)
O12-C13-C12	115.06(16)	O13-C13-O12	124.42(17)	N23-C22-C24	127.11(16)
C12-C14-C15	112.20(17)	O13-C13-C12	120.52(17)	C23-C22-C24	119.67(16)
O11-C11-N11	122.96(16)	N23-N22-C21	119.42(15)	O23-C23-O22	123.09(17)
O11-C11-N12	117.60(17)	C22-N23-N22	117.97(15)	O23-C23-C22	124.76(17)
N11-C11-N12	119.43(17)	O21-C21-N21	122.81(18)	O22-C23-C22	112.15(15)
N13-C12-C13	114.38(17)	O21-C21-N22	119.37(17)	C22-C24-C25	112.92(17)

Tabla A1.1.10- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₂CBSC·1/2H₂O.

	x	y	z	U(eq)
O11	3559(2)	-1726(2)	4351(1)	38(1)
O12	7840(2)	-639(2)	-186(1)	40(1)
O13	7646(2)	1904(2)	-753(1)	40(1)
O21	-513(2)	-840(2)	7842(1)	41(1)
O22	2025(2)	6282(2)	5801(1)	45(1)
O23	2696(2)	4636(2)	4698(1)	35(1)
N11	4564(2)	-2943(2)	2940(1)	34(1)
N12	4869(2)	-406(2)	2732(1)	32(1)
N13	5809(2)	-410(2)	1693(1)	28(1)
N21	1228(2)	-247(2)	6158(1)	38(1)
N22	147(2)	1568(2)	7197(1)	29(1)
N23	1033(2)	2594(2)	6380(1)	27(1)
C11	4302(3)	-1723(2)	3369(2)	28(1)
C12	6345(3)	852(2)	1093(2)	28(1)
C13	7347(3)	748(2)	-41(2)	29(1)
C14	6015(3)	2388(2)	1374(2)	35(1)
C15	4132(3)	3303(3)	1068(2)	52(1)
C21	265(3)	104(2)	7085(2)	30(1)
C22	889(3)	3964(2)	6507(2)	26(1)
C23	1960(3)	4974(2)	5576(2)	30(1)
C24	-189(3)	4591(2)	7465(2)	32(1)
C25	963(3)	4384(3)	8433(2)	48(1)
O1W	3753(2)	1704(2)	4194(1)	47(1)

Tabla A1.1.11- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $\text{H}_2\text{CBSC}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O11	54(1)	32(1)	26(1)	-9(1)	12(1)	-11(1)
O12	57(1)	30(1)	30(1)	-9(1)	12(1)	-8(1)
O13	55(1)	30(1)	29(1)	-4(1)	13(1)	-14(1)
O21	50(1)	33(1)	40(1)	-15(1)	17(1)	-16(1)
O22	70(1)	33(1)	33(1)	-14(1)	21(1)	-20(1)
O23	47(1)	30(1)	25(1)	-9(1)	10(1)	-6(1)
N11	41(1)	32(1)	27(1)	-10(1)	7(1)	-9(1)
N12	43(1)	27(1)	23(1)	-7(1)	8(1)	-9(1)
N13	28(1)	33(1)	22(1)	-5(1)	2(1)	-6(1)
N21	49(1)	33(1)	36(1)	-19(1)	13(1)	-12(1)
N22	36(1)	27(1)	24(1)	-10(1)	10(1)	-9(1)
N23	28(1)	29(1)	23(1)	-7(1)	2(1)	-5(1)
C11	30(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	0(1)	-5(1)
C12	30(1)	29(1)	23(1)	-5(1)	0(1)	-7(1)
C13	31(1)	30(1)	25(1)	-6(1)	2(1)	-9(1)
C14	43(1)	34(1)	27(1)	-10(1)	8(1)	-13(1)
C15	54(2)	35(1)	63(2)	-16(1)	8(1)	-3(1)
C21	30(1)	30(1)	30(1)	-12(1)	3(1)	-7(1)
C22	28(1)	26(1)	23(1)	-5(1)	0(1)	-3(1)
C23	34(1)	27(1)	25(1)	-8(1)	4(1)	-2(1)
C24	36(1)	26(1)	30(1)	-10(1)	8(1)	-5(1)
C25	61(2)	53(2)	31(1)	-18(1)	2(1)	-8(1)
O1W	65(1)	38(1)	39(1)	-19(1)	3(1)	-1(1)

Tabla A1.1.12- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de $\text{H}_2\text{CBSC}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1W...O23	0.91	2.05	2.8501(19)	147.4
O1W-H2W...O11 ⁱ	0.96	2.00	2.866(2)	149.0
N11-H11A...O23 ⁱⁱ	0.88	2.19	3.0334(19)	159.2
N11-H11B...N13	0.88	2.33	2.658(2)	102.5
O12-H12...O21 ⁱⁱⁱ	0.84	1.75	2.5840(18)	170.4
N12-H12A...O1W	0.88	2.08	2.903(2)	155.1
N21-H21A...O11	0.88	2.56	3.045(2)	115.4
N21-H21A...O22 ⁱⁱ	0.88	2.37	3.249(2)	172.9
N21-H21B...O1W	0.88	2.32	3.176(2)	163.7

N21-H21B...N23	0.88	2.31	2.657(2)	103.6
O22-H22...O11^{iv}	0.84	1.68	2.4973(17)	165.0
N22-H22A...O13^v	0.88	2.09	2.939(2)	162.7

ⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱ x, y-1, z; ⁱⁱⁱ x+1, y, z-1; ^{iv} x, y+1, z; ^v x-1, y, z+1.

A1.1.3- Estructura cristalina de la semicarbazona del ácido α -oxo-furanacético (H_2IPSC).

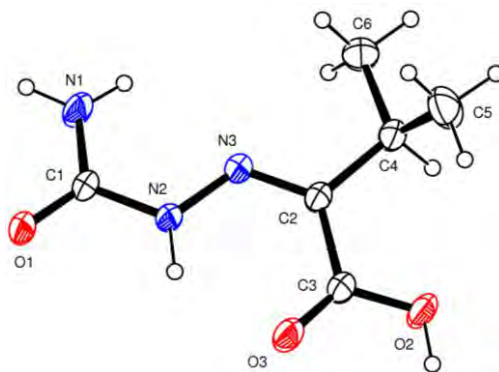


Figura A1.3- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H_2IPSC .

Tabla A1.1.13- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H_2IPSC .

Fórmula	$C_6 H_{11} N_3 O_3$	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.68 a 26.40
Masa Molecular	173.18	β (°)	104.937(5)	Intervalos en h, k, l	-9,9; 0,18; 0,9
T (K)	293(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	6935
λ (Å)	0.71069	V (Å ³)	857.0(8)	No. reflex. únicas	1826
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0980
Grupo Espacial	$P2_1/c$	$D_{calc.}$ (mg/m ³)	1.342	R	0.0876
a (Å)	7.851(5)	μ (mm ⁻¹)	0.108	R_w	0.1209
b (Å)	14.772(5)	F(000)	368	G.O.F.	1.120
c (Å)	7.648(5)	Dimensiones (mm)	0.50x0.10x0.07		

Tabla A1.1.14- Distancias interatómicas (Å) de H_2IPSC .

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.238(4)	C3-O3	1.226(4)	C5-H5B	0.9600	N1-H1B	0.8600
C1-N1	1.320(4)	C3-O2	1.295(4)	C5-H5C	0.9600	N2-N3	1.355(3)
C1-N2	1.365(4)	C4-C6	1.515(4)	C6-H6A	0.9600	N2-H2	0.90(3)
C2-N3	1.284(4)	C4-C5	1.532(5)	C6-H6B	0.9600	O2-H2A	0.88(5)
C2-C3	1.495(4)	C4-H4	0.9800	C6-H6C	0.9600	N1-H1A	0.8600
C2-C4	1.509(4)	C5-H5A	0.9600				

Tabla A1.1.15- Ángulos de enlace (°) de H₂IPSC.

Ángulo		Ángulo		Ángulo		Ángulo	
O1-C1-N1	124.2(3)	C2-C4-C6	113.2(3)	C4-C5-H5C	109.5	C1-N1-H1A	120.0
O1-C1-N2	118.2(3)	C2-C4-C5	110.1(3)	H5A-C5-H5C	109.5	C1-N1-H1B	120.0
N1-C1-N2	117.6(3)	C6-C4-C5	110.3(3)	H5B-C5-H5C	109.5	H1A-N1-H1B	120.0
N3-C2-C3	123.4(3)	C2-C4-H4	107.7	C4-C6-H6A	109.5	N3-N2-C1	118.4(3)
N3-C2-C4	117.9(3)	C6-C4-H4	107.7	C4-C6-H6B	109.5	N3-N2-H2	123(2)
C3-C2-C4	118.7(3)	C5-C4-H4	107.7	H6A-C6-H6B	109.5	C1-N2-H2	118(2)
O3-C3-O2	123.5(3)	C4-C5-H5A	109.5	C4-C6-H6C	109.5	C2-N3-N2	121.4(3)
O3-C3-C2	122.6(3)	C4-C5-H5B	109.5	H6A-C6-H6C	109.5	C3-O2-H2A	110(3)
O2-C3-C2	113.9(3)	H5A-C5-H5B	109.5	H6B-C6-H6C	109.5		

Tabla A1.1.16- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de H₂IPSC.

	x	y	z	U(eq)
C1	5275(4)	3019(2)	2550(5)	40(1)
C2	7944(4)	1200(2)	1882(4)	37(1)
C3	6967(4)	364(2)	2145(5)	42(1)
C4	9701(4)	1101(2)	1442(5)	43(1)
C5	11073(5)	722(3)	3081(6)	70(1)
C6	10358(5)	1975(2)	811(5)	55(1)
N1	6173(4)	3662(2)	1987(4)	57(1)
N2	5864(4)	2151(2)	2531(4)	41(1)
N3	7371(3)	2004(2)	2020(4)	39(1)
O1	3956(3)	3155(1)	3118(4)	54(1)
O2	7548(4)	-368(2)	1565(4)	64(1)
O3	5734(3)	376(2)	2855(4)	64(1)

Tabla A1.1.17- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de H₂IPSC.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	41(2)	24(2)	57(2)	-1(2)	15(2)	3(2)
C2	40(2)	26(2)	48(2)	-1(1)	15(2)	2(2)
C3	43(2)	27(2)	58(2)	2(2)	18(2)	2(2)
C4	45(2)	31(2)	60(2)	-6(2)	24(2)	1(2)
C5	48(2)	64(3)	100(4)	24(2)	23(2)	17(2)
C6	53(2)	45(2)	73(3)	5(2)	27(2)	-6(2)
N1	64(2)	23(2)	96(3)	7(2)	44(2)	1(2)

N2	38(2)	24(2)	67(2)	2(1)	24(2)	0(1)
N3	38(2)	29(2)	53(2)	-2(1)	16(1)	0(1)
O1	49(2)	26(1)	94(2)	3(1)	33(2)	5(1)
O2	74(2)	24(1)	112(2)	-11(1)	56(2)	-5(1)
O3	68(2)	27(1)	115(2)	-3(1)	55(2)	-4(1)

Tabla A1.1.18- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂IPSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O3 ⁱ	0.86	2.13	2.959(4)	160.5
N1-H1B...N3	0.86	2.27	2.621(4)	104.3
N2-H2...O3	0.90(3)	2.00(3)	2.638(3)	127(3)
O2-H2A...O1 ⁱⁱ	0.88(5)	1.66(5)	2.523(3)	168(4)

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

A1.1.4- Estructura cristalina de la semicarbazona del ácido α -oxo-furanacético (H₂ α OFSC^M).

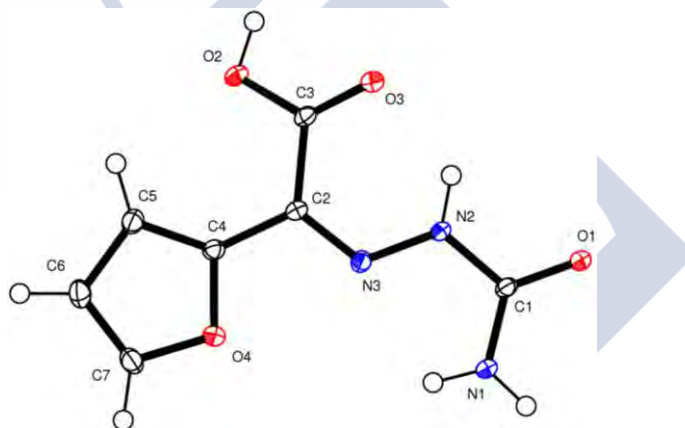


Figura A1.4- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂ α OFSC^M.

Tabla A1.1.19- Datos cristalógraficos y de refinado del ligando H₂ α OFSC^M.

Fórmula	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.00 a 30.94
Masa Molecular	197.16	β (°)	121.693(5)	Intervalos en h, k, l	-34,28; 0,5; 0,30
T (K)	100.0 (1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	9979
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1586(2)	No. reflex. únicas	1993
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	8	R_{int}	0.0257
Grupo Espacial	C2/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.651	R	0.0391
a (Å)	23.969(5)	μ (mm⁻¹)	0.138	R_w	0.1014
b (Å)	3.690(5)	F(000)	816	G.O.F.	1.048
c (Å)	21.077(5)	Dimensiones (mm)	0.34x0.08x0.08		

Tabla A1.1.20- Distancias interatómicas (Å) de H₂αOFSC^M.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.2509(14)	C3-O2	1.3196(14)	C7-O4	1.3667(14)
C1-N1	1.3286(14)	C4-C5	1.3652(15)	C7-H7	0.954(16)
C1-N2	1.3772(13)	C4-O4	1.3693(13)	N1-H1A	0.862(17)
C2-N3	1.3037(13)	C5-C6	1.4221(17)	N1-H1B	0.881(17)
C2-C4	1.4547(15)	C5-H5	0.962(16)	N2-N3	1.3525(13)
C2-C3	1.5009(15)	C6-C7	1.3473(17)	N2-H2	0.903(18)
C3-O3	1.2167(15)	C6-H6	0.961(16)	O2-H3	0.936(19)

Tabla A1.1.21- Ángulos de enlace (°) de H₂αOFSC^M.

Ángulo	Ángulo	Ángulo			
O1-C1-N1	123.57(10)	C5-C4-C2	134.87(10)	O4-C7-H7	114.7(9)
O1-C1-N2	119.14(10)	O4-C4-C2	115.39(9)	C1-N1-H1A	120.0(11)
N1-C1-N2	117.28(10)	C4-C5-C6	106.54(10)	C1-N1-H1B	118.1(10)
N3-C2-C4	116.24(9)	C4-C5-H5	125.9(9)	H1A-N1-H1B	121.9(15)
N3-C2-C3	122.96(10)	C6-C5-H5	127.6(9)	N3-N2-C1	118.29(9)
C4-C2-C3	120.75(9)	C7-C6-C5	106.52(10)	N3-N2-H2	121.3(11)
O3-C3-O2	123.32(10)	C7-C6-H6	128.0(10)	C1-N2-H2	120.0(11)
O3-C3-C2	121.76(9)	C5-C6-H6	125.5(10)	C2-N3-N2	121.00(9)
O2-C3-C2	114.88(10)	C6-C7-O4	110.67(10)	C3-O2-H3	105.8(12)
C5-C4-O4	109.67(10)	C6-C7-H7	134.6(10)	C7-O4-C4	106.60(9)

Tabla A1.1.22- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₂αOFSC^M.

	x	y	z	U(eq)
C1	2208(1)	6934(3)	8898(1)	12(1)
C2	1144(1)	4567(3)	6998(1)	11(1)
C3	1533(1)	5305(3)	6639(1)	12(1)
C4	494(1)	2956(3)	6572(1)	12(1)
C5	66(1)	2203(3)	5837(1)	15(1)
C6	-510(1)	793(4)	5782(1)	17(1)
C7	-396(1)	751(4)	6480(1)	17(1)
N1	1821(1)	5797(3)	9134(1)	16(1)
N2	1967(1)	6706(3)	8145(1)	13(1)
N3	1369(1)	5191(3)	7701(1)	12(1)
O1	2768(1)	8229(3)	9320(1)	16(1)

O3	2030(1)	7128(3)	6946(1)	17(1)
O2	1308(1)	3722(3)	5987(1)	16(1)
O4	215(1)	2081(3)	6976(1)	16(1)

Tabla A1.1.23- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}^{\text{M}}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	13(1)	14(1)	10(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C2	13(1)	12(1)	10(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C3	13(1)	14(1)	9(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C4	12(1)	14(1)	12(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C5	15(1)	16(1)	12(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C6	14(1)	17(1)	17(1)	-5(1)	6(1)	-2(1)
C7	12(1)	20(1)	20(1)	-4(1)	8(1)	-3(1)
N1	14(1)	26(1)	10(1)	-3(1)	7(1)	-4(1)
N2	12(1)	18(1)	8(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
N3	11(1)	14(1)	10(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
O1	13(1)	25(1)	11(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
O3	17(1)	22(1)	13(1)	-2(1)	9(1)	-5(1)
O2	16(1)	24(1)	12(1)	-4(1)	9(1)	-2(1)
O4	13(1)	23(1)	13(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)

Tabla A1.1.24- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}^{\text{M}}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1 ⁱ	0.862(17)	2.029(17)	2.8908(14)	177.1(17)
N1-H1B...N3	0.881(17)	2.246(15)	2.6280(14)	105.9(12)
N2-H2...O3	0.903(18)	1.946(18)	2.6137(13)	129.3(15)
N2-H2...O3 ⁱⁱ	0.903(18)	2.559(18)	3.0262(19)	112.9(14)
N2-H2...O3 ⁱⁱⁱ	0.903(18)	2.459(19)	3.211(2)	140.9(15)
O2-H3...O1 ⁱⁱ	0.936(19)	1.69(2)	2.6214(12)	170.4(19)

ⁱ $-x+1/2, -y+3/2, -z+2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$.

A1.1.5- Estructura cristalina de la semicarbazona del ácido α -oxo-furanacético ($\text{H}_2\alpha\text{OFSC}^{\text{T}}$).

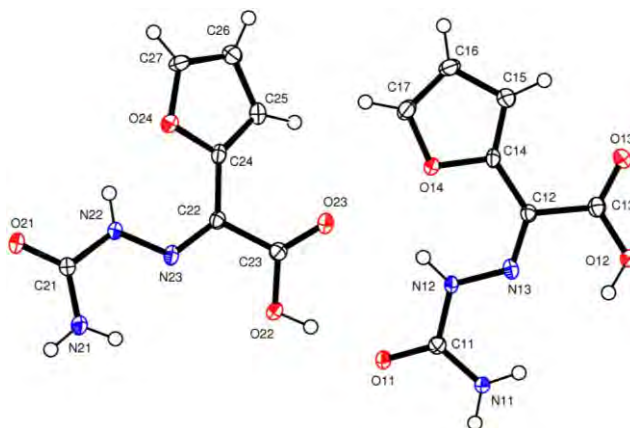


Figura A1.5- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂αOFSC^T.

Tabla A1.1.25- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂αOFSC^T.

Fórmula	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	α (°)	94.293(4).	Intervalo θ (°)	2.46 a 27.88
Masa Molecular	197.16	β (°)	102.925(4)	Intervalos en h, k, l	-10,9; -11,11; 0,16
T (K)	100(2)	γ (°)	97.373(4)	No. reflex. medidas	13885
λ (Å)	0.71073	V (Å ³)	807.6(3)	No. reflex. únicas	3773
Sistema Cristalino	Triclinic	Z	4	R _{int}	0.0397
Grupo Espacial	P-1	D _{calc.} (mg/m ³)	1.622	R	0.0428
a (Å)	7.8177(17)	μ (mm ⁻¹)	0.136	R _w	0.1094
b (Å)	8.4101(19)	F(000)	408	G.O.F.	1.114
c (Å)	12.781(3)	Dimensiones (mm)	0.19x0.17x0.10		

Tabla A1.1.26- Distancias interatómicas (Å) de H₂αOFSC^T.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-O11	1.242(2)	C15-H15	0.9300	C23-O23	1.211(2)	N11-H11A	0.8600
C11-N11	1.325(3)	C16-C17	1.335(3)	C23-O22	1.320(2)	N11-H11B	0.8600
C11-N12	1.384(3)	C16-H16	0.9300	C24-C25	1.351(3)	N12-N13	1.355(2)
C12-N13	1.295(3)	C17-O14	1.366(2)	C24-O24	1.382(2)	N12-H12	0.8600
C12-C14	1.446(3)	C17-H17	0.9300	C25-C26	1.426(3)	N21-H21A	0.8600
C12-C13	1.506(3)	C21-O21	1.239(2)	C25-H25	0.9300	N21-H21B	0.8600
C13-O13	1.209(2)	C21-N21	1.328(3)	C26-C27	1.346(3)	N22-N23	1.354(2)
C13-O12	1.327(2)	C21-N22	1.378(3)	C26-H26	0.9300	N22-H22	0.8600
C14-C15	1.357(3)	C22-N23	1.293(2)	C27-O24	1.366(2)	O12-H13	0.89(3)
C14-O14	1.374(2)	C22-C24	1.460(3)	C27-H27	0.9300	O22-H23	0.87(3)
C15-C16	1.423(3)	C22-C23	1.508(3)				

Tabla A1.1.27- Ángulos de enlace (°) de H₂αOFSC^T.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
O11-C11-N11	123.25(18)	O14-C17-H17	124.8	C26-C27-H27	124.8
O11-C11-N12	118.89(18)	C11-N11-H11A	120.0	O24-C27-H27	124.8
N11-C11-N12	117.85(17)	C11-N11-H11B	120.0	O21-C21-N21	124.63(19)
N13-C12-C14	129.77(18)	H11A-N11-H11B	120.0	O21-C21-N22	118.97(18)
N13-C12-C13	112.73(17)	N13-N12-C11	117.75(16)	N21-C21-N22	116.39(17)
C14-C12-C13	117.48(17)	N13-N12-H12	121.1	N23-C22-C24	128.54(17)
O13-C13-O12	120.38(18)	C11-N12-H12	121.1	N23-C22-C23	115.73(17)
O13-C13-C12	122.91(18)	C12-N13-N12	122.31(17)	C24-C22-C23	115.72(16)
O12-C13-C12	116.69(17)	C13-O12-H13	117(2)	O23-C23-O22	124.08(18)
C15-C14-O14	109.79(17)	C17-O14-C14	106.43(16)	O23-C23-C22	121.74(18)
C15-C14-C12	134.93(19)	C25-C24-O24	109.22(18)	O22-C23-C22	114.18(17)
O14-C14-C12	115.28(17)	C25-C24-C22	134.50(19)	C21-N21-H21A	120.0
C14-C15-C16	106.10(19)	O24-C24-C22	116.26(16)	C21-N21-H21B	120.0
C14-C15-H15	126.9	C24-C25-C26	107.10(19)	H21A-N21-H21B	120.0
C16-C15-H15	126.9	C24-C25-H25	126.5	N23-N22-C21	119.60(17)
C17-C16-C15	107.20(19)	C26-C25-H25	126.5	N23-N22-H22	120.2
C17-C16-H16	126.4	C27-C26-C25	106.54(19)	C21-N22-H22	120.2
C15-C16-H16	126.4	C27-C26-H26	126.7	C22-N23-N22	119.63(17)
C16-C17-O14	110.46(18)	C25-C26-H26	126.7	C23-O22-H23	110.0(18)
C16-C17-H17	124.8	C26-C27-O24	110.34(18)	C27-O24-C24	106.80(16)

Tabla A1.1.28- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}^{\text{T}}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	4240(3)	2156(2)	5458(2)	16(1)
C12	4086(3)	5640(2)	7165(2)	14(1)
C13	5067(3)	6162(2)	8320(2)	17(1)
C14	3000(3)	6733(2)	6615(2)	15(1)
C15	2724(3)	8264(3)	6858(2)	20(1)
C16	1474(3)	8632(3)	5950(2)	22(1)
C17	1072(3)	7332(3)	5225(2)	22(1)
C21	-2631(3)	1757(2)	-615(2)	16(1)
C22	-19(3)	4008(2)	1787(2)	14(1)
C23	1277(3)	3634(2)	2769(2)	16(1)
C24	-448(3)	5647(2)	1821(2)	16(1)
C25	368(3)	7077(3)	2374(2)	19(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C26	-725(3)	8258(3)	2018(2)	21(1)
C27	-2147(3)	7473(3)	1280(2)	21(1)
N11	5181(2)	1413(2)	6214(1)	19(1)
N12	3742(2)	3605(2)	5772(1)	17(1)
N13	4399(2)	4250(2)	6810(1)	16(1)
N21	-2136(3)	339(2)	-405(1)	24(1)
N22	-1784(2)	3061(2)	117(1)	16(1)
N23	-627(2)	2827(2)	1033(1)	16(1)
O11	3776(2)	1608(2)	4491(1)	21(1)
O13	5037(2)	7465(2)	8779(1)	21(1)
O12	6024(2)	5129(2)	8820(1)	22(1)
O14	1991(2)	6137(2)	5605(1)	19(1)
O21	-3766(2)	1975(2)	-1417(1)	20(1)
O23	1752(2)	4567(2)	3584(1)	22(1)
O22	1817(2)	2221(2)	2657(1)	20(1)
O24	-2015(2)	5871(2)	1133(1)	19(1)

Tabla A1.1.29- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}^\text{T}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	16(1)	18(1)	15(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C12	15(1)	16(1)	12(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C13	14(1)	20(1)	16(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C14	16(1)	19(1)	10(1)	1(1)	2(1)	3(1)
C15	26(1)	19(1)	16(1)	1(1)	5(1)	5(1)
C16	28(1)	19(1)	21(1)	6(1)	7(1)	11(1)
C17	23(1)	26(1)	17(1)	5(1)	3(1)	11(1)
C21	18(1)	17(1)	14(1)	1(1)	2(1)	3(1)
C22	15(1)	16(1)	12(1)	3(1)	3(1)	3(1)
C23	16(1)	18(1)	15(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C24	15(1)	22(1)	11(1)	2(1)	1(1)	4(1)
C25	19(1)	22(1)	14(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C26	27(1)	18(1)	19(1)	1(1)	5(1)	5(1)
C27	27(1)	18(1)	22(1)	5(1)	5(1)	11(1)
N11	25(1)	18(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	10(1)
N12	19(1)	19(1)	11(1)	-1(1)	-2(1)	7(1)
N13	14(1)	20(1)	12(1)	-1(1)	2(1)	1(1)

N21	31(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	-8(1)	4(1)
N22	20(1)	16(1)	11(1)	1(1)	-1(1)	4(1)
N23	14(1)	21(1)	11(1)	2(1)	1(1)	3(1)
O11	28(1)	23(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	12(1)
O13	24(1)	19(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	5(1)
O12	27(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	-4(1)	9(1)
O14	24(1)	20(1)	13(1)	0(1)	-2(1)	10(1)
O21	22(1)	23(1)	14(1)	1(1)	-3(1)	5(1)
O23	25(1)	24(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	7(1)
O22	25(1)	21(1)	15(1)	2(1)	-1(1)	11(1)
O24	18(1)	19(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	5(1)

Tabla A1.1.30- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂αOFSC^T.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O11 ⁱ	0.86	2.05	2.907(2)	175.1
N11-H11B...O21 ⁱⁱ	0.86	2.12	2.940(2)	158.7
N11-H11B...N13	0.86	2.29	2.638(2)	104.1
N12-H12...O14	0.86	2.05	2.672(2)	128.6
N12-H12...O23	0.86	2.32	3.100(2)	151.7
O12-H13...O21 ⁱⁱ	0.89(3)	1.89(4)	2.677(2)	148(3)
O12-H13...N13	0.89(3)	2.21(3)	2.603(2)	106(3)
N21-H21A...O13 ⁱⁱⁱ	0.86	2.28	3.006(2)	142.6
N21-H21B...N23	0.86	2.28	2.639(2)	104.9
N22-H22...O12 ^{iv}	0.86	2.25	2.938(2)	136.8
N22-H22...O24	0.86	2.06	2.656(2)	126.2
O22-H23...O11	0.87(3)	1.76(3)	2.623(2)	179(3)

ⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱ x+1, y, z+1; ⁱⁱⁱ x-1, y-1, z-1; ^{iv} x-1, y, z-1.

A1.1.6- Estructura cristalina de la semicarbazona del ácido 3-indolglioxílico (H₃INSC).

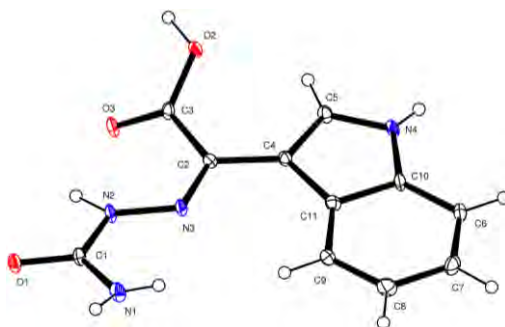


Figura A1.6- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₃INSC.

Tabla A1.1.31- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₃INSC.

Fórmula	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₃	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.39 a 25.68
Masa Molecular	246.23	β (°)	96.406(5)	Intervalos en h, k, l	-8,8; 0,13; 0,16
T (K)	296(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	11560
λ (Å)	0.71073	v (Å³)	1045.24(12)	No. reflex. únicas	1668
Sistema Cristalino	Monoclinic	Z	4	R_{int}	0.0467
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.565	R	0.0965
a (Å)	7.0139(5)	μ (mm⁻¹)	0.118	R_w	0.2828
b (Å)	10.8062(7)	F(000)	512	G.O.F.	1.215
c (Å)	13.8772(9)	Dimensiones (mm)	0.14x0.11x0.09		

Tabla A1.1.32- Distancias interatómicas (Å) de H₃INSC.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.262(6)	C4-C5	1.380(7)	C6-C7	1.378(8)	C9-H10	0.9300
C1-N1	1.330(7)	C4-C11	1.449(7)	C6-H7	0.9300	N1-H1B	0.8600
C1-N2	1.346(6)	C5-N4	1.347(7)	C7-C8	1.400(8)	N1-H1A	0.8600
C2-N3	1.303(6)	C5-H4	0.9300	C7-H8	0.9300	N2-N3	1.373(6)
C2-C4	1.453(7)	C10-N4	1.368(7)	C8-C9	1.374(8)	N2-H2A	1.01(7)
C2-C3	1.512(7)	C10-C6	1.394(7)	C8-H9	0.9300	N4-H4N	0.73(6)
C3-O3	1.224(6)	C10-C11	1.413(7)	C9-C11	1.405(7)	O2-H2B	0.91(2)
C3-O2	1.311(6)						

Tabla A1.1.33- Ángulos de enlace (°) de H₃INSC.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
O1-C1-N1	121.6(5)	N4-C10-C6	129.4(5)	N4-C10-C6	118.1(5)
O1-C1-N2	119.1(4)	N4-C10-C11	107.7(4)	N4-C10-C11	135.8(5)
N1-C1-N2	119.2(4)	C6-C10-C11	122.9(5)	C6-C10-C11	106.1(4)
N3-C2-C4	117.8(4)	C7-C6-C10	117.2(5)	C7-C6-C10	120.0
N3-C2-C3	122.2(4)	C7-C6-H7	121.4	C7-C6-H7	120.0
C4-C2-C3	120.1(4)	C10-C6-H7	121.4	C10-C6-H7	120.0
O3-C3-O2	123.7(5)	C6-C7-C8	121.1(5)	C6-C7-C8	119.4(4)
O3-C3-C2	122.2(4)	C6-C7-H8	119.5	C6-C7-H8	110(4)
O2-C3-C2	114.1(4)	C8-C7-H8	119.5	C8-C7-H8	130(4)
C5-C4-C11	106.1(4)	C9-C8-C7	121.7(5)	C9-C8-C7	118.6(4)
C5-C4-C2	126.4(4)	C9-C8-H9	119.2	C9-C8-H9	110.0(4)
C11-C4-C2	127.5(4)	C7-C8-H9	119.2	C7-C8-H9	122(4)
N4-C5-C4	110.0(4)	C8-C9-C11	119.1(5)	C8-C9-C11	128(4)

N4-C5-H4	125.0	C8-C9-H10	120.5	C8-C9-H10	110(5)
C4-C5-H4	125.0	C11-C9-H10	120.5	C11-C9-H10	

Tabla A1.1.34- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de H₃INSC.

	x	y	z	U(eq)
C1	6900(7)	1969(5)	9588(4)	15(1)
C2	6642(7)	5127(5)	8954(3)	14(1)
C3	5817(7)	5065(4)	7900(4)	15(1)
C4	7085(7)	6318(4)	9411(3)	14(1)
C5	6852(7)	7463(5)	8973(4)	17(1)
C6	8859(7)	8424(5)	11345(4)	18(1)
C7	9389(8)	7675(5)	12133(4)	22(1)
C8	9186(8)	6388(5)	12069(4)	22(1)
C9	8471(7)	5818(5)	11220(4)	17(1)
C10	8121(7)	7845(5)	10485(4)	15(1)
C11	7918(7)	6547(5)	10398(4)	15(1)
N1	7331(7)	2073(4)	10543(3)	20(1)
N2	6710(6)	3000(4)	9042(3)	16(1)
N3	7002(6)	4136(4)	9478(3)	14(1)
N4	7472(7)	8358(4)	9609(3)	18(1)
O1	6667(5)	927(3)	9182(3)	20(1)
O2	4619(5)	5963(3)	7629(3)	18(1)
O3	6204(6)	4223(3)	7365(2)	19(1)

Tabla A1.1.35- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de H₃INSC.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	20(2)	12(2)	14(2)	-3(2)	5(2)	0(2)
C2	15(2)	12(2)	15(2)	0(2)	2(2)	1(2)
C3	20(2)	10(2)	16(2)	0(2)	1(2)	-3(2)
C4	17(2)	10(2)	14(2)	0(2)	2(2)	0(2)
C5	26(3)	12(2)	13(2)	2(2)	1(2)	1(2)
C6	22(3)	12(2)	20(3)	-5(2)	2(2)	-1(2)
C7	25(3)	25(3)	17(3)	-8(2)	0(2)	-1(2)
C8	29(3)	22(3)	15(3)	5(2)	2(2)	4(2)
C9	19(2)	13(2)	19(3)	1(2)	0(2)	1(2)
C10	22(3)	10(2)	15(2)	-3(2)	2(2)	0(2)

C11	14(2)	16(3)	15(2)	-2(2)	5(2)	2(2)
N1	33(3)	11(2)	15(2)	5(2)	0(2)	0(2)
N2	28(2)	8(2)	12(2)	-3(2)	2(2)	1(2)
N3	18(2)	10(2)	15(2)	-5(2)	2(2)	1(2)
N4	27(2)	7(2)	18(2)	3(2)	-1(2)	1(2)
O1	34(2)	9(2)	15(2)	0(1)	-1(2)	0(2)
O2	27(2)	10(2)	16(2)	0(1)	-3(2)	3(1)
O3	35(2)	9(2)	12(2)	-1(1)	1(2)	2(2)

Tabla A1.1.36- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₃INSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...N3	0.86	2.34	2.671(6)	103.3
N1-H1B...O3 ⁱ	0.86	2.41	3.070(5)	134.3
N2-H2A...O3	1.01(7)	2.06(7)	2.666(5)	116(5)
N2-H2A...O2 ⁱⁱ	1.01(7)	2.46(7)	3.258(5)	135(5)
O2-H2B...O1 ⁱⁱⁱ	0.91(2)	1.68(2)	2.574(5)	170(7)
N4-H4N...O1 ^{iv}	0.73(6)	2.17(6)	2.882(6)	167(6)

ⁱ x, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱ -x+1, y-1/2, -z+3/2; ⁱⁱⁱ -x+1, y+1/2, -z+3/2; ^{iv} x, y+1, z.

A1.1.7- Estructura cristalina de la tiosemicarbazona del ácido α-oxo-furanacético (H₂αOFTSC·H₂O).

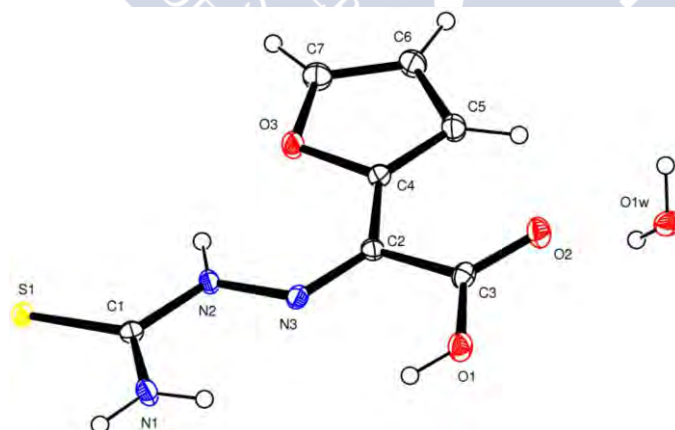


Figura A1.7- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂αOFTSC·H₂O.

Tabla A1.1.37- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂αOFTSC·H₂O.

Fórmula	C ₇ H ₉ N ₃ O ₄ S	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.64 a 26.37
Masa Molecular	231.24	β (°)	96.461(5)	Intervalos en h, k, l	-11,11; 0,9; 019
T (K)	100(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	14928
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	1027.8(10)	No. reflex. únicas	2127
Sistema Cristalino	Monoclinic	Z	4	R_{int}	0.0327

Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.494	R	0.0468
a (Å)	9.060(5)	μ (mm⁻¹)	0.314	R_w	0.1634
b (Å)	7.341(5)	F(000)	480	G.O.F.	1.109
c (Å)	15.552(5)	Dimensiones (mm)	0.49x0.34x0.23		

Tabla A1.1.38- Distancias interatómicas (Å) de H₂αOFTSC·H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.307(4)	C3-O2	1.213(4)	C6-C7	1.334(4)	N2-N3	1.355(3)
C1-N2	1.374(3)	C3-O1	1.319(3)	C6-H6	0.9300	N2-H2	0.8600
C1-S1	1.693(3)	C4-C5	1.354(4)	C7-O3	1.375(4)	O1-H1	0.82(4)
C2-N3	1.300(3)	C4-O3	1.385(3)	C7-H7	0.9300	O1W-H2W	0.81(4)
C2-C4	1.456(4)	C5-C6	1.431(4)	N1-H1A	0.8600	O1W-H1W	0.81(4)
C2-C3	1.501(4)	C5-H5	0.9300	N1-H1B	0.8600		

Tabla A1.1.39- Ángulos de enlace (°) de H₂αOFTSC·H₂O.

Ángulo	Ángulo	Ángulo	Ángulo				
N1-C1-N2	117.6(2)	O1-C3-C2	118.0(2)	C7-C6-H6	126.7	N3-N2-C1	119.0(2)
N1-C1-S1	124.4(2)	C5-C4-O3	109.8(2)	C5-C6-H6	126.7	N3-N2-H2	120.5
N2-C1-S1	118.0(2)	C5-C4-C2	133.9(3)	C6-C7-O3	111.1(3)	C1-N2-H2	120.5
N3-C2-C4	129.6(2)	O3-C4-C2	116.3(2)	C6-C7-H7	124.5	C2-N3-N2	120.8(2)
N3-C2-C3	113.2(2)	C4-C5-C6	106.6(3)	O3-C7-H7	124.5	C3-O1-H1	121(2)
C4-C2-C3	117.2(2)	C4-C5-H5	126.7	C1-N1-H1A	120.0	H2W-O1W-H1W	103(4)
O2-C3-O1	119.7(3)	C6-C5-H5	126.7	C1-N1-H1B	120.0	C7-O3-C4	105.8(2)
O2-C3-C2	122.3(3)	C7-C6-C5	106.7(3)	H1A-N1-H1B	120.0		

Tabla A1.1.40- Coordenadas atómicas (x 10⁴) y factores isotrópicos de temperatura (Å² x 10³) de H₂αOFTSC·H₂O.

	x	y	z	U(eq)
C1	2460(3)	8866(3)	5184(2)	18(1)
C2	5783(3)	6929(3)	4583(2)	18(1)
C3	6211(3)	6334(4)	3722(2)	20(1)
C4	6869(3)	6653(3)	5335(2)	18(1)
C5	8302(3)	6092(4)	5442(2)	26(1)
C6	8759(3)	6108(4)	6353(2)	26(1)
C7	7592(3)	6665(4)	6735(2)	29(1)
N1	1715(3)	8885(3)	4414(2)	22(1)

N2	3885(2)	8196(3)	5258(1)	18(1)
N3	4450(2)	7603(3)	4537(1)	18(1)
O1	5283(2)	6685(3)	3026(1)	25(1)
O2	7360(2)	5528(3)	3651(1)	26(1)
O1W	7402(2)	3151(3)	2279(1)	23(1)
O3	6394(2)	7015(3)	6133(1)	24(1)
S1	1803(1)	9663(1)	6089(1)	19(1)

Tabla A1.1.41- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $\text{H}_2\alpha\text{OFTSC}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	19(1)	16(1)	19(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C2	19(1)	14(1)	22(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C3	23(1)	19(1)	19(1)	-3(1)	5(1)	-4(1)
C4	19(1)	17(1)	19(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C5	24(2)	33(2)	20(1)	1(1)	4(1)	7(1)
C6	19(1)	32(2)	25(2)	2(1)	-1(1)	3(1)
C7	25(2)	39(2)	21(1)	4(1)	-2(1)	7(1)
N1	18(1)	28(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	7(1)
N2	16(1)	21(1)	17(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
N3	20(1)	18(1)	17(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
O1	25(1)	32(1)	18(1)	-4(1)	4(1)	3(1)
O2	26(1)	29(1)	24(1)	-6(1)	6(1)	5(1)
O1W	32(1)	22(1)	16(1)	0(1)	3(1)	2(1)
O3	21(1)	37(1)	15(1)	2(1)	3(1)	9(1)
S1	20(1)	24(1)	14(1)	0(1)	4(1)	4(1)

Tabla A1.1.42- Enlaces de hidrógeno (\AA , °) de $\text{H}_2\alpha\text{OFTSC}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H1...N3	0.82(4)	2.31(3)	2.636(3)	104(3)
O1-H1...O1W ⁱ	0.82(4)	1.88(4)	2.653(3)	158(3)
N1-H1A...N3	0.86	2.29	2.637(4)	104.6
N1-H1A...O1W ⁱ	0.86	2.06	2.887(3)	160.8
N1-H1B...S1 ⁱⁱ	0.86	2.52	3.368(3)	171.4
O1W-H1W...O2	0.81(4)	1.99(4)	2.760(3)	159(4)
N2-H2...O3	0.86	2.01	2.660(3)	131.7
O1W-H2W...S1 ⁱⁱⁱ	0.81(4)	2.50(4)	3.289(2)	167(3)

$$^i -x+1, y+1/2, -z+1/2; ^{ii} -x, -y+2, -z+1; ^{iii} -x+1, -y+1, -z+1.$$

A1.1.8- Estructura cristalina de la semicarbazona del salicilaldehído (H₂SSC-1/2MeOH).

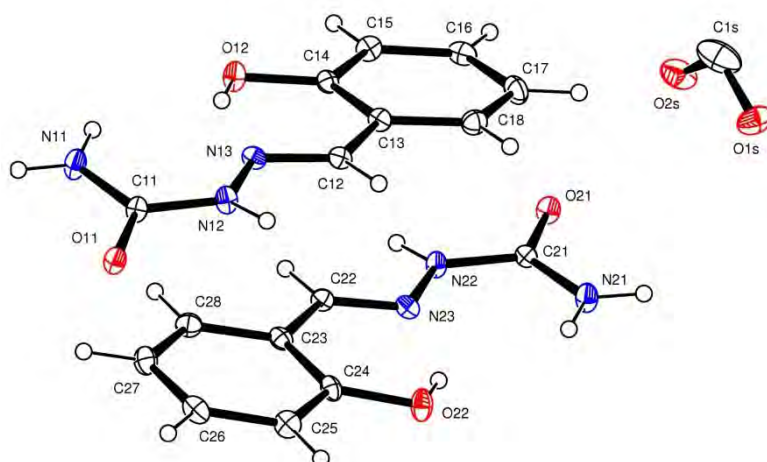


Figura A1.8- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂SSC-1/2MeOH.

Tabla A1.1.43- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂SSC-1/2MeOH.

Fórmula	C ₁₇ H ₁₈ N ₆ O ₅	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.08 a 25.68
Masa Molecular	386.37	β (°)	98.094(5)	Intervalos en h, k, l	-11,11; 0,17; 016
T (K)	100(2)	γ (°)	90.000.	No. reflex. medidas	22509
λ (Å)	0.71069	v (Å ³)	1830.0(13)	No. reflex. únicas	3467
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R _{int}	0.1055
Grupo Espacial	P2(1)/c	D _{calc.} (mg/m ³)	1.402	R	0.0667
a (Å)	9.531(5)	μ (mm ⁻¹)	0.106	R _w	0.1619
b (Å)	13.955(5)	F(000)	808	G.O.F.	1.028
c (Å)	13.897(5)	Dimensiones (mm)	0.24 x 0.12 x 0.12		

Tabla A1.1.44- Distancias interatómicas (Å) de H₂SSC-1/2MeOH.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-O11	1.248(5)	C14-O12	1.371(5)	C21-N22	1.354(5)	C25-C26	1.372(6)
C11-N11	1.331(5)	C14-C15	1.383(6)	C22-N23	1.280(5)	C26-C27	1.380(6)
C11-N12	1.356(5)	C15-C16	1.377(6)	C22-C23	1.448(5)	C27-C28	1.388(6)
C12-N13	1.282(5)	C16-C17	1.391(6)	C23-C28	1.386(6)	N12-N13	1.375(4)
C12-C13	1.453(5)	C17-C18	1.382(6)	C23-C24	1.399(6)	N22-N23	1.376(4)
C13-C18	1.393(6)	C21-O21	1.248(5)	C24-O22	1.360(5)	C15-O15	1.225(8)
C13-C14	1.402(6)	C21-N21	1.324(5)	C24-C25	1.392(6)	C15-O25	1.266(8)

Tabla A1.1.45- Ángulos de enlace (°) de H₂SSC·1/2MeOH.

Ángulo		Ángulo		Ángulo	
O11-C11-N11	122.24	C15-C16-C17	120.74	O22-C24-C23	121.94
O11-C11-N12	118.54	C18-C17-C16	119.04	C25-C24-C23	119.84
N11-C11-N12	119.34	C17-C18-C13	121.44	C26-C25-C24	120.64
N13-C12-C13	122.74	O21-C21-N21	122.54	C25-C26-C27	120.54
C18-C13-C14	118.34	O21-C21-N22	118.64	C26-C27-C28	119.14
C18-C13-C12	118.64	N21-C21-N22	119.04	C23-C28-C27	121.64
C14-C13-C12	123.14	N23-C22-C23	123.04	C11-N12-N13	121.13
O12-C14-C15	118.14	C28-C23-C24	118.54	C12-N13-N12	115.93
O12-C14-C13	121.34	C28-C23-C22	119.24	C21-N22-N23	121.53
C15-C14-C13	120.54	C24-C23-C22	122.44	C22-N23-N22	115.83
C16-C15-C14	120.04	O22-C24-C25	118.24	O15-C15-O25	118.26

Tabla A1.1.46- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₂SSC·1/2MeOH.

	x	y	z	U(eq)
C11	1447(4)	2137(3)	6065(3)	17(1)
C12	3894(4)	1347(3)	4576(3)	18(1)
C13	5360(4)	1083(3)	4541(3)	19(1)
C14	6391(4)	1059(3)	5367(3)	18(1)
C15	7780(4)	827(3)	5286(3)	21(1)
C16	8162(4)	623(3)	4389(3)	23(1)
C17	7158(5)	631(3)	3559(4)	27(1)
C18	5770(4)	857(3)	3645(3)	24(1)
C21	9294(4)	2682(3)	3314(3)	17(1)
C22	6842(4)	3393(3)	4829(3)	18(1)
C23	5391(4)	3669(3)	4881(3)	19(1)
C24	4407(4)	3829(3)	4051(3)	19(1)
C25	3028(4)	4101(3)	4146(3)	24(1)
C26	2616(4)	4193(3)	5048(3)	23(1)
C27	3569(4)	4036(3)	5876(3)	24(1)
C28	4948(4)	3771(3)	5784(3)	23(1)
N11	2158(4)	2016(3)	6951(3)	25(1)
N12	2029(3)	1836(3)	5282(2)	19(1)
N13	3426(3)	1559(2)	5371(3)	18(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

N21	8541(4)	2763(3)	2442(3)	24(1)
N22	8715(3)	2973(2)	4100(2)	19(1)
N23	7322(3)	3258(2)	4024(3)	18(1)
O11	252(3)	2520(2)	5925(2)	22(1)
O12	6059(3)	1267(2)	6272(2)	23(1)
O21	10524(3)	2354(2)	3440(2)	22(1)
O22	4763(3)	3751(2)	3140(2)	26(1)
C1S	10408(6)	171(4)	2155(5)	51(2)
O2S	11348(7)	659(5)	2674(5)	41(2)
O1S	9684(7)	571(5)	1473(5)	35(2)

Tabla A1.1.47- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $\text{H}_2\text{SSC}\cdot 1/2\text{MeOH}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	11(2)	24(2)	17(2)	-1(2)	2(2)	-3(2)
C12	16(2)	17(2)	20(2)	-1(2)	-1(2)	-1(2)
C13	15(2)	19(2)	22(2)	0(2)	5(2)	-2(2)
C14	18(2)	16(2)	19(2)	-3(2)	2(2)	-3(2)
C15	14(2)	24(2)	22(3)	1(2)	-1(2)	-3(2)
C16	16(2)	19(2)	35(3)	1(2)	8(2)	0(2)
C17	27(2)	27(3)	30(3)	-5(2)	13(2)	2(2)
C18	23(2)	24(2)	23(3)	1(2)	1(2)	0(2)
C21	15(2)	17(2)	19(2)	-1(2)	2(2)	0(2)
C22	15(2)	19(2)	19(2)	0(2)	0(2)	1(2)
C23	17(2)	15(2)	24(2)	-4(2)	4(2)	-4(2)
C24	18(2)	18(2)	21(2)	-6(2)	4(2)	-4(2)
C25	16(2)	26(2)	29(3)	-1(2)	4(2)	-3(2)
C26	13(2)	23(2)	35(3)	-5(2)	8(2)	-3(2)
C27	21(2)	28(3)	24(3)	-3(2)	7(2)	-2(2)
C28	22(2)	21(2)	26(3)	1(2)	3(2)	0(2)
N11	17(2)	42(2)	18(2)	1(2)	3(2)	10(2)
N12	11(2)	29(2)	17(2)	-5(2)	-4(1)	1(1)
N13	12(2)	19(2)	24(2)	-1(2)	3(1)	1(1)
N21	16(2)	36(2)	19(2)	-2(2)	1(2)	8(2)
N22	13(2)	27(2)	16(2)	-2(2)	1(1)	3(1)
N23	13(2)	18(2)	22(2)	-2(2)	1(2)	1(1)
O11	15(1)	32(2)	18(2)	2(1)	3(1)	4(1)
O12	15(2)	35(2)	19(2)	-3(1)	1(1)	0(1)
O21	13(1)	30(2)	21(2)	0(1)	1(1)	2(1)
O22	18(2)	40(2)	18(2)	-6(1)	2(1)	1(1)
C1S	37(3)	30(3)	86(5)	-8(3)	10(3)	-3(3)

O2S	38(4)	31(4)	49(5)	-4(3)	-3(3)	6(3)
O1S	36(4)	34(4)	30(4)	7(3)	-14(3)	-7(3)

Tabla A1.1.48- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂SSC·1/2MeOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O21 ⁱ	0.86	2.05	2.897(5)	167.4
N11-H11B...N13	0.86	2.41	2.726(5)	102.5
N11-H11B...O22 ⁱⁱ	0.86	2.25	2.981(5)	143.4
N12-H12A...O21 ⁱⁱⁱ	0.86	2.04	2.846(5)	156.2
N21-H21A...O11 ^{iv}	0.86	2.04	2.867(5)	160.9
N21-H21B...N23	0.86	2.39	2.717(5)	103.2
N21-H21B...O12 ^v	0.86	2.28	2.999(5)	141.0
N22-H22A...O11 ^{vi}	0.86	1.99	2.816(4)	160.2
O12-H112...N13	0.93(6)	1.81(6)	2.673(4)	153(5)
O22-H212...N23	0.93(7)	1.83(7)	2.662(5)	147(6)

ⁱ x-1, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱ x, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ x-1, y, z; ^{iv} x+1, -y+1/2, z-1/2; ^v x, -y+1/2, z-1/2; ^{vi} x+1, y, z.

A1.1.9- Estructura cristalina de la semicarbazona del 2,4 dihidroxibenzaldehído (H₃XSSC·1/2H₂O).

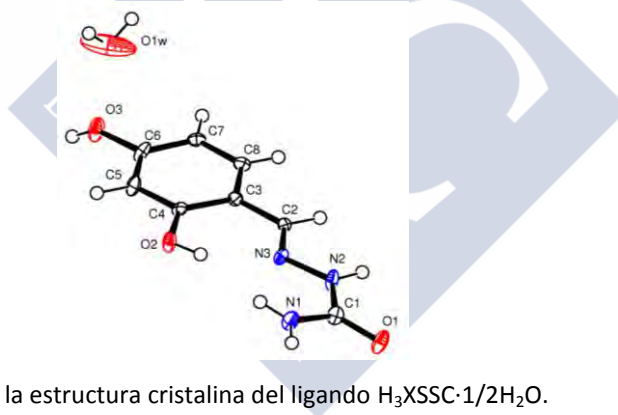


Figura A1.9- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₃XSSC·1/2H₂O.

Tabla A1.1.49- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₃XSSC·1/2H₂O.

Fórmula	C ₈ H ₁₀ N ₃ O _{3.5}	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.11 a 26.37
Masa Molecular	204.18	β (°)	118.852(5)	Intervalos en h, k, l	-27,24; 0,8; 0,16
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	13461
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	1735.2(15)	No. reflex. únicas	1775
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	8	R_{int}	0.0444
Grupo Espacial	C 2/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.563	R	0.0915
a (Å)	22.051(5)	μ (mm⁻¹)	0.125	R_w	0.2173
b (Å)	6.635(5)	F(000)	856	G.O.F.	1.188
c (Å)	13.541(5)	Dimensiones (mm)	0.31 x 0.26 x 0.12		

Tabla A1.1.50- Distancias interatómicas (Å) de H₃XSSC·1/2H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
N3-C2	1.283(6)	O3-C6	1.367(6)	C3-C4	1.411(6)	C6-C7	1.388(6)
N3-N2	1.378(5)	O3-H3	0.75(14)	C3-C2	1.445(6)	C1-N1	1.339(6)
O2-C4	1.364(5)	C5-C6	1.383(7)	C2-H2A	0.9300	N1-H1A	0.8600
O2-H2B	0.86(7)	C5-C4	1.385(6)	O1-C1	1.251(6)	N1-H1B	0.8600
N2-C1	1.356(6)	C5-H5	0.9300	C8-C7	1.379(6)	C7-H7	0.9300
N2-H2	0.8600	C3-C8	1.394(6)	C8-H8	0.9300	O1W-H1W	0.84(8)

Tabla A1.1.51- Ángulos de enlace (°) de H₃XSSC·1/2H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C2-N3-N2	114.3(4)	C4-C3-C2	122.8(4)	O3-C6-C7	119.6(4)
C4-O2-H2B	111(4)	N3-C2-C3	122.6(4)	C5-C6-C7	121.1(4)
C1-N2-N3	121.4(4)	N3-C2-H2A	118.7	O1-C1-N1	122.2(4)
C1-N2-H2	119.3	C3-C2-H2A	118.7	O1-C1-N2	119.2(4)
N3-N2-H2	119.3	O2-C4-C5	118.0(4)	N1-C1-N2	118.6(4)
C6-O3-H3	144(10)	O2-C4-C3	121.2(4)	C1-N1-H1A	120.0
C6-C5-C4	119.5(4)	C5-C4-C3	120.9(4)	C1-N1-H1B	120.0
C6-C5-H5	120.2	C7-C8-C3	122.2(4)	H1A-N1-H1B	120.0
C4-C5-H5	120.2	C7-C8-H8	118.9	C8-C7-C6	118.7(4)
C8-C3-C4	117.5(4)	C3-C8-H8	118.9	C8-C7-H7	120.6
C8-C3-C2	119.6(4)	O3-C6-C5	119.3(4)	C6-C7-H7	120.6

Tabla A1.1.52- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₃XSSC·1/2H₂O.

	x	Y	z	U(eq)
N3	1571(2)	1163(6)	1003(3)	13(1)
O2	2892(2)	1177(6)	1483(3)	17(1)
N2	862(2)	1007(7)	352(3)	17(1)
O3	4589(2)	888(7)	5330(3)	25(1)
C5	3734(2)	1038(8)	3402(4)	17(1)
C3	2516(2)	1163(7)	2890(4)	12(1)
C2	1788(2)	1131(7)	2069(4)	12(1)
O1	-76(2)	563(6)	-1345(3)	21(1)
C4	3044(2)	1117(7)	2586(4)	12(1)
C8	2716(2)	1132(7)	4036(4)	16(1)

C6	3908(2)	1008(8)	4529(4)	18(1)
C1	553(2)	1000(8)	-790(4)	16(1)
N1	933(2)	1466(7)	-1285(3)	18(1)
C7	3402(2)	1092(7)	4857(4)	14(1)
O1W	5000	1709(12)	7500	77(3)

Tabla A1.1.53- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $\text{H}_3\text{XSSC}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	15(2)	19(3)	15(2)	3(2)	6(2)	0(2)
C2	12(2)	14(2)	14(2)	-3(2)	8(2)	-2(2)
C3	13(2)	13(2)	11(2)	0(2)	6(2)	-1(2)
C4	14(2)	10(2)	14(2)	0(2)	9(2)	-5(2)
C5	13(2)	22(3)	19(2)	3(2)	9(2)	-4(2)
C6	11(2)	19(3)	18(2)	3(2)	3(2)	-6(2)
C7	17(2)	14(2)	9(2)	-2(2)	5(2)	-2(2)
C8	17(2)	16(2)	15(2)	-4(2)	9(2)	-2(2)
N1	15(2)	27(2)	13(2)	-1(2)	7(2)	-5(2)
N2	9(2)	29(2)	13(2)	4(2)	5(2)	-1(2)
N3	9(2)	13(2)	12(2)	2(2)	3(2)	-1(2)
O1	12(2)	34(2)	13(2)	7(2)	3(1)	-5(2)
O2	11(2)	31(2)	12(2)	2(2)	6(1)	-1(2)
O3	12(2)	47(3)	13(2)	2(2)	3(1)	-1(2)
O1W	177(11)	29(4)	27(4)	0	52(5)	0

Tabla A1.1.54- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de $\text{H}_3\text{XSSC}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.08	2.894(5)	157.0
N1-H1B...N3	0.86	2.40	2.723(5)	103.0
N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.86	2.55	3.147(5)	126.9
O1W-H1W...O1 ⁱⁱⁱ	0.84(8)	2.29(8)	3.044(8)	149(7)
N2-H2...O1 ^{iv}	0.86	2.05	2.854(5)	155.7
O2-H2B...N3	0.86(7)	1.92(7)	2.661(5)	144(6)
O3-H3...O3 ^v	0.75(14)	2.18(12)	2.651(8)	121(11)

ⁱ -x, y, -z-1/2; ⁱⁱ -x+1/2, -y+1/2, -z; ⁱⁱⁱ x+1/2, y+1/2, z+1; ^{iv} -x, -y, -z; ^v -x+1, -y, -z+1.

A1.1.10- Estructura cristalina de la semicarbazona del 2-hidroxi-1-naftaldehído (H₂NAFSC-3/2H₂O).

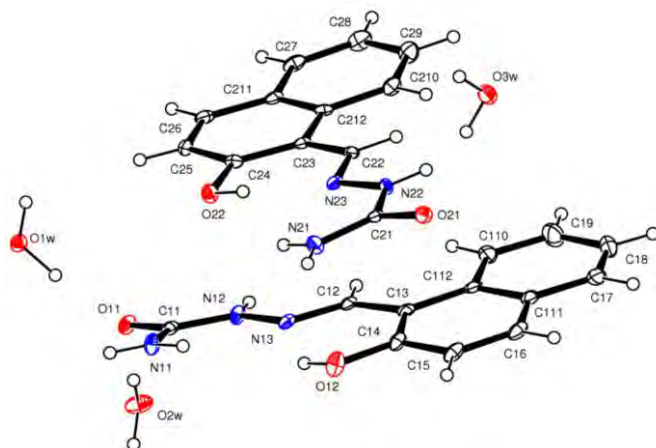


Figura A1.10- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂NAFSC-3/2H₂O.

Tabla A1.1.55- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂NAFSC-3/2H₂O.

Fórmula	C ₂₄ H ₂₈ N ₆ O ₇	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.62 to 26.45
Masa Molecular	512.52	β (°)	112.633(2)	Intervalos en h, k, l	17,15; 0,22; 0,13
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	44507
λ (Å)	0.71073	v (Å³)	2374.29(15)	No. reflex. únicas	4876
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0856
Grupo Espacial	P 21/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.434	R	0.0558
a (Å)	13.6369(5)	μ (mm⁻¹)	0.108	R_w	0.1170
b (Å)	17.5941(6)	F(000)	1080	G.O.F.	1.034
c (Å)	10.7215(4)	Dimensiones (mm)	0.27 x 0.07 x 0.05		

Tabla A1.1.56- Distancias interatómicas (Å) H₂NAFSC-3/2H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C110-C112	1.418(4)	C18-C19	1.400(4)	C26-H26	0.9300	N22-C21	1.355(3)
C110-C19	1.367(4)	C18-H19	0.9300	C27-C28	1.363(4)	N22-H22	0.8600
C110-H111	0.9300	C19-H110	0.9300	C27-H28	0.9300	N23-C22	1.291(3)
C111-C112	1.436(4)	C210-C29	1.368(4)	C28-H29	0.9300	N23-N22	1.379(3)
C111-C16	1.420(4)	C210-H211	0.9300	C29-C28	1.402(4)	O11-C11	1.255(3)
C12-C13	1.455(3)	C211-C27	1.414(4)	C29-H210	0.9300	O12-C14	1.354(3)
C12-H12A	0.9300	C212-C210	1.422(3)	N11-C11	1.330(3)	O12-H1A	0.98(4)
C13-C112	1.432(4)	C212-C211	1.438(3)	N11-H11A	0.8600	O1W-H11W	1.04(5)
C14-C13	1.388(4)	C212-C23	1.441(3)	N11-H11B	0.8600	O1W-H12W	0.88(4)
C14-C15	1.411(4)	C22-C23	1.450(3)	N12-C11	1.359(3)	O21-C21	1.253(3)
C15-C16	1.356(4)	C22-H22A	0.9300	N12-H12	0.8600	O22-C24	1.357(3)

C15-H15	0.9300	C24-C23	1.390(3)	N13-C12	1.290(3)	O22-H2A	0.88(3)
C16-H16	0.9300	C24-C25	1.405(3)	N13-N12	1.372(3)	O2W-H21W	0.890(18)
C17-C111	1.412(4)	C25-H25	0.9300	N21-C21	1.329(3)	O2W-H22W	0.830(18)
C17-C18	1.366(4)	C26-C211	1.419(4)	N21-H21A	0.8600	O3W-H31W	0.873(18)
C17-H18	0.9300	C26-C25	1.351(4)	N21-H21B	0.8600	O3W-H32W	0.798(18)

Tabla A1.1.57- Ángulos de enlace (°) de H₂NAFSC·3/2H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C18-C19-H110	119.4	C27-C211-C26	121.5(2)
C11-N11-H11B	120.0	C19-C110-C112	121.4(3)	C27-C28-C29	119.2(3)
C11-N12-H12	119.4	C19-C110-H111	119.3	C27-C28-H29	120.4
C11-N12-N13	121.3(2)	C19-C18-H19	120.3	C28-C27-C211	121.6(3)
C110-C112-C111	117.2(3)	C21-N21-H21A	120.0	C28-C27-H28	119.2
C110-C112-C13	123.7(2)	C21-N21-H21B	120.0	C28-C29-H210	119.3
C110-C19-C18	121.2(3)	C21-N22-H22	118.9	C29-C210-C212	121.4(3)
C110-C19-H110	119.4	C21-N22-N23	122.1(2)	C29-C210-H211	119.3
C111-C16-H16	119.7	C210-C212-C211	116.9(2)	C29-C28-H29	120.4
C111-C17-H18	119.3	C210-C212-C23	123.8(2)	H11A-N11-H11B	120.0
C112-C110-H111	119.3	C210-C29-C28	121.4(3)	H11W-O1W-H12W	107(3)
C112-C13-C12	120.3(2)	C210-C29-H210	119.3	H21A-N21-H21B	120.0
C12-N13-N12	116.4(2)	C211-C212-C23	119.3(2)	H21W-O2W-H22W	103(3)
C13-C112-C111	119.1(3)	C211-C26-H26	119.6	H31W-O3W-H32W	102(3)
C13-C12-H12A	119.1	C211-C27-H28	119.2	N11-C11-N12	118.8(2)
C13-C14-C15	121.2(3)	C212-C210-H211	119.3	N13-C12-C13	121.8(2)
C14-C13-C112	119.0(2)	C212-C23-C22	120.1(2)	N13-C12-H12A	119.1
C14-C13-C12	120.6(2)	C22-N23-N22	115.9(2)	N13-N12-H12	119.4
C14-C15-H15	119.6	C23-C22-H22A	118.8	N21-C21-N22	118.9(2)
C14-O12-H1A	107(2)	C23-C24-C25	121.5(2)	N23-C22-C23	122.3(2)
C15-C16-C111	120.6(3)	C24-C23-C212	118.3(2)	N23-C22-H22A	118.8
C15-C16-H16	119.7	C24-C23-C22	121.5(2)	N23-N22-H22	118.9
C16-C111-C112	119.2(3)	C24-C25-H25	119.5	O11-C11-N11	122.5(2)
C16-C15-C14	120.8(3)	C24-O22-H2A	106.7(19)	O11-C11-N12	118.8(2)
C16-C15-H15	119.6	C25-C26-C211	120.9(3)	O12-C14-C13	122.6(2)
C17-C111-C112	119.4(3)	C25-C26-H26	119.6	O12-C14-C15	116.2(3)
C17-C111-C16	121.4(3)	C26-C211-C212	118.9(2)	O21-C21-N21	122.5(2)
C17-C18-C19	119.3(3)	C26-C25-C24	121.0(3)	O21-C21-N22	118.7(2)

C17-C18-H19	120.3	C26-C25-H25	119.5	O22-C24-C23	122.0(2)
C18-C17-C111	121.5(3)	C27-C211-C212	119.6(2)	O22-C24-C25	116.5(2)
C18-C17-H18	119.3				

Tabla A1.1.58- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $\text{H}_2\text{NAFSC}\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
O11	5771(1)	6405(1)	321(2)	20(1)
O12	6072(2)	6473(1)	5743(2)	27(1)
N13	6098(2)	5826(1)	3590(2)	16(1)
N12	5974(2)	5805(1)	2259(2)	17(1)
N11	6089(2)	7116(1)	2199(2)	21(1)
C14	6199(2)	5767(2)	6287(3)	19(1)
C11	5942(2)	6453(2)	1555(3)	17(1)
C12	6192(2)	5179(2)	4192(2)	16(1)
C15	6223(2)	5715(2)	7612(3)	23(1)
C17	6583(2)	3643(2)	8236(3)	31(1)
C110	6533(2)	3708(2)	5624(3)	27(1)
C13	6289(2)	5124(2)	5589(3)	16(1)
C111	6472(2)	4358(2)	7599(3)	22(1)
C112	6434(2)	4400(2)	6244(3)	19(1)
C18	6659(2)	2988(2)	7593(3)	38(1)
C16	6365(2)	5036(2)	8255(3)	24(1)
C19	6640(3)	3028(2)	6280(3)	40(1)
O22	8402(1)	6417(1)	3993(2)	21(1)
O21	8975(1)	6401(1)	9585(2)	19(1)
C212	8763(2)	4340(2)	3903(3)	16(1)
N23	8684(2)	5806(1)	6331(2)	16(1)
N22	8837(2)	5801(1)	7679(2)	15(1)
N21	8498(2)	7088(1)	7657(2)	20(1)
C22	8778(2)	5159(1)	5821(2)	14(1)
C24	8518(2)	5705(1)	3585(3)	17(1)
C210	8954(2)	3660(1)	4675(3)	20(1)
C26	8571(2)	4946(2)	1754(3)	21(1)
C211	8704(2)	4276(2)	2540(3)	17(1)
C21	8769(2)	6441(2)	8343(2)	15(1)

C23	8665(2)	5078(1)	4426(3)	15(1)
C25	8484(2)	5633(2)	2265(3)	20(1)
C27	8832(2)	3557(2)	2034(3)	22(1)
C29	9095(2)	2979(2)	4151(3)	27(1)
C28	9035(2)	2921(2)	2819(3)	29(1)
O1W	7361(2)	7289(1)	-52(2)	19(1)
O2W	3966(2)	5758(1)	-1474(2)	31(1)
O3W	10833(2)	5755(1)	11334(2)	29(1)

Tabla A1.1.59- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $\text{H}_2\text{NAFSC}\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O11	20(1)	28(1)	13(1)	-2(1)	7(1)	-6(1)
O12	39(1)	23(1)	22(1)	-6(1)	17(1)	-9(1)
N13	13(1)	23(1)	16(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
N12	21(1)	20(1)	11(1)	-2(1)	7(1)	-5(1)
N11	29(1)	20(1)	14(1)	-1(1)	10(1)	-4(1)
C14	17(1)	23(2)	19(2)	-3(1)	8(1)	-7(1)
C11	10(1)	25(2)	14(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
C12	8(1)	21(2)	17(1)	-1(1)	5(1)	-4(1)
C15	20(1)	30(2)	20(2)	-8(1)	11(1)	-11(1)
C17	22(2)	48(2)	27(2)	15(2)	14(1)	11(1)
C110	28(2)	32(2)	24(2)	8(1)	15(1)	11(1)
C13	7(1)	26(2)	15(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C111	12(1)	36(2)	20(2)	7(1)	6(1)	1(1)
C112	9(1)	31(2)	20(2)	3(1)	8(1)	2(1)
C18	43(2)	37(2)	43(2)	22(2)	26(2)	17(2)
C16	14(1)	44(2)	13(1)	-1(1)	5(1)	-7(1)
C19	52(2)	32(2)	44(2)	10(2)	28(2)	17(2)
O22	28(1)	19(1)	19(1)	2(1)	13(1)	4(1)
O21	21(1)	24(1)	14(1)	0(1)	7(1)	4(1)
C212	7(1)	21(2)	19(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
N23	12(1)	25(1)	12(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
N22	19(1)	15(1)	13(1)	4(1)	7(1)	3(1)
N21	26(1)	20(1)	15(1)	1(1)	9(1)	6(1)
C22	10(1)	14(2)	16(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C24	13(1)	17(2)	20(1)	-1(1)	6(1)	2(1)

C210	22(1)	21(2)	20(1)	-4(1)	11(1)	-3(1)
C26	12(1)	34(2)	16(1)	0(1)	7(1)	3(1)
C211	8(1)	25(2)	18(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C21	9(1)	22(2)	14(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C23	8(1)	20(2)	16(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C25	18(1)	28(2)	17(1)	8(1)	10(1)	4(1)
C27	18(1)	29(2)	21(2)	-11(1)	11(1)	-6(1)
C29	31(2)	20(2)	32(2)	-3(1)	15(1)	-4(1)
C28	29(2)	24(2)	37(2)	-10(1)	18(1)	-5(1)
O1W	22(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
O2W	20(1)	36(1)	38(1)	-15(1)	12(1)	-5(1)
O3W	21(1)	27(1)	35(1)	11(1)	6(1)	0(1)

Tabla A1.1.60- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂NAFSC·3/2H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O12-H1A...N13	0.98(4)	1.73(4)	2.586(3)	143(3)
O22-H2A...N23	0.88(3)	1.83(3)	2.616(3)	148(3)
N11-H11A...O12 ⁱ	0.86	2.07	2.929(3)	178.2
N11-H11B...N13	0.86	2.38	2.712(3)	103.3
N11-H11B...O1W ⁱⁱ	0.86	2.29	2.976(3)	137.4
O1W-H11W...O11	1.04(5)	1.79(5)	2.819(2)	171(4)
N12-H12...O2W ⁱⁱⁱ	0.86	2.05	2.885(3)	163.4
O1W-H12W...O21 ^{iv}	0.88(4)	1.99(4)	2.845(3)	166(3)
N21-H21A...O22 ⁱⁱ	0.86	2.16	3.020(3)	175.7
N21-H21B...N23	0.86	2.40	2.730(3)	103.3
N21-H21B...O1W ⁱⁱ	0.86	2.22	2.928(3)	140.2
N22-H22...O3W ^v	0.86	2.07	2.907(3)	165.5
O2W-H21W...O11	0.890(18)	1.834(18)	2.722(3)	175(3)
O3W-H31W...O21	0.873(18)	1.880(18)	2.752(3)	176(3)

ⁱ x, -y+3/2, z-1/2; ⁱⁱ x, -y+3/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z; ^{iv} x, y, z-1; ^v -x+2, -y+1, -z+2.

A1.1.11- Estructura cristalina de la tiosemicarbazona del salicilaldehído (H₂STSC).

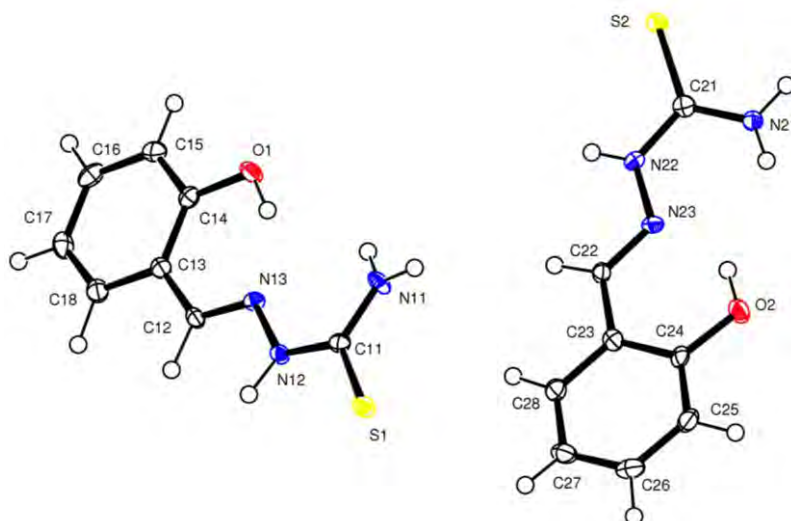


Figura A1.11- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂STSC.

Tabla A1.1.61- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂STSC.

Fórmula	C ₈ H ₉ N ₃ O S	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.10 a 25.35
Masa Molecular	195.25	β (°)	93.752(5)	Intervalos en h, k, l	-33,33; 0,8; 0,23
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	25437
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	3657(3)	No. reflex. únicas	3331
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	16	R_{int}	0.0688
Grupo Espacial	C 2/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.331	R	0.0546
a (Å)	28.162(5)	μ (mm⁻¹)	0.257	R_w	0.1407
b (Å)	6.706(5)	F(000)	1560	G.O.F.	1.108
c (Å)	19.405(5)	Dimensiones (mm)	0.45 x 0.10 x 0.07		

Tabla A1.1.62- Distancias interatómicas (Å) de H₂STSC.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.331(5)	C15-H15	0.97(4)	C22-H22C	0.95(4)	C28-H28	0.92(4)
C11-N12	1.344(5)	C16-C17	1.394(5)	C23-C28	1.395(5)	N11-H11B	0.87(4)
C11-S1	1.692(4)	C16-H16	1.00(4)	C23-C24	1.406(5)	N11-H11A	0.92(6)
C12-N13	1.286(5)	C17-C18	1.368(5)	C24-O2	1.366(4)	N12-N13	1.374(4)
C12-C13	1.444(5)	C17-H17	0.94(4)	C24-C25	1.382(5)	N12-H12A	0.95(5)
C12-H12C	1.05(4)	C18-H18	1.05(4)	C25-C26	1.381(5)	N21-H21A	0.80(4)
C13-C18	1.412(5)	C21-N21	1.323(5)	C25-H25	0.96(5)	N21-H21B	0.90(5)
C13-C14	1.412(5)	C21-N22	1.352(5)	C26-C27	1.386(6)	N22-N23	1.373(4)
C14-O1	1.367(4)	C21-S2	1.687(4)	C26-H26	0.99(4)	N22-H22A	0.83(4)
C14-C15	1.384(5)	C22-N23	1.292(5)	C27-C28	1.372(5)	O1-H12B	0.91(5)

C15-C16 1.395(5) **C22-C23** 1.447(5) **C27-H27** 0.92(4) **O2-H22B** 0.90(4)

Tabla A1.1.63- Ángulos de enlace (°) H₂STSC.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
N11-C11-N12	118.7(3)	C17-C18-H18	121(2)	C28-C27-H27	119(3)
N11-C11-S1	122.0(3)	C13-C18-H18	118(2)	C26-C27-H27	121(3)
N12-C11-S1	119.3(3)	N21-C21-N22	117.8(3)	C27-C28-C23	121.3(4)
N13-C12-C13	122.6(3)	N21-C21-S2	122.5(3)	C27-C28-H28	124(2)
N13-C12-H12C	119(2)	N22-C21-S2	119.7(3)	C23-C28-H28	114(2)
C13-C12-H12C	118(2)	N23-C22-C23	121.6(3)	C11-N11-H11B	122(3)
C18-C13-C14	117.8(3)	N23-C22-H22C	121(2)	C11-N11-H11A	121(3)
C18-C13-C12	119.1(3)	C23-C22-H22C	118(2)	H11B-N11-H11A	116(4)
C14-C13-C12	123.1(3)	C28-C23-C24	117.9(3)	C11-N12-N13	121.6(3)
O1-C14-C15	118.1(3)	C28-C23-C22	119.5(3)	C11-N12-H12A	118(3)
O1-C14-C13	120.8(3)	C24-C23-C22	122.5(3)	N13-N12-H12A	119(3)
C15-C14-C13	121.0(3)	O2-C24-C25	117.8(3)	C12-N13-N12	115.8(3)
C14-C15-C16	119.7(4)	O2-C24-C23	121.5(3)	C21-N21-H21A	123(3)
C14-C15-H15	120(2)	C25-C24-C23	120.7(3)	C21-N21-H21B	119(3)
C16-C15-H15	120(2)	C26-C25-C24	119.9(4)	H21A-N21-H21B	118(4)
C17-C16-C15	119.9(4)	C26-C25-H25	121(3)	C21-N22-N23	120.3(3)
C17-C16-H16	121(2)	C24-C25-H25	119(3)	C21-N22-H22A	118(3)
C15-C16-H16	119(2)	C25-C26-C27	120.2(4)	N23-N22-H22A	121(3)
C18-C17-C16	120.6(4)	C25-C26-H26	123(2)	C22-N23-N22	116.7(3)
C18-C17-H17	118(2)	C27-C26-H26	117(2)	C14-O1-H12B	106(3)
C16-C17-H17	121(2)	C28-C27-C26	120.0(4)	C24-O2-H22B	111(3)
C17-C18-C13	121.0(4)				

Tabla A1.1.64- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₂STSC.

	x	y	z	U(eq)
C11	4313(1)	3713(5)	3145(2)	15(1)
C12	5209(1)	2339(5)	4389(2)	14(1)
C13	5334(1)	2072(5)	5117(2)	14(1)
C14	5009(1)	2384(5)	5631(2)	14(1)
C15	5144(1)	2097(6)	6323(2)	19(1)
C16	5606(1)	1480(6)	6518(2)	20(1)
C17	5929(1)	1150(6)	6016(2)	19(1)

C18	5797(1)	1421(6)	5331(2)	18(1)
C21	1747(1)	1852(6)	4340(2)	15(1)
C22	2603(1)	1545(6)	3107(2)	13(1)
C23	2663(1)	1544(5)	2372(2)	14(1)
C24	2276(1)	1579(5)	1876(2)	14(1)
C25	2349(1)	1645(6)	1179(2)	19(1)
C26	2807(1)	1633(6)	964(2)	21(1)
C27	3193(1)	1577(6)	1444(2)	21(1)
C28	3121(1)	1533(6)	2136(2)	18(1)
N11	3940(1)	3904(5)	3527(2)	16(1)
N12	4729(1)	3097(5)	3451(2)	14(1)
N13	4792(1)	2885(4)	4156(1)	12(1)
N21	1356(1)	1538(6)	3939(2)	22(1)
N22	2170(1)	1711(5)	4051(2)	15(1)
N23	2186(1)	1579(5)	3347(1)	14(1)
O1	4552(1)	2972(4)	5459(1)	19(1)
O2	1817(1)	1570(4)	2065(1)	20(1)
S1	4274(1)	4165(2)	2285(1)	18(1)
S2	1734(1)	2422(2)	5186(1)	17(1)

Tabla A1.1.65- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de H₂STSC.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	15(2)	13(2)	17(2)	-3(2)	1(2)	2(2)
C12	10(2)	12(2)	19(2)	-1(2)	3(1)	0(2)
C13	14(2)	11(2)	19(2)	-1(2)	2(1)	0(1)
C14	17(2)	11(2)	15(2)	0(2)	0(1)	-3(2)
C15	20(2)	18(2)	19(2)	-5(2)	2(2)	2(2)
C16	29(2)	12(2)	17(2)	-2(2)	-3(2)	-1(2)
C17	14(2)	14(2)	28(2)	1(2)	-3(2)	3(2)
C18	16(2)	14(2)	25(2)	-4(2)	1(2)	1(2)
C21	18(2)	14(2)	14(2)	2(2)	2(2)	-1(2)
C22	12(2)	14(2)	15(2)	-1(2)	0(2)	-1(2)
C23	15(2)	10(2)	19(2)	1(2)	2(1)	-1(2)
C24	14(2)	9(2)	20(2)	-4(2)	-1(1)	-2(2)
C25	20(2)	21(2)	16(2)	-4(2)	-1(2)	-6(2)
C26	30(2)	18(2)	16(2)	-3(2)	7(2)	-2(2)

C27	22(2)	19(2)	22(2)	-5(2)	11(2)	-4(2)
C28	16(2)	15(2)	21(2)	-4(2)	1(2)	-2(2)
N11	12(2)	24(2)	14(2)	7(1)	5(1)	2(1)
N12	12(2)	20(2)	10(2)	2(1)	2(1)	-1(1)
N13	16(2)	11(2)	10(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
N21	14(2)	38(2)	13(2)	-7(2)	4(1)	-5(2)
N22	15(2)	17(2)	12(2)	-3(1)	0(1)	-1(1)
N23	17(2)	15(2)	11(2)	-2(1)	3(1)	0(1)
O1	12(1)	28(2)	17(1)	-1(1)	3(1)	5(1)
O2	14(1)	31(2)	17(2)	1(1)	3(1)	-3(1)
S1	15(1)	26(1)	13(1)	2(1)	3(1)	3(1)
S2	15(1)	27(1)	11(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)

Tabla A1.1.66- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂STSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O2 ⁱ	0.92(6)	2.06(6)	2.957(4)	166(5)
N11-H11B...N13	0.87(4)	2.40(4)	2.706(4)	101(3)
N11-H11B...S2 ⁱⁱ	0.87(4)	2.73(4)	3.355(3)	131(3)
N12-H12A...S1 ⁱⁱⁱ	0.95(5)	2.39(5)	3.310(3)	161(4)
O1-H12B...N13	0.91(5)	1.83(5)	2.660(4)	151(4)
N21-H21A...N23	0.80(4)	2.40(4)	2.670(5)	101(3)
N21-H21A...S1 ^{iv}	0.80(4)	2.70(4)	3.282(4)	132(4)
N21-H21B...O1 ⁱⁱ	0.90(5)	2.00(5)	2.900(4)	176(4)
N22-H22A...S2 ⁱⁱ	0.83(4)	2.57(4)	3.385(3)	165(4)
O2-H22B...N23	0.90(4)	1.85(4)	2.633(4)	143(4)

ⁱ -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; ⁱⁱ -x+1/2, -y+1/2, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, y, -z+1/2; ^{iv} -x+1/2, y-1/2, -z+1/2.

A1.1.12- Estructura cristalina de la tiosemicarbazona del 2,4-dihidroxibenzaldehído (H₃XSTSC).

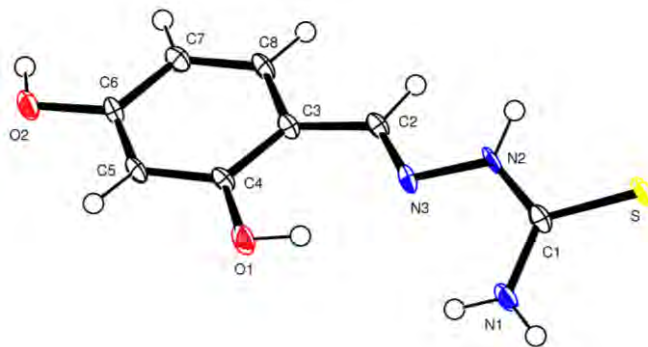


Figura A1.12- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₃XSTSC.

Tabla A1.1.67- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₃XSTSC.

Fórmula	C ₈ H ₉ N ₃ O ₂ S	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.94 a 28.48
Masa Molecular	211.25	β (°)	110.552(5)	Intervalos en h, k, l	-28,26; 0,5; 0,29
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	10837
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1808(2)	No. reflex. únicas	2264
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	8	R_{int}	0.0801
Grupo Espacial	C 2/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.552	R	0.0538
a (Å)	21.598(5)	μ (mm⁻¹)	0.333	R_w	0.1377
b (Å)	3.984(5)	F(000)	880	G.O.F.	1.002
c (Å)	22.443(5)	Dimensiones (mm)	0.32 x 0.06 x 0.03		

Tabla A1.1.68- Distancias interatómicas (Å) de H₃XSTSC.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.335(3)	C3-C8	1.400(4)	C6-O2	1.359(3)	N2-H2	0.8600
C1-N2	1.328(3)	C4-C3	1.413(3)	C7-C8	1.378(4)	N2-N3	1.394(3)
C1-S	1.699(3)	C4-C5	1.387(3)	C7-H7	0.9300	O1-C4	1.361(3)
C2-C3	1.438(3)	C5-H5	0.9300	C8-H8	0.9300	O1-H1	0.90(4)
C2-H3	0.9300	C6-C5	1.386(4)	N1-H1A	0.8600	O2-H2A	0.93(4)
C2-N3	1.284(3)	C6-C7	1.401(3)	N1-H1B	0.8600		

Tabla A1.1.69- Ángulos de enlace (°) de H₃XSTSC.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N2-N3	121.9(2)	C5-C6-C7	120.4(2)	H1A-N1-H1B	120.0
C1-N1-H1A	120.0	C6-C5-C4	120.1(2)	N1-C1-S	122.1(2)
C1-N1-H1B	120.0	C6-C5-H5	120.0	N2-C1-N1	118.2(2)
C1-N2-H2	119.0	C6-C7-H7	120.4	N2-C1-S	119.73(19)
C2-N3-N2	114.2(2)	C6-O2-H2A	107(2)	N3-C2-C3	123.4(2)
C3-C2-H3	118.3	C7-C8-C3	122.0(2)	N3-C2-H3	118.3
C3-C8-H8	119.0	C7-C8-H8	119.0	N3-N2-H2	119.0
C4-C3-C2	123.2(2)	C8-C3-C2	118.8(2)	O1-C4-C3	121.0(2)
C4-C5-H5	120.0	C8-C3-C4	117.8(2)	O1-C4-C5	118.4(2)
C4-O1-H1	111(2)	C8-C7-C6	119.1(2)	O2-C6-C5	117.7(2)
C5-C4-C3	120.6(2)	C8-C7-H7	120.4	O2-C6-C7	121.9(2)

Tabla A1.1.70- Coordenadas atómicas (x 10⁴) y factores isotrópicos de temperatura (Å² x 10³) de H₃XSTSC.

	x	y	z	U(eq)
C1	5655(1)	8611(7)	6096(1)	18(1)

C2	4169(1)	4461(7)	5835(1)	18(1)
C3	3698(1)	3080(7)	6088(1)	17(1)
C4	3727(1)	3631(7)	6720(1)	17(1)
C5	3219(1)	2554(7)	6917(1)	19(1)
C6	2689(1)	797(7)	6502(1)	19(1)
C7	2657(1)	141(7)	5878(1)	19(1)
C8	3154(1)	1309(7)	5681(1)	19(1)
N1	5952(1)	8124(6)	6721(1)	23(1)
N2	5037(1)	7542(6)	5824(1)	19(1)
N3	4689(1)	6058(6)	6174(1)	19(1)
O1	4247(1)	5282(5)	7145(1)	24(1)
O2	2210(1)	-247(5)	6721(1)	23(1)
S	6044(1)	10520(2)	5648(1)	20(1)

Tabla A1.1.71- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de H_3XSTSC .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	23(1)	24(1)	11(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
C2	20(1)	26(1)	9(1)	0(1)	8(1)	1(1)
C3	18(1)	25(1)	10(1)	1(1)	8(1)	2(1)
C4	19(1)	26(1)	8(1)	1(1)	6(1)	1(1)
C5	20(1)	31(2)	7(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C6	20(1)	27(1)	12(1)	4(1)	11(1)	1(1)
C7	19(1)	29(2)	10(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C8	23(1)	29(1)	8(1)	-1(1)	9(1)	0(1)
N1	21(1)	41(1)	8(1)	1(1)	7(1)	-6(1)
N2	23(1)	31(1)	7(1)	3(1)	10(1)	-3(1)
N3	21(1)	28(1)	12(1)	2(1)	12(1)	0(1)
O1	21(1)	44(1)	10(1)	-6(1)	8(1)	-8(1)
O2	20(1)	39(1)	11(1)	-1(1)	9(1)	-5(1)
S	23(1)	30(1)	10(1)	2(1)	9(1)	-3(1)

Tabla A1.1.72- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de H_3XSTSC .

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H1...N3	0.90(4)	1.91(4)	2.688(3)	144(3)
N1-H1A...N3	0.86	2.36	2.697(3)	103.9
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.19	2.951(3)	148.1

N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.86	2.60	3.030(3)	112.3
N2-H2...S ⁱⁱⁱ	0.86	2.58	3.397(2)	159.0
O2-H2A...S ^{iv}	0.93(4)	2.35(4)	3.275(2)	171(3)

ⁱ -x+1, y, -z+3/2; ⁱⁱ x+1/2, y+1/2, z; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+2, -z+1; ^{iv} x-1/2, y-3/2, z.

A1.1.13- Estructura cristalina de la semicarbazona de la di-2-piridilcetona (HBIPSC).

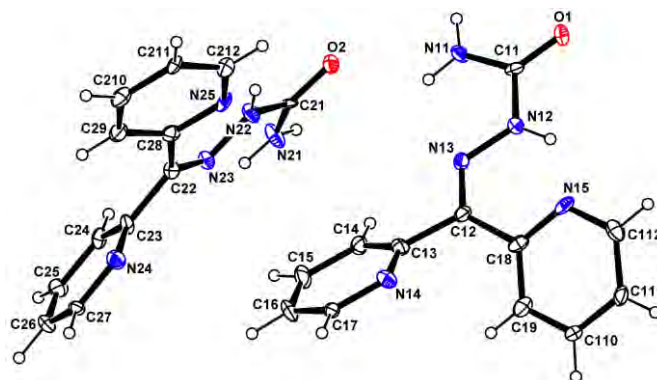


Figura A1.13- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HBIPSC.

Tabla A1.1.73- Datos cristalográficos y de refinado del ligando HBIPSC.

Fórmula	C ₁₂ H ₁₁ N ₅ O	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.80 a 26.02
Masa Molecular	241.26	β (°)	92.077(5)	Intervalos en h, k, l	-27,27; 0,11; 0,28
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	38190
λ (Å)	0.71069	V (Å ³)	4696(3)	No. reflex. únicas	4927
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	16	R _{int}	0.1382
Grupo Espacial	C2/c	D _{calc.} (mg/m ³)	1.365	R	0.1139
a (Å)	22.637(5)	μ (mm ⁻¹)	0.094	R _w	0.2908
b (Å)	9.146(5)	F(000)	2016	G.O.F.	1.070
c (Å)	22.697(5)	Dimensiones (mm)	0.27 x 0.16 x 0.14		

Tabla A1.1.74- Distancias interatómicas (Å) de HBIPSC.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-O1	1.226(6)	C17-H17	0.9300	C25-C26	1.380(7)	C112-H112	0.9300
C11-N11	1.342(6)	C18-N15	1.324(6)	C25-H25	0.9300	C210-C211	1.370(7)
C11-N12	1.381(6)	C18-C19	1.353(7)	C26-C27	1.361(7)	C210-H210	0.9300
C12-N13	1.277(6)	C19-C110	1.367(7)	C26-H26	0.9300	C211-C212	1.385(7)
C12-C18	1.492(7)	C19-H19	0.9300	C27-N24	1.330(6)	C211-H211	0.9300
C12-C13	1.504(7)	C21-O2	1.220(5)	C27-H27	0.9300	C212-N25	1.391(7)
C13-N14	1.345(6)	C21-N21	1.319(6)	C28-N25	1.333(6)	C212-H212	0.9300
C13-C14	1.393(7)	C21-N22	1.378(6)	C28-C29	1.376(7)	N11-H11A	0.8600

C14-C15	1.370(7)	C22-N23	1.288(6)	C29-C210	1.376(7)	N11-H11B	0.8600
C14-H14	0.9300	C22-C23	1.498(7)	C29-H29	0.9300	N12-N13	1.382(5)
C15-C16	1.389(8)	C22-C28	1.501(7)	C110-C111	1.362(7)	N12-H12	0.8600
C15-H15	0.9300	C23-N24	1.332(6)	C110-H110	0.9300	N21-H21A	0.8600
C16-C17	1.359(7)	C23-C24	1.409(7)	C111-C112	1.405(7)	N21-H21B	0.8600
C16-H16	0.9300	C24-C25	1.370(7)	C111-H111	0.9300	N22-N23	1.375(5)
C17-N14	1.341(6)	C24-H24	0.9300	C112-N15	1.345(7)	N22-H22	0.8600

Tabla A1.1.75- Ángulos de enlace (°) de HBIPSC.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
O1-C11-N11	124.1(4)	N23-C22-C23	112.9(4)	N15-C112-C111	122.4(5)
O1-C11-N12	119.7(5)	N23-C22-C28	127.7(4)	N15-C112-H112	118.8
N11-C11-N12	116.1(4)	C23-C22-C28	119.4(4)	C111-C112-H112	118.8
N13-C12-C18	127.2(5)	N24-C23-C24	121.5(5)	C211-C210-C29	121.5(5)
N13-C12-C13	113.0(4)	N24-C23-C22	116.6(4)	C211-C210-H210	119.3
C18-C12-C13	119.9(4)	C24-C23-C22	121.9(4)	C29-C210-H210	119.3
N14-C13-C14	122.5(5)	C25-C24-C23	119.1(5)	C210-C211-C212	117.7(5)
N14-C13-C12	115.6(4)	C25-C24-H24	120.5	C210-C211-H211	121.2
C14-C13-C12	121.9(4)	C23-C24-H24	120.5	C212-C211-H211	121.2
C15-C14-C13	118.8(5)	C24-C25-C26	118.7(5)	C211-C212-N25	122.0(5)
C15-C14-H14	120.6	C24-C25-H25	120.7	C211-C212-H212	119.0
C13-C14-H14	120.6	C26-C25-H25	120.7	N25-C212-H212	119.0
C14-C15-C16	118.8(5)	C27-C26-C25	118.6(5)	C11-N11-H11A	120.0
C14-C15-H15	120.6	C27-C26-H26	120.7	C11-N11-H11B	120.0
C16-C15-H15	120.6	C25-C26-H26	120.7	H11A-N11-H11B	120.0
C17-C16-C15	118.8(5)	N24-C27-C26	124.2(5)	C11-N12-N13	119.4(4)
C17-C16-H16	120.6	N24-C27-H27	117.9	C11-N12-H12	120.3
C15-C16-H16	120.6	C26-C27-H27	117.9	N13-N12-H12	120.3
N14-C17-C16	123.9(5)	N25-C28-C29	123.6(5)	C12-N13-N12	119.0(4)
N14-C17-H17	118.1	N25-C28-C22	115.2(4)	C17-N14-C13	117.1(4)
C16-C17-H17	118.1	C29-C28-C22	121.2(5)	C18-N15-C112	118.8(4)
N15-C18-C19	121.5(5)	C210-C29-C28	117.9(5)	C21-N21-H21A	120.0
N15-C18-C12	117.1(4)	C210-C29-H29	121.0	C21-N21-H21B	120.0
C19-C18-C12	121.3(5)	C28-C29-H29	121.0	H21A-N21-H21B	120.0
C18-C19-C110	120.4(5)	C111-C110-C19	120.1(5)	N23-N22-C21	119.5(4)
C18-C19-H19	119.8	C111-C110-H110	120.0	N23-N22-H22	120.2

C110-C19-H19	119.8	C19-C110-H110	120.0	C21-N22-H22	120.2
O2-C21-N21	124.1(4)	C110-C111-C112	116.7(5)	C22-N23-N22	119.5(4)
O2-C21-N22	119.1(4)	C110-C111-H111	121.6	C27-N24-C23	117.9(4)
N21-C21-N22	116.7(4)	C112-C111-H111	121.6	C28-N25-C212	117.3(4)

Tabla A1.1.76- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de HBIPSC.

	x	y	z	U(eq)
C11	2771(2)	-7266(6)	5877(2)	21(1)
C12	3337(2)	-5362(5)	7134(2)	22(1)
C13	3616(2)	-3881(5)	7218(2)	23(1)
C14	3425(2)	-2670(5)	6891(2)	25(1)
C15	3697(3)	-1351(6)	6993(3)	34(1)
C16	4140(2)	-1259(6)	7431(2)	31(1)
C17	4300(2)	-2489(5)	7732(2)	19(1)
C18	3256(2)	-6330(6)	7654(2)	25(1)
C19	3199(2)	-5770(6)	8201(2)	30(1)
C21	3387(2)	-2247(5)	5258(2)	19(1)
C22	4661(2)	-377(5)	5823(2)	22(1)
C23	4747(2)	1101(5)	6097(2)	23(1)
C24	4414(2)	2324(5)	5906(2)	24(1)
C25	4521(2)	3652(5)	6169(2)	29(1)
C26	4942(2)	3736(5)	6622(2)	30(1)
C27	5235(2)	2496(5)	6791(2)	20(1)
C28	5186(2)	-1360(5)	5756(2)	23(1)
C29	5749(2)	-801(6)	5736(2)	28(1)
C110	3136(2)	-6678(6)	8673(2)	26(1)
C111	3119(2)	-8154(6)	8594(2)	27(1)
C112	3148(2)	-8661(6)	8011(2)	30(1)
C210	6207(2)	-1769(6)	5668(2)	31(1)
C211	6111(2)	-3245(6)	5628(2)	21(1)
C212	5533(2)	-3735(6)	5647(2)	30(1)
N11	2847(2)	-6179(4)	5489(2)	27(1)
N12	2930(2)	-6962(4)	6457(2)	25(1)
N13	3187(2)	-5630(4)	6597(2)	23(1)
N14	4050(2)	-3801(4)	7637(2)	26(1)
N15	3219(2)	-7753(5)	7553(2)	25(1)

N21	3015(2)	-1140(5)	5284(2)	35(1)
N22	3969(2)	-1965(4)	5420(2)	25(1)
N23	4119(2)	-631(4)	5662(2)	23(1)
N24	5149(2)	1196(5)	6539(2)	29(1)
N25	5061(2)	-2780(5)	5709(2)	24(1)
O1	2578(1)	-8479(4)	5743(2)	24(1)
O2	3252(1)	-3462(4)	5078(1)	24(1)

Tabla A1.1.77- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HBIPSC.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	13(2)	37(3)	13(2)	-7(2)	2(2)	-2(2)
C12	23(3)	24(3)	20(3)	1(2)	7(2)	2(2)
C13	20(3)	21(3)	30(3)	-6(2)	5(2)	2(2)
C14	23(3)	30(3)	23(3)	1(2)	-1(2)	-7(2)
C15	39(3)	16(3)	47(3)	3(2)	6(3)	-2(2)
C16	29(3)	16(3)	46(3)	-6(2)	0(3)	-7(2)
C17	15(2)	22(3)	21(3)	-4(2)	4(2)	-2(2)
C18	18(3)	35(3)	20(3)	2(2)	5(2)	7(2)
C19	27(3)	34(3)	29(3)	5(2)	9(2)	2(2)
C21	13(2)	29(3)	16(2)	-13(2)	7(2)	-2(2)
C22	23(3)	21(3)	23(3)	3(2)	1(2)	-1(2)
C23	26(3)	16(3)	26(3)	4(2)	-4(2)	-7(2)
C24	17(3)	27(3)	28(3)	7(2)	0(2)	-5(2)
C25	40(3)	17(3)	30(3)	1(2)	4(2)	6(2)
C26	42(3)	18(3)	29(3)	-6(2)	3(2)	-8(2)
C27	19(3)	22(3)	19(2)	-7(2)	1(2)	-4(2)
C28	30(3)	23(3)	15(2)	4(2)	-1(2)	3(2)
C29	29(3)	28(3)	26(3)	3(2)	8(2)	1(2)
C110	30(3)	29(3)	20(3)	-4(2)	9(2)	-5(2)
C111	22(3)	25(3)	33(3)	3(2)	12(2)	-5(2)
C112	26(3)	20(3)	44(3)	-3(2)	-1(2)	1(2)
C210	26(3)	38(3)	30(3)	4(2)	11(2)	4(3)
C211	14(2)	26(3)	22(2)	6(2)	7(2)	1(2)
C212	34(3)	30(3)	27(3)	4(2)	5(2)	-4(3)
N11	46(3)	15(2)	21(2)	-1(2)	-4(2)	-3(2)
N12	33(3)	19(2)	25(2)	-3(2)	5(2)	-4(2)

N13	24(2)	20(2)	25(2)	1(2)	6(2)	-2(2)
N14	22(2)	24(2)	30(2)	-7(2)	-3(2)	1(2)
N15	16(2)	41(3)	18(2)	2(2)	7(2)	0(2)
N21	28(3)	22(2)	53(3)	-6(2)	-10(2)	-6(2)
N22	25(2)	15(2)	37(3)	-4(2)	1(2)	1(2)
N23	25(2)	17(2)	28(2)	0(2)	0(2)	-2(2)
N24	32(3)	27(2)	28(2)	-2(2)	-2(2)	-4(2)
N25	13(2)	36(3)	22(2)	6(2)	7(2)	-4(2)
O1	23(2)	18(2)	30(2)	5(2)	-3(2)	-5(2)
O2	24(2)	20(2)	27(2)	2(2)	2(2)	-2(2)

Tabla A1.1.78- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de HBIPSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O1 ⁱ	0.86	2.09	2.941(5)	171.7
N11-H11B...O2	0.86	2.20	2.820(5)	128.5
N11-H11B...N13	0.86	2.29	2.651(6)	105.5
N12-H12...N15	0.86	2.01	2.650(6)	130.4
N21-H21A...O2 ⁱⁱ	0.86	2.12	2.977(6)	177.7
N21-H21B...O1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.24	2.840(6)	127.0
N21-H21B...N23	0.86	2.29	2.654(6)	105.3
N22-H22...N25	0.86	2.00	2.642(6)	130.7
C19-H19...N14	0.93	2.57	2.962(6)	106
C29-H29...N24	0.93	2.53	2.947(7)	108
C110-H110...O2 ^{iv}	0.93	2.36	3.192(6)	149

ⁱ -x+1/2, -y-3/2, -z+1; ⁱⁱ -x+1/2, -y-1/2, -z+1; ⁱⁱⁱ x, y+1, z; ^{iv} x, -y, 1/2+y.

A1.1.14- Estructura cristalina del nitrato de la semicarbazona protonada de la di-2-piridilcetona (H₂BIPSC)NO₃.

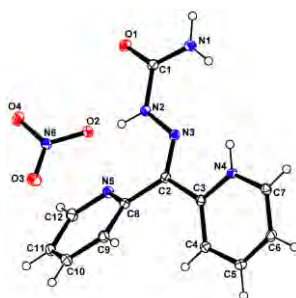


Figura A1.14- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando (H₂BIPSC)NO₃.

Tabla A1.1.79- Datos cristalográficos y de refinado del ligando (H₂BIPSC)NO₃.

Fórmula	C ₁₂ H ₁₂ N ₆ O ₄	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.24 a 26.37
Masa Molecular	304.28	β (°)	98.831(5)	Intervalos en h, k, l	-9,9; 0,19; 0,14
T (K)	293(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	11241
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1324.7(11)	No. reflex. únicas	2821
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0257
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.526	R	0.0318
a (Å)	7.614(5)	μ (mm⁻¹)	0.119	R_w	0.0881
b (Å)	15.587(5)	F(000)	632	G.O.F.	1.090
c (Å)	11.296(5)	Dimensiones (mm)	0.51 x 0.38 x 0.22		

Tabla A1.1.80- Distancias interatómicas (Å) de (H₂BIPSC)NO₃.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.2305(15)	C9-H9	0.9300	C4-C5	1.3888(17)	N1-H1A	0.888(18)
C1-N1	1.3359(16)	C10-C11	1.3854(18)	C4-H4	0.9300	N1-H1B	0.888(17)
C1-N2	1.3919(15)	C10-H10	0.9300	C5-C6	1.3829(17)	N2-N3	1.3446(14)
C2-N3	1.2976(15)	C11-C12	1.3871(18)	C5-H5	0.9300	N2-H2	0.8600
C2-C3	1.4817(16)	C11-H11	0.9300	C6-C7	1.3800(17)	N4-H4A	0.8600
C2-C8	1.4932(16)	C12-N5	1.3393(16)	C6-H6	0.9300	N6-O3	1.2286(14)
C8-N5	1.3502(15)	C12-H12	0.9300	C7-N4	1.3369(15)	N6-O4	1.2526(14)
C8-C9	1.3940(16)	C3-N4	1.3585(15)	C7-H7	0.9300	N6-O2	1.2717(13)
C9-C10	1.3867(17)	C3-C4	1.3859(16)				

Tabla A1.1.81- Ángulos de enlace (°) de (H₂BIPSC)NO₃.

Ángulo	Ángulo	Ángulo			
C1-N1-H1A	115.5(10)	C4-C3-C2	125.42(11)	N3-C2-C8	126.33(10)
C1-N1-H1B	122.1(11)	C4-C5-H5	119.8	N3-N2-C1	121.87(10)
C1-N2-H2	119.1	C5-C4-H4	120.0	N3-N2-H2	119.1
C10-C11-C12	118.07(11)	C5-C6-H6	120.9	N4-C3-C2	117.17(10)
C10-C11-H11	121.0	C6-C5-C4	120.44(11)	N4-C3-C4	117.37(10)
C10-C9-C8	118.85(11)	C6-C5-H5	119.8	N4-C7-C6	120.07(11)
C10-C9-H9	120.6	C6-C7-H7	120.0	N4-C7-H7	120.0
C11-C10-C9	119.35(11)	C7-C6-C5	118.30(11)	N5-C12-C11	123.60(11)
C11-C10-H10	120.3	C7-C6-H6	120.9	N5-C12-H12	118.2
C11-C12-H12	118.2	C7-N4-C3	123.74(10)	N5-C8-C2	115.78(10)
C12-C11-H11	121.0	C7-N4-H4A	118.1	N5-C8-C9	122.12(10)
C12-N5-C8	117.87(10)	C8-C9-H9	120.6	O1-C1-N1	125.42(11)

C2-N3-N2	119.56(10)	C9-C10-H10	120.3	O1-C1-N2	117.63(11)
C3-C2-C8	119.87(9)	C9-C8-C2	122.06(10)	O3-N6-O2	119.74(10)
C3-C4-C5	120.06(11)	H1A-N1-H1B	121.4(15)	O3-N6-O4	121.39(10)
C3-C4-H4	120.0	N1-C1-N2	116.95(10)	O4-N6-O2	118.87(9)
C3-N4-H4A	118.1	N3-C2-C3	113.81(10)		

Tabla A1.1.82- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $(\text{H}_2\text{BIPSC})\text{NO}_3$.

	x	y	z	U(eq)
C1	7592(2)	4651(1)	2630(1)	17(1)
C2	7023(1)	5564(1)	5444(1)	16(1)
C3	7412(1)	5263(1)	6701(1)	16(1)
C4	6736(2)	5618(1)	7661(1)	19(1)
C5	7175(2)	5268(1)	8799(1)	21(1)
C6	8285(2)	4562(1)	8982(1)	20(1)
C7	8916(2)	4212(1)	8007(1)	18(1)
C8	6206(2)	6426(1)	5172(1)	16(1)
C9	6645(2)	7131(1)	5920(1)	19(1)
C10	5806(2)	7908(1)	5622(1)	22(1)
C11	4574(2)	7968(1)	4587(1)	22(1)
C12	4282(2)	7247(1)	3862(1)	21(1)
N1	8386(1)	3918(1)	3019(1)	21(1)
N2	7131(1)	5208(1)	3496(1)	18(1)
N3	7451(1)	5017(1)	4670(1)	16(1)
N4	8475(1)	4563(1)	6922(1)	16(1)
N5	5065(1)	6488(1)	4135(1)	19(1)
N6	10018(1)	7345(1)	4251(1)	18(1)
O1	7226(1)	4870(1)	1574(1)	21(1)
O2	10111(1)	6561(1)	4563(1)	22(1)
O3	10054(2)	7907(1)	5017(1)	35(1)
O4	9893(1)	7527(1)	3161(1)	26(1)

Tabla A1.1.83- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $(\text{H}_2\text{BIPSC})\text{NO}_3$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	18(1)	18(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
C2	16(1)	16(1)	14(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C8	17(1)	16(1)	16(1)	1(1)	4(1)	-1(1)

C9	23(1)	18(1)	16(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C10	29(1)	16(1)	22(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C11	23(1)	16(1)	26(1)	4(1)	7(1)	3(1)
C12	19(1)	22(1)	21(1)	3(1)	0(1)	1(1)
C3	16(1)	14(1)	16(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C4	21(1)	17(1)	17(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C5	26(1)	21(1)	16(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
C6	25(1)	19(1)	14(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C7	20(1)	16(1)	17(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N1	30(1)	20(1)	14(1)	-2(1)	4(1)	3(1)
N2	24(1)	16(1)	12(1)	1(1)	2(1)	2(1)
N3	19(1)	17(1)	13(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
N5	19(1)	18(1)	18(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N4	19(1)	15(1)	13(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
N6	18(1)	16(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
O1	27(1)	23(1)	13(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O2	30(1)	16(1)	20(1)	3(1)	7(1)	3(1)
O3	53(1)	22(1)	31(1)	-12(1)	14(1)	-9(1)
O4	32(1)	25(1)	19(1)	7(1)	3(1)	1(1)

Tabla A1.1.84- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de (H₂BIPSC)NO₃.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O4 ⁱ	0.888(18)	2.129(18)	2.9544(16)	154.4(14)
N1-H1B...N3	0.888(17)	2.394(16)	2.7076(16)	101.0(12)
N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.888(17)	2.023(17)	2.8927(17)	166.1(15)
N2-H2...N5	0.86	2.07	2.7070(16)	130.5
N4-H4A...N3	0.86	2.29	2.6408(17)	104.8
N4-H4A...O2 ⁱⁱ	0.86	1.94	2.7554(14)	157.4
C5-H5...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.58	3.191(3)	124
C6-H6...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.190(3)	122
C6-H6...O3 ^{iv}	0.93	2.44	3.016(3)	120
C7-H7...O3 ^{iv}	0.93	2.46	3.033(2)	120
C7-H7...O4 ⁱⁱ	0.93	2.48	3.207(3)	135
C9-H9...O4 ^v	0.93	2.41	3.300(3)	159
C11-H11...O1 ^{vi}	0.93	2.53	3.442(3)	166

ⁱ -x+2, y-1/2, -z+1/2; ⁱⁱ -x+2, -y+1, -z+1; ⁱⁱⁱ x, y, 1+z; ^{iv} 2-x, -1/2+y, 3/2-z; ^v x, 3/2-y, 1/2+z; ^{vi} 1-x, 1/2+y, 1/2-z.

A1.1.15- Estructura cristalina de la 2,6-diacetilpiridina bis-semicarbazona (H₂DAPSC·MeOH).



Figura A1.15- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂DAPSC·MeOH.

Tabla A1.1.85- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂DAPSC·MeOH.

Fórmula	C ₁₂ H ₁₉ N ₇ O ₃	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.06 a 26.37
Masa Molecular	309.34	β (°)	90.665(5)	Intervalos en h, k, l	-15,15; 0,20; 0,9
T (K)	110(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	24323
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1504.2(13)	No. reflex. únicas	3078
Sistema Cristalino	Monoclinic	Z	4	R_{int}	0.1148
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.366	R	0.0515
a (Å)	12.497(5)	μ (mm⁻¹)	0.102	R_w	0.1134
b (Å)	16.069(5)	F(000)	656	G.O.F.	1.010
c (Å)	7.491(5)	Dimensiones (mm)	0.40 x 0.07 x 0.05		

Tabla A1.1.86- Distancias interatómicas (Å) de H₂DAPSC·MeOH.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.248(3)	C3-N4	1.350(4)	C8-N5	1.282(4)	C11-H11C	0.9800
C1-N1	1.329(4)	C3-C4	1.391(4)	C8-C11	1.501(4)	N1-H1A	0.8800
C1-N2	1.360(4)	C4-C5	1.379(4)	C9-O2	1.250(3)	N1-H1B	0.8800
C2-N3	1.292(4)	C4-H4	0.9500	C9-N7	1.324(4)	N2-N3	1.366(3)
C2-C3	1.493(4)	C5-C6	1.379(4)	C9-N6	1.371(4)	N2-H2	0.8800
C2-C10	1.497(4)	C5-H5	0.9500	C10-H10A	0.9800	N5-N6	1.372(3)
C1s-O1s	1.403(4)	C6-C7	1.384(4)	C10-H10B	0.9800	N6-H6A	0.8800
C1s-H1s	0.9800	C6-H6	0.9500	C10-H10C	0.9800	N7-H7A	0.8800
C1s-H2s	0.9800	C7-N4	1.347(4)	C11-H11A	0.9800	N7-H7B	0.8800
C1s-H3s	0.9800	C7-C8	1.483(4)	C11-H11B	0.9800	O1s-H4s	0.97(4)

Tabla A1.1.87- Ángulos de enlace (°) de H₂DAPSC·MeOH.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	120.0	C7-C8-C11	119.7(3)	H7A-N7-H7B	120.0
C1-N1-H1B	120.0	C7-N4-C3	119.4(2)	N1-C1-N2	118.5(3)
C1-N2-H2	119.9	C8-C11-H11A	109.5	N3-C2-C10	114.4(3)
C1-N2-N3	120.3(2)	C8-C11-H11B	109.5	N3-C2-C3	127.4(3)
C1S-O1S-H4S	114(3)	C8-C11-H11C	109.5	N3-N2-H2	119.9
C2-C10-H10A	109.5	C8-N5-N6	117.6(2)	N4-C3-C2	117.8(3)
C2-C10-H10B	109.5	C9-N6-H6A	120.2	N4-C3-C4	121.1(3)
C2-C10-H10C	109.5	C9-N6-N5	119.6(2)	N4-C7-C6	122.1(3)
C2-N3-N2	119.4(2)	C9-N7-H7A	120.0	N4-C7-C8	115.3(2)
C3-C2-C10	118.2(2)	C9-N7-H7B	120.0	N5-C8-C11	124.5(3)
C3-C4-H4	120.6	H10A-C10-H10B	109.5	N5-C8-C7	115.8(3)
C4-C3-C2	121.1(3)	H10A-C10-H10C	109.5	N5-N6-H6A	120.2
C4-C5-C6	120.2(3)	H10B-C10-H10C	109.5	N7-C9-N6	118.2(3)
C4-C5-H5	119.9	H11A-C11-H11B	109.5	O1-C1-N1	123.4(3)
C5-C4-C3	118.9(3)	H11A-C11-H11C	109.5	O1-C1-N2	118.1(3)
C5-C4-H4	120.6	H11B-C11-H11C	109.5	O1S-C1S-H1S	109.5
C5-C6-C7	118.3(3)	H1A-N1-H1B	120.0	O1S-C1S-H2S	109.5
C5-C6-H6	120.9	H1S-C1S-H2S	109.5	O1S-C1S-H3S	109.5
C6-C5-H5	119.9	H1S-C1S-H3S	109.5	O2-C9-N6	118.0(2)
C6-C7-C8	122.6(3)	H2S-C1S-H3S	109.5	O2-C9-N7	123.8(3)
C7-C6-H6	120.8				

Tabla A1.1.88- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₂DAPSC·MeOH.

	x	y	z	U(eq)
C1	2132(2)	5520(2)	8947(4)	16(1)
C2	2109(2)	6532(2)	4755(4)	16(1)
C1S	8350(4)	6987(3)	45(6)	66(2)
C3	3229(2)	6529(2)	4084(4)	17(1)
C4	3472(2)	6852(2)	2414(4)	22(1)
C5	4523(2)	6855(2)	1876(4)	25(1)
C6	5318(2)	6552(2)	2991(4)	22(1)
C7	5029(2)	6241(2)	4639(4)	18(1)
C8	5822(2)	5917(2)	5955(4)	19(1)

C9	8575(2)	5444(2)	6015(4)	16(1)
C10	1261(2)	6936(2)	3625(4)	20(1)
C11	5477(3)	5718(3)	7819(4)	36(1)
N1	1104(2)	5595(2)	9351(3)	21(1)
N2	2480(2)	5865(2)	7400(3)	18(1)
N3	1771(2)	6238(2)	6251(3)	16(1)
N4	4003(2)	6223(2)	5173(3)	15(1)
N5	6780(2)	5835(2)	5385(3)	18(1)
N6	7535(2)	5525(2)	6552(3)	19(1)
N7	8833(2)	5730(2)	4418(3)	19(1)
O1	2802(2)	5162(1)	9928(3)	23(1)
O1S	7742(2)	6484(2)	1181(3)	34(1)
O2	9227(1)	5107(1)	7066(2)	18(1)

Tabla A1.1.89- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de H₂DAPSC-MeOH.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	16(2)	18(2)	15(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C2	17(2)	14(2)	16(2)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C1S	100(4)	52(3)	48(3)	-3(2)	32(3)	-29(3)
C3	18(2)	16(2)	16(2)	0(1)	-1(1)	0(1)
C4	22(2)	27(2)	18(2)	5(1)	-1(1)	7(1)
C5	30(2)	28(2)	18(2)	9(1)	9(1)	7(2)
C6	20(2)	26(2)	18(2)	3(1)	8(1)	5(1)
C7	17(2)	22(2)	16(2)	0(1)	2(1)	1(1)
C8	15(2)	29(2)	14(2)	0(1)	4(1)	2(1)
C9	15(2)	17(2)	14(1)	-3(1)	3(1)	0(1)
C10	17(2)	21(2)	22(2)	7(1)	0(1)	0(1)
C11	21(2)	72(3)	16(2)	12(2)	4(1)	12(2)
N1	15(1)	32(2)	16(1)	6(1)	3(1)	1(1)
N2	11(1)	28(2)	14(1)	5(1)	1(1)	2(1)
N3	17(1)	17(1)	15(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
N4	15(1)	16(1)	14(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
N5	17(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
N6	12(1)	32(2)	13(1)	5(1)	2(1)	4(1)
N7	13(1)	28(2)	14(1)	5(1)	3(1)	2(1)
O1	15(1)	38(1)	17(1)	8(1)	-1(1)	2(1)

O1S	39(2)	35(2)	28(1)	6(1)	6(1)	-1(1)
O2	12(1)	29(1)	14(1)	3(1)	0(1)	3(1)

Tabla A1.1.90- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂DAPSC·MeOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O2 ⁱ	0.88	2.09	2.945(3)	163.1
N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.88	2.44	2.993(3)	121.2
N1-H1B...N3	0.88	2.34	2.684(4)	103.1
O1S-H4S...O1 ⁱⁱⁱ	0.97(4)	1.94(4)	2.852(4)	156(5)
N2-H2...N4	0.88	1.92	2.610(3)	134.7
N6-H6A...O1 ⁱ	0.88	2.03	2.894(3)	166.7
N7-H7A...O2 ^{iv}	0.88	2.21	2.998(3)	148.1
N7-H7B...O1S	0.88	2.21	3.021(4)	153.4
N7-H7B...N5	0.88	2.33	2.679(3)	103.6

ⁱ -x+1,-y+1,-z+2; ⁱⁱ x-1,y,z; ⁱⁱⁱ -x+1,-y+1,-z+1; ^{iv} -x+2,-y+1,-z+1

A1.1.16- Estructura cristalina de la tiosemicarbazona de la 2-acetil-piridina (HAPTSC-1/2H₂O).

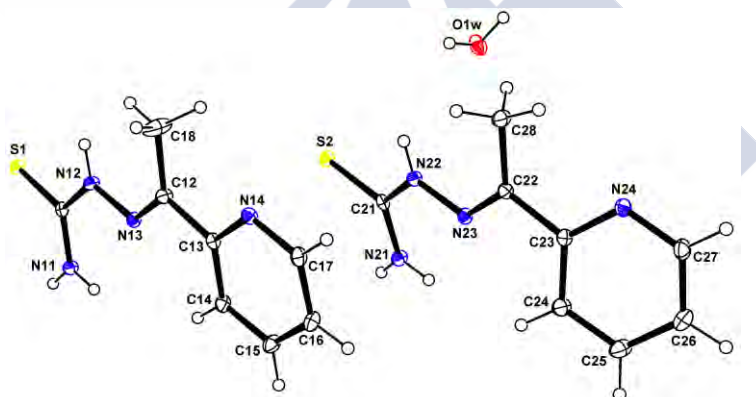


Figura A1.16- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HAPTSC-1/2H₂O.

Tabla A1.1.91- Datos cristalográficos y de refinado del ligando HAPTSC-1/2H₂O.

Fórmula	C ₁₆ H ₂₂ N ₈ O S ₂	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.46 a 27.58
Masa Molecular	406.54	β (°)	97.656(5)	Intervalos en h, k, l	-21,21; 0,12; 0,16
T (K)	110 K	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	33333
λ (Å)	0.71069 Å	v (Å³)	1918.7(14)	No. reflex. únicas	4432
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0370
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.407	R	0.0320
a (Å)	16.700(5)	μ (mm⁻¹)	0.302	R_w	0.0826
b (Å)	9.331(5)	F(000)	856	G.O.F.	1.062
c (Å)	12.424(5)	Dimensiones (mm)	0.62 x 0.59 x 0.10		

Tabla A1.1.92- Distancias interatómicas (Å) de HAPTSC·1/2H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.3218(18)	C14-H15	0.9300	C28-H23B	0.9600	C27-H28	0.9300
C11-N12	1.3539(18)	C15-C16	1.390(2)	C28-H23C	0.9600	C22-N23	1.2846(18)
C11-S1	1.7005(15)	C15-H16	0.9300	C23-N24	1.3410(18)	N11-H11A	0.8600
C12-N13	1.2831(19)	C16-C17	1.378(2)	C23-C24	1.396(2)	N11-H11B	0.8600
C12-C13	1.4868(19)	C16-H17	0.9300	C23-C22	1.4868(19)	N12-N13	1.3765(16)
C12-C18	1.497(2)	C17-N14	1.3399(18)	C24-C25	1.384(2)	N12-H12	0.8600
C18-H13A	0.9600	C17-H18	0.9300	C24-H25	0.9300	N21-H21A	0.8600
C18-H13B	0.9600	C21-N21	1.3212(19)	C25-C26	1.383(2)	N21-H21B	0.8600
C18-H13C	0.9600	C21-N22	1.3593(18)	C25-H26	0.9300	N22-N23	1.3700(16)
C13-N14	1.3435(18)	C21-S2	1.6917(15)	C26-C27	1.379(2)	N22-H22	0.8600
C13-C14	1.389(2)	C28-C22	1.496(2)	C26-H27	0.9300	O1W-H2W	0.83(3)
C14-C15	1.380(2)	C28-H23A	0.9600	C27-N24	1.3453(19)	O1W-H1W	0.82(2)

Tabla A1.1.93- Ángulos de enlace (°) de HAPTSC·1/2H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C21-N22-N23	117.60(12)	H23A-C28-H23C	109.5
C11-N11-H11B	120.0	C22-C28-H23A	109.5	H23B-C28-H23C	109.5
C11-N12-H12	121.0	C22-C28-H23B	109.5	H2W-O1W-H1W	102(2)
C11-N12-N13	118.01(11)	C22-C28-H23C	109.5	N11-C11-N12	118.28(12)
C12-C18-H13A	109.5	C22-N23-N22	119.13(12)	N11-C11-S1	121.76(11)
C12-C18-H13B	109.5	C23-C22-C28	120.82(12)	N12-C11-S1	119.96(11)
C12-C18-H13C	109.5	C23-C24-H25	120.5	N13-C12-C13	115.35(12)
C12-N13-N12	119.50(12)	C23-N24-C27	117.37(13)	N13-C12-C18	126.87(13)
C13-C12-C18	117.77(12)	C24-C23-C22	120.68(13)	N13-N12-H12	121.0
C13-C14-H15	120.4	C24-C25-H26	120.6	N14-C13-C12	115.90(12)
C14-C13-C12	121.90(12)	C25-C24-C23	118.99(14)	N14-C13-C14	122.20(13)
C14-C15-C16	119.04(14)	C25-C24-H25	120.5	N14-C17-C16	124.24(13)
C14-C15-H16	120.5	C25-C26-H27	120.8	N14-C17-H18	117.9
C15-C14-C13	119.29(13)	C26-C25-C24	118.89(15)	N21-C21-N22	117.44(12)
C15-C14-H15	120.4	C26-C25-H26	120.6	N21-C21-S2	122.51(11)
C15-C16-H17	121.1	C26-C27-H28	118.1	N22-C21-S2	120.04(11)
C16-C15-H16	120.5	C27-C26-C25	118.44(14)	N23-C22-C23	114.01(12)
C16-C17-H18	117.9	C27-C26-H27	120.8	N23-C22-C28	125.04(13)
C17-C16-C15	117.76(14)	H11A-N11-H11B	120.0	N23-N22-H22	121.2

C17-C16-H17	121.1	H13A-C18-H13B	109.5	N24-C23-C22	116.83(12)
C17-N14-C13	117.44(12)	H13A-C18-H13C	109.5	N24-C23-C24	122.42(13)
C21-N21-H21A	120.0	H13B-C18-H13C	109.5	N24-C27-C26	123.79(14)
C21-N21-H21B	120.0	H21A-N21-H21B	120.0	N24-C27-H28	118.1
C21-N22-H22	121.2	H23A-C28-H23B	109.5		

Tabla A1.1.94- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de HAPTSC·1/2H₂O.

	x	y	z	U(eq)
C11	7082(1)	3242(2)	6254(1)	15(1)
C12	5090(1)	2406(2)	5149(1)	19(1)
C18	4882(1)	3311(2)	4156(2)	43(1)
C13	4461(1)	1413(2)	5453(1)	15(1)
C14	4596(1)	542(2)	6366(1)	19(1)
C15	3980(1)	-324(2)	6627(1)	23(1)
C16	3242(1)	-313(2)	5961(1)	23(1)
C17	3167(1)	560(2)	5059(1)	20(1)
C21	2868(1)	3388(1)	6862(1)	16(1)
C28	767(1)	3295(2)	4652(1)	23(1)
C23	302(1)	1438(2)	5993(1)	16(1)
C24	498(1)	391(2)	6787(1)	22(1)
C25	-119(1)	-365(2)	7171(1)	27(1)
C26	-910(1)	-65(2)	6748(1)	26(1)
C27	-1050(1)	949(2)	5938(1)	23(1)
C22	938(1)	2379(2)	5643(1)	16(1)
N11	7168(1)	2241(1)	7013(1)	18(1)
N12	6373(1)	3307(1)	5584(1)	17(1)
N13	5760(1)	2401(1)	5788(1)	16(1)
N14	3755(1)	1415(1)	4793(1)	17(1)
N21	2873(1)	2606(1)	7749(1)	19(1)
N22	2221(1)	3255(1)	6081(1)	16(1)
N23	1603(1)	2380(1)	6296(1)	16(1)
N24	-461(1)	1695(1)	5550(1)	19(1)
O1W	1593(1)	6904(1)	6152(1)	28(1)
S1	7829(1)	4434(1)	6108(1)	17(1)
S2	3628(1)	4525(1)	6679(1)	18(1)

Tabla A1.1.95- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HAPTSC-1/2H₂O.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	13(1)	17(1)	14(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
C12	16(1)	20(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
C18	28(1)	52(1)	42(1)	29(1)	-16(1)	-22(1)
C13	14(1)	16(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C14	14(1)	25(1)	16(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C15	21(1)	29(1)	18(1)	4(1)	2(1)	-3(1)
C16	17(1)	27(1)	24(1)	0(1)	6(1)	-5(1)
C17	13(1)	23(1)	22(1)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
C21	13(1)	16(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
C28	17(1)	27(1)	24(1)	8(1)	-4(1)	-7(1)
C23	15(1)	16(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C24	20(1)	23(1)	23(1)	2(1)	-3(1)	-3(1)
C25	31(1)	27(1)	23(1)	6(1)	-1(1)	-7(1)
C26	25(1)	27(1)	28(1)	0(1)	8(1)	-8(1)
C27	15(1)	24(1)	30(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C22	14(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
N11	13(1)	20(1)	20(1)	3(1)	-1(1)	-2(1)
N12	14(1)	18(1)	17(1)	4(1)	-2(1)	-4(1)
N13	12(1)	16(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
N14	14(1)	17(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
N21	15(1)	23(1)	19(1)	2(1)	-3(1)	-5(1)
N22	13(1)	18(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
N23	13(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
N24	15(1)	19(1)	22(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
O1W	21(1)	39(1)	21(1)	-3(1)	-3(1)	7(1)
S1	14(1)	19(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	-4(1)
S2	13(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)

Tabla A1.1.96- Enlaces de hidrógeno (\AA , °) de HAPTSC-1/2H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
O1W-H1W...S1 ⁱ	0.82(2)	2.53(2)	3.3299(16)	165(2)
O1W-H2W...N24 ⁱⁱ	0.83(3)	2.17(3)	2.9472(19)	158(2)
N11-H11A...N13	0.86	2.28	2.6293(18)	104.2
N11-H11A...S2 ⁱⁱⁱ	0.86	2.66	3.3775(17)	141.2

N11-H11B...O1W ⁱⁱⁱ	0.86	2.06	2.8847(18)	160.9
N12-H12...S2 ⁱ	0.86	2.62	3.4632(17)	168.8
N21-H21A...N23	0.86	2.25	2.6040(18)	104.8
N21-H21A...S1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.85	3.5492(19)	139.1
N21-H21B...N14 ^{iv}	0.86	2.15	2.9077(19)	147.4
N22-H22...S1 ⁱ	0.86	2.62	3.4620(17)	167.6

ⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ -x, -y+1, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, y-1/2, -z+3/2; ^{iv} x, -y+1/2, z+1/2.

A1.1.17- Estructura cristalina de la tiosemicarbazona de la 2,6-diacetil piridina (H₂DAPTSC).

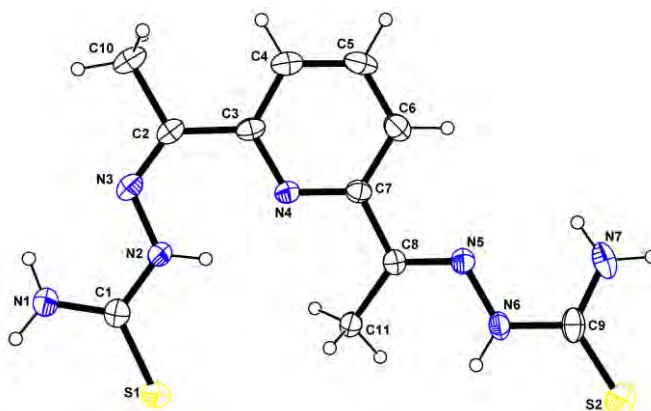


Figura A1.17- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂DAPTSC.

Tabla A1.1.97- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂DAPTSC.

c	C ₁₁ H ₁₅ N ₇ S ₂	α (°)	88.534(5)	Intervalo θ (°)	2.3026 a 26.0345
Masa Molecular	309.42	β (°)	74.693(5)	Intervalos en h, k, l	-7,8; -10,11; 0,13
T (K)	300(2)	γ (°)	71.389(5)	No. reflex. medidas	11297
λ (Å)	0.71069	v (Å ³)	695.3(7)	No. reflex. únicas	2652
Sistema Cristalino	Triclinic	Z	2	R _{int}	0.0354
Grupo Espacial	P-1	D _{calc.} (mg/m ³)	1.478	R	0.0590
a (Å)	7.180(5)	μ (mm ⁻¹)	0.385	R _w	0.1554
b (Å)	9.352(5)	F(000)	324	G.O.F.	1.056
c (Å)	11.352(5)	Dimensiones (mm)	0.44 x 0.20 x 0.12		

Tabla A1.1.98- Distancias interatómicas (Å) de H₂DAPTSC.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.320(5)	C4-H4	0.9300	C9-N6	1.357(5)	N1-H1A	0.8600
C1-N2	1.343(5)	C5-C6	1.369(6)	C9-N7	1.324(5)	N1-H1B	0.8600
C1-S1	1.676(4)	C5-H5	0.9300	C9-S2	1.595(4)	N2-H2	0.8600
C2-C10	1.502(5)	C6-C7	1.388(5)	C10-H10A	0.9600	N2-N3	1.361(4)

C2-C3	1.480(5)	C6-H6	0.9300	C10-H10B	0.9600	N5-N6	1.374(4)
C2-N3	1.276(5)	C7-C8	1.483(5)	C10-H10C	0.9600	N6-H6A	0.8600
C3-C4	1.387(5)	C7-N4	1.330(4)	C11-H11A	0.9600	N7-H7A	0.8600
C3-N4	1.354(4)	C8-C11	1.491(5)	C11-H11B	0.9600	N7-H7B	0.8600
C4-C5	1.361(6)	C8-N5	1.280(4)	C11-H11C	0.9600		

Tabla A1.1.99- Ángulos de enlace (°) de H₂DAPTSC.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	120.0	C6-C7-C8	121.8(3)	H1A-N1-H1B	120.0
C1-N1-H1B	120.0	C7-C6-H6	120.6	H7A-N7-H7B	120.0
C1-N2-H2	120.1	C7-C8-C11	118.8(3)	N1-C1-N2	117.0(3)
C1-N2-N3	119.7(3)	C7-N4-C3	119.4(3)	N1-C1-S1	124.4(3)
C2-C10-H10A	109.5	C8-C11-H11A	109.5	N2-C1-S1	118.6(3)
C2-C10-H10B	109.5	C8-C11-H11B	109.5	N3-C2-C10	114.1(3)
C2-C10-H10C	109.5	C8-C11-H11C	109.5	N3-C2-C3	128.1(3)
C2-N3-N2	120.0(3)	C8-N5-N6	117.8(3)	N3-N2-H2	120.1
C3-C2-C10	117.9(3)	C9-N6-H6A	121.0	N4-C3-C2	118.4(3)
C3-C4-H4	120.2	C9-N6-N5	117.9(3)	N4-C3-C4	120.6(3)
C4-C3-C2	121.0(3)	C9-N7-H7A	120.0	N4-C7-C6	121.8(3)
C4-C5-C6	119.9(4)	C9-N7-H7B	120.0	N4-C7-C8	116.4(3)
C4-C5-H5	120.1	H10A-C10-H10B	109.5	N5-C8-C11	126.7(3)
C5-C4-C3	119.5(4)	H10A-C10-H10C	109.5	N5-C8-C7	114.6(3)
C5-C4-H4	120.2	H10B-C10-H10C	109.5	N5-N6-H6A	121.0
C5-C6-C7	118.7(4)	H11A-C11-H11B	109.5	N6-C9-S2	121.2(3)
C5-C6-H6	120.6	H11A-C11-H11C	109.5	N7-C9-N6	116.4(4)
C6-C5-H5	120.1	H11B-C11-H11C	109.5	N7-C9-S2	122.4(3)

Tabla A1.1.100- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₂DAPTSC.

	x	y	z	U(eq)
C1	6306(5)	3477(4)	11821(3)	38(1)
C2	7305(5)	6411(4)	10066(3)	38(1)
C3	8334(5)	5797(4)	8787(3)	35(1)
C4	8994(6)	6699(4)	7893(4)	46(1)
C5	10022(6)	6082(5)	6738(4)	51(1)
C6	10389(6)	4583(4)	6467(4)	45(1)
C7	9657(5)	3730(4)	7382(3)	34(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C8	9962(5)	2107(4)	7151(3)	34(1)
C9	13036(6)	-657(5)	4812(3)	45(1)
C10	7025(7)	8034(4)	10368(4)	57(1)
C11	8736(6)	1357(4)	8067(3)	41(1)
N1	5441(5)	4266(4)	12885(3)	49(1)
N2	6816(5)	4239(3)	10836(3)	39(1)
N3	6625(5)	5724(3)	10981(3)	40(1)
N4	8644(4)	4324(3)	8511(3)	32(1)
N5	11267(4)	1501(3)	6143(3)	37(1)
N6	11712(5)	-21(3)	5900(3)	40(1)
N7	13490(5)	289(5)	3982(3)	57(1)
S1	6805(2)	1608(1)	11631(1)	49(1)
S2	13918(2)	-2446(1)	4542(1)	66(1)

Tabla A1.1.101- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de H₂DAPTSC.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	35(2)	41(2)	38(2)	0(2)	-13(2)	-9(2)
C2	38(2)	29(2)	49(2)	-2(2)	-18(2)	-9(2)
C3	30(2)	26(2)	51(2)	4(2)	-17(2)	-7(1)
C4	47(2)	33(2)	64(3)	10(2)	-20(2)	-16(2)
C5	53(2)	44(2)	61(3)	23(2)	-14(2)	-23(2)
C6	44(2)	48(2)	40(2)	9(2)	-7(2)	-16(2)
C7	32(2)	33(2)	39(2)	7(2)	-12(2)	-11(2)
C8	31(2)	38(2)	31(2)	2(1)	-8(1)	-10(2)
C9	35(2)	63(3)	33(2)	-12(2)	-8(2)	-13(2)
C10	70(3)	30(2)	71(3)	-7(2)	-21(2)	-15(2)
C11	45(2)	36(2)	37(2)	-5(2)	1(2)	-15(2)
N1	61(2)	43(2)	39(2)	-2(1)	-10(2)	-12(2)
N2	48(2)	30(2)	37(2)	0(1)	-11(1)	-11(1)
N3	42(2)	31(2)	46(2)	-5(1)	-16(1)	-7(1)
N4	31(1)	29(1)	37(2)	4(1)	-10(1)	-10(1)
N5	38(2)	38(2)	33(2)	1(1)	-7(1)	-12(1)
N6	42(2)	44(2)	29(2)	-4(1)	0(1)	-14(1)
N7	55(2)	80(3)	29(2)	0(2)	-1(2)	-22(2)
S1	65(1)	38(1)	43(1)	7(1)	-12(1)	-17(1)
S2	80(1)	52(1)	57(1)	-10(1)	-8(1)	-17(1)

Tabla A1.1.102- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂DAPTSC.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...S2 ⁱ	0.86	2.64	3.354(4)	140.7
N1-H1A...N3	0.86	2.27	2.621(5)	104.3
N1-H1B...S2 ⁱⁱ	0.86	2.65	3.406(4)	148.0
N2-H2...N4	0.86	1.97	2.631(4)	133.1
N7-H7A...N5	0.86	2.25	2.602(4)	104.8
N6-H6A...S1 ⁱⁱ	0.86	2.94	3.398(3)	115.3
N7-H7B...S1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.99	3.558(4)	125.1

ⁱ x-1, y+1, z+1; ⁱⁱ -x+2, -y, -z+2; ⁱⁱⁱ x+1, y, z-1.

A1.1.18- Estructura cristalina de la tiosemicarbazona de la 2,6-diacetil piridina (H₂DAPTSC·MeOH).

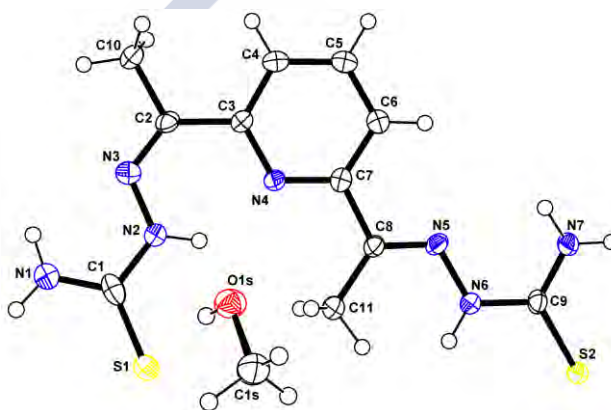


Figura A1.18- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂DAPTSC·MeOH.

Tabla A1.1.103- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂DAPTSC·MeOH.

Fórmula	C ₁₂ H ₁₉ N ₇ O S ₂	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.96 a 24.71
Masa Molecular	341.46	β (°)	98.420(5)	Intervalos en h, k, l	-12,12; 0,12; 017
T (K)	120.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	10955
λ (Å)	1.5418	V (Å ³)	1620.8(12)	No. reflex. únicas	2901
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R _{int}	0.0636
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D _{calc.} (mg/m ³)	1.399	R	0.0758
a (Å)	10.493(5)	μ (mm ⁻¹)	0.341	R _w	0.1948
b (Å)	10.590(5)	F(000)	720	G.O.F.	1.082
c (Å)	14.745(5)	Dimensiones (mm)	0.11 x 0.08 x 0.05		

Tabla A1.1.104- Distancias interatómicas (Å) de H₂DAPTSC·MeOH.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.335(5)	C5-C6	1.382(5)	C9-S2	1.694(4)	C1S-H1S	0.9800

C1-N2	1.369(5)	C5-H5	0.9500	C10-H10A	0.9800	N1-H1A	0.8800
C1-S1	1.673(4)	C6-C7	1.394(5)	C10-H10B	0.9800	N1-H1B	0.8800
C2-N3	1.296(5)	C6-H6	0.9500	C10-H10C	0.9800	N2-N3	1.366(5)
C2-C3	1.493(5)	C7-N4	1.339(5)	C11-H11A	0.9800	N2-H2	0.8800
C2-C10	1.503(5)	C7-C8	1.493(5)	C11-H11B	0.9800	N5-N6	1.385(4)
C3-N4	1.355(5)	C8-N5	1.288(5)	C11-H11C	0.9800	N6-H6A	0.8800
C3-C4	1.388(5)	C8-C11	1.494(5)	C1S-O1S	1.413(5)	N7-H7A	0.8800
C4-C5	1.387(5)	C9-N7	1.321(5)	C1S-H2S	0.9800	N7-H7B	0.8800
C4-H4	0.9500	C9-N6	1.360(4)	C1S-H3S	0.9800	O1S-H4S	0.73(5)

Tabla A1.1.105- Ángulos de enlace (°) de H₂DAPTSC·MeOH.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	120.0	C7-N4-C3	118.8(3)	N1-C1-N2	115.6(4)
C1-N1-H1B	120.0	C8-C11-H11A	109.5	N1-C1-S1	124.1(3)
C1-N2-H2	120.1	C8-C11-H11B	109.5	N2-C1-S1	120.3(3)
C1S-O1S-H4S	106(4)	C8-C11-H11C	109.5	N3-C2-C10	114.4(3)
C2-C10-H10A	109.5	C8-N5-N6	118.0(3)	N3-C2-C3	127.4(3)
C2-C10-H10B	109.5	C9-N6-H6A	120.8	N3-N2-C1	119.7(3)
C2-C10-H10C	109.5	C9-N6-N5	118.4(3)	N3-N2-H2	120.1
C2-N3-N2	119.5(3)	C9-N7-H7A	120.0	N4-C3-C2	118.6(3)
C3-C2-C10	118.1(3)	C9-N7-H7B	120.0	N4-C3-C4	121.5(3)
C3-C4-H4	120.5	H10A-C10-H10B	109.5	N4-C7-C6	122.8(3)
C4-C3-C2	119.9(3)	H10A-C10-H10C	109.5	N4-C7-C8	116.3(3)
C4-C5-H5	120.2	H10B-C10-H10C	109.5	N5-C8-C11	126.0(3)
C5-C4-C3	119.1(3)	H11A-C11-H11B	109.5	N5-C8-C7	114.7(3)
C5-C4-H4	120.5	H11A-C11-H11C	109.5	N5-N6-H6A	120.8
C5-C6-C7	118.1(3)	H11B-C11-H11C	109.5	N6-C9-S2	118.6(3)
C5-C6-H6	120.9	H1A-N1-H1B	120.0	N7-C9-N6	118.4(3)
C6-C5-C4	119.7(3)	H2S-C1S-H1S	109.5	N7-C9-S2	123.0(3)
C6-C5-H5	120.2	H2S-C1S-H3S	109.5	O1S-C1S-H1S	109.5
C6-C7-C8	121.0(3)	H3S-C1S-H1S	109.5	O1S-C1S-H2S	109.5
C7-C6-H6	120.9	H7A-N7-H7B	120.0	O1S-C1S-H3S	109.5
C7-C8-C11	119.3(3)				

Tabla A1.1.106- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $\text{H}_2\text{DAPTSC}\cdot\text{MeOH}$.

	x	y	z	U(eq)
C1	-414(4)	4937(4)	3134(3)	29(1)
C2	742(3)	2857(3)	4951(2)	23(1)
C3	1989(3)	3374(3)	5422(2)	22(1)
C4	2737(4)	2666(4)	6093(3)	27(1)
C5	3906(4)	3151(4)	6509(3)	29(1)
C6	4286(3)	4341(4)	6272(2)	25(1)
C7	3476(3)	5008(3)	5605(2)	23(1)
C8	3823(3)	6300(3)	5319(2)	22(1)
C9	6378(3)	8409(3)	5987(2)	22(1)
C10	304(4)	1597(4)	5258(3)	31(1)
C11	3000(4)	6929(4)	4535(3)	35(1)
C1S	3224(4)	5647(4)	1839(3)	40(1)
N1	-1452(3)	4257(3)	2810(2)	32(1)
N2	317(3)	4471(3)	3907(2)	27(1)
N3	-14(3)	3351(3)	4270(2)	26(1)
N4	2358(3)	4539(3)	5185(2)	20(1)
N5	4853(3)	6760(3)	5783(2)	22(1)
N6	5223(3)	7967(3)	5570(2)	23(1)
N7	7129(3)	7639(3)	6533(2)	24(1)
O1S	2721(3)	4885(3)	2489(2)	32(1)
S1	17(1)	6271(1)	2652(1)	31(1)
S2	6789(1)	9919(1)	5787(1)	28(1)

Tabla A1.1.107- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $\text{H}_2\text{DAPTSC}\cdot\text{MeOH}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	22(2)	37(2)	26(2)	-8(2)	-3(2)	8(2)
C2	24(2)	15(2)	30(2)	-1(1)	5(2)	1(1)
C3	22(2)	18(2)	25(2)	1(1)	3(1)	-2(1)
C4	31(2)	22(2)	29(2)	7(2)	2(2)	0(2)
C5	30(2)	26(2)	28(2)	8(2)	0(2)	1(2)
C6	23(2)	26(2)	26(2)	2(2)	0(1)	-2(2)
C7	20(2)	23(2)	24(2)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C8	19(2)	16(2)	29(2)	0(1)	1(1)	-1(1)

C9	18(2)	20(2)	25(2)	-4(1)	0(1)	-3(1)
C10	28(2)	20(2)	44(2)	3(2)	-2(2)	-6(2)
C11	31(2)	22(2)	45(2)	7(2)	-12(2)	-7(2)
C1S	44(2)	41(3)	34(2)	7(2)	0(2)	-9(2)
N1	31(2)	31(2)	31(2)	4(1)	-3(1)	-4(1)
N2	27(2)	22(2)	30(2)	4(1)	-5(1)	-5(1)
N3	27(2)	22(2)	29(2)	2(1)	1(1)	2(1)
N4	20(2)	16(2)	23(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
N5	23(2)	16(2)	27(2)	1(1)	4(1)	-3(1)
N6	22(2)	19(2)	27(2)	3(1)	-2(1)	-4(1)
N7	22(2)	18(2)	29(2)	-2(1)	-4(1)	-2(1)
O1S	30(2)	30(2)	38(2)	4(1)	6(1)	3(1)
S1	25(1)	29(1)	36(1)	6(1)	-3(1)	1(1)
S2	26(1)	21(1)	34(1)	6(1)	-9(1)	-7(1)

Tabla A1.1.108- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂DAPTSC-MeOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...N3	0.86	2.26	2.622(4)	105.6
N1-H1B...S2 ⁱ	0.86	2.53	3.384(3)	172.6
N2-H2...N4	0.86	1.96	2.640(4)	134.6
N6-H6A...S2 ⁱⁱ	0.86	2.65	3.498(3)	171.0
N7-H7A...N5	0.86	2.30	2.649(4)	104.4
N7-H7A...O1S ⁱⁱⁱ	0.86	2.29	3.031(4)	144.4
N7-H7B...S1 ^{iv}	0.86	2.57	3.431(3)	177.8
O1S-H11...S1	0.74(5)	2.51(5)	3.235(4)	170(5)

ⁱ x-1, -y+1/2, z-1/2; ⁱⁱ -x+2, -y+1, -z; ⁱⁱⁱ -x+2, -y, -z; ^{iv} x+1, -y+1/2, z+1/2.

A1.1.19- Estructura cristalina de la 2-metil-1-carboxamida-5-pirazolona (HMASC_{cic}).



Figura A1.19- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HMASC_{cic}.

Tabla A1.1.109- Datos cristalográficos y de refinado del ligando HMASC_{cic}.

Fórmula	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	α (°)	90.069(5)	Intervalo θ (°)	2.74 a 25.67
Masa Molecular	141.14	β (°)	100.805(5)	Intervalos en h, k, l	-7,6; -8,8; 0,9
T (K)	293(2)	γ (°)	107.234(5)	No. reflex. medidas	2685
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	312.0(4)	No. reflex. únicas	1181
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R_{int}	0.0201
Grupo Espacial	P-1	D_{calc.} (mg/m³)	1.502	R	0.0397
a (Å)	6.002(5)	μ (mm⁻¹)	0.119	R_w	0.1162
b (Å)	7.314(5)	F(000)	148	G.O.F.	1.108
c (Å)	7.590(5)	Dimensiones (mm)	0.47 x 0.18 x 0.16		

Tabla A1.1.110- Distancias interatómicas (Å) de HMASC_{cic}.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.220(2)	C2-C5	1.484(2)	C4-N2	1.398(2)	N1-H1A	0.8600
C1-N1	1.319(2)	C3-C4	1.407(2)	C5-H5A	0.9600	N1-H1B	0.8600
C1-N2	1.403(2)	C3-H3	0.9300	C5-H5B	0.9600	N2-N3	1.3689(19)
C2-N3	1.334(2)	C4-O2	1.248(2)	C5-H5C	0.9600	N3-H3A	0.8600
C2-C3	1.365(3)						

Tabla A1.1.111- Ángulos de enlace (°) de HMASC_{cic}.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	120.0	C3-C2-C5	130.39(16)	N2-N3-H3A	125.8
C1-N1-H1B	120.0	C4-C3-H3	125.8	N3-C2-C3	109.48(15)
C2-C3-C4	108.38(14)	C4-N2-C1	130.84(13)	N3-C2-C5	120.13(15)
C2-C3-H3	125.8	H1A-N1-H1B	120.0	N3-N2-C1	119.84(13)
C2-C5-H5A	109.5	H5A-C5-H5B	109.5	N3-N2-C4	109.16(13)
C2-C5-H5B	109.5	H5A-C5-H5C	109.5	O1-C1-N1	126.77(15)
C2-C5-H5C	109.5	H5B-C5-H5C	109.5	O1-C1-N2	118.80(13)
C2-N3-H3A	125.8	N1-C1-N2	114.43(13)	O2-C4-C3	133.59(15)
C2-N3-N2	108.33(13)	N2-C4-C3	104.61(14)	O2-C4-N2	121.79(15)

Tabla A1.1.112- Coordenadas atómicas (x 10⁴) y factores isotrópicos de temperatura (Å² x 10³) de HMASC_{cic}.

	x	y	z	U(eq)
C1	8437(3)	3717(2)	7528(2)	36(1)
C2	7360(3)	1588(2)	3176(2)	36(1)
C3	5120(3)	1692(2)	3142(2)	42(1)
C4	5089(3)	2546(2)	4795(2)	37(1)

C5	8345(3)	809(3)	1795(2)	50(1)
N1	6975(3)	4234(2)	8381(2)	49(1)
N2	7418(2)	2946(2)	5766(2)	35(1)
N3	8744(2)	2317(2)	4759(2)	37(1)
O1	10514(2)	3840(2)	8119(2)	50(1)
O2	3501(2)	2925(2)	5443(2)	51(1)

Tabla A1.1.113- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HMASC_{cic}.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	32(1)	44(1)	32(1)	-4(1)	2(1)	13(1)
C2	31(1)	44(1)	33(1)	-4(1)	2(1)	11(1)
C3	30(1)	55(1)	36(1)	-10(1)	-4(1)	12(1)
C4	24(1)	47(1)	40(1)	-4(1)	1(1)	11(1)
C5	44(1)	68(1)	39(1)	-11(1)	5(1)	20(1)
N1	38(1)	75(1)	35(1)	-14(1)	0(1)	25(1)
N2	25(1)	47(1)	33(1)	-7(1)	3(1)	13(1)
N3	24(1)	53(1)	35(1)	-9(1)	2(1)	14(1)
O1	35(1)	78(1)	39(1)	-17(1)	-3(1)	24(1)
O2	28(1)	77(1)	51(1)	-16(1)	4(1)	20(1)

Tabla A1.1.114- Enlaces de hidrógeno (\AA , °) de HMASC_{cic}.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.08	2.923(2)	165.1
N1-H1B...O2	0.86	2.02	2.703(2)	135.3
N3-H3A...O2 ⁱⁱ	0.86	1.86	2.704(3)	167.5

ⁱ -x+2, -y+1, -z+2; ⁱⁱ x+1, y, z.

A1.1.20- Estructura cristalina de la 2,3-dimetil-1-carboxamida-5-pirazolona (HMMASC_{cic}).



Figura A1.20- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HMMASC_{cic}.

Tabla A1.1.115- Datos cristalográficos y de refinado del ligando HMMASC_{cic}.

Fórmula	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	α (°)	90	Intervalo θ (°)	2.72 a 26.36
Masa Molecular	155.16	β (°)	99.99(3)	Intervalos en h, k, l	-9,9; 0,9; 0,15
T (K)	293(2)	γ (°)	90	No. reflex. medidas	6935
λ (Å)	0.71073	V (Å³)	715.5(2)	No. reflex. únicas	1826
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0980
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc} (mg/m³)	1.440	R	0.0451
a (Å)	7.6080(15)	μ (mm⁻¹)	0.111	R_w	0.1121
b (Å)	7.8773(16)	F(000)	328	G.O.F.	1.056
c (Å)	12.123(2)	Dimensiones (mm)	0.50 x 0.10 x 0.07		

Tabla A1.1.116- Distancias interatómicas (Å) de HMMASC_{cic}.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.322(3)	C2-C3	1.370(3)	C3-C6	1.492(3)	N3-C2	1.343(3)
C1-N2	1.407(3)	C2-C5	1.489(3)	N2-C4	1.410(2)	O2-C4	1.256(2)
C1-O1	1.222(2)	C3-C4	1.408(3)	N2-N3	1.376(2)		

Tabla A1.1.117- Ángulos de enlace (°) de HMMASC_{cic}.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N2-C4	131.00(16)	C4-C3-C6	124.90(18)	N3-N2-C4	108.78(15)
C2-C3-C4	107.37(17)	N1-C1-N2	114.06(17)	O1-C1-N1	127.01(19)
C2-C3-C6	127.7(2)	N3-C2-C3	110.58(18)	O1-C1-N2	118.91(18)
C2-N3-N2	107.72(16)	N3-C2-C5	120.33(18)	O2-C4-C3	132.79(18)
C3-C2-C5	129.08(19)	N3-N2-C1	120.14(15)	O2-C4-N2	121.68(17)
C3-C4-N2	105.53(16)				

Tabla A1.1.118- Coordenadas atómicas (x 10⁴) y factores isotrópicos de temperatura (Å² x 10³) de HMMASC_{cic}.

	x	y	z	U(eq)
C1	2366(3)	1188(3)	5018(2)	34(1)
C2	6474(2)	3334(2)	5724(2)	32(1)
C3	6469(3)	3246(2)	4595(2)	33(1)
C4	4910(3)	2373(2)	4109(2)	33(1)
C5	7826(3)	4107(3)	6619(2)	46(1)
C6	7818(3)	3956(4)	3962(2)	46(1)
N1	1540(3)	681(2)	4023(2)	42(1)
N2	4026(2)	1969(2)	5005(1)	34(1)
N3	5028(2)	2559(2)	5985(1)	36(1)

O1	1822(2)	1075(2)	5906(1)	49(1)
O2	4286(2)	1953(2)	3119(1)	45(1)

Tabla A1.1.119- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HMMASC_{cic}.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	33(1)	39(1)	30(1)	3(1)	8(1)	1(1)
C2	30(1)	36(1)	31(1)	0(1)	7(1)	3(1)
C3	31(1)	38(1)	31(1)	2(1)	11(1)	3(1)
C4	33(1)	42(1)	25(1)	2(1)	10(1)	3(1)
C5	42(1)	59(2)	36(1)	-4(1)	5(1)	-8(1)
C6	40(1)	57(2)	46(1)	1(1)	21(1)	-6(1)
N1	37(1)	61(1)	30(1)	-3(1)	8(1)	-11(1)
N2	31(1)	48(1)	23(1)	0(1)	7(1)	-3(1)
N3	35(1)	50(1)	23(1)	-2(1)	8(1)	-5(1)
O1	44(1)	74(1)	31(1)	-1(1)	14(1)	-19(1)
O2	45(1)	70(1)	23(1)	-3(1)	10(1)	-8(1)

Tabla A1.1.120- Enlaces de hidrógeno (\AA , °) de HMMASC_{cic}.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1 ⁱ	0.89(3)	2.04(3)	2.922(2)	172(2)
N1-H1B...O2	0.90(2)	1.97(2)	2.713(2)	137.9(19)
N3-H3...O2 ⁱⁱ	0.93(3)	1.87(3)	2.769(2)	162(2)

ⁱ -x, -y, -z+1; ⁱⁱ x, -y+1/2, z+1/2.

A1.1.21- Estructura cristalina de la 3-etil-2-metil-1-carboxamida-5-pirazolona (HEMASC_{cic}).

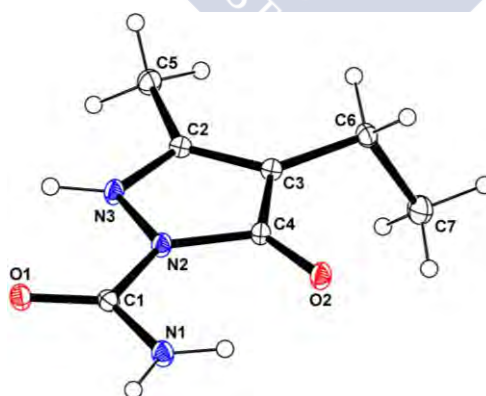


Figura A1.21- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HEMASC_{cic}.

Tabla A1.1.121- Datos cristalográficos y de refinado del ligando HEMASC_{cic}.

Fórmula	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₂	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.16 a 26.37
Masa Molecular	169.19	β (°)	97.511(5)	Intervalos en h, k, l	-23,23; 0,8; 0,14

T (K)	120.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	6876
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1611.7(14)	No. reflex. únicas	1776
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	8	R_{int}	0.0211
Grupo Espacial	C2/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.395	R	0.0328
a (Å)	19.036(5)	μ (mm⁻¹)	0.105	R_w	0.0891
b (Å)	7.120(5)	F(000)	720	G.O.F.	1.060
c (Å)	11.994(5)	Dimensiones (mm)	0.73 x 0.33 x 0.23		

Tabla A1.1.122- Distancias interatómicas (Å) de HEMASC_{cic}.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.3299(15)	C2-C3	1.3776(16)	C3-C6	1.4990(16)	N2-N3	1.3758(13)
C1-N2	1.4096(16)	C2-C5	1.4909(17)	C6-C7	1.5279(17)	N3-C2	1.3443(16)
C1-O1	1.2271(14)	C3-C4	1.4190(18)	N2-C4	1.4021(14)	O2-C4	1.2556(14)

Tabla A1.1.123- Ángulos de enlace (°) de HEMASC_{cic}.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N2- C4	131.11(9)	C3-C6-C7	113.43(10)	N3-N2-C4	109.09(10)
C1-N2- N3	119.79(9)	C4-C3-C6	123.83(10)	O1-C1-N1	127.03(11)
C2-C3-C4	107.04(10)	N1-C1-N2	113.85(10)	O1-C1-N2	119.11(10)
C2-C3-C6	129.12(11)	N2-C4-C3	105.59(9)	O2-C4-C3	132.18(10)
C2-N3-N2	107.93(10)	N3-C2-C3	110.35(10)	O2-C4-N2	122.22(11)
C3-C2-C5	129.99(11)	N3-C2-C5	119.66(10)		

Tabla A1.1.124- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura (Å² $\times 10^3$) de HEMASC_{cic}.

	x	y	z	U(eq)
C1	5499(1)	-2533(2)	438(1)	17(1)
C2	6331(1)	1903(2)	505(1)	17(1)
C3	6341(1)	1720(2)	1651(1)	17(1)
C4	6021(1)	-31(2)	1840(1)	17(1)
C5	6588(1)	3469(2)	-161(1)	22(1)
C6	6614(1)	3061(2)	2570(1)	19(1)
C7	7323(1)	2466(2)	3220(1)	29(1)
N1	5377(1)	-3623(2)	1293(1)	21(1)
N2	5828(1)	-812(1)	771(1)	18(1)
N3	6027(1)	391(1)	-28(1)	19(1)
O1	5365(1)	-2891(1)	-568(1)	20(1)
O2	5913(1)	-864(1)	2725(1)	22(1)

Tabla A1.1.125- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HEMASC_{cic}.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	16(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C2	18(1)	16(1)	17(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C3	18(1)	17(1)	16(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C4	19(1)	19(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C5	28(1)	19(1)	18(1)	2(1)	4(1)	-3(1)
C6	23(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C7	28(1)	30(1)	26(1)	-6(1)	-5(1)	1(1)
N1	27(1)	18(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-5(1)
N2	24(1)	17(1)	13(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
N3	27(1)	18(1)	12(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
O1	26(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
O2	32(1)	21(1)	14(1)	1(1)	3(1)	-4(1)

Tabla A1.1.126- Enlaces de hidrógeno (\AA , °) de HEMASC_{cic}.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O2	0.872(18)	2.011(18)	2.7183(17)	137.4(15)
N1-H1B...O1 ⁱ	0.872(19)	2.064(19)	2.931(2)	172.5(15)
N3-H3...O2 ⁱⁱ	0.894(17)	1.862(17)	2.6963(17)	154.3(15)

ⁱ -x+1, -y, 1-z; ⁱⁱ x, 1-y, z-1/2.

A1.1.22- Estructura cristalina de la 2-etil-1-carboxamida-5-pirazolona (HPMASC_{cic}).

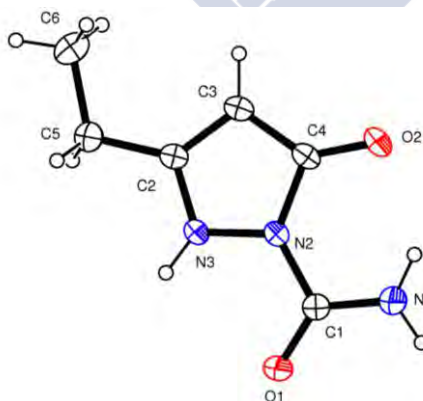


Figura A1.22- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HPMASC_{cic}.

Tabla A1.1.127- Datos cristalográficos y de refinado del ligando HPMASC_{cic}.

Fórmula	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	α (°)	82.760(4)	Intervalo θ (°)	2.35 a 26.37
---------	---	--------------	-----------	------------------------	--------------

Masa Molecular	155.16	β (°)	77.596(4)	Intervalos en h, k, l	-7,7; -9,9; 0,11
T (K)	293(2)	γ (°)	70.324(4)	No. reflex. medidas	4257
λ (Å)	0.71073	V (Å³)	374.18(15)	No. reflex. únicas	1514
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R_{int}	0.0253
Grupo Espacial	P-1	D_{calc} (mg/m³)	1.377	R	0.0366
a (Å)	5.9647(14)	μ (mm⁻¹)	0.106	R_w	0.0935
b (Å)	7.6922(18)	F(000)	164	G.O.F.	1.033
c (Å)	8.883(2)	Dimensiones (mm)	0.31 x 0.22 x 0.13		

Tabla A1.1.128- Distancias interatómicas (Å) de HPMASC_{cic}.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.3189(19)	C2-C3	1.365(2)	C5-C6	1.515(2)	N3-C2	1.3334(19)
C1-N2	1.4071(19)	C2-C5	1.490(2)	N2-C4	1.3991(18)	O2-C4	1.2479(18)
C1-O1	1.2222(17)	C3-C4	1.408(2)	N2-N3	1.3726(17)		

Tabla A1.1.129- Ángulos de enlace (°) de HPMASC_{cic}.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N2-C4	130.57(12)	C3-C2-C5	130.83(14)	N3-N2-C4	109.04(12)
C1-N2-N3	120.11(11)	N1-C1-N2	114.19(13)	O1-C1-N1	126.94(14)
C2-C3-C4	108.78(13)	N2-C4-C3	104.42(12)	O1-C1-N2	118.87(13)
C2-C5-C6	113.96(14)	N3-C2-C3	109.14(13)	O2-C4-C3	134.24(14)
C2-N3-N2	108.56(11)	N3-C2-C5	120.03(12)	O2-C4-N2	121.34(14)

Tabla A1.1.130- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura (Å² $\times 10^3$) de HPMASC_{cic}.

	x	y	z	U(eq)
C1	799(3)	8815(2)	2968(2)	41(1)
C2	3378(3)	7288(2)	-783(2)	39(1)
C3	1150(3)	7119(2)	-709(2)	47(1)
C4	-264(3)	7622(2)	753(2)	43(1)
C5	5560(3)	6885(2)	-2034(2)	48(1)
C6	5267(4)	6085(3)	-3426(2)	61(1)
N1	-1359(2)	8920(2)	3794(2)	54(1)
N2	1259(2)	8089(2)	1515(1)	40(1)
N3	3436(2)	7911(2)	538(1)	43(1)
O1	2375(2)	9261(2)	3345(1)	54(1)
O2	-2366(2)	7691(2)	1398(1)	62(1)

Tabla A1.1.131- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HPMASC_{cic}.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	45(1)	81(1)	48(1)	-25(1)	-3(1)	-30(1)
O2	35(1)	101(1)	62(1)	-25(1)	-4(1)	-32(1)
N1	43(1)	79(1)	47(1)	-23(1)	3(1)	-29(1)
N2	30(1)	55(1)	41(1)	-14(1)	-4(1)	-17(1)
N3	30(1)	63(1)	42(1)	-16(1)	-3(1)	-22(1)
C1	38(1)	48(1)	40(1)	-11(1)	-5(1)	-15(1)
C2	38(1)	44(1)	38(1)	-6(1)	-10(1)	-15(1)
C3	40(1)	64(1)	44(1)	-13(1)	-12(1)	-21(1)
C4	33(1)	54(1)	49(1)	-11(1)	-12(1)	-18(1)
C5	43(1)	59(1)	43(1)	-8(1)	-2(1)	-21(1)
C6	68(1)	71(1)	43(1)	-15(1)	-4(1)	-21(1)

Tabla A1.1.132- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de HPMASC_{cic}.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.06	2.9070(18)	167.4
N1-H1B...O2	0.86	2.01	2.6878(18)	135.6
N3-H3N...O2 ⁱⁱ	0.86	1.90	2.7175(17)	157.3

ⁱ -x, -y+2, -z+2; ⁱⁱ x+1, y, z

A1.1.23- Estructura cristalina de la 3-(bencil)-2-metil-1-carboxamida-5-pirazolona (HBMASC_{cic}).

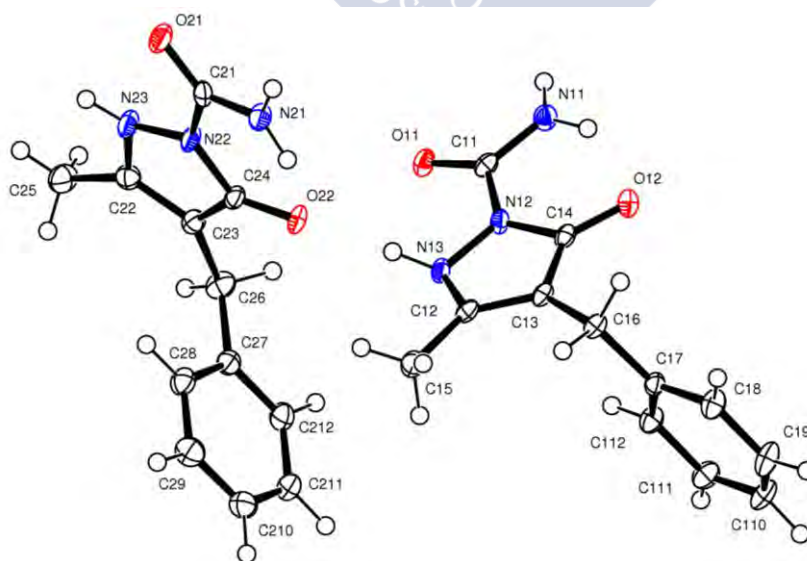


Figura A1.23- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HBMASC_{cic}.

Tabla A1.1.133- Datos cristalográficos y de refinado del ligando HBMA_{SC}_{cic}.

Fórmula	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂	α (°)	86.401(5)	Intervalo θ (°)	1.45 a 26.37
Masa Molecular	231.25	β (°)	89.313(5)	Intervalos en h, k, l	-6,6; -17,17; -16,17
T (K)	100.0(1)	γ (°)	84.076(5)	No. reflex. medidas	15433
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1117.7(11)	No. reflex. únicas	4523
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	4	R_{int}	0.0378
Grupo Espacial	P-1	D_{calc.} (mg/m³)	1.374	R	0.0452
a (Å)	5.551(5)	μ (mm⁻¹)	0.097	R_w	0.1043
b (Å)	14.143(5)	F(000)	488	G.O.F.	1.023
c (Å)	14.342(5)	Dimensiones (mm)	0.42 x 0.16 x 0.02		

Tabla A1.1.134- Distancias interatómicas (Å) de HBMA_{SC}_{cic}.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.330(3)	C15-H15B	0.9600	C211-C212	1.385(3)	C26-H26B	1.01(2)
C11-N12	1.404(2)	C15-H15C	0.9600	C211-H211	0.99(2)	C27-C212	1.392(3)
C11-O11	1.228(2)	C16-C17	1.518(3)	C212-H212	1.01(2)	C27-C28	1.389(3)
C110-C111	1.377(3)	C16-H16A	0.99(2)	C22-C23	1.379(3)	C28-C29	1.383(3)
C110-H110	0.97(2)	C16-H16B	0.98(2)	C22-C25	1.492(3)	C28-H28	0.96(2)
C111-C112	1.396(3)	C17-C112	1.386(3)	C22-N23	1.354(3)	C29-C210	1.381(3)
C111-H111	0.97(2)	C17-C18	1.393(3)	C23-C24	1.417(3)	C29-H29	1.01(3)
C112-H112	0.97(2)	C18-C19	1.383(3)	C23-C26	1.499(3)	N11-H11A	0.91(3)
C12-C13	1.370(3)	C18-H18	0.97(2)	C24-N22	1.400(2)	N11-H11B	0.91(2)
C12-C15	1.488(3)	C19-C110	1.390(3)	C24-O22	1.254(2)	N12-N13	1.391(2)
C12-N13	1.364(2)	C19-H19	0.95(2)	C25-H25A	0.9600	N13-H13	0.90(2)
C13-C14	1.433(3)	C21-N21	1.318(3)	C25-H25B	0.9600	N21-H21A	0.91(3)
C13-C16	1.499(3)	C21-N22	1.410(3)	C25-H25C	0.9600	N21-H21B	0.94(2)
C14-N12	1.399(2)	C21-O21	1.233(2)	C26-C27	1.523(3)	N22-N23	1.382(2)
C14-O12	1.249(2)	C210-C211	1.383(3)	C26-H26A	1.02(2)	N23-H23	0.94(3)
C15-H15A	0.9600	C210-H210	0.98(2)				

Tabla A1.1.135- Ángulos de enlace (°) de HBMA_{SC}_{cic}.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	115.4(15)	C19-C18-H18	119.8(11)	C29-C28-C27	121.3(2)
C11-N11-H11B	120.1(15)	C21-N21-H21A	120.0(17)	C29-C28-H28	119.9(13)
C110-C111-C112	120.1(2)	C21-N21-H21B	119.3(14)	H11B-N11-H11A	124(2)
C110-C111-H111	122.0(12)	C210-C211-C212	120.6(2)	H15A-C15-H15B	109.5
C110-C19-H19	121.6(14)	C210-C211-H211	119.5(14)	H15A-C15-H15C	109.5

C111-C110-C19	119.66(19)	C210-C29-C28	120.1(2)	H15B-C15-H15C	109.5
C111-C110-H110	119.8(12)	C210-C29-H29	121.3(13)	H16A-C16-H16B	106.3(17)
C111-C112-H112	119.4(12)	C211-C210-H210	123.2(13)	H21B-N21-H21A	121(2)
C112-C111-H111	117.9(12)	C211-C212-C27	120.6(2)	H25A-C25-H25B	109.5
C112-C17-C16	122.76(17)	C211-C212-H212	121.1(12)	H25A-C25-H25C	109.5
C112-C17-C18	118.83(18)	C212-C211-H211	119.9(14)	H25B-C25-H25C	109.5
C12-C13-C14	107.22(16)	C212-C27-C26	120.72(19)	H26B-C26-H26A	104.3(18)
C12-C13-C16	129.49(18)	C22-C23-C24	107.33(17)	N11-C11-N12	113.22(17)
C12-C15-H15A	109.5	C22-C23-C26	129.63(19)	N12-C14-C13	105.27(16)
C12-C15-H15B	109.5	C22-C25-H25A	109.5	N12-N13-H13	118.1(15)
C12-C15-H15C	109.5	C22-C25-H25B	109.5	N13-C12-C13	110.85(17)
C12-N13-H13	118.9(15)	C22-C25-H25C	109.5	N13-C12-C15	118.14(17)
C12-N13-N12	106.52(15)	C22-N23-H23	128.5(16)	N13-N12-C11	119.75(15)
C13-C12-C15	131.01(17)	C22-N23-N22	107.84(15)	N13-N12-C14	109.87(15)
C13-C16-C17	116.36(17)	C23-C22-C25	131.03(19)	N21-C21-N22	114.80(17)
C13-C16-H16A	107.7(11)	C23-C26-C27	113.59(18)	N22-C24-C23	105.88(16)
C13-C16-H16B	107.0(12)	C23-C26-H26A	109.8(13)	N22-N23-H23	116.7(17)
C14-C13-C16	123.23(17)	C23-C26-H26B	108.7(13)	N23-C22-C23	109.80(17)
C14-N12-C11	130.28(16)	C24-C23-C26	123.04(18)	N23-C22-C25	119.17(17)
C17-C112-C111	120.56(18)	C24-N22-C21	131.21(16)	N23-N22-C21	119.86(15)
C17-C112-H112	120.0(12)	C27-C212-H212	118.2(12)	N23-N22-C24	108.83(15)
C17-C16-H16A	110.7(12)	C27-C26-H26A	108.1(12)	O11-C11-N11	126.78(18)
C17-C16-H16B	108.2(11)	C27-C26-H26B	112.0(12)	O11-C11-N12	119.99(17)
C17-C18-H18	119.5(11)	C27-C28-H28	118.7(13)	O12-C14-C13	131.08(17)
C18-C17-C16	118.37(18)	C28-C27-C212	118.07(18)	O12-C14-N12	123.64(17)
C18-C19-C110	120.18(19)	C28-C27-C26	121.20(18)	O21-C21-N21	126.46(19)
C18-C19-H19	118.2(14)	C28-C29-H29	118.6(13)	O21-C21-N22	118.74(17)
C19-C110-H110	120.5(12)	C29-C210-C211	119.3(2)	O22-C24-C23	131.56(18)
C19-C18-C17	120.7(2)	C29-C210-H210	117.5(13)	O22-C24-N22	122.56(17)

Tabla A1.1.136- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de HBMASC_{cic}.

	x	y	z	U(eq)
C11	-7089(3)	10205(1)	-833(1)	16(1)
C110	-2772(4)	14468(2)	-4055(2)	26(1)
C111	-4131(4)	13705(2)	-3999(1)	22(1)
C112	-3422(4)	12907(1)	-3405(1)	20(1)

C12	-2190(3)	10393(1)	-2406(1)	16(1)
C13	-2167(3)	11270(1)	-2055(1)	16(1)
C14	-4123(3)	11376(1)	-1395(1)	15(1)
C15	-530(4)	9885(1)	-3075(1)	22(1)
C16	-434(4)	12005(1)	-2247(1)	17(1)
C17	-1349(3)	12872(1)	-2870(1)	16(1)
C18	7(4)	13649(1)	-2931(2)	22(1)
C19	-688(4)	14438(2)	-3521(2)	27(1)
C21	139(4)	6639(1)	-200(1)	18(1)
C210	-1912(4)	8172(2)	-5179(2)	28(1)
C211	-4123(4)	8662(2)	-4976(2)	28(1)
C212	-5450(4)	8383(2)	-4201(1)	24(1)
C22	-4511(4)	5904(1)	-1572(1)	20(1)
C23	-4527(3)	6813(1)	-1982(1)	18(1)
C24	-2757(3)	7267(1)	-1524(1)	17(1)
C25	-5917(4)	5102(2)	-1788(2)	27(1)
C26	-6052(4)	7293(2)	-2765(2)	24(1)
C27	-4586(4)	7605(1)	-3614(1)	19(1)
C28	-2369(4)	7117(2)	-3831(1)	22(1)
C29	-1044(4)	7395(2)	-4604(2)	26(1)
N11	-7831(3)	10794(1)	-177(1)	19(1)
N12	-5229(3)	10532(1)	-1400(1)	16(1)
N13	-4109(3)	9950(1)	-2059(1)	17(1)
N21	1308(3)	7403(1)	-312(1)	20(1)
N22	-1715(3)	6590(1)	-854(1)	19(1)
N23	-2914(3)	5782(1)	-858(1)	21(1)
O11	-7838(2)	9437(1)	-964(1)	19(1)
O12	-4842(2)	12050(1)	-905(1)	19(1)
O21	530(3)	5982(1)	403(1)	26(1)
O22	-2116(2)	8091(1)	-1635(1)	21(1)

Tabla A1.1.137- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HBMASC_{cic}.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	13(1)	15(1)	19(1)	4(1)	-3(1)	1(1)
C110	28(1)	16(1)	31(1)	9(1)	-2(1)	2(1)
C111	20(1)	22(1)	25(1)	4(1)	-3(1)	1(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C112	20(1)	16(1)	24(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
C12	16(1)	14(1)	18(1)	5(1)	-2(1)	1(1)
C13	16(1)	12(1)	18(1)	3(1)	-3(1)	1(1)
C14	16(1)	12(1)	18(1)	3(1)	-5(1)	0(1)
C15	23(1)	18(1)	24(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C16	15(1)	14(1)	20(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)
C17	17(1)	12(1)	18(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C18	19(1)	17(1)	29(1)	1(1)	-3(1)	-3(1)
C19	26(1)	14(1)	40(1)	4(1)	-3(1)	-5(1)
C21	23(1)	12(1)	20(1)	-3(1)	0(1)	2(1)
C210	36(1)	25(1)	23(1)	-3(1)	5(1)	-8(1)
C211	42(1)	17(1)	23(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C212	27(1)	19(1)	24(1)	-1(1)	-2(1)	3(1)
C22	20(1)	20(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C23	17(1)	17(1)	20(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C24	19(1)	12(1)	19(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C25	31(1)	25(1)	26(1)	1(1)	-3(1)	-11(1)
C26	19(1)	26(1)	25(1)	4(1)	-2(1)	1(1)
C27	20(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	-4(1)	-4(1)
C28	22(1)	19(1)	24(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
C29	22(1)	29(1)	27(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
N11	19(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	-3(1)
N12	16(1)	10(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N13	20(1)	10(1)	20(1)	0(1)	3(1)	0(1)
N21	22(1)	15(1)	23(1)	0(1)	-4(1)	-2(1)
N22	24(1)	10(1)	22(1)	2(1)	-5(1)	-4(1)
N23	27(1)	12(1)	24(1)	1(1)	-6(1)	-4(1)
O11	20(1)	13(1)	25(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
O12	20(1)	14(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
O21	36(1)	14(1)	26(1)	3(1)	-10(1)	-2(1)
O22	25(1)	9(1)	27(1)	2(1)	-2(1)	0(1)

Tabla A1.1.138- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de HBMA_{SC}cic.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O12	0.91(3)	1.94(2)	2.708(2)	142(2)
N11-H11B...O11 ⁱ	0.91(2)	2.02(2)	2.926(3)	173(2)

N13-H13...O22	0.90(2)	1.93(3)	2.778(2)	156(2)
N21-H21A...O11 ⁱⁱ	0.91(3)	2.42(3)	3.050(2)	126(2)
N21-H21A...O22	0.91(3)	2.07(3)	2.763(3)	132(2)
N21-H21B...O12 ⁱⁱⁱ	0.94(2)	1.91(3)	2.838(3)	168(2)
N23-H23...O21 ^{iv}	0.94(3)	1.82(3)	2.745(2)	166(2)

ⁱ -x-1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ x+1, y, z; ⁱⁱⁱ -x, -y+2, -z; ^{iv} -x, -y+1, -z.

A1.1.24- Estructura cristalina de la 3-(2-hidroxi-etil)-1-carboxamida-5-pirazolona (H₂ABLSC_{cic}).

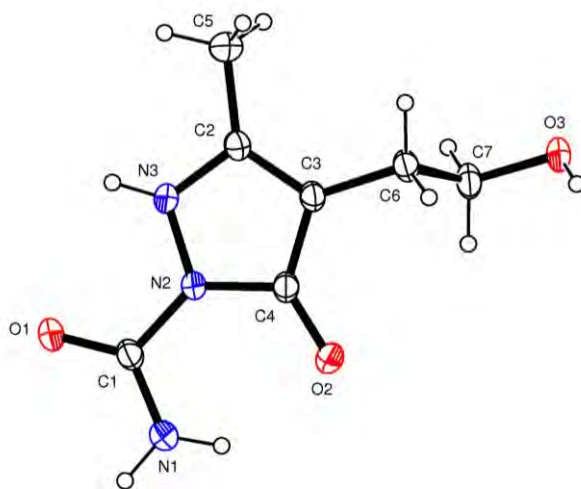


Figura A1.24- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando H₂ABLSC_{cic}.

Tabla A1.1.139- Datos cristalográficos y de refinado del ligando H₂ABLSC_{cic}.

Fórmula	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₃	α (°)	60.450(4)	Intervalo θ (°)	2.83 a 26.37
Masa Molecular	185.19	β (°)	71.248(5)	Intervalos en h, k, l	-8,9; -8,10; 0,10
T (K)	293(2)	γ (°)	83.213(5)	No. reflex. medidas	4888
λ (Å)	0.71073	V (Å ³)	426.9(2)	No. reflex. únicas	1749
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R _{int}	0.0201
Grupo Espacial	P-1	D _{calc.} (mg/m ³)	1.441	R	0.0407
a (Å)	7.542(2)	μ (mm ⁻¹)	0.114	R _w	0.112
b (Å)	8.285(2)	F(000)	196	G.O.F.	1.069
c (Å)	8.303(2)	Dimensiones (mm)	0.32 x 0.31 x 0.18		

Tabla A1.1.140- Distancias interatómicas (Å) de H₂ABLSC_{cic}.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.319(2)	C2-C5	1.485(3)	C6-C7	1.509(2)	N3-C2	1.346(2)
C1-N2	1.407(2)	C3-C4	1.418(2)	N2-C4	1.400(2)	O2-C4	1.253(2)
C1-O1	1.221(2)	C3-C6	1.495(2)	N2-N3	1.375(2)	O3-C7	1.430(2)

C2-C3 1.371(2)

Tabla A1.1.141- Ángulos de enlace (°) de H₂ABLSC_{cic}.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N2-C4	131.53(15)	C3-C6-C7	113.22(14)	N3-N2-C4	109.05(13)
C1-N2-N3	119.39(13)	C4-C3-C6	124.18(15)	O1-C1-N1	127.02(16)
C2-C3-C4	107.35(14)	N1-C1-N2	114.52(15)	O1-C1-N2	118.46(16)
C2-C3-C6	128.46(16)	N2-C4-C3	105.42(14)	O2-C4-C3	131.77(15)
C2-N3-N2	107.91(13)	N3-C2-C3	110.16(15)	O2-C4-N2	122.80(15)
C3-C2-C5	130.29(16)	N3-C2-C5	119.55(15)	O3-C7-C6	111.65(14)

Tabla A1.1.142- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de H₂ABLSC_{cic}.

	x	y	z	U(eq)
C1	3837(2)	2433(2)	-356(2)	34(1)
C2	1702(2)	6019(2)	597(2)	35(1)
C3	2672(2)	7140(2)	-1317(2)	33(1)
C4	3644(2)	5970(2)	-2073(2)	33(1)
C5	486(3)	6504(3)	2086(3)	50(1)
C6	2756(3)	9214(2)	-2467(2)	38(1)
C7	1700(3)	9935(2)	-3940(3)	40(1)
N1	4969(2)	2520(2)	-1985(2)	44(1)
N2	3205(2)	4158(2)	-518(2)	34(1)
N3	1967(2)	4222(2)	1076(2)	38(1)
O1	3309(2)	1041(2)	1226(2)	47(1)
O2	4688(2)	6321(2)	-3737(2)	45(1)
O3	1878(2)	11917(2)	-5068(2)	44(1)

Tabla A1.1.143- Factores anisotrópicos de temperatura (Å^2) de H₂ABLSC_{cic}.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	41(1)	25(1)	36(1)	-13(1)	-13(1)	3(1)
C2	42(1)	29(1)	31(1)	-12(1)	-14(1)	8(1)
C3	42(1)	26(1)	29(1)	-10(1)	-14(1)	4(1)
C4	42(1)	26(1)	29(1)	-10(1)	-12(1)	1(1)
C5	58(1)	47(1)	39(1)	-22(1)	-9(1)	14(1)
C6	53(1)	24(1)	34(1)	-11(1)	-17(1)	4(1)
C7	50(1)	26(1)	35(1)	-6(1)	-16(1)	2(1)
N1	61(1)	29(1)	36(1)	-15(1)	-9(1)	6(1)
N2	44(1)	24(1)	27(1)	-9(1)	-8(1)	4(1)

N3	47(1)	27(1)	26(1)	-7(1)	-7(1)	6(1)
O1	60(1)	26(1)	37(1)	-8(1)	-6(1)	6(1)
O2	62(1)	32(1)	28(1)	-12(1)	-3(1)	-1(1)
O3	55(1)	27(1)	33(1)	-4(1)	-12(1)	7(1)

Tabla A1.1.144- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de H₂ABLSC_{cic}.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N3-H3...O3 ⁱ	0.85(2)	1.95(2)	2.786(2)	166(2)
N1-H1A...O1 ⁱⁱ	0.89(3)	2.06(3)	2.928(2)	166(2)
N1-H1B...O2	0.88(2)	2.10(2)	2.757(2)	131.1(18)
N1-H1B...O2 ⁱⁱⁱ	0.88(2)	2.57(2)	3.116(2)	121.0(17)
O3-H3...O2 ^{iv}	0.82	2.02	2.763(2)	151.0

ⁱ x, y-1, z+1; ⁱⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z; ^{iv} -x+1, -y+2, -z.

A1.1.25- Estructura cristalina de la semicarabazona del 2-cetobutirato de metilo (HCBSC-Me·1/4H₂O).

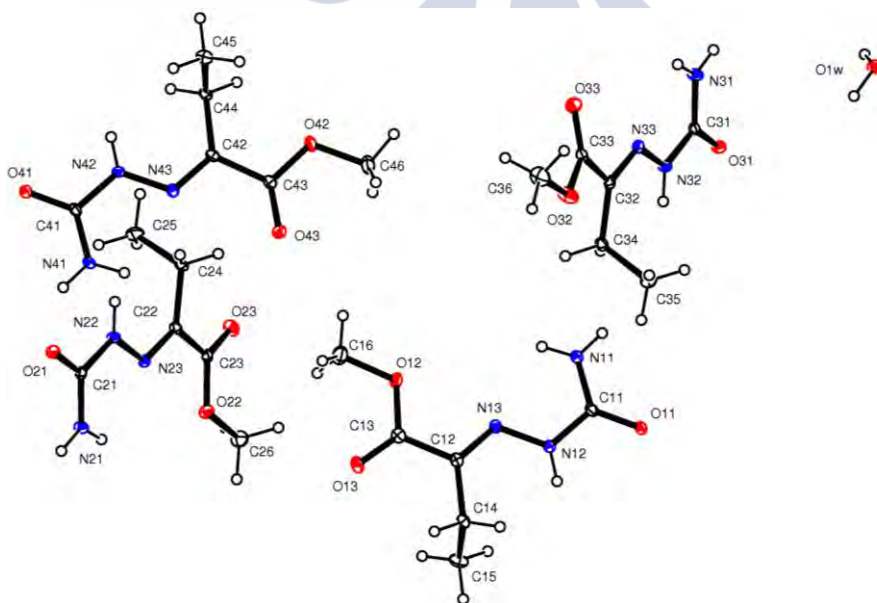


Figura A1.25- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HCBSC-Me·1/4H₂O.

Tabla A1.1.145- Datos cristalográficos y de refinado del ligando HCBSC-Me·1/4H₂O.

Fórmula	C ₂₄ H ₄₆ N ₁₂ O ₁₃	α (°)	82.226(4)	Intervalo θ (°)	2.10 a 26.49
Masa Molecular	710.73	β (°)	75.444(4)	Intervalos en h, k, l	-9,10; -17,17; 0,19
T (K)	100.0(1)	γ (°)	76.277(4)	No. reflex. medidas	27360
λ (Å)	0.71073	v (Å³)	1690.6(7)	No. reflex. únicas	6966
Sistema Cristalino	Triclinico	Z	2	R_{int}	0.0332

Grupo Espacial	P-1	D_{calc} (mg/m ³)	1.396	R	0.0523
a (Å)	8.255(2)	μ (mm ⁻¹)	0.114	R_w	0.1501
b (Å)	14.142(3)	F(000)	756	G.O.F.	1.116
c (Å)	15.451(4)	Dimensiones (mm)	0.61 x 0.51 x 0.12		

Tabla A1.1.146- Distancias interatómicas (Å) de HCBSC-Me·1/4H₂O.

Enlaces	Distancia	Enlaces	Distancia	Enlaces	Distancia	Enlaces	Distancia
C11-O11	1.237(2)	C22-C24	1.500(2)	C34-H34B	0.9700	C45-H45B	0.9600
C11-N11	1.334(2)	C23-O23	1.216(2)	C35-H35A	0.9600	C45-H45C	0.9600
C11-N12	1.375(2)	C23-O22	1.322(2)	C35-H35B	0.9600	C46-O42	1.440(2)
C12-N13	1.287(2)	C24-C25	1.525(3)	C35-H35C	0.9600	C46-H46A	0.9600
C12-C13	1.492(3)	C24-H24A	0.9700	C36-O32	1.437(2)	C46-H46B	0.9600
C12-C14	1.501(3)	C24-H24B	0.9700	C36-H36A	0.9600	N11-H11B	0.8600
C13-O13	1.212(2)	C25-H25A	0.9600	C36-H36B	0.9600	N12-N13	1.360(2)
C13-O12	1.329(2)	C25-H25B	0.9600	C36-H36C	0.9600	N12-H12	0.8600
C14-C15	1.529(3)	C25-H25C	0.9600	C41-O41	1.241(2)	N21-H21A	0.8600
C14-H14A	0.9700	C26-O22	1.448(2)	C41-N41	1.323(2)	N21-H21B	0.8600
C14-H14B	0.9700	C26-H26A	0.9600	C41-N42	1.382(2)	N22-N23	1.358(2)
C15-H15A	0.9600	C26-H26B	0.9600	C42-N43	1.287(2)	N22-H22	0.8600
C15-H15B	0.9600	C26-H26C	0.9600	C42-C43	1.494(3)	N31-H31A	0.8600
C15-H15C	0.9600	C31-O31	1.237(2)	C42-C44	1.501(2)	N31-H31B	0.8600
C16-O12	1.452(2)	C31-N31	1.334(2)	C43-O43	1.210(2)	N32-N33	1.363(2)
C16-H16A	0.9600	C31-N32	1.372(2)	C43-O42	1.329(2)	N32-H32	0.8600
C16-H16B	0.9600	C32-N33	1.283(2)	C44-C45	1.528(3)	N41-H41A	0.8600
C16-H16C	0.9600	C32-C34	1.499(3)	C44-H44A	0.9700	N41-H41B	0.8600
C21-O21	1.246(2)	C32-C33	1.505(3)	C44-H44B	0.9700	N42-N43	1.355(2)
C21-N21	1.323(2)	C33-O33	1.211(2)	C45-H45A	0.9600	N42-H42	0.8600
C21-N22	1.382(2)	C33-O32	1.327(2)	C46-H46C	0.9600	O1W-H2W	1.03(5)
C22-N23	1.284(2)	C34-C35	1.531(3)	N11-H11A	0.8600	O1W-H1W	0.90(4)
C22-C23	1.490(2)	C34-H34A	0.9700				

Tabla A1.1.147- Ángulos de enlace (°) de HCBSC-Me·1/4H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C42-C44-H44B	109.3	N21-C21-N22	117.08(16)
C11-N11-H11B	120.0	C42-N43-N42	118.68(16)	N23-C22-C23	116.12(16)
C11-N12-H12	120.5	C43-C42-C44	120.76(16)	N23-C22-C24	126.98(17)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C12-C14-C15	112.33(15)	C43-O42-C46	116.26(15)	N23-N22-C21	118.14(15)
C12-C14-H14A	109.1	C44-C45-H45A	109.5	N23-N22-H22	120.9
C12-C14-H14B	109.1	C44-C45-H45B	109.5	N31-C31-N32	117.51(16)
C12-N13-N12	118.75(16)	C44-C45-H45C	109.5	N33-C32-C33	112.91(16)
C13-C12-C14	117.27(16)	C45-C44-H44A	109.3	N33-C32-C34	127.53(17)
C13-O12-C16	116.03(15)	C45-C44-H44B	109.3	N33-N32-C31	119.22(15)
C14-C15-H15A	109.5	H11A-N11-H11B	120.0	N33-N32-H32	120.4
C14-C15-H15B	109.5	H14A-C14-H14B	107.9	N41-C41-N42	117.94(16)
C14-C15-H15C	109.5	H15A-C15-H15B	109.5	N43-C42-C43	112.69(16)
C15-C14-H14A	109.1	H15A-C15-H15C	109.5	N43-C42-C44	126.53(17)
C15-C14-H14B	109.1	H15B-C15-H15C	109.5	N43-N42-C41	119.08(15)
C21-N21-H21A	120.0	H16A-C16-H16B	109.5	N43-N42-H42	120.5
C21-N21-H21B	120.0	H16A-C16-H16C	109.5	O11-C11-N11	123.70(17)
C21-N22-H22	120.9	H16B-C16-H16C	109.5	O11-C11-N12	118.64(17)
C22-C24-C25	111.55(16)	H21A-N21-H21B	120.0	O12-C13-C12	114.25(16)
C22-C24-H24A	109.3	H24A-C24-H24B	108.0	O12-C16-H16A	109.5
C22-C24-H24B	109.3	H25A-C25-H25B	109.5	O12-C16-H16B	109.5
C22-N23-N22	118.39(15)	H25A-C25-H25C	109.5	O12-C16-H16C	109.5
C23-C22-C24	116.82(15)	H25B-C25-H25C	109.5	O13-C13-C12	121.75(18)
C23-O22-C26	115.05(14)	H26A-C26-H26B	109.5	O13-C13-O12	124.00(18)
C24-C25-H25A	109.5	H26A-C26-H26C	109.5	O21-C21-N21	124.49(16)
C24-C25-H25B	109.5	H26B-C26-H26C	109.5	O21-C21-N22	118.44(16)
C24-C25-H25C	109.5	H2W-O1W-H1W	111(3)	O22-C23-C22	114.72(15)
C25-C24-H24A	109.3	H31A-N31-H31B	120.0	O22-C26-H26A	109.5
C25-C24-H24B	109.3	H34A-C34-H34B	107.8	O22-C26-H26B	109.5
C31-N31-H31A	120.0	H35A-C35-H35B	109.5	O22-C26-H26C	109.5
C31-N31-H31B	120.0	H35A-C35-H35C	109.5	O23-C23-C22	121.51(17)
C31-N32-H32	120.4	H35B-C35-H35C	109.5	O23-C23-O22	123.77(17)
C32-C34-C35	112.94(16)	H36A-C36-H36B	109.5	O31-C31-N31	123.90(17)
C32-C34-H34A	109.0	H36A-C36-H36C	109.5	O31-C31-N32	118.59(16)
C32-C34-H34B	109.0	H36B-C36-H36C	109.5	O32-C33-C32	109.92(16)
C32-N33-N32	118.41(16)	H41A-N41-H41B	120.0	O32-C36-H36A	109.5
C33-O32-C36	117.35(17)	H44A-C44-H44B	108.0	O32-C36-H36B	109.5
C34-C32-C33	119.56(15)	H45A-C45-H45B	109.5	O32-C36-H36C	109.5
C34-C35-H35A	109.5	H45A-C45-H45C	109.5	O33-C33-C32	124.87(17)
C34-C35-H35B	109.5	H45B-C45-H45C	109.5	O33-C33-O32	125.21(17)

C34-C35-H35C	109.5	H46A-C46-H46B	109.5	O41-C41-N41	124.39(16)
C35-C34-H34A	109.0	H46A-C46-H46C	109.5	O41-C41-N42	117.67(17)
C35-C34-H34B	109.0	H46B-C46-H46C	109.5	O42-C43-C42	111.51(16)
C41-N41-H41A	120.0	N11-C11-N12	117.66(17)	O42-C46-H46A	109.5
C41-N41-H41B	120.0	N13-C12-C13	115.58(17)	O42-C46-H46B	109.5
C41-N42-H42	120.5	N13-C12-C14	127.09(17)	O42-C46-H46C	109.5
C42-C44-C45	111.51(15)	N13-N12-C11	118.99(15)	O43-C43-C42	125.06(17)
C42-C44-H44A	109.3	N13-N12-H12	120.5	O43-C43-O42	123.43(17)

Tabla A1.1.148- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de HCBSC-Me·1/4H₂O.

	x	y	z	U(eq)
C11	7772(2)	8478(1)	3282(1)	16(1)
C12	7000(2)	9820(1)	5161(1)	15(1)
C13	6833(2)	9576(1)	6146(1)	17(1)
C14	6874(2)	10876(1)	4823(1)	16(1)
C15	8623(2)	11154(2)	4539(2)	24(1)
C16	6745(3)	8364(2)	7358(1)	28(1)
C21	-1238(2)	11089(1)	12002(1)	13(1)
C22	1566(2)	9467(1)	10476(1)	13(1)
C23	3093(2)	9514(1)	9726(1)	14(1)
C24	1039(2)	8502(1)	10705(1)	16(1)
C25	1860(3)	7891(2)	11437(2)	27(1)
C26	4812(3)	10460(2)	8714(1)	24(1)
C31	6463(2)	3757(1)	3062(1)	13(1)
C32	3573(2)	5526(1)	4415(1)	14(1)
C33	1941(2)	5505(1)	5116(1)	15(1)
C34	4253(2)	6444(1)	4203(1)	16(1)
C35	3643(3)	7095(2)	3422(1)	24(1)
C36	-520(3)	6526(2)	5919(2)	32(1)
C41	7751(2)	6266(1)	11781(1)	15(1)
C42	8017(2)	4967(1)	9937(1)	14(1)
C43	8045(2)	5279(1)	8971(1)	15(1)
C44	8108(2)	3916(1)	10284(1)	15(1)
C45	6324(2)	3698(2)	10649(1)	22(1)
C46	8071(3)	4756(2)	7585(2)	33(1)

N11	7865(2)	7590(1)	3711(1)	23(1)
N12	7518(2)	9254(1)	3785(1)	16(1)
N13	7308(2)	9087(1)	4690(1)	14(1)
N21	-543(2)	11856(1)	11695(1)	16(1)
N22	-489(2)	10238(1)	11581(1)	14(1)
N23	889(2)	10249(1)	10883(1)	13(1)
N31	5672(2)	3016(1)	3359(1)	18(1)
N32	5720(2)	4633(1)	3427(1)	15(1)
N33	4228(2)	4708(1)	4066(1)	13(1)
N41	7705(2)	7148(1)	11359(1)	18(1)
N42	7827(2)	5505(1)	11287(1)	16(1)
N43	7872(2)	5687(1)	10399(1)	14(1)
O11	7908(2)	8639(1)	2462(1)	19(1)
O12	6822(2)	8643(1)	6410(1)	19(1)
O13	6737(2)	10187(1)	6646(1)	27(1)
O1W	2586(2)	2224(1)	478(1)	22(1)
O21	-2505(2)	11085(1)	12642(1)	17(1)
O22	3379(2)	10402(1)	9471(1)	18(1)
O23	3986(2)	8783(1)	9387(1)	21(1)
O31	7814(2)	3699(1)	2481(1)	18(1)
O32	1070(2)	6410(1)	5256(1)	28(1)
O33	1496(2)	4771(1)	5495(1)	21(1)
O41	7738(2)	6075(1)	12590(1)	19(1)
O42	8017(2)	4542(1)	8529(1)	23(1)
O43	8067(2)	6098(1)	8626(1)	20(1)

Tabla A1.1.149- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HCBSC-Me·1/4H₂O.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	17(1)	18(1)	16(1)	-5(1)	-1(1)	-8(1)
C12	9(1)	18(1)	16(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
C13	12(1)	19(1)	18(1)	-4(1)	0(1)	-1(1)
C14	14(1)	16(1)	17(1)	-5(1)	-3(1)	-2(1)
C15	19(1)	19(1)	36(1)	-2(1)	-8(1)	-7(1)
C16	33(1)	30(1)	20(1)	-3(1)	-5(1)	-3(1)
C21	14(1)	11(1)	12(1)	-2(1)	-4(1)	0(1)
C22	14(1)	11(1)	15(1)	-2(1)	-5(1)	0(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C23	16(1)	13(1)	13(1)	-3(1)	-5(1)	-1(1)
C24	20(1)	10(1)	18(1)	-4(1)	-2(1)	-3(1)
C25	36(1)	14(1)	31(1)	4(1)	-13(1)	-4(1)
C26	21(1)	25(1)	24(1)	-3(1)	1(1)	-5(1)
C31	16(1)	12(1)	12(1)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
C32	15(1)	14(1)	13(1)	-3(1)	-6(1)	1(1)
C33	16(1)	14(1)	15(1)	-4(1)	-6(1)	-1(1)
C34	18(1)	14(1)	17(1)	-5(1)	-4(1)	-1(1)
C35	32(1)	17(1)	24(1)	3(1)	-10(1)	-5(1)
C36	24(1)	31(1)	34(1)	-12(1)	4(1)	-1(1)
C41	15(1)	15(1)	15(1)	-6(1)	-1(1)	-4(1)
C42	11(1)	11(1)	19(1)	-4(1)	-3(1)	-1(1)
C43	13(1)	14(1)	17(1)	-4(1)	-3(1)	-1(1)
C44	17(1)	12(1)	17(1)	-4(1)	-5(1)	-2(1)
C45	21(1)	17(1)	27(1)	-3(1)	-3(1)	-5(1)
C46	55(2)	26(1)	23(1)	-5(1)	-19(1)	-6(1)
N11	40(1)	17(1)	13(1)	-3(1)	-3(1)	-12(1)
N12	22(1)	14(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	-6(1)
N13	13(1)	16(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
N21	17(1)	11(1)	17(1)	-5(1)	3(1)	-1(1)
N22	16(1)	11(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
N23	12(1)	12(1)	13(1)	-3(1)	-2(1)	1(1)
N31	18(1)	12(1)	21(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
N32	16(1)	12(1)	15(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
N33	12(1)	15(1)	12(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
N41	30(1)	11(1)	15(1)	-4(1)	-4(1)	-7(1)
N42	23(1)	10(1)	14(1)	-1(1)	-2(1)	-5(1)
N43	13(1)	14(1)	14(1)	-3(1)	-3(1)	-2(1)
O1W	26(1)	15(1)	24(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
O11	28(1)	19(1)	13(1)	-4(1)	-1(1)	-10(1)
O13	41(1)	26(1)	16(1)	-9(1)	-2(1)	-11(1)
O12	26(1)	18(1)	13(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
O21	17(1)	15(1)	15(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
O23	19(1)	19(1)	23(1)	-9(1)	0(1)	2(1)
O22	18(1)	16(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
O31	20(1)	14(1)	18(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)

O32	18(1)	20(1)	40(1)	-15(1)	6(1)	0(1)
O33	19(1)	21(1)	22(1)	0(1)	-4(1)	-4(1)
O41	28(1)	16(1)	14(1)	-2(1)	-4(1)	-8(1)
O43	28(1)	15(1)	16(1)	0(1)	-6(1)	-4(1)
O42	39(1)	17(1)	19(1)	-4(1)	-14(1)	-3(1)

Tabla A1.1.150- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de HCBSC-Me·1/4H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1W...O43 ⁱ	0.90(4)	1.90(4)	2.784(2)	168(3)	N22-H22...O11 ^{vi}	0.86	2.06	2.899(2)	165.8
O1W-H1W...N43 ⁱ	0.90(4)	2.54(3)	3.058(2)	118(3)	N31-H31A...O21 ^{vii}	0.86	2.14	2.997(2)	172.1
O1W-H2W...O23 ⁱ	1.03(5)	1.88(5)	2.896(2)	167(4)	N31-H31B...N33	0.86	2.31	2.653(2)	104.3
N11-H11A...O41 ⁱⁱ	0.86	2.13	2.967(2)	163.1	N32-H32...O41 ⁱⁱ	0.86	2.06	2.902(2)	164.8
N11-H11B...N13	0.86	2.31	2.653(2)	104.2	N41-H41A...O11 ^{viii}	0.86	2.09	2.944(2)	169.2
N12-H12...O21 ⁱⁱⁱ	0.86	2.09	2.929(2)	166.4	N41-H41B...N43	0.86	2.32	2.661(2)	104.1
N21-H21A...O31 ^{iv}	0.86	2.05	2.908(2)	174.5	N41-H41B...O1W ⁱ	0.86	2.07	2.909(2)	166.0
N21-H21B...O1W ^v	0.86	2.11	2.900(2)	153.5	N42-H42...O31 ^{viii}	0.86	2.10	2.941(2)	164.1
N21-H21B...N23	0.86	2.27	2.625(2)	104.9					

ⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ x, y, z-1; ⁱⁱⁱ x+1, y, z-1; ^{iv} x-1, y+1, z+1; ^v x, y+1, z+1; ^{vi} x-1, y, z+1; ^{vii} x+1, y-1, z-1; ^{viii} x, y, z+1.

A1.1.26- Estructura cristalina de la semicarbazona del benzoilformiato de metilo (HBFSC-Me).

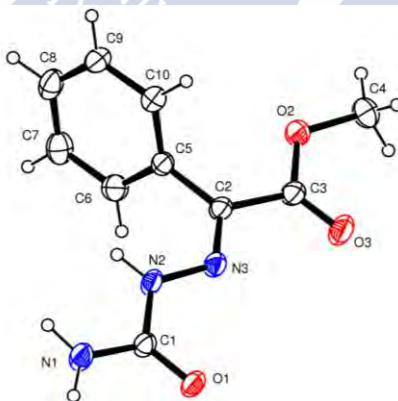


Figura A1.26- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del ligando HBFSC-Me.

Tabla A1.1.151- Datos cristalógraficos y de refinado del ligando HBFSC-Me.

Fórmula	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃	α (°)	90	Intervalo θ (°)	2.03 a 26.44
Masa Molecular	221.22	β (°)	108.79(3)	Intervalos en h, k, l	-13,12; 0,11; 0,14
T (K)	293(2)	γ (°)	90	No. reflex. medidas	9052
λ (Å)	0.71073	v (Å³)	1053.6(4)	No. reflex. únicas	2166
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0348
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.395	R	0.0406

a (Å)	10.612(2)	μ (mm ⁻¹)	0.106	R _w	0.0932
b (Å)	8.9030(18)	F(000)	464	G.O.F.	1.020
c (Å)	11.780(2)	Dimensiones (mm)	0.38 x 0.27 x 0.12		

Tabla A1.1.152- Distancias interatómicas (Å) de HBFSC-Me.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.325(2)	C4-H4B	0.93(3)	C7-H7	0.94(2)	N2-H2	0.86(2)
C1-N2	1.379(2)	C4-H4C	0.98(3)	C8-C9	1.369(3)	N2-N3	1.346(2)
C1-O1	1.217(2)	C5-C10	1.377(3)	C8-H8	0.93(3)	N3-C2	1.286(2)
C10-H10	0.97(2)	C5-C6	1.383(3)	C9-C10	1.371(3)	O2-C3	1.325(2)
C2-C3	1.491(3)	C6-C7	1.374(3)	C9-H9	0.93(2)	O2-C4	1.443(3)
C2-C5	1.483(3)	C6-H6	0.93(2)	N1-H1A	0.85(2)	O3-C3	1.184(2)
C4-H4A	0.98(3)	C7-C8	1.366(3)	N1-H1B	0.90(3)		

Tabla A1.1.153- Ángulos de enlace (°) de HBFSC-Me.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	117.4(16)	C7-C8-H8	120.6(16)	H4A-C4-H4C	103(3)
C1-N1-H1B	120.9(16)	C8-C7-C6	120.1(2)	H4B-C4-H4C	111(3)
C1-N2-H2	118.6(14)	C8-C9-C10	120.4(2)	N3-C2-C5	125.12(17)
C2-N3-N2	117.95(16)	C8-C9-H9	118.2(13)	N3-N2-C1	117.82(16)
C3-O2-C4	115.85(18)	C9-C10-C5	120.3(2)	N3-N2-H2	123.2(14)
C5-C10-H10	120.3(13)	C9-C10-H10	119.3(13)	O1-C1-N1	124.96(18)
C5-C2-C3	121.58(16)	C9-C8-H8	119.4(16)	O1-C1-N2	121.42(17)
C5-C6-H6	118.5(13)	C10-C5-C2	121.93(18)	O2-C3-C2	111.23(16)
C6-C5-C2	119.15(18)	C10-C5-C6	118.91(19)	O2-C3-O3	123.24(19)
C6-C7-H7	117.9(15)	C10-C9-H9	121.3(13)	O2-C4-H4A	110.4(18)
C7-C6-C5	120.4(2)	H1A-N1-H1B	122(2)	O2-C4-H4B	107(2)
C7-C6-H6	121.1(13)	H4A-C4-H4B	113(3)	O2-C4-H4C	112.2(19)
C7-C8-C9	119.9(2)	N1-C1-N2	113.62(17)	O3-C3-C2	125.51(18)
C8-C7-H7	122.0(15)	N3-C2-C3	113.23(17)		

Tabla A1.1.154- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de HBFSC-Me.

	x	y	z	U(eq)
C1	5189(2)	5303(2)	2312(2)	39(1)
C2	2982(2)	5275(2)	3971(2)	39(1)
C3	2528(2)	6457(2)	4647(2)	44(1)

C4	1222(4)	6942(3)	5878(3)	68(1)
C5	2416(2)	3736(2)	3828(2)	36(1)
C6	1613(2)	3271(2)	2708(2)	47(1)
C7	1099(2)	1841(3)	2544(2)	55(1)
C8	1391(2)	862(3)	3487(2)	54(1)
C9	2194(2)	1309(2)	4596(2)	52(1)
C10	2694(2)	2742(2)	4772(2)	46(1)
N1	5659(2)	4245(2)	1766(2)	53(1)
N2	4341(2)	4765(2)	2891(2)	45(1)
N3	3844(2)	5753(2)	3500(2)	42(1)
O1	5451(1)	6634(2)	2315(1)	52(1)
O2	1710(2)	5895(2)	5184(1)	54(1)
O3	2827(2)	7743(2)	4697(2)	80(1)

Tabla A1.1.155- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de HBFSC-Me.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	40(1)	31(1)	54(1)	-2(1)	24(1)	-2(1)
C2	43(1)	31(1)	47(1)	2(1)	22(1)	2(1)
C3	53(1)	34(1)	56(1)	4(1)	30(1)	4(1)
C4	90(2)	55(2)	82(2)	-7(2)	61(2)	10(2)
C5	36(1)	33(1)	47(1)	-1(1)	22(1)	2(1)
C6	47(1)	46(1)	49(1)	2(1)	17(1)	4(1)
C7	46(1)	57(1)	59(2)	-14(1)	11(1)	-6(1)
C8	51(1)	39(1)	80(2)	-11(1)	33(1)	-9(1)
C9	67(2)	35(1)	60(2)	5(1)	30(1)	-1(1)
C10	55(1)	37(1)	47(1)	0(1)	17(1)	-2(1)
N1	61(1)	35(1)	82(1)	-8(1)	49(1)	-5(1)
N2	56(1)	24(1)	70(1)	-5(1)	40(1)	-2(1)
N3	49(1)	29(1)	57(1)	-1(1)	29(1)	2(1)
O1	66(1)	28(1)	75(1)	-2(1)	42(1)	-6(1)
O2	72(1)	39(1)	70(1)	-3(1)	49(1)	1(1)
O3	120(2)	33(1)	125(2)	-11(1)	92(1)	-8(1)

Tabla A1.1.156- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de HBFSC-Me.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O3 ⁱ	0.85(2)	2.47(2)	3.020(2)	122.9(19)

N1-H1B...O1 ⁱ	0.90(3)	2.17(3)	2.964(3)	146(2)
N1-H1B...N3 ⁱ	0.90(3)	2.43(3)	3.185(2)	142(2)
N2-H2...O1 ⁱ	0.86(2)	2.00(2)	2.812(2)	157(2)

ⁱ-x+1, y-1/2, -z+1/2.

A1.2- Estructura cristalina de los complejos descritos en esta memoria.

A1.2.1- Estructura cristalina del complejo [Ga(HCBSC)(CBSC)].

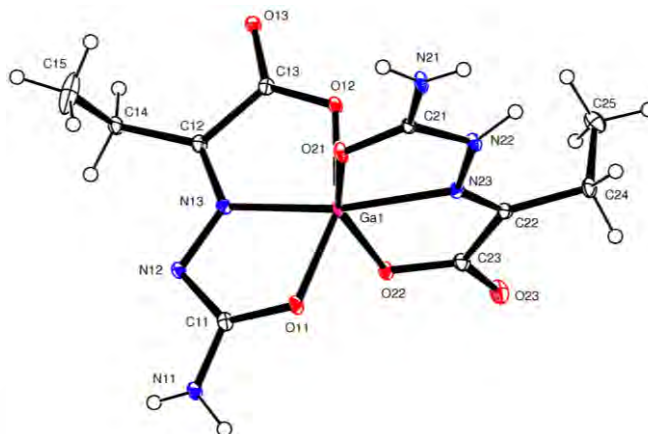


Figura A1.27- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(HCBSC)(CBSC)].

Tabla A1.2.1- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(HCBSC)(CBSC)].

Fórmula	C ₁₀ H ₁₅ GaN ₆ O ₆	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.19 a 24.66
Masa Molecular	385.00	β (°)	95.744(2)	Intervalos en <i>h, k, l</i>	-10,10; 0,20; 0,10
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	35910
λ (Å)	0.71073	v (Å ³)	1462.12(9)	No. reflex. únicas	2477
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R _{int}	0.0471
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D _{calc.} (mg/m ³)	1.749	R	0.0297
a (Å)	9.3508(4)	μ (mm ⁻¹)	1.925	R _w	0.0764
b (Å)	17.1444(6)	F(000)	784	G.O.F.	1.085
c (Å)	9.1664(3)	Dimensiones (mm)	0.27x0.08x0.03		

Tabla A1.2.2- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(HCBSC)(CBSC)].

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-O11	1.294(3)	C15-H15A	0.9600	C23-O22	1.298(3)	N22-H22	0.86(4)
C11-N11	1.316(4)	C15-H15B	0.9600	C24-C25	1.527(4)	N23-Ga1	2.044(2)
C11-N12	1.369(3)	C15-H15C	0.9600	C24-H24A	0.9700	N11-H11B	0.90(3)
C12-N13	1.289(3)	C21-O21	1.270(3)	C24-H24B	0.9700	N11-H11A	0.77(4)
C12-C14	1.488(4)	C21-N21	1.317(4)	C25-H25A	0.9600	N12-N13	1.353(3)

C12-C13	1.503(4)	C21-N22	1.368(3)	C25-H25B	0.9600	N13-Ga1	2.002(2)
C13-O13	1.243(3)	C22-N23	1.277(3)	C25-H25C	0.9600	O11-Ga1	1.9531(18)
C13-O12	1.284(3)	C22-C24	1.491(4)	N21-H21B	0.84(3)	O12-Ga1	1.9951(18)
C14-C15	1.508(4)	C22-C23	1.521(4)	N21-H21A	0.77(4)	O21-Ga1	2.0299(18)
C14-H14A	0.9700	C23-O23	1.217(3)	N22-N23	1.357(3)	O22-Ga1	1.9671(17)
C14-H14B	0.9700						

Tabla A1.2.3- Ángulos de enlace (°) de [Ga(HCBSC)(CBSC)].

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	118(2)	C24-C25-H25A	109.5	N23-N22-C21	113.0(2)
C11-N11-H11B	121.9(19)	C24-C25-H25B	109.5	N23-N22-H22	122(2)
C11-O11-Ga1	112.08(16)	C24-C25-H25C	109.5	O11-C11-N11	118.6(2)
C12-C14-C15	111.5(2)	C25-C24-H24A	109.4	O11-C11-N12	124.0(2)
C12-C14-H14A	109.3	C25-C24-H24B	109.4	O11-Ga1-N13	78.27(8)
C12-C14-H14B	109.3	H11B-N11-H11A	118(3)	O11-Ga1-N23	114.96(8)
C12-N13-Ga1	117.47(17)	H14A-C14-H14B	108.0	O11-Ga1-O12	157.45(7)
C12-N13-N12	124.9(2)	H15A-C15-H15B	109.5	O11-Ga1-O21	91.81(7)
C13-O12-Ga1	114.50(16)	H15A-C15-H15C	109.5	O11-Ga1-O22	90.58(8)
C14-C12-C13	122.3(2)	H15B-C15-H15C	109.5	O12-C13-C12	117.1(2)
C14-C15-H15A	109.5	H21B-N21-H21A	119(3)	O12-Ga1-N13	79.51(8)
C14-C15-H15B	109.5	H24A-C24-H24B	108.0	O12-Ga1-N23	87.42(8)
C14-C15-H15C	109.5	H25A-C25-H25B	109.5	O12-Ga1-O21	90.67(7)
C15-C14-H14A	109.3	H25A-C25-H25C	109.5	O13-C13-C12	119.1(2)
C15-C14-H14B	109.3	H25B-C25-H25C	109.5	O13-C13-O12	123.7(2)
C21-N21-H21A	121(2)	N11-C11-N12	117.4(2)	O21-C21-N21	123.3(2)
C21-N21-H21B	120(2)	N12-N13-Ga1	117.62(16)	O21-C21-N22	119.9(2)
C21-N22-H22	121(2)	N13-C12-C13	111.2(2)	O21-Ga1-N23	77.00(8)
C21-O21-Ga1	114.62(16)	N13-C12-C14	126.4(2)	O22-C23-C22	114.9(2)
C22-C24-C25	111.0(2)	N13-Ga1-N23	166.55(8)	O22-Ga1-N13	100.54(8)
C22-C24-H24A	109.4	N13-Ga1-O21	106.08(8)	O22-Ga1-N23	77.81(8)
C22-C24-H24B	109.4	N13-N12-C11	106.8(2)	O22-Ga1-O12	97.21(7)
C22-N23-Ga1	117.64(18)	N21-C21-N22	116.7(2)	O22-Ga1-O21	153.20(7)
C22-N23-N22	126.7(2)	N22-N23-Ga1	114.25(16)	O23-C23-C22	120.0(2)
C23-O22-Ga1	117.33(16)	N23-C22-C23	110.7(2)	O23-C23-O22	125.1(2)
C24-C22-C23	119.8(2)	N23-C22-C24	129.3(2)		

Tabla A1.2.4- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de [Ga(HCBSC)(CBSC)].

	x	y	z	U(eq)
C11	4000(3)	840(1)	538(3)	13(1)
C12	4222(3)	851(1)	4299(3)	12(1)
C13	3104(3)	482(1)	5147(3)	12(1)
C14	5464(3)	1293(2)	5028(3)	15(1)
C15	5154(4)	2155(2)	5063(5)	49(1)
C21	-748(3)	872(2)	2238(3)	12(1)
C22	210(3)	-1097(2)	2074(3)	13(1)
C23	1734(3)	-1371(2)	1918(3)	15(1)
C24	-925(3)	-1677(2)	2331(3)	15(1)
C25	-763(3)	-1959(2)	3920(3)	21(1)
N21	-1848(3)	1344(2)	2322(3)	16(1)
N22	-1037(2)	90(1)	2202(2)	13(1)
N23	140(2)	-353(1)	2045(2)	11(1)
N11	4658(3)	969(1)	-643(3)	15(1)
N12	4748(2)	995(1)	1868(2)	13(1)
N13	3909(2)	763(1)	2907(2)	12(1)
O11	2686(2)	594(1)	379(2)	14(1)
O12	2017(2)	168(1)	4403(2)	14(1)
O13	3287(2)	483(1)	6509(2)	14(1)
O21	529(2)	1111(1)	2161(2)	15(1)
O22	2677(2)	-817(1)	1888(2)	14(1)
O23	1990(2)	-2064(1)	1829(2)	21(1)
Ga1	2032(1)	253(1)	2234(1)	11(1)

Tabla A1.2.5- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de [Ga(HCBSC)(CBSC)].

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	10(1)	10(1)	18(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C12	8(1)	13(1)	16(1)	0(1)	0(1)	2(1)
C13	8(1)	11(1)	18(2)	-1(1)	1(1)	4(1)
C14	10(1)	22(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C15	33(2)	23(2)	87(3)	-11(2)	-24(2)	-5(2)
C21	9(1)	17(1)	11(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C22	8(1)	18(2)	12(1)	-1(1)	0(1)	0(1)

C23	10(1)	19(2)	15(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C24	9(1)	14(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C25	17(2)	22(2)	27(2)	5(1)	7(1)	2(1)
N21	7(1)	13(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
N22	5(1)	15(1)	18(1)	1(1)	1(1)	1(1)
N23	7(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
N11	7(1)	23(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
N12	8(1)	16(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
N13	8(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
O11	7(1)	20(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-3(1)
O12	7(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
O13	8(1)	19(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
O21	7(1)	15(1)	22(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
O22	7(1)	15(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
O23	14(1)	15(1)	36(1)	0(1)	5(1)	2(1)
Ga1	5(1)	14(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)

Tabla A1.2.6- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(HCBSC)(CBSC)].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O22 ⁱ	0.77(4)	2.27(3)	2.855(3)	133(3)
N11-H11B...O13 ⁱⁱ	0.90(3)	2.01(3)	2.913(3)	176(3)
N21-H21A...N12 ⁱⁱⁱ	0.77(4)	2.47(4)	3.224(3)	165(3)
N21-H21B...O23 ^{iv}	0.84(3)	2.05(3)	2.844(3)	158(3)
N22-H22...O13 ^v	0.86(4)	1.83(4)	2.698(3)	176(3)

ⁱ-x+1, -y, -z; ⁱⁱx, y, z-1; ⁱⁱⁱx-1, y, z; ^{iv}-x, y+1/2, -z+1/2; ^v-x, -y, -z+1.

A1.2.2- Estructura cristalina del complejo [Ga(H₂INSC)₂]NO₃·2EtOH·0.38H₂O.

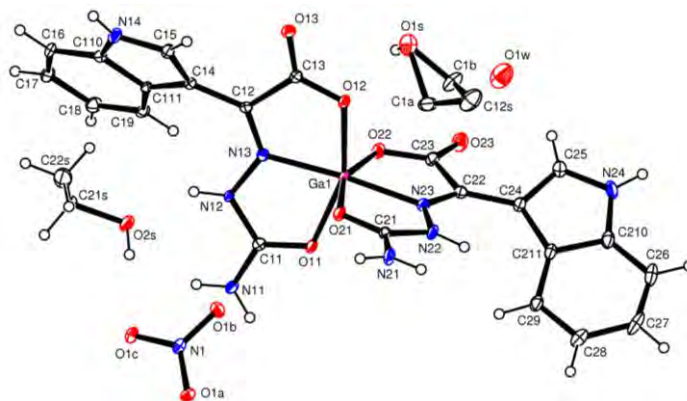


Figura A1.28- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(H₂INSC)₂]NO₃·2EtOH·0.38H₂O.

Tabla A1.2.7- Datos cristalográficos y de refinado del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula	$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{GaN}_9\text{O}_{11.38}$	α (°)	89.091(5)	Intervalo θ (°)	1.66 a 26.38
Masa Molecular	715.35	β (°)	73.000(5)	Intervalos en h, k, l	-10,11; -15,15; 0,18
T (K)	100.0(2)	γ (°)	84.328(5)	No. reflex. medidas	28703
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1522.7(12)	No. reflex. únicas	6199
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R_{int}	0.0534
Grupo Espacial	P-1	D_{calc.} (mg/m³)	1.564	R	0.0422
a (Å)	8.998(5)	μ (mm⁻¹)	0.997	R_w	0.0941
b (Å)	12.302(5)	F(000)	732	G.O.F.	1.045
c (Å)	14.457(5)	Dimensiones (mm)	0.14 x 0.07 x 0.07		

Tabla A1.2.8- Distancias interatómicas (Å) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1A-C1B	0.939(9)	C16-C17	1.370(4)	C23-O22	1.300(3)	N1-O1A	1.270(3)
C1A-C12S	1.381(10)	C16-H17	0.9300	C24-C25	1.386(4)	N11-H11A	0.8600
C1A-O1S	1.540(9)	C17-C18	1.409(4)	C24-C211	1.461(4)	N11-H11B	0.8600
C1B-O1S	1.364(6)	C17-H18	0.9300	C25-N24	1.346(4)	N12-N13	1.369(3)
C1B-C12S	1.555(7)	C18-C19	1.372(4)	C25-H25	0.9300	N12-H12	0.8600
C11-O11	1.262(3)	C18-H19	0.9300	C210-N24	1.376(4)	N13-Ga1	2.007(2)
C11-N11	1.316(3)	C21-O21	1.262(3)	C210-C26	1.392(4)	N14-H14	0.8600
C11-N12	1.379(3)	C21-N21	1.305(4)	C210-C211	1.413(4)	N21-H21C	0.8600
C12-N13	1.293(3)	C21-N22	1.383(4)	C26-C27	1.367(5)	N21-H21D	0.8600
C12-C14	1.440(4)	C21S-O2S	1.435(4)	C26-H27	0.9300	N22-N23	1.370(3)
C12-C13	1.538(4)	C21S-C22S	1.505(5)	C27-C28	1.401(5)	N22-H22	0.8600
C13-O13	1.224(3)	C21S-H21A	0.9700	C27-H28	0.9300	N23-Ga1	2.007(2)
C13-O12	1.290(3)	C21S-H21B	0.9700	C28-C29	1.375(4)	N24-H24	0.8600
C14-C15	1.381(4)	C22-N23	1.295(4)	C28-H29	0.9300	Ga1-O22	1.945(2)
C14-C111	1.456(4)	C22-C24	1.428(4)	C19-C111	1.398(4)	Ga1-O12	1.957(2)
C15-N14	1.345(4)	C22-C23	1.539(4)	C19-H110	0.9300	Ga1-O21	1.988(2)
C15-H15	0.9300	C22S-H22A	0.9600	C29-C211	1.403(4)	Ga1-O11	1.993(2)
C110-N14	1.380(4)	C22S-H22B	0.9600	C29-H210	0.9300	O1S-H1S	0.71(4)
C110-C16	1.394(4)	C22S-H22C	0.9600	N1-O1B	1.249(3)	O2S-H2S	0.78(4)
C110-C111	1.411(4)	C23-O23	1.224(4)	N1-O1C	1.259(3)		

Tabla A1.2.9- Ángulos de enlace (°) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C210-C26-H27	121.5	N14-C110-C111	107.8(2)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C11-N11-H11B	120.0	C210-N24-H24	125.1	N14-C110-C16	129.7(3)
C11-N12-H12	124.3	C211-C29-H210	120.6	N14-C15-C14	110.2(3)
C11-O11-Ga1	115.31(17)	C21S-C22S-H22A	109.5	N14-C15-H15	124.9
C110-C111-C14	106.0(2)	C21S-C22S-H22B	109.5	N21-C21-N22	118.0(2)
C110-C16-H17	121.4	C21S-C22S-H22C	109.5	N22-N23-Ga1	114.50(17)
C110-N14-H14	125.1	C21S-O2S-H2S	110(3)	N23-C22-C23	109.3(2)
C111-C19-H110	120.5	C22-C24-C211	130.0(3)	N23-C22-C24	129.4(3)
C12-C14-C111	129.1(2)	C22-N23-Ga1	118.6(2)	N23-N22-C21	112.2(2)
C12-N13-Ga1	118.45(18)	C22-N23-N22	126.6(2)	N23-N22-H22	123.9
C12-N13-N12	125.9(2)	C22S-C21S-H21A	109.3	N24-C210-C211	108.3(3)
C12S-C1A-O1S	111.0(6)	C22S-C21S-H21B	109.3	N24-C210-C26	128.9(3)
C13-O12-Ga1	116.62(17)	C23-O22-Ga1	116.81(18)	N24-C25-C24	110.2(3)
C14-C12-C13	121.7(2)	C24-C22-C23	121.3(3)	N24-C25-H25	124.9
C14-C15-H15	124.9	C24-C25-H25	124.9	O11-C11-N11	122.2(2)
C15-C14-C111	106.1(2)	C25-C24-C211	106.1(2)	O11-C11-N12	120.1(2)
C15-C14-C12	124.7(3)	C25-C24-C22	123.8(3)	O11-Ga1-N13	78.00(8)
C15-N14-C110	109.8(2)	C25-N24-C210	109.8(2)	O11-Ga1-N23	98.10(9)
C15-N14-H14	125.1	C25-N24-H24	125.1	O12-C13-C12	115.6(2)
C16-C110-C111	122.5(3)	C26-C210-C211	122.8(3)	O12-Ga1-N13	79.41(8)
C16-C17-C18	121.5(3)	C26-C27-C28	121.6(3)	O12-Ga1-N23	104.29(8)
C16-C17-H18	119.3	C26-C27-H28	119.2	O12-Ga1-O11	157.14(8)
C17-C16-C110	117.2(3)	C27-C26-C210	117.1(3)	O12-Ga1-O21	90.60(8)
C17-C16-H17	121.4	C27-C26-H27	121.5	O13-C13-C12	119.9(2)
C17-C18-H19	119.5	C27-C28-H29	119.3	O13-C13-O12	124.5(3)
C18-C17-H18	119.3	C28-C27-H28	119.2	O1B-N1-O1A	120.2(2)
C18-C19-C111	119.0(3)	C28-C29-C211	118.8(3)	O1B-N1-O1C	121.0(2)
C18-C19-H110	120.5	C28-C29-H210	120.6	O1C-N1-O1A	118.8(2)
C19-C111-C110	118.7(3)	C29-C211-C210	118.2(3)	O1S-C1B-C12S	111.0(4)
C19-C111-C14	135.1(2)	C29-C211-C24	136.1(3)	O21-C21-N21	122.9(3)
C19-C18-C17	121.1(3)	C29-C28-C27	121.3(3)	O21-C21-N22	119.1(3)
C19-C18-H19	119.5	C29-C28-H29	119.3	O21-Ga1-N13	98.97(9)
C1A-C12S-C1B	36.7(4)	H11A-N11-H11B	120.0	O21-Ga1-N23	78.26(9)
C1A-C1B-C12S	61.5(7)	H21A-C21S-H21B	108.0	O21-Ga1-O11	89.45(8)
C1A-C1B-O1S	81.7(7)	H21C-N21-H21D	120.0	O22-C23-C22	115.5(2)
C1A-O1S-H1S	104(4)	H22A-C22S-H22B	109.5	O22-Ga1-N13	103.26(9)
C1B-C1A-C12S	81.8(8)	H22A-C22S-H22C	109.5	O22-Ga1-N23	79.46(9)

C1B-C1A-O1S	61.2(6)	H22B-C22S-H22C	109.5	O22-Ga1-O11	93.73(8)
C1B-O1S-C1A	37.1(4)	N11-C11-N12	117.7(2)	O22-Ga1-O12	94.83(8)
C1B-O1S-H1S	101(4)	N12-N13-Ga1	115.18(16)	O22-Ga1-O21	157.72(8)
C21-N21-H21C	120.0	N13-C12-C13	109.7(2)	O23-C23-C22	120.6(3)
C21-N21-H21D	120.0	N13-C12-C14	128.6(2)	O23-C23-O22	123.9(3)
C21-N22-H22	123.9	N13-Ga1-N23	175.31(9)	O2S-C21S-C22S	111.7(3)
C21-O21-Ga1	115.76(18)	N13-N12-C11	111.4(2)	O2S-C21S-H21A	109.3
C210-C211-C24	105.6(3)	N13-N12-H12	124.3	O2S-C21S-H21B	109.3

Tabla A1.2.10- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
C1A	185(10)	4909(8)	3601(7)	32(2)
C1B	138(6)	4590(5)	3027(5)	32(1)
C11	4827(3)	1284(2)	5476(2)	14(1)
C12	824(3)	1370(2)	5706(2)	14(1)
C12S	-146(4)	5855(3)	3142(3)	42(1)
C13	88(3)	2014(2)	5002(2)	18(1)
C14	-112(3)	842(2)	6539(2)	15(1)
C15	-1600(3)	1237(3)	7077(2)	20(1)
C110	-1062(3)	-320(2)	7778(2)	17(1)
C16	-1139(3)	-1222(3)	8380(2)	22(1)
C17	124(3)	-1993(3)	8165(2)	24(1)
C18	1445(3)	-1880(3)	7369(2)	23(1)
C21	3548(3)	4475(2)	4277(2)	16(1)
C21S	1797(4)	698(3)	8730(2)	31(1)
C22	4801(3)	2688(2)	2251(2)	18(1)
C22S	367(4)	1484(3)	9136(2)	37(1)
C23	4506(3)	1474(2)	2337(2)	19(1)
C24	5506(3)	3155(2)	1337(2)	20(1)
C25	5303(3)	2825(3)	473(2)	25(1)
C210	6722(3)	4240(3)	100(2)	24(1)
C26	7576(4)	5063(3)	-395(2)	31(1)
C27	8206(4)	5705(3)	125(2)	36(1)
C28	8028(4)	5532(3)	1110(2)	29(1)
C19	1518(3)	-988(2)	6782(2)	18(1)

C111	261(3)	-175(2)	6989(2)	15(1)
C29	7194(3)	4714(3)	1598(2)	21(1)
C211	6465(3)	4070(2)	1102(2)	19(1)
N1	5150(3)	3118(2)	7620(2)	18(1)
N11	5927(3)	948(2)	5876(2)	17(1)
N12	3342(2)	999(2)	5914(2)	14(1)
N13	2322(3)	1396(2)	5420(2)	14(1)
N14	-2152(3)	562(2)	7812(2)	22(1)
N21	3421(3)	5490(2)	4562(2)	22(1)
N22	4316(3)	4224(2)	3316(2)	18(1)
N23	4313(3)	3144(2)	3102(2)	17(1)
N24	6011(3)	3469(2)	-251(2)	27(1)
Ga1	3259(1)	2249(1)	4233(1)	16(1)
O1A	6045(2)	3814(2)	7722(1)	21(1)
O1B	4582(2)	3184(2)	6927(1)	24(1)
O1C	4857(2)	2364(2)	8226(1)	23(1)
O1S	-1039(3)	4100(2)	3658(2)	33(1)
O1W	4647(9)	-468(6)	360(5)	58(2)
O2S	2763(3)	1065(2)	7827(2)	38(1)
O11	5103(2)	1825(2)	4706(1)	17(1)
O12	1057(2)	2422(2)	4269(1)	20(1)
O13	-1332(2)	2113(2)	5160(1)	21(1)
O21	3037(2)	3716(2)	4843(1)	19(1)
O22	3871(2)	1143(2)	3208(1)	20(1)
O23	4865(2)	884(2)	1616(2)	28(1)

Tabla A1.2.11- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1A	23(4)	43(6)	32(5)	-4(5)	-8(4)	-13(4)
C1B	24(3)	24(3)	42(4)	6(3)	1(3)	-7(2)
C11	16(1)	9(1)	17(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
C12	14(1)	14(2)	16(1)	1(1)	-5(1)	-4(1)
C12S	43(2)	31(2)	46(2)	-5(2)	2(2)	-11(2)
C13	17(2)	19(2)	18(2)	5(1)	-6(1)	-6(1)
C14	14(1)	16(2)	15(1)	3(1)	-5(1)	-4(1)
C15	17(1)	23(2)	20(2)	6(1)	-5(1)	-4(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C110	14(1)	23(2)	16(1)	2(1)	-5(1)	-5(1)
C16	19(2)	30(2)	16(2)	9(1)	-2(1)	-11(1)
C17	27(2)	21(2)	28(2)	13(1)	-10(1)	-11(1)
C18	23(2)	19(2)	29(2)	3(1)	-8(1)	-3(1)
C21	15(1)	19(2)	17(1)	7(1)	-7(1)	-4(1)
C21S	36(2)	41(2)	19(2)	8(1)	-9(1)	-22(2)
C22	14(1)	23(2)	19(2)	4(1)	-7(1)	-3(1)
C22S	50(2)	35(2)	28(2)	-1(2)	-12(2)	-15(2)
C23	15(1)	23(2)	19(2)	3(1)	-3(1)	-3(1)
C24	17(1)	24(2)	17(2)	5(1)	-4(1)	-4(1)
C25	24(2)	32(2)	20(2)	5(1)	-6(1)	-5(1)
C210	18(2)	32(2)	18(2)	7(1)	-1(1)	2(1)
C26	32(2)	32(2)	20(2)	10(1)	4(1)	3(2)
C27	31(2)	29(2)	36(2)	11(2)	10(2)	-8(2)
C28	24(2)	26(2)	32(2)	5(1)	1(1)	-7(1)
C19	18(1)	17(2)	18(2)	-1(1)	-3(1)	-8(1)
C111	18(1)	17(2)	13(1)	1(1)	-5(1)	-9(1)
C29	16(1)	26(2)	19(2)	5(1)	-1(1)	-2(1)
C211	15(1)	21(2)	17(1)	7(1)	0(1)	1(1)
N1	17(1)	17(1)	18(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
N11	13(1)	17(1)	19(1)	5(1)	-2(1)	-3(1)
N12	12(1)	15(1)	16(1)	8(1)	-4(1)	-5(1)
N13	16(1)	12(1)	17(1)	3(1)	-6(1)	-3(1)
N14	13(1)	29(2)	20(1)	6(1)	0(1)	-3(1)
N21	30(1)	19(2)	16(1)	6(1)	-4(1)	-7(1)
N22	19(1)	18(1)	16(1)	7(1)	-2(1)	-6(1)
N23	16(1)	18(1)	18(1)	5(1)	-6(1)	-4(1)
N24	25(1)	42(2)	13(1)	6(1)	-6(1)	0(1)
Ga1	14(1)	17(1)	16(1)	6(1)	-3(1)	-5(1)
O1A	22(1)	20(1)	23(1)	3(1)	-6(1)	-9(1)
O1B	29(1)	27(1)	18(1)	2(1)	-11(1)	-7(1)
O1C	26(1)	22(1)	22(1)	9(1)	-6(1)	-9(1)
O1S	37(1)	25(2)	32(1)	2(1)	-8(1)	5(1)
O1W	67(5)	63(5)	37(4)	-13(4)	3(4)	-29(4)
O2S	44(2)	58(2)	18(1)	7(1)	-7(1)	-38(1)
O11	14(1)	20(1)	16(1)	6(1)	-2(1)	-5(1)

O12	16(1)	24(1)	20(1)	12(1)	-7(1)	-7(1)
O13	16(1)	26(1)	24(1)	9(1)	-9(1)	-7(1)
O21	18(1)	20(1)	17(1)	5(1)	-2(1)	-5(1)
O22	22(1)	19(1)	19(1)	5(1)	-4(1)	-5(1)
O23	31(1)	27(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)

Tabla A1.2.12- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(H₂INSC)₂]NO₃·2EtOH·0.38H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1S-H1S...O12	0.71(4)	2.30(4)	2.958(3)	154(5)
O2S-H2S...O1C	0.78(4)	2.00(4)	2.774(3)	177(4)
N11-H11A...O13 ⁱ	0.86	2.09	2.892(3)	155.3
N11-H11B...O22 ⁱⁱ	0.86	2.21	2.889(3)	135.5
N12-H12...O2S	0.86	2.03	2.661(3)	129.7
N14-H14...O23 ⁱⁱⁱ	0.86	2.60	3.072(3)	115.9
N21-H21C...O1S ^{iv}	0.86	2.05	2.841(4)	152.1
N21-H21D...O1B ^v	0.86	2.13	2.955(3)	159.6
N22-H22...O1A ^v	0.86	2.18	2.863(3)	136.1
N24-H24...O1A ^{vi}	0.86	2.12	2.947(3)	161.3
N24-H24...O1C ^{vi}	0.86	2.39	3.080(3)	138.2

ⁱ x+1, y, z; ⁱⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱⁱ -x, -y, -z+1; ^{iv} -x, -y+1, -z+1; ^v -x+1, -y+1, -z+1; ^{vi} x, y, z-1.

A1.2.3- Estructura cristalina del complejo [Ga(HαOFSC)(αOFSC)].

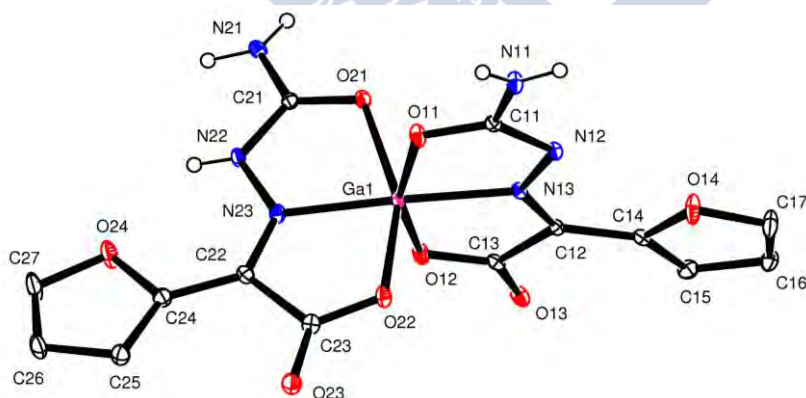


Figura A1.29- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(HαOFSC)(αOFSC)].

Tabla A1.2.13- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(HαOFSC)(αOFSC)].

Fórmula	C ₁₄ H ₁₁ GaN ₆ O ₈	α (°)	90.042(5)	Intervalo θ (°)	2.68 a 27.10
Masa Molecular	461.01	β (°)	92.126(5)	Intervalos en h, k, l	-10,10; -10,10; 0,16
T (K)	100.0(1)	γ (°)	116.062(5)	No. reflex. medidas	4031
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	815.5(8)	No. reflex. únicas	1199

Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R_{int}	0.0570
Grupo Espacial	P-1	D_{calc.} (mg/m³)	1.877	R	0.0392
a (Å)	8.367(5)	μ (mm⁻¹)	1.752	R_w	0.0843
b (Å)	8.465(5)	F(000)	464	G.O.F.	1.028
c (Å)	12.828(5)	Dimensiones (mm)	0.112 x 0.104 x 0.085		

Tabla A1.2.14- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(HαOFSC)(αOFSC)].

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C12-C13	1.521(4)	C26-C27	1.334(5)	N12-N13	1.363(3)	O13-C13	1.228(3)
C12-C14	1.441(4)	Ga1-N13	2.001(3)	N13-C12	1.299(4)	O14-C14	1.371(4)
C14-C15	1.359(4)	Ga1-N23	2.010(3)	N21-C21	1.315(4)	O14-C17	1.365(4)
C15-C16	1.402(5)	Ga1-O11	1.947(2)	N22-C21	1.371(4)	O21-C21	1.260(4)
C16-C17	1.330(5)	Ga1-O12	1.954(2)	N22-N23	1.361(3)	O22-C23	1.287(4)
C22-C23	1.546(4)	Ga1-O21	2.049(2)	N23-C22	1.283(4)	O23-C23	1.216(4)
C22-C24	1.420(4)	Ga1-O22	1.934(2)	O11-C11	1.280(4)	O24-C24	1.376(4)
C24-C25	1.362(4)	N11-C11	1.325(4)	O12-C13	1.278(4)	O24-C27	1.368(4)
C25-C26	1.409(5)	N12-C11	1.371(4)				

Tabla A1.2.15- Ángulos de enlace (°) de [Ga(HαOFSC)(αOFSC)].

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-O11-Ga1	113.06(18)	C27-C26-C25	107.1(3)	O11-Ga1-O21	91.17(9)
C12-N13-Ga1	115.6(2)	C27-O24-C24	106.0(3)	O12-C13-C12	115.7(3)
C12-N13-N12	127.2(3)	N11-C11-N12	116.8(3)	O12-Ga1-N13	80.64(10)
C13-O12-Ga1	115.89(19)	N12-N13-Ga1	117.03(18)	O12-Ga1-N23	94.04(10)
C14-C12-C13	119.7(3)	N13-C12-C13	111.8(3)	O12-Ga1-O21	89.19(9)
C14-C15-C16	107.5(3)	N13-C12-C14	128.5(3)	O13-C13-C12	120.5(3)
C15-C14-C12	134.5(3)	N13-Ga1-N23	174.67(10)	O13-C13-O12	123.8(3)
C15-C14-O14	108.6(3)	N13-Ga1-O21	102.68(9)	O14-C14-C12	116.8(3)
C16-C17-O14	110.8(3)	N13-N12-C11	107.1(2)	O21-C21-N21	124.3(3)
C17-C16-C15	106.6(3)	N21-C21-N22	116.4(3)	O21-C21-N22	119.3(3)
C17-O14-C14	106.4(2)	N22-N23-Ga1	115.44(19)	O22-C23-C22	114.0(3)
C21-O21-Ga1	114.18(19)	N23-C22-C23	110.6(3)	O22-Ga1-N13	101.11(9)
C22-N23-Ga1	117.7(2)	N23-C22-C24	128.0(3)	O22-Ga1-N23	79.51(10)
C22-N23-N22	126.8(3)	N23-Ga1-O21	76.95(10)	O22-Ga1-O11	91.91(9)
C23-O22-Ga1	118.10(19)	N23-N22-C21	112.8(2)	O22-Ga1-O12	96.27(9)
C24-C22-C23	121.3(3)	O11-C11-N11	119.1(3)	O22-Ga1-O21	156.15(9)

C24-C25-C26	106.6(3)	O11-C11-N12	124.1(3)	O23-C23-C22	120.1(3)
C25-C24-C22	133.2(3)	O11-Ga1-N13	78.64(10)	O23-C23-O22	125.8(3)
C25-C24-O24	109.5(3)	O11-Ga1-N23	106.65(10)	O24-C24-C22	117.3(3)
C26-C27-O24	110.8(3)	O11-Ga1-O12	158.84(9)		

Tabla A1.2.16- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de [Ga(H α OFSC)(α OFSC)].

	x	y	z	U(eq)
C11	546(4)	-978(4)	7600(2)	12(1)
C12	5021(4)	1231(4)	8348(2)	12(1)
C13	6065(4)	3213(4)	8250(2)	13(1)
C14	5903(4)	220(4)	8756(2)	13(1)
C15	7559(4)	627(4)	9169(3)	16(1)
C16	7607(4)	-955(4)	9445(3)	19(1)
C17	6006(5)	-2237(5)	9190(3)	26(1)
C21	1809(4)	4833(4)	8469(2)	12(1)
C22	2559(4)	4762(4)	5798(2)	13(1)
C23	3073(4)	3401(4)	5291(2)	14(1)
C24	2371(4)	6085(4)	5199(2)	16(1)
C25	2383(4)	6393(4)	4157(3)	18(1)
C26	2076(5)	7893(4)	4037(3)	22(1)
C27	1921(6)	8428(5)	4990(3)	30(1)
Ga1	2739(1)	2493(1)	7383(1)	13(1)
N11	-901(4)	-2500(4)	7533(2)	16(1)
N12	2060(3)	-1004(3)	8031(2)	12(1)
N13	3369(3)	678(3)	8026(2)	11(1)
N21	1575(3)	5790(4)	9201(2)	15(1)
N22	1903(3)	5436(3)	7471(2)	14(1)
N23	2335(3)	4483(3)	6777(2)	13(1)
O11	466(3)	405(3)	7255(2)	17(1)
O12	5204(3)	3998(3)	7840(2)	16(1)
O13	7633(3)	3966(3)	8557(2)	16(1)
O14	4920(3)	-1571(3)	8759(2)	25(1)
O21	1900(3)	3406(3)	8628(2)	15(1)
O22	3216(3)	2303(3)	5936(2)	16(1)
O23	3304(3)	3435(3)	4359(2)	19(1)

O24 2078(4) 7339(3) 5731(2) 27(1)

Tabla A1.2.17- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\alpha\text{OFSC})]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	14(1)	11(1)	11(2)	-1(1)	0(1)	5(1)
C12	14(1)	11(1)	10(1)	1(1)	0(1)	5(1)
C13	15(2)	13(2)	9(1)	2(1)	1(1)	4(1)
C14	14(1)	12(1)	11(2)	1(1)	1(1)	4(1)
C15	12(1)	17(2)	19(2)	-1(1)	-1(1)	5(1)
C16	19(2)	23(2)	22(2)	2(1)	-1(1)	14(1)
C17	23(2)	18(2)	40(2)	5(2)	-5(2)	13(2)
C21	10(1)	13(2)	14(2)	1(1)	0(1)	5(1)
C22	12(1)	13(2)	12(2)	1(1)	-2(1)	4(1)
C23	14(1)	13(2)	15(2)	-3(1)	-4(1)	5(1)
C24	20(2)	16(2)	15(2)	-1(1)	1(1)	9(1)
C25	23(2)	20(2)	13(2)	-1(1)	-2(1)	12(1)
C26	32(2)	22(2)	17(2)	6(1)	-2(2)	16(2)
C27	58(3)	23(2)	20(2)	6(2)	0(2)	27(2)
Ga1	14(1)	10(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	5(1)
N11	13(1)	11(1)	23(2)	1(1)	-4(1)	4(1)
N12	10(1)	10(1)	14(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
N13	13(1)	7(1)	10(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
N21	18(1)	16(1)	10(1)	2(1)	0(1)	7(1)
N22	20(1)	11(1)	12(1)	2(1)	0(1)	9(1)
N23	15(1)	10(1)	13(1)	-1(1)	-2(1)	6(1)
O11	13(1)	10(1)	25(1)	3(1)	-6(1)	3(1)
O12	16(1)	10(1)	19(1)	1(1)	-4(1)	3(1)
O13	14(1)	13(1)	16(1)	3(1)	-4(1)	1(1)
O14	18(1)	10(1)	47(2)	4(1)	-10(1)	6(1)
O21	18(1)	14(1)	13(1)	3(1)	1(1)	9(1)
O22	22(1)	13(1)	16(1)	0(1)	-2(1)	10(1)
O23	26(1)	21(1)	14(1)	-2(1)	-1(1)	14(1)
O24	58(2)	22(1)	13(1)	1(1)	0(1)	27(1)

Tabla A1.2.18- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\alpha\text{OFSC})]$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
----------------	---------------	-----------------	-----------------	------------------

N11-H11A...O13 ⁱ	0.78(4)	2.29(4)	3.013(4)	154(4)
N11-H11B...O23 ⁱⁱ	0.79(5)	2.28(5)	2.965(4)	145(4)
N21-H21A...O13 ⁱⁱⁱ	0.80(4)	2.15(4)	2.914(4)	160(3)
N21-H21B...O14 ^{iv}	0.92(5)	2.42(4)	2.788(4)	104(3)
N21-H21B...N12 ^{iv}	0.92(5)	2.13(5)	2.978(4)	152(4)
N22-H22...O24	0.799(18)	2.22(3)	2.724(3)	121(3)
N22-H22...N12 ^{iv}	0.799(18)	2.34(3)	3.043(4)	147(3)

ⁱ x-1, y-1, z; ⁱⁱ -x, -y, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+2; ^{iv} x, y+1, z.

A1.2.4- Estructura cristalina del complejo [Ga(HαOFSC)(bipy)H₂O](NO₃)₂·1.6H₂O.

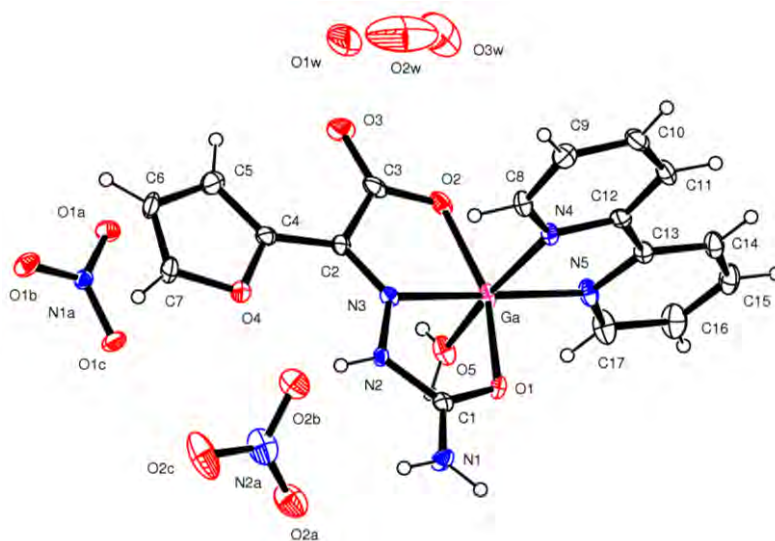


Figura A1.30- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(HαOFSC)(bipy)H₂O](NO₃)₂·1.6H₂O.

Tabla A1.2.19- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(HαOFSC)(bipy)H₂O](NO₃)₂·1.6H₂O.

Fórmula	C ₁₇ H ₁₆ GaN ₇ O _{12.60}	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.69 a 25.35
Masa Molecular	589.69	β (°)	98.525(5)	Intervalos en h, k, l	-10,10; 0,13; 0,29
T (K)	100.0(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	17313
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	2272.5(17)	No. reflex. únicas	4158
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0604
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.731	R	0.0479
a (Å)	8.584(5)	μ (mm⁻¹)	1.295	R_w	0.1105
b (Å)	10.983(5)	F(000)	1200	G.O.F.	1.076
c (Å)	24.374(5)	Dimensiones (mm)	0.22 x 0.15 x 0.06		

Tabla A1.2.20- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(HαOFSC)(bipy)H₂O](NO₃)₂·1.6H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.274(4)	C7-H7	0.9300	C14-C15	1.379(6)	N2-H2	0.8600

C1-N1	1.302(5)	C8-N4	1.337(5)	C14-H14	0.9300	N2A-O2A	1.249(5)
C1-N2	1.373(5)	C8-C9	1.362(6)	C15-C16	1.374(6)	N2A-O2C	1.255(5)
C2-N3	1.288(5)	C8-H8	0.9300	C15-H15	0.9300	N2A-O2B	1.257(5)
C2-C4	1.430(6)	C9-C10	1.378(6)	C16-C17	1.374(6)	N3-Ga	2.033(3)
C2-C3	1.525(5)	C9-H9	0.9300	C16-H16	0.9300	N4-Ga	2.056(3)
C3-O3	1.224(5)	C10-C11	1.382(6)	C17-N5	1.346(5)	N5-Ga	2.032(3)
C3-O2	1.295(5)	C10-H10	0.9300	C17-H17	0.9300	O1-Ga	1.990(3)
C4-C5	1.352(6)	C11-C12	1.374(5)	N1-H1A	0.8600	O2-Ga	1.931(3)
C4-O4	1.381(5)	C11-H11	0.9300	N1-H1B	0.8600	O2W-O3W	0.90(2)
C5-C6	1.395(6)	C12-N4	1.347(5)	N1A-O1C	1.240(4)	O3W-O4W	1.40(4)
C5-H5	0.9300	C12-C13	1.474(6)	N1A-O1A	1.247(4)	O5-Ga	1.949(3)
C6-C7	1.328(6)	C13-N5	1.357(5)	N1A-O1B	1.262(4)	O5-H5B	0.72(5)
C6-H6	0.9300	C13-C14	1.379(5)	N2-N3	1.350(4)	O5-H5A	0.81(6)
C7-O4	1.377(5)						

Tabla A1.2.21- Ángulos de enlace (°) de [Ga(HαOFSC)(bipy)H₂O](NO₃)₂·1.6H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	120.0	C5-C4-O4	109.5(4)	N5-C13-C14	121.1(4)
C1-N1-H1B	120.0	C5-C6-H6	126.3	N5-C17-C16	121.9(4)
C1-N2-H2	123.5	C6-C5-H5	126.4	N5-C17-H17	119.0
C1-O1-Ga	115.7(2)	C6-C7-H7	124.7	N5-Ga-N3	176.11(13)
C10-C11-H11	120.4	C6-C7-O4	110.7(4)	N5-Ga-N4	78.85(13)
C10-C9-H9	120.5	C7-C6-C5	107.4(4)	O1-C1-N1	123.0(4)
C11-C10-H10	120.5	C7-C6-H6	126.3	O1-C1-N2	119.2(3)
C11-C12-C13	124.1(4)	C7-O4-C4	105.2(3)	O1-Ga-N3	77.71(12)
C12-C11-C10	119.2(4)	C8-C9-C10	119.0(4)	O1-Ga-N4	91.60(12)
C12-C11-H11	120.4	C8-C9-H9	120.5	O1-Ga-N5	100.81(12)
C12-N4-Ga	115.6(3)	C8-N4-C12	119.1(3)	O1A-N1A-O1B	119.4(3)
C13-C14-C15	119.8(4)	C8-N4-Ga	124.9(3)	O1C-N1A-O1A	121.4(3)
C13-C14-H14	120.1	C9-C10-C11	119.1(4)	O1C-N1A-O1B	119.2(3)
C13-N5-Ga	116.3(3)	C9-C10-H10	120.5	O2-C3-C2	114.9(4)
C14-C13-C12	124.6(4)	C9-C8-H8	118.8	O2-Ga-N3	79.05(12)
C14-C15-H15	120.6	Ga-O5-H5A	122(4)	O2-Ga-N4	88.89(12)
C15-C14-H14	120.1	Ga-O5-H5B	110(4)	O2-Ga-N5	102.21(13)
C15-C16-H16	120.2	H1A-N1-H1B	120.0	O2-Ga-O1	156.62(11)
C16-C15-C14	118.8(4)	H5B-O5-H5A	115(6)	O2-Ga-O5	91.14(16)

C16-C15-H15	120.6	N1-C1-N2	117.8(3)	O2A-N2A-O2B	119.6(4)
C16-C17-H17	119.0	N2-N3-Ga	114.4(2)	O2A-N2A-O2C	119.7(5)
C17-C16-C15	119.6(4)	N3-C2-C3	110.4(4)	O2C-N2A-O2B	120.8(5)
C17-C16-H16	120.2	N3-C2-C4	129.2(4)	O2W-O3W-O4W	144(3)
C17-N5-C13	118.8(4)	N3-Ga-N4	97.55(12)	O3-C3-C2	120.7(4)
C17-N5-Ga	124.9(3)	N3-N2-C1	112.9(3)	O3-C3-O2	124.4(4)
C2-N3-Ga	117.2(3)	N3-N2-H2	123.5	O4-C4-C2	115.7(3)
C2-N3-N2	128.1(3)	N4-C12-C11	121.2(4)	O4-C7-H7	124.7
C3-O2-Ga	117.9(2)	N4-C12-C13	114.7(3)	O5-Ga-N3	93.29(13)
C4-C2-C3	120.3(4)	N4-C8-C9	122.4(4)	O5-Ga-N4	168.97(13)
C4-C5-C6	107.2(4)	N4-C8-H8	118.8	O5-Ga-N5	90.37(14)
C4-C5-H5	126.4	N5-C13-C12	114.3(3)	O5-Ga-O1	92.74(16)
C5-C4-C2	134.8(4)				

Tabla A1.2.22- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
C1	7724(4)	175(3)	2878(2)	20(1)
C2	3914(5)	1288(3)	2941(2)	21(1)
C3	3385(5)	1655(4)	3488(2)	28(1)
C4	2849(5)	1375(3)	2432(2)	24(1)
C5	1319(5)	1695(4)	2295(2)	34(1)
C6	933(5)	1546(4)	1723(2)	38(1)
C7	2214(5)	1150(4)	1534(2)	39(1)
C8	5083(5)	-1425(4)	3817(2)	27(1)
C9	4637(5)	-2466(4)	4054(2)	31(1)
C10	5224(5)	-2703(4)	4601(2)	34(1)
C11	6241(5)	-1874(4)	4893(2)	30(1)
C12	6612(5)	-824(3)	4634(2)	22(1)
C13	7607(5)	156(4)	4912(2)	23(1)
C14	8340(5)	116(4)	5454(2)	30(1)
C15	9244(5)	1087(4)	5673(2)	36(1)
C16	9416(6)	2069(4)	5338(2)	42(1)
C17	8664(6)	2074(4)	4799(2)	38(1)
Ga	6549(1)	1080(1)	3804(1)	22(1)
N1	8638(4)	-303(3)	2554(1)	26(1)

N1A	2283(4)	8471(3)	2569(1)	21(1)
N2	6217(3)	477(3)	2648(1)	18(1)
N2A	6186(6)	-454(4)	1222(2)	49(1)
N3	5344(4)	895(3)	3025(1)	19(1)
N4	6042(4)	-607(3)	4098(1)	21(1)
N5	7758(4)	1138(3)	4586(1)	27(1)
O1	8171(3)	378(2)	3392(1)	22(1)
O1A	1793(3)	8807(2)	3002(1)	28(1)
O1B	1305(3)	8239(3)	2143(1)	32(1)
O1C	3710(3)	8366(3)	2548(1)	30(1)
O1W	758(11)	3731(12)	4265(4)	122(5)
O2	4477(3)	1619(3)	3915(1)	30(1)
O2A	7521(5)	9(3)	1347(1)	56(1)
O2B	5448(4)	-814(3)	1601(1)	43(1)
O2C	5600(6)	-559(4)	721(1)	73(1)
O2W	1380(30)	4646(17)	4889(10)	162(10)
O3	2015(4)	1940(3)	3506(1)	40(1)
O3W	1905(19)	4799(13)	5230(5)	84(4)
O4	3448(3)	1027(3)	1961(1)	34(1)
O4W	2950(40)	5600(30)	5539(11)	79(11)
O5	7183(5)	2746(3)	3674(1)	32(1)

Tabla A1.2.23- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	23(2)	13(2)	24(2)	2(2)	4(2)	-5(2)
C2	24(2)	14(2)	26(2)	7(2)	5(2)	5(2)
C3	37(3)	19(2)	33(3)	9(2)	19(2)	9(2)
C4	23(2)	20(2)	32(2)	9(2)	9(2)	3(2)
C5	27(2)	25(2)	49(3)	12(2)	6(2)	3(2)
C6	22(2)	41(3)	46(3)	25(2)	-12(2)	-5(2)
C7	27(3)	54(3)	31(3)	16(2)	-10(2)	-1(2)
C8	34(3)	22(2)	24(2)	6(2)	0(2)	4(2)
C9	30(2)	24(2)	40(3)	1(2)	4(2)	-1(2)
C10	39(3)	32(3)	34(3)	13(2)	16(2)	5(2)
C11	42(3)	31(3)	18(2)	5(2)	8(2)	8(2)
C12	25(2)	24(2)	21(2)	-1(2)	12(2)	8(2)

C13	28(2)	25(2)	17(2)	-2(2)	6(2)	9(2)
C14	39(3)	34(3)	18(2)	-1(2)	5(2)	15(2)
C15	42(3)	43(3)	22(2)	-6(2)	-3(2)	15(2)
C16	56(3)	39(3)	27(3)	-12(2)	-9(2)	-1(2)
C17	64(3)	23(2)	24(2)	-6(2)	-6(2)	-3(2)
Ga	34(1)	18(1)	14(1)	1(1)	1(1)	5(1)
N1	21(2)	31(2)	27(2)	-7(2)	4(2)	8(2)
N1A	17(2)	19(2)	26(2)	3(2)	1(2)	0(1)
N2	18(2)	24(2)	13(2)	0(1)	1(1)	5(1)
N2A	76(3)	20(2)	49(3)	-3(2)	0(3)	-11(2)
N3	24(2)	17(2)	17(2)	1(1)	6(1)	3(1)
N4	26(2)	20(2)	18(2)	2(1)	2(2)	4(2)
N5	41(2)	22(2)	17(2)	-3(2)	0(2)	4(2)
O1	21(2)	23(2)	20(2)	1(1)	-4(1)	3(1)
O1A	28(2)	32(2)	27(2)	-3(1)	11(1)	5(1)
O1B	23(2)	38(2)	35(2)	-9(1)	-1(1)	-3(1)
O1C	17(2)	44(2)	28(2)	-5(1)	4(1)	2(1)
O1W	63(6)	204(13)	96(8)	68(8)	1(6)	-40(7)
O2	45(2)	27(2)	20(2)	4(1)	14(1)	11(1)
O2A	74(3)	44(2)	50(2)	2(2)	9(2)	-22(2)
O2B	55(2)	40(2)	33(2)	-9(2)	9(2)	-5(2)
O2C	135(4)	51(2)	28(2)	-4(2)	-8(2)	-25(3)
O2W	160(20)	57(8)	300(30)	-31(17)	150(20)	-28(10)
O3	40(2)	35(2)	50(2)	9(2)	24(2)	17(2)
O3W	109(10)	51(7)	100(8)	0(6)	42(7)	27(7)
O4	24(2)	52(2)	26(2)	10(2)	4(1)	5(2)
O4W	100(20)	110(30)	41(16)	59(17)	47(16)	70(20)
O5	50(2)	23(2)	22(2)	-1(1)	3(2)	3(2)

Tabla A1.2.24- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(HαOFSC)(bipy)H₂O](NO₃)₂·1.6H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1A ⁱ	0.86	2.08	2.933(4)	172.8
N1-H1A...O1B ⁱ	0.86	2.53	3.081(4)	122.4
N1-H1A...N1A ⁱ	0.86	2.63	3.401(5)	150.5
N1-H1B...O2A	0.86	2.16	2.977(5)	158.2
N2-H2...O2B	0.86	2.16	2.909(4)	145.8

N2-H2...O4	0.86	2.22	2.764(4)	120.7
O5-H5A...O1B ⁱⁱ	0.81(6)	1.80(6)	2.589(5)	166(6)
O5-H5B...O2B ⁱⁱⁱ	0.72(5)	2.06(5)	2.758(5)	163(6)
O5-H5A...N1A ⁱⁱ	0.81(6)	2.58(6)	3.231(5)	140(5)
O5-H5A...O1C ⁱⁱ	0.81(6)	2.64(6)	3.041(4)	112(5)

ⁱx+1, y-1, z; ⁱⁱ-x+1, y-1/2, -z+1/2; ⁱⁱⁱ-x+1, y+1/2, -z+1/2.

A1.2.5- Estructura cristalina del complejo [Ga(HαOFSC)(H₂O)₂Cl]Cl.

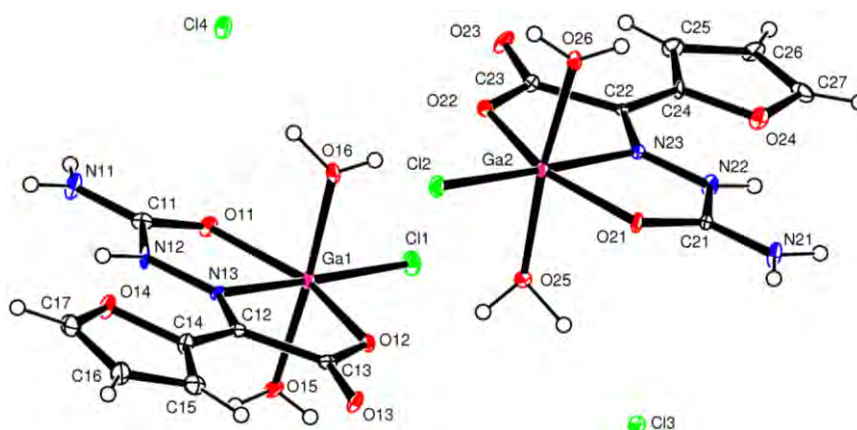


Figura A1.31- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(HαOFSC)(H₂O)₂Cl]Cl.

Tabla A1.2.25- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(HαOFSC)(H₂O)₂Cl]Cl.

Fórmula	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₄ GA1N ₆ O ₁₂	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.53 a 26.46
Masa Molecular	745.60	β (°)	95.969(5)	Intervalos en h, k, l	-9,9; 0,26; 0,21
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	12486
λ (Å)	0.71069	V (Å ³)	2633(2)	No. reflex. únicas	8552
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R _{int}	0.086
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D _{calc.} (mg/m ³)	1.881	R	0.0531
a (Å)	7.281(5)	μ (mm ⁻¹)	2.521	R _w	0.1132
b (Å)	21.188(5)	F(000)	1488	G.O.F.	0.915
c (Å)	17.162(5)	Dimensiones (mm)	0.18 x 0.09 x 0.04		

Tabla A1.2.26- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(HαOFSC)(H₂O)₂Cl]Cl.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.301(7)	C21-N22	1.390(7)	N11-H24A	0.8600	O15-H15A	0.82(2)
C11-N12	1.381(7)	C21-O21	1.274(6)	N11-H24B	0.8600	O15-H15B	0.75(7)
C11-O11	1.280(7)	C22-C23	1.528(8)	N12-H27	0.8600	O16-Ga1	2.007(5)
C12-N13	1.282(7)	C22-C24	1.421(8)	N13-Ga1	2.067(5)	O16-H16A	0.91(6)
C13-C12	1.532(8)	C22-N23	1.290(7)	N13-N12	1.346(6)	O16-H16B	0.75(6)
C13-O12	1.296(7)	C23-O22	1.314(7)	N21-H29A	0.8600	O21-GA1	1.978(4)

C13-O13	1.225(7)	C23-O23	1.225(7)	N21-H29B	0.8600	O22-GA1	1.959(4)
C14-C12	1.429(8)	C24-C25	1.380(8)	N22-H25	0.8600	O24-C24	1.378(7)
C15-C14	1.375(8)	C25-H49	0.9300	N23-GA1	2.048(5)	O24-C27	1.374(7)
C15-C16	1.407(8)	C26-C25	1.408(8)	N23-N22	1.337(6)	O25-GA1	1.999(4)
C15-H12	0.9300	C26-C27	1.325(9)	O11-Ga1	1.996(4)	O25-H17A	0.83(2)
C16-C17	1.357(8)	C26-H33	0.9300	O12-Ga1	1.998(4)	O25-H17B	0.98(6)
C16-H36	0.9300	C27-H44	0.9300	O14-C14	1.390(7)	O26-GA1	2.035(5)
C17-H40	0.9300	Cl1-Ga1	2.1890(17)	O14-C17	1.357(7)	O26-H13A	0.829(19)
C21-N21	1.302(7)	Cl2-GA1	2.2089(17)	O15-Ga1	1.999(5)	O26-H13B	0.78(6)

Tabla A1.2.27- Ángulos de enlace (°) de [Ga(HαOFSC)(H₂O)₂Cl]Cl.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H24A	120.0	Ga1-O15-H15A	104(6)	O12-Ga1-Cl1	99.40(12)
C11-N11-H24B	120.0	Ga1-O15-H15B	113(6)	O12-Ga1-N13	76.92(17)
C11-N12-H27	122.7	Ga1-O16-H16A	120(4)	O12-Ga1-O16	89.11(18)
C11-O11-Ga1	116.9(4)	Ga1-O16-H16B	104(5)	O13-C13-C12	119.5(6)
C12-N13-Ga1	118.8(4)	GA1-O25-H17A	137(4)	O13-C13-O12	126.1(5)
C12-N13-N12	127.7(5)	GA1-O25-H17B	120(4)	O14-C14-C12	115.6(5)
C13-O12-Ga1	118.7(4)	GA1-O26-H13A	110(4)	O14-C17-C16	112.4(6)
C14-C12-C13	120.8(5)	GA1-O26-H13B	107(5)	O14-C17-H40	123.8
C14-C15-C16	108.1(6)	H13A-O26-H13B	127(6)	O15-Ga1-Cl1	92.58(16)
C14-C15-H12	125.9	H15B-O15-H15A	120(8)	O15-Ga1-N13	91.8(2)
C15-C14-C12	135.8(6)	H16B-O16-H16A	116(7)	O15-Ga1-O12	90.67(18)
C15-C14-O14	108.6(5)	H17A-O25-H17B	94(5)	O15-Ga1-O16	175.0(2)
C15-C16-H36	127.4	H24A-N11-H24B	120.0	O16-Ga1-Cl1	92.43(14)
C16-C15-H12	125.9	H29A-N21-H29B	120.0	O16-Ga1-N13	83.24(18)
C16-C17-H40	123.8	N11-C11-N12	118.5(5)	O21-C21-N21	123.0(6)
C17-C16-C15	105.1(6)	N12-N13-Ga1	113.5(4)	O21-C21-N22	119.1(5)
C17-C16-H36	127.4	N13-C12-C13	111.1(5)	O21-GA1-Cl2	103.02(13)
C17-O14-C14	105.7(5)	N13-C12-C14	128.1(6)	O21-GA1-N23	78.28(19)
C21-N21-H29A	120.0	N13-Ga1-Cl1	174.32(15)	O21-GA1-O25	87.91(18)
C21-N21-H29B	120.0	N13-N12-C11	114.5(5)	O21-GA1-O26	87.13(18)
C21-N22-H25	123.4	N13-N12-H27	122.7	O22-C23-C22	114.4(5)
C21-O21-GA1	115.5(4)	N21-C21-N22	117.9(5)	O22-GA1-Cl2	100.62(12)
C22-N23-GA1	118.5(4)	N22-N23-GA1	113.6(4)	O22-GA1-N23	78.07(19)
C22-N23-N22	127.8(5)	N23-C22-C23	110.6(5)	O22-GA1-O21	156.33(16)

C23-O22-GA1	118.3(4)	N23-C22-C24	128.5(5)	O22-GA1-O25	91.71(18)
C24-C22-C23	121.0(6)	N23-GA1-Cl2	178.46(16)	O22-GA1-O26	91.41(18)
C24-C25-C26	106.1(6)	N23-N22-C21	113.3(5)	O23-C23-C22	121.1(6)
C24-C25-H49	126.9	N23-N22-H25	123.4	O23-C23-O22	124.5(5)
C25-C24-C22	135.9(6)	O11-C11-N11	123.7(6)	O24-C24-C22	114.6(6)
C25-C26-H33	126.3	O11-C11-N12	117.7(5)	O24-C24-C25	109.5(5)
C26-C25-H49	126.9	O11-Ga1-Cl1	106.46(13)	O24-C27-H44	124.3
C26-C27-H44	124.3	O11-Ga1-N13	77.25(18)	O25-GA1-Cl2	94.32(13)
C26-C27-O24	111.5(6)	O11-Ga1-O12	154.13(16)	O25-GA1-N23	86.54(19)
C27-C26-C25	107.5(6)	O11-Ga1-O15	88.70(19)	O25-GA1-O26	173.91(18)
C27-C26-H33	126.3	O11-Ga1-O16	89.30(18)	O26-GA1-Cl2	90.25(14)
C27-O24-C24	105.5(5)	O12-C13-C12	114.3(5)	O26-GA1-N23	88.99(19)

Tabla A1.2.28- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	9547(9)	2949(3)	9336(4)	14(2)
C12	10782(8)	2567(3)	7458(4)	12(1)
C13	10988(8)	1888(3)	7171(4)	12(1)
C14	11111(9)	3091(3)	6967(4)	16(2)
C15	11682(9)	3168(3)	6234(4)	17(2)
C16	11682(9)	3818(3)	6065(4)	19(2)
C17	11098(8)	4102(3)	6703(4)	20(2)
C21	5925(8)	-496(3)	5957(4)	12(2)
C22	4562(8)	-199(3)	7835(4)	11(1)
C23	4501(8)	468(3)	8171(4)	16(2)
C24	4035(8)	-729(3)	8266(4)	14(2)
C25	3447(9)	-828(3)	8995(4)	18(2)
C26	3219(9)	-1485(3)	9066(4)	23(2)
C27	3648(9)	-1746(3)	8407(4)	24(2)
Cl1	9260(2)	808(1)	9189(1)	19(1)
Cl2	6378(2)	1603(1)	6205(1)	18(1)
Cl3	10747(2)	-409(1)	6361(1)	19(1)
Cl4	4781(2)	2827(1)	8691(1)	25(1)
Ga1	9897(1)	1731(1)	8711(1)	13(1)
GA1	5761(1)	669(1)	6686(1)	13(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

N11	9246(7)	3414(2)	9800(3)	18(1)
N12	10018(7)	3086(2)	8596(3)	16(1)
N13	10331(7)	2577(2)	8160(3)	9(1)
N21	6159(7)	-939(2)	5450(3)	14(1)
N22	5403(7)	-675(2)	6681(3)	15(1)
N23	5136(7)	-186(2)	7149(3)	13(1)
O11	9452(6)	2367(2)	9528(2)	14(1)
O12	10595(5)	1459(2)	7666(2)	11(1)
O13	11492(6)	1794(2)	6522(2)	15(1)
O14	10752(6)	3682(2)	7267(2)	15(1)
O15	12536(6)	1687(2)	9164(3)	16(1)
O16	7290(6)	1853(2)	8228(3)	17(1)
O21	6177(6)	87(2)	5821(2)	14(1)
O22	5057(5)	912(2)	7716(2)	13(1)
O23	3968(6)	562(2)	8815(2)	17(1)
O24	4195(6)	-1301(2)	7897(2)	17(1)
O25	8367(6)	505(2)	7129(3)	17(1)
O26	3099(6)	738(2)	6199(3)	15(1)

Tabla A1.2.29- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{HaOFSC})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	12(4)	17(4)	11(4)	6(3)	1(3)	2(3)
C12	8(3)	14(3)	14(4)	-1(3)	3(3)	0(3)
C13	8(4)	19(3)	8(4)	-4(3)	-1(3)	1(3)
C14	19(4)	12(3)	18(4)	-4(3)	2(3)	0(3)
C15	15(4)	24(4)	12(4)	-3(3)	-1(3)	-1(3)
C16	24(4)	18(4)	17(4)	-3(3)	9(3)	-4(3)
C17	19(4)	12(3)	30(5)	6(3)	3(4)	-1(3)
C21	11(4)	9(3)	17(4)	-5(3)	3(3)	-1(3)
C22	7(3)	11(3)	14(4)	-5(3)	5(3)	-1(3)
C23	13(4)	12(3)	21(4)	-4(3)	3(3)	1(3)
C24	16(4)	2(3)	25(4)	1(3)	0(3)	0(3)
C25	20(4)	17(4)	18(4)	3(3)	11(3)	0(3)
C26	25(4)	16(4)	32(5)	4(3)	25(4)	0(3)
C27	14(4)	12(3)	47(5)	14(4)	4(4)	-3(3)
Cl1	27(1)	14(1)	18(1)	1(1)	6(1)	-5(1)

Cl2	21(1)	10(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	-3(1)
Cl3	16(1)	12(1)	29(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
Cl4	21(1)	10(1)	45(1)	-4(1)	4(1)	1(1)
Ga1	16(1)	9(1)	15(1)	0(1)	4(1)	0(1)
GA1	14(1)	9(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
N11	35(4)	9(3)	11(3)	0(2)	13(3)	-1(2)
N12	24(3)	2(2)	20(3)	0(2)	0(3)	-2(2)
N13	10(3)	7(3)	12(3)	2(2)	4(2)	2(2)
N21	30(3)	7(3)	6(3)	1(2)	7(3)	-1(2)
N22	24(3)	5(2)	17(3)	7(2)	8(3)	-1(2)
N23	9(3)	10(3)	21(3)	-4(2)	1(3)	0(2)
O11	19(3)	14(2)	9(2)	-2(2)	4(2)	2(2)
O12	13(2)	9(2)	11(2)	-2(2)	2(2)	-2(2)
O13	22(3)	10(2)	13(3)	-3(2)	6(2)	3(2)
O14	27(3)	8(2)	10(2)	2(2)	7(2)	1(2)
O15	15(3)	11(3)	22(3)	3(2)	6(2)	4(2)
O16	16(3)	8(2)	25(3)	-2(2)	1(2)	-3(2)
O21	17(3)	6(2)	17(3)	-3(2)	1(2)	0(2)
O22	12(2)	11(2)	17(3)	2(2)	3(2)	0(2)
O23	26(3)	11(2)	16(3)	2(2)	13(2)	5(2)
O24	24(3)	17(2)	10(3)	-1(2)	9(2)	0(2)
O25	11(3)	12(3)	28(3)	-3(2)	2(2)	1(2)
O26	17(3)	7(3)	21(3)	0(2)	4(2)	-1(2)

Tabla A1.2.30- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(HaOFSC)(H₂O)₂Cl]Cl.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O26-H13A...Cl3 ⁱ	0.829(19)	2.19(2)	3.002(5)	167(6)
O26-H13B...O13 ⁱ	0.78(6)	1.85(6)	2.612(6)	170(7)
O15-H15A...Cl4 ⁱⁱ	0.82(2)	2.26(3)	3.072(5)	169(8)
O15-H15B...O23 ⁱⁱ	0.75(7)	1.95(7)	2.693(6)	173(8)
O16-H16A...Cl4	0.91(6)	2.03(6)	2.921(5)	169(5)
O16-H16B...O22	0.75(6)	2.02(7)	2.663(6)	144(7)
O25-H17A...O12	0.83(2)	1.91(3)	2.694(6)	156(6)
O25-H17B...Cl3	0.98(6)	2.02(6)	2.995(5)	173(5)
N11-H24A...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.86	2.61	3.350(5)	145.4
N11-H24B...Cl3 ^{iv}	0.86	2.40	3.192(5)	152.9

$N11-H24A \cdots O13^{iii}$	0.86	2.70	3.255(7)	123.6
$N22-H25 \cdots O24$	0.86	2.15	2.696(6)	121.3
$N22-H25 \cdots Cl4^v$	0.86	2.51	3.238(5)	143.1
$N12-H27 \cdots O14$	0.86	2.14	2.708(6)	122.9
$N12-H27 \cdots Cl3^{iv}$	0.86	2.50	3.239(5)	144.7
$N21-H29A \cdots O26^{vi}$	0.86	2.12	2.967(7)	168.1
$N21-H29B \cdots Cl4^v$	0.86	2.30	3.113(5)	157.8

ⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$; ^{iv} $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; ^v $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; ^{vi} $-x+1, -y, -z+1$

A1.2.6- Estructura cristalina del complejo $[Ga(H\alpha OFTSC)(\alpha OFTSC)] \cdot H_2O$.

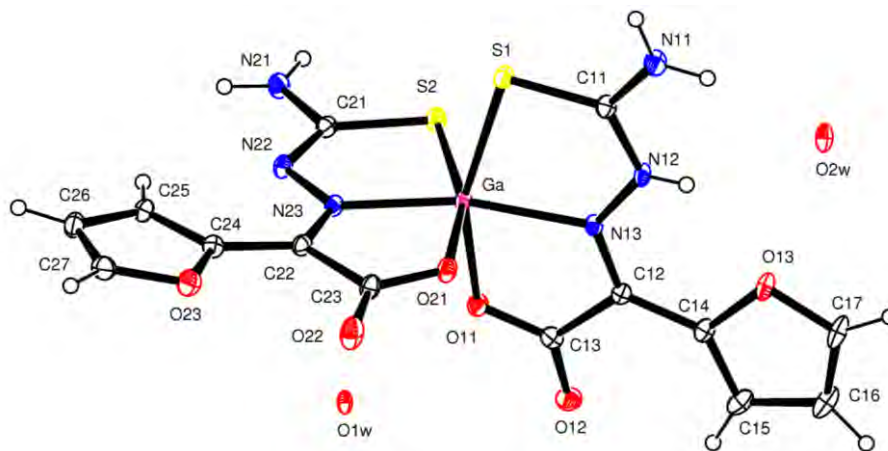


Figura A1.32- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo $[Ga(H\alpha OFTSC)(\alpha OFTSC)] \cdot H_2O$.

Tabla A1.2.31- Datos cristalográficos y de refinado del complejo $[Ga(H\alpha OFTSC)(\alpha OFTSC)] \cdot H_2O$.

Fórmula	$C_{14}H_{11}GaN_6O_7S_2$	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.14 a 27.10
Masa Molecular	509.13	β (°)	105.039(5)	Intervalos en h, k, l	-12,12; 0,16; 0,18
T (K)	100(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. Medidas	33541
λ (Å)	0.71069	V (Å ³)	1812.3(13)	No. reflex. Únicas	3987
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0389
Grupo Espacial	$P2(1)/n$	D_{calc} (mg/m ³)	1.866	R	0.0281
a (Å)	9.961(5)	μ (mm ⁻¹)	1.805	R_w	0.0802
b (Å)	12.992(5)	F(000)	1024	G.O.F.	1.134
c (Å)	14.501(5)	Dimensiones (mm)	0.28 x 0.25 x 0.20		

Tabla A1.2.32- Distancias interatómicas (Å) de $[Ga(H\alpha OFTSC)(\alpha OFTSC)] \cdot H_2O$.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.304(3)	C16-C17	1.340(4)	C24-C25	1.364(3)	N13-Ga	2.098(2)
C11-N12	1.357(3)	C16-H16	0.9300	C24-O23	1.369(3)	N21-H21A	0.8600
C11-S1	1.695(2)	C17-O13	1.353(3)	O23-C27	1.371(3)	N21-H21B	0.8600

C12-N13	1.294(3)	C17-H17	0.9300	C27-C26	1.330(4)	N22-N23	1.357(2)
C12-C14	1.428(3)	C21-N22	1.323(3)	C27-H27	0.9300	N23-Ga	2.0352(19)
C12-C13	1.527(3)	C21-N21	1.338(3)	C26-C25	1.415(3)	O11-Ga	1.9778(17)
C13-O12	1.218(3)	C21-S2	1.738(2)	C26-H26	0.9300	O21-Ga	1.9695(17)
C13-O11	1.281(3)	C22-N23	1.299(3)	N11-H11A	0.8600	C25-H25	0.9300
C14-C15	1.363(3)	C22-C24	1.440(3)	N11-H11B	0.8600	S1-Ga	2.4129(10)
C14-O13	1.377(3)	C22-C23	1.518(3)	N12-N13	1.357(3)	S2-Ga	2.3526(9)
C15-C16	1.405(4)	C23-O22	1.213(3)	N12-H12	0.71(3)	O2W-O1Wⁱ	0.500(5)
C15-H15	0.9300	C23-O21	1.290(3)				

ⁱ x-1/2, -y+1/2, z-1/2

Tabla A1.2.33- Ángulos de enlace (°) de [Ga(H α OFTSC)(α OFTSC)]·H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C24-C22-C23	122.8(2)	N22-N23-Ga	122.53(14)
C11-N11-H11B	120.0	C24-C25-C26	106.4(2)	N23-C22-C23	112.42(19)
C11-N12-H12	124(3)	C24-C25-H25	126.8	N23-C22-C24	124.7(2)
C11-N12-N13	119.08(19)	C24-O23-C27	106.43(18)	N23-Ga-N13	164.99(7)
C11-S1-Ga	97.13(8)	C25-C24-C22	131.5(2)	N23-Ga-S1	105.59(6)
C12-N13-Ga	116.35(15)	C25-C24-O23	109.4(2)	N23-Ga-S2	83.20(6)
C12-N13-N12	123.84(19)	C25-C26-H26	126.4	O11-C13-C12	114.45(19)
C13-O11-Ga	119.67(14)	C26-C25-H25	126.8	O11-Ga-N13	77.22(7)
C14-C12-C13	119.6(2)	C26-C27-H27	124.7	O11-Ga-N23	96.29(7)
C14-C15-C16	106.5(2)	C26-C27-O23	110.6(2)	O11-Ga-S1	158.03(5)
C14-C15-H15	126.8	C27-C26-C25	107.2(2)	O11-Ga-S2	91.10(6)
C15-C14-C12	133.8(2)	C27-C26-H26	126.4	O12-C13-C12	120.5(2)
C15-C14-O13	109.2(2)	H11A-N11-H11B	120.0	O12-C13-O11	125.0(2)
C15-C16-H16	126.4	H21A-N21-H21B	120.0	O13-C14-C12	117.1(2)
C16-C15-H15	126.8	N11-C11-N12	116.0(2)	O13-C17-H17	124.7
C16-C17-H17	124.7	N11-C11-S1	121.39(18)	O21-C23-C22	114.34(19)
C16-C17-O13	110.6(2)	N12-C11-S1	122.60(17)	O21-Ga-N13	87.42(7)
C17-C16-C15	107.2(2)	N12-N13-Ga	119.44(14)	O21-Ga-N23	79.03(7)
C17-C16-H16	126.4	N13-C12-C13	111.92(19)	O21-Ga-O11	90.44(8)
C17-O13-C14	106.59(19)	N13-C12-C14	128.5(2)	O21-Ga-S1	91.75(6)
C21-N21-H21A	120.0	N13-Ga-S1	81.05(5)	O21-Ga-S2	162.23(5)
C21-N21-H21B	120.0	N13-Ga-S2	110.18(5)	O22-C23-C22	121.7(2)
C21-N22-N23	112.87(18)	N13-N12-H12	117(3)	O22-C23-O21	124.0(2)

C21-S2-Ga	93.40(8)	N21-C21-S2	116.92(18)	O23-C24-C22	118.82(19)
C22-N23-Ga	116.16(14)	N22-C21-N21	115.1(2)	O23-C27-H27	124.7
C22-N23-N22	121.22(19)	N22-C21-S2	127.99(17)	S2-Ga-S1	93.41(4)
C23-O21-Ga	117.71(14)				

Tabla A1.2.34- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFTSC})(\alpha\text{OFTSC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	4403(2)	660(2)	7695(2)	19(1)
C12	6848(2)	2545(2)	7417(2)	16(1)
C13	7808(2)	3205(2)	8184(2)	19(1)
C14	6848(2)	2677(2)	6440(2)	19(1)
C15	7541(3)	3318(2)	5978(2)	25(1)
C16	7099(3)	3063(2)	5004(2)	30(1)
C17	6179(2)	2294(2)	4920(2)	28(1)
C21	7951(2)	1524(2)	11220(2)	19(1)
C22	5261(2)	3270(2)	10571(2)	18(1)
C23	4460(2)	3602(2)	9577(2)	21(1)
C24	4932(2)	3635(2)	11425(2)	20(1)
C25	5485(2)	3402(2)	12364(2)	19(1)
C26	4645(3)	3904(2)	12877(2)	24(1)
C27	3656(3)	4405(2)	12244(2)	25(1)
Ga	6275(1)	2073(1)	9242(1)	16(1)
N11	3472(2)	71(2)	7143(2)	25(1)
N12	5168(2)	1252(2)	7251(1)	17(1)
N13	6115(2)	1915(1)	7777(1)	15(1)
N21	8800(2)	1125(2)	12009(1)	23(1)
N22	7077(2)	2232(2)	11374(1)	18(1)
N23	6219(2)	2597(1)	10554(1)	16(1)
O11	7619(2)	3104(1)	9020(1)	21(1)
O12	8659(2)	3774(1)	7980(1)	25(1)
O13	5994(2)	2040(1)	5783(1)	22(1)
O1W	9063(5)	4565(5)	10370(4)	20(1)
O21	4764(2)	3093(1)	8895(1)	22(1)
O22	3607(2)	4289(2)	9454(1)	34(1)
O23	3799(2)	4259(1)	11338(1)	26(1)

O2W	3588(5)	336(6)	5178(5)	20(1)
S1	4647(1)	662(1)	8896(1)	21(1)
S2	8091(1)	1039(1)	10132(1)	21(1)

Tabla A1.2.35- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFTSC})(\alpha\text{OFTSC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	16(1)	23(1)	16(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C12	15(1)	19(1)	16(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C13	16(1)	19(1)	20(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C14	15(1)	25(1)	16(1)	3(1)	3(1)	3(1)
C15	21(1)	33(1)	24(1)	9(1)	9(1)	2(1)
C16	22(1)	50(2)	20(1)	13(1)	8(1)	4(1)
C17	21(1)	52(2)	12(1)	7(1)	5(1)	5(1)
C21	18(1)	21(1)	16(1)	0(1)	2(1)	-4(1)
C22	18(1)	20(1)	14(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C23	20(1)	27(1)	14(1)	2(1)	2(1)	3(1)
C24	17(1)	23(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
O23	23(1)	31(1)	23(1)	2(1)	5(1)	3(1)
C27	26(1)	23(1)	31(1)	-2(1)	15(1)	1(1)
C26	27(1)	30(1)	16(1)	-2(1)	7(1)	-6(1)
N11	22(1)	32(1)	20(1)	-4(1)	3(1)	-11(1)
N12	16(1)	25(1)	10(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
N13	13(1)	19(1)	13(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
N21	23(1)	24(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	4(1)
N22	17(1)	24(1)	12(1)	1(1)	1(1)	2(1)
N23	16(1)	20(1)	12(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
O11	22(1)	24(1)	16(1)	-2(1)	3(1)	-7(1)
O12	23(1)	25(1)	28(1)	0(1)	8(1)	-6(1)
O13	19(1)	36(1)	12(1)	2(1)	4(1)	0(1)
O21	23(1)	28(1)	13(1)	1(1)	2(1)	6(1)
O22	37(1)	43(1)	19(1)	5(1)	2(1)	21(1)
C25	19(1)	23(1)	15(1)	2(1)	3(1)	1(1)
S1	21(1)	28(1)	14(1)	-1(1)	5(1)	-7(1)
S2	21(1)	25(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
Ga	16(1)	21(1)	10(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
O1W	27(3)	23(2)	6(2)	-4(2)	-3(2)	-4(2)

O2W 12(3) 33(3) 9(3) -3(2) -5(2) 2(3)

Tabla A1.2.36- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(HαOFTSC)(αOFTSC)]·H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11B...N21 ⁱⁱ	0.86	2.39	3.240(3)	168.4
N11-H11A...O22 ⁱⁱⁱ	0.86	2.35	2.862(3)	118.6
N11-H11A...O1W ⁱ	0.86	2.04	2.822(7)	151.2
N12-H12...O13	0.71(3)	2.12(3)	2.677(3)	136(3)
N12-H12...O1W ⁱ	0.71(3)	2.26(3)	2.866(6)	145(3)
N12-H12...O2W	0.71(3)	2.66(3)	3.235(6)	140(3)
N21-H21A...O21 ^{iv}	0.86	2.07	2.842(3)	148.4

ⁱ x-1/2, -y+1/2, z-1/2; ⁱⁱ -x+1, -y, -z+2; ⁱⁱⁱ -x+1/2, y-1/2, -z+3/2; ^{iv} x+1/2, -y+1/2, z+1/2.

A1.2.7- Estructura cristalina del complejo [Ga(HSSC)₂]NO₃·MeOH.

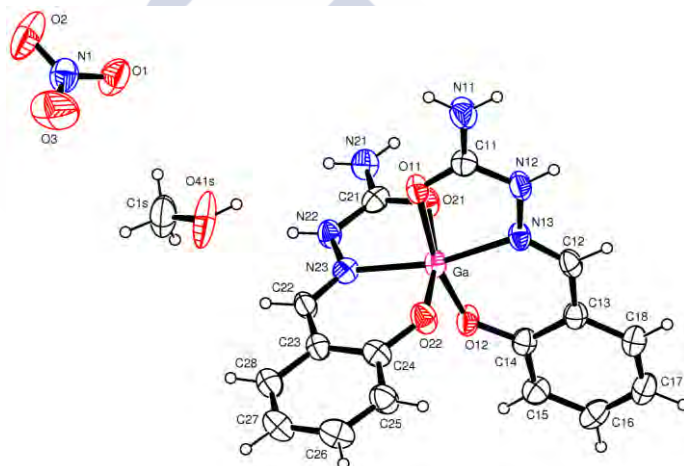


Figura A1.33- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(HSSC)₂]NO₃·MeOH.

Tabla A1.2.37- Datos cristalógráficos y de refinado del complejo [Ga(HSSC)₂]NO₃·MeOH.

Fórmula	C ₁₇ H ₂₀ Ga N ₇ O ₈	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	3.03 a 25.12
Masa Molecular	520.12	β (°)	96.411(6)	Intervalos en h, k, l	-20,20; -15,15; -11,11
T (K)	293(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	12656
λ (Å)	0.71073	V (Å³)	2100.9(4)	No. reflex. únicas	3733
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.1139
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.644	R	0.0586
a (Å)	17.157(2)	μ (mm⁻¹)	1.372	R_w	0.1336
b (Å)	13.1360(10)	F(000)	1064	G.O.F.	1.013
c (Å)	9.3807(9)	Dimensiones (mm)	0.10 x 0.06 x 0.02		

Tabla A1.2.38- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(HSSC)₂]NO₃·MeOH.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.311(8)	C15-O41S	1.275(13)	Ga-N23	2.021(5)	N1-O3	1.181(8)
C11-N12	1.359(7)	C15-O42S	1.242(18)	Ga-O11	2.079(4)	N21-C21	1.329(7)
C11-O11	1.251(7)	C22-C23	1.431(9)	Ga-O12	1.883(4)	N22-C21	1.347(8)
C12-C13	1.428(8)	C23-C24	1.415(9)	Ga-O21	2.022(4)	N22-N23	1.378(6)
C13-C14	1.425(8)	C23-C28	1.408(9)	Ga-O22	1.878(4)	N23-C22	1.279(7)
C13-C18	1.407(8)	C24-C25	1.390(9)	N12-N13	1.371(6)	O12-C14	1.323(7)
C14-C15	1.380(8)	C25-C26	1.344(10)	N13-C12	1.301(7)	O21-C21	1.263(7)
C15-C16	1.385(9)	C26-C27	1.379(10)	N1-O1	1.228(7)	O22-C24	1.319(7)
C16-C17	1.398(10)	C27-C28	1.355(9)	N1-O2	1.219(8)	O41S-O42S	0.924(19)
C17-C18	1.343(9)	Ga-N13	1.998(5)				

Tabla A1.2.39- Ángulos de enlace (°) de [Ga(HSSC)₂]NO₃·MeOH.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N12-N13	115.3(5)	C28-C27-C26	118.6(7)	O22-Ga-O11	91.13(19)
C12-N13-Ga	126.3(4)	N11-C11-N12	117.1(6)	O12-C14-C13	124.0(6)
C12-N13-N12	119.5(5)	N12-N13-Ga	114.1(4)	O12-C14-C15	118.9(6)
C14-C13-C12	123.4(5)	N13-C12-C13	124.2(5)	O12-Ga-N13	91.47(18)
C14-C15-C16	122.4(7)	N13-Ga-N23	166.9(2)	O12-Ga-N23	99.16(17)
C15-C14-C13	117.0(6)	N21-C21-N22	119.0(6)	O22-Ga-O12	97.3(2)
C15-C16-C17	119.9(7)	N22-N23-Ga	112.5(4)	N13-Ga-O21	94.10(18)
C17-C18-C13	122.1(7)	N23-C22-C23	124.6(6)	N23-Ga-O21	78.48(18)
C18-C13-C12	117.2(6)	O42S-C15-O41S	43.1(9)	O12-Ga-O21	89.00(19)
C18-C13-C14	119.4(6)	O2-N1-O1	118.9(8)	O21-C21-N21	121.2(6)
C18-C17-C16	119.1(6)	O3-N1-O1	118.5(8)	O21-C21-N22	119.8(6)
C21-N22-N23	114.8(5)	O3-N1-O2	122.4(9)	O22-Ga-O21	167.67(17)
C22-N23-Ga	127.2(4)	O41S-O42S-C15	70.4(16)	O22-C24-C23	123.2(6)
C22-N23-N22	120.3(5)	O42S-O41S-C15	66.6(15)	O22-C24-C25	119.5(6)
C24-C23-C22	123.2(6)	N13-Ga-O11	77.59(17)	O22-Ga-N13	96.3(2)
C25-C24-C23	117.3(6)	N23-Ga-O11	90.82(17)	O22-Ga-N23	90.0(2)
C25-C26-C27	121.8(7)	O11-C11-N11	123.9(6)	C11-O11-Ga	114.0(4)
C26-C25-C24	121.8(7)	O11-C11-N12	119.0(5)	C14-O12-Ga	128.4(4)
C27-C28-C23	121.4(7)	O12-Ga-O11	166.92(17)	C21-O21-Ga	114.4(4)
C28-C23-C22	117.8(6)	O21-Ga-O11	84.71(16)	C24-O22-Ga	130.6(4)
C28-C23-C24	119.0(6)				

Tabla A1.2.40- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	984(4)	-391(5)	-5639(6)	56(2)
C12	2163(4)	-1708(4)	-2955(7)	56(2)
C13	2819(4)	-1584(4)	-1890(6)	53(2)
C14	3202(4)	-634(5)	-1584(6)	54(2)
C15	3812(4)	-622(5)	-492(7)	64(2)
C16	4055(4)	-1487(6)	277(7)	72(2)
C17	3685(5)	-2418(5)	-60(8)	72(2)
C18	3088(4)	-2455(5)	-1113(7)	65(2)
C1S	1943(6)	5395(6)	-3946(11)	111(3)
C21	1527(4)	2010(5)	-2672(6)	54(2)
C22	2953(4)	2336(5)	-4996(7)	58(2)
C23	3476(4)	1782(5)	-5794(7)	55(2)
C24	3509(4)	706(5)	-5822(6)	59(2)
C25	4090(4)	264(6)	-6540(8)	73(2)
C26	4578(4)	828(7)	-7242(8)	78(2)
C27	4531(4)	1876(6)	-7284(8)	74(2)
C28	3991(4)	2343(5)	-6559(7)	66(2)
Ga	2295(1)	425(1)	-3919(1)	51(1)
N1	221(5)	8402(5)	-843(7)	79(2)
N11	355(3)	-537(4)	-6545(6)	81(2)
N12	1223(3)	-1177(4)	-4754(6)	63(1)
N13	1868(3)	-983(3)	-3794(5)	51(1)
N21	1083(3)	2525(4)	-1847(5)	62(1)
N22	2010(3)	2528(4)	-3447(5)	56(1)
N23	2471(3)	1928(4)	-4219(5)	51(1)
O1	190(3)	7804(4)	155(6)	100(2)
O11	1367(2)	421(3)	-5547(4)	55(1)
O12	2986(3)	231(3)	-2235(5)	64(1)
O2	-254(5)	9095(5)	-996(7)	139(3)
O21	1512(2)	1049(3)	-2719(4)	56(1)
O22	3010(3)	118(3)	-5235(5)	70(1)
O3	677(5)	8245(8)	-1671(8)	159(3)
O41S	1952(10)	4495(9)	-4451(10)	130(6)

O42S 2188(11) 4547(14) -3520(20) 123(7)

Tabla A1.2.41- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	61(4)	58(4)	49(3)	-1(3)	3(3)	-1(4)
C12	65(4)	38(3)	66(4)	-6(3)	17(3)	-9(3)
C13	63(4)	46(4)	51(4)	-1(3)	12(3)	3(3)
C14	63(4)	50(4)	51(4)	0(3)	10(3)	4(3)
C15	66(4)	63(4)	62(4)	-2(3)	4(3)	2(3)
C16	76(5)	79(5)	59(4)	10(4)	-2(4)	22(4)
C17	86(5)	55(4)	75(5)	14(4)	10(4)	14(4)
C18	79(5)	48(4)	66(4)	5(3)	10(4)	6(4)
C1S	147(8)	62(6)	134(8)	23(6)	59(6)	16(6)
C21	60(4)	55(4)	42(3)	-8(3)	-9(3)	9(3)
C22	58(4)	51(4)	63(4)	9(3)	3(3)	-16(3)
C23	58(4)	49(4)	58(4)	0(3)	6(3)	-7(3)
C24	59(4)	68(4)	49(4)	-8(3)	6(3)	-11(3)
C25	69(5)	65(5)	88(5)	-8(4)	28(4)	-6(4)
C26	69(5)	94(6)	73(5)	-23(4)	18(4)	-9(4)
C27	75(5)	81(6)	69(5)	-11(4)	17(4)	-25(4)
C28	69(5)	62(4)	66(4)	1(4)	7(4)	-14(4)
Ga	62(1)	38(1)	55(1)	1(1)	9(1)	-3(1)
N1	98(5)	71(4)	66(4)	3(4)	1(4)	-3(4)
N11	85(4)	69(4)	84(4)	11(3)	-16(4)	-23(3)
N12	70(4)	45(3)	71(4)	10(3)	1(3)	-15(3)
N13	65(3)	42(3)	45(3)	0(2)	0(2)	-10(3)
N21	77(4)	53(3)	57(3)	-11(3)	10(3)	1(3)
N22	66(3)	40(3)	64(3)	-4(3)	11(3)	-2(3)
N23	56(3)	48(3)	49(3)	-8(2)	1(2)	1(3)
O1	116(5)	99(4)	90(4)	33(4)	38(3)	39(4)
O11	71(3)	43(2)	50(2)	3(2)	1(2)	-12(2)
O12	81(3)	38(2)	68(3)	5(2)	-7(2)	-6(2)
O2	204(7)	69(4)	130(6)	-4(4)	-47(5)	44(5)
O21	73(3)	38(2)	61(3)	-3(2)	18(2)	-5(2)
O22	79(3)	49(3)	86(3)	-9(2)	33(3)	-6(2)
O3	122(6)	250(10)	115(6)	41(6)	54(5)	2(6)

O41S	277(18)	44(6)	58(6)	12(5)	-27(8)	-3(8)
O42S	133(14)	60(10)	167(19)	26(14)	-18(15)	7(10)

Tabla A1.2.42- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(HSSC)₂]₂NO₃·MeOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O2 ⁱ	0.86	2.19	2.975(9)	152.4
N12-H12A...O1 ⁱⁱ	0.86	1.94	2.772(7)	163.2
N21-H21A...O1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.10	2.873(8)	149.9
N21-H21B...O11 ^{iv}	0.86	2.22	2.978(6)	147.7
N22-H22A...O41S	0.86	1.96	2.749(13)	152.4
O41S-H41S...N22	0.82	2.17	2.749(13)	127.5
O41S-H41S...O2 ^v	0.82	2.51	3.034(19)	122.7

ⁱ -x, -y+1, -z-1; ⁱⁱ x, -y+1/2, z-1/2; ⁱⁱⁱ -x, -y+1, -z; ^{iv} x, -y+1/2, z+1/2; ^v -x, y-1/2, -z-1/2.

A1.2.8- Estructura cristalina del complejo [Ga(HSSC)₂]₂Cl·H₂O.

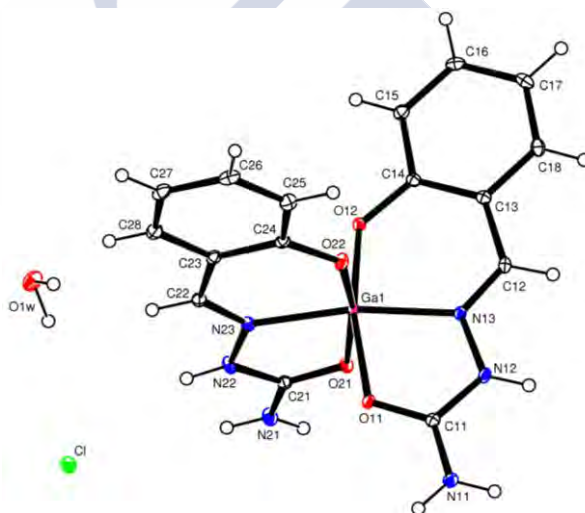


Figura A1.34- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(HSSC)₂]₂Cl·H₂O.

Tabla A1.2.43- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(HSSC)₂]₂Cl·H₂O.

Fórmula	C ₁₆ H ₁₈ Cl Ga N ₆ O ₅	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.38 a 26.37
Masa Molecular	479.53	β (°)	90.000	Intervalos en h, k, l	0,11; 0,14; 0,42
T (K)	100(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	65450
λ (Å)	0.71073	v (Å³)	3619.9(19)	No. reflex. únicas	3702
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Z	8	R_{int}	0.0578
Grupo Espacial	Pbca	D_{calc} (mg/m³)	1.760	R	0.0279
a (Å)	8.883(3)	μ (mm⁻¹)	1.713	R_w	0.0592
b (Å)	11.903(4)	F(000)	1952	G.O.F.	1.104
c (Å)	34.236(10)	Dimensiones (mm)	0.23 x 0.19 x 0.10		

Tabla A1.2.44- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(HSSC)₂]Cl·H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.309(3)	C16-H16	0.9300	C24-O22	1.325(3)	N13-Ga1	2.026(2)
C11-N12	1.366(3)	C17-C18	1.377(4)	C25-C26	1.377(4)	N21-H21A	0.8600
C11-O11	1.272(3)	C17-H17	0.9300	C25-H25	0.9300	N21-H21B	0.8600
C12-C13	1.445(3)	C18-H18	0.9300	C26-C27	1.392(4)	N22-H22A	0.8600
C12-H12	0.9300	C21-N21	1.319(3)	C26-H26	0.9300	N22-N23	1.381(3)
C12-N13	1.289(3)	C21-N22	1.363(3)	C27-C28	1.373(4)	N23-Ga1	2.013(2)
C13-C14	1.415(3)	C21-O21	1.260(3)	C27-H27	0.9300	O11-Ga1	2.0074(16)
C13-C18	1.404(3)	C22-C23	1.439(3)	C28-H28	0.9300	O12-Ga1	1.9270(17)
C14-C15	1.400(3)	C22-H22	0.9300	N11-H11A	0.8600	O1W-H1A	0.95(5)
C14-O12	1.333(3)	C22-N23	1.290(3)	N11-H11B	0.8600	O1W-H1B	0.90(4)
C15-C16	1.382(3)	C23-C24	1.414(3)	N12-H12A	0.8600	O21-Ga1	2.0243(17)
C15-H15	0.9300	C23-C28	1.408(3)	N12-N13	1.378(3)	O22-Ga1	1.8878(17)
C16-C17	1.391(4)	C24-C25	1.403(3)				

Tabla A1.2.45- Ángulos de enlace (°) de [Ga(HSSC)₂]Cl·H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C21-O21-Ga1	114.77(15)	N21-C21-N22	117.6(2)
C11-N11-H11B	120.0	C22-N23-Ga1	127.63(17)	N22-N23-Ga1	112.87(14)
C11-N12-H12A	122.7	C22-N23-N22	119.5(2)	N23-C22-C23	123.2(2)
C11-N12-N13	114.70(19)	C23-C22-H22	118.4	N23-C22-H22	118.4
C11-O11-Ga1	115.65(15)	C23-C28-H28	119.2	N23-Ga1-N13	169.64(8)
C12-N13-Ga1	127.73(17)	C24-C23-C22	124.2(2)	N23-Ga1-O21	78.53(7)
C12-N13-N12	119.5(2)	C24-C25-H25	119.2	N23-N22-H22A	122.8
C13-C12-H12	118.4	C24-O22-Ga1	129.36(15)	O11-C11-N11	122.2(2)
C13-C18-H18	119.0	C25-C24-C23	117.6(2)	O11-C11-N12	118.4(2)
C14-C13-C12	124.2(2)	C25-C26-C27	120.9(2)	O11-Ga1-N13	78.39(7)
C14-C15-H15	119.2	C25-C26-H26	119.5	O11-Ga1-N23	93.25(7)
C14-O12-Ga1	127.53(15)	C26-C25-C24	121.6(2)	O11-Ga1-O21	87.25(7)
C15-C14-C13	117.6(2)	C26-C25-H25	119.2	O12-C14-C13	123.7(2)
C15-C16-C17	121.0(2)	C26-C27-H27	120.7	O12-C14-C15	118.7(2)
C15-C16-H16	119.5	C27-C26-H26	119.5	O12-Ga1-N13	89.94(7)
C16-C15-C14	121.6(2)	C27-C28-C23	121.7(2)	O12-Ga1-N23	97.70(8)
C16-C15-H15	119.2	C27-C28-H28	119.2	O12-Ga1-O11	167.04(7)
C16-C17-H17	120.8	C28-C23-C22	116.3(2)	O12-Ga1-O21	88.14(7)

C17-C16-H16	119.5	C28-C23-C24	119.6(2)	O21-C21-N21	123.2(2)
C17-C18-C13	122.0(2)	C28-C27-C26	118.7(2)	O21-C21-N22	119.2(2)
C17-C18-H18	119.0	C28-C27-H27	120.7	O21-Ga1-N13	94.81(7)
C18-C13-C12	116.3(2)	H11A-N11-H11B	120.0	O22-C24-C23	124.1(2)
C18-C13-C14	119.5(2)	H1A-O1W-H1B	106(3)	O22-C24-C25	118.3(2)
C18-C17-C16	118.4(2)	H21A-N21-H21B	120.0	O22-Ga1-N13	95.23(8)
C18-C17-H17	120.8	N11-C11-N12	119.4(2)	O22-Ga1-N23	91.01(8)
C21-N21-H21A	120.0	N12-N13-Ga1	112.70(14)	O22-Ga1-O11	91.17(7)
C21-N21-H21B	120.0	N13-C12-C13	123.2(2)	O22-Ga1-O12	95.54(8)
C21-N22-H22A	122.8	N13-C12-H12	118.4	O22-Ga1-O21	169.30(7)
C21-N22-N23	114.38(19)	N13-N12-H12A	122.7		

Tabla A1.2.46- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	4998(3)	1157(2)	3410(1)	11(1)
C12	7541(3)	1257(2)	4189(1)	11(1)
C13	8458(3)	2041(2)	4407(1)	12(1)
C14	8762(3)	3154(2)	4286(1)	11(1)
C15	9679(3)	3813(2)	4527(1)	14(1)
C16	10262(3)	3401(2)	4872(1)	16(1)
C17	9975(3)	2304(2)	4991(1)	17(1)
C18	9092(3)	1638(2)	4755(1)	14(1)
C21	8174(3)	3488(2)	2946(1)	12(1)
C22	5564(3)	5327(2)	3365(1)	13(1)
C23	4608(3)	5442(2)	3702(1)	12(1)
C24	4388(3)	4590(2)	3984(1)	12(1)
C25	3367(3)	4809(2)	4288(1)	16(1)
C26	2643(3)	5827(2)	4319(1)	17(1)
C27	2878(3)	6673(2)	4045(1)	18(1)
C28	3852(3)	6475(2)	3742(1)	17(1)
Cl	-1523(1)	6267(1)	2402(1)	16(1)
Ga1	6597(1)	3078(1)	3638(1)	9(1)
N11	4099(2)	475(2)	3222(1)	15(1)
N12	5874(2)	748(2)	3705(1)	12(1)
N13	6760(2)	1539(2)	3888(1)	10(1)

N21	9126(2)	3434(2)	2651(1)	16(1)
N22	7253(2)	4402(2)	2966(1)	14(1)
N23	6382(2)	4452(2)	3300(1)	12(1)
O11	5082(2)	2198(1)	3329(1)	12(1)
O12	8258(2)	3595(1)	3952(1)	12(1)
O1W	2619(2)	8430(2)	3144(1)	22(1)
O21	8090(2)	2745(1)	3207(1)	13(1)
O22	5080(2)	3604(1)	3978(1)	14(1)

Tabla A1.2.47- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	11(1)	12(1)	11(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C12	11(1)	10(1)	13(1)	2(1)	4(1)	2(1)
C13	10(1)	14(1)	11(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C14	11(1)	13(1)	10(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C15	13(1)	13(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C16	13(1)	19(1)	15(1)	-6(1)	-2(1)	-1(1)
C17	16(1)	24(1)	10(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
C18	13(1)	14(1)	16(1)	3(1)	2(1)	1(1)
C21	11(1)	12(1)	13(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C22	11(1)	12(1)	15(1)	1(1)	-4(1)	-3(1)
C23	11(1)	11(1)	15(1)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C24	10(1)	12(1)	14(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C25	14(1)	17(1)	18(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C26	11(1)	20(1)	21(1)	-9(1)	1(1)	0(1)
C27	15(1)	15(1)	26(1)	-7(1)	-5(1)	5(1)
C28	14(1)	14(1)	21(1)	-1(1)	-6(1)	1(1)
Cl	18(1)	16(1)	14(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
Ga1	10(1)	8(1)	10(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N11	16(1)	12(1)	16(1)	-1(1)	-4(1)	-2(1)
N12	12(1)	8(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
N13	11(1)	9(1)	10(1)	1(1)	1(1)	0(1)
N21	17(1)	16(1)	15(1)	3(1)	4(1)	2(1)
N22	14(1)	16(1)	11(1)	5(1)	3(1)	1(1)
N23	11(1)	12(1)	12(1)	1(1)	1(1)	0(1)
O11	13(1)	8(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)

O12	14(1)	10(1)	13(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)
O1W	22(1)	18(1)	28(1)	-2(1)	3(1)	-5(1)
O21	15(1)	12(1)	12(1)	1(1)	1(1)	2(1)
O22	16(1)	11(1)	16(1)	2(1)	5(1)	2(1)

Tabla A1.2.48- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(HSSC)₂]Cl·H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W-H1A...Cl ⁱ	0.95(5)	2.35(5)	3.271(2)	164(4)
O1W-H1B...O11 ⁱⁱ	0.90(4)	2.01(4)	2.882(3)	162(3)
N11-H11A...Cl ⁱⁱⁱ	0.86	2.42	3.267(2)	167.6
N11-H11B...O1W ^{iv}	0.86	2.11	2.779(3)	134.5
N12-H12A...O12 ^v	0.86	2.00	2.807(3)	156.8
N21-H21A...Cl ^{vi}	0.86	2.49	3.350(2)	177.5
N21-H21B...Cl ^{vii}	0.86	2.82	3.526(2)	140.4
N22-H22A...Cl ^{vii}	0.86	2.37	3.138(2)	149.1
C(22)-H(22)...Cl ⁱ	0.93	2.78	3.402(3)	125
C(22)-H(22)...O(21) ^{viii}	0.93	2.48	3.164(3)	131
C(28)-H(28)...O(1W)	0.93	2.51	3.286(3)	141

ⁱ x+1/2, y, -z+1/2; ⁱⁱ -x+1/2, y+1/2, z; ⁱⁱⁱ -x, y-1/2, -z+1/2; ^{iv} x, y-1, z; ^v -x+3/2, y-1/2, z; ^{vi} -x+1, y-1/2, -z+1/2; ^{vii} x+1, y, z; ^{viii} 3/2-x, 1/2+y, z

A1.2.9- Estructura cristalina del complejo [Ga(H₂XSSC)₂]NO₃·EtOH.

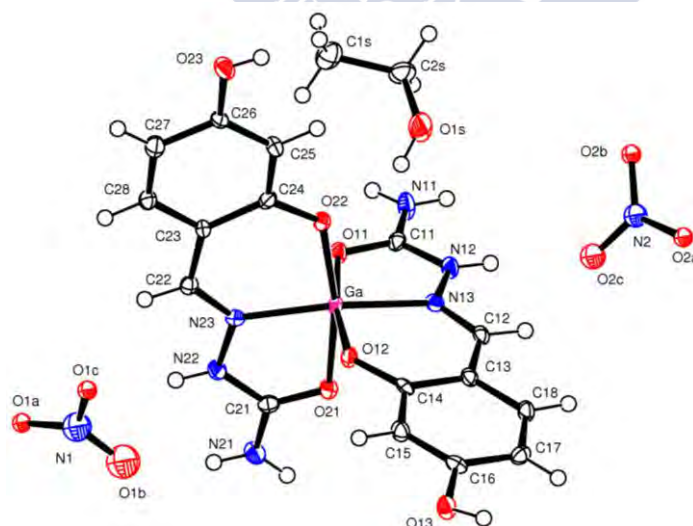


Figura A1.35- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(H₂XSSC)₂]NO₃·EtOH.

Tabla A1.2.49- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(H₂XSSC)₂]NO₃·EtOH.

Fórmula	C ₁₈ H ₂₂ Ga N ₇ O ₁₀	α (°)	66.899(5)	Intervalo θ (°)	1.83 a 28.47
Masa Molecular	566.15	β (°)	80.970(5)	Intervalos en h, k, l	-13,13; -13,15; 0,16
T (K)	100.0(1)	γ (°)	66.305(5)	No. reflex. medidas	12161
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1146.0(9)	No. reflex. únicas	6421
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R_{int}	0.0433
Grupo Espacial	P -1	D_{calc.} (mg/m³)	1.507	R	0.0587
a (Å)	10.055(5)	μ (mm⁻¹)	1.261	R_w	0.1654
b (Å)	11.197(5)	F(000)	528	G.O.F.	1.013
c (Å)	12.085(5)	Dimensiones (mm)	0.13 x 0.10 x 0.02		

Tabla A1.2.50- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(H₂XSSC)₂]NO₃·EtOH.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.314(6)	C15-H1S2	0.9600	C28-H28	0.9300	N21-H21B	0.8600
C11-N12	1.341(6)	C15-H1S3	0.9600	C25-H2S1	0.9700	N22-H22A	0.8600
C11-O11	1.270(6)	C21-N21	1.329(6)	C25-H2S2	0.9700	N22-N23	1.371(6)
C12-C13	1.433(7)	C21-N22	1.349(6)	C25-O1S	1.410(7)	N23-Ga	2.015(4)
C12-H12	0.9300	C21-O21	1.266(6)	N1-O1A	1.277(13)	O11-Ga	2.036(4)
C12-N13	1.287(6)	C22-C23	1.427(7)	N1-O1Aⁱ	1.482(12)	O12-Ga	1.876(3)
C13-C14	1.423(7)	C22-H22	0.9300	N1-O1B	1.268(14)	O13-H13A	0.83(2)
C13-C18	1.420(7)	C22-N23	1.298(6)	N1-O1C	1.298(12)	O1A-N1ⁱ	1.482(12)
C14-C15	1.419(7)	C23-C24	1.414(7)	N11-H11A	0.8600	O1A-O1Bⁱ	0.885(11)
C14-O12	1.322(6)	C23-C28	1.419(7)	N11-H11B	0.8600	O1B-O1Aⁱ	0.885(11)
C15-C16	1.380(7)	C24-C25	1.387(7)	N12-H12A	0.8600	O1S-H1S	0.83(9)
C15-H15	0.9300	C24-O22	1.343(6)	N12-N13	1.389(5)	O21-Ga	2.067(4)
C16-C17	1.405(7)	C25-C26	1.388(7)	N13-Ga	2.009(4)	O22-Ga	1.896(4)
C16-O13	1.370(6)	C25-H25	0.9300	N2-O2A	1.405(11)	O23-H23	0.79(7)
C17-C18	1.379(7)	C26-C27	1.410(7)	N2-O2B	1.289(11)	O2B-N2ⁱⁱ	1.224(11)
C17-H17	0.9300	C26-O23	1.348(6)	N2-O2B#2	1.224(11)	O2B-O2Bⁱⁱ	1.578(14)
C18-H18	0.9300	C27-C28	1.365(7)	N2-O2C	1.234(12)	O2B-O2Cⁱⁱ	0.872(9)
C15-C25	1.499(8)	C27-H27	0.9300	N21-H21A	0.8600	O2C-O2Bⁱⁱ	0.872(9)
C15-H1S1	0.9600						

ⁱ-x+2,-y+2,-z ⁱⁱ-x+1,-y+2,-z+2

Tabla A1.2.51- Ángulos de enlace (°) de [Ga(H₂XSSC)₂]NO₃·EtOH.

Ángulo		Ángulo		Ángulo	
C11-N11-H11A	120.0	C25-C26-C27	120.2(5)	O12-C14-C13	124.7(5)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C11-N11-H11B	120.0	C26-C25-H25	119.2	O12-C14-C15	117.8(4)
C11-N12-H12A	122.5	C26-C27-H27	120.8	O12-Ga-N13	91.95(16)
C11-N12-N13	115.0(4)	C26-O23-H23	116(5)	O12-Ga-N23	97.68(16)
C11-O11-Ga	114.7(3)	C27-C28-C23	122.6(5)	O12-Ga-O11	169.78(14)
C12-N13-Ga	126.6(3)	C27-C28-H28	118.7	O12-Ga-O21	93.13(15)
C12-N13-N12	119.9(4)	C28-C23-C22	117.0(4)	O12-Ga-O22	97.23(16)
C13-C12-H12	117.9	C28-C27-C26	118.4(5)	O13-C16-C15	116.6(4)
C13-C18-H18	118.9	C28-C27-H27	120.8	O13-C16-C17	121.5(5)
C14-C13-C12	123.5(5)	C25-C15-H1S1	109.5	O1Aⁱ-O1B-N1	85.0(11)
C14-C15-H15	119.5	C25-C15-H1S2	109.5	O1A-N1-O1Aⁱ	82.7(8)
C14-O12-Ga	128.5(3)	C25-C15-H1S3	109.5	O1A-N1-O1C	120.9(10)
C15-C14-C13	117.5(5)	C25-O1S-H1S	123(7)	O1Bⁱ-O1A-N1	147.5(12)
C15-C16-C17	122.0(5)	H11A-N11-H11B	120.0	O1Bⁱ-O1A-N1ⁱ	58.5(9)
C16-C15-C14	121.1(5)	H1S1-C1S-H1S2	109.5	O1B-N1-O1A	116.1(11)
C16-C15-H15	119.5	H1S1-C1S-H1S3	109.5	O1B-N1-O1Aⁱ	36.5(6)
C16-C17-H17	121.2	H1S2-C1S-H1S3	109.5	O1B-N1-O1C	122.4(11)
C16-O13-H13A	110(4)	H21A-N21-H21B	120.0	O1C-N1-O1Aⁱ	155.7(10)
C17-C18-C13	122.3(4)	H2S1-C2S-H2S2	107.8	O1S-C2S-C1S	112.5(5)
C17-C18-H18	118.9	N1-O1A-N1ⁱ	97.3(8)	O1S-C2S-H2S1	109.1
C18-C13-C12	117.1(4)	N11-C11-N12	119.3(5)	O1S-C2S-H2S2	109.1
C18-C13-C14	119.4(5)	N12-N13-Ga	113.0(3)	O21-C21-N21	121.7(5)
C18-C17-C16	117.7(5)	N13-C12-C13	124.1(5)	O21-C21-N22	119.6(5)
C18-C17-H17	121.2	N13-C12-H12	117.9	O22-C24-C23	122.3(4)
C15-C2S-H2S1	109.1	N13-Ga-N23	163.54(16)	O22-C24-C25	118.6(4)
C15-C2S-H2S2	109.1	N13-Ga-O11	78.13(16)	O22-Ga-N13	101.98(16)
C21-N21-H21A	120.0	N13-Ga-O21	88.27(15)	O22-Ga-N23	90.07(16)
C21-N21-H21B	120.0	N13-N12-H12A	122.5	O22-Ga-O11	87.32(15)
C21-N22-H22A	122.3	N2ⁱⁱ-O2B-N2	102.3(8)	O22-Ga-O21	165.11(14)
C21-N22-N23	115.4(4)	N2ⁱⁱ-O2B-O2Bⁱⁱ	53.0(6)	O23-C26-C25	123.3(5)
C21-O21-Ga	113.4(3)	N2-O2B-O2Bⁱⁱ	49.3(6)	O23-C26-C27	116.4(5)
C22-N23-Ga	126.8(4)	N21-C21-N22	118.7(5)	O2Bⁱⁱ-N2-O2A	154.9(9)
C22-N23-N22	119.7(4)	N22-N23-Ga	113.4(3)	O2Bⁱⁱ-N2-O2B	77.7(8)
C23-C22-H22	118.3	N23-C22-C23	123.5(5)	O2Bⁱⁱ-N2-O2C	41.6(5)
C23-C28-H28	118.7	N23-C22-H22	118.3	O2Bⁱⁱ-O2C-N2	68.6(8)
C24-C23-C22	124.9(5)	N23-Ga-O11	91.43(15)	O2B-N2-O2A	123.6(8)
C24-C23-C28	118.1(5)	N23-Ga-O21	77.94(15)	O2C#2-O2B-N2	165.2(10)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C24-C25-C26	121.5(5)	N23-N22-H22A	122.3	O2Cⁱⁱ-O2B-N2ⁱⁱ	69.8(9)
C24-C25-H25	119.2	O11-C11-N11	121.6(5)	O2Cⁱⁱ-O2B-O2Bⁱⁱ	121.5(11)
C24-O22-Ga	128.4(3)	O11-C11-N12	119.0(4)	O2C-N2-O2A	118.0(9)
C25-C24-C23	119.1(4)	O11-Ga-O21	84.23(15)	O2C-N2-O2B	118.2(9)

ⁱ -x+2,-y+2,-z

ⁱⁱ -x+1,-y+2,-z+2

Tabla A1.2.52- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	6093(5)	9765(5)	6448(5)	14(1)
C12	8891(5)	7669(5)	8556(4)	14(1)
C13	10226(5)	6472(5)	8794(4)	14(1)
C14	10733(5)	5602(5)	8098(4)	15(1)
C15	12091(5)	4468(5)	8419(5)	16(1)
C16	12893(5)	4228(5)	9365(5)	16(1)
C17	12400(5)	5072(5)	10066(5)	16(1)
C18	11072(6)	6165(5)	9778(5)	16(1)
C1S	3176(6)	7738(6)	6840(6)	29(1)
C21	9737(5)	8619(5)	4350(5)	14(1)
C22	8338(5)	6142(5)	4552(5)	13(1)
C23	7563(5)	5314(5)	5348(4)	13(1)
C24	7005(5)	5375(5)	6482(5)	14(1)
C25	6315(5)	4476(5)	7188(5)	15(1)
C26	6127(5)	3547(5)	6791(5)	15(1)
C27	6646(6)	3493(6)	5651(5)	19(1)
C28	7344(5)	4362(5)	4962(5)	15(1)
C2S	3394(6)	8161(6)	7812(6)	27(1)
Ga	8361(1)	7285(1)	6397(1)	12(1)
N1	9802(12)	9259(11)	780(10)	33(3)
N11	4915(5)	10911(5)	6178(4)	22(1)
N12	6829(4)	9342(4)	7454(4)	16(1)
N13	8037(4)	8102(4)	7674(4)	14(1)
N2	5785(10)	9641(9)	10570(9)	21(2)
N21	10351(5)	9471(5)	3569(4)	20(1)
N22	9354(5)	7816(4)	3972(4)	16(1)
N23	8656(4)	7020(4)	4808(4)	13(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

O11	6581(4)	9072(4)	5758(3)	16(1)
O12	10032(4)	5781(4)	7172(3)	14(1)
O13	14204(4)	3125(4)	9586(3)	20(1)
O1A	9501(7)	9696(7)	-332(7)	14(1)
O1B	10209(11)	10019(11)	1088(10)	45(2)
O1C	9514(7)	8203(7)	1561(6)	14(1)
O1S	4804(5)	7404(5)	8305(4)	38(1)
O21	9504(4)	8546(4)	5430(3)	16(1)
O22	7086(4)	6300(4)	6891(3)	16(1)
O23	5479(4)	2644(4)	7455(4)	22(1)
O2A	6567(7)	8883(7)	11656(6)	14(1)
O2B	4398(8)	10028(7)	10504(6)	14(1)
O2C	6477(9)	9874(8)	9624(7)	25(2)

Tabla A1.2.53- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	18(3)	14(2)	14(3)	-6(2)	1(2)	-9(2)
C12	18(2)	15(2)	11(2)	-6(2)	5(2)	-11(2)
C13	16(2)	15(2)	11(2)	-5(2)	3(2)	-8(2)
C14	15(2)	20(3)	9(2)	-5(2)	6(2)	-10(2)
C15	15(2)	16(3)	17(3)	-9(2)	1(2)	-3(2)
C16	11(2)	15(2)	16(3)	-5(2)	3(2)	-3(2)
C17	16(2)	18(3)	14(3)	-3(2)	-3(2)	-8(2)
C18	20(3)	18(3)	16(3)	-11(2)	4(2)	-9(2)
C1S	26(3)	28(3)	31(3)	-10(3)	-9(3)	-5(3)
C21	11(2)	13(2)	17(3)	-4(2)	-2(2)	-3(2)
C22	12(2)	13(2)	13(2)	-5(2)	-3(2)	-2(2)
C23	13(2)	17(2)	11(2)	-7(2)	1(2)	-6(2)
C24	12(2)	14(2)	17(3)	-8(2)	-2(2)	-4(2)
C25	17(2)	17(2)	13(2)	-8(2)	3(2)	-6(2)
C26	17(3)	19(3)	12(2)	-7(2)	5(2)	-12(2)
C27	22(3)	22(3)	18(3)	-9(2)	2(2)	-11(2)
C28	15(2)	16(2)	17(3)	-10(2)	1(2)	-5(2)
C2S	14(3)	31(3)	38(4)	-18(3)	-2(2)	-4(2)
Ga	13(1)	13(1)	12(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
N11	23(2)	22(2)	17(2)	-12(2)	-3(2)	0(2)

N12	17(2)	16(2)	17(2)	-11(2)	1(2)	-4(2)
N13	14(2)	13(2)	18(2)	-9(2)	4(2)	-6(2)
N21	26(2)	20(2)	21(2)	-11(2)	9(2)	-15(2)
N22	19(2)	19(2)	11(2)	-5(2)	2(2)	-10(2)
N23	11(2)	14(2)	15(2)	-5(2)	1(2)	-6(2)
O11	17(2)	15(2)	17(2)	-10(2)	-2(2)	-3(2)
O12	14(2)	16(2)	13(2)	-7(2)	-2(1)	-3(1)
O13	16(2)	23(2)	15(2)	-8(2)	-5(2)	1(2)
O1S	22(2)	59(3)	29(2)	-24(2)	-8(2)	-2(2)
O21	17(2)	17(2)	17(2)	-10(2)	2(2)	-7(2)
O22	18(2)	18(2)	19(2)	-13(2)	4(2)	-9(2)
O23	28(2)	25(2)	21(2)	-13(2)	10(2)	-17(2)

Tabla A1.2.54- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(H₂XSSC)₂]NO₃·EtOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O11 ⁱⁱⁱ	0.86	2.17	2.964(6)	152.8
N11-H11B...O2A ⁱⁱ	0.86	2.16	2.845(8)	136.1
N11-H11B...O23 ^{iv}	0.86	2.47	3.158(6)	137.2
N12-H12A...O2B ⁱⁱ	0.86	2.03	2.797(8)	147.4
N12-H12A...O2C	0.86	2.07	2.849(9)	150.7
N21-H21A...O21 ^v	0.86	2.15	2.972(5)	160.9
N21-H21B...O1B	0.86	2.00	2.830(12)	162.1
N22-H22A...O1C	0.86	1.92	2.761(8)	165.6
O1S-H1S...O22	0.85(2)	2.06(2)	2.805(6)	146(6)
O13-H13A...O1S ^{vi}	0.83(2)	1.81(2)	2.641(6)	179(6)
O23-H23...O13 ^{vii}	0.79(7)	2.09(7)	2.840(6)	158(7)

ⁱⁱ -x+1, -y+2, -z+2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+2, -z+1; ^{iv} x, y+1, z; ^v -x+2, -y+2, -z+1; ^{vi} -x+2, -y+1, -z+2; ^{vii} x-1, y, z.

A1.2.10- Estructura cristalina del complejo [Ga(HNAFSC)₂]Cl·2.25H₂O.

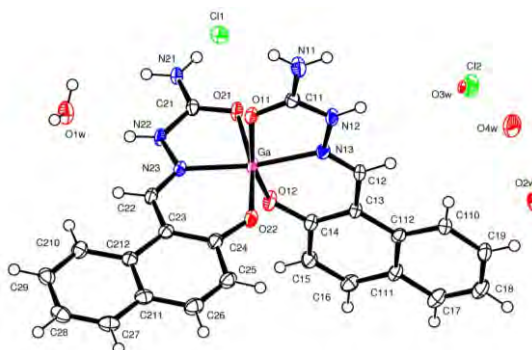


Figura A1.36- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(HNAFSC)₂]Cl·2.25H₂O.

Tabla A1.2.55- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(HNAFSC)₂]Cl·2.25H₂O.

Fórmula	C ₂₄ H ₂₂ Cl Ga N ₆ O _{6.25}	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.15 a 26.46
Masa Molecular	595.65	β (°)	98.540(5)	Intervalos en h, k, l	-44,44; 0,20; 0,11
T (K)	100(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	36707
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	5114(3)	No. reflex. únicas	5231
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	8	R_{int}	0.0385
Grupo Espacial	C2/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.547	R	0.0390
a (Å)	35.651(5)	μ (mm⁻¹)	1.233	R_w	0.1080
b (Å)	15.957(5)	F(000)	2432	G.O.F.	1.116
c (Å)	9.091(5)	Dimensiones (mm)	0.50 x 0.23 x 0.22		

Tabla A1.2.56- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(HNAFSC)₂]Cl·2.25H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.319(4)	C17-C111	1.408(5)	C23-C24	1.404(4)	N12-H12N	0.879(19)
C11-N12	1.354(4)	C17-C18	1.368(5)	C24-C25	1.423(4)	N12-N13	1.390(4)
C11-O11	1.267(4)	C17-H17	0.9300	C24-O22	1.324(4)	N13-Ga1	2.019(3)
C110-C112	1.424(5)	C18-C19	1.396(5)	C25-C26	1.361(5)	N21-H21A	0.82(4)
C110-H110	0.9300	C18-H18	0.9300	C25-H25	0.9300	N21-H21B	0.84(6)
C111-C112	1.417(5)	C19-C110	1.367(5)	C26-C211	1.425(5)	N22-H22N	0.81(4)
C12-C13	1.427(4)	C19-H19	0.9300	C26-H26	0.9300	N22-N23	1.374(4)
C12-H12C	0.9300	C21-N21	1.314(4)	C27-C211	1.411(4)	N23-Ga1	2.019(3)
C12-N13	1.286(4)	C21-N22	1.352(4)	C27-C28	1.363(5)	O11-Ga1	2.021(2)
C13-C112	1.447(4)	C21-O21	1.270(4)	C27-H27	0.9300	O12-Ga1	1.894(2)
C13-C14	1.405(4)	C210-C212	1.422(5)	C28-C29	1.406(5)	O1W-H11W	0.838(19)
C14-C15	1.428(5)	C210-H210	0.9300	C28-H28	0.9300	O1W-H12W	0.85(2)
C14-O12	1.313(4)	C211-C212	1.410(5)	C29-C210	1.375(5)	O21-Ga1	2.043(2)
C15-C16	1.358(5)	C22-C23	1.435(4)	C29-H29	0.9300	O22-Ga1	1.915(2)
C15-H15	0.9300	C22-H22C	0.9300	Cl2-Cl2ⁱⁱ	1.801(3)	O2W-Cl2	1.956(2)
C16-C111	1.421(5)	C22-N23	1.293(4)	N11-H11A	0.88(4)	O2W-Cl2^j	1.956(2)
C16-H16	0.9300	C23-C212	1.452(4)	N11-H11B	0.78(4)	O3W-Cl2	2.078(6)

ⁱ-x+1,y,-z+3/2

ⁱⁱ-x+1,-y+2,-z+1

Tabla A1.2.57- Ángulos de enlace (°) de [Ga(HNAFSC)₂]Cl·2.25H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	117(2)	C21-N21-H21B	125(4)	Cl2ⁱⁱ-Cl2-O3W	105.7(2)
C11-N11-H11B	118(3)	C21-N22-H22N	124(3)	H11A-N11-H11B	124(4)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C11-N12-H12N	122(3)	C21-N22-N23	115.2(3)	H11W-O1W-H12W	112(7)
C11-N12-N13	114.0(2)	C21-O21-Ga1	114.61(19)	H21A-N21-H21B	111(5)
C11-O11-Ga1	114.6(2)	C210-C212-C23	123.3(3)	N11-C11-N12	118.2(3)
C110-C112-C13	123.5(3)	C210-C29-C28	120.9(3)	N12-N13-Ga1	112.66(19)
C110-C19-C18	121.3(3)	C210-C29-H29	119.6	N13-C12-C13	124.5(3)
C110-C19-H19	119.3	C211-C212-C210	117.2(3)	N13-C12-H12C	117.7
C111-C112-C110	117.0(3)	C211-C212-C23	119.5(3)	N13-Ga1-N23	169.35(10)
C111-C112-C13	119.5(3)	C211-C26-H26	119.4	N13-Ga1-O11	78.50(10)
C111-C16-H16	119.1	C211-C27-H27	119.5	N13-Ga1-O21	91.72(9)
C111-C17-H17	119.3	C212-C210-H210	119.5	N13-N12-H12N	120(3)
C112-C110-H110	119.4	C212-C211-C26	119.1(3)	N21-C21-N22	118.1(3)
C112-C111-C16	118.5(3)	C212-C211-C27	120.6(3)	N22-N23-Ga1	113.22(19)
C12-C13-C112	118.5(3)	C22-C23-C212	118.6(3)	N23-C22-C23	123.7(3)
C12-N13-Ga1	129.3(2)	C22-N23-Ga1	128.5(2)	N23-C22-H22C	118.1
C12-N13-N12	118.1(3)	C22-N23-N22	118.1(3)	N23-Ga1-O11	98.00(10)
C13-C12-H12C	117.7	C23-C22-H22C	118.1	N23-Ga1-O21	77.98(9)
C13-C14-C15	118.6(3)	C23-C24-C25	119.3(3)	N23-N22-H22N	121(3)
C14-C13-C112	120.2(3)	C24-C23-C212	119.6(3)	O11-C11-N11	122.0(3)
C14-C13-C12	121.2(3)	C24-C23-C22	121.9(3)	O11-C11-N12	119.8(3)
C14-C15-H15	119.3	C24-C25-H25	119.3	O11-Ga1-O21	86.77(10)
C14-O12-Ga1	131.9(2)	C24-O22-Ga1	128.2(2)	O12-C14-C13	125.1(3)
C15-C16-C111	121.9(3)	C25-C26-C211	121.1(3)	O12-C14-C15	116.3(3)
C15-C16-H16	119.1	C25-C26-H26	119.4	O12-Ga1-N13	87.79(10)
C16-C15-C14	121.3(3)	C26-C25-C24	121.4(3)	O12-Ga1-N23	95.50(10)
C16-C15-H15	119.3	C26-C25-H25	119.3	O12-Ga1-O11	166.30(9)
C17-C111-C112	120.0(3)	C27-C211-C26	120.2(3)	O12-Ga1-O21	93.79(10)
C17-C111-C16	121.5(3)	C27-C28-C29	119.3(3)	O12-Ga1-O22	97.38(11)
C17-C18-C19	118.9(3)	C27-C28-H28	120.4	O21-C21-N21	123.0(3)
C17-C18-H18	120.5	C28-C27-C211	120.9(3)	O21-C21-N22	118.9(3)
C18-C17-C111	121.5(3)	C28-C27-H27	119.5	O22-C24-C23	124.4(3)
C18-C17-H17	119.3	C28-C29-H29	119.6	O22-C24-C25	116.2(3)
C18-C19-H19	119.3	C29-C210-C212	121.1(3)	O22-Ga1-N13	102.18(10)
C19-C110-C112	121.3(3)	C29-C210-H210	119.5	O22-Ga1-N23	87.47(10)
C19-C110-H110	119.4	C29-C28-H28	120.4	O22-Ga1-O11	85.57(10)
C19-C18-H18	120.5	Cl2ⁱ-O2W-Cl2	177.5(4)	O22-Ga1-O21	162.44(10)
C21-N21-H21A	122(3)	Cl2ⁱⁱ-Cl2-O2W	111.9(2)	O2W-Cl2-O3W	133.9(2)

$$^i -x+1, y, -z+3/2 \quad ^{ii} -x+1, -y+2, -z+1$$

Tabla A1.2.58- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	4330(1)	5442(2)	9054(3)	17(1)
C12	3599(1)	5256(2)	6077(3)	18(1)
C13	3360(1)	5721(2)	4970(3)	18(1)
C14	3365(1)	6601(2)	4958(4)	20(1)
C15	3094(1)	7032(2)	3911(4)	24(1)
C16	2840(1)	6607(2)	2920(4)	26(1)
C17	2576(1)	5283(2)	1809(4)	26(1)
C18	2571(1)	4426(2)	1749(4)	26(1)
C19	2830(1)	3977(2)	2754(4)	24(1)
C110	3082(1)	4376(2)	3801(4)	22(1)
C111	2834(1)	5718(2)	2862(4)	21(1)
C112	3095(1)	5267(2)	3898(3)	19(1)
C21	4583(1)	7394(2)	5951(3)	18(1)
C22	4109(1)	8607(2)	8274(4)	20(1)
C23	3804(1)	8589(2)	9139(3)	17(1)
C24	3629(1)	7835(2)	9460(3)	19(1)
C25	3333(1)	7855(2)	10348(4)	23(1)
C26	3211(1)	8590(2)	10873(4)	23(1)
C27	3238(1)	10126(2)	11072(4)	26(1)
C28	3385(1)	10879(2)	10733(4)	27(1)
C29	3684(1)	10897(2)	9885(4)	26(1)
C210	3826(1)	10168(2)	9380(4)	25(1)
C211	3374(1)	9370(2)	10540(3)	20(1)
C212	3673(1)	9375(2)	9688(3)	18(1)
Cl1	5000	6194(1)	12500	22(1)
Cl2	4997(1)	9472(1)	5347(2)	33(1)
Ga1	3992(1)	6800(1)	7421(1)	17(1)
N11	4540(1)	4985(2)	10067(3)	18(1)
N12	4053(1)	5053(2)	8115(3)	18(1)
N13	3850(1)	5583(2)	7073(3)	16(1)
N21	4857(1)	7455(2)	5141(4)	27(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

N22	4508(1)	8067(2)	6763(3)	20(1)
N23	4220(1)	7961(2)	7595(3)	17(1)
O11	4374(1)	6227(1)	8960(2)	20(1)
O12	3595(1)	7072(1)	5873(3)	23(1)
O1W	4098(1)	3431(2)	7032(3)	31(1)
O21	4391(1)	6728(1)	6029(2)	19(1)
O22	3734(1)	7084(1)	9055(3)	25(1)
O2W	5000	9446(4)	7500	40(2)
O3W	5251(2)	8741(3)	3879(7)	42(1)
O4W	4176(2)	1733(4)	7711(7)	41(2)

Tabla A1.2.59- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	21(2)	14(1)	19(2)	-4(1)	10(1)	-2(1)
C12	21(2)	12(1)	21(2)	1(1)	7(1)	1(1)
C13	17(2)	18(2)	19(2)	1(1)	7(1)	2(1)
C14	20(2)	16(2)	24(2)	0(1)	7(1)	1(1)
C15	23(2)	20(2)	31(2)	6(1)	6(1)	4(1)
C16	25(2)	26(2)	27(2)	8(1)	4(1)	5(1)
C17	20(2)	35(2)	23(2)	5(2)	5(1)	2(1)
C18	22(2)	36(2)	22(2)	-5(1)	5(1)	-5(1)
C19	22(2)	24(2)	27(2)	-3(1)	8(1)	-4(1)
C110	25(2)	20(2)	21(2)	-1(1)	6(1)	2(1)
C111	19(2)	26(2)	20(2)	2(1)	7(1)	2(1)
C112	18(2)	19(2)	20(2)	0(1)	7(1)	0(1)
C21	19(2)	16(2)	17(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C22	21(2)	12(1)	26(2)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C23	21(2)	13(1)	18(2)	-2(1)	4(1)	0(1)
C24	23(2)	15(2)	20(2)	-1(1)	5(1)	1(1)
C25	25(2)	19(2)	26(2)	4(1)	10(1)	-1(1)
C26	25(2)	24(2)	22(2)	2(1)	9(1)	5(1)
C27	34(2)	24(2)	21(2)	-2(1)	4(2)	10(1)
C28	34(2)	22(2)	25(2)	-7(1)	0(2)	9(1)
C29	29(2)	16(2)	33(2)	-7(1)	-1(2)	0(1)
C210	23(2)	16(2)	35(2)	-6(1)	3(1)	0(1)
C211	26(2)	16(2)	16(2)	-2(1)	-1(1)	5(1)

C212	19(2)	17(2)	18(2)	-2(1)	-4(1)	4(1)
Cl1	24(1)	25(1)	15(1)	0	1(1)	0
Cl2	40(1)	21(1)	40(1)	3(1)	12(1)	-3(1)
Ga1	22(1)	9(1)	20(1)	0(1)	6(1)	0(1)
N11	24(2)	11(1)	20(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
N12	24(1)	10(1)	20(1)	2(1)	1(1)	1(1)
N13	20(1)	11(1)	19(1)	1(1)	4(1)	2(1)
N21	32(2)	22(2)	30(2)	-8(1)	16(1)	-7(1)
N22	25(1)	12(1)	27(2)	0(1)	11(1)	-3(1)
N23	19(1)	14(1)	20(1)	1(1)	7(1)	0(1)
O11	29(1)	11(1)	20(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
O12	26(1)	12(1)	29(1)	1(1)	1(1)	1(1)
O1W	46(2)	19(1)	26(1)	-3(1)	0(1)	-4(1)
O21	24(1)	12(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
O22	35(1)	13(1)	30(1)	-2(1)	17(1)	-1(1)
O2W	39(4)	30(3)	49(4)	0	3(3)	0
O3W	42(3)	21(3)	63(4)	7(3)	14(3)	-4(2)
O4W	54(4)	36(4)	33(3)	2(3)	5(3)	-9(3)

Tabla A1.2.60- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(HNAFSC)₂]Cl·2.25H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...Cl1	0.88(4)	2.33(4)	3.198(3)	166(3)
N11-H11B...O21 ⁱ	0.78(4)	2.19(4)	2.942(4)	163(4)
O1W-H11W...O22 ⁱⁱ	0.838(19)	2.11(2)	2.939(4)	168(5)
N12-H12N...O1W	0.879(19)	1.92(2)	2.783(4)	166(5)
O1W-H12W...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.85(2)	2.42(4)	3.237(3)	160(9)
N21-H21A...Cl1 ^{iv}	0.82(4)	2.42(4)	3.230(3)	171(4)
N21-H21B...Cl2	0.84(6)	2.53(6)	3.259(4)	145(5)
N21-H21B...O3W	0.84(6)	2.02(6)	2.824(6)	159(6)
N22-H22N...Cl2	0.81(4)	2.52(4)	3.223(3)	147(3)
N22-H22N...O2W	0.81(4)	2.07(4)	2.831(6)	158(4)

ⁱ x, -y+1, z+1/2; ⁱⁱ x, -y+1, z-1/2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+2; ^{iv} x, y, z-1.

A1.2.11- Estructura cristalina del complejo [Ga(H₂DBZBSC)(HDBZBSC)]·H₂O.

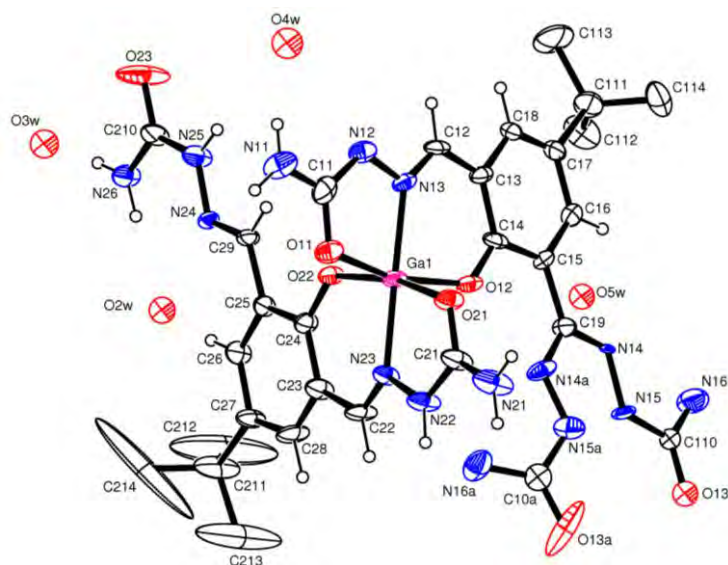


Figura A1.37- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(H₂DBZBSC)(HDBZBSC)]·H₂O.

Tabla A1.2.61- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(H₂DBZBSC)(HDBZBSC)]·H₂O.

Fórmula	C ₂₈ H ₁₅ Ga N ₁₂ O ₇	α (°)	115.929(5)	Intervalo θ (°)	1.61 a 23.29
Masa Molecular	702.04	β (°)	90.135(5)	Intervalos en h, k, l	-14,14; -14,13; 0,16
T (K)	100(2)	γ (°)	118.032(5)	No. reflex. medidas	49387
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1947.6(12)	No. reflex. únicas	5495
Sistema Cristalino	Triclinico	Z	2	R_{int}	0.0582
Grupo Espacial	P-1	D_{calc.} (mg/m³)	1.196	R	0.1332
a (Å)	12.980(5)	μ (mm⁻¹)	0.759	R_w	0.4081
b (Å)	13.444(5)	F(000)	708	G.O.F.	1.853
c (Å)	14.568(5)	Dimensiones (mm)	0.18 x 0.11 x 0.07		

Tabla A1.2.62- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(H₂DBZBSC)(HDBZBSC)]·H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C10A-N15A	1.34717	C17-C111	1.58617	C26-C27	1.40215	N14A-N15A	1.342
C10A-N16A	1.33517	C17-C16	1.39216	C26-H26	0.9300	N21-H21A	0.8600
C10A-O13A	1.21617	C18-C17	1.35016	C27-C211	1.52416	N21-H21B	0.8600
C11-N11	1.32015	C18-H18	0.9300	C28-C27	1.39416	N22-C21	1.32115
C110-N15	1.37416	C19-N14	1.27117	C28-H28	0.9300	N22-H22	0.8600
C110-N16	1.28016	C19-N14A	1.302	C29-H29	0.9300	N23-C22	1.29115
C110-O13	1.21315	C21-N21	1.34115	Ga1-N13	2.0179	N23-N22	1.39012
C111-C112	1.52815	C210-N26	1.31316	Ga1-N23	2.0159	N24-C29	1.28613
C111-C113	1.542	C211-C212	1.47317	Ga1-O11	2.0248	N24-N25	1.35212
C111-C114	1.502	C211-C213	1.52816	Ga1-O12	1.9088	N25-C210	1.33315

C12-H12A	0.9300	C211-C214	1.56719	Ga1-O21	2.0127	N25-H25	0.8600
C13-C12	1.43515	C22-H22A	0.9300	Ga1-O22	1.8737	N26-H26A	0.8600
C13-C14	1.39814	C23-C22	1.46515	N11-H11A	0.8600	N26-H26B	0.8600
C13-C18	1.42815	C23-C28	1.35117	N11-H11B	0.8600	O11-C11	1.29415
C14-C15	1.42315	C24-C23	1.41015	N12-C11	1.32315	O12-C14	1.31912
C15-C16	1.40115	C25-C24	1.41414	N13-C12	1.30214	O21-C21	1.26814
C15-C19	1.47014	C25-C26	1.36915	N13-N12	1.38212	O22-C24	1.33313
C16-H16	0.9300	C25-C29	1.46814	N14-N15	1.362	O23-C210	1.26513

Tabla A1.2.63- Ángulos de enlace (°) de [Ga(H₂DBZBSC)(HDBZBSC)]·H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C10A-N15A-N14A	118.019	C210-N26-H26A	120.0	N14A-C19-C15	122.412
C11-N11-H11A	120.0	C210-N26-H26B	120.0	N16-C110-N15	115.816
C11-N11-H11B	120.0	C212-C211-C213	111.618	N16A-C10A-N15A	117.617
C11-N12-N13	116.09	C212-C211-C214	1122	N22-C21-N21	117.911
C11-O11-Ga1	113.58	C212-C211-C27	110.915	N22-N23-Ga1	111.57
C110-N15-N14	120.215	C213-C211-C214	102.918	N23-C22-C23	123.210
C112-C111-C113	105.713	C22-N23-Ga1	127.77	N23-C22-H22A	118.4
C112-C111-C17	110.511	C22-N23-N22	119.59	N23-Ga1-N13	179.13
C113-C111-C17	109.911	C23-C22-H22A	118.4	N23-Ga1-O11	101.44
C114-C111-C112	107.813	C23-C24-C25	116.410	N23-N22-H22	122.4
C114-C111-C113	113.414	C23-C28-C27	122.510	N24-C29-C25	119.810
C114-C111-C17	109.511	C23-C28-H28	118.7	N24-C29-H29	120.1
C12-N13-Ga1	128.57	C24-C23-C22	121.210	N24-N25-H25	119.9
C12-N13-N12	118.68	C24-C25-C29	117.510	N26-C210-N25	119.010
C13-C12-H12A	118.8	C24-O22-Ga1	129.56	O11-C11-N11	120.312
C13-C14-C15	117.110	C25-C26-C27	123.510	O11-C11-N12	119.410
C13-C18-H18	118.8	C25-C26-H26	118.3	O12-C14-C13	123.610
C14-C13-C12	123.710	C25-C29-H29	120.1	O12-C14-C15	119.29
C14-C13-C18	119.910	C26-C25-C24	120.010	O12-Ga1-N13	87.73
C14-C15-C19	119.410	C26-C25-C29	122.49	O12-Ga1-N23	91.94
C14-O12-Ga1	130.27	C26-C27-C211	119.810	O12-Ga1-O11	163.53
C15-C16-H16	119.4	C27-C211-C213	112.713	O12-Ga1-O21	89.43
C16-C15-C14	120.89	C27-C211-C214	106.715	O13-C110-N15	118.015
C16-C15-C19	119.89	C27-C26-H26	118.3	O13-C110-N16	126.116
C16-C17-C111	117.011	C27-C28-H28	118.7	O13A-C10A-N15A	119.119

C17-C16-C15	121.210	C28-C23-C22	116.610	O13A-C10A-N16A	123.119
C17-C16-H16	119.4	C28-C23-C24	122.110	O21-C21-N21	121.711
C17-C18-C13	122.49	C28-C27-C211	124.710	O21-C21-N22	120.09
C17-C18-H18	118.8	C28-C27-C26	115.510	O21-Ga1-N13	100.43
C18-C13-C12	116.49	C29-N24-N25	116.99	O21-Ga1-N23	78.83
C18-C17-C111	124.610	H11A-N11-H11B	120.0	O21-Ga1-O11	83.73
C18-C17-C16	118.410	H21A-N21-H21B	120.0	O22-C24-C23	125.99
C19-N14-N15	116.213	H26A-N26-H26B	120.0	O22-C24-C25	117.69
C19-N14A-N15A	118.918	N12-C11-N11	120.212	O22-Ga1-N13	91.13
C21-N21-H21A	120.0	N12-N13-Ga1	112.17	O22-Ga1-N23	89.83
C21-N21-H21B	120.0	N13-C12-C13	122.49	O22-Ga1-O11	90.53
C21-N22-H22	122.4	N13-C12-H12A	118.8	O22-Ga1-O12	99.43
C21-N22-N23	115.39	N13-Ga1-O11	78.93	O22-Ga1-O21	165.93
C21-O21-Ga1	113.87	N14-C19-C15	123.611	O23-C210-N25	118.113
C210-N25-H25	119.9	N14-C19-N14A	113.913	O23-C210-N26	122.911
C210-N25-N24	120.210				

Tabla A1.2.64- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZBSC})(\text{HDBZBSC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	Ueq
C10A	124019	150319	743115	536
C11	679611	743511	721110	493
C110	-204114	-47816	538715	335
C111	-6912	357013	301911	674
C112	-116313	357817	339912	774
C113	54018	471018	279916	1097
C114	-52014	227214	205511	754
C12	407610	581610	53588	373
C13	281910	484810	50818	383
C14	234311	409210	55668	403
C15	10929	31139	51578	393
C16	36311	298110	43519	463
C17	84312	378111	39098	503
C18	204010	467510	42598	393
C19	56510	222410	55829	403
C21	491914	367213	72389	604

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C210	379015	1147212	89129	725
C211	213918	779218	1151013	1027
C212	110030	790040	1127030	35040
C213	181040	684040	1192030	29030
C214	319030	910040	1244818	58080
C22	373114	525212	904610	634
C23	345313	627312	93529	533
C24	377010	703110	88548	403
C25	348210	800810	92298	362
C26	295211	819811	100519	443
C27	266313	746312	105619	533
C28	293714	649012	1016610	644
C29	383110	883410	87438	393
Ga1	45831	55651	72351	381
N11	79359	838711	751310	623
N12	60618	70529	63398	422
N13	48708	61068	61247	372
N14	-54013	132013	526210	223
N14A	120718	227317	630516	485
N15	-87313	54914	570913	384
N15A	72617	129020	650914	575
N16	-277919	-59020	470817	727
N16A	213119	270917	811918	737
N21	520014	276213	69939	895
N22	454311	402810	81028	653
N23	42949	49989	83297	442
N24	36257	97647	90816	322
N25	393311	1046310	85788	593
N26	331310	117529	97138	543
O11	63817	68918	77807	502
O12	29987	42057	63396	412
O13	-227312	-120713	573612	464
O13A	83416	61717	762020	12912
O1W	973030	942030	1048020	327
O21	51218	42787	67306	492
O22	42567	68657	80346	392

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

O23	415418	1214314	845611	1568
O2W	256020	1369030	1047020	587
O3W	393030	957030	625030	708
O4W	562030	166040	496030	469

Tabla A1.2.65- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZBSC})(\text{HDBZBSC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	588	377	618	226	287	336
C111	799	639	568	357	-77	317
C112	759	11513	7110	469	238	7010
C113	12815	9713	12516	8813	113	4712
C114	8410	7310	458	97	-57	438
C12	587	456	366	335	325	366
C13	627	346	386	265	325	325
C14	768	467	285	265	316	466
C15	456	255	396	205	145	95
C16	587	316	406	175	66	185
C17	869	386	286	185	106	317
C18	597	376	255	195	175	256
C19	527	406	386	265	165	266
C21	12812	729	447	417	478	869
C210	15915	578	397	317	259	7810
C211	22020	14515	9612	9912	13214	16316
C212	53070	780100	48070	58080	48060	61080
C213	64080	47060	29040	35050	39050	52060
C214	50090	1300200	4315	15050	11030	710130
C22	14212	648	578	517	669	859
C23	10410	578	436	346	367	668
C24	637	366	416	245	236	356
C25	576	346	325	185	155	325
C26	717	467	416	235	286	476
C27	10610	598	457	386	507	668
C28	12512	628	709	557	619	739
C29	687	346	325	235	205	326
Ga1	651	421	381	301	291	411
N11	466	687	928	567	226	316

N12	465	496	556	365	235	335
N13	525	315	455	274	285	274
N14	379	178	117	106	126	107
N14A	6812	4511	6713	4211	5411	4010
N15	5511	339	3910	298	288	229
N15A	6112	6814	6013	4412	2911	3411
N16	10919	5914	7215	4412	3614	5014
N16A	7414	4813	8817	3812	-1913	2111
N21	19515	11910	718	708	839	14211
N22	14411	737	536	496	587	938
N23	877	496	355	284	305	566
N24	485	284	335	204	154	244
N25	1159	627	446	355	436	707
N26	998	526	516	345	416	596
O11	595	535	585	374	164	354
O12	544	444	474	374	244	294
O13A	4211	4011	28040	6617	1815	149
O21	836	555	515	394	374	555
O22	635	414	424	304	334	394
O23	38020	17613	13210	13911	19214	24016

Tabla A1.2.66- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(H₂DBZBSC)(HDBZBSC)]·H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(11)-H(11B)...O(13) ⁱ	0.86	2.16	2.905(18)	144.5
N(11)-H(11A)...O(1W) ⁱⁱ	0.86	2.51	3.23(3)	142.5
N(21)-H(21B)...O(23) ⁱⁱⁱ	0.86	2.04	2.754(15)	140.0
N(21)-H(21A)...O(4W)	0.86	2.05	2.87(4)	158.2
N(22)-H(22)...O(23) ⁱⁱⁱ	0.86	1.89	2.624(13)	142.1
N(25)-H(25)...O(3W)	0.86	2.32	3.06(3)	145.3
N(26)-H(26B)...N(24)	0.86	2.32	2.649(12)	102.9
N(26)-H(26A)...O(2W)	0.86	2.14	2.98(3)	164.6

ⁱx+1,y+1,z; ⁱⁱ-x+2,-y+2,-z+2; ⁱⁱⁱx,y-1,z

A1.2.12- Estructura cristalina del complejo [Ga(H₂DBZBSC)₂]Cl·1/2H₂O.

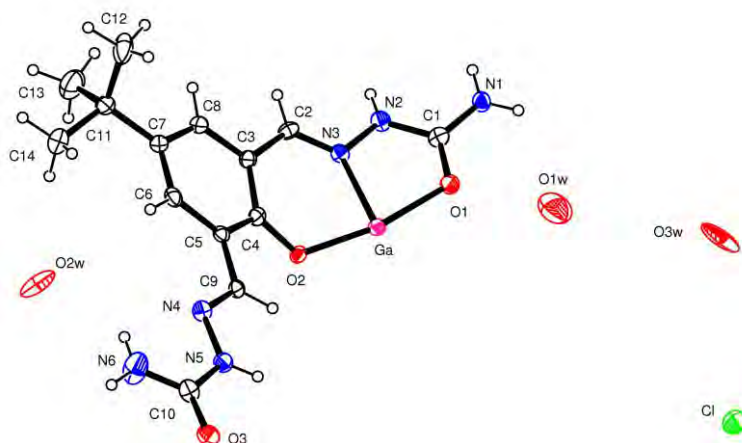


Figura A1.38- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(H₂DBZBSC)₂]Cl·1/2H₂O.

Tabla A1.2.67- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(H₂DBZBSC)₂]Cl·1/2H₂O.

Fórmula	C ₂₈ H ₃₈ Cl Ga N ₁₂ O ₇	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.70 a 26.37
Masa Molecular	759.87	β (°)	90.000	Intervalos en h, k, l	0,27; 0,16; 0,17
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	22493
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	4075(2)	No. reflex. únicas	4106
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Z	4	R_{int}	0.0904
Grupo Espacial	Pnna	D_{calc.} (mg/m³)	1.439	R	0.0900
a (Å)	21.951(5)	μ (mm⁻¹)	1.511	R_w	0.2697
b (Å)	13.007(5)	F(000)	1808	G.O.F.	1.052
c (Å)	14.273(5)	Dimensiones (mm)	0.15 x 0.11 x 0.06		

Tabla A1.2.68- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(H₂DBZBSC)₂]Cl·1/2H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.318(9)	C2-N3	1.290(8)	C7-C11	1.537(9)	N2-H2A	0.8600
C1-N2	1.369(8)	C3-C2	1.434(10)	C8-C7	1.414(10)	N2-N3	1.394(7)
C1-O1	1.265(7)	C3-C4	1.418(9)	C8-H8	0.9300	N3-Ga	2.022(5)
C10-N5	1.364(9)	C3-C8	1.411(9)	C9-H9	0.9300	N5-H5	0.8600
C10-N6	1.317(10)	C4-O2	1.339(7)	C9-N4	1.275(8)	N5-N4	1.380(7)
C10-O3	1.223(8)	C5-C4	1.400(9)	Ga-N3#1	2.022(5)	N6-H6A	0.8600
C11-C12	1.470(11)	C5-C6	1.416(9)	Ga-O1#1	2.017(5)	N6-H6B	0.8600
C11-C13	1.588(12)	C5-C9	1.454(8)	Ga-O2#1	1.915(4)	O1-Ga	2.017(5)
C11-C14	1.511(12)	C6-C7	1.373(9)	N1-H1A	0.8600	O2-Ga	1.915(4)
C2-H2	0.9300	C6-H6	0.9300	N1-H1B	0.8600		

Tabla A1.2.69- Ángulos de enlace (°) de [Ga(H₂DBZBSC)₂]Cl·1/2H₂O.

Ángulo		Ángulo		Ángulo	
C1-N1-H1A	120.0	C5-C4-C3	119.3(6)	N4-C9-H9	119.4
C1-N1-H1B	120.0	C5-C6-H6	118.3	N4-N5-H5	120.2
C1-N2-H2A	123.8	C5-C9-H9	119.4	N6-C10-N5	115.4(6)
C1-N2-N3	112.5(5)	C6-C5-C9	122.2(6)	O1ⁱ-Ga-N3	96.18(19)
C1-O1-Ga	114.9(4)	C6-C7-C11	123.5(7)	O1ⁱ-Ga-N3ⁱ	78.2(2)
C10-N5-H5	120.2	C6-C7-C8	115.8(6)	O1ⁱ-Ga-O1	88.7(3)
C10-N5-N4	119.6(6)	C7-C11-C13	109.0(7)	O1-C1-N1	122.4(6)
C10-N6-H6A	120.0	C7-C6-C5	123.4(7)	O1-C1-N2	119.7(6)
C10-N6-H6B	120.0	C7-C6-H6	118.3	O1-Ga-N3	78.2(2)
C12-C11-C13	103.8(8)	C7-C8-H8	118.2	O1-Ga-N3ⁱ	96.18(19)
C12-C11-C14	116.7(8)	C8-C3-C2	116.6(6)	O2ⁱ-Ga-N3	96.18(19)
C12-C11-C7	112.1(6)	C8-C3-C4	118.1(6)	O2ⁱ-Ga-N3ⁱ	89.1(2)
C14-C11-C13	102.5(7)	C8-C7-C11	120.7(6)	O2ⁱ-Ga-O1	90.42(19)
C14-C11-C7	111.7(6)	C9-N4-N5	114.6(6)	O2ⁱ-Ga-O1ⁱ	167.15(17)
C2-N3-Ga	126.7(4)	H1A-N1-H1B	120.0	O2-C4-C3	121.6(6)
C2-N3-N2	119.5(5)	H6A-N6-H6B	120.0	O2-C4-C5	119.0(5)
C3-C2-H2	119.3	N1-C1-N2	117.9(6)	O2-Ga-N3	89.1(2)
C3-C8-C7	123.5(6)	N2-N3-Ga	112.9(4)	O2-Ga-N3ⁱ	96.18(19)
C3-C8-H8	118.2	N3#1-Ga-N3	172.3(3)	O2-Ga-O1	167.15(17)
C4-C3-C2	125.0(6)	N3-C2-C3	121.3(5)	O2-Ga-O1ⁱ	90.42(19)
C4-C5-C6	119.4(6)	N3-C2-H2	119.3	O2-Ga-O2ⁱ	93.2(3)
C4-C5-C9	118.4(5)	N3-N2-H2A	123.8	O3-C10-N5	120.4(7)
C4-O2-Ga	120.7(4)	N4-C9-C5	121.3(6)	O3-C10-N6	124.2(7)

ⁱ_{x,-y+1/2}

Tabla A1.2.70- Coordenadas atómicas (x 10⁴) y factores isotrópicos de temperatura (Å² x 10³) de [Ga(H₂DBZBSC)₂]Cl·1/2H₂O.

	x	y	z	U(eq)
C1	7064(3)	1117(5)	1669(4)	31(2)
C2	8224(3)	2361(5)	486(4)	29(2)
C3	8779(3)	2885(5)	711(4)	28(2)
C4	8911(3)	3348(4)	1587(4)	27(1)
C5	9511(3)	3642(4)	1789(4)	23(1)
C6	9962(3)	3559(5)	1084(5)	32(2)
C7	9844(3)	3210(5)	194(4)	32(2)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C8	9248(3)	2839(5)	37(5)	35(2)
C9	9654(3)	3978(4)	2735(4)	25(1)
C10	10770(3)	5089(5)	4153(5)	36(2)
C11	10325(4)	3175(6)	-588(5)	42(2)
C12	10502(6)	2117(7)	-826(9)	93(5)
C13	10031(6)	3602(8)	-1528(6)	76(3)
C14	10836(5)	3928(8)	-411(7)	72(3)
Cl	7500	0	9309(2)	54(1)
Ga	7876(1)	2500	2500	26(1)
N1	6674(3)	361(4)	1536(4)	32(1)
N2	7314(3)	1574(4)	895(4)	32(1)
N3	7814(3)	2187(4)	1115(4)	27(1)
N4	10170(3)	4372(4)	2935(4)	30(1)
N5	10243(3)	4629(4)	3866(4)	33(1)
N6	11164(3)	5297(7)	3483(5)	72(2)
O1	7219(2)	1416(4)	2478(3)	32(1)
O1W	7500	0	4410(20)	53(9)
O2	8475(2)	3526(3)	2223(3)	26(1)
O3	10851(2)	5288(3)	4981(3)	37(1)

Tabla A1.2.71- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{DBZBSC})_2]\text{Cl}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	21(4)	39(4)	33(3)	-2(3)	-4(3)	5(3)
C2	31(4)	36(4)	19(3)	-2(2)	-3(3)	7(3)
C3	38(4)	25(3)	22(3)	5(2)	1(3)	1(3)
C4	33(4)	23(3)	26(3)	6(2)	2(3)	7(3)
C5	24(4)	18(3)	28(3)	1(2)	3(3)	2(2)
C6	31(4)	22(3)	44(4)	4(3)	5(3)	0(3)
C7	38(4)	27(3)	32(3)	-4(3)	8(3)	-3(3)
C8	50(5)	25(3)	29(3)	-3(3)	7(3)	-1(3)
C9	31(4)	20(3)	25(3)	4(2)	2(3)	0(3)
C10	36(5)	36(4)	35(4)	6(3)	-11(3)	-3(3)
C11	41(5)	37(4)	49(4)	-12(3)	21(4)	-6(3)
C12	119(10)	36(4)	125(9)	11(5)	91(8)	18(5)
C13	109(9)	75(6)	45(5)	14(5)	15(5)	9(6)
C14	84(8)	62(6)	71(6)	-8(5)	37(6)	-27(5)

Cl	66(2)	59(2)	36(1)	0	0	-7(2)
Ga	26(1)	28(1)	24(1)	-1(1)	0	0
N1	32(4)	34(3)	30(3)	2(2)	-1(2)	-7(3)
N2	32(4)	35(3)	29(3)	2(2)	-8(2)	-4(2)
N3	24(3)	28(3)	28(3)	1(2)	-6(2)	-2(2)
N4	27(4)	32(3)	31(3)	4(2)	-5(2)	2(2)
N5	37(4)	33(3)	28(3)	3(2)	-2(2)	-2(3)
N6	44(5)	125(7)	47(4)	5(4)	-12(3)	-38(5)
O1	31(3)	35(2)	31(2)	-2(2)	-1(2)	-4(2)
O1W	80(30)	22(14)	60(19)	0	0	-4(15)
O2	23(3)	29(2)	24(2)	-1(2)	4(2)	-1(2)
O3	35(3)	38(3)	38(2)	-4(2)	-11(2)	-3(2)

Tabla A1.2.72- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(H₂DBZBSC)₂Cl]·1/2H₂O

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O2 ⁱⁱ	0.86	2.27	2.990(7)	141.6
N1-H1B...O3 ⁱⁱⁱ	0.86	2.22	2.984(7)	147.7
N2-H2A...Cl ^{iv}	0.86	2.53	3.080(6)	122.3
N5-H5...O3 ^v	0.86	2.10	2.914(8)	158.3
N6-H6A...Cl ^{vi}	0.86	2.52	3.185(8)	134.7
N6-H6B...N4	0.86	2.24	2.612(9)	106.4

ⁱⁱ -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; ⁱⁱⁱ x-1/2, -y+1/2, z-1/2; ^{iv} x, y, z-1; ^v -x+2, -y+1, -z+1; ^{vi} -x+2, y+1/2, z-1/2.

A1.2.13- Estructura cristalina del complejo (H₂BIPSC)₂[GaCl₄]Cl.

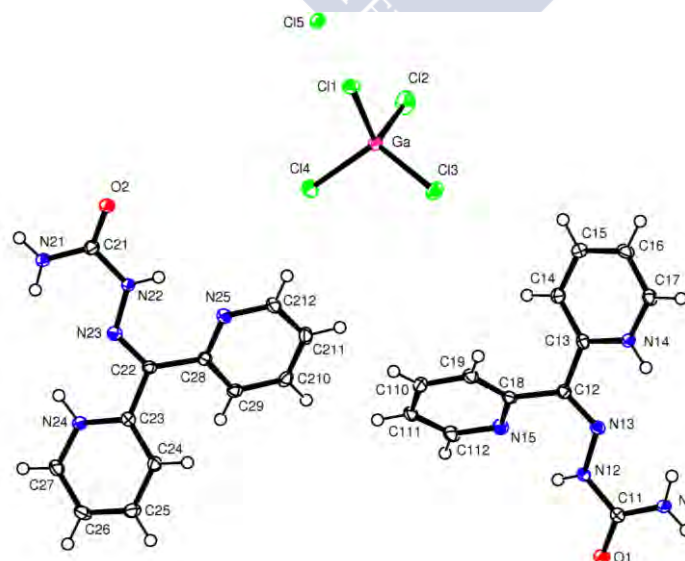


Figura A1.39- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo (H₂BIPSC)₂[GaCl₄]Cl.

Tabla A1.2.73- Datos cristalográficos y de refinado del complejo (H₂BIPSC)₂[GaCl₄]Cl.

Fórmula	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₁₅ Ga N ₁₀ O ₂	α (°)	80.875(4)	Intervalo θ (°)	2.13 a 27.19
Masa Molecular	731.50	β (°)	84.221(3)	Intervalos en h, k, l	-12,13;-13,13;0,19
T (K)	100.0(1)	γ (°)	63.157(3)	No. reflex. medidas	24943
λ (Å)	0.71073	V (Å³)	1465.4(6)	No. reflex. únicas	6451
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R_{int}	0.0278
Grupo Espacial	P-1	D_{calc.} (mg/m³)	1.658	R	0.0235
a (Å)	10.164(2)	μ (mm⁻¹)	1.439	R_w	0.0604
b (Å)	10.827(2)	F(000)	740	G.O.F.	1.095
c (Å)	15.123(3)	Dimensiones (mm)	0.48 x 0.47 x 0.24		

Tabla A1.2.74- Distancias interatómicas (Å) de (H₂BIPSC)₂[GaCl₄]Cl.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.322(2)	C18-N15	1.353(2)	C24-C25	1.384(2)	C212-H212	0.9300
C11-N12	1.387(2)	C19-C110	1.386(2)	C24-H24B	0.9300	C212-N25	1.342(2)
C11-O1	1.2349(19)	C19-H19	0.9300	C25-C26	1.387(2)	Cl1-Ga	2.1636(5)
C12-C13	1.471(2)	C110-C111	1.380(2)	C25-H25	0.9300	Cl2-Ga	2.1873(6)
C12-C18	1.489(2)	C110-H110	0.9300	C26-C27	1.375(2)	Cl3-Ga	2.1644(5)
C12-N13	1.294(2)	C111-C112	1.384(2)	C26-H26	0.9300	Cl4-Ga	2.1778(5)
C13-C14	1.388(2)	C111-H111	0.9300	C27-H27	0.9300	N11-H11A	0.8600
C13-N14	1.354(2)	C112-H112	0.9300	C27-N24	1.3439(19)	N11-H11B	0.8600
C14-C15	1.390(2)	C112-N15	1.337(2)	C28-C29	1.396(2)	N12-H12	0.78(2)
C14-H14B	0.9300	C21-N21	1.332(2)	C28-N25	1.3521(19)	N12-N13	1.3390(18)
C15-C16	1.382(2)	C21-N22	1.393(2)	C29-C210	1.383(2)	N14-H14	0.86(2)
C15-H15	0.9300	C21-O2	1.2310(19)	C29-H29	0.9300	N21-H21A	0.8600
C16-C17	1.379(2)	C22-C23	1.483(2)	C210-C211	1.384(2)	N21-H21B	0.8600
C16-H16	0.9300	C22-C28	1.483(2)	C210-H210	0.9300	N22-H22	0.83(2)
C17-H17	0.9300	C22-N23	1.302(2)	C211-C212	1.380(2)	N22-N23	1.3418(18)
C17-N14	1.336(2)	C23-C24	1.383(2)	C211-H211	0.9300	N24-H24	0.915(18)
C18-C19	1.385(2)	C23-N24	1.3537(19)				

Tabla A1.2.75- Ángulos de enlace (°) de (H₂BIPSC)₂[GaCl₄]Cl.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C210-C211-H211	120.8	Cl4-Ga-Cl2	108.84(2)
C11-N11-H11B	120.0	C210-C29-C28	118.86(14)	H11A-N11-H11B	120.0
C11-N12-H12	115.2(15)	C210-C29-H29	120.6	H21A-N21-H21B	120.0
C110-C111-C112	118.65(15)	C211-C210-H210	120.3	N11-C11-N12	116.98(14)
C110-C111-H111	120.7	C211-C212-H212	118.4	N13-C12-C13	114.75(13)

C110-C19-H19	120.4	C212-C211-C210	118.48(15)	N13-C12-C18	125.53(13)
C111-C110-C19	118.58(15)	C212-C211-H211	120.8	N13-N12-C11	121.91(13)
C111-C110-H110	120.7	C212-N25-C28	118.07(14)	N13-N12-H12	121.8(15)
C111-C112-H112	118.1	C22-N23-N22	119.96(13)	N14-C13-C12	117.57(13)
C112-C111-H111	120.7	C23-C24-C25	120.03(14)	N14-C13-C14	118.09(13)
C112-N15-C18	117.04(14)	C23-C24-H24B	120.0	N14-C17-C16	119.80(15)
C12-N13-N12	118.94(13)	C23-N24-H24	122.9(11)	N14-C17-H17	120.1
C13-C12-C18	119.69(13)	C24-C23-C22	124.48(14)	N15-C112-C111	123.83(15)
C13-C14-C15	119.72(14)	C24-C25-C26	120.23(15)	N15-C112-H112	118.1
C13-C14-H14B	120.1	C24-C25-H25	119.9	N15-C18-C12	115.65(14)
C13-N14-H14	120.5(14)	C25-C24-H24B	120.0	N15-C18-C19	122.58(14)
C14-C13-C12	124.33(14)	C25-C26-H26	120.8	N21-C21-N22	117.19(13)
C14-C15-H15	120.0	C26-C25-H25	119.9	N23-C22-C23	113.13(13)
C15-C14-H14B	120.1	C26-C27-H27	119.9	N23-C22-C28	127.42(13)
C15-C16-H16	120.5	C27-C26-C25	118.43(14)	N23-N22-C21	121.26(13)
C16-C15-C14	119.97(15)	C27-C26-H26	120.8	N23-N22-H22	120.2(13)
C16-C15-H15	120.0	C27-N24-C23	123.19(14)	N24-C23-C22	117.63(13)
C16-C17-H17	120.1	C27-N24-H24	113.9(11)	N24-C23-C24	117.88(13)
C17-C16-C15	119.01(14)	C28-C22-C23	119.39(13)	N24-C27-C26	120.12(15)
C17-C16-H16	120.5	C28-C29-H29	120.6	N24-C27-H27	119.9
C17-N14-C13	123.41(14)	C29-C210-C211	119.39(15)	N25-C212-C211	123.28(15)
C17-N14-H14	116.0(14)	C29-C210-H210	120.3	N25-C212-H212	118.4
C18-C19-C110	119.27(14)	C29-C28-C22	121.77(13)	N25-C28-C22	116.18(13)
C18-C19-H19	120.4	Cl1-Ga-Cl2	107.84(2)	N25-C28-C29	121.89(14)
C19-C110-H110	120.7	Cl1-Ga-Cl3	110.20(2)	O1-C11-N11	125.86(15)
C19-C18-C12	121.68(14)	Cl1-Ga-Cl4	109.35(2)	O1-C11-N12	117.16(14)
C21-N21-H21A	120.0	Cl3-Ga-Cl2	109.76(2)	O2-C21-N21	125.45(14)
C21-N21-H21B	120.0	Cl3-Ga-Cl4	110.79(2)	O2-C21-N22	117.36(14)
C21-N22-H22	118.2(13)				

Tabla A1.2.76- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	-4227(2)	7999(2)	10205(1)	16(1)
C12	-768(2)	6362(2)	9061(1)	13(1)
C13	699(2)	6303(2)	9104(1)	13(1)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C14	1982(2)	5341(2)	8724(1)	16(1)
C15	3316(2)	5368(2)	8811(1)	18(1)
C16	3361(2)	6352(2)	9272(1)	18(1)
C17	2071(2)	7285(2)	9650(1)	16(1)
C18	-1031(2)	5642(2)	8385(1)	14(1)
C19	-511(2)	5723(2)	7506(1)	16(1)
C110	-848(2)	5089(2)	6895(1)	18(1)
C111	-1673(2)	4373(2)	7190(1)	19(1)
C112	-2153(2)	4340(2)	8079(1)	19(1)
C21	2513(2)	200(2)	1916(1)	16(1)
C22	-819(2)	1479(2)	3252(1)	13(1)
C23	-2352(2)	1762(2)	3095(1)	13(1)
C24	-3598(2)	2747(2)	3483(1)	16(1)
C25	-4979(2)	2889(2)	3324(1)	19(1)
C26	-5126(2)	2076(2)	2754(1)	19(1)
C27	-3874(2)	1152(2)	2345(1)	17(1)
C28	-458(2)	1672(2)	4131(1)	13(1)
C29	-1305(2)	1609(2)	4907(1)	15(1)
C210	-867(2)	1729(2)	5713(1)	17(1)
C211	404(2)	1891(2)	5732(1)	19(1)
C212	1203(2)	1914(2)	4941(1)	19(1)
Cl1	7423(1)	7517(1)	2747(1)	20(1)
Cl2	7156(1)	5348(1)	4679(1)	30(1)
Cl3	4590(1)	8944(1)	4389(1)	23(1)
Cl4	4459(1)	6601(1)	3019(1)	25(1)
Cl5	9179(1)	9143(1)	1067(1)	18(1)
Ga	5882(1)	7129(1)	3708(1)	15(1)
N11	-3892(1)	8687(2)	10722(1)	19(1)
N12	-3119(1)	7214(2)	9629(1)	16(1)
N13	-1748(1)	7093(1)	9624(1)	14(1)
N14	803(1)	7235(1)	9558(1)	14(1)
N15	-1869(1)	4970(1)	8676(1)	17(1)
N21	2068(1)	-237(2)	1281(1)	18(1)
N22	1507(1)	745(1)	2613(1)	16(1)
N23	87(1)	1018(1)	2577(1)	14(1)
N24	-2544(1)	1016(1)	2524(1)	14(1)

N25	794(1)	1815(1)	4149(1)	16(1)
O1	-5437(1)	7994(1)	10190(1)	22(1)
O2	3734(1)	173(1)	1933(1)	19(1)

Tabla A1.2.77- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $(\text{H}_2\text{BIPSC})_2[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	14(1)	18(1)	17(1)	-4(1)	-1(1)	-7(1)
C12	14(1)	13(1)	14(1)	-2(1)	-1(1)	-7(1)
C13	15(1)	14(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	-8(1)
C14	16(1)	16(1)	17(1)	-5(1)	0(1)	-8(1)
C15	14(1)	21(1)	18(1)	-5(1)	2(1)	-7(1)
C16	14(1)	23(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	-11(1)
C17	19(1)	18(1)	17(1)	-3(1)	-1(1)	-12(1)
C18	10(1)	13(1)	18(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)
C19	15(1)	15(1)	19(1)	-4(1)	-1(1)	-7(1)
C110	16(1)	19(1)	16(1)	-6(1)	-1(1)	-4(1)
C111	14(1)	17(1)	25(1)	-10(1)	-5(1)	-3(1)
C112	17(1)	18(1)	28(1)	-8(1)	-2(1)	-10(1)
C21	15(1)	16(1)	16(1)	-4(1)	2(1)	-7(1)
C22	11(1)	12(1)	15(1)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
C23	14(1)	12(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	-6(1)
C24	16(1)	14(1)	16(1)	-4(1)	-2(1)	-5(1)
C25	14(1)	20(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	-4(1)
C26	13(1)	21(1)	24(1)	-2(1)	-4(1)	-8(1)
C27	17(1)	19(1)	19(1)	-4(1)	-2(1)	-10(1)
C28	13(1)	10(1)	16(1)	-3(1)	-1(1)	-4(1)
C29	13(1)	12(1)	17(1)	-3(1)	0(1)	-4(1)
C210	17(1)	13(1)	15(1)	-4(1)	1(1)	-2(1)
C211	21(1)	17(1)	18(1)	-7(1)	-5(1)	-5(1)
C212	16(1)	20(1)	23(1)	-8(1)	-3(1)	-8(1)
N11	12(1)	28(1)	22(1)	-13(1)	3(1)	-10(1)
N12	13(1)	21(1)	19(1)	-9(1)	1(1)	-10(1)
N13	13(1)	16(1)	15(1)	-2(1)	-1(1)	-8(1)
N14	12(1)	14(1)	14(1)	-4(1)	1(1)	-6(1)
N15	16(1)	16(1)	21(1)	-4(1)	-1(1)	-8(1)
N21	13(1)	27(1)	19(1)	-11(1)	4(1)	-11(1)

N22	11(1)	22(1)	16(1)	-8(1)	2(1)	-8(1)
N23	13(1)	12(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	-6(1)
N24	12(1)	14(1)	17(1)	-5(1)	1(1)	-5(1)
N25	15(1)	18(1)	19(1)	-5(1)	-1(1)	-8(1)
O1	13(1)	29(1)	28(1)	-15(1)	3(1)	-11(1)
O2	14(1)	27(1)	22(1)	-10(1)	3(1)	-12(1)
Cl1	15(1)	24(1)	21(1)	-3(1)	1(1)	-9(1)
Cl2	40(1)	20(1)	24(1)	1(1)	-6(1)	-9(1)
Cl3	24(1)	21(1)	27(1)	-12(1)	6(1)	-10(1)
Cl4	21(1)	31(1)	32(1)	-15(1)	2(1)	-16(1)
Cl5	16(1)	21(1)	20(1)	-10(1)	4(1)	-10(1)
Ga	16(1)	15(1)	17(1)	-5(1)	0(1)	-8(1)

Tabla A1.2.78- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de (H₂BIPSC)₂[GaCl₄]Cl.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N24-H24...Cl5 ⁱ	0.915(18)	2.231(19)	3.0771(15)	153.6(15)
N11-H11A...O2 ⁱⁱ	0.86	2.03	2.8819(18)	170.5
N11-H11B...Cl5 ⁱⁱⁱ	0.86	2.66	3.4730(15)	157.8
N11-H11B...N13	0.86	2.35	2.6959(19)	104.1
N12-H12...N15	0.78(2)	2.18(2)	2.747(2)	130.5(19)
N14-H14...Cl5 ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.39(2)	3.1402(15)	145.8(18)
N14-H14...N13	0.86(2)	2.34(2)	2.6567(18)	102.3(15)
N21-H21A...O1 ^{iv}	0.86	2.12	2.9321(18)	156.3
N21-H21B...Cl5 ⁱ	0.86	2.54	3.3496(15)	156.8
N21-H21B...N23	0.86	2.37	2.7059(19)	103.5
N22-H22...N25	0.83(2)	2.01(2)	2.649(2)	133.8(18)
C29-H29...Cl3 ^v	0.93	2.81	3.678(2)	155
C211-H211...Cl1 ^v	0.93	2.80	3.653(2)	152

ⁱ x-1, y-1, z; ⁱⁱ x-1, y+1, z+1; ⁱⁱⁱ x-1, y, z+1; ^{iv} x+1, y-1, z-1; ^v -x, 1-y, 1-z.

A1.2.14- Estructura cristalina del complejo [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O.

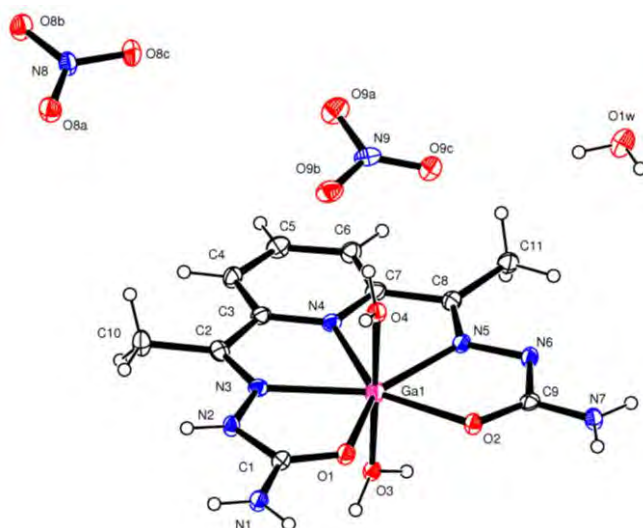


Figura A1.40- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O.

Tabla A1.2.79- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O.

Fórmula	C ₁₁ H ₁₄ Ga N ₉ O ₁₁	α (°)	109.293(5)	Intervalo θ (°)	1.93 a 23.27
Masa Molecular	518.03	β (°)	103.809(5)	Intervalos en h, k, l	-8,8; -12,12; 0,13
T (K)	120.0(1)	γ (°)	99.462(5)	No. reflex. medidas	17488
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	955.6(8)	No. reflex. únicas	2722
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	2	R_{int}	0.0819
Grupo Espacial	P-1	D_{calc} (mg/m³)	1.800	R	0.0694
a (Å)	7.934(5)	μ (mm⁻¹)	1.521	R_w	0.1889
b (Å)	11.589(5)	F(000)	524	G.O.F.	1.104
c (Å)	11.761(5)	Dimensiones (mm)	0.10 x 0.08 x 0.06		

Tabla A1.2.80- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.263(6)	C7-N4	1.335(7)	N2-H2	0.8800	O2-C9	1.263(6)
C1-N1	1.321(7)	C7-C8	1.480(8)	N3-Ga1	2.212(4)	O2-Ga1	2.157(4)
C1-N2	1.362(7)	C8-N5	1.279(7)	N4-Ga1	2.199(4)	O3-Ga1	1.890(4)
C2-N3	1.273(7)	C8-C11	1.485(8)	N5-N6	1.388(6)	O3-H3A	0.84(2)
C2-C3	1.473(7)	C10-H10A	0.9800	N5-Ga1	2.186(4)	O3-H3B	0.86(2)
C2-C10	1.483(8)	C10-H10B	0.9800	N6-C9	1.358(7)	O4-Ga1	1.938(4)
C3-N4	1.349(7)	C10-H10C	0.9800	N8-O8C	1.249(6)	O4-H4A	0.84(2)
C3-C4	1.392(7)	C11-H11A	0.9800	N8-O8A	1.250(6)	O4-H4B	0.84(2)
C4-C5	1.385(8)	C11-H11B	0.9800	N8-O8B	1.253(6)	N7-C9	1.336(7)
C4-H4	0.9500	C11-H11C	0.9800	N9-O9C	1.212(6)	N7-H7A	0.8800

C5-C6	1.384(8)	N1-H1A	0.8800	N9-O9A	1.266(6)	N7-H7B	0.8800
C5-H5	0.9500	N1-H1B	0.8800	N9-O9B	1.282(6)	O1W-H1W	0.86(2)
C6-C7	1.387(7)	N2-N3	1.367(6)	O1-Ga1	2.092(4)	O1W-H2W	0.85(2)
C6-H6	0.9500						

Tabla A1.2.81- Ángulos de enlace (°) de [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
O1-C1-N1	122.7(5)	H11A-C11-H11B	109.5	Ga1-O4-H4A	121(4)
O1-C1-N2	119.6(5)	C8-C11-H11C	109.5	Ga1-O4-H4B	117(4)
N1-C1-N2	117.6(5)	H11A-C11-H11C	109.5	H4A-O4-H4B	115(6)
N3-C2-C3	112.6(5)	H11B-C11-H11C	109.5	O3-Ga1-O4	178.45(14)
N3-C2-C10	125.7(5)	C1-N1-H1A	120.0	O3-Ga1-O1	91.51(15)
C3-C2-C10	121.7(5)	C1-N1-H1B	120.0	O4-Ga1-O1	86.98(15)
N4-C3-C4	120.0(5)	H1A-N1-H1B	120.0	O3-Ga1-O2	93.66(15)
N4-C3-C2	114.6(4)	C1-N2-N3	114.5(4)	O4-Ga1-O2	86.29(15)
C4-C3-C2	125.4(5)	C1-N2-H2	122.8	O1-Ga1-O2	74.46(13)
C5-C4-C3	118.7(5)	N3-N2-H2	122.8	O3-Ga1-N5	92.59(16)
C5-C4-H4	120.6	C2-N3-N2	123.1(4)	O4-Ga1-N5	88.87(16)
C3-C4-H4	120.6	C2-N3-Ga1	123.2(4)	O1-Ga1-N5	146.68(16)
C6-C5-C4	120.7(5)	N2-N3-Ga1	113.6(3)	O2-Ga1-N5	72.28(14)
C6-C5-H5	119.6	C7-N4-C3	121.1(4)	O3-Ga1-N4	91.79(16)
C4-C5-H5	119.6	C7-N4-Ga1	119.4(3)	O4-Ga1-N4	89.19(15)
C5-C6-C7	117.6(5)	C3-N4-Ga1	119.4(3)	O1-Ga1-N4	142.73(15)
C5-C6-H6	121.2	C8-N5-N6	120.1(4)	O2-Ga1-N4	142.23(15)
C7-C6-H6	121.2	C8-N5-Ga1	123.3(4)	N5-Ga1-N4	70.15(16)
N4-C7-C6	121.7(5)	N6-N5-Ga1	116.4(3)	O3-Ga1-N3	92.44(16)
N4-C7-C8	114.1(4)	C9-N6-N5	111.9(4)	O4-Ga1-N3	86.77(16)
C6-C7-C8	124.1(5)	O8C-N8-O8A	120.9(5)	O1-Ga1-N3	72.84(14)
N5-C8-C7	112.5(5)	O8C-N8-O8B	119.1(5)	O2-Ga1-N3	146.86(15)
N5-C8-C11	125.8(5)	O8A-N8-O8B	120.1(5)	N5-Ga1-N3	139.89(16)
C7-C8-C11	121.7(4)	O9C-N9-O9A	122.5(5)	N4-Ga1-N3	69.93(16)
C2-C10-H10A	109.5	O9C-N9-O9B	121.7(5)	C9-N7-H7A	120.0
C2-C10-H10B	109.5	O9A-N9-O9B	115.8(5)	C9-N7-H7B	120.0
H10A-C10-H10B	109.5	C1-O1-Ga1	119.4(3)	H7A-N7-H7B	120.0
C2-C10-H10C	109.5	C9-O2-Ga1	117.0(3)	O2-C9-N7	122.5(5)
H10A-C10-H10C	109.5	Ga1-O3-H3A	122(4)	O2-C9-N6	122.4(5)

H10B-C10-H10C	109.5	Ga1-O3-H3B	113(9)	N7-C9-N6	115.2(5)
C8-C11-H11A	109.5	H3A-O3-H3B	117(9)	H1W-O1W-H2W	101(8)
C8-C11-H11B	109.5				

Tabla A1.2.82- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
C1	6670(7)	305(5)	8911(5)	24(1)
C2	8479(7)	1753(5)	7132(5)	24(1)
C3	8163(7)	2888(5)	6905(5)	23(1)
C4	9040(7)	3481(5)	6273(5)	26(1)
C5	8596(7)	4544(5)	6133(5)	29(1)
C6	7252(7)	4978(5)	6565(5)	26(1)
C7	6429(7)	4344(5)	7186(5)	24(1)
C8	4947(7)	4674(5)	7678(5)	23(1)
C9	2801(7)	3390(5)	9401(5)	22(1)
C10	9696(8)	1056(5)	6591(6)	31(1)
C11	4095(8)	5654(5)	7431(5)	29(1)
Ga1	5725(1)	2513(1)	8520(1)	28(1)
N1	6760(6)	-616(4)	9330(4)	26(1)
N2	7724(6)	471(4)	8188(4)	22(1)
N3	7619(5)	1474(4)	7832(4)	21(1)
N4	6899(6)	3346(4)	7362(4)	22(1)
N5	4506(6)	4018(4)	8300(4)	22(1)
N6	3116(6)	4192(4)	8811(4)	24(1)
N7	1513(6)	3528(4)	9948(4)	25(1)
N8	9615(6)	1813(4)	1817(4)	29(1)
N9	3532(6)	2290(4)	4540(4)	30(1)
O1	5677(5)	1037(3)	9171(3)	25(1)
O1W	3106(6)	8896(4)	6451(4)	37(1)
O2	3646(5)	2559(3)	9414(3)	22(1)
O3	7548(5)	3645(3)	10027(3)	22(1)
O4	3867(5)	1314(3)	6986(4)	24(1)
O8A	9806(6)	1076(4)	2383(4)	36(1)
O8B	10457(6)	1853(4)	1050(4)	39(1)
O8C	8583(6)	2511(4)	2001(4)	38(1)

O9A	4110(6)	2517(4)	3700(4)	42(1)
O9B	3953(6)	1368(4)	4808(4)	36(1)
O9C	2665(6)	2916(4)	5078(4)	38(1)

Tabla A1.2.83- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	27(3)	25(3)	21(3)	6(2)	8(2)	9(2)
C2	18(3)	22(3)	28(3)	8(2)	4(2)	3(2)
C3	23(3)	29(3)	19(3)	10(2)	8(2)	6(2)
C4	26(3)	30(3)	28(3)	15(2)	15(2)	10(2)
C5	34(3)	29(3)	30(3)	16(3)	14(3)	5(2)
C6	28(3)	26(3)	27(3)	12(2)	12(2)	7(2)
C7	30(3)	22(3)	21(3)	10(2)	9(2)	7(2)
C8	23(3)	21(3)	22(3)	6(2)	7(2)	4(2)
C10	30(3)	32(3)	43(3)	20(3)	21(3)	16(2)
C11	37(3)	31(3)	29(3)	19(3)	16(3)	15(2)
N1	35(3)	26(2)	28(3)	17(2)	17(2)	17(2)
N2	26(2)	22(2)	28(2)	14(2)	15(2)	12(2)
N3	22(2)	23(2)	20(2)	11(2)	7(2)	5(2)
N4	25(2)	23(2)	19(2)	11(2)	8(2)	8(2)
N5	20(2)	25(2)	19(2)	6(2)	7(2)	6(2)
N6	25(2)	28(2)	26(2)	13(2)	14(2)	12(2)
N8	28(3)	30(3)	35(3)	14(2)	14(2)	15(2)
N9	36(3)	30(3)	20(2)	9(2)	5(2)	0(2)
O1	27(2)	26(2)	28(2)	13(2)	15(2)	11(2)
O2	27(2)	20(2)	28(2)	14(2)	14(2)	10(2)
O3	29(2)	19(2)	23(2)	11(2)	13(2)	12(2)
O4	26(2)	26(2)	27(2)	15(2)	14(2)	9(2)
O8A	42(2)	39(2)	43(2)	26(2)	21(2)	20(2)
O8B	45(2)	49(3)	46(3)	32(2)	29(2)	23(2)
O8C	40(2)	41(2)	43(3)	16(2)	19(2)	25(2)
O9A	60(3)	35(2)	42(2)	21(2)	25(2)	15(2)
O9B	51(3)	33(2)	29(2)	16(2)	15(2)	11(2)
O9C	40(2)	41(2)	32(2)	10(2)	14(2)	15(2)
Ga1	31(1)	29(1)	30(1)	13(1)	12(1)	11(1)
N7	25(2)	28(2)	32(3)	16(2)	14(2)	12(2)

C9	22(3)	20(3)	15(3)	1(2)	2(2)	1(2)
O1W	46(3)	26(2)	43(3)	11(2)	24(2)	7(2)

Tabla A1.2.84- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(HDAPSC)(H₂O)₂](NO₃)₂·H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1 ⁱ	0.86	2.14	2.996(6)	174.2	O3-H3A...O8C ^{iv}	0.84(2)	2.24(3)	3.041(6)	161(5)
N1-H1A...O2 ⁱ	0.86	2.58	3.089(5)	118.6	O3-H3B...N6 ^v	0.86(2)	1.80(4)	2.635(5)	165(12)
N1-H1B...O8B ⁱⁱ	0.86	2.02	2.866(6)	166.6	O3-H3B...N7 ^v	0.86(2)	2.57(9)	3.226(6)	134(10)
O1W-H1W...O8A ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.32(6)	2.954(6)	130(7)	O4-H4A...O9B	0.84(2)	1.77(2)	2.599(5)	166(6)
O1W-H1W...O8C ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.34(2)	3.190(6)	174(7)	O4-H4B...O1W ^{vi}	0.84(2)	1.78(3)	2.591(5)	163(6)
N2-H2...O8A ⁱⁱ	0.86	2.06	2.915(6)	174.7	N7-H7A...O8B ^{vii}	0.86	1.93	2.792(6)	175.4
O1W-H2W...O9A ⁱⁱⁱ	0.85(2)	2.12(2)	2.963(6)	175(9)	N7-H7B...O3 ^v	0.86	2.65	3.226(6)	125.1
O1W-H2W...O9B ⁱⁱⁱ	0.85(2)	2.45(7)	3.053(6)	128(7)	N7-H7B...O3 ^{viii}	0.86	2.72	3.193(6)	116.4

ⁱ -x+1, -y, -z+2; ⁱⁱ -x+2, -y, -z+1; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ^{iv} x, y, z+1; ^v -x+1, -y+1, -z+2; ^{vi} x, y-1, z; ^{vii} x-1, y, z+1; ^{viii} x-1, y, z.

A1.2.15- Estructura cristalina del complejo [Ga(APTSC)Cl₂].



Figura A1.41- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(APTSC)Cl₂].

Tabla A1.2.85- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(APTSC)Cl₂].

Fórmula	C ₈ H ₉ Cl ₂ Ga N ₄ S	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.44 a 28.00
Masa Molecular	333.88	β (°)	118.854(5)	Intervalos en h, k, l	-21,11; -13,13; -20,21
T (K)	293(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	7313
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	2399.6(16)	No. reflex. únicas	2799
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	8	R_{int}	0.0281
Grupo Espacial	C2/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.848	R	0.0256
a (Å)	16.274(5)	μ (mm⁻¹)	2.888	R_w	0.0637
b (Å)	10.300(5)	F(000)	1328	G.O.F.	0.954
c (Å)	16.345(5)	Dimensiones (mm)	0.58 x 0.46 x 0.17		

Tabla A1.2.86- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(APTSC)Cl₂].

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-N1	1.342(3)	C3-N4	1.344(3)	C7-H7	0.9300	N1-H1A	0.8600
C1-N2	1.321(3)	C4-C5	1.389(3)	C7-N4	1.333(3)	N1-H1B	0.8600
C1-S	1.729(2)	C4-H4	0.9300	C8-H8A	0.9600	N2-N3	1.373(2)
C2-C3	1.474(3)	C5-C6	1.370(3)	C8-H8B	0.9600	N3-Ga	2.0448(17)
C2-C8	1.491(3)	C5-H5	0.9300	C8-H8C	0.9600	N4-Ga	2.0999(17)
C2-N3	1.298(2)	C6-C7	1.378(3)	Cl1-Ga	2.2035(10)	S-Ga	2.3457(8)
C3-C4	1.380(3)	C6-H6	0.9300	Cl2-Ga	2.2115(9)		

Tabla A1.2.87- Ángulos de enlace (°) de [Ga(APTSC)Cl₂].

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	120.0	C5-C6-C7	118.6(2)	N2-C1-N1	116.53(19)
C1-N1-H1B	120.0	C5-C6-H6	120.7	N2-C1-S	126.54(16)
C1-N2-N3	112.81(17)	C6-C5-C4	119.5(2)	N2-N3-Ga	122.81(12)
C1-S-Ga	95.12(8)	C6-C5-H5	120.2	N3-C2-C3	114.75(18)
C2-C8-H8A	109.5	C6-C7-H7	118.8	N3-C2-C8	122.10(19)
C2-C8-H8B	109.5	C7-C6-H6	120.7	N3-Ga-Cl1	123.12(5)
C2-C8-H8C	109.5	C7-N4-C3	119.38(18)	N3-Ga-Cl2	124.25(5)
C2-N3-Ga	118.59(14)	C7-N4-Ga	125.44(14)	N3-Ga-N4	76.70(7)
C2-N3-N2	118.57(17)	Cl1-Ga-Cl2	111.80(4)	N3-Ga-S	81.94(5)
C3-C2-C8	123.15(17)	Cl1-Ga-S	99.95(3)	N4-C3-C2	114.36(17)
C3-C4-C5	118.8(2)	Cl2-Ga-S	98.29(3)	N4-C3-C4	121.30(19)
C3-C4-H4	120.6	H1A-N1-H1B	120.0	N4-C7-C6	122.4(2)
C3-N4-Ga	115.11(13)	H8A-C8-H8B	109.5	N4-C7-H7	118.8
C4-C3-C2	124.33(19)	H8A-C8-H8C	109.5	N4-Ga-Cl1	93.65(6)
C4-C5-H5	120.2	H8B-C8-H8C	109.5	N4-Ga-Cl2	91.90(6)
C5-C4-H4	120.6	N1-C1-S	116.92(16)	N4-Ga-S	158.53(5)

Tabla A1.2.88- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de [Ga(APTSC)Cl₂].

	x	y	z	U(eq)
C1	856(2)	99(2)	6781(1)	35(1)
C2	2722(1)	871(2)	8920(1)	32(1)
C8	2327(2)	775(2)	9573(2)	50(1)
C3	3709(1)	1203(2)	9227(1)	32(1)
C4	4359(2)	1515(2)	10133(1)	39(1)

C5	5262(2)	1850(2)	10329(2)	43(1)
C6	5489(2)	1857(2)	9623(2)	48(1)
C7	4810(2)	1516(2)	8737(2)	47(1)
N1	-78(1)	-68(2)	6365(1)	51(1)
N2	1276(1)	418(2)	7675(1)	34(1)
N3	2218(1)	648(2)	8031(1)	31(1)
N4	3939(1)	1201(2)	8540(1)	36(1)
S	1390(1)	-148(1)	6101(1)	46(1)
Cl1	3007(1)	2318(1)	6501(1)	55(1)
Cl2	3719(1)	-1047(1)	7189(1)	53(1)
Ga	2868(1)	601(1)	7229(1)	32(1)

Tabla A1.2.89- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	31(1)	44(1)	29(1)	-3(1)	14(1)	0(1)
C2	34(1)	40(1)	23(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
C8	43(1)	82(2)	28(1)	-12(1)	19(1)	-13(1)
C3	33(1)	36(1)	24(1)	1(1)	11(1)	0(1)
C4	39(1)	47(1)	25(1)	-1(1)	12(1)	-3(1)
C5	38(1)	49(1)	28(1)	0(1)	5(1)	-6(1)
C6	33(1)	63(2)	38(1)	2(1)	9(1)	-7(1)
C7	38(1)	70(2)	34(1)	0(1)	17(1)	-6(1)
N1	29(1)	93(2)	29(1)	-16(1)	12(1)	-7(1)
N2	28(1)	48(1)	25(1)	-3(1)	12(1)	0(1)
N3	28(1)	38(1)	23(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
N4	31(1)	49(1)	24(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
S	34(1)	79(1)	26(1)	-13(1)	14(1)	-5(1)
Cl1	60(1)	59(1)	41(1)	13(1)	20(1)	-5(1)
Cl2	48(1)	69(1)	36(1)	-3(1)	15(1)	20(1)
Ga	30(1)	46(1)	21(1)	1(1)	12(1)	1(1)

Tabla A1.2.90- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...N2 ⁱ	0.86	2.22	3.076(3)	172.4
N1-H1B...S ⁱⁱ	0.86	2.74	3.542(2)	156.4
C5 ^{vii} -H5 ^{vii} ...Cl2	0.93	2.938	3.661	135.7

$C6^{ix}-H6^{ix}\cdots Cl1$	0.93	3.037	3.733	132.9
$^i -x, y, -z+3/2$; $^{ii} -x, -y, -z+1$, $^{vii} 1-x, -y, 2-z$; $^{ix} 1-x, y, 3/2-z$.				

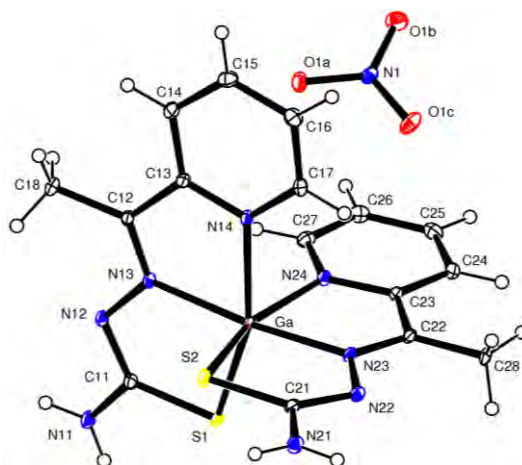
A1.2.16- Estructura cristalina del complejo [Ga(APTSC)]₂NO₃.

Figura A1.42- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(APTSC)]₂NO₃.

Tabla A1.2.91- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(APTSC)]₂NO₃.

Fórmula	C ₁₆ H ₁₈ Ga N ₉ O ₃ S ₂	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.44 a 28.00
Masa Molecular	518.23	β (°)	95.903(5)	Intervalos en h, k, l	-21,11; -13,13; -20,21
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	7313
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	2022.9(15)	No. reflex. únicas	2799
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	8	R_{int}	0.0281
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	D_{calc.} (mg/m³)	1.848	R	0.0256
a (Å)	11.710(5)	μ (mm⁻¹)	2.888	R_w	0.0637
b (Å)	9.697(5)	F(000)	1328	G.O.F.	0.954
c (Å)	17.910(5)	Dimensiones (mm)	0.58 x 0.46 x 0.17		

Tabla A1.2.92- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(APTSC)]₂NO₃.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.340(2)	C17-H18	0.9300	C24-C25	1.378(3)	N1-O1C	1.242(2)
C11-N12	1.330(2)	C17-N14	1.336(2)	C24-H25	0.9300	N11-H11A	0.8600
C11-S1	1.742(2)	C18-H13A	0.9600	C25-C26	1.388(3)	N11-H11B	0.8600
C12-C13	1.475(2)	C18-H13B	0.9600	C25-H26	0.9300	N12-N13	1.367(2)
C12-C18	1.489(3)	C18-H13C	0.9600	C26-C27	1.386(3)	N13-Ga	2.0546(17)
C12-N13	1.296(2)	C21-N21	1.339(2)	C26-H27	0.9300	N14-Ga	2.1169(18)
C13-C14	1.391(3)	C21-N22	1.338(2)	C27-H28	0.9300	N21-H21A	0.8600
C13-N14	1.354(2)	C21-S2	1.741(2)	C27-N24	1.334(2)	N21-H21B	0.8600
C14-C15	1.391(3)	C22-C23	1.473(2)	C28-H23A	0.9600	N22-N23	1.369(2)

C14-H15	0.9300	C22-C28	1.488(3)	C28-H23B	0.9600	N23-Ga	2.0525(17)
C15-C16	1.383(3)	C22-N23	1.297(2)	C28-H23C	0.9600	N24-Ga	2.1048(16)
C15-H16	0.9300	C23-C24	1.390(2)	N1-O1A	1.266(2)	S1-Ga	2.3713(12)
C16-C17	1.383(3)	C23-N24	1.354(2)	N1-O1B	1.246(2)	S2-Ga	2.3550(8)
C16-H17	0.9300						

Tabla A1.2.93- Ángulos de enlace (°) de [Ga(APTSC)]₂NO₃.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C22-N23-N22	118.44(15)	N13-Ga-N24	101.46(6)
C11-N11-H11B	120.0	C23-C22-C28	122.65(16)	N13-Ga-S1	82.29(4)
C11-N12-N13	113.48(15)	C23-C24-H25	120.4	N13-Ga-S2	98.25(4)
C11-S1-Ga	94.48(6)	C23-N24-Ga	114.51(12)	N14-C13-C12	115.47(16)
C12-C18-H13A	109.5	C24-C23-C22	124.19(17)	N14-C13-C14	121.64(17)
C12-C18-H13B	109.5	C24-C25-C26	119.55(18)	N14-C17-C16	122.55(18)
C12-C18-H13C	109.5	C24-C25-H26	120.2	N14-C17-H18	118.7
C12-N13-Ga	118.07(12)	C25-C24-C23	119.26(18)	N14-Ga-S1	158.46(4)
C12-N13-N12	119.00(15)	C25-C24-H25	120.4	N14-Ga-S2	90.87(4)
C13-C12-C18	121.70(16)	C25-C26-H27	120.8	N21-C21-S2	116.64(14)
C13-C14-C15	118.32(18)	C26-C25-H26	120.2	N22-C21-N21	116.43(17)
C13-C14-H15	120.8	C26-C27-H28	118.9	N22-C21-S2	126.92(14)
C13-N14-Ga	113.56(12)	C27-C26-C25	118.39(18)	N22-N23-Ga	122.91(12)
C14-C13-C12	122.89(17)	C27-C26-H27	120.8	N23-C22-C23	114.85(16)
C14-C15-H16	120.0	C27-N24-C23	119.58(16)	N23-C22-C28	122.49(17)
C15-C14-H15	120.8	C27-N24-Ga	125.87(13)	N23-Ga-N13	173.37(6)
C15-C16-C17	118.40(18)	H11A-N11-H11B	120.0	N23-Ga-N14	96.11(6)
C15-C16-H17	120.8	H13A-C18-H13B	109.5	N23-Ga-N24	77.03(6)
C16-C15-C14	119.91(18)	H13A-C18-H13C	109.5	N23-Ga-S1	104.14(4)
C16-C15-H16	120.0	H13B-C18-H13C	109.5	N23-Ga-S2	82.53(5)
C16-C17-H18	118.7	H21A-N21-H21B	120.0	N24-C23-C22	114.89(15)
C17-C16-H17	120.8	H23A-C28-H23B	109.5	N24-C23-C24	120.92(17)
C17-N14-C13	119.18(16)	H23A-C28-H23C	109.5	N24-C27-C26	122.26(19)
C17-N14-Ga	127.26(13)	H23B-C28-H23C	109.5	N24-C27-H28	118.9
C21-N21-H21A	120.0	N11-C11-S1	117.15(14)	N24-Ga-N14	86.24(6)
C21-N21-H21B	120.0	N12-C11-N11	116.07(17)	N24-Ga-S1	91.15(5)
C21-N22-N23	112.75(15)	N12-C11-S1	126.77(14)	N24-Ga-S2	158.91(4)
C21-S2-Ga	94.75(6)	N12-N13-Ga	122.49(11)	O1B-N1-O1A	119.40(16)

C22-C28-H23A	109.5	N13-C12-C13	114.94(16)	O1C-N1-O1A	119.99(17)
C22-C28-H23B	109.5	N13-C12-C18	123.35(16)	O1C-N1-O1B	120.60(17)
C22-C28-H23C	109.5	N13-Ga-N14	77.31(6)	S2-Ga-S1	98.88(3)
C22-N23-Ga	118.65(12)				

Tabla A1.2.94- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{APTSC})]_2\text{NO}_3$.

	x	y	z	U(eq)
C11	5937(2)	-1856(2)	5766(1)	14(1)
C12	5189(2)	1417(2)	6297(1)	12(1)
C13	5868(2)	2641(2)	6553(1)	13(1)
C14	5372(2)	3913(2)	6676(1)	16(1)
C15	6092(2)	5008(2)	6906(1)	18(1)
C16	7268(2)	4814(2)	7003(1)	18(1)
C17	7696(2)	3516(2)	6873(1)	15(1)
C18	3911(2)	1429(2)	6225(1)	17(1)
C21	9016(2)	47(2)	7924(1)	13(1)
C22	9881(2)	1180(2)	6245(1)	12(1)
C23	9259(2)	1442(2)	5501(1)	12(1)
C24	9777(2)	1892(2)	4880(1)	16(1)
C25	9111(2)	2097(2)	4209(1)	19(1)
C26	7934(2)	1882(2)	4169(1)	19(1)
C27	7473(2)	1414(2)	4805(1)	16(1)
C28	11134(2)	1433(2)	6413(1)	17(1)
Ga	7532(1)	408(1)	6441(1)	11(1)
N1	7596(1)	4972(2)	5006(1)	15(1)
N11	5440(1)	-3010(2)	5478(1)	17(1)
N12	5232(1)	-827(2)	5894(1)	14(1)
N13	5789(1)	345(2)	6151(1)	12(1)
N14	7019(1)	2451(2)	6654(1)	13(1)
N21	9452(1)	-240(2)	8627(1)	17(1)
N22	9765(1)	450(2)	7451(1)	14(1)
N23	9252(1)	713(2)	6744(1)	12(1)
N24	8116(1)	1197(2)	5453(1)	13(1)
O1A	6664(1)	4471(1)	5186(1)	20(1)
O1B	7567(1)	5866(2)	4504(1)	26(1)

O1C	8527(1)	4563(2)	5323(1)	24(1)
S1	7429(1)	-1851(1)	5931(1)	16(1)
S2	7541(1)	-158(1)	7720(1)	17(1)

Tabla A1.2.95- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2\text{NO}_3]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	11(1)	15(1)	15(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C12	9(1)	14(1)	13(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C13	10(1)	14(1)	14(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C14	13(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
C15	22(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	4(1)	4(1)
C16	20(1)	16(1)	17(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
C17	11(1)	19(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
C18	9(1)	21(1)	20(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C21	12(1)	11(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C22	8(1)	11(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
C23	9(1)	11(1)	17(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C24	13(1)	15(1)	22(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C25	25(1)	14(1)	18(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C26	22(1)	18(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C27	15(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
C28	6(1)	21(1)	24(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
Ga	5(1)	13(1)	15(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N1	13(1)	15(1)	16(1)	-5(1)	2(1)	2(1)
N11	10(1)	16(1)	27(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
N12	9(1)	13(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
N13	9(1)	14(1)	14(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
N14	8(1)	15(1)	15(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
N21	13(1)	21(1)	15(1)	3(1)	-1(1)	1(1)
N22	10(1)	16(1)	15(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
N23	8(1)	13(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
N24	9(1)	13(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
O1A	14(1)	20(1)	27(1)	-4(1)	6(1)	-3(1)
O1B	30(1)	25(1)	23(1)	7(1)	10(1)	7(1)
O1C	15(1)	33(1)	24(1)	-5(1)	-5(1)	6(1)
S1	8(1)	14(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	1(1)

S2 9(1) 24(1) 17(1) 5(1) 1(1) -1(1)

Tabla A1.2.96- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [Ga(APTSC)]₂NO₃.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O1A ⁱ	0.86	2.28	2.981(2)	139.4
N11-H11B...O1A ⁱⁱ	0.86	2.05	2.907(2)	172.5
N21-H21A...O1C ⁱⁱⁱ	0.86	2.14	2.872(2)	142.5
N21-H21B...O1B ^{iv}	0.86	2.07	2.902(2)	162.6

ⁱ -x+1, -y, -z+1; ⁱⁱ x, y-1, z; ⁱⁱⁱ -x+2, y-1/2, -z+3/2; ^{iv} x, -y+1/2, z+1/2.

A1.2.17- Estructura cristalina del complejo [Ga(fen)₂Cl₂]Cl·3H₂O.

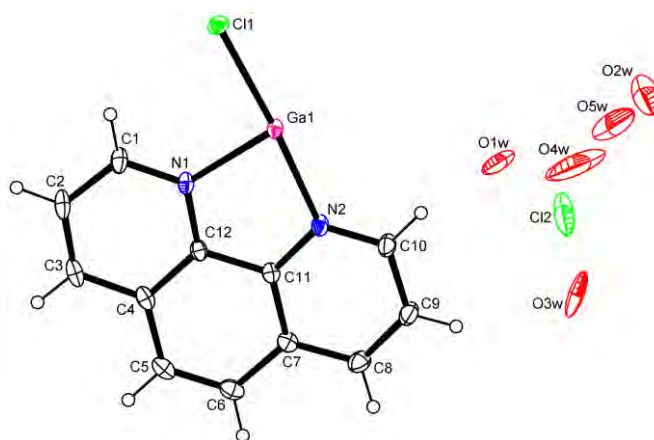


Figura A1.43- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [Ga(fen)₂Cl₂]Cl·3H₂O.

Tabla A1.2.97- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [Ga(fen)₂Cl₂]Cl·3H₂O.

Fórmula	C ₂₄ H ₁₆ Cl ₃ Ga N ₄ O ₃	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.01 a 32.03
Masa Molecular	584.48	β (°)	100.322(5)	Intervalos en h, k, l	-23,22; 0,20; 0,18
T (K)	100.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	39106
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	2562.6(16)	No. reflex. Únicas	4468
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0334
Grupo Espacial	C2/c	D_{calc.} (mg/m³)	1.515	R	0.0422
a (Å)	15.671(5)	μ (mm⁻¹)	1.420	R_w	0.1344
b (Å)	13.449(5)	F(000)	1176	G.O.F.	1.077
c (Å)	12.359(5)	Dimensiones (mm)	0.27 x 0.12 x 0.10		

Tabla A1.2.98- Distancias interatómicas (Å) de [Ga(fen)₂Cl₂]Cl·3H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-C2	1.403(3)	C5-H5	0.9300	C10-H10	0.9300	Ga1-N1 ⁱ	2.0675(19)
C1-H1	0.9300	C6-C7	1.434(3)	C10-N2	1.328(3)	Ga1-N2 ⁱ	2.1052(18)
C1-N1	1.336(3)	C6-H6	0.9300	C11-C12	1.435(3)	N1-Ga1	2.0675(19)

C2-C3	1.369(4)	C7-C11	1.399(3)	C11-N2	1.352(3)	N2-Ga1	2.1052(18)
C2-H2	0.9300	C7-C8	1.411(3)	C12-N1	1.353(3)	O1W-O1Wⁱⁱ	0.627(14)
C3-C4	1.419(3)	C8-C9	1.372(3)	Cl1-Ga1	2.2884(8)	O2W-O5W	0.83(2)
C3-H3	0.9300	C8-H8	0.9300	Cl2-O3W	1.578(12)	O2W-O5Wⁱⁱⁱ	0.83(2)
C4-C12	1.404(3)	C9-C10	1.403(3)	Cl2-O4W	1.37(2)	O4W-O5W	1.45(3)
C4-C5	1.426(3)	C9-H9	0.9300	Ga1-Cl1ⁱ	2.2884(8)	O5W-O5Wⁱⁱⁱ	1.65(5)
C5-C6	1.355(4)						

ⁱ-x+1,y,-z+1/2 ⁱⁱ-x+1,-y,-z+1 ⁱⁱⁱ-x+1,y,-z+3/2

Tabla A1.2.99- Ángulos de enlace (°) de [Ga(fen)₂Cl₂]Cl·3H₂O.

Ángulo		Ángulo		Ángulo	
C1-C2-H2	120.1	C8-C9-H9	120.3	N1-C12-C11	117.00(17)
C1-N1-C12	118.91(19)	C9-C10-H10	119.0	N1-C12-C4	123.24(19)
C1-N1-Ga1	127.16(16)	C9-C8-C7	119.6(2)	N1-Ga1-Cl1	95.84(5)
C2-C1-H1	119.2	C9-C8-H8	120.2	N1-Ga1-Cl1ⁱ	92.71(5)
C2-C3-C4	119.6(2)	C10-C9-H9	120.3	N1-Ga1-N1ⁱ	167.37(9)
C2-C3-H3	120.2	C10-N2-C11	118.79(18)	N1-Ga1-N2	79.40(7)
C3-C2-C1	119.9(2)	C10-N2-Ga1	128.44(15)	N1-Ga1-N2ⁱ	91.42(7)
C3-C2-H2	120.1	C11-C7-C6	119.2(2)	N2ⁱ-Ga1-Cl1	89.16(6)
C3-C4-C5	123.9(2)	C11-C7-C8	117.03(19)	N2ⁱ-Ga1-Cl1ⁱ	174.00(5)
C4-C12-C11	119.74(19)	C11-N2-Ga1	112.57(13)	N2ⁱ-Ga1-N2	87.33(10)
C4-C3-H3	120.2	C12-C4-C3	116.7(2)	N2-C10-C9	122.1(2)
C4-C5-H5	119.5	C12-C4-C5	119.4(2)	N2-C10-H10	119.0
C5-C6-C7	121.0(2)	C12-N1-Ga1	113.81(13)	N2-C11-C12	117.12(17)
C5-C6-H6	119.5	Cl1-Ga1-Cl1ⁱ	94.74(4)	N2-C11-C7	123.13(18)
C6-C5-C4	120.9(2)	Cl2-O4W-O5W	158.5(13)	N2-Ga1-Cl1	174.00(5)
C6-C5-H5	119.5	N1ⁱ-Ga1-Cl1	92.71(5)	N2-Ga1-Cl1ⁱ	89.16(6)
C7-C11-C12	119.73(18)	N1ⁱ-Ga1-Cl1ⁱ	95.84(5)	O2W-O5W-O4W	135(3)
C7-C6-H6	119.5	N1ⁱ-Ga1-N2	91.42(7)	O2W-O5W-O5Wⁱⁱⁱ	2(2)
C7-C8-H8	120.2	N1ⁱ-Ga1-N2ⁱ	79.40(7)	O4W-Cl2-O3W	144.3(6)
C8-C7-C6	123.7(2)	N1-C1-C2	121.7(2)	O4W-O5W-O5Wⁱⁱⁱ	133.9(18)
C8-C9-C10	119.4(2)	N1-C1-H1	119.2	O5W-O2W-O5Wⁱⁱⁱ	177(4)

ⁱ-x+1,y,-z+1/2 ⁱⁱ-x+1,-y,-z+1 ⁱⁱⁱ-x+1,y,-z+3/2

Tabla A1.2.100- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{Ga}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
C1	5155(2)	3663(2)	91(2)	29(1)
C2	4907(2)	3528(2)	-1048(2)	35(1)
C3	4270(2)	2858(2)	-1444(2)	34(1)
C4	3872(2)	2297(2)	-698(2)	26(1)
C5	3196(2)	1592(2)	-1028(2)	31(1)
C6	2829(1)	1100(2)	-272(2)	29(1)
C7	3109(1)	1272(2)	882(2)	24(1)
C8	2736(2)	805(2)	1708(2)	32(1)
C9	3016(2)	1055(2)	2789(2)	36(1)
C10	3687(2)	1751(2)	3058(2)	32(1)
C11	3771(1)	1960(1)	1228(2)	20(1)
C12	4161(1)	2480(1)	427(2)	21(1)
N1	4785(1)	3151(1)	810(1)	22(1)
N2	4057(1)	2188(1)	2296(1)	23(1)
Cl1	6084(1)	4473(1)	2577(1)	30(1)
Ga1	5000	3321(1)	2500	19(1)
Cl2	3322(2)	1630(1)	5829(1)	83(1)
O3W	2321(7)	1416(6)	5469(9)	61(3)
O4W	4116(9)	1200(15)	6190(13)	211(9)
O1W	5064(8)	12(11)	4774(8)	71(3)
O2W	5000	559(10)	7500	77(4)
O5W	4764(14)	576(17)	6845(19)	123(8)

Tabla A1.2.101- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{Ga}(\text{fen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	43(1)	22(1)	25(1)	6(1)	13(1)	0(1)
C2	54(2)	30(1)	23(1)	11(1)	15(1)	5(1)
C3	46(1)	37(1)	18(1)	7(1)	6(1)	10(1)
C4	32(1)	28(1)	18(1)	2(1)	3(1)	8(1)
C5	32(1)	36(1)	22(1)	-4(1)	-2(1)	6(1)
C6	27(1)	31(1)	28(1)	-8(1)	0(1)	3(1)
C7	26(1)	22(1)	23(1)	-5(1)	5(1)	2(1)
C8	34(1)	29(1)	35(1)	-6(1)	11(1)	-9(1)

C9	46(1)	35(1)	29(1)	-2(1)	14(1)	-18(1)
C10	45(1)	31(1)	22(1)	-4(1)	13(1)	-14(1)
C11	25(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
C12	26(1)	19(1)	18(1)	2(1)	5(1)	5(1)
N1	30(1)	18(1)	19(1)	3(1)	8(1)	2(1)
N2	34(1)	19(1)	18(1)	-3(1)	10(1)	-5(1)
Cl1	24(1)	28(1)	35(1)	12(1)	-2(1)	-6(1)
Ga1	25(1)	16(1)	18(1)	0	7(1)	0
Cl2	172(3)	52(1)	27(1)	0(1)	24(1)	-37(1)
O3W	82(6)	26(3)	95(7)	38(4)	70(6)	27(4)
O4W	143(9)	330(20)	186(13)	-157(13)	99(9)	-191(13)
O1W	62(5)	99(6)	63(7)	-46(7)	42(5)	-62(5)
O2W	125(13)	62(6)	42(5)	0	10(7)	0
O5W	93(13)	142(17)	138(18)	-2(14)	29(14)	-79(12)

A1.2.18- Estructura cristalina del complejo [TlMe₂(H₂O)(MASC_{cic})]·H₂O.

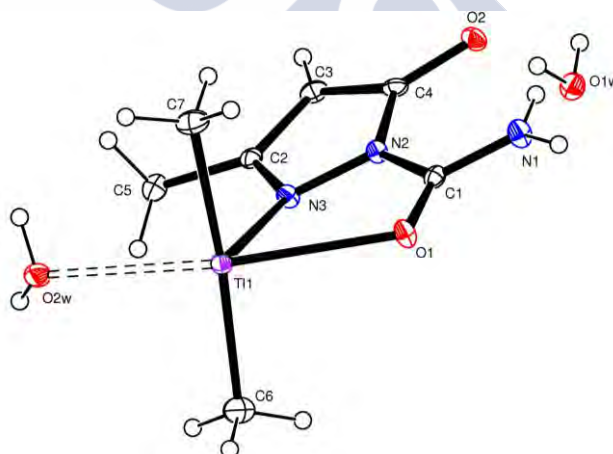


Figura A1.44- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [TlMe₂(H₂O)(MASC_{cic})]·H₂O.

Tabla A1.2.102- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [TlMe₂(H₂O)(MASC_{cic})]·H₂O.

Fórmula	C ₇ H ₁₆ N ₃ O ₄ Tl	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	2.23 a 28.28
Masa Molecular	410.60	β (°)	115.347(5)	Intervalos en h, k, l	-25,23; 0,14; 0,17
T (K)	120(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	44628
λ (Å)	0.71069	v (Å³)	2442.6(16)	No. reflex. únicas	3030
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	8	R_{int}	0.0593
Grupo Espacial	C2/c	D_{calc.} (mg/m³)	2.233	R	0.0284
a (Å)	19.371(5)	μ (mm⁻¹)	13.225	R_w	0.0528
b (Å)	10.672(5)	F(000)	1536	G.O.F.	1.169
c (Å)	13.074(5)	Dimensiones (mm)	0.16 x 0.09 x 0.08		

Tabla A1.2.103- Distancias interatómicas (Å) de [TlMe₂(H₂O)(MASC_{cic})]·H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.226(6)	C4-O2	1.290(7)	C6-H6C	0.9600	N3-Tl1	2.512(4)
C1-N1	1.327(7)	C4-N2	1.403(6)	C7-Tl1	2.126(6)	O1-Tl1	2.588(4)
C1-N2	1.399(7)	C5-H5A	0.9600	C7-H7A	0.9600	O1W-H11W	0.85(2)
C2-N3	1.333(7)	C5-H5B	0.9600	C7-H7B	0.9600	O1W-H12W	0.85(2)
C2-C3	1.400(8)	C5-H5C	0.9600	C7-H7C	0.9600	O2W-Tl1	2.719(4)
C2-C5	1.484(8)	C6-Tl1	2.111(6)	N1-H1A	0.8600	O2W-H21W	0.86(2)
C3-C4	1.381(8)	C6-H6A	0.9600	N1-H1B	0.8600	O2W-H22W	0.848(19)
C3-H3	0.9300	C6-H6B	0.9600	N2-N3	1.392(6)		

Tabla A1.2.104- Ángulos de enlace (°) de [TlMe₂(H₂O)(MASC_{cic})]·H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	120.0	C7-Tl1-N3	90.9(2)	N3-C2-C5	120.9(5)
C1-N1-H1B	120.0	C7-Tl1-O1	92.8(2)	N3-N2-C1	118.5(4)
C1-N2-C4	129.9(5)	C7-Tl1-O2W	89.3(2)	N3-N2-C4	111.6(4)
C1-O1-Tl1	116.9(3)	H11W-O1W-H12W	111(8)	N3-Tl1-O1	63.61(13)
C2-C3-H3	126.4	H1A-N1-H1B	120.0	N3-Tl1-O2W	94.93(14)
C2-C5-H5A	109.5	H21W-O2W-H22W	102(7)	O1-C1-N1	124.9(5)
C2-C5-H5B	109.5	H5A-C5-H5B	109.5	O1-C1-N2	120.3(5)
C2-C5-H5C	109.5	H5A-C5-H5C	109.5	O1-Tl1-O2W	158.45(12)
C2-N3-N2	104.4(4)	H5B-C5-H5C	109.5	O2-C4-C3	132.7(5)
C2-N3-Tl1	135.9(4)	H6A-C6-H6B	109.5	O2-C4-N2	122.5(5)
C3-C2-C5	127.0(5)	H6A-C6-H6C	109.5	Tl1-C6-H6A	109.5
C3-C4-N2	104.8(5)	H6B-C6-H6C	109.5	Tl1-C6-H6B	109.5
C4-C3-C2	107.2(5)	H7A-C7-H7B	109.5	Tl1-C6-H6C	109.5
C4-C3-H3	126.4	H7A-C7-H7C	109.5	Tl1-C7-H7A	109.5
C6-Tl1-C7	172.6(2)	H7B-C7-H7C	109.5	Tl1-C7-H7B	109.5
C6-Tl1-N3	96.3(2)	N1-C1-N2	114.7(5)	Tl1-C7-H7C	109.5
C6-Tl1-O1	92.0(2)	N2-N3-Tl1	114.0(3)	Tl1-O2W-H21W	125(6)
C6-Tl1-O2W	88.4(2)	N3-C2-C3	112.1(5)	Tl1-O2W-H22W	105(4)

Tabla A1.2.105- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de [TlMe₂(H₂O)(MASC_{cic})]·H₂O.

	x	y	z	U(eq)
C1	6555(3)	4361(5)	5461(4)	16(1)

C2	7506(3)	7206(5)	6271(4)	16(1)
C3	8156(3)	6444(5)	6621(5)	18(1)
C4	7905(3)	5222(6)	6370(4)	17(1)
C5	7486(3)	8591(5)	6355(5)	21(1)
C6	5032(4)	7384(6)	3935(5)	28(1)
C7	5889(4)	6246(7)	7356(5)	28(1)
N1	6835(2)	3213(5)	5529(4)	21(1)
N2	7106(2)	5306(4)	5885(4)	15(1)
N3	6862(2)	6543(4)	5811(4)	17(1)
O1	5874(2)	4618(4)	5086(3)	19(1)
O2	8260(2)	4168(4)	6507(3)	20(1)
O1W	9118(2)	4105(4)	5296(4)	22(1)
O2W	5693(2)	9224(4)	6280(4)	23(1)
TI1	5525(1)	6778(1)	5636(1)	15(1)

Tabla A1.2.106- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MASC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	20(3)	15(3)	14(3)	-1(2)	9(2)	-3(2)
C2	20(3)	17(3)	11(2)	1(2)	7(2)	-1(2)
C3	13(2)	26(3)	15(3)	-1(2)	5(2)	-5(2)
C4	11(2)	25(3)	12(3)	1(2)	2(2)	3(2)
C5	23(3)	21(3)	21(3)	-2(2)	13(2)	-5(2)
C6	27(3)	30(4)	24(3)	3(3)	8(3)	-2(3)
C7	27(3)	38(4)	18(3)	4(3)	10(3)	0(3)
N1	14(2)	16(2)	30(3)	-3(2)	8(2)	-4(2)
N2	13(2)	14(2)	18(2)	0(2)	7(2)	-1(2)
N3	15(2)	15(3)	20(2)	1(2)	7(2)	-1(2)
O1	14(2)	14(2)	30(2)	-2(2)	9(2)	-1(2)
O2	15(2)	21(2)	22(2)	2(2)	6(2)	5(2)
O1W	18(2)	25(2)	24(2)	-4(2)	9(2)	0(2)
O2W	20(2)	22(2)	21(2)	0(2)	3(2)	0(2)
TI1	13(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	0(1)

Tabla A1.2.107- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MASC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O1W ⁱ	0.86	2.14	2.997(7)	173.1

N1-H1B...O2	0.86	2.01	2.696(6)	136.6
O1W-H11W...O2	0.85(2)	1.90(3)	2.744(6)	168(8)
O1W-H12W...O2W ⁱⁱ	0.85(2)	1.92(3)	2.760(6)	169(8)
O2W-H21W...O1W ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.07(5)	2.865(6)	153(9)
O2W-H22W...O2 ^{iv}	0.848(19)	1.88(2)	2.732(6)	178(6)

ⁱ -x+3/2, -y+1/2, -z+1; ⁱⁱ x+1/2, y-1/2, z; ⁱⁱⁱ -x+3/2, -y+3/2, -z+1; ^{iv} -x+3/2, y+1/2, -z+3/2.

A1.2.19- Estructura cristalina del complejo [TlMe₂(HABLSC_{cic})]·H₂O.

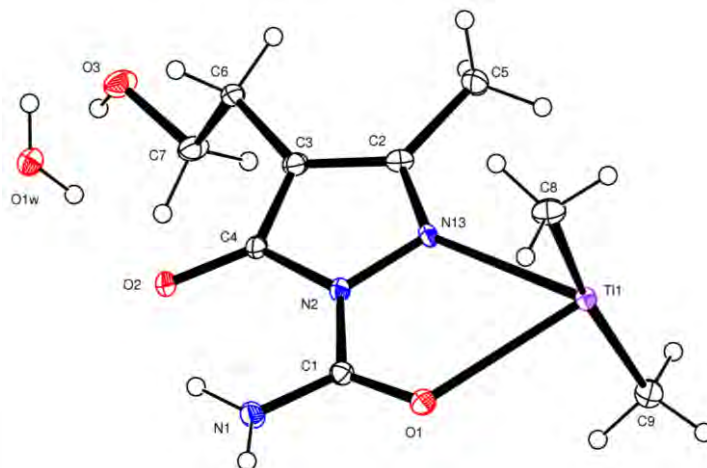


Figura A1.45- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [TlMe₂(HABLSC_{cic})]·H₂O.

Tabla A1.2.108- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [TlMe₂(HABLSC_{cic})]·H₂O.

Fórmula	C ₉ H ₁₈ N ₃ O ₄ Tl	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.92 a 27.48
Masa Molecular	436.63	β (°)	103.017(5)	Intervalos en <i>h, k, l</i>	-15,15; 0,9; 0,20
T (K)	120.0(1)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	18599
λ (Å)	0.71069	<i>V</i> (Å ³)	1381.5(12)	No. reflex. únicas	3141
Sistema Cristalino	Monoclínico	<i>Z</i>	4	<i>R</i> _{int}	0.0406
Grupo Espacial	P2(1)/n	<i>D</i> _{calc.} (mg/m ³)	2.099	<i>R</i>	0.0224
<i>a</i> (Å)	12.015(5)	μ (mm ⁻¹)	11.698	<i>R</i> _w	0.0616
<i>b</i> (Å)	7.354(5)	<i>F</i> (000)	824	G.O.F.	1.107
<i>c</i> (Å)	16.048(5)	Dimensiones (mm)	0.39 x 0.23 x 0.21		

Tabla A1.2.109- Distancias interatómicas (Å) de [TlMe₂(HABLSC_{cic})]·H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.238(6)	C5-H5A	0.9600	C8-Tl1	2.125(5)	N1-H1A	0.92(5)
C1-N1	1.318(7)	C5-H5B	0.9600	C8-H8A	0.9600	N2-N3	1.390(5)
C1-N2	1.395(6)	C5-H5C	0.9600	C8-H8B	0.9600	N3-Tl1	2.570(4)
C2-N3	1.336(6)	C6-C7	1.525(7)	C8-H8C	0.9600	O1-Tl1	2.556(4)
C2-C3	1.406(7)	C6-H6A	0.9700	C9-Tl1	2.116(6)	O1-Tl1#1	2.748(4)

C2-C5	1.496(7)	C6-H6B	0.9700	C9-H9A	0.9600	O1W-H2W	0.80(6)
C3-C4	1.381(7)	C7-O3	1.413(6)	C9-H9B	0.9600	O1W-H1W	0.77(8)
C3-C6	1.498(7)	C7-H7A	0.9700	C9-H9C	0.9600	O3-H3	0.85(11)
C4-O2	1.295(6)	C7-H7B	0.9700	N1-H1B	0.77(7)	TI1-O1#1	2.748(4)
C4-N2	1.411(6)						

Tabla A1.2.110- Ángulos de enlace (°) de [TlMe₂(HABLSC_{cic})]·H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C1-N1-H1A	118(3)	C7-O3-H3	112(7)	N2-N3-TI1	115.2(3)
C1-N1-H1B	121(5)	C8-TI1-N3	92.60(19)	N3-C2-C3	112.6(4)
C1-N2-C4	128.8(4)	C8-TI1-O1	88.84(18)	N3-C2-C5	119.7(4)
C1-O1-TI1	120.9(3)	C8-TI1-O1#1	84.72(18)	N3-N2-C1	119.7(4)
C1-O1-TI1#1	127.9(3)	C9-TI1-C8	168.5(2)	N3-N2-C4	111.5(4)
C2-C3-C6	129.9(5)	C9-TI1-N3	98.90(19)	N3-TI1-O1#1	132.99(12)
C2-C5-H5A	109.5	C9-TI1-O1	96.87(18)	O1-C1-N1	124.9(5)
C2-C5-H5B	109.5	C9-TI1-O1#1	87.95(19)	O1-C1-N2	120.1(4)
C2-C5-H5C	109.5	H1B-N1-H1A	121(6)	O1-TI1-N3	63.81(12)
C2-N3-N2	104.2(4)	H2W-O1W-H1W	119(7)	O1-TI1-O1#1	69.21(13)
C2-N3-TI1	140.6(3)	H5A-C5-H5B	109.5	O2-C4-C3	132.1(4)
C3-C2-C5	127.6(4)	H5A-C5-H5C	109.5	O2-C4-N2	122.7(4)
C3-C4-N2	105.2(4)	H5B-C5-H5C	109.5	O3-C7-C6	108.3(4)
C3-C6-C7	113.1(4)	H6A-C6-H6B	107.8	O3-C7-H7A	110.0
C3-C6-H6A	109.0	H7A-C7-H7B	108.4	O3-C7-H7B	110.0
C3-C6-H6B	109.0	H8A-C8-H8B	109.5	TI1-C8-H8A	109.5
C4-C3-C2	106.5(4)	H8A-C8-H8C	109.5	TI1-C8-H8B	109.5
C4-C3-C6	123.6(4)	H8B-C8-H8C	109.5	TI1-C8-H8C	109.5
C6-C7-H7A	110.0	H9A-C9-H9B	109.5	TI1-C9-H9A	109.5
C6-C7-H7B	110.0	H9A-C9-H9C	109.5	TI1-C9-H9B	109.5
C7-C6-H6A	109.0	H9B-C9-H9C	109.5	TI1-C9-H9C	109.5
C7-C6-H6B	109.0	N1-C1-N2	115.0(4)	TI1-O1-TI1#1	110.79(13)

Tabla A1.2.111- Coordenadas atómicas (x 10⁴) y factores isotrópicos de temperatura (Å² x 10³) de [TlMe₂(HABLSC_{cic})]·H₂O.

	x	y	z	U(eq)
C1	4103(4)	8530(7)	3421(3)	18(1)
C2	6193(4)	5632(7)	2995(3)	18(1)
C3	5390(4)	5366(7)	2220(3)	19(1)

C4	4451(4)	6414(7)	2262(3)	16(1)
C5	7375(4)	4870(8)	3250(3)	24(1)
C6	5461(4)	4210(8)	1465(3)	20(1)
C7	4638(5)	2603(8)	1340(3)	24(1)
C8	7101(5)	10687(8)	4403(4)	26(1)
C9	6061(5)	6338(8)	5766(4)	28(1)
N1	3124(4)	9013(7)	2917(3)	23(1)
N2	4737(3)	7277(6)	3067(2)	16(1)
N3	5824(3)	6788(6)	3517(3)	18(1)
O1	4480(3)	9124(6)	4152(2)	24(1)
O2	3486(3)	6678(5)	1724(2)	19(1)
O1W	3629(3)	8436(5)	275(2)	20(1)
O3	4616(4)	1821(6)	532(2)	28(1)
Tl1	6510(1)	8373(1)	4969(1)	17(1)

Tabla A1.2.112- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{TlMe}_2(\text{HABLSC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	17(2)	18(3)	18(2)	1(2)	5(2)	1(2)
C2	19(2)	17(3)	21(2)	-1(2)	9(2)	-1(2)
C3	18(2)	23(3)	17(2)	-2(2)	6(2)	-3(2)
C4	16(2)	20(3)	14(2)	-1(2)	3(2)	-3(2)
C5	20(2)	30(3)	23(2)	-4(2)	5(2)	4(2)
C6	16(2)	29(3)	17(2)	-6(2)	5(2)	-1(2)
C7	26(3)	27(3)	23(3)	-7(2)	11(2)	-5(2)
C8	28(3)	23(3)	30(3)	2(2)	13(2)	-2(2)
C9	23(3)	37(4)	24(3)	2(2)	5(2)	-3(2)
N1	18(2)	30(3)	20(2)	-8(2)	2(2)	6(2)
N2	15(2)	19(2)	13(2)	-2(2)	1(2)	0(2)
N3	11(2)	25(2)	15(2)	-2(2)	-1(2)	2(2)
O1	21(2)	32(2)	19(2)	-6(2)	5(2)	2(2)
O2	15(2)	28(2)	14(2)	-2(2)	1(1)	-2(2)
O1W	24(2)	17(2)	18(2)	1(2)	5(2)	-3(2)
O3	31(2)	31(2)	26(2)	-11(2)	12(2)	-7(2)
Tl1	14(1)	22(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	1(1)

Tabla A1.2.113- Enlaces de hidrógeno (\AA , $^\circ$) de $[\text{TlMe}_2(\text{HABLSC}_{\text{cic}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O2	0.92(5)	1.92(5)	2.679(6)	138(4)
N1-H1B...O2 ⁱⁱ	0.77(7)	2.14(7)	2.901(6)	171(6)
O1W-H1W...O3 ⁱⁱⁱ	0.77(8)	1.95(8)	2.718(5)	172(7)

O1W-H2W...O2	0.80(6)	1.90(7)	2.700(5)	171(6)
O3-H3...O1W ^{iv}	0.85(11)	1.91(11)	2.748(6)	166(10)

ⁱ -x+1, -y+2, -z+1; ⁱⁱ -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z; ^{iv} x, y-1, z.

A1.2.20- Estructura cristalina del complejo [TlMe₂(BMASC_{cic})].

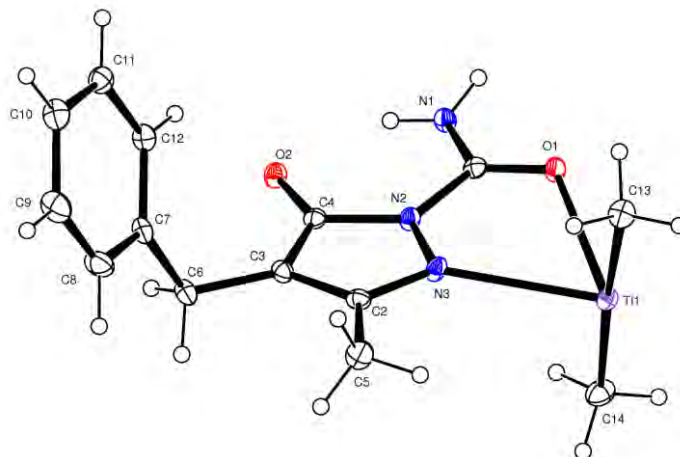


Figura A1.46- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [TlMe₂(BMASC_{cic})].

Tabla A1.2.114- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [TlMe₂(BMASC_{cic})].

Fórmula	C ₂₈ H ₃₆ N ₆ O ₄ Tl ₂	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.90 a 28.30
Masa Molecular	929.39	β (°)	90.000	Intervalos en h, k, l	0,11; 0,21; 0,28
T (K)	110(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	56616
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	3089(2)	No. reflex. únicas	3836
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Z	4	R_{int}	0.0518
Grupo Espacial	Pbca	D_{calc.} (mg/m³)	1.998	R	0.0193
a (Å)	8.884(5)	μ (mm⁻¹)	10.461	R_w	0.0391
b (Å)	16.204(5)	F(000)	1760	G.O.F.	1.241
c (Å)	21.459(5)	Dimensiones (mm)	0.48 x 0.26 x 0.17		

Tabla A1.2.115- Distancias interatómicas (Å) de [TlMe₂(BMASC_{cic})].

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1-O1	1.245(4)	C5-H5B	0.9600	C10-C11	1.377(5)	C14-H14A	0.9600
C1-N1	1.325(5)	C5-H5C	0.9600	C10-H10	0.9300	C14-H14B	0.9600
C1-N2	1.384(5)	C6-C7	1.513(5)	C11-C12	1.385(5)	C14-H14C	0.9600
C2-N3	1.330(4)	C6-H6A	0.9700	C11-H11	0.9300	N1-H1A	0.86(4)
C2-C3	1.402(5)	C6-H6B	0.9700	C12-H12	0.9300	N1-H1B	0.82(5)
C2-C5	1.497(5)	C7-C8	1.382(5)	C13-Tl1	2.111(4)	N2-N3	1.393(4)
C3-C4	1.390(5)	C7-C12	1.383(5)	C13-H13A	0.9600	N3-Tl1	2.565(3)
C3-C6	1.491(5)	C8-C9	1.388(6)	C13-H13B	0.9600	O1-Tl1	2.552(2)

C4-O2	1.281(4)	C8-H8	0.9300	C13-H13C	0.9600	O1-Tl1ⁱ	2.665(3)
C4-N2	1.414(4)	C9-C10	1.376(6)	C14-Tl1	2.123(4)	Tl1-O1ⁱ	2.665(3)
C5-H5A	0.9600	C9-H9	0.9300				

ⁱ-x,-y,-z+1

Tabla A1.2.116- Ángulos de enlace (°) de [TlMe₂(BMASC_{cl})].

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
O1-C1-N1	124.4(3)	C12-C7-C6	119.7(3)	Tl1-C14-H14C	109.5
O1-C1-N2	120.1(3)	C7-C8-C9	121.4(4)	H14A-C14-H14C	109.5
N1-C1-N2	115.4(3)	C7-C8-H8	119.3	H14B-C14-H14C	109.5
N3-C2-C3	113.4(3)	C9-C8-H8	119.3	C1-N1-H1A	119(3)
N3-C2-C5	119.6(3)	C10-C9-C8	119.9(4)	C1-N1-H1B	118(3)
C3-C2-C5	126.9(3)	C10-C9-H9	120.1	H1A-N1-H1B	120(4)
C4-C3-C2	106.2(3)	C8-C9-H9	120.1	C1-N2-N3	118.3(3)
C4-C3-C6	126.6(3)	C11-C10-C9	119.4(4)	C1-N2-C4	129.4(3)
C2-C3-C6	127.2(3)	C11-C10-H10	120.3	N3-N2-C4	111.6(3)
O2-C4-C3	132.8(3)	C9-C10-H10	120.3	C2-N3-N2	103.9(3)
O2-C4-N2	122.3(3)	C10-C11-C12	120.3(4)	C2-N3-Tl1	140.5(2)
C3-C4-N2	104.9(3)	C10-C11-H11	119.8	N2-N3-Tl1	113.8(2)
C2-C5-H5A	109.5	C12-C11-H11	119.8	C1-O1-Tl1	118.9(2)
C2-C5-H5B	109.5	C11-C12-C7	121.1(4)	C1-O1-Tl1ⁱ	130.1(2)
H5A-C5-H5B	109.5	C11-C12-H12	119.5	Tl1-O1-Tl1ⁱ	108.95(9)
C2-C5-H5C	109.5	C7-C12-H12	119.5	C13-Tl1-C14	174.99(16)
H5A-C5-H5C	109.5	Tl1-C13-H13A	109.5	C13-Tl1-O1	93.17(13)
H5B-C5-H5C	109.5	Tl1-C13-H13B	109.5	C14-Tl1-O1	91.44(13)
C3-C6-C7	114.7(3)	H13A-C13-H13B	109.5	C13-Tl1-N3	91.99(13)
C3-C6-H6A	108.6	Tl1-C13-H13C	109.5	C14-Tl1-N3	91.84(14)
C7-C6-H6A	108.6	H13A-C13-H13C	109.5	O1-Tl1-N3	63.02(9)
C3-C6-H6B	108.6	H13B-C13-H13C	109.5	C13-Tl1-O1ⁱ	85.62(13)
C7-C6-H6B	108.6	Tl1-C14-H14A	109.5	C14-Tl1-O1ⁱ	94.05(14)
H6A-C6-H6B	107.6	Tl1-C14-H14B	109.5	O1-Tl1-O1ⁱ	71.05(9)
C8-C7-C12	117.9(4)	H14A-C14-H14B	109.5	N3-Tl1-O1ⁱ	133.80(8)
C8-C7-C6	122.4(4)				

ⁱ-x,-y,-z+1

Tabla A1.2.117- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{TlMe}_2(\text{BMASC}_{\text{cic}})]$.

	x	y	z	U(eq)
C1	1781(4)	-1340(2)	5258(2)	18(1)
C2	3865(4)	-747(2)	6536(2)	20(1)
C3	4551(4)	-1520(2)	6461(2)	19(1)
C4	3904(4)	-1870(2)	5934(2)	18(1)
C5	4129(5)	-143(2)	7053(2)	30(1)
C6	5712(4)	-1902(2)	6871(2)	23(1)
C7	5095(4)	-2334(2)	7442(2)	21(1)
C8	5595(5)	-2157(3)	8037(2)	31(1)
C9	5069(5)	-2590(3)	8551(2)	34(1)
C10	4024(5)	-3209(3)	8472(2)	29(1)
C11	3488(5)	-3379(2)	7884(2)	25(1)
C12	4014(4)	-2941(2)	7374(2)	22(1)
C13	-319(4)	540(3)	6317(2)	26(1)
C14	3100(5)	865(3)	4967(2)	29(1)
N1	1841(4)	-2022(2)	4918(2)	19(1)
N2	2868(3)	-1273(2)	5717(1)	18(1)
N3	2847(4)	-579(2)	6100(1)	20(1)
O1	846(3)	-777(2)	5181(1)	20(1)
O2	4091(3)	-2564(2)	5659(1)	21(1)
Tl1	1393(1)	645(1)	5639(1)	17(1)

Tabla A1.2.118- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{TlMe}_2(\text{BMASC}_{\text{cic}})]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	21(2)	18(2)	14(2)	1(1)	1(1)	-3(1)
C2	21(2)	21(2)	17(2)	0(1)	-2(1)	-5(2)
C3	17(2)	23(2)	17(2)	2(1)	-1(1)	-1(2)
C4	17(2)	19(2)	17(2)	3(1)	3(1)	-2(1)
C5	41(2)	24(2)	24(2)	-6(2)	-10(2)	-1(2)
C6	17(2)	29(2)	22(2)	1(2)	-3(2)	2(2)
C7	17(2)	26(2)	20(2)	2(2)	-1(2)	4(2)
C8	26(2)	38(2)	28(2)	0(2)	-7(2)	-7(2)
C9	35(2)	49(3)	19(2)	0(2)	-7(2)	-3(2)
C10	29(2)	37(2)	19(2)	4(2)	4(2)	5(2)

C11	25(2)	23(2)	27(2)	-1(2)	1(2)	3(2)
C12	25(2)	23(2)	16(2)	-3(1)	-2(2)	4(2)
C13	28(2)	28(2)	20(2)	0(2)	6(2)	2(2)
C14	31(2)	25(2)	31(2)	2(2)	10(2)	-1(2)
N1	22(2)	19(2)	17(2)	-3(1)	-4(1)	1(1)
N2	20(2)	14(1)	18(2)	-2(1)	-2(1)	2(1)
N3	28(2)	12(1)	19(2)	-3(1)	-6(1)	2(1)
O1	24(1)	17(1)	20(1)	-2(1)	-6(1)	2(1)
O2	23(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
Tl1	21(1)	15(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	1(1)

Tabla A1.2.119- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [TlMe₂(BMASC_{cic})].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O2 ⁱⁱ	0.86(4)	1.97(4)	2.820(4)	170(4)
N1-H1B...O2	0.82(5)	2.02(5)	2.701(4)	139(4)

ⁱⁱ x-1/2, -y-1/2, -z+1.

A1.2.21- Estructura cristalina del complejo [TlMe₂(HCBSC)]·2H₂O.

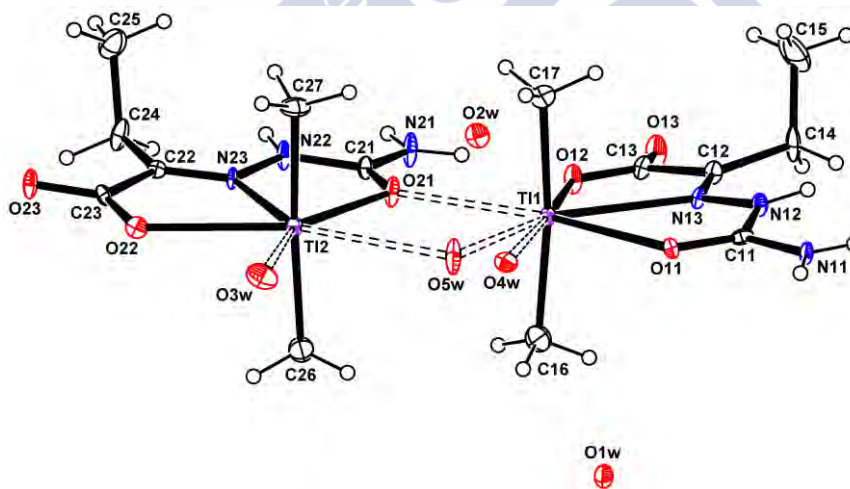


Figura A1.47- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [TlMe₂(HCBSC)]·2H₂O.

Tabla A1.2.120- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [TlMe₂(HCBSC)]·2H₂O.

Fórmula	C ₇ H ₁₄ N ₃ O ₅ Tl	α (°)	93.307(4)	Intervalo θ (°)	2.11 a 27.88
Masa Molecular	424.58	β (°)	97.980(4)	Intervalos en h, k, l	-11,10; -13,13; 0,21
T (K)	120(2)	γ (°)	107.142(4)	No. reflex. medidas	23013
λ (Å)	0.71073	v (Å³)	1346.5(6)	No. reflex. Únicas	6334
Sistema Cristalino	Triclínico	Z	4	R_{int}	0.0526

Grupo Espacial	P-1	D_{calc.} (mg/m³)	2.094	R	0.0323
a (Å)	8.474(2)	μ (mm⁻¹)	12.005	R_w	0.0784
b (Å)	10.146(3)	F(000)	792	G.O.F.	1.019
c (Å)	16.640(4)	Dimensiones (mm)	0.15 x 0.12 x 0.08		

Tabla A1.2.121- Distancias interatómicas (Å) de [TlMe₂(HCBSC)]·2H₂O.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.335(9)	C16-H16C	0.9600	C24-H24B	0.9700	N13-Tl1	2.648(6)
C11-N12	1.371(9)	C16-Tl1	2.107(9)	C25-H25A	0.9600	N21-H21A	0.8600
C11-O11	1.252(9)	C17-H17A	0.9600	C25-H25B	0.9600	N21-H21B	0.8600
C12-C13	1.500(10)	C17-H17B	0.9600	C25-H25C	0.9600	N22-H22	0.8600
C12-C14	1.506(10)	C17-H17C	0.9600	C26-H26A	0.9600	N22-N23	1.380(8)
C12-N13	1.286(9)	C17-Tl1	2.104(8)	C26-H26B	0.9600	N23-Tl2	2.608(6)
C13-O12	1.262(9)	C21-N21	1.324(9)	C26-H26C	0.9600	O11-Tl1	2.716(5)
C13-O13	1.256(9)	C21-N22	1.398(9)	C26-Tl2	2.110(8)	O12-Tl1	2.540(5)
C14-C15	1.520(14)	C21-O21	1.235(8)	C27-H27A	0.9600	O21-Tl1	2.753(5)
C14-H14A	0.9700	C22-C23	1.515(9)	C27-H27B	0.9600	O21-Tl2	2.631(5)
C14-H14B	0.9700	C22-C24	1.492(10)	C27-H27C	0.9600	O22-Tl2	2.638(5)
C15-H15A	0.9600	C22-N23	1.281(9)	C27-Tl2	2.116(8)	O3W-Tl2	2.830(z6)
C15-H15B	0.9600	C23-O22	1.262(8)	N11-H11A	0.8600	O4W-O5W	0.987(15)
C15-H15C	0.9600	C23-O23	1.247(8)	N11-H11B	0.8600	O5W-Tl1	2.971(11)
C16-H16A	0.9600	C24-C25	1.521(12)	N12-H12	0.8600	O5W-Tl2	2.986(11)
C16-H16B	0.9600	C24-H24A	0.9700	N12-N13	1.361(8)		

Tabla A1.2.122- Ángulos de enlace (°) de [TlMe₂(HCBSC)]·2H₂O.

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C26-Tl2-N23	96.9(3)	N23-N22-C21	117.1(6)
C11-N11-H11B	120.0	C26-Tl2-O21	90.3(3)	N23-N22-H22	121.5
C11-N12-H12	121.1	C26-Tl2-O22	91.3(3)	N23-Tl2-O21	61.63(16)
C11-O11-Tl1	119.9(4)	C26-Tl2-O3W	86.7(3)	N23-Tl2-O22	60.80(16)
C12-C14-C15	110.0(8)	C26-Tl2-O5W	83.5(3)	N23-Tl2-O3W	145.82(18)
C12-C14-H14A	109.7	C27-Tl2-N23	90.6(3)	N23-Tl2-O5W	140.7(2)
C12-C14-H14B	109.7	C27-Tl2-O21	92.6(3)	O11-C11-N11	124.1(6)
C12-N13-N12	119.8(6)	C27-Tl2-O22	93.0(3)	O11-C11-N12	121.6(6)
C12-N13-Tl1	119.7(5)	C27-Tl2-O3W	87.5(3)	O11-Tl1-O21	158.33(15)
C13-C12-C14	117.4(6)	C27-Tl2-O5W	90.2(3)	O11-Tl1-O5W	81.0(2)

Apéndice 1 – Datos cristaló-gráficos y de refinado de las estructuras descritas en esta memoria

C13-O12-TI1	123.4(5)	H11A-N11-H11B	120.0	O12-C13-C12	118.4(7)
C14-C15-H15A	109.5	H14A-C14-H14B	108.2	O12-TI1-N13	61.88(17)
C14-C15-H15B	109.5	H15A-C15-H15B	109.5	O12-TI1-O11	121.40(16)
C14-C15-H15C	109.5	H15A-C15-H15C	109.5	O12-TI1-O21	80.20(16)
C15-C14-H14A	109.7	H15B-C15-H15C	109.5	O12-TI1-O5W	157.5(2)
C15-C14-H14B	109.7	H16A-C16-H16B	109.5	O13-C13-C12	117.4(7)
C16-TI1-N13	96.4(3)	H16A-C16-H16C	109.5	O13-C13-O12	124.2(7)
C16-TI1-O11	91.1(3)	H16B-C16-H16C	109.5	O21-C21-N21	125.1(7)
C16-TI1-O12	90.9(3)	H17A-C17-H17B	109.5	O21-C21-N22	121.7(6)
C16-TI1-O21	90.0(3)	H17A-C17-H17C	109.5	O21-TI1-O5W	77.5(2)
C16-TI1-O5W	86.6(3)	H17B-C17-H17C	109.5	O21-TI2-O22	122.17(15)
C17-TI1-C16	172.2(3)	H21A-N21-H21B	120.0	O21-TI2-O3W	152.55(17)
C17-TI1-N13	91.2(3)	H24A-C24-H24B	107.9	O21-TI2-O5W	79.1(2)
C17-TI1-O11	91.1(3)	H25A-C25-H25B	109.5	O22-C23-C22	118.7(6)
C17-TI1-O12	94.3(3)	H25A-C25-H25C	109.5	O22-TI2-O3W	85.20(17)
C17-TI1-O21	85.2(3)	H25B-C25-H25C	109.5	O22-TI2-O5W	158.3(2)
C17-TI1-O5W	86.4(3)	H26A-C26-H26B	109.5	O23-C23-C22	116.8(6)
C21-N21-H21A	120.0	H26A-C26-H26C	109.5	O23-C23-O22	124.5(6)
C21-N21-H21B	120.0	H26B-C26-H26C	109.5	O3W-TI2-O5W	73.5(2)
C21-N22-H22	121.5	H27A-C27-H27B	109.5	O4W-O5W-TI1	85.3(10)
C21-O21-TI1	130.4(4)	H27A-C27-H27C	109.5	O4W-O5W-TI2	175.5(13)
C21-O21-TI2	120.8(4)	H27B-C27-H27C	109.5	TI1-C16-H16A	109.5
C22-C24-C25	111.7(7)	N11-C11-N12	114.4(7)	TI1-C16-H16B	109.5
C22-C24-H24A	109.3	N12-N13-TI1	120.0(4)	TI1-C16-H16C	109.5
C22-C24-H24B	109.3	N13-C12-C13	116.0(7)	TI1-C17-H17A	109.5
C22-N23-N22	117.3(6)	N13-C12-C14	126.5(7)	TI1-C17-H17B	109.5
C22-N23-TI2	124.0(5)	N13-N12-C11	117.7(6)	TI1-C17-H17C	109.5
C23-O22-TI2	120.9(4)	N13-N12-H12	121.1	TI1-O5W-TI2	94.6(3)
C24-C22-C23	120.0(6)	N13-TI1-O11	59.70(16)	TI2-C26-H26A	109.5
C24-C25-H25A	109.5	N13-TI1-O21	141.55(16)	TI2-C26-H26B	109.5
C24-C25-H25B	109.5	N13-TI1-O5W	140.6(2)	TI2-C26-H26C	109.5
C24-C25-H25C	109.5	N21-C21-N22	113.2(6)	TI2-C27-H27A	109.5
C25-C24-H24A	109.3	N22-N23-TI2	118.5(4)	TI2-C27-H27B	109.5
C25-C24-H24B	109.3	N23-C22-C23	114.5(6)	TI2-C27-H27C	109.5
C26-TI2-C27	172.4(3)	N23-C22-C24	125.5(6)	TI2-O21-TI1	108.82(17)

Tabla A1.2.123- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{TlMe}_2(\text{HCBSC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
C11	903(9)	7251(7)	3369(4)	16(2)
C12	1656(10)	7245(8)	1343(4)	18(2)
C13	2799(10)	6731(8)	884(5)	20(2)
C14	508(11)	7921(9)	874(5)	29(2)
C15	-916(14)	6828(14)	325(7)	63(4)
C16	5671(11)	6945(9)	3117(5)	32(2)
C17	1296(11)	3609(9)	2335(6)	32(2)
C21	5584(9)	3447(8)	1525(4)	17(2)
C22	7773(9)	1031(7)	1945(4)	14(2)
C23	8296(9)	405(8)	2703(4)	16(2)
C24	8187(12)	611(8)	1145(5)	28(2)
C25	6799(13)	-619(10)	679(5)	40(2)
C26	8089(10)	4155(9)	3890(5)	30(2)
C27	3816(10)	688(9)	3133(5)	30(2)
N11	94(8)	7897(6)	3809(4)	18(1)
N12	725(8)	7449(6)	2558(4)	18(1)
N13	1713(8)	7009(6)	2096(4)	15(1)
N21	5242(9)	4051(7)	866(4)	28(2)
N22	6430(8)	2483(7)	1391(4)	20(1)
N23	6954(7)	1884(6)	2060(3)	14(1)
O1W	7245(7)	9560(6)	4751(3)	22(1)
O2W	998(7)	2108(6)	4551(3)	24(1)
O3W	6037(7)	1792(7)	5084(3)	34(2)
O4W	3379(17)	4532(14)	4411(8)	20(3)
O5W	4095(14)	4047(11)	4182(7)	39(3)
O11	1752(6)	6514(5)	3656(3)	16(1)
O12	3578(7)	5976(6)	1227(3)	25(1)
O13	2912(8)	7081(6)	177(3)	31(2)
O21	5189(7)	3668(6)	2195(3)	24(1)
O22	7992(6)	820(5)	3378(3)	20(1)
O23	9024(7)	-483(6)	2613(3)	24(1)
Tl1	3412(1)	5364(1)	2678(1)	16(1)
Tl2	6021(1)	2395(1)	3444(1)	16(1)

Tabla A1.2.124- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{TlMe}_2(\text{HCBSC})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	20(4)	14(4)	10(3)	-1(3)	2(3)	1(3)
C12	25(4)	21(4)	13(4)	5(3)	6(3)	12(4)
C13	25(4)	18(4)	22(4)	2(3)	7(3)	11(4)
C14	49(6)	45(6)	13(4)	12(4)	10(4)	41(5)
C15	51(7)	96(10)	49(7)	10(7)	-15(6)	41(7)
C16	29(5)	35(5)	32(5)	5(4)	6(4)	10(4)
C17	31(5)	27(5)	37(5)	-5(4)	0(4)	9(4)
C21	22(4)	17(4)	17(4)	8(3)	5(3)	11(3)
C22	14(3)	15(4)	14(4)	3(3)	5(3)	2(3)
C23	15(4)	20(4)	16(4)	7(3)	0(3)	9(3)
C24	48(6)	24(5)	25(4)	12(4)	16(4)	25(4)
C25	59(7)	35(6)	30(5)	-1(4)	1(5)	21(5)
C26	28(5)	28(5)	35(5)	6(4)	6(4)	7(4)
C27	21(4)	31(5)	31(5)	-4(4)	7(4)	-5(4)
N11	24(3)	19(3)	16(3)	1(3)	3(3)	16(3)
N12	20(3)	22(3)	18(3)	3(3)	7(3)	13(3)
N13	21(3)	14(3)	16(3)	2(2)	7(3)	10(3)
N21	45(5)	39(4)	20(4)	11(3)	16(3)	36(4)
N22	33(4)	29(4)	10(3)	9(3)	10(3)	26(3)
N23	19(3)	13(3)	16(3)	5(2)	5(2)	12(3)
O1W	25(3)	24(3)	22(3)	2(2)	4(2)	13(3)
O2W	29(3)	29(3)	16(3)	7(2)	3(2)	10(3)
O3W	30(3)	47(4)	20(3)	4(3)	2(3)	7(3)
O4W	20(7)	16(7)	22(7)	9(6)	2(6)	1(6)
O5W	41(7)	36(7)	57(8)	17(6)	19(6)	31(6)
O11	15(3)	19(3)	18(3)	4(2)	2(2)	9(2)
O12	37(3)	34(3)	14(3)	7(2)	8(2)	25(3)
O13	46(4)	41(4)	21(3)	12(3)	13(3)	29(3)
O21	37(3)	29(3)	19(3)	8(2)	12(3)	26(3)
O22	22(3)	23(3)	15(3)	5(2)	5(2)	6(2)
O23	35(3)	25(3)	23(3)	11(2)	9(3)	24(3)
Tl1	16(1)	15(1)	18(1)	2(1)	3(1)	8(1)
Tl2	18(1)	16(1)	16(1)	4(1)	4(1)	7(1)

Tabla A1.2.125- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [TlMe₂(HCBS)]·2H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O2W ⁱ	0.86	2.23	3.001(8)	149.2
N11-H11B...O23 ⁱⁱ	0.86	2.09	2.870(8)	150.1
N12-H12...O23 ⁱⁱ	0.86	2.16	2.878(8)	141.1
N21-H21A...O12	0.86	1.97	2.808(8)	165.6
N21-H21B...O13 ⁱⁱⁱ	0.86	2.13	2.891(8)	148.1
N22-H22...O13 ⁱⁱⁱ	0.86	2.02	2.776(8)	146.9

ⁱ -x, -y+1, -z+1; ⁱⁱ x-1, y+1, z; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z.

A1.2.22- Estructura cristalina del complejo [TlMe₂(HPSC)].

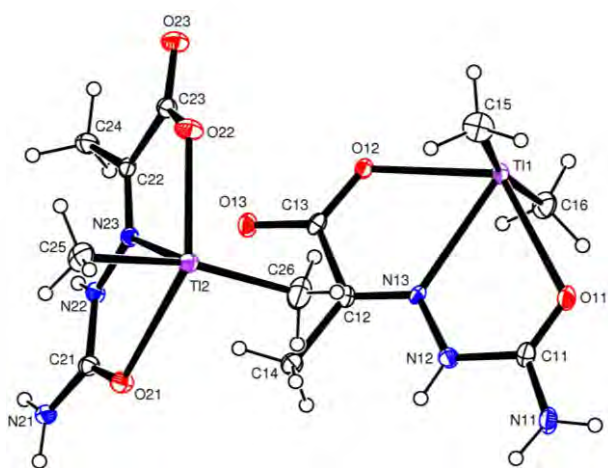


Figura A1.48- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [TlMe₂(HPSC)].

Tabla A1.2.126- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [TlMe₂(HPSC)].

Fórmula	C ₂₄ H ₄₈ N ₁₂ O ₁₂ Tl ₄	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.99 a 26.37
Masa Molecular	1514.22	β (°)	105.518(5)	Intervalos en h, k, l	-11,11; 0,16; 0,21
T (K)	100(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	32103
λ (Å)	0.71069	v (Å ³)	2065.0(15)	No. reflex. únicas	4204
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	2	R _{int}	0.0591
Grupo Espacial	P2(1)/n	D _{calc} (mg/m ³)	2.435	R	0.0227
a (Å)	9.581(5)	μ (mm ⁻¹)	15.625	R _w	0.0499
b (Å)	12.944(5)	F(000)	1392	G.O.F.	1.080
c (Å)	17.281(5)	Dimensiones (mm)	0.73 x 0.37 x 0.21		

Tabla A1.2.127- Distancias interatómicas (Å) de [TlMe₂(HPSC)].

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C11-N11	1.338(7)	C15-Tl1	2.121(6)	C24-H24A	0.9600	N12-H12	0.8600
C11-N12	1.387(7)	C16-H16A	0.9600	C24-H24B	0.9600	N12-N13	1.361(6)

C11-O11	1.211(7)	C16-H16B	0.9600	C24-H24C	0.9600	N13-Tl1	2.552(5)
C12-C13	1.519(7)	C16-H16C	0.9600	C25-H25A	0.9600	N21-H21A	0.8600
C12-C14	1.505(8)	C16-Tl1	2.104(6)	C25-H25B	0.9600	N21-H21B	0.8600
C12-N13	1.281(7)	C21-N21	1.332(7)	C25-H25C	0.9600	N22-H22	0.8600
C13-O12	1.259(6)	C21-N22	1.388(7)	C25-Tl2	2.100(6)	N22-N23	1.352(6)
C13-O13	1.252(6)	C21-O21	1.237(6)	C26-H26A	0.9600	N23-Tl2	2.654(4)
C14-H14A	0.9600	C22-C23	1.520(7)	C26-H26B	0.9600	O11-Tl1	2.715(4)
C14-H14B	0.9600	C22-C24	1.494(7)	C26-H26C	0.9600	O12-Tl1	2.480(4)
C14-H14C	0.9600	C22-N23	1.280(6)	C26-Tl2	2.113(6)	O22-Tl2	2.455(4)
C15-H15A	0.9600	C23-O22	1.258(6)	N11-H11A	0.8600	O22-Tl2ⁱ	2.619(4)
C15-H15B	0.9600	C23-O23	1.226(6)	N11-H11B	0.8600	Tl2-O22ⁱ	2.619(4)
C15-H15C	0.9600						

ⁱ -x+1,-y+1,-z+1

Tabla A1.2.128- Ángulos de enlace (°) de [TlMe₂(HPSC)].

	Ángulo		Ángulo		Ángulo
C11-N11-H11A	120.0	C26-Tl2-N23	93.4(2)	N23-C22-C23	115.4(4)
C11-N11-H11B	120.0	C26-Tl2-O22	96.3(2)	N23-C22-C24	124.4(5)
C11-N12-H12	121.0	C26-Tl2-O22ⁱ	93.4(2)	N23-N22-C21	117.5(4)
C11-O11-Tl1	117.3(4)	H11A-N11-H11B	120.0	N23-N22-H22	121.3
C12-C14-H14A	109.5	H14A-C14-H14B	109.5	O11-C11-N11	125.5(5)
C12-C14-H14B	109.5	H14A-C14-H14C	109.5	O11-C11-N12	123.0(5)
C12-C14-H14C	109.5	H14B-C14-H14C	109.5	O12-C13-C12	117.7(5)
C12-N13-N12	118.6(5)	H15A-C15-H15B	109.5	O12-Tl1-N13	63.41(12)
C12-N13-Tl1	120.9(3)	H15A-C15-H15C	109.5	O12-Tl1-O11	124.78(12)
C13-O12-Tl1	122.9(3)	H15B-C15-H15C	109.5	O13-C13-C12	116.3(5)
C14-C12-C13	120.2(5)	H16A-C16-H16B	109.5	O13-C13-O12	126.0(5)
C15-Tl1-N13	95.3(2)	H16A-C16-H16C	109.5	O21-C21-N21	124.5(5)
C15-Tl1-O11	88.5(2)	H16B-C16-H16C	109.5	O21-C21-N22	121.5(5)
C15-Tl1-O12	97.3(2)	H21A-N21-H21B	120.0	O22ⁱ-Tl2-N23	126.07(12)
C16-Tl1-C15	167.4(3)	H24A-C24-H24B	109.5	O22-C23-C22	117.0(5)
C16-Tl1-N13	96.1(2)	H24A-C24-H24C	109.5	O22-Tl2-N23	62.25(12)
C16-Tl1-O11	92.19(19)	H24B-C24-H24C	109.5	O22-Tl2-O22ⁱ	63.83(14)
C16-Tl1-O12	92.7(2)	H25A-C25-H25B	109.5	O23-C23-C22	118.4(5)
C21-N21-H21A	120.0	H25A-C25-H25C	109.5	O23-C23-O22	124.6(5)
C21-N21-H21B	120.0	H25B-C25-H25C	109.5	Tl1-C15-H15A	109.5

C21-N22-H22	121.3	H26A-C26-H26B	109.5	Tl1-C15-H15B	109.5
C22-C24-H24A	109.5	H26A-C26-H26C	109.5	Tl1-C15-H15C	109.5
C22-C24-H24B	109.5	H26B-C26-H26C	109.5	Tl1-C16-H16A	109.5
C22-C24-H24C	109.5	N11-C11-N12	111.4(5)	Tl1-C16-H16B	109.5
C22-N23-N22	117.9(4)	N12-N13-Tl1	120.4(3)	Tl1-C16-H16C	109.5
C22-N23-Tl2	118.8(3)	N13-C12-C13	115.0(5)	Tl2-C25-H25A	109.5
C23-O22-Tl2	126.0(3)	N13-C12-C14	124.8(5)	Tl2-C25-H25B	109.5
C23-O22-Tl2ⁱ	117.8(3)	N13-N12-C11	118.0(5)	Tl2-C25-H25C	109.5
C24-C22-C23	120.2(4)	N13-N12-H12	121.0	Tl2-C26-H26A	109.5
C25-Tl2-C26	166.1(3)	N13-Tl1-O11	61.38(13)	Tl2-C26-H26B	109.5
C25-Tl2-N23	96.0(2)	N21-C21-N22	114.0(5)	Tl2-C26-H26C	109.5
C25-Tl2-O22	97.2(2)	N22-N23-Tl2	123.1(3)	Tl2-O22-Tl2ⁱ	116.17(14)
C25-Tl2-O22ⁱ	89.4(2)				

ⁱ -x+1,-y+1,-z+1

Tabla A1.2.129- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de [TlMe₂(HPSC)].

	x	y	z	U(eq)
C11	4171(7)	7323(4)	8713(3)	26(1)
C12	4086(6)	8638(4)	6916(3)	20(1)
C13	2904(6)	8902(4)	6162(3)	20(1)
C14	5620(6)	8984(4)	7004(3)	25(1)
C15	1374(8)	6068(5)	6746(4)	40(2)
C16	305(7)	8857(5)	7689(4)	32(1)
C21	7993(6)	8529(4)	5552(3)	21(1)
C22	4589(6)	7688(4)	4411(3)	19(1)
C23	3774(6)	6668(4)	4302(3)	21(1)
C24	3969(6)	8599(4)	3905(3)	26(1)
C25	8056(7)	5537(5)	4821(4)	37(2)
C26	6083(8)	6189(5)	6651(4)	43(2)
N12	4646(5)	7882(4)	8148(3)	25(1)
N13	3657(5)	8136(3)	7449(2)	19(1)
N11	5253(5)	7133(4)	9368(3)	33(1)
N21	8745(5)	9396(3)	5562(3)	23(1)
N22	6587(5)	8573(3)	5062(3)	19(1)
N23	5815(5)	7685(3)	4939(3)	18(1)

O11	2929(4)	7039(3)	8605(2)	31(1)
O12	1644(4)	8578(3)	6112(2)	22(1)
O13	3284(4)	9424(3)	5643(2)	26(1)
O21	8467(4)	7746(3)	5946(2)	24(1)
O22	4445(4)	5892(3)	4654(2)	28(1)
O23	2521(4)	6654(3)	3881(2)	29(1)
T11	1030(1)	7549(1)	7186(1)	21(1)
T12	6839(1)	5908(1)	5628(1)	21(1)

Tabla A1.2.130- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de [TlMe₂(HPSC)].

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C11	30(3)	29(3)	21(3)	5(2)	10(2)	1(2)
C12	23(3)	20(3)	19(3)	0(2)	9(2)	2(2)
C13	26(3)	20(3)	15(3)	-3(2)	8(2)	4(2)
C14	23(3)	27(3)	22(3)	7(2)	3(2)	1(2)
C15	43(4)	29(3)	49(4)	0(3)	11(3)	6(3)
C16	33(3)	38(4)	29(3)	-6(3)	14(3)	6(3)
C21	21(3)	23(3)	20(3)	-3(2)	6(2)	0(2)
C22	20(3)	23(3)	15(3)	1(2)	7(2)	0(2)
C23	21(3)	21(3)	21(3)	-2(2)	7(2)	0(2)
C24	21(3)	29(3)	26(3)	2(2)	3(2)	-2(2)
C25	39(4)	42(4)	35(4)	-6(3)	16(3)	8(3)
C26	64(5)	36(4)	34(4)	-2(3)	23(3)	-5(3)
N12	18(2)	36(3)	20(2)	8(2)	2(2)	-2(2)
N13	20(2)	25(2)	11(2)	2(2)	3(2)	0(2)
N11	24(3)	53(3)	24(3)	15(2)	10(2)	4(2)
N21	21(2)	26(2)	20(2)	2(2)	2(2)	-2(2)
N22	21(2)	16(2)	20(2)	6(2)	5(2)	-1(2)
N23	21(2)	18(2)	17(2)	-2(2)	7(2)	-2(2)
O11	26(2)	49(3)	20(2)	12(2)	8(2)	-1(2)
O12	18(2)	35(2)	15(2)	2(2)	5(2)	1(2)
O13	26(2)	30(2)	22(2)	8(2)	8(2)	1(2)
O21	24(2)	21(2)	25(2)	4(2)	2(2)	0(2)
O22	25(2)	19(2)	37(2)	0(2)	1(2)	-1(2)
O23	23(2)	28(2)	32(2)	2(2)	-1(2)	0(2)
T11	21(1)	26(1)	20(1)	2(1)	8(1)	-1(1)

Tl2 20(1) 22(1) 21(1) 0(1) 4(1) 0(1)

Tabla A1.2.131- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [TlMe₂(HPSC)].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N11-H11A...O12 ⁱⁱ	0.86	2.46	3.092(6)	131.1
N11-H11A...N21 ⁱⁱⁱ	0.86	2.62	3.443(7)	159.8
N11-H11B...O23 ⁱⁱ	0.86	2.21	2.979(7)	148.0
N12-H12...O23 ⁱⁱ	0.86	1.96	2.772(6)	156.5
N21-H21A...O12 ^{iv}	0.86	2.17	2.886(6)	139.9
N21-H21B...O13 ^v	0.86	2.09	2.878(6)	151.8
N22-H22...O13 ^v	0.86	2.14	2.882(6)	143.9

ⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ x+1/2, -y+3/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ x-1/2, -y+3/2, z+1/2; ^{iv} x+1, y, z; ^v -x+1, -y+2, -z+1.

A1.2.23- Estructura cristalina del complejo [TlMe₂(H₂INSC)]·2MeOH.

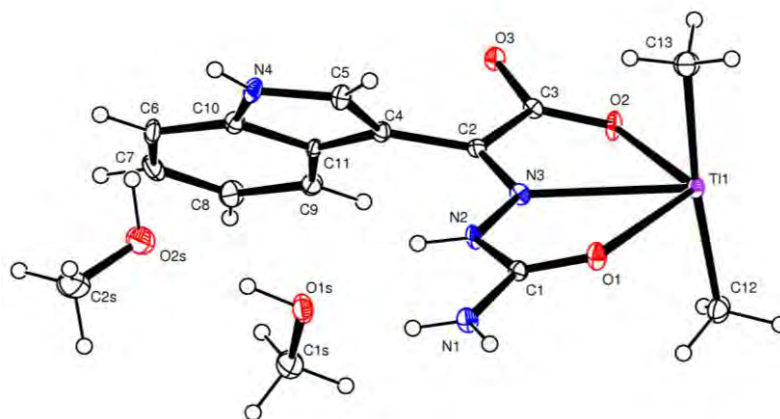


Figura A1.49- Unidad asimétrica de la estructura cristalina del complejo [TlMe₂(H₂INSC)]·2MeOH.

Tabla A1.2.132- Datos cristalográficos y de refinado del complejo [TlMe₂(H₂INSC)]·2MeOH.

Fórmula	C ₁₅ H ₂₃ N ₄ O ₅ Tl	α (°)	90.000	Intervalo θ (°)	1.88 a 27.88
Masa Molecular	543.74	β (°)	100.423(5)	Intervalos en h, k, l	-16,16; 0,11; 0,21
T (K)	120(2)	γ (°)	90.000	No. reflex. medidas	33785
λ (Å)	0.71069	V (Å³)	1862.6(14)	No. reflex. únicas	4437
Sistema Cristalino	Monoclínico	Z	4	R_{int}	0.0627
Grupo Espacial	P2(1)/n	D_{calc.} (mg/m³)	1.939	R	0.0267
a (Å)	12.648(5)	μ (mm⁻¹)	8.703	R_w	0.0520
b (Å)	9.098(5)	F(000)	1048	G.O.F.	1.086
c (Å)	16.458(5)	Dimensiones (mm)	0.11 x 0.10 x 0.10		

Tabla A1.2.133- Distancias interatómicas (Å) de [TlMe₂(H₂INSC)]·2MeOH.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
--------	-----------	--------	-----------	--------	-----------	--------	-----------

C1-N1	1.348(5)	C6-C7	1.379(6)	C12-TI1	2.109(4)	N1-H1A	0.8600
C1-N2	1.370(5)	C6-H6	0.9300	C13-H13A	0.9600	N1-H1B	0.8600
C1-O1	1.229(5)	C7-C8	1.393(6)	C13-H13B	0.9600	N2-H2	0.8600
C2-C3	1.508(5)	C7-H7	0.9300	C13-H13C	0.9600	N2-N3	1.359(4)
C2-C4	1.473(5)	C8-C9	1.380(6)	C13-TI1	2.107(4)	N3-TI1	2.677(3)
C2-N3	1.292(5)	C8-H8	0.9300	C15-H1S1	0.9600	N4-H4	0.8600
C3-O2	1.248(5)	C9-C11	1.392(6)	C15-H1S2	0.9600	O1-TI1	2.729(3)
C3-O3	1.261(5)	C9-H9	0.9300	C15-H1S3	0.9600	O1S-H1S	0.92(5)
C4-C11	1.439(5)	C10-C11	1.404(5)	C15-O1S	1.434(5)	O2-TI1	2.678(3)
C4-C5	1.362(5)	C10-N4	1.381(5)	C2S-H2S1	0.9600	O2-TI1ⁱ	2.723(3)
C5-H5	0.9300	C12-H12A	0.9600	C2S-H2S2	0.9600	O2S-H2S	0.97(5)
C5-N4	1.364(6)	C12-H12B	0.9600	C2S-H2S3	0.9600	TI1-O2ⁱⁱ	2.723(3)
C6-C10	1.405(6)	C12-H12C	0.9600	C2S-O2S	1.358(6)		

ⁱ -x+3/2,y-1/2,-z+3/2

ⁱⁱ -x+3/2,y+1/2,-z+3/2

Tabla A1.2.134- Ángulos de enlace (°) de [TlMe₂(H₂INSC)]·2MeOH.

Ángulo		Ángulo		Ángulo	
C1-N1-H1A	120.0	C5-N4-H4	125.8	N3-C2-C4	123.8(4)
C1-N1-H1B	120.0	C6-C10-C11	123.1(4)	N3-N2-C1	119.0(3)
C1-N2-H2	120.5	C6-C7-C8	121.9(4)	N3-N2-H2	120.5
C1-O1-TI1	118.9(3)	C6-C7-H7	119.1	N3-TI1-O1	59.81(9)
C10-C11-C4	106.1(4)	C7-C6-C10	116.1(4)	N3-TI1-O2ⁱⁱ	127.49(9)
C10-C6-H6	121.9	C7-C6-H6	121.9	N4-C10-C11	108.2(4)
C10-N4-H4	125.8	C7-C8-H8	119.4	N4-C10-C6	128.7(4)
C11-C4-C2	129.4(4)	C8-C7-H7	119.1	N4-C5-H5	124.9
C11-C9-H9	120.4	C8-C9-C11	119.1(4)	O1-C1-N1	123.9(4)
C12-TI1-N3	95.61(14)	C8-C9-H9	120.4	O1-C1-N2	122.5(4)
C12-TI1-O1	93.92(14)	C9-C11-C10	118.6(4)	O1S-C1S-H1S1	109.5
C12-TI1-O2	92.52(14)	C9-C11-C4	135.3(4)	O1S-C1S-H1S2	109.5
C12-TI1-O2ⁱⁱ	93.15(14)	C9-C8-C7	121.2(4)	O1S-C1S-H1S3	109.5
C13-TI1-C12	174.10(16)	C9-C8-H8	119.4	O2ⁱⁱ-TI1-O1	67.99(9)
C13-TI1-N3	90.25(14)	H12A-C12-H12B	109.5	O2-C3-C2	118.3(4)
C13-TI1-O1	89.56(15)	H12A-C12-H12C	109.5	O2-C3-O3	125.1(4)
C13-TI1-O2	89.98(14)	H12B-C12-H12C	109.5	O2-TI1-N3	58.89(9)
C13-TI1-O2ⁱⁱ	83.73(14)	H13A-C13-H13B	109.5	O2-TI1-O1	118.70(9)
C15-O1S-H1S	104(3)	H13A-C13-H13C	109.5	O2-TI1-O2ⁱⁱ	170.88(5)

C2-N3-N2	118.3(3)	H13B-C13-H13C	109.5	O2S-C2S-H2S1	109.5
C2-N3-Tl1	122.6(3)	H1A-N1-H1B	120.0	O2S-C2S-H2S2	109.5
C2S-O2S-H2S	108(3)	H1S1-C1S-H1S2	109.5	O2S-C2S-H2S3	109.5
C3-O2-Tl1	121.6(3)	H1S1-C1S-H1S3	109.5	O3-C3-C2	116.6(4)
C3-O2-Tl1ⁱ	120.2(3)	H1S2-C1S-H1S3	109.5	Tl1-C12-H12A	109.5
C4-C2-C3	121.8(4)	H2S1-C2S-H2S2	109.5	Tl1-C12-H12B	109.5
C4-C5-H5	124.9	H2S1-C2S-H2S3	109.5	Tl1-C12-H12C	109.5
C4-C5-N4	110.2(4)	H2S2-C2S-H2S3	109.5	Tl1-C13-H13A	109.5
C5-C4-C11	107.0(4)	N1-C1-N2	113.6(4)	Tl1-C13-H13B	109.5
C5-C4-C2	123.6(4)	N2-N3-Tl1	118.3(2)	Tl1-C13-H13C	109.5
C5-N4-C10	108.4(3)	N3-C2-C3	114.3(4)	Tl1-O2-Tl1ⁱ	115.48(11)

ⁱ-x+3/2,y-1/2,-z+3/2 ⁱⁱ-x+3/2,y+1/2,-z+3/2

Tabla A1.2.135- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{INSC})] \cdot 2\text{MeOH}$.

	x	y	z	U(eq)
C1	5655(3)	7698(4)	8263(2)	15(1)
C2	4927(3)	3986(4)	7974(2)	14(1)
C3	5488(4)	2607(4)	7771(2)	14(1)
C4	3772(3)	4002(4)	8011(2)	15(1)
C5	3049(3)	4909(4)	7544(3)	18(1)
C6	1300(4)	3070(5)	8715(3)	23(1)
C7	1607(4)	2018(5)	9314(3)	26(1)
C8	2666(4)	1527(5)	9518(3)	25(1)
C9	3457(4)	2079(5)	9126(3)	20(1)
C10	2116(3)	3616(5)	8321(2)	18(1)
C11	3189(3)	3145(4)	8517(2)	13(1)
C12	8365(4)	5091(5)	8820(3)	26(1)
C13	6698(4)	5377(5)	6367(3)	27(1)
C1S	3710(4)	6475(6)	9971(3)	35(1)
C2S	727(5)	7937(7)	9300(3)	52(2)
N1	5230(3)	8854(4)	8603(2)	20(1)
N2	5115(3)	6407(4)	8318(2)	15(1)
N3	5535(3)	5137(4)	8079(2)	14(1)
N4	2047(3)	4682(4)	7716(2)	20(1)
O1	6450(2)	7776(3)	7933(2)	21(1)

O1S	3487(3)	7263(4)	9204(2)	29(1)
O2	6470(2)	2674(3)	7757(2)	21(1)
O2S	1336(3)	7028(5)	8920(2)	49(1)
O3	4914(2)	1473(3)	7617(2)	17(1)
TI1	7455(1)	5242(1)	7615(1)	15(1)

Tabla A1.2.136- Factores anisotrópicos de temperatura (\AA^2) de $[\text{TlMe}_2(\text{H}_2\text{INSC})] \cdot 2\text{MeOH}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	15(2)	15(2)	16(2)	0(2)	3(2)	4(2)
C2	15(2)	14(2)	14(2)	-1(2)	3(2)	-1(2)
C3	16(2)	10(2)	15(2)	1(2)	3(2)	3(2)
C4	13(2)	14(2)	19(2)	-1(2)	3(2)	1(2)
C5	15(2)	14(3)	25(2)	3(2)	5(2)	2(2)
C6	11(2)	25(3)	33(3)	-7(2)	7(2)	1(2)
C7	30(3)	28(3)	25(3)	-4(2)	17(2)	-6(2)
C8	27(3)	25(3)	25(2)	5(2)	8(2)	-7(2)
C9	17(3)	20(3)	22(2)	-2(2)	3(2)	-1(2)
C10	16(2)	15(2)	23(2)	-2(2)	4(2)	2(2)
C11	9(2)	11(2)	19(2)	-4(2)	4(2)	-2(2)
C12	20(2)	32(3)	28(2)	3(2)	6(2)	-5(2)
C13	28(3)	28(3)	24(2)	0(2)	6(2)	-6(2)
C1S	29(3)	50(4)	27(3)	2(2)	6(2)	2(3)
C2S	40(4)	68(5)	45(4)	-30(3)	2(3)	9(3)
N1	21(2)	11(2)	29(2)	-4(2)	9(2)	-2(2)
N2	14(2)	7(2)	26(2)	-3(1)	11(2)	1(1)
N3	17(2)	9(2)	18(2)	1(1)	4(1)	5(1)
N4	11(2)	20(2)	28(2)	0(2)	1(1)	5(2)
O1	18(2)	13(2)	34(2)	-2(1)	10(1)	1(1)
O1S	20(2)	40(2)	30(2)	4(2)	11(2)	2(2)
O2	12(2)	14(2)	40(2)	-2(1)	11(1)	0(1)
O2S	29(2)	83(3)	32(2)	-14(2)	0(2)	18(2)
O3	17(2)	10(2)	24(2)	-1(1)	6(1)	-1(1)
TI1	13(1)	12(1)	21(1)	0(1)	6(1)	0(1)

Tabla A1.2.137- Enlaces de hidrógeno (Å, °) de [TlMe₂(H₂INSC)]·2MeOH.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N4-H4...O3 ⁱⁱⁱ	0.86	2.12	2.934(4)	158.7
N2-H2...O1S	0.86	2.05	2.839(5)	151.9
N1-H1A...O3 ^{iv}	0.86	2.30	2.870(4)	123.5
N1-H1B...O1S	0.86	2.18	2.953(5)	149.1
O2S-H2S...O3 ⁱⁱⁱ	0.97(5)	1.81(6)	2.776(5)	174(5)
O2S-H2S...N4	0.97(5)	2.74(5)	3.151(5)	106(4)
O1S-H1S...O2S	0.92(5)	1.77(5)	2.684(5)	169(4)

ⁱⁱⁱ -x+1/2, y+1/2, -z+3/2; ^{iv} x, y+1, z.



APÉNDICE 2 – ESPECTROS IR



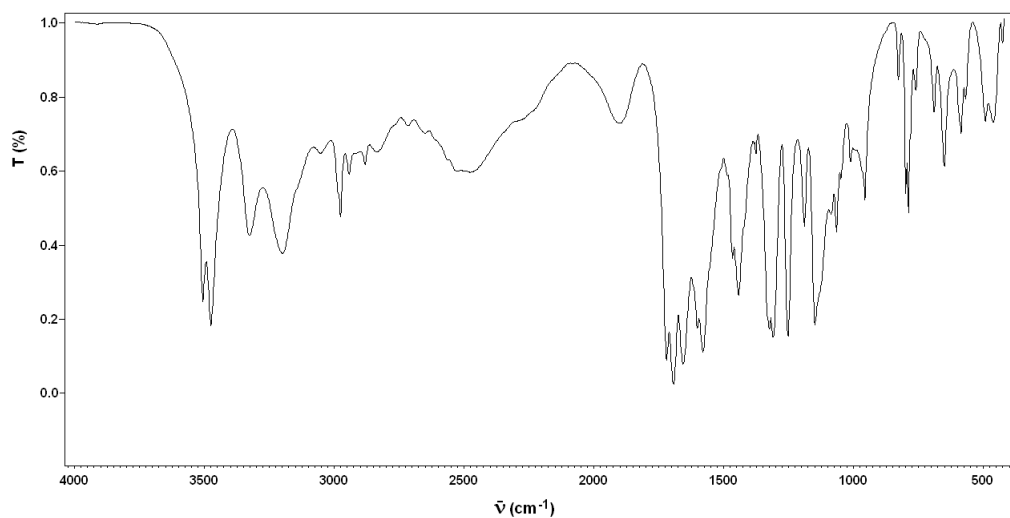


Figura A2.1- Espectro de infrarrojo del ligando H₂CBSC.

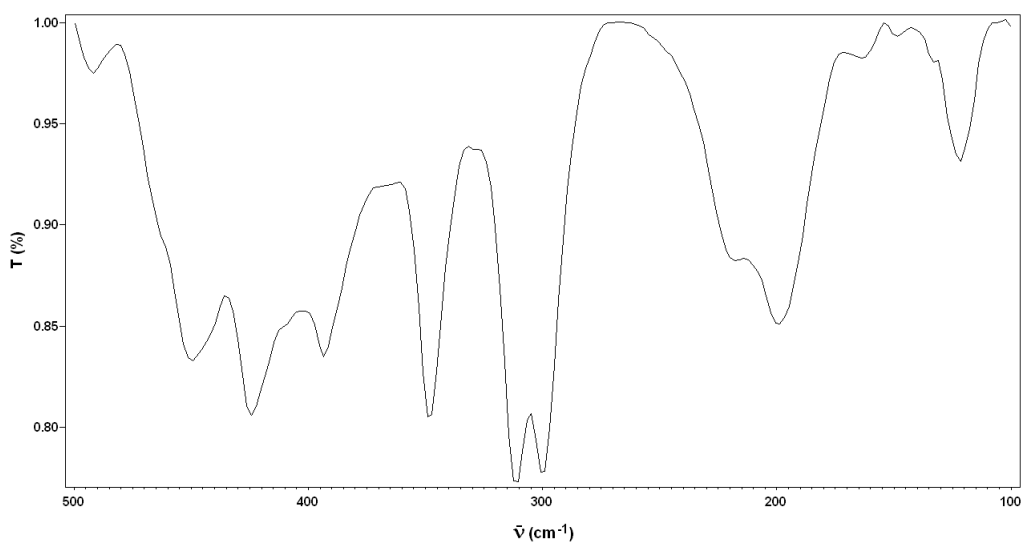


Figura A2.2- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂CBSC.

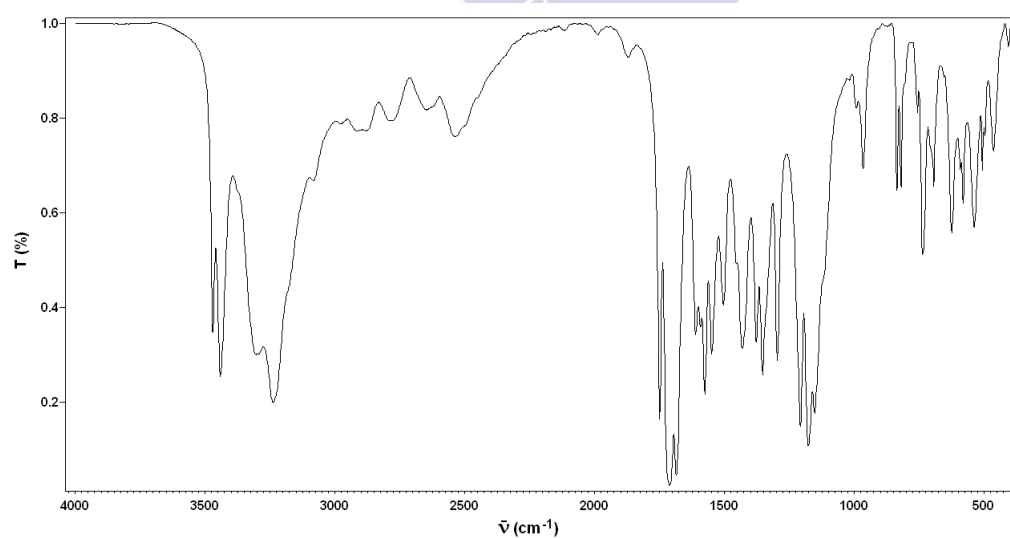


Figura A2.3- Espectro de infrarrojo del ligando H₂PSC.

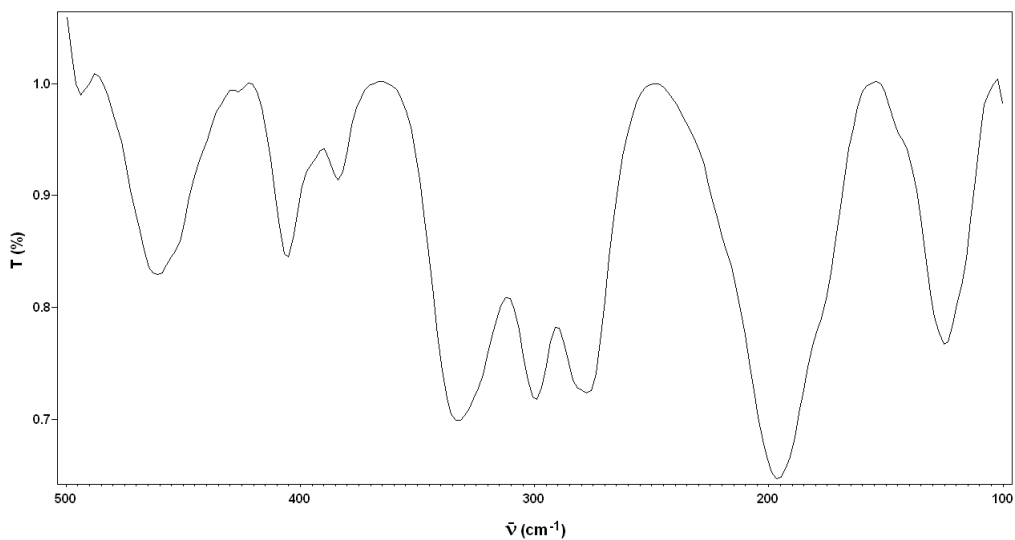


Figura A2.4- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂PSC.

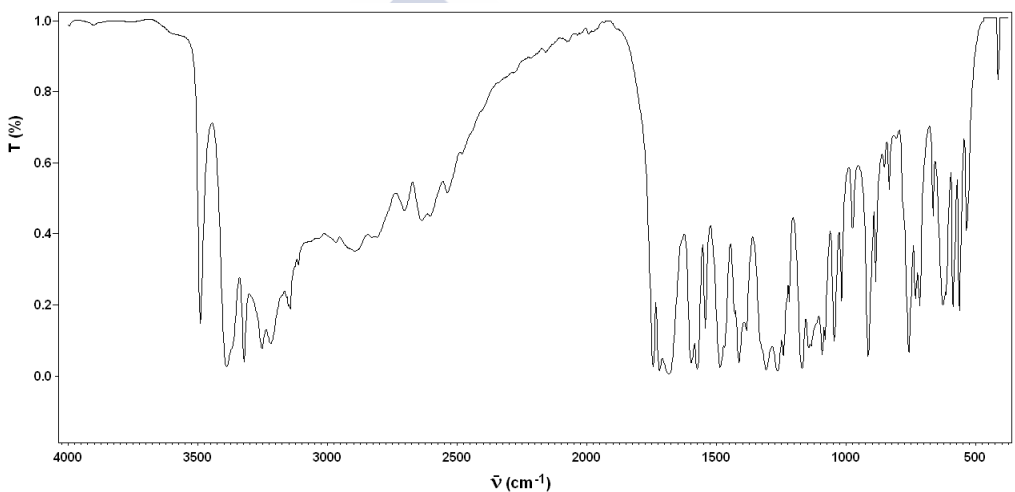


Figura A2.5- Espectro de infrarrojo del ligando H₂αOFSC.

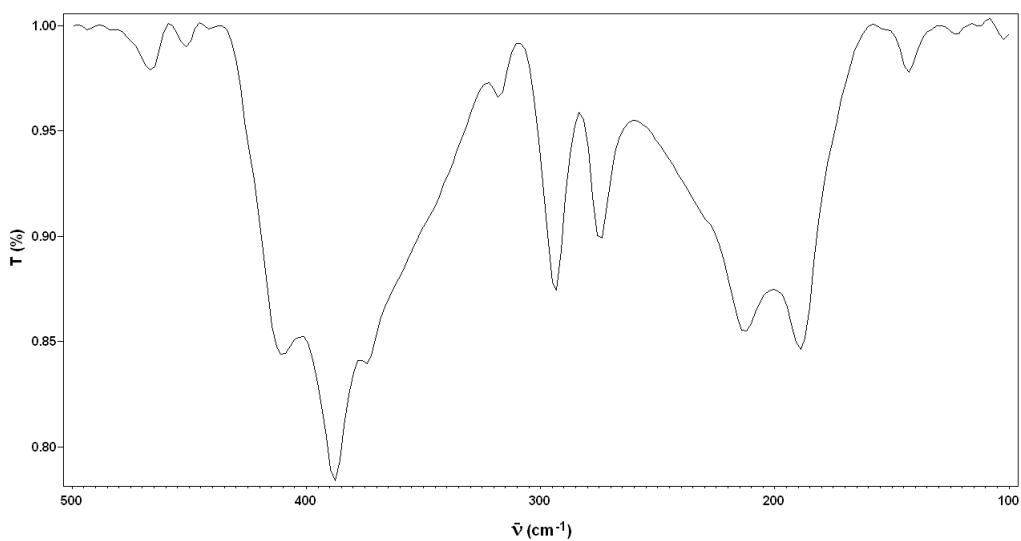


Figura A2.6- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂αOFSC.

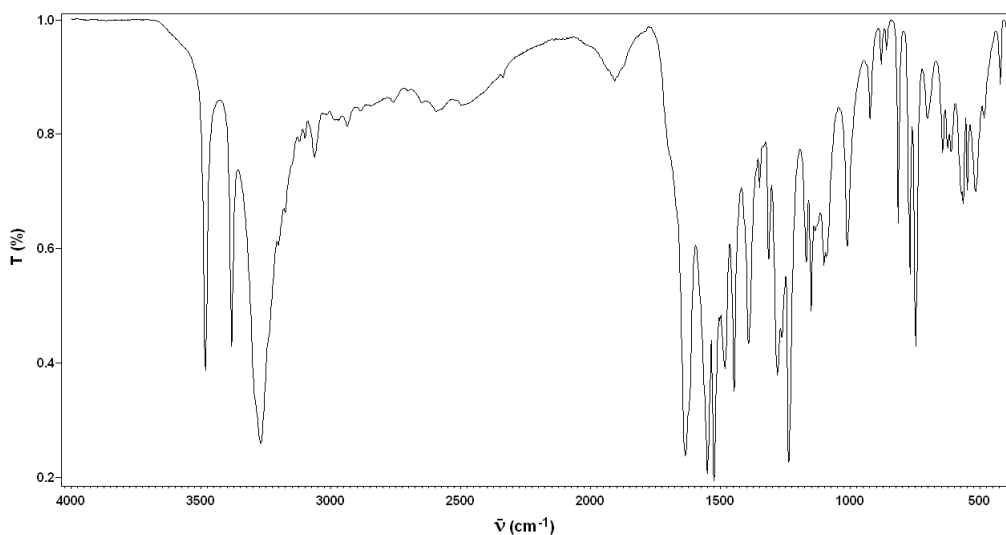


Figura A2.7- Espectro de infrarrojo del ligando H₃INSC.

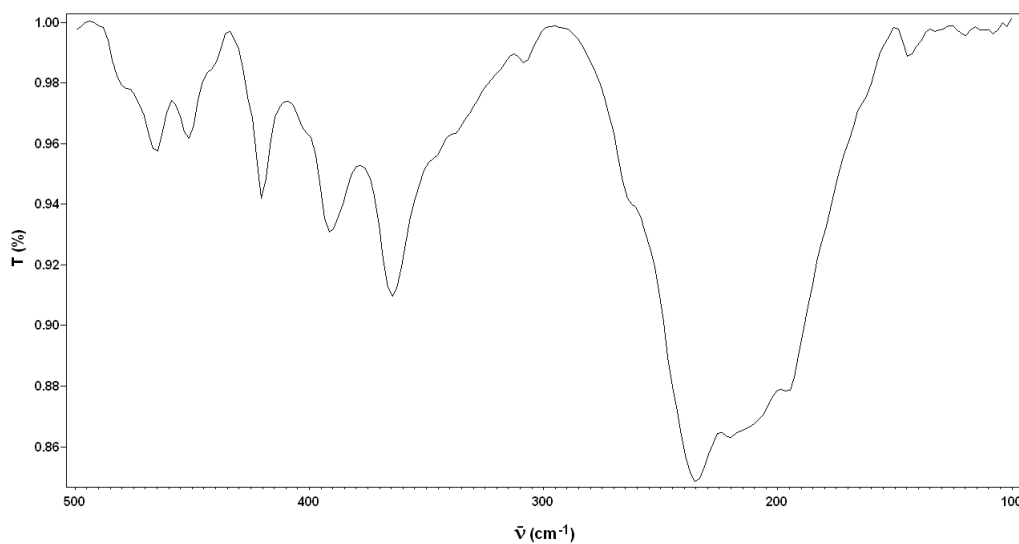


Figura A2.8- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₃INSC.

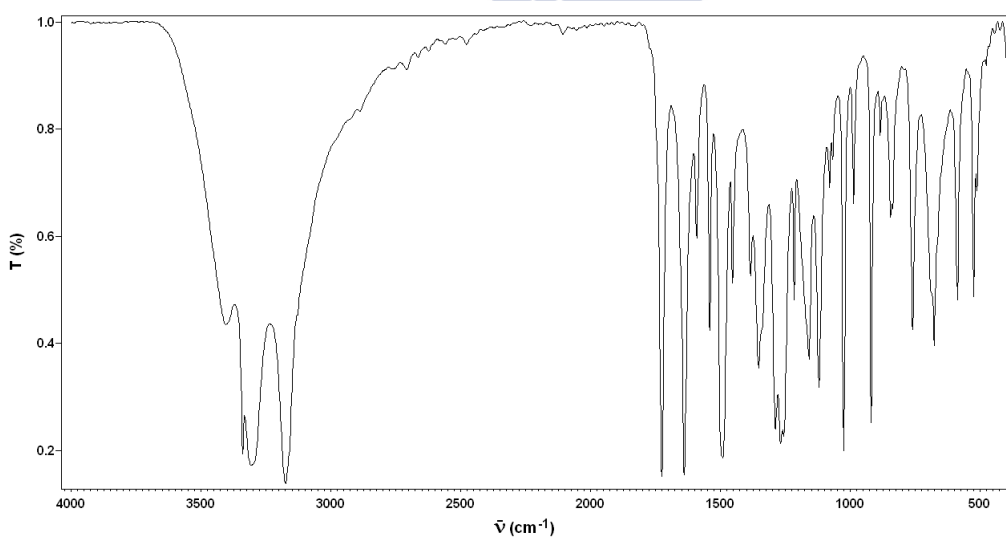


Figura A2.9- Espectro de infrarrojo del ligando H₂αOFTSC.

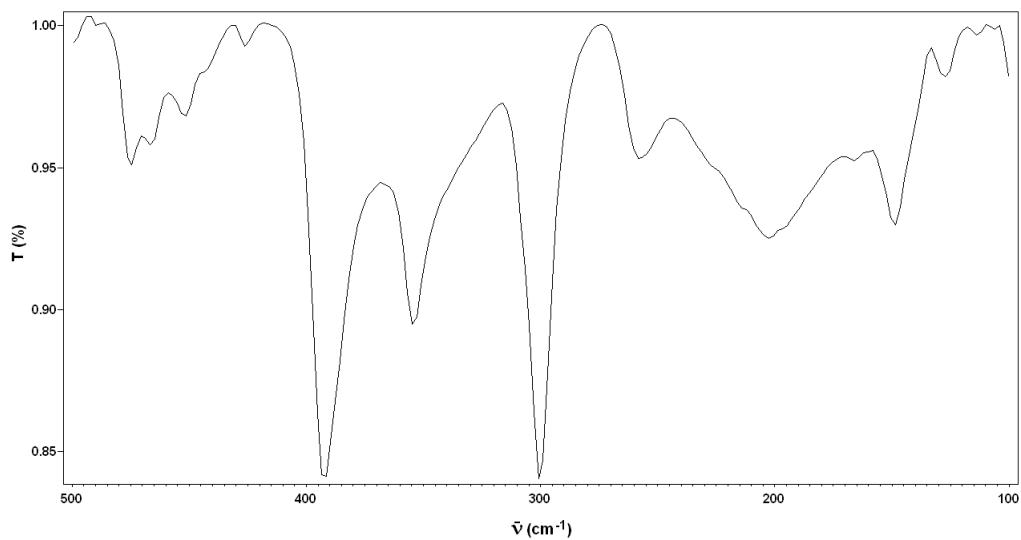


Figura A2.10- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂αOFTSC.

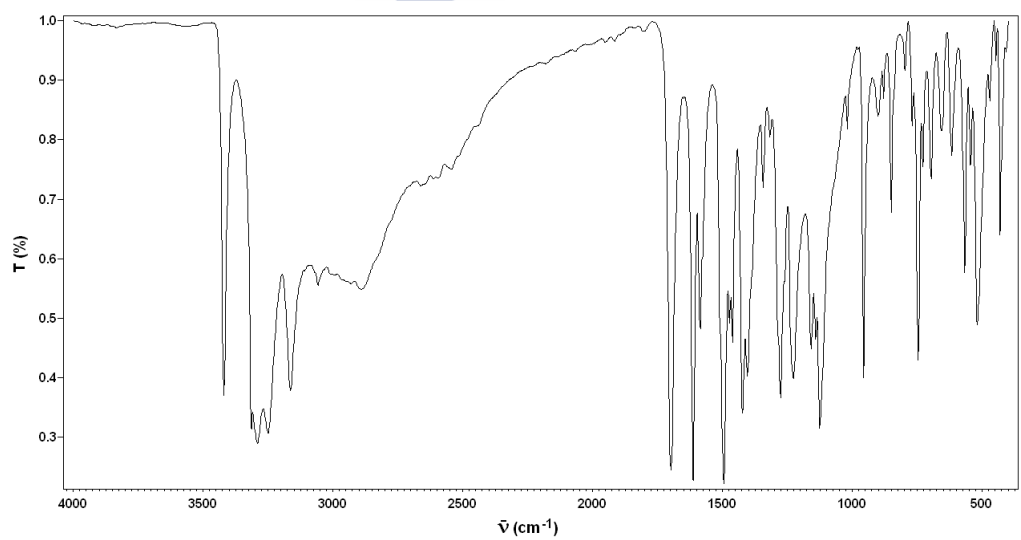


Figura A2.11- Espectro de infrarrojo del ligando H₃INTSC.

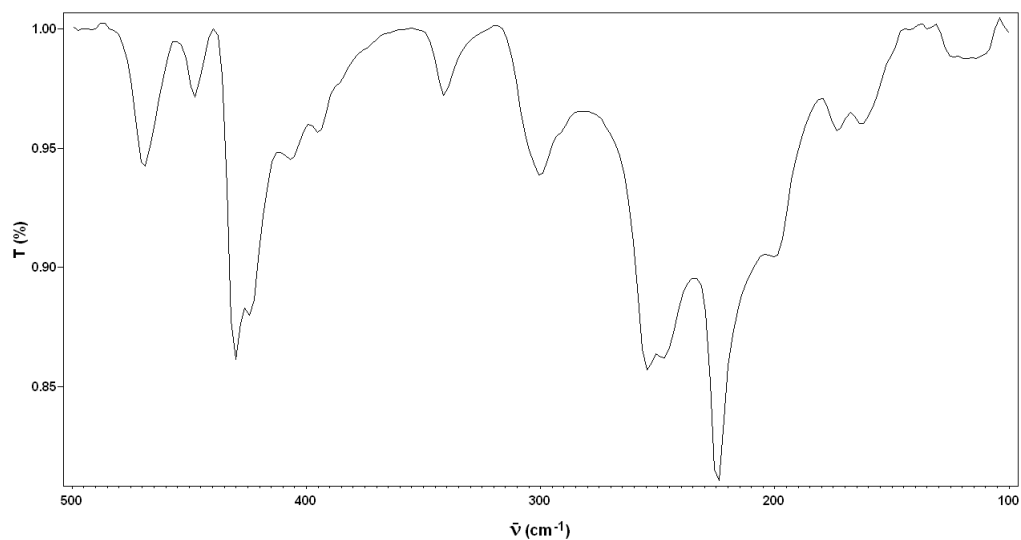


Figura A2.12- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₃INTSC.

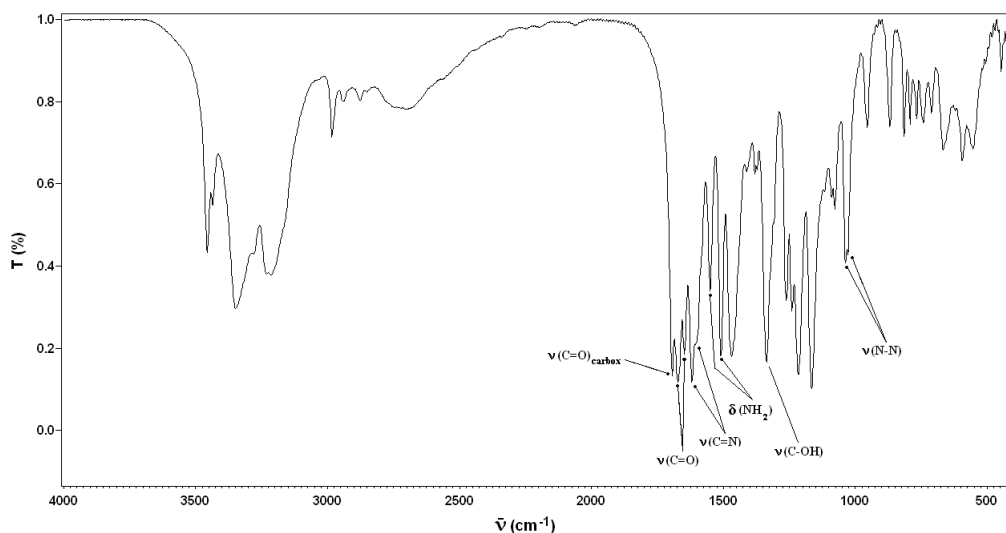


Figura A2.13- Espectro de infrarrojo del complejo [Ga(HCBSC)(CBSC)].

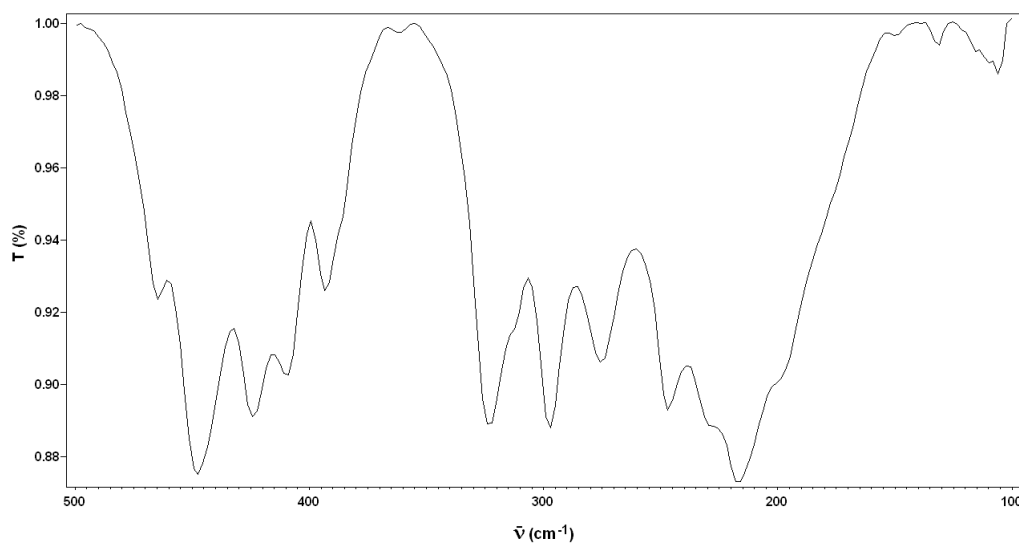


Figura A2.14- Espectro de infrarrojo lejano del complejo [Ga(HCBSC)(CBSC)].

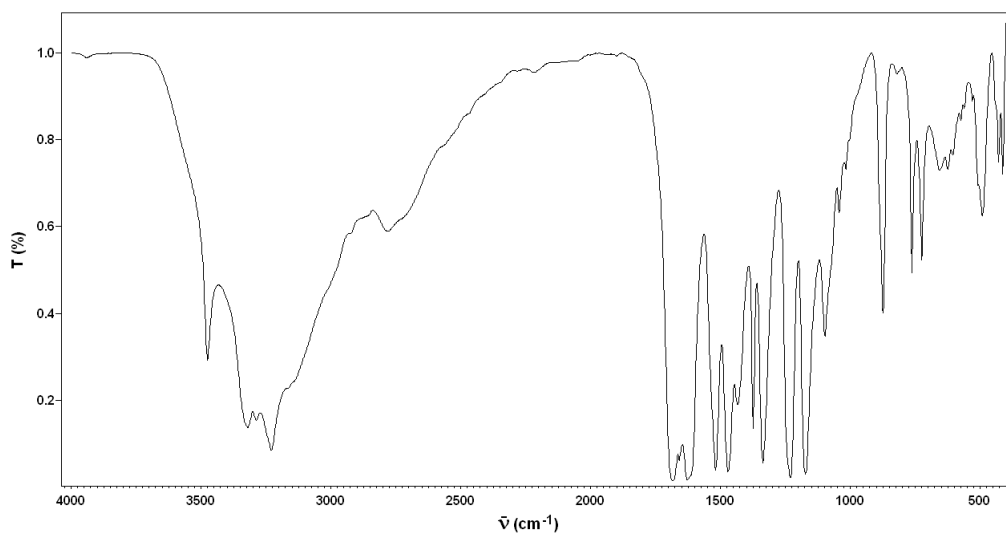


Figura A2.15- Espectro de infrarrojo del complejo [Ga(HPSC)(PSC)].

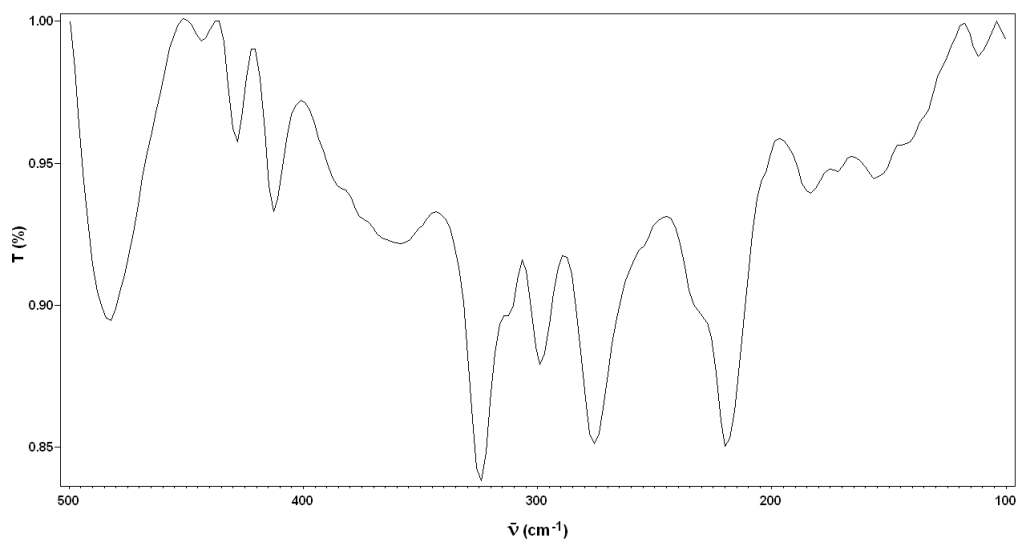


Figura A2.16- Espectro de infrarrojo lejano del complejo [Ga(HPSC)(PSC)].

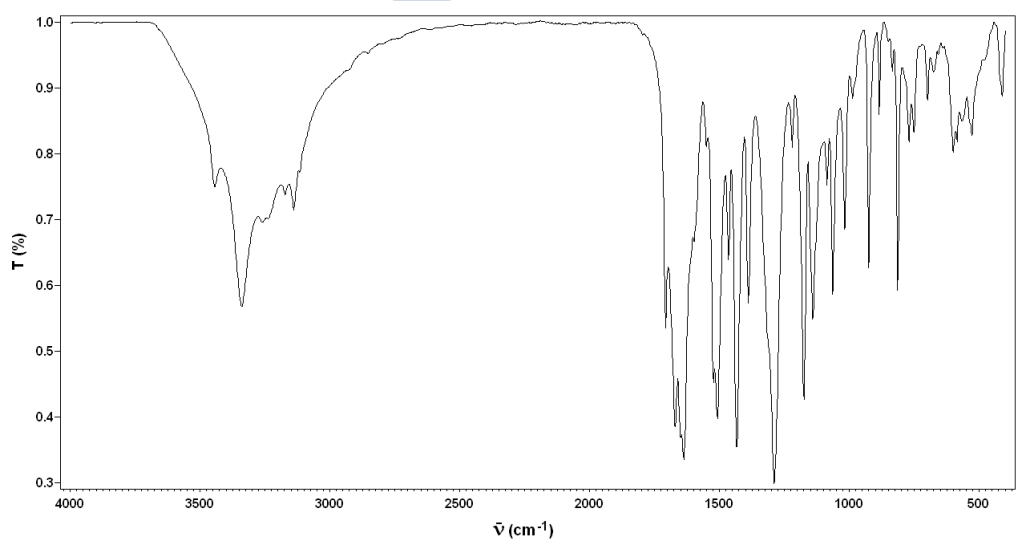


Figura A2.17- Espectro de infrarrojo del complejo [Ga(HαOFSC)(αOFSC)].

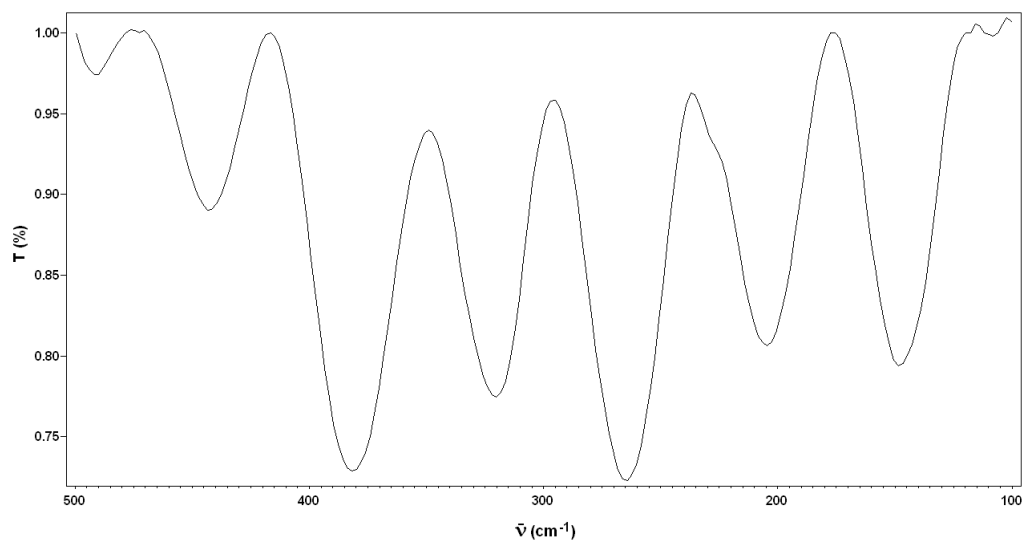


Figura A2.18- Espectro de infrarrojo lejano del complejo [Ga(HαOFSC)(αOFSC)].

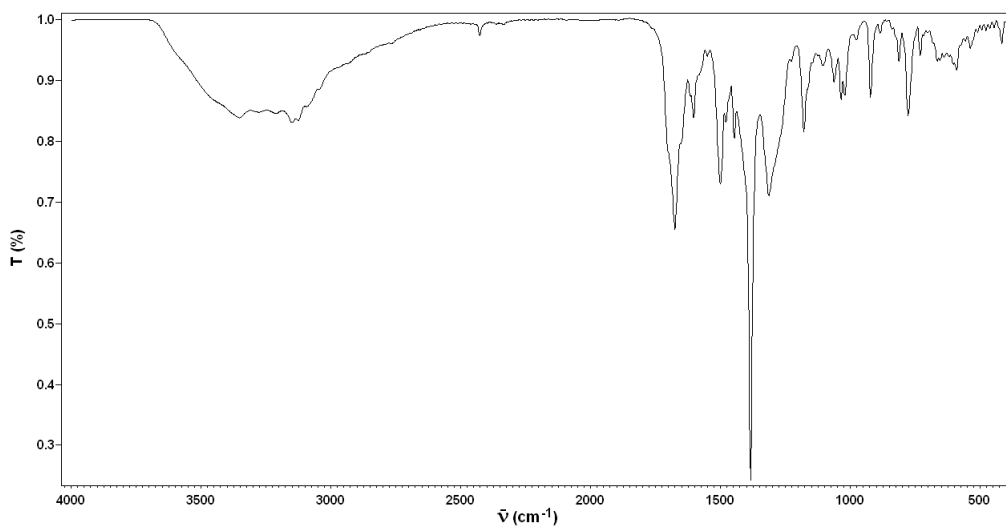


Figura A2.19- Espectro de infrarrojo del complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

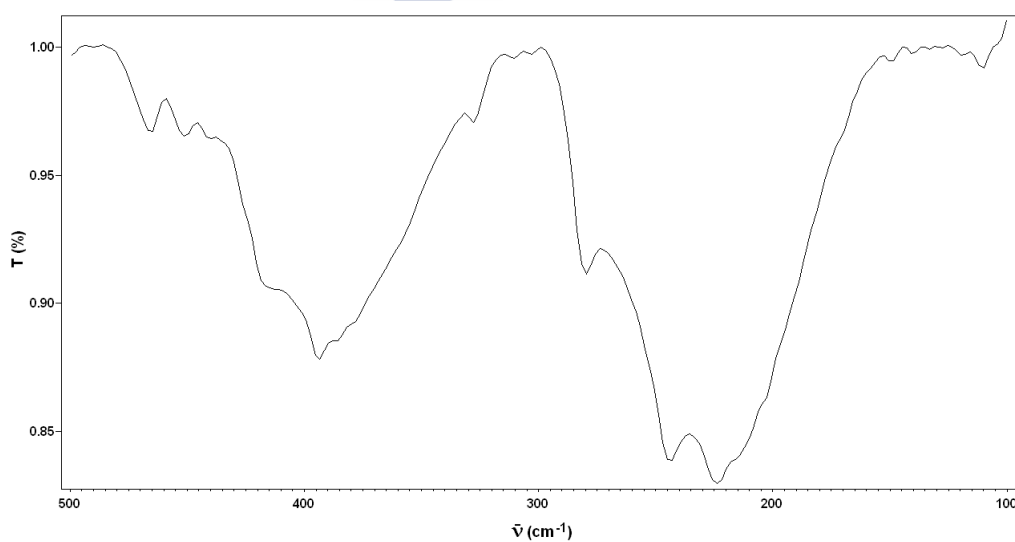


Figura A2.20- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

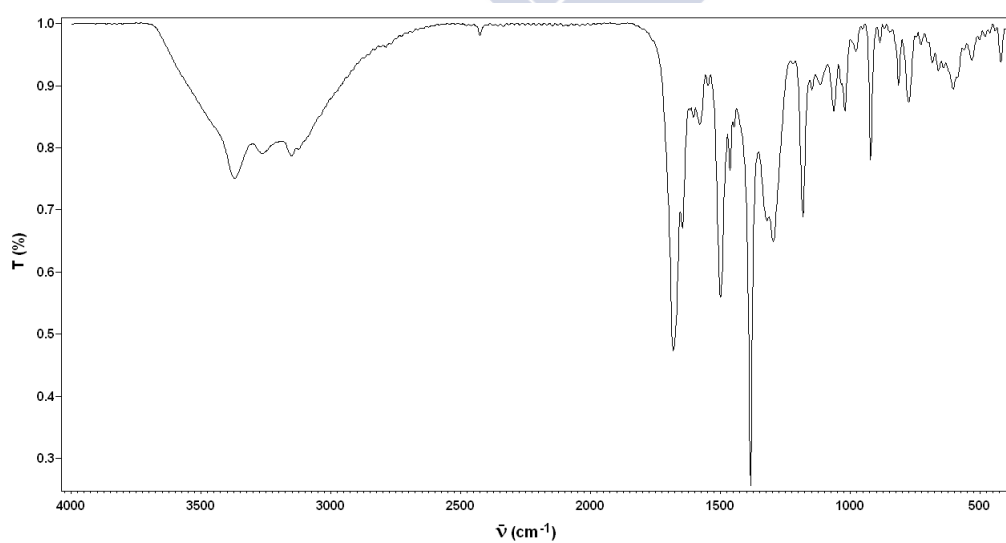


Figura A2.21- Espectro de infrarrojo del complejo $\text{Ga}((\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

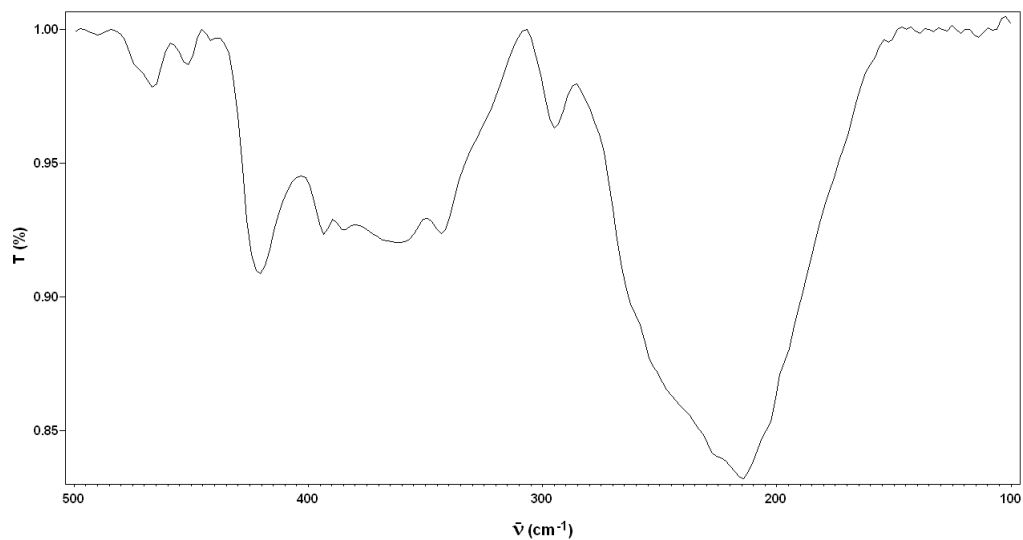


Figura A2.22- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $\text{Ga}((\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

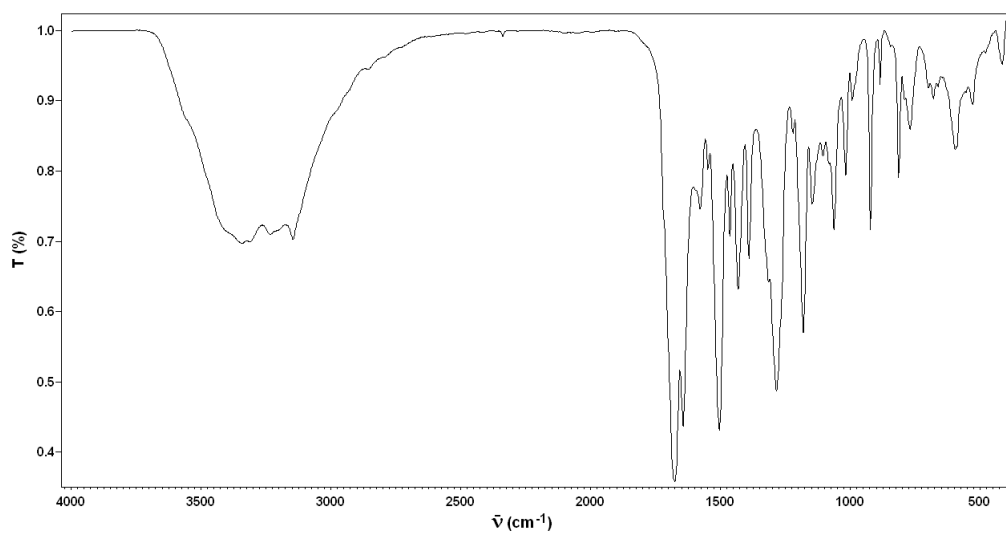


Figura A2.23- Espectro de infrarrojo del complejo $\text{Ga}((\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{Cl})$.

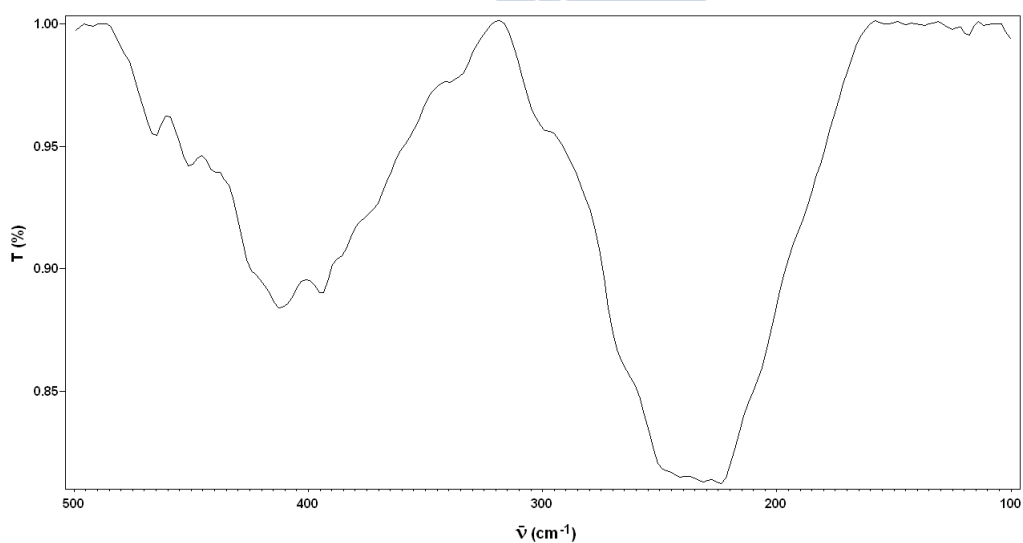


Figura A2.24- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $\text{Ga}((\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{Cl})$.

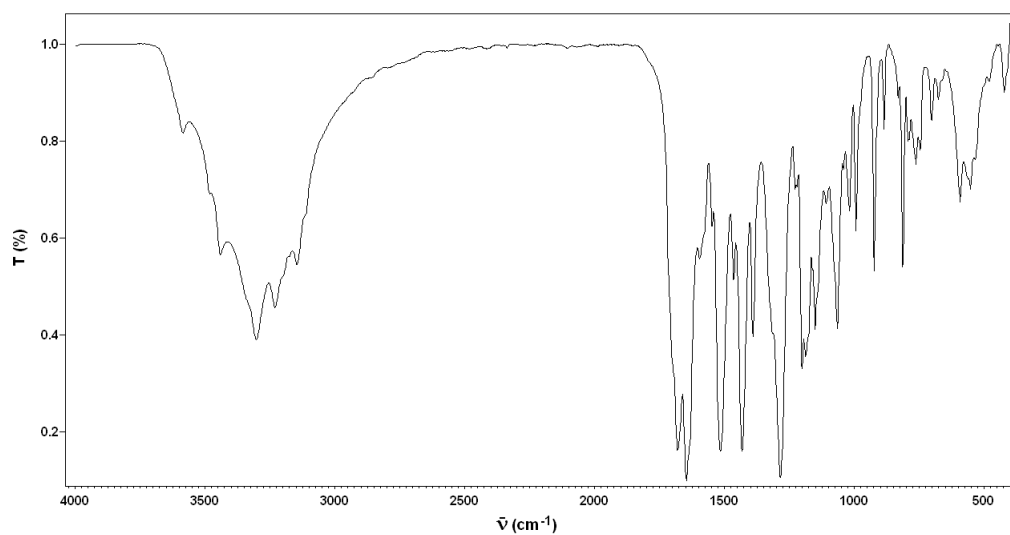


Figura A2.25- Espectro de infrarrojo del complejo $\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{AcO}$.

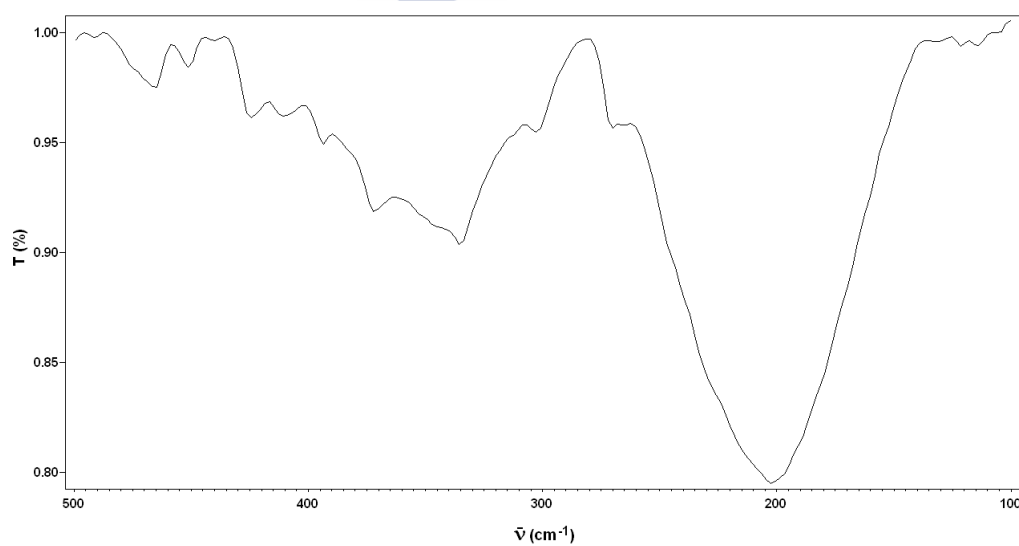


Figura A2.26- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OFSC})_2\text{AcO}$.

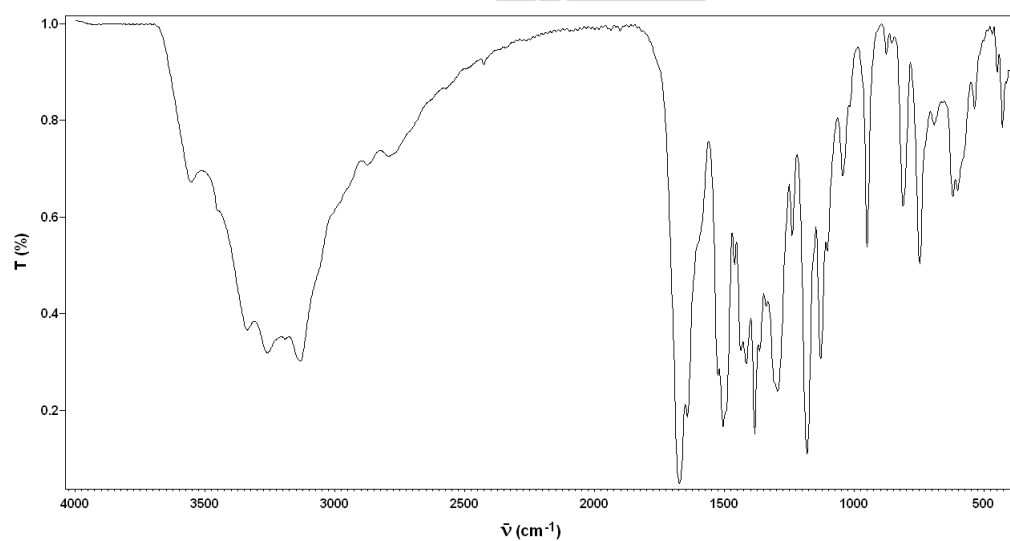


Figura A2.27- Espectro de infrarrojo del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{INSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$.

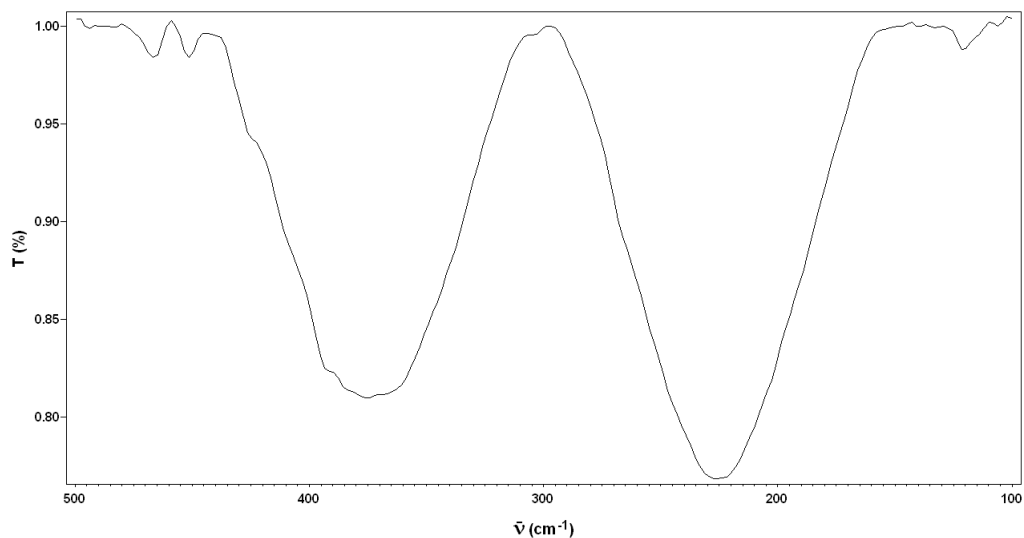


Figura A2.28- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[Ga(H_2INSC)_2]NO_3 \cdot EtOH$.

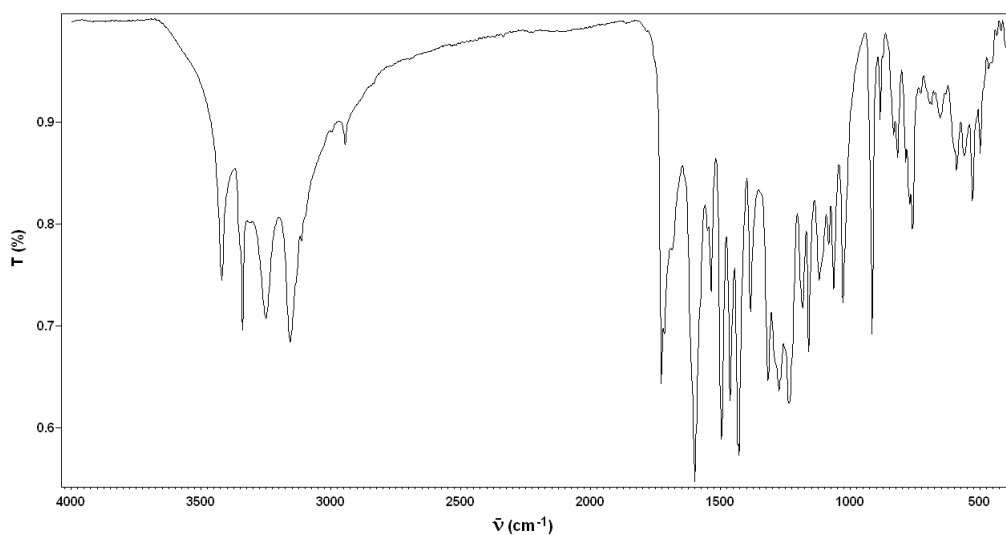


Figura A2.29- Espectro de infrarrojo del complejo $[Ga(H\alpha OTFSC)(\alpha OTFSC)] \cdot 2H_2O$.

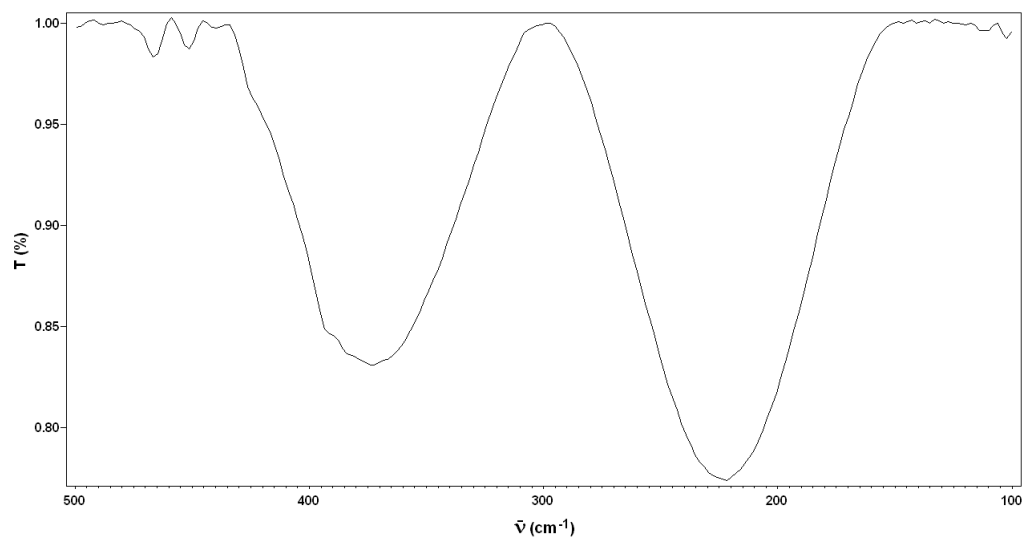


Figura A2.30- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[Ga(H\alpha OTFSC)(\alpha OTFSC)] \cdot 2H_2O$.

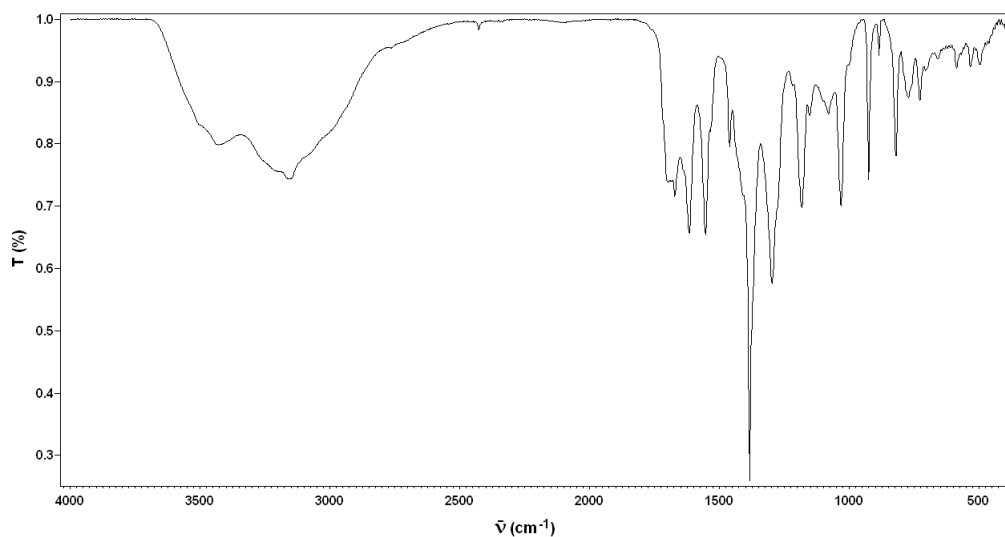


Figura A2.31- Espectro de infrarrojo del complejo $\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OTFSC})_2(\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

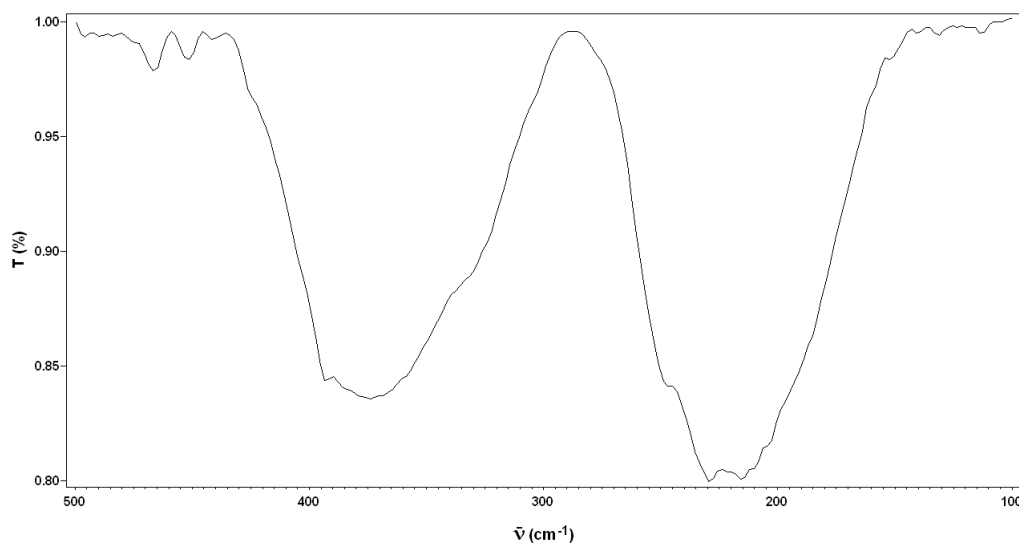


Figura A2.32- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $\text{Ga}(\text{H}\alpha\text{OTFSC})_2(\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

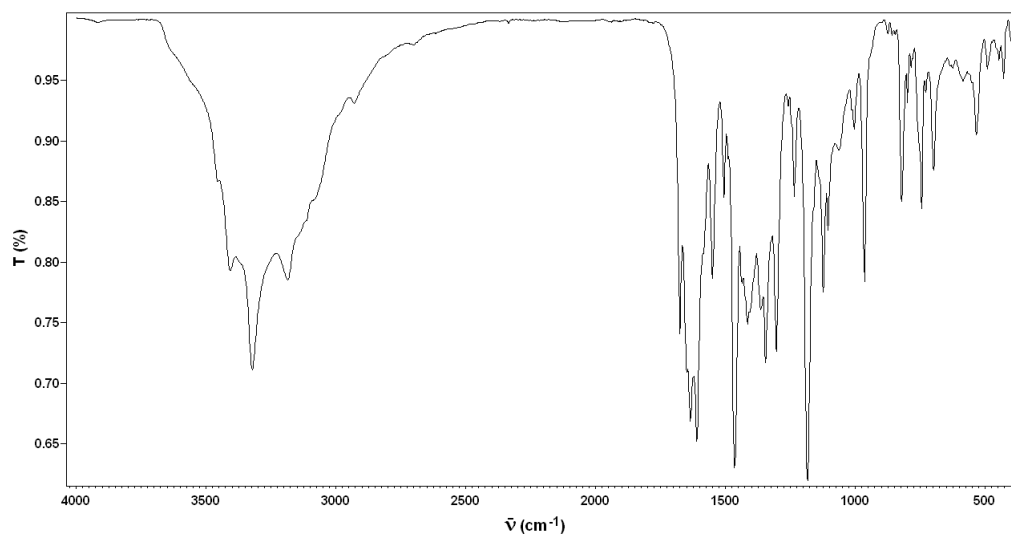


Figura A2.33- Espectro de infrarrojo del complejo $\text{Ga}(\text{H}_2\text{INTSC})_2\text{Cl}$.

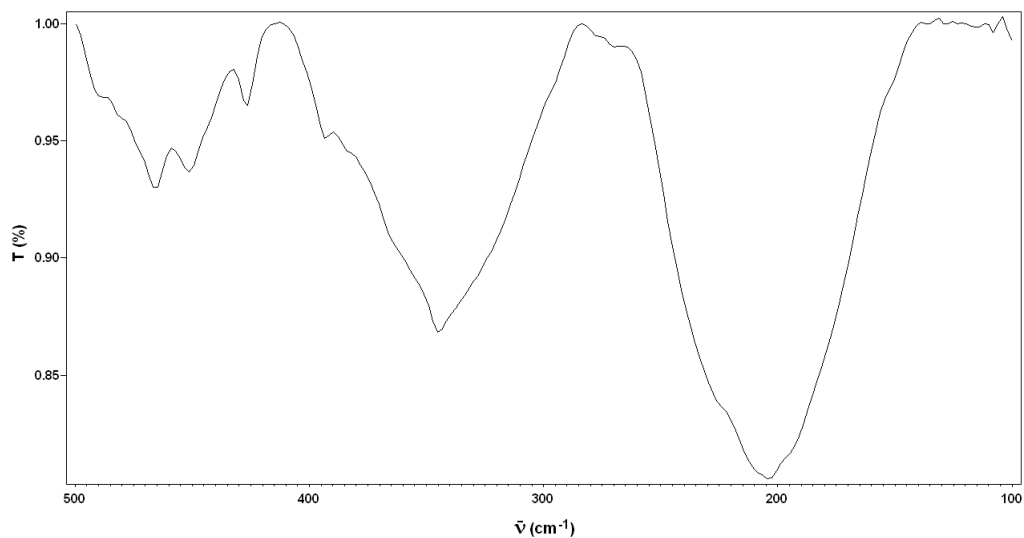


Figura A2.34- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $\text{Ga}(\text{H}_2\text{INTSC})_2\text{Cl}$.

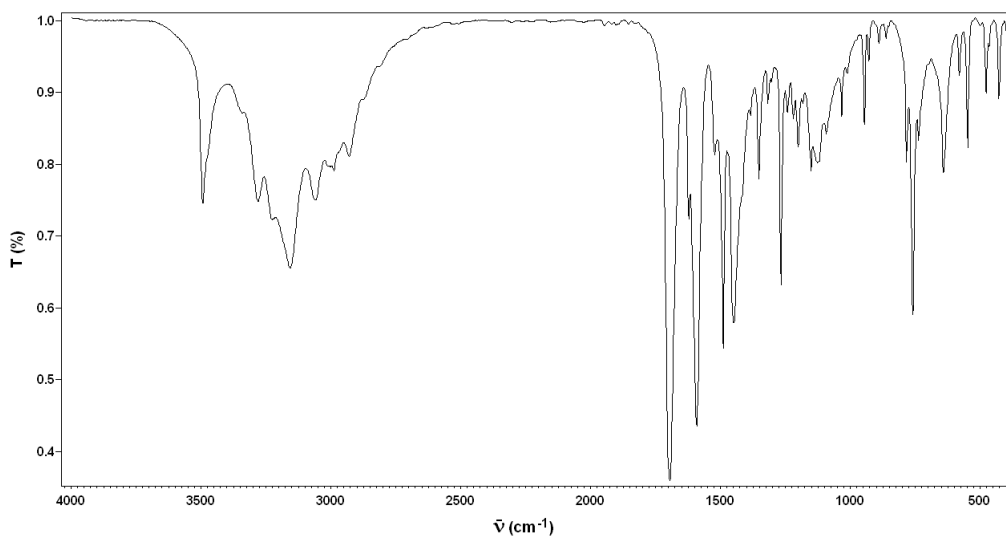


Figura A2.35- Espectro de infrarrojo del ligando H_2SSC .

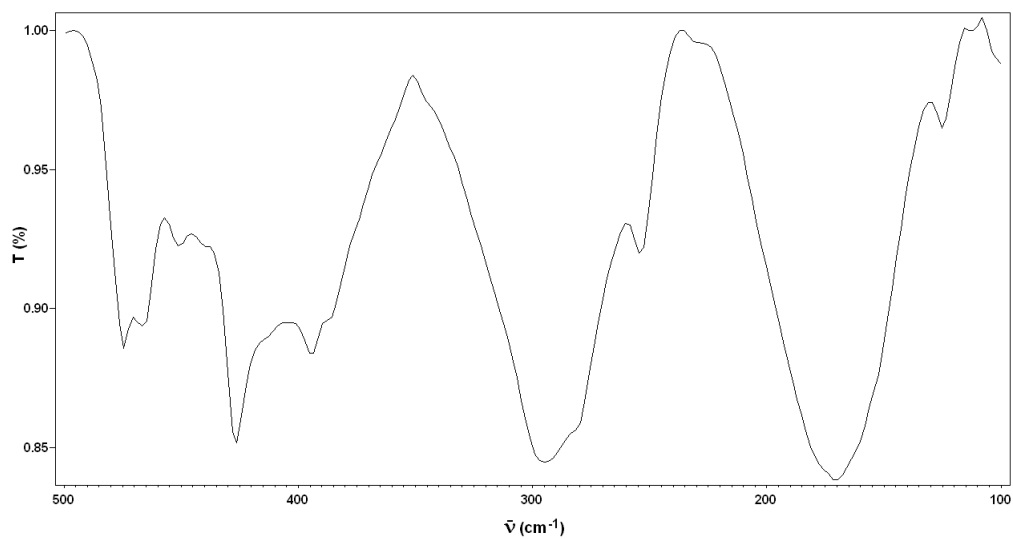


Figura A2.36- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H_2SSC .

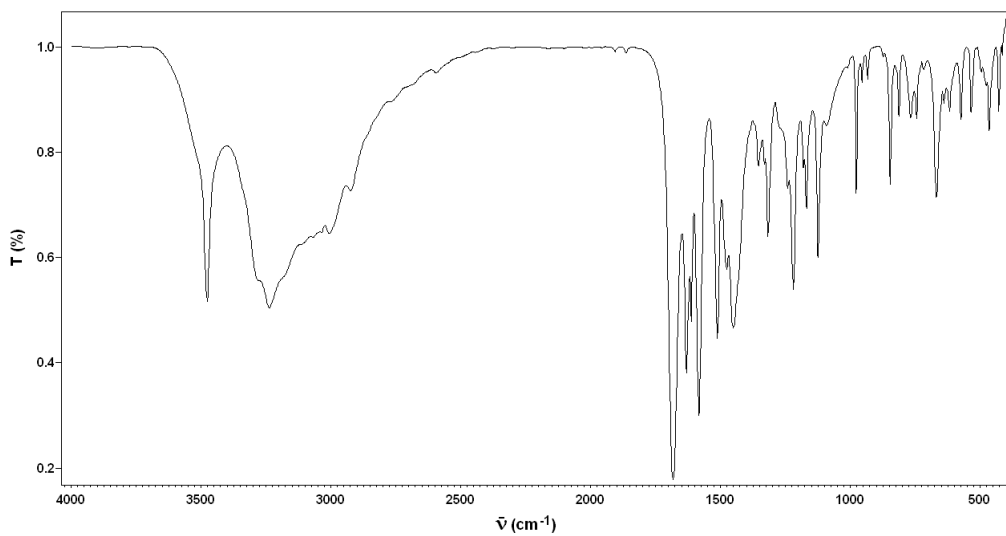


Figura A2.37- Espectro de infrarrojo del ligando H₃XSSC.

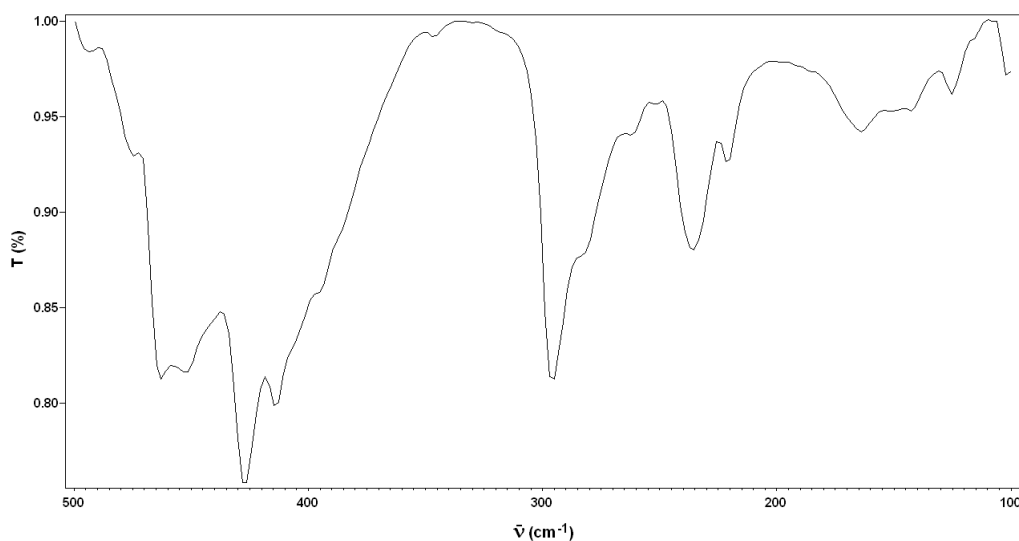


Figura A2.38- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₃XSSC.

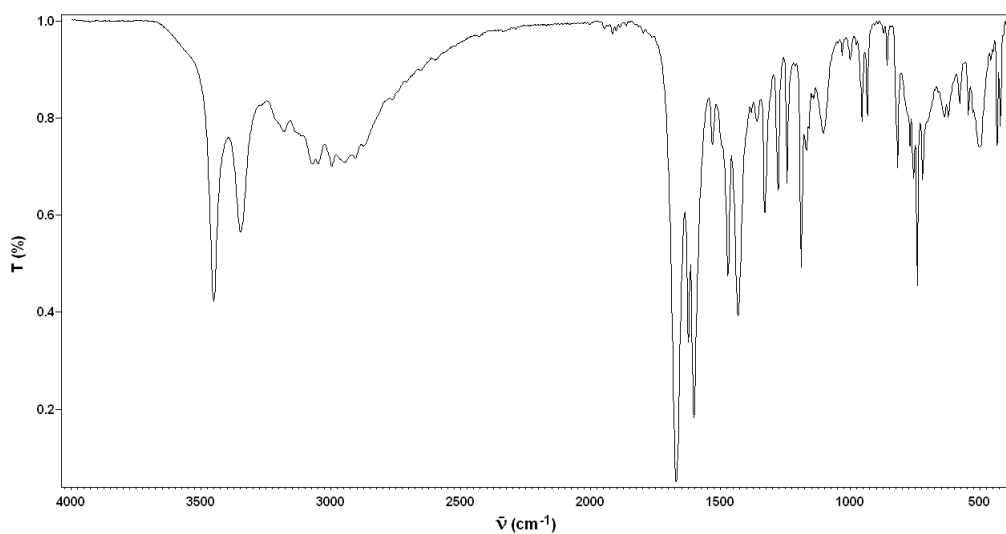


Figura A2.39- Espectro de infrarrojo del ligando H₂NAFSC.

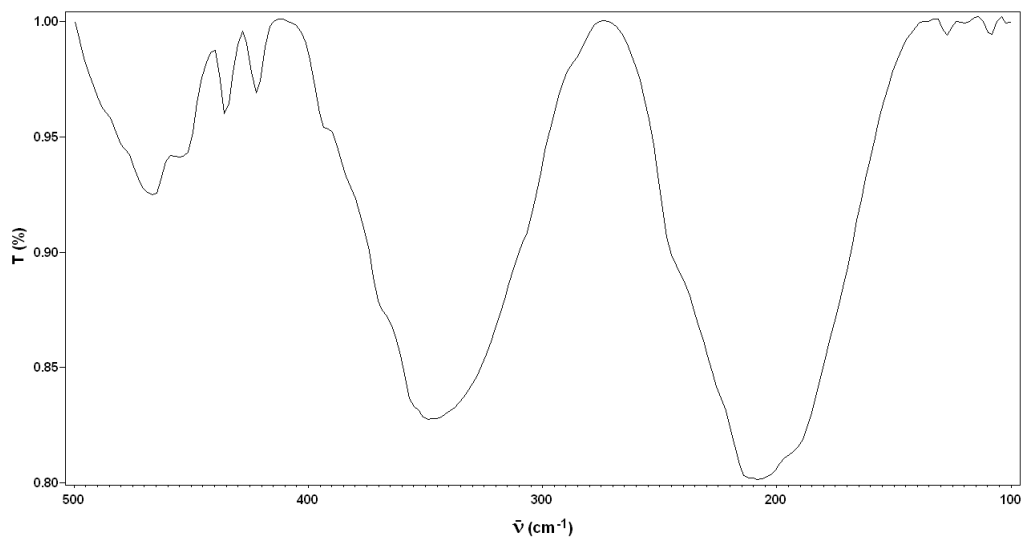


Figura A2.40- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂NAFSC.

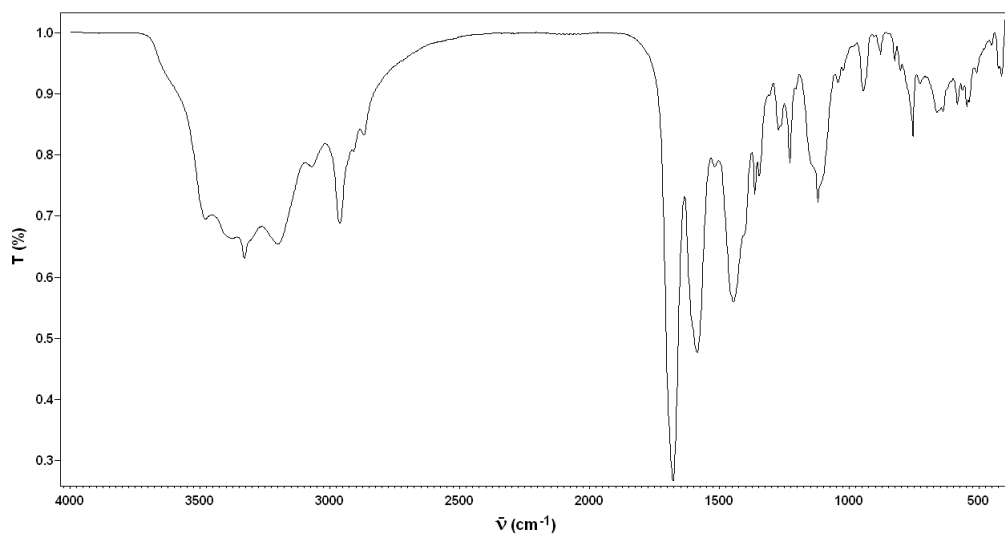


Figura A2.41- Espectro de infrarrojo del ligando H₃DBZSC.

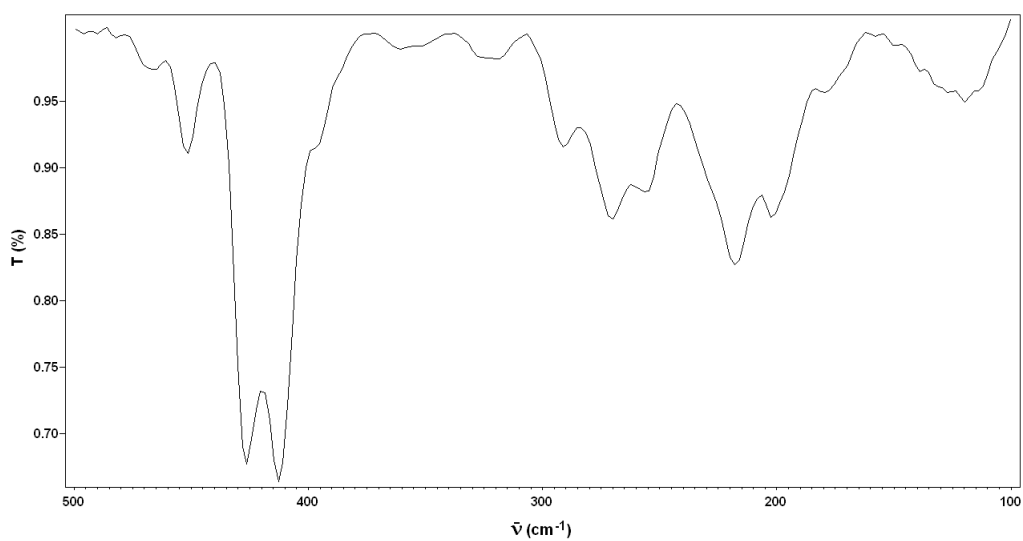


Figura A2.42- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₃DBZSC.

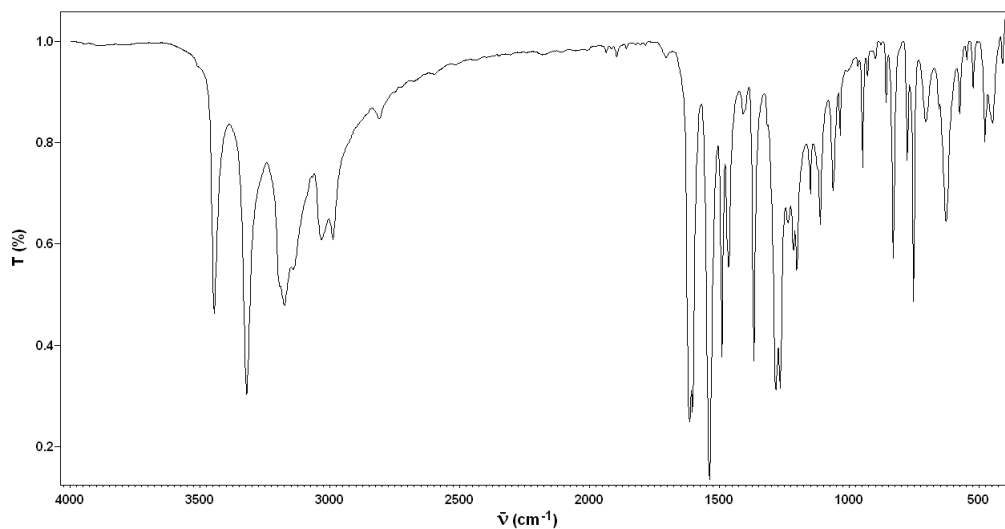


Figura A2.43- Espectro de infrarrojo del ligando H₂STSC.

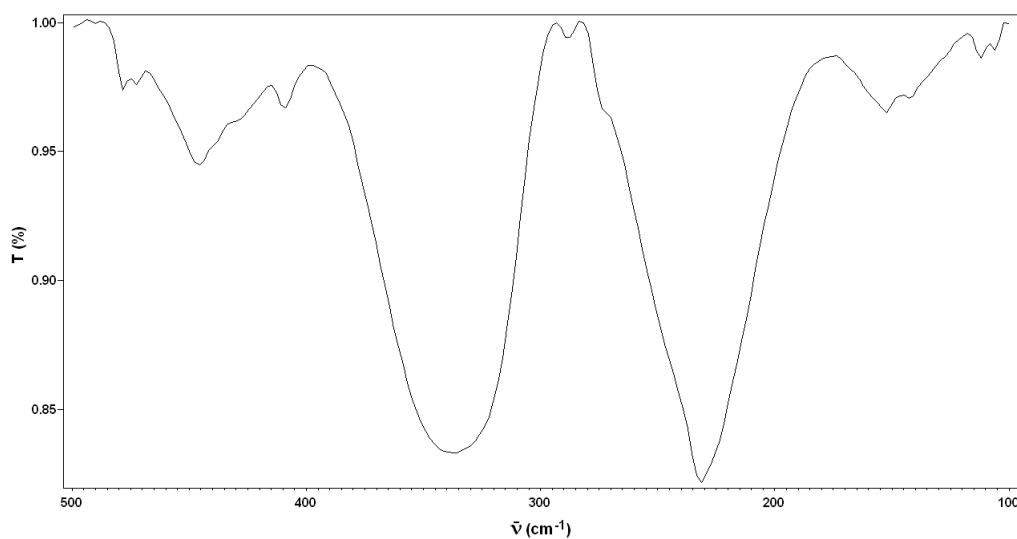


Figura A2.44- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂STSC.

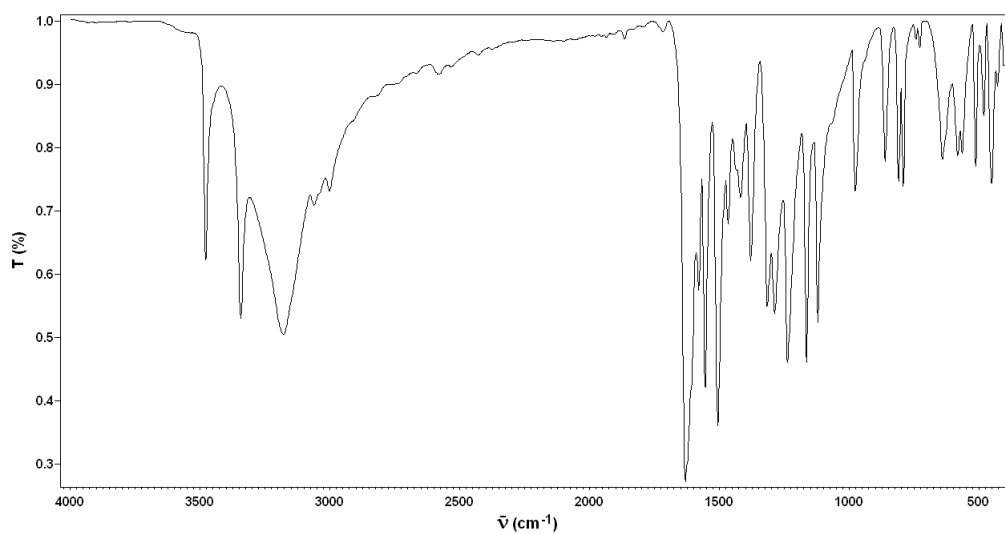


Figura A2.45- Espectro de infrarrojo del ligando H₃XSTSC.

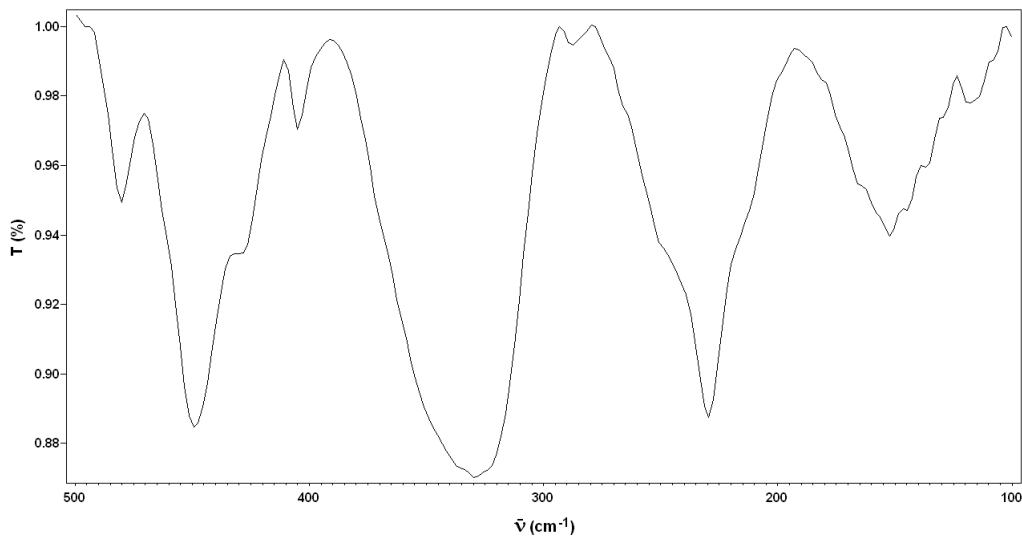


Figura A2.46- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₃XSTSC.

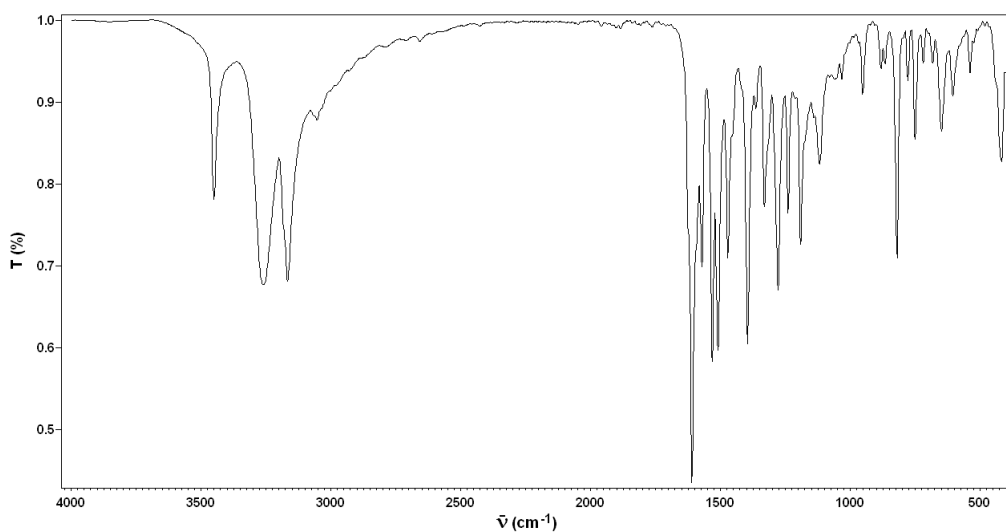


Figura A2.47- Espectro de infrarrojo del ligando H₂NAFTSC.

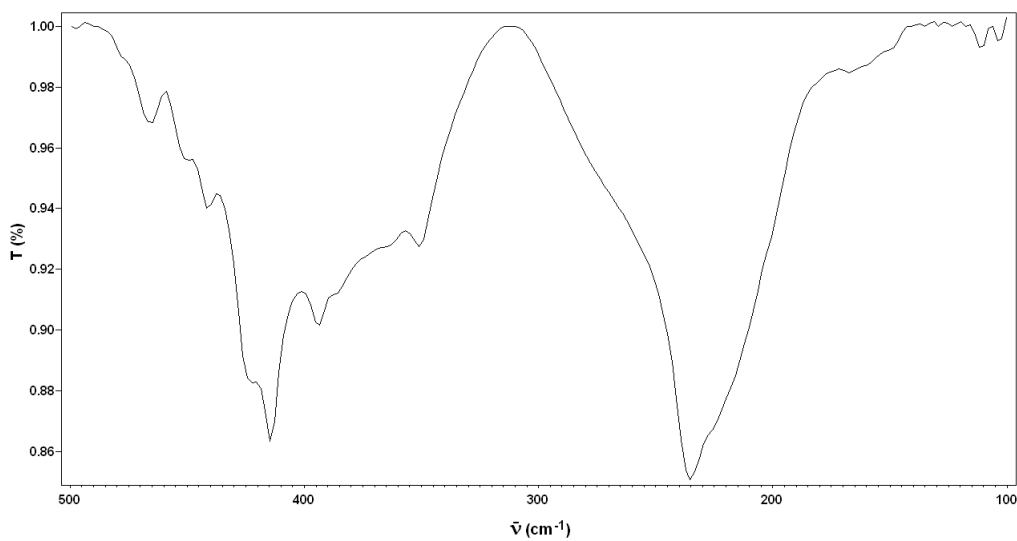


Figura A2.48- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂NAFTSC.

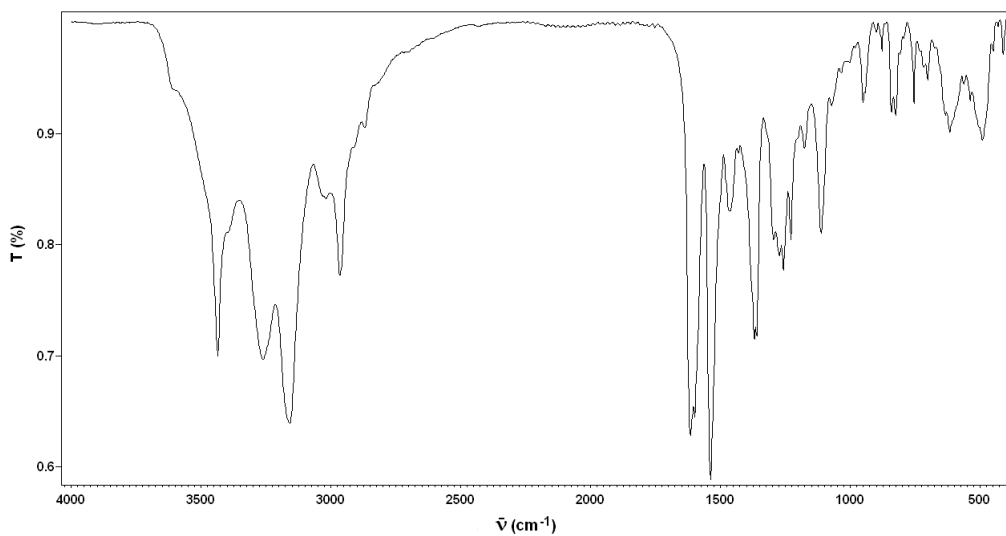


Figura A2.49- Espectro de infrarrojo del ligando H₃DBZTSC.

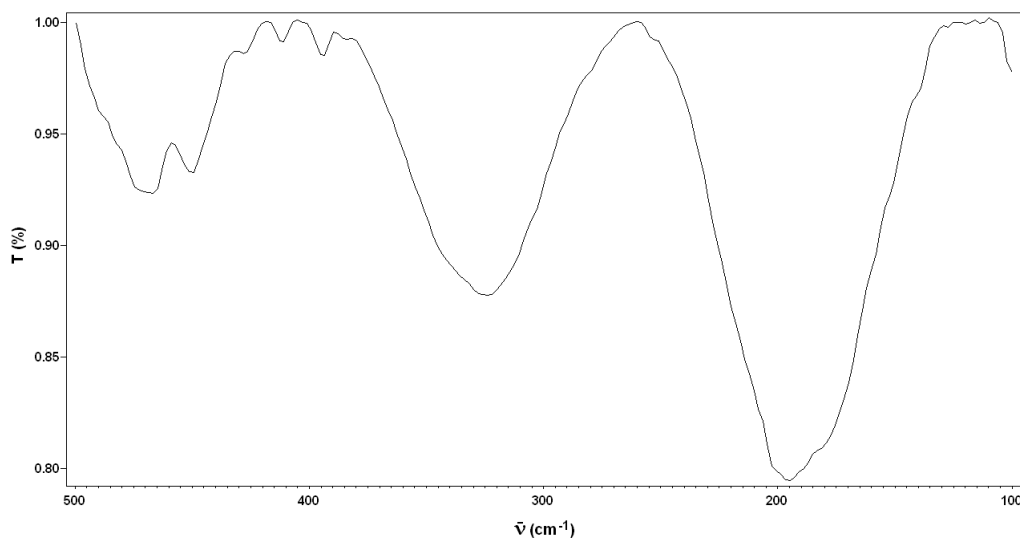


Figura A2.50- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₃DBZTSC.

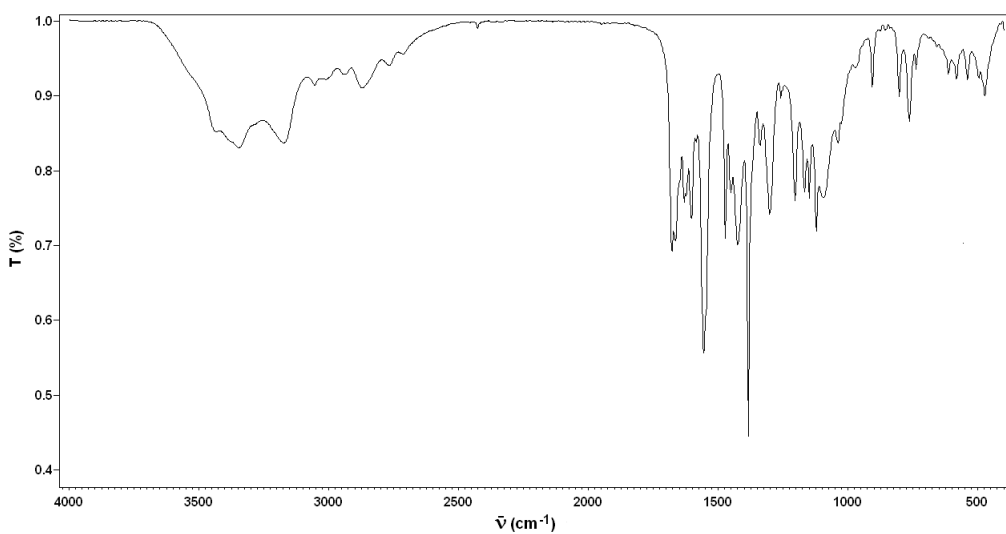


Figura A2.51- Espectro de infrarrojo del complejo [Ga(HSSC)₂]NO₃·MeOH.

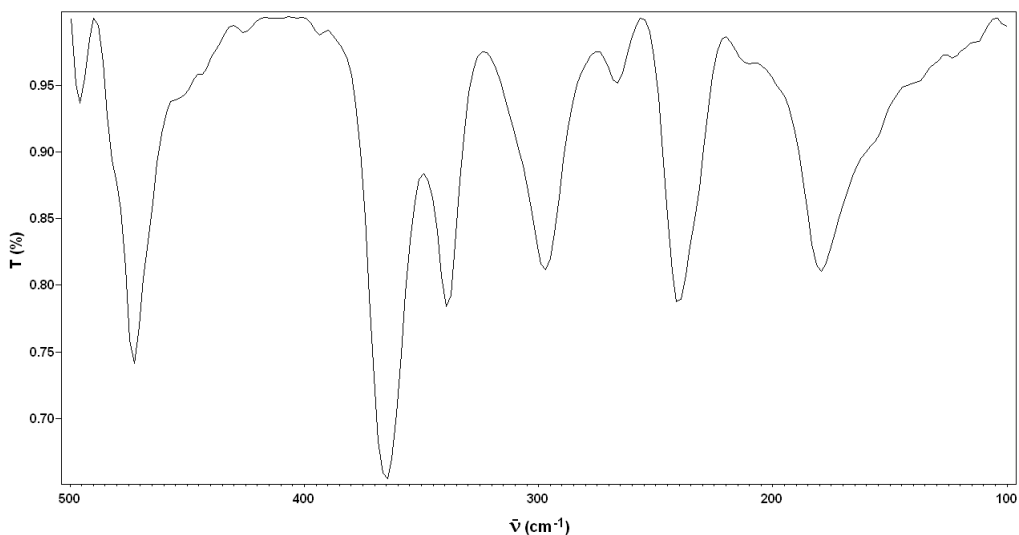


Figura A2.52- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[Ga(HSSC)_2]NO_3 \cdot MeOH$.

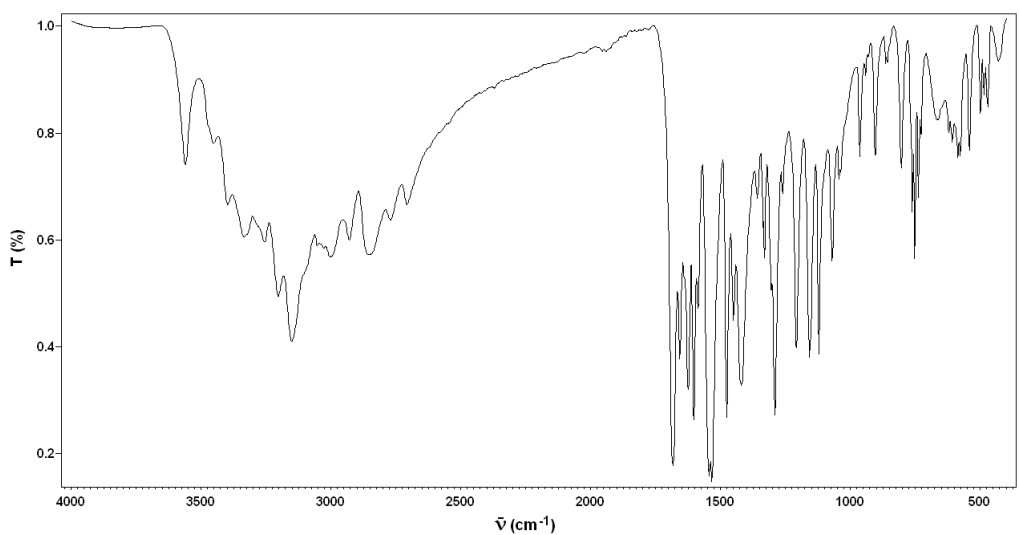


Figura A2.53- Espectro de infrarrojo del complejo $[Ga(HSSC)_2]Cl \cdot H_2O$.

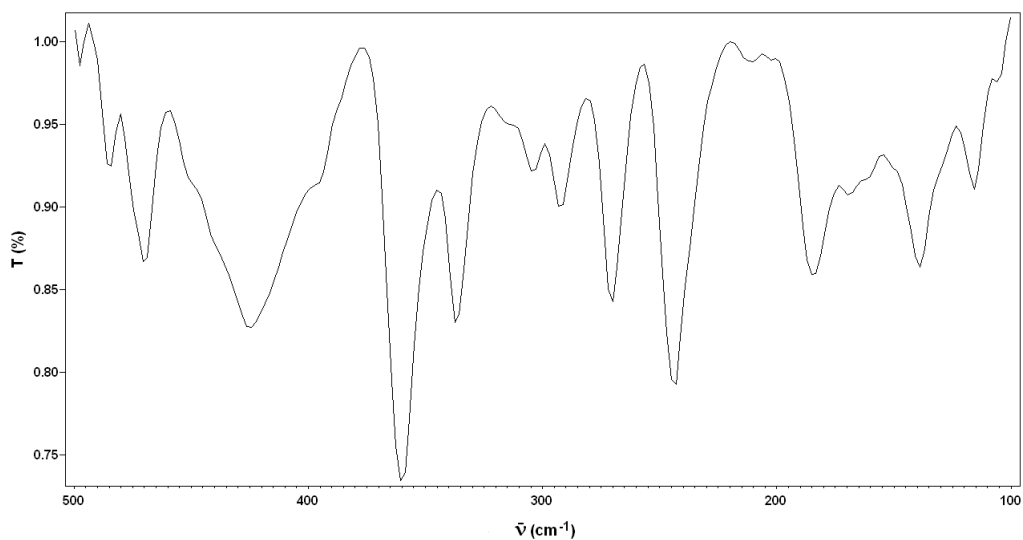


Figura A2.54- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[Ga(HSSC)_2]Cl \cdot H_2O$.

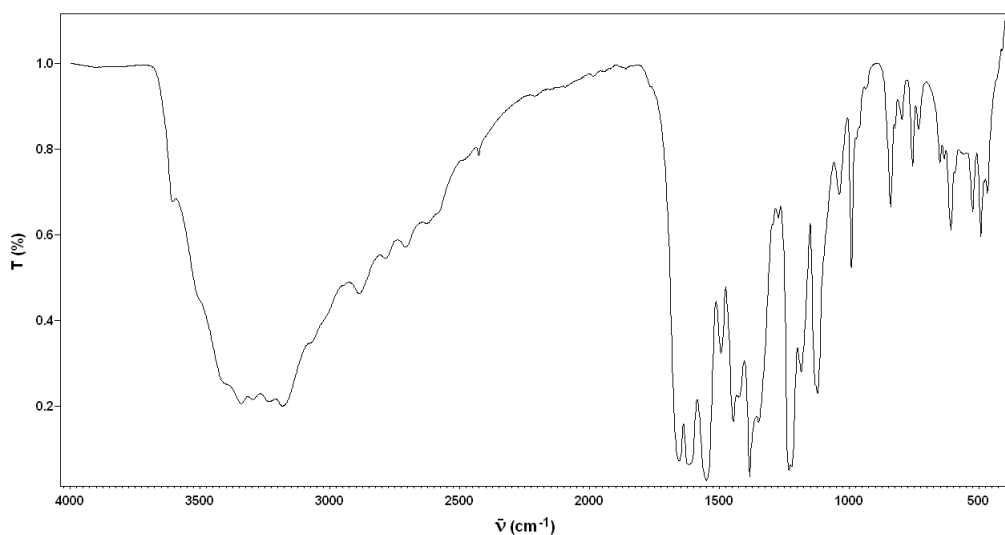


Figura A2.55- Espectro de infrarrojo del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$.

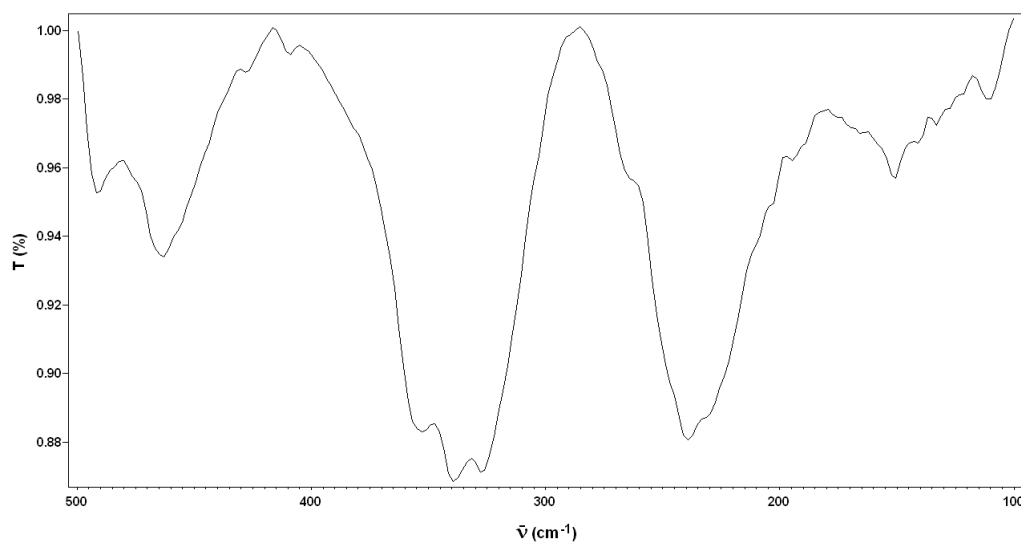


Figura A2.56- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$.

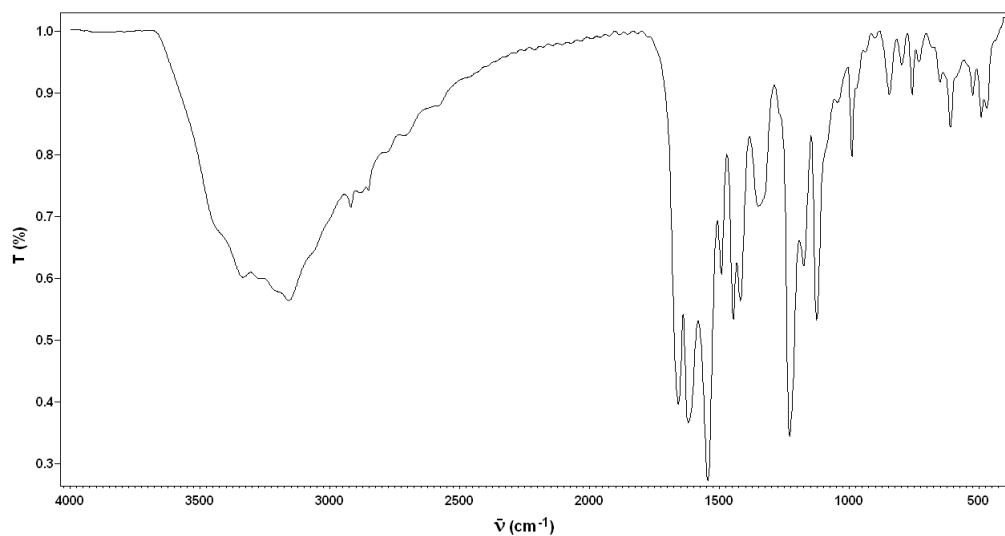


Figura A2.57- Espectro de infrarrojo del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

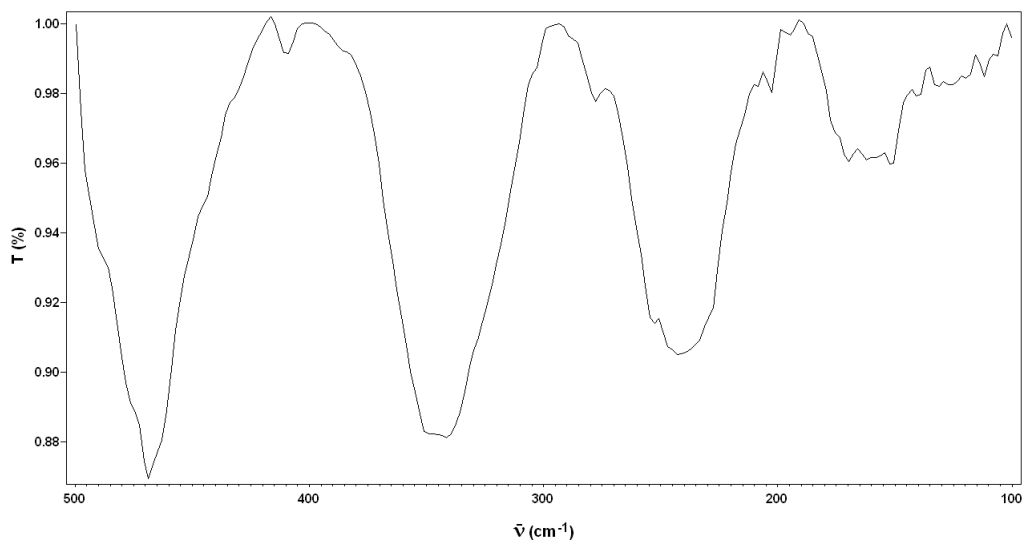


Figura A2.58- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

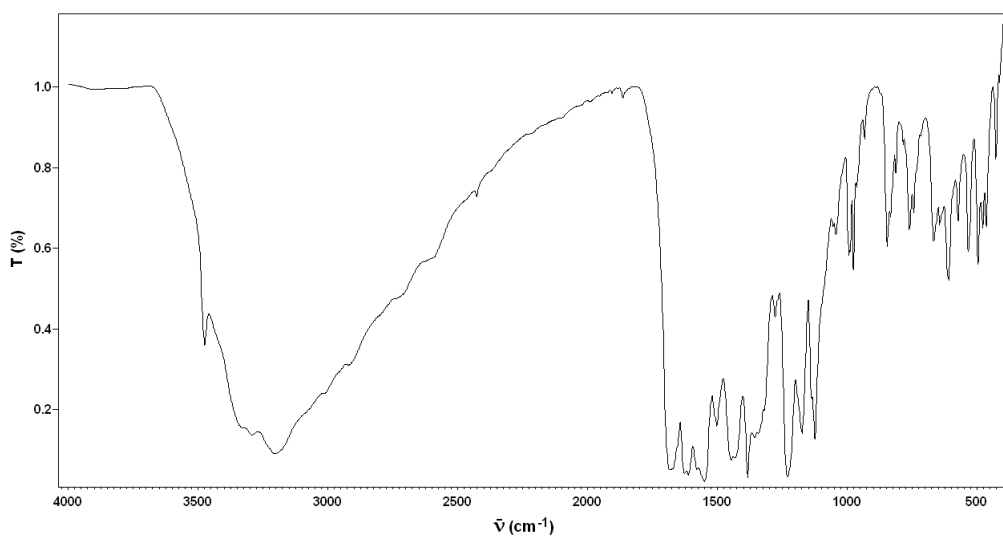


Figura A2.59- Espectro de infrarrojo del complejo $\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})(\text{HXSSC})$.

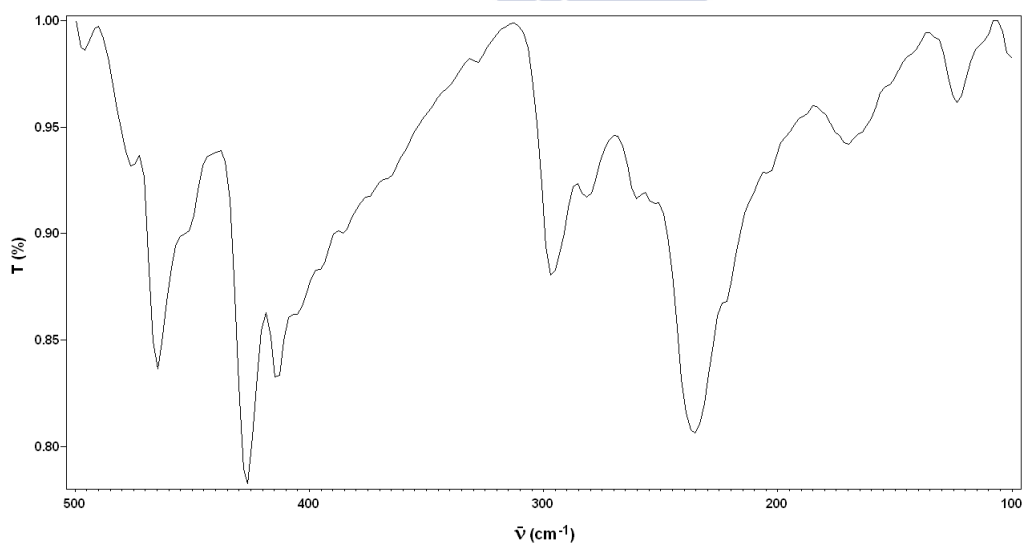


Figura A2.60- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})(\text{HXSSC})$.

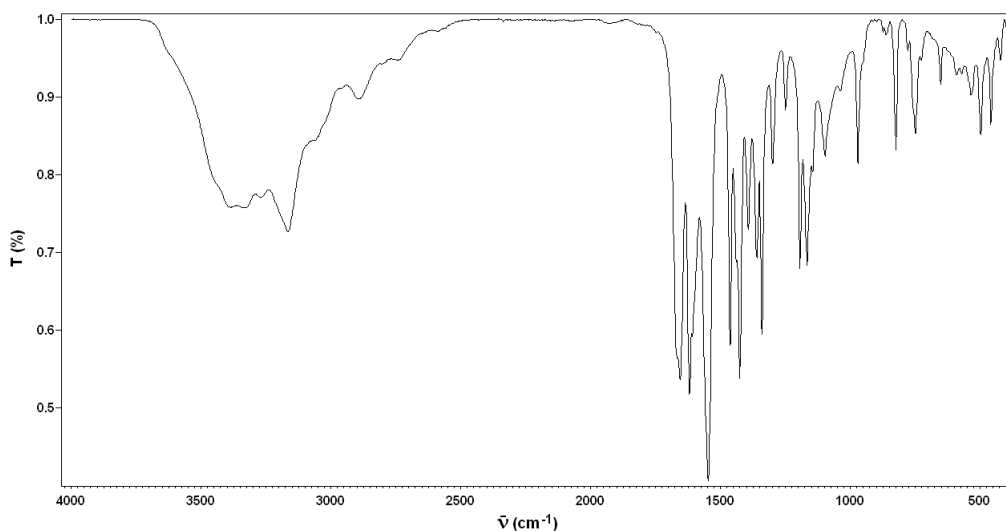


Figura A2.61- Espectro de infrarrojo del complejo $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

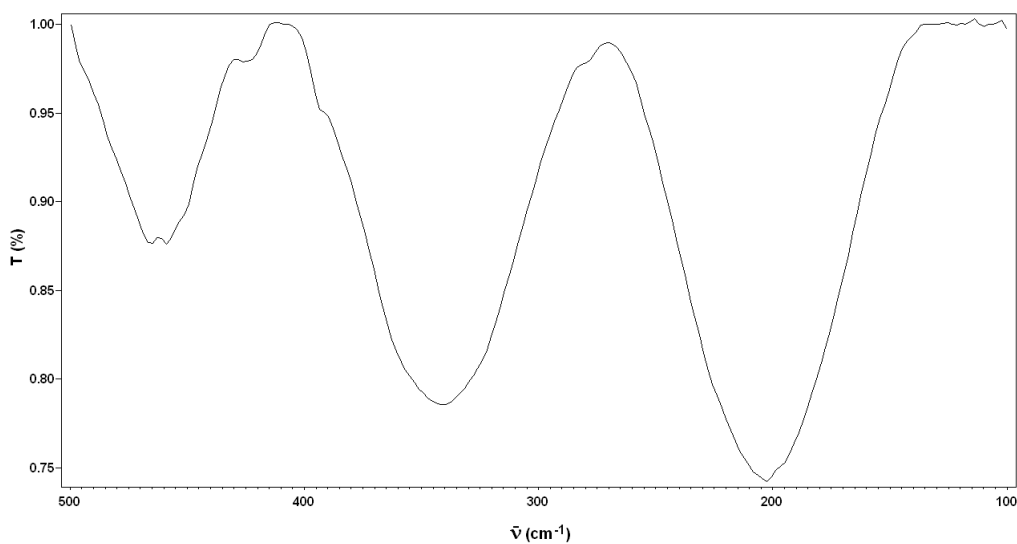


Figura A2.62- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

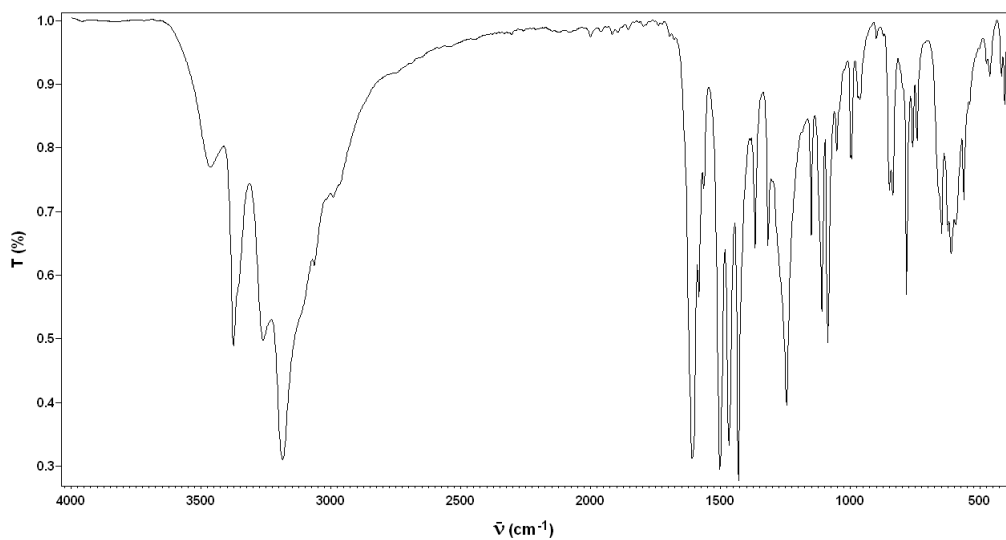


Figura A2.63- Espectro de infrarrojo del ligando HAPTSC.

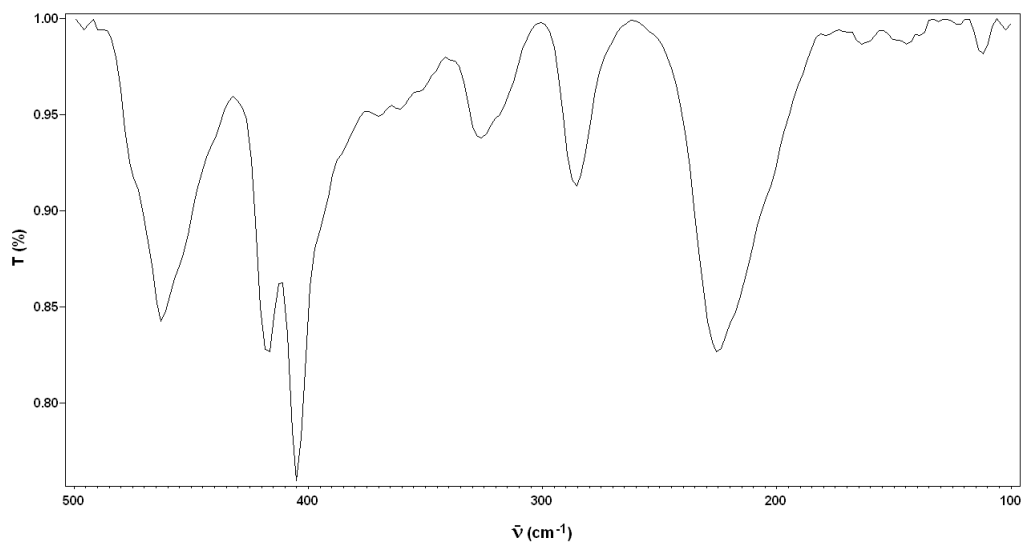


Figura A2.64- Espectro de infrarrojo lejano del ligando HAPTSC.

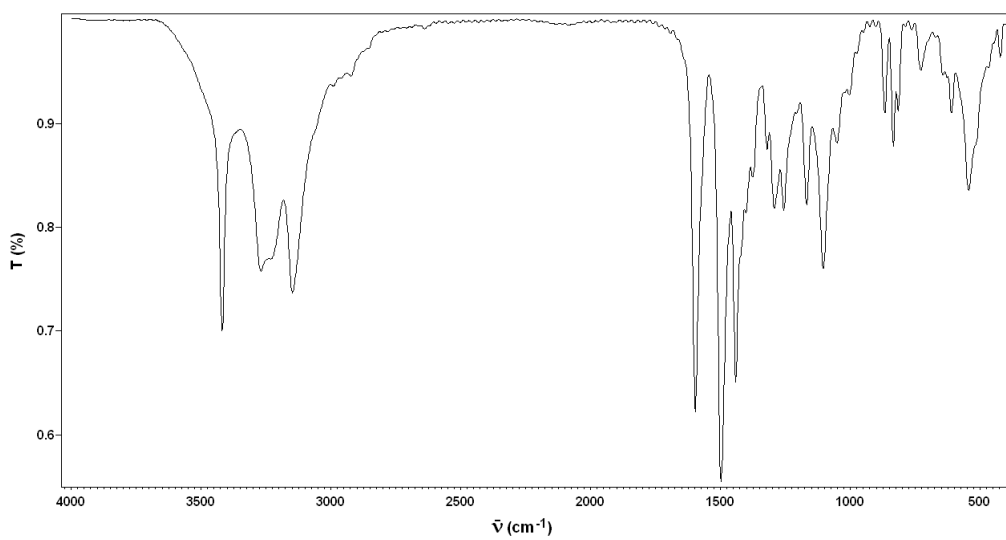


Figura A2.65- Espectro de infrarrojo del ligando H₂DAPTSC.

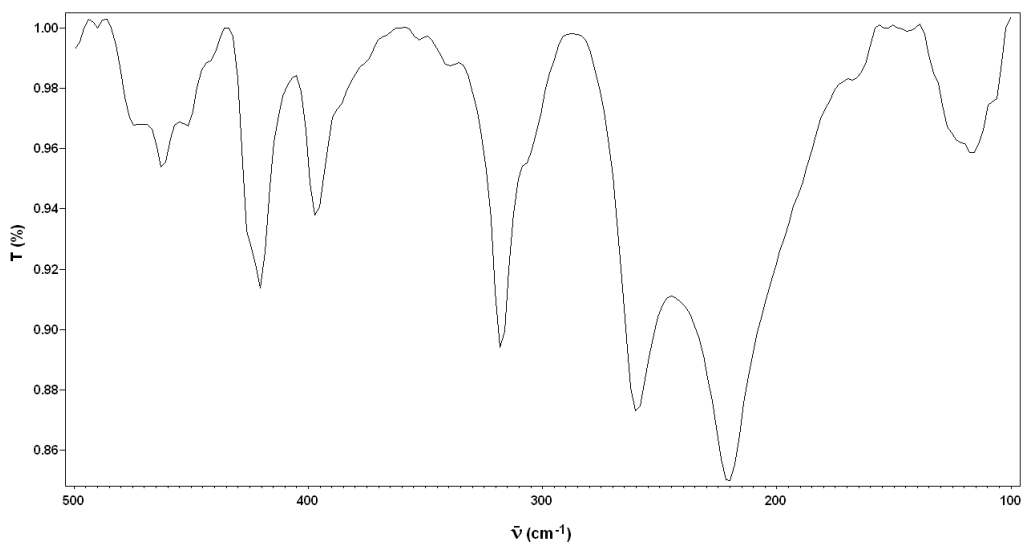


Figura A2.66- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂DAPTSC.

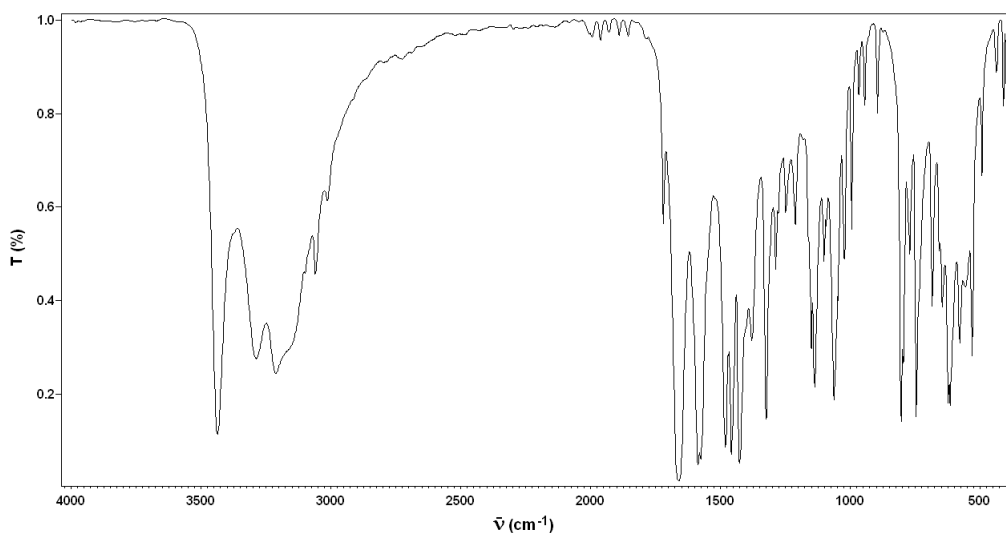


Figura A2.67- Espectro de infrarrojo del ligando H₂BIPSC.

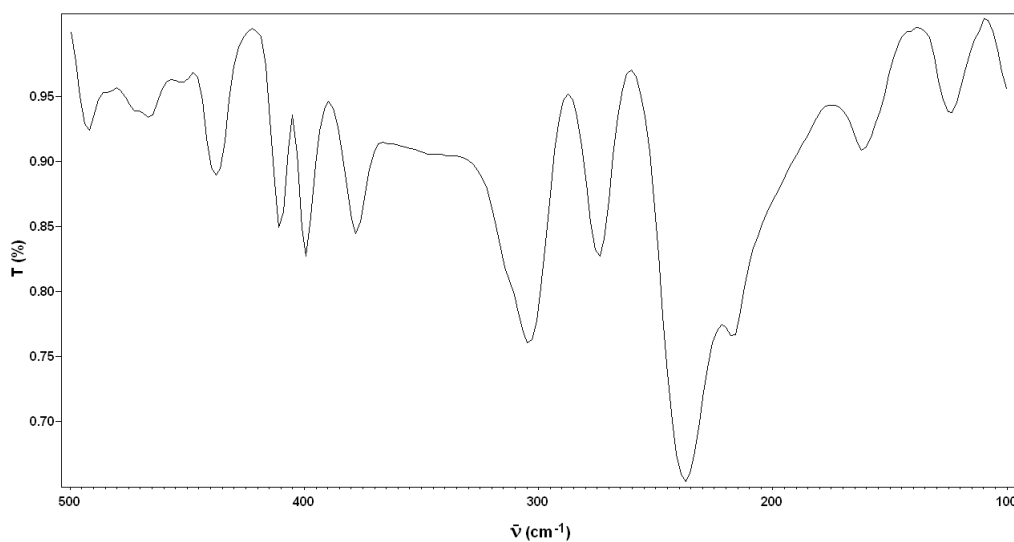


Figura A2.68- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂BIPSC.

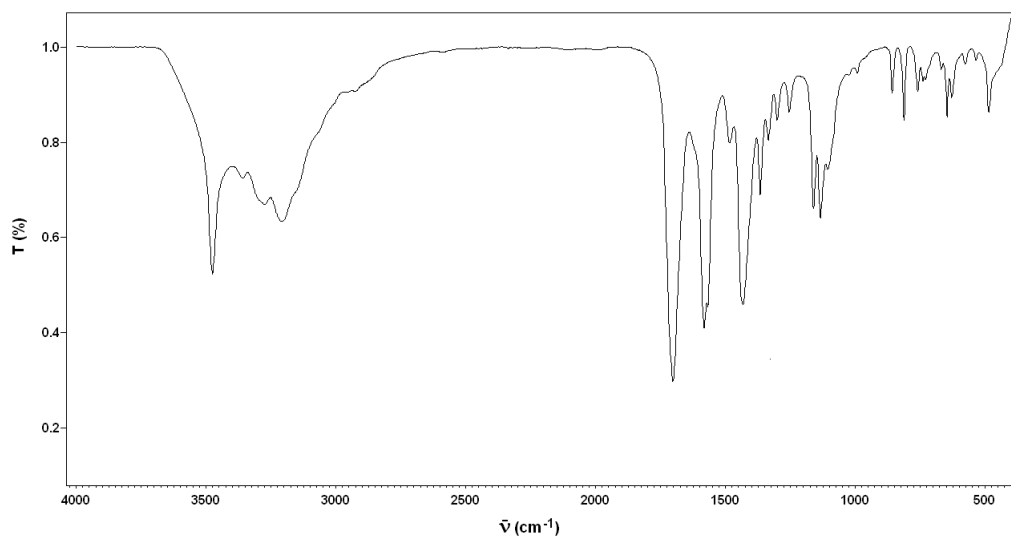


Figura A2.69- Espectro de infrarrojo del ligando H₂DAPSC.

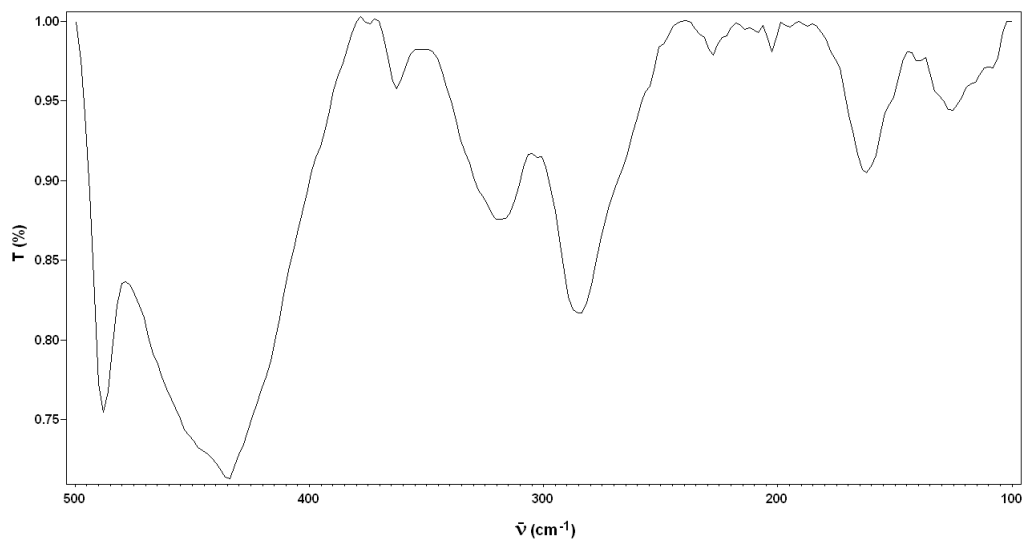


Figura A2.70- Espectro de infrarrojo lejano del ligando H₂DAPSC.

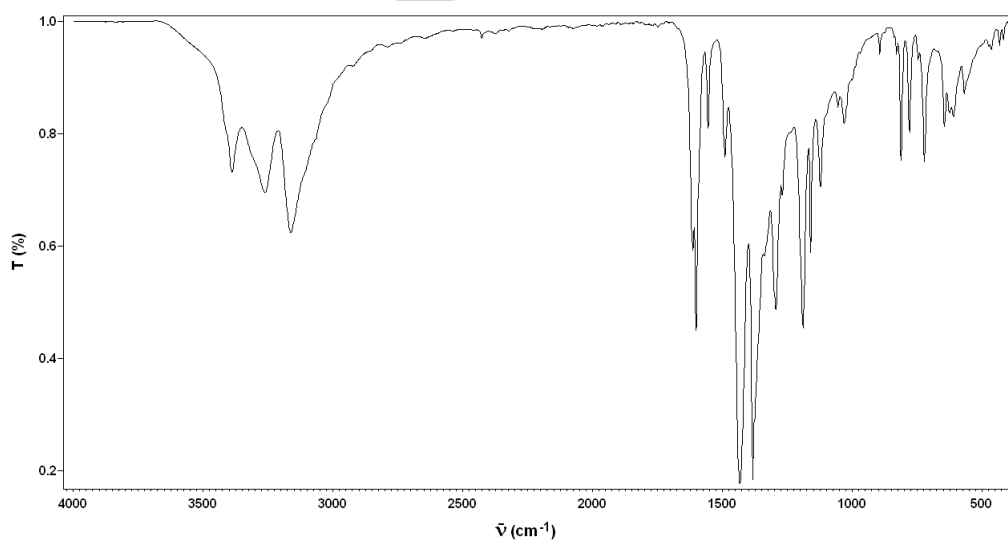


Figura A2.71- Espectro de infrarrojo del complejo [Ga(APTSC)₂]NO₃.

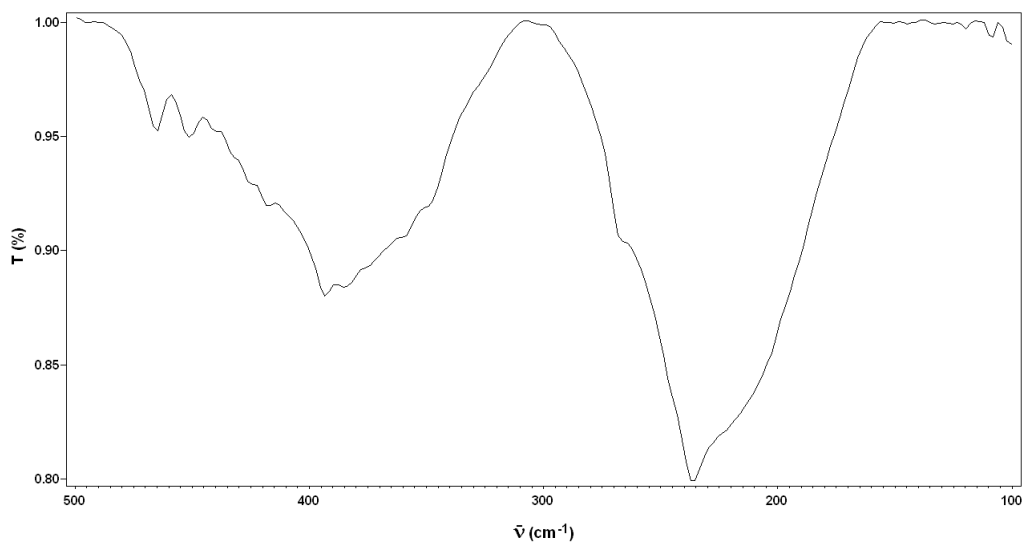


Figura A2.72- Espectro de infrarrojo lejano del complejo [Ga(APTSC)₂]NO₃.

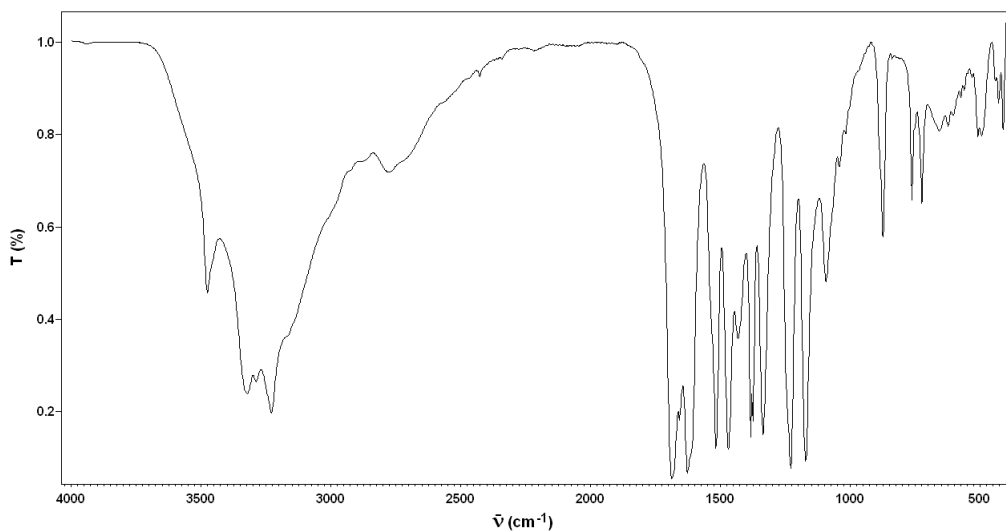


Figura A2.73- Espectro de infrarrojo del complejo $[Ga(APTSC)Cl_2]$.

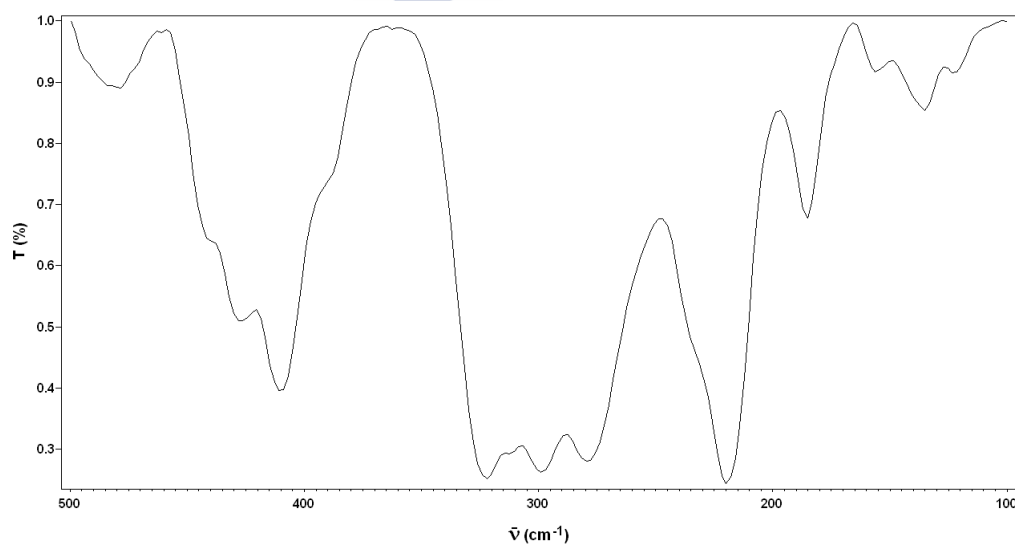


Figura A2.74- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[Ga(APTSC)Cl_2]$.

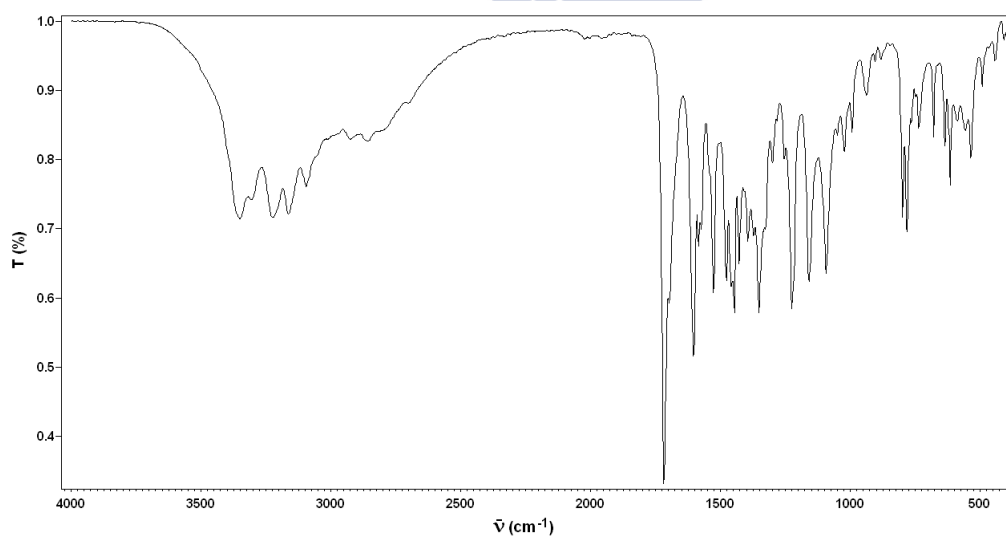


Figura A2.75- Espectro de infrarrojo del compuesto $(H_2BIPSC)[GaCl_4]Cl$.

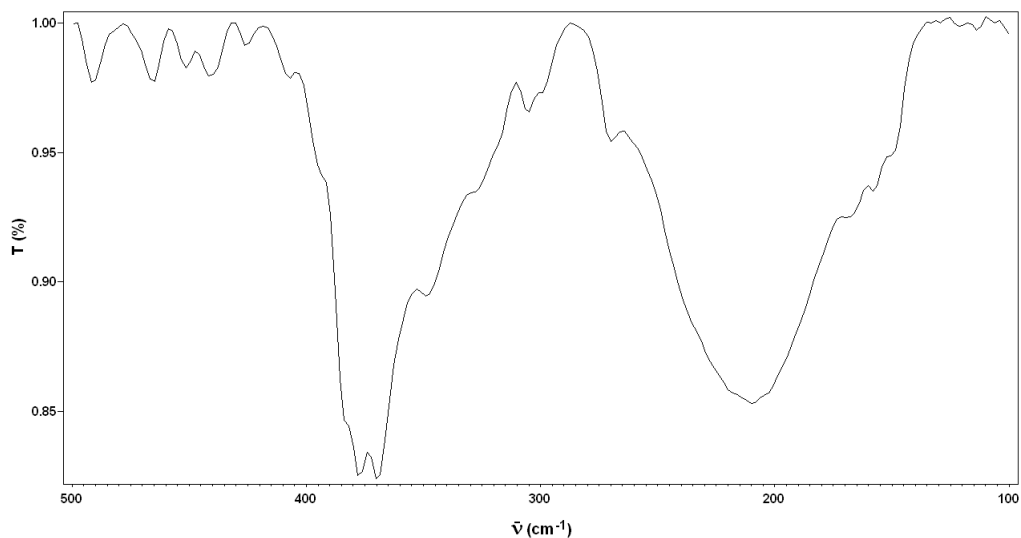


Figura A2.76- Espectro de infrarrojo lejano del compuesto $(\text{H}_2\text{BIPSC})[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$.

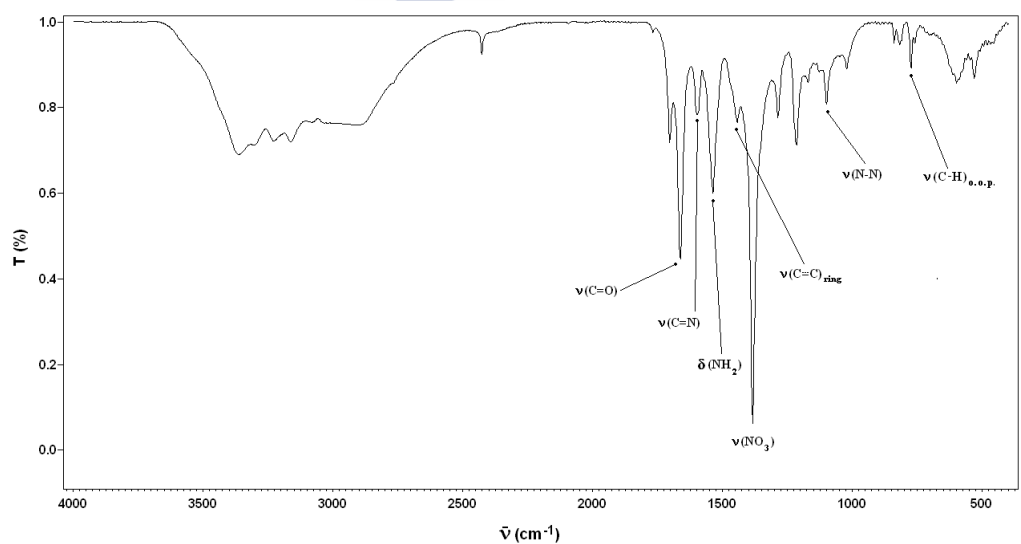


Figura A2.77- Espectro de infrarrojo del complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

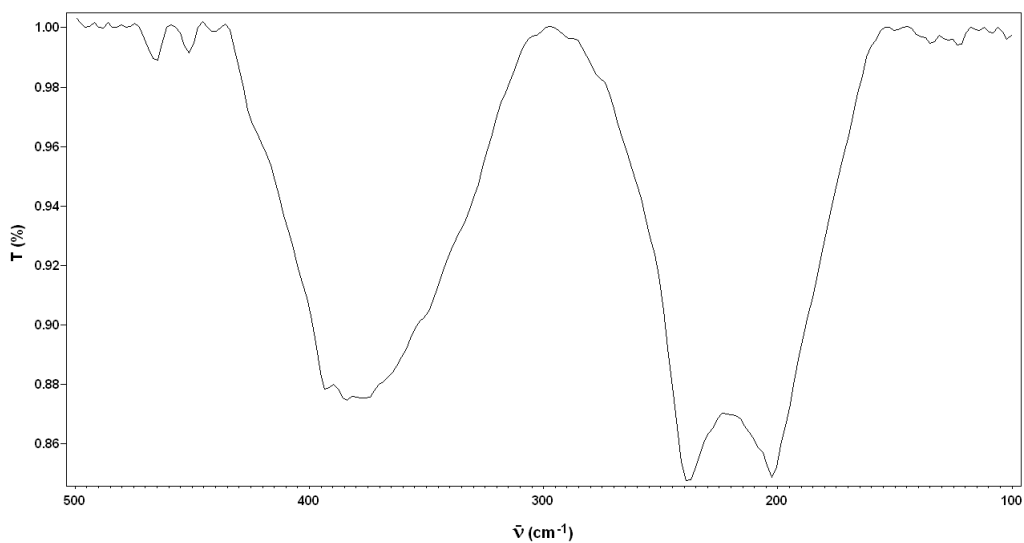


Figura A2.78- Espectro de infrarrojo lejano del complejo $[\text{Ga}(\text{HDAPSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

APÉNDICE 3 – ESPECTROS DE RMN DE ^1H Y ^{13}C



A3.1 – Espectros de RMN de ^1H de los ligandos y complejos recogidos en está memoria.

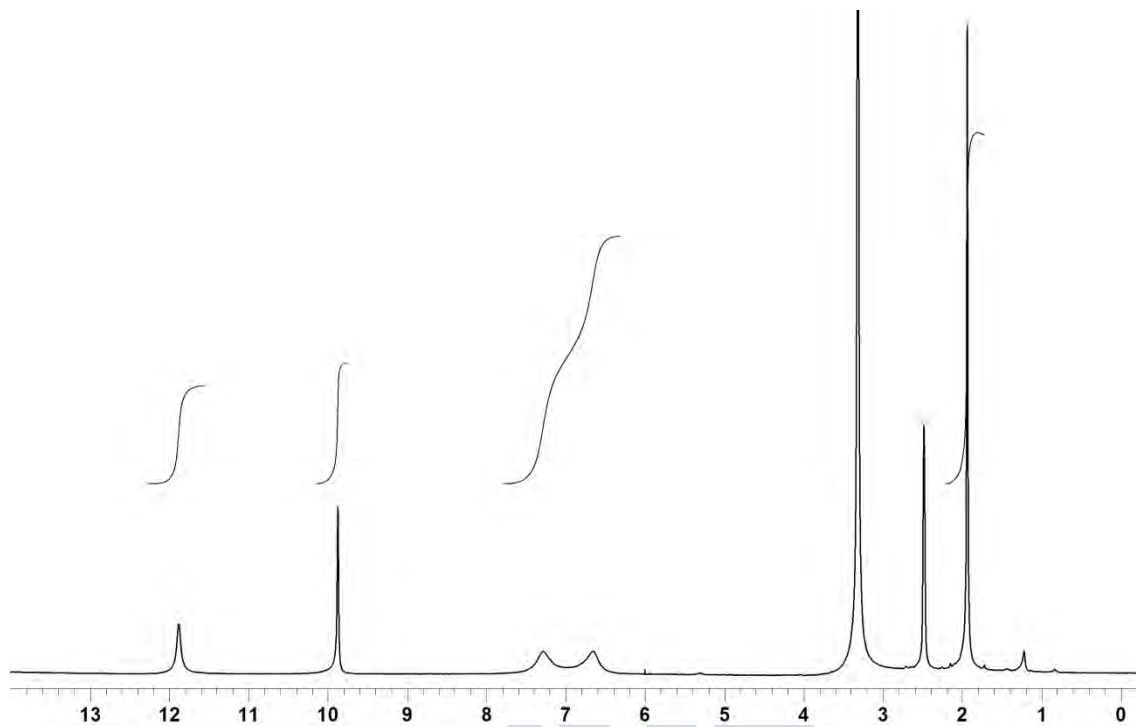


Figura A3.1.1- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_2PSC .

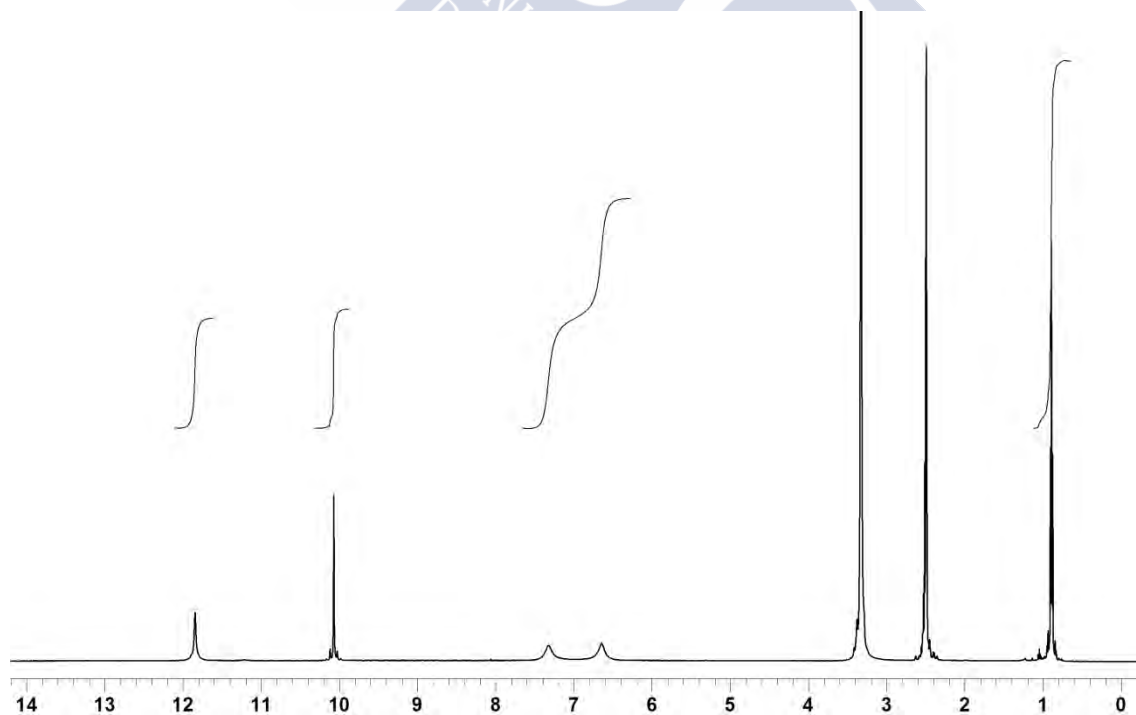


Figura A3.1.2- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_2CBSC .

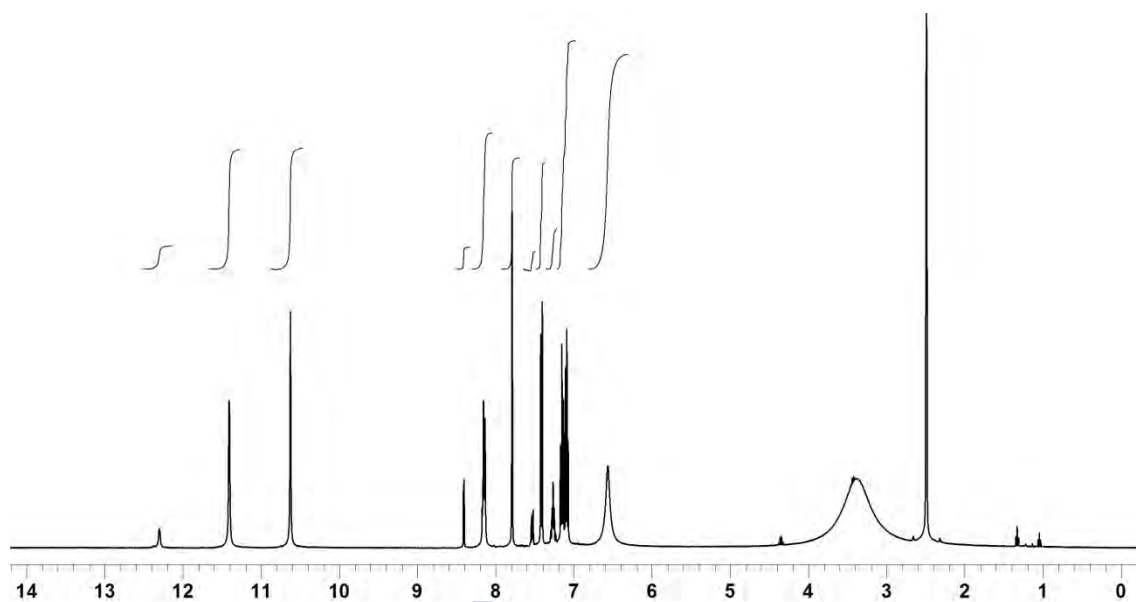


Figura A3.1.3- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_3INSC .

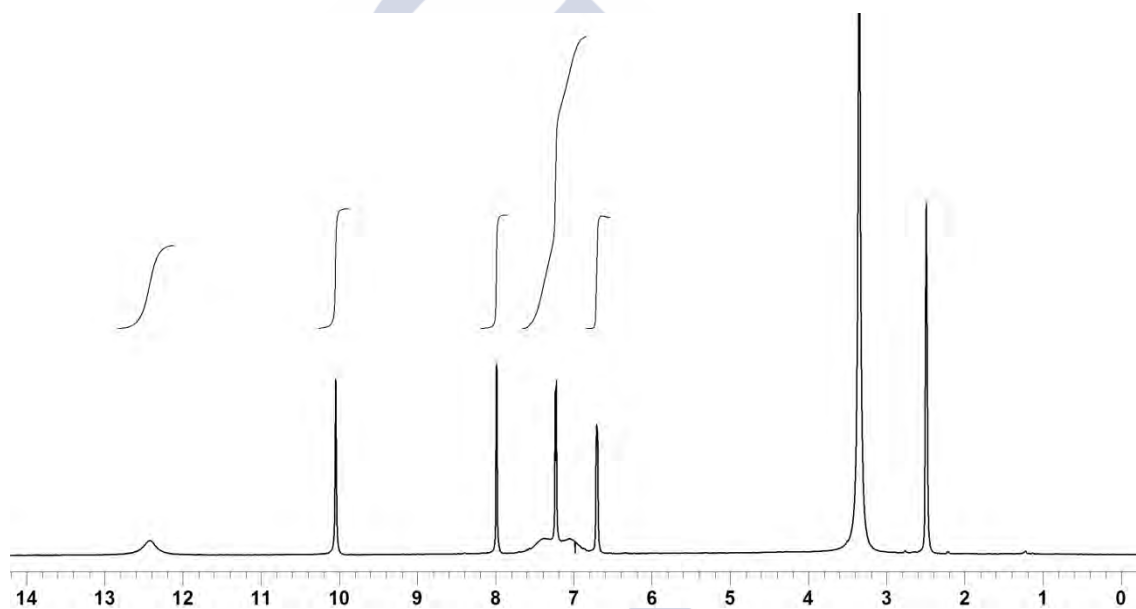


Figura A3.1.4- Espectro de RMN de ^1H del ligando $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}$.

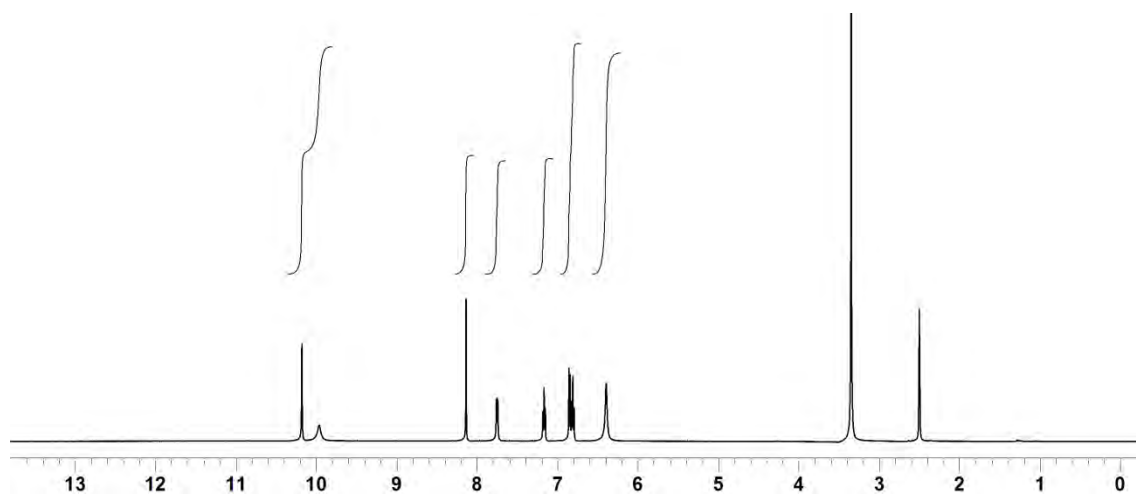


Figura A3.1.5- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_2SSC .

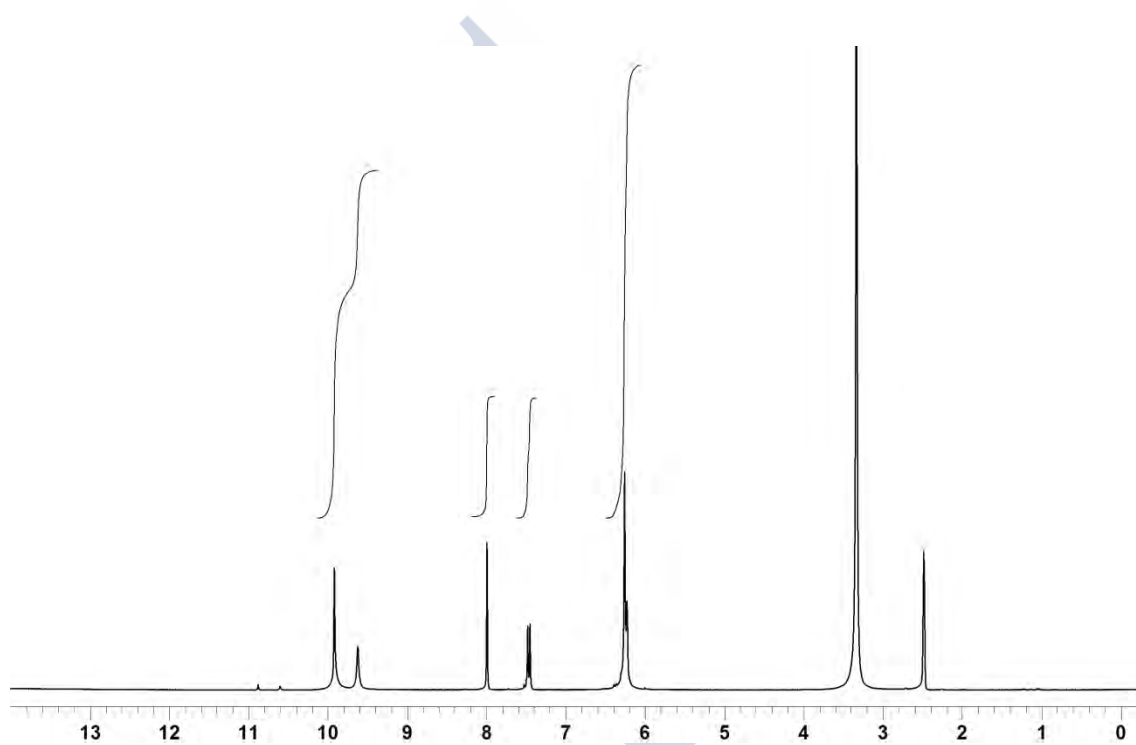


Figura A3.1.6- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_3XSSC .

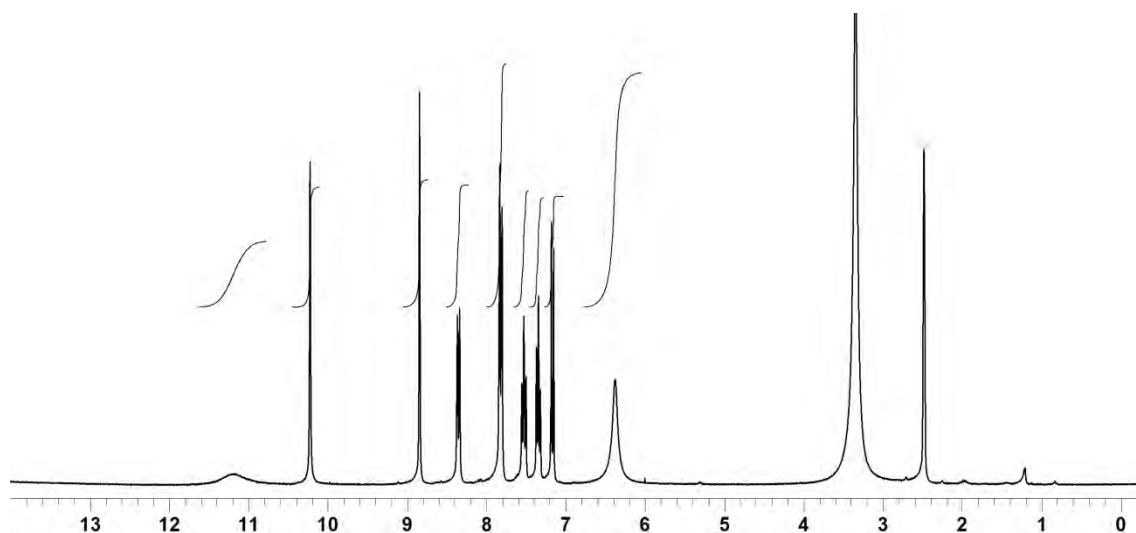


Figura A3.1.7- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_2NAFSC .

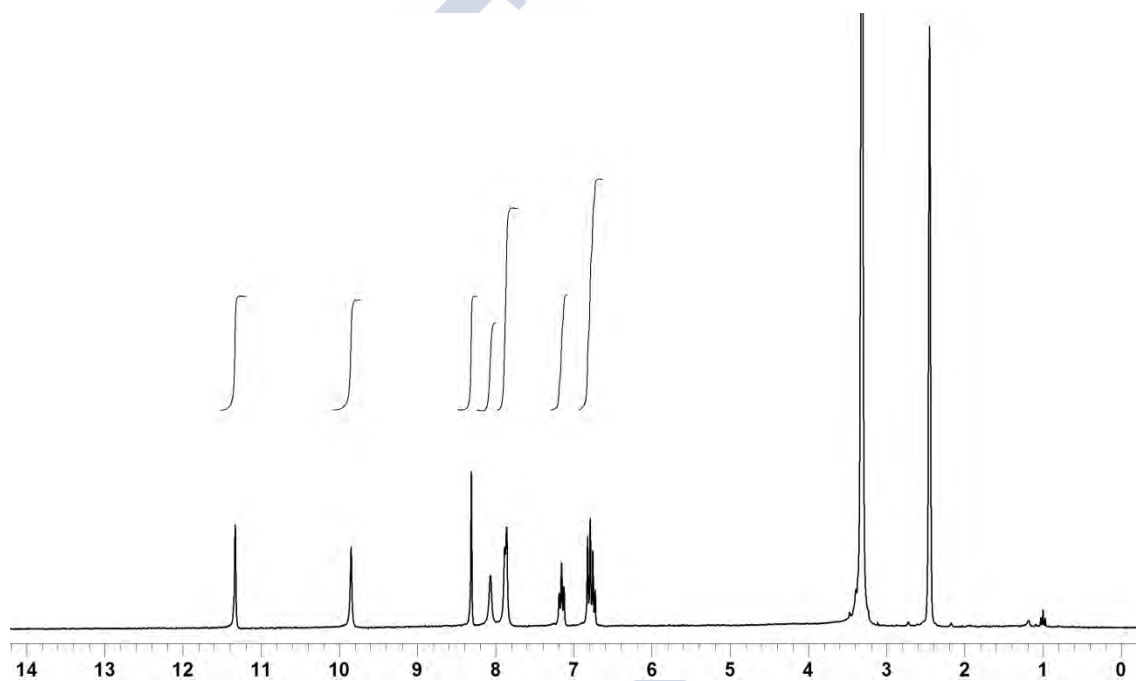


Figura A3.1.8- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_2STSC .

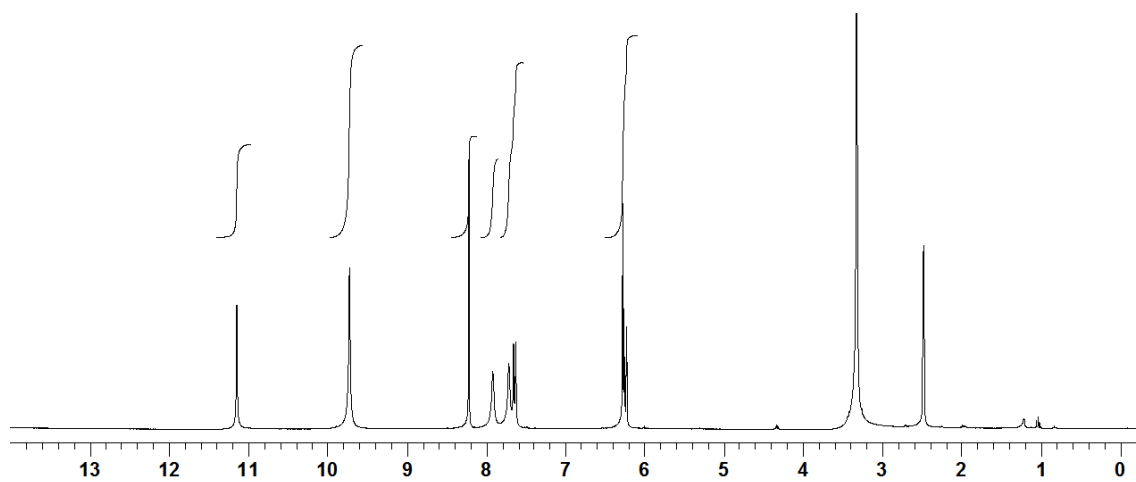


Figura A3.1.9- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_3XSTSC .

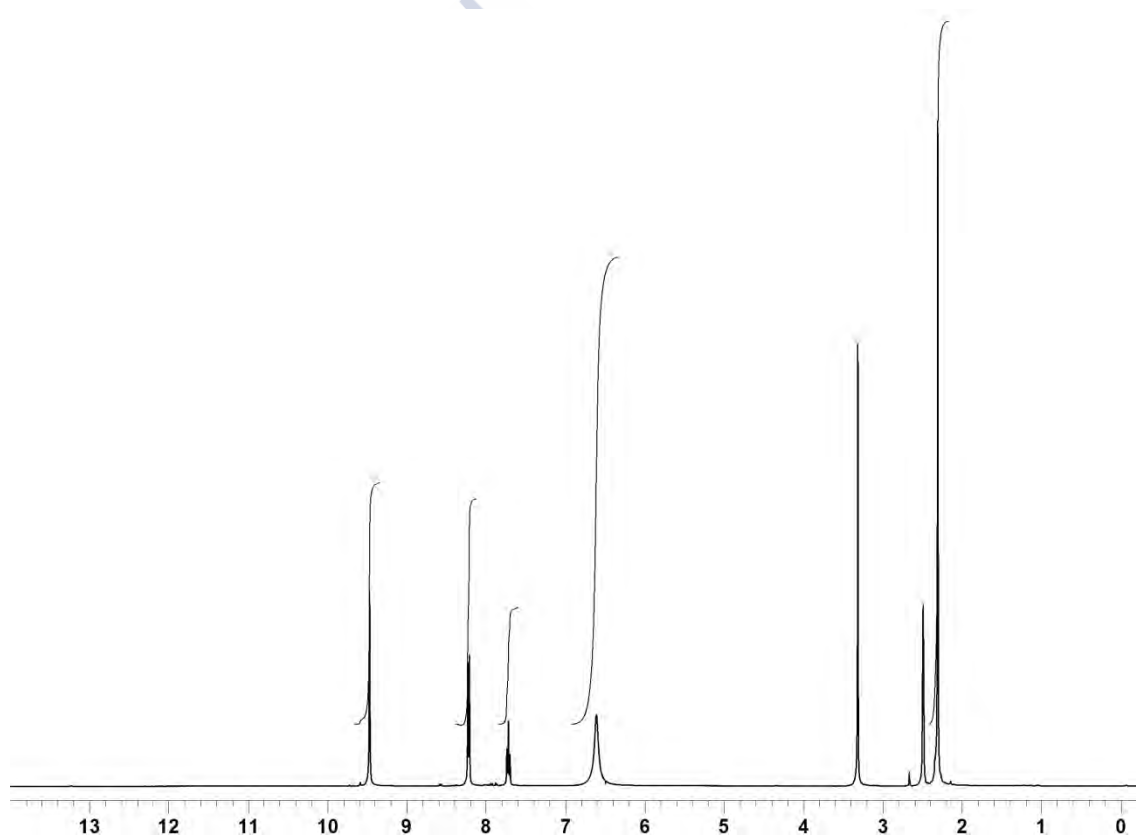


Figura A3.1.10- Espectro de RMN de ^1H del ligando H_2DAPSC .

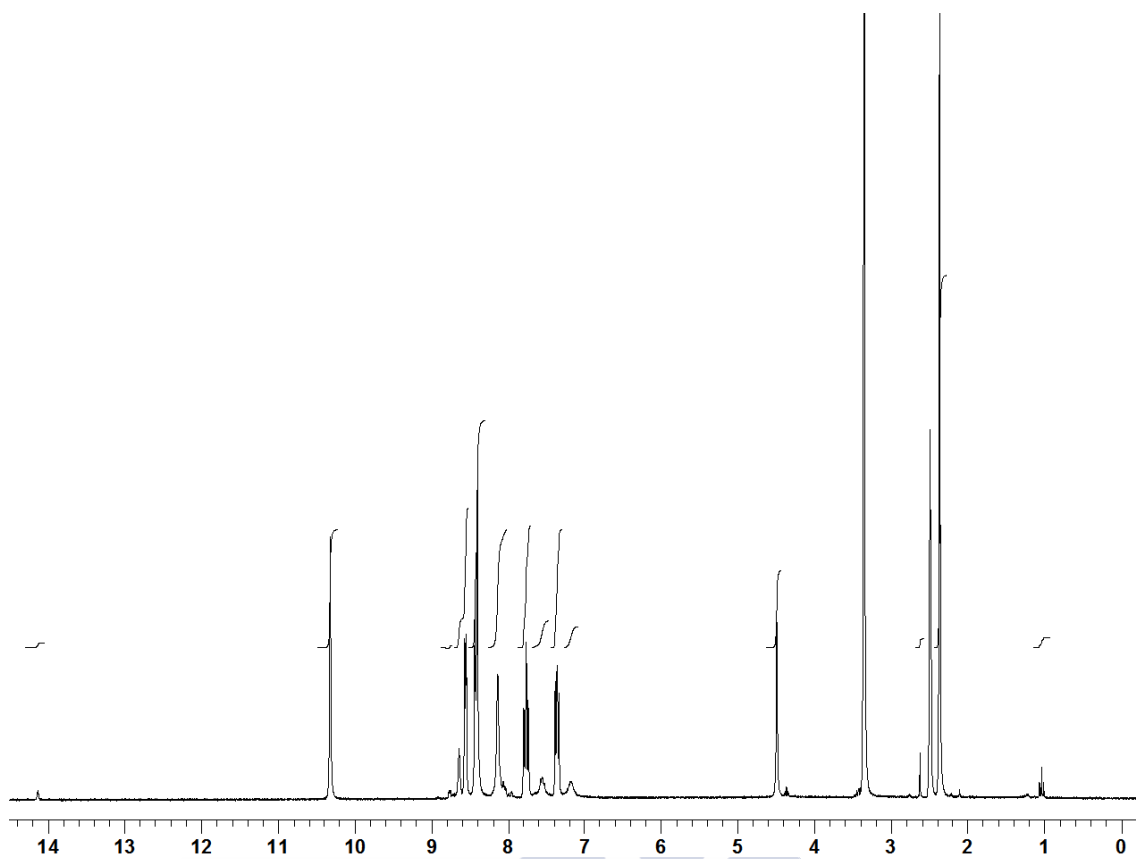


Figura A3.1.11-Espectro de RMN de ^1H del ligando HAPTSC.

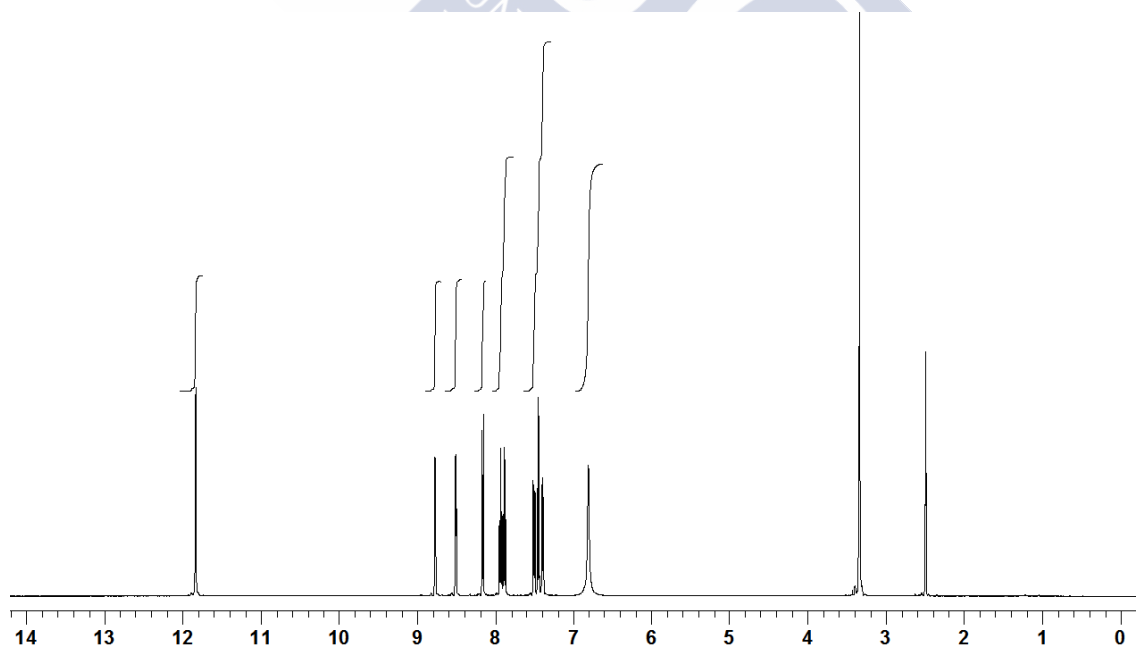


Figura A3.1.12- Espectro de RMN de ^1H del ligando HBIPSC.

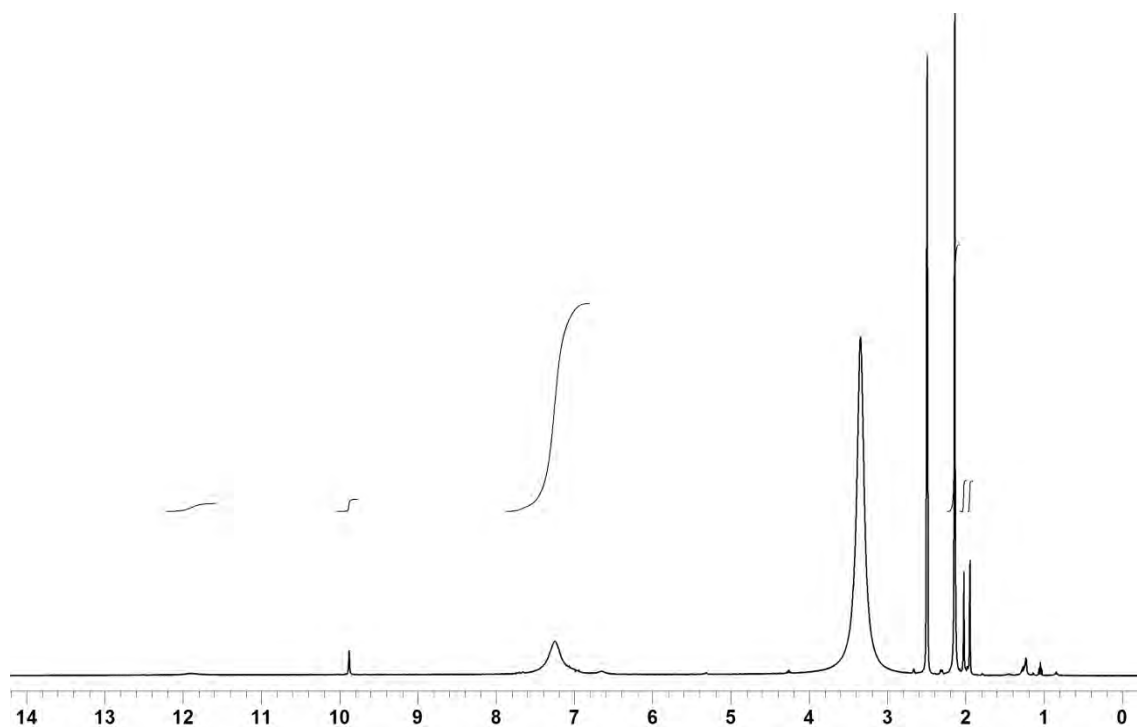


Figura A3.1.13- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{HPSC})(\text{PSC})]$.

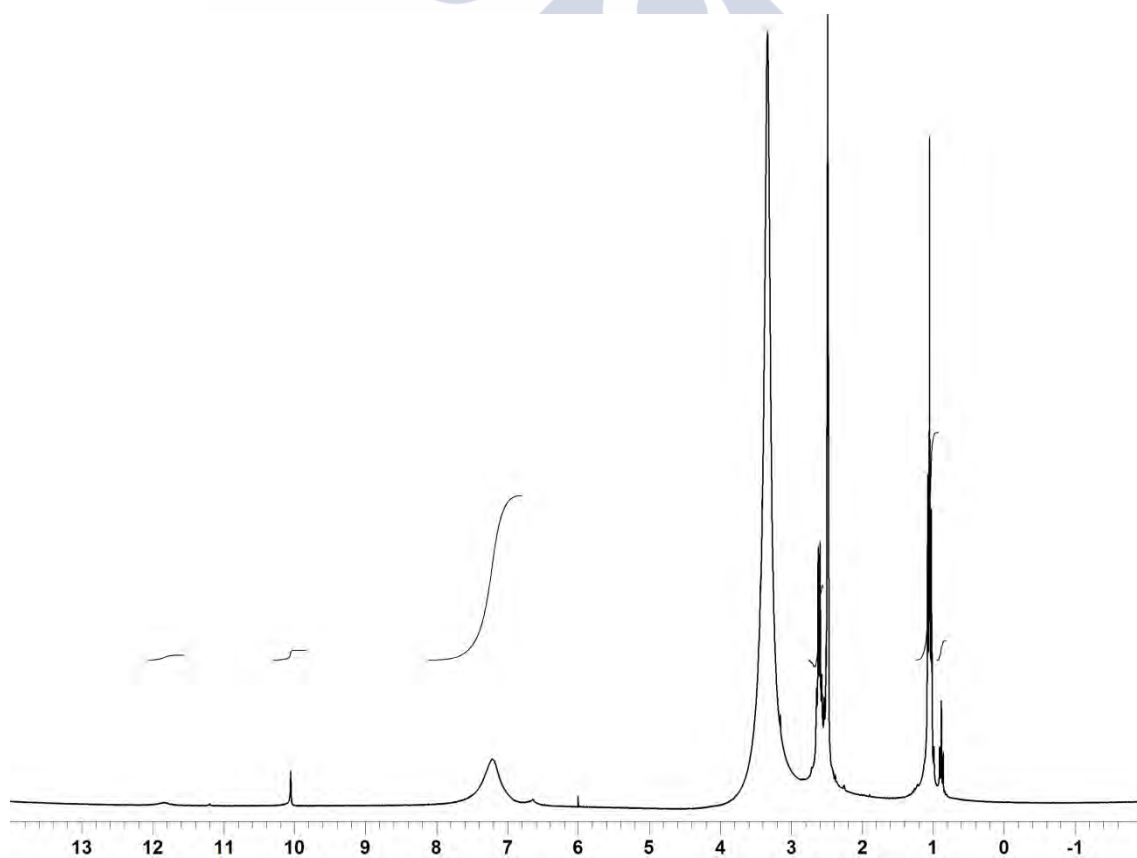


Figura A3.1.14- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$.

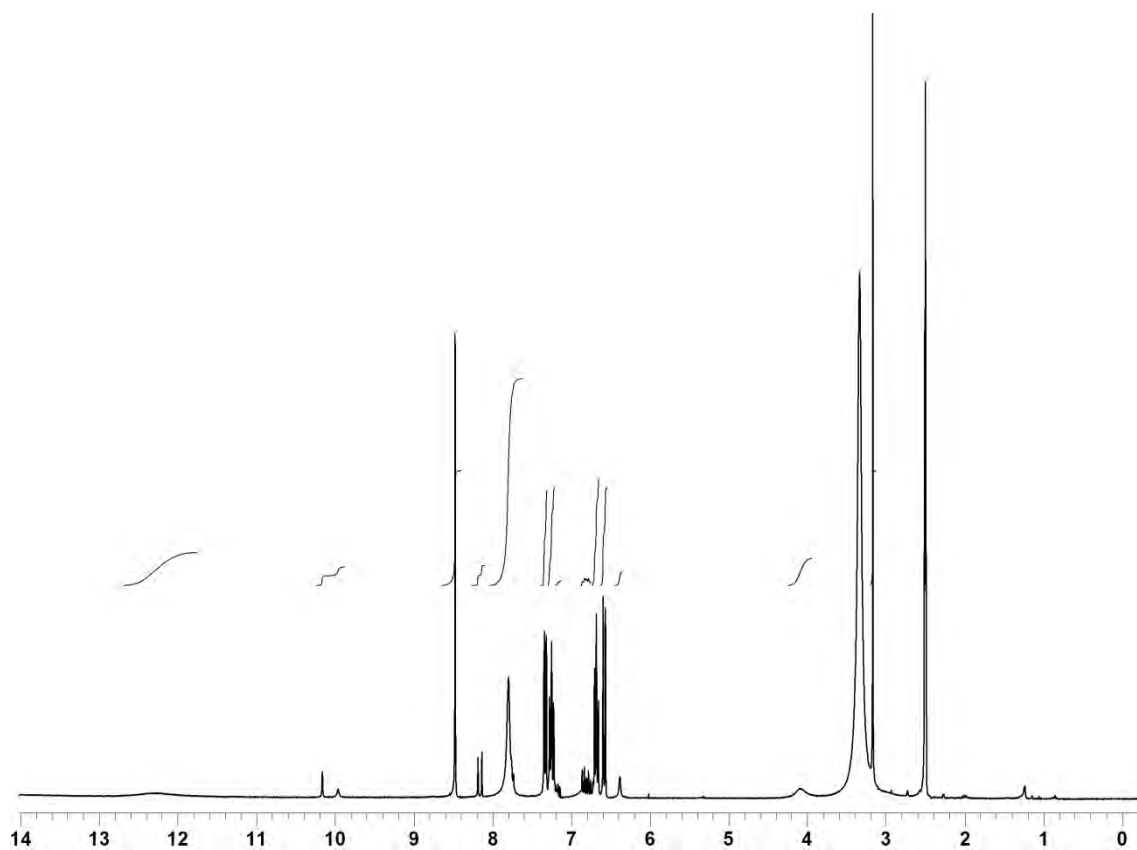


Figura A3.1.15- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$.

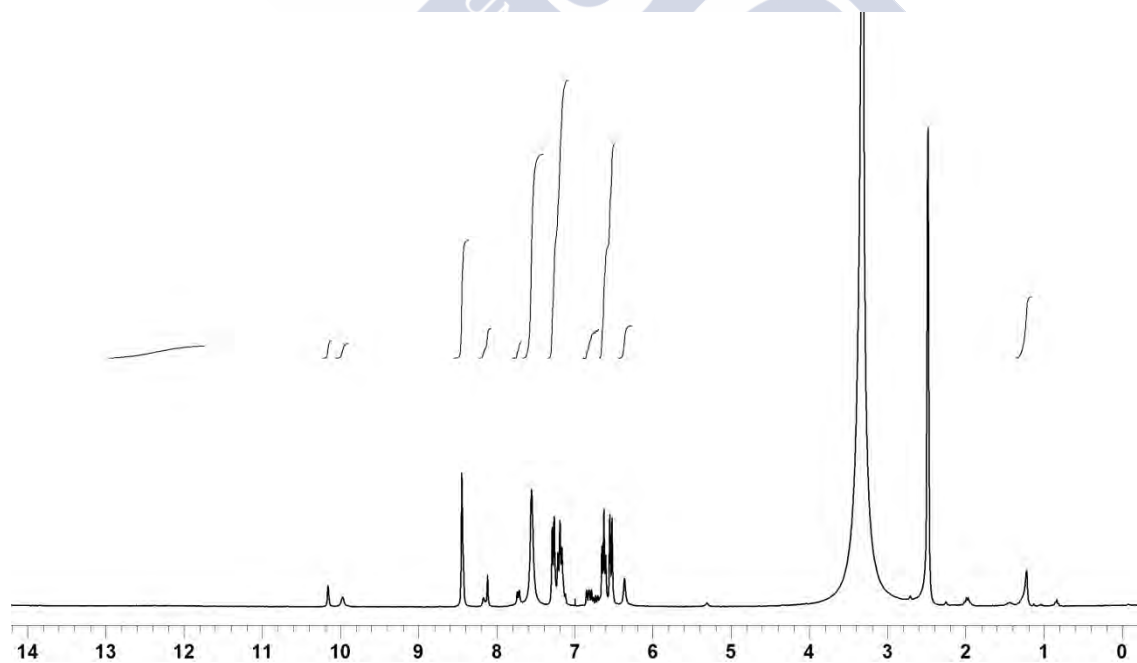


Figura A3.1.16- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

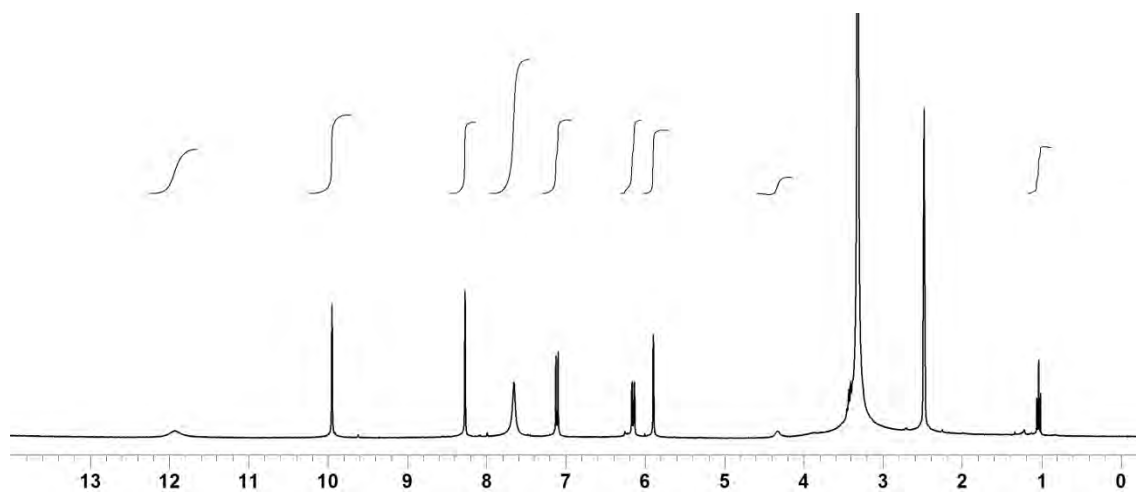


Figura A3.1.17- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH}$.

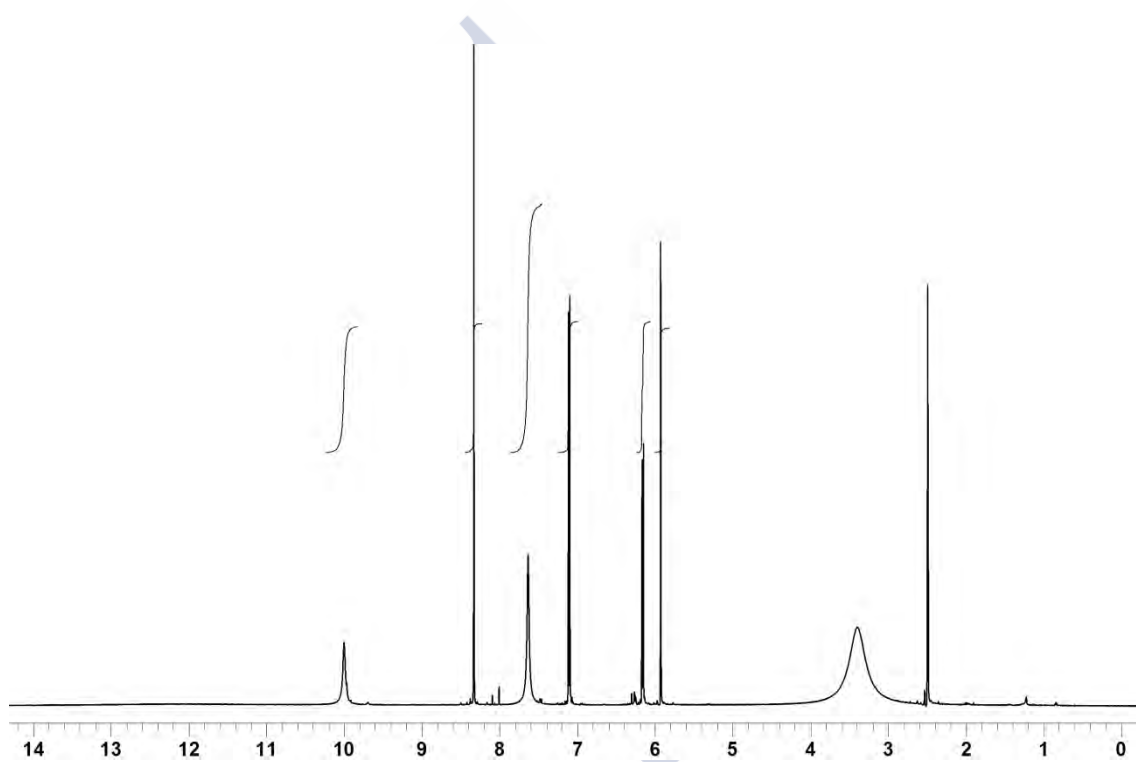


Figura A3.1.18- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

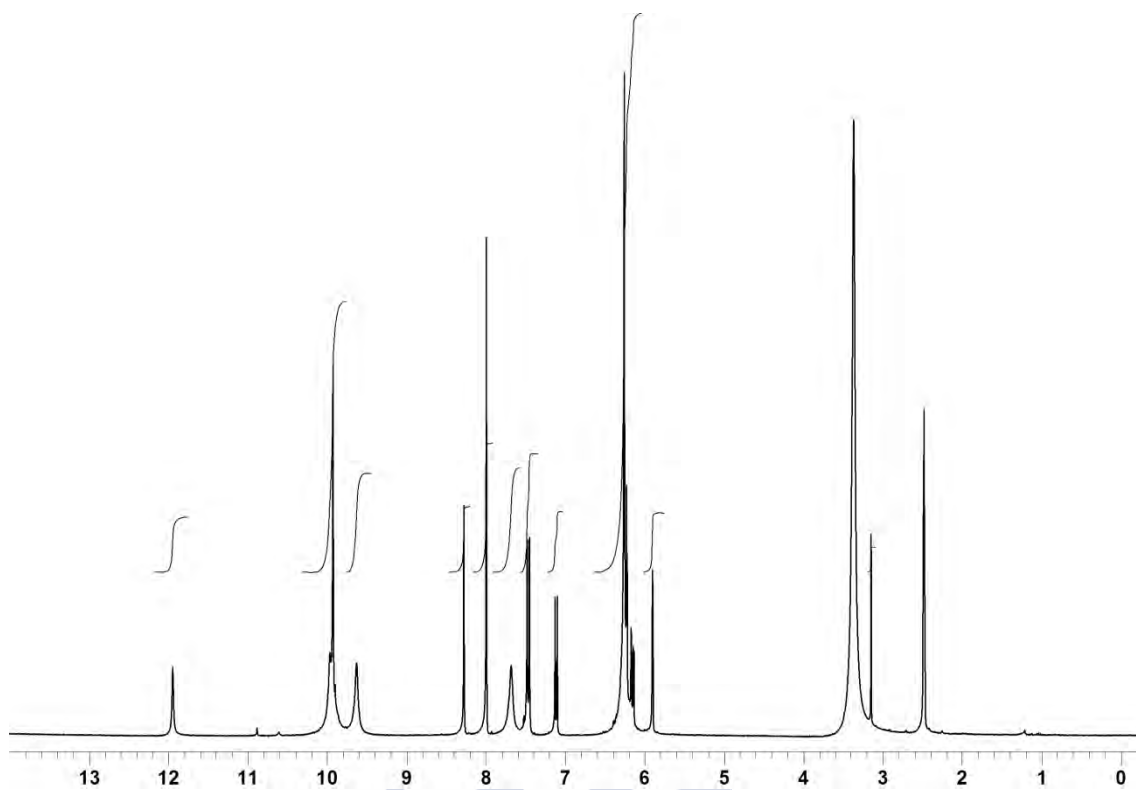


Figura A3.1.19- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})(\text{HXSSC})]$.

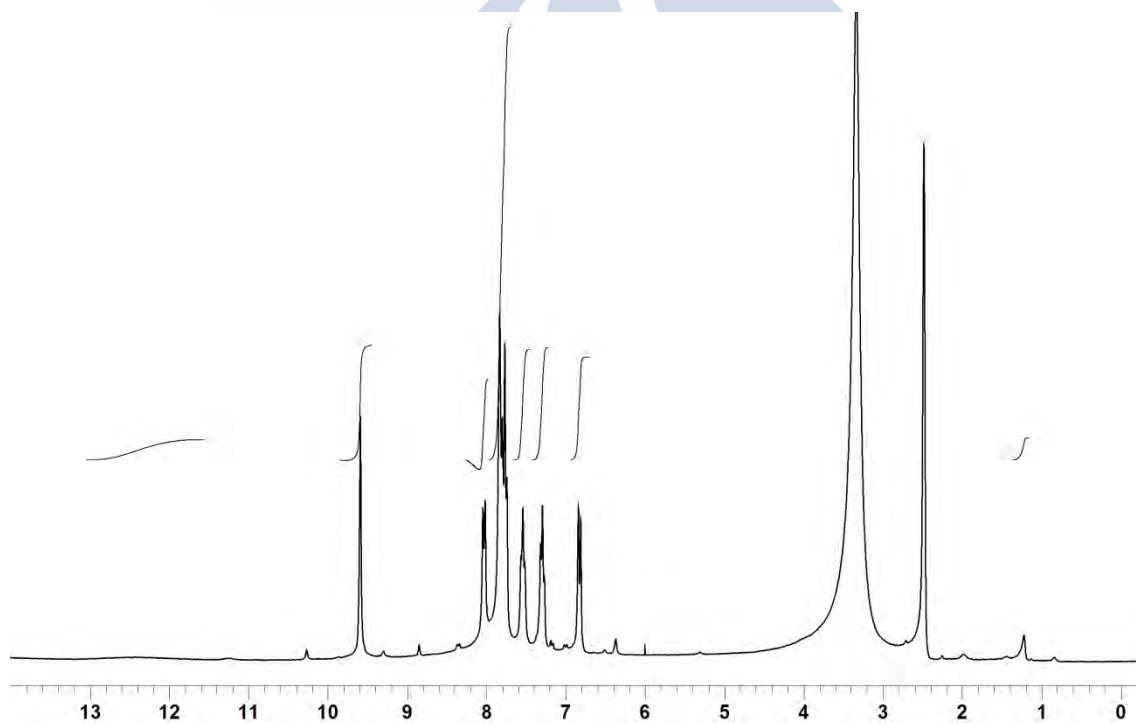


Figura A3.1.20- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

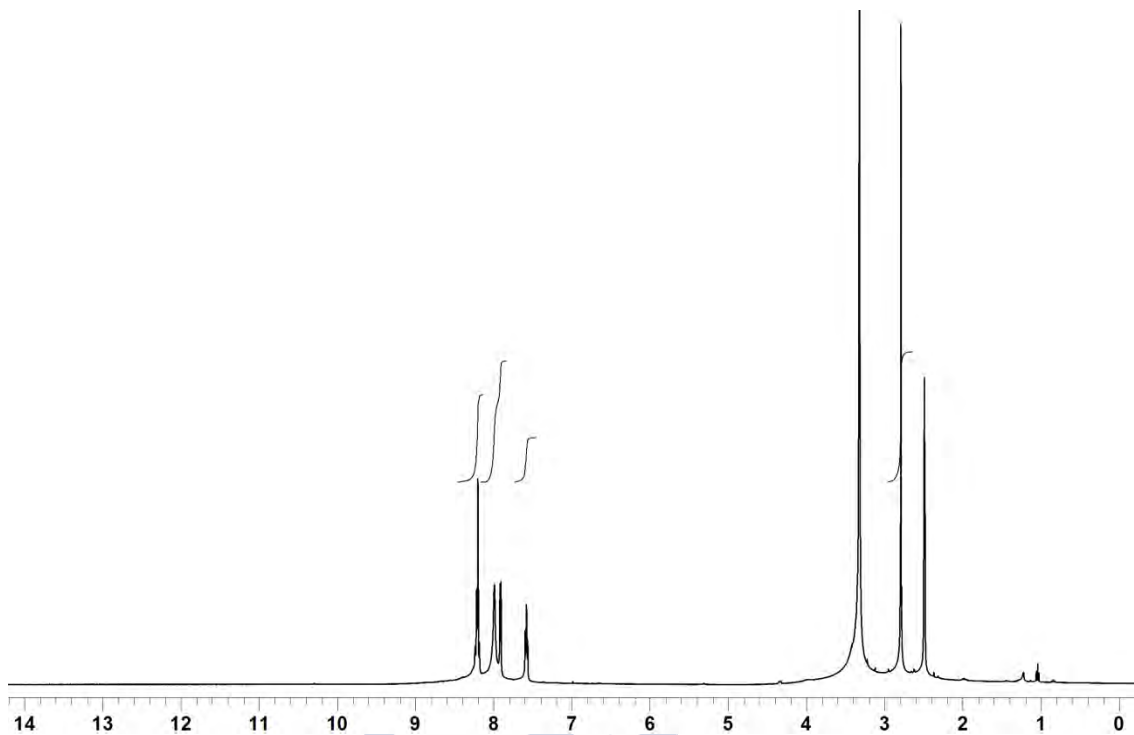


Figura A3.1.21- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$.

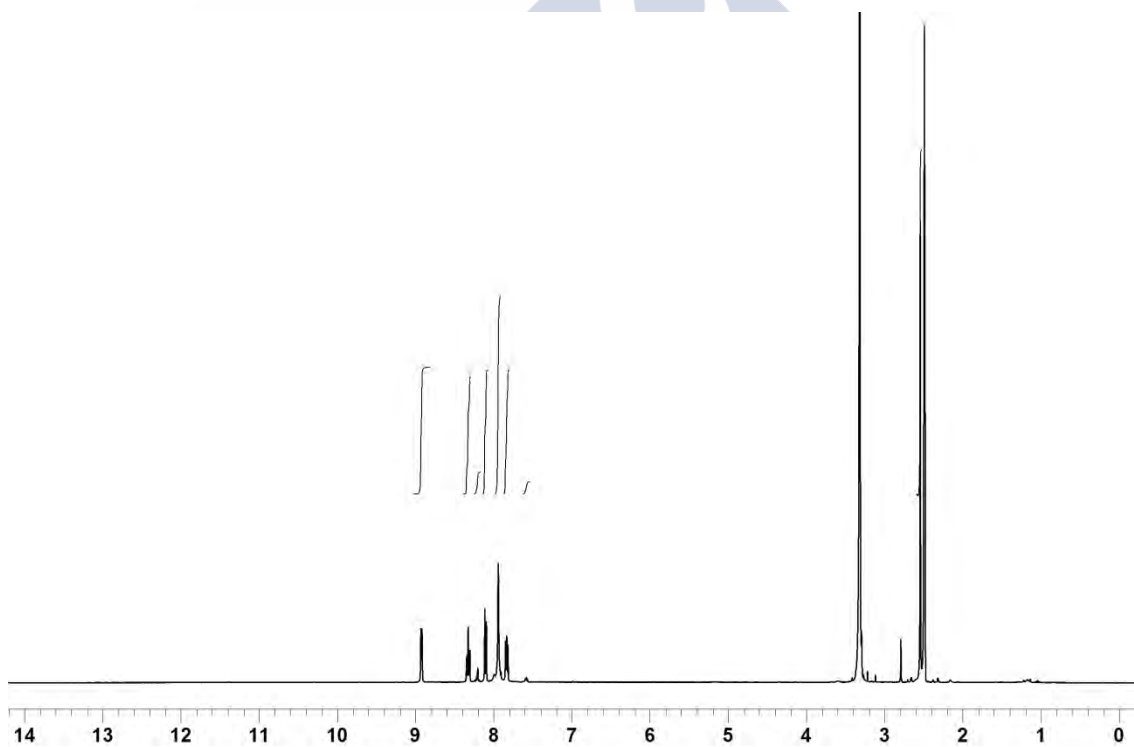


Figura A3.1.22- Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$.

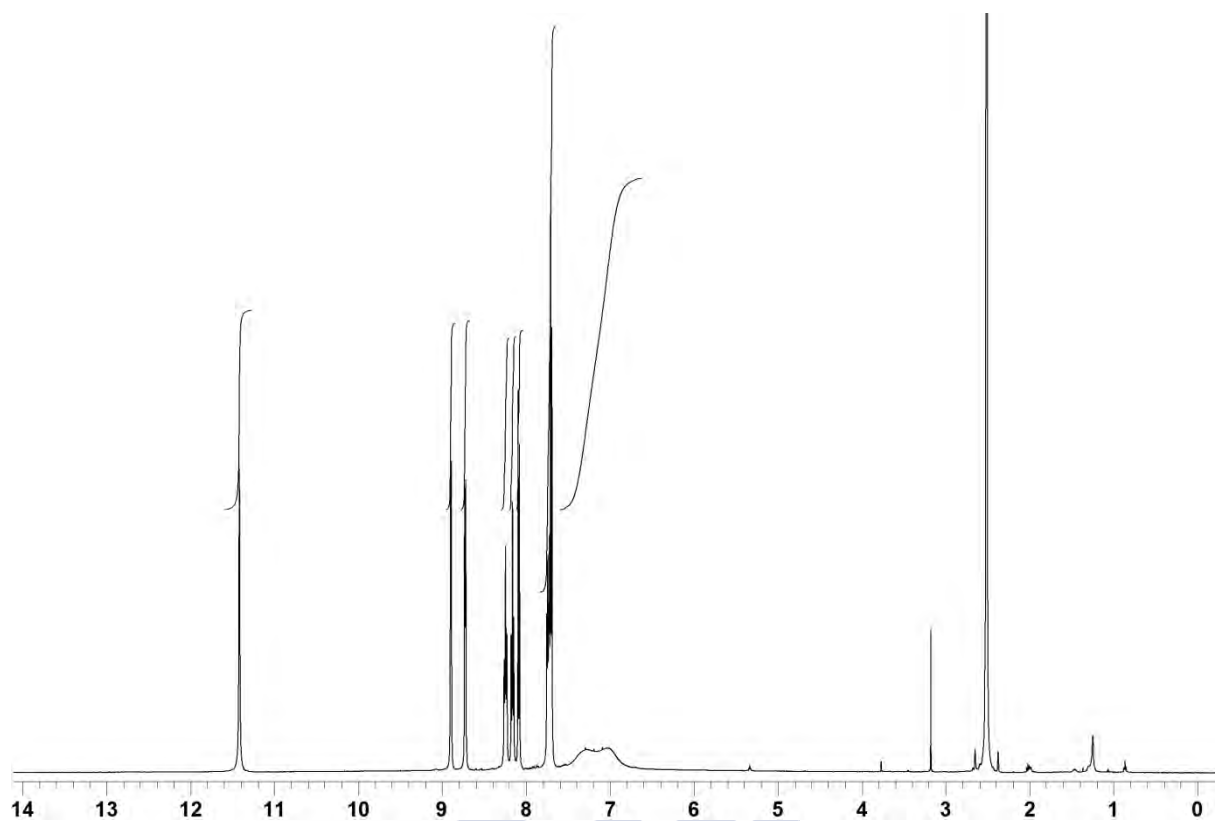


Figura A3.1.23- Espectro de RMN de ^1H del compuesto $(\text{H}_2\text{BIPSC})[\text{GaCl}_4]\text{Cl}$.

A3.2 – Espectros de RMN de ^{13}C de los ligandos y complejos recogidos en está memoria.

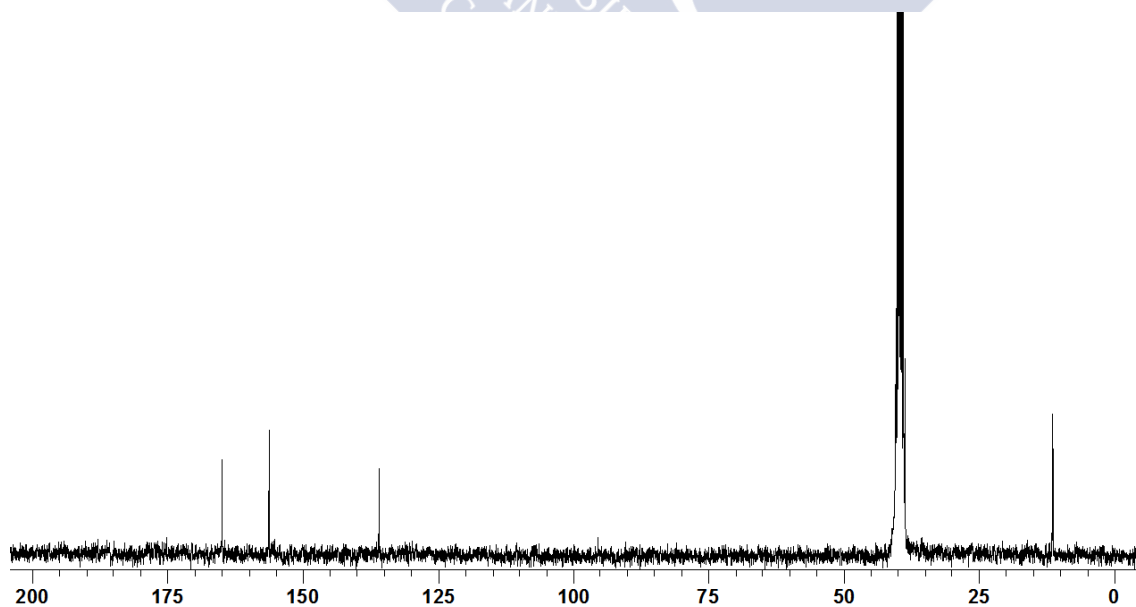


Figura A3.2.1- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_2PSC .

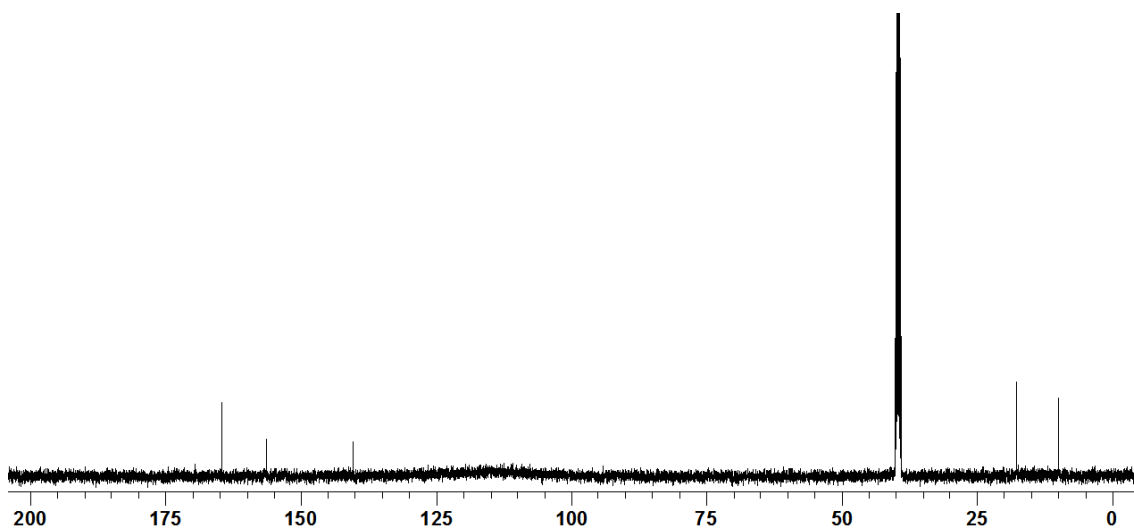


Figura A3.2.2- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_2CBSC .

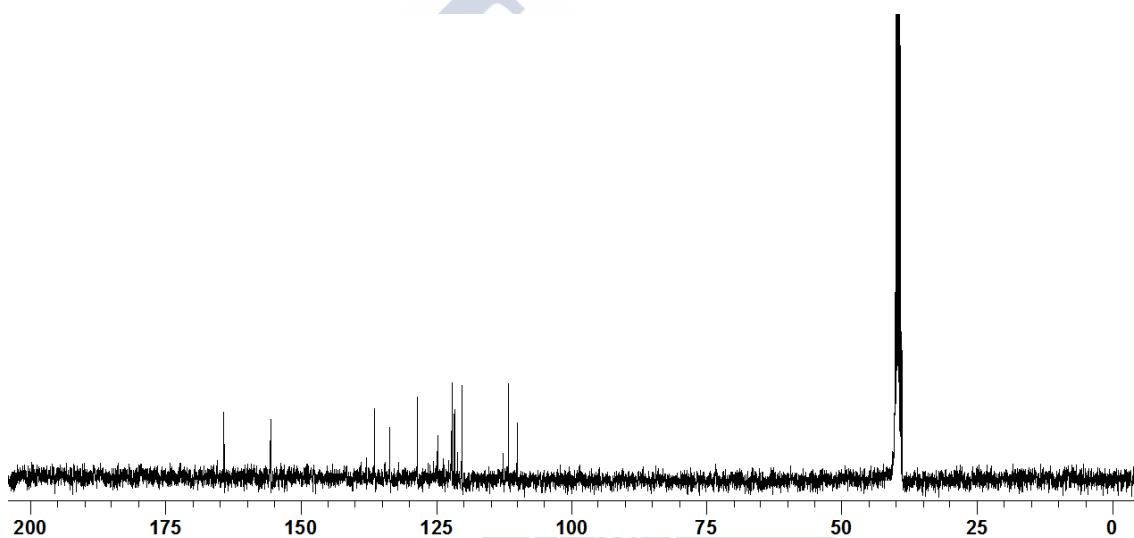


Figura A3.2.3- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_3INSC .

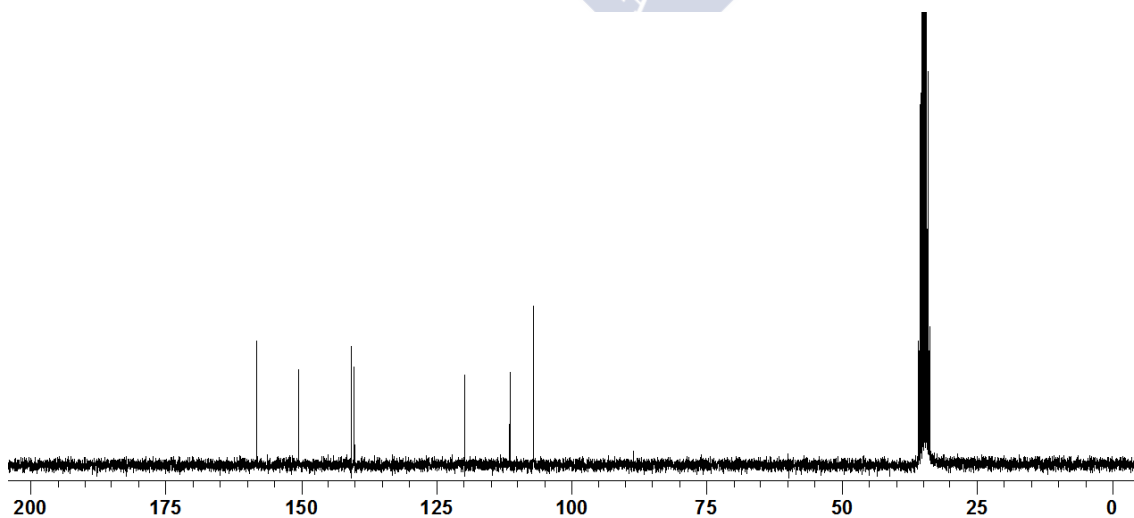


Figura A3.2.4- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando $\text{H}_2\alpha\text{OFSC}$.

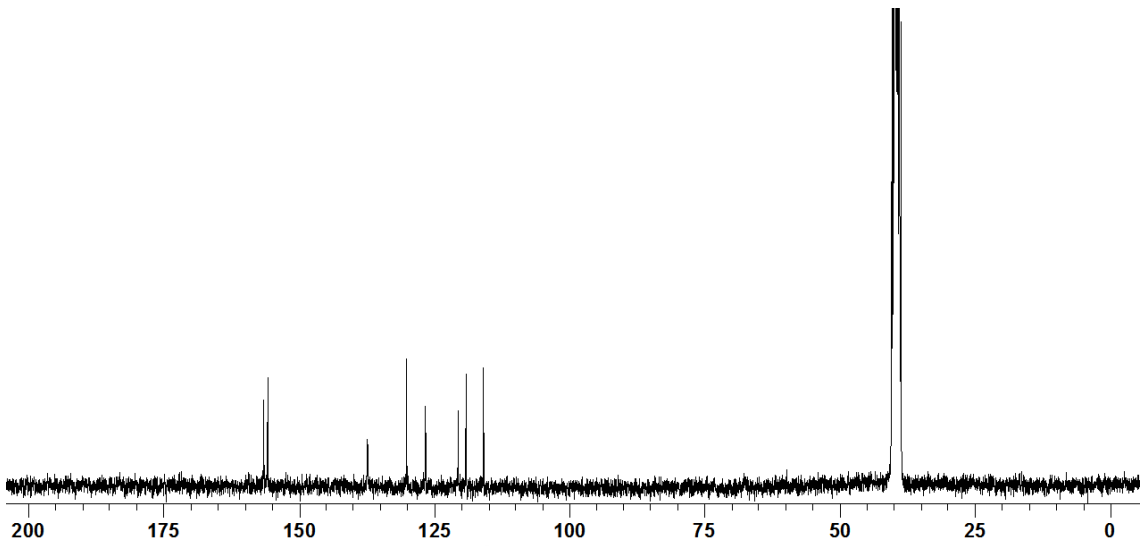


Figura A3.2.5- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_2SSC .

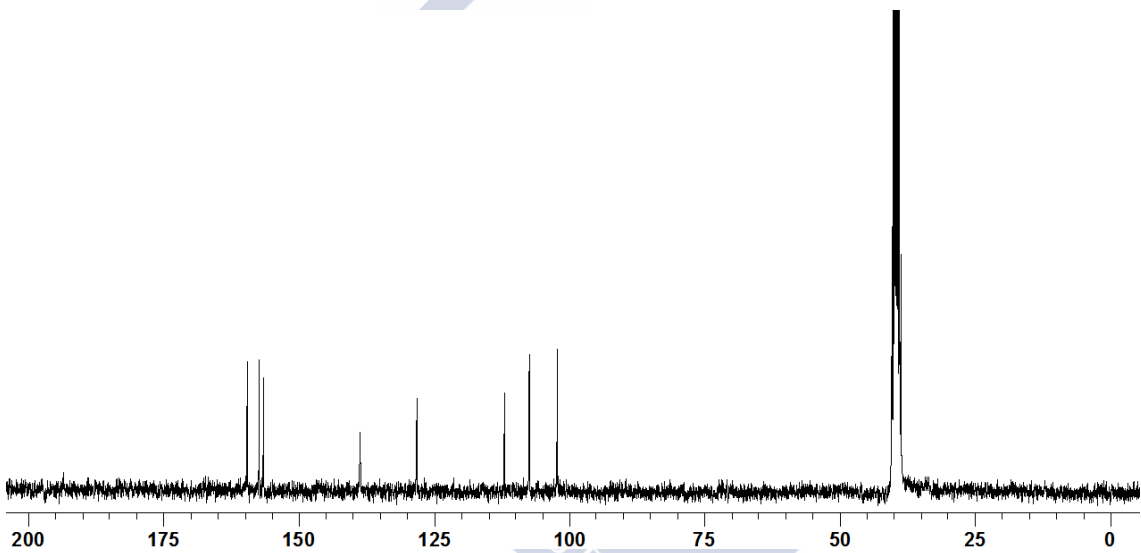


Figura A3.2.6- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_3XSSC .

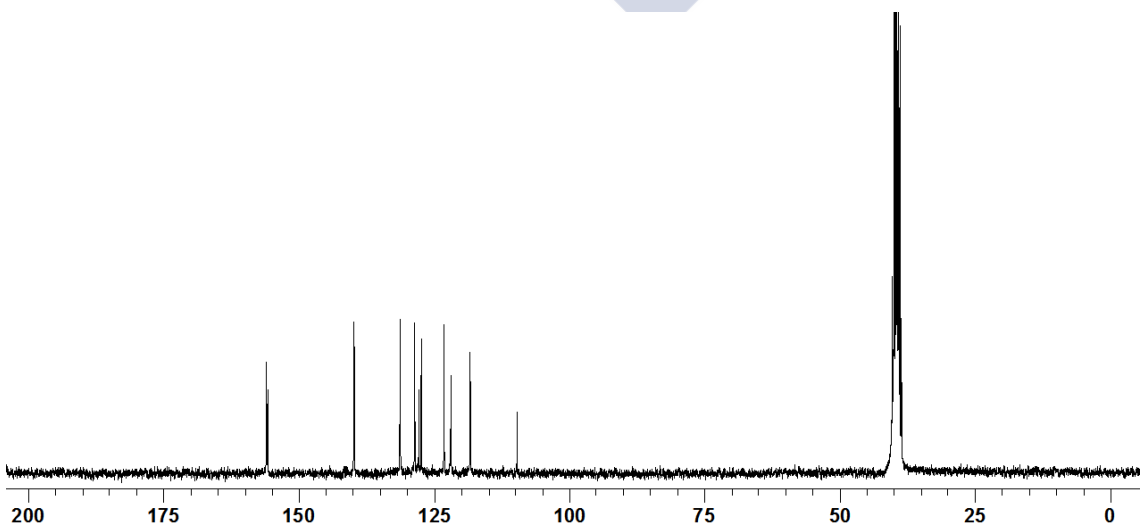


Figura A3.2.7- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_2NAFSC .

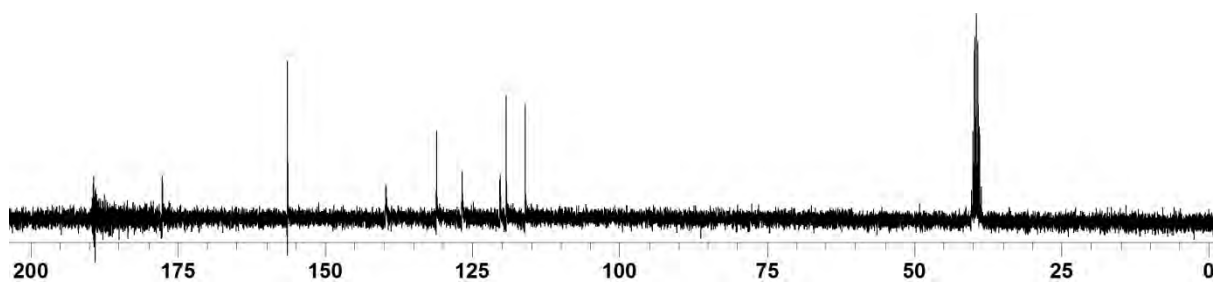


Figura A3.2.8- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_2STSC .

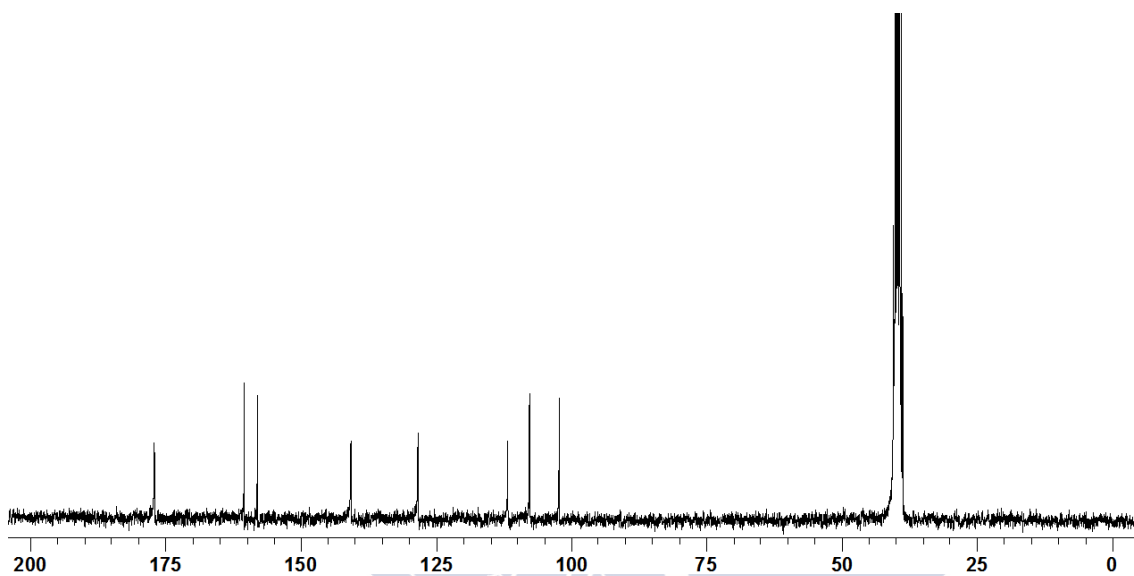


Figura A3.2.9- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_3XTSC .

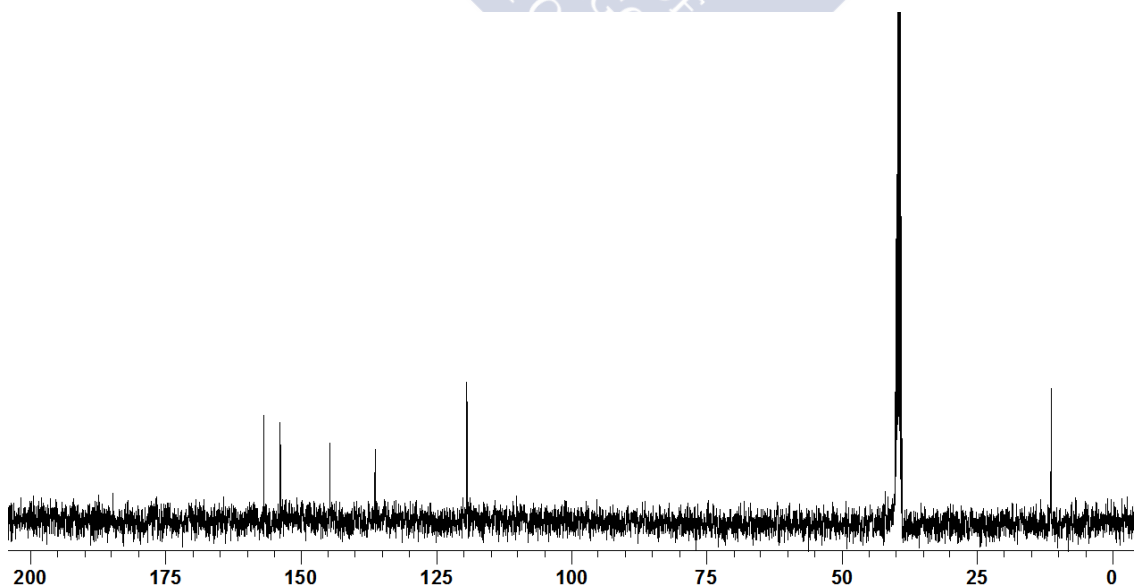


Figura A3.2.10- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_2DAPSC .

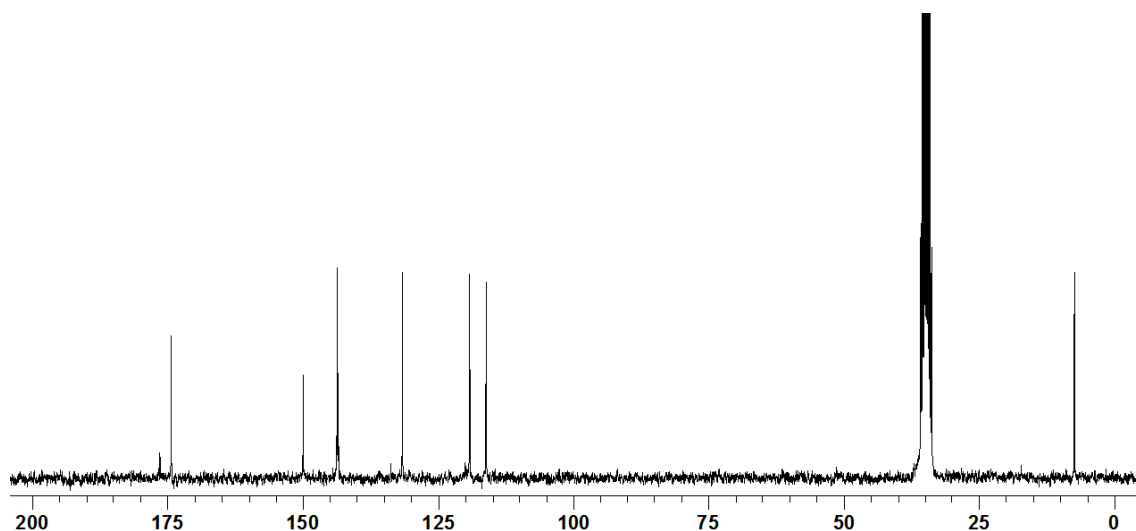


Figura A3.2.11- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando HAPTSC.

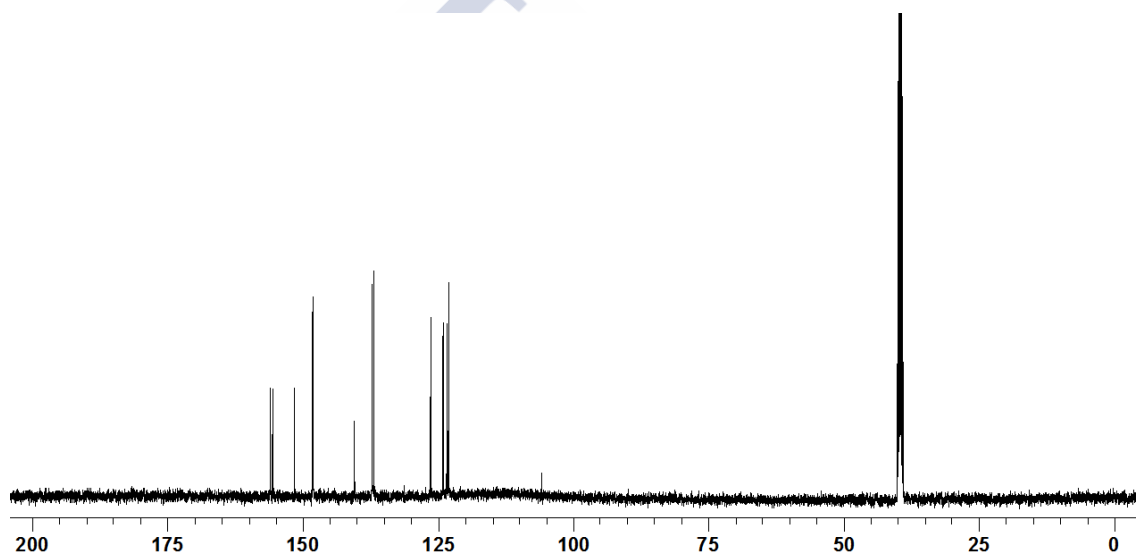


Figura A3.2.12- Espectro de RMN de ^{13}C del ligando HBIPSC.

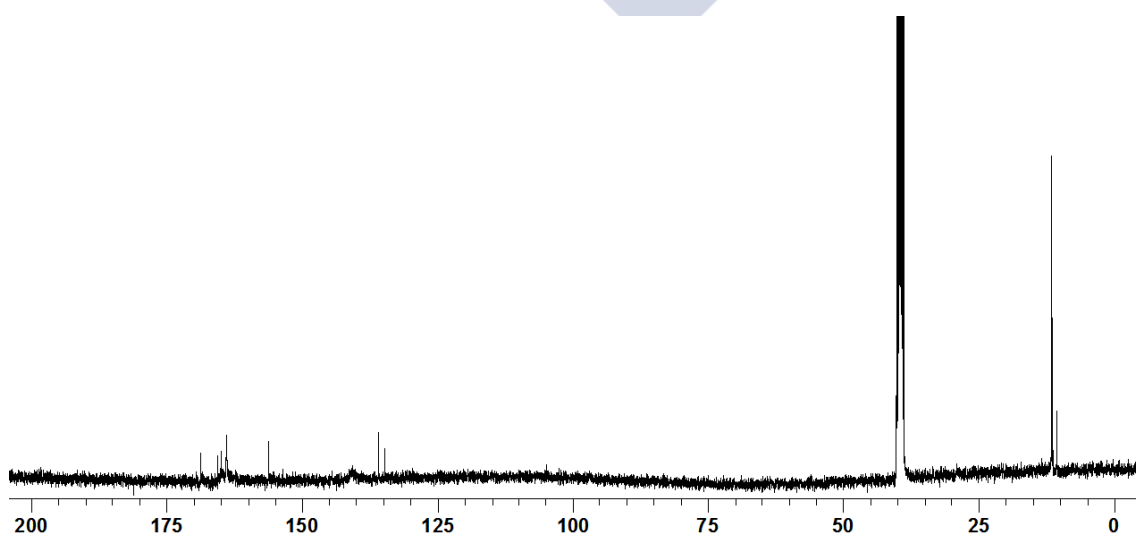


Figura A3.2.13- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{HPSC})(\text{PSC})]$.

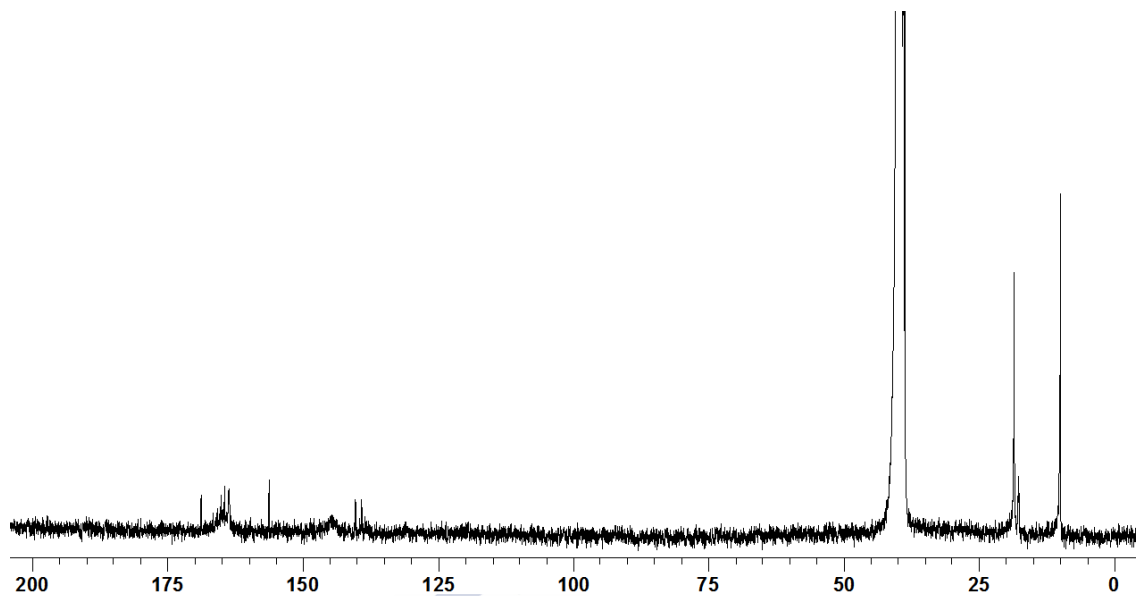


Figura A3.2.14- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{HCBSC})(\text{CBSC})]$.

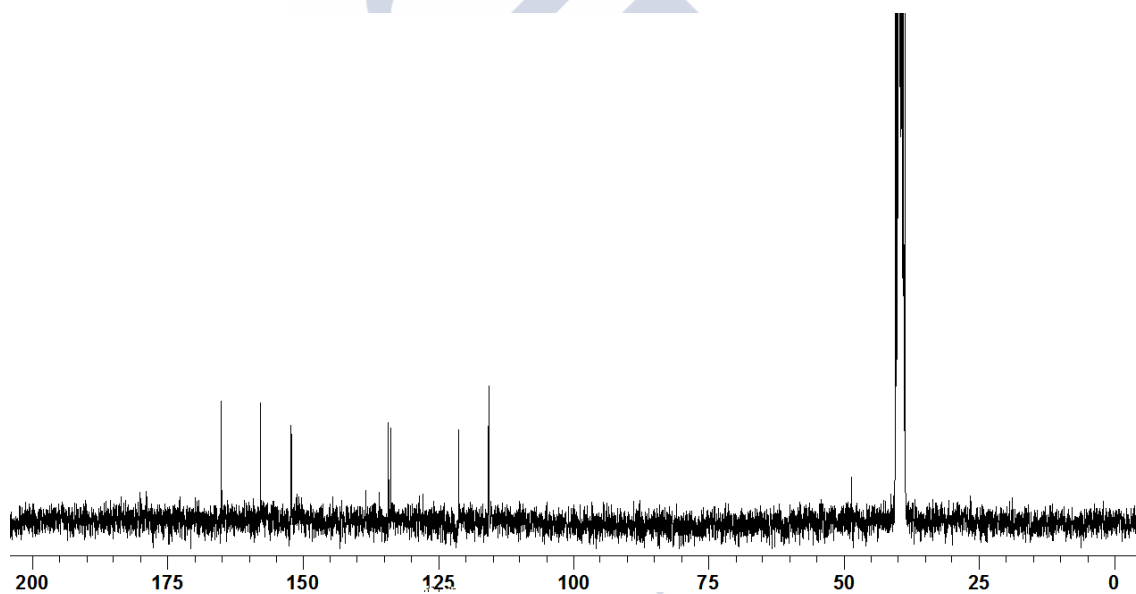


Figura A3.2.15- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$.

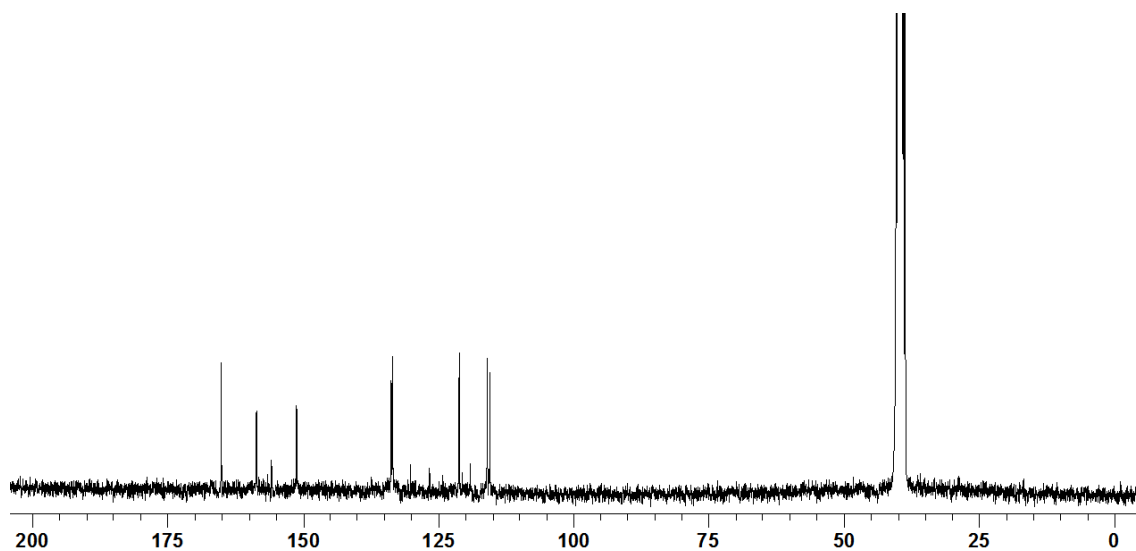


Figura A3.2.16- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{HSSC})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

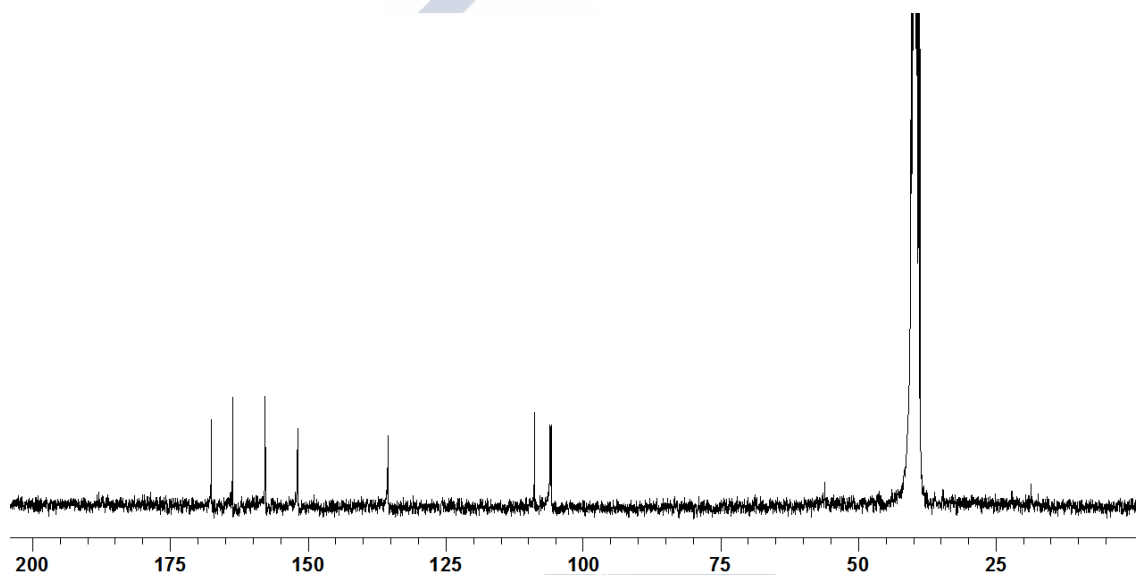


Figura A3.2.17- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}$.

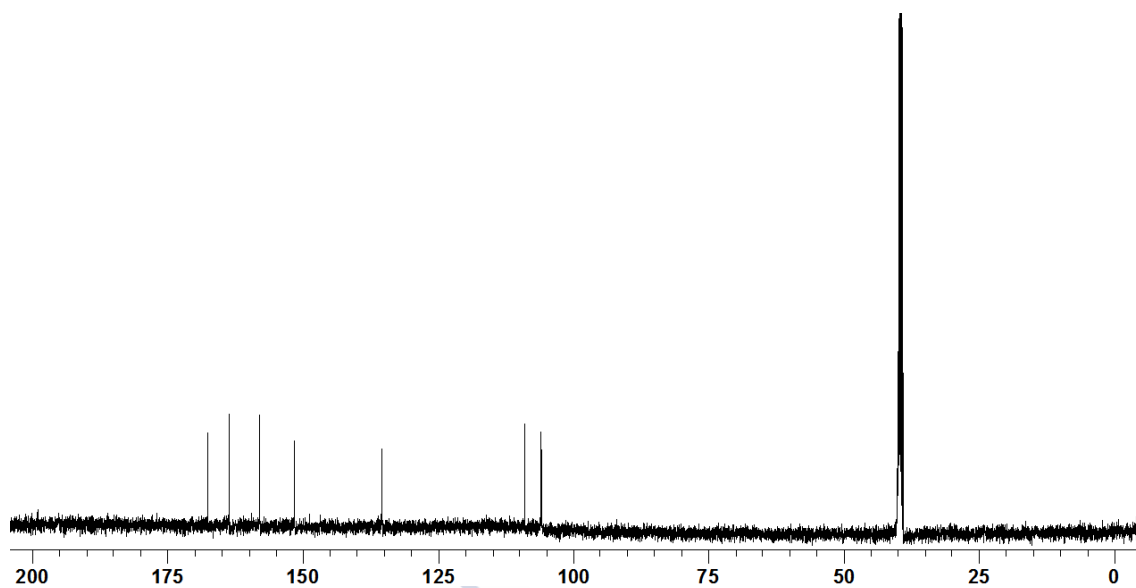


Figura A3.2.18- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

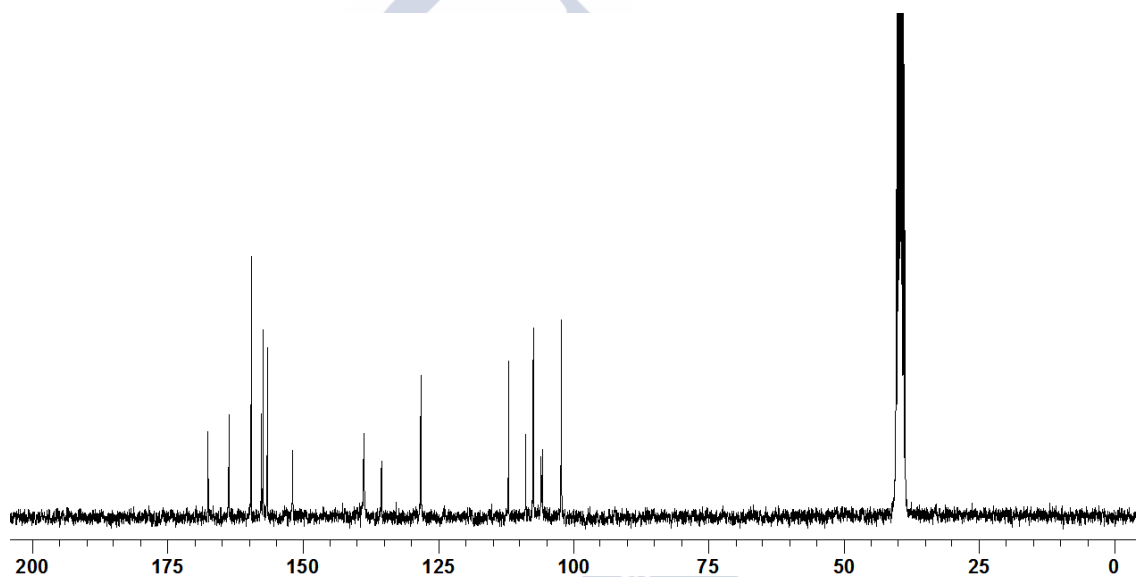


Figura A3.2.19- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{XSSC})(\text{HXSSC})]$.

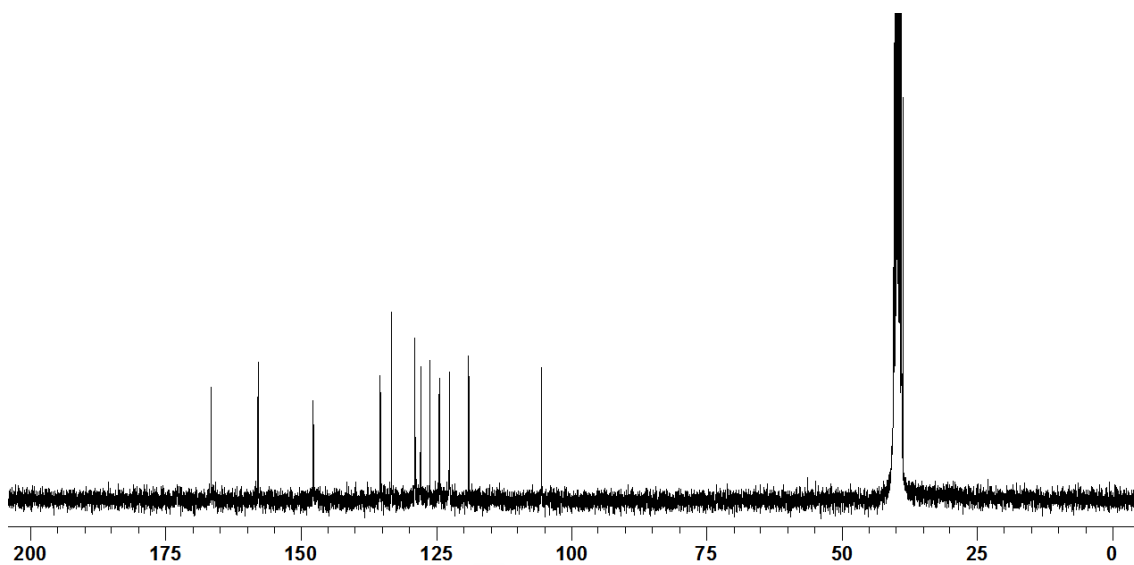


Figura A3.2.20- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{HNAFSC})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

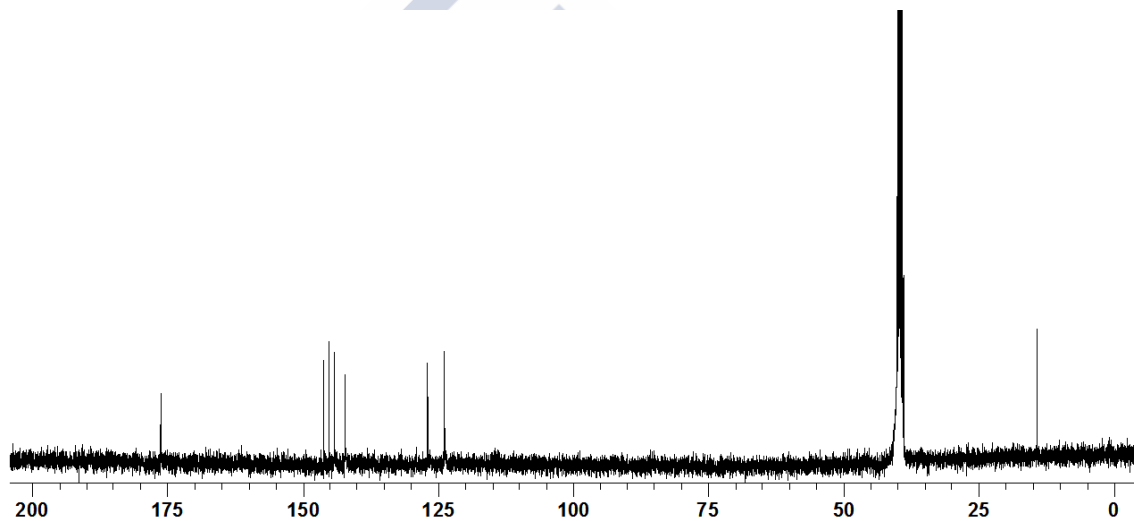


Figura A3.2.21- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{APTSC})_2]\text{NO}_3$.

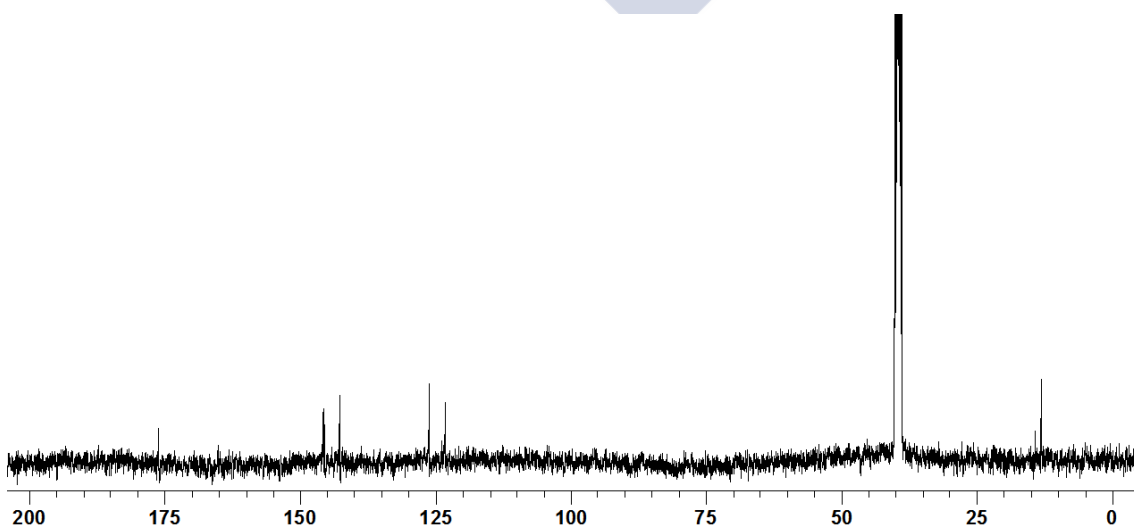


Figura A3.2.22- Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ga}(\text{APTSC})\text{Cl}_2]$.

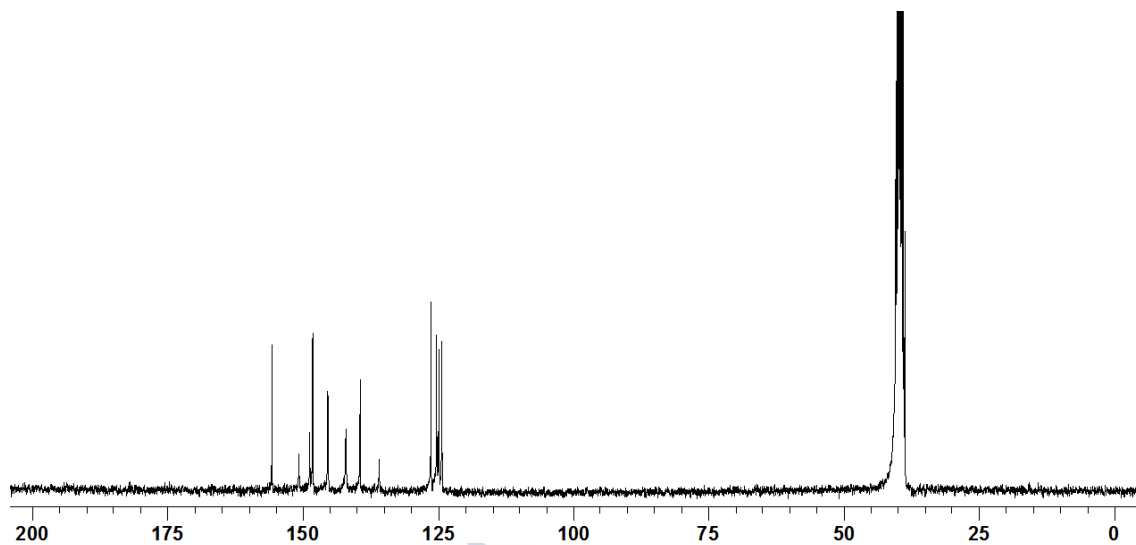


Figura A3.2.23- Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $(\text{H}_2\text{BIPSC})[\text{GaCl}_4]\text{Cl} (\text{H}_2\text{L}^+)$.



**APÉNDICE 4 – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DE LAS ESTRUCTURAS
RECOGIDAS EN LA REVISIÓN ESTRUCTURAL DE Ga(III)**



Se recogen en este apéndice las citas bibliográficas correspondientes a las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III) que se discute en el Capítulo I. Se agrupan dichas citas según el I.C. del metal presente en la estructura, y se incluyen su código CSD y tipo de kernel correspondiente.

Tabla A4.1- Compuestos de Ga(III) con I.C. 3.

CSD	Kernel	Nombre	Referencia
DOYLOS	GaAs ₃	tris(Dimesitylarsino)-gallium	C.G.Pitt, K.T.Higa, A.T.McPhail, R.L.Wells (1986) Inorg.Chem., 25, 2483
RABRUD	GaAs ₃	tris(bis(Trimethylsilyl)arsino)-gallium	R.L.Wells, M.F.Self, R.A.Baldwin, P.S.White (1994) J.Coord.Chem., 33, 279
YOBFOM	GaB ₂ Cl	bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-1,3,2-diazaborol-2-yl)-chloro-gallium	A.V.Protchenko, Deepak Dange, J.R.Harmer, Christina Y.Tang, A.D.Schwarz, M.J.Kelly, N.Phillips, R.Tirfoin, K.H.Birjkumar, C.Jones, N.Kaltsoyannis, P.Mountford, S.Aldridge, Nature Chemistry (2014), 6, 315
VOGQOX	GaBN ₂	((N,N'-bis(2,6-Diisopropylphenyl)-pent-2-en-2-amino-4-imino-N,N')-gallium)-tris(perfluorophenyl)borane	N.J.Hardman, P.P.Power, J.D.Gorden, C.L.B.Macdonald, A.H.Cowley (2001) Chem.Comm., 1866
RUPJOB	GaBrC ₂	Bromo-bis(2,6-dimesitylphenyl)-gallium	R.C.Crittendon, Xiao-Wang Li, Jianrui Su, G.H.Robinson (1997) Organometallics ,16,2443
HOPVAJ	GaC ₂ I	Iodo-bis(2,6-diphenylphenyl)-gallium	R.C.Crittendon, B.C.Beck, Jianrui Su, Xiao-Wang Li, G.H.Robinson (1999) Organometallics ,18,156
LIBRIX	GaC ₂ N	Anilido-bis(2,4,6-tri-t-butylphenyl)-gallium	P.J.Brothers, R.J.Wehschulte, M.M.Olmstead, K.Ruhlandt-Senge, S.R.Parkin, P.P.Power (1994) Organometallics ,13, 2792
PERLAZ	GaC ₂ N	2,6-Di-isopropylphenylamino-bis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-gallium	K.M.Waggoner, K.Ruhlandt-Senge, R.J.Wehschulte, X.He, M.M.Olmstead, P.P.Power (1993) Inorg.Chem. ,32,2557
PERLED	GaC ₂ N	Diphenylamino-bis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-gallium	K.M.Waggoner, K.Ruhlandt-Senge, R.J.Wehschulte, X.He, M.M.Olmstead, P.P.Power (1993) Inorg.Chem. ,32,2557
GOXYIB	GaC ₂ O	(μ ₂ -Oxo)-bis(bis(bis(trimethylsilylmethyl))-gallium)	W.Uhl, R.Graupner, I.Hahn, W.Saak, Z.Anorg.Allg.Chem. (1999), 625, 1113
HOJPEB	GaC ₂ O	Pentafluorophenolato-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-gallium	W.Uhl, T.Spies, R.Koch (1999) J.Chem.Soc.,Dalton Trans. ,2385
ROCZAK	GaC ₂ P	Dimesityl-di-t-butylphosphanyl-gallium	G.Linti, R.Frey, W.Kostler, H.Schwenk (1997) Chem.Ber.,130,663
TONVUN	GaC ₂ S	bis(bis(bis(Trimethylsilyl)methyl)gallium)sulfide	W.Uhl, R.Gerding, I.Hahn, S.Pohl, W.Saak, H.Reuter, Polyhedron (1996), 15, 3987
TONWAU	GaC ₂ Se	bis(bis(bis(Trimethylsilyl)methyl)gallium)selenide	W.Uhl, R.Gerding, I.Hahn, S.Pohl, W.Saak, H.Reuter, Polyhedron (1996), 15, 3987
KUGKAY	GaC ₂ Te	bis(bis(Trimethylsilyl)methyl)-(tris(trimethylsilyl)silyl-tellurium)-gallium	W.Uhl, M.Layh, G.Becker, K.W.Klinkhammer, T.Hildenbrand (1992) Chem.Ber. ,125,1547
YOKCAC	GaC ₂ Te	(μ ₂ -Tellurido)-bis(bis(trimethylsilyl)methyl-gallium)	W.Uhl, U.Schutz, W.Hiller, M.Heckel, Organometallics (1995), 14, 1073
HEFGEF	GaC ₃	tris(1,3-bis(Trimethylsilyl)allyl)-gallium	C.K.Gren, T.P.Hanusa, W.W.Brennessel (2006) Polyhedron ,25,286
HEWDIX	GaC ₃	tris(Trimethylsilylmethyl)gallane	M.U.Kramer, D.Robert, Y.Nakajima, U.Englert, T.P.Spaniol, J.Okuda (2007) Eur.J.Inorg.Chem. ,665
HIFJIQ	GaC ₃	tris(2,6-bis(4-t-butylphenyl)phenyl)-gallium(iii)	J.D.Young, M.A.Khan, D.R.Powell, R.J.Wehschulte (2007) Eur.J.Inorg.Chem. ,1671
LENZOT	GaC ₃	tris(σ ¹ -Pentamethyl-cyclopentadienyl)-gallium(iii)	H.Schumann, S.Nickel, R.Weimann (1994) J.Organomet.Chem. ,468,43

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

LEWYIV	GaC ₃	1-(2,4,6-Tri-t-butylphenyl)-2,3,4,5-tetramethyl-1-gallacyclopentadiene	A.H.Cowley, F.P.Gabbai, A.Decken (1994) <i>Angew.Chem.,Int.Ed.</i> ,33,1370
MIJMOH	GaC ₃	bis(μ ₂ -Ferrocene-1,1'-diyl)-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-di-gallium	W.Uhl, I.Hahn, A.Jantschak, T.Spies (2001) <i>J.Organomet.Chem.</i> ,637,300
POMVES	GaC ₃	tris(2,4,6-Trifluoromethylbenzene)-gallium	R.D.Schluter, H.S.Isom, A.H.Cowley, D.A.Atwood, R.A.Jones, F.Olbrich, S.Corbilin, R.J.Lagow (1994) <i>Organometallics</i> , 13, 4058
QASGUN	GaC ₃	tris(2,6-bis(Ethylthiomethyl)phenyl)-gallium	C.Pulham, I.Maley, S.Parsons, D.Messenger (2005) Private Communication ,
RUPJUH	GaC ₃	Dimesityl-(2,6-dimesitylphenyl)-gallium	R.C.Crittendon, Xiao-Wang Li, Jianrui Su, G.H.Robinson (1997) <i>Organometallics</i> ,16,2443
SUHCEF	GaC ₃	(2,2-(Ethene-1,2-diyl)diphenyl)-(2,4,6-tri-t-butylphenyl)-gallium	T.Matsumoto, H.Takamine, K.Tanaka, Yoshiki Chujo, <i>Org.Lett.</i> (2015), 17, 1593
TODXUF	GaC ₃	(μ ₂ -1,2-bis(Phenylimino)ethane-1,2-diyl)-tetrakis(bis(trimethylsilyl)methyl)-di-gallium	W.Uhl, I.Hahn, U.Schutz, S.Pohl, W.Saak, J.Martens, J.Manikowski (1996) <i>Chem.Ber.</i> ,129,897
TODYAM	GaC ₃	(μ ₂ -1,2-bis(o-Methoxyphenylimino)ethane-1,2-diyl)-tetrakis(bis(trimethylsilyl)methyl)-di-gallium	W.Uhl, I.Hahn, U.Schutz, S.Pohl, W.Saak, J.Martens, J.Manikowski (1996) <i>Chem.Ber.</i> ,129,897
TODYEQ	GaC ₃	(μ ₂ -1,2-bis(t-Butylimino)ethane-1,2-diyl)-tetrakis(bis(trimethylsilyl)methyl)-di-gallium	W.Uhl, I.Hahn, U.Schutz, S.Pohl, W.Saak, J.Martens, J.Manikowski (1996) <i>Chem.Ber.</i> ,129,897
XODLUX	GaC ₃	tris(Pentamethylphenyl)-gallium	J.K.Vohs, L.E.Downs, M.E.Barfield, S.D.Goodwin, G.H.Robinson (2002) <i>Polyhedron</i> ,21,531
LIBRET	GaCCIN	Anilido-chloro-(2,4,6-tri-t-butylphenyl)-gallium hexane solvate	P.J.Brothers, R.J.Wehschulte, M.M.Olmstead, K.Ruhlandt-Senge, S.R.Parkin, P.P.Power (1994) <i>Organometallics</i> ,13, 2792
RAWNEI	GaCCIN	Chloro-(bis(trimethylsilyl)amido)-(2,4,6-tri-t-butylphenyl)-gallium	Wing-Por Leung, C.M.Y.Chan, Bo-Mu Wu, T.C.W.Mak (1996) <i>Organometallics</i> ,15,5179
LEXBOF	GaCH ₂	2,4,6-Tri-t-butylphenyl-dihydro-gallium	A.H.Cowley, F.P.Gabbai, H.S.Isom, C.J.Carrano, M.R.Bond (1994) <i>Angew.Chem.,Int.Ed.</i> ,33,1253
LIBSEU	GaClN ₂	Chloro-bis(bis(trimethylsilyl)amido)-gallium	P.J.Brothers, R.J.Wehschulte, M.M.Olmstead, K.Ruhlandt-Senge, S.R.Parkin, P.P.Power (1994) <i>Organometallics</i> ,13, 2792
TULGAI	GaClN ₂	2-Chloro-1,3,5-tris(2,6-di-isopropylphenyl)-4,4-dimethyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-1,3,5-triaza-4-sila-2-gallapentane	G.Linti, R.Frey (1997) <i>Z.Anorg.Allg.Chem.</i> , 623, 531
GIXKAZ	GaClSi ₂	Chloro-bis(tris(trimethylsilyl)silyl)-gallium	G.Linti, W.Kostler, A.Rodig (1998) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> , 745
SIPJEG	GaClSi ₂	Chloro-bis(tri-t-butylsilyl)-gallium	N.Wiberg, K.Amelunxen, H.-W.Lerner, H.Noeth, J.Knizek, I.Krossing (1998) <i>Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.</i> , 53, 333
JASDOX	GaCN ₂	(N,N'-Diisopropylethene-1,2-diamino)-(tris(trimethylsilyl)methyl)-gallium	W.Uhl, S.Melle, M.Prott (2005) <i>Z.Anorg.Allg.Chem.</i> ,631, 1377
LIBRUJ	GaCN ₂	Dianilido-(2,4,6-tri-t-butylphenyl)-gallium	P.J.Brothers, R.J.Wehschulte, M.M.Olmstead, K.Ruhlandt-Senge, S.R.Parkin, P.P.Power (1994) <i>Organometallics</i> ,13, 2792
MIKPOL	GaCN ₂	(1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabuta-1,3-diene)-(pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)-gallium	T.Pott, P.Jutzi, B.Neumann, Hans-Georg Stammer (2001) <i>Organometallics</i> ,20,1965
BIGNEK	GaCP ₂	(μ ₃ -Triphosphido)-(m ³ -phosphido)-tris(tris(trimethylsilyl)methyl)-tetra-gallium(i) cyclopentane solvate	W.Uhl, M.Benter, <i>Chem.Commun.</i> (1999), 771
LOPQOW	GaCP ₂	(1,2,3-Tri-t-butyltriphosphane-1,3-diyl)-(tris(trimethylsilyl)methyl)-gallium	W.Uhl, M.Benter (2000) <i>J.Chem.Soc.,Dalton Trans.</i> ,3133
ROCZEO	GaCP ₂	Mesityl-bis(di-tert-butylphosphanyl)-gallium	G.Linti, R.Frey, W.Kostler, H.Schwenk (1997) <i>Chem.Ber.</i> ,130,663
WIGSOU	GaN ₂ O	Phenoxy-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-gallium	G.Linti, R.Frey, K.Polborn (1994) <i>Chem.Ber.</i> , 127, 1387
ROCZIS	GaN ₂ P	(μ ₂ -Di-t-butylphosphane)-bis(bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino))-digallium	G.Linti, R.Frey, W.Kostler, H.Schwenk (1997) <i>Chem.Ber.</i> , 130, 663
ROCZOY	GaN ₂ P	(Di-t-butylphosphanyl)-bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)-gallium	G.Linti, R.Frey, W.Kostler, H.Schwenk (1997) <i>Chem.Ber.</i> ,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			130, 663
PIJXIP	GaN ₂ Si	bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-(tris(trimethylsilyl)silyl)-gallium	R.Frey, G.Linti, K.Polborn (1994) Chem.Ber., 127, 101
EBUDEK	GaN ₃	(2-(N-2,6-Di-isopropylphenylamino)-4-(N-2,6-di-isopropylphenylimino)-2-pentene)-(2,6-bis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)phenylimino-N)-gallium toluene solvate	N.J.Hardman, Chunming Cui, H.W.Roesky, W.H.Fink, P.P.Power (2001) Angew.Chem.,Int.Ed., 40, 2172
LIBSOE	GaN ₃	tris(bis(Trimethylsilyl)amido)-gallium(iii)	P.J.Brothers, R.J.Wehschulte, M.M.Olmstead, K.Ruhlandt-Senge, S.R.Parkin, P.P.Power (1994) Organometallics, 13, 2792
QOPRAO	GaN ₃	tris(Dicyclohexylamido)-gallium	J.Pauls, B.Neumuller (2001) Z.Anorg.Allg.Chem., 627, 583
TUHQOC	GaN ₃	(Hydrogen tris(3,5-di-t-butylpyrazolyl)borato)-gallium benzene solvate	M.C.Kuchta, J.B.Bonanno, G.Parkin (1996) J.Am.Chem.Soc., 118, 0914
WILDOK	GaN ₃	tris(bis(Trimethylsilyl)amido)-gallium(iii) tetrahydrofuran solvate	D.A.Atwood, V.O.Atwood, A.H.Cowley, R.A.Jones, J.L.Atwood, S.G.Bott (1994) Inorg.Chem., 33, 3251
WOKLIT	GaN ₃	tetrakis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(trifluoromethyl)propan-2-olato)-aluminium tris(pyrazine)-gallium	M.R.Lichtenthaler, F.Stahl, D.Kratzert, B.Benkmlil, H.A.Wegner, Ingo Krossing, Eur.J.Inorg.Chem. (2014)
WOKLOZ	GaN ₃	catena-[tetrakis(μ-pyrazine)-tetrakis(pyrazine)-tetra-gallium tetrakis(tetrakis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(trifluoromethyl)propan-2-olato)-aluminum)]	M.R.Lichtenthaler, F.Stahl, D.Kratzert, B.Benkmlil, H.A.Wegner, Ingo Krossing, Eur.J.Inorg.Chem. (2014)
AZITUY	GaP ₃	bis(μ ₂ -(Tri-t-butylsilyl)phosphanediy)l)-bis((tri-t-butylsilyl)phosphanyl)-digallane	S.Weinrich, H.Piotrowski, M.Vogt, A.Schulz, M.Westerhausen (2004) Inorg.Chem., 43, 3756
UZINIB	GaP ₃	tris(Di-t-butylphosphanido)-gallium(iii)	H.-W.Lerner, I.Sanger, F.Schodel, M.Bolte, M.Wagner, Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci. (2011), 66, 695
VUWRIP	GaP ₃	tris(Triphenylphosphine)-gallium tetrakis(perfluoro-t-butoxy)-aluminium 1,2-difluorobenzene solvate	J.M.Slattey, A.Higelin, T.Bayer, I.Krossing (2010) Angew. Chem., Int. Ed., 49, 3228
SODJEA	GaS ₃	tris(2,4,6-Tri-t-butylphenylthiolato)-gallium	K.Ruhlandt-Senge, P.P.Power (1991) Inorg.Chem., 30, 2633
SONRES	GaSe ₃	tris(2,4,6-Tri-t-butylphenylselenido)-gallium toluene solvate	K.Ruhlandt-Senge, P.P.Power (1991) Inorg.Chem., 30, 3683
GIXKIH	GaSi ₃	1,1,3,3-tetrakis(Trimethylsilyl)-2,4-bis(tris(trimethylsilyl)silyl)-1,3,2,4-disiladigallatane	G.Linti, W.Kostler, A.Rodig (1998) Eur.J.Inorg.Chem., 745
JANYAZ	GaSi ₃	tris(Di-t-butyl(methyl)silyl)-gallium	M.Nakamoto, T.Yamasaki, A.Sekiguchi (2005) J.Am.Chem.Soc., 127, 6954
JANYIH	GaSi ₃	(4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo(8.8.8)hexacosane)-potassium tris(di-t-butyl(methyl)silyl)-gallium benzene solvate	M.Nakamoto, T.Yamasaki, A.Sekiguchi (2005) J.Am.Chem.Soc., 127, 6954
MEDKEL	GaSi ₃	Trihypersilylgallium	R.Wochele, W.Schwarz, K.W.Klinkhammer, J.Weidlein (2000) Z.Anorg.Allg.Chem., 626, 833
UDUCOL	GaSi ₃	tris(Di-t-butylphenylsilyl)-gallium	N.Wiberg, T.Blank, H.-W.Lerner, H.Noeth, T.Habeder, D.Fenske (2001) Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci., 56, 652
ZEQPEQ	GaTe ₃	tris((tris(Trimethylsilyl)silyl)tellurido)-gallium	S.P.Wuller, A.L.Seligson, G.P.Mitchell, J.Arnold (1995) Inorg.Chem., 34, 4854
MALCEJ	GaAsCP	(μ ₃ -arsenido)-(μ ₃ -cyclotriphosphido)-tris(tris(trimethylsilyl)methyl)-trigallium pentane solvate	B.M. Cossairt, C.C. Cummins, Chem.- Eur. J., 16, 2010, 12603

Tabla A4.2- Compuestos de Ga(III) con I.C. 4.

CSD	Kernel	Nombre	Referencia
ABISOT	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-((2-(t-butylamino)ethyl)(t-butyl)amide-N,N')-gallium(iii)	E.S.Schmidt, A.Schier, N.W.Mitzel, H.Schmidbaur (2001) Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci., 56,458
ACOBZ01	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,4-pentanediiimato)-gallium	M.Stender, B.E.Eichler, N.J.Hardman, P.P.Power, J.Prust, M.Noltemeyer, H.W.Roesky (2001) Inorg.Chem., 40,2794
ACOBID	GaClN ₂ O	Chloro-(trimethylsiloxy)-(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)pentane-2,4-diiminato-N,N')-gallium(iii)	M.H.Chisholm, D.Navarro-Llobet, J.Gallucci (2001) Inorg. Chem., 40, 6506

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

ADIPEI	GaBr ₂ OSi	Dibromo-(tri-t-butylsilyl)-tetrahydrofuran-gallium(iii)	N.Wiberg, T.Blank, M.Westerhausen, S. Schneiderbauer, H.Schnockel, I.Krossing, A.Schnepf (2002) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,351
AGOHOT	GaCl ₃ O	Trichloro-(tetrahydrofuran-O)-gallium(iii)	S.Scholz, H.-W.Lerner, M.Bolte (2002) <i>Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online</i> ,58,m586
ARE SAR	GaCl ₃ N	((2,4,4-trichloro-6-phenyl-1,3,5,2l5,4l5-triazadiphosphinin-2-yl)phosphorimidic trichloride)-trichloro-gallium	E.Rivard, A.J.Lough, T.Chivers, I.Manners (2004) <i>Inorg. Chem.</i> , 43, 802.
AVEKES	GaCCl ₃	bis(μ2-chloro)-dichloro-bis(1-(triphenylsilyl)-2-phenylvinyl)-di-gallium	W.Uhl, M.Claesener, D.Kovert, A.Hepp, E.-U.Wurthwein, N.Ghavantadze (2011) <i>Organometallics</i> ,30,3075
AZGALT	GaH ₂ N ₂	Aziridinylgallane trimer	W.Harrison, A.Storr, J.Trotter (1972) <i>J.Chem.Soc.,Dalton Trans.</i> ,1554
AZIVAG	GaCl ₂ P ₂	bis(μ2-(Tri-t-butylsilyl)phosphanediyil)-tetrachloro-di-gallane toluene solvate	S.Weinrich, H.Piotrowski, M.Vogt, A.Schulz, M.Westerhausen (2004) <i>Inorg. Chem.</i> , 43, 3756.
BAZTAZ	GaI ₃	(Hydridotris(3-(adamantan-1-yl)-2-sulfidoimidazol-1-yl)borate)-iodogallium iodide dichloromethane solvate	K.Yurkerwich, M.Yurkerwich, G.Parkin (2011) <i>Inorg.Chem.</i> ,50,12284
BAZTON	GaBS ₃	(Hydridotris(3-(adamantan-1-yl)-2-sulfidoimidazol-1-yl)borate)-(tris(pentafluorophenyl)borato)-gallium dichloromethane solvate	K.Yurkerwich, M.Yurkerwich, G.Parkin (2011) <i>Inorg.Chem.</i> ,50,12284
BEYHIX	Ga ₃ P	(2,4,6-Tri-t-butyl-1,3,5-triphosphacyclohexa-1,4-diene-P)-tri-iodogallium	C.Jones, M.Waugh (2004) <i>Dalton Trans.</i> ,1971
BINPOF	GaCCl ₃	trichloro-(bis(triphenylphosphonio)methylidene)-gallium	A.El-Hellani, J.Monot, Shun Tang, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,11493
BINPUL	GaCCl ₃	trichloro-(1,1,3-tris(dimethylamino)-3-(dimethyliminio)prop-1-en-2-yl)-gallium	A.El-Hellani, J.Monot, Shun Tang, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,11493
BINQAS	GaCCl ₃	(1-(2,6-di-isopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethylpyrrolidinylidene)-trichlorogallium	A.El-Hellani, J.Monot, Shun Tang, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,11493
BINQEW	GaCCl ₃	(1,1,3,3-tetraphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,3-diphosphinin-1-ium)-trichlorogallium dichloromethane solvate	A.El-Hellani, J.Monot, Shun Tang, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,11493
BINQIA	GaCCl ₃	(2-(2,6-di-isopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro[4.5]dec-1-ylidene)-trichloro-gallium	A.El-Hellani, J.Monot, Shun Tang, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,11493
BINQOG	GaCCl ₃	(2-(2,6-diisopropylphenyl)-6-isopropyl-3,3,9-trimethyl-2-azaspiro[4.5]dec-1-ylidene)-trichloro-gallium	A.El-Hellani, J.Monot, Shun Tang, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,11493
BOHKUE01	GaCl ₂ N ₂	cis-bis((μ2-2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-diazaoct-4-en-3,3,6-triyl)-chlorogallium)	E.S.Schmidt, A.Jockisch, H.Schmidbauer (2000) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 1039.
BOHKUE01	GaN ₄	cis-bis((μ2-2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-diazaoct-4-en-3,3,6-triyl)-chlorogallium)	E.S.Schmidt, A.Jockisch, H.Schmidbauer (2000) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 1039.
BUNZAM	GaCl ₃ N	(2,6-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine)-trichloro-gallium toluene solvate	T.Pell, D.P.Mills, A.J.Blake, W.Lewis, S.T.Liddle (2010) <i>Polyhedron</i> , 29, 120
BUPTIQ	Ga ₃ Se	Triiodo((methylselanyl)methane)gallium	S. Mishra, E. Jeanneau, S. Daniele (2010) <i>Polyhedron</i> , 29, 500
CANPOX	GaH ₂ N ₂	2,6,10-tris(bis(Dimethylamino)methylene)-4,8,12-trimethyl-2,4,6,8,10,12,13-hepta-aza-1,3,5,7,9,11,14-heptagallapentacyclo (7.3.1.14.8.05.13.012,14) tetradecane	A.R.Cowley, A.J.Downs, H.-J.Himmel, S.Marchant,S.Parsons, J.A.Yeoman (2005) <i>Dalton Trans.</i> ,1591
CANPOX	GaHN ₃	2,6,10-tris(bis(Dimethylamino)methylene)-4,8,12-trimethyl-2,4,6,8,10,12,13-hepta-aza-1,3,5,7,9,11,14-	A.R.Cowley, A.J.Downs, H.-J.Himmel, S.Marchant,S.Parsons, J.A.Yeoman (2005)

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		heptagallapentacyclo(7.3.1.14,8.05,13.012,14)tetradecane	Dalton Trans. ,1591
CATCAD01	GaH ₂ N ₂	(2,3,5,6,7,8-Hexahydroimidazo[1,2-a]pyrimidine)-dihidrdo-(2,3,6,7-tetrahydroimidazo[1,2-a]pyrimidin-1(5H)-yl)-gallium	D.Rudolf, G.Storch, E.Kaifer, H.-J.Himmel (2012) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,2368
CATCIL	GaH ₂ N ₂	bis(μ2-3,4,7,8-tetrahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1(6H)-yl)-tetrahidrido-di-gallium	D.Rudolf, G.Storch, E.Kaifer, H.-J.Himmel (2012) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,2368
CATCOR	GaH ₃ N	(1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine)-trihidrdo-gallium	D.Rudolf, G.Storch, E.Kaifer, H.-J.Himmel (2012) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,2368
CATDUX	GaN ₄	bis(bis(t-Butylamido)phenylborane-N,N')-gallium	T.Chivers, D.J.Eisler, C.Fedorchuk, G.Schatte,H.M.Tuononen, R.T.Boere (2005) <i>Chem.Commun.</i> ,3930
CAXKUJ	GaCl ₃ S	(μ2-1,2-bis((Ethylsulfanyl)methyl)benzene)-hexachloro-di-gallium(iii)	K.George, M.Jura, W.Levason, M.E.Light, L.P.Ollivere, G.Reid (2012) <i>Inorg.Chem.</i> , 51, 2231
CEJWIZ	GaO ₄	bis(μ2-3,6-di-t-butylbenzene-1,2-diolato)-(3,6-di-t-butylbenzene-1,2-diolato)-bis(diethyl ether)-di-gallium	A.V.Piskunov, A.V.Maleeva, I.N.Mescheryakova, G.K.Fukin (2012) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,4318
CEJWOF	GaN ₂ O ₂	bis(μ2-2,4-Di-t-butyl-6-((2,6-diisopropylphenyl)amido)phenolato)-diiododi-gallium	A.V.Piskunov, A.V.Maleeva, I.N.Mescheryakova, G.K.Fukin (2012) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,4318
CEJWOF	GaI ₂ O ₂	bis(μ2-2,4-Di-t-butyl-6-((2,6-diisopropylphenyl)amido)phenolato)-diiododi-gallium	A.V.Piskunov, A.V.Maleeva, I.N.Mescheryakova, G.K.Fukin (2012) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,4318
CETDOU	GaCl ₃ N	2-Chloro-1-(trichloro-gallium)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidine	K.Anton, C.Euringer, H.Noht (1984) <i>Chem.Ber.</i> ,117,1222
CEVSUS	GaCl ₃ P	1,2,3,4,5,6,7,10,11,12-Decamethyl-9-(trichlorogallyl)-8,9-diphosphapentacyclo(6.4.0.02,10.03,7.06,9)dodeca-4,11-diene	O.C. Presly, M. Green, J.C. Jeffery, E. Leiner, M. Murray, C.A. Russell, M. Scheer, U. Vogel (2006) <i>Chem. Commun.</i> , 4542.
CEXDOA	GaC ₃ N	(Biphenyl-2,2'-diyl)-(2,4-di-t-butyl-6-((dimethylamino)methyl)phenyl)-gallium	T. Matsumoto, K. Tanaka, Yoshiki Chujo (2013) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 135, 4211
CEZRUI	GaCl ₃ N	Trichloro-hexamethylborazine-gallium	K.Anton, H.Noht (1982) <i>Chem.Ber.</i> ,115,2668
CIDYAQ	GaAs ₂ Cl ₂	(μ2-(2-(Dimethylarsenyl)methyl)-2-methylpropane-1,3-diyl)-bis(dimethylarsane)-pentachloro-di-gallium tetrachlorogallate(iii)	Fei Cheng, A.L.Hector, W.Levason, G.Reid, M.Webster,Wenjian Zhang (2007) <i>Dalton Trans.</i> ,2207
CIDYAQ	GaAsCl ₃	(μ2-(2-(Dimethylarsenyl)methyl)-2-methylpropane-1,3-diyl)-bis(dimethylarsane)-pentachloro-di-gallium tetrachlorogallate(iii)	Fei Cheng, A.L.Hector, W.Levason, G.Reid, M.Webster,Wenjian Zhang (2007) <i>Dalton Trans.</i> ,2207
CIDYEU	GaAsI ₃	1,1,1-tris(Dimethylarsinomethyl)ethane-nonaioodo-tri-gallium(iii)dichloromethane solvate	Fei Cheng, A.L.Hector, W.Levason, G.Reid, M.Webster,Wenjian Zhang (2007) <i>Dalton Trans.</i> ,2207
CIDYIY	GaAs ₂ Cl ₂	Dichloro-(1,1,1-tris(dimethylarsinomethyl)ethane)-gallium(iii)tetrachlorogallate(iii)	Fei Cheng, A.L.Hector, W.Levason, G.Reid, M.Webster,Wenjian Zhang (2007) <i>Dalton Trans.</i> ,2207
CIFMOT	GaI ₃ S	1,3,5,7-Tetraido-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetragallato-adamantane	A.Boardman, S.E.Jeffs, R.W.H.Small, I.J.Worrall (1984) <i>Inorg. Chim. Acta</i> ,83,L39
CIWHOF	GaCl ₃ N	(1-Methylimidazole-N3)-trichloro-gallium	K.Anton, A.L.Beauchamp (1984) <i>Acta Crystallogr., Sect.A: Found Crystallogr.</i> ,40, C301.
COLVAA	GaCl ₃ N	2-(1',3'-Dimethyl-1',3',2'-diazaborolidin-2'-yl)-1,3-dimethyl-2-(trichlorogallium)-1,3,2-diazaborolidine	K.Anton, H.Noht, H.Pommerening (1984) <i>Chem. Ber.</i> , 117, 2495
COSTIP	GaCl ₂ N ₂	bis(μ2-3,5-Di-t-butylpyrazolato-N,N')-tetrachloro-di-gallium	Jing Su, Wenjun Zheng, Ying Yang (2015) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 780, 1
COSTOV	GaCCl ₂ N	(5-t-Butyl-3-ethyl-1-(2-(trimethylsilyl)vinyl)-1H-pyrazole)-dichloro-gallium	Jing Su, Wenjun Zheng, Ying Yang (2015) <i>J.</i>

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			Organomet. Chem., 780, 1
COTBUJ	GaCl ₃ P	Trichloro-(tri-n-propylphosphine)-gallium(iii)	Fei Cheng, A.L.Hector, W.Levason, M.Webster (2009) Private Communication
CUVPAK	GaCl ₂ N ₂	trans-bis((μ2-Trimethylsilyl-amino)-dichloro-gallium)	W.R.Nutt, J.A.Anderson, J.D.Odom, M.M.Williamson, B.H.Rubin (1985) Inorg.Chem. ,24,159
CUVPEO	GaCl ₂ N ₂	trans-bis((μ2-Trimethylsilyl-methylamino)-dichloro-gallium)	W.R.Nutt, J.A.Anderson, J.D.Odom, M.M.Williamson, B.H.Rubin (1985) Inorg.Chem. ,24,159
DAKVER	GaCl ₃ P	Trichloro-(1-mesityl-2,2-diphenyl-1-phosphaethene)-gallium	Chi-Wing Tsang, C.A.Rohrick, T.S.Saini, B.O.Patrick, D.P.Gates (2004) Organometallics ,23,5913
DAPWUO	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(2-mesityl-6-(N-(2,6-di-isopropylphenyl)-1-aminoethyl)pyridine radical-N,N')-gallium n-hexane solvate	T.W.Myers, L.A.Berben (2012) Inorg.Chem. , 51, 1480
DECQUX	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(2-(t-butylamino)-4-(t-butylimino)pent-2-ene-N,N')-gallium	N.Kuhn, J.Fahl, S.Fuchs, M.Steimann, G.Henkel, A.H.Maulitz (1999) Z.Anorg.Allg.Chem. ,625,2108
DECWEN	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(2-(methylamino)-4-(methylimino)pent-2-ene-N,N')-gallium	N.Kuhn, J.Fahl, S.Fuchs, M.Steimann, G.Henkel, A.H.Maulitz (1999) Z.Anorg.Allg.Chem. ,625,2108.
DEKPAL	GaO ₄	catena-(tetrakis(μ6-Ethane-1,2-diphosphonato)-bis(μ2-fluoro)-dipyridylhexa-gallium)	Zhanhui Yuan, W. Clegg, M.P. Atfield (2006) J. Solid State Chem., 179, 1739.
DIGZAU	Ga ₂ S ₂	bis(μ2-Isopropylthio-S,S)-tetraiodo-di-gallium	G.G.Hoffmann, C.Burschka (1985) Angew. Chem., Int.Ed. , 24, 970
DIKMEQ	GaH ₂ ON	Dihidrdo-(quinuclidine)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxide)-gallium	C.Jones, R.P.Rose (2007) New J. Chem. , 31, 1484
DIQCEL	GaClN ₃	(1,3-Di-t-butyl-2,4-bis(t-butylamido)-2,4-cyclodiphosphazane)-chlorogallium(iii)	I.Schranz, D.F.Moser, L.Stahl, R.J.Staples (1999) Inorg.Chem. ,38, 5814.
DIQCIP	GaN ₄	(1,3-Di-t-butyl-2,4-bis(t-butylamido)-2,4-cyclodiphosphazane)-(1,3-di-tbutyl-1,3-diaza-2λ2-phospha-allyl)-gallium(iii)	I.Schranz, D.F.Moser, L.Stahl, R.J.Staples (1999) Inorg.Chem. ,38,5814
DIVXAJ	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N-((5-((dimethylamino)methyl)-1H-pyrrol-2-yl)methyl)-2-methylpropan-2-aminato)-gallium	Yu-Tang Wang, Yi-Chien Lin, Shu-Ya Hsu, Ren-Yung Chen, Pei-Hsin Liu, A.Datta, Chia-Her Lin, Jui-Hsien Huang (2013) J.Organomet.Chem. , 745,12
DIVXIR	GaN ₂ O ₂	bis(4-methylphenolato)-(N,N'-((1H-pyrrole-2,5-diyl)bis(methylene)bis(2-methylpropan-2-aminato))-gallium	Yu-Tang Wang, Yi-Chien Lin, Shu-Ya Hsu, Ren-Yung Chen, Pei-Hsin Liu, A.Datta, Chia-Her Lin, Jui-Hsien Huang(2013) J.Organomet.Chem. ,745,12
DIVXUD	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N,N'-((1H-pyrrole-2,5-diyl)bis(methylene)bis(2-methylpropan-2-aminato))-gallium	Yu-Tang Wang, Yi-Chien Lin, Shu-Ya Hsu, Ren-Yung Chen, Pei-Hsin Liu, A.Datta, Chia-Her Lin, Jui-Hsien Huang(2013) J.Organomet.Chem. , 745,12
DOMTOO	GaS ₄	Tetra-n-propylammonium tetrakis(ethylthiolato)-gallium(iii)	L.E.Maelia, S.A.Koch (1986) Inorg.Chem. ,25,1896
DOMTUU	GaS ₄	Tetraethylammonium tetrakis(phenylthiolato)-gallium(iii)	L.E.Maelia, S.A.Koch (1986) Inorg.Chem. ,25,1896
DOMVAC	GaS ₄	bis(Tetraethylammonium) bis(μ2-sulfido)-tetrakis(phenylthiolato)-digallium(iii)	L.E.Maelia, S.A.Koch (1986) Inorg.Chem. ,25,1896
DOQNUS	GaH ₂ N ₂	bis(trans-(μ2-2,2-Dimethylhydrazino)-dihidrdo-gallium)	Bing Luo, W.L.Gladfelter (2000) Chem. Commun. , 825
DOQPAA	GaN ₄	bis(μ2-2,2-Dimethylhydrazono)-tetrakis((μ2-2,2-dimethylhydrazino)-(2,2-dimethylhydrazino)-gallium)	Bing Luo, W.L.Gladfelter (2000) Chem.Commun. ,825
ECUNIB	GaCl ₃ N	Trichloro-(pyridine)-gallium	A.Y.Timoshkin, M.Bodensteiner,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			T.N.Sevastianova, A.S.Lisovenko, E.I.Davydova, M.Scheer, C.Grassl, A.V.Butlak (2012) <i>Inorg.Chem.</i> ,51,11602
ECUNOH	GaBr ₃ N	Tribromo-(pyridine)-gallium	A.Y.Timoshkin, M.Bodensteiner, T.N.Sevastianova, A.S.Lisovenko, E.I.Davydova, M.Scheer, C.Grassl, A.V.Butlak (2012) <i>Inorg.Chem.</i> ,51,11602
ECUNUN01	GaI ₃ N	Triiodo-(pyridine)-gallium	A.Y.Timoshkin, M.Bodensteiner, T.N.Sevastianova, A.S.Lisovenko, E.I.Davydova, M.Scheer, C.Grassl, A.V.Butlak (2012) <i>Inorg.Chem.</i> ,51,11602
ECUPEZ	GaCl ₃ N	Trichloro-(piperidine)-gallium	A.Y.Timoshkin, M.Bodensteiner, T.N.Sevastianova, A.S.Lisovenko, E.I.Davydova, M.Scheer, C.Grassl, A.V.Butlak (2012) <i>Inorg.Chem.</i> ,51,11602
EDIBOK	GaN ₄	bis(2,6-diisopropyl-N-((pyridin-2-yl)methylene)aniline)-gallium tetrakis(3,5-di-trifluoromethylphenyl)borate toluene solvate	C.D.Cates, T.W.Myers, L.A.Berben (2012) <i>Inorg.Chem.</i> , 51, 11891
EGEDUQ	GaCl ₃ P	(μ ₂ -Chloro)-(μ ₂ -4-chloro-N-(2-chloro-1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-trisilanyl)-N,1,4-tris(trimethylsilyl)-1,2,3,4-azadiphosphasiletidin-3-aminato-P2,P3)-(tetrachloro)-di-gallium dichloromethane solvate	A.Villinger, A.Westenkirchner, R.Wuistrack, A.Schulz (2008) <i>Inorg.Chem.</i> ,47,9140
EKEFOP	Ga ₃ O	triiodo-(3,5,7,8-tetra-t-butyl-1,2,4,5,6-tetraphosphatetracyclo(4.1.1.02,5.07,8)octan-4-one)-gallium	R.J.Baker, H.Bettentrup, C.Jones (2003) <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , 59, m339
EKIROF	GaCl ₂ O ₂	Dichloro-(2,4-pentanedionato)-gallium(iii)	O.T.Beachley Junior, J.R.Gardinier, M.R.Churchill (2003) <i>Organometallics</i> ,22,1145
EKISAS	GaCl ₂ O ₂	Dichloro-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)-gallium(iii)	O.T. Beachley Junior, J.R.Gardinier, M.R. Churchill (2003) <i>Organometallics</i> , 22, 1145
EKOWUX	GaCl ₂ S ₂	Tetraethylammonium dichloro-(ethane-1,2-dithiolato)-gallium	Yan-Gong Han, Chao Xu, Taike Duan, Qian-Feng Zhang (2011) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 365, 414
EKOWUX	GaCl ₂ S ₂	Tetraethylammonium dichloro-(ethane-1,2-dithiolato)-gallium	Yan-Gong Han, Chao Xu, Taike Duan, Qian-Feng Zhang (2011) <i>Inorg.Chim.Acta</i> , 365, 414
EKOXAE	GaS ₄	Tetraethylammonium bis(ethane-1,2-dithiolato)-gallium	Yan-Gong Han, Chao Xu, Taike Duan, Qian-Feng Zhang (2011) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 365, 414
EKOXAE	GaS ₄	Tetraethylammonium bis(ethane-1,2-dithiolato)-gallium	Yan-Gong Han, Chao Xu, Taike Duan, Qian-Feng Zhang (2011) <i>Inorg.Chim.Acta</i> , 365, 414
EKOYUY	GaH ₃ P	(t-Butyl-bis(t-butylamino)phosphane)-trihidrido-gallium	T.Bauer, S.Schulz, M.Nieger, U.Kessler (2003) <i>Organometallics</i> , 22, 3134
ENATUJ	GaO ₄	catena-[tris(Dimethylammonium) tetrakis(μ ₃ -benzene-1,3,5-tricarboxylato-O,O',O'')-tri-gallium(ii) dimethylformamide solvate tridecahydrate]	D.Banerjee, Sun Jin Kim, Haohan Wu, Wenqian Xu, L.A.Borkowski, Jing Li, J.B.Praise (2011) <i>Inorg.Chem.</i> , 50, 208
ESAPEU	GaN ₂ Cl ₂	Dichloro-(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)but-2-ene-2,3-diaminato)-gallium	Yanyan Liu, Shaoguang Li, Xiao-Juan Yang, Qian-Shu Li, Yaoming Xie, H.F.Schaefer, Biao Wu (2011) <i>J.Organomet.Chem.</i> , 696, 1450
ESAPEU	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)but-2-ene-2,3-diaminato)-gallium	Yanyan Liu, Shaoguang Li, Xiao-Juan Yang, Qian-Shu Li, Yaoming Xie, H.F.Schaefer, Biao Wu (2011) <i>J.Organomet.Chem.</i> ,696, 1450

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

ETULUA	GaCl ₂ N ₂	(1,2-bis(2,6-Di-isopropylphenylimino)acenaphthene-N,N')-dichlorogallium tetrachlorogallate dichloromethane solvate	H.A. Jenkins, C.L. Dumaresque, D. Vidovic, J.A.C. Clyburne (2002) Can. J. Chem., 80, 1398.
FAPCUW	GaBr ₃ C	Tribromo-(1,3-dimesityl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylidene)-gallium	G.E.Ball, M.L.Cole, A.I.McKay (2012) Dalton Trans., 41, 946
FAXDEO	GaCl ₂ S ₂	Dichloro-(S,S'-tetraphenyldithioimidodiphosphinato)-gallium(iii)	M.-A.Munoz-Hernandez, V.Montiel-Palma,E.Huitron-Rattinger, S.Cortes-Llamas, N.Tiempos-Flores, J.-M.Grevy,C.Silvestru, P.Power (2005) Dalton Trans.,193
FAXDIS	GaCl ₂ OS	Dichloro-(S,O'-diphenyldiethoxythioimidodiphosphinato)-gallium(iii)	M.-A.Munoz-Hernandez, V.Montiel-Palma,E.Huitron-Rattinger, S.Cortes-Llamas, N.Tiempos-Flores, J.-M.Grevy,C.Silvestru, P.Power (2005) Dalton Trans.,193
FAXDOY	GaCl ₂ S ₂	Dichloro-(S,S'-dimethyldiphenyldithioimidodiphosphinato)-gallium(iii)	M.-A.Munoz-Hernandez, V.Montiel-Palma,E.Huitron-Rattinger, S.Cortes-Llamas, N.Tiempos-Flores, J.-M.Grevy,C.Silvestru, P.Power (2005) Dalton Trans.,193
FAXFAM	GaSe ₄	bis(Se,Se'-Tetraphenyldiselenoimidodiphosphinato)-gallium(iii) tetrachlorogallate	M.-A. Munoz-Hernandez, V. Montiel-Palma, E. Huitron-Rattinger, S. Cortes-Llamas, N. Tiempos-Flores, J.-M. Grevy, C. Silvestru, P. Power (2005) Dalton Trans., 193.
FEQBAE	GaN ₄	tris((2,6-Di-isopropylphenyl)amido)-pyridyl-gallium(iii)	J.S.Silverman, C.J.Carmalt, A.H.Cowley, R.D.Culp, R.A.Jones, B.G.McBurnett (1999) Inorg.Chem.,38,296
FEQMAP	GaO ₃ Si	tetrakis((μ3-Oxo)-tri-t-butylsilyl-gallium) benzene solvate	N.Wiberg, K.Amelunxen, H.-W.Lerner, H.Noht,W.Ponikwar, H.Schwenk (1999) J.Organomet.Chem.,574,246
FEQMET	GaO ₃ Si	tetrakis((μ3-Oxo)-tri-t-butylsilyl-gallium) bis(tetrakis(tri-t-butylsilyl-gallium)) toluene solvate	N.Wiberg, K.Amelunxen, H.-W.Lerner, H.Noht,W.Ponikwar, H.Schwenk (1999) J.Organomet.Chem.,574,246
FEQMOD	GaO ₃ Si	tetrakis((μ2-Hydroxo)-hydroxy-tri-t-butylsilyl-gallium) monohydrate	N.Wiberg, K.Amelunxen, H.-W.Lerner, H.Noht,W.Ponikwar, H.Schwenk (1999) J.Organomet.Chem.,574,246
FOCTEW	GaCl ₃ N	Benzotriazole-trichloro-gallium(iii)	S.Zanias, C.P.Raptopoulou, A.Terzis, T.F.Zafiroopoulos (1999) Inorg. Chem. Commun.,2, 48
FOVZIB	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N,N,N',N''-tetraisopropylguanidinato)-gallium	R.L.Melen, H.R.Simmonds, H.Wadepohl, P.T.Wood, L.H.Gade, D.S. Wright (2014) Aust. J. Chem., 67, 1030
FOXCAW	GaAs ₃ Br	bis((μ2-bis((Trimethylsilyl)methyl)arsino)-bis(trimethylsilyl)methyl)arsinobromogallium)	A.P.Purdy, R.L.Wells, A.T.McPhail, C.G.Pitt (1987)Organometallics, 6, 2099
GABPAA01	GaN ₄	tris(Azido)-(triethylamino)-gallium	A.Devi, H.Sussek, H.Pritzkow, M.Winter, R.A.Fischer (1999) Eur. J. Inorg. Chem.,2127
GABSOS	GaS ₄	Triethylammonium tetrakis(thiobenzoato-S)-gallium monohydrate	T.C.Deivaraj, Ming Lin, Kian Ping Loh, M.Yeadon, J.J.Vittal (2003) J. Mater. Chem.,13, 1149
GAJKAF	GaCl ₂ S ₂	Dichloro-(dihydrogen bis(3-t-butyl-2-mercaptoimidazolyl)borato)-gallium	K. Yurkerwich, F. Coleman, G. Parkin (2010) Dalton Trans.,39, 6939

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

GAJKEJ	Ga ₂ S ₂	Diiodo-(dihydrogen bis(3-t-butyl-2-mercaptoimidazolyl)borato)-gallium	K. Yurkerwich, F. Coleman, G. Parkin (2010) Dalton Trans., 39, 6939
GAJKUZ	GaBr ₂ S ₂	Dibromo-(dihydrogen bis(3-t-butyl-2-mercaptoimidazolyl)borato)-gallium	K. Yurkerwich, F. Coleman, G. Parkin (2010) Dalton Trans., 39, 6939
GAJLIO	Ga ₂ S ₂	Diiodo-(dihydrogen bis(3-methyl-2-mercaptoimidazolyl)borato)-gallium	K. Yurkerwich, F. Coleman, G. Parkin (2010) Dalton Trans., 39, 6939
GAPVID	GaCl ₃ O	(p-Fluorobenzoyl chloride)-trichloro-gallium	M.G. Davlieva, S.V. Lindeman, I.S. Neretin, J.K. Kochi (2005) J. Org. Chem., 70, 4013
GAVLOG	GaCH ₃	bis(μ ₂ -1-[t-butyl(dimethyl)silyl]-2-phenylethylidene)-tetrakis(μ ₂ -hidrido)-hidrido-tri-t-butyl-tetra-gallium	W. Uhl, D. Kovert, S. Zemke, A. Hepp (2011) Organometallics, 30, 4736
GEGQAM	GaC ₃ N	(N,N-Dimethyl-1-phenylmethanamine)-(diferrocenyldimethylsilyl)-gallium	B. Bagh, N.C. Breit, J.B. Gilroy, G. Schatte, J. Muller (2012) Chem. Commun., 48, 7823
GEGQEQ	GaC ₃ N	(N,N-Dimethyl-1-(4-trimethylsilylphenyl)methanamine)-(diferrocenyldimethylsilyl)-gallium	B. Bagh, N.C. Breit, J.B. Gilroy, G. Schatte, J. Muller (2012) Chem. Commun., 48, 7823
GEQMUK	GaN ₃ S	(Hydrogen tris(3,5-di-t-butylpyrazolyl)borato)-sulfido-gallium	M.C. Kuchta, G. Parkin (1998) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2279
GEVJUM	GaP ₄	tetrakis(Diphenylphosphido)-gallium tetrakis(tetrahydrofuran)-lithium	C.J. Carrano, A.H. Cowley, D.M. Giolando, R.A. Jones, C.M. Nunn (1988) Inorg. Chem., 27, 2709.
GEVKEX	GaAs ₄	tetrakis(Diphenylarsenido)-gallium tetrakis(tetrahydrofuran)-lithiumtetrahydrofuran solvate	C.J. Carrano, A.H. Cowley, D.M. Giolando, R.A. Jones, C.M. Nunn (1988) Inorg. Chem., 27, 2709.
GIMYAD	GaCl ₃ N	(Acetonitrile-N)-trichlorido-gallium(iii)	M. Schaffrath, A. Schulz, A. Villinger (2007) Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 63, μ2764
GIVVUC	Ga AsI ₂ P	2,2,4,4-Tetraiodo-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-phospharsadigalletane	R.L. Wells, S.R. Aubuchon, M.S. Lube, P.S. White (1995) Main Group Chem., 1, 81
GIVWAJ	Ga ₂ P ₂	2,2,4,4-Tetra-iodo-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diphosphadigalletane toluene solvate	R.L. Wells, S.R. Aubuchon, M.S. Lube, P.S. White (1995) Main Group Chem., 1, 81.
GOFKES	Ga ₃ P	(μ ₂ -1,4-bis(2,4,6-Tri-t-butylphenyl)-1,4-diphosphabuta-1,3-diene-P,P')-hexakis(iodo)-di-gallium(iii) toluene solvate	T. Gans-Eichler, C. Jones, S. Aldridge, A. Stasch (2008), Anal. Sci.: X-Ray Struct. Anal. Online, 24, x109
GOSCOI	GaN ₃ O	(m-5,10-dihydrophenazinato)-bis(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)but-2-ene-2,3-diaminato)-bis(tetrahydrofuran)-di-gallium tetrahydrofuran solvate	Yanxia Zhao, Yanyan Liu, Zeyi Wang, Wenhua Xu, Bin Liu, Ji-Hu Su, Biao Wu, Xiao-Juan Yang (2015) Chem. Commun., 51, 1237
GOSDAV	GaN ₄	(N-(3-((2,6-diisopropylphenyl)imino)but-1-en-2-yl)-2,6-diisopropylanilido)-bis(phenazine)-gallium toluene solvate	Yanxia Zhao, Yanyan Liu, Zeyi Wang, Wenhua Xu, Bin Liu, Ji-Hu Su, Biao Wu, Xiao-Juan Yang (2015) Chem. Commun., 51, 1237
GOSKIK	GaC ₂ N ₂	bis(μ ₂ -amido)-tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)-di-gallium	Yanxia Zhao, Yanyan Liu, Zeyi Wang, Wenhua Xu, Bin Liu, Ji-Hu Su, Biao Wu, Xiao-Juan Yang (2015) Chem. Commun., 51, 1237
GOSKUW	GaCCIN ₂	tris(μ ₂ -amido)-tris(2,3,4,5-tetratamethylcyclopentadienyl)-trichloro-trigallium	Yanxia Zhao, Yanyan Liu, Zeyi Wang, Wenhua Xu, Bin Liu, Ji-Hu Su, Biao Wu, Xiao-Juan Yang (2015) Chem. Commun., 51, 1237
GOSLAD	GaC ₂ N ₂	bis(μ ₂ -ethylamino)-tetrakis(2,3,4,5-tetratamethylcyclopentadienyl)-digallium	P. Perrotin, B.S. Kennon, B. Twamley, J.S. Miller, P.J. Shapiro (2014) Polyhedron, 84, 216
GOSQOK	GaC ₂ N ₂	bis(μ ₂ -amido)-tetrakis(2,3,4,5-tetratamethylcyclopentadienyl)-digallium	Yanxia Zhao, Yanyan Liu, Zeyi Wang, Wenhua Xu, Bin Liu, Ji-Hu Su, Biao Wu,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			Xiao-Juan Yang (2015) Chem.Commun., 51, 1237
GOXHEG	GaNS ₃	tris(t-Butanethiolato)-(dimethylamine)-gallium	S.Suh, J.H.Hardesty, T.A.Albright, D.M.Hoffman (1999) Inorg. Chem. ,38, 1627.
GOXHJK	GaS ₄	Di-isopropylammonium tetrakis(isopropanethiolato)-gallium	S.Suh, J.H.Hardesty, T.A.Albright, D.M.Hoffman (1999) Inorg. Chem. ,38, 1627.
GOXHOK	GaS ₄	bis((μ2-Isopropanethiolato)-bis(isopropanethiolato)-gallium)	S.Suh, J.H.Hardesty, T.A.Albright, D.M.Hoffman (1999) Inorg. Chem. ,38, 1627.
GOXHUV	GaS ₄	bis((μ2-t-Butanethiolato)-bis(t-butanethiolato-gallium))	S.Suh, J.H.Hardesty, T.A.Albright, D.M.Hoffman (1999) Inorg. Chem. ,38, 1627.
GUFVOS	GaN ₄	tris(Azido)-(trimethylamino)-gallium	A.Devi, H.Sussek, H.Pritzkow, M.Winter, R.A.Fischer (1999) Eur.J.Inorg.Chem. ,2127
GUJHAW	GaCl ₃ O	trichloro-(2,4,6-tri-t-butylphenylphosphine oxide)-gallium	J.Bresien, K.Faust, Axel Schulz, A.Villinger (2015) Angew.Chem.,Int.Ed.,
HAXQEC	GaCl ₂ HN	Dichloro-quinuclidine-hydrido-gallium	Bing Luo, V.G.Young Junior, W.L.Gladfelder (1999)Chem.Commun. ,123
HAYCIT	GaN ₂ Te ₂	Tetraphenylphosphonium bis(ethylenediamine-N)-ditellurido-gallium	C.J.Warren, D.M.Ho, R.C.Haushalter, A.B.Bocarsly (1994) Chem. Commun., 361
HERVOP	GaNO ₃	tris(μ2-1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentane-2,4-dionato)-bis(trimethylamino)-di-gallium	J.L.Atwood, Fu Chin Lee, C.L.Raston, K.D.Robinson (1994) J.Chem.Soc.,Dalton Trans. ,2019.
HIHZUV	GaI ₃ N	Triiodo-pyrazine-gallium	T.N.Sevastianova, M.Bodensteiner, A.S.Lisovenko, E.I.Davydova, M.Scheer, T.V.Susliakova, I.S.Krasnova, Alexey Y.Timoshkin (2013) Dalton Trans. ,42,11589
HIRFUL	GaC ₂ ClO	(2,3-diphenylbuta-1,3-diene-1,4-diyl)bis(t-butyl(dimethyl)silane)-(tetrahydrofuran)-chloro-gallium	M.Saito, T.Akiba, M.Kaneko, T.Kawamura, M.Abe, M.Hada, M.Minoura (2013) Chem.-Eur.J. ,19,16946
HIYNEK	GaC ₂ NO	(μ2-2,2'-(((R,R)-1,2-Diphenylethane-1,2-diyl)bis((nitrilo)methylidene)) bis(6-methylphenolato))-tetrakis(trimethylsilyl)methyl)-di-gallium benzene solvate	N.Maudoux, T.Roisnel, V.Dorcet, J.-F.Carpentier, Y.Sarazin (2014) Chem.-Eur.J.,
HIZFOL	GaBr ₃ N	Tribromo-1-(trimethylsilyl)azido-gallium	J.McMurrin, D.Dai, K.Balasubramanian, C.Steffek, J.Kouvetakis, J.L.Hubbard (1998) Inorg. Chem.,37, 6638.
HIZLAD	GaClN ₂ P	anti-Chloro-(2,2,6,6,8,8,12,12-octamethyl-4,10-diphenyl-2,6,8,12-tetrasila-1,7,4,10-diazadiphosphacyclododecane-N,N',P)-gallium	M.D.Fryzuk, G.R.Giesbrecht, S.J.Rettig (1998) Inorg. Chem., 37, 6928.
HOJHUJ	Ga ₂ N ₂	bis(μ2-Triethylphosphoraneiminato)-tetraiodo-di-gallium(i)	S.Anfang, J.Grebe, M.Mohlen, B. Neumuller, N.Faza, W.Massa, J.Magull, K.Dehnicke (1999) Z. Anorg. Allg. Chem., 625, 1395.
HOJJAR	Ga ₂ N ₂	bis(μ2-Triphenylphosphoraneiminato)-tetraiodo-di-gallium(i)tetrahydrofuran solvate	S.Anfang, J.Grebe, M.Mohlen, B. Neumuller, N.Faza, W.Massa, J.Magull, K.Dehnicke (1999) Z. Anorg. Allg. Chem. , 625, 1395.
HOJKOH	GaCl ₃ P	trans-(μ2-Tetraphenyldiphosphane-P,P')-hexachloro-di-gallium	J.J.Weigand, N.Burford, A.Decken (2008) Eur.J.Inorg.Chem., 4343
HUFMIE	GaHN ₃	cis-bis((μ2-Ethene-1,2-di(t-butylamido))-hydrido-gallium)	E.S.Schmidt, A.Jockisch, H.Schmidbaur, J.Chem.Soc.,Dalton Trans. (2000), 1039
HUFMUQ	GaClN ₃	cis-bis((μ2-Ethene-1,2-di(cyclohexylamido))-chloro-gallium)	E.S.Schmidt, A.Jockisch, H.Schmidbaur

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			(2000) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1039.
HUYTUQ	GaCl ₃ O	Trichloro-(9-fluorenone-O)-gallium	C.S.Branch, S.G.Bott, A.R.Barron (2003) J. Organomet. Chem., 666, 23.
HUYVAY	GaBr ₃ O	Tribromo-(9-fluorenone-O)-gallium toluene solvate	C.S.Branch, S.G.Bott, A.R.Barron (2003) J. Organomet. Chem., 666, 23.
IBEDAU [†]	GaCl ₂ O ₂	bis(μ ₃ -1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane-1,3-diolato-O,O,O',O')-pentachlorotri-gallium	C.N.McMahon, S.J.Obrey, A.Keys, S.G.Bott, A.R.Barron (2000) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2151.
IBOBIK	GaS ₄	(Di-iso-butyl-dithiophosphinato-S,S')-bis(di-iso-butyl-dithiophosphinato-S)-gallium(iii)	J.-H.Park, P.O'Brien, A.J.P.White, D.J.Williams (2001) Inorg.Chem., 40,3629
IBOKUH	GaBrC ₂ N	Bromo-bis(4-methoxy-3,3-dimethyl-4-oxo-2-phenylbut-1-en-1-yl)-pyridinegallium	Y.Nishimoto, H.Ueda, M.Yasuda, A.Baba (2011) Chem.-Eur.J., 17,11135
ICOHAJ	GaCl ₂ N ₂	bis(trans-(μ ₂ -Dimethylphenylsilylamido)-dichloro-gallium)	C.J. Carmalt, J.D. Mileham, A.J.P. White, D.J. Williams, J.W. Steed (2001) Inorg. Chem., 40, 6035.
IDELUA	GaCl ₃ N	(μ ₂ -pyrazine)-hexachloro-di-gallium	T.N.Sevastianova, M.Bodensteiner, A.S.Lisovenko, E.I.Davydova, M.Scheer, T.V.Susliakova, I.S.Krasnova, Alexey Y.Timoshkin (2013) Dalton Trans., 42, 11589
IKOFUJ	GaCl ₂ HN	Dichloro-pyridine-gallane	S.Nogai, A.Schriewer, H.Schmidbaur (2003)Dalton Trans., 3165
IKOGAQ	GaCl ₂ HN	Dichloro-(4-(dimethylamino)pyridine)-gallane	S.Nogai, A.Schriewer, H.Schmidbaur (2003)Dalton Trans., 3165
IKOGEU	GaCl ₂ HN	Dichloro-(4-cyanopyridine)-gallane	S.Nogai, A.Schriewer, H.Schmidbaur (2003)Dalton Trans., 3165
IKOGIY	GaCl ₂ HN	Dichloro-(3,5-dimethylpyridine)-gallane	S.Nogai, A.Schriewer, H.Schmidbaur (2003)Dalton Trans., 3165
IKOGOE	GaH ₃ N	(3,5-Dimethylpyridine)-gallane	S.Nogai, A.Schriewer, H.Schmidbaur (2003)Dalton Trans., 3165
IKOGUK	GaCl ₃ N	(3,5-Dimethylpyridine)-trichloro-gallane	S.Nogai, A.Schriewer, H.Schmidbaur (2003) Dalton Trans., 3165.
ISILAX	Ga ₂ N ₂	Diiodo-(1,2-bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthene)-gallium(iii) hexane solvate	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, D.P.Mills (2004) New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 28, 207.
ISILUR	Ga ₂ N ₂	(μ ₂ -1,2-bis(2,6-Diisopropylphenylamido)-1,2-bis(2-pyridyl)ethane)-tetraiodo-di-gallium(iii)	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, D.P.Mills (2004) New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 28, 207.
ISIMAY	Ga ₂ N ₂	(μ ₂ -1,2-bis(t-Butylamido)-1,2-bis(2-pyridyl)ethane)-tetraiodo-digallium(iii)	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, D.P.Mills (2004) New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 28, 207.
ISOBUN	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(bis(N-(mesityl)diphenylphosphinimino)methanide)-gallium	M.S.Hill, P.B.Hitchcock, S.M.A.Karagouni (2004) J. Organomet. Chem., 689, 722.
ISOXAP	GaHN ₃	bis(μ ₂ -Dimethylamido)-bis(dimethylamino)-dihidrilo-di-gallium	Bing Luo, W.L.Gladfelter (2004) J. Organomet. Chem., 689, 666
IYEHIE	GaCl ₃ P	Trichloro(N'-(chloro(dimethyl)silyl)-P-methyl-P-phenyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)phosphinous hydrazide)gallium	A.Westenkirchner, A.Villinger, K.Karaghiosoff, R.Wustrack, D.Michalik, A.Schulz (2011) Inorg. Chem., 50, 2691
IYEHUQ	GaCl ₃ P	Trichloro(P-methyl-N,N',N'-tris(trimethylsilyl)phosphonohydrazidouschloride) gallium	A.Westenkirchner, A.Villinger, K.Karaghiosoff, R.Wustrack, D.Michalik, A.Schulz (2011) Inorg. Chem., 50, 2691
IYEJAY	GaCl ₃ P	Trichloro(P-methyl-P-phenyl-N,N',N'-tris(trimethylsilyl)phosphinoushydrazide) gallium	A.Westenkirchner, A.Villinger, K.Karaghiosoff, R.Wustrack, D.Michalik,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			A.Schulz (2011) <i>Inorg. Chem.</i> , 50, 2691
JADGEB	GaNSe ₃	catena-(tris(1,2-Diaminoethane)-gallium(iii) (μ ₂ -diselenido)-tetrakis(μ ₂ -selenido)-(1,2-diaminoethane)-selenoxo-tri-gallium(iii) monohydrate)	A.Fehlker, R.Blachnik, H.Reuter (1999) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 625, 1225.
JAMCEG	GaNS ₃	hexakis(μ ₂ -Sulfido)-tetrakis((4-dimethylaminopyridine)-gallium(iii))dichloromethane solvate	H.Schmidbaur, S.D.Nogai (2004) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 630, 2218.
JAMCIK	GaCl ₃ N	Trichloro-(4-dimethylaminopyridine)-gallium(iii)	H.Schmidbaur, S.D.Nogai (2004) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 630, 2218.
JAMCOQ01	GaCl ₂ HP	Dichloro-hydrido-triphenylphosphine-gallium(iii)	H.Schmidbaur, S.D.Nogai (2004) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 630, 2218
JAMDAD	GaCl ₂ HP	(μ ₂ -1,2-bis(Diphenylphosphino)ethane)-bis(dichloro-hydrido-gallium(iii))diethyl ether solvate	H.Schmidbaur, S.D.Nogai (2004) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 630, 2218
JAMDEH	GaCl ₂ HP	(μ ₂ -1,2-bis(Diphenylphosphino)ethane)-bis(dichloro-hydrido-gallium(iii))benzene solvate	H.Schmidbaur, S.D.Nogai (2004) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 630, 2218
JAMDIL	GaCl ₂ HP	Dichloro-hydrido-tricyclohexylphosphine-gallium(iii)	H.Schmidbaur, S.D.Nogai (2004) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 630, 2218
JARYAC	GaNS ₃	tris(2-Mercaptobenzyl)amino-gallium(iii) dimethylformamide solvate	R.J.Motekaitis, A.E.Martell, S.A.Koch, JungWon Hwang, D.A.Quarless Junior, M.J.Welch (1998) <i>Inorg. Chem.</i> , 37, 5902.
JEJLEP	GaCl ₃ O	Trichloro-(triphenylphosphine oxide-O)-gallium	N.Burford, B.W.Royan, R.E.v.H.Spence, T.S.Cameron, A.Linden, R.D.Rogers (1990) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 1521.
JEQFAN	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N,N'-bis(2,6-diisopropyl)-2-phenyl-2-propanediiminato)-gallium	Yanxiang Cheng, D.J. Doyle, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert(2006) <i>Dalton Trans.</i> , 4449.
JOCFOX	GaCl ₃ O	bis(μ ₃ -(Pyridinium-2-yl)phosphonato-O,O',O'')-tetrakis(μ ₃ -2-pyridylphosphonato-N,O,O',O'')-bis(tetrahydrofuran)-tetra-aqua-dodecachloro-octa-gallium(iii) dinitrate tetrahydrofuran solvate	C.R.Samanamu, M.M.Olmstead, J.L.Montchamp, A.F.Richards, <i>Inorg.Chem.</i> (2008), 47, 3879
JODBIN	GaH ₃ N	Quinuclidene-trihydrido-gallium	J.L.Atwood, S.G.Bott, F.M.Elms, C.Jones, C.L.Raston (1991) <i>Inorg.Chem.</i> , 30, 3792
JODFEN01	GaH ₃ N	(N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine)-bis(trihydrido-gallium)	J.L.Atwood, S.G.Bott, F.M.Elms, C.Jones, C.L.Raston (1991) <i>Inorg.Chem.</i> , 30, 3792
JODFIR	GaH ₃ P	1,2-bis(Dimethylphosphino)ethane-bis(trihydrido-gallium)	D.O'Hare, J.S.Foord, T.C.M.Page, T.J.Whitaker (1991) <i>Chem.Commun.</i> , 1445
JODSAY	GaCl ₃ N	(μ ₂ -2,4-dichloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-amine)-(μ ₂ -chloro)-tetrachloro-di-gallium	Christian Hering, M.Hertrich, Axel Schulz, A.Villinger (2014) <i>Inorg. Chem.</i> , 53, 3880
JODSIG	GaCl ₃ P	trichloro-(tricyclohexylphosphine)-gallium	Christian Hering, M.Hertrich, Axel Schulz, A.Villinger (2014) <i>Inorg. Chem.</i> , 53, 3880
JOHFAO	GaClN ₂ Si	Trichloro-((2,4-bis(2,6-di-isopropylphenyliminato)pentane-N,N')-chloro-gallyl)-silicon	A.Kempton, C.Gemel, R.Fischer, <i>Inorg.Chem.</i> (2008), 47, 7279
JOHNOL	GaC ₂ O ₂	(1,3-bis(2-(oxy)benzyl)-5,5-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-iumato)-bis((trimethylsilyl)methyl)-gallium unknown solvate	N.Maudoux, Jian Fang, T.Roisnel, V.Dorcet, L.Maron, J.-F.Carpentier, Y.Sarazin (2014) <i>Chem.-Eur.J.</i> , 20,7706
JOHPAZ	GaC ₂ NO	(2-[[3-(2-hydroxy-3-methylbenzyl)-5,5-dimethyltetrahydropyrimidin-1(2H)-yl]methyl]-6-methylphenolato)-bis((trimethylsilyl)methyl)-gallium	N.Maudoux, Jian Fang, T.Roisnel, V.Dorcet, L.Maron, J.-F.Carpentier, Y.Sarazin (2014) <i>Chem.-Eur.J.</i> , 20,7706
JOYPOC	GaCl ₃ N	(3-t-Butyl-4-(t-butylimino)-2,2,4-trimethyl-cyclo-selenasilazaphosphetidine-N)-trichloro-gallium	N.Burford, S.Mason, R.E.v.H.Spence, J.M.Whalen, J.F.Richardson, R.D.Rogers (1992) <i>Organometallics</i> , 11, 2241.
JOYREU	GaCl ₃ S	(1,3-bis(Trimethylsilyl)-2,2-dimethyl-4-thiodiazasilaphosphetidine-S)-trichloro-gallium	N.Burford, S.Mason, R.E.v.H.Spence, J.M.Whalen, J.F.Richardson, R.D.Rogers (1992) <i>Organometallics</i> , 11, 2241.
KAJWOJ	GaBN ₃	(hydrogen tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate)-(tris(pentafluorophenyl)borane)-gallium benzene solvate	K.Yurkerwich, G.Parkin (2010) <i>J. Cluster Sci.</i> , 21, 225
KAWDOC	GaH ₃ N	(Methylamine)-trihydrido-gallium	S.Marchant, C.Y.Tang, A.J.Downs,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			T.M.Greene,H.-J.Himmel, S.Parsons (2005) Dalton Trans. ,3281
KAWDUI	GaH ₃ N	(t-Butylamine)-trihidrido-gallium	S.Marchant, C.Y.Tang, A.J.Downs, T.M.Greene,H.-J.Himmel, S.Parsons (2005) Dalton Trans. ,3281
KAWSEH	GaPTe ₃	bis((μ2-Tellurido)-(1-telluro-1,1,3,3-tetraisopropyl-315-difosfazene))-di-gallium tetrahydrofuran solvate	M.C.Copsey, T.Chivers (2005) Chem. Commun., 4938
KAWSOR	GaTe ₄	tris((μ2-Tellurido)-(1,3-bis(telluro)-1,1,3,3-tetraisopropyl-315-difosfazene))-tri-gallium tetrahydrofuran solvate	M.C.Copsey, T.Chivers (2005) Chem. Commun., 4938
KAZFUN	GaH ₂ N ₂	tris((Methylamido)-gallane)	S.Marchant, C.Y.Tang, A.J.Downs, T.M.Greene,H.-J.Himmel, S.Parsons (2005) Dalton Trans. ,3281
KAZGAU	GaH ₂ N ₂	bis((t-Butylamido)-gallane)	S.Marchant, C.Y.Tang, A.J.Downs, T.M.Greene,H.-J.Himmel, S.Parsons (2005) Dalton Trans. ,3281
KAZKOM	GaN ₄	bis(μ2-Trimethylsilylamido)-bis(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)ethane-1,2-di-imine radical-N,N')-di-gallium	R.J.Baker, C.Jones, D.P.Mills, D.M.Murphy,E.Hey-Hawkins, R.Wolf (2006) Dalton Trans., 64.
KAZKUS	GaN ₂ P	(N,N'-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)ethane-1,2-di-imine radical-N,N')-iodo-(2,4,6-tri-t-butylphenylphosphido)-gallium bis(μ2-iodo)-(diethyl ether)-tris(tetrahydrofuran)-di-lithium	R.J.Baker, C.Jones, D.P.Mills, D.M.Murphy,E.Hey-Hawkins, R.Wolf (2006) Dalton Trans., 64.
KAZLAZ	GaN ₃ P	(N,N'-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)ethene-1,2-diamine-N,N')-(1,8-diazabicyclo(5.4.0)undecan-8-yl)-(2,4,6-tri-t-butylphenylphosphido)-gallium	R.J.Baker, C.Jones, D.P.Mills, D.M.Murphy,E.Hey-Hawkins, R.Wolf (2006) Dalton Trans., 64.
KISXAM	GaCl ₃ N	(1-(2,4,6-Tri-t-butylphenyl)tetraza-arsol-3-yl)-trichloro-gallium	(1-(2,4,6-Tri-t-butylphenyl)tetraza-arsol-3-yl)-trichloro-gallium
KISXEQ	GaCl ₃ N	(μ2-1,3,6,8-Tetra-t-butyl-5H,10H-5,10-diaza-4b,9b-diarsaindeno(2,1-a)indene-N,N')-hexachloro-di-gallium	A.Schulz, A.Villinger, Angew.Chem.,Int.Ed. (2008), 47, 603
KIZXAS	GaCl ₃ N	(N,N'-bis(Trimethylsilyl)-N,1,3-triphenyl-2-methylpropan-1,3-diketimine-N)-trichloro-gallium	H.W.Roesky, B.Meller-Rehbein, M.Noltemeyer (1991) Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 46, 1053.
KOLFAS	GaCl ₃ N	(2,3,3,4-Tetramethyl-2,4-diaza-3-silapentyl)-4-trichloro-gallium	W.R.Nutt, J.S.Blanton, A.M.Boccanfuso, L.A.Silks III, A.R.Garber, J.D.Odom (1991) Inorg. Chem., 30, 4136.
KOLFEW	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(bis(diethylamino)dimethylsilane-N,N')-gallium (μ2-diethylamido)-bis(trichloro-gallium)	W.R.Nutt, J.S.Blanton, A.M.Boccanfuso, L.A.Silks III, A.R.Garber, J.D.Odom (1991) Inorg. Chem., 30, 4136.
KOMQEI	GaCl ₂ NO	Dichloro-(tetrahydrofuran-O)-((trimethylsilyl)amido-N)-gallium(iii)	N.L.Pickett, O.Just, D.G.VanDerveer, W.S.Rees Junior (2000) Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 56, 560.
KOSXAR	GaHN ₃	bis((μ2-N,N'-bis(Isopropylamino)ethane)-hidrido-gallium)	J.L.Atwood, S.G.Bott, C.Jones, C.L.Raston (1991)Inorg. Chem., 30, 4868
KOSXEV	GaH ₂ N ₂	bis(μ3-1,2-bis(Methylamino)ethane)-pentahidrido-tri-gallium	J.L.Atwood, S.G.Bott, C.Jones, C.L.Raston (1991) Inorg. Chem., 30, 4868.
KOVFUY	GaCH ₃	(1,3-bis[2,6-diisopropylphenyl]-1,3-diazepan-2-ylidene)-trihidridogallium	A.R. Leverett, A.I. McKay, M.L. Cole (2015) Dalton Trans., 44, 498
KUKKAC	GaH ₃ P	Tricyclohexylphosphine-trihidrido-gallium	J.L. Atwood, K.D. Robinson, F.R. Bennett, F.M. Elms,G.A. Koutsantonis, C.L. Raston, D.J. Young (1992) Inorg. Chem., 31, 2673
KUWFAJ	GaCINS ₂	tris((μ2-Sulfido)-chloro-pyridyl-gallium)	J.Ohshita, A.Schier, H.Schmidbaur (1992) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3561.
LAFMOU	GaH ₂ N ₂	bis((μ2-Diethylamido)-dihydro-gallium)	J. Lorberth, R. Dorn, W. Massa, S. Wocadlo (1993) Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 48,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

224

LAJJUB	GaH ₃ P	Tri-t-butylphosphine-gallium	F.M. Elms, M.G. Gardiner, G.A. Koutsantonis, C.L. Raston, J.L. Atwood, K.D. Robinson (1993) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 449, 45
LAQLEV	GaH ₃ N	(μ 2-bis(2-(Dimethylamino)ethyl)amido-N,N,N',N'')-di-gallane	Bing Luo, B.E. Kucera, W.L. Gladfelter (2005) <i>Chem. Commun.</i> , 3463
LAQWEF	GaClN ₃	(N-Methyl-N',N''-bis(trimethylsilyl)diethylenetriamine)-chloro-gallium	J.-L.Faure, H.Gornitzka, R.Reau, D.Stalke, G.Bertrand (1999) <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2295.
LAVHOG	Ga ₂ Se ₂	bis(N-(Di-isopropylselenophosphinoyl)-N-(di-isopropylthiophosphinoyl)amide)-gallium(iii) tetrachloro-gallium	M. Moya-Cabrera, R. Cea-Olivares, J. Alcantara-Garcia, R.-A. Toscano, V. Jancik, V. Garcia-Montalvo, S. Hernandez-Ortega(2005) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 690, 3054.
LEJZUX	GaCCl ₃	Trichloro-(1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene)-gallium(iii) chloroform solvate	S.Tang, J.Monot, A.El-Hellani, B.Michelet, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2012) <i>Chem. – Eur. J.</i> , 18, 10239
LEKBAG	GaCCl ₃	(1,3-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene)-tris(iodo)-gallium(iii) chloroform solvate	S.Tang, J.Monot, A.El-Hellani, B.Michelet, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2012) <i>Chem. – Eur. J.</i> , 18, 10239
LEKBEK	GaCCl ₃	Trichloro-(1,3-dimesitylimidazolidin-2-ylidene)-gallium(iii)	S.Tang, J.Monot, A.El-Hellani, B.Michelet, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2012) <i>Chem. – Eur. J.</i> , 18, 10239
LEKBIO	GaCCl ₂ N	Dichloro-(1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene)-(2,4,6-trimethoxybenzotrile)-gallium(iii) hexafluoroantimonate	S.Tang, J.Monot, A.El-Hellani, B.Michelet, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2012) <i>Chem. – Eur. J.</i> , 18, 10239
LEKBOU	GaCCl ₂ N	Dichloro-(2,4,6-trifluorobenzotrile)-(1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene)-gallium(iii) hexafluoroantimonate dichloromethane solvate	S.Tang, J.Monot, A.El-Hellani, B.Michelet, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2012) <i>Chem. – Eur. J.</i> , 18, 10239
LEMXAD	GaH ₂ N ₂	bis(μ 2-1H-Pyrrol-1-aminato)-tetrahidrido-di-gallium	W. Uhl, A. Vogelpohl, J. Kusters (2006) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 61, 854
LEMXEH	GaH ₂ N ₂	bis(μ 2-Piperidin-1-aminato)-tetrahidrido-di-gallium	W. Uhl, A. Vogelpohl, J. Kusters (2006) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 61, 854
LIGRAV	GaCl ₃ N	(4-(2,4,6-Tri-t-butylphenyl)-1,2,4,3,5-triazadiphosphol-1-yl)-trichlorogallium	P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger (2007) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 692, 2839
LILBAL	GaAsC ₃	(arsanyl(N,N-dimethylmethanamine)dihydridoboron)-tris(pentafluorophenyl)-gallium	C.Marquardt, A.Adolf, A.Stauber, M.Bodensteiner, A.V.Virovets, A.Y.Timoshkin, M.Scheer (2013) <i>Chem.-Eur.J.</i> , 19,11887
LOHCEQ	GaNTe ₃	Trimethylamido-tris(phenyltelluroolato)-gallium	W.J. Grigsby, C.L. Raston, V.-A. Tolhurst, B.W. Skelton, A.H. White (1998) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 2547
LOHCIU	GaPTe ₃	Tricyclohexylphosphine-tris(phenyltelluroolato)-gallium	W.J. Grigsby, C.L. Raston, V.-A. Tolhurst, B.W. Skelton, A.H. White (1998) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 2547
LOHDER	GaClPSe ₂	bis(μ 2-Selenido)-chloro-(tricyclohexylphosphine)-gallium	W.J. Grigsby, C.L. Raston, V.-A. Tolhurst, B.W. Skelton, A.H. White (1998) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 2547
LOKPIM	GaCCl ₂ O	(μ 2-(anthracene-1,8-diylidene-2,1-diyl)bis(trimethylsilane))-bis(diethyl ether)-tetrachloro-di-gallium	J.-H.Lamm, J.Horstmann, J.H.Nissen, Jan-Henrik Weddelling, B.Neumann, H.-G.Stammler, N.W.Mitzel (2014) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

LOPKUX	GaCl ₂ NP	(N-(t-Butylamido(dimethyl)silyl)-N,N-bis(2-(di-isopropylphosphino)ethyl)amine-N,P)-dichloro-gallium	S.G.Minasian, J.Arnold, Dalton Trans. (2009), 106
LUFKAY	GaCl ₃ P	Trichloro-(triethylphosphine)-gallium(iii)	S.Nogai, H.Schmidbaur (2002) Inorg. Chem., 41, 4770.
LUHWOA	Ga ₂ N ₂	(N,N'-Di-t-butyl diazabutadiene)-diiodo-gallium(iii)	R.J.Baker, R.D.Farley, C.Jones, M.Kloth, D.M.Murphy (2002) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3844.
MASDIT	GaHN ₃	Hydrido-bis(bis(trimethylsilyl)amido)quinuclidinyl-gallium	Bing Luo, V.G. Young Junior, W.L. Gladfelter (2000) Inorg. Chem., 39, 1705
MASDOZ	GaH ₂ N ₂	Dihidrdo-(bis(trimethylsilyl)amido)quinuclidinyl-gallium	Bing Luo, V.G. Young Junior, W.L. Gladfelter (2000) Inorg. Chem., 39, 1705
MASDUF	GaHN ₃	Hydrido-bis((2,6-di-isopropylphenyl)amido)quinuclidinyl-gallium	Bing Luo, V.G. Young Junior, W.L. Gladfelter (2000) Inorg. Chem., 39, 1705
MASFAN	GaH ₂ N ₂	Azido-dihidrdo-quinuclidinyl-gallium	Bing Luo, V.G. Young Junior, W.L. Gladfelter (2000) Inorg. Chem., 39, 1705
MECHOR	GaCl ₃ N	(closo-1-((Dimethylamino)methyl)-1,2-dicarbododecaborane(11))-trichloro-gallium(iii)	Jong-Dae Lee, Cheol-Ki Baek, Jaeyung Ko, Kwonil Park, Sungil Cho, Suk-Ki Min, Sang Ook Kang (1999) Organometallics, 18, 2189.
MECMUD	GaN ₄	bis(Dimethylamido)-(N,N'-diisopropyl-N',N'-dimethylguanidinato)-gallium	A.P.Kenney, G.P.A.Yap, D.S.Richeson, S.T.Barry (2005) Inorg. Chem., 44, 2926.
MIFFOY	GaCCl ₃	Trichloro-(1-methyl-1H-indol-3-yl)-gallium	V.Bagutski, A.Del Grosso, J.A.Carrillo, I.A.Cade, M.D.Helm, J.R.Lawson, P.J.Singleton, S.A.Solomon, T.Marcellini, a.J.Ingleson (2013) J.Am.Chem.Soc., 135,474
MIHQAV	GaHO ₃	bis(μ2-t-Butoxo)-(μ2-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-disiloxane-1,3-diolato-O,O')-dihidrdo-di-gallium	M. Veith, H. Vogelgesang, V. Huch (2002) Organometallics, 21, 380
MIHQEZ	GaHO ₃	bis(μ2-1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-1,3,5-trisiloxane-1,5-diolato-O,O,O')-dihidrdo-di-gallium toluene solvate	M. Veith, H. Vogelgesang, V. Huch (2002) Organometallics, 21, 380
MIHQID	GaO ₄	bis((μ2-t-Butoxo)-(1,1,3,3,5,5-hexaphenyl-1,3,5-trisiloxane-1,5-diolato)-gallium) toluene solvate	M. Veith, H. Vogelgesang, V. Huch (2002) Organometallics, 21, 380
MIHQOJ	GaHNO ₂	(1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-1,3,5-trisiloxane-1,5-diolato)-triethylaminohydrido-gallium	M. Veith, H. Vogelgesang, V. Huch (2002) Organometallics, 21, 380
MIHQUP	GaO ₄	Triethylammonium hydrogenbis(1,1,3,3,5,5-hexaphenyl-1,3,5-trisiloxane-1,5-diolato)-gallium tetrahydrofuran solvate	M.Veith, H.Vogelgesang, V.Huch (2002) Organometallics, 21, 380.
MIMYOX01	GaCl ₃ N	(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)ethane-1,2-diimine)-trichloro-gallium	A.M.Felix, D.A.Dickie, I.S.Horne, Giang Page, R.A.Kemp (2012) Inorg.Chem., 51,4650
MIXNEO	GaCl ₃ Te	(μ-1,3-bis(t-butyltellanyl)propane)-hexachloro-di-gallium(iii)	K.George, C.H.de Groot, C.Gurnani, A.L.Hector, Ruomeng Huang, M.Jura, W.Levason, Gillian Reid (2013) Chem.Mater., 25,1829
MOMNUY	GaPS ₃	(Diphenyl(2-thiophenyl)phosphine-P,S)-bis(2-diphenylphosphino)benzenethiolato-S)-gallium	A.M.Valean, S.Gomez-Ruiz, P.Lonnecke, I.Silaghi-Dumitrescu, L.Silaghi-Dumitrescu, E.Hey-Hawkins, Inorg.Chem. (2008), 47, 11284
MOWTUP	GaCl ₂ N ₂	dichloro-(N,N'-dimesitylbut-2-ene-2,3-diamido)-gallium	P.A.Petrov, S.N.Konchenko, V.A.Nadolinny (2014) Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.), 40, 717
MOWVAX	GaCl ₂ N ₂	(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)acenaphthylene-1,2-diimine)-dichlorogallium diethyl ether solvate	P.A.Petrov, S.N.Konchenko, V.A.Nadolinny (2014) Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.), 40, 717

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

MOZWIJ	GaCl ₂ P	dichloro-(6-(diphenylphosphanyl)-1,2-dihydroacenaphthylene-5-yl)-gallium	Emanuel Hupf, Enno Lork, S.Mebs, Lilianna Checinska, J.Beckmann (2014) <i>Organometallics</i> , 33, 7247
MURPIZ	GaCl ₃ O	Trichloro-(2-((4-methoxyphenyl)imino)ethyl)phenolato)-gallium	Shuang yue, Jun Li, Shu-Liang Zang, Xue-Jun Gu, Ying-Jie Yu, Hao Jin (2010) <i>Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.)</i> , 26, 763
MURPOF	GaCl ₃ O	Trichloro-(2-((phenyl)imino)ethyl)phenolato)-gallium	Shuang yue, Jun Li, Shu-Liang Zang, Xue-Jun Gu, Ying-Jie Yu, Hao Jin (2010) <i>Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.)</i> , 26, 763
MURPUL	GaCl ₃ O	Trichloro-(2-((2-chlorophenyl)imino)ethyl)phenolato)-gallium	Shuang yue, Jun Li, Shu-Liang Zang, Xue-Jun Gu, Ying-Jie Yu, Hao Jin (2010) <i>Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.)</i> , 26, 763
MUWNOI	GaBS ₃	(tris(2-Mercapto-1-t-butylimidazolyl)hydroborato-S,S',S'')-(tris(pentafluorophenyl)boranyl)-gallium acetonitrile solvate	K. Yurkerwich, D. Buccella, J. G. Melnick, G. Parkin (2010) <i>Chemical Science</i> , 1, 210
MUWQAX	GaIS ₃	Iodo-(tris(2-mercapto-1-t-butylimidazolyl)hydroborato-S,S',S'')-gallium iodide benzene solvate	K. Yurkerwich, D. Buccella, J. G. Melnick, G. Parkin (2010) <i>Chemical Science</i> , 1, 210
NALTUQ	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-pyridine-(bis(trimethylsilyl)amino)-gallium	Won Seok Seo, Jae E.Park, Kwangyeol Lee, Zel-Ho Choi, Joon T.Park (2005) Private Communication.
NANZIL	GaClN ₃	1,5-Dichloro-3,3,7,7-tetramethyl-2,4,6,8-tetra-t-butyl-1,5-digalla-2,4,6,8-tetra-aza-3,7-disilatricyclo(4.2.0.0.2,5)octane	M.Veith, K.C.K.Swamy, V.Huch (1995) <i>Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.</i> , 103, 25.
NANZOR	GaClN ₃	2,4,6,7-Tetra-t-butyl-1,3,5-trimethyl-2,4,6-triaza-7-chloro-1,5-disila-3,4-gallatricyclo(3.1.1.0.3,7)heptane	M.Veith, K.C.K.Swamy, V.Huch (1995) <i>Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.</i> , 103, 25.
NASZIR	GaClH ₂ P	Chloro-dihydrido-(trimethylphosphine)-gallium	T.Downs, C.Tang, B.Coxall, S.Parsons, D.Messenger (2005) Private Communication
NAYWER	GaN ₄	hexakis(Tetrahydrofuran)-sodium bis(2-(2,6-diisopropylphenyl iminomethyl)pyridyl)-gallium tetrahydrofuran solvate	K.Kowolik, M.Shanmugam, T.W.Myers, C.D.Cates,L.A.Berben (2012) <i>Dalton Trans.</i> , 41, 7969
NEHQEW	GaCl ₃ N	Trichloro-(di-isopropylamino)-gallium	J.Pauls, S.Chitsaz, B.Neumuller (2001) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 627, 1723.
NELBUC	GaSe ₄	(Diisopropyldiselenophosphinato-Se,Se')-bis(diisopropyldiselenophosphinato-Se)-gallium(iii)	Chinh G. Nguyen, A. Adeogun, M. Afzaal, M.A. Malik, P. O'Brien (2006) <i>Chem. Commun.</i> , 2182.
NEMJOE	GaOS ₃	Aqua-tris(tri-t-butoxysilylthiolato)-gallium(iii)	J.Chojnacki, A.Schnepf, W.Wojnowski (2001) <i>Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.</i> , 216, 198.
NEPFOD	GaHNS ₂	bis(t-Butylthio)-hydrido-(trimethylamine)-gallium	L.A. Miinea, D.M. Hoffman (2001) <i>Polyhedron</i> , 20, 2425
NEPFUJ	GaH ₂ NS	(t-Butylthio)-dihydrido-(quinuclidine-N)-gallium	L.A. Miinea, D.M. Hoffman (2001) <i>Polyhedron</i> , 20, 2425
NEZJLO1	GaI ₃ P	Tri-iodo-triphenylphosphine-gallium	L.-J.Baker, L.A.Kloo, C.E.F.Rickard, M.J.Taylor (1997) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 545, 249.
NEZJOR	GaI ₃ P	(μ ₂ -1,2-bis(Diphenylphosphino)ethane)-bis(tri-iodo-gallium(iii))	M.A.Brown, J.A.Castro, D.G.Tuck (1997) <i>Can. J. Chem.</i> , 75, 333.
NIFNEW	GaBrN ₃	tetrakis(Tetrahydrofuran)-lithium bromo-bis(2,6-di-isopropylanilino)-(trimethylsilyl(2,6-di-isopropylphenyl)amido)-gallium	J.Hartig, J.Steiner, A.Stosser, H.Schnockel (2007) <i>Chem. -Eur. J.</i> , 13, 4475

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

NIGGUF	GaH ₃ N	(Benzyl(dimethyl)amine)-trihidrilo-gallium	P.C. Andrews, M.G. Gardiner, C.L. Raston, V.-A. Tolhurst (1997) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 259, 249
NILQEE	GaN ₃	tetrakis(μ ₃ -Sulfido)-tetrakis(2,2,6,6-tetrametilpiperidino)-gallium	G.Linti, M.Buhler, H.Urban (1998) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 624, 517.
NIPSEM	GaCCl ₃	(Trimethylsilylisonitrile)-trichloro-gallium	Christian Hering, Axel Schulz, A.Villinger (2013) <i>Inorg. Chem.</i> , 52, 5214
NITFIH	GaCCl ₂ F	Dichloro-(tetrafluoroborate-F)-(N,N'-bis(2,6-di-isopropilphenyl)imidazol-2-ylidene)-gallium dichlorometano solvato	C.Bour, J.Monot, Shun Tang, R.Guillot, J.Farjon, V.Gandon (2014) <i>Organometallics</i> , 33, 594
NITFUT	GaCF ₃	Trifluoro-(1,3-bis(2,6-di-isopropilphenyl)imidazol-2-ylidene)-gallium	C.Bour, J.Monot, Shun Tang, R.Guillot, J.Farjon, V.Gandon (2014) <i>Organometallics</i> , 33, 594
NITKEG	GaClO ₃	1-Dimetilammino-8-dimetilaminonafthaleno cloroheptakis(ciclohexilo)-dodecaoxo-heptasilicon-gallium tolueno solvato	F.J.Feher, T.A.Budzichowski, J.W.Ziller (1997) <i>Inorg. Chem.</i> , 36, 4082.
NITKIK	GaO ₄	heptakis(Ciclohexilo)-dodecaoxo-trifenilfosforinaóxido-heptasilicongallium	F.J.Feher, T.A.Budzichowski, J.W.Ziller (1997) <i>Inorg. Chem.</i> , 36, 4082.
NOGJUP	GaCl ₃ N	(1-(2,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)fenil)tetraazafosfolo)-trichloro-gallium(iii) diclorometano solvato	D.Michalik, A.Schulz, A.Villinger, N.Weding, <i>Angew.Chem.,Int.Ed.</i> (2008), 47, 6465
NOQCON	GaS ₄	bis(μ-dimetilarsinoditioato)-(μ-sulfido)-bis(dimetilarsinoditioato)-di-gallium hidrato	C.Papatriantafyllopoulou, V.Nastopoulos, P.V.Ioannou (2014) <i>Z.Anorg.Allg.Chem.</i> , 640, 1654
NORTUJ	GaCl ₃ P	Trichloro-cloro-di-isopropilfosforina-gallium	N.Burford, T.S.Cameron, D.J.LeBlanc, P.Losier, S.Sereda, Gang Wu (1997) <i>Organometallics</i> , 16, 4712.
NOWJAM	GaCl ₃ N	Trichloro-(1-fenil-2-(trimetilsilil)diazeno)-gallium diclorometano solvato	Fabian Rei, Axel Schulz, A.Villinger (2014) <i>Chem.-Eur.J.</i> , 20, 11800
NOWJIU	GaCl ₃ N	Trichloro-(difenil)diazeno)-gallium	Fabian Rei, Axel Schulz, A.Villinger (2014) <i>Chem.-Eur.J.</i> , 20, 11800
NUFTIT	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N-mesitil-N'-((mesitilamino)(difenil)fosforanilideno)-P,Pdifenilfosforinimidato)-gallium	K.Jaiswal, B.Prashanth, D.Bawari, Sanjay Singh (2015) <i>Eur. J. Inorg.Chem.</i> ,
OBONIC	GaN ₄	(N,N'-bis(2,6-Di-isopropilfenil)pentano-2,4-di-iminato-N,N')-(1,4-bis(trimetilsilil)-2-tetrazeno-1,4-diil-N,N')-gallium(iii)	N.J.Hardman, P.P.Power (2001) <i>Chem. Commun.</i> , 1184.
OBONOI	GaN ₄	Azido-(N,N'-bis(2,6-di-isopropilfenil)pentano-2,4-di-iminato-N,N')-(bis(trimetilsilil)amido-N)-gallium(i)	N.J.Hardman, P.P.Power (2001) <i>Chem. Commun.</i> , 1184.
OGAGIM	Ga ₂ N ₂	Diido-(N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanediiimato)-gallium	M.Stender, B.E.Eichler, N.J.Hardman, P.P.Power, J.Prust, M.Noltmeyer, H.W.Roesky (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 2794.
OGAXID	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(bis(trimetilsilil)amido)-quinuclidino-gallium	Bing Luo, V.G.Young Junior, W.L.Gladfelter (2002) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 649, 268.
OHOJIE	GaN ₄	tetrakis(Dimetiloetano)-potasio bis(N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,2-diiminoetano)-gallium dimetiloetano solvato	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, J.A.Platts (2003) <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 42, 2660.
OWOQEX	GaCCl ₃	bis(μ ₂ -2,2'-(1,3-fenileno)-1,1'-bis(trimetilsilil)-bis(vinil))-tetrakis(μ ₂ -cloro)-tetrachloro-tetra-gallium	W.Uhl, M.Claesener, D.Kovert, A.Hepp, E.-U.Wurthwein, N.Ghavtadze (2011) <i>Organometallics</i> , 30, 3075
PACKAH	GaCl ₂ N ₂	(N-t-Butil-N-(2-(t-butilimino)etil)-N'',N''-bis(2,6-diisopropilfenil)-1-fluorosilanetriaminato)-dicloro-gallium	A. Fischer, D. Stern, A. Thorn, S. Abraham, D. Stalke, U. Klingebiel (2010) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 636, 1527
PACKEL	GaCl ₃ N	tetrakis(tetrahidrofuran)-litio trichloro-(1,3-di-t-butil-N-(2,6-diisopropilfenil)-2-fluoro-2,3-dihidro-1H-1,3,2-diazasilol-2-aminato)-gallium	A.Fischer, D.Stern, A.Thorn, S.Abraham, D.Stalke, U.Klingebiel (2010) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 636, 1527
PATGEX	GaCl ₃ O	Trichloro-(2-(difenilfosforonio)fenilo)-gallium(iii) diclorometano solvato	K.Saatchi, B.O.Patrick, C.Orvig (2005) <i>Dalton Trans.</i> , 2268.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

PATTEK	GaCl ₃ N	(2,2,4,4,6,6-Hexachlorocyclo-triphosphazen-1-yl)-trichloro-gallium	A.J.Heston, M.J.Panzner, W.J.Youngs, C.A.Tessier (2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 6518.
PEGBEJ	GaBr ₂ N ₂	di-bromo (N,N'-bis(2,6-diisopropyl)-2-amino-4-iminopent-2-ene-N,N')-gallium	S.Singh, H.-J.Ahn, A.Stasch, V.Jancik, H.W.Roesky, A.Pal, M.Biadene, R.Herbst-Irmer, M.Noltemeyer, H.-G.Schmidt (2006) <i>Inorg. Chem.</i> , 45, 1853.
PEGBUZ	GaF ₂ N ₂	difluoro-(N,N'-bis(2,6-diisopropyl)-2-amino-4-iminopent-2-ene-N,N')-gallium	S. Singh, H.-J. Ahn, A. Stasch, V. Jancik, H.W. Roesky, A. Pal, M. Biadene, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt (2006) <i>Inorg. Chem.</i> , 45, 1853
PEZMAK	GaCF ₃	tris(iodo)-(3,3,7,7-tetramethyl-2,3,7,8-tetrahydro[1,3]oxazolo[3',2':3,4]imidazo[5,1-b][1,3]oxazol-5-ylidene)-gallium	A.El-Hellani, J.Monot, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg.Chem.</i> , 52,506
PEZMEO	GaBr ₃ C	tris(Bromo)-(3,3,7,7-tetramethyl-2,3,7,8-tetrahydro[1,3]oxazolo[3',2':3,4]imidazo[5,1-b][1,3]oxazol-5-ylidene)-gallium	A.El-Hellani, J.Monot, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg. Chem.</i> , 52, 506
PEZMUE	GaCCl ₃	Trichloro-(1,3-dimethylimidazol-2-ylidene)-gallium	A.El-Hellani, J.Monot, R.Guillot, C.Bour, V.Gandon (2013) <i>Inorg. Chem.</i> , 52, 506
PIHGIW01	GaAsI ₃	Tri-iodo-triphenylarsine-gallium	L.-J. Baker, L.A. Kloo, C.E.F. Rickard, M.J. Taylor (1997) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 545, 249
PIHRED	GaCl ₃ N	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)-trichloro-gallium	D.A.Atwood, V.O.Atwood, D.F.Carriker, A.H.Cowley, F.P.Gabbai, R.A.Jones, M.R.Bond, C.J.Carrano (1993) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 463, 29.
POBZIR	GaN ₂ O ₂	(N,N'-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)acenaphthylene-1,2-diiminato radical anion)-(3,6-di-t-butylbenzene-1,2-diolato)-gallium toluene solvate	I.L.Fedushkin, A.A.Skatova, V.A.Dodonov, V.A.Chudakova, N.L.Bazyakina, A.V.Piskunov, S.V.Demeshko, G.K.Fukin (2014) <i>Inorg. Chem.</i> , 53, 5159
POBZOX	GaN ₃	(N,N'-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)acenaphthylene-1,2-diamino)-iodopyridine-gallium toluene solvate	I.L.Fedushkin, A.A.Skatova, V.A.Dodonov, V.A.Chudakova, N.L.Bazyakina, A.V.Piskunov, S.V.Demeshko, G.K.Fukin (2014) <i>Inorg. Chem.</i> , 53, 5159
POGQEH	GaH ₂ P ₂	tris((μ ₂ -bis(Trimethylsilyl)phosphino)-dihidrdo-gallium)	J.F. Janik, R.L. Wells, V.G. Young Junior, A.L. Rheingold, I.A. Guzei (1998) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 120, 532
POGQIL	GaAs ₂ H ₂	tris((μ ₂ -bis(Trimethylsilyl)arsino)-dihidrdo-gallium)	J.F. Janik, R.L. Wells, V.G. Young Junior, A.L. Rheingold, I.A. Guzei (1998) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 120, 532
PUXCIV	GaCl ₃ P	(t-Butyl(2,2-dimethylpropylidene)phosphine)-(trichloro)-gallium	J. I. Bates, B. O. Patrick, D. P. Gates (2010) <i>New J. Chem.</i> , 34, 1660
PUXCOB	GaCl ₃ P	(Adamantan-1-yl(2,2-dimethylpropylidene)phosphine)-(trichloro)-gallium	J. I. Bates, B. O. Patrick, D. P. Gates (2010) <i>New J. Chem.</i> , 34, 1660
PYZGAD10	GaD ₂ N ₂	bis(Dideutero-(pyrazol-1-yl)gallane)	D.F.Rendle, A.Storr, J.Trotter, <i>J.Chem.Soc.,Dalton Trans.</i> (1973), 2252
QAGNES	GaH ₂ N ₂	bis(μ ₂ -Piperidino)-tetrahydrdo-di-gallium	C.Y. Tang, A.J. Downs, T.M. Greene, S. Parsons (2003) <i>Dalton Trans.</i> , 540
QAVWIT	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N,N'-dicyclohexylpivalamidinato-N,N')-gallium	S.Dagorne, R.F.Jordan, V.G.Young Junior (1999) <i>Organometallics</i> , 18, 4619.
QAVWOZ	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(N,N'-di-t-butylpivalamidinato-N,N')-gallium	S.Dagorne, R.F.Jordan, V.G.Young Junior (1999) <i>Organometallics</i> , 18, 4619.
QAYKIK	GaH ₂ N ₂	bis((μ ₂ -2,2-Dimethyl-3-dimethylaminopropylamido-N,N)-dihidrdo-gallium)	Bing Luo, M. Pink, W.L. Gladfelter (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 307
QAYKQK	GaClN ₃	bis((m ₂ -2,2-Dimethyl-3-dimethylaminopropylamido-N,N,N')-chlorohidrdo-gallium)	Bing Luo, M.Pink, W.L.Gladfelter (2001) <i>Inorg.Chem.</i> , 40, 307

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

QAYKUW	GaHN ₃	bis((μ2-2,2-Dimethyl-3-dimethylaminopropylamido-N,N)-(bis(trimethylsilyl)amido)-hidrido-gallium)	Bing Luo, M. Pink, W.L. Gladfelter (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 307
QEJDAK	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(1,2-bis(a-iminobenzyl)cyclopentadienyl-N,N')-gallium benzene solvate	C.M.Ong, D.W.Stephan (1999) <i>Inorg. Chem.</i> , 38, 5189.
QEWCEB	Ga ₂ O ₂	bis((μ3-1,2-diphenylethene-1,2-diolato)-pentaiodo-tri-gallium(iii))	S.P. Green, C. Jones, A. Stasch, R.P. Rose (2007) <i>New J. Chem. (Nouv. J. Chim.)</i> , 31, 127.
QEWCFI	Ga ₃ O	tri-iodo-bis(ethyl 3-phenylacrylate-O)-gallium	S.P. Green, C. Jones, A. Stasch, R.P. Rose (2007) <i>New J. Chem. (Nouv. J. Chim.)</i> , 31, 127.
QEYYAV	GaClH ₂ N	bis((μ2-1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido(1,2-a)pyrimidato)-chlorohidrido)-di-gallium	G. Robinson, C.Y. Tang, R. Koppe, A.R. Cowley, H.-J. Himmel (2007) <i>Chem.- Eur. J.</i> , 13, 2648
QIHSUX	Ga ₂ O ₂	(1,1'-boranediylbis(3-methyl-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-one))-bis(iodo)-gallium	A.Al-Harbi, Yi Rong, G.Parkin (2013) <i>Inorg.Chem.</i> , 52, 10226
QIVXOK	GaCl ₃ N	(μ2-2,2,3,7,7,8-hexakis(trimethylsilyl)-2,7,8,10-tetrahydro-3H,5H-[1,3,4,2]diazaphosphasilolo[4',5':4,5][1,4]diphosphino[1,2-d][1,3,4,2]diazaphosphasilole)-hexachloro-di-gallium dichloromethane solvate	Axel Schulz, A.Villinger, A.Westenkirchner (2014) <i>Inorg.Chem.</i> , 53, 3183
QIVYAX	GaCl ₃ N	trichloro(4-chloro-5-methyl-2,2,3-tris(trimethylsilyl)-3,4-dihydro-2H-1,3,4,2-diazaphosphasilole)-gallium dichloromethane solvate	Axel Schulz, A.Villinger, A.Westenkirchner (2014) <i>Inorg.Chem.</i> , 53, 3183
QOPRIW	GaN ₄	tetrakis(Tetrahydrofuran)-lithium tetrakis(dibenzylamido)-gallium	J. Pauls, B. Neumuller (2001) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 627, 583.
QORWID	GaN ₂ O ₂	bis(μ2-Oxo)-bis(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)-2,4-pentanediiiminato-N,N')-di-gallium(iii)	N.J. Hardman, P.P. Power (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 2474.
QORWOJ	GaN ₂ S ₂	bis(μ2-Sulfido)-bis(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)-2,4-pentanediiiminato-N,N')-di-gallium(iii)	N.J. Hardman, P.P. Power (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 2474.
QUMMIU	GaO ₄	hexakis(μ2-Isopropoxo)-hexakis(isopropoxy)-tetra-gallium	M. Valet, D.M. Hoffman (2001) <i>Chem. Mater.</i> , 13, 2135.
QUMMOA	GaO ₄	bis(μ2-t-Pentoxo)-tetrakis(t-pentoxo)-di-gallium	M. Valet, D.M. Hoffman (2001) <i>Chem. Mater.</i> , 13, 2135.
QUMMUG	GaNO ₃	Dimethylamine-tris(t-butoxy)-gallium	M. Valet, D.M. Hoffman (2001) <i>Chem. Mater.</i> , 13, 2135.
QUNFIO	GaBrNSe ₂	tris((μ2-Selenido)-bromo-pyridine-gallium(iii))	S.D. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur (2001) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 56, 711.
QUNFOU	GaClNSe ₂	tris((μ2-Selenido)-chloro-pyridine-gallium(iii))	S.D. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur (2001) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 56, 711.
QUNFUA	GaBrNS ₂	tris((μ2-Sulfido)-bromo-pyridine-gallium(iii))	S.D. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur (2001) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 56, 711.
QUPVON	GaNO ₃	(3,3',3''-((2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene)triphenolato)-pyridyl-gallium 3,3',3''-((2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene)triphenol pyridine solvate	H.Nakajima, M.Yasuda, K.Chiba, A.Baba (2010) <i>Chem. Commun.</i> , 46, 4794
RAJLOD	GaSi ₃	tetrakis(Tetrahydrofuran)-lithium iodo-tris(triphenylsilyl)-gallium	G.Linti, A.Rodrig, W.Kostler (2001) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 627, 1465
RAWYOD	GaCl ₃ P	(tris(trimethylsilyl)phosphine)-trichloro-gallium chlorobenzene solvate	J.F. Janik, R.A. Baldwin, R.L. Wells, W.T. Pennington, G.L. Schimek, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands (1996) <i>Organometallics</i> , 15, 5385.
RAWYUJ	GaBr ₃ P	(tris(trimethylsilyl)phosphine)-tribromo-gallium toluene solvate	J.F. Janik, R.A. Baldwin, R.L. Wells, W.T. Pennington, G.L. Schimek, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands (1996) <i>Organometallics</i> , 15, 5385.
RAWZAQ	Ga ₃ P	(tris(trimethylsilyl)phosphine)-tri-iodo-gallium	J.F. Janik, R.A. Baldwin, R.L. Wells, W.T. Pennington, G.L. Schimek, A.L. Rheingold,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			L.M. Liable-Sands (1996) <i>Organometallics</i> , 15, 5385.
REKSIL	GaCl ₂ N	[(dimethyl(pyridin-2-yl)silyl)methyl]-dichloro-gallium	B.Bagh, N.C.Breit, K.Harms, G.Schatte, I.J.Burgess, H.Braunschweig, J.Muller (2012) <i>Inorg. Chem.</i> , 51, 11155
REKTIM	GaC ₃ N	bis(μ ₂ -ferrocen-1,1'-diyl)-bis(2-[(dimethylamino)methyl]-5-(trimethylsilyl)phenyl)-di-gallium tetrahydrofuran solvate	B.Bagh, N.C.Breit, K.Harms, G.Schatte, I.J.Burgess, H.Braunschweig, J.Muller (2012) <i>Inorg. Chem.</i> , 51, 11155
RITRUI	GaH ₂ N ₂	bis(Methylamine)-dihidrdo-gallium chloride	C.Y.Tang, A.R.Cowley, A.J.Downs, S.Marchant, S.Parsons, <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> (2008), 737
RITSAP	GaH ₂ N ₂	bis(Isopropylamine)-dihidrdo-gallium chloride	C.Y.Tang, A.R.Cowley, A.J.Downs, S.Marchant, S.Parsons, <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> (2008), 737
RITSET	GaH ₂ N ₂	bis(μ ₂ -Isopropylamido)-bis(isopropylamine)-hexahidrdo-tri-gallium chloride	C.Y.Tang, A.R.Cowley, A.J.Downs, S.Marchant, S.Parsons, <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> (2008), 737
RIXWUS	GaCl ₃ P	(biphenyl-2-yl(di-t-butyl)phosphine)-trichloro-gallium	G.Regis (2014) <i>Private Communication</i>
RIZHUE	GaH ₂ N ₂	bis(Isopropylamine)-dihidrdo-gallium chloride	C.Y.Tang, A.R.Cowley, A.J.Downs, S.Marchant, S.Parsons, <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> (2008), 737
ROCPH	GaCl ₃ N	(μ ₂ -Azido)-trimethyl-trichloro-gallium-silicon	J. Kouvetakis, J. McMurran, P. Matsunaga, M.O'Keefe, J.L. Hubbard (1997) <i>Inorg. Chem.</i> , 36, 1792.
ROKMEL	GaCl ₂ N ₂	(N-(t-butyl)-N'-(2,6-diisopropyl)phenyl-P,P-(diphenyl)iminophosphonamido)-dichloro-gallium	B.Prashanth, Sanjay Singh (2014) <i>Dalton Trans.</i> ,
RUSGER	GaN ₃ Se	(Hydrogen tris(3,5-di-t-butylpyrazolyl)borato)-selenido-gallium	M.C. Kuchta, G. Parkin (1997) <i>Inorg. Chem.</i> , 36, 2492.
RUSGIV	GaN ₃ Te	(Hydrogen tris(3,5-di-t-butylpyrazolyl)borato)-tellurido-gallium	M.C.Kuchta, G.Parkin (1997) <i>Inorg.Chem.</i> ,36,2492
RUYBIW	GaCl ₂ N ₂	tetrakis(Tetrahydrofuran)-lithium (μ ₂ -bis(t-butylamido)-phenylborane-N,N,N')-pentachloro-di-gallium	T.Chivers, C.Fedorchuk, G.Schatte, M.Parvez, <i>Inorg.Chem.</i> (2003), 42, 2084
RUYBIW	GaCl ₃ N	tetrakis(Tetrahydrofuran)-lithium (μ ₂ -bis(t-butylamido)-phenylborane-N,N,N')-pentachloro-di-gallium	T.Chivers, C.Fedorchuk, G.Schatte, M.Parvez, <i>Inorg.Chem.</i> (2003), 42, 2084
RUYCIX	GaCl ₂ N ₂	(μ ₂ -bis(t-Butylamido)-phenylborane-N,N,N')-(μ ₂ -t-butylamido-N,N)-trichloro-di-gallium	T.Chivers, C.Fedorchuk, G.Schatte, M.Parvez, <i>Inorg.Chem.</i> (2003), 42, 2084
RUYCIX	GaClN ₃	(μ ₂ -bis(t-Butylamido)-phenylborane-N,N,N')-(μ ₂ -t-butylamido-N,N)-trichloro-di-gallium	T.Chivers, C.Fedorchuk, G.Schatte, M.Parvez, <i>Inorg.Chem.</i> (2003), 42, 2084
RUYCUJ01	GaCl ₂ N ₂	bis(t-Butylamido)-tetrachloro-di-gallium	C.J.Carmalt, J.D.Mileham, A.J.P.White, D.J.Williams, <i>Dalton Trans.</i> (2003), 4255
RUYDAQ	GaCl ₂ N ₂	tris(Tetrahydrofuran)-(diethyl ether)-lithium (μ ₂ -bis(t-butylamido)-phenylborane-N,N,N')-pentachloro-di-gallium	T.Chivers, C.Fedorchuk, G.Schatte, M.Parvez, <i>Inorg.Chem.</i> (2003), 42, 2084
RUYDAQ	GaCl ₃ N	tris(Tetrahydrofuran)-(diethyl ether)-lithium (μ ₂ -bis(t-butylamido)-phenylborane-N,N,N')-pentachloro-di-gallium	T.Chivers, C.Fedorchuk, G.Schatte, M.Parvez, <i>Inorg.Chem.</i> (2003), 42, 2084
RUYSIO	GaCl ₃ O	(4-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-3-methylpent-3-en-2-one)-trichlorogallium	A.F.Lugo, A.F.Richards (2010) <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2025
SAHVUU	GaCCl ₃	trichloro-(1,3-dimesitylhexahydropyrimidin-2-ylidene)-gallium	H.B.Mansaray, A.D.L.Rowe, N.Phillips, J.Niemeyer, M.Kelly, D.A.Addy, J.I.Bates, S.Aldridge (2011) <i>Chem. Commun.</i> , 47, 12295
SAHWEF	GaCl ₃ N	Trichloro-(2,6-dimesitylpyridine)-gallium	H.B.Mansaray, A.D.L.Rowe, N.Phillips, J.Niemeyer, M.Kelly, D.A.Addy, J.I.Bates, S.Aldridge (2011) <i>Chem. Commun.</i> , 47,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			12295
SAKCUD	GaH ₂ N ₂	dihidrído-(3,5-dimethylpyridine)-(3,5-dimethyl-4-hydropyridyl)-gallium	S.D. Nogai, H. Schmidbaur (2004) <i>Organometallics</i> , 23, 5877
SAPXIR	GaN ₄	(1,4-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene)-(1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabut-2-ene)-gallium	R.J. Baker, R.D. Farley, C. Jones, D.P. Mills, M.Kloth, D.M. Murphy (2005) <i>Chem. - Eur. J.</i> , 11, 2972.
SATZAP	GaH ₂ N ₂	bis(t-Butylamine)-dihidrído-gallium chloride	C.Y. Tang, A.J. Downs, T.M. Greene, S. Marchant, S. Parsons (2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 7143
SATZET	GaH ₂ N ₂	bis(sec-Butylamine)-dihidrído-gallium chloride	C.Y. Tang, A.J. Downs, T.M. Greene, S. Marchant, S. Parsons (2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 7143
SAVWOB	GaBr ₂ N ₂	trans-bis((μ2-Trimethylsilylamido-N,N)-dibromo-gallium)	W.R. Nutt, J.S. Blanton, F.O. Kroh, J.D. Odom (1989) <i>Inorg. Chem.</i> , 28, 2224.
SEBWUT	GaCl ₃ P	(t-Butylphosphonous dichloride)-trichloro-gallium	M.H.Holthausen, K.-O.Feldmann, S.Schulz, A.Hepp, J.J.Weigand (2012) <i>Inorg.Chem.</i> , 51,3374
SEKROR	GaN ₃ O	Dimethylamide-(2,2'-oxybis(N-cyclopentylanilinato))-gallium	F.Hild, S.Dagorne (2012) <i>Organometallics</i> , 31, 1189
SEKRUX	GaN ₄	bis(μ2-Anilido)-bis(2,2'-oxybis(N-cyclopentylanilinato))-di-gallium dichloromethane solvate	F.Hild, S.Dagorne (2012) <i>Organometallics</i> , 31, 1189
SICJET	GaH ₂ N ₂	(μ2-1,4-Di-t-butyl-1,4-diazabutadiene-N,N,N',N')-bis(dihidrído-gallium)	M.J. Henderson, C.H.L. Kennard, C.L. Raston, G. Smith (1990) <i>Chem. Commun.</i> , 1203
SIPJAC	GaCl ₃ Si	bis(μ2-Chloro)-dichloro-bis(tri-t-butylsilyl)-di-gallium	N.Wiberg, K.Amelunxen, H.-W.Lerner, H.Noht, J.Knizek, I.Krossing, Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci. (1998), 53, 333
SIXPUL	Ga ₂ N ₂	(N,N'-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-dienide-N,N')-di-iodo-gallium(iii)	R.J.Baker, C.Jones, D.P.Mills, G.A.Pierce, M.Waugh, <i>Inorg.Chim.Acta</i> (2008), 361, 427
SIXQAS	Ga ₂ N ₂	(N,N'-bis(2,6-bis(4-t-Butylphenyl)phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-dienide-N,N')-di-iodo-gallium(iii) diethyl ether solvate	R.J.Baker, C.Jones, D.P.Mills, G.A.Pierce, M.Waugh, <i>Inorg.Chim.Acta</i> (2008), 361, 427
SODGUO	GaCl ₃ N	(μ2-1,1,3,3-Tetraphenyldiphosphazene-N,N')-bis(trichloro-gallium) dichloromethane solvate	C.Hubrich, D.Michalik, A.Schulz, A.Villinger, <i>Z.Anorg.Allg.Chem.</i> (2008), 634, 1403
SOMCOO	GaNSe ₃	catena-[nonakis(μ2-selenido)-tetrakis(cyclohexane-1,2-diamine)-hexagallium monohydrate]	S.J. Ewing, P. Vaqueiro (2014) <i>Inorg. Chem.</i> , 53, 8845
SOMCOO	GaN ₂ Se ₂	catena-[nonakis(μ2-selenido)-tetrakis(cyclohexane-1,2-diamine)-hexagallium monohydrate]	S.J. Ewing, P. Vaqueiro (2014) <i>Inorg. Chem.</i> , 53, 8845
SOMCUU	GaN ₂ S ₂	catena-[hexakis(μ2-selenido)-bis(cyclohexane-1,2-diamine)-tetra-gallium cyclohexane-1,2-diamine]	S.J. Ewing, P. Vaqueiro (2014) <i>Inorg. Chem.</i> , 53, 8845
SONDAC	GaCH ₃	trihidrído-(1,3-dimesitylhexahydropyrimidin-2-ylidene)-gallium	J.A.B.Abdalla, I.M.Riddlestone, J.Turner, P.A.Kaufman, R.Tirfoin, N.Phillips, S.Aldridge (2015) <i>Chem.-Eur.J.</i> ,
SONDEG	GaCH ₃	trihidrído-(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)hexahydropyrimidin-2-ylidene)-gallium toluene solvate	J.A.B.Abdalla, I.M.Riddlestone, J.Turner, P.A.Kaufman, R.Tirfoin, N.Phillips, S.Aldridge (2015) <i>Chem.-Eur.J.</i> ,
SOVGUH	GaC ₃ N	(2,4-Di-t-butyl-6-((dimethylamino)methyl)phenyl)-bis(3,5-dimethylphenyl)-gallium	T.Matsumoto, Y.Onishi, K.Tanaka, H.Fueno, K.Tanaka, Yoshiki Chujo (2014) <i>Chem.Commun.</i> , 50, 15740
SOXHUK	GaN ₄	tris(μ3-N-Phenylbenzamidinato-N,N,N')-(μ2-N-phenylbenzamidinato-N,N')pentamethyl-tetra-gallium toluene solvate	K.Maheswari, A.Ramakrishna Rao, N.Dastagiri Reddy (2015) <i>Inorg. Chem.</i> , 54, 2000

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

SOXJAS	Ga ₄	tris(μ 3-N-Phenylacetamidinato-N,N,N')-(μ 2-N-phenylacetamidinato-N,N')-pentamethyl-tetra-gallium toluene solvate	K.Maheswari, A.Ramakrishna Rao, N.Dastagiri Reddy (2015) Inorg. Chem., 54, 2000
SUCCOK	GaC ₂ O ₂	bis(m-2-(oxo)-1,2-dihydroquinoline-4-carboxylato)-tetrakis(bis(trimethylsilyl)methyl)-di-gallium tetrahydrofuran solvate	W. Uhl, C. Stefaniak, M. Vo, M. Layh, F. Rogel, J. Kosters (2015) Z. Anorg. Allg. Chem., 641, 253
SUFTES	GaAsI ₃	tris(trimethylsilyl)-arsenic-tri-iodo-gallium	J.D. Johansen, A.T. McPhail, R.L. Wells (1992) Adv. Mat. Optics Elect., 1, 29
SUFTIW	GaAs ₂ I ₂	bis(μ 2-bis(trimethylsilyl)-arsenic)-di-iodo-gallium	J.D. Johansen, A.T. McPhail, R.L. Wells (1992) Adv. Mat. Optics Elect., 1, 29
SUHBUE	GaC ₃ N	(1-(3,5-Di-t-butylphenyl)-N,N-dimethylmethanamine)-(2,2-(ethene-1,2-diyldiphenyl)-gallium	T. Matsumoto, H. Takamine, K. Tanaka, Yoshiki Chujo (2015) Org. Lett., 17, 1593
SUHCAB	GaC ₃ N	(2,2-(Ethene-1,2-diyldiphenyl)-(2,6-bis(dimethylamino)phenyl-C)-gallium(2,2-(ethene-1,2-diyldiphenyl)-(2,6-bis(dimethylamino)phenyl-C,N)- gallium	T. Matsumoto, H. Takamine, K. Tanaka, Yoshiki Chujo (2015) Org. Lett., 17, 1593
SULQUL	GaBr ₃ P	(μ 2-E-1,2-bis(Diphenylphosphino)ethene)-bis(tribromo-gallium)	M. Sigl, A. Schier, H. Schmidbaur (1998) Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 53, 1301.
SUNFIQ	GaI ₂ P ₂	(bis((2-Diphenylphosphanyl)phenyl)phenylphosphane)-di-iodo-gallium(iii) tetraiodo-gallium(iii)	M. Sigl, A. Schier, H. Schmidbaur (1998) Eur. J. Inorg. Chem., 203.
SUNNAQ	GaI ₂ P ₂	(1,2-bis(Diphenylphosphanyl)benzene)-di-iodo-gallium(iii) tetraiodogallium(iii)	M. Sigl, A. Schier, H. Schmidbaur (1998) Eur. J. Inorg. Chem., 203.
TAGVAZ	GaBrNS ₂	tris(μ 2-Thio-bromo-(3,5-dimethylpyridyl)-gallium) acetonitrile solvate	S.D.Nogai, H.Schmidbaur, Dalton Trans. (2003), 2488
TAGVED	GaBrNS ₂	tris(μ 2-Thio-bromo-(4-t-butylpyridyl)-gallium)	S.D.Nogai, H.Schmidbaur, Dalton Trans. (2003), 2488
TAGVIH	GaN ₂ S ₂	pentakis(μ 2-Thio)-hexakis(4-dimethylaminopyridyl)-tetra-gallium dibromide acetonitrile solvate	S.D.Nogai, H.Schmidbaur, Dalton Trans. (2003), 2488
TAGVIH	GaN ₂ S ₂	pentakis(μ 2-Thio)-hexakis(4-dimethylaminopyridyl)-tetra-gallium dibromide acetonitrile solvate	S.D.Nogai, H.Schmidbaur, Dalton Trans. (2003), 2488
TAGVON	GaBrNSe ₂	tris(μ 2-Seleno-bromo-(3,5-dimethylpyridyl)-gallium) tetrahydrofuran solvate	S.D.Nogai, H.Schmidbaur, Dalton Trans. (2003), 2488
TAGVUT	GaBrNSe ₂	tris(μ 2-Seleno-bromo-(3,5-dimethylpyridyl)-gallium) acetonitrile solvate	S.D.Nogai, H.Schmidbaur, Dalton Trans. (2003), 2488
TAGWAA	GaClNS ₂	tris(μ 2-Thio-chloro-(3,5-dimethylpyridyl)-gallium)	S.D.Nogai, H.Schmidbaur, Dalton Trans. (2003), 2488
TAGWEE	GaClNS ₂	tris(μ 2-Thio-chloro-(3,5-dimethylpyridyl)-gallium) tetrahydrofuran solvate	S.D.Nogai, H.Schmidbaur, Dalton Trans. (2003), 2488
TARJIF	GaHO ₃	bis(μ 2-t-Butoxo)-(t-butoxy)-hydrido-gallium)	M.Veith, S.Faber, H.Wolfanger, V.Huch, Chem.Ber. (1996), 129, 381
TARJOL	GaH ₂ O ₂	bis(μ 2-t-Butoxo)-dihidrdo-gallium)	M.Veith, S.Faber, H.Wolfanger, V.Huch, Chem.Ber. (1996), 129, 381
TARLON	GaO ₃ Si	2,2,6,6-Tetramethylpiperidiniumtriphenoxy(tris(trimethylsilyl)silyl) gallate phenol toluene solvate	G. Linti, R. Frey, W. Kostler, H. Urban (1996) Chem. Ber., 129, 561
TARMAA	GaCl ₂ OSi	Dichloro-(tetrahydrofuran-O)-(tris(trimethylsilyl)silyl)-gallium	G. Linti, R. Frey, W. Kostler, H. Urban (1996) Chem. Ber., 129, 561
TARMEE	GaO ₃ Si	bis(μ 2-Ethoxy)-ethoxy-(tris(trimethylsilyl)silyl)-gallium)	G. Linti, R. Frey, W. Kostler, H. Urban (1996) Chem. Ber., 129, 561
TAZYID	GaCl ₃ N	trichloro-(4-(bis(trimethylsilyl)amino)-1,2,4,3,5-triazadiphosphole-N)-gallium	S. Herler, P. Mayer, J.S. auf der Gunne, A. Schulz, A. Villinger, J.J. Weigand (2005) Angew. Chem., Int. Ed., 44, 7790.
TAZYOJ	GaCl ₃ N	hexachloro-(μ 2-4-(bis(trimethylsilyl)amino)-1,2,4,3,5-triazadiphosphole-N,N')-di-gallium	S.Herler, P.Mayer, J.S.auf der Gunne, A.Schulz, A.Villinger, J.J.Weigand, Angew.Chem.,Int.Ed. (2005), 44, 7790
TEBWAA	GaN ₄	tris(diethyl ether)-lithium bis(1,1-dimethyl-N,N'-diphenylsilanediaminato)-gallium	A.Mane, C.Wagner, K.Merzweiler (2012) Z.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		toluene solvate	Anorg. Allg. Chem., 638, 136
TEWKAJ	GaSe ₄	bis(Di-isopropyldiselenophosphato-Se)-(di-isopropyldiseleno phosphato-Se,Se')-gallium	V.A.Kuimov, Ping-Kuei Liao, Ling-Song Chiou, Hong-Chih You, Ching-Shiang Fang, Chen-Wei Liu (2013) Eur.J.Inorg.Chem. ,2083
TIJVAL	GaCl ₃ N	cis-bis(μ ₂ -bis[methyl(phenyl)phosphanyl]amido)-hexachloro-gallium	M.Bendle, R.Kuzora, I.Manners, P.Rupar, Axel Schulz, A.Villinger (2014) Eur.J.Inorg.Chem. ,2014,1735
TIJVEP	GaCl ₃ N	bis(μ ₂ -bis[(2,6-dimethylphenyl)(methyl)phosphanyl]amido)-hexachlorogallium dichloromethane solvate	M.Bendle, R.Kuzora, I.Manners, P.Rupar, Axel Schulz, A.Villinger (2014) Eur.J.Inorg.Chem. ,2014,1735
TIJVIT	GaCl ₃ N	bis(μ ₂ -bis[(2-methylphenyl)(phenyl)phosphanyl]amido)-hexachloro-digallium dichloromethane solvate	M.Bendle, R.Kuzora, I.Manners, P.Rupar, Axel Schulz, A.Villinger (2014) Eur.J.Inorg.Chem. ,2014,1735
TIJVOZ	GaCl ₃ P	trichloro-(di-t-butylphosphinous chloride)-gallium	M.Bendle, R.Kuzora, I.Manners, P.Rupar, Axel Schulz, A.Villinger (2014) Eur.J.Inorg.Chem. ,2014,1735
TIJVUF	GaCl ₃ N	(3,3-diphenyl-N-(trimethylsilyl)thiazarsiridin-1-imido)-trichloro-gallium	M.Bendle, R.Kuzora, I.Manners, P.Rupar, Axel Schulz, A.Villinger (2014) Eur.J.Inorg.Chem. ,2014,1735
TIJWAM	GaCl ₃ N	trans-bis(μ ₂ -bis[methyl(phenyl)phosphanyl]amido)-hexachloro-gallium	M.Bendle, R.Kuzora, I.Manners, P.Rupar, Axel Schulz, A.Villinger (2014) Eur.J.Inorg.Chem. ,2014,1735
TMEGAL02	GaH ₃ N	Trihidrido-trimethylamino-gallium	P.T. Brain, H.E. Brown, A.J. Downs, T.M. Greene, E. Johnsen, S. Parsons, D.W.H. Rankin, B.A. Smart, C.Y. Tang (1998) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3685
TMPGAC01	GaCl ₃ P	Trimethylphosphine-trichlorogallium	J.C. Carter, G. Jugie, R. Enjalbert, J. Galy (1978) Inorg. Chem., 17, 1248.
TOGGIF	GaAs ₃	tris(p-Methoxyphenyl)-tri-iodo-arsenic-gallium(iii)	B. Beagley, S.M. Godfrey, K.J. Kelly, S. Kungwankunakorn, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard (1996) Chem. Commun., 2179
TUNZIL	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(1,4-di-t-butyl-1,4-diazabutadiene)-gallium tetrachlorogallium(iii)	J.A.C. Clyburne, R.D. Culp, S. Kamepalli, A.H. Cowley, A. Decken (1996) Inorg. Chem., 35, 6651.
TUYRUA	GaO ₄	Triethylammonium bis(heptakis(cyclopentyl)-methyl(diphenyl)siloxyheptasilsesquioxane)-gallium hexane solvate	G. Gerritsen, R. Duchateau, R.A. Van Santen, G.P.A. Yap (2003) Organometallics, 22, 100.
TUYSAH	GaO ₄	bis(μ ₂ -heptakis(Cyclopentyl)-methyl(diphenyl)siloxy-heptasilsesquioxane)-dimethyl-di-gallium	G.Gerritsen, R.Duchateau, R.A.Van Santen, G.P.A.Yap, Organometallics (2003), 22, 100
UCEBUB	GaC ₂ NO	(μ ₂ -N'-(Amino(hydroxy)methylene)carbamohydrazonato)-tetrakis(bis(trimethylsilyl)methyl)-di-gallium 1,2-dimethoxyethane solvate	W. Uhl, M. Voss, A. Hepp (2011) Z. Anorg. Allg. Chem., 637, 1845
UCIWOT	GaCl ₃ N	(1-(2,4,6-Tri-t-butylphenyl)tetra-azaphosphole-N)-trichloro-gallium	A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz (2006) Chem. Commun., 1236.
UGIJID	Ga ₂ N ₂	(N,N'-bis(2,6-Dimethylphenyl)-1,4-diazabuta-1,3-dienide-N,N')-di-iodogallium(iii)	T. Pott, P. Jutzi, W. Kaim, W.W. Schoeller, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, M. Wanner (2002) Organometallics, 21, 3169.
UGIJOJ	Ga ₂ N ₂	(N,N'-Dimesityl-1,4-diazabuta-1,3-dienide-N,N')-di-iodo-gallium(iii)	T. Pott, P. Jutzi, W. Kaim, W.W. Schoeller, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, M. Wanner (2002) Organometallics, 21, 3169.
UGIJUP	Ga ₂ N ₂	(N,N'-bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,4-diazabuta-1,3-dienide-N,N')-di-	T. Pott, P. Jutzi, W. Kaim, W.W. Schoeller,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		iodogallium(iii)	B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, M. Wanner (2002) <i>Organometallics</i> , 21, 3169.
UGIKAW	GaN ₄	(N,N'-bis(2,6-Dimethylphenyl)-1,4-diazabuta-1,3-diene-N,N')-(N,N'-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diazabut-2-ene-1,4-diide-N,N')-gallium	T. Pott, P. Jutzi, W. Kaim, W.W. Schoeller, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, M. Wanner (2002) <i>Organometallics</i> , 21, 3169.
UHUPIY	GaCl ₃	(m-2,2'-(1,3-phenylene)-1,1'-bis(methyl(diphenyl)silyl)-divinyl)-bis(m-chloro)-dichloro-di-gallium 1,2-difluorobenzene solvate	W. Uhl, A. Hentschel, D. Kovert, J. Kosters, M. Layh (2015) <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> ,
UJOSUI	GaClN ₃	(μ ₂ -N,N,N',N'-tetramethylethane-1,2-diamine)-dichloro-bis(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)ethene-1,2-diaminato)-di-gallium	C.Jones, D.P.Mills, R.P.Rose, A.Stasch, W.D.Woodul (2010) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 695, 2410
UJOTET	GaN ₂ O ₂	(μ ₂ -oxo)-dihydroxy-bis(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)ethene-1,2-diaminato)-di-gallium 1,2-bis(2,6-diisopropylphenylimino)ethane	C.Jones, D.P.Mills, R.P.Rose, A.Stasch, W.D.Woodul (2010) <i>J.Organomet.Chem.</i> , 695, 2410
ULEYIT	GaH ₃ P	Trimethylphosphinegallane	C.Y. Tang, R.A. Coxall, A.J. Downs, T.M. Greene, L. Kettle, S. Parsons, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, A.R. Turner (2003) <i>Dalton Trans.</i> , 3526
UMIYAQ	GaCl ₃ N	Trichloro-(bis(trimethylsilyl)amine)-gallium	C.J. Carmalt, J.D. Mileham, A.J.P. White, D.J. Williams (2003) <i>Dalton Trans.</i> , 4255.
UTINIV	Ga ₂ N ₂	(N,N'-Dicyclohexylneopentylamidinato-N,N')-bis(iodo)-gallium(iii)	G.Linti, T.Zessin (2011) <i>Dalton Trans.</i> , 40, 5591.
VAGXUW	GaO ₃ Si	tris((μ ₂ -Hydroxo)-(μ ₂ -oxo)-tetrakis(tris(trimethylsilyl)silyl)-gallium) bis(tris(trimethylsilyl)silyl)-trideca-carbonyl-tri-gallium-tetra-iron	G. Linti, W. Kostler (1998) <i>Chem. -Eur. J.</i> , 4, 942
VASHEC	GaN ₄	bis(1,4-Di-t-butyl-1,4-diazabuta-1,3-diene-N,N')-gallium	F.G.N. Cloke, G.R. Hanson, M.J. Henderson, P.B. Hitchcock, C.L. Raston (1989) <i>Chem. Commun.</i> , 1002.
VAZWEZ	GaH ₂ N ₂	dihidrdo-(N,N'-bis(2,6-diisopropyl)-2-amino-4-iminopent-2-ene-N,N')-gallium	S. Singh, H.-J. Ahn, A. Stasch, V. Jancik, H.W. Roesky, A. Pal, M. Biadene, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt (2006) <i>Inorg. Chem.</i> , 45, 1853
VEGTEH	GaCl ₃ N	(N,N'-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)imidoformamide)-trichloro-gallium(ii)	C. Jones, P.C. Junk, M. Kloth, K.M. Proctor, A. Stasch (2006) <i>Polyhedron</i> , 25, 1592.
VIHRUZ	GaN ₄	bis((μ ₂ -Dimethylamino)-bis(dimethylamino)-gallium)	K.M. Waggoner, M.M. Olmstead, P.P. Power (1990) <i>Polyhedron</i> , 9, 257.
WAXHUY	GaCl ₂ P ₂	bis((μ ₂ -bis(Trimethylsilyl)phosphido-P,P)-dichloro-gallium)	R.L. Wells, M.F. Self, A.T. McPhail, S.R. Aubuchon, R.C. Woudenberg, J.P. Jasinski (1993) <i>Organometallics</i> , 12, 2832.
WEHKUP	GaBr ₂ P ₂	bis((μ ₂ -bis(Trimethylsilyl)phosphido-P,P)-dibromo-gallium)	S.R. Aubuchon, A.T. McPhail, R.L. Wells, J.A. Giambra, J.R. Bowser (1994) <i>Chem. Mater.</i> , 6, 82.
WEKFOJ	GaCl ₃ N	Chloro-(bis(trimethylsilyl)imido)-antimony (μ ₂ -bis(trimethylsilyl)imido)-hexachloro -di-gallium dichloromethane solvate	C.Hering, M.Lehmann, A.Schulz, A.Villinger (2012) <i>Inorg. Chem.</i> , 51, 8212
WIFHAU	GaClN ₃	bis((μ ₂ -Dimethylamido)-dimethylamino-chloro-gallium)	D.A. Atwood, A.H. Cowley, R.A. Jones, M.A. Mardones, J.L. Atwood, S.G. Bott (1992) <i>J. Coord. Chem.</i> , 26, 285.
WIFHEY	GaClNO ₂	bis((μ ₂ -Ethoxo)-(tetramethylpiperidine)-chloro-gallium)	D.A. Atwood, A.H. Cowley, R.A. Jones, M.A. Mardones, J.L. Atwood, S.G. Bott (1992) <i>J. Coord. Chem.</i> , 26, 285.
WIJBEY	GaCl ₃ S	Trichloro-(dicyclohexylphosphinothioic chloride)-gallium	M.H.Holthausen, A.Hepp, J.J.Weigand (2013) <i>Chem. -Eur. J.</i> , 19, 9895
WIKRUF	GaN ₂ O ₂	bis(di-t-butyl hydrogen orthosilicate)-(2,4-bis((2,6-di-isopropylphenyl)imino)	R.Huerta-Lavorie, D.Solis-Ibarra, D.V.Baez-

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		pentan-3-yl)-gallium	Rodriguez, M.Reyes-Lezama, M.de las Nieves Zavala-Segovia, V.Jancik (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,6934
WILDIE	GaN ₄	bis((μ ₂ -t-Butylamido-N,N)-bis(t-butylamido)-gallium(iii))	D.A. Atwood, V.O. Atwood, A.H. Cowley, R.A. Jones, J.L. Atwood, S.G. Bott (1994) <i>Inorg. Chem.</i> , 33, 3251.
WILFOO	GaN ₂ O ₂	(μ ₂ -Oxo)-dihydroxy-bis(N,N'-dimesitylpentane-2,4-di-iminato)-digallium	E.Bernabe-Pablo, V.Jancik, M.Moya-Cabrera (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,6944
WILFUU	GaClN ₂ O ₂	(μ ₂ -Oxo)-dichloro-bis(N,N'-dimesitylpentane-2,4-di-iminato)-di-gallium	E.Bernabe-Pablo, V.Jancik, M.Moya-Cabrera (2013) <i>Inorg.Chem.</i> ,52,6944
WOSCIQ	GaClP ₃	bis((μ ₂ -Trimethylsilylphosphido)-chloro-(di-t-butylmethylphosphino)-gallium) benzene solvate	C. von Hanisch (2001) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 627, 68.
WOSCOW	GaAs ₂ ClP	bis((μ ₂ -Trimethylsilylarsenido)-chloro-(di-t-butylmethylphosphino)-gallium) benzene solvate	C. von Hanisch (2001) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 627, 68
WUYDOJ	GaNSe ₃	catena-(bis(Ethylenediammonium)heptakis(μ ₂ -selenido)-bis(ethylenediamine-N)-tetra-gallium)	Yajie Dong, Qing Peng, Ruji Wang, Yadong Li (2003) <i>Inorg.Chem.</i> , 42, 1794
XALQEH	GaN ₃	(N,N'-Di-t-butylethane-1,2-di-imine-N,N')-iodo-(bis(trimethylsilyl)amido)-gallium	K.L. Antcliff, R.J. Baker, C. Jones, D.M. Murphy, R.P. Rose(2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 2098.
XALQIL	GaAsN ₂	(N,N'-Di-t-butylethane-1,2-di-imine-N,N')-iodo-(bis(trimethylsilyl)arsenido)-gallium	K.L. Antcliff, R.J. Baker, C. Jones, D.M. Murphy, R.P. Rose(2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 2098.
XALQOR	GaN ₂ P	(N,N'-Di-t-butylethane-1,2-di-imine-N,N')-iodo-(bis(trimethylsilyl)phosphido)-gallium	K.L.Antcliff, R.J.Baker, C.Jones, D.M.Murphy, R.P.Rose (2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 2098.
XALQUX	GaN ₂ P ₂	(N,N'-Di-t-butylethane-1,2-di-imine-N,N')-bis((bis(trimethylsilyl)phosphido))-gallium	K.L. Antcliff, R.J. Baker, C. Jones, D.M. Murphy, R.P. Rose (2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 2098.
XALRAE	GaAs ₂ N ₂	(N,N'-Di-t-butylethane-1,2-di-imine-N,N')-bis((bis(trimethylsilyl)arsenido))-gallium	K.L. Antcliff, R.J. Baker, C. Jones, D.M. Murphy, R.P. Rose (2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 2098.
XARBAT	GaNO ₃	(4-Dimethylaminopyridine)-tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propoxy)-gallium	L. Miinea, S. Suh, S.G. Bott, Jia-Rui Liu, Wei-Kan Chu, D.M. Hoffman (1999) <i>J. Mater. Chem.</i> , 9, 929.
XARBEX	GaNO ₃	(4-Dimethylaminopyridine)-tris(2-trifluoromethyl-2-propoxy)-gallium	L. Miinea, S. Suh, S.G. Bott, Jia-Rui Liu, Wei-Kan Chu, D.M. Hoffman (1999) <i>J. Mater. Chem.</i> , 9, 929.
XARYOF	GaH ₂ N ₂	(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)formamidinato)-dihidrido-(quinuclidine)-gallium	M.L. Cole, C. Jones, P.C. Junk, M. Kloth, A. Stasch (2005) <i>Chem. -Eur. J.</i> , 11, 4482
XAZGAL	GaHON ₂	11H,22H-10,10,21,21-Tetramethyl-3,5,14,16-tetra(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-1,12-dioxonia-3,5,7,10,14,16,18,21-octa-azonia-2,4,6,11,13,15,17,22-octagallanata-nonacyclo (13.7.0.02,7.03, 22.04,12.07,11.011,14.013,18.018,22) docosane	S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter (1975) <i>Can. J. Chem.</i> , 53, 753
XAZGAL	GaH ₂ N ₂	11H,22H-10,10,21,21-Tetramethyl-3,5,14,16-tetra(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-1,12-dioxonia-3,5,7,10,14,16,18,21-octa-azonia-2,4,6,11,13,15,17,22-octagallanata-nonacyclo (13.7.0.02,7.03, 22.04,12.07,11.011,14.013,18.018,22) docosane	S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter (1975) <i>Can. J. Chem.</i> , 53, 753
XECPUQ	GaCl ₂ N ₂	Dichloro-(bis(trimethylsilylimino(diphenyl)phosphorano)methanide)-gallium	C.M. Ong, P. McKarns, D.W. Stephan (1999) <i>Organometallics</i> , 18, 4197.
XEHHUP	GaClN ₂ O	Chloro-(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)pent-2-en-2-amido-4-imido)-(di-tbutyl hydrogen orthosilicato)-gallium	D.Solis-Ibarra, M.de J.Velasquez-Hernandez, R.Huerta-Lavorie, V.Jancik (2011) <i>Inorg.Chem.</i> ,50,8907
XEHJAX	GaN ₃ O	(Ethylamino)-(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)pent-2-en-2-amido-4-imido) -(di-t-	D.Solis-Ibarra, M.de J.Velasquez-

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		butyl hydrogen orthosilicato)-gallium	Hernandez, R.Huerta-Lavorie, V.Jancik (2011) Inorg.Chem. ,50,8907
XEHJEB	Ga ₂ O ₂	Hydroxy-(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)pent-2-en-2-amido-4-imido)-(dit-butyl hydrogen orthosilicato)-gallium tetrahydrofuran solvate	D.Solis-Ibarra, M.de J.Velasquez-Hernandez, R.Huerta-Lavorie, V.Jancik (2011) Inorg.Chem. ,50,8907
XICKID01	GaH ₃ N	Dimethylamine-trihidrido-gallium	C.Y. Tang, R.A. Coxall, A.J. Downs, T.M. Greene, S. Parsons (2001) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2141
XICKOJ	GaH ₂ N ₂	tris(μ ₂ -Dimethylamido)-tris(dihidrido-gallium)	C.Y. Tang, R.A. Coxall, A.J. Downs, T.M. Greene, S. Parsons (2001) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2141
XIJYEV	GaN ₄	bis(N,N'-bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene)-gold(i) bis(1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabut-2-ene-1,4-diyl)-gallium(ii)	S.P.Green, C.Jones, D.P.Mills, A.Stasch (2007)Organometallics ,26,3424
XODREN	GaCl ₂ N ₂	bis(μ ₂ -diethylamido)-t-butyl-trichloro-di-gallium	L. Grocholl, S.A. Cullison, J. Wang, D.C. Swenson, E.G. Gillan (2002) Inorg. Chem., 41, 2920.
XODVES	Ga ₂ N ₂	bis(todo)-bis(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)-N'',N'''-bis(cyclohexyl)guanidinato-N,N')-gallium(iii)	Guoxia Jin, C.Jones, P.C.Junk, A.Stasch, W.D.Woodul, New J.Chem. (2008), 32, 835
XOKNER	Ga ₂ S	(μ ₂ -2,5-dithiahexane)-bis(triiodo-gallium(iii))	C.Gurnani, W.Levason, R.Ratnani, G.Reid, M.Webster, Dalton Trans. (2008), 6274
XOKNIV	GaCl ₃ S	(μ ₂ -1,2-bis(phenylthio)ethane-S,S')-bis(trichloro-gallium(iii)) dichloromethane solvate	C.Gurnani, W.Levason, R.Ratnani, G.Reid, M.Webster, Dalton Trans. (2008), 6274
XOKNOB	GaCl ₃ S	(μ ₂ -1,2-bis(methylthiomethyl)benzene-S,S')-bis(trichloro-gallium(iii))	C.Gurnani, W.Levason, R.Ratnani, G.Reid, M.Webster, Dalton Trans. (2008), 6274
XOKNUH	GaCl ₃ Se	Trichloro-(dimethylselenide)-gallium(iii)	C.Gurnani, W.Levason, R.Ratnani, G.Reid, M.Webster, Dalton Trans. (2008), 6274
XOKPAP	GaCl ₃ Se	(μ ₂ -5,8-diselenadodecane-Se,Se')-bis(trichloro-gallium(iii))	C.Gurnani, W.Levason, R.Ratnani, G.Reid, M.Webster, Dalton Trans. (2008), 6274
XOTWIM	GaCl ₃ N	Trichloro-(3,5-diphenylpyrazol-2-yl)-gallium	Zhengkun Yu, A.V.Korolev, M.J.Heeg, C.H.Winter (2002) Polyhedron, 21, 1117.
XUCMAJ	GaClNO ₂	Chloro-(N,N-bis(trimethylsilyl)amido)-(2,4-pentanedionato)-gallium(iii)	O.T. Beachley Junior, J.R. Gardinier, M.R. Churchill, D.G. Churchill, K.M. Keil (2002) Organometallics, 21, 946.
YABJUH	GaCl ₃ N	Trichloro-((2,2,6,6-tetramethylpiperidinylidene)-t-butyliminoborane-N)-gallium	B. Bock, U. Braun, T. Haberer, P. Mayer, H. Noth (2004) Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 59, 681.
YAQSIT	GaN ₄	(N,N'-bis(2,6-Diisopropylphenyl)pentane-2,4-di-iminato)-diaminegallium	V. Jancik, L.W. Pineda, A.C. Stuckl, H.W. Roesky, R. Herbst-Irmer (2005) Organometallics, 24, 1511.
YAQSOZ	Ga ₂ O ₂	(N,N'-bis(2,6-Diisopropylphenyl)pentane-2,4-di-iminato)-dihydroxygallium toluene solvate	V. Jancik, L.W. Pineda, A.C. Stuckl, H.W. Roesky, R. Herbst-Irmer (2005) Organometallics, 24, 1511.
YAYRAT	GaO ₄	catena-[tris(Tetra-n-propylammonium) tetrakis(μ ₃ -benzene-1,3,5-tricarboxylato)-tri-gallium(iii)]	Dong Woo Lee, Vinna Jo, Kang Min Ok (2012) J. Solid State Chem., 194, 369
YEHTK01	GaCl ₃ P	1-(Trichlorogallio)-2-chloro-1,1,2,2-tetramethyl-1-phosphino-2-phosphonium tetrachloro-gallium	N. Burford, T.S. Cameron, D.J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, Gang Wu (1997) Organometallics, 16, 4712.
YENBUP	GaHON ₂	(μ ₂ -hydroxo)-bis(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)ethene-1,2-diamine)-dihidrido-di-gallium N,N'-dimesitylimidazole N,N'-dimesitylimidazolyl hexane solvate	C. Jones, D.P. Mills, R.P. Rose (2006) J. Organomet. Chem. ,691, 3060
YERWOH	GaCl ₃ N	((bis(Trimethylsilyl)amino)(trimethylsilyl)iminophosphine)-trichlorogallium	R. Oberdorfer, M. Nieger, E. Niecke (1994) Chem. Ber., 127, 2397.
YERWUN	GaCl ₃ P	(2,4,4,-Trimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutane-P)-trichloro-gallium	R. Oberdorfer, M. Nieger, E. Niecke (1994) Chem. Ber., 127, 2397.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

YEXJIW	GaC ₄	potassium tetrakis(trimethylsilyl)methyl-gallium benzene solvate	D.R.Armstrong, E.Brammer, T.Cadenbach, Eva Hevia, A.R.Kennedy (2013) <i>Organometallics</i> , 32, 480
YEXYEF	GaN ₄	tetrakis(μ3-Pentafluoroimino)-trimesityl-(pentafluorophenylamino)-tetragallium-n-pentane solvate	T. Belgardt, S.D. Waeszada, H.W. Roesky, H. Gornitzka, L. Haming, D. Stalke (1994) <i>Inorg. Chem.</i> , 33, 6247.
YIDRAF	GaCl ₃ P	(μ2-1,2-bis(Diphenylphosphino)ethane-P,P')-hexachloro-di-gallium(iii)	Fei Cheng, A.L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, Wenjian Zhang (2007) <i>Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , 63,m1761
YIWFEQ	GaN ₂ O ₂	bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-carboxylato)gallane	O.Feier-Iova, G.Linti, Z.Anorg.Allg.Chem. (2008), 634, 559
YIWLAR	GaN ₂ OP	(2-((2,6-Di-isopropylphenyl)amido)-4-((2,6-di-isopropylphenyl)imido)pent-2-ene)-(diphenylphosphido)-(trifluoromethanesulfonato)-gallium	N. Burford, P.J. Ragogna, K.N. Robertson, T.S. Cameron, N.J. Hardman, P.P. Power (2002) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124, 382.
YODGAZ	GaCl ₂ N ₂	bis((μ2-Triphenylphosphoranyliminato-N,N)-dichloro-gallium)	F. Heshmatpour, D. Nussar, R. Garbe, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske (1995) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 621, 443.
YOLTEZ	GaCl ₂ N ₂	bis(μ2-azido-(N,N',N''-tris(trimethylsilyl)hydrazino)-chloro-phosphanimino)-tetrachloro-di-gallium dichloromethane solvate	A.Schulz, A.Villinger, <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> (2008), 4199
YOSKUO	GaBr ₂ NO	(2,4-di-t-butyl-6-((2,6-diisopropylphenyl)amino)phenolato)-dibromogallium	A.V.Piskunov, I.V.Ershova, G.K.Fukin (2014) <i>Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)</i> , 916
YOSSEG	GaN ₂ Te ₂	bis(μ2-Tellurido)-bis(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)penta-2,4-diiminato)-di-gallium	C. Ganesamoorthy, G. Bendt, D. Blaser, C. Wolper, S. Schulz (2015) <i>Dalton Trans.</i> , 44, 5153
YOSSIK	GaN ₂ Te ₂	bis(Benzenetelluroolato)-(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)penta-2,4-diiminato)-gallium	C. Ganesamoorthy, G. Bendt, D. Blaser, C. Wolper, S. Schulz (2015) <i>Dalton Trans.</i> , 44, 5153
YOSSOQ	GaN ₂ Te ₂	bis(μ2-Tellurido)-bis(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)penta-2,4-diiminato)-di-gallium toluene unknown solvate	C. Ganesamoorthy, G. Bendt, D. Blaser, C. Wolper, S. Schulz (2015) <i>Dalton Trans.</i> , 44, 5153
YOYNAB	GaP ₄	(Hydridomesitylphosphino)-tetrakis(μ3-mesitylphosphido)-trimesityl-tetragallium dimethyl ether solvate	K. Niediek, B. Neumuller (1995) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 621, 889.
YOYNEF	GaP ₄	(Hydridomesitylphosphino)-tetrakis(μ3-mesitylphosphido)-trimesityl-tetragallium toluene solvate	K. Niediek, B. Neumuller (1995) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 621, 889.
YUBMOY	GaCl ₃ N	(Trichlorogallano(trimethylsilyl)imino)(t-butyl(trimethylsilyl)amino)borane	H.Ott, C.Matthes, A.Ringe, J.Magull, D.Stalke, U.Klingebl, <i>Chem.-Eur.J.</i> (2009), 15, 4602
YUSQAF	GaO ₄	catena-(tetrakis(μ6-Propane-1,3-diphosponato)-bis(μ2-hydroxo)-hexagallium)	M. P. Attfield, Zhanhui Yuan, H. G. Harvey, W. Clegg (2010) <i>Inorg. Chem.</i> , 49, 2656
YUSQEJ	GaO ₄	catena-(tris(μ6-Pentane-1,5-diphosponato)-bis(pyridine-N)-tetra-gallium)	M. P. Attfield, Zhanhui Yuan, H. G. Harvey, W. Clegg (2010) <i>Inorg. Chem.</i> , 49, 2656
YUSQIN	GaO ₄	catena-(bis(μ5-Hydrogen decane-1,10-diphosponato)-di-gallium)	M. P. Attfield, Zhanhui Yuan, H. G. Harvey, W. Clegg (2010) <i>Inorg. Chem.</i> , 49, 2656
YUVHUS	GaCl ₂ N ₂	(1,4-Di-t-butyl-1,4-diazabuten-1,4-diyl)-dichloro-gallium	D.S. Brown, A. Decken, A.H. Cowley (1995) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 117, 5421.
YUVJII	GaN ₄	bis((1,2-bis(t-Butylamino)ethene-N,N')-di-gallium) bis((1,4-di-t-butyl-1,4-diazabutadiene)-gallium)	D.S. Brown, A. Decken, A.H. Cowley (1995) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 117, 5421.
YUVPOU	GaN ₄	bis((μ2-Dimethylamido)-dimethylamido-azido-gallium)	D.A. Neumayer, A.H. Cowley, A. Decken, R.A. Jones, V. Lakhota, J.G. Ekerdt (1995) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 117, 5893.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

ZAKFEW	GaBr ₂ N ₂	2,2-Dibromo-5,5-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1-aza-3-azonia-2-gallatacyclohexane	G. Linti, H. Noth, K. Polborn, C. Robl, M. Schmidt (1995) <i>Chem. Ber.</i> , 128 , 487.
ZAKFIA	GaClN ₃	syn-2,8-Dichloro-5,5,11,11-tetramethyl-1,3,7,9-tetrakis(trimethylsilyl)-3,9-diaza-1,7-diazonia-2,8-digallatetricyclo(6.4.0.02,7)dodecane	G. Linti, H. Noth, K. Polborn, C. Robl, M. Schmidt (1995) <i>Chem. Ber.</i> , 128 , 487.
ZAPMAE	GaClH ₂ P	Chloro-tricyclohexylphosphine-dihidrdo-gallium	F.M. Elms, G.A. Koutsantonis, C.L. Raston (1995) <i>Chem. Commun.</i> , 1669
ZAPMEI	GaH ₂ P ₂	tris(μ2-Tricyclohexylphosphine)-tris(dihidrdo-gallium)	F.M. Elms, G.A. Koutsantonis, C.L. Raston (1995) <i>Chem. Commun.</i> , 1669
ZEPHAD	GaClNO ₂	Chloro-bis(2,4,6-trimethylphenoxy)-t-butylamido-gallium	K.C.K. Swamy, M. Veith, V. Huch (1995) <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> , 132 , 540.
ZEPHEH	GaCl ₂ O ₂	(2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxy)-dichloro-(diethyl ether)-gallium	K.C.K. Swamy, M. Veith, V. Huch (1995) <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> , 132 , 540.
ZEPHIL	GaCl ₃ O	t-Butylammonium (μ2-2,4,6-trimethylphenoxy)-hexachloro-di-gallium	K.C.K. Swamy, M. Veith, V. Huch (1995) <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> , 132 , 540.
ZEYQUR	GaI ₃ P	tris(Iodo)-(tris(4-methoxyphenyl)phosphine)-gallium	Fu Chen, Guibin Ma, G.M.Bernard, R.E.Wasylishen, R.G. Cavell, R. McDonald, M.J. Ferguson (2013) <i>Chem. -Eur. J.</i> , 19 , 2826
ZEYRAY	GaBr ₃ P	Tribromo-(tris(4-methoxyphenyl)phosphine)-gallium	Fu Chen, Guibin Ma, G.M.Bernard, R.E.Wasylishen, R.G. Cavell, R. McDonald, M.J. Ferguson (2013) <i>Chem. -Eur. J.</i> , 19 , 2826
ZIKRIW	GaC ₃ N	(2,2'-diisopropylferrocenyl)-(2-(dimethylaminomethyl)phenyl)-gallium	S.Sadeh, G.Schatte, J.Muller (2013) <i>Chem. -Eur. J.</i> , 19 , 13408
ZIQZEG	GaCl ₂ N ₂	(μ2-2,2',2'',2'''-naphthalene-1,4,5,8-tetrayltetrakis(1,1,3,3-tetramethylguanidine))-tetrachloro-di-gallium 2,2'-cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylienedimalononitrile	H.Herrmann, A.Ziesak, Ute Wild, Simone Leingang, D.Schrempf, N.Wagner, J.Beck, E.Kaifer, H.Wadepohl, H.-J.Himmel (2014) <i>ChemPhysChem</i> , 15 , 351
ZIQZUW	GaCl ₂ N ₂	(μ2-2,2',2'',2'''-Naphthalene-1,4,5,8-tetrayltetrakis(1,1,3,3-tetramethylguanidine))-tetrachloro-di-gallium pentaioide di-iodine	H.Herrmann, A.Ziesak, Ute Wild, Simone Leingang, D.Schrempf, N.Wagner, J.Beck, E.Kaifer, H.Wadepohl, H.-J.Himmel (2014) <i>ChemPhysChem</i> , 15 , 351
ZOJRAT	GaCl ₃ N	(1,3-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)-1H-imidazol-3-ium-5-yl)-trichloro-gallium tetrahydrofuran solvate	Mingwei Chen, Yuzhong Wang, R.J.Gilliard, Jr., Pingrong Wei, N.A.Schwartz, G.H.Robinson (2014) <i>Dalton Trans.</i> , 43 , 14211
ZOJWEC	GaCCl ₃	(μ2-1,3-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)imidazol-4-yl-2-ylidene)-trichlorodiethyl-boron-gallium toluene solvate	Mingwei Chen, Yuzhong Wang, R.J.Gilliard, Jr., Pingrong Wei, N.A.Schwartz, G.H.Robinson (2014) <i>Dalton Trans.</i> , 43 , 14211
ZZZTIC	GaO ₄	Tetramethylstibonium tetrakis(trimethylsiloxy)gallate	Wheatley (1963) <i>J. Chem. Soc.</i> , 3200.

Tabla A4.3- Compuestos de Ga(III) con I.C. 5.

CSD	Kernel	Nombre	Referencia
BAWHIR	GaN ₅	(3-Carboxylato-5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrolato)-pyridylgallium(iii) benzene pyridine solvate	I. Saltsman, I. Goldberg, Z. Gross (2003) <i>Tetrahedron Lett.</i> , 44 , 5669
BIMNIV	GaClN ₂ O ₂	Chloro-(N,N'-bis(3,5-di-t-butylsalicylidene)cyclohexyl-1,2-di-iminato)-gallium(iii) dichloromethane solvate	D.J. Darensbourg, D.R. Billodeaux (2004) <i>C.R. Chim.</i> , 7 , 755
BIMNOB	GaClN ₂ O ₂	Chloro-(N,N'-bis(3,5-di-t-butylsalicylidene)ethylene-1,2-di-iminato)-gallium(iii)	D.J. Darensbourg, D.R. Billodeaux (2004) <i>C.R. Chim.</i> , 7 , 755
BIMNUH	GaN ₃ O ₂	Azido-(N,N'-bis(3,5-di-t-butylsalicylidene)cyclohexyl-1,2-di-iminato)-	D.J. Darensbourg, D.R. Billodeaux (2004) <i>C.R. Chim.</i> ,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		gallium(iii)	7, 755
BIMPAP	GaN ₃ O ₂	Azido-(N,N'-bis(3,5-di-t-butylsalicylidene)ethylene-1,2-di-iminato)-gallium(iii)	D.J. Darensbourg, D.R. Billodeaux (2004) C.R. Chim., 7, 755
CAJXUI	GaCl ₂ NO ₂	bis(μ2-2-(dimethylamino)ethanolato)-tetrachloro-di-gallium	C.E.Knapp, D.Pugh, P.F.McMillan, I.P.Parkin, C.J.Carmalt (2011) <i>Inorg.Chem.</i> , 50 , 9491
CAXJIW	GaCl ₃ S ₂	catena-[(μ2-1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecane)-trichloro-gallium(iii)]	K.George, M.Jura, W.Levason, M.E.Light, L.P.Ollivere, G.Reid (2012) <i>Inorg.Chem.</i> , 51 , 2231
CESGEN	GaO ₅	dodecakis(μ3-Propane-1,3-diolato-O,O,O')-dodecakis (μ2-hydrogenpropane-1,3-diolato-O,O,O')-hexakis(μ2-acetato-O,O')-hexakis(nitrato-O)-octadeca-gallium(iii) hexanitrate acetonitrile solvate	P. King, T.C. Stamatatos, K.A. Abboud, G. Christou (2006) <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 45 , 7379.
COHPEU01	GaCl ₃ O ₂	catena-((μ2-1,4-Dioxane-O,O')-trichloro-gallium)	M.Bolte, M.Wagner, H.-W.Lerner (2000)Private Communication
CUWNUD01	GaClN ₄	Chloro-phthalocyaninato-gallium	K.Yamasaki, O.Okada, K.Inami, K.Oka, M.Kotani, H.Yamada (1997) <i>J.Phys.Chem.B</i> ,101,13
DAXVOO	GaClN ₄	Chloro-(tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrinato)-gallium(iii)	M.P. Donzello, R. Agostinnetto, S.S. Ivanova, M. Fujimori, Y. Suzuki, H. Yoshikawa, Jing Shen, K. Awaga, C. Ercolani, K.M. Kadish, P.A. Stuzhin (2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44 , 8539
DEKPAL	GaFO ₄	catena-(tetrakis(μ6-Ethane-1,2-diphosphonato)-bis(μ2-fluoro)-dipyridyl)hexa-gallium)	Zhanhui Yuan, W. Clegg, M.P. Atfield (2006) <i>J. Solid State Chem.</i> , 179 , 1739.
DEKPEP	GaFO ₄	catena-(bis(Pyridinium) bis(μ6-ethane-1,2-diphosphonato)-(μ4-ethane-1,2-diphosphonato)-bis(μ3-fluoro)-tetra-gallium)	Zhanhui Yuan, W. Clegg, M.P. Atfield (2006) <i>J. Solid State Chem.</i> , 179 , 1739.
DIFQIS	GaNO ₄	catena-(Dihydroxo-(4-(4-pyridinium)pyridyl-N)-oxalato-tetraphosphatopenta-gallium dihydrate)	Ching-Yeh Chen, P.P.Chu, Kwang-Hwa Lii (1999) <i>Chem. Commun.</i> , 1473
DIVXEN	GaN ₃ O ₂	bis(2,6-dimethylphenolato)-(N,N'-((1H-pyrrole-2,5-diy))bis(methylene)bis(2-methylpropan-2-aminato))-gallium	Yu-Tang Wang, Yi-Chien Lin, Shu-Ya Hsu, Ren-Yung Chen, Pei-Hsin Liu, A.Datta, Chia-Her Lin, Jui-Hsien Huang(2013) <i>J.Organomet. Chem.</i> , 745 ,12
DOSGIC	GaFO ₄	1-Ethyl-3-methylimidazoium bis(μ3-t-butylphosphonato-O,O',O'')-bis(μ3-fluoro)-tetrakis(μ2-hydrogen t-butylphosphonato-O,O')-(t-butylphosphonato-O)-(hydrogen t-butylphosphonato-O)-tetra-gallium	P.J.Byrne, D.S.Wragg, J.E.Warren, R.E.Morris, Dalton Trans. (2009), 795
DUSTAM	GaN ₅	Azido-(octaethyl-porphyrinato-N,N,N,N)-gallium(iii)	A. Coutsolelos, R. Guillard, A. Boukhris, C. Lecomte (1986) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 1779.
EDIBIE	GaN ₄ O	Aqua-bis(2,6-diisopropyl-N-((pyridin-2-yl)methylene)aniline)-gallium	C.D.Cates, T.W.Myers, L.A.Berben (2012) <i>Inorg.Chem.</i> , 51 , 11891
EDIBUQ	GaN ₄ O	bis(2,6-diisopropyl-N-((pyridin-2-yl)methylene)aniline)-(2,2,6,6-tetramethyl piperidine-N-oxide)-gallium	C.D.Cates, T.W.Myers, L.A.Berben (2012) <i>Inorg.Chem.</i> , 51 , 11891
EREHIS	GaClN ₂ O ₂	Chloro-bis(3-dimethylamino-1,1,1-trifluoro-2-trifluoromethylpropan-2-olato)-gallium	Yun Chi, Tsung-Yi Chou, Yi-Jen Wang, Shu-Fen Huang, A.J.Carty, L.Scole.s, K.A.Udachin, Shie-Ming Peng, Gene-Hsiang Lee (2004) <i>Organometallics</i> ,23,95
EREHOY	GaClN ₂ O ₂	Chloro-bis(1,1,1-trifluoro-4-methylimino-2-(trifluoromethyl)pentan-2-olato)-gallium	Yun Chi, Tsung-Yi Chou, Yi-Jen Wang, Shu-Fen Huang, A.J.Carty, L.Scoles, K.A.Udachin, Shie-Ming Peng, Gene-Hsiang Lee (2004) <i>Organometallics</i> ,23,95
FEGBOI	GaN ₄ O	(Methylsulfonato-O)-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)-gallium(iii)	A.Boukhris, C.Lecomte, A.Coutsolelos, R.Guillard (1986) <i>J. Organomet. Chem.</i> ,303,151
FILNUK	GaO ₅	catena-[(μ4-Phosphato)-glycine-gallium]	M.A.Hasnaoui, A.Simon-Masseron, V.Gramlich, J.Patarin, A.Bengueddach (2005) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,536
FOCVIC	GaCl ₃ N ₂	bis(Benzotriazole)-trichloro-gallium(iii)	S.Zanias, C.P.Raptopoulou, A.Terzis, T.F.Zafropoulos (1999) <i>Inorg. Chem. Commun.</i> ,2, 48
FOVZOH	GaClN ₄	Chloro-bis(N,N,N',N''-tetrakispropylguanidinato)-gallium	R.L.Melen, H.R.Simmonds, H.Wadepohl, P.T.Wood, L.H.Gade, D.S. Wright (2014) <i>Aust. J. Chem.</i> , 67 , 1030

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

FUMPOT	Ga ₂ N ₃	Diiodo-(N,N'-((pyridine-2,6-diyl)bis(phenylmethylidene))bis(2,6-diisopropyl aniline)-gallium radical	T. Jurca, K. Dawson, I. Mallov, T. Burchell, G. P. A. Yap, D. S. Richeson (2010) Dalton Trans. ,39,1266
GEDVUI	GaClN ₂ O ₂	bis(μ2-1-[t-butyl(dimethyl)silyl]-2-phenylethylidene)-tetrakis(μ2-hydrido)-hydrido-tri-t-butyl-tetra-gallium	D.Pugh, P.Marchand, I.P.Parkin, C.J.Carmalt (2012) Inorg.Chem., 51, 6385
GEPKOB	GaClN ₄	Chloro-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)-gallium(iii)	A.Coutsolelos, R.Guilard, D.Bayeul, C.Lecomte (1986) Polyhedron, 5, 1157.
GIHJAJ	GaCl ₂ N ₂ S	(2-Acetylpyridine N,N-dimethylthiosemicarbonato-N,N',S)-dichloro-gallium(iii)	C.R.Kowol, R.Berger, R.Eichinger, A.Roller, M.A.Jakupec, P.P.Schmidt, V.B.Arion, B.K.Keppler, J.Med.Chem. (2007), 50, 1254
HAXQIG	GaClH ₂ N ₂	Chloro-bis(quinuclidine)-dihydrido-gallium	Bing Luo, V.G.Young Junior, W.L.Gladfelter (1999) Chem. Commun.,123.
HAXQOM	GaCl ₂ HN ₂	Dichloro-bis(quinuclidine)-hydrido-gallium	Bing Luo, V.G.Young Junior, W.L.Gladfelter (1999) Chem. Commun.,123.
HIZLIL	GaClN ₂ P ₂	syn-Chloro-(2,2,6,6,8,8,12,12-octamethyl-4,10-diphenyl-2,6,8,12-tetrasila-1,7,4,10-diazadiphosphacyclododecane-N,N',P,P')-gallium	M.D.Fryzuk, G.R.Giesbrecht, S.J.Rettig (1998) Inorg. Chem., 37, 6928.
IBEDAU	GaClO ₄	bis(μ3-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane-1,3-diolato-O,O',O',O')-pentachlorotri-gallium	C.N.McMahon, S.J.Obrey, A.Keys, S.G.Bott, A.R.Barron (2000) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2151.
IKOHAR	GaCl ₂ HN ₂	Dichloro-bis(3,5-dimethylpyridine)-gallane	S.Nogai, A.Schriewer, H.Schmidbaur (2003) Dalton Trans., 3165.
ISILOL	Ga ₂ N ₃	Diiodo-(4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine)-gallium(iii) iodide acetonitrile solvate	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, D.P.Mills (2004) New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 28, 207.
ISIMIG	Ga ₂ N ₃	(2,6-bis(1-(2,6-di-isopropylphenylimino)ethyl)pyridine)-diiodo-gallium(iii) tetraiodo-gallium	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, D.P.Mills (2004) New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 28, 207.
ITEHUL	GaClN ₂ S ₂	(N',N''-Butane-2,3-diylenebis(N-methylcarbamohydrazonothioato))-chloro-gallium	R. L. Arrowsmith, P. A. Waghorn, M. W. Jones, A. Bauman, S. K. Brayshaw, Z. Hu, G. Kociok-Kohn, T. L. Mindt, R. M. Tyrrell, S. W. Botchway, J. R. Dilworth, S. I. Pascu (2011) Dalton Trans., 40, 6238
ITEJAT	GaClN ₂ S ₂	chloro-(N-methyl-N'-(2-(((methylamino)(sulfanyl)methylene)hydrazono)acenaphthylen-1(2H)-ylidene)carbamohydrazonothioato)-gallium dimethyl sulfoxide solvate	R. L. Arrowsmith, P. A. Waghorn, M. W. Jones, A. Bauman, S. K. Brayshaw, Z. Hu, G. Kociok-Kohn, T. L. Mindt, R. M. Tyrrell, S. W. Botchway, J. R. Dilworth, S. I. Pascu (2011) Dalton Trans., 40, 6238
ITEJEX	GaClN ₂ S ₂	(N-allyl-N'-(2-(((allylamino)(sulfanyl)methylene)hydrazono)acenaphthylen-1(2H)-ylidene)carbamohydrazonothioato)-chloro-gallium tetrahydrofuran solvate	R. L. Arrowsmith, P. A. Waghorn, M. W. Jones, A. Bauman, S. K. Brayshaw, Z. Hu, G. Kociok-Kohn, T. L. Mindt, R. M. Tyrrell, S. W. Botchway, J. R. Dilworth, S. I. Pascu (2011) Dalton Trans., 40, 6238
IWEQEG	GaNO ₄	catena-(bis(μ4-Phosphato)-(μ2-4,4'-bipyridine)-di-gallium)	Ching-Yeh Chen, Kwang-Hwa Lii, A.J.Jacobson (2003) J. Solid State Chem., 172, 252.
IWEQIK	GaNO ₄	catena-(bis(μ4-Arsenato)-(μ2-4,4'-bipyridine)-di-gallium)	Ching-Yeh Chen, Kwang-Hwa Lii, A.J.Jacobson (2003) J. Solid State Chem., 172, 252.
JARYOQ	GaN ₂ S ₃	(tris(2-Mercaptobenzyl)amino)-(1-methylimidazolyl)-gallium(iii)	R.J.Motekaitis, A.E.Martell, S.A.Koch, JungWon Hwang, D.A.Quarless Junior, M.J.Welch (1998) Inorg. Chem., 37, 5902.
JASDEM	GaN ₂ O ₃	(tris(2-Hydroxybenzyl)amino)-(1-methylimidazolyl)-gallium(iii)	R.J.Motekaitis, A.E.Martell, S.A.Koch, JungWon Hwang, D.A.Quarless Junior, M.J.Welch (1998) Inorg. Chem., 37, 5902.
JASDIQ	GaNO ₄	(tris(2-Hydroxybenzyl)amino)-(dimethylformamido)-gallium(iii)	R.J.Motekaitis, A.E.Martell, S.A.Koch, JungWon Hwang, D.A.Quarless Junior, M.J.Welch (1998) Inorg. Chem., 37, 5902.
JASLIY01	GaClN ₄	Chloro-bis(dihydrobis(pyrazolyl)borate-N,N')-gallium(iii)	R.E.Marsh (1990) Inorg. Chem., 28, 1449.
JEQGUI	GaCl ₂ N ₃	Dichloro-(bis(2-(N,N-dimethylamino)ethyl)amine)-gallium	Bing Luo, B.E. Kucera, W.L. Gladfelter (2006) Dalton Trans., 4491.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

KAFMIP	GaBr ₃ N ₂	bis(1H-benzotriazole)-tribromo-gallium(iii)	S. Zanias, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, K. T. Papazisis, V. Vala, D. Zambouli, A. H. Kortsaris, D. A. Kyriakidis, T. F. Zafiropoulos (2010) <i>Bioinorg. Chem. Appl.</i> , 2010, 168030
KAFMOV	GaCl ₃ N ₂	bis(2,1,3-benzothiadiazole)(trichloro)gallium	S. Zanias, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, K. T. Papazisis, V. Vala, D. Zambouli, A. H. Kortsaris, D. A. Kyriakidis, T. F. Zafiropoulos (2010) <i>Bioinorg. Chem. Appl.</i> , 2010, 168030
KARSOL	GaFN ₄	bis(μ2-Fluoro)-tris(octaethylporphyrin-gallium) bis(tetrafluoroborate) toluene solvate	R. Guillard, J.-M. Barbe, P. Richard, P. Petit, J. J. Andre, C. Lecomte, K. M. Kadish (1989) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 111, 4684.
KIXRAM	GaN ₅	(nitrilotriethane-2,1-diy)tris(((2,4,6-trimethylphenyl)sulfonyl]azanide)-amine-gallium(iii) unknown solvate	N.S. Sickerman, S.M. Peterson, J.W. Ziller, A.S. Borovik (2014) <i>Chem. Commun.</i> , 50, 2515
KOBKAN	GaN ₂ O ₃	Acetato-bis(2-methyl-8-oxyquinolino)-gallium(iii)	H.Schmidbaur, J.Lettenbauer, O.Kumberger, J.Lachmann, G.Muller (1991) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 46, 1065.
KOBKER	GaN ₂ O ₃	Cyanoacetato-bis(2-methyl-8-oxyquinolino)-gallium(iii)	H.Schmidbaur, J.Lettenbauer, O.Kumberger, J.Lachmann, G.Muller (1991) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 46, 1065.
KOBKIV	GaN ₂ O ₃	(μ2-Succinato)-bis(bis(2-methyl-8-oxyquinolino)-gallium(iii)) nitrobenzene solvate	H.Schmidbaur, J.Lettenbauer, O.Kumberger, J.Lachmann, G.Muller (1991) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 46, 1065.
KOSXEV	GaHN ₄	bis(μ3-1,2-bis(Methylamino)ethane)-pentahidrido-tri-gallium	J.L. Atwood, S.G. Bott, C. Jones, C.L. Raston (1991) <i>Inorg. Chem.</i> , 30, 4868.
KUPPIU	GaH ₃ N ₂	catena-((μ2-1,3-bis(Dimethylamino)propane)-gallane)	J. Lorberth, R. Dorn, S. Wocadlo, W. Massa, E.O. Gobel, T. Marschner, H. Protzmann, O. Zsebok, W. Stolz (1992) <i>Adv. Mater.</i> , 4, 576
LAHPAL	GaCN ₄	Pentynyl-tetraphenylporphyrinato-gallium(iii)	A.L. Balch, L. Latos-Grazynski, B.C. Noll, S.L. Phillips, <i>Inorg. Chem.</i> (1993), 32, 1124
LAQLAR	GaH ₂ N ₃	bis(2-(Dimethylamino)ethyl)amido-gallane	Bing Luo, B.E. Kucera, W.L. Gladfelter (2005) <i>Chem. Commun.</i> , 3463
LAQLEV	GaH ₂ N ₃	(μ2-bis(2-(Dimethylamino)ethyl)amido-N,N,N',N'')-di-gallane	Bing Luo, B.E. Kucera, W.L. Gladfelter (2005) <i>Chem. Commun.</i> , 3463
LAZDIB	GaCl ₂ NO ₂	bis(μ2-1-(2-oxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole)-tetrachloro-di-gallium	L. Kalita, M.G. Walawalkar, R. Murugavel (2011) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 377, 105
LEKBUA	GaCO ₄	Tetra-aqua-(1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene)-gallium(iii) hexafluoroantimonate dichloromethane solvate hydrate	S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon (2012) <i>Chem. –Eur. J.</i> , 18, 10239
LOMVUE	GaCl ₂ N ₃	Dichloro-(bis(2-diethylaminoethyl)amido-N,N',N'')-gallium	H. Sussek, O. Stark, A. Devi, H. Pritzkow, R.A. Fischer (2000) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 602, 29.
LOMWEP	GaN ₅	bis(Azido)-(bis(2-diethylaminoethyl)amido-N,N',N'')-gallium	H. Sussek, O. Stark, A. Devi, H. Pritzkow, R.A. Fischer (2000) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 602, 29.
MEAGAL	GaHNO ₃	N-Methyl-diethanolamino-gallane dimer	S.J. Rettig, A. Storr, J.T. Trotter (1974) <i>Can. J. Chem.</i> , 52, 2206
MECMOX	GaN ₅	(Dimethylamido)-bis(N,N''-diisopropyl-N',N'-dimethylguanidinato)-gallium	A.P. Kenney, G.P.A. Yap, D.S. Richeson, S.T. Barry (2005) <i>Inorg. Chem.</i> , 44, 2926.
MEOGAL	GaH ₂ NO ₂	bis((μ2-N,N-Dimethylaminoethano)-dihidrido-gallium)	S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter (1975) <i>Can. J. Chem.</i> , 53, 58
MOGVOU	GaClN ₂ O ₂	Chloro-bis(1-(dimethylamino)propan-2-olato-N,O)-gallium	S. Basharat, C.E. Knapp, C.J. Carmalt, S.A. Barnett, D.A. Tocher, <i>New J. Chem.</i> (2008), 32, 1513
MOGVUA	GaCl ₂ O ₃	bis(μ2-1-Methoxy-2-methylpropan-2-olato-O,O,O')-tetrachloro-di-gallium	S. Basharat, C.E. Knapp, C.J. Carmalt, S.A. Barnett, D.A. Tocher, <i>New J. Chem.</i> (2008), 32, 1513

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

MOGWAH	GaClN ₂ O ₂	Chloro-bis(2-(dimethylamino)ethanolato-N,O)-gallium	S.Basharat, C.E.Knapp, C.J.Carmalt, S.A.Barnett, D.A.Tocher, <i>New J.Chem.</i> (2008), 32, 1513
MOLGAV	GaN ₅	(3-Nitro-5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrolato)-pyridyl-gallium(iii) benzene solvate	I.Saltsman, A.Mahammed, I.Goldberg, E.Tkachenko, M.Botoshansky, Z.Gross (2002) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124, 7411.
MOLGID	GaN ₅	(2,3,17-Trinitro-5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrolato)-pyridylgallium(iii) dichloromethane hexane solvate	I.Saltsman, A.Mahammed, I.Goldberg, E.Tkachenko, M.Botoshansky, Z.Gross (2002) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124, 7411.
MOMNOS	GaClP ₂ S ₂	Chloro-bis(diphenyl(2-thiophenyl)phosphine-P,S)-gallium tetrahydrofuran solvate	A.M.Valean, S.Gomez-Ruiz, P.Lonnecke, I.Silaghi-Dumitrescu, L.Silaghi-Dumitrescu, E.Hey-Hawkins, <i>Inorg.Chem.</i> (2008), 47, 11284
MQOCGA	GaClN ₂ O ₂	bis(2-Methyl-8-quinolinolato)-chloro-gallium(iii)	M.Shiro, Q.Fernando (1971) <i>Anal. Chem.</i> , 43, 1222.
MUWNIC	GaIS ₄	Iodo-bis(tris(2-mercapto-1-t-butylimidazolyl)hydroborato-S,S')-gallium toluene solvate	K. Yurkerwich, D. Buccella, J. G. Melnick, G. Parkin (2010) <i>Chemical Science</i> , 1, 210
NALSOI02	GaN ₄ O	Hydroxy-phthalocyaninato-gallium	K.Inami, K.Oka, K.Daimon (1995) <i>J. Imaging Sci. Technol.</i> , 39, 298.
NAYWAN	GaClN ₄	Chloro-bis(2-(2,6-diisopropylphenyliminomethyl)pyridyl)-gallium	K.Kowolik, M.Shanmugam, T.W.Myers, C.D.Cates, L.A.Berben (2012) <i>Dalton Trans.</i> , 41,7969
NAYWIV	GaN ₄ S	Methylthiolato-bis(2-(2,6-diisopropylphenyliminomethyl)pyridyl)-gallium tetrahydrofuran solvate	K.Kowolik, M.Shanmugam, T.W.Myers, C.D.Cates, L.A.Berben (2012) <i>Dalton Trans.</i> , 41,7969
NIKNOL	GaClN ₄	Chloro-bis(N,N'-di-isopropylpropanamidinato-N,N')-gallium	A.L. Brazeau, G.A. DiLabio, K.A. Kreisel, W. Monillas, G.P.A. Yap, S.T. Barry (2007) <i>Dalton Trans.</i> , 3297
NIWTOD01	GaCl ₃ N ₂	catena-[(μ ₂ -Pyrazine)-tri-chloro-gallium(iii)]	T.N.Sevastianova, M.Bodensteiner, A.S.Lisovenko, E.I.Davydova, M.Scheer, T.V.Susliakova, I.S.Krasnova, Alexey Y.Timoshkin (2013) <i>Dalton Trans.</i> , 42, 11589
NIXTUI	GaClN ₂ O ₂	(N,N'-Phenylenebis(3,5-di-t-butylsalicylidenealdiminato))-chloro-gallium	M.S.Hill, D.A.Atwood (1998) <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 67.
NIZZUS	GaN ₄ O	(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)-(trifluoromethanesulfonato)-gallium(iii) toluene solvate	A.G.DiPasquale, J.M.Mayer, <i>J.Am.Chem.Soc.</i> (2008), 130, 1812
NUMFOR01	GaPS ₄	Tetraphenylphosphonium (phenylbis(2-thiolatophenyl)phosphine-P,S,S')- (phenylbis(2-thiolatophenyl)phosphine-S,S')-gallium diglyme solvate	E.Fischer-Fodor, A.-M. Valean, P. Virag, P. Ilea, C. Tatimir, F. Imre-Lucaci. M.P. Screpler, L.T. Krausz, L.B. Tudoran, C.G. Precup, Iulia Lupan, E. Hey-Hawkins, L. Silaghi-Dumitrescu (2014) <i>Metallomics</i> ,
OLIGIZ	GaCCl ₂ O ₂	(2-Allyl-3-ethoxycarbonyl-1-(2-hydroxyethyl)cyclopropyl)-dichlorogallium	S.Araki, T.Tanaka, T.Hirashita, J.Setsume (2003) <i>Tetrahedron Lett.</i> , 44, 8001.
OMUCUV	GaClN ₂ O ₂	Chloro-bis(quinoline-2-carboxylato)-gallium(iii)	D. Dobrzynska, L. B. Jerzykiewicz, J. Bejczak, J. Wietrzyk, M. Switalska (2011) <i>J. Coord. Chem.</i> , 64, 1082
PEDFIO	GaN ₂ O ₃	(N,N,N'-tris(2-oxy-3,5-bis(t-butyl)benzyl)-1,2-diaminobenzene)-gallium(iii) chloroform solvate	M. Lanznaster, H.P. Hratchian, M.J. Heeg, L.M. Hryhorczuk, B.R. McGarvey, H.B. Schlegel, C.N. Verani (2006) <i>Inorg. Chem.</i> , 45, 955.
PEYDON	GaN ₂ O ₃	(2,6-Diphenylphenolato-O)-bis(2-methylquinolin-8-olato-N,O)-gallium(iii)	M. Rajeswaran, D.W. Place, J.C. Deaton, C.T. Brown, W.C. Lenhart (2007) <i>Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , 63, m550.
PIQHII	GaClN ₂ O ₂	chloro-bis(5,7-dichloro-2-methylquinolin-8-olato)-gallium	C.Bakewell, A.J.P.White, N.J.Long, C.K.Williams (2013) <i>Inorg.Chem.</i> , 52,12561
PIQHOO	GaN ₂ O ₃	bis(5,7-dichloro-2-methylquinolin-8-olato)-(2-methylpropan-2-olato)-gallium	C.Bakewell, A.J.P.White, N.J.Long, C.K.Williams (2013) <i>Inorg.Chem.</i> , 52,12561
PIQHUU	GaN ₂ O ₃	(μ-oxo)-tetrakis(5,7-dichloro-2-methylquinolin-8-olato)-di-gallium toluene solvate	C.Bakewell, A.J.P.White, N.J.Long, C.K.Williams (2013) <i>Inorg.Chem.</i> , 52,12561

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

PIYHIP	GaN ₂ O ₃	bis(2-Methyl-8-quinolinolato-N,O)-(1-phenyl-2-naphtholato)-gallium(iii)	J.C.Deaton, D.W.Place, C.T.Brown, M.Rajeswaran, M.E.Kondakova, <i>Inorg.Chim.Acta</i> (2008), 361, 1020
PIYHOV	GaN ₂ O ₃	bis(2-Methyl-8-quinolinolato-N,O)-(2,6-bis(3',5'-difluorophenyl)phenolato)-gallium(iii)	J.C.Deaton, D.W.Place, C.T.Brown, M.Rajeswaran, M.E.Kondakova, <i>Inorg.Chim.Acta</i> (2008), 361, 1020
POBZAJ	GaFN ₂ O ₂	(N,N'-bis(2,6-Di-isopropylphenyl)acenaphthylene-1,2-diimine)-(3,6-di- <i>t</i> -butylbenzene-1,2-diolato)-fluoro-gallium	I.L.Fedushkin, A.A.Skatova, V.A.Dodonov, V.A.Chudakova, N.L.Bazyakina, A.V.Piskunov, S.V.Demeshko, G.K.Fukin (2014) <i>Inorg. Chem.</i> , 53, 5159
POCWEK	GaN ₂ O ₃	bis(2-methylquinolin-8-olato)-(3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzoato)-gallium(iii)	D.Pucci, I.Aiello, A.Bellusci, A.Crispini, I.De Franco, M.Ghedini, M.La Deda, <i>Chem.Commun.</i> (2008), 2254
PUQLUJ	GaClN ₂ O ₂	Chloro-bis((R)-2-((1-phenylethylimino)methyl)phenolato-N,O)-gallium	J. M. Becker, J. Barker, G. J. Clarkson, R. van Gorkum, G. K. Johal, R. I. Walton, P. Scott (2010) <i>Dalton Trans.</i> , 39, 2309
PUQMAQ	GaClN ₂ O ₂	Chloro-bis((R)-2,4-dimethyl-6-((1-phenylethyl)iminomethyl)phenolato)-gallium	J. M. Becker, J. Barker, G. J. Clarkson, R. van Gorkum, G. K. Johal, R. I. Walton, P. Scott (2010) <i>Dalton Trans.</i> , 39, 2309
QABVOE	GaOS ₄	bis(Diethyl dithiocarbamato)-isopropoxy-gallium	A.Keys, S.G.Bott, A.R.Barron (1998) <i>J. Chem. Cryst.</i> , 28, 629.
QATMUT	GaN ₅	(5,10,15-tris(Pentafluorophenyl)corrolato)-pyridine-gallium(iii) p-xylene solvate	J.Bendix, I.J.Dmochowski, H.B.Gray, A.Mahammed, L.Simkhovich, Z.Gross (2000) <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 39, 4048.
QAYKOQ	GaClHN ₃	bis((μ2-2,2-Dimethyl-3-dimethylaminopropylamido-N,N,N')-chlorohidrato)-gallium	Bing Luo, M.Pink, W.L.Gladfelter (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 307.
QEWCEB	GaIO ₄	bis(μ3-1,2-diphenylethene-1,2-diolato)-pentaiodo-tri-gallium(iii)	S.P. Green, C. Jones, A. Stasch, R.P. Rose (2007) <i>New J. Chem. (Nouv. J. Chim.)</i> , 31, 127.
QORBOO	GaN ₅	(5,10,15-tris(Heptafluoropropyl)corrolato-N,N',N'',N''')-(pyridine-N)-gallium(iii) heptane solvate	L.Simkhovich, I.Goldberg, Z.Gross (2000) <i>J. Inorg. Biochem.</i> , 80, 235.
QOXROK	GaCl ₂ O ₃	bis(2-Hydroxyphenolato)-tetrachloro-di-gallium(iii) tetrahydrofuran solvate bis(μ2-Catecholato)-tetrachloro-di-gallium(iii) tetrahydrofuran solvate	E.S. Schmidt, A. Schier, N.W. Mitzel, H. Schmidbauer (2001) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 56, 337.
QOXRUQ	GaClO ₄	bis(μ2-2,3-Dimethyl-3-hydroxybutan-2-olato)-tetrachloro-di-gallium(iii) tetrahydrofuran solvate bis(μ2-Pinacolato)-tetrachloro-di-gallium(iii) tetrahydrofuran solvate	E.S. Schmidt, A. Schier, N.W. Mitzel, H. Schmidbauer (2001) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 56, 337.
RALTON	GaN ₄ O	(μ2-4,5-bis(2,8,13,17-Tetraethyl-3,7,12,18-tetramethylporphyrin-5-yl)anthracene)-bis(methoxy-gallium(iii)) methanol solvate	P.D. Harvey, N. Proulx, G. Martin, M. Drouin, D.J. Nurco, K.M. Smith, F. Bolze, C.P. Gros, R. Guillard (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 4134.
REKMIE	GaN ₄ O	(21-(4- <i>t</i> -Butylbenzenesulfonamido)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)-hydroxy-gallium(iii) methanol solvate hemihydrate	Wei-Zhi Shil, Kuan-Yu Cho, Ching-Wen Cheng, Jyh-Horong Chen, Shin-Shin Wang, Feng-Ling Liao, Jo-Yu Tung, Hsi-Ying Hsieh, S.Elango (2006) <i>Polyhedron</i> , 25, 1864.
ROQBAA	GaCN ₄	(5,10,15,20-Tetra-p-anisylporphyrin)-vinyl-gallium benzene solvate	R.D.Arasasingham, A.L.Balch, M.M.Olmstead, S.L.Phillips, <i>Inorg.Chim.Acta</i> (1997), 263, 161
RUFPEN	GaClN ₃ O	tetrakis(μ3-Oxo)-dodecakis(μ2-pyrazolyl)-tetrachloro-octa-gallium tetrahydrofuran solvate	M.V. Capparelli, P. Hodge, B. Piggott (1997) <i>Chem. Commun.</i> , 937.
RUZPOS	GaN ₄ O	(2-Oxy-N-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-21(23H)-yl)benzamidato)-gallium(iii) chloroform methanol solvate	Cheng-Hsiung Cho, Ting-Yuan Chien, Jyh-Horong Chen, Shin-Shin Wang, Jo-Yu Tung (2010) <i>Dalton Trans.</i> , 39,2609
SERNIN	GaN ₂ O ₃	bis(2-Methylquinolin-8-olato)-phenoxy-gallium(iii)	A. Crispini, I. Aiello, M. Le Deda, I. De Franco, M. Amati, F. Lelj, M. Ghedini (2006) <i>Dalton Trans.</i> , 5124.
SERNOT	GaN ₂ O ₃	bis(2-Methylquinolin-8-olato)-(4-cyanophenoxy)-gallium(iii)	A. Crispini, I. Aiello, M. Le Deda, I. De Franco, M. Amati, F. Lelj, M. Ghedini (2006) <i>Dalton Trans.</i> , 5124.
SERNUZ	GaN ₂ O ₃	bis(2-Methylquinolin-8-olato)-(4-nitrophenoxy)-gallium(iii)	A. Crispini, I. Aiello, M. Le Deda, I. De Franco, M.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			Amati, F. Leij, M. Ghedini (2006) Dalton Trans., 5124.
SLCDGA	GaClN ₂ O ₂	N,N'-Ethylene-bis(salicylideneiminato)-chloro-gallium(iii) dichloromethane solvate	K.S. Chong, S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter (1981) Can. J. Chem., 59, 94.
SULJUE	GaN ₄ S	(Octaethylporphyrinato)-(2-(trifluoroacetamide)phenylthiolato)-gallium(iii) toluene solvate	T. Okamura, N. Nishikawa, N. Ueyama, A. Nakamura (1998) Chem. Lett., 199.
SULLEQ	GaN ₄ S	Octaethylporphyrinato-phenylthiolato-gallium(iii)	T. Okamura, N. Nishikawa, N. Ueyama, A. Nakamura (1998) Chem. Lett., 199.
TAGWII	GaBr ₃ O ₂	Tribromo-bis(tetrahydrofuran)-gallium	S.D. Nogai, H. Schmidbaur (2003) Dalton Trans., 2488.
TELCES	GaClN ₄	Chloro-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)-gallium(iii) dichloromethane solvate	K.E. Brancato-Buentello, A.G. Coutsolelos, W.R. Scheidt (1996) Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 52, 2707
TEMXOY	GaN ₄ O	(Acetato-O)-(meso-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)-gallium(iii)	Yu-Ying Hsieh, Yeong-Horng Sheu, I-Chieh Liu, Chu-Chieh Lin, Jyh-Horung Chen, Shin-Shin Wang, Hann-Jenn Lin (1996) J. Chem. Cryst., 26, 203.
TISFAC	GaClO ₂ S ₂	Chloro-bis(benzoyl(thiobenzoyl)methane)-gallium(iii) chloroform solvate	S. Bhattacharya, N. Seth, D.K. Srivastava, V.D. Gupta, H. Noth, M. Thomann-Albach (1996) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2815.
TISFEG	GaClS ₄	Chloro-bis(N,N-dimethyldithiocarbamato)-gallium(iii)	S. Bhattacharya, N. Seth, D.K. Srivastava, V.D. Gupta, H. Noth, M. Thomann-Albach (1996) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2815
TOHCEA	GaClN ₂ O ₂	(4,4'-(Butane-1,4-diylbis(nitrilo))bis(pent-2-en-2-olato))-chloro-gallium	P.Marchand, D.Pugh, I.P.Parkin, C.J.Carmalt (2014) Chem.-Eur.J.,
TOHCOK	GaHN ₂ O ₂	(4,4'-(Ethane-1,2-diylbis(nitrilo))bis(pent-2-en-2-olato))-hidrido-gallium	P.Marchand, D.Pugh, I.P.Parkin, C.J.Carmalt (2014) Chem.-Eur.J.,
TOHCUQ	GaHN ₂ O ₂	Hidrido-(4,4'-(propane-1,3-diylbis(nitrilo))bis(pent-2-en-2-olato))-gallium	P.Marchand, D.Pugh, I.P.Parkin, C.J.Carmalt (2014) Chem.-Eur.J.,
TUBKEG	GaIN ₄	Iodo-bis(N-methyl-2-(methylamino)troponiminato)-gallium(iii)	H.V.R. Dias, Wiechang Jin (1996) Inorg. Chem., 35, 6546.
TUNZUX	GaClN ₂ S ₂	Chloro-(2,9-dimethyl-4,7-diazadecane-2,9-dithiolato-N,N',S,S')-gallium(iii)	Yong Yong Zheng, Sunita Saluja, G.P.A. Yap, M. Blumenstein, A.L. Rheingold, K.C. Francesconi (1996) Inorg. Chem., 35, 6656.
UJUNUJ	GaN ₂ O ₃	(2-(((6-(bis(3,5-di-t-butyl-2-(hydroxy)benzyl)amino)-1,10-phenanthrolin-5-yl)imino)methyl)-4,6-di-t-butylphenolato)-gallium acetone nitrile solvate	F. D. Lesh, R. Shanmugam, M. M. Allard, M. Lanznaster, M. J. Heeg, M. T. Rodgers, J. M. Shearer, C. N. Verani (2010) Inorg. Chem., 49, 7226
UNAJAU	GaN ₄ O	(μ ₂ -Hydroxo)-bis(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)-aquadigallium(iii) perchlorate	P.G. Parzuchowski, J.W. Kampf, E. Rozniecka, Y. Kondratenko, E. Malinowska, M.E. Meyerhoff (2003) Inorg. Chim. Acta, 355, 302.
VAJCAL	GaNO ₂ S ₂	4-Methylpyridinium bis(2-mercaptoacetato-O,S)-(4-methylpyridine)-gallium(iii)	K.K. Banger, S.A. Duraj, P.E. Fanwick, A.F. Hepp, R.A. Martuch (2003) J. Coord. Chem., 56, 307.
VALCAN	GaCl ₂ NO ₂	bis(Tetra-n-butylammonium) (μ ₂ -N,N'-bis(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)oxamide)-tetrachloro-di-gallium(iii)	U. Beckmann, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wieghardt (2003) Eur. J. Inorg. Chem., 1768.
VIKKIJ	GaClN ₂ S ₂	Chloro-(1'-cyclohexyl-spiro-4-(1,1,8,8-tetraethyl-3,6-diazaoctane-1,8-dithiolato-S,S',N,N'))-gallium(iii) dimethylformamide solvate	L.C. Francesconi, Bo-Li Liu, J.J. Billings, P.J. Carroll, G. Graczyk, H.F. Kung (1991) Chem. Commun., 94.
VIWXEF	GaN ₄ O	(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)-hydroxy-gallium(iii)	A.G.DiPasquale, J.M.Mayer, J.Am.Chem.Soc. (2008), 130, 1812
VOBDIB	GaIN ₂ O ₂	bis(3-allyl-2,4-di-t-butyl-6-((2,6-diisopropylphenyl)imino)cyclohexa-1,4-dien-1-olato)-iodo-gallium	A.V.Piskunov, I.V.Ershova, G.K.Fukin, A.S.Shavyrin (2013) Inorg. Chem. Commun., 38, 127
VURGEU	GaClN ₄	(Dibenzotetramethyltetra-aza(14)annulene-N,N',N'',N''')-chloro-gallium(iii) benzene solvate	D.A. Atwood, V.O. Atwood, A.H. Cowley, J.L. Atwood, E. Roman (1992) Inorg. Chem., 31, 3871.
WEPQIT	GaClO ₂ Se ₂	Chloro-bis(N-(diethylcarbamoseleonyl)-4-nitrobenzenecarboximidato)-gallium	A.Molter, F.Mohr (2013) Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci., 68,91

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

WEQSEQ	GaN ₃ O	(Acetato-O)-(N-tosylimido-meso-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)-gallium(iii)	Jo-Yu Tung, Jyh-Iuan Jang, Chu-Chieh Lin, Jyh-Horong Chen, Lian-Pin Hwang (2000) <i>Inorg. Chem.</i> , 39, 1106.
WUTRIM	GaN ₅	bis(2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl-N,N')-(2-(dimethylaminomethyl)pyrrolyl-N)-gallium	Ru-Ching Yu, Jui-Hsien Huang, Gene-Hsiang Lee, Shie-Ming Peng (2002) <i>J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)</i> , 49, 975.
WUYZIZ	GaHN ₄	Hydrido-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)-gallium	Yaoyu Feng, Say-Leong Ong, Jianguyong Hu, Wun-Jern Ng (2003) <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , 6, 466.
XARYUL	GaHN ₄	bis(N,N'-bis(2,6-di-isopropylphenyl)formamidinato)-hidrido-gallium	M.L. Cole, C. Jones, P.C. Junk, M. Kloth, A. Stasch (2005) <i>Chem. - Eur. J.</i> , 11, 4482.
XAVFIJ	GaCl ₂ N ₃	Dichloro-(N-(3-(dimethylamino)propyl)-N'-(trimethylsilyl)benzamidinato-N,N',N'')-gallium	D. Doyle, Y.K. Gunko, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert (2000) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 4093.
XEYJAN	GaN ₄ S	(N-ferrocenylbenzamide-2-thiolato)-(octaethylporphyrinato)-gallium acetonitrile toluene solvate	T. Okamura, T. Iwamura, H. Yamamoto, N. Ueyama (2007) <i>J. Organomet. Chem.</i> , 692, 248.
XIDVIP	GaCO ₄	bis(Tropolonato-O,O')-(bis(trimethylsilyl)methyl)-gallium(iii)	W.Uhl, M.Prott, G.Geiseler, K.Harms, Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci. (2002), 57, 141
XIPDEH	GaCl ₂ N ₃	Dichloro-(N,N'-(1H-isoindole-1,3(2H)-diylidene)dipyridin-2-aminato)-gallium	J.D.Dang, T.P.Bender (2013) <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , 30,147
XITXUT	GaCl ₃ O ₂	Trichloro-bis(tetrahydrofuran)-gallium	M. Nieger, F. Thomas (2002) Private Communication.
XORGIV	GaO ₅	catena-(bis(μ2-Ethoxo)-ethoxy-gallium(iii))	E.V.Suslova, N.Ya.Turova, A.S.Mityaev, A.V.Kepman, S.Gohil, Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.) (2008), 53, 725
XOVBOB	GaClO ₂ S ₂	chlor-bis(pyridine-2-thiol N-oxide)-gallium(iii)	I. Machado, L.B. Marino, B. Demoro, G.A. Echeverría, O.E. Piro, C.Q.F. Leite, F.R. Pavan, D. Gambino (2014) <i>Eur. J. Med. Chem.</i> , 87, 267
YASMIP	GaClN ₂ O ₂	Chloro-(N,N'-ethylenedi-iminobis(acetylacetonato))-gallium(iii)gallium(acacen)chloride	J.K. Vohs, D.O. Miller, D.R. Denomme, J.W. Ziller, B.D. Fahlman (2005) <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , 61, m287.
YEMWES	GaN ₅	bis((μ2-N,N,N-tris(2-Methylaminoethyl)amine-N,N',N'',N''')-gallium)	J. Pinkas, T. Wang, R.A. Jacobson, J.G. Verkade (1994) <i>Inorg. Chem.</i> , 33, 5244.
YICLUS	GaCl ₂ N ₂ S	Dichloro-((E)-1-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene) thiosemicarbonato-N,N',S)-gallium(iii)	Ying-Ju Fan, Jian-Ping Ma, Zhong-Xi Sun (2007) <i>Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , 63, m1540
YOSLAV	GaBrN ₂ O ₂	bis(2,4-di-t-butyl-6-((2,6-diisopropylphenyl)amino)phenolato)-bromogallium diethyl ether solvate	A.V.Piskunov, I.V.Ershova, G.K.Fukin (2014) <i>Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)</i> , 916
YUTBIZ	GaClN ₂ O ₂	Chloro-(2,2'-((2,2-dimethylpropane-1,3-diyl)bis((nitrilo)methylidene))-bis(4-(2,2'-bithiophen-5-yl)phenolato))-gallium dichloromethane solvate	M. L. Mejia, G. Reeske, B. J. Holliday (2010) <i>Chem. Commun.</i> , 46, 5355
YUTBOF	GaClN ₂ O ₂	Chloro-(2,2'-((2,2-dimethylpropane-1,3-diyl)bis((nitrilo)methylidene))-bis(4,6-di-t-butylphenolato))-gallium chloroform solvate	M. L. Mejia, G. Reeske, B. J. Holliday (2010) <i>Chem. Commun.</i> , 46, 5355
ZUMWIN	GaHN ₂ S ₂	bis(2-Diethylaminoethanethiolato-N,S)-hidrido-gallium	C. Jones, Fu Chin Lee, G.A. Koutsantonis, M.G. Gardiner, C.L. Raston (1996) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 829.

Tabla A4.4- Compuestos de Ga(III) con I.C. 6.

CSD	Kernel	Nombre	Referencia
ABOZUM	GaN ₃ O ₃	(tris(2-((5-Bromosalicyclidene)amino)ethyl)amine)-gallium(iii) methanol solvate	M.Figuet, M.T.Averbuch-Pouchot, A.du Moulinet d'Hardemare, O.Jarjayes (2001) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> , 2089
ACACGA02	GaO ₆	tris(Acetylacetonato)-gallium	M.Sultan, M.Mazhar, M.Zeller, A.D.Hunter (2005)

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			Private Communication
ALANEG	GaO ₆	tris(μ ₂ -3-(4-Bromophenyl)-1-(5-(3-(4-bromophenyl)-3-oxycyroyl)-2,2-dimethyl-(1,3)dioxolan-4-yl)-3-hydroxypropenone)-di-gallium(iii) monohydrate	M.Albrecht, S.Schmid, M.deGroot, P.Weis, R.Frohlich (2003) Chem.Comm. ,2526
ALETIV	GaCl ₂ N ₂ O ₂	(Benzoato)-dichloro-bis(4-methylpyridine)-gallium 4-methylpyridine solvate	S. A. Duraj, A. F. Hepp, R. Woloszynek, J. D. Protasiewicz, M. Dequeant, Tong Ren (2011) Inorg. Chim. Acta, 365, 54
AMAJEE	GaN ₄ O ₂	(2,2'-(4,10-bis(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,7-diyl) diacetato)-gallium perchlorate hemikis(perchloric acid) hydrate	V. Kubicek, J. Havlickova, J. Kotek, G. Tircso, P. Hermann, E. Toth, I. Lukes (2010) Inorg. Chem., 49, 10960
APIRUN	GaF ₄ N ₂	catena-[(μ ₂ -4,4'-Bipyridine-N,N')-(μ ₂ -fluoro)-difluoro-gallium(iii)]	S. P. Petrosyants, A. B. Ilyukhin (2010) Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.), 55, 33
AQOKIA	GaO ₆	Dimethylammonium bis(N,N-dimethylformamide)-bis(5-hydroxy-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidine-4-carboxylato)-gallium(iii) dimethylformamide solvate monohydrate	G.S.Papaefstathiou, S.Manessi, C.P.Raptopoulou, E.J.Behrman, T.F.Zafiropoulos (2004) Inorg. Chem. Commun. , 7, 69.
AQUZUH	GaO ₆	a-b''-tetrakis(4,5:4',5'-bis(Ethylenedithio)tetrathiafulvalenium) ammonium tris(oxalato)-gallium N-methyl-N-formylaniline solvate	H.Akutsu, A.Akutsu-Sato, S.S.Turner, P.Day, E.Canadell, S.Firth, R.J.H.Clark, J.Yamada, S.Nakatsuji (2004) Chem. Commun. ,18
ARABAW	GaO ₆	a-b''-tetrakis(4,5:4',5'-bis(Ethylenedithio)tetrathiafulvalenium) ammoniumtris(oxalato)-gallium phenylacetonitrile solvate	H.Akutsu, A.Akutsu-Sato, S.S.Turner, P.Day, E.Canadell, S.Firth, R.J.H.Clark, J.Yamada, S.Nakatsuji (2004) Chem. Commun. ,18
AREQUJ	GaN ₂ O ₄	catena-((μ ₂ -hydrogen phosphato)-(μ ₂ -dihydrogen phosphato)-(2,2'-bipyridyl)-gallium)	Zin-En Lin, Jie Zhang, Yan-Qiong Sun, Guo-Yu Yang (2004) Inorg.Chem. ,43,797
ASUTEO	GaN ₂ O ₄	(Acetato-O,O')-bis(2-(1,3-benzothiazol-2-yl)phenolato-N,O)-gallium(iii)	Yi-Ping Tong, Yan-Wen Lin (2010) Synth. Met., 160, 1662
BAMSEN	GaF ₂ N ₄	catena-(Fluoro-phthalocyaninato-gallium(iii))	R.S.Nohr, K.J.Wynne (1981) Chem. Commun., 1210.
BAWRAU	GaN ₅ O	bis(μ ₂ -3,3'-(3,7,12,17-tetramethyl-8,13-divinylporphyrin-2,18-diyl) dipropoato)-dipyridine-di-gallium benzene solvate	D.S.Bohle, E.L.Dodd (2012) Inorg.Chem., 51, 4411
BEFNOPO1	GaN ₂ O ₄	bis(3,5-Di-t-butyl-1,2-quinone-1-(2-oxy-3,5-di-t-butylphenyl)imine-N,O,O') -gallium(iii)	M.A.Brown, J.A.Castro, B.R.McGarvey, D.G.Tuck (1999) Can.J.Chem. ,77,502
BIMBAB	GaN ₆	bis(N-(2-(4-Imidazolyl)ethyl)pyridine-2-carboxamide)-gallium(iii) chloride dihydrate	A.Manessi, G.S.Papaefstathiou, C.P.Raptopoulou, A.Terzis, T.F.Zafiropoulos (2004) J. Inorg. Biochem., 98, 2052.
BIMBEF	GaN ₄ O ₂	tetrakis((μ ₂ -N-(2-(4-Imidazolyl)ethyl)pyridine-2-carboxamide)-(acetylacetonato)-gallium(iii)) hydrate	A.Manessi, G.S.Papaefstathiou, C.P. Raptopoulou, A.Terzis, T.F.Zafiropoulos (2004) J.Inorg.Biochem. ,98,2052
BIPYGA10	GaCl ₂ N ₄	cis-Dichloro-bis(2,2'-bipyridyl)-gallium(iii) tetrachloro-gallium(iii)	R. Restivo, G.J. Palenik (1972) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 341.
BIQREA	GaO ₆	catena-[bis(1,4-dimethylpiperazinediium) tetrakis(μ ₂ -phosphito)-tetrakis(μ ₂ -hydrogen phosphito)-bis(μ ₂ -oxalato)-tetra-gallium]	Caixia Li, Liangliang Huang, Mingdong Zhou, Jing Xia, Hongwei Ma, Shuliang Zang, Li Wang (2013) J.Solid State Chem. ,208, 86
BIQRIE	GaO ₆	catena-[hemikis(1,4-dimethylpiperazinediium) bis(μ ₃ -phosphito)-(μ ₂ -hydrogen phosphito)-(μ ₂ -oxalato)-di-gallium]	Caixia Li, Liangliang Huang, Mingdong Zhou, Jing Xia, Hongwei Ma, Shuliang Zang, Li Wang (2013) J.Solid State Chem. ,208, 86
BOBZUP	GaO ₆	dodeca-potassium hexakis(μ ₂ -3,3'-(naphthalene-1,5-diyl)dicarbomoyl)bis(6-((3,3-dimethylbutan-2-yl)carbomoyl)benzene-1,2-diolato))-tetragallium tetrahydrofuran solvate	Chen Zhao, Qing-Fu Sun, W.M.Hart-Cooper, A.G.DiPasquale, F.Dean Toste, R.G.Bergman, K.N.Raymond (2013) J.Am.Chem.Soc. , 135,18802
BOQSOR	GaO ₆	tris(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato)-gallium	M.A.K.Ahmed, H.Fjellvag, Arne Kjekshus, D.S.Wragg (2013) Z.Anorg.Allg.Chem. , 639,770
CAGJEA	GaCl ₂ N ₄	(1,4,8,11-Tetra-azabicyclo(6.6.2)hexadecane)-dichloro-gallium(iii)chloride monohydrate	Weijun Niu, E.H.Wong, G.R.Weisman, R.D.Sommer, A.L.Rheingold (2002) Inorg. Chem. Commun.,5, 1.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

CAJBIZ	GaN ₂ O ₄	bis(4-n-Butylpyridine-N)-(3,5-di-t-butylcatecolato-O,O')-(3,5-di-t-butyl-1,2-benzosemiquinonato-O,O')-gallium	M.A.Brown, A.A.El-Hadad, B.R.McGarvey, R.C.W.Sung, A.K.Trikha, D.G.Tuck (2000) <i>Inorg.Chim.Acta</i> ,300,613
CALCUO	GaN ₂ O ₄	catena-((1S,2S)-Cyclohexane-1,2-diammonium bis(μ3-phosphato)-(μ2-hydrogenphosphato)-((1S,2S)-1,2-diaminocyclohexane)-di-gallium)	Chia-Her Lin, Sue-Lein Wang (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 2918.
CAWTID	GaN ₂ O ₄	bis(Ethylene-bis((o-hydroxyphenyl)glycine)-gallium(iii)) hexa-aqua magnesium trihydrate	P.E.Riley, V.L.Pecoraro, C.J.Carrano, K.N.Raymond (1983) <i>Inorg. Chem.</i> , 22, 3096.
CEJWIZ	GaO ₆	bis(μ2-3,6-di-t-butylbenzene-1,2-diolato)-(3,6-di-t-butylbenzene-1,2-diolato)-bis(diethyl ether)-di-gallium	A.V.Piskunov, A.V.Maleeva, I.N.Mescheryakova, G.K.Fukin (2012) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i> ,4318
CESGAJ	GaO ₆	decakis((μ2-Acetato-O,O')-bis(μ2-methoxo)-gallium) methanol solvate	P. King, T.C. Stamatatos, K.A. Abboud, G. Christou (2006) <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 45, 7379.
CESGEN	GaO ₆	dodecakis(μ3-Propane-1,3-diolato-O,O,O')-dodecakis(μ2-hydrogenpropane-1,3-diolato-O,O,O')-hexakis(μ2-acetato-O,O')-hexakis(nitrato-O)-octadeca-gallium(iii) hexanitrate acetonitrile solvate	P. King, T.C. Stamatatos, K.A. Abboud, G. Christou (2006) <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 45, 7379.
CIMQUK	GaO ₆	tris(μ2-1,3-bis((3-Oxy-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-4-yl)carboxamido)-2,2-dimethylpropane)-di-gallium chloroform cyclohexanemethanol solvate	Jide Xu, T.N.Parac, K.N.Raymond (1999) <i>Angew.Chem.,Int.Ed.</i> ,38,2878
CIMROF	GaO ₆	tris(μ3-1,3,5-tris(3-Methyl-5-oxy-1-phenylpyrazol-4-ylcarbonyl)benzene)-hexa-gallium dimethylformamide hexane solvate hydrate	D.W.Johnson, Jide Xu, R.W.Saalfrank, K.N.Raymond (1999) <i>Angew.Chem.,Int.Ed.</i> ,38,2882
CIWXIP	GaN ₃ O ₃	1,1,1-tris(((5-Methoxysalicylaldimino)methyl)ethane-N,O)-gallium	M.A.Green, M.J.Welch, J.C.Huffman (1984) <i>J.Am.Chem.Soc.</i> ,106,3689
CLPYGA	GaCl ₂ N ₄	trans-Dichloro-tetrakis(pyridine)-gallium(iii) tetrachloro-gallium(iii)	I. Sinclair, R.W.H. Small, I.J. Worrall (1981) <i>Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.</i> , 37, 1290.
CMPMGA	GaClN ₃ O ₂	Di-m-hydroxo-bis(chloro(methyl-(6-methyl-2-pyridylmethyl)-(2-pyridylmethyl)amine)gallium(iii)) chloride monohydrate	K.Dymock, G.J.Palenik, A.J.Carty (1972) <i>Chem. Commun.</i> , 1218
COKFIR	GaO ₆	tris(Ammonium) tris(oxalato)-gallium(iii) trihydrate	N.Bulc, L.Golic, J.Siftar (1984), <i>Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.</i> ,40,1829
COMDOY	GaO ₆	catena-[(μ4-Benzene-1,4-dicarboxylato-O,O',O'',O''')-(μ2-hydroxo)-gallium(iii) pyridine clathrate]	M.Vougo-Zanda, Jin Huang, E.Anokhina, Xiqu Wang, A.L.Jacobson, <i>Inorg.Chem.</i> (2008), 47, 11535
CUBLOB	GaN ₄ S ₂	bis(N4-Ethyl 2-pyridineformamide thiosemicarbonato-N,N',S)-gallium(iii) nitrate dimethylsulfoxide solvate	I.C.Mendes, M.A.Soaes, R.G.dos Santos, C.Pinheiro, H.Beraldo, <i>Eur.J.Med.Chem.</i> (2009), 44, 1870
DARQIW	GaO ₆	(62,162,252-Trioxo-5,7,15,17,24,26-hexaoxo-4,8,11,14,18,23,27-heptaaza-1-azonia-6,16,25(1,3)-tribenzenabicyclo(9.9.9)nonacosaphane-O,O',O'',O''',O''''',O'''''')-gallium(iii) perchlorate dimethylformamidetetrahydrofuran solvate	S.M.Cohen, S.Petoud, K.N.Raymond (1999) <i>Inorg. Chem.</i> , 38, 4522
DARQUI	GaO ₆	(N,N,N-tris(2-(3-(Methylaminocarbonyl)-2-oxybenzamido)ethyl)amine-O,O',O'',O''',O''''',O'''''')-gallium(iii) diethyl ether methanol solvate	S.M.Cohen, S.Petoud, K.N.Raymond (1999) <i>Inorg.Chem.</i> , 38, 4522
DEBVEM	GaN ₂ O ₄	2,6-Diaminopyridinium bis(2,6-pyridinedicarboxylato-O,O')-gallium(iii) methanol solvate hydrate	H.Aghabozorg, F.Ramezanipour, P.D.Kheirollahi, A.A.Saei, A.Shokrollahi, M.Shamsipur, F.Manteghi, J.Soleimannejad, M.A.Sharif (2006) <i>Z.Anorg.Allg.Chem.</i> ,632,147
DEFKIK02	GaN ₄ O ₂	catena-((μ2-Dihydrogen pentaborato)-bis(ethylenediamine)-gallium monohydrate)	Sa-Ying Li, Zhi-Hong Liu (2013) <i>Inorg.Chim.Acta</i> ,404,219
DEKPAL	GaFNO ₄	catena-(tetrakis(μ6-Ethane-1,2-diphosphonato)-bis(μ2-fluoro)-dipyridylhexa-gallium)	Zhanhui Yuan, W. Clegg, M.P. Atfield (2006) <i>J. Solid State Chem.</i> , 179, 1739.
DEKPEP	GaF ₂ O ₄	catena-(bis(Pyridinium) bis(μ6-ethane-1,2-diphosphonato)-(μ4-ethane-1,2-diphosphonato)-bis(μ3-fluoro)-tetra-gallium)	Zhanhui Yuan, W. Clegg, M.P. Atfield (2006) <i>J. Solid State Chem.</i> , 179, 1739.
DEVHIW	GaN ₄ O ₂	(Hydrogen 1,4,7,10-tetra-azacyclododecane-N,N',N'',N''''-tetra-	N.A. Viola, R.S. Rarig Junior, W. Ouellette, R.P. Doyle

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		acetate)-gallium(iii) hydrate	(2006) Polyhedron, 25, 3457.
DICLEH	GaN ₄ O ₂	bis((μ ₂ -Hydroxo)-bis(2,2'-bipyridyl)-gallium(iii)) tetranitrate methanol solvate hydrate	G.S. Papaefstathiou, A. Sofetis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G.A. Spyroulias, T.F. Zafirooulos (2007) J. Mol. Struct., 837, 5
DICLIL	GaN ₄ O ₂	bis((μ ₂ -Hydroxo)-bis(1,10-phenanthroline)-gallium(iii)) tetranitratemethanol solvate	G.S. Papaefstathiou, A. Sofetis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G.A. Spyroulias, T.F. Zafirooulos (2007) J. Mol. Struct., 837, 5
DICLOR	GaN ₃ O ₃	bis((μ ₂ -Hydroxo)-aqua-(2,2',6',2''-terpyridyl)-gallium(iii)) tetranitrate	G.S. Papaefstathiou, A. Sofetis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G.A. Spyroulias, T.F. Zafirooulos (2007) J. Mol. Struct., 837, 5
DIFQIS	GaO ₆	catena-(Dihydroxo-(4-(4-pyridinium)pyridyl-N)-oxalato-tetraphosphatopenta-gallium dihydrate)	Ching-Yeh Chen, P.P.Chu, Kwang-Hwa Lii (1999) Chem. Commun., 1473
DIPCAI	GaN ₃ O ₃	tris(μ ₂ -Hydroxo)-bis(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-digallium(iii) tribromide dichloromethane solvate	R.Bhalla, C.Darby, W.Levason, S.K.Luthra, G.McRobbie, Gillian Reid, G.Sanderson, Wenjian Zhang (2013) Chemical Science, 4, 381
DIPCOW	GaCl ₃ N ₃	Trichloro-(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-gallium(iii)	R.Bhalla, C.Darby, W.Levason, S.K.Luthra, G.McRobbie, Gillian Reid, G.Sanderson, Wenjian Zhang (2013) Chemical Science, 4, 381
DIPDIR01	GaF ₃ N ₃	Trifluoro-(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazonane)-gallium tetrahydrate	K.S.Pedersen, G.Lorusso, J.J.Morales, T.Weyhermueller, S.Piligkos, S.K.Singh, M.Schau-Magnussen, G.Rajaraman, M.Evangelisti, J.Bendix (2014) Angew.Chem., Int.Ed., 53, 2257
DONNAW	GaO ₆	catena-[(μ ₄ -Benzene-1,4-dicarboxylato-O,O',O'',O''')-(μ ₂ -hydroxo)-gallium(iii) benzene-1,4-dicarboxylic acid clathrate]	M.Vougo-Zanda, Jin Huang, E.Anokhina, Xiqu Wang, A.L.Jacobson, Inorg.Chem. (2008), 47, 11535
DONNEA	GaO ₆	catena-[(μ ₄ -Benzene-1,4-dicarboxylato-O,O',O'',O''')-(μ ₂ -hydroxo)-gallium(iii) pyridine clathrate]	M.Vougo-Zanda, Jin Huang, E.Anokhina, Xiqu Wang, A.L.Jacobson, Inorg.Chem. (2008), 47, 11535
DONNIE	GaO ₆	catena-[(μ ₄ -Benzene-1,4-dicarboxylato-O,O',O'',O''')-(μ ₂ -hydroxo)-gallium(iii) pyridine clathrate]	M.Vougo-Zanda, Jin Huang, E.Anokhina, Xiqu Wang, A.L.Jacobson, Inorg.Chem. (2008), 47, 11535
DONRAB	GaN ₄ O ₂	bis(4-((7-chloroquinolin-4-yl)amino)-N,N-diethylpentan-1-aminium)bis(μ ₂ -3,3'-(3,7,12,17-tetramethyl-8,13-divinylporphyrin-2,18-diyl)dipropanoato)-bis(methanol)-di-gallium(iii) methanol solvate hydrate	E.L.Dodd, D.Scott Bohle (2014) Chem. Commun., 50, 13765
DOPJEY	GaO ₆	catena-(Cholinium 4,4'-(trimethylene)-dipiperidinium bis(μ ₃ -phosphito)-(μ ₂ -oxalato)-aqua-hydroxido-di-gallium hemihydrate)	Pei-Ci Jhang, Ya-Ching Yang, Yi-Chun Lai, Wei-Ren Liu, Sue-Lein Wang, Angew.Chem., Int.Ed. (2009), 48, 742
DOPJIC	GaO ₆	catena-(Cholinium bis(μ ₃ -phosphito)-(μ ₂ -oxalato)-aqua-hydroxido-di-gallium hemihydrate)	Pei-Ci Jhang, Ya-Ching Yang, Yi-Chun Lai, Wei-Ren Liu, Sue-Lein Wang, Angew.Chem., Int.Ed. (2009), 48, 742
DOPJOI	GaO ₆	catena-(hemikis(Cholinium) 4,4'-(trimethylene)-dipyridinium bis(μ ₃ -phosphito)-(μ ₂ -oxalato)-aqua-hydroxido-di-gallium hemihydrate)	Pei-Ci Jhang, Ya-Ching Yang, Yi-Chun Lai, Wei-Ren Liu, Sue-Lein Wang, Angew.Chem., Int.Ed. (2009), 48, 742
DOPJUO	GaO ₆	catena-(Cholinium 4,4'-(trimethylene)-dipyridinium bis(μ ₃ -phosphito)-(μ ₂ -oxalato)-aqua-hydroxido-di-gallium hemihydrate)	Pei-Ci Jhang, Ya-Ching Yang, Yi-Chun Lai, Wei-Ren Liu, Sue-Lein Wang, Angew.Chem., Int.Ed. (2009), 48, 742
DOQZUF	GaO ₆	hexakis(μ ₄ -C-butylpyrogallol[4]arene)-tetracosaaqua-dodeca-gallium cesium methanol solvate hydrate	Ping Jin, S.J.Dalgarno, C.Barnes, S.J.Teate, J.L.Atwood, J.Am.Chem.Soc. (2008), 130, 17262
DORBAO	GaO ₆	hexakis(μ ₄ -C-butylpyrogallol[4]arene)-tetracosaaqua-dodeca-gallium (nitrate)-silver acetonitrile acetone solvate hydrate	Ping Jin, S.J.Dalgarno, C.Barnes, S.J.Teate, J.L.Atwood, J.Am.Chem.Soc. (2008), 130, 17262
DORYEO	GaNO ₃	catena-[(μ ₄ -Phosphate-O,O',O'',O''')-(μ ₃ -hydrogen phosphate-O,O',O'')-(μ ₃ -phosphate-O,O',O'')bis(μ ₂ -dihydrogen phosphate-O,O')-diaquabis(4-(4-bipyridinium) pyridyl-N)-bis(hydrogen phosphate-O)-tetra-gallium monohydrate]	Ching-Yeh Chen, Fang-Rey Lo, Hsien-Ming Kao, Kwang-Hwa Lii (2000) Chem. Commun., 1061
DOSGIC	GaF ₂ O ₄	1-Ethyl-3-methylimidazoiium bis(μ ₃ -t-butylphosphonato-O,O',O'')-bis(μ ₃ -fluoro)-tetrakis(μ ₂ -hydrogen t-butylphosphonato-O,O')-(t-butylphosphonato-O)-(hydrogen t-butylphosphonato-O)-tetra-gallium	P.J.Byrne, D.S.Wragg, J.E.Warren, R.E.Morris, Dalton Trans. (2009), 795
DOTTEM	GaFO ₃	catena-[(μ ₄ -Benzene-1,4-dicarboxylato-O,O',O'',O''')-(μ ₂ -hydroxo)-	M.Vougo-Zanda, Jin Huang, E.Anokhina, Xiqu Wang,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		gallium(iii) benzene-1,4-dicarboxylic acid clathrate]	A.L.Jacobson, Inorg.Chem. (2008), 47, 11535
DOXXAQ	Ga ₃ N ₃ S ₃	(1,4,7-tris(2-Mercaptoethyl)-1,4,7-triazacyclodecane-N,N',N'',S,S',S'')-gallium(iii)	J.Notni, K.Pohle, J.A.Peters, H.Gorls, C.Platas-Iglesias, Inorg.Chem. (2009), 48, 3257
DOXXUK	Ga ₃ N ₃ S ₃	(1,4,7-tris(2-Mercaptoethyl)-9-methyl-1,4,7-triazacyclodecane-N,N',N'',S,S',S'')-gallium(iii)	J.Notni, K.Pohle, J.A.Peters, H.Gorls, C.Platas-Iglesias, Inorg.Chem. (2009), 48, 3257
ECAGOE	GaN ₂ O ₄	hexakis((μ ₂ -N'-Formylsalicylhydrazidato)-(ethanol)-gallium(iii)) ethanol solvate hydrate	Inhoe Kim, Byunghoon Kwak, Myoung Soo Lah (2001) Inorg.Chim.Acta ,317,12
ECAGUK	GaN ₂ O ₄	hexakis((μ ₂ -N'-Acetylsalicylhydrazidato)-(methanol)-gallium(iii)) methanol solvate	Inhoe Kim, Byunghoon Kwak, Myoung Soo Lah (2001) Inorg.Chim.Acta ,317,12
ECAHAR	GaN ₂ O ₄	hexakis((μ ₂ -N'-Propanoysalicylhydrazidato)-(ethanol)-gallium(iii)) ethanol solvate	Inhoe Kim, Byunghoon Kwak, Myoung Soo Lah (2001) Inorg.Chim.Acta ,317,12
ECAHEV	GaN ₂ O ₄	hexakis((μ ₂ -N'-Lauroylsalicylhydrazidato)-(ethanol)-gallium(iii)) ethanol solvate	Inhoe Kim, Byunghoon Kwak, Myoung Soo Lah (2001) Inorg.Chim.Acta ,317,12
ECOVUO	GaN ₄ O ₂	bis(2-((2-(9-bromo-7,12-dihydroindolo[3,2-d][1]benzazepin-6-yl)hydrazono)methyl)phenolato-N,N',O)-gallium chloride methanol solvate	A. Dobrov, V.B. Arion, N. Kandler, W. Ginzinger, M.A. Jakupec, A. Rufinska, N.G. von Keyserlingk, M. Galanski, C. Kowol, B.K. Keppler (2006) Inorg. Chem., 45, 1945
EDTAGA01	GaN ₂ O ₄	Aqua-(ethylenediaminetriacetato-acetic acid)-gallium(iii)	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin, Yu.A.Buslaev (1998) Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.) ,43,1816
EDTCGA01	Ga ₃ S ₆	tris(N,N-Diethyldithiocarbamato-S,S')-gallium(iii)	U.Abram, S.Ritter (2000) Private Communication
EKIRUL	GaO ₆	trans-bis(2,4-Pentanedionato)-bis(tetrahydrofuran)-gallium(iii) tetrachlorogallium	O.T. Beachley Junior, J.R. Gardinier, M.R. Churchill (2003) Organometallics, 22, 1145.
ETELAQ	GaN ₃ O ₃	mer-tris(Quinolin-8-olato)-gallium(iii)	M.Rajeswaran, V.V.Jarikov (2004) Acta Crystallogr., Sect.E: Struct.Rep.Online ,60,m217
FADJEA	GaN ₂ O ₄	Di-potassium (ethylenediaminetetra-acetato-N,N',O',O'')-hydroxygallium(iii) hexahydrate	A.B.Ilyukhin, S.P.Petrosyants (2001) Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr.Rep.) ,46,845
FADJIE	GaN ₂ O ₄	1,4-Diphenyl-3-(phenylamino)-1,2,4-triazolium (ethylenediaminetetraacetato-N,N',O',O'',O''')-gallium(iii) tetrahydrate	A.B.Ilyukhin, S.P.Petrosyants (2001) Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr.Rep.) ,46, 845.
FALWAR01	GaO ₆	hexakis(dimethyl sulfoxide)-gallium(iii) triperchlorate	E.J.Chan, B.G.Cox, J.M.Harrowfield, M.I.Ogden, B.W.Skelton, A.H.White (2004) Inorg. Chim. Acta , 357, 2365
FEBCOE	GaO ₆	tris(Trifluoroacetyl-acetylacetonato)-gallium	V.I.Lisoivan, S.A.Gromilov (1986) Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ.J.Inorg.Chem.) ,31,2539
FEQSUG	GaO ₆	bis(hexakis(N,N-Dimethylformamide-O)-gallium) tris(hexabromodigallium) N,N-dimethylformamide solvate	T.Duan, H.Schnockel (2004) Z.Anorg.Allg.Chem. ,630, 2622
FEQQUA	GaO ₆	tetrakis(bis(Ethylenediothio)tetrathiafulvalene) tetraammoniumbis(tris(oxalato)-gallium(iii)) 18-crown-6 pentahydrate	A.Akutsu-Sato, H.Akutsu, S.S.Turner, P.Day, M.R.Probert,J.A.K.Howard, T.Akutagawa, S.Takeda, T.Nakamura, T.Mori (2005) Angew. Chem., Int. Ed , 44, 292.
FEYKEA	GaN ₂ O ₄	catena-(bis(μ ₃ -Hydrogen phosphato)-(μ ₂ -fluoro)-aqua-fluoro-(1,10-phenanthroline)-di-gallium)	Yu-Lin Yang, Zhong-Cheng Mu, Wei Wang, Ling Ye,Chao Chen, Zhuo Yi, Wen-Qin Pang (2004) Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chin.) (Chem. J. Chin. Univ. (Chinese Edition)), 25, 793
FINGIS	Ga ₃ S ₆	tris(O-Ethylxanthato-S,S')-gallium(iii)	B.F.Hoskins, E.R.T.Tiekink, R.Vecchiet, G.Winter (1984) Inorg. Chim. Acta , 90, 197
FIVQOR	GaFO ₅	catena-(sesquikis(Propane-1,3-diammonium) tetrakis(μ ₄ -phosphato)-bis(μ ₂ -fluoro)-(μ ₂ -oxalato)-diaqua-penta-gallium)	T.Loiseau, G.Ferey, M.Haouas, F.Taulelle (2004) Chem. Mater. ,16,5318
FIVTOU	GaN ₂ O ₄	catena-(bis(μ ₃ -Hydrogen phosphato-O,O',O'')-(μ ₂ -hydrogen phosphato-O,O')-(1,10-phenanthroline-N,N')-di-gallium)	Zhi-En Lin, Jie Zhang, Shou-Tian Zheng, Guo-Yu Yang (2004) Microporous and Mesoporous Materials,72, 43.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

FOCMIV	GaO ₆	tris(3,6-di-t-butyl-1,8-diazatricyclo[6.2.2.0 _{2,7}])dodeca-2,4,6-triene-4,5-diolato)-gallium tetrahydrofuran solvate	A.V.Piskunov, I.N.Meshcheryakova, A.V.Maleeva, A.S.Bogomyakov, G.K.Fukin, V.K.Cherkasov, G.A.Abakumov (2014) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i>
FOCMOB	GaO ₆	tris(3,6-di-t-butyl-1,8-diazatricyclo[6.2.2.0 _{2,7}])dodeca-2,4,6-triene-4,5-diolato)-gallium	A.V.Piskunov, I.N.Meshcheryakova, A.V.Maleeva, A.S.Bogomyakov, G.K.Fukin, V.K.Cherkasov, G.A.Abakumov (2014) <i>Eur.J.Inorg.Chem.</i>
GACQIM	GaO ₆	bis(μ4-2-(oxymethyl)-2-phenylpropane-1,3-diolato)-hexakis(dipivaloylmethanato)-tetra-gallium(iii) diethyl ether solvate	E. Tancini, M. J. Rodriguez-Douton, L. Sorace, A.-L. Barra, R. Sessoli, A. Cornia (2010) <i>Chem.-Eur. J.</i> , 16, 10482
GACQIM	GaO ₆	bis(μ4-2-(oxymethyl)-2-phenylpropane-1,3-diolato)-hexakis(dipivaloylmethanato)-tetra-gallium(iii) diethyl ether solvate	E. Tancini, M. J. Rodriguez-Douton, L. Sorace, A.-L. Barra, R. Sessoli, A. Cornia (2010) <i>Chem.-Eur. J.</i> , 16, 10482
GAGRIQ	GaO ₆	tris(N-Nitroso-N-phenylhydroxylaminato-O,O')-gallium	K.Sardar, C.N.R.Rao (2004) <i>Adv.Mater.</i> ,16,425
GAVZIM	GaO ₆	tris(3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4-pyridinonato-O,O')-gallium(iii)dodecahydrate	W.O.Nelson, T.B.Karpishin, S.J.Rettig, C.Orvig (1988) <i>Inorg. Chem.</i> ,27, 1045
GEDWAO	GaN ₄ O ₂	bis(μ2-Hydroxo)-tetrakis(2,2'-bipyridine-N,N')-di-gallium(iii) tetranitrate pentahydrate	P.C.Junk, B.W.Skelton, A.H.White (2006) <i>Aust. J. Chem.</i> , 59, 147.
GEDWIW	GaBr ₂ N ₄	Dibromo-bis(1,10-phenanthroline-N,N')-gallium(iii) hemikis(ammonium) sesquibromide tetrahydrate	P.C.Junk, B.W.Skelton, A.H.White (2006) <i>Aust. J. Chem.</i> , 59, 147.
GEDWOC	GaN ₄ O ₂	bis(μ2-Hydroxo)-tetrakis(2,2'-bipyridine-N,N')-di-gallium(iii) tetranitrate tetrahydrate	P.C.Junk, B.W.Skelton, A.H.White (2006) <i>Aust. J. Chem.</i> , 59, 147.
GIDTIX	GaN ₄ O ₂	(μ2-Chloranilato)-bis(tris(2-aminoethyl)amine)-di-gallium(iii)bis(tetraphenylborate) methanol solvate	Dong Guo, J.K. McCusker (2007) <i>Inorg. Chem.</i> , 46, 3257
GIFQOC	GaN ₄ S ₂	bis(acetylpyrazine N,N-dimethylthiosemicarbonato-N,N',S)-gallium(iii)hexafluorophosphate	C.R. Kowol, R. Berger, R. Eichinger, A. Roller, M.A. Jakupec, P.P. Schmidt, V.B. Arion, B.K. Keppler (2007) <i>J. Med. Chem.</i> , 50, 1254
GIFRAP	GaN ₄ S ₂	bis(acetylpyrazine N-pyrrolidinythiosemicarbonato-N,N',S)-gallium(iii) hexafluorophosphate chloroform solvate	C.R. Kowol, R. Berger, R. Eichinger, A. Roller, M.A. Jakupec, P.P. Schmidt, V.B. Arion, B.K. Keppler (2007) <i>J. Med. Chem.</i> , 50, 1254
GIPBOW	GaO ₆	Tripotassium tris(catecholato-O,O')-gallium(iii) sesquihydrate	B.A.Borgias, S.J.Barclay, K.N.Raymond (1986) <i>J. Coord. Chem.</i> ,15, 109
GIPBUC	GaO ₆	tris(Benzohydroxamato-O,O')-gallium monohydrate ethanol solvate	B.A.Borgias, S.J.Barclay, K.N.Raymond (1986) <i>J. Coord. Chem.</i> ,15, 109
GIQGES01	GaN ₄ O ₂	catena-[tetrakis(μ4-Phosphato)-dihydroxy-(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)-penta-gallium fluorine clathrate]	D.Wragg, R.E.Morris (2001) <i>J. Mater. Chem.</i> , 11, 513.
GOKSII	GaN ₂ O ₄	Potassium ethylenediaminetetra-acetato-gallium(iii) dihydrate	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin, Yu.A.Buslaev (1998) <i>Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ.J.Inorg.Chem.)</i> , 43, 1816.
GOKSOO*	GaN ₂ O ₄	Cesium ethylenediaminetetra-acetato-gallium(iii) dihydrate	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin, Yu.A.Buslaev (1998) <i>Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ.J.Inorg.Chem.)</i> , 43, 1816.
GOKSUU*	GaN ₂ O ₄	(2,2'-Bipyridinium) (ethylenediaminetetra-acetato)-gallium(iii) monohydrate	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin, Yu.A.Buslaev (1998) <i>Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ.J.Inorg.Chem.)</i> , 43, 1816.
GOKTAB	GaN ₃ O ₃	Potassium isothiocyanato-ethylenediamino(carboxymethyl)triacetato gallium (iii) monohydrate	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin, Yu.A.Buslaev (1998) <i>Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ.J.Inorg.Chem.)</i> , 43, 1816.
GOKTEF	GaFN ₂ O ₃	Potassium fluoro-(ethylenediaminetriacetato-acetic acid)-gallium(iii) monohydrate	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin, Yu.A.Buslaev (1998) <i>Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ.J.Inorg.Chem.)</i> , 43, 1816.
GOKTIJ	GaFN ₂ O ₃	bis(Tetramethylammonium) fluoro-(ethylenediaminetetra-acetato-N,N',O,O',O'')-gallium(iii) tetrahydrate	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin, Yu.A.Buslaev (1998) <i>Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ.J.Inorg.Chem.)</i> , 43, 1816.
GUQTOC	GaN ₄ S ₂	bis(2-acetylpyridine 4-methylthiosemicarbonato)-gallium nitrate	J. Chan, A. L. Thompson, M. W. Jones, J. Peach (2010) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 363, 1140
GUQTUI	GaN ₄ S ₂	bis(2-acetylpyridine 4-ethylthiosemicarbonato)-gallium nitrate	J. Chan, A. L. Thompson, M. W. Jones, J. Peach (2010) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 363, 1140

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

GUQVAQ	GaN ₄ S ₂	bis(2-acetylpyridine 4-phenylthiosemicarbonato)-gallium nitrateethanol solvate	J. Chan, A. L. Thompson, M. W. Jones, J. Peach (2010) Inorg. Chim. Acta, 363, 1140
GUYBAD	GaO ₆	tris(3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-onato-O,O')-galliumtris(Maltolato-O,O')-gallium	L.R.Bernstein, T.Tanner, C.Godfrey, B.Noll (2000) Met.-Based Drugs, 7, 33.
GUZNEU	GaN ₄ O ₂	(1,12-bis(2-Hydroxy-3-ethylbenzyl)-1,5,8,12-tetra-azadodecane)-gallium(iii) perchlorate	S.E.Harpstrite, A.A.Beatty, S.D.Collins, A.Oksman, D.E. Goldberg, V.Sharma (2003) Inorg. Chem., 42, 2294.
HAKWUM	GaF ₂ O ₄	catena-((μ6-Ethane-1,2-diphosponato)-bis(μ2-fluoro)-diaqua-di-galliumdihydrate)	H.G. Harvey, A.C. Herve, H.C. Hailes, M.P. Attfield (2004)Chem. Mater., 16, 3756
HAKXEX01	GaF ₂ O ₄	catena-((μ6-Benzene-1,4-bis(methylphosponato))-bis(μ2-fluoro)-diaqua-di-gallium)	H.G.Harvey, A.C.Herve, H.C.Hailes, M.P.Attfield (2004) Chem. Mater.,16, 3756.
HASFIS	GaN ₃ O ₃	(μ2-2,6-bis((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)-4-t-butylphenolato)-dihydroxo-di-aqua-di-gallium triperchlorate acetonitrile solvate dihydrate	S.Svane, F.Kryuchkov, A.Lennartson, C.J.McKenzie, F. Kjeldsen (2012) Angew. Chem., Int.Ed., 51, 3216
HECXIW	GaO ₆	tris(3,6-Di-t-butylsemiquinonato)-gallium(iii)	C.W.Lange, B.J.Conklin, C.G.Pierpont (1994) Inorg. Chem., 33, 1276.
HEFTUH	GaO ₆	tris(Hexafluoroacetylacetonato)-gallium	B.Ballarín, G.A.Battiston, F.Benetollo, R.Gerbasi, M.Porchia, D.Favretto, P.Traldi (1994) Inorg. Chim. Acta , 217, 71.
HEGNAJ	GaN ₃ O ₃	catena-((μ4-Phosphato)-(μ3-phosphato)-(diethylenetriamine-N,N',N'')-di-gallium monohydrate)	Chia-Her Lin, Ya-Ching Yang, Chun-Yu Chen, Sue-Lein Wang (2006) Chem. Mater., 18, 2095.
HEXGEX	GaO ₆	hexakis(μ2-4-methylbenzyloxo)-tris(4-methylbenzyloxy)-trimethyl-tetragallium(iii) tetrahydrofuran solvate	S. Basharat, W. Betchley, C.J. Carmalt, S. Barnett, D.A. Tocher, H.O. Davies (2007) Organometallics, 26, 403.
HEYJUS	GaO ₆	tris(μ2-1,1'-benzene-1,3-diylbis[3-(ferrocen-1-yl)-3-oxoprop-1-en-1-olato])-di-gallium chloroform diethyl ether solvate	M. Raja, R.G. Iyer, Chengeto Gwengo, D.L. Reger, P.J. Pellechia, M.D. Smith, A.E. Pascui (2013) Organometallics, 32, 95
HEYKED	GaO ₆	bis(2,3,4,6,7,8,9,10-Octahydroypyrimido[1,2-a]azepin-1-ium) bis(trifluoromethanesulfonate) tris(μ2-1,1'-benzene-1,3-diylbis[3-(ferrocen-1-yl)-3-oxoprop-1-en-1-olato])-di-gallium chloroform solvate	M. Raja, R.G. Iyer, Chengeto Gwengo, D.L. Reger, P.J. Pellechia, M.D. Smith, A.E. Pascui (2013) Organometallics, 32, 95
HEZDEW	GaO ₆	Di-potassium (N,N'-((2-((3-oxy-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-4-yl)carbonyl)amino)ethyl)imino)diethane-2,1-diyl)bis[2,3-dioxy-N-(2-methoxyethyl)benzene-1,4-dicarboxamide])-gallium(iii)dimethylformamide solvate tetrahydrate	K.M.C. Jurchen, K.N. Raymond (2006) Inorg. Chem., 45, 1078
HICFIJ	GaFO ₃	catena-(Piperazinedi-ium (μ3-selenito)-fluoro-(oxalato)-gallium(iii) monohydrate)	Mei-Ling Feng, Xiu-Ling Li, Jiang-Gao Mao (2007)Cryst.Growth Des. ,7770
HIWFOK	GaN ₂ O ₅	catena-[bis(μ2-biphenyl-2,2'-dicarboxylato)-(μ2-terephthalato)-bis(1,10-phenanthroline)-di-gallium monohydrate]	Xin Ming Wang, Rui Qing Fan, Liang Sheng Qiang, Wei Qi Li, Ping Wang, Hui Jie Zhang, Yu Lin Yang (2014) Chem. Commun., 50, 5023
HOBNUI	GaO ₆	catena-((μ2-iodato)-(μ2-diiodato)-(2,2'-bipyridine)-gallium iodic acid)	Xiaomin Liu, Guanghua Li, Bin Hu, Yang Yu, Yawei Hu, Minghui Bi, Zhan Shi, Shouhua Feng, Eur.J.Inorg.Chem. (2008), 2522
HOBPAQ	GaO ₆	catena-((μ2-iodato)-bis(iodato)-(1,10-phenanthroline)-gallium monohydrate)	Xiaomin Liu, Guanghua Li, Bin Hu, Yang Yu, Yawei Hu, Minghui Bi, Zhan Shi, Shouhua Feng, Eur.J.Inorg.Chem. (2008), 2522
HOBTRIB	GaO ₆	tetrakis(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) potassium oxoniumtris(oxalato)-gallium bromobenzene solvate 1,2-dibromobenzene solvate	T.G.Prokhorova, L.I.Buravov, E.B.Yagubskii, L.V.Zorina, S.V.Simonov, R.P.Shibaeva, V.N.Zverev (2014) Eur.J.Inorg.Chem.,
HOBROH	GaO ₆	tetrakis(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) potassium oxonium tris(oxalato)-gallium bromobenzene solvate	T.G.Prokhorova, L.I.Buravov, E.B.Yagubskii, L.V.Zorina, S.V.Simonov, R.P.Shibaeva, V.N.Zverev (2014) Eur.J.Inorg.Chem.,
HODCAE	GaN ₄ O ₂	(N-(1-(1,4,7,10-Tetra-azacyclododecane-4,7,10-triacetato)acetyl)phenylalanamide)-gallium(iii) trihydrate	A.Heppeler, S.Froidevaux, H.R.Macke, E.Jermann, M.Behe, P.Powell, M.Hennig (1999) Chem.-Eur.J., 5,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			1974.
HOMRUX	GaO ₆	undecakis(Benzyl-trimethylammonium) hexakis(μ ₂ -N,N'-bis(2,3-dioxybenzoyl)naphthalene-1,5-diamine)-tetra-gallium(iii) benzyl-trimethylammonium clathrate acetone N,N-dimethylformamide unknown solvate	M.D.Pluth, D.W.Johnson, G.Szigethy, A.V.Davis, S.J.Teate, A.G.Oliver, R.G.Bergman, K.N.Raymond, Inorg.Chem. (2009), 48, 111
HOMSEI	GaO ₆	Nona-potassium bis(decamethylcobaltocenium) hexakis(μ ₂ -N,N'-bis(2,3-dioxybenzoyl)naphthalene-1,5-diamine)-tetra-gallium(iii) decamethylcobaltocenium clathrate methanol solvate heptacontahydrate	M.D.Pluth, D.W.Johnson, G.Szigethy, A.V.Davis, S.J.Teate, A.G.Oliver, R.G.Bergman, K.N.Raymond, Inorg.Chem. (2009), 48, 111
HUCPEC	GaN ₆	(5,10,15-tris(pentafluorophenyl)-2,3,17-tris(iodo)corrole-21,22,23,-triyil)-bis(pyridine)-gallium unknown solvate	J.Vestrid, Z.Gross, I.Goldberg (2014) Inorg.Chem. ,14, 10536
HUNQIQ01	GaO ₆	b ^{II} -tetrakis(bis(Ethylenedithio)tetrathiafulvalene) hydroxonium tris(oxalato-O,O')-gallium(iii) pyridine clathrate	H.Akutsu, A.Akutsu-Sato, S.S.Turner, D.Le Pevelen, P.Day, V.Laukhin, A.-K.Klehe, J.Singleton, D.A.Tocher, M.R.Probert, J.A.K.Howard (2002) J. Am. Chem. Soc., 124, 12430.
IBAVOX	GaN ₂ O ₄	4,4'-Bipyridinium bis(ethylenediaminetetraacetato-gallium(iii)) tetrahydrate	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin (2004) Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.) , 49, 388.
IBAVUD	GaN ₂ O ₄	Hexamethylenediammonium bis(ethylenediaminetetraacetato-gallium(iii)) tetrahydrate	S.P.Petrosyants, A.B.Ilyukhin (2004) Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.) , 49, 388.
IBEZOF	GaO ₆	hexakis(μ ₂ -1,1'-(1,4-Phenylene)-bis(1,3-hexanedionato))-tetragallium(iii) tetrahydrofuran clathrate tetrahydrofuran solvate hemihydrate	J.K.Clegg, L.F.Lindoy, B.Moubaraki, K.S.Murray, J.C.McMurtrie (2004) Dalton Trans., 2417.
ICICON	GaO ₆	catena-[Propylene-1,3-diammonium octakis(μ ₃ -methylphosphonato)-bis(μ ₂ -oxalato)-hexa-gallium monohydrate]	Chia-Hui Lin, Kwang-Hwa Lii (2004) Inorg. Chem., 43, 6403.
INAPIX	GaN ₂ O ₄	(μ ₂ -oxo)-diaqua-bis(2,2'-(1,2-phenylenebis(nitrilomethylidene))-bis(4-bromo-6-methoxyphenolato))-di-gallium methanol solvate monohydrate	M. L. Mejia, J. H. Rivers, S. F. Swingle, Zheng Lu, Xiaoping Yang, M. Findlater, G. Reeske, B. J. Holliday (2010) Main Group Chem., 9, 167
INAPOD	GaN ₂ O ₄	Aqua-(methanol)-(2,2'-(1,2-phenylenebis(nitrilomethylidene))-bis(4-bromo-6-methoxyphenolato))-gallium nitrate methanol solvate	M. L. Mejia, J. H. Rivers, S. F. Swingle, Zheng Lu, Xiaoping Yang, M. Findlater, G. Reeske, B. J. Holliday (2010) Main Group Chem., 9, 167
INAPUJ	GaN ₂ O ₄	(2,2'-((2,2-dimethylpropane-1,3-diyl)bis(nitrilomethylidene))-bis(4,6-di- <i>t</i> -butylphenolato))-(nitrate)-gallium toluene solvate	M. L. Mejia, J. H. Rivers, S. F. Swingle, Zheng Lu, Xiaoping Yang, M. Findlater, G. Reeske, B. J. Holliday (2010) Main Group Chem., 9, 167
INAQUK	GaN ₂ O ₄	(2,2'-((2,2-dimethylpropane-1,3-diyl)bis(nitrilomethylidene))-bis(4-(2,2'-bithiophen-5-yl)phenolato))-(nitrate)-gallium	M. L. Mejia, J. H. Rivers, S. F. Swingle, Zheng Lu, Xiaoping Yang, M. Findlater, G. Reeske, B. J. Holliday (2010) Main Group Chem., 9, 167
IRAJER	GaO ₆	catena-(2-(3-ammoniopropyl)propane-1,3-diammonium bis(μ ₄ -phosphato)-bis(μ ₃ -phosphato)-(μ ₂ -oxalato)-(μ ₂ -monohydrogenphosphato)-tetra-gallium dihydrate)	P.Ramaswamy, S.Mandal, S.Natarajan (2011) Inorg. Chim. Acta, 372, 136
ISEZAH	GaO ₆	catena-(Tetramethylammonium (μ ₃ -hydrogen methylenediphosphonato)-(μ ₃ -methylenediphosphonato)-diaqua-di-gallium)	H.G.Harvey, M.P.Attfield (2004) Chem. Mater.,16, 199.
ISEZEL	GaO ₆	catena-(Pyridinium (μ ₃ -methylenediphosphonato)-aqua-gallium)	H.G.Harvey, M.P.Attfield (2004) Chem. Mater.,16, 199.
ISILEB	GaN ₄ O ₂	bis(bis(μ ₂ -Hydroxo)-tetrakis(2,2'-bipyridine)-di-gallium(iii)) hexaiododigallium(ii) hexaiodide acetonitrile solvate	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, D.P.Mills (2004) New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 28, 207.
ISILIF	GaN ₄ O ₂	bis(μ ₂ -Hydroxo)-tetrakis(2,2'-bipyridine)-di-gallium(iii) hexaiodide acetonitrile solvate	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, D.P.Mills (2004) New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 28, 207.
ISIMOM	GaN ₆	tris(2,2'-Bipyridine)-gallium(iii) triiodide acetonitrile solvate	R.J.Baker, C.Jones, M.Kloth, D.P.Mills (2004) New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 28, 207.
ITAZEI	GaN ₆	(tris(2-(((Pyrrol-2-yl)methylene)amino)ethyl)amine)-gallium(iii)	Xiaofan Ren, B.D.Alleyne, P.I.Djurovich, C.Adachi, I.Tsyba, R.Bau, M.E.Thompson (2004) Inorg. Chem.,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			43, 1697.
IWEQAC	Ga ₂ N ₂ O ₄	catena-((μ ₂ -Fluoro)-bis(μ ₃ -hydrogen phosphato)-aqua-fluoro-(2,2'-bipyridine)-di-gallium)	Wen-Jung Chang, Chun-Yu Chen, Kwan-Hwa Lii (2003) J. Solid State Chem., 172, 6.
IWIJED	GaN ₃ O ₃	Aqua-hydroxy-(sulfato)-(2,2':6',2''-terpyridine)-gallium(iii) monohydrate	A. Sofetis, G.S. Papaefstathiou, A. Terzis, C.P. Raptopoulou, T.F. Zafiroopoulos (2004) Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 59, 291.
JABLAZ	GaO ₆	tris(Hydrazinocarboxylato)-gallium monohydrate	B.Volavsek, A.Rahten (1986) Vestn. Slov. Kem. Drus. (Bull. Slovenian Chem. Soc.), 33, 141.
JADGEB	GaN ₆	catena-(tris(1,2-Diaminoethane)-gallium(iii) (μ ₂ -diselenido)-tetrakis(μ ₂ -selenido)-(1,2-diaminoethane)-selenoxo-tri-gallium(iii) monohydrate)	A.Fehlker, R.Blachnik, H.Reuter (1999) Z. Anorg. Allg. Chem., 625, 1225.
JASMEV	GaO ₆	tris(1-Ethyl-3-hydroxy-2-methyl-4-pyridinato-O,O')-gallium(iii) dodecahydrate clathrate	W.O.Nelson, S.J.Rettig, C.Orvig (1989) Inorg. Chem., 28, 3153.
JAYTIM11	GaN ₃ O ₃	(1,4,7-Triazacyclononane-1,4,7-triacetato-N,N'',O,O',O'')-gallium(iii)	A.S.Batsanov, H.Puschmann (2005) Private Communication.
JEBGUP	GaN ₂ O ₄	catena-((μ ₂ -Dihydrogen phosphate)-(μ ₂ -hydrogen phosphate)-(1,10-phenanthroline)-gallium monohydrate)	Wen-Jung Chang, Pai-Ching Chang, Hsien-Ming Kao, Kwang-Hwa Lii (2005) J. Solid State Chem., 178, 3722.
JEBDAW	GaN ₂ O ₄	catena-(bis(μ ₃ -Hydrogen phosphato)-bis(dihydrogen phosphato)-bis(1,10-phenanthroline)-di-gallium trihydrate)	Wen-Jung Chang, Pai-Ching Chang, Hsien-Ming Kao, Kwang-Hwa Lii (2005) J. Solid State Chem., 178, 3722.
JEGYEZ	GaN ₃ S ₃	(1,4,7-tris(2-Mercaptoethyl)-1,4,7-triazacyclononane-N,N'',S,S',S'')-gallium(iii) dichloromethane solvate	D.A.Moore, P.E.Fanwick, M.J.Welch (1990) Inorg. Chem., 29, 672.
JINRON01	GaO ₆	tris(1,3-Diphenylpropane-1,3-dionato)-gallium(iii)	S.Bhattacharya, S.Singh, V.D.Gupta (2002) J. Chem. Cryst., 32, 299.
JIYHAB	GaN ₃ O ₃	(1,4,7-Triazacyclononane-1,4,7-tris(5-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-4H-pyran-4-one-6-methylene)-N,N'',O,O',O'')-gallium(iii) trihydrate	Chang-Tong Yang, S.G.Sreerama, Wen-Yuan Hsieh, Shuang Liu, Inorg.Chem. (2008), 47, 2719
JOCFOX	GaNO ₅	bis(μ ₃ -(Pyridinium-2-yl)phosphonato-O,O',O'')-tetrakis(μ ₃ -2-pyridylphosphonato-N,O,O',O'')-bis(tetrahydrofuran)-tetra-aqua-dodecachloro-octa-gallium(iii) dinitrate tetrahydrofuran solvate	C.R.Samanamu, M.M.Olmstead, J.L.Montchamp, A.F.Richards, Inorg.Chem. (2008), 47, 3879
JOCFUD	GaO ₆	catena-[bis(μ ₃ -(Pyridinium-4-ylmethyl)phosphonato-O,O',O'')-hexa-aqua-di-gallium(iii) tetranitrate monohydrate]	C.R.Samanamu, M.M.Olmstead, J.-L.Montchamp, A.F.Richards, Inorg.Chem. (2008), 47, 3879
JODJOB10	GaN ₃ O ₃	(1,4,7-Triazacyclononane-1,4,7-triyl-tris(methylene(phenyl)phosphinato)-O,O',O'',N,N',N'')-gallium(iii) pentahydrate	E.Cole, R.C.B.Copley, J.A.K.Howard, D.Parker, G.Ferguson, J.F.Gallagher, B.Kaitner, A.Harrison, L.Royle (1994) J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1619
JODPOJ	GaN ₄ O ₂	(2,2'-(propane-1,3-diylbis((pyridin-2-yl)methyl)imino)diacetato)-gallium hexafluorophosphate	D.S.Kissel, Jan Florian, C.C.McLauchlan, A.W.Herlinger (2014) Inorg.Chem., 53, 3404
JONLIJ	GaO ₆	catena-[hexakis(m-methanesulfonate)-di-gallium(iii)]	Neuschulz, Kai, Wickleder, Mathias S. (2014) Private Communication,
JOVMIQ	GaN ₂ O ₄	bis(μ ₃ -Hydroxo)-tetrakis(μ ₂ -hydroxo)-decakis(5-t-butylpyrazole)-tetragalliumhexaiodide acetonitrile solvate	P.Hodge, B.Piggott (1998) Chem. Commun., 1933.
JOVMIQ	GaN ₃ O ₃	bis(μ ₃ -Hydroxo)-tetrakis(μ ₂ -hydroxo)-decakis(5-t-butylpyrazole)-tetragalliumhexaiodide acetonitrile solvate	P.Hodge, B.Piggott (1998) Chem. Commun., 1933.
JUTVUP	GaO ₆	Tri-potassium (tris(N,N'-diethyl-2,3-dihydroxoterephthalamide)diamine)-gallium(iii) dimethylformamide solvate monohydrate	T.B.Karpishin, T.D.P.Stack, K.N.Raymond (1993) J. Am. Chem. Soc., 115, 182.
KAJWEZ	GaN ₆	bis(hydrogen tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate)-gallium iodide dichloromethane solvate	K. Yurkerwich, G. Parkin (2010) J. Cluster Sci., 21, 225
KARSOL	GaF ₂ N ₄	bis(μ ₂ -Fluoro)-tris(octaethylporphyrin-gallium) bis(tetrafluoroborate) toluene solvate	R.Guilard, J.-M.Barbe, P.Richard, P.Petit, J.J.Andre, C.Lecomte, K.M.Kadish (1989) J. Am. Chem. Soc., 111, 4684.
KAZNAB	GaO ₆	bis(tris(3-Benzyl-4-(phenylphosphinato)-3-azoniabutyl)amine-O,O',O'')-gallium(iii) dinitrate chloride methanol solvate	M.S.Kovacs, V.Monga, B.O.Patrick, C.Orvig (2006) Dalton Trans., 31.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

KEJBOR	GaCl ₂ N ₄	cis-Dichloro-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)-gallium(iii) tetrachlorogallium(iii)	A. Sofetis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T.F. Zafiroopoulos (2006) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 359, 3389.
KEJBUX	GaCl ₂ N ₄	cis-Dichloro-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)-gallium(iii) perchlorate	A. Sofetis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T.F. Zafiroopoulos (2006) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 359, 3389.
KEJCAE	GaN ₂ O ₂	cis-Diaqua-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)-gallium(iii) trinitrate	A. Sofetis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T.F. Zafiroopoulos (2006) <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 359, 3389.
KENXEI	GaN ₃ O ₃	(4,4',4''-(Nitrilotris(ethane-2,1-diylnitrilo)methylidene)tris(4'-(methylsulfanyl)biphenyl-3-olato))-gallium dichloromethane solvate	A.Schramm, C.Stroh, K.Dossel, M.Lukas, M.Fischer, F.Schramm, O.Fuhr, H.v.Lohneysen, M.Mayor (2013) <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 70
KIJVOP	GaN ₆	tris(N,N'-bis(Trimethylsilyl)formamidinato-N,N')-gallium	C. Ritter, A.V.G. Chizmeshya, T.L. Gray, J. Kouvetakis(2007) <i>Appl. Organomet. Chem.</i> , 21, 595
KOTPEQ	GaN ₂ O ₄	2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin-1-ium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)-gallium dihydrate	J. Soleimannejad, S. Sheshmani, M. Solimannejad, E. Nazarnia, F. Hosseinabadi (2014) <i>Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)</i> , 55, 342
KOTPIU	GaN ₂ O ₄	hemikis(4,4'-bipyridinium) hemikis(pyridine-2,6-dicarboxylic acid) bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)-gallium tetrahydrate	J. Soleimannejad, S. Sheshmani, M. Solimannejad, E. Nazarnia, F. Hosseinabadi (2014) <i>Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)</i> , 55, 342
LAKCEF	GaN ₃ O ₃	(1,1,1-tris(((2'-Hydroxybenzyl)amino)methyl)ethane)-gallium hydrate	Shuang Liu, E.Wong, V.Karunaratne, S.J.Rettig, C.Orvig (1993) <i>Inorg. Chem.</i> , 32, 1756.
LAXNED	GaN ₃ O ₃	(1,2,3-tris((2-Hydroxy-5-methoxybenzyl)amino)propane)-gallium methanol solvate	Shuang Liu, E.Wong, S.J.Rettig, C.Orvig (1993) <i>Inorg. Chem.</i> , 32, 4268.
LEGFUZ01	GaN ₆	bis(4,5-Diiodo-4',5'-(ethylenedithiolato)tetrathiafulvalene) bis(isoquinoline-N)-tetrakis(isothiocyanato)-gallium(iii)	K.Herve, O.Cador, S.Golhen, K.Costuas, J.-F.Halet, T.Shirahata, T.Muto, T.Imakubo, A.Miyazaki, L.Ouahab (2006) <i>Chem. Mater.</i> , 18, 790.
LEGGAG	GaN ₆	bis(4,5-Diiodo-4',5'-(ethylenedithiolato)diselenadithiafulvalene) bis(isoquinoline-N)-tetrakis(isothiocyanato)-gallium(iii)	K.Herve, O.Cador, S.Golhen, K.Costuas, J.-F.Halet, T.Shirahata, T.Muto, T.Imakubo, A.Miyazaki, L.Ouahab (2006) <i>Chem. Mater.</i> , 18, 790.
LIYYIC	GaN ₃ O ₃	tris(4,6-Di-t-butyl-N-(3,5-di-t-butylphenyl)-o-aminobenzosemiquinonato radical-N,O)-gallium(iii)	P.Chaudhuri, R.Wagner, U.Pieper, B.Biswas, T.Weyhermuller, <i>Dalton Trans.</i> (2008), 1286
LIYYOI	GaN ₃ O ₃	tris(4,6-Di-t-butyl-N-(3,5-dichlorophenyl)-o-aminobenzosemiquinonatoradical-N,O)-gallium(iii) triethylamine solvate	P.Chaudhuri, R.Wagner, U.Pieper, B.Biswas, T.Weyhermuller, <i>Dalton Trans.</i> (2008), 1286
LOBXAD	GaBr ₃ N ₃	Tribromo-(2,2',2''-terpyridyl)-gallium(iii)	I.V.Kazakov, M.Bodensteiner, A.Y.Timoshkin (2014) <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Chem.</i> , 70, 312
LOFCAK	GaN ₃ O ₃	Diammonium nitrilotriacetato-bis(isothiocyanato)-gallium(iii)	A.M.Shpirt, A.B.Ilyukhin, S.P.Petrosyants (1999) <i>Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)</i> , 25, 498.
LOFCEO	GaN ₃ O ₃	Di-caesium nitrilotriacetato-bis(isothiocyanato)-gallium(iii) hemihydrate	A.M.Shpirt, A.B.Ilyukhin, S.P.Petrosyants (1999) <i>Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)</i> , 25, 498.
LOFCIS	GaN ₃ O ₃	bis(Cesium) bis(hydroxy-nitrilotriacetato-gallium(iii)) (sodium hydroxide) monohydrate	A.M.Shpirt, A.B.Ilyukhin, S.P.Petrosyants (1999) <i>Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)</i> , 25, 498.
LOQLIN	GaO ₆	catena-(tris(μ4-Terephthalato)-tris(μ2-hydroxo)-tri-gallium(iii))	C.Volkringer, M.Meddouri, T.Loiseau, N.Guillou, J.Marrot, G.Ferey, M.Haouas, F.Taulelle, N.Audebrand, M.Latroche, <i>Inorg.Chem.</i> (2008), 47, 11892
LOQVUI	GaN ₃ O ₃	trans-tris(8-Oxyquinoline)-gallium diethyl ether solvate	Yue Wang, Weixing Zhang, Yanqin Li, Ling Ye, Guangdi Yang (1999) <i>Chem. Mater.</i> , 11, 530.
LUJGOM	GaO ₆	hexakis(μ2-Benzoxo)-tribenzoxy-trimethyl-tetra-gallium	S.Chitsaz, E.Iravani, B.Neumuller (2002) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 628, 2279.
LUNBUR	GaO ₆	catena-(1,4-bis(3-Ammoniopropylpiperazinium) bis(μ4-phosphato)-tetrakis(μ3-hydrogen phosphato)-bis(μ2-hydroxo)-(μ2-oxalato)-bis(oxalato)-hexa-gallium hydrate)	C.T.S.Choi, E.V.Anokhina, C.S.Day, Yue Zhao, F.Taulelle, C.Huguenard, Zhehong Gan, A.Lachgar (2002) <i>Chem. Mater.</i> , 14, 4096.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

LUNCAY	GaO ₆	catena-(1,4-bis(3-Ammoniopropilpiperazinium) bis(μ4-phosphato)-tetrakis(μ3-hydrogen phosphato)-bis(μ2-hydroxo)-(μ2-oxalato)-bis(oxalato)-hexa-gallium)	C.T.S.Choi, E.V.Anokhina, C.S.Day, Yue Zhao, F.Taulelle, C.Huguenard, Zhehong Gan, A.Lachgar (2002) Chem. Mater., 14, 4096.
LUNCEC	GaO ₆	catena-(1,4-bis(3-Ammoniopropilpiperazinium) bis(μ4-phosphato)-tetrakis(μ3-hydrogen phosphato)-bis(μ2-hydroxo)-(μ2-oxalato)-bis(oxalato)-hexa-gallium hydrate)	C.T.S.Choi, E.V.Anokhina, C.S.Day, Yue Zhao, F.Taulelle, C.Huguenard, Zhehong Gan, A.Lachgar (2002) Chem. Mater., 14, 4096.
LUQCOQ	GaO ₆	catena-[bis(1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octane) bis(μ3-hydrogenphosphito)-dihydroxy-bis(oxalato)-di-gallium(iii) dihydrate]	Guangpeng Zhou, Yunlin Yang, Ruiqing Fan, Xinrong Liu, Qing Wang, Fuping Wang (2010) Solid State Sciences, 12, 873
LUQCUW	GaO ₆	catena-[N,N,N',N'-Tetramethylethylenediammonium bis(μ3-hydrogenphosphito)-(μ2-oxalato)-dihydroxy-di-gallium(iii)]	Guangpeng Zhou, Yunlin Yang, Ruiqing Fan, Xinrong Liu, Qing Wang, Fuping Wang (2010) Solid State Sciences, 12, 873
LUQDAD	GaNO ₅	catena-[bis(μ3-Hydrogen phosphito)-(μ2-oxalato)-bis(1H-imidazole)-digallium(iii)]	Guangpeng Zhou, Yunlin Yang, Ruiqing Fan, Xinrong Liu, Qing Wang, Fuping Wang (2010) Solid State Sciences, 12, 873
LUZPAY	GaO ₅ S	bis(μ2-hydroxo)-bis(5,11,17,23-tetra-t-butyl-2,8,14,20-tetrathiapentacyclo[19.3.1.13,7.19,13.115,19]octacos-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26),16,18,21,23-dodecaene-25,26-diol-27,28-diolato)-bis(N,N-dimethylformamide)-di-gallium N,N-dimethylformamide solvate	A. Bilyk, J. W. Dunlop, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hoseini, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. H. White (2010) Eur. J. Inorg. Chem., 2089
MAGLUC	GaN ₃ O ₃	(2-(Isobutoxy)-1,1,1-tris(salicylaldiminomethyl)ethane)-gallium	M.A.Green, C.J.Mathias, W.L.Neumann, P.E.Fanwick, M.Janik, E.A.Deutsch (1993) J. Nucl. Med., 34, 228.
MAQMIA	GaBr ₃ N ₃	fac-Tribromo-(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane-N,N',N'')-gallium(iii)	G.R.Willey, D.R.Aris, A.L.Beaumont, W.Errington (1999) Main Group Metal Chemistry, 22, 515.
MAVVEL	GaNO ₅	Diaqua-(N-(2-hydroxy-5-nitrobenzyl)iminodiacetato-N,O,O',O'')-gallium(iii)	O.Jarjays, F.Mortini, A.du Moulinet d'Hardemare, C.Philouze, G.Serratrice (2005) Eur. J. Inorg. Chem., 4417.
MECNOY	GaN ₆	tris(N,N''-Diisopropyl-N',N'-dimethylguanidinato)-gallium	A.P.Kenney, G.P.A.Yap, D.S.Richeson, S.T.Barry (2005) Inorg. Chem., 44, 2926.
MERCUH	GaO ₆	Hexa-potassium hexakis(tetraethylammonium) hexakis(μ2-N,N'-bis(1,2-dioxybenzoyl)pyrene-1,6-diamine)-tetra-gallium clathrate methanol solvate tetrahydrate	D.W.Johnson, K.N.Raymond (2001) Inorg. Chem., 40, 5157.
MIKJAR01	GaN ₃ O ₃	catena-((μ4-Phosphato)-(μ3-phosphato)-(diethylenetriamine-N,N',N'')-di-gallium dihydrate)	Chia-Her Lin, Ya-Ching Yang, Chun-Yu Chen, Sue-Lein Wang (2006) Chem. Mater., 18, 2095.
MOFMIF	GaN ₄ O ₂	(2-oxy-5-methyl-N-((pyridin-1-ium-2-yl)methyl)-N'-((pyridin-2-yl)methyl) benzene-1,3-disulfonamidato)-(2-oxy-5-methyl-N,N'-bis((pyridin-2-yl) methyl)benzene-1,3-disulfonamidato)-gallium monohydrate unknown solvate	J.Sundberg, H.Witt, L.Cameron, M.Hakansson, J.Bendix, C.J.McKenzie (2014) Inorg.Chem., 53,2873
MOLGEZ	GaN ₆	(3,17-Dinitro-5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrolato)-dipyridylgallium(iii) sodium nitrate	I.Saltsman, A.Mahammed, I.Goldberg, E.Tkachenko, M.Botoshansky, Z.Gross (2002) J. Am. Chem. Soc., 124, 7411.
MONQOW	GaO ₆	icosakis(μ3-Propane-1,3-diolato-O,O,O',O')-icosakis(μ2-acetato-O,O')-icoso-gallium(iii) acetonitrile solvate	T.C.Stamatatos, S.Mukherjee, K.A.Abboud, G.Christou, Chem.Comm. (2009), 62
MUKPOX	GaNO ₅	Piperazinium bis(μ2-N,N,N',N'-tetrakis(carboxylatomethyl)-1,3-diamino-2-propoxy)-(μ2-hydroxo)-(μ2-oxo)-bis(μ2-O,O'-piperazinecarbamoto)-tetra-gallium tetradecahydrate	W.Schmitt, C.E.Anson, R.Sessoli, M.van Veen, A.K.Powell (2002) J. Inorg. Biochem., 91, 173.
MUYJEW	GaN ₃ O ₃	(3,3',3''-((1,4,7-Triazonane-1,4,7-triyl)tris(methylene((hydroxy)phosphoryl)))tripropanoato)-gallium(iii) dihydrate	J. Notni, P. Hermann, J. Havlickova, J. Kotek, V. Kubicek, J. Plutnar, N. Loktionova, P. J. Riss, F. Rosch, I. Lukes (2010) Chem.-Eur. J., 16, 7174
MUYJIA	GaN ₃ O ₃	(3,3',3''-((1,4,7-Triazonane-1,4,7-triyl)tris(methylene((hydroxy)phosphoryl)))tripropanoato)-gallium(iii) hexahydrate	J. Notni, P. Hermann, J. Havlickova, J. Kotek, V. Kubicek, J. Plutnar, N. Loktionova, P. J. Riss, F. Rosch, I. Lukes (2010) Chem.-Eur. J., 16, 7174

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

NACSIT01	GaO ₆	hexakis((Isophthal-bis-N-(p-tolyl)hydroxamato))-tetra-gallium(iii) dimethylformamide solvate	T.Beissel, R.E.Powers, T.N.Parac, K.N.Raymond (1999) J. Am. Chem. Soc., 121, 4200.
NAFXOJ	GaN ₄ O ₂	(1,1'-(4,4,11,11-Tetramethyl-2,6,9,13-tetraazatetradeca-1,13-diene-1,14-diyl)bis(3-ethoxy-2-naphtholato))-gallium(iii) perchlorate	J. Sivapackiam, S. E. Harpstrite, J. L. Prior, H. Gu, N. P. Rath, V. Sharma (2010) Dalton Trans., 39, 5842
NAMCIN01	GaN ₆	tris(Azide-pyridine)-gallium	C.J.Carmalt, A.H.Cowley, R.D.Culp, R.A.Jones (1996) Chem. Commun., 1453.
NEMKEV	GaN ₆	tris(Ethylenediamine-N,N')-gallium tetraselenoantimonate	R.Blachnik, A.Fehlker, H.Reuter (2001) Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct., 216, 211.
NEXDAW	GaN ₆	tris(5-mesityldipyrinato)-gallium(iii) deuteriochloroform solvate	V.S. Thoi, J.R. Stork, D. Magde, S.M. Cohen (2006) Inorg. Chem., 45, 10688.
NEXDIE	GaN ₆	tris(5-(4-cyanophenyl)dipyrinato)-gallium(iii) chloroform solvate hydrate	V.S. Thoi, J.R. Stork, D. Magde, S.M. Cohen (2006) Inorg. Chem., 45, 10688.
NIGJOC	GaCl ₂ N ₄	tetrakis(4-Methylpyridine)-dichloro-gallium(ii) tetrachloro-gallium 4-methylpyridine solvate	E.M. Gordon, A.F. Hepp, S.A. Duraj, T.S. Habash, P.E. Fanwick, J.D. Schupp, W.E. Eckles, S. Long (1997) Inorg. Chim. Acta, 257, 247.
NIGJUI	GaCl ₂ N ₂ S ₂	Dichloro-(diethyldithiocarbamato)-bis(4-methylpyridine)-gallium(ii)	E.M.Gordon, A.F.Hepp, S.A.Duraj, T.S.Habash,P.E.Fanwick, J.D.Schupp, W.E.Eckles, S.Long (1997) Inorg. Chim. Acta , 257, 247.
NILCUG	GaF ₃ N ₃	(1,4,7-tris(2-Amino-3,5-di-t-butylbenzyl)-1,4,7-triazacyclononane)-trifluoro-gallium methanol dichloromethane solvate	F.N.Penkert, T.Weyhermuller, K.Wieghardt (1998) Chem. Commun., 557.
NISHEC	GaN ₂ O ₄	Sodium bis(methyliminodiacetato)-gallium(iii)	A.B.Ilyukhin, S.P.Petrosyants, S.V.Milovanov, M.A.Malyarik (1997) Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.), 42, 1034
NISHIG	GaN ₂ O ₄	Tetramethylammonium bis(methyliminodiacetato)-gallium(iii) monohydrate	A.B.Ilyukhin, S.P.Petrosyants, S.V.Milovanov, M.A.Malyarik (1997) Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.), 42, 1034
NITGON	GaN ₂ O ₄	(Λ,Δ)-hexakis(μ ₂ -3-Oxy-N'-(3-phenylprop-2-enoyl)-2-naphthohydrazide-N,N',O,O',O'')-hexakis(ethanol)-hexa-gallium(iii) ethanol solvate hemihydrate	Kyungjin Lee, R.P.John, M.Park, Dohyun Moon, Hyeong-Cheol Ri, Ghyung Hwa Kim, Myoung Soo Lah, Dalton Trans. (2008),
NIYFEG	GaN ₃ O ₃	tris(2-Methyl-8-oxyquinolato)-gallium(iii)	G.G.Aleksandrov, V.S.Sergienko, Ya.V.Ashaks, Ya.E.Leeis, L.Ya.Pech, Yu.A.Bankovsky, N.A.Ivanova, I.A.Efimenko (1997) Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.), 42, 1820.
NIYFEI	GaN ₄ S ₂	bis(N,2-bis(1-(pyrazin-2-yl) ethylidene) hydrazinecarbohydra zonothiolato)-gallium unknown solvate	Nan Zhang, Yanxue Tai, Mingxue Li, Pengtao Ma, Junwei Zhao, Jingyang Niu (2014) Dalton Trans., 43, 5182
NIYQUI	GaN ₄ O ₂	(2,2'-Bipyridine)-bis(2-methyl-8-oxyquinoline)-gallium(iii) dinitrate dichloromethane solvate	A.Crispini, M.Ghedini, I.De Franco, I.Aiello, M.La Deda, N.Godbert, A.Bellusci, Dalton Trans. (2008), 1186
NIYRAP	GaN ₄ O ₂	bis(2-Methyl-8-oxyquinoline)-(1,10-phenanthroline)-gallium(iii) nitrate ethanol solvate	A.Crispini, M.Ghedini, I.De Franco, I.Aiello, M.La Deda, N.Godbert, A.Bellusci, Dalton Trans. (2008), 1186
NIYRET	GaN ₄ O ₂	(2,2'-Bipyridine)-bis(2-methyl-8-oxyquinoline)-gallium(iii) hexafluorophosphate	A.Crispini, M.Ghedini, I.De Franco, I.Aiello, M.La Deda, N.Godbert, A.Bellusci, Dalton Trans. (2008), 1186
NIYRIX	GaN ₄ O ₂	bis(2-Methyl-8-oxyquinoline)-(1,10-phenanthroline)-gallium(iii) hexafluorophosphate	A.Crispini, M.Ghedini, I.De Franco, I.Aiello, M.La Deda, N.Godbert, A.Bellusci, Dalton Trans. (2008), 1186
NIYXID	GaN ₄ O ₂	(1,7-Dicarboxymethyl-1,4,7,10-tetra-azacyclododecane-4,10-diacetato-N,N',N'',N''',O,O')-gallium(iii) chloride pentahydrate	A.Heppeler, J.P.Andre, I.Buschmann, Xuejuan Wang, J.-C.Reubi, M.Hennig, T.A.Kaden, H.R.Maecke, Chem.-Eur.J. (2008), 14, 3026
NOBBAI	GaN ₄ O ₂	(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)-diaqua-gallium(iii) perchlorate	A.G.DiPasquale, J.M.Mayer, J.Am.Chem.Soc. (2008), 130, 1812
NODPAZ01	GaO ₆	tris(acetylacetonato)-chromium tris(acetylacetonato)-gallium	M. Kannan Raghavan, P. Jaiswal, N. Sundaram, S.A. Shivashankar (2014) Polyhedron, 70, 188

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

NODPIH01	GaO ₆	tris(acetylacetonato)-chromium tris(acetylacetonato)-gallium	M. Kannan Raghavan, P. Jaiswal, N. Sundaram, S.A. Shivashankar (2014) Polyhedron, 70, 188
NODPUT	GaO ₆	tris(acetylacetonato)-chromium tris(acetylacetonato)-gallium	M. Kannan Raghavan, P. Jaiswal, N. Sundaram, S.A. Shivashankar (2014) Polyhedron, 70, 188
NOFQOP	GaFN ₂ O ₃	catena-[bis(μ3-Phosphito)-bis(μ2-fluoro)-(μ2-hydrogen phosphito)-(μ2-phosphito)-bis(2,2'-bipyridine)-tri-gallium(iii)]	Liangliang Huang, Tianyou Song, Suhua Shi, Zhenfen Tian, Li Wang, Lirong Zhang, J.Solid State Chem. (2008), 181, 1279
NONQOX	GaN ₄ S ₂	bis(Acetylpyrazine 4N-phenylthiosemicarbazonato-N,N',S)-gallium(iii) nitrate monohydrate	C.R.Kowol, E.Reisner, I.Chiorescu, V.B.Arion, M.Galanski, D.V.Deubel, B.K.Keppler, Inorg.Chem. (2008), 47, 11032
NOPDEB	GaN ₆	(N,N',N''-tris(2-Pyridylmethyl)-cis-1,3,5-triaminocyclohexane)-gallium(iii) trinitrate dimethylformamide solvate	K.A.Hilfiker, M.W.Brechbiel, R.D.Rogers, R.P.Planalp (1997) Inorg. Chem., 36, 4600.
NOPHOP	GaN ₄ O ₂	bis((μ2-Hydroxo)-(tris((pyrid-2-yl)methyl)amine)-gallium) tetrachloride methanol solvate tetrahydrate	A.Hazell, J.McGinley, H.Toftlund (2001) Inorg. Chim. Acta, 323, 113.
NOYNOE	GaN ₄ O ₂	(1,12-bis(2-Hydroxy-3-methoxybenzyl)-1,5,8,12-tetra-azadodecane)-gallium(iii) perchlorate	V.Sharma, A.Beatty, D.E.Goldberg, D.Piwniczka-Worms (1997) Chem. Commun., 2223.
NUCYOB	GaN ₄ S ₂	bis(N-(2-chlorophenyl)-N'-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbamohydrazono thioato)-gallium nitrate hydrate	G.L.Parrilha, K.S.O.Ferraz, J.A.Lessa, K.N.de Oliveira, B.L. Rodrigues, J.P.Ramos, E.M. Souza-Fagundes, Ingo Ott, H.Beraldo (2014) Eur.J.Med.Chem. , 84, 537
NUHBUP	GaF ₃ N ₃	bis(μ2-fluoro)-bis(2,2':6',2''-terpyridine)-difluoro-di-gallium bis(hexafluorophosphate) tetrahydrate	R. Bhalla, W. Levason, S.K. Luthra, G.McRobbie, F.M. Monzittu, J. Palmer, Gillian Reid, G.Sanderson, Wenjian Zhang (2015) Dalton Trans. ,
NUHCEA	GaF ₃ ON ₂	aqua-(2,2'-bipyridine)-trifluoro-gallium(iii) dihydrate	R. Bhalla, W. Levason, S.K. Luthra, G.McRobbie, F.M. Monzittu, J. Palmer, Gillian Reid, G.Sanderson, Wenjian Zhang (2015) Dalton Trans. ,
NUHCIE	GaF ₃ N ₂ O	aqua-trifluoro-(1,10-phenanthroline)-gallium	R. Bhalla, W. Levason, S.K. Luthra, G.McRobbie, F.M. Monzittu, J. Palmer, Gillian Reid, G.Sanderson, Wenjian Zhang (2015) Dalton Trans. ,
NUHCOK	GaF ₃ N ₃	trifluoro-(2,2':6',2''-terpyridine)-gallium trihydrate	R. Bhalla, W. Levason, S.K. Luthra, G.McRobbie, F.M. Monzittu, J. Palmer, Gillian Reid, G.Sanderson, Wenjian Zhang (2015) Dalton Trans. ,
NUHLOR	GaN ₃ O ₃	(1,4,7-Triazacyclononane-1-succinato-4,7-diacetato)-gallium(iii) trihydrate.	J.P.Andre, H.R.Maecke, M.Zehnder, L.Macko, K.G.Akyel (1998) Chem. Commun., 1301.
NUMYUP	GaNO ₅	(μ2-N,N'-(2-Hydroxylato-5-methyl-m-phenylenedimethylene)bis(N-(carboxylatomethyl)glycinato))-trifluoro-hydroxo-di-gallium(iii) hydrate	O.Jarjays, A.Du Moulinet D'Hardemare, A.Durif, M.-T.Averbuch-Pouchot (1998) Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 54, 931
NURVAY	GaN ₄ O ₂	(N,N'-bis(2-oxy-4,6-dihydroxy-3,5-diaminocyclohexyl)ethane-1,2-diamine)-gallium(iii) nitrate dihydrate	M. Bartholoma, S. Gisbrecht, S. Stucky, C. Neis, B. Morgenstern, K. Hegetschweiler (2010) Chem.-Eur. J., 16, 3326
NUXLAT	GaO ₆	tris(Ammonium) bis(citrato)-gallium tetrahydrate	P.O'Brien, H.Salacinski, M.Motevalli (1997) J. Am. Chem. Soc., 119, 12695.
OBICUY	GaF ₃ O ₃	catena-(bis(1,3-Propanediammonium) (μ6-ethylene diphosphonato)-tetrakis(μ2-fluoro)-difluoro-di-gallium)	M.P.Attfield, H.G.Harvey, S.J.Teat (2004) J.Solid State Chem. ,177,2951
OBINOD	GaN ₂ O ₄	bis(μ2-N-(Salicylidene)-o-hydroxyanilino)-bis(8-hydroxy-quinolinato)-digallium	Juan Qiao, Li D.Wang, Lian Duan, Yang Li, De Q.Zhang,Yong Qiu (2004) Inorg. Chem., 43, 5096.
ODUNUX	GaN ₄ O ₂	(N,N'-bis(3,5-Di-t-butyl-2-oxybenzyl)-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine)-gallium(iii) perchlorate methanol solvate dihydrate	A. dos Anjos, A.J. Bortoluzzi, M.S.B. Caro, R.A. Peralta,G.R. Friedermann, A.S. Mangrich, A. Neves (2006) J. Braz. Chem. Soc., 17, 1540
ONIJB	GaO ₆	tris(Tetra-n-butylammonium) tris(3,4,5-trioxocyclopentene-1,2-diolato-O,O')-gallium(iii)	F.Artizzu, P.Deplano, L.Pilia, A.Serpe, L.Marchio, K.Bernot, M.L.Mercuri (2011) Inorg. Chim. Acta, 370, 474
OQIHOM	GaN ₂ O ₄	bis(2-(3-ethoxy-2-(hydroxy)benzylidene)hydrazinecarboxamido)-	D. Gambino, M. Fernandez, D. Santos, G. A.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		gallium nitrate dihydrate	Etcheverria, O. E. Piro, F. R. Pavan, C. Q. F. Leite, I. Tomaz, F. Marques (2011) Polyhedron, 30, 1360
OSAHAS	GaO ₆	pentakis((Mesitylbenzyl)trimethylphosphonium) tri-potassium hexakis(μ ₂ -N,N'-bis(2,3-ioxibenzoil)naphthalene-1,5-diamine)-tetra-gallium dimethylformamide methanol solvate hydrate	J. S. Mugridge, G. Szigethy, R. G. Bergman, K. N. Raymond (2010) J. Am. Chem. Soc., 132, 16256
OSOXAW	GaN ₃ O ₃	(2,2'-(7-(2-(Benzylamino)-2-(oxo)ethyl)-1,4,7-triazonane-1,4-diyl)diacetato)-gallium trifluoroacetate monohydrate	D. Shetty, Soo-Young Choi, Jae Min Jeong, L.Hoigebazar, Yun-Sang Lee, Dong Soo Lee, June-Key Chung, Myung Chul Lee, Young Keun Chung (2010) Eur. J. Inorg. Chem., 5432
OSOXEA	GaN ₄ O ₂	(2,2'-(7-(2-(Benzylamino)-2-oxoethyl)-1,4,7-triazonane-1,4-diyl)diacetato)-gallium dihydrate	D. Shetty, Soo-Young Choi, Jae Min Jeong, L.Hoigebazar, Yun-Sang Lee, Dong Soo Lee, June-Key Chung, Myung Chul Lee, Young Keun Chung (2010) Eur. J. Inorg. Chem. , 5432
OSOXIE01	GaN ₄ O ₂	(2,2'-(7-(2-(Methylamino)-2-oxoethyl)-1,4,7-triazonane-1,4-diyl)diacetato)-gallium monohydrate	D. Shetty, Soo-Young Choi, Jae Min Jeong, L.Hoigebazar, Yun-Sang Lee, Dong Soo Lee, June-Key Chung, Myung Chul Lee, Young Keun Chung (2010) Eur. J. Inorg. Chem. , 5432
OSUDOW	GaN ₄ O ₂	(6,6'-(Ethane-1,2-diylbis((imino)methylene))dipyridine-2-carboxylato)-gallium perchlorate	E. Boros, C. L. Ferreira, J. F. Cawthray, E. W. Price, B. O. Patrick, D. W. Wester, M. J. Adam, C. Orvig (2010) J. Am. Chem. Soc., 132, 15726
OSUDUC	GaN ₄ O ₂	(6,6'-(Ethane-1,2-diylbis(((4-nitrobenzyl)imino)methylene))dipyridine-2-carboxylato)-gallium perchlorate methanol solvate	E. Boros, C. L. Ferreira, J. F. Cawthray, E. W. Price, B. O. Patrick, D. W. Wester, M. J. Adam, C. Orvig (2010) J. Am. Chem. Soc., 132, 15726
OTUKOE	GaN ₃ O ₃	(1-((2-(2-Nitroimidazolyl)ethyl)aminocarbonylmethyl)-4,7-bis(carboxylato methyl)-1,4,7-triazacyclononane)-gallium carbonate	D. Shetty, Soo-Young Choi, Jae Min Jeong, L.Hoigebazar, Yun-Sang Lee, Dong Soo Lee, June-Key Chung, Myung Chul Lee, Young Keun Chung (2010) Eur. J. Inorg. Chem., 5432
PAFJOW	GaNO ₃	bis(μ ₂ -N,N-Diacetyl-2-aminoethanolato-N,O,O',O'')-diaqua-digallium(iii)	J.C.Goodwin, S.J.Teate, S.L.Heath (2004) Angew. Chem., Int. Ed.,43, 4037.
PAFJUC	GaNO ₃	bis(μ ₃ -Hydroxo)-tetrakis(μ ₂ -N,N-diacetyl-2-aminoethanolato-N,O,O',O'')-octakis(μ ₂ -hydroxo)-tetra-aqua-bis(pyridine-N)-octa-gallium(iii) dinitrate ethanol solvate nonahydrate	J.C.Goodwin, S.J.Teate, S.L.Heath (2004) Angew. Chem., Int. Ed.,43, 4037.
PAFJUC	GaO ₆	bis(μ ₃ -Hydroxo)-tetrakis(μ ₂ -N,N-diacetyl-2-aminoethanolato-N,O,O',O'')-octakis(μ ₂ -hydroxo)-tetra-aqua-bis(pyridine-N)-octa-gallium(iii) dinitrate ethanol solvate nonahydrate	J.C.Goodwin, S.J.Teate, S.L.Heath (2004) Angew. Chem., Int. Ed.,43, 4037.
PAFKAJ	GaNO ₃	bis(hexakis(μ ₃ -Hydroxo)-hexakis(μ ₂ -N,N-diacetyl-2-aminoethanolato)-dodecakis(μ ₂ -hydroxo)-hexa-aqua-trideca-gallium(iii)) hexakis(μ ₃ -hydroxo)-hexakis(μ ₂ -N,N-diacetyl-2-aminoethanolato)-dodecakis(μ ₂ -hydroxo)-hexa-aqua-trideca-gallium(iii) nonantrate hydrate	J.C.Goodwin, S.J.Teate, S.L.Heath (2004) Angew. Chem., Int. Ed.,43, 4037.
PAFKAJ	GaO ₆	bis(hexakis(μ ₃ -Hydroxo)-hexakis(μ ₂ -N,N-diacetyl-2-aminoethanolato)-dodecakis(μ ₂ -hydroxo)-hexa-aqua-trideca-gallium(iii)) hexakis(μ ₃ -hydroxo)-hexakis(μ ₂ -N,N-diacetyl-2-aminoethanolato)-dodecakis(μ ₂ -hydroxo)-hexa-aqua-trideca-gallium(iii) nonantrate hydrate	J.C.Goodwin, S.J.Teate, S.L.Heath (2004) Angew. Chem., Int. Ed.,43, 4037.
PAGCAC01	GaN ₄ O ₂	(1,4,7,10-Tetra-azabicyclo(5.5.2)tetradecane-4,10-diacetato)-gallium(iii) nitrate	W.Niu, E.H.Wong, G.R.Weisman, Yijie Peng, C.J.Anderson, L.N.Zakharov, J.A.Golen, A.L.Rheingold (2006) Eur. J. Inorg. Chem., 676.
PAGCIJ	GaCl ₂ N ₄	trans-Dichloro-tetrakis(5-methylpyrazole)-gallium(iii) tetrachlorogallium(iii)	F. Kratz, B. Nuber, J. Weiss, B.K. Keppler (1992) Polyhedron, 11, 487.
PAPWIN	GaO ₆	hexakis(Urea-O)-gallium trichloride	K.Sardar, M.Dan, B.Schwenzer, C.N.R.Rao (2005) J. Mater. Chem., 15, 2175.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

PARPUU	GaO ₆	catena-[(μ4-Benzene-1,5-dicarboxylato-2,4-dicarboxylic acid)-(μ2-hydroxo)-gallium hemihydrate]	T.Loiseau, H.Muguerra, M.Haouas, F.Taulelle, G.Ferey (2005) Solid State Sciences, 7, 603.
PAWKII	GaO ₆	hexakis(μ4-C-Propylpyrogallol(4)arene)-tetracosa-aqua-dodeca-gallium nonadecakis(acetone) hexadecahydrate clathrate	R.M.McKinlay, P.K.Thallapally, G.W.V.Cave, J.L.Atwood (2005) Angew. Chem., Int. Ed., 44, 5733.
PAXPEJ	GaO ₆	catena-(bis(Aqua-(μ3-propanoic-phosphonato)-(μ2-hydroxy)-gallium))	F.Fredoueil, D.Massiot, D.Poojary, M.Bujoli-Doeuff, A.Clearfield, B.Bujoli (1998) Chem. Commun., 175.
PAYXEU	GaN ₆	(8-Amino-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo[6.6.6]icosan-1-aminium) gallium tetraniolate	M.T.Ma, O.C.Neels, D.Denoyer, P.Roselt, J.A.Karas, D.B.Scanlon, J.M.White, R.J.Hicks, P.S.Donnely (2011) Bioconjugate Chem., 22, 2093
PECCUV01	GaO ₆	tris(3,5-Di-t-butyl-1,2-benzosemiquinonato)-gallium(iii)	A.Ozarowski, B.R.McGarvey, A.El-Hadad, Z.Tian, D.G.Tuck, D.J.Krovich, G.C.DeFotis (1993) Inorg. Chem., 32, 841.
PEJFAM	GaO ₆	catena-[Propane-1,3-diammonium bis(μ4-phosphato)-bis(μ2-phosphato)-bis(μ2-oxalato)-diaqua-tetra-gallium(iii) dihydrate]	Zhenxia Chen, Songliang Tan, Linhong Weng, Yaming Zhou, Xiang Gao, Dongyuan Zhao (2006) J. Solid State Chem., 179, 1931.
PEJFEQ	GaO ₆	catena-[Ethane-1,2-diammonium tetrakis(μ4-phosphato)-(μ2-oxalato)-tetra-gallium(iii) dihydrate]	Zhenxia Chen, Songliang Tan, Linhong Weng, Yaming Zhou, Xiang Gao, Dongyuan Zhao (2006) J. Solid State Chem., 179, 1931.
PEJFIU	GaO ₆	catena-[Propane-1,3-diammonium tetrakis(μ4-phosphato)-(μ2-oxalato)-tetra-gallium(iii)]	Zhenxia Chen, Songliang Tan, Linhong Weng, Yaming Zhou, Xiang Gao, Dongyuan Zhao (2006) J. Solid State Chem., 179, 1931.
PEJFOA	GaO ₆	catena-[bis(2-Ammonioethyl)amine tetrakis(μ4-phosphato)-(μ3-phosphato)-(μ2-oxalato)-triaqua-penta-gallium(iii)]	Zhenxia Chen, Songliang Tan, Linhong Weng, Yaming Zhou, Xiang Gao, Dongyuan Zhao (2006) J. Solid State Chem., 179, 1931.
PEJFUG	GaO ₆	catena-[Diethylenetriammonium bis(μ4-phosphato)-bis(μ3-phosphato)-(μ2-dihydrogen phosphato)-(μ2-oxalato)-tetra-gallium(iii) trihydrate]	Zhenxia Chen, Songliang Tan, Linhong Weng, Yaming Zhou, Xiang Gao, Dongyuan Zhao (2006) J. Solid State Chem., 179, 1931.
PEJTON	GaN ₃ O ₃	((1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol-O,O')-(1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol-N,N,N''))-gallium(iii) trinitrate trihydrate	K.Hegetschweiler, M.Ghisletta, T.F.Fassler, R.Nesper, H.W.Schmalle, G.Rihs (1993) Inorg. Chem., 32, 2032.
PIBTID	GaN ₂ O ₄	(Acetato-O,O')-bis(2-(2'-hydroxyphenyl)-2-benzoxazolato)-gallium(iii)	H.R.Hoveyda, S.J.Rettig, C.Orvig (1993) Inorg. Chem., 32, 4909.
PIPFOL	GaN ₆	catena-(tris(μ2-1,2,4-Triazolato)-gallium)	J.-C.Rybak, A.Rekawka, K.Muller-Buschbaum (2013) Z.Anorg.Allg.Chem. ,639,2382
POKYEV	GaN ₄ O ₂	catena-[(μ2-phosphato)-bis(ethane-1,2-diamine)-gallium dihydrate]	L.Torre-Fernandez, A.Espina, S.A.Khainakov, Z.Amghouz, J.R.Garcia, S.Garcia-Granda (2014) J. Solid State Chem., 215, 143
PORYEB	GaO ₆	tris(Di-t-butyl malonato-O,O')-gallium	M.Hellwig, Ke Xu, D.Barreca, A.Gasparotto, M.Winter, E.Tondello, R.A.Fischer, A.Devi, Eur.J.Inorg.Chem. (2009), 1110
PORYIF	GaO ₆	tris(Dimethyl malonato-O,O')-gallium	M.Hellwig, Ke Xu, D.Barreca, A.Gasparotto, M.Winter, E.Tondello, R.A.Fischer, A.Devi, Eur.J.Inorg.Chem. (2009), 1110
PORYOL	GaO ₆	tris(bis(Trimethylsilyl) malonato-O,O')-gallium	M.Hellwig, Ke Xu, D.Barreca, A.Gasparotto, M.Winter, E.Tondello, R.A.Fischer, A.Devi, Eur.J.Inorg.Chem. (2009), 1110
PORYUR	GaO ₆	tris(Diethyl malonato-O,O')-gallium	M.Hellwig, Ke Xu, D.Barreca, A.Gasparotto, M.Winter, E.Tondello, R.A.Fischer, A.Devi, Eur.J.Inorg.Chem. (2009), 1110
PORZAY	GaO ₆	tris(Di-isopropyl malonato-O,O')-gallium	M.Hellwig, Ke Xu, D.Barreca, A.Gasparotto, M.Winter, E.Tondello, R.A.Fischer, A.Devi, Eur.J.Inorg.Chem. (2009), 1110
POXQOK	GaN ₄ O ₂	6,6'-(cyclohexane-1,2-diylbis((imino)methylene))dipyridine-2-	C.F.Ramogida, J.F.Cawthray, E.Boros, C.L.Ferreira,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		carboxylato)-gallium perchlorate methanol solvate hydrate	B.O.Patrick, M.J.Adam, C.Orvig (2015) <i>Inorg.Chem.</i> , 54, 2017
POXQUQ	GaN ₃ O ₃	(hydrogen 6,6'-(cyclohexane-1,2-diylbis(((carboxylato)methyl)imino)methylene)dipyridine-2-carboxylato)-gallium monohydrate	C.F.Ramogida, J.F.Cawthray, E.Boros, C.L.Ferreira, B.O.Patrick, M.J.Adam, C.Orvig (2015) <i>Inorg.Chem.</i> , 54, 2017
QAQLUC	GaN ₄ O ₂	catena-((μ3-hydrogen phosphato)-(μ3-phosphato)-bis(μ2-hydrogen phosphato)-(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)-tri-gallium)	P.Reinert, J.Patarin, B.Marler (1998) <i>Eur. J. Solid State Inorg. Chem.</i> , 35, 389.
QADJEL	GaO ₆	catena-(bis(Ethane-1,2-diammonium) bis(μ3-hydrogen phosphato)-(μ2-hydrogen phosphato)-bis(oxalato)-di-gallium monohydrate)	M.Mrak, U.Kolitsch, C.Lengauer, V.Kaucic, E.Tillmanns (2003) <i>Inorg. Chem.</i> , 42, 598.
QADJIP	GaO ₆	catena-(tris(Ethane-1,2-diammonium) tetrakis(μ3-hydrogen phosphato)-bis(μ2-dihydrogen phosphato)-tetrakis(oxalato)-tetra-gallium)	M.Mrak, U.Kolitsch, C.Lengauer, V.Kaucic, E.Tillmanns (2003) <i>Inorg. Chem.</i> , 42, 598.
QAJKOB	GaNO ₅	catena-(tris(μ4-Phosphato)-(μ2-aquo)-(1,3-propanediamine)-tri-gallium)	C.Brouca-Cabarrecq, A.Mosset (2000) <i>J. Mater. Chem.</i> , 10, 445.
QAWBUN	GaO ₆	catena-[(μ4-Biphenyl-2,4'-dicarboxylato)-(μ2-hydroxo)-gallium(iii)]	Guangpeng Zhou, Yulin Yang, Ruiqing Fan (2012) <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , 16, 17
QEHRIQ	GaNO ₅	bis((μ2-2,2',2''-Nitrilotriacetato)-(μ2-hydroxo))-tetrakis(1,10-phenanthroline)-di-copper-di-gadolinium bis((μ2-hydroxo)-(2,2',2''-nitrilotriacetato))-di-gallium N,N-dimethylformamide solvate hexadecahydrate	L.V.Mingalieva, V.Ciornea, S.Shova, V.K.Voronkova, J.-P.Costes, R.T.Galeev, A.Gulea, G.Novitchi (2012) <i>Polyhedron</i> , 45, 238
QEMHUL	GaO ₆	D,D,D,D-Tetraethylammonium hexakis(μ3-1,5-bis(2,3-dioxybenzamido)naphthalene)-tetra-gallium(iii) unknown solvate	A.J.Terpin, M.Ziegler, D.W.Johnson, K.N.Raymond (2001) <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 40, 157.
QEQTLE	GaN ₃ S ₃	tris(8-Quinolinethiolato)-gallium(iii) methanol solvate	L.Pech, Yu.Bankovsky, V.Bel'sky, E.Silina, J.Ashaks, A.Sturis (2000) <i>Latv. Khim. Z. (Latvian J. Chem.)</i> , 3-3.
QIBYAB	GaO ₆	Penta-ammonium bis(citrato-O,O',O'')-gallium(iii) dihydrate	M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Dakanali, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, I. Banyai, L. Iordanidis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 1734.
QICGUE	GaO ₆	Tetra-ammonium (citrato-O,O',O'')-(hydrogen citrato-O,O',O'')-gallium(iii) trihydrate	M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Dakanali, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, I. Banyai, L. Iordanidis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 1734.
QICMIY	GaO ₆	Tetra-potassium (citrato-O,O',O'')-(hydrogen citrato-O,O',O'')-gallium(iii) tetrahydrate	M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Dakanali, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, I. Banyai, L. Iordanidis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 1734.
QOBZEM	GaO ₆	catena-(Di-potassium tetrakis(μ4-phosphato)-(μ2-oxalato-O,O',O'',O''')-tetra-gallium dihydrate)	Li-Chun Hung, Hsien-Ming Kao, Kwang-Hwa Lii (2000) <i>Chem. Mater.</i> , 12, 2411.
QOHVOY	GaN ₃ O ₃	(cis,cis-1,3,5-Triaminocyclohexane-N,N',N''-triacetato)-gallium(iii)	Hongyan Luo, N. Eberly, R.D. Rogers, M.W. Brechbiel (2001) <i>Inorg. Chem.</i> , 40, 493.
QOVW001	GaO ₆	catena-[tetrakis(μ4-Terephthalato)-tetrakis(μ2-hydroxo)-tetra-gallium tetrahydrate]	G.Ortiz, G.Chaplais, J.-L.Paillaud, H.Nouali, J.Patarin, J.Raya, C.Marichal (2014) <i>J.Phys.Chem.C</i> , 118, 22021
QOVWUU	GaO ₆	catena-(bis(μ4-Terephthalato)-tris(μ2-hydroxo)-di-gallium)	C.Volkringer, T.Loiseau, N.Guillou, G.Ferey, E.Elkaïm, A.Vimont, <i>Dalton Trans.</i> (2009), 2241
QOWTON	GaFN ₃ O ₂	(2,2'-(7-benzyl-1,4,7-triazonane-1,4-diyl)diacetato)-fluoro-gallium(iii) dihydrate	R.Bhalla, W.Levason, S.K.Luthra, G.McRobbie, G. Sanderson, Gillian Reid (2015) <i>Chem. -Eur. J.</i> ,
QOWTUT	GaClN ₃ O ₂	(2,2'-(7-benzyl-1,4,7-triazonane-1,4-diyl)diacetato)-chloro-gallium(iii) dihydrate	R.Bhalla, W.Levason, S.K.Luthra, G.McRobbie, G. Sanderson, Gillian Reid (2015) <i>Chem. -Eur. J.</i> ,
QOWVAB	GaClN ₃ O ₂	(2,2'-(7-benzyl-1,4,7-triazonane-1,4-diyl)diacetato)-chloro-gallium(iii) acetone trile solvate	R.Bhalla, W.Levason, S.K.Luthra, G.McRobbie, G. Sanderson, Gillian Reid (2015) <i>Chem. -Eur. J.</i> ,
QOXRUR	GaN ₂ O ₄	hexakis(μ2-N-Methylbis(2-oxoethyl)amine-N,O,O')-tetra-gallium(iii) chloroform solvate	S.Mishra, S.Daniele, S.Petit, E.Jeanneau, M.Rolland, <i>Dalton Trans.</i> (2009), 2569

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

QOXRUR	GaO ₆	hexakis(μ2-N-Methylbis(2-oxyethyl)amine-N,O,O,O')-tetra-gallium(iii) chloroform solvate	S.Mishra, S.Daniele, S.Petit, E.Jeanneau, M.Rolland, Dalton Trans. (2009), 2569
QOZYAG	GaO ₆	catena-(bis(μ2-Acetato-O,O')-(μ2-hydroxo)-gallium acetic acid solvate monohydrate)	Z.L.Mensingher, L.N.Zakharov, D.W.Johnson, Inorg.Chem. (2009), 48, 3505
QUDBIA	GaO ₆	bis(μ2-Methoxo)-tetrakis(dibenzoylmethane-O,O')-digallium(iii)	G.L. Abbati, L.-C. Brunel, H. Casalta, A. Cornia, A.C. Fabretti, D. Gatteschi, A.K. Hassan, A.G.M. Jansen, A.L. Maniero, L. Pardi, C. Paulsen, U. Segre (2001) Chem.-Eur. J., 7, 1796.
QUMMIU	GaO ₆	hexakis(μ2-Isopropoxo)-hexakis(isopropoxy)-tetra-gallium	M. Valet, D.M. Hoffman (2001) Chem. Mater., 13, 2135.
RABGIM	GaN ₂ O ₄	bis(2,2'-((2-ammonioethyl)imino)diacetato)-gallium(iii) chloride dihydrate	F. Coleman, M. J. Hynes, A. Erxleben (2010) Inorg. Chem., 49, 6725
RAWNEJ	GaN ₄ O ₂	bis(N-(2-oxy-3,5-di-t-butylbenzylidene)-N-(2-pyridylmethyl)amine)-gallium(iii) perchlorate	C. Imbert, H.P. Hratchian, M. Lanznaster, M.J. Heeg, L.M. Hryhorczuk, B.R. McGarvey, H.B. Schlegel, C.N. Verani (2005) Inorg. Chem., 44, 7414.
REBLIV	GaN ₄ O ₂	bis(2-acetylpyridinephenylhydrazonate)gallium(iii) unknown solvate	A.A.R.Despaigne, G.L.Parrilha, J.B.Izidoro, P.R.da Costa, R.G.dos Santos, O.E.Piro, E.E.Castellano, W.R.Rocha, H.Beraldo (2012) Eur. J. Med. Chem., 50, 163
RETBEY	GaO ₆	decakis(μ2-hydroxy(diphenyl)acetato)-icosakis(μ2-methoxo)-decagallium(iii) hemihydrate methanol solvate	G.S. Papaefstathiou, A. Manessi, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T.F. Zafiroopoulos (2006) Inorg. Chem., 45, 8823.
REZPIV	GaNO ₅	Disodium bis(μ2-hydroxo)-bis(nitilotriacetato)-di-gallium(iii) pentahydrate	S.P. Petrosyants, M.A. Malyarik, A.B. Ilyukhin, Yu.A. Buslaev (1997) Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.), 42, 376.
REZPOB	GaF ₂ NO ₃	Tetramethylammonium difluoro-nitilotriacetato-gallium(iii) dihydrate	S.P. Petrosyants, M.A. Malyarik, A.B. Ilyukhin, Yu.A. Buslaev (1997) Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.), 42, 376.
RODTUA	GaN ₂ O ₄	hemikis(Piperazinediium) bis(pyridine-2,6-dicarboxylato-k3O,N,O')-gallium(iii) pyridine-2,6-dicarboxylic acid dihydrate	M.Rafizadeh, A.Nemati, Z.Derikvand, Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online (2008), 64, m1298
ROQZAA	GaO ₆	tris((Hydroxy)(diphenyl)acetato)-gallium methanol solvate trihydrate	E.Halevas, A.Hatzidimitriou, M.Bertmer, A.A.Vangelis, A.Antzara, C.Mateescu, A.Salifoglou (2014) Cryst.Growth Des. ,14, 4041
RUPPEN	GaN ₂ O ₃	tetrakis(μ3-Oxo)-dodecakis(μ2-pyrazolyl)-tetrachloro-octa-gallium tetrahydrofuran solvate	M.V. Capparelli, P. Hodge, B. Piggott (1997) Chem. Commun. , 937.
RUVLOJ	GaClN ₃ O ₂	(Tetrachlorocatecholato)-chloro-pyridyl-(1,10-phenanthroline)-gallium (iii) pyridine solvate	Y.G. Lawson, N.C. Norman, A.G. Orpen, M.J. Quayle (1997) Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 53, 1805.
SAGQIA	GaN ₂ O ₄	bis(μ2-Methoxy)-bis(anguibactin-gallium(iii)) methanol solvate	M.B.Hossain, M.A.F.Jalal, D.van der Helm, J.Chem.Cryst. (1998), 28, 57
SALCOX	GaN ₆	bis(tris(3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl)hydroborate-N,N',N'')-gallium(iii) tetrachloro-gallium acetone nitrile solvate	A.H. Cowley, C.J. Carrano, R.L. Geerts, R.A. Jones, C.M. Nunn (1988) Angew. Chem., Int. Ed., 27, 277.
SAXVUK	GaCl ₂ N ₄	Dichloro-(bis(1,10-phenanthroline))-gallium chloride acetone nitrile solvate monohydrate	Wenchan Jiang, J.D.Gorden, C.R.Goldsmith (2012) Inorg. Chem., 51, 2725
SEGRIF	GaClN ₅	Chloro-pyridyl-(a,b,g,d-tetraphenylporphinato)-gallium(iii) pyridine pentane solvate	K.M. Kadish, J.-L. Cornillon, J.D. Korp, R. Guillard (1989) J. Heterocycl. Chem., 26, 1101.
SEWHAF	GaN ₃ O ₃	(N-(1,4-bis(1-Carboxylatoethyl)-6-phenyl-1,4-diazepan-6-yl)alaninato)-gallium	D.Parker, B.P.Waldron, D.S.Yufit (2013) Dalton Trans., 42, 8001
SICDAL	GaO ₆	catena-[(μ4-Terephthalato)-(μ2-hydroxo)-gallium hydrate]	A.Boutin, D.Bousquet, A.U.Ortiz, F.-X.Coudert, A.H.Fuchs, A.Balandras, G.Weber, I.Bezverkhy, J.-P.Bellat, G.Ortiz, G.Chaplais, J.-L.Paillaud, C.Marichal,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			H.Nouali, J.Patarin (2013) <i>J. Phys. Chem. C</i> , 117, 8180
SILZUJ	GaN ₄ S ₂	bis((E)-1-(1-(2-Pyridyl)ethylidene)thiosemicarbazonato-N,N',S)-gallium(iii) nitrate	Ying-Ju Fan, Jian-Ping Ma, Zhong-Xi Sun (2007) <i>Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online</i> , 63, m2663
SINKAB	GaN ₃ O ₃	(μ ₂ -Acetato-O,O')-bis((μ ₂ -hydroxo)-(1,4,7-triazanonane-N,N',N'')-gallium(iii) tri-iodide monohydrate	K. Wiegardt, M. Kleine-Boymann, B. Nuber, J. Weiss (1986) <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 536, 179.
SISSIW	GaO ₆	tris(N-Methyl-4-methylbenzohydroxamato-O,O')-gallium(iii) acetone solvate monohydrate	A. Dietrich, K.A. Fidelis, D.R. Powell, D. van der Helm, D.L. Eng-Wilmot (1991) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 231.
SIZZEH	GaO ₆	tris(Trifluoromethanesulfonato)-tris(tetrahydrofuran)-gallium(iii)	G.Linti, A.Seifert, <i>Z.Anorg.Allg.Chem.</i> (2008), 634, 1312
SIZZIL	GaHO ₅	(Trifluoromethanesulfonato)-hidrido-tetrakis(tetrahydrofuran)-gallium(iii) tetrakis(trifluoromethanesulfonato)-bis(tetrahydrofuran)-gallium(iii) tetrahydrofuran solvate	G.Linti, A.Seifert, <i>Z.Anorg.Allg.Chem.</i> (2008), 634, 1312
SIZZIL	GaO ₆	(Trifluoromethanesulfonato)-hidrido-tetrakis(tetrahydrofuran)-gallium(iii) tetrakis(trifluoromethanesulfonato)-bis(tetrahydrofuran)-gallium(iii) tetrahydrofuran solvate	G.Linti, A.Seifert, <i>Z.Anorg.Allg.Chem.</i> (2008), 634, 1312
SOBHEY	GaN ₆	tris(N,N'-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)acenaphthylene-1,2-diimine)-gallium toluene solvate	I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, N.L.Bazyakina, V.A. Chudakova, N.M. Hvoinoava, A.S. Nikipelov, O.V. Eremenko, A.V. Piskunov, G.K. Fukin, K.A.Lyssenko (2013) <i>Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)</i> , 1815
SOMSIY	GaN ₄ O ₂	catena-[(m-4,4'-bipyrazolato)-(m-hydroxo)-gallium dihydrate]	S.Spirkl, M.Grzywa, C.S.Zehe, J.Senker, S.Demeshko, F.Meyer, S.Riegg, D.Volkmer (2015) <i>CrystEngComm</i> , 17, 313
SUPNEW	GaO ₆	hexakis(Tetraethylammonium) tris(μ ₂ -(R,R)-1,3-dimethyl-1,3-bis(benzamide-2,3-diolato)propane)-di-gallium hydrate	E.J. Enemark, T.D.P. Stack (1995) <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 34, 996.
TACWEX	GaN ₄ O ₂	(Acetato-0,0')-bis(dihydro-bis(1-pyrazolyl)borato)-gallium(iii)	D.L. Reger, S.J. Knox, L. Lebioda (1990) <i>Organometallics</i> , 9, 2218.
TACZIG	GaCl ₂ O ₄	bis(Dimethylglycol ether-O,O')-dichloro-gallium tetrachloro-gallium	S. Bock, H. Noth, A. Wietelmann (1990) <i>Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.</i> , 45, 979.
TANJEX	GaO ₆	tris(3-Hydroxy-2-methyl-1-n-propyl-4-pyridinonato)-gallium(iii) trihydrate	L. Simpson, S.J. Rettig, J. Trotter, C. Orvig (1991) <i>Can. J. Chem.</i> , 69, 893.
TEHPUS	GaO ₆	octakis(μ ₂ -2,3-bis(3-(4-bromophenyl)-3-hydroxyprop-2-en-1-one)-5,6-dimethoxy-5,6-dimethyl-1,4-dioxane)-dodecakis(μ ₂ -hydroxo)-octagallium(iii) nitrate	M. Albrecht, S. Dehn, R. Frohlich (2006) <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 45, 2792.
TESYIZ	GaO ₆	tris(N-(P,P-Diphenylphosphinoyl)-P,P-diphenylphosphinimidato)-gallium(iii) dichloromethane solvate	V.Garcia-Montalvo, R. Cea-Olivares, D.J. Williams, G. Espinosa-Perez (1996) <i>Inorg. Chem.</i> , 35, 3948.
TISFOQ	GaS ₆	tris(Pyrrrole-1-carbodithioato)-gallium(iii)	S. Bhattacharya, N. Seth, D.K. Srivastava, V.D. Gupta, H. Noth, M. Thomann-Albach (1996) <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 2815.
TIWXUS01	GaO ₆	hexakis(Tetramethylammonium) tris(N,N'-bis(2,3-dioxo-4-carbamoylbenzoyl)-1,4-phenylenediamine)-di-gallium(iii) dimethylformamide solvate tetrahydrate	M. Meyer, B. Kersting, R.E. Powers, K.N. Raymond (1997) <i>Inorg. Chem.</i> , 36, 5179.
TIWYAZ	GaO ₆	Hexa-potassium tris(bis(4-isopropylamido-2,3-dihydroxybenzamido)-pphenylene)-di-gallium	B. Kersting, M. Meyer, R.E. Powers, K.N. Raymond (1996) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 118, 7221.
TIXHOZ	GaN ₄ O ₂	(3,3'-Dioxy-2,2'-binaphthalene-1,1',4,4'-tetrone)-(N,N'-dimethyl-N,N'-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine)-gallium nitrate dihydrate	F.L.S.Bustamante, F.S.Miranda, F.A.V.Castro, J.A.L.C.Resende, M.D.Pereira, M.Lanznaster (2014) <i>J.Inorg.Biochem.</i> , 53, 37
TIXHUF	GaN ₄ O ₂	(N,N'-bis((Pyridin-2-yl)methyl)ethane-1,2-diamine)-(3,3'-dioxy-2,2'-binaphthalene-1,1',4,4'-tetrone)-gallium tetrafluoroborate monohydrate	F.L.S.Bustamante, F.S.Miranda, F.A.V.Castro, J.A.L.C.Resende, M.D.Pereira, M.Lanznaster (2014) <i>J.Inorg.Biochem.</i> , 53, 37
TIXXIJ	GaN ₄ O ₂	catena-(bis((2,2'-(2,5,8,11-Tetra-azadodeca-1,11-diene-1,12-	M. Clemente-Leon, E. Coronado, M. Lopez-Jorda, J.C.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		diyl)diphenolato)-gallium hexakis(μ 2-oxalato)-tetra-chromiumdichloromethane solvate)	Waerenborgh, C. Desplanches, Hongfeng Wang, J.-F. Letard, A. Hauser, A. Tissot (2013) J. Am. Chem. Soc., 135, 8655
TIZKUJ	GaN ₃ O ₃	rac-(tris(1-Methyl-2-(2-oxybenzylidene)hydrazino)phosphine sulfide-N,N',N'',O,O',O'')-gallium(iii) dichloromethane solvate	V.Chandrasekhar, R.Azhakar, B.M.Pandian, J.F.Bickley, A.Steiner, Eur.J.Inorg.Chem. (2008), 1116
TPYGAC01	GaCl ₃ N ₃	Trichloro-(2,2',2''-terpyridyl)-gallium(iii)	I.V.Kazakov, M.Bodensteiner, A.Y.Timoshkin (2014) Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Chem. ,70,312
TUXNUW	GaO ₆	hexakis(μ 2-4-(Hydroxy-O)-3-(3'-[2-(hydroxy-O)-4-(oxo)pent-2-en-3-yl]-2,2'-bis(methoxymethoxy)-5,5',6,6'-tetramethylbiphenyl-3-yl)pent-3-en-2-onato-O)-tetra-gallium dimethylformamide icosahydrate	Taifeng Liu, Yan Liu, Weimin Xuan, Yong Cui (2010) Angew. Chem., Int. Ed., 49, 4121
TUZLAC	GaClNO ₄	hexakis(μ 3-2,2'-(methylimino)diethanolato)-hexachloro-hexa-gallium(iii) chloroform solvate	S. Mishra, E. Jeanneau, S. Daniele, V. Mendez (2010) Dalton Trans., 39, 7440
UCIGAO	GaCl ₂ N ₂ S ₂	Dichloro-bis(4-methylpyridyl)-(dimethylthiocarbamato-S,S')-gallium(iii)	Xing Zhou, M.L. Breen, S.A. Duraj, A.F. Hepp (1999) Main Group Metal Chemistry, 22, 35.
UFOPOV	GaN ₃ O ₃	(2,4-Di-t-butyl-6-((2-((3,5-di-t-butyl-2-oxyphenyl)(2-((3,5-di-t-butyl-2-oxyphenyl)(3,5-dimethoxyphenyl)amino)-3,5-dimethoxyphenyl)amino)-3,5-dimethoxyphenyl)imino)-1-oxycyclohexa-2,4-dienyl radical-N,N',N'',O,O',O'')-gallium(iii) diethyl ether solvate	P.Chaudhuri, E.Bill, R.Wagner, U.Pieper, B.Biswas, T.Weyhermuller, Inorg.Chem. (2008), 47, 5549
UHOQIR	GaN ₄ O ₂	(1,12-bis(2-oxy-5-methoxybenzyl)-1,5,8,12-tetraazadodecane)-gallium(iii) hexafluorophosphate	J.A. Ocheskey, V.R. Polyakov, S.E. Harprite, A. Oksman,D.E. Goldberg, D. Piwnica-Worms, V. Sharma (2003) J. Inorg. Biochem., 93, 265.
UJEYIR	GaO ₆	tetrakis(4,5:4',5'-bis(Ethylenedithio)tetrathiafulvalene) 18-crown-6 bis(tris(oxalato-O,O')-gallium) hexahydrate	M.B.Hursthouse, M.E.Light, S.S.Turner (2003) Private Communication.
UNAJAU	GaN ₄ O ₂	(μ 2-Hydroxo)-bis(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)-aqua-digallium(iii) perchlorate	P.G. Parzuchowski, J.W. Kampf, E. Rozniecka, Y. Kondratenko, E. Malinowska, M.E. Meyerhoff (2003) Inorg. Chim. Acta, 355, 302.
UVEWUO	GaO ₆	catena-((μ 4-4-Carboxybenzene-1,2-dicarboxylato)-tetrakis(μ 2-hydroxo)-di-gallium)	R. Hajjar, C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Ferey, I. Margiolaki, G. Fink, C. Morais, F. Taulelle (2011) Chem. Mater., 23, 39
UVEXAV	GaO ₆	catena-((μ 8-Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato)-octakis(μ 2-hydroxo)-tetra-gallium dihydrate)	R. Hajjar, C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Ferey, I. Margiolaki, G. Fink, C. Morais, F. Taulelle (2011) Chem. Mater., 23, 39
VALNOL	GaN ₃ O ₃	(1-(3,5-Dimethyl-2-hydroxybenzyl)-4,7-bis(3,5-dimethylbenzyl-2-oxy)-1,4,7-triazacyclononane-O,O',O'',N,N',N'')-gallium(iii) perchlorate methanol solvate	D.A. Moore, P.E. Fanwick, M.J. Welch (1989) Inorg. Chem., 28, 1504.
VAMNIH	GaO ₆	hexakis(dimethylsulfoxide)-gallium(iii) triiodide	A. Molla-Abbassi, M. Skripkin, M. Kritikos, I. Persson, J. Mink, M. Sandstrom (2003) Dalton Trans., 1746.
VEMRUB	GaO ₆	tetrakis(μ 4-2,8,14,20-Tetra-n-pentyl-4,5,6,10,11,12-hexaoxy-16,17,18,22,23,24-hexahydroxycalix(4)arene)-bis(μ 4-2,8,14,20-tetra-n-pentyl-4,5,6,16,17,18-hexaoxy-10,11,12,22,23,24-hexahydroxycalix(4)arene)-tetracos-aqua-dodeca-gallium(iii) acetone clathrate hydrate	R.M. McKinlay, P.K. Thallapally, J.L. Atwood (2006) Chem. Commun., 2956.
VEMSAI	GaO ₆	tetrakis(μ 4-2,8,14,20-Tetra-n-pentyl-4,5,6,10,11,12-hexaoxy-16,17,18,22,23,24-hexahydroxycalix(4)arene)-bis(μ 4-2,8,14,20-tetra-n-pentyl-4,5,6,16,17,18-hexaoxy-10,11,12,22,23,24-hexahydroxycalix(4)arene)-tetracos-aqua-dodeca-gallium(iii) acetonitrile clathrate hydrate	R.M. McKinlay, P.K. Thallapally, J.L. Atwood (2006) Chem. Commun., 2956.
VENDEZ	GaN ₆	bis(bis(4-methyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl)amido)-gallium(iii) hexafluorophosphate dichloromethane solvate	B.J.Liddle, S.Wanniarachchi, J.S.Hewage, S. V. Lindeman, B. Bennett, J.R.Gardinier (2012) Inorg. Chem., 51, 12720
VENDID	GaN ₆	bis(bis(4-methyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl)amido)-gallium(iii) (bis(4-	B.J.Liddle, S.Wanniarachchi, J.S.Hewage, S. V.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		methyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl)amido)-(bis(4-methyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl)amido radical)-gallium(iii) tris(hexafluorophosphate) dichloromethane toluene solvate hydrate	Lindeman, B. Bennett, J.R.Gardinier (2012) Inorg. Chem., 51, 12720
VENDOJ	GaN ₆	bis(bis(4-methyl-2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl)amido radical)-gallium(iii) bis(hexafluorophosphate) hexachloroantimonate dichloromethane toluene solvate	B.J.Liddle, S.Wanniarachchi, J.S.Hewage, S. V. Lindeman, B. Bennett, J.R.Gardinier (2012) Inorg. Chem., 51, 12720
VEXQOF	GaF ₂ O ₄	Di-n-propylammonium octakis(μ ₂ -fluoro)-hexadecakis(μ ₂ -pivalato-O,O')-octa-gallium(iii)	E.C. Sanudo, C.A. Muryn, M.A. Halliwell, G.A. Timco, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny (2007) Chem. Commun., 801
VIJQUC	GaN ₂ O ₄	(Acetylacetonato)-(2,2'-(propane-1,3-diylbis(nitrilomethylidene))bis(4-methylphenoxy))-gallium	S.Tella, V.Bekiari, V.G.Kessler, G.S. Papaefstathiou (2013) Polyhedron, 64, 77
VIJRAJ	GaN ₂ O ₄	(Acetylacetonato)-(2,2'-(propane-1,3-diylbis(nitrilomethylidene))bis(4-nitrophenoxy))-gallium	S.Tella, V.Bekiari, V.G.Kessler, G.S. Papaefstathiou (2013) Polyhedron, 64, 77
VIJREN	GaN ₂ O ₄	(Acetylacetonato)-(2,2'-(propane-1,3-diylbis(nitrilomethylidene))bis(4-bromophenoxy))-gallium	S.Tella, V.Bekiari, V.G.Kessler, G.S. Papaefstathiou (2013) Polyhedron, 64, 77
VIJRIR	GaN ₂ O ₄	(Acetylacetonato)-(2,2'-(propane-1,3-diylbis(nitrilomethylidene))bis(4-chlorophenoxy))-gallium	S.Tella, V.Bekiari, V.G.Kessler, G.S. Papaefstathiou (2013) Polyhedron, 64, 77
VIJROX	GaN ₂ O ₄	(Acetylacetonato)-(2,2'-(propane-1,3-diylbis(nitrilomethylidene))diphenoxy)- gallium hemihydrate	S.Tella, V.Bekiari, V.G.Kessler, G.S. Papaefstathiou (2013) Polyhedron, 64, 77
VIRBAZ	GaO ₆	tris(3-Hydroxy-2-methyl-1-p-tolyl-4-pyridonato-O,O')-gallium(iii) hydrate	Zaihui Zhang, S.J. Rettig, C. Orvig (1991) Inorg. Chem., 30, 509.
VIYZUY	GaN ₃ O ₃	tris(8-Oxyquinoline-O,N)-gallium methanol solvate	H. Schmidbaur, J. Lettenbauer, D.L. Wilkinson, G. Muller, O. Kumberger (1991) Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 46, 901.
VOCPUA	GaO ₆	catena-[(μ ₂ -Dihydrogen ((pyridin-2-ylammonio)methylene) diphosphonato)-(μ ₂ -hydrogen ((pyridin-2-ylammonio)methylene) diphosphonato)-gallium(iii)]	Xiaomin Hou, Lingling Tan (2013) Inorg. Chem. Commun., 37, 211
VOVBAJ	GaNO ₅	(μ ₃ -Oxo)-tris(bis(μ ₂ -benzoato-O,O)-(4-methylpyridine)-gallium) tetrachloro-gallium 4-methylpyridine	M.T. Andras, S.A. Duraj, A.F. Hepp, P.E. Fanwick, M.M. Bodnar (1992) J. Am. Chem. Soc., 114, 786.
WACYUU	GaN ₄ O ₂	(tris(5'-Bromo-2'-hydroxybenzylaminoethyl)amine-O,O',N,N'',N''',N''''))-gallium chloride chloroform solvate	Shuang Liu, S.J. Rettig, C. Orvig (1992) Inorg. Chem., 31, 5400.
WADKAN	GaN ₃ O ₃	tris(2-(2'-Hydroxyphenyl)-2-oxazolinato)-gallium(iii) methanol solvate	H.R. Hoveyda, V. Karunaratne, S.J. Rettig, C. Orvig (1992) Inorg. Chem., 31, 5408.
WADKOB	GaN ₃ O ₃	tris(2-(2'-Hydroxy-3'-allylphenyl)-2-oxazolinato)-gallium(iii)	H.R. Hoveyda, V. Karunaratne, S.J. Rettig, C. Orvig (1992) Inorg. Chem., 31, 5408.
WASDID	GaO ₆	tris(Tetramethylammonium) tris(N,N''-bis((S)-a-methylbenzyl)-2,3-dihydroxyterephthalamide-O,O')-gallium methanol solvate	T.B. Karpishin, T.D.P. Stack, K.N. Raymond (1993) J. Am. Chem. Soc., 115, 6115.
WEZWOO	GaO ₆	catena-(tris(μ ₂ -Formato)-gallium(iii) carbon dioxide formic acid clathratehydrate)	Yun-Qi Tian, Yu-Ming Zhao, Hai-Jun Xu, Cheng-Yu Chi(2007) Inorg. Chem., 46, 1612
WIHXUI	GaClN ₅	Chloro(N,N,N'-tris((pyridin-2-yl)methyl)ethane-1,2-diamine)gallium dichloride acetonitrile solvate trihydrate	Wenchan Jiang, J.D.Gorden, C.R.Goldsmith (2013) Inorg. Chem., 52, 5814
WIHYET	GaCl ₂ N ₄	(N,N'-bis((pyridin-2-yl)methyl)ethane-1,2-diamine)(dichloro)gallium chloride trihydrate	Wenchan Jiang, J.D.Gorden, C.R.Goldsmith (2013) Inorg. Chem., 52, 5814
WIJTOY	GaO ₆	catena-(bis((R)-2-Methylpiperidinium) bis(μ ₄ -phosphato)-bis(μ ₃ -phosphato)-(μ ₂ -oxalato)-bis(dihydrogen phosphato)-tetra-gallium(iii)dihydrate)	Kwang-Hwa Lii, Ching-Yeh Chen (2000) Inorg. Chem., 39, 3374
WOXVOW	GaN ₄ O ₂	(2,2'-(((2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)ethyl)imino)bis(ethane-2,1-diyl(imino) methylene))diphenolato)-gallium perchlorate chloroform solvate	F.Silva, M.P.C.Campello, L.Gano, C.Fernandes, I.C.Santos, I.Santos, J.R.Ascenso, M.Joaõ Ferreira, A.Paulo (2015) Dalton Trans., 44, 3342
WOXVUC	GaN ₄ O ₂	(2,2'-((7-(2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)ethyl)-2-oxa-4,7,10-triazaundec-10-ene-3,11-diyl)diphenolato)-gallium perchlorate	F.Silva, M.P.C.Campello, L.Gano, C.Fernandes, I.C.Santos, I.Santos, J.R.Ascenso, M.Joaõ Ferreira,

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		methanol solvate	A.Paulo (2015) Dalton Trans., 44, 3342
WOXWAI	GaN ₄ O ₂	(2,2'-(((2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)ethyl)imino)bis(ethane-2,1-diyl(imino) methylene))diphenolato)-gallium perchlorate methanol solvate	F.Silva, M.P.C.Campello, L.Gano, C.Fernandes, I.C.Santos, I.Santos, J.R.Ascenso, M.Joaõ Ferreira, A.Paulo (2015) Dalton Trans., 44, 3342
WOXWEN	GaN ₄ O ₂	(2,2'-(((pyridin-2-yl)methyl)imino)bis(ethane-2,1-diyl(imino)methylene)) diphenolato) gallium perchlorate	F.Silva, M.P.C.Campello, L.Gano, C.Fernandes, I.C.Santos, I.Santos, J.R.Ascenso, M.Joaõ Ferreira, A.Paulo (2015) Dalton Trans., 44, 3342
WUCFOP	GaN ₂ O ₄	Ammonium ethylenediaminetetracetato-gallium(iii) dihydrate	Woo-Sik Jung, Young Keun Chung, Dong Mok Shin, Sun-Deuk Kim (2002) Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 1263.
WUGCIK	GaN ₄ S ₂	bis(2-Acetylpyridine N,N-dimethylthiosemicarbazono)-gallium(iii) tetrachloro-gallium	V.B. Arion, M. Jakupec, M. Galanski, P. Unfried, B.K. Keppler (2002) J. Inorg. Biochem., 91, 298.
XANYUH	GaO ₃ S ₃	tris(Thiomaltolato-O,S)-gallium	V. Monga, B.O. Patrick, C. Orvig (2005) Inorg. Chem., 44, 2666.
XEDBOZ	GaO ₆	catena-((μ2-DL-tartrato)-(μ2-hydroxido)-gallium(iii) monohydrate)	Xiaojing Liu, Ruijing Tian, Cailing Zhang, Xia Zhi, Qinhe Pan (2012) Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online, 68, m989
XEJRAG	GaN ₄ O ₂	bis(4,6-Dichloro-2-(2-pyridylmethylaminomethyl)phenolato-N,N',O)-gallium(iii) perchlorate methanol solvate	R. Shakya, Fangyu Peng, Jianguo Liu, M.J. Heeg, C.N. Verani (2006) Inorg. Chem., 45, 6263.
XEJREK	GaN ₄ O ₂	bis(6-Methoxy-2-(2-pyridylmethylaminomethyl)phenolato-N,N',O)-gallium(iii) perchlorate	R. Shakya, Fangyu Peng, Jianguo Liu, M.J. Heeg, C.N. Verani (2006) Inorg. Chem., 45, 6263.
XENPAJ	GaN ₃ O ₃	(N-(1,4-bis(carboxymethyl)-6-methyl-1,4-diazepan-6-yl)-Nmethylglycinato)-gallium hemihydrate	B.P.Waldron, D.Parker, C.Burchardt, D.S.Yufit, M.Zimny, F.Roesch (2013) Chem.Commun., 49, 579
XENPEN	GaN ₃ O ₃	(N-(1,4-bis(1-carboxyethyl)-6-methyl-1,4-diazepan-6-yl)alaninato)-gallium monohydrate	B.P.Waldron, D.Parker, C.Burchardt, D.S.Yufit, M.Zimny, F.Roesch (2013) Chem.Commun., 49, 579
XENPIR	GaN ₃ O ₃	(N-(1,4-bis(carboxymethyl)-6-phenyl-1,4-diazepan-6-yl)glycinato)-gallium	B.P.Waldron, D.Parker, C.Burchardt, D.S.Yufit, M.Zimny, F.Roesch (2013) Chem.Commun., 49, 579
XERDAA	GaSe ₆	bis(hydrogen tris(2-seleno-1-mesityl-3-imidazolyl)borato-Se,Se',Se'')-gallium tetrachloro-gallium acetonitrile solvate	M. Minoura, V.K. Landry, J.G. Melnick, Keliang Pang, L. Marchio, G. Parkin (2006) Chem. Commun., 3990.
XEVCIIM	GaO ₆	hexakis(2,5-bis(1,3-Dithiolan-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene) tris(3,4,5-trioxocyclopentene-1,2-diolato)-gallium dichloromethane solvate	L.Pilia, E.Sessini, F.Artizzu, M.Yamashita, A.Serpe, K.Kubo, H.Ito, H.Tanaka, S.Kuroda, J.Yamada, P.Deplano, C.J. Gomez-Garcia, M.L.Mercuri (2013) Inorg. Chem., 52, 423
XEYVOM	GaO ₆	Potassium pentakis(N-methyl-3-(N-methylazacyclopentan-2-yl)pyridinium)tris(μ2-N,N'-bis(2,3-dihydroxybenzoyl)-1,4-phenylenediamine)-digallium methanol solvate hydrate	R.M. Yeh, M. Ziegler, D.W. Johnson, A.J. Terpin, K.N. Raymond (2001) Inorg. Chem., 40, 2216.
XIDVUB	GaCl ₂ N ₄	trans-Dichloro-tetrakis(pyrazole)-gallium(iii) chloride	S. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur (2002) Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 57,183.
XIDWAI	GaCl ₂ N ₄	trans-Dichloro-tetrakis(pyrazole)-gallium(iii) tetrachloro-gallate	S. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur (2002) Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 57,183.
XIJHED	GaS ₆	tris(Morpholinodithiocarbamato)-gallium(iii) dichloromethane solvate	D.P. Dutta, V.K. Jain, A. Knoedler, W. Kaim (2002) Polyhedron, 21, 239.
XIQWUP	GaS ₆	tris(N,N-Dimethyldithiocarbamato-S,S')-gallium(iii) dichloromethane solvate	P.C. Andrews, S.M. Lawrence, C.L. Raston, B.W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A.H. White (2000) Inorg. Chim. Acta, 300, 56.
XIQXAW	GaS ₆	tris(N,N-Diethyldithiocarbamato-S,S')-gallium(iii) chloroform solvate	P.C. Andrews, S.M. Lawrence, C.L. Raston, B.W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A.H. White (2000) Inorg. Chim. Acta, 300, 56.
XIQXIE	GaS ₆	tris(N,N-Dibenzylthiocarbamato-S,S')-gallium(iii)	P.C. Andrews, S.M. Lawrence, C.L. Raston, B.W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A.H. White (2000) Inorg. Chim. Acta, 300, 56.
XITZIK	GaO ₆	catena-[bis(1,3-bis(4-Pyridinio)propane) bis(μ5-phosphato)-	Ya-Ching Yang, Sue-Lein Wang, J.Am.Chem.Soc.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

		hexakis(μ 4-phosphato)-tetrakis(μ 2-hydroxo)-(μ 2-hydrogen phosphato-O,O')-bis(μ 2-oxalato-O,O',O'',O''')-deca-gallium trihydrate]	(2008), 130, 1146
XIZLOH	GaN ₃ O ₃	Ammonium bis(hydroxonium) tris(μ 2-1,3-bis(8-hydroxyquinolin-7-yl)-2-methylene-propane)-di-gallium(iii) trinitrate	M. Albrecht, O. Blau, R. Frohlich (2002) Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 99, 4867.
XIZLUN	GaN ₃ O ₃	bis(Hydroxonium) potassium tris(μ 2-1,3-bis(8-hydroxyquinolin-7-yl)-2-methylene-propane)-di-gallium(iii) trinitrate	M. Albrecht, O. Blau, R. Frohlich (2002) Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 99, 4867.
XIZMAU	GaN ₃ O ₃	Cesium bis(hydroxonium) tris(μ 2-1,3-bis(8-hydroxyquinolin-7-yl)-2-methylene-propane)-di-gallium(iii) trinitrate	M. Albrecht, O. Blau, R. Frohlich (2002) Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 99, 4867.
XOKZEC	GaN ₆	catena-(tris(Ethylenediamine)-gallium hepta-tellurium-tri-indium)	Zhen Chen, Jing Li, D.M.Proserpio, Zi-Xiang Huang (2000) Huaxue Xuebao (Chin.)(Acta Chim. Sinica), 58, 835.
XUWVEQ	GaF ₂ O ₄	catena-((μ 6-Ethylenediphosphonato)-trans-bis(μ 2-fluoro)-diaqua-digalliummonohydrate)	M.P. Attfield, H.G. Harvey (2001) Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 658, 31
YAJGEV	GaO ₆	tris(1-Ethyl-2-methyl-3-hydroxy-4-pyridinone)-gallium(iii) trihydrate	Gaoyi Xiao, D. van der Helm, R.C. Hider, P.S. Dobbin (1992) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3265.
YAKMOM	GaN ₄ O ₂	(5,10,15,20-Tetraphenyl-porphyrinato)-bis(tetrahydrofuran)-gallium (μ 2-cis-1,2-dicyanoethylenedithiolato)-(cis-1,2-dicyanoethylenedithiolato)-copper(ii)-(5,10,15,20-tetraphenyl-porphyrinato)-tetrahydrofuran-iron(iii)tetrahydrofuran solvate	B.R. Serr, C.E.L. Headford, O.P. Anderson, C.M. Elliott, K. Spartalian, V.E. Fainzilberg, W.E. Hatfield, B.R. Rohrs, S.S. Eaton, G.R. Eaton (1992) Inorg. Chem., 31, 5450.
YAXTIA	GaO ₆	tris(Tropolonato)-gallium(iii)	F. Nepveu, F. Jasanada, L. Walz (1993) Inorg. Chim. Acta, 211, 141.
YAYJIR	GaO ₆	tris(2,4-Pentanedionato-O,O')-gallium trans-1,2-dichloroethene	L. Pang, M.A. Whitehead, E.A.C. Lucken (1993) Inorg. Chim. Acta, 203, 239.
YICLUR	GaN ₄ O ₂	(bis(4,6-Dimethoxysalicylaldiminato)-N,N'-bis(2,2-dimethyl-3-aminopropyl)ethylenediamine)-gallium(iii) iodide monohydrate	B.W. Tsang, C.J. Mathias, P.E. Fanwick, M.A. Green (1994) J. Med. Chem., 37, 4400.
YIKJIL	GaN ₄ O ₂	(1,10-bis(5-Bromo-2-hydroxybenzyl)-1,4,7,10-tetra-azadecane-N,N',N'',N''',O,O')-gallium perchlorate dimethylsulfoxide	E. Wong, Shuang Liu, T. Lügger, F.E. Hahn, C. Orvig (1995) Inorg. Chem., 34, 93.
YINRIW01	GaN ₃ O ₃	tris(8-Quinolinolato)-gallium(iii) ethanol solvate	L. Pech, Yu. Bankovsky, V. Bel'sky, E. Silina, J. Ashaks, A. Sturis (2000) Latv. Khim. Z. (Latvian J. Chem.), 3-3.
YOTYAJ	GaNO ₃	catena-[(m-pyridine-2,4,6-tricarboxylato)-diaqua-gallium]	M.T. Wharmby, M. Snoyek, T. Rhauderwiek, K. Ritter, N. Stock (2014) Cryst. Growth Des., 14, 5310
YUSHAV	GaN ₃ O ₃	cis-1,3,5-tris(Salicylamino)cyclohexane-gallium(iii) hydrate	J.E. Bollinger, J.T. Mague, C.J. O'Connor, W.A. Banks, D.M. Roundhill (1995) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1677.
YUSQAF	GaO ₆	catena-(tetrakis(μ 6-Propane-1,3-diphosphonato)-bis(μ 2-hydroxo)-hexagallium)	M. P. Attfield, Zhanhui Yuan, H. G. Harvey, W. Clegg (2010) Inorg.Chem., 49, 2656
YUSQEJ	GaNO ₃	catena-(tris(μ 6-Pentane-1,5-diphosphonato)-bis(pyridine-N)-tetra-gallium)	M. P. Attfield, Zhanhui Yuan, H. G. Harvey, W. Clegg (2010) Inorg. Chem., 49, 2656
YUSQIN	GaO ₆	catena-(bis(μ 5-Hydrogen decane-1,10-diphosphonato)-di-gallium)	M. P. Attfield, Zhanhui Yuan, H. G. Harvey, W. Clegg (2010) Inorg.Chem., 49, 2656
YUWHOO	GaN ₆	catena-(pentakis(μ 2-Imidazolato)-(imidazolato-N3)-(imidazole-N3)-digallium(iii))	A. Zurawski, F. Hintze, K. Muller-Buschbaum (2010) Z. Anorg. Allg. Chem., 636, 1333
ZACPAU	GaN ₄ O ₂	(N,N'-bis(5-Chloro-2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine)-gallium perchlorate	E. Wong, Shuang Liu, S.J. Rettig, C. Orvig (1995) Inorg. Chem., 34, 3057.
ZASXOG	GaN ₂ O ₄	Potassium bis(iminodiacetato-N,O,O')-gallium(iii) trihydrate	S.P.Petrosyants, M.A.Malyarik, A.B.Ilyukhin (1995) Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.), 40,765
ZAVNER	GaN ₆	tris(μ 2-4,4'-(propane-2,2'-diyl)-bis(2-((phenyl)(2H-pyrrol-2-ylidene)methyl)pyrrolato))-di-gallium(iii) unknown solvate	Zhan Zhang, Yakun Chen, D.Dolphin (2012) Dalton Trans., 41, 4751
ZAWLIS	GaN ₃ S ₃	tris(Pyridine-2-thiolato)-gallium(iii)	D.J. Rose, Yuan Da Chang, Qin Chen, P.B. Kettler, J. Zubieta (1995) Inorg. Chem., 34, 3973.
ZAWLOY	GaN ₂ O ₂ S ₂	bis(μ 2-Ethoxo)-bis(pyridine-2-thiolato)-gallium(iii)	D.J. Rose, Yuan Da Chang, Qin Chen, P.B. Kettler, J.

Apéndice 4 – Referencias bibliográficas de las estructuras recogidas en la revisión estructural de Ga(III)

			Zubieta (1995) Inorg. Chem., 34, 3973.
ZAWNEQ	GaO ₆	bis(1,3,5-Trideoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)-cis-inositol)-gallium(iii) trichloride pentadecahydrate	K. Hegetschweiler, T. Kradofer, V. Gramlich, R.D. Hancock (1995) Chem. - Eur. J., 1, 74.
ZEGNEG	GaO ₆	(18-crown-6)-gallium tetrakis(tris(trifluoromethyl)methoxy)-aluminium fluorobenzene solvate	A.Higelin, C.Haber, S.Meier, I.Krossing (2012) Dalton Trans., 41,12011
ZOCQUD	GaO ₆	Dibarium bis(μ ₂ -pentadehydro-b-D-mannose)-di-gallium tridecahydrate	J. Burger, C. Gack, P. Klufers (1995) Angew. Chem., Int. Ed., 34, 2647.
ZOJXUR	GaN ₂ O ₄	bis((μ ₂ -Hydroxo)-bis(quinaldic acid-O,N)-gallium) pyridine solvate	Wei Li, M.M. Olmstead, D. Miggins, R.H. Fish (1996) Inorg. Chem., 35, 51.
ZOTQAA	GaN ₄ O ₂	(1,12-bis(2-Hydroxy-5-bromobenzyl)-1,5,8,12-tetrazadodecane)-gallium perchlorate	E. Wong, P. Caravan, Shuang Liu, S.J. Rettig, C. Orvig (1996) Inorg. Chem., 35, 715.

