

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



*Química de coordinación de iones metálicos en
estado de oxidación II derivados de α -
hidroxicarboxilatos*

SUSANA BALBOA BENAVENTE
Santiago de Compostela, Julio de 2007

Memoria para optar al Grado
de Doctor por la Universidad de
Santiago de Compostela, que
presenta la Graduada en
Química **Susana Balboa
Benavente**



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

HACE CONSTAR:

Que el presente trabajo de investigación titulado *Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de α -hidroxicarboxilatos* fue realizado bajo mi dirección por la Graduada en Química Doña. SUSANA BALBOA BENAVENTE en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, y autorizo su presentación como Tesis doctoral para la obtención del Grado de Doctor por parte de la interesada.

Santiago de Compostela, 20 de julio de 2007

Susana Balboa Benavente

Alfonso Castiñeiras Campos

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que de alguna manera han colaborado en la realización de este Trabajo:

Al Prof. Dr. Alfonso Castiñeiras por la dirección de la investigación.

A los Profs. Dres. J. García Monteagudo, Rosa Carballo, J. Borrás y J. Nicolás.

A todos los compañeros y profesores del Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago, especialmente a las Profs. Dras. Elena Bermejo y María del Carmen Gómez, y a Isabel, Lourdes, Mamen y Raúl.

A la Red de Infraestructuras de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Tecnológico de la USC, y a su personal.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca FPI.

Quiero concluir agradeciendo profundamente su apoyo constante, generosidad y entrega, a las personas que han hecho esto posible:

A mis padres, Julio y Carmela, y a mis hermanas, Beatriz, Isabel y Carmen.

A Gonzalo.

A mis abuelos, a mis tíos y demás familia.

A Chiqui, Diego y Roberto.

A mi familia

A Gonzalo

Índice

Abreviaturas	15
I. INTRODUCCIÓN	17
1. Ácidos α-hidroxicarboxílicos.....	22
1.1. Aspectos generales.....	22
1.2. Ligandos α -hidroxicarboxilato.....	23
1.2.1. Comportamiento como ligandos	23
1.2.2. Aplicaciones de complejos metálicos con ligandos α -hidroxicarboxilato.....	25
1.3. Oxidación de ácidos α -hidroxicarboxílicos	27
2. Ligandos α,α'-diimina: 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina	30
2.1. Características generales de los ligandos.....	30
2.2. Interacción de los complejos metálicos con el ADN	32
2.2.1. Intercalación.....	32
2.2.2. Escisión de la cadena de ADN.....	33
3. Características de los metales: cobre y paladio.....	35
3.1. Cobre.....	35
3.1.1. Introducción	35
3.1.2. Química de coordinación de los estados Cu(I) y Cu(II).....	35
3.1.3. Importancia biológica del cobre.....	38
3.2. Paladio	42
3.2.1. Introducción	42
3.2.2. Química del paladio y sus similitudes con el platino	43
3.2.3. Algunas propiedades de interés de los complejos de paladio.....	44
4. Complejos mixtos de α-hidroxicarboxilatos y diiminas.....	52
Bibliografía	54
II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	63
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	67
1. Reactivos y disolventes	69
1.1. Reactivos de síntesis	69
1.2. Disolventes	69
2. Síntesis de los complejos.....	70
2.1. Complejos de cobre	70
2.1.1. Derivados del ácido glicólico.....	70
2.1.2. Derivados del ácido láctico	76
2.1.3. Derivados del ácido mandélico	79

2.1.4. Derivados de los ácidos glicólico y láctico	82
2.1.5. Otros complejos de cobre.....	82
2.2. Complejos de paladio.....	86
2.2.1. Intermedios de reacción	86
2.2.2. Complejos con ácidos α -hidroxicarboxílicos	87
2.2.3. Complejos obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos	89
3. Métodos experimentales de estudio	90
3.1. Análisis químico	90
3.2. Determinación de los puntos de fusión	90
3.3. Medidas de solubilidad	90
3.4. Espectrometría de masas.....	90
3.5. Espectroscopia electrónica.....	90
3.6. Espectroscopia infrarroja	90
3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	91
3.8. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica.....	91
3.9. Susceptibilidades magnéticas	91
3.10. Análisis termogravimétrico.....	92
3.11. Voltametría cíclica.....	92
3.12. Electroforesis en gel de agarosa.....	93
3.12.1. Procedimiento general para determinar la actividad nucleasa	93
3.13. Efecto citotóxico	94
3.13.1. Procedimiento experimental	94
3.14. Preparación de las disoluciones	95
3.15. Difracción de rayos X.....	96
Bibliografía	116
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	119
1. Análisis elemental y propiedades físicas	121
1.1. Complejos de cobre	121
1.2. Complejos de paladio.....	123
2. Espectrometría de masas.....	124
3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	126
3.1. Espectros de RMN- ^1H	128
3.1.1. Complejos con ligandos α -hidroxicarboxilato	128
3.1.2. Otros complejos obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos	129
3.2. Espectros de RMN- ^{13}C	130
3.2.1. Complejos con ligandos α -hidroxicarboxilato	130
4. Análisis estructural por difracción de rayos X.....	132
4.1. Complejos de cobre	132

4.1.1. α -Hidroxicarboxilatos de cobre(II)	132
4.1.2. Complejos mixtos de cobre(II).....	142
4.1.3. Otros complejos de cobre.....	209
4.2. Complejos de paladio.....	235
4.2.1. Complejos mixtos de paladio(II) con ácidos α -hidroxicarboxílicos.....	235
4.2.2. Otros complejos de paladio(II).....	241
5. Espectroscopia infrarroja	246
5.1. Ácidos α -hidroxicarboxílicos.....	246
5.2. α -Hidroxicarboxilatos metálicos.....	247
5.3. Complejos mixtos de α -hidroxicarboxilatos y diiminas	249
5.4. Complejos obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos	253
6. Propiedades de los complejos metálicos mixtos	254
6.1. Comportamiento térmico	254
6.2. Propiedades electrónicas.....	257
6.2.1. Espectroscopia electrónica.....	257
6.2.1.1. Complejos de cobre(II)	257
6.2.1.2. Complejos de paladio(II)	260
6.2.2. Propiedades magnéticas	262
6.2.2.1. Medidas de momentos magnéticos a temperatura ambiente	264
6.2.2.2. Variación de las propiedades magnéticas con la temperatura	265
6.2.3. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica	270
6.3. Voltametría cíclica.....	273
6.4. Actividad biológica.....	289
6.4.1. Actividad nucleasa.....	289
6.4.1.1. Fundamento del proceso electroforético	289
6.4.1.2. Procedimiento experimental	290
6.4.1.3. Resultados.....	291
6.4.2. Citotoxicidad.....	294
6.4.2.1. Procedimiento experimental	295
6.4.2.2. Resultados.....	296
7. Reactividad	302
7.1. Reacciones de los ácidos α -hidroxicarboxílicos	302
7.1.1. Oxidación.....	303
7.1.2. Descarboxilación oxidativa.....	304
7.2. Activación C-H de acetona por complejos metálicos	307
Bibliografía	309
V. CONCLUSIONES.....	317
ANEXO	

A

a: ancha
acac: acetilacetato
asim: asimétrico

B

bipy: 2,2'-bipiridina
Bz: benzaldehído
Bza: benzoato

C

Cg: centroide
col.: colaboradores
Cys: cisteína

D

d: doblete (RMN); débil (IR)
2,9-dmp: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina
5,6-dmp: 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina
DMSO: dimetilsulfóxido

E

EM: espectrometría de masas
EtOH: etanol

F

f: fuerte

G

GLYO: glicolato bidesprotonado

H

h: hombro
HBza: ácido benzoico
HET: 2-hidroxietanotiolato
H₂GLYO: ácido glicólico
HGLYO: glicolato
H₂L: ácido α -hidroxicarboxílico
HL: α -hidroxicarboxilato
H₂LACO: ácido láctico
HLACO: lactato
H₂MANO: ácido mandélico
HMANO: mandelato
Hphglyo: ácido fenilglioxílico

I

I: insoluble
IR: infrarrojo
IR-FT: Infrarrojo-Transformada de Fourier

L

L: α -hidroxicarboxilato bidesprotonado
LACO: lactato bidesprotonado

M

m: multiplete (RMN); media (IR)
MANO: mandelato bidesprotonado
mf: muy fuerte
NN: ligando aminoaromático

O

OAc: acetato
ox: oxalato

P

P.f.: punto de fusión
phen: 1,10-fenantrolina
phglyo: fenilglioxilato
PS: parcialmente soluble

R

RMN: resonancia magnética nuclear
RPE: resonancia paramagnética electrónica

S

s: singlete
S: soluble
sa: señal ancha
sim: simétrico

T

t: triplete
T.a.: temperatura ambiente
TG: termogravimétrico
Tyr: tirosina

U

UV: ultravioleta
UV-Vis: ultravioleta-visible
UV-Vis-NIR: ultravioleta-visible-infrarrojo cercano

I. INTRODUCCIÓN

El objeto de la química es muy amplio y abarca prácticamente todos los aspectos del comportamiento de los átomos y de las moléculas, desde la creación de los elementos en las estrellas hasta las complicadas moléculas de la vida. Sin embargo, *Química* es algo más que investigar sobre el Universo a nivel molecular: su misión principal (algo diferente a la de otras disciplinas científicas) es sintetizar nuevas formas de la materia, muchas de las cuales son de gran utilidad, como por ejemplo, los fármacos.

En el campo de la química puede decirse que los metales son esenciales. Constituyen más de la mitad de los elementos de la Tabla Periódica y su función es primordial en nuestra existencia, dado que juegan un papel fundamental en la química biológica y medioambiental, desarrollando su influencia desde la captación de luz y fijación de nitrógeno en las plantas, al control de los sistemas respiratorio y muscular de los mamíferos. Los iones metálicos también juegan un papel dominante en el desarrollo económico de nuestra sociedad y, de hecho, están implicados, por ejemplo, en la producción de productos químicos corrientes tales como metanol y ácido acético, en la formación de polímeros y plásticos, en el craqueo, la reforma y la limpieza de combustibles fósiles, en la conversión de energía solar, en la fabricación de pigmentos y pinturas, en la construcción de aparatos optoelectrónicos y electromagnéticos avanzados, etc.

Para entender cómo los iones metálicos influyen en su entorno y como éste influye en sus propias propiedades, se requiere la comprensión de la moderna química de coordinación, un campo de estudio que encuentra sus raíces en las investigaciones de químicos como Werner, quien, a finales del siglo diecinueve, se dedicó a explorar el color intenso de los complejos de cobalto. Desde ese modesto comienzo, se ha llegado ahora a una edad en la que se pueden desenredar los misterios del papel de los iones metálicos en biología y diseñar nuevos materiales y aparatos que compitan e incluso superen a aquellos implicados en la naturaleza.

En la naturaleza, los iones metálicos exhiben una marcada preferencia por su entorno y no es casual que los minerales y las gemas tengan una forma determinada. La coexistencia de Al^{3+} y Cr^{3+} en una red cristalina hexagonal compacta da lugar a los *rubís*, y la facilidad del hierro para combinarse con el oxígeno y el azufre da lugar a la magnetita y la piritita de hierro, respectivamente. También, el que los iones Mg^{2+} y Fe^{2+} puedan situarse en el interior de un ligando porfirina permite la captación de luz por las plantas y el consumo y liberación de oxígeno en los mamíferos de sangre caliente. Sin embargo, es a través de la comprensión del comportamiento de los iones metálicos en disolución, como se ha avanzado hasta el punto en que nos encontramos en la actualidad.

En muchos casos, un ion metálico sirve para provocar ciertas modificaciones de las moléculas orgánicas dentro de su esfera de coordinación. Estas transformaciones pueden ser estequiométricas o catalíticas y la función del ion metálico puede resumirse como sigue:

- a) Sirve como un punto de encuentro para la unión o reunión de substratos.
- b) Puede polarizar un substrato de manera que provoca un tipo inusual de reacción en él. Alternativamente, pero dentro del mismo contexto, puede enmascarar la reactividad usual del ligando orgánico.
- c) La conformación estable de un ligando orgánico puede cambiar a partir de la complejación con el metal.
- d) El centro metálico puede ser activo redox y así capaz de oxidar o reducir un ligando.
- e) El ligando puede influir en la energía orbital de los orbitales frontera del metal y producir cambios en sus estados de espín (propiedades magnéticas).

Consecuentemente, la influencia de los ligandos sobre el metal y del metal sobre los ligandos es simbiótica.

La moderna química de coordinación sólo tiene algo más de cien años y se remonta a la época de Alfred Werner y de sus estudios sobre los complejos de cobalto(II), que le han permitido definir los términos de *valencia primaria*, el estado de oxidación de un metal, y *valencia secundaria*, el número de coordinación del metal. A partir del número de isómeros de un compuesto con una fórmula dada, determinó que la geometría de coordinación para complejos hexacoordinados debe ser octaédrica y no plana como el benceno ni prismática trigonal. De igual modo, propuso que ciertos compuestos de platino(II) de fórmula tipo MA_2B_2 , donde A y B son ligandos NH_3 y Cl^- respectivamente, existen en dos entornos denominados formas **a** y **b**, descartando la posibilidad de que tales complejos fueran tetraédricos. La determinación de sus momentos dipolares reveló que uno de los isómeros tiene $\mu = 0$. Esto ha conducido al reconocimiento de que los complejos de Pt^{2+} son casi siempre plano-cuadrados y que los isómeros de PtA_2B_2 son sus formas *cis* y *trans*.

Desde esos modestos orígenes, se ha llegado a poder sintetizar y caracterizar nuevos complejos con notable rapidez. Una vez aprendidos los principios básicos, se ha podido avanzar con lógica en la síntesis y debe esperarse discutir nuevos o mejores procedimientos catalíticos. El mundo de la química de coordinación macromolecular o supramolecular se está abriendo cada vez más ante nuestros ojos, al igual que su uso para la construcción de nuevos materiales, polímeros y composites. En medicina, los complejos de coordinación de metales radioactivos encuentran utilidad en la proyección de imágenes de órganos específicos. En definitiva, un futuro prometedor para la industria de los iones metálicos está limitado sólo por la imaginación, tiempo y esfuerzo que dedicamos a este campo de temática científica.

La Memoria que se desarrolla a continuación se encuadra en el campo de la química de coordinación y pretende ser una aportación a las investigaciones que se vienen desarrollando en este campo y, si es posible, constituir un modesto avance en la línea del futuro que se augura.

1. ÁCIDOS α -HIDROXICARBOXÍLICOS

1.1. Aspectos generales

Los ácidos α -hidroxicarboxílicos son un grupo de compuestos orgánicos relevantes en diferentes áreas de la química, así como en otras ciencias, por su capacidad para actuar como ligandos^[1].

A nivel biológico, cabe señalar que algunos de estos ácidos se encuentran naturalmente como fitoquímicos en mohos, algas y plantas superiores, y como importantes agentes bioquímicos en animales. En particular, desempeñan funciones importantes en el ciclo de Krebs, en el catabolismo de los hidratos de carbono, en la síntesis de aminoácidos y en el metabolismo del vanadio y molibdeno^[2,3].

Además de su relevancia bioquímica, algunos derivados de estos ácidos se emplean habitualmente como componentes de una amplia variedad de formulaciones farmacéuticas, principalmente como agentes bacteriostáticos y bactericidas en aplicaciones para el tracto renal y la vesícula biliar, en oftalmología y en medicamentos espasmolíticos y antiinflamatorios^[4].

Las reacciones de los ácidos α -hidroxicarboxílicos y sus sales correspondientes con iones metálicos han sido objeto de numerosos estudios, como consecuencia de su importancia en sistemas biológicos, de su naturaleza polifuncional como ligandos y de las numerosas aplicaciones analíticas, industriales y médicas que presentan los complejos metálicos con ligandos α -hidroxicarboxilato^[2,5], algunas de las cuales se comentarán posteriormente.

En la Figura 1.1 se muestran las estructuras de algunos de los α -hidroxiácidos más comunes, y se indican, para los compuestos asimétricos naturales, los enantiómeros más frecuentes y su configuración absoluta.

Los ácidos α -hidroxicarboxílicos simples glicólico, láctico y mandélico, son importantes materiales biológicos. El ácido glicólico está implicado en las reacciones de fotosíntesis y el ácido láctico participa en diversas secuencias metabólicas^[2]. Por su parte, el ácido mandélico se encuentra presente como intermediario en algunas reacciones enzimáticas^[6] y está implicado en la biosíntesis de ácidos grasos cíclicos^[7].

En cuanto a los compuestos polifuncionales, los más conocidos son probablemente los ácidos tartárico, málico y cítrico, de gran importancia a nivel biológico debido fundamentalmente a la participación de los dos últimos en el ciclo de los ácidos

tricarboxílicos y a la relevancia del ácido tartárico por tratarse de un agente fitoquímico relativamente abundante. Asimismo, un grupo numeroso de ácidos multifuncionales lo constituyen los ácidos de los azúcares, entre los que se podrían incluir los ácidos tartárico y málico, estando implicado este tipo de compuestos en numerosos procesos biológicos. Tres importantes familias de estos ácidos las constituyen los ácidos aldónicos, urónicos y sacáricos, que son las formas oxidadas de las aldosas. Como ejemplo de este grupo, en la Figura 1.1 se incluyen los ácidos D-glucónico, D-glucurónico y D-glucárico, siendo todos ellos formas oxidadas de la D-glucosa^[2].

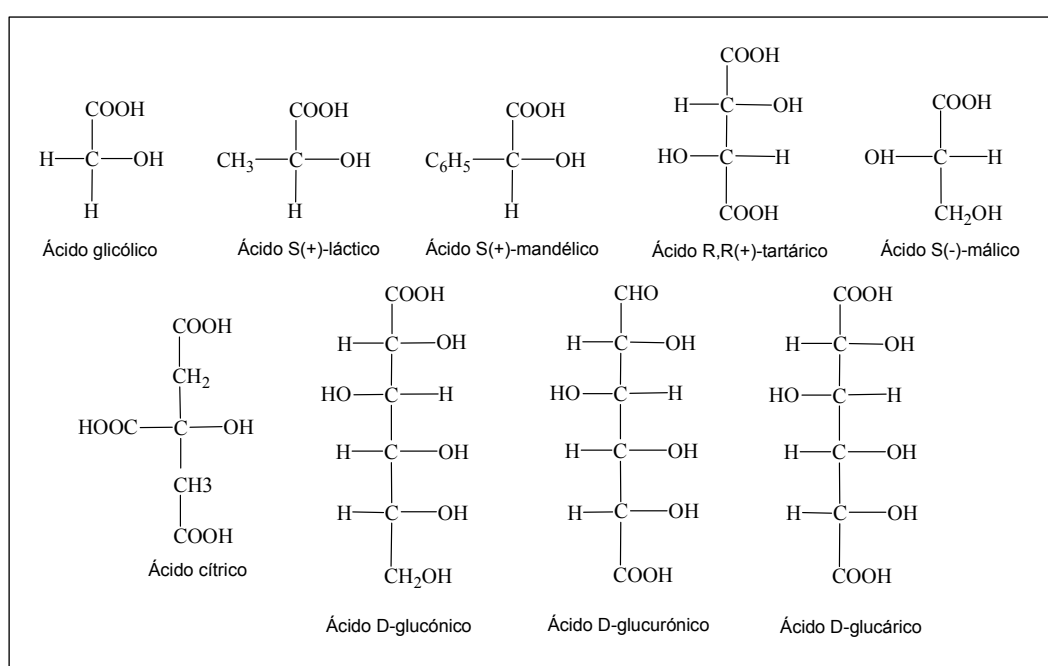


Figura 1.1

1.2. Ligandos α -hidroxicarboxilato

1.2.1. Comportamiento como ligandos

Los ligandos que contienen grupos carboxilato constituyen una clase de gran importancia y versatilidad en el campo de la química inorgánica y bioinorgánica, como consecuencia de la diversidad de modos de coordinación que pueden adoptar^[8-10].

Dentro de este tipo de compuestos, los ácidos α -hidroxicarboxílicos constituyen un grupo de interés, uniendo a la excelente capacidad coordinante del grupo carboxílico la

capacidad de coordinación del grupo hidroxílico, posibilitando así la formación de un anillo quelato. Este tipo de ligandos son muy versátiles, presentando posibilidades coordinativas muy diversas frente a iones metálicos y pudiendo actuar como especies mono o dianiónicas, al poseer dos hidrógenos desprotonables correspondientes a los grupos carboxílico e hidroxílico.

En la Figura 1.2 se resumen los diferentes modos de coordinación posibles para los ácidos α -hidroxicarboxílicos simples glicólico, láctico y mandélico, que son los α -hidroxiácidos objeto de este estudio, poniendo así de manifiesto la versatilidad de este tipo de ligandos.

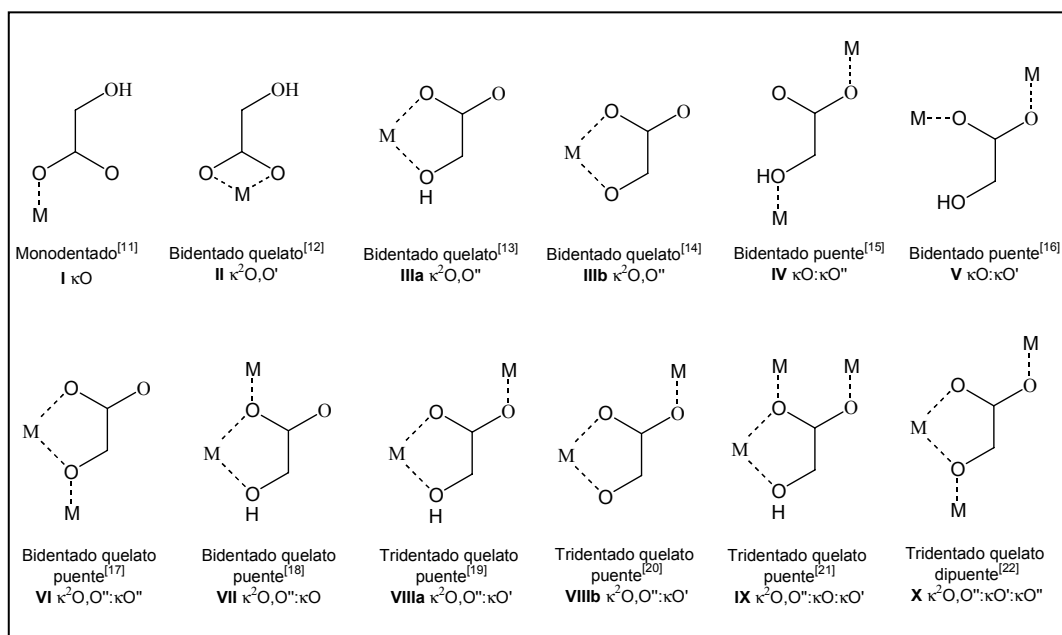


Figura 1.2

El modo de coordinación más habitual para este tipo de ligandos es el bidentado quelato **III** $\kappa^2\text{O}, \text{O}''$, con la consiguiente formación de un anillo quelato de cinco miembros implicando un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y el átomo de oxígeno del grupo hidroxílico, pudiendo éste retener o no su átomo de hidrógeno^[1]. Por otra parte, los modos de coordinación en que los átomos de oxígeno actúan como puente entre centros metálicos se observan también con relativa frecuencia; para este tipo de comportamiento existen diferentes posibilidades coordinativas, predominando los modos

de coordinación bidentado puente **V** $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$, bidentado quelato puente **VI** $\kappa^2\text{O},\text{O}'':\kappa\text{O}''$ y tridentado quelato puente **VIIIa** $\kappa^2\text{O},\text{O}'':\kappa\text{O}'$.

Esta posibilidad de formación de puentes entre centros metálicos convierte a los ligandos α -hidroxicarboxilato en compuestos de interés en el campo de la química supramolecular, dando lugar a polímeros de coordinación y a otras especies polinucleares con aplicaciones potenciales en diversos campos como catálisis, conductividad eléctrica, magnetismo, luminiscencia, óptica no lineal o porosidad^[23-28]. Otra característica de los ácidos α -hidroxicarboxílicos, de gran interés en el campo de la ingeniería cristalina, es la presencia simultánea de los grupos carboxílico e hidroxílico, que favorece la formación de enlaces de hidrógeno^[29], ya que este tipo de interacción genera numerosos ejemplos de interés de estructuras supramoleculares^[30].

1.2.2. Aplicaciones de complejos metálicos con ligandos α -hidroxicarboxilato

En los últimos años se ha probado la importancia de los α -hidroxicarboxilatos metálicos en distintos campos de la *Química de coordinación*, en los que el uso y estudio de complejos metálicos pueden aportar una valiosa información e incluso llegar a solucionar problemas específicos que surgen en diversas facetas de la vida.

En primer lugar cabe señalar el notable interés que despiertan algunos de estos complejos metálicos en el campo de la *Química Inorgánica Médica*, que se centra en la búsqueda de compuestos inorgánicos con aplicación médica, tanto en diagnóstico como en terapia. Dos complejos de interés en este área, ambos con lactato, son: $[\text{Al}(\text{HLACO})_3]$, cuyas disoluciones acuosas se emplean para la administración de Al(III) a animales de experimentación y a cultivos celulares^[31] y $[\text{Bi}(\text{HLACO})_3]$, que actúa como bactericida frente *Helicobacter Pylori*, bacteria que afecta al estómago produciendo úlceras gastroduodenales^[32], y que además es activo frente a la sífilis^[33], si bien el mecanismo de acción del complejo está sin esclarecer.

Por otra parte, como consecuencia del descubrimiento de las propiedades anticancerígenas del *cisplatino* ha surgido un gran interés por la química de diversos complejos de Pt(II) tanto en disolución acuosa como en estado sólido^[34], en un intento de obtener nuevos compuestos que igualen o mejoren su acción antitumoral y reduzcan además los severos efectos secundarios que presenta^[35-37]. Entre los compuestos anticancerígenos de platino denominados de *segunda* y *tercera generación* se encuentran dos aminocomplejos del metal con los ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico y

láctico^[38,39], cuyas estructuras correspondientes se muestran en la Figura 1.3. El compuesto con glicolato, denominado Nedaplatino (254-S), se aplica clínicamente desde 1995 y se ha mostrado particularmente efectivo en el tratamiento del cáncer avanzado de pulmón, ovarios y colorectal. Asimismo, el complejo con ácido láctico, denominado Lobaplatino (D-19466), está siendo sometido a pruebas clínicas desde 1992, mostrando actividad en el tratamiento de cáncer de ovario resistente a *cisplatino*.

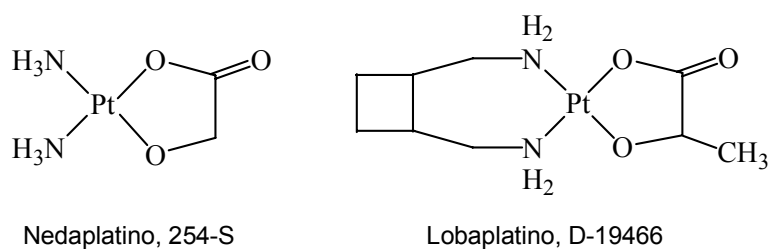


Figura 1.3

En el campo de la *Química Bioinorgánica*, el estudio de complejos metálicos con ligandos α -hidroxicarboxilato como compuestos modelo de sideróforos, puede resultar un sistema adecuado tanto para alcanzar una mejor comprensión de los sistemas naturales de transporte como para analizar la interacción de éstos con otros cationes metálicos que pueden estar presentes en sistemas naturales. En relación a esto cabe señalar la hipótesis de que los ácidos α -hidroxicarboxílicos, debido probablemente a que ejercen un efecto protector frente a la dismutación en disolución acuosa, consiguen estabilizar el catión Mn(III) en el sistema enzimático manganeso peroxidasa presente en el basidomiceto *Phanerochaete chrysosporium*, del que se cree que utiliza un complejo manganeso- α -hidroxiácido capaz de difundir para descomponer oxidativamente la lignina^[40].

Desde el punto de vista de la *Química Inorgánica Ambiental* cabe señalar que la química de las aguas naturales se puede estudiar investigando las propiedades de los ácidos α -hidroxicarboxílicos simples. Asimismo, se ha demostrado que las raíces de las plantas producen y liberan los ácidos cítrico y tartárico, que utilizan para tomar metales traza del suelo. La especiación de metales en presencia de estos ácidos permite determinar cómo el pH del suelo afecta a la forma química de los metales y así a su disponibilidad para las plantas^[41].

Por último, cabe resaltar la utilización de los complejos metálicos con ligandos α -hidroxicarboxilato en el campo de la *Ingeniería Cristalina*^[23,29], que estudia las interacciones supramoleculares como base para el diseño de nuevos materiales con

interesantes propiedades magnéticas, conductoras o superconductoras, entre otras. Para construir estas superestructuras el uso de enlaces de hidrógeno presenta claras ventajas sobre otras fuerzas intermoleculares al combinar fuerza y direccionalidad, es decir, la posibilidad de predecir y reproducir, que son propiedades esenciales en cualquier estrategia sintética. El empleo de α -hidroxicarboxilatos metálicos en medio acuoso posibilita el uso simultáneo de interacciones neutras $O-H\cdots O$ y cargadas $O-H\cdots O^-$, incluyendo además la participación de moléculas de agua que pueden actuar como dador y/o aceptor.

1.3. Oxidación de ácidos α -hidroxicarboxílicos

Actualmente existe un creciente interés por el estudio de las reacciones de oxidación selectiva, generalmente catalizadas por iones metálicos que poseen más de un estado de oxidación, en un intento de buscar nuevos catalizadores de utilidad así como de elucidar los mecanismos y ciclos catalíticos del metabolismo de varios sustratos biológicos^[42].

En particular, el cobre es un metal que se encuentra presente en varias metaloproteínas, especialmente enzimas implicadas en la unión de oxígeno molecular o en transformaciones de oxidación aeróbica de selectividad media o alta^[43]. Debido a la gran complejidad de las enzimas naturales, se han sintetizado e investigado numerosos modelos de los sitios activos^[44,45], basándose la mayor parte de estos complejos modelo en ligandos nitrogenados^[46]. En estos complejos, la función del ion Cu consiste generalmente en unirse al sustrato y actuar como oxidante, mediando la transferencia de electrones entre el oxidante y el sustrato.

Las reacciones de oxidación de sustratos orgánicos mediante complejos de cobre son comunes^[47-52]. Estos complejos pueden participar en oxidaciones que impliquen la transferencia de un electrón, y pueden además actuar como catalizadores en diversas reacciones de oxidación. El curso de las reacciones de oxidación catalizadas por cobre puede modificarse variando los ligandos que rodean al metal.

Por otra parte, la utilización de oxígeno molecular como oxidante en los procesos industriales representa una elección de gran interés por su inocuidad y bajo coste. Asimismo, los procesos que se basan en la utilización de esta especie se pueden considerar ecológicamente benignos, puesto que los principales productos secundarios que origina son agua o peróxido de hidrógeno. En este sentido, la posibilidad de emplear

agua como medio de reacción sería altamente deseable. Sin embargo, estas reacciones de oxidación requieren un catalizador apropiado para activar el oxígeno molecular. La importancia de la oxidación catalítica ha estimulado una intensa actividad de investigación^[46,53-60], aunque hasta el momento son muy pocos los catalizadores homogéneos de metales de transición que hayan demostrado activar el oxígeno molecular en agua.

Los ácidos α -hidroxicarboxílicos son compuestos que pueden ser oxidados de manera análoga a los alcoholes, dando lugar a la formación de oxoácidos, o bien pueden experimentar una descarboxilación oxidativa. Existen diversos estudios de estos procesos con distintos agentes oxidantes, tales como polihaluros de tetraalquilamonio^[61], ácido crómico^[62,63], bromo^[64], hexacianoferrato(III) en presencia de diferentes catalizadores metálicos^[65,66], complejos de permanganato^[67], o diversos compuestos metálicos^[68-71].

Más concretamente cabe señalar que, en las condiciones de reacción apropiadas, los ácidos α -hidroxicarboxílicos pueden experimentar los procesos de oxidación mencionados anteriormente, utilizando oxígeno molecular como agente oxidante e iones de metales de transición coordinados a diferentes ligandos como catalizadores. De acuerdo con las investigaciones de I. Favier y col. acerca de la oxidación mediante O_2 de una serie de derivados del ácido mandélico, utilizando $CoCl_2$ como catalizador^[68], en la Figura 1.4 se propone un mecanismo para este tipo de oxidaciones de los ácidos α -hidroxicarboxílicos, con dos posibles rutas, **a** y **b**.

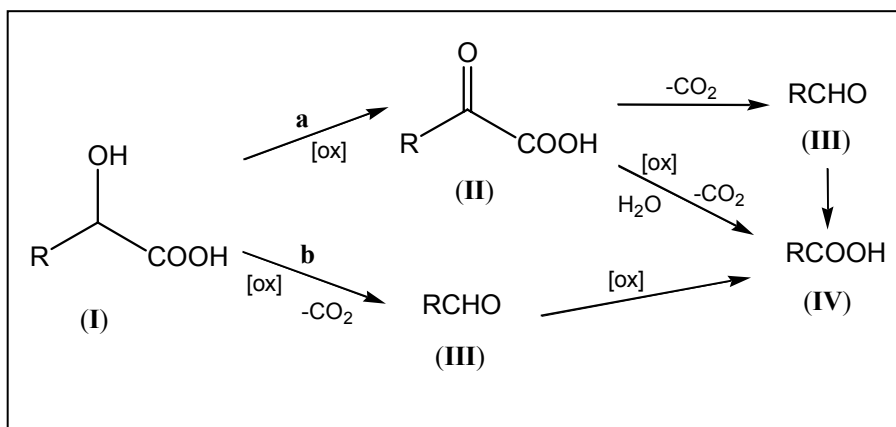


Figura 1.4

En base a este mecanismo, el ácido α -hidroxicarboxílico (**I**) puede ser oxidado al correspondiente α -cetoácido (**II**) siguiendo la ruta **a**, pudiendo experimentar posteriormente una descarboxilación que conduciría a la obtención del correspondiente aldehído (**III**) o bien una descarboxilación oxidativa que permitiría obtener el ácido carboxílico correspondiente (**IV**), ambas especies con un átomo de carbono menos que el compuesto de partida. En relación a lo anterior, cabe destacar que la conversión de los ácidos α -hidroxicarboxílicos en aldehídos con un átomo de carbono menos presenta una gran importancia en la química de los azúcares^[48].

Alternativamente, siguiendo la ruta **b**, la descarboxilación oxidativa del ácido α -hidroxicarboxílico (**I**) puede generar directamente el correspondiente aldehído (**III**), pudiendo experimentar una oxidación adicional que permitiría la obtención del ácido carboxílico (**IV**).

También en los medios biológicos los ácidos α -hidroxicarboxílicos experimentan procesos de oxidación, que son catalizados por enzimas. En los mamíferos, el oxalato se produce en el hígado a partir del glicolato o del glioxilato, que son interconvertibles, siendo la enzima *glicolato oxidasa* la que cataliza la oxidación del glicolato a glioxilato. Aunque durante mucho tiempo se postuló al glioxilato como precursor inmediato del oxalato al demostrarse que, *in vitro*, las enzimas *xantina oxidasa*, *glicolato oxidasa* y *lactato deshidrogenasa* catalizaban dicha reacción, más recientemente se ha propuesto un camino alternativo para la oxidación del glicolato a oxalato sin que figure el glioxilato como intermedio de la reacción, siendo la enzima *glicolato deshidrogenasa* la que cataliza esta reacción^[72]. A su vez, la enzima *D-lactato deshidrogenasa* de mamíferos y bacterias, cataliza la oxidación del D-lactato a piruvato^[73]. La importancia de este tipo de procesos ha estimulado el desarrollo de diversas investigaciones con sistemas modelo de estas enzimas^[73-75].

2. LIGANDOS α,α' -DIIMINA: 2,2'-BIPIRIDINA Y 1,10-FENANTROLINA

2.1. Características generales de los ligandos

Los ligandos 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina han sido ampliamente estudiados y utilizados para la complejación de iones metálicos desde su descubrimiento^[76-78], a finales del siglo XIX. Ambos ligandos pertenecen a un grupo numeroso de agentes quelatantes en los que dos o más ligandos heterocíclicos están unidos, ya sea a través de un enlace simple y conjugación, como en el caso de 2,2'-bipiridina, o bien a través de un sistema de anillos conjugados, en el caso de 1,10-fenantrolina^[79]. Las estructuras de ambos ligandos se muestran en la Figura 1.5.

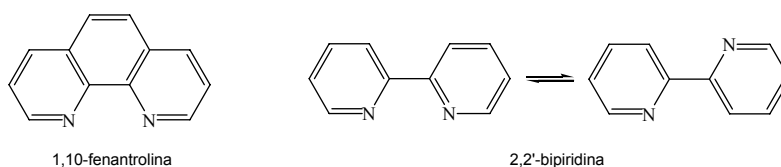


Figura 1.5

Al comparar ambos sistemas entre sí, existen varias propiedades que los diferencian:

- I. El ligando 1,10-fenantrolina presenta una estructura rígida impuesta por el anillo central, lo que implica que los átomos de nitrógeno se encuentran siempre en yuxtaposición, mientras que en el caso de 2,2'-bipiridina, la libre rotación en torno al enlace entre ambos anillos permite que ambos nitrógenos se separen, tal como se muestra en la Figura 1.5, particularmente en condiciones básicas o fuertemente ácidas.
- II. Como consecuencia de la propiedad anterior, el ligando 1,10-fenantrolina forma complejos con iones metálicos con mayor rapidez que 2,2'-bipiridina.
- III. Otra consecuencia de la naturaleza planar de 1,10-fenantrolina es su capacidad para interaccionar con el ADN y el ARN^[80].

El ligando 2,2'-bipiridina ha sido ampliamente utilizado como agente quelatante frente a metales debido, entre otros motivos, a su gran estabilidad redox. En los complejos metálicos que forma los anillos piridina se disponen en *cis*, al igual que ocurre en el caso de 1,10-fenantrolina que, como se acaba de comentar, presenta necesariamente esta estructura.

A diferencia de otros ligandos, 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina son compuestos neutros, formando así complejos cargados con cationes metálicos, propiedad que ha sido explotada para la síntesis de complejos metal-fenantrolina y metal-bipiridina.

Ambos compuestos, que son fuertes aceptores π , se comportan como típicos ligandos bidentados quelatantes, coordinando al metal a través de los átomos de nitrógeno. Se caracterizan por su tendencia a formar anillos quelato de cinco miembros, generalmente planos y muy estables, así como por la posibilidad de formar complejos metálicos en un amplio intervalo de estados de oxidación^[81,82]. Como consecuencia de la naturaleza poco flexible de este tipo de ligandos los efectos estéricos son generalmente fuertes, conduciendo a geometrías poco comunes al coordinarse a iones metálicos^[79].

Por otra parte, la presencia de anillos aromáticos posibilita la formación de estructuras supramoleculares mediante el establecimiento de interacciones no covalentes de apilamiento π - π . Este tipo de interacciones son ligeramente direccionales y más débiles que los enlaces de hidrógeno, pudiendo aumentar la estabilidad de los complejos metálicos tanto en disolución como en estado sólido^[83]. Constituyen una clase de fuerzas intermoleculares de gran importancia en el campo de la química, la biología y la ciencia de materiales^[84].

Entre los factores que han despertado el interés por los compuestos con ambos ligandos cabe destacar las interesantes propiedades redox y fotoredox que presentan. Los complejos metálicos con bipiridina, particularmente los complejos de rutenio, presentan, entre otras, propiedades fotoquímicas de gran interés que los hacen adecuados, por ejemplo, para aplicaciones en la conversión de la energía solar. Éste fue uno de los motivos por el que, a principios de la década de los setenta, diversos científicos comenzaron a insertar unidades bipiridina en polímeros, finas películas y membranas^[85].

Las propiedades quelatantes de 1,10-fenantrolina han sido utilizadas en diversos reactivos e investigaciones analíticas, así como en herbicidas. En las últimas décadas también se han explotado las propiedades de este ligando en investigaciones centradas en sistemas de autoensamblaje y reconocimiento molecular^[80].

En el campo de la biología, ambos ligandos han demostrado propiedades antihelmínticas^[82], además del poder bactericida observado hace ya más de cinco décadas para 1,10-fenantrolina y sus derivados que, además, exhiben otras actividades de interés, como por ejemplo fungicida, antivírica y antimicoplasmal^[86]. Además, en el caso de los complejos de Cu(I) con estos ligandos, muchos sistemas han mostrado una fuerte actividad antimicrobiana^[79].

Asimismo, se han aislado productos naturales que incorporan el ligando 1,10-fenantrolina, algunos de los cuales presentan interesantes propiedades anticancerígenas. El efecto citotóxico de los ligandos fenantrolina parece dependiente de la coordinación de trazas de metales de transición presentes en el medio, tales como cobre y hierro, seguido del transporte del complejo metálico al interior de las células^[86].

2.2. Interacción de los complejos metálicos con el ADN

La interacción y reacción de complejos metálicos con el ADN ha sido objeto de intensas investigaciones con el objetivo de desarrollar nuevos compuestos con aplicación en biotecnología y medicina^[87]. Esta interacción puede tener lugar de diversas formas^[88], provocando distintos cambios conformacionales en la molécula de ADN. A continuación se resumen los posibles modos de interacción con el ADN que presentan los complejos metálicos con ligandos diimina, particularmente 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina.

2.2.1. Intercalación

La intercalación de moléculas aromáticas planas entre los pares de bases del ADN fue descubierta por Lerman en 1961^[80,88]. La interacción clásica más básica implica la inserción de la molécula plana entre dos pares de bases adyacentes del ADN, al que se mantienen unidas mediante fuerzas de Van der Waals. Asimismo, puede existir una interacción adicional de tipo electrostático entre los aniones fosfato y los grupos cargados de la molécula.

Muchos agentes intercaladores presentan actividad biológica y, de hecho, el notable predominio de complejos catiónicos aromáticos planos con actividad fue descubierto incluso antes de que el concepto de intercalación se definiera totalmente.

Complejos de paladio y platino con aminas aromáticas bidentadas o tridentadas

Las estructuras relevantes de este tipo de complejos se muestran en la Figura 1.6, siendo un requisito necesario la presencia de ligandos planos tales como 2,2'-bipiridina (Figura 1.6.a), 1,10-fenantrolina (Figura 1.6.b) o terpiridina (Figura 1.6.c), que son coplanares con el plano de coordinación formado por los cuatro átomos dadores de los ligandos y el ion metálico. El complejo análogo de platino con etilendiamina y piridina,

La inducción química de la rotura de la hebra por complejos metálicos parece iniciarse mediante reacciones de transferencia electrónica centradas en el ion metálico y que producen radicales oxígeno reactivos.

Actualmente existen diversos sistemas metálicos bien definidos que actúan de esta manera. Algunos de los compuestos más relevantes son complejos metálicos con fenantrolina^[88,90,91], que se comentarán a continuación.

Complejos del tipo Cobre-(1,10-fenantrolina)

Tal vez el sistema coordinante más sencillo del que se sabe que produce rotura del ADN sea el sistema cuproso-1,10-fenantrolina, que provoca la rotura en una reacción dependiente del oxígeno. Otro requisito para que presente actividad es la presencia de un agente reductor, como por ejemplo un tiol, además de oxígeno molecular. Los estudios realizados han demostrado que esta rotura es altamente específica para el sistema 1,10-fenantrolina, siendo inefectivos otros otros agentes quelatantes de cobre tales como 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neocuproína) o 2,2'-bipiridina.

Diversos estudios mecanísticos muestran que algunos agentes captore de radicales hidroxilo inhiben la reacción. Por el contrario, un sistema generador de radicales libres puede sustituir al agente reductor y el oxígeno puede ser sustituido por peróxido de hidrógeno.

La presencia de O₂, que sirve como precursor de H₂O₂, y de cobre(I), implica la producción de radicales hidroxilo como mecanismo de reacción. La necesidad adicional de la doble hélice del ADN y el hecho de que agentes intercaladores inhiban la reacción, indican que el complejo Cu-phen también está unido a la hélice mediante intercalación.

Este sistema también se ha mostrado dependiente de la estructura secundaria del ADN, las formas A, B y Z, reaccionando a velocidades diferentes con cada una de ellas.

Complejos del tipo Cobalto-(1,10-fenantrolina)

Una demostración adicional de que la rotura del ADN puede ser provocada por complejos metálicos susceptibles de experimentar reacciones redox se encuentra en la rotura fotoinducida de la hebra mediante complejos del tipo Co(III)-phen. En este caso, es probable que la reducción de Co(III) a Co(II) inicie la activación del oxígeno que conduce a la rotura.

3. CARACTERÍSTICAS DE LOS METALES: COBRE Y PALADIO

3.1. Cobre

3.1.1. Introducción

El cobre se conoce desde la Antigüedad y ha sido ampliamente utilizado por el hombre. Es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y puede presentarse como metal, en sulfuros, óxidos, carbonatos, etc. La extracción del metal a partir de las menas se realiza mediante varios procesos de reducción y la purificación se lleva a cabo por métodos electroquímicos^[92-94].

El cobre presenta la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ y es un típico elemento de transición puesto que es un metal, se presenta en diferentes estados de oxidación y sus iones forman fácilmente complejos, dando lugar a una gran variedad de compuestos de coordinación.

Los estados de oxidación del elemento varían desde Cu(0) hasta Cu(IV), pasando por todos los estados intermedios.

Los compuestos en los que los estados de oxidación son 0 y IV son muy poco frecuentes. El estado de oxidación Cu(III) también se considera poco común ya que se reduce con mucha facilidad; sin embargo, ha sido objeto de estudio en los últimos años por su participación aparente en algunos procesos biológicos^[93,95], si bien actualmente esa hipótesis ha sido desechada^[96].

Los estados de oxidación Cu(I) y Cu(II) son, con diferencia, los más frecuentes. El Cu(II) es el más estable de ambos en condiciones normales, dando lugar a numerosos compuestos simples y de coordinación. La química del Cu(I) es menos extensa, oxidándose con facilidad a Cu(II)^[92].

3.1.2. Química de coordinación de los estados Cu(I) y Cu(II)

Tanto el Cu(I) como el Cu(II) forman con facilidad complejos, en los que el catión actúa como ácido de Lewis y los correspondientes ligandos como bases de Lewis^[92]. Sin embargo, mientras el Cu(I) se comporta claramente como un ácido “blando” según la clasificación de Pearson, el Cu(II) se considera un ácido “frontera”^[97].

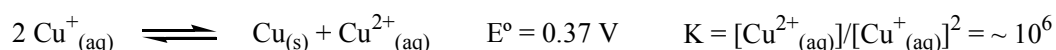
En general, los haluros pueden formar una amplia variedad de complejos, predominando los iones Cl^- , Br^- y I^- frente al Cu(I) mientras que en el caso del Cu(II) el

ligando Cl^- es el más común. Asimismo, mientras en la química del Cu(II) son frecuentes los ligandos con O y N como átomos dadores y los derivados de S algo menos comunes, en la química del Cu(I) son más frecuentes los ligandos con P y S^[92,98].

La estabilidad relativa de ambos estados de oxidación en disolución acuosa viene determinada, en principio, por los siguientes valores de potencial:



De acuerdo con esto, el proceso de dismutación del Cu(I) en agua y la correspondiente constante de equilibrio son los siguientes:



Por tanto, en disolución acuosa sólo pueden existir pequeñas concentraciones de $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$ ($< 10^{-2} \text{ M}$) debido a su tendencia a dismutarse para dar $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ y el metal libre. Como consecuencia, el agua se encuentra sólo en raras ocasiones como ligando del Cu(I) , mientras que es un ligando habitual en la química del Cu(II) .

Sin embargo, esta situación puede verse modificada por la presencia de ligandos distintos al agua, que den lugar a complejos de Cu(I) más estables. Esto ocurre en el caso de las disoluciones en acetonitrilo, cuyas moléculas solvatan muy efectivamente al Cu(I) , estabilizándose así con respecto al Cu(II) , que se vuelve más oxidante que en agua^[92,95,97].

Cobre(I), d^{10}

Los complejos de Cu(I) son diamagnéticos y, debido a que no se producen transiciones d-d, son generalmente incoloros; sin embargo, en ocasiones presentan color rojo o naranja debido a bandas de transferencia de carga.

Generalmente, los complejos de Cu(I) se obtienen por alguno de los siguientes métodos:

- Interacción directa de los ligandos con compuestos de Cu(I) .
- Reducción de los correspondientes compuestos de Cu(II) .
- Reducción del Cu^{2+} en presencia del ligando o por acción de éste.

La estequiometría de los compuestos proporciona poca información sobre sus estructuras correspondientes, que pueden ser muy complicadas y se dividen en mononucleares, binucleares con puentes haluro, polinucleares en las que el átomo de Cu puede presentar números de coordinación 2, 3 ó 4, y cadenas infinitas^[95].

En cuanto a la esteoquímica del Cu(I), predomina el número de coordinación 4, siendo la geometría tetraédrica la más común^[99-101]. Los números de coordinación 2 y 3, correspondientes a las geometrías lineal y trigonal plana respectivamente, también son posibles^[102,103], aunque su frecuencia es mucho menor. Algunos autores^[96] consideran que el número de coordinación óptimo para este ion se encuentra entre 3 y 4, como corresponde a un metal vecino de la plata (Ag(I), número de coordinación 2, lineal) y del cinc (Zn(II), número de coordinación 4, tetraédrica) en la tabla periódica. De hecho, son frecuentes coordinaciones planas trigonales con débiles interacciones adicionales de tipo axial o coordinaciones tetraédricas deformadas en las que un enlace se debilita y los otros tres tienden a disponerse en un plano^[97].

Los polímeros y oligómeros constituyen un grupo de complejos de Cu(I) en expansión^[104-107] y, al tratarse de un sistema d^{10} , es improbable que presenten enlaces metal-metal. Son comunes las estequiometrías $CuXL_n$ (X = haluro, L = ligando, $n = 0.5, 1, 1.5$ y 2), habiéndose identificado numerosas estructuras diferentes como las estructuras tipo “cubano”, “silla” o “escalera”, dependiendo de la naturaleza del ligando L y del haluro correspondiente, así como de la estequiometría^[93].

Cobre(II), d^9

El estado de oxidación II es el más estable y común del elemento, puesto que la mayoría de los compuestos de Cu(I) se oxidan fácilmente a Cu(II), mientras que la oxidación posterior a Cu(III) resulta más difícil^[92,95].

Los compuestos de Cu(II) son paramagnéticos y, generalmente, de color azul o verde^[108], si bien en alguna ocasión pueden presentar color rojo o marrón debido fundamentalmente a bandas de transferencia de carga en su espectro visible^[95].

Al igual que los demás cationes metálicos divalentes de la primera serie de transición, el Cu(II) forma con facilidad complejos con una amplia variedad de ligandos, predominando los números de coordinación 4, 5 y 6. Sin embargo, a diferencia de la mayoría de los iones metálicos de la serie, los complejos de Cu(II) se caracterizan por presentar una enorme variedad de distorsiones con respecto a las geometrías

regulares^[92,109]. Esto es debido a que su estereoquímica está fuertemente influenciada por la distorsión Jahn-Teller, que es consecuencia de la ocupación desigual del par de orbitales eg (dz^2 y dx^2-y^2) al someter a un ion d^9 a un campo cristalino octaédrico. En ocasiones, esto conduce a una compresión del octaedro denominada coordinación “2+4”, con dos enlaces cortos y cuatro largos. Sin embargo, la distorsión típica consiste en una elongación del octaedro denominada coordinación “4+2”, con cuatro enlaces cortos y dos largos. Esta distorsión conduce, en su forma más extrema, a la pérdida completa de los ligandos axiales, dando lugar a un complejo plano-cuadrado^[93,95,110]. Como consecuencia, la distinción entre las geometrías octaédrica con distorsión tetragonal y plano-cuadrada es muchas veces difícil.

Como se comentó anteriormente, las geometrías regulares son escasas, predominando las geometrías distorsionadas^[92]. Las distorsiones en las distancias y ángulos de enlace se observan en los complejos mononucleares y también en los polímeros, si bien en este caso el grado de distorsión es menor debido a las restricciones originadas por los ligandos que actúan como puente.

La estereoquímica más comúnmente observada en los complejos de Cu(II) hexacoordinados es la octaédrica con elongación tetragonal^[111,112] o rómbica^[113,114]. En el caso de complejos con número de coordinación 5, predomina la geometría piramidal cuadrada con elongación tetragonal unida a una distorsión trigonal en el plano base de la pirámide y la geometría bipiramidal trigonal, frecuentemente distorsionada hacia una pirámide de base cuadrada^[115-117].

La estereoquímica del Cu(II) asociada a un número de coordinación 4 suele ser tetraédrica comprimida a lo largo del eje de simetría S_4 ^[118,119] o bien plano-cuadrada^[120,121], pudiendo en este caso presentar una pequeña distorsión tetraédrica.

3.1.3. Importancia biológica del cobre

El cobre metálico presenta propiedades antibacterianas^[93] y durante mucho tiempo la medicina popular lo ha empleado en forma de brazaletes y ungüentos para tratar el dolor de músculos y articulaciones.

Sin embargo, la necesidad de cobre para un normal crecimiento y desarrollo de los organismos vivos así como para desempeñar adecuadamente sus funciones biológicas, ha sido un descubrimiento reciente^[122,123].

Actualmente se sabe que el cobre es un elemento esencial presente, a niveles de traza, en casi la totalidad de los sistemas vivos. De hecho, todos los organismos, excepto unas pocas procariontas, necesitan este versátil metal de transición para su supervivencia^[124]. Los estados de oxidación Cu(I) y Cu(II) son los que presentan relevancia bioquímica^[124-126].

En los sistemas biológicos, el cobre forma parte de numerosas proteínas y sus funciones están relacionadas fundamentalmente con la transferencia electrónica y con el transporte y activación del dioxígeno^[97]. Sin embargo, la incorporación del elemento a los seres vivos ha sido relativamente reciente en comparación con la evolución de la vida en el planeta^[125].

Tabla 1.1. Proteínas representativas de cobre

Función	Reacción	Proteína de cobre	Distribución
<i>Transporte de O₂</i>	$Hc + O_2 \rightleftharpoons [HcO_2]$	Hemocianina	moluscos y artrópodos
<i>Transporte de electrones</i>	$Cu^I \rightleftharpoons Cu^{II} + e$	Plastocianina Azurina	plantas bacterias
<i>Oxidasa "azules"</i>	$O_2 \rightarrow 2 H_2O$	Lacasa Ascorbato oxidasa Ceruloplasmina	plantas plantas suero humano y animal
<i>Oxidasa "no azules"</i>	$O_2 \rightarrow H_2O_2$	Galactosa oxidasa Amino oxidasa	hongos bacterias, levaduras, plantas y animales
<i>Oxidasa terminal</i>	$O_2 \rightarrow 2 H_2O$	Citocromo c oxidasa	bacterias aeróbicas y mitocondrias de eucariotas
<i>Monooxigenasa</i>	$O_2 \rightarrow H_2O + \text{Sustrato-O}$	Dopamina β - monoxygenasa Tirosinasa	mamíferos microorganismos, plantas y animales
<i>Dioxigenasa</i>	$O_2 \rightarrow 2 \text{Sustrato-O}$	Quercetinasa	hongos
<i>Degradación de superóxido</i>	$2 O_2^{\bullet -} \rightarrow O_2 + O_2^{2-}$	Cu,Zn-Superóxido dismutasa	citoplasma de células eucariotas
<i>Funciones en el ciclo del nitrógeno</i>	$NO_2^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	Nitrito reductasa	bacterias desnitrificantes
	$N_2O \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	N ₂ O reductasa	bacterias desnitrificantes

En la Tabla 1.1 se recogen algunas proteínas representativas de cobre, la mayor parte enzimas, junto con el tipo de reacción que realizan, la función biológica que llevan asociada y su distribución^[126].

Tradicionalmente, las proteínas de cobre se han clasificado en función de las características espectroscópicas de los centros de Cu(II), que constituyen un reflejo de la estructura electrónica y geometría del centro activo de estas proteínas. Sobre esta base experimental se identificaron tres tipos de centros^[93,124,126,127]:

- a) *Cobre tipo 1*: el cobre de este tipo presenta una geometría poco común, con una coordinación “3+1” altamente distorsionada, y es el que imparte el color característico a las denominadas “proteínas azules”. Esta fuerte coloración azul se debe a una banda de absorción intensa en la zona del rojo de su espectro visible como consecuencia de la transferencia de carga S(Cisteína) \rightarrow Cu^{II}. Es paramagnético, pero su espectro de RPE posee características poco comunes, al igual que ocurre con el valor de su potencial redox.
- b) *Cobre tipo 2*: también llamado cobre normal, consiste en un centro mononuclear que presenta espectros visible y de RPE típicos de complejos de Cu(II) con una coordinación tetragonal.
- c) *Cobre tipo 3*: consiste en un centro dinuclear de cobre con un fuerte acoplamiento antiferromagnético, lo que torna diamagnético al sistema y, por lo tanto, no permite su detección por espectroscopia RPE.

Esta clasificación de los centros de cobre ha resultado ser insuficiente en los últimos años y se ha tenido que ampliar para incluir otros tipos de centros, particularmente el centro trinuclear de átomos de cobre denominado *Cobre tipo (2+3)* y el centro dinuclear de valencia mixta denominado *Cobre tipo Cu_A*^[93,124,126,127], además del centro de la metalotioneína de cobre, [Cu-MT]^[96,97]. Sin embargo, esta relación de centros de cobre en metaloproteínas dista mucho de estar cerrada, e incluso en estos momentos resulta ya incompleta.

Así pues, en las biomoléculas que contienen cobre se conocen, hasta el momento, centros activos mononucleares, homo- y heterodinucleares, trinucleares e incluso cúmulos de más alta nuclearidad^[96].

Por otra parte, dado que los seres humanos no necesitan cobre para transportar dioxígeno, la cantidad de este elemento en un adulto es relativamente pequeña. Sin embargo, hay muy poca tolerancia para las desviaciones con respecto a esa cantidad

debido, fundamentalmente, al papel esencial de este elemento traza en la cadena respiratoria y en la dismutación del anión superóxido. Así pues, existen desequilibrios patológicos relacionados con el metal, que se comentarán a continuación.

El cobre es el tercer metal de transición más abundante en el cuerpo humano, después del hierro y el cinc^[127]. Las necesidades de cobre son suministradas mediante la ingestión de una dieta equilibrada, siendo la deficiencia en el elemento poco frecuente^[124].

A pesar de ser un elemento traza esencial, el cobre puede ser también significativamente tóxico, siendo en ocasiones los márgenes entre las concentraciones necesarias para un correcto metabolismo y las que originan perturbaciones en el mismo, muy reducidos^[97]. No obstante, la toxicidad debida a un exceso de cobre en la dieta es poco frecuente en los seres humanos, lo que refleja un eficiente funcionamiento de los mecanismos de control homeostático^[124].

El interés por este elemento en medicina surge, más que de los posibles casos de intoxicación aguda o crónica provocada por la ingestión de compuestos del metal, de su relación con dos enfermedades hereditarias: la *enfermedad de Wilson* y el *síndrome de Menkes*^[96,97,124,126,128].

La *enfermedad de Wilson* se debe a una disfunción hereditaria en el metabolismo del cobre, que conduce a una acumulación excesiva en el hígado y cerebro y se caracteriza por una destrucción progresiva del hígado y de los tejidos nerviosos. Aunque es una enfermedad que puede ser letal, si se diagnostica antes de que se produzcan daños graves y se trata adecuadamente, se puede lograr la desaparición de los síntomas y una recuperación casi total del paciente. El tratamiento habitual para esta enfermedad, así como en los casos de intoxicación aguda por cobre, consiste en la administración de agentes quelatantes específicos que coordinan al metal y favorecen su excreción. En el tratamiento terapéutico de la enfermedad también se utiliza como estrategia el efecto antagónico al cobre que presenta el cinc, administrándose dosis altas de cinc para reducir la absorción de cobre.

El *síndrome de Menkes* es una enfermedad que conduce a una deficiencia aguda en cobre debida a disfunciones en el transporte intracelular de este elemento. Los síntomas clínicos de esta enfermedad se caracterizan por anomalías en el esqueleto, retraso mental agudo, degeneración neurológica y muerte prematura de los niños. Aunque se trata de una enfermedad grave, un rápido diagnóstico y terapia diaria basada en la

administración de compuestos de cobre por vía intravenosa, suele tener resultados efectivos.

También hay que señalar que algunos tipos de *esclerosis lateral amiotrófica (ELA)*, una enfermedad neurodegenerativa progresiva e irreversible del sistema motor que causa parálisis, se han relacionado recientemente con mutaciones en el enzima superóxido dismutasa^[96,126].

Asimismo, la enfermedad neurodegenerativa de las “*vacas locas*” se debe a formas estructurales incorrectas de las proteínas denominadas *priones*, que se atribuyen a procesos incorrectos del metabolismo de cobre.

Finalmente, cabe señalar que otras enfermedades como el *Alzheimer* también han mostrado conexiones en los últimos años con la bioquímica del cobre, de forma que existe la opinión generalizada de que la comprensión y el tratamiento de los desórdenes neurodegenerativos pasa por conocer el transporte y el metabolismo de este metal en el sistema nervioso^[97].

Por otra parte, debe señalarse que algunos complejos de cobre han demostrado ser útiles para generar fármacos con un amplio espectro de acción terapéutica. Este tipo de compuestos pueden presentar, entre otras, actividad antiinflamatoria, anticonvulsiva, anticancerígena, analgésica, antimicrobiana, anticarcinogénica, radioprotectora y antidiabética^[129-131]. El efecto farmacológico no se observa al administrar el ligando aislado o compuestos inorgánicos de cobre, por lo que probablemente estos complejos de cobre faciliten la absorción y/o la distribución del metal en los sistemas biológicos.

3.2. Paladio

3.2.1. Introducción

El paladio se presenta en la naturaleza combinado con el platino^[131] y, aunque ambos son elementos poco comunes, su abundancia es apreciablemente mayor que la correspondiente a los otros metales de la denominada *mena del platino* (rutenio, osmio, rodio e iridio)^[108], a los que se encuentran generalmente asociados^[93]. Los elementos de la mena del platino son los metales más refractarios y más nobles y se encuentran en estado nativo o bien asociados al níquel y al cobre en las menas sulfuradas de estos elementos^[132].

El principal uso del paladio, a nivel industrial, se da en la industria eléctrica y electrónica donde se utiliza, aleado con plata, como material de contacto eléctrico o bien en películas soporte de dispositivos electrónicos y circuitos integrados. También es importante su empleo como catalizador de escape de gases en automóviles así como su utilización en odontología, al ser inerte como el oro pero considerablemente más barato. Entre otras aplicaciones del metal cabe señalar su empleo en joyería y en la industria química^[35,108,131].

3.2.2. *Química del paladio y sus similitudes con el platino*

Este metal de la segunda serie de transición presenta la configuración electrónica [Kr] 4d¹⁰, con una capa 4d completamente llena que se puede romper con bastante facilidad. El rasgo más característico de la química de este metal es su semejanza con el platino, su congénere 5d. Sin embargo, se diferencia de éste en que es más reactivo, lo que se refleja en la química del metal en varios estados de oxidación^[131,133].

Los principales estados de oxidación del paladio son 0, I, II y IV. Los compuestos de Pd(III) y Pd(V) son extremadamente raros^[131]. Existen numerosos complejos, principalmente binucleares con enlaces metal-metal, que aparentemente contienen al metal en estado de oxidación III, tratándose en realidad de compuestos de valencia mixta de Pd(II) y Pd(IV)^[93,95,134].

El estado de oxidación IV representa el estado superior del paladio y el primer estado estable del platino^[134]. Los compuestos de Pd(IV) son generalmente menos estables que los correspondientes compuestos de Pt y se reducen fácilmente a Pd(II), siendo éste el estado de oxidación más importante del elemento^[131]. Los complejos de Pd(II) y Pt(II) son abundantes e incluyen todos los ligandos ordinarios^[134]. Sin embargo, los complejos de Pd(II) son algo menos estables, tanto en sentido termodinámico como cinético, que sus análogos de Pt(II), siendo por lo demás las dos series de complejos generalmente similares^[95].

En cuanto a los complejos de Pd(I), son habitualmente dímeros u oligómeros^[131] en donde intervienen enlaces metal-metal^[95,134] y, por consiguiente, suelen ser diamagnéticos a pesar de presentar una configuración d⁹.

Finalmente, los complejos de Pd(0) son numerosos y, a diferencia de la mayoría de los metales de transición, la química de este estado de oxidación no está dominada por compuestos con ligandos carbonilo^[131]. Al igual que en el caso del platino, los complejos

están generalmente estabilizados por ligandos fosfina. Por otro lado, en este estado de oxidación tanto el paladio como el platino forman numerosos clusters, basados habitualmente en el triángulo de centros metálicos M_3 .

Sin embargo, el aspecto más importante de la química de ambos metales en estado de oxidación 0, es la facilidad con que experimentan reacciones de adición oxidativa, motivo por el que se emplean extensamente en catálisis, particularmente en reacciones de formación de enlaces C-C^[95].

Química de coordinación del estado paladio(II), d^8

Este estado de oxidación es, como se comentó anteriormente, el más importante del metal y los correspondientes complejos son, salvo raras excepciones, diamagnéticos^[131] y de estereoquímica plano-cuadrada. Los complejos más frecuentes^[95] son del tipo MX_2L_2 (X = anión monodentado, L = ligando neutro), que pueden existir como isómeros *cis* y *trans*, aunque también son posibles los tipos ML_4^{2+} , ML_3X^+ , MLX_3^- y MX_4^{2-} .

El Pd(II), un ácido de Lewis “blando” según la clasificación de Pearson^[131], muestra por lo general poca afinidad por ligandos “duros” (F⁻ y O) y una preferencia por los halógenos más pesados y por ligandos capaces de formar enlaces π metal-ligando, tales como R_3P , R_2S , CN^- , NO_2^- , alquenos y alquinos^[95].

Puesto que el Pd(II) tiene poca afinidad por el oxígeno, los complejos formados con ligandos O-dadores monodentados experimentan con facilidad reacciones de sustitución. Sin embargo, el efecto quelato permite obtener un mayor número de complejos estables en el caso de ligandos bidentados. Asimismo, los complejos con ligandos O-dadores se pueden estabilizar incorporando al ligando átomos capaces de formar enlaces más fuertes con el metal, como nitrógeno o azufre.

3.2.3. Algunas propiedades de interés de los complejos de paladio

Actividad antitumoral

El cáncer se trata, principalmente, mediante cirugía, radioterapia y quimioterapia. La cirugía suele ser una experiencia muy traumática para el paciente y, desafortunadamente, es por lo general ineficaz frente a un cáncer extendido. Por otro lado, la quimioterapia, ya sea mediante un único agente o por combinación de varios y la radioterapia, son más efectivas contra leucemias, pequeños tumores y metástasis, aunque

el tratamiento suele ir acompañado de desagradables efectos secundarios como pérdida de peso, anemia, náuseas y vómitos.

Entre las diferentes clases de fármacos empleados actualmente en la lucha contra el cáncer, existe un grupo integrado por complejos inorgánicos, principalmente de platino, siendo este metal pesado esencial para el desarrollo de la acción anticancerígena^[35].

Actualmente, la administración de compuestos de platino constituye una de las terapias más efectivas en el tratamiento de estados de cáncer avanzado. El efecto citotóxico de los complejos de platino se cree que es debido a su unión al ADN^[135], formándose aductos Pt-ADN que inhiben la replicación de éste y, en consecuencia, la división celular^[38,136,137].

El interés por este tipo de compuestos surgió en la década de los sesenta, cuando B. Rosenberg y col. descubrieron la actividad antitumoral del *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] (Figura 1.7.a), habitualmente denominado *cisplatino*^[35,93,138]. Durante los años ochenta y noventa se dedicaron grandes esfuerzos a intentar dilucidar al mecanismo de acción de este compuesto, con intención de mejorar su actividad y reducir sus efectos secundarios indeseables. Por otra parte, surge la necesidad de desarrollar fármacos nuevos que mejoren la acción del *cisplatino* y reduzcan las limitaciones que éste presenta en cuanto a toxicidad y resistencia adquirida por algunas células, lo que ha estimulado la síntesis y evaluación de numerosos complejos metálicos, especialmente de platino^[36,97,139,140].

Como consecuencia de estas investigaciones, el número de complejos de platino que muestran actividad antitumoral todavía está aumentando considerablemente, lo que ha despertado, lógicamente, el interés por el estudio de complejos con los restantes metales de la mena. Dado que el Pd(II) es el sistema d⁸ de la segunda serie de transición equivalente al Pt(II), una serie de complejos de Pd(II) análogos a las especies activas de Pt(II) fueron probados frente a tumores con relativa prontitud. Para estos compuestos, la actividad observada era obviamente muy inferior a la exhibida por los complejos de platino equivalentes a ellos, lo que se atribuyó al hecho de que los sistemas de Pd(II) son mucho más lábiles que los de Pt(II) y, como consecuencia, probablemente reaccionen con otras moléculas antes de alcanzar la zona del tumor^[35,88].

Por consiguiente, se ha investigado la posibilidad de reducir la reactividad de los complejos de paladio estudiados mediante la coordinación al metal de ligandos quelatantes^[88].

Entre los compuestos investigados cabe señalar, primeramente, el complejo 1,2-diaminoetanodinitratopaladio(II), $[\text{Pd}(\text{en})(\text{NO}_3)_2]$ (Figura 1.7.b), que presenta actividad antitumoral^[141]. También han resultado ser activos diversos complejos análogos con ligandos bidentados amina, como han demostrado las investigaciones de D. S. Gill con este tipo de compuestos^[142], que además presentan las ventajas adicionales de ser solubles en agua, presentar reducida nefrotoxicidad, así como una posible actividad frente a tumores gastrointestinales ante los que el *cisplatino* no muestra efectividad curativa^[143,144].

Al modificar la labilidad del grupo saliente mediante la utilización de ligandos quelatantes con grupos carboxilato, se han obtenido complejos que también muestran actividad, al igual que ocurre al emplear complejos oligoméricos con puentes hidroxilo^[88].

Asimismo, algunos complejos de paladio del tipo $\text{Pd}(\text{N-C})\text{LX}$ (N-C = amina alifática o aromática coordinada como ligando quelato a través de la amina y de un enlace Pd-C ciclometalado, L = amina, X = cloruro o acetato), como el que se indica en la Figura 1.7.c, han mostrado un efecto citotóxico frente a siete líneas celulares de tumores humanos.

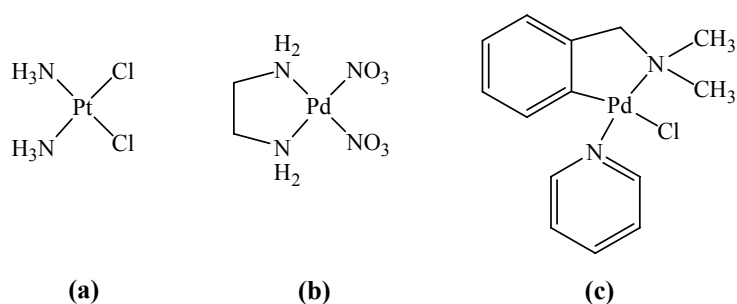


Figura 1.7

Por otra parte, entre los complejos de Pd(II) con derivados N(4)-sustituidos de la 2-acetilpiridina tiosemicarbazona, el complejo bis(3-hexametileneiminil-2-acetilpiridina-tiosemicarbazonato)paladio(II), ha resultado ser activo frente a la leucemia P388.

Otro compuesto de Pd(II), el complejo $\text{trans-}[\text{Pd}(2\text{-dqmp})_2\text{Br}_2]$ (2-dqmp = dietil-2-quinolilmetilfosfonato) ha mostrado actividad frente a líneas celulares KB y L1210^[141].

También cabe señalar que algunos compuestos de paladio con ligandos hidrazina y mercaptopurina presentan actividad anticancerígena, si bien en los casos en los que el ligando es activo no se observa un aumento significativo de la actividad^[88].

Además de los compuestos anteriores, y dada la importancia de los complejos de paladio como potenciales agentes antitumorales, se han sintetizado y analizado distintos complejos ternarios del metal. En particular, cabe señalar el estudio de diversos complejos de paladio con ligandos α,α' -diimina y aminoácidos^[145-147], algunos de los cuales presentan propiedades antitumorales, como es el caso del complejo $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{Tyr})]^+$, que ha mostrado actividad frente a la leucemia P388.

Conducción eléctrica en una dimensión

La búsqueda de materiales con nuevas propiedades eléctricas ha estimulado el estudio de diferentes tipos de compuestos, entre los que cabe señalar un grupo cuyas propiedades estructurales y electrónicas sugieren la posibilidad de una conducción metálica unidimensional. Una de las principales series de compuestos que parecen capaces de presentar este tipo de comportamiento está constituida por algunos complejos de metales de transición parcialmente oxidados.

Los complejos de metales de transición potencialmente capaces de comportarse como conductores metálicos unidimensionales son aquellos en los que el átomo metálico se encuentra en un entorno plano-cuadrado, apilándose estas unidades unas sobre otras y formando una cadena de átomos metálicos a lo largo del cristal, suficientemente próximos entre sí para interactuar eléctricamente (Figura 1.8). Este tipo de estructuras se limita principalmente a complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II). En esta línea se han caracterizado varios tipos de compuestos con la estructura descrita anteriormente pero que presentan una oxidación parcial adicional, es decir, una pérdida de electrones del átomo metálico central.

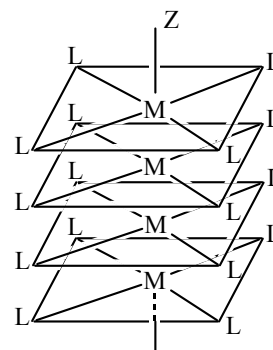


Figura 1.8

Los primeros estudios de interés realizados en este campo estaban centrados en dos tipos de complejos: tetracianoplatinatos (Figura 1.9.a) y bis(oxalato)platinatos (Figura 1.9.b). El pequeño tamaño de los átomos, así como las características del enlace múltiple

de los ligandos cianuro y oxalato, parecen fundamentales en la formación de estos sistemas parcialmente oxidados^[148].

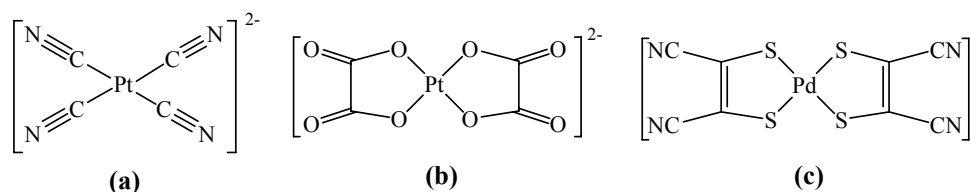


Figura 1.9

Uno de los ejemplos más conocidos de este tipo de compuestos es el complejo $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, obtenido por oxidación parcial de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[95,108,148]. En ambos compuestos, los orbitales d_{z^2} de átomos metálicos adyacentes se solapan, originando una banda deslocalizada a lo largo de la cadena de átomos de platino. Sin embargo, en el caso del complejo $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cada orbital d_{z^2} está lleno, por lo que no se observa conducción metálica. Por el contrario, para el complejo con oxidación parcial adicional $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la banda d_{z^2} está incompleta, confiriendo así propiedades metálicas al complejo, que conduce la electricidad en una dimensión por un mecanismo metálico^[108]. Como consecuencia de este fuerte solapamiento de los orbitales d_{z^2} , la distancia Pt-Pt se reduce de 3.48 Å, que es el valor observado en el complejo $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a 2.89 Å, siendo esta la distancia intermetálica encontrada en el caso del complejo $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y que se aproxima así a los 2.77 Å que presenta el metal^[93,148].

Sin embargo, las investigaciones en este campo se han extendido más recientemente a complejos del tipo metal-ditioleno^[149,150]. Los complejos plano-cuadrados de metales de transición con este tipo de ligandos se han considerado durante tiempo como posibles precursores para la síntesis de sólidos moleculares altamente conductores (“metales moleculares”). Esto es debido a su estructura electrónica fuertemente deslocalizada, al intervalo de estados de oxidación estables que presentan, así como a su tendencia adoptar, en estado sólido, estructuras lineales en cadena^[151].

Dentro de este grupo de compuestos cabe destacar el complejo de paladio $\text{Cs}_{0.82}[\text{Pd}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, que presenta conducción metálica al ser sometido a alta presión^[93,149], y cuyo complejo aniónico se muestra en la Figura 1.9.c.

Catálisis

La utilización de complejos de paladio como catalizadores de diversidad de reacciones representa uno de los avances más notables de las últimas décadas, provocando cambios de gran importancia en la química moderna, particularmente en el campo de la síntesis orgánica^[152,153].

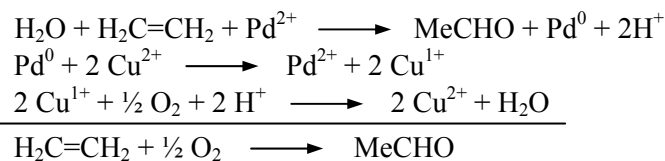
Entre los numerosos metales de transición empleados en síntesis orgánica, el paladio es especialmente útil y versátil por varios motivos. En primer lugar, por las numerosas posibilidades diferentes de formación de enlaces carbono-carbono que ofrece este metal. En segundo lugar, por la tolerancia que presentan los reactivos de paladio a diversidad de grupos funcionales, lo que permite que las reacciones transcurran sin necesidad de proteger estos grupos funcionales; así, aunque las reacciones en las que participa deben realizarse cuidadosamente, los reactivos y catalizadores de paladio no son demasiado sensibles al oxígeno, a la humedad o incluso a los ácidos. Por último, aunque el paladio es un metal noble y caro, resulta mucho menos costoso que el rodio, el platino y el osmio, y su toxicidad no ha supuesto problemas hasta el momento^[154].

Los compuestos de paladio empleados en síntesis orgánica como catalizadores, son de dos tipos: sales de Pd(II) y complejos de Pd(0). Generalmente, los complejos de Pd(II) son más estables que los de Pd(0) y en reacciones donde se requiere el metal en este estado de oxidación para iniciar el proceso catalítico, la formación del complejo activo se debe realizar *in situ* por reducción de un complejo adecuado de Pd(II)^[152]. Así, compuestos como PdCl₂, Pd(OAc)₂ y Pd(acac)₂ se emplean como precursores de especies de Pd(0)^[155]. En cuanto a los reactivos más ampliamente utilizados del metal en este estado de oxidación, destacan complejos como tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0), Pd(Ph₃)₄, tris(dibencilideneacetona)dipaladio(0), Pd₂(dba)₃, o el derivado de cloroformo Pd₂(dba)₃·CHCl₃^[152].

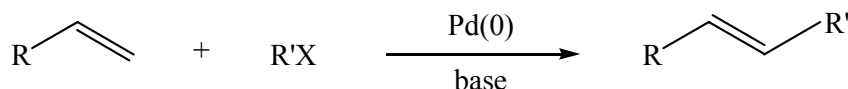
Las numerosas reacciones orgánicas catalizadas por paladio presentan un número relativamente pequeño de etapas elementales. Los tipos de transformaciones más importantes en la mayoría de los ciclos catalíticos de paladio son: adición oxidativa, eliminación reductora, coordinación del ligando y adición a los ligandos coordinados (intramolecular o intermolecular). La naturaleza exacta de las especies en la esfera de coordinación del metal y el orden en que transcurren las etapas son los responsables de la variedad de productos orgánicos obtenidos^[155].

Existen diversidad de reacciones catalizadas por paladio, siendo algunas de las más representativas las que se indican a continuación:

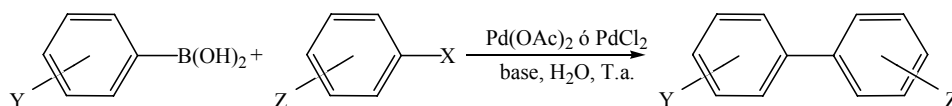
- Proceso Wacker**^[155]. Se denomina así a la oxidación de etileno a acetaldehído en agua, mediante sales de paladio. En este proceso el paladio cataliza la adición nucleofílica de agua a etileno, reduciéndose de Pd^{2+} a Pd^0 ; a continuación el paladio es reoxidado nuevamente a Pd^{2+} con sales de Cu^{2+} , obteniéndose Cu^{1+} que posteriormente es reoxidado por oxígeno. Las etapas básicas de este proceso se indican en el siguiente esquema:



- Reacción de Heck**^[155,156]. Se denomina así a la vinilación de haluros orgánicos catalizada por paladio, según la reacción que se indica a continuación. Es aplicable a una amplia gama de alquenos, aunque está limitada a haluros de arilo y vinilo.

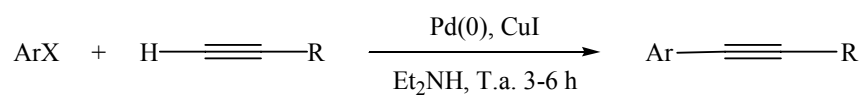


- Acoplamiento de Suzuki**^[152,156]. Este método, que emplea ácidos borónicos y compuestos organobóricos similares, cuando es aplicable, es el más prometedor entre las reacciones de acoplamiento cruzado. Esto es debido a su alto rendimiento, a la obtención de productos secundarios inocuos y a su tolerancia al medio acuoso. La reacción de ácidos arilborónicos con haluros orgánicos solubles en agua, a temperatura ambiente y en presencia de sales de paladio (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, etc.) y bases inorgánicas (NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_3PO_4 , etc.), representa un ejemplo de este tipo de reacción, obteniéndose los respectivos productos de acoplamiento cruzado con un rendimiento casi cuantitativo:



X = Br, I; Y = H, p-F, etc., Z = *m*-, *p*-OH, *o*-, *m*-, *p*-COOH

- **Acoplamiento de Sonogashira**^[152,156]. Se denomina así al acoplamiento de alquinos terminales con haluros de arilo o vinilo, mediante catálisis de paladio. El proceso catalítico requiere el uso de un complejo de Pd(0), ha de realizarse en presencia de una base y generalmente usa yoduro de cobre como co-catalizador. En muchos casos se emplea como fuente de paladio cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II), (PPh₃)₂PdCl₂, que se reduce rápidamente *in situ* originando especies de Pd(0) catalíticamente activas.



4. COMPLEJOS MIXTOS DE α -HIDROXICARBOXILATOS Y DIIMINAS

Entre las diferentes clases de compuestos investigados en la búsqueda de nuevos agentes anticancerígenos, cabe destacar tres grupos de especial interés:

- Complejos de cobre(II) con salicilato o ligandos similares^[88].
- Complejos metálicos con 1,10-fenantrolina^[88], ligando capaz de intercalarse entre los pares de bases del ADN, originándose interacciones de apilamiento entre anillos aromáticos.
- Análogos del *cisplatino* como el Nedaplatino y el Lobaplatino^[38], que son aminocomplejos de platino(II) con ácidos α -hidroxicarboxílicos.

Las notables propiedades anticancerígenas mostradas por estas sustancias han hecho suponer las posibles ventajas que resultarían de la combinación de las características de cada una de estas clases de compuestos. Así pues, la síntesis y caracterización de complejos metálicos con ligandos α -hidroxicarboxilato y ligandos N-dadores se ha convertido en objeto de diversas investigaciones^[157-163].

Además, diversos estudios realizados acerca de complejos ternarios de cobre(II) en los que un ligando es un buen aceptor π , tal como 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina, y el segundo es un ligando oxígeno dador, como es el caso de los ácidos α -hidroxicarboxílicos, muestran que estos compuestos presentan una estabilidad inesperadamente alta. Este hecho se ha justificado sobre la base del principio de ácidos y bases duros y blandos de Pearson^[164,165]. Así, un ligando π -aceptor unido al ion cobre retira densidad de carga, de forma que el correspondiente complejo es un ácido más duro que el ion Cu^{2+} hidratado y, en consecuencia, bases duras como los ligandos oxígeno-dadores tendrán mayor preferencia por el primero.

Por otro lado, los ligandos α -hidroxicarboxilato y α,α' -diimina presentan una propiedad de gran interés que, como ya se ha comentado anteriormente en el presente Trabajo, consiste en la posibilidad de formación de estructuras supramoleculares mediante el establecimiento de interacciones intermoleculares no covalentes. Así, la presencia simultánea de grupos carboxilato e hidroxilo en los ácidos α -hidroxicarboxílicos facilita la formación de enlaces de hidrógeno, lo que constituye un elemento básico para el diseño de arquitecturas supramoleculares^[29,83]. Además, el ligando mandelato y los ligandos heterocíclicos nitrogenados 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina poseen anillos aromáticos, lo que permite el establecimiento de interacciones de stacking o apilamiento π - π ^[83,166].

A nivel supramolecular, los anillos aromáticos pueden interactuar de diferentes modos. Pueden disponerse apilados, siendo posible en este caso una perfecta alineación (Figura 1.10.a) o bien un desplazamiento paralelo de los anillos (Figura 1.10.b); estas conformaciones son particularmente importantes en el caso de ligandos conteniendo anillos piridina. Sin embargo, los anillos también pueden disponerse más o menos perpendicularmente (Figura 1.10.c), en cuyo caso hay que considerar la existencia de una interacción C-H \cdots π ^[83,84,166-168] en lugar de una interacción de apilamiento $\pi\cdots\pi$.

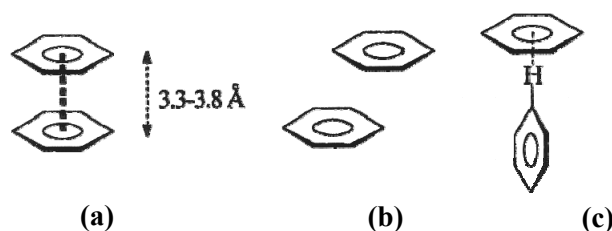


Figura 1.10

En la Figura 1.11 se recoge un esquema ilustrativo de los parámetros geométricos que permiten evaluar la existencia de interacciones de apilamiento π - π . Para considerar una interacción de apilamiento hay que tener en cuenta que los anillos apilados pueden estar a distancias de hasta 3.8 Å. Sin embargo, pueden encontrarse valores relativamente grandes de la distancia entre centroides como consecuencia del desplazamiento de los anillos, de modo que en la interacción de apilamiento sólo participan algunos de los átomos de los mismos. El valor del ángulo α suministra información acerca del paralelismo de los anillos apilados, de forma que un valor próximo a 0° indica que se encuentran prácticamente paralelos, mientras que en torno a 45° debe considerarse ya la posible existencia de una interacción C-H \cdots π en lugar de una interacción de apilamiento π - π . En cuanto a los ángulos β y γ , proporcionan una medida del grado de desplazamiento existente entre ambos anillos, pudiendo tomar valores de hasta 30° .

En lo que respecta a la interacción C-H \cdots π , su efectividad es mayor cuanto más perpendicularmente se sitúe el enlace C-H respecto al anillo con el que interactúa, debiendo encontrarse dicho anillo a una distancia del átomo de hidrógeno menor de 3 Å. La alineación entre el grupo C-H y el centroide del anillo π se indica con los valores de los ángulos $\langle\text{CHCg}\rangle$ y γ , que deben tomar valores próximos a 180° y 0° , respectivamente, para que se considere una interacción realmente efectiva.

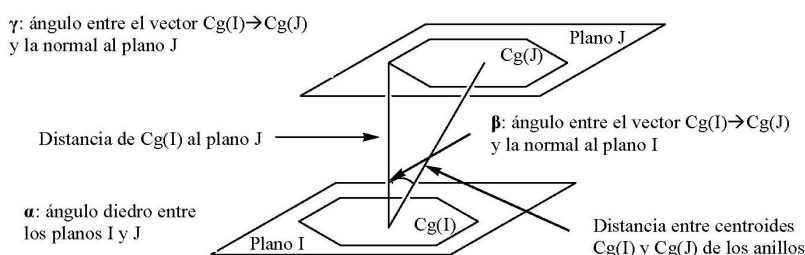
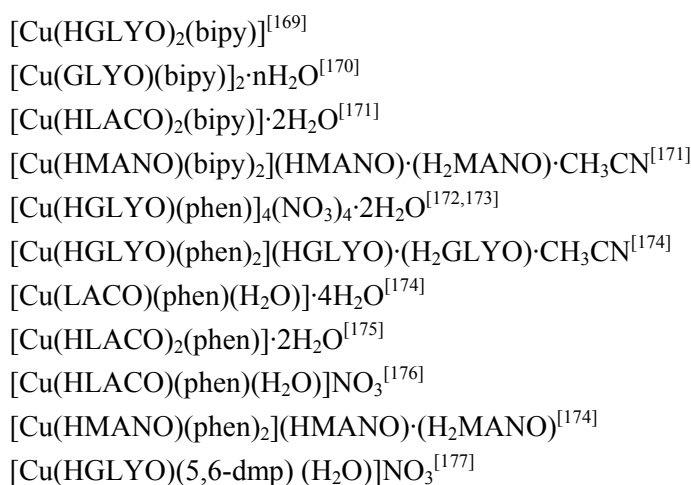


Figura 1.11.

Así pues, todas las características anteriormente citadas han provocado una investigación creciente centrada en la síntesis y caracterización de complejos mixtos conteniendo ambas clases de ligandos. En la revisión bibliográfica realizada se ha puesto de manifiesto la existencia de diversos estudios de complejos mixtos con los ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico, láctico y mandélico y las diiminas 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina o derivados. Hasta el momento se han estudiado los siguientes complejos metálicos de cobre(II):



También hay que señalar que se ha estudiado previamente el complejo $[Cu(HGLYO)_2(phen)]^{[160]}$, si bien en este caso no se incluye ningún estudio estructural.

Las estructuras de cada uno de estos complejos se recogen en la Figura 1.12.

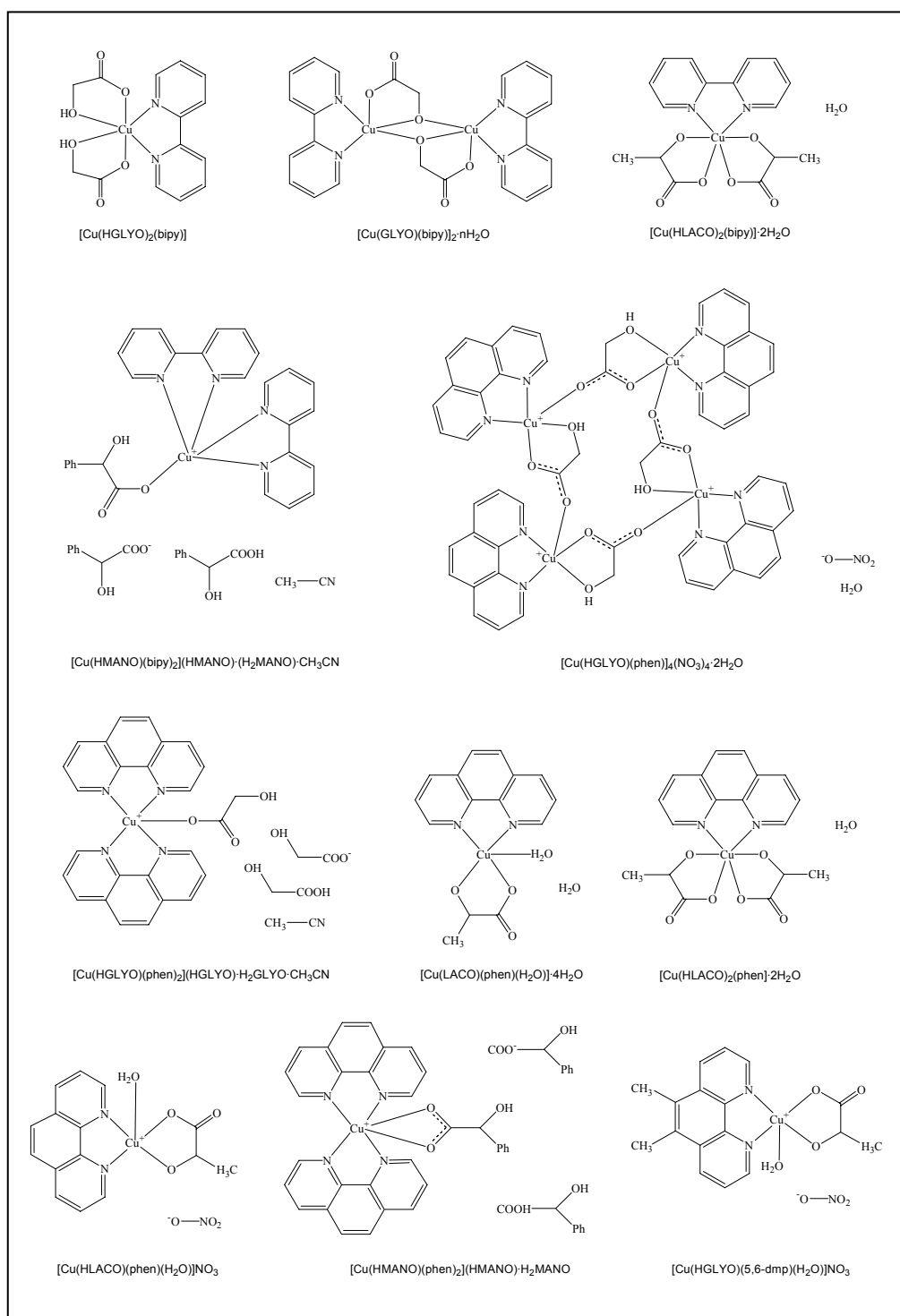


Figura 1.12

BIBLIOGRAFÍA

1. J. D. Pedrosa de Jesús, *Comprehensive Coordination Chemistry: the synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 2** (1987) 461.
2. R. E. Tapscott, *Transition Metal Chemistry. A Series of Advances*, Eds. G. A. Melson, B. N. Figgis, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, **Vol. 8** (1982) 253.
3. M. Biagioli, L. Strinna-Erre, G. Micera, A. Panzanelli, M. Zema, *Inorg. Chim. Acta* **310** (2000) 1.
4. M. Schmidt, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **53b** (1998) 1098.
5. T. Zevaco, M. Postel, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **22** (1992) 289.
6. C. P. Whitman, *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Eds. S. D. Barton, K. Nakanishi, Pergamon, **Vol. 5** (1993) 33.
7. B. S. Moore, H. G. Floss, *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Eds. S. D. Barton, K. Nakanishi, Pergamon, **Vol. 1** (1993) 78.
8. M. McCann, J. F. Cronin, M. Devereux, G. Ferguson, *Polyhedron* **14** (1995) 2379.
9. R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, Londres (1983).
10. C. Oldman, *Comprehensive Coordination Chemistry: the synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 2** (1987) 435.
11. M. Ahlgrén, U. Turpeinen, R. Hämäläinen, *Acta Chem. Scand.* **36** (1982) 841.
12. J. V. Hanna, S. W. Ng, *Acta Crystallogr.* **C56** (2000) 24.
13. G. G. Melkyan, F. Amiryan, M. Visi, I. Hardcastle, B. L. Bales, G. Aslanyan, S. H. Badanyan, *Inorg. Chim. Acta* **308** (2000) 45.
14. E. Bang, J. Eriksen, L. Monsted, O. Monsted, *Acta Chem. Scand.* **48** (1994) 12.
15. T. V. Sizoka, N. S. Yashina, V. S. Petrosyan, A. V. Yatsenko, V. V. Chemyshev, L. A. Aslanov, *J. Organomet. Chem.* **453** (1993) 171.
16. F. A. Cotton, V. M. Miskowski, B. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6177.
17. I. K. Smatanová, J. Marek, P. Svancarek, P. Schwendt, *Acta Crystallogr.* **C56** (2000) 154.
18. C. D. Chandler, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 4891.
19. Z-F. Chen, J. Zhang, R-G. Xiong, X-Z. You, *Inorg. Chem. Commun.* **3** (2000) 493.
20. B. Covelo Rodríguez, *Química de Coordinación en Estado Sólido de α -Hidroxicarboxilatos*, Tesis Doctoral, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Vigo, Vigo (2004).
21. G. Smith, A. N. Reddy, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *Aust. J. Chem.* **47** (1994) 1179.
22. I. Farkas, A. Fischer, M. Lindsjö, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1885.
23. R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. M. Vázquez-López, *Polyhedron* **20** (2001) 899.
24. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2003) 2781.

25. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 1151.
26. J. Y. Baeg, S. W. Lee, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 313.
27. S. Decurtins H. Schmalle, R. Pellaux, *New J. Chem.* (1998) 117.
28. S. Decurtins, R. Pellaux, *Comments Inorg. Chem.* **20** (1998) 143.
29. D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1** (1999) 1.
30. A. Hassan, S. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2009.
31. G. G. Bombi, B. Corain, A. A. Sheikh-Osman, G. C. Valle, *Inorg. Chim. Acta* **171** (1990) 79.
32. P. Kiprof, W. Scherer, L. Pajdala, E. Herdtwech, W. A. Hermann, *Chem. Ber.* **125** (1992) 43.
33. G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2601.
34. H. Yuge, T. K. Miyamoto, *Inorg. Chim. Acta* **279** (1998) 105.
35. F. R. Hartley, *Chemistry of the Platinum Group Metals: recent developments*, Elsevier, Nueva York (1991).
36. W. R. Waud, *Cancer Chemotherapeutic Agents*, Ed. W. O. Foye, ACS professional reference book, Washington (1995) 121.
37. W-S. Hong, Y-I. Min, H-T. Kim, Y-B. Cho, K. H. Kim, D. K. Kim, *J. Kor. Med. Sci.* **10** (1995) 269.
38. Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1512.
39. E. Wong, C. M. Giandomenico, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2451.
40. S. M. Saadeh, M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 8.
41. J. Piispanen, L. H. J. Lajunen, *Acta Chem. Scand.* **50** (1996) 1074.
42. R. Trinquinato Ródio, E. M. Pereira, M. F. M. Tavares, A. M. da Costa Ferreira, *Carbohydr. Res.* **315** (1999) 319.
43. P. Gamez, I. W. C. E. Arends, J. Reedijk, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* (2003) 2414.
44. E. Saint-Aman, S. Ménage, J.-L. Pierre, E. Defrancq, G. Gellon, *New. J. Chem.* (1998) 393.
45. Y. Wang, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 13097.
46. P. Lahtinen, H. Korpi, E. Haavisto, M. Leskelä, T. Repo, *Journal of Combinatorial Chemistry*, **6** (2004) 967.
47. N. Barooah, S. Sharma, B. C. Sarma, J. B. Baruah, *Appl. Organometal. Chem.* **18** (2004) 440.
48. M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, Washington, ACS Monograph (1990).
49. S. V. Singh, O. C. Saxena, M. P. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 537.
50. S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 3913.
51. V. B. Valodkar, G. L. Tembe, M. Ravindranathan, R. N. Ram, H. S. Rama, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **208** (2004) 21.
52. M. Contel, C. Izuel, M. Laguna, P. R. Villuendas, P. J. Alonso, R. H. Fish, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 4168.
53. N Shaikh, A. Panja, P. Banerjee, M. Ali, *Trans. Met. Chem.* **28** (2003) 871.

54. S. Ellis, I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **187** (2002) 227.
55. I. E. Markó, A. Gautier, R. Dumeunier, K. Doda, F. Philippart, S. M. Brown, C. J. Urch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 1588.
56. H-B. Ji, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Catal. Comm.* **3** (2002) 511.
57. R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G-J. T. Brink, A. Dijkman, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 774.
58. G. Musie, M. Wei, B. Subramaniam, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* **219-221** (2001) 789.
59. F. Minisci, F. Recupero, G. F. Pedulli, M. Lucarini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **204-205** (2003) 63.
60. A. Cecchetto, F. Fontana, F. Minisci, F. Recupero, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 6651.
61. M. Baghmar, P. J. Sharma, *Indian J. Chem.* **40A** (2001) 311.
62. G. V. Bakore, S. Narain, *J. Chem. Soc.* (1963) 3419.
63. V. P. Singh, I. M. Pandey, S. B. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.* **62** (1985) 64.
64. H. P. Tapodi, R. Shanker, G. V. Bakore, *Indian J. Chem.* **19A** (1980) 330.
65. R. N. Singh, P. K. Tikoo, *Indian J. Chem.* **19A** (1981) 1210.
66. N. P. Singh, V. N. Singh, H. S. Singh, M. P. Singh, *Aust. J. Chem.* **23** (1970) 921.
67. B. K. Satsangi, S. Kothari, *J. Indian Chem. Soc.* **74** (1997) 16.
68. I. Favier, E. Duñach, D. Hébrault, J. Desmurs, *New. J. Chem.* **28** (2004) 62.
69. H. Bjørsvik, L. Liguori, F. Minisci, *Org. Process Res. Dev.* **4** (2000) 534.
70. M. Higuchi, I. Ikeda, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 1072.
71. Y. Pocker, B. C Davis, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1625.
72. M. Yanagawa, E. Maeda-Nakai, K. Yamakawa, I. Yamamoto, J. Kawamura, S. Tada, A. Ichiyama, *Biochim. Biophys. Acta* **1036** (1990) 24.
73. H. Ohshiro, K. Mitsui, N. Ando, Y. Ohsawa, W. Koinuma, H. Takahashi, S. Kondo, T. Nabeshima, Y. Yano, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 2478.
74. N. Ando, Y. Osawa, T. Nabeshima, Y. Yano, *Chem. Lett.* (1996) 381.
75. Y. Yano, K. Mitsui, Y. Ohsawa, T. Kobayashi, T. Nabeshima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1719.
76. C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **100** (2000) 3553.
77. A. P. Smith, C. L. Fraser, *Comprehensive Coordination Chemistry. II, from biology to nanotechnology*, Eds. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Elsevier, Oxford, **Vol. 1** (2004) 1.
78. C. R. Luman, F. N. Castellano, *Comprehensive Coordination Chemistry. II, from biology to nanotechnology*, Eds. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Elsevier, Oxford, **Vol. 1** (2004) 25.
79. J. Reedijk, *Comprehensive Coordination Chemistry: the synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 2** (1987) 73.
80. P. G. Sammes, G. Yahioğlu, *Chem. Soc. Rev.* **26** (1994) 327.

81. W. R. McWhinnie, *Coord. Chem. Rev.* **5** (1970) 293.
82. W. W. Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, *Chem. Rev.* **54** (1954) 959.
83. H. W. Roesky, M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.* **236** (2003) 91.
84. L. Ze-hua, D. Chun-ying, L. Ji-hui, L. Yong-jiang, M. Yu-hua, Y. Xiao-zeng, *New. J. Chem.* **24** (2000) 1057.
85. U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 2892.
86. M. Geraghty, V. Sheridan, M. McCann, M. Devereux, V. McKee, *Polyhedron* **18** (1999) 2931.
87. M. Chikira, Y. Tomizawa, D. Fukita, T. Sugizaki, N. Sugawara, T. Yamazaki, A. Sasano, H. Shindo, M. Palaniandavar, W. E. Antholine, *J. Inorg. Biochem.* **89** (2002) 163.
88. N. Farrell, *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
89. J. K. Barton, *Comments. Inorg. Chem.* **3** (1985) 321.
90. D. R. McMillin, K. M. McNett, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1201.
91. C. B. Chen, L. Milne, R. Landgraf, D. M. Perrin, D. S. Sigman, *ChemBioChem* **2** (2001) 735.
92. B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry: the synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 5** (1987) 533.
93. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2^a Ed., Oxford, Butterworth-Heinemann (1997).
94. L. Beyer, V. Fernández Herrero, *Química Inorgánica*, 1^a Ed., Ariel, Barcelona (2000) 384.
95. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Boschmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^a Ed., John Wiley & Sons, Nueva York (1999).
96. W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996) 43.
97. J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez, J. Sordo, *Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, Madrid (2002).
98. R. Mukherjee, *Comprehensive Coordination Chemistry. II, from biology to nanotechnology*, Eds. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Elsevier, Oxford, **Vol. 6** (2004) 747.
99. M. F. Kamte, C. Wagner, W. Schaefer, *J. Coord. Chem.* **57** (2004) 55.
100. B. Gustafsson, M. Hakansson, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **350** (2003) 209.
101. M. A. Malik, C. Byrom, P. O'Brien, M. Motevalli, *Inorg. Chim. Acta* **338** (2002) 245.
102. T. N. Sorrell, D. L. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6013.
103. T. C. Deivaraj, G. X. Lai, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1028.
104. J. Muehle, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 2097.
105. T. S. Lobana, R. Sharma, E. Bermejo, A. Castiñeiras, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 7728.
106. S. Tavecchi, T. A. Miller, R. L. Paul, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Polyhedron* **22** (2003) 507.

107. G. G. Lobbia, M. Pelli, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **11** (2002) 2333.
108. J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 4^a Ed., Chapman & Hall, Londres (1991).
109. B. J. Hathaway, *Struct. Bonding* **57** (1984) 55.
110. A. G. Massey, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 3** (1973) 1.
111. K. Kurdziel, T. Glowiak, *Trans. Met. Chem.* **24** (1999) 366.
112. L. Forti, L. Menabue, M. Saladini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **11** (1991) 2955.
113. S. Youngme, N. Chaichit, K. Damnatara, *Polyhedron* **21** (2002) 943.
114. L. Antolini, L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, M. Saladini, M. Sola, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2901.
115. Y. Yamada, H. Sakurai, Y. Miyashita, K. Fujisawa, K. Okamoto, *Polyhedron* **21** (2002) 2143.
116. M. Liang, W. Wang, Z. Liu, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, P. Cheng, *J. Coord. Chem.* **56** (2003) 1473.
117. B. Macias, I. García, M. V. Villa, J. Borrás, M. González-Álvarez, A. Castiñeiras, *Inorg. Chim. Acta* **353** (2003) 139.
118. A. C. Massabni, O. R. Nascimento, K. Halvorson, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1779.
119. S. Youngme, K. Poopasit, K. Chinnakali, S. Chantrapromma, H. Fun, *Inorg. Chim. Acta* **292** (1999) 57.
120. G. D. Hosken, C. C. Allan, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **22** (1995) 3705.
121. N. Matsumoto, S. Yamashita, A. Ohyoshi, S. Kohata, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **7** (1988) 1943.
122. J. E. Weder, C. T. Dillon, T. W. Hambley, B. J. Kennedy, P. A. Lay, J. R. Biffin, H. L. Regtop, N. M. Davies, *Coord. Chem. Rev.* **232** (2002) 95.
123. M. C. Linder, *Biochemistry of Copper*, Plenum Press, Nueva York (1991) 1.
124. M. Vallet, J. Faus, E. García-España, J. Moratal, *Introducción a la Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, Madrid (2003) 207.
125. M. J. Kendrick, M. T. May, M. J. Plishka, K. D. Robinson, *Metals in Biological Systems*, 1^a Ed., Ellis Horwood, Inglaterra (1992) 83.
126. W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, John Wiley & Sons (1994) 187.
127. E. J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill, Madrid (1995) 107.
128. A. G. Massey, *Main Group Chemistry*, 1^a Ed., Ellis Horwood (1990) 480.
129. J. R. J. Sorenson, *Chem. In Brit.* **20** (1984) 1110.
130. J. R. J. Sorenson, *Biology of Copper Complexes*, Humana Press, Clifton (1987).

131. C. F. J. Barnard, M. J. H. Russell, *Comprehensive Coordination Chemistry: the synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 5** (1987) 1099.
132. E. Gutiérrez Ríos, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté, Barcelona (2000) 307.
133. J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, 2^a Ed., VCH (1997).
134. K. M. Mackay, R. A. Mackay, W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 5^a Ed., Blackie Academic & Professional, Londres (1996) 283.
135. R. Gust, H. Schönenberger, J. Kritzenberger, K. Range, U. Klement, T. Burgemeister, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 5939.
136. M. Milkevitch, B. W. Shirley, K. J. Brewer, *Inorg. Chim. Acta* **264** (1997) 249.
137. L. R. Kelland, *Uses of Inorganic Chemistry in Medicine*, Eds. N. P. Farrell, The Royal Society Chemistry, Cambridge (1999) 109.
138. B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Troska, V. H. Mansour, *Nature* **222** (1969) 385.
139. D. Kim, G. Kim, J. Gam, Y. Cho, H. Kim, J. Tai, K. H. Kim, W. Hong, J. Park, *J. Med. Chem.* **37** (1994) 1471.
140. S. R. A. Khan, A. R. Khokhar, *J. Coord. Chem.* **52** (2000) 119.
141. M. J. Clarke, P. J. Sadler, *Topics in Biological Inorganic Chemistry*, Springer, Berlín, **Vol. 1** (1999) 171.
142. D. S. Gill, *Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy*, Eds. M. P. Hacker, E. B. Duple, I. H. Krakoff, Nijhoff, Boston (1984) 267.
143. K. H. Puthraya, T. S. Srivastava, A. J. Amontar, M. K. Adwankar, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **25** (1985) 207.
144. K. H. Puthraya, T. S. Srivastava, A. J. Amontar, M. K. Adwankar, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **26** (1986) 45.
145. V. X. Jin, J. D. Ranford, *Inorg. Chim. Acta* **304** (2000) 38.
146. R. Mital, T. S. Srivastava, H. K. Parekh, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **41** (1991) 93.
147. H. Mansura-Torshizi, T. S. Srivastava, H. K. Parekh, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **45** (1992) 135.
148. A. E. Underhill, *Platinum Metals Review* **18** (1974) 21.
149. M. B. Hursthouse, R. L. Short, P. I. Clemenson, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 1101.
150. G. C. Papavassiliou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **86** (1982) 159.
151. W. B. Heuer, A. E. True, P. N. Swepston, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1474.
152. A. F. Browning, N. Greeves, *Transition Metals in Organic Synthesis. A Practical Approach*, Ed. S. E. Gibson, Oxford University Press, Oxford (1997) 35.
153. A. Heumann, K. Jens, M. Réglie, *Progress in Inorganic Chemistry*, Ed. K. D. Karlin, Interscience, **Vol. 42** (1994) 483.
154. J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons (1995) 1.

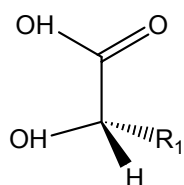
155. J. W. Suggs, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Ed. R. B. King, John Wiley & Sons, Chichester (1994) 3023.
156. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Transition Metal Catalysed Reactions*, Eds. S. Murahashi, S. G. Davies, Blackwell Science, (1999) 29.
157. K. Prout, V. Mtetwa, F. J. C. Rossotti, *Acta Cryst.* **B49** (1993) 73.
158. R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. García-Martínez, J. Niclós, E. M. Vázquez-López, *Polyhedron* **23** (2004) 1505.
159. M. Ahlgrén, U. Turpeinen, R. Hämäläinen, *Acta Chem. Scand.* **A38** (1984) 169.
160. M. R. Udupa, G. K. Ramachandra, *J. Indian Chem. Soc.* **58** (1981) 430.
161. M. Ahlgrén, R. Hämäläinen, *Finn. Chem. Lett.* (1977) 239.
162. M. Ahlgrén, R. Hämäläinen, A. Pajunen, *Finn. Chem. Lett.* (1977) 3.
163. M. Ahlgrén, U. Turpeinen, *Finn. Chem. Lett.* (1977) 129.
164. H. Sigel, P. R. Huber, R. Griesser, B. Prijs, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1198.
165. L. Gasque, G. Medina, L. Ruíz-Ramírez, R. Moreno-Esparza, *Inorg. Chim. Acta*, **288** (1999) 106.
166. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885.
167. C. Janiak, S. Temizdemir, S. Dechert, W. Deck, F. Girgsdies, J. Heinze, M. J. Kolm, T. G. Scharmann, O. M. Zipffel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1229.
168. R. Ahuja, A. G. Samuelson, *CrystEngComm* **5** (2003) 395.
169. A. Castiñeiras, S. Balboa, R. Carballo, J. Niclós, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2353.
170. A. Castiñeiras, S. Balboa, E. Bermejo, R. Carballo, B. Covelo, J. Borrás, J. A. Real, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1116.
171. R. Carballo, A. Castiñeiras, S. Balboa, B. Covelo, J. Niclós, *Polyhedron* **21** (2002) 2811.
172. R. Acevedo-Chávez, M. E. Costas, S. Bernès, G. Medina, L. Gasque, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 2553.
173. A. Escuer, J. Ribas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3778.
174. R. Carballo, B. Covelo, S. Balboa, A. Castiñeiras, J. Niclós, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 948.
175. B. Covelo, R. Carballo, E. M. Vázquez-López, E. García-Martínez, A. Castiñeiras, S. Balboa, J. Niclós, *CrystEngComm* **8** (2006) 167.
176. G. Medina, L. Gasque, S. Bernès, *Acta Cryst.* **C56** (2000) 766.
177. G. Medina, L. Gasque, S. Bernès, *Acta Cryst.* **E58** (2002) 765.

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Los objetivos de la presente Memoria consisten en la síntesis y caracterización estructural de complejos metálicos con ligandos α -hidroxicarboxilato y de los correspondientes complejos mixtos con ligandos heterocíclicos 2N-dadores, empleando como aceptores cobre(II) y paladio(II). Asimismo, se estudiarán diversas propiedades de interés de estos complejos, seleccionando en cada caso los compuestos más adecuados y representativos de todos los obtenidos.

El planteamiento experimental que se ha seguido para la realización de dichos objetivos fue el siguiente:

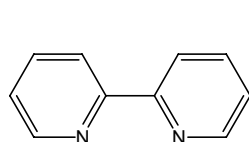
1. Elección de los ligandos entre los ácidos α -hidroxicarboxílicos posibles, tratando de introducir la variabilidad coordinativa que el diferente volumen de uno de los sustituyentes puede establecer en los sistemas de estudio. Así, nos hemos planteado la realización de un estudio coordinativo sistemático de los ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico, láctico y mandélico, cuyas estructuras correspondientes se muestran en la Figura 2.1.



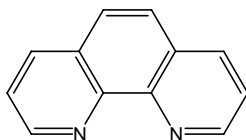
Ácido Glicólico (H₂GLYO), R₁ = H
 Ácido Láctico (H₂LACO), R₁ = CH₃
 Ácido Mandélico (H₂MANO), R₁ = Ph

Figura 2.1

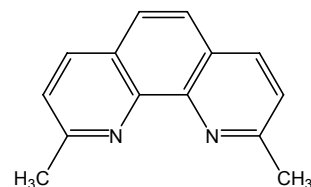
2. Síntesis de los α -hidroxicarboxilatos de cobre(II) e intermedios de paladio(II).
3. Síntesis de los complejos mixtos de cobre(II) y paladio(II) con los ligandos α -hidroxicarboxilato objeto de estudio y las diiminas 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina o 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neocuproína) como ligandos auxiliares (Figura 2.2).



2,2'-bipiridina (bipy)



1,10-fenantrolina (phen)



2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (2,9-dmp)

Figura 2.2

4. Identificación de los complejos metálicos sintetizados mediante análisis elemental y estudio de algunas de sus propiedades físicas más significativas, como color, punto de fusión y solubilidad en disolventes de diferente polaridad.
5. Estudio espectroscópico vibracional (IR) y electrónico (UV-Vis) en fase sólida de los complejos obtenidos.
6. Estudio de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de los complejos de cobre(II).
7. Estudio estructural mediante difracción de rayos X en aquellos casos en los que se obtenga un monocristal adecuado.
8. Estudio del comportamiento magnético de los complejos de cobre(II).
9. Estudio espectroscópico de masas (FAB) y de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C de los complejos de paladio(II).
10. Estudio de la estabilidad térmica de los complejos mediante análisis termogravimétrico, con identificación de los gases mediante espectroscopia vibracional (IR-FT).
11. Estudio del comportamiento redox de los complejos de cobre(II) mediante voltametría cíclica.
12. Determinación de la actividad nucleasa de determinados complejos de cobre(II), mediante electroforesis en gel de agarosa.
13. Estudios de citotoxicidad de los complejos de cobre(II) y paladio(II) en la línea celular HeLa 229 (células de carcinoma de cérvix humano).

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. REACTIVOS Y DISOLVENTES

1.1. Reactivos de síntesis

Bromuro de cobre(II) (ALDRICH)
Hidroxicarbonato de cobre(II) (RIEDEL DE HÄEN)
Nitrato de cobre(II) (MERCK)
Perclorato de cobre(II) (ALDRICH)
Tetracloropaladato(II) de potasio (ABCR)
Nitrato de plata (ANALEMA)
Sulfato de plata (MERCK)
Nitrato potásico (PROBUS)
Yoduro potásico (PANREAC)
Hidróxido sódico (PANREAC)
Sodio hidrogenocarbonato (MERCK)
Ácido glicólico (ALDRICH)
Ácido láctico (ALDRICH)
Ácido mandélico (ALDRICH)
2,2'-bipiridina (MERCK)
1,10-fenantrolina monohidrato (ALDRICH)
2,9-dimetil-1,10-fenantrolina hidrato (ALDRICH)

1.2. Disolventes

Agua destilada
Agua destilada desionizada
Agua deuterada (SDS)
Acetona (PANREAC)
Acetonitrilo (J. T. BAKER)
Cloroformo (PANREAC)
Cloroformo-d₁ (ABCR)
Diclorometano (PANREAC)
Dimetilsulfóxido (PANREAC)
Dimetilsulfóxido-d₆ (SDS)
Etanol absoluto (PANREAC)
Éter dietílico (PANREAC)
Metanol (PANREAC)
Metanol-d₄ (SDS)

2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

2.1. Complejos de cobre

Cabe señalar que los α -hidroxicarboxilatos de cobre(II) ya han sido sintetizados y caracterizados estructuralmente por otros autores^[1,2], pero se considera oportuno incluirlos en este Trabajo para facilitar el estudio de los complejos mixtos con ligandos diimina, a lo que hay que añadir el hecho de que el método de síntesis seguido en algún caso difiere del encontrado en la bibliografía. Además, alguno de los compuestos anteriores se ha utilizado como precursor en la síntesis de los complejos ternarios, como se verá a continuación.

Por otra parte, aunque los complejos $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**) y $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**) también han sido sintetizados previamente por otros autores^[3-5], se incluyen en este Trabajo para ampliar su estudio, completando su caracterización y estudiando diversas propiedades de interés que no han sido analizadas por dichos investigadores. Finalmente, en el caso del complejo $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{phen})]$ (**9**), que también se encuentra en la bibliografía^[6], además de ampliar el estudio de sus propiedades, en el presente Trabajo se incluye el análisis estructural de un nuevo complejo, $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{phen})_2](\text{HGLYO})\cdot\text{H}_2\text{GLYO}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**9a**), aislado a partir de las aguas madres resultantes de la síntesis de (**9**).

2.1.1. Derivados del ácido glicólico

$[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**)^[1]. Se preparó una suspensión de 1.00 g de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (4.52 mmol) en 50 mL de agua destilada sobre la que se añadió, tras calentarla suavemente y manteniéndola en continua agitación, 1.38 g de H_2GLYO (18.15 mmol). Finalizada la adición, la mezcla obtenida se mantuvo agitando 24 horas, obteniéndose un precipitado azul que se separó por filtración, se lavó con agua y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Por evaporación lenta de las aguas madres a temperatura ambiente se obtuvieron cristales azules de este compuesto. Rendimiento: 93%. P.f.: $>300^\circ\text{C}$. *Anal.* Encontrados: C, 22.7; H, 2.8%. Calculados para $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_6$ (213.63): C, 22.5; H, 2.8%. IR/(KBr, v/cm^{-1}): 3410d,a, $\text{v}(\text{OH})$; 1571mf,a, $\text{v}_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1404mf, $\text{v}_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1068f, $\text{v}(\text{CO})$; 403f, $\text{v}(\text{CuO})$. UV-vis (v/cm^{-1}): 13680.

$[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**). Se preparó una suspensión de 0.50 g de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (2.26 mmol) y 0.69 g de H_2GLYO (9.10 mmol) en 35 mL de etanol sobre la que se añadieron, tras calentarla a reflujo durante 3 horas y manteniéndola en continua agitación,

0.71 g de bipy (4.52 mmol). La mezcla obtenida se calentó nuevamente a reflujo durante 2 horas y posteriormente se mantuvo agitando 7 días. El precipitado azul-verdoso formado se filtró, se lavó con etanol y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 90%. P.f.: 218°C. *Anal.* Encontrados: C, 45.1; H, 4.6; N, 7.6%. Calculados para $C_{14}H_{14}CuN_2O_6$ (369.82): C, 45.5; H, 3.8; N, 7.6%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3349d,a, 3175h, $\nu(OH)$; 1614mf, $\nu(CC)$; 1599mf, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1491m, 1436m, $\nu(CC,CN)$; 1382f, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1075m, $\nu(CO)$; 373m, $\nu(CuO)$; 231m, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 27473, 23697, 15015. RPE: $g_{||} = 2.29$, $g_{\perp} = 2.06$.

Se obtuvieron cristales azules de este complejo por lenta concentración a temperatura ambiente de una disolución del mismo en acetonitrilo/agua, mientras que su disolución en etanol permitió obtener cristales azules de fórmula $[Cu(GLYO)(bipy)]_2 \cdot 4H_2O$ (**2a**).

$[Cu(GLYO)(bipy)]_2 \cdot 6H_2O$ (**3**). A una suspensión de 0.10 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (0.45 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.14 g de bipy (0.90 mmol) disueltos en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantuvo agitando 24 horas, transcurridas las cuales se añadió una disolución de 0.07 g de H_2GLYO (0.92 mmol) en 10 mL de etanol. A continuación, se calentó a reflujo durante 3 horas, y posteriormente se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 7 días. La mezcla resultante se filtró y la disolución obtenida se dejó concentrar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose cristales verdes de este compuesto. Rendimiento: 28%. P.f.: 250°C. *Anal.* Encontrados: C, 42.1; H, 4.7; N, 8.2%. Calculados para $C_{24}H_{32}Cu_2N_4O_{12}$ (695.62): C, 41.4; H, 4.6; N, 8.1%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3380m,a, $\nu(OH)$; 1659m,a, $\nu(CC)$; 1602f, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1498d, 1448m, $\nu(CC,CN)$; 1391m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1068m, $\nu(CO)$; 394d, $\nu(CuO)$; 264d, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 22990, 16103, 15600, 14286. RPE: $g_{||} = 2.26$, $g_{\perp} = 2.09$.

$\{[Cu(GLYO)_{0.44}(ox)_{0.56}(bipy)] \cdot 2.5H_2O\}_n$ (**4**). A una suspensión de 0.50 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (2.26 mmol) en 25 mL de agua se añadió, manteniendo continua agitación, una disolución de 0.35 g de H_2GLYO (4.60 mmol) en 5 mL de agua. A continuación, se calentó a reflujo durante 2 horas, transcurridas las cuales se añadieron 1.42 g de bipy (9.09 mmol) y se calentó de nuevo a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se mantuvo agitando a temperatura ambiente 7 días y posteriormente se filtró, obteniéndose cristales azules de este complejo por lenta concentración a temperatura ambiente de la disolución resultante. Rendimiento: 10%. P.f.: 238°C. *Anal.* Encontrados: C, 41.6; H, 3.5; N, 8.0%. Calculados para $C_{12}H_{13.89}CuN_2O_{6.06}$ (346.64): C, 41.6; H, 4.0; N, 8.1%.

IR/(KBr, v/cm^{-1}): 3429m,a, $\nu(\text{OH})$; 1656f, $\nu(\text{CC})$; 1604f, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1492h, 1447m, $\nu(\text{CC,CN})$; 1397m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1065m, $\nu(\text{CO})$; 395d, $\nu(\text{CuO})$; 266m, $\nu(\text{CuN})$. UV-vis (v/cm^{-1}): 25000, 23148, 16103, 15528. $\mu_{\text{ef}}(\text{MB})$: 1.63. RPE: $g_{\parallel} = 2.22$, $g_{\perp} = 2.06$.

$\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**). A una suspensión de 0.25 g de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (1.13 mmol) en 25 mL de agua se añadieron 0.18 g de bipy (1.15 mmol) y, posteriormente, 0.09 g de H_2GLYO (1.18 mmol) disueltos en 5 mL de agua. La mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas y se mantuvo con agitación continua a temperatura ambiente durante 10 días. La disolución resultante se centrifugó y se filtró por gravedad, obteniéndose cristales azules por lenta evaporación del disolvente a temperatura ambiente. Rendimiento: 18%. P.f.: 230°C. *Anal.* Encontrados: C, 41.4; H, 3.6; N, 8.0%. Calculados para $\text{C}_{12}\text{H}_{13.57}\text{CuN}_2\text{O}_{6.21}$ (348.80): C, 41.3; H, 3.9; N, 8.0%.

IR/(KBr, v/cm^{-1}): 3433m,a, $\nu(\text{OH})$; 1657f, $\nu(\text{CC})$; 1605m, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1491h, 1447m, $\nu(\text{CC,CN})$; 1401m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1063m, $\nu(\text{CO})$; 394d, $\nu(\text{CuO})$; 244m, $\nu(\text{CuN})$. UV-vis (v/cm^{-1}): 27248, 23148, 16260, 15600, 14327. $\mu_{\text{ef}}(\text{MB})$: 1.64.

$[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**). A una suspensión de 0.28 g de CuBr_2 (1.25 mmol) en 20 mL de agua se añadió una disolución de 0.10 g de H_2GLYO (1.31 mmol) neutralizados con 0.11 g de NaHCO_3 (1.31 mmol) en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida se mantuvo agitando 24 horas, transcurridas las cuales se añadieron 0.20 g de bipy (1.28 mmol). Posteriormente, se calentó a reflujo durante 3 horas y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 7 días. La disolución resultante se filtró y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose así cristales azules cuyo análisis estructural condujo a la fórmula $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento: 38%. P.f.: 148°C. *Anal.* Encontrados: C, 37.5; H, 3.5; N, 7.2%. Calculados para $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{BrCu}_2\text{N}_4\text{O}_{11}$ (758.60): C, 38.0; H, 4.1; N, 7.4%.

IR/(KBr, v/cm^{-1}): 3468m, 3390m,a, $\nu(\text{OH})$; 1599f, $\nu(\text{CC})$; 1569mf, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1495d, 1448m, $\nu(\text{CC,CN})$; 1419m, 1386m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1062m, $\nu(\text{CO})$; 393d, $\nu(\text{CuO})$; 262d, $\nu(\text{CuBr})$; 235m, $\nu(\text{CuN})$. UV-vis (v/cm^{-1}): 27397, 23148, 17212, 16103, 14430. $\mu_{\text{ef}}(\text{MB})$: 1.05. RPE: $g_i = 2.15$.

$\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**). A una disolución de 0.30 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.24 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.20 g de bipy (1.28 mmol) disueltos en la misma cantidad de etanol. A continuación se neutralizaron 0.10 g de H_2GLYO (1.31 mmol) con 0.10 g de NaHCO_3 (1.19 mmol) en 10 mL de agua y se añadieron a la disolución etanólica. La disolución resultante se mantuvo agitando 7 días, transcurridos los cuales se filtró y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente,

obteniéndose cristales azules de este compuesto. Rendimiento: 50%. P.f.: 179°C. *Anal.* Encontrados: C, 38.5; H, 3.3; N, 11.3%. Calculados para $C_{48}H_{52}Cu_4N_{12}O_{28}$ (1499.18): C, 38.5; H, 3.5; N, 11.2%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3401m,a, $\nu(OH)$; 1602m, $\nu(CC)$; 1573m, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1495d, 1448m, $\nu(CC,CN)$; 1421m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1384mf, $\nu_3(NO_3^-)$; 1065m, $\nu(CO)$; 814d, $\nu_2(NO_3^-)$; 370d, $\nu(CuO)$; 259d, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 14430. RPE: $g_i = 2.13$.

$[Cu(HGLYO)(ClO_4)(bipy)]_n$ (**8**). A una disolución de 0.37 g de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.16 g de bipy (1.02 mmol) disueltos en la misma cantidad de etanol. A continuación se neutralizaron 0.08 g de H_2GLYO (1.05 mmol) con 0.08 g de $NaHCO_3$ (0.95 mmol) en 10 mL de agua y se añadieron a la disolución etanólica. La mezcla obtenida se mantuvo agitando durante 2 días, transcurridos los cuales se filtró el precipitado azul formado, que posteriormente se dejó secar sobre cloruro cálcico. Por evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madres se obtuvieron cristales azules de este complejo. Rendimiento: 83%. *Anal.* Encontrados: C, 36.8; H, 2.8; N, 7.2%. Calculados para $C_{12}H_{11}ClCuN_2O_7$ (394.23): C, 36.6; H, 2.8; N, 7.1%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3423m,a, 3262m,a, $\nu(OH)$; 1607f, $\nu(CC)$; 1560m, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1497d, 1445m, $\nu(CC,CN)$; 1413m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1135f, $\nu_3(OCIO_3)$; 1074f, $\nu(CO)$; 1024m, $\nu_3(OCIO_3)$; 928d, $\nu_4(OCIO_3)$; 395m, $\nu(CuO)$; 278m, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 23529, 14881. μ_{ef} (MB): 1.59. RPE: $g_1 = 2.23$, $g_2 = 2.13$, $g_3 = 2.06$.

$[Cu(HGLYO)_2(phen)]$ (**9**)^[6]. Se preparó una suspensión de 0.50 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (2.26 mmol) y 0.69 g de H_2GLYO (9.10 mmol) en 35 mL de etanol sobre la que se añadieron, tras calentarla a reflujo durante 3 horas y manteniéndola en continua agitación, 0.90 g de phen (4.52 mmol). La mezcla obtenida se calentó nuevamente a reflujo durante 2 horas y posteriormente se mantuvo agitando 7 días. El precipitado azul formado se filtró, se lavó con etanol y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 55%. P.f.: 230°C. *Anal.* Encontrados: C, 49.6; H, 4.5; N, 7.2%. Calculados para $C_{16}H_{14}CuN_2O_6$ (393.84): C, 48.8; H, 3.6; N, 7.1%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3396d,a, 3160h, $\nu(OH)$; 1614mf, $\nu(CC)$; 1604mf, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1518m, 1428m, $\nu(CC,CN)$; 1386f, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1077m, $\nu(CO)$; 405d, $\nu(CuO)$; 248m, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 26110, 24096, 14793. μ_{ef} (MB): 1.13. RPE: $g_{||} = 2.29$, $g_{\perp} = 2.06$.

Recristalizando en acetonitrilo el aceite azul oscuro obtenido por evaporación lenta de las aguas madres de (**9**), se obtuvieron cristales azules de fórmula $[Cu(HGLYO)(phen)_2](HGLYO) \cdot H_2GLYO \cdot CH_3CN$ (**9a**).

$[Cu(GLYO)(phen)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**10**). A una suspensión de 0.25 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (1.13 mmol) en 5 mL de etanol se añadieron 0.45 g de phen (2.27 mmol) disueltos en 10 mL de etanol y 0.17 g de H_2GLYO (2.24 mmol) disueltos en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente se mantuvo 7 días a temperatura ambiente, manteniendo agitación continua. Transcurrido este tiempo se filtró, obteniéndose cristales azules de este compuesto por lenta evaporación, a temperatura ambiente, de la disolución resultante. Se obtuvo una segunda fracción de cristales mediante la concentración, a temperatura ambiente, de la disolución obtenida al recrystallizar en etanol el residuo resultante de la completa evaporación del disolvente de las aguas madres. Rendimiento: 58%. P.f.: 193°C. *Anal.* Encontrados: C, 43.3; H, 4.6; N, 7.7%. Calculados para $C_{14}H_{18}CuN_2O_7$ (389.85): C, 43.1; H, 4.7; N, 7.2%. IR/(KBr, v/cm^{-1}): 3433m,a, 3267m,a, $\nu(OH)$; 1647m, $\nu(CC)$; 1605f, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1522m, 1430m, $\nu(CC,CN)$; 1374m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1076f, $\nu(CO)$; 394d, $\nu(CuO)$; 246d, $\nu(CuN)$. UV-vis (v/cm^{-1}): 27027, 24450, 16103, 15060. RPE: $g_{||} = 2.24$, $g_{\perp} = 2.05$.

También se obtuvieron unos cuantos cristales de este complejo mediante el procedimiento experimental indicado en la síntesis del complejo (**40**).

$[Cu(GLYO)(phen)]_2 \cdot 3H_2O$ (**10a**). La repetición de la síntesis anterior para la obtención del complejo (**10**), introduciendo dos únicas diferencias, calentar a reflujo la mezcla de $Cu_2CO_3(OH)_2$ y phen durante media hora antes de añadir el ligando H_2GLYO y mantener agitando la mezcla de los tres compuestos durante 11 días, permitió obtener una primera fracción con unos cuantos cristales azules del complejo (**10a**). Se obtuvo una segunda fracción de cristales, que correspondieron al complejo (**10**). IR/(KBr, v/cm^{-1}): 3424m,a, 3268m,a, $\nu(OH)$; 1647m, $\nu(CC)$; 1605f, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1521m, 1430m, $\nu(CC,CN)$; 1374m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1076f, $\nu(CO)$; 394d, $\nu(CuO)$; 248h, $\nu(CuN)$.

$[Cu(GLYO)(phen)(H_2O)] \cdot 6H_2O$ (**11**). A una suspensión de 0.10 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (0.45 mmol) en 15 mL de agua se añadieron 0.07 g de H_2GLYO (0.92 mmol) disueltos en 5 mL del mismo disolvente, calentándose posteriormente a reflujo durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se añadieron 0.36 g de phen (1.82 mmol) y la mezcla obtenida se calentó de nuevo a reflujo durante 3 horas más, se filtró y se dejó agitar a temperatura ambiente durante 7 días. La mezcla resultante se filtró, obteniéndose un precipitado azul que se recrystallizó en 5 mL de agua caliente, liberándose, por lenta concentración a temperatura ambiente de la disolución resultante, una pequeña cantidad de cristales azules de este complejo.

$[Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**12**). A una suspensión de 0.28 g de $CuBr_2$ (1.25 mmol) en 20 mL de agua se añadieron 0.25 g de phen (1.26 mmol) y, posteriormente, una disolución de 0.10 g de H_2GLYO (1.31 mmol) neutralizados con 0.10 g de $NaHCO_3$ (1.19 mmol) en 10 mL de agua. La mezcla obtenida se mantuvo agitando 5 días, transcurridos los cuales se filtró la disolución resultante, que se dejó cristalizar lentamente a temperatura ambiente. Se obtuvieron así cristales azules de este complejo. Rendimiento: 27%. P.f.: 204°C. *Anal.* Encontrados: C, 38.6; H, 2.7; N, 6.9%. Calculados para $C_{14}H_{15}BrCuN_2O_5$ (434.73): C, 38.7; H, 3.5; N, 6.4%. IR/(KBr, v/cm^{-1}): 3412m,a, 3260m,a, $v(OH)$; 1597f, $v(CC)$; 1555f, $v_{asim}(CO_2)$; 1518m, 1429m, $v(CC,CN)$; 1408f, $v_{sim}(CO_2)$; 1078f, $v(CO)$; 394m, $v(CuO)$; 262m, $v(CuBr)$; 247m, $v(CuN)$. UV-vis (v/cm^{-1}): 28169, 27397, 13298. μ_{ef} (MB): 1.50. RPE: $g_1 = 2.26$, $g_2 = 2.14$, $g_3 = 2.07$.

$\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(phen)] \cdot H_2O\}_4$ (**13**)^[3,4]. A una disolución de 0.25 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1.03 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.21 g de phen (1.06 mmol) disueltos en la misma cantidad de etanol. A continuación se neutralizaron 0.08 g de H_2GLYO (1.05 mmol) con 0.09 g de $NaHCO_3$ (1.07 mmol) en 10 mL de agua y se añadieron a la disolución etanólica. La mezcla resultante se mantuvo agitando 7 días, obteniéndose un precipitado azul que se filtró y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Por lenta evaporación a temperatura ambiente de las aguas madres se obtuvieron cristales azules de este complejo. Rendimiento: 75%. P.f.: 188°C. *Anal.* Encontrados: C, 41.8; H, 3.3; N, 10.3%. Calculados para $C_{56}H_{52}Cu_4N_{12}O_{28}$ (1595.28): C, 42.2; H, 3.3; N, 10.5%. IR/(KBr, v/cm^{-1}): 3406m,a, $v(OH)$; 1602m, $v(CC)$; 1575m, $v_{asim}(CO_2)$; 1520m, 1459d, $v(CC,CN)$; 1426m, $v_{sim}(CO_2)$; 1384mf, $v_3(NO_3^-)$; 1067m, $v(CO)$; 407d, $v(CuO)$; 279m, $v(CuN)$. UV-vis (v/cm^{-1}): 31447, 15152, 13986. RPE: $g_i = 2.12$.

$[Cu(HGLYO)(ClO_4)(phen)]_n$ (**14**). A una disolución de 0.37 g de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.20 g de phen (1.01 mmol) disueltos en la misma cantidad de etanol. A continuación se neutralizaron 0.08 g de H_2GLYO (1.05 mmol) con 0.08 g de $NaHCO_3$ (0.95 mmol) en 10 mL de agua y se añadieron a la disolución etanólica. La mezcla obtenida se mantuvo agitando durante 2 días, transcurridos los cuales se filtró el precipitado azul formado, que posteriormente se dejó secar sobre cloruro cálcico. Por evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madres se obtuvieron cristales azules de este complejo. Rendimiento: 89%. *Anal.* Encontrados: C, 39.9; H, 2.6; N, 6.3%. Calculados para $C_{14}H_{11}ClCuN_2O_7$ (418.25): C, 40.2; H, 2.7; N, 6.7%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3429m,a, 3261m,a, $\nu(\text{OH})$; 1597f, $\nu(\text{CC})$; 1555m, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1518m, 1429m, $\nu(\text{CC,CN})$; 1408m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1147f, $\nu_3(\text{OCIO}_3)$; 1078f, $\nu(\text{CO})$; 929d, $\nu_4(\text{OCIO}_3)$; 405m, $\nu(\text{CuO})$; 283m, $\nu(\text{CuN})$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 14684. μ_{ef} (MB): 1.52. RPE: $g_1 = 2.23$, $g_2 = 2.13$, $g_3 = 2.06$.

[Cu(HGLYO)₂(2,9-dmp)] (**15**). A una suspensión de 0.05 g de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (0.23 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.07 g de H_2GLYO (0.92 mmol) disueltos en 5 mL de este disolvente y, a continuación, 0.10 g de 2,9-dmp (0.48 mmol) disueltos en 10 mL de etanol. La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente se mantuvo agitando 8 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se filtró y la disolución obtenida se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose algunos cristales verdes de este complejo.

[Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)·2/3H₂O (**16**). A una disolución de 0.23 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.96 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.20 g de 2,9-dmp (0.96 mmol) disueltos en 10 mL del mismo disolvente. A continuación se neutralizaron 0.07 g de H_2GLYO (0.92 mmol) con 0.08 g de NaHCO_3 (0.95 mmol) en 10 mL de agua, y se añadieron a la disolución etanólica. La mezcla resultante se mantuvo agitando 5 días a temperatura ambiente y posteriormente se filtró. La disolución obtenida se dejó concentrar lentamente, formándose cristales verdes de este compuesto. Rendimiento: 6%. P.f.: 149°C.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3441m,a, $\nu(\text{OH})$; 1662m, $\nu(\text{CC})$; 1596m, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1510m, 1444h, $\nu(\text{CC,CN})$; 1417h, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1384mf, $\nu_3(\text{NO}_3^-)$; 1051m, $\nu(\text{CO})$; 395d, $\nu(\text{CuO})$; 282m, $\nu(\text{CuN})$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 22321, 21413, 13106. RPE: $g_{\parallel} = 2.19$, $g_{\perp} = 2.08$.

2.1.2. Derivados del ácido láctico

[Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (**17**)^[1]. Se preparó una suspensión de 1.00 g de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (4.52 mmol) en 50 mL de agua destilada sobre la que se añadió, tras calentarla suavemente y manteniéndola en continua agitación, 1.93 g de H_2LACO (18.21 mmol). La mezcla resultante se mantuvo agitando 24 horas, transcurridas las cuales se filtró. La disolución obtenida se dejó cristalizar lentamente a temperatura ambiente, formándose cristales azules de este compuesto. Rendimiento: 88%. P.f.: 253°C (temperatura de descomposición). *Anal.* Encontrados: C, 26.5; H, 4.8. Calculados para $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CuO}_{7.50}$ (268.70): C, 26.8; H, 4.9.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3410d,a, $\nu(\text{OH})$; 1576mf, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1387f, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1117m, $\nu(\text{CO})$; 393m, $\nu(\text{CuO})$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 13680.

$[Cu(HLACO)_2(bipy)] \cdot 2H_2O$ (**18**). Se preparó una suspensión de 0.50 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (2.26 mmol) y 0.97 g de H_2LACO (9.15 mmol) en 35 mL de etanol sobre la que se añadieron, tras calentarla a reflujo durante 3 horas y manteniéndola en continua agitación, 0.71 g de bipy (4.52 mmol). La mezcla obtenida se calentó nuevamente a reflujo durante 2 horas y posteriormente se mantuvo agitando 7 días a temperatura ambiente, transcurridos los cuales se filtró y se dejó reposar 4 días. El producto azul oscuro formado se separó por filtración y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Por evaporación lenta de las aguas madres, a temperatura ambiente, se obtuvieron cristales azules de este complejo. Rendimiento: 55%. P.f.: 206°C. *Anal.* Encontrados: C, 44.8; H, 6.1; N, 6.6%. Calculados para $C_{16}H_{22}CuN_2O_8$ (433.91): C, 44.3; H, 5.1; N, 6.5%. IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3407m,a, $\nu(OH)$; 1607mf, $\nu(CC)$; 1595mf, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1497m, 1450m, $\nu(CC,CN)$; 1386m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1084d, $\nu(CO)$; 396d, $\nu(CuO)$; 260m, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 26525, 23148, 14327. μ_{ef} (MB): 1.47. RPE: $g_{||} = 2.29$, $g_{\perp} = 2.06$.

$[Cu(LACO)(bipy)]_2 \cdot 11H_2O$ (**19**). Se preparó una suspensión de 0.25 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (1.13 mmol) en 10 mL de etanol sobre la que se añadieron 0.35 g de bipy (2.24 mmol) disueltos en 5 mL de etanol y 0.24 g de H_2LACO (2.27 mmol) disueltos en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante durante 8 días. Posteriormente se filtró, y la disolución resultante se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. El residuo obtenido por evaporación total del disolvente de las aguas madres se recrystalizó en agua y la disolución resultante se dejó concentrar por lenta evaporación, formándose algunos cristales azules de este compuesto.

$[Cu(HLACO)(ClO_4)(bipy)]_2 \cdot 4H_2O$ (**20**). A una disolución de 0.37 g de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1.00 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.16 g de bipy (1.024 mmol) disueltos en la misma cantidad de etanol y 10 mL de disolución acuosa conteniendo 0.11 g de H_2LACO (1.038 mmol) neutralizados con 0.08 g de $NaHCO_3$ (0.95 mmol). La disolución resultante se mantuvo agitando 2 días a temperatura ambiente y posteriormente se filtró. Por concentración lenta, a temperatura ambiente, de las aguas madres se obtuvieron unos cuantos cristales azules de este complejo.

$[Cu(HLACO)_2(phen)] \cdot 4H_2O$ (**21**). Se preparó una suspensión de 0.50 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (2.26 mmol) y 0.97 g de H_2LACO (9.15 mmol) en 35 mL de etanol sobre la que se añadieron, tras calentarla a reflujo durante 3 horas y manteniéndola en continua agitación, 0.90 g de phen (4.52 mmol). La mezcla obtenida se calentó nuevamente a

reflujo durante 2 horas y posteriormente se mantuvo en agitación a temperatura ambiente 7 días. El producto azul claro formado se separó por filtración, se lavó con etanol y agua y se secó sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 80%. P.f.: 186°C. *Anal.* Encontrados: C, 43.1; H, 4.9; N, 5.6%. Calculados para $C_{18}H_{26}CuN_2O_{10}$ (493.96): C, 43.8; H, 5.3; N, 5.7%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3430m, $\nu(OH)$; 1610m, $\nu(CC)$; 1578mf, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1518m, 1429m, $\nu(CC,CN)$; 1384m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1094d, $\nu(CO)$; 398d, $\nu(CuO)$; 249m, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 26738, 14006. μ_{ef} (MB): 1.82. RPE: $g_{||} = 2.29$, $g_{\perp} = 2.06$.

Por lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente se obtuvieron cristales azules de fórmula $[Cu(LACO)(phen)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (**21a**). Mediante recrystalización en agua del complejo (**21**) se obtuvieron cristales azules de fórmula $[Cu(HLACO)_2(phen)] \cdot 2H_2O$ (**21b**). Algunos cristales de este mismo complejo (**21b**) se obtuvieron en la síntesis del complejo (**39**), que se describe posteriormente.

$\{[Cu(LACO)(phen)] \cdot 3H_2O\}_n$ (**22**). Se preparó una suspensión de 0.25 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (1.13 mmol) en 10 mL de etanol sobre la que se añadieron 0.45 g de phen (2.27 mmol) disueltos en 5 mL de etanol y 0.24 g de H_2LACO (2.27 mmol) disueltos en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 1 hora y posteriormente se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante durante 8 días. Transcurrido este tiempo se filtró y la disolución resultante se dejó cristalizar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose cristales azules de este compuesto. Rendimiento: 20%. P.f.: 168°C. *Anal.* Encontrados: C, 47.0; H, 4.7; N, 7.5%. Calculados para $C_{15}H_{18}CuN_2O_6$ (385.86): C, 46.7; H, 4.7; N, 7.3%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3369m,a, $\nu(OH)$; 1618f, $\nu(CC)$; 1594m, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1519m, 1430m, $\nu(CC,CN)$; 1383m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1049m, $\nu(CO)$; 393d, $\nu(CuO)$; 266d, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 23866, 16103, 14771. μ_{ef} (MB): 1.95. RPE: $g_i = 2.10$.

$[Cu(HLACO)(phen)(H_2O)](NO_3)$ (**23**)^[5]. A una disolución de 0.30 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1.24 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.25 g de phen (1.26 mmol) disueltos en la misma cantidad de disolvente. A continuación se neutralizaron 0.13 g de H_2LACO (1.23 mmol) con 0.10 g de $NaHCO_3$ (1.19 mmol) en 5 mL de agua y se añadieron a la disolución etanólica. La mezcla obtenida se mantuvo agitando 2 días, transcurridos los cuales se filtró. La disolución obtenida se dejó concentrar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose cristales azules de este compuesto. Rendimiento: 63%. P.f.: 137°C. *Anal.* Encontrados: C, 43.5; H, 3.4; N, 10.2%. Calculados para $C_{15}H_{15}CuN_3O_7$ (412.85): C, 43.6; H, 3.7; N, 10.2%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3377m,a, 3236d,a, $\nu(\text{OH})$; 1639f, $\nu(\text{CC})$; 1603m, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1518m, 1448h, $\nu(\text{CC,CN})$; 1428m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1384mf, $\nu_3(\text{NO}_3^-)$; 1046d, $\nu(\text{CO})$; 394d, $\nu(\text{CuO})$; 288m, $\nu(\text{CuN})$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 28249, 15129, 14104. μ_{ef} (MB): 2.39. RPE: $g_i = 2.11$.

$[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_4$ (**24**). A una disolución de 0.37 g de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.00 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.20 g de phen (1.01 mmol) disueltos en la misma cantidad de disolvente. A continuación se neutralizaron 0.11 g de H_2LACO (1.04 mmol) con 0.08 g de NaHCO_3 (0.95 mmol) en 10 mL de agua y se añadieron a la disolución etanólica. La mezcla obtenida se mantuvo agitando durante 2 días, transcurridos los cuales se filtró y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose unos cuantos cristales azules de este compuesto.

2.1.3. Derivados del ácido mandélico

$[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**)^[2]. Se preparó una suspensión de 1.00 g de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (4.52 mmol) en 50 mL de agua destilada sobre la que se añadió, tras calentarla suavemente y manteniéndola en continua agitación, 2.75 g de H_2MANO (18.10 mmol). La mezcla obtenida se mantuvo agitando 24 horas, obteniéndose un precipitado azul pálido que se filtró en embudo de placa, se lavó con agua y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 92%. P.f.: $>300^\circ\text{C}$. Anal. Encontrados: C, 52.1; H, 4.7%. Calculados para $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CuO}_6$ (365.83): C, 52.5; H, 3.9%. IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3403h, 3140m,a, $\nu(\text{OH})$; 1640 mf, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1457m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1079d, $\nu(\text{CO})$; 413d, $\nu(\text{CuO})$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 13459.

Mediante recristalización en dimetilsulfóxido de este precipitado, se obtuvieron cristales azules de fórmula $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{DMSO})_2]$ (**25a**).

Se obtuvieron cristales del complejo (**25**) mediante el procedimiento que se indica a continuación. A una suspensión de 0.18 g de $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (0.49 mmol) en 10 mL de agua se añadieron 0.19 g de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.51 mmol) disueltos en la misma cantidad de agua y, posteriormente, 0.20 g de phen (1.01 mmol) disueltos en 10 mL de etanol. La mezcla resultante se calentó a 50°C durante unos 20 minutos, y seguidamente se mantuvo a temperatura ambiente, con agitación constante, durante tres días, transcurridos los cuales se filtró. La disolución obtenida se dejó concentrar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose unos cuantos cristales incoloros de este complejo.

$[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**26**). Se preparó una suspensión de 0.50 g de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (2.26 mmol) y 1.38 g de H_2MANO (9.10 mmol) en 35 mL de etanol sobre

la que se añadieron, tras calentarla a reflujo durante 3 horas y manteniéndola en continua agitación, 0.71 g de bipy (4.52 mmol). La mezcla obtenida se mantuvo a reflujo durante 2 horas más, y a continuación se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 7 días. El producto formado, de color azul claro, se filtró y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 75%. P.f.: 199°C. *Anal.* Encontrados: C, 52.3; H, 4.2; N, 4.7%. Calculados para $C_{26}H_{30}CuN_2O_{10}$ (594.08): C, 52.6; H, 5.1; N, 4.7%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3410d, 3206d,a, $\nu(OH)$; 1656mf, $\nu(CC)$; 1597f, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1493m, 1445m, $\nu(CC,CN)$; 1329m, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1082d, $\nu(CO)$; 406d, $\nu(CuO)$; 272m, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 27027, 14184, 12531. μ_{ef} (MB): 1.56. RPE: $g_1 = 2.25$, $g_2 = 2.09$, $g_3 = 2.03$.

Por lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente y posterior recristalización en acetonitrilo, se obtuvieron unos cuantos cristales azul oscuro de fórmula $[Cu(HMANO)(bipy)_2](HMANO) \cdot H_2MANO \cdot CH_3CN$ (**26a**).

$[Cu(MANO)(bipy)]_2 \cdot 8H_2O$ (**27a**), $[Cu(MANO)(bipy)] \cdot 4H_2O$ (**27b**) y $[Cu_4(MANO)_2(OH)_2(bipy)_4](phglyo)_2 \cdot 8H_2O$ (**27c**). A una suspensión de 0.10 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (0.45 mmol) en 15 mL de agua se añadieron 0.14 g de H_2MANO (0.92 mmol) disueltos en 10 mL de agua y, a continuación, 0.14 g de bipy (0.90 mmol). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente se mantuvo 7 días a temperatura ambiente con agitación constante. Transcurrido este tiempo, la disolución obtenida se filtró y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Se obtuvo así una primera fracción con algunos cristales de color azul, correspondientes al complejo $[Cu(MANO)(bipy)]_2 \cdot 8H_2O$ (**27a**).

Posteriormente se separó una segunda fracción de cristales, de color violeta, que resultó corresponder al complejo $[Cu(MANO)(bipy)] \cdot 4H_2O$ (**27b**). Rendimiento: 28%. P.f.: 175°C. *Anal.* Encontrados: C, 49.2; H, 4.8; N, 6.3%. Calculados para $C_{18}H_{22}CuN_2O_7$ (441.92): C, 48.9; H, 5.0; N, 6.3%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3422m,a, $\nu(OH)$; 1622f, $\nu(CC)$; 1598f, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1492m, 1446m, $\nu(CC,CN)$; 1358m,a, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1060m, $\nu(CO)$; 394d, $\nu(CuO)$; 280d, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 23697, 17271, 15924. μ_{ef} (MB): 1.32. RPE: $g_{||} = 2.24$, $g_{\perp} = 2.06$.

Finalmente, en una tercera fracción, se obtuvieron unos cuantos cristales de color azul, que correspondieron al complejo $[Cu_4(MANO)_2(OH)_2(bipy)_4](phglyo)_2 \cdot 8H_2O$ (**27c**).

$[Cu(HMANO)_2(phen)]$ (**28**). Se preparó una suspensión de 0.50 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (2.26 mmol) y 1.38 g de H_2MANO (9.10 mmol) en 35 mL de etanol sobre la que se añadieron, tras calentarla a reflujo durante 3 horas y manteniéndola en continua agitación,

0.90 g de phen (4.52 mmol). La mezcla obtenida se calentó de nuevo a reflujo durante 2 horas y, posteriormente, se mantuvo con agitación continua a temperatura ambiente durante 7 días. El precipitado azul obtenido se filtró y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 79%. P.f.: 180°C. *Anal.* Encontrados: C, 61.2; H, 4.8; N, 5.2%. Calculados para $C_{28}H_{22}CuN_2O_6$ (546.04): C, 61.6; H, 4.1; N, 5.1%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3449m, 3185h, $\nu(OH)$; 1637mf, $\nu(CC)$; 1603f, $\nu_{asim}(CO_2)$; 1520m, 1430f, $\nu(CC,CN)$; 1341mf, $\nu_{sim}(CO_2)$; 1091m, $\nu(CO)$; 405d, $\nu(CuO)$; 258f, $\nu(CuN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 27701, 14327. $\mu_{ef}(MB)$: 1.44. RPE: $g_{||} = 2.23$, $g_{\perp} = 2.05$.

Por lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente se obtuvo un producto que, por posterior recristalización en etanol y enfriamiento a 0°C, dio lugar a la formación de cristales verdes de fórmula $[Cu(HMANO)(phen)_2](HMANO) \cdot H_2MANO$ (**28a**).

$[Cu(MANO)(phen)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (**29**). A una suspensión de 0.15 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (0.68 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.27 g de phen (1.36 mmol) disueltos en la misma cantidad de este disolvente. A continuación se prepararon 5 mL de disolución acuosa de 0.21 g de H_2MANO (1.38 mmol) neutralizados con 2.70 mL de NaOH 1 M (2.70 mmol), y se añadieron a la disolución etanólica. La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente se mantuvo agitando 6 días a temperatura ambiente y con agitación constante. Transcurrido este tiempo se filtró la mezcla resultante, obteniéndose una disolución que se dejó concentrar lentamente a temperatura ambiente, formándose cristales verdes de este compuesto. Rendimiento: 9%. P.f.: 143°C. *Anal.* Encontrados: C, 54.2; H, 4.1; N, 6.3%. Calculados para $C_{20}H_{20}CuN_2O_6$ (447.93): C, 53.6; H, 4.5; N, 6.3%.

UV-vis (ν/cm^{-1}): 17271, 16181, 14925. $\mu_{ef}(MB)$: 1.37. RPE: $g_{||} = 2.21$, $g_{\perp} = 2.05$.

$[Cu(HMANO)(Br)(phen)] \cdot 3H_2O$ (**30**). Se neutralizaron 0.20 g de H_2MANO (1.31 mmol) con 0.11 g de $NaHCO_3$ (1.31 mmol) en 10 mL de agua y se añadieron a una suspensión de 0.28 g de $CuBr_2$ (1.25 mmol) en 20 mL de agua. A continuación se añadieron 0.25 g de phen (1.26 mmol), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 3 horas, transcurridas las cuales se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 7 días. La disolución obtenida al filtrar se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, formándose cristales verdes de este complejo. Rendimiento: 20%. P.f.: 112°C. *Anal.* Encontrados: C, 45.8; H, 4.0; N, 5.3%. Calculados para $C_{20}H_{21}BrCuN_2O_6$ (528.85): C, 45.4; H, 4.0; N, 5.3%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3428m,a, 3237d,a, $\nu(\text{OH})$; 1615f, $\nu(\text{CC})$; 1587m, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1518m, 1429m, $\nu(\text{CC,CN})$; 1383m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1049d, $\nu(\text{CO})$; 394d, $\nu(\text{CuO})$; 270m, $\nu(\text{CuBr})$; 249d, $\nu(\text{CuN})$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 28169, 27248, 16026, 14237. $\mu_{\text{ef}}(\text{MB})$: 1.12. RPE: $g_{\parallel} = 2.37$, $g_{\perp} = 2.02$.

$[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**). A una disolución de 0.30 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.24 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.25 g de phen (1.26 mmol) disueltos en la misma cantidad de este disolvente. A continuación se neutralizaron 0.19 g de H_2MANO (1.25 mmol) con 0.10 g de NaHCO_3 (1.19 mmol) en 10 mL de agua y se añadieron a la disolución etanólica. La mezcla obtenida se mantuvo agitando unos minutos hasta obtenerse una disolución sin precipitado, se filtró y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, separándose cristales azules de este complejo. Rendimiento: 35%. P.f.: 150°C. *Anal.* Encontrados: C, 50.4; H, 3.5; N, 8.8%. Calculados para $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{CuN}_3\text{O}_7$ (474.92): C, 50.6; H, 3.6; N, 8.9%.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3412d,a, $\nu(\text{OH})$; 1652m, $\nu(\text{CC})$; 1586d, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1520d, 1454h, $\nu(\text{CC,CN})$; 1430m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1384mf, $\nu_3(\text{NO}_3^-)$; 1055d, $\nu(\text{CO})$; 406d, $\nu(\text{CuO})$; 281d, $\nu(\text{CuN})$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 14430. $\mu_{\text{ef}}(\text{MB})$: 2.17. RPE: $g_{\parallel} = 2.30$, $g_{\perp} = 2.04$.

2.1.4. Derivados de los ácidos glicólico y láctico

$[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{HLACO})]_n$ (**32**). Este compuesto se sintetizó empleando el método hidrotermal. Una mezcla de 0.11 g de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (0.50 mmol) y 0.04 g de H_2GLYO (0.50 mmol) se dispersó en 5 mL de agua desionizada, con agitación constante, añadiéndose seguidamente una disolución de 0.043 g de H_2LACO (0.41 mmol). A la suspensión resultante se añadieron 5 mL de etanol, gota a gota, manteniendo agitación vigorosa durante 30 minutos. Posteriormente, se mantuvo la agitación magnética hasta obtener una suspensión homogénea, que se introdujo en una ampolla y se selló, calentándose a 150 °C durante 93 horas. Se obtuvieron así cristales verdes, que se separaron por filtración y se dejaron secar a temperatura ambiente. Rendimiento: 84%. *Anal.* Encontrados: C, 26.9; H, 3.7. Calculados para $\text{C}_5\text{H}_8\text{CuO}_6$ (227.65): C, 26.4; H, 3.5. IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3410d, $\nu(\text{OH})$; 1573f, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1396f, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 1059f, $\nu(\text{CO})$; 403m, $\nu(\text{CuO})$.

2.1.5. Otros complejos de cobre

Los complejos que se indican a continuación se obtuvieron en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos o bien por oxidación de los mismos, al intentar sintetizar complejos

mixtos con este tipo de ligandos y un ligando diimina. Cabe señalar que, si bien la mayor parte de estos complejos se han encontrado en la bibliografía, no han sido previamente sintetizados en las condiciones que a continuación se indican.

$\{[Cu(ox)(bipy)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**33**)^[7,8]. A una suspensión de 0.25 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (1.13 mmol) en 15 mL de agua se añadieron 0.17 g de H_2GLYO (2.24 mmol) disueltos en 10 mL de agua y, a continuación, 0.35 g de bipy (2.24 mmol). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente se mantuvo 7 días a temperatura ambiente con agitación constante. Transcurrido este tiempo se filtró, y la disolución resultante se dejó concentrar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose una mezcla de cristales entre los que se consiguieron aislar unos cuantos cristales azules de este complejo. Recristalizando en una mezcla de agua/etanol (2:1, v/v) el sólido cristalino restante, se obtuvo una disolución que, por lenta concentración a temperatura ambiente, liberó una pequeña cantidad de cristales azules que correspondieron al complejo (**34**).

$\{[Cu(ox)(bipy)] \cdot H_2O \cdot 1/2EtOH\}_n$ (**34**)^[9]. Este complejo se obtuvo mediante el procedimiento descrito anteriormente y también siguiendo el método de síntesis que se indica a continuación. A una suspensión de 0.10 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (0.45 mmol) en 20 mL de agua se añadieron 0.10 g de H_2LACO (0.94 mmol) en 5 mL del mismo disolvente y, a continuación, 0.14 g de bipy (0.90 mmol). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente se mantuvo agitando 7 días a temperatura ambiente, transcurridos los cuales se filtró. La disolución resultante se dejó evaporar a sequedad, obteniéndose un sólido que se recristalizó en 10 mL de agua. Por lenta concentración a temperatura ambiente de esta disolución, se obtuvo un sólido cristalino que se recristalizó en una mezcla de etanol/acetona/agua. La disolución resultante se dejó concentrar lentamente a temperatura ambiente, liberándose una pequeña cantidad de cristales azules de este complejo.

$\{[Cu(NO_3)(bipy)(H_2O)]_2(ox)\}$ (**35**)^[10,11]. A una disolución de 0.64 g de $Cu(NO_3)_2$ (2.65 mmol) en 10 mL de agua se añadieron 0.21 g de bipy (1.34 mmol) y, posteriormente, 0.10 g de H_2GLYO (1.32 mmol). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas manteniéndose después agitando durante 2 semanas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se filtró y se dejó evaporar a sequedad a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido cristalino que se recristalizó en etanol/agua. La evaporación lenta a temperatura ambiente de esta disolución permitió obtener unos cuantos cristales azules de este complejo.

Este complejo también se obtuvo en presencia de H₂GLYO y H₂LACO, tal y como se indica a continuación. A una disolución de 0.50 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O (2.07 mmol) en 20 mL de agua se añadieron 0.04 g de H₂GLYO (0.53 mmol) y 0.06 g de H₂LACO (0.57 mmol), cada uno de ellos disueltos en 5 mL de agua, y, posteriormente, 0.16 g de bipy (1.02 mmol). La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 3 horas y, a continuación, se mantuvo a temperatura ambiente, con agitación constante, durante 7 días. Transcurrido este tiempo se filtró la disolución obtenida, que se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido cristalino que, por recristalización en etanol/agua (1:1, v/v) y posterior concentración a temperatura ambiente de la disolución resultante, permitió obtener unos cuantos cristales azules de este complejo.

$[Cu(Br)(bipy)_2](Br) \cdot 4H_2O$ (**36**). A una suspensión de 0.28 g de CuBr₂ (1.25 mmol) en 20 mL de agua se añadieron 10 mL de disolución acuosa conteniendo 0.20 g de H₂MANO (1.31 mmol) neutralizados con 0.11 g de NaHCO₃ (1.31 mmol) y, posteriormente, 0.19 g de bipy (1.22 mmol). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas, a continuación se mantuvo agitando durante 7 días a temperatura ambiente y posteriormente se filtró. Por lenta concentración a temperatura ambiente de la disolución resultante, se obtuvo una mezcla de cristales, entre los que se consiguió aislar una pequeña cantidad de cristales verdes de este complejo.

$[Cu(ox)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**37**)^[12,13]. A una disolución de 0.30 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O (1.24 mmol) en 15 mL de agua se añadieron 0.25 g de phen (1.26 mmol) y, a continuación, 10 mL de disolución acuosa conteniendo 0.10 g de H₂GLYO (1.31 mmol) neutralizados con 2.48 mL de NaOH 1 M (2.48 mmol). La mezcla resultante se mantuvo agitando, a temperatura ambiente, durante 1 día y posteriormente se filtró. La disolución obtenida se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, aislándose unos cuantos cristales azules de este complejo.

$[Cu_4(phen)_4(OH)_6](Bza)_2 \cdot 7H_2O$ (**38**). A una suspensión de 0.10 g de Cu₂CO₃(OH)₂ (0.45 mmol) en 20 mL de agua se añadieron 0.14 g de H₂MANO (0.92 mmol) disueltos en 5 mL del mismo disolvente y, a continuación, 0.18 g de phen (0.91 mmol). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente se mantuvo agitando 7 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se filtró, obteniéndose una disolución que, por lenta concentración a temperatura ambiente, liberó una pequeña cantidad de cristales verdes de este complejo.

$[Cu(Br)_2(phen)]$ (**39**)^[14]. A una suspensión de 0.28 g de $CuBr_2$ (1.25 mmol) en 20 mL de agua se añadieron 10 mL de disolución acuosa conteniendo 0.14 g de H_2LACO (1.32 mmol) neutralizados con 0.11 g de $NaHCO_3$ (1.31 mmol). La mezcla obtenida se mantuvo agitando 12 horas a temperatura ambiente, transcurridas las cuales se añadieron 0.25 g de phen (1.26 mmol) y, a continuación se calentó a reflujo durante 3 horas. La mezcla resultante se mantuvo 7 días con agitación constante a temperatura ambiente y posteriormente se filtró. Por lenta evaporación a temperatura ambiente de las aguas madres se obtuvieron unos cuantos cristales verdes de este complejo y algunos cristales azules que correspondieron al complejo (**21b**).

$[Cu(NO_3)_2(phen)]_n$ (**40**)^[15]. A una disolución de 0.20 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.83 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.16 g de phen (0.81 mmol) y, a continuación, 0.06 g de H_2GLYO (0.79 mmol) en 5 mL de etanol y 1.66 mL de $NaOH$ 1 M (1.66 mmol). La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 3 horas, y, posteriormente, se mantuvo 7 días a temperatura ambiente con agitación constante. Transcurrido este tiempo se filtró, obteniéndose una disolución que, por concentración lenta a temperatura ambiente, permitió obtener unos cuantos cristales azules de este complejo y del complejo (**10**), como ya se ha indicado en el método de síntesis de dicho complejo.

$[Cu(NO_3)(phen)(H_2O)_2](NO_3)$ (**41**)^[15,16]. A una disolución de 0.63 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (2.61 mmol) en 15 mL de agua se añadieron 0.26 g de phen (1.31 mmol) y, a continuación, 0.10 g de H_2GLYO (1.32 mmol) disueltos en 5 mL de agua. La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 3 horas y se filtró en caliente, obteniéndose una disolución que se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 7 días. Transcurrido este tiempo se filtró la mezcla resultante, y la disolución obtenida se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, lo que permitió aislar una pequeña cantidad de cristales azules de este complejo.

$[Cu(NO_3)_2(2,9-dmp)]$ (**42**). A una suspensión del complejo (**25**) $[Cu(HMANO)_2]_n$ (0.48 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.10 g de 2,9-dmp (0.48 mmol) disueltos en la misma cantidad de este disolvente. La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 5 horas y posteriormente se mantuvo agitando 7 días a temperatura ambiente, transcurridos los cuales se filtró y centrifugó, obteniéndose una disolución que se dejó evaporar completamente a temperatura ambiente. El residuo así obtenido se recrystalizó en acetonitrilo, y esta disolución se dejó evaporar lentamente, lo que permitió obtener unos cuantos cristales verdes de este complejo.

$[Cu(2,9-dmp)_2](NO_3) \cdot 2H_2O$ (**43**)^[17-19]. A una suspensión de 0.10 g de $Cu_2CO_3(OH)_2$ (0.48 mmol) en 10 mL de etanol se añadieron 0.15 g de H_2GLYO (1.97 mmol) disueltos en 5 mL de etanol y, a continuación, 0.20 g de 2,9-dmp (0.96 mmol) disueltos en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 6 horas y se mantuvo después agitando a temperatura ambiente durante 2 semanas. Transcurrido este tiempo se filtró, separándose un precipitado verde que se recrystalizó en acetonitrilo, dejándose evaporar a sequedad la disolución resultante. El producto así obtenido se disolvió en etanol/agua, y esta disolución se dejó concentrar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose algunos cristales naranjas de este complejo.

2.2. Complejos de paladio

2.2.1. Intermedios de reacción

$[Pd(bipy)Cl_2]$ (**44**). Este complejo se preparó siguiendo, con ligeras modificaciones, el procedimiento descrito por McCormick y colaboradores^[20]. A una disolución de 0.19 g de bipy (1.22 mmol) en 20 mL de metanol se le añadió lentamente, y manteniendo agitación constante, una disolución de 0.40 g de K_2PdCl_4 (1.23 mmol) en 20 mL de agua. Finalizada la adición, la mezcla se mantuvo agitando durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, el producto anaranjado claro obtenido se filtró con placa y se lavó con 60 mL de agua para eliminar el KCl. A continuación, el precipitado se suspendió en 30 mL de agua conteniendo 4 gotas de HCl 6 M, y la mezcla se concentró hasta unos 10 mL, enfriándose posteriormente en un baño de hielo. El precipitado amarillo pálido obtenido se filtró, se lavó con varias porciones de 10 mL de agua fría y se dejó secar sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 90%. P.f.: $>300^\circ C$. Anal. Encontrados: C, 36.1; H, 2.4; N, 8.4%. Calculados para $C_{10}H_8PdCl_2N_2$ (333.51): C, 36.0; H, 2.4; N, 8.4%. RMN (DMSO- d_6): 1H , δ 7.80 (m, 2H, 5,5') 8.35 (td, 2H, 4,4') 8.57 (dd, 2H, 3,3') 9.12 (dd, 2H, 6,6'); ^{13}C , δ 124.26 (2C, 3,3') 127.67 (2C, 5,5') 140.77 (2C, 4,4') 149.22 (2C, 6,6') 155.95 (2C, 2,2'). IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 1603m, $\nu(CC)$; 1498d, 1447m, $\nu(CC,CN)$; 344f, $\nu(PdCl)$; 247m, $\nu(PdN)$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 27027, 21277.

$[Pd(phen)I_2]$ (**45**). Este complejo se preparó siguiendo, con ligeras modificaciones, el procedimiento descrito por S. C. Dhara^[21]. A una disolución de 0.20 g de K_2PdCl_4 (6.13 mmol) en 10 mL de agua se añadió lentamente una disolución de 0.49 g de KI (2.94 mmol) en 10 mL del mismo disolvente, observándose inmediatamente la formación de un precipitado muy oscuro. Tras mantener la mezcla agitando unos minutos se añadió, manteniendo agitación constante, una disolución de 0.12 g de phen (6.05 mmol) en 5 mL

de etanol. La mezcla obtenida se mantuvo agitando en la oscuridad^[22] durante 12 horas y posteriormente se filtró con placa, obteniéndose un precipitado marrón que se lavó con 25 mL de una mezcla de agua/etanol (1:1, v/v) y finalmente se dejó secar sobre cloruro cálcico. Rendimiento: 95%. P.f.: >300°C. *Anal.* Encontrados: C, 27.2; H, 1.4; N, 5.2%. Calculados para C₁₂H₈I₂N₂Pd (540.44): C, 26.7; H, 1.5; N, 5.2%.

RMN (DMSO-d₆): ¹H, δ 8.14 (dd, 2H, 3,8) 8.25 (s, 2H, 5,6) 8.96 (dd, 2H, 4,7) 9.98 (dd, 2H, 2,9); ¹³C, δ 126.48 (2C, 3,8) 127.71 (2C, 5,6) 130.82 (2C, 4a,6a) 139.73 (2C, 4,7) 146.78 (2C, 4b,6b) 152.93 (2C, 2,9). IR/(KBr, v/cm⁻¹): 1626d, v(CC); 1514m, 1424f, v(CC,CN); 238m, v(PdN); 120m, v(PdI). UV-vis (v/cm⁻¹): 27933, 27248, 25907, 20450, 15924, 13569.

2.2.2. Complejos con ácidos α-hidroxicarboxílicos

[Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46). A una suspensión de 0.20 g del complejo (39) [Pd(bipy)Cl₂] (0.60 mmol) en 25 mL de agua se añadieron 0.20 g de AgNO₃ (1.19 mmol) disueltos en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida se mantuvo agitando durante 6 horas a 60°C y posteriormente 24 horas a temperatura ambiente, en ausencia de luz. El AgCl precipitado se eliminó por centrifugación y la disolución se filtró. A continuación se neutralizaron 0.05 g de H₂GLYO (0.66 mmol) con 1.20 mL de NaOH 1 M (1.20 mmol) en un poco de agua y se añadieron a la disolución anterior. La mezcla resultante se mantuvo agitando varios días a temperatura ambiente y posteriormente se concentró a sequedad en el rotavapor, a 60°C. El sólido obtenido se recrystalizó en 20 mL de agua y esta disolución se filtró y concentró de nuevo en el rotavapor hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. Por lenta evaporación a temperatura ambiente de esta disolución se obtuvieron cristales amarillos de este complejo. Rendimiento: 41%. P.f.: 212°C. *Anal.* Encontrados: C, 36.7; H, 4.0; N, 7.1%. Calculados para C₁₂H₁₆N₂O₆Pd (390.69): C, 36.9; H, 4.1; N, 7.2%.

FAB+ EM *m/z* (abundancia relativa, %): 337 (M⁺, 35), 262 (94), 157 (100). RMN (CD₃OD): ¹H, δ 4.35 (s, 2H, b) 7.71 (m, 2H, 5,5') 8.28 (m, 2H, 4,4') 8.39 (d, 2H, 3,3') 8.49 (d, 2H, 6,6'); ¹³C, δ 72.71 (1C, b) 124.93 (2C, 3,3') 128.64, 129.04 (2C, 5,5') 142.44, 142.78 (2C, 4,4') 150.10, 151.44 (2C, 6,6'). IR/(KBr, v/cm⁻¹): 3376m,a, 3207m,a, v(OH); 1626f, v(CC), v_{asim}(CO₂); 1497d, 1451m, v(CC,CN); 1370m, v_{sim}(CO₂); 415m, v(PdO); 252m, v(PdN). UV-vis (v/cm⁻¹): 36101, 30120, 26525.

Este complejo también se obtuvo siguiendo el método indicado a continuación, si bien en este caso los cristales obtenidos no resultaron adecuados para su estudio por difracción de rayos X. A una suspensión de 0.20 g de [Pd(bipy)Cl₂] (0.60 mmol) en 20 mL de agua se añadieron 0.09 g de H₂GLYO (1.18 mmol) disueltos en 5 mL de agua y, a

continuación, 5 mL de disolución acuosa conteniendo 1.20 mL de NaOH 1 M (1.20 mmol). la mezcla obtenida se calentó a 175°C, con agitación constante, hasta obtener una disolución transparente, de color amarillo. Esta disolución se filtró y concentró a sequedad en el rotavapor a 60°C. El aceite así obtenido se rompió con etanol/agua, y esta disolución se concentró de nuevo en el rotavapor hasta aproximadamente un tercio de su volumen. La disolución amarilla resultante se filtró y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido cristalino amarillo que se filtró y dejó secar al aire. Rendimiento: 53%.

[Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47). A una suspensión de 0.13 g de [Pd(bipy)Cl₂] (0.39 mmol) en 25 mL de agua se añadieron 0.13 g de AgNO₃ (7.65 mmol) disueltos en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida se mantuvo agitando a 60°C durante 6 horas y posteriormente a temperatura ambiente durante 24 horas, en ausencia de luz. El AgCl precipitado se separó por centrifugación y la disolución se filtró. A continuación se neutralizaron 0.06 g de H₂MANO (0.39 mmol) con 0.80 mL de NaOH 1 M (0.80 mmol) en un pequeño volumen de agua, y se añadieron a la disolución anterior. La mezcla resultante se mantuvo agitando 5 días a temperatura ambiente y posteriormente se concentró a sequedad en el rotavapor a 60°C. El sólido obtenido se recristalizó en etanol/agua, y esta disolución se filtró y concentró en el rotavapor hasta aproximadamente una quinta parte de su volumen. La disolución amarilla obtenida se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose cristales amarillos de este complejo. Rendimiento: 59%. P.f.: 142°C. *Anal.* Encontrados: C, 44.5; H, 4.5; N, 5.8%. Calculados para C₁₈H₂₂N₂O₇Pd (484.80): C, 44.6; H, 4.6; N, 5.8%.

FAB+ MS *m/z* (abundancia relativa, %): 413 (M⁺, 35), 262 (49), 157 (39). RMN (DMSO-*d*₆): ¹H, δ 4.85 (s, 1H, b) 7.17 (t, 1H, d') 7.27 (t, 2H, c') 7.63 (d, 2H, b') 7.74 (m, 2H, 5,5') 8.29 (m, 2H, 4,4') 8.39, 8.48 (2d, 2H, 6,6') 8.53 (d, 2H, 3,3'); ¹³C, δ 82.69 (1C, b) 123.54 (2C, 3,3') 126.08, 126.29, 127.20, 127.48, 127.71 (5C, b' c' d' y 5,5') 140.42, 140.83 (2C, 4,4') 145.72 (1C, a') 147.65, 149.34 (2C, 6,6') 154.32, 155.14 (2C, 2,2') 187.05 (1C, a). IR/(KBr, *v*/cm⁻¹): 3401m,a, 3267h, *v*(OH); 1624f, *v*(CC), *v*_{asim}(CO₂); 1494d, 1450m, *v*(CC,CN); 1359m, *v*_{sim}(CO₂); 417m, *v*(PdO); 248m, *v*(PdN). UV-vis (*v*/cm⁻¹): 36496, 29586.

[Pd(GLYO)(phen)]·5H₂O (48). Se preparó una suspensión de 0.20 g de [Pd(phen)I₂] (0.37 mmol) y 0.11 g de Ag₂SO₄ (0.35 mmol) en 7 mL de agua y se calentó a reflujo, en la oscuridad, durante 1 hora. La mezcla obtenida se filtró con placa y el precipitado se lavó con 3 mL de agua caliente, que se mezclaron con el filtrado. A la suspensión amarilla obtenida al enfriar se le añadieron 0.03 g de H₂GLYO (0.39 mmol) neutralizados con 0.74 mL de NaOH 1 M (0.74 mmol) en un total de 2 mL de disolución

acuosa, y la mezcla se mantuvo agitando unos 5 minutos. A continuación, se añadieron 38 mL de acetona y la mezcla resultante se filtró, obteniéndose una disolución que se enfrió a 4°C durante 14 días, transcurridos los cuales se obtuvieron cristales amarillos de este complejo. Rendimiento: 5%. P.f.: 258°C.

IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 3411m,a, $\nu(\text{OH})$; 1650h, $\nu(\text{CC})$; 1622f, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$; 1517d, 1430m, $\nu(\text{CC,CN})$; 1354m, $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$; 423d, $\nu(\text{PdO})$; 254m, $\nu(\text{PdN})$.

2.2.3. Complejos obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos

$[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**). A una suspensión de 0.10 g de $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ (0.30 mmol) en 4 mL de agua se añadieron 10 mL de disolución acuosa conteniendo 0.03 g de H_2LACO (0.28 mmol) y 0.60 mL de NaOH 1 M (0.60 mmol). La mezcla obtenida se calentó a 150°C hasta obtener una disolución transparente, de color amarillo, que se filtró. A continuación se añadieron al filtrado 10 mL de acetona, y la disolución resultante se mantuvo a 4°C durante 2 meses, obteniéndose cristales amarillos de este complejo. Rendimiento: 33%. P.f.: 250°C. *Anal.* Encontrados: C, 44.1; H, 3.6; N, 7.8%. Calculados para $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{OPd}$ (355.10): C, 44.0; H, 3.7; N, 7.9%.

RMN (CDCl_3): ^1H , δ 2.40 (s, 3H, c) 3.01 (s, 2H, a) 7.61 (m, 2H, 5,5') 8.02 (m, 4H, 3,3' y 4,4') 9.31, 9.51 (2d, 2H, 6,6'). IR/(KBr, ν/cm^{-1}): 1634f, $\nu(\text{CO})$; 1621f, $\nu(\text{CC})$; 1496m, 1443f, $\nu(\text{CC,CN})$; 333m, $\nu(\text{PdCl})$; 243m, $\nu(\text{PdN})$.

$[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**). A una suspensión de 0.32 g de $[\text{Pd}(\text{phen})\text{I}_2]$ (0.59 mmol) en 10 mL de agua se añadieron 0.20 g de AgNO_3 (1.18 mmol) disueltos en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida se calentó a 60°C durante 6 horas y posteriormente se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 24 horas, en ausencia de luz. Transcurrido este tiempo, se filtró con placa, y el precipitado separado se lavó con 5 mL de agua, que se unieron al filtrado. A la disolución resultante se añadieron 5 mL de disolución acuosa conteniendo 0.06 g de H_2LACO (0.57 mmol) y 0.6 mL de NaOH 1 M (0.60 mmol), y la mezcla se mantuvo agitando durante 6 días. Transcurrido este tiempo, se concentró a sequedad en el rotavapor a 60°C, y el residuo obtenido se recristalizó en 10 mL de agua. Tras mantener esta disolución con agitación continua durante 24 horas, se concentró en el rotavapor hasta aproximadamente la mitad de su volumen y se filtró, obteniéndose una disolución que se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Se obtuvieron así unos cuantos cristales, de color marrón, de este complejo.

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO

3.1. Análisis químico

El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los compuestos sintetizados se determinó mediante un analizador elemental CARLO ERBA modelo EA 1108.

3.2. Determinación de los puntos de fusión

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

3.3. Medidas de solubilidad

Se ensayó la solubilidad de los distintos compuestos en varios disolventes de diferente constante dieléctrica.

3.4. Espectrometría de masas

Para la obtención de los espectros de masas de los complejos se utilizó la técnica FAB, empleándose un espectrómetro VG AUTOSPEC con sistema OPUS. La energía usada para ionizar las muestras proviene de un cañón que emite átomos de xenon, argon u otro gas que tenga una energía de ionización en el rango de 6 a 10 keV. Como su nombre indica, *Fast Atom Bombardment*, las muestras son bombardeadas por estos átomos acelerados de alta energía. Las muestras van inmersas en una matriz, disolvente polar y viscoso con bajo punto de ebullición; se usó alcohol 3-nitrobenílico (MNBA), cuya función es provocar la ionización de la muestra. Los resultados para cada muestra se obtuvieron descartando los picos de la matriz presentes.

3.5. Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos en estado sólido (reflectancia difusa) de los complejos han sido registrados mediante un espectrofotómetro SHIMADZU UV-3101PC, operando entre 300-900 nm.

3.6. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrofotómetro Bruker IFS-66v, que posee una resolución de 0.25 cm^{-1} y está equipado con un sistema de purga de vacío

tanto para el sistema óptico como para el compartimento de muestra y permite un alineamiento automático del interferómetro de Michelson con alta precisión. Se dispone de una serie de divisores de haces y detectores que permiten un intervalo de registro de 4000-20 cm^{-1} . Como sistema de tratamiento de datos incorpora software OPUS NT.

Todas las muestras se prepararon en pastillas de KBr para el IR medio (4000-400 cm^{-1}) y en nujol entre polietileno para el IR lejano (500-100 cm^{-1}), excepto en el caso del ácido láctico, en el que se utilizaron, para la muestra pura, las ventanas adecuadas para espectroscopia.

3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se realizaron en un espectrómetro BRUKER AMX300 (300 MHz). Las muestras se registraron disueltas en DMSO- d_6 , CHCl_3 - d_1 y CH_3OH - d_4 . Los desplazamientos químicos se refieren al TMS, utilizando la señal del disolvente como referencia interna.

3.8. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de RPE fueron obtenidos, a temperatura ambiente, en un equipo BRUKER EMX que trabaja a frecuencias de microondas entre 9400 y 9800 MHz, equipado con un electroimán que barre desde 50 hasta 14300 Gauss. Los espectros fueron procesados con los programas WIN-EPR y ORIGIN 6.1.

En el caso particular de los complejos mixtos de cobre $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{phen})]$ (**9**), $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**), $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{phen})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**), $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**26**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{phen})]$ (**28**), el espectro RPE se investigó operando en banda X (9300 MHz), a temperatura ambiente y sin dilución magnética, en un espectrofotómetro BRUKER ESP 300E.

3.9. Susceptibilidades magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente se han realizado en un magnetómetro-susceptómetro modelo DSM-8.

En el caso de los complejos tetranucleares $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) y $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**) se midieron las susceptibilidades magnéticas a temperatura variable de las muestras microcristalinas con un susceptómetro Quantum Design MPMS2 SQUID equipado con un imán de 55 kG, operando a 10 kG en el rango

de 1.8-400 K. El susceptómetro fue calibrado con $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. La corrección diamagnética se realizó a partir de las constantes de Pascal.

3.10. Análisis termogravimétrico

La pirólisis de la mayoría de los complejos se investigó, entre 25 y 700°C, bajo corriente de aire (flujo 100mL/min) mediante una termobalanza SHIMADZU TGA-DTG-50H acoplada a un espectrofotómetro IR-FT NICOLET MAGMA 550 y a un espectrómetro de masas FISONS THERMOLAB.

La pirólisis de $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**) se investigó, entre 30 y 720°C en corriente de nitrógeno (flujo 100mL/min) usando una termobalanza TA Instruments Hi-Res TGA2950 con una interfase TGA Bruker, que permite también registrar los espectros IR de los gases producidos a sucesivos intervalos de tiempo con un espectrofotómetro IR-FT Bruker Tensor 27.

3.11. Voltametría cíclica

Los voltamogramas fueron realizados con un equipo constituido por un potenciostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273 y una celda electroquímica formada por un electrodo de trabajo de disco de grafito, un electrodo de referencia de calomelanos saturado y un electrodo auxiliar de hilo de platino. Para las disoluciones de trabajo se utilizó agua como disolvente, excepto en algún caso en que se utilizó una mezcla de etanol/agua por problemas de solubilidad, y nitrato potásico 0.1 M como electrolito de soporte, manteniéndose exentas de oxígeno mediante borboteo inicial y posterior flujo superficial de nitrógeno. La concentración de las disoluciones en estudio fue en todos los casos 1×10^{-3} M.

Con todos los complejos estudiados se realizaron medidas a velocidades de 0.02 V/s y 0.2 V/s, con el fin de apreciar el grado de influencia de las características cinéticas del proceso electródico, si bien se utilizó la segunda velocidad para establecer los valores finales de los potenciales de referencia, debido a la mejor definición que alcanzan los picos en estas condiciones. Por defecto el sentido de la variación del potencial fue catódico en la etapa directa y anódico en la de retorno, pero se realizaron sistemáticamente pruebas con variaciones inversas de potencial.

Igualmente se comprobó el efecto de una posible alteración de la celda electroquímica durante la realización de las medidas (composición de la disolución, condiciones de la superficie del electrodo de trabajo, estado del

electrodo de referencia), registrando voltamogramas a diferentes tiempos y limpiando frecuentemente el electrodo de grafito.

3.12. Electroforesis en gel de agarosa

La técnica de electroforesis se utilizó para la determinación de la actividad nucleasa del complejo tetranuclear $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**), por medio del análisis de los fragmentos resultantes de la interacción de estos complejos con el ADN. En estos experimentos se ha utilizado ADN plasmídico pUC18. El plásmido pUC18 tiene un tamaño de 2686 pares de bases a concentración 0.25 mg mL^{-1} . Las separaciones electroforéticas de las distintas formas del plásmido se efectuaron utilizando como soporte agarosa al 0.8% en 150 mL de tampón TBE 0.5x.

Los tampones empleados fueron:

- Tampón TBE 5x (0.45 M Tris, 0.45 M ácido bórico, 10 mM AEDT).
- Tampón cacodilato 0.1 M (pH = 6.0).
- Tampón de carga 6x (0.25% azul bromofenol, 0.25% xilencianol, 30% glicerol).

Las muestras ensayadas se cargaron en el gel de agarosa y se desplazaron a través del gel aplicando una diferencia de potencial de 80 V durante un tiempo de 2-2.5 horas. El gel se tiñó con bromuro de etidio (10 mg mL^{-1}) y se fotografió con un sistema de captura *Gel-printer plus TDI*.

3.12.1. Procedimiento general para determinar la actividad nucleasa

El protocolo general de los ensayos consistió en incubar durante 60 minutos a temperatura ambiente, una mezcla de 20 μL de volumen final, constituida por: 7 μL de tampón en el que ha sido disuelto el complejo, 6 μL de la disolución de complejo o de sal de Cu(II) de cada una de las concentraciones a ensayar, 3 μL de H_2O_2 y 3 μL de ascorbato a la concentración a la que se ha optimizado la actividad del complejo, y 1 μL de ADN pUC18.

Como control de ADN en presencia de agente reductor, se estableció: 1 μL de ADN pUC18 y 13 μL de tampón, 6 μL de agente reductor a la concentración establecida.

Después de la incubación, se añadieron a las muestras 3 μL de tampón de carga. Las muestras fueron introducidas en el gel, que fue tratado previamente con bromuro de

etidio (molécula que permitirá el revelado del gel) y a continuación se procedió a la separación electroforética.

En el ensayo con distintos agentes inhibidores se utilizó el mismo protocolo que en el caso anterior pero los ensayos se realizaron en presencia de distintos agentes potencialmente inhibidores de la actividad nucleasa del complejo de cobre, tales como terbutanol (1 M) y DMSO (1 M), por su capacidad para captar radicales OH \cdot , azida sódica (100 mM) y 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona (100 mM), que se caracterizan por captar oxígeno singlete del medio, distamicina (8 μ M), que se intercala entre las nucleobases del surco menor de la doble hélice de ADN, y superóxido dismutasa (15 unidades), por su función de dismutar el radical superóxido.

3.13. Efecto citotóxico

3.13.1. Procedimiento experimental

Línea celular y condiciones de cultivo

Los estudios de citotoxicidad de los compuestos se llevaron a cabo en la línea celular HeLa-229 (células de carcinoma de cérvix humano). Estas células se cultivaron con medio de crecimiento DMEM (*Dulbecco Modified Eagle's Medium*) suplementado con un 10% de FCS (*Fetal Calf Serum*) y L-Glutamina 2 mM en una atmósfera de 95% de O $_2$ y 5% de CO $_2$, a una temperatura de 37°C. Estas células se expandieron una vez por semana a placas de 150 mm de diámetro.

Estudio de la citotoxicidad de los compuestos

La inhibición del crecimiento celular inducida por los compuestos analizados se evaluó usando un sistema basado en una tinción celular por cristal violeta y su posterior acetilación^[23].

Las células se sembraron en una placa estéril de 96 pocillos a una densidad de 4000 células/pocillo en 100 μ L de medio y se incubaron durante 4-6 horas en medio de crecimiento. Posteriormente, se añadieron los compuestos disueltos en EtOH, DMSO y H $_2$ O, manteniendo la misma proporción de EtOH y DMSO en cada pocillo (0.5% y 1%). Al cabo de 48 horas (a 37° C, en una atmósfera de 5% de CO $_2$ y 95% de O $_2$) se procedió a la fijación de las células a la placa con 10 μ L de una solución de glutaraldehído al 11%,

manteniendo bajo agitación a temperatura ambiente, durante 15 minutos. Una vez fijadas se retiró el medio y se lavaron 3 ó 4 veces con agua destilada.

A continuación se procedió a la tinción de las células con 100 μ L de una solución de cristal violeta 0.1%. Esta solución se preparó diluyendo 0.1g de cristal violeta en 100 mL de tampón compuesto por: ácido fosfórico 200 mM, ácido fórmico 200 mM y ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfónico (MES) 200 mM a pH=6. Se mantuvo la placa con agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Se retiró el colorante, se lavó 3 ó 4 veces con agua destilada y se procedió a su secado.

Posteriormente se añadieron 100 μ L de ácido acético al 10% y se mantuvieron bajo agitación durante 15 minutos, a temperatura ambiente, para que la coloración fuera homogénea en todos los pocillos.

Finalmente se realizó una lectura de absorbancia de la placa a una longitud de onda de 595 nm (*TECAN Ultra Evolution*)

Todos los experimentos se realizaron por cuadruplicado.

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

Se incluyó en todos los experimentos un control con el disolvente en el que van disueltos los compuestos, en el que se observó una inhibición del crecimiento entre un 8-10% con respecto a un control en el que las células se encuentran en medio de crecimiento sin dicho disolvente.

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.

3.14. Preparación de las disoluciones

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

3.15. Difracción de rayos X

En aquellos casos en que se obtuvieron cristales únicos adecuados, se realizó un análisis estructural de los mismos por difracción de rayos X, utilizando los difractómetros automáticos CAD4, MACH3 de Enraf Nonius y SMART CCD-1000 de Bruker.

Los datos se tomaron a temperatura ambiente o a baja temperatura, según los casos, utilizando radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) o Cu- K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), con la técnica ω -scan, utilizando los paquetes de programas CAD4-Express^[24] o SMART, se redujeron con los programas GENHKL^[25] o SAINT y se corrigieron para Lorentz y polarización^[26] y también de absorción por un método semiempírico (Ψ -scan)^[26] o empírico (SADABS)^[27].

Las estructuras se resolvieron por el método de Patterson o por métodos directos¹⁰ y subsiguientes mapas de diferencias de Fourier y se refinaron en F^2 utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados, con parámetros de desplazamiento anisotrópicos para los átomos pesados^[28]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se calcularon sus posiciones geométricamente. En todos los casos dichos átomos se incluyeron como contribuciones rígidas sobre los átomos a los que estaban unidos, con valores de los parámetros térmicos isotrópicos 1,2 superiores al del correspondiente átomo pesado. En los casos en que fue necesario, se estableció la configuración absoluta refinando el *parámetro de Flack*^[30]. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de *Internacional Tables of Crystallography*^[31].

Las representaciones gráficas fueron generadas mediante los programas ZORTEP^[32], SCHAKAL^[33], PLATON^[34] y DIAMOND^[35].

Tabla 3.1. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido glicólico

Compuesto	[Cu(HGLYO) ₂] _n (1)	[Cu(HGLYO) ₂ (bipy)] (2)	[Cu(GLYO)(bipy)] ₂ ·4H ₂ O (2a)	[Cu(GLYO)(bipy)] ₂ ·6H ₂ O (3)
Formula empírica	C ₄ H ₆ CuO ₆	C ₁₄ H ₁₄ CuN ₂ O ₆	C ₂₄ H ₂₈ Cu ₂ N ₄ O ₁₀	C ₂₄ H ₃₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₂
Peso molecular	213.63	369.81	659.58	695.62
Temperatura / K	273(2)	213(2)	208(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	1.54184	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclinico	Triclinico	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /n (No. 14)	Pt (No. 2)	Pt (No. 2)	C2/c (No. 15)
Dimensiones celda unidad				
a / Å	5.0988(2)	8.3735(7)	8.2504(6)	19.464(3)
b / Å	8.67790(10)	9.9706(5)	9.3391(14)	7.1860(14)
c / Å	7.7445(3)	10.2379(8)	9.7451(15)	20.682(4)
α / °	90	72.033(5)	66.106(10)	90
β / °	106.9100(3)	70.924(6)	84.389(11)	101.533(13)
γ / °	90	65.771(5)	72.241(129)	90
Volumen / Å ³	327.854(18)	721.42(9)	653.52(15)	2834.4(9)
Z	2	2	1	4
Densidad calculada / Mg/m ³	2.164	1.702	1.676	1.630
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	4.671	2.469	1.692	1.570
F(000)	214	378	338	1432
Tamaño del cristal / mm	0.35 x 0.10 x 0.10	0.20 x 0.15 x 0.10	0.75 x 0.20 x 0.10	0.36 x 0.17 x 0.10
Intervalo de medidas de θ / °	7.86-75.86	5.96-65.08	3.03-31.03	2.01-26.42
Límites de los índices / h,k,l	-6 ≤ h ≤ 6, -10 ≤ k ≤ 10, -9 ≤ l ≤ 9	-1 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 12	-1 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	-23 ≤ h ≤ 24, 0 ≤ k ≤ 8, -25 ≤ l ≤ 0
Reflex. medidas / únicas	1461/681 [R _{int} =0.0147]	2894/2348 [R _{int} =0.0606]	4925/4155 [R _{int} =0.0201]	2870/2870 [R _{int} =0.0000]
Total medidas hasta θ / %	93.4	95.7	99.6	45.6
Corrección absorción	ψ-scans	ψ-scans	ψ-scans	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.979/0.814	0.933/0.717	0.959/0.815	0.8588/0.6018
Datos / parámetros	681/65	2348/209	4155/181	2870/190
Cantidad anal. sobre F ²	1.093	1.053	1.103	1.060
Índices R final [I > 2σ(I)]	R ₁ =0.0329, wR ₂ =0.0995	R ₁ =0.0520, wR ₂ =0.1341	R ₁ =0.0330, wR ₂ =0.0900	R ₁ =0.0286, wR ₂ =0.0675
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0341, wR ₂ =0.1010	R ₁ =0.0671, wR ₂ =0.1444	R ₁ =0.0377, wR ₂ =0.0924	R ₁ =0.0415, wR ₂ =0.0737
σ(I) pico/hueco / e Å ⁻³	0.421/-0.475	0.517/-0.947	0.863/-1.128	0.303/-0.326

Tabla 3.2. Datos cristalinos y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido glicólico

Compuesto	$\{[Cu(GLYO)_{0.44}(ox)_{0.56}(bipy)] \cdot 2.5H_2O\}_n$ (4)	$\{[Cu(GLYO)_{0.29}(ox)_{0.71}(bipy)] \cdot 2.5H_2O\}_n$ (5)	$[Cu(GLYO)(bipy)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (6)
Fórmula empírica	$C_{12}H_{13.89}CuN_2O_{6.06}$	$C_{12}H_{13.57}CuN_2O_{6.21}$	$C_{24}H_{29}BrCu_2N_4O_{10}$
Peso molecular	346.64	348.80	740.50
Temperatura / K	213(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	1.54184	0.71073
Sistema cristallino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P\bar{1}$ (No. 2)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	7.0774(9)	7.1206(4)	10.5243(19)
b / Å	9.6587(7)	9.6672(4)	10.5341(19)
c / Å	10.4432(13)	10.4706(8)	13.1108(19)
α / °	93.624(10)	93.885(7)	84.333(3)
β / °	109.603(9)	109.525(5)	80.661(3)
γ / °	91.358(10)	91.447(4)	78.880(3)
Volumen / Å ³	670.39(13)	676.87(7)	1403.9(4)
Z	2	2	2
Densidad calculada / Mg/m ³	1.717	1.711	1.752
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	2.609	2.598	3.000
$F(000)$	355	357	748
Tamaño del cristal / mm	0.35 x 0.30 x 0.05	0.96 x 0.24 x 0.08	0.46 x 0.20 x 0.15
Intervalo de medidas de θ / °	6.19-64.96	4.50-73.64	1.98-26.40
Límites de los índices / h, k, l	$-8 \leq h \leq 1, -11 \leq k \leq 11, -11 \leq l \leq 12$	$-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 0, -12 \leq l \leq 12$	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$
Reflex. medidas / únicas	2862/2276 [$R_{int}=0.0579$]	5898/2694 [$R_{int}=0.0754$]	16075/5711 [$R_{int}=0.0247$]
Total medidas hasta θ / %	99.9	99.2	99.3
Corrección absorción	Ψ -scans	Ψ -scans	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.8806/0.4620	0.8191/0.1894	0.6618/0.3391
Datos / parámetros	2276/208	2694/209	5711/370
Calidad anal. sobre F^2	1.173	1.094	1.033
Índices R final [$>2\sigma(I)$]	$R_1=0.0457, wR_2=0.1206$	$R_1=0.0551, wR_2=0.1594$	$R_1=0.0257, wR_2=0.0636$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0468, wR_2=0.1214$	$R_1=0.0588, wR_2=0.1630$	$R_1=0.0372, wR_2=0.0693$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	0.539/-0.670	0.463/-0.911	0.284/-0.405

Tabla 3.3. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido glicólico

Compuesto	(7) {[Cu(HGLYO)(NO ₃)(bipy)]·H ₂ O} ₄	(8) [Cu(HGLYO)(ClO ₄)(bipy)] _n	(9a) C ₃₂ H ₂₉ CuN ₅ O ₉
Fórmula empírica	C ₄₈ H ₅₂ Cu ₄ N ₁₂ O ₂₈	C ₁₂ H ₁₁ ClCuN ₂ O ₇	C ₃₂ H ₂₉ CuN ₅ O ₉
Peso molecular	1499.18	394.22	691.14
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	0.71073	1.54184
Sistema cristallino	Tetragonal	Ortorrómico	Monoclínico
Grupo espacial	I ₄ /a (No. 88)	P ₂ ₁ -2 ₁ (No. 19)	P ₂ ₁ /c (No. 14)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	27.7937(10)	6.5406(13)	14.3513(16)
b / Å	27.7937(10)	14.063(3)	19.8339(13)
c / Å	7.5077(5)	15.063(3)	10.7041(8)
α / °	90	90	90
β / °	90	90	98.901(8)
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	5799.6(3)	1385.5(5)	3010.1(4)
Z	4	4	4
Densidad calculada / Mg/m ³	1.717	1.890	1.525
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	2.539	1.810	1.590
F(000)	3056	796	1428
Tamaño del cristal / mm	0.56 x 0.20 x 0.12	0.53 x 0.15 x 0.12	0.35 x 0.25 x 0.25
Intervalo de medidas de θ / °	4.50-73.05	1.98-26.39	3.12-65.87
Límites de los índices / h,k,l	-34 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 34, 0 ≤ l ≤ 9	-8 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 0, -18 ≤ l ≤ 0	-16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 23, -12 ≤ l ≤ 0
Reflex. medidas / únicas	3033/2902 [R _{int} =0.0425]	2837/2837 [R _{int} =0.0000]	10896/5236 [R _{int} =0.1595]
Total medidas hasta θ / %	99.8	100.0	97.0
Corrección absorción	ψ-scans	SADABS	ψ-scans
Transmisión máx. / mín.	0.7504/0.3305	0.8121/0.4471	0.817/0.919
Datos / parámetros	2902/236	2837/209	5236/421
Calidad anal. sobre F ²	1.021	1.088	0.922
Índices R final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ =0.0563, wR ₂ =0.1424	R ₁ =0.0215, wR ₂ =0.0542	R ₁ =0.0582, wR ₂ =0.1371
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.1091, wR ₂ =0.1698	R ₁ =0.0242, wR ₂ =0.0556	R ₁ =0.2326, wR ₂ =0.1969
σ(<i>I</i>) pico/hueco / e Å ⁻³	0.290/-0.483	0.309/-0.307	0.568/-0.523

Tabla 3.4. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido glicólico

Compuesto	[Cu(GLYO)(phen)(H ₂ O)] ₂ ·3H ₂ O (10a)	[Cu(GLYO)(phen)] ₂ ·3H ₂ O (10b)	[Cu(GLYO)(phen)(H ₂ O)] ₂ ·6H ₂ O (11)
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₈ CuN ₂ O ₇	C ₂₈ H ₂₆ Cu ₂ N ₄ O ₉	C ₁₄ H ₂₄ CuN ₂ O ₁₀
Peso molecular	389.84	689.61	443.89
Temperatura / K	293(2)	293(2)	150(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	1.54184	1.54180
Sistema cristalinio	Monoclínico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)	P $\bar{1}$ (No. 2)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	8.4738(18)	8.6797(11)	7.897(3)
b / Å	20.198(4)	8.7292(7)	10.419(5)
c / Å	10.512(2)	9.5321(9)	12.572(4)
α / °	90	89.579(8)	105.12(2)
β / °	118.617(4)	70.857(8)	97.62(3)
γ / °	90	83.025(10)	102.505(18)
Volumen / Å ³	1579.4(5)	676.83(12)	955.1(7)
Z	4	1	2
Densidad calculada / Mg/m ³	1.640	1.692	1.544
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	1.423	2.497	2.121
F(000)	804	352	462
Tamaño del cristal / mm	0.32 x 0.16 x 0.12	0.72 x 0.12 x 0.08	0.23 x 0.10 x 0.05
Intervalo de medidas de θ / °	2.02-26.37	4.91-72.95	4.56-70.49
Límites de los índices / h,k,l	-10 ≤ h ≤ 9, -25 ≤ k ≤ 0, -13 ≤ l ≤ 9	-10 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 10, -11 ≤ l ≤ 11	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 15
Reflex. medidas / únicas	3215/3215 [R _{int} =0.0000]	2887/2701 [R _{int} =0.0339]	19793/3624 [R _{int} =0.0363]
Total medidas hasta θ / %	99.4	100.0	99.1
Corrección absorción	SADABS	Ψ -scans	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.8478/0.6588	0.8252/0.2665	0.9013/0.6411
Datos / parámetros	3215/211	2701/200	3624/244
Calidad anal. sobre F ²	1.042	1.085	1.105
Índices R final [$>2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0546, wR ₂ =0.1388	R ₁ =0.0520, wR ₂ =0.1394	R ₁ =0.0393, wR ₂ =0.1060
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0802, wR ₂ =0.1594	R ₁ =0.0553, wR ₂ =0.1427	R ₁ =0.0420, wR ₂ =0.1087
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	1.369/-2.745	0.861/-0.864	0.415/-0.387

Tabla 3.5. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido glicólico

Compuesto	(12) [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H ₂ O)]·H ₂ O	(13) {[Cu(HGLYO)(NO ₃)(phen)]·H ₂ O} ₄	(14) [Cu(HGLYO)(ClO ₄)(phen)] _n
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₅ BrCuN ₂ O ₅	C ₅₆ H ₅₂ Cu ₄ N ₁₂ O ₂₈	C ₅₆ H ₄₄ Cl ₄ Cu ₄ N ₈ O ₂₈
Peso molecular	434.73	1595.26	1672.95
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	1.54184	1.54184
Sistema cristallino	Monoclinico	Tetragonal	Ortorrombico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{4}$ 2 ₁ c (No. 114)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (No. 19)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	7.470(2)	20.9680(13)	6.4852(2)
b / Å	11.9481(8)	20.9680(13)	14.3549(4)
c / Å	17.9319(18)	7.239(2)	15.7193(11)
α / °	90	90	90
β / °	95.218(11)	90	90
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	1593.8(5)	3182.7(9)	1463.38(12)
Z	4	2	1
Densidad calculada / Mg/m ³	1.812	1.665	1.898
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	5.121	2.359	4.223
F(000)	868	1624	844
Tamaño del cristal / mm	0.64 x 0.32 x 0.20	0.60 x 0.06 x 0.06	0.64 x 0.24 x 0.16
Intervalo de medidas de θ / °	4.45-72.99	2.98-72.94	4.17-72.96
Límites de los índices / h,k,l	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22	0 ≤ h ≤ 26, 0 ≤ k ≤ 25, -8 ≤ l ≤ 8	0 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Reflex. medidas / únicas	3428/3179 [R _{int} =0.0593]	3541/1810 [R _{int} =0.0604]	3279/2908 [R _{int} =0.0538]
Total medidas hasta θ / %	99.8	99.9	99.9
Corrección absorción	Ψ -scans	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmisión máx. / mín.	0.4274/0.1381	0.8714/0.3319	0.5514/0.1730
Datos / parámetros	3179/209	1810/227	2908/227
Calidad anal. sobre F ²	1.043	1.087	1.116
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.1093, wR ₂ =0.3235	R ₁ =0.0512, wR ₂ =0.1472	R ₁ =0.0535, wR ₂ =0.1473
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.1155, wR ₂ =0.3353	R ₁ =0.1063, wR ₂ =0.1704	R ₁ =0.0560, wR ₂ =0.1495
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	1.750/-1.624	0.914/-0.418	0.632/-0.369

Tabla 3.6. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido glicólico

Compuesto	[Cu(HGLYO) ₂ (2,9-dmp)] (15)	[Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (16)
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₈ CuN ₂ O ₆	C ₅₆ H ₅₂ Cu ₄ N ₁₂ O ₂₈
Peso molecular	421.88	1595.26
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	1.54184
Sistema cristalino	Triclinico	Tetragonal
Grupo espacial	P1 (No. 2)	P $\bar{4}$ 2 ₁ c (No. 114)
Dimensiones celda unidad		
a / Å	7.8496(18)	20.9680(13)
b / Å	10.018(2)	20.9680(13)
c / Å	12.505(3)	7.239(2)
α / °	106.869(4)	90
β / °	96.641(4)	90
γ / °	108.271(4)	90
Volumen / Å ³	870.2(3)	3182.7(9)
Z	2	2
Densidad calculada / Mg/m ³	1.610	1.665
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	1.295	2.359
F(000)	434	1624
Tamaño del cristal / mm	0.15 x 0.12 x 0.03	0.60 x 0.06 x 0.06
Intervalo de medidas de θ / °	1.75-26.41	2.98-72.94
Limites de los índices / h, k, l	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 15	0 ≤ h ≤ 26, 0 ≤ k ≤ 25, -8 ≤ l ≤ 0
Reflex. medidas / únicas	8493 / 3528 [R _{int} =0.0330]	3541/1810 [R _{int} =0.0604]
Total medidas hasta θ / %	98.5	99.9
Corrección absorción	SADABS	Ψ -scans
Transmisión máx. / mín.	0.9622/0.8295	0.8714/0.3319
Datos / parámetros	3528/244	1810/227
Calidad anal. sobre F ²	1.110	1.087
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0652, wR ₂ =0.1594	R ₁ =0.0512, wR ₂ =0.1472
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.1228, wR ₂ =0.1878	R ₁ =0.1063, wR ₂ =0.1704
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	0.550/-1.021	0.914/-0.418

Tabla 3.7. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido láctico

Compuesto	[Cu(HLACO) ₂ (H ₂ O)] ₂ ·1/2H ₂ O (17)	[Cu(HLACO) ₂ (bipy)] ₂ ·2H ₂ O (18)	[Cu(LACO)(bipy)] ₂ ·11H ₂ O (19)
Fórmula empírica	C ₆ H ₁₃ CuO _{7,50}	C ₁₀ H ₂₂ CuN ₂ O ₈	C ₁₃ H ₂₃ CuN ₂ O _{8,50}
Peso molecular	268.70	433.90	406.87
Temperatura / K	293(2)	208(2)	150(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	C2 (No. 5)	P1 (No. 2)	P1 (No. 2)
Dimensiones celda unidad			
<i>a</i> / Å	20.608(3)	7.9796(12)	8.616(2)
<i>b</i> / Å	5.6512(7)	8.6175(17)	10.394(2)
<i>c</i> / Å	10.5415(14)	14.639(2)	21.469(5)
<i>α</i> / °	90	73.64(2)	86.184(5)
<i>β</i> / °	119.609(2)	84.728(15)	83.010(6)
<i>γ</i> / °	90	73.005(13)	66.107(5)
Volumen / Å ³	1067.3(2)	923.7(3)	1744.5(7)
<i>Z</i>	4	2	4
Densidad calculada / Mg/m ³	1.672	1.560	1.549
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	2.062	1.229	1.298
<i>F</i> (000)	552	450	848
Tamaño del cristal / mm	0.17 x 0.10 x 0.03	0.45 x 0.30 x 0.25	0.87 x 0.71 x 0.62
Intervalo de medidas de <i>θ</i> / °	2.22-28.08	3.02-30.92	1.91-28.78
Límites de los índices / <i>h, k, l</i>	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 1, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflex. medidas / únicas	3588/2103 [R _{int} =0.0425]	6092/5293 [R _{int} =0.0502]	15667/7700 [R _{int} =0.0189]
Total medidas hasta <i>θ</i> / %	99.0	90.3	84.9
Corrección absorción	SADABS	ψ-scans	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9407/0.7207	0.915/0.875	0.5001/0.3981
Datos / parámetros	2103/133	5293/244	7700/442
Calidad anal. sobre <i>F</i> ²	0.996	0.994	1.147
Índices <i>R</i> final [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ =0.0577, wR ₂ =0.1523	R ₁ =0.0493, wR ₂ =0.1230	R ₁ =0.0341, wR ₂ =0.0968
Índices <i>R</i> (datos totales)	R ₁ =0.0926, wR ₂ =0.1651	R ₁ =0.0899, wR ₂ =0.1440	R ₁ =0.0431, wR ₂ =0.1209
σ(<i>I</i>) pico/hueco / e Å ⁻³	1.588/-0.426	0.614/-0.521	0.467/-0.940

Tabla 3.8. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido láctico

Compuesto	$[Cu(HLACO)(ClO_4)(bipy)]_2 \cdot 4H_2O$ (20)	$[Cu(LACO)(phen)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (21a)	$[Cu(HLACO)_2(phen)] \cdot 2H_2O$ (21b)
Fórmula empírica	$C_{26}H_{34}Cl_2Cu_2N_4O_{18}$	$C_{15}H_{22}CuN_2O_8$	$C_{18}H_{22}CuN_2O_8$
Peso molecular	888.55	421.89	457.92
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Monoclinico	Triclinico	Ortorrómico
Grupo espacial	$P2_1/c$ (No. 14)	$P\bar{1}$ (No. 2)	$Fdd2$ (No. 43)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	13.168(3)	7.284(4)	27.990(5)
b / Å	9.2706(19)	11.737(10)	12.679(2)
c / Å	14.582(3)	12.116(7)	10.847(2)
α / °	90	65.77(6)	90
β / °	94.890(3)	84.25(6)	90
γ / °	90	75.38(6)	90
Volumen / Å ³	1773.6(7)	914.0(10)	3849.4(12)
Z	2	2	8
Densidad calculada / Mg/m ³	1.664	1.533	1.580
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	1.432	2.103	1.185
$F(000)$	908	438	1896
Tamaño del cristal / mm	0.62 x 0.15 x 0.11	0.40 x 0.08 x 0.08	0.63 x 0.18 x 0.16
Intervalo de medidas de θ / °	1.55-26.37	4.00-75.92	2.58-26.37
Límites de los índices / h,k,l	$-16 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 18$	$-8 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 14, -13 \leq l \leq 15$	$-34 \leq h \leq 0, -15 \leq k \leq 0, -13 \leq l \leq 6$
Reflex. medidas / únicas	19818/3617 [$R_{int}=0.0329$]	4000/3808 [$R_{int}=0.1040$]	1468/1468 [$R_{int}=0.0000$]
Total medidas hasta θ / %	99.6	99.9	99.7
Corrección absorción	SADABS	Ψ -scans	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.8584/0.4705	0.890/0.782	0.8331/0.5224
Datos / parámetros	3617/235	3808/254	1468/133
Calidad anal. sobre F^2	1.095	1.008	1.095
Índices R final [$> 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0591, wR_2=0.1590$	$R_1=0.0856, wR_2=0.2289$	$R_1=0.0233, wR_2=0.0616$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0940, wR_2=0.1851$	$R_1=0.1270, wR_2=0.2514$	$R_1=0.0254, wR_2=0.0627$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e ⁻³	1.181/-0.895	0.782/-1.444	0.194/-0.310

Tabla 3.9. Datos cristalinos y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido láctico

Compuesto	$[Cu(LACO)(phen)] \cdot 3H_2O \cdot n$ (22)	$[Cu(HLACO)(phen)(H_2O)](NO_3)$ (23)	$[Cu(HLACO)(ClO_4)(phen)]_4$ (24)
Fórmula empírica	$C_{15}H_{18}CuN_2O_6$	$C_{60}H_{60}Cu_4N_{12}O_{28}$	$C_{60}H_{60}Cl_4Cu_4N_8O_{32}$
Peso molecular	385.85	1651.36	1801.12
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	1.54184	1.54184
Sistema cristalino	Monoclinico	Monoclinico	Tetragonal
Grupo espacial	$P2_1/c$ (No. 14)	$P2_1/c$ (No. 14)	$P\bar{4}2_1c$ (No. 114)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	12.2043(17)	8.552(3)	21.0833(14)
b / Å	7.5442(7)	19.957(4)	21.0833(14)
c / Å	21.626(3)	11.197(4)	8.4894(14)
α / °	90	90	90
β / °	123.864(8)	122.51(2)	90
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	1653.4(4)	1611.6(9)	3773.6(7)
Z	4	1	2
Densidad calculada / Mg/m ³	1.550	1.702	1.585
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	2.177	2.352	3.359
$F(000)$	796	844	1832
Tamaño del cristal / mm	0.32 x 0.32 x 0.04	0.80 x 0.32 x 0.28	0.40 x 0.32 x 0.28
Intervalo de medidas de θ / °	4.36-72.98	4.43-72.88	2.96-73.94
Límites de los índices / h, k, l	$-15 \leq h \leq 15, 0 \leq k \leq 9, -26 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 10, -24 \leq k \leq 24, -13 \leq l \leq 10$	$-26 \leq h \leq 0, -26 \leq k \leq 0, -10 \leq l \leq 0$
Reflex. medidas / únicas	3409/3302 [R(int)=0.0288]	6709/3218 [R(int)=0.0895]	4232/2163 [R _{int} =0.0364]
Total medidas hasta θ / %	100.0	100.0	100.0
Corrección absorción	Ψ -scans	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmisión máx. / mín.	0.9180/0.5425	0.5588/0.2549	0.4531/0.3468
Datos / parámetros	3302/236	3218/235	2163/237
Calidad anal. sobre F^2	1.021	1.064	1.099
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0388, wR_2=0.1062$	$R_1=0.0553, wR_2=0.1462$	$R_1=0.0500, wR_2=0.1460$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0591, wR_2=0.1148$	$R_1=0.0584, wR_2=0.1491$	$R_1=0.0532, wR_2=0.1490$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	0.374/-0.591	0.490/-1.101	0.771/-0.495

Tabla 3.10. Datos cristalinicos y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido mandélico

Compuesto	[Cu(HMANO) ₂] _n (25)	[Cu(HMANO)(bipy) ₂] (25a)	[Cu(HMANO)(H ₂ MANO-CH ₃ CN) (26a)
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₁₄ CuO ₆	C ₂₀ H ₂₆ CuO ₈ S ₂	C ₄₆ H ₄₁ CuN ₅ O ₉
Peso molecular	365.81	522.07	871.38
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073	1.54184
Sistema cristallino	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)	Cc (No. 9)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	15.555(5)	5.3352(10)	19.969(4)
b / Å	4.9278(15)	16.909(3)	14.752(2)
c / Å	9.500(3)	13.271(3)	15.1290(15)
α / °	90	90	90
β / °	102.803(5)	106.210(8)	109.393(6)
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	710.1(4)	1149.6(4)	4203.8(11)
Z	2	2	4
Densidad calculada / Mg/m ³	1.711	1.508	1.377
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	1.568	1.174	1.259
F(000)	374	542	1812
Tamaño del cristal / mm	0.35 x 0.21 x 0.04	0.29 x 0.17 x 0.10	0.28 x 0.28 x 0.16
Intervalo de medidas de θ / °	2.69-26.39	2.00-26.40	3.81-70.00
Límites de los índices / h,k,l	18 ≤ h ≤ 19, 0 ≤ k ≤ 6, -11 ≤ l ≤ 0	-6 ≤ h ≤ 6, -21 ≤ k ≤ 0, -16 ≤ l ≤ 5	-24 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 18
Reflex. medidas / únicas	5717/1419 [R _{int} =0.0392]	2311/2311 [R _{int} =0.0000]	4104/4104 [R _{int} =0.0000]
Total medidas hasta θ / %	98.2	94.8	99.9
Corrección absorción	SADABS	SADABS	Ψ -scans
Transmisión máx. / mín.	0.9399/0.6098	0.8916/0.7270	0.824/0.719
Datos / parámetros	1419/106	2311/142	4104/551
Calidad anal. sobre F ²	1.087	0.930	1.017
Índices R final [$>2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0483, wR ₂ =0.1319	R ₁ =0.0367, wR ₂ =0.0755	R ₁ =0.0402, wR ₂ =0.1120
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0598, wR ₂ =0.1386	R ₁ =0.0686, wR ₂ =0.0856	R ₁ =0.0721, wR ₂ =0.1177
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	1.753/-0.775	0.352/-0.286	0.459/-0.368

Tabla 3.11. Datos cristalinicos y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido mandélico

Compuesto	$[Cu(MANO)(bipy)]_2 \cdot 8H_2O$ (27a)	$[Cu(MANO)(bipy)] \cdot 4H_2O$ (27b)	$[Cu_4(MANO)_2(OH)_2(bipy)_4](phtgo)_2 \cdot 8H_2O$ (27c)
Fórmula empírica	$C_{36}H_{44}Cu_2N_4O_{14}$	$C_{18}H_{22}CuN_2O_7$	$C_{72}H_{72}Cu_4N_8O_{22}$
Peso molecular	883.83	441.92	1655.54
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalinico	Triclinico	Monoclinico	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P2_1/c$ (No. 14)	$P\bar{1}$ (No. 2)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	10.299(2)	12.1462(18)	10.6836(19)
b / Å	10.575(2)	17.869(2)	12.469(2)
c / Å	19.504(4)	9.1488(13)	13.663(3)
α / °	94.174(4)	90	89.183(3)
β / °	92.242(4)	104.584(2)	78.866(3)
γ / °	113.965(3)	90	83.853(3)
Volumen / Å ³	1930.4(7)	1921.7(4)	1775.5(6)
Z	2	4	1
Densidad calculada / Mg/m ³	1.521	1.527	1.548
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	1.174	1.180	1.265
$F(000)$	916	916	852
Tamaño del cristal / mm	0.21 x 0.18 x 0.09	0.53 x 0.27 x 0.23	0.41 x 0.10 x 0.05
Intervalo de medidas de θ / °	1.05-26.40	1.73-26.42	1.52-26.42
Límites de los índices / h,k,l	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 24	-15 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 11	-12 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 17
Reflex. medidas / únicas	20224/7840 [R_{int} =0.0431]	16435/3928 [R_{int} =0.0251]	16723/7237 [R_{int} =0.0509]
Total medidas hasta θ / %	99.1	99.5	98.8
Corrección absorción	SADABS	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9017/0.7906	0.7731/0.5736	0.9394/0.6250
Datos / parámetros	7840/505	3928/253	7237/478
Calidad anal. sobre F^2	1.035	1.079	0.943
Índices R final [$>2\sigma(I)$]	$R_1=0.0610$, $wR_2=0.1545$	$R_1=0.0300$, $wR_2=0.0751$	$R_1=0.0506$, $wR_2=0.1058$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.1358$, $wR_2=0.1966$	$R_1=0.0425$, $wR_2=0.0822$	$R_1=0.1232$, $wR_2=0.1241$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	0.765/-0.843	0.296/-0.287	0.516/-0.674

Tabla 3.12. Datos cristalinidad y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido mandélico

Compuesto	[Cu(HMANO)(phen) ₂](HMANO) ₂ H ₂ MANO (28a)	[Cu(MANO)(phen)(H ₂ O)] ₂ H ₂ O (29)	[Cu(HMANO)(Br)(phen)] ₃ H ₂ O (30)
Fórmula empírica	C ₄₈ H ₃₈ CuN ₄ O ₉	C ₂₀ H ₂₀ CuN ₂ O ₆	C ₂₀ H ₂₁ BrCuN ₂ O ₆
Peso molecular	878.36	447.92	528.84
Temperatura / K	291(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073	1.54184
Sistema cristallino	Triclinico	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No. 2)	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /n (No. 14)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	11.4281(12)	11.553(3)	8.2972(15)
b / Å	12.9686(14)	13.188(3)	16.347(3)
c / Å	16.1101(17)	14.115(4)	15.690(3)
α / °	86.408(2)	80.729(4)	90
β / °	69.914(2)	66.871(4)	90.46(2)
γ / °	67.345(2)	72.916(4)	90
Volumen / Å ³	2062.7(4)	1887.9(8)	2128.0(7)
Z	2	4	4
Densidad calculada / Mg/m ³	1.414	1.576	1.651
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	0.594	1.199	3.995
F(000)	910	924	1068
Tamaño del cristal / mm	0.23 x 0.22 x 0.14	0.67 x 0.14 x 0.12	0.48 x 0.32 x 0.24
Intervalo de medidas de θ / °	1.71-28.03	1.57-24.72	3.91-74.82
Límites de los índices / h,k,l	-14 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 21	-12 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 16	0 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 19
Reflex. medidas / únicas	13801/9581 [R _{int} =0.0595]	17259/6411 [R _{int} =0.0313]	9117/4346 [R _{int} =0.0575]
Total medidas hasta θ / %	95.8	99.4	99.2
Corrección absorción	SADABS	SADABS	Ψ -scans
Transmisión máx. / mín.	0.9215/0.8755	0.8695/0.5006	0.4473/0.2501
Datos / parámetros	9581/553	6411/523	4346/271
Calidad anal. sobre F ²	0.857	1.023	1.102
Índices R final [$> 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0717, wR ₂ =0.1635	R ₁ =0.0471, wR ₂ =0.1125	R ₁ =0.0513, wR ₂ =0.1427
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.1896, wR ₂ =0.2073	R ₁ =0.0864, wR ₂ =0.1355	R ₁ =0.0584, wR ₂ =0.1482
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	0.738/-0.747	1.134/-0.872	1.055/-1.331

Tabla 3.13. Datos cristalinicos y de refinamiento de la estructura en los compuestos de cobre con ácido mandélico y en los compuestos de cobre con mezcla de los ácidos glicólico y láctico

Compuesto	[Cu(HMANO)(phen)(H ₂ O)](NO ₃) (31)	[Cu(HGLYO)(HLACO)] _n (32)
Formúla empírica	C ₂₀ H ₁₇ CuN ₃ O ₇	C ₃ H ₈ CuO ₆
Peso molecular	474.91	227.65
Temperatura / K	293(2)	208(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones celda unidad		
<i>a</i> / Å	7.215(3)	5.1848(16)
<i>b</i> / Å	11.826(3)	8.3619(14)
<i>c</i> / Å	12.228(2)	8.841(4)
α / °	82.14(2)	90
β / °	78.59(3)	110.86(3)
γ / °	73.52(2)	90
Volumen / Å ³	977.1(5)	358.2(2)
<i>Z</i>	2	2
Densidad calculada / Mg/m ³	1.614	2.102
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	2.032	3.036
<i>F</i> (000)	486	228
Tamaño del cristal / mm	0.72 x 0.24 x 0.16	0.30 x 0.25 x 0.20
Intervalo de medidas de θ / °	3.70-72.96	3.47-27.92
Limites de los índices / <i>h, k, l</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 1, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflex. medidas / únicas	4326/3882 [R _{int} =0.0771]	1267/851 [R _{int} =0.0166]
Total medidas hasta θ / %	99.8	100.0
Corrección absorción	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmisión max. / min.	0.7369/0.3225	0.5819/0.4628
Datos / parámetros	3882/280	851/61
Calidad anal. sobre <i>F</i> ²	1.082	1.199
Índices <i>R</i> final [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ =0.0868, wR ₂ =0.2380	R ₁ =0.0263, wR ₂ =0.0640
Índices <i>R</i> (datos totales)	R ₁ =0.1044, wR ₂ =0.2590	R ₁ =0.0307, wR ₂ =0.0651
σ (<i>I</i>) pico/hueco / e Å ⁻³	1.488/-0.735	0.348/-0.309

Tabla 3.14. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en otros compuestos de cobre obtenidos

Compuesto	$\{[Cu(ox)(bipy)] \cdot 2H_2O\}_n$ (33)	$\{[Cu(ox)(bipy)] \cdot H_2O \cdot 1/2EtOH\}_n$ (34)	$\{[Cu(NO_3)(bipy)(H_2O)]_2(ox)\}_n$ (35)
Fórmula empírica	$C_{12}H_{12}CuN_2O_6$	$C_{13}H_{13}CuN_2O_{5.50}$	$C_{22}H_{20}Cu_2N_6O_{12}$
Peso molecular	343.78	348.79	687.52
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	1.54184	1.54184
Sistema cristalinio	Triclinico	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P2_1/c$ (No. 14)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	8.9271(18)	7.1082(4)	7.6965(4)
b / Å	9.094(4)	9.7617(4)	10.2020(6)
c / Å	9.659(2)	10.4855(6)	16.9619(13)
α / °	110.33(3)	85.764(6)	90
β / °	97.52(2)	70.407(5)	106.439(6)
γ / °	105.74(2)	87.749(4)	90
Volumen / Å ³	685.4(4)	683.49(6)	1277.40(14)
Z	2	2	2
Densidad calculada / Mg/m ³	1.666	1.695	1.787
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	2.547	2.536	2.758
$F(000)$	350	356	696
Tamaño del cristal / mm	0.20 x 0.16 x 0.08	0.28 x 0.28 x 0.06	0.60 x 0.35 x 0.16
Intervalo de medidas de θ / °	5.04-72.86	4.49-72.92	5.12-72.97
Límites de los índices / h, k, l	-10 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 0	-8 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 0	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 0, -9 ≤ l ≤ 21
Reflex. medidas / únicas	3145/2724 [R_{int} = 0.0611]	2873/2714 [R_{int} = 0.0090]	2637/2551 [R_{int} = 0.0189]
Total medidas hasta θ / %	100.0	100.0	100.0
Corrección absorción	Ψ -scans	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmisión máx. / mín.	0.8222/0.6299	0.8627/0.5370	0.6666/0.2884
Datos / parámetros	2724/190	2714/209	2551/191
Calidad anal. sobre F^2	1.005	1.082	1.088
Índices R final [$> 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0482, wR_2 = 0.1055	R_1 = 0.0431, wR_2 = 0.1255	R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.1039
Índices R (datos totales)	R_1 = 0.1485, wR_2 = 0.1310	R_1 = 0.0469, wR_2 = 0.1287	R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.1078
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	0.408/-0.486	0.612/-0.492	0.747/-0.640

Tabla 3.15. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en otros compuestos de cobre obtenidos

Compuesto	[Cu(Br)(bipy) ₂](Br)·4H ₂ O (36)	[Cu(ox)(phen)(H ₂ O)]·H ₂ O (37)	[Cu ₄ (phen) ₄ (OH) ₆](Bza) ₃ ·7H ₂ O (38)
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ CuN ₄ O ₄	C ₁₄ H ₁₂ CuN ₂ O ₆	C ₆₂ H ₆₂ Cu ₄ N ₈ O ₁₇
Peso molecular	607.79	367.80	1445.36
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	C2/c (No. 15)	P2 ₁ /n (No. 14)	P1̄ (No. 2)
Dimensiones celda unidad			
<i>a</i> / Å	24.818(5)	8.4985(4)	10.136(3)
<i>b</i> / Å	7.4640(16)	9.6608(4)	13.322(3)
<i>c</i> / Å	14.374(3)	17.4083(8)	13.690(3)
<i>α</i> / °	90	90	78.081(4)
<i>β</i> / °	107.273(4)	103.62	68.782(4)
<i>γ</i> / °	90	90	75.433(4)
Volumen / Å ³	2542.6(9)	1389.05(11)	1654.2(7)
<i>Z</i>	4	4	1
Densidad calculada / Mg/m ³	1.588	1.759	1.451
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	4.033	2.565	1.341
<i>F</i> (000)	1212	748	742
Tamaño del cristal / mm	0.30 x 0.29 x 0.18	0.36 x 0.16 x 0.12	0.29 x 0.11 x 0.09
Intervalo de medidas de <i>θ</i> / °	1.72-24.71	5.23-74.19	1.59-26.37
Límites de los índices / <i>h, k, l</i>	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 27, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 8, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 0, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflex. medidas / únicas	9596/2159 [R _{int} =0.0665]	5842/2820 [R _{int} =0.0171]	11631/6611 [R _{int} =0.0506]
Total medidas hasta <i>θ</i> / %	99.9	100.0	97.6
Corrección absorción	SADABS	ψ-scans	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.5305/0.3775	0.7483/0.4587	0.8888/0.6971
Datos / parámetros	2159/146	2820/208	6611/412
Calidad anal. sobre <i>F</i> ²	1.162	1.094	0.920
Índices <i>R</i> final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ =0.0841, wR ₂ =0.2279	R ₁ =0.0382, wR ₂ =0.1018	R ₁ =0.0822, wR ₂ =0.2265
Índices <i>R</i> (datos totales)	R ₁ =0.1337, wR ₂ =0.2612	R ₁ =0.0422, wR ₂ =0.1039	R ₁ =0.1627, wR ₂ =0.2606
σ(<i>I</i>) pico/hueco / e Å ⁻³	0.855/-0.806	0.381/-0.592	1.801/-0.921

Tabla 3.16. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en otros compuestos de cobre obtenidos

Compuesto	$[Cu(Br)_2(phen)]_n$ (39)	$[Cu(NO_3)_2(phen)]_n$ (40)	$[Cu(NO_3)(phen)(H_2O)_2](NO_3)$ (41)
Fórmula empírica	$C_{12}H_8Br_2CuN_2$	$C_{12}H_8CuN_4O_6$	$C_{12}H_{12}CuN_4O_8$
Peso molecular	403.56	367.76	403.80
Temperatura / K	566(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	1.54184	0.71073
Sistema cristalinio	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/m$ (No. 11)	$P2_1/c$ (No. 14)	$P2_1/n$ (No. 14)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	10.0062(16)	8.7760(7)	7.028(3)
b / Å	6.5125(8)	9.1004(7)	20.193(10)
c / Å	10.314(3)	17.6094(15)	11.253(6)
α / °	90	90	90
β / °	117.510(16)	107.443(8)	106.283(8)
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	596.1(2)	1341.70(19)	1532.9(13)
Z	2	4	4
Densidad calculada / Mg/m ³	2.248	1.821	1.750
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	10.233	2.704	1.478
$F(000)$	386	740	820
Tamaño del cristal / mm	0.60 x 0.24 x 0.16	0.48 x 0.32 x 0.32	0.68 x 0.26 x 0.24
Intervalo de medidas de θ / °	4.83-74.84	5.27-72.87	2.02-28.27
Límites de los índices / h,k,l	$-12 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 8,$ $-12 \leq l \leq 6$	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 0,$ $-21 \leq l \leq 10$	$-9 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 26, 0 \leq l \leq 14$
Reflex. medidas / únicas	1507/1324 [$R_{int}=0.1023$]	2767/2678 [$R_{int}=0.0215$]	22220/3666 [$R_{int}=0.0358$]
Total medidas hasta θ / %	99.0	100.0	96.4
Corrección absorción	Ψ -scans	Ψ -scans	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.2913/0.0636	0.962/0.886	0.7181/0.4331
Datos / parámetros	1324/103	2678/208	3666/226
Calidad anal. sobre F^2	0.871	1.131	1.066
Índices R final [$>2\sigma(I)$]	$R_1=0.0456, wR_2=0.1460$	$R_1=0.0394, wR_2=0.1126$	$R_1=0.0586, wR_2=0.1619$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0500, wR_2=0.1524$	$R_1=0.0413, wR_2=0.1149$	$R_1=0.0784, wR_2=0.1726$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e ⁻³	0.454/-1.284	0.310/-0.983	0.625/-1.398

Tabla 3.17. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en otros compuestos de cobre obtenidos

Compuesto	[Cu(NO ₃) ₂ (2,9-dmp)] (42)	[Cu(2,9-dmp)] ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (43)
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₂ CuN ₄ O ₆	C ₂₈ H ₂₈ CuN ₅ O ₅
Peso molecular	395.82	578.09
Temperatura / K	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	1.54184	1.54180
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	C2/c (No. 15)	P $\bar{1}$ (No. 2)
Dimensiones celda unidad		
<i>a</i> / Å	13.918(3)	7.6135(3)
<i>b</i> / Å	14.5835(14)	11.9651(4)
<i>c</i> / Å	10.5453(18)	15.5301(5)
α / °	90	71.275(2)
β / °	119.237(12)	82.146(2)
γ / °	90	86.891(3)
Volumen / Å ³	1867.7(5)	1327.20(8)
Z	4	2
Densidad calculada / Mg/m ³	1.408	1.447
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	1.982	1.566
<i>F</i> (000)	804	600
Tamaño del cristal / mm	0.32 x 0.12 x 0.04	0.55 x 0.05 x 0.05
Intervalo de medidas de θ / °	4.74-72.091	3.03-72.17
Límites de los índices / <i>h, k, l</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 17, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 0	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflex. medidas / únicas	1974/1868 [R _{int} =0.0925]	22140/5150 [R _{int} =0.0438]
Total medidas hasta θ / %	99.9	98.4
Corrección absorción	Ψ -scans	Ψ -scans
Transmisión máx. / mín.	0.9249/0.5696	0.9258/0.4797
Datos / parámetros	1868/114	5150/352
Calidad anal. sobre <i>F</i> ²	1.032	1.055
Índices <i>R</i> final [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ =0.0500, wR ₂ =0.1360	R ₁ =0.0437, wR ₂ =0.1206
Índices <i>R</i> (datos totales)	R ₁ =0.0723, wR ₂ =0.1430	R ₁ =0.0545, wR ₂ =0.1330
σ (<i>I</i>) pico/hueco / e Å ⁻³	0.382/-0.795	0.289/-0.354

Tabla 3.18. Datos cristalinidad y de refinamiento de la estructura en los compuestos de paladio con ácidos α -hidroxycarboxílicos

Compuesto	[Pd(GLYO)(bipy)]·3H ₂ O (46)	[Pd(MANO)(bipy)]·4H ₂ O (47)	[Pd(GLYO)(phen)]·5H ₂ O (48)
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₈ Pd	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₇ Pd	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₈ Pd
Peso molecular	390.67	484.78	450.72
Temperatura / K	293(2)	293(2)	120(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)
Dimensiones celda unidad			
a / Å	10.1842(19)	12.107(2)	12.0114(17)
b / Å	19.637(4)	18.083(3)	12.2227(17)
c / Å	7.1496(13)	9.1565(15)	13.6399(19)
α / °	90	90	75.673(2)
β / °	94.721(4)	104.334(3)	72.997(2)
γ / °	90	90	62.466(2)
Volumen / Å ³	1425.0(5)	1942.2(6)	1683.1(4)
Z	4	4	4
Densidad calculada / Mg/m ³	1.821	1.658	1.779
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	1.331	0.998	1.149
F(000)	784	984	912
Tamaño del cristal / mm	0.55 x 0.13 x 0.11	0.59 x 0.09 x 0.08	0.32 x 0.07 x 0.06
Intervalo de medidas de θ / °	2.01-26.38	1.74-26.42	1.58-26.41
Límites de los índices / h,k,l	-12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 24, 0 ≤ l ≤ 8	-15 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 11	-14 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 17
Reflex. medidas / únicas	2908/2908 [R _{int} =0.0000]	3969/3969 [R _{int} =0.0000]	19142/6827 [R _{int} =0.0387]
Total medidas hasta θ / %	96.8	99.4	99.1
Corrección absorción	SADABS	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.8674/0.5280	0.9244/0.5904	0.9343/0.7101
Datos / parámetros	2908/190	3969/253	6827/451
Calidad anal. sobre F ²	1.052	1.225	1.030
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0244, wR ₂ =0.0634	R ₁ =0.0513, wR ₂ =0.1138	R ₁ =0.0649, wR ₂ =0.1387
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0329, wR ₂ =0.0673	R ₁ =0.0680, wR ₂ =0.1217	R ₁ =0.1417, wR ₂ =0.1745
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	0.340/-0.391	1.588/-0.618	2.457/-1.455

Tabla 3.19. Datos cristalinios y de refinamiento de la estructura en otros compuestos de paladio obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos

Compuesto	$[Pd(CH_2COCH_3)(Cl)(bipy)]$ (49)	$[Pd(phen)_2](NO_3)_2$ (50)
Fórmula empírica	$C_{13}H_{13}ClN_2OPd$	$C_{24}H_{16}N_6O_8Pd$
Peso molecular	355.10	590.83
Temperatura / K	120(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (No. 2)	$C2/c$ (No. 15)
Dimensiones celda unidad		
a / Å	8(2)	15.019(3)
b / Å	9.175(3)	20.244(4)
c / Å	9.267(3)	7.1343(15)
α / °	87.756(3)	90
β / °	77.978(9)	102.985(3)
γ / °	79.466(9)	90
Volumen / Å ³	654(164)	2113.7(8)
Z	2	4
Densidad calculada / Mg/m ³	1.803	1.857
Coefficiente absor. / mm ⁻¹	1.611	0.938
$F(000)$	352	1184
Tamaño del cristal / mm	0.30 x 0.05 x 0.04	0.37 x 0.31 x 0.26
Intervalo de medidas de θ / °	2.25-26.35	1.72-26.39
Límites de los índices / h,k,l	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 11$	$-18 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 25, 0 \leq l \leq 8$
Reflex. medidas / únicas	10407/2534 [$R_{int}=0.0496$]	7794/2161 [$R_{int}=0.0226$]
Total medidas hasta θ / %	95.0	99.8
Corrección absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9384/0.6436	0.7924/0.7228
Datos / parámetros	2534/163	2161/183
Calidad anal. sobre F^2	1.036	1.099
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0543, wR_2=0.1364$	$R_1=0.0222, wR_2=0.0589$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0762, wR_2=0.1444$	$R_1=0.0242, wR_2=0.0604$
$\sigma(I)$ pico/hueco / e Å ⁻³	1.919/-2.206	0.3996/-0.530

BIBLIOGRAFÍA

178. C. K. Prout, R. A. Armstrong, J. R. Carruthers, J. G. Forrest, P. Murray-Rust, F. J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc. A, Inorg. Phys. Theor.* (1968) 2791.
179. A. Beghidja, S. Hallynck, R. Welter, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 662.
180. R. Acevedo-Chávez, M. E. Costas, S. Bernès, G. Medina, L. Gasque, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 2553.
181. A. Escuer, J. Ribas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3778.
182. G. Medina, L. Gasque, S. Bernès, *Acta Cryst.* **C56** (2000) 766.
183. M. R. Udupa, G. K. Ramachandra, *J. Indian Chem. Soc.* **58** (1981) 430.
184. W. Fitzgerald, J. Foley, D. McSweeney, N. Ray, D. Sheahan, S. Tyagi, B. Hathaway, P. O'Brien, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982) 1117.
185. H. Oshio, U. Nagashima, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 3295.
186. O. Castillo, A. Luque, S. Iglesias, C. Guzmán-Miralles, P. Román, *Inorg. Chem. Commun.* **4** (2001) 640.
187. O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Román, *Polyhedron* **18** (1999) 1235.
188. J. Tang, E. Gao, W. Bu, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang, G. Wang, *J. Mol. Struct.* **525** (2000) 271.
189. A. C. Fabretti, G. Franchini, P. Zannini, M. Di Vaira, *Inorg. Chim. Acta* **105** (1985) 187.
190. X. Chen, P. Cheng, X. Liu, B. Zhao, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2652.
191. M. T. Garland, D. Grandjean, E. Spodine, A. M. Atria, J. Manzur, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **44** (1988) 1547.
192. D. L. McFadden, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 1993.
193. Y. Zheng, J. Sun, J. Lin, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **217** (2002) 193.
194. R. Hämäläinen, U. Turpeinen, M. Ahlgrén, T. Raikas, *Finn. Chem. Lett.* (1978) 199.
195. J. F. Dobson, B. E. Green, P. C. Healy, C. H. L. Kennard, C. Pakawatchai, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **37** (1984) 649.
196. A. Y. Kovalevsky, M. Gembicky, I. V. Novozhilova, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 8794.
197. B. J. McCormick, E. N. Jaynes, Jr., R. I. Kaplan, *Inorg. Synth.* **13** (1971) 217.
198. S. C. Dhara, *Indian J. Chem.* **8** (1970) 193.
199. Z. Szafran, R. N. Pike, M. M. Singh, *Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience*, John Wiley & Sons, Nueva York (1991).
200. W. Kueng, E. Silber, U. Eppenberger, *Anal. Biochem.* **182** (1989) 16.
201. Nonius, B. V. *CAD-Express Software, Ver. 5.1/1.2. Enraf Nonius, Delft, Holanda*, 1994.
202. M. Kretschmar, GENHKL. *Programa para la reducción de datos de un difractor CAD4*, Universidad de Tübingen, Alemania, 1997.

203. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 351, 1968.
204. G. M. Sheldrich, SADABS. *Programa de corrección empírica de absorción de los datos de un detector de área*, Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
205. G. M. Sheldrich, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 467, 1990.
206. G. M. Sheldrich, SHELXS-97. *Programa para refinar estructuras cristalinas*, Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
207. H. D. Flack, *Acta Crystallogr.*, **A39**, 876, 1983.
208. A. J. C. Wilson (Ed.) *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.
209. L. Zsolnai, ZORTEP. *Programa para presentación de elipsoides térmicos*. Universidad de Heidelberg, Alemania, 1997.
210. E. Keller, SCHAKAL. *Programa para la representación gráfica de modelos cristalográficos y moleculares*, Universidad de Freiburg, Alemania, 1997.
211. A. L. Spek, PLATON. *Herramienta de trabajo para múltiples aplicaciones cristalográficas*, Universidad de Utrecht, Holanda, 2000.
212. K. Brandenburg, H. Putz, DIAMOND. *Visualización de estructuras cristalinas y moleculares*, Ver. 3.0.4., Crystal Impact, Bonn, Alemania, 2005.

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La mayor parte de los complejos sintetizados se han obtenido en forma de cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X, lo que ha permitido caracterizarlos adecuadamente. No obstante, la aplicación de las restantes técnicas de caracterización y el estudio de las propiedades más significativas de los diferentes compuestos, se ha visto en ocasiones limitada debido a la poca cantidad de muestra disponible en algunos casos.

1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS

El contenido de C, H y N, expresado en %, y los puntos de fusión de los complejos sintetizados se determinaron en todos aquellos casos en que la cantidad de muestra lo permitió. Los datos analíticos obtenidos concuerdan bien, dentro de los márgenes de error, con las estequiometrías propuestas.

Asimismo, se observó la coloración y se ensayó la solubilidad de los complejos aislados en disolventes de distinta polaridad.

Los resultados de las pruebas de solubilidad para los complejos de cobre y de paladio se reflejan en las Tablas 4.1 y 4.2, respectivamente.

1.1. Complejos de cobre

En general, todos los complejos de cobre obtenidos presentan color azul o verde, tal como cabría esperar para compuestos del metal en estado de oxidación II^[1]. Únicamente el complejo [Cu(2,9-dmp)₂](NO₃)·2H₂O (**43**) contiene cobre(I) y, como ocurre en ocasiones en este tipo de compuestos, presenta color naranja debido a la existencia de bandas de transferencia de carga^[2].

Para los α -hidroxicarboxilatos de cobre(II) se observan estequiometrías metal ligando 1:2, incorporando además, el derivado de lactato, molécula y media de agua en su fórmula estequiométrica. Estos complejos no funden por debajo de 300°C, exceptuando el complejo con lactato, que se descompone por debajo de esta temperatura.

En el caso de los complejos mixtos de α -hidroxicarboxilatos con ligandos diimina, los datos analíticos se corresponden con estequiometrías diversas. Esto es debido a que los complejos se han preparado partiendo de diferentes proporciones de cada ligando, variando las condiciones de reacción o con diferentes sales metálicas, incorporando así ligandos adicionales. Los puntos de fusión observados para estos compuestos varían

desde 137°C hasta 250°C, exceptuando el complejo [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (**30**), que funde por debajo de este intervalo.

Asimismo, cabe señalar que la solubilidad de los complejos mixtos es, por regla general, mayor que la observada para los α -hidroxicarboxilatos metálicos, tal y como se puede observar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Solubilidad de los complejos de cobre sintetizados en distintos disolventes

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	DMSO	Etanol	Metanol
[Cu(HGLYO) ₂] _n (1)	I	I	I	PS	I	I	I
[Cu(HGLYO) ₂ (bipy)] (2)	I	I	S	I	I	I	I
[Cu(GLYO)(bipy)] ₂ ·6H ₂ O (3)	I	I	PS	PS	I	S	S
[Cu(HGLYO)(Br)(bipy)] [Cu(GLYO)(bipy)(H ₂ O)]·4H ₂ O (6)	PS	I	S	PS	PS	PS	S
{[Cu(HGLYO)(NO ₃)(bipy)] ·H ₂ O} ₄ (7)	I	PS	S	PS	S	PS	S
[Cu(HGLYO)(ClO ₄)(bipy)] _n (8)	PS	PS	S	I	S	PS	PS
[Cu(HGLYO) ₂ (phen)] (9)	I	I	S	I	I	PS	PS
[Cu(GLYO)(phen)(H ₂ O)] ·3H ₂ O (10)	PS	I	PS	I	PS	S	S
[Cu(HGLYO)(Br)(phen) (H ₂ O)] (12)	PS	I	S	I	PS	PS	PS
{[Cu(HGLYO)(NO ₃)(phen)] ·H ₂ O} ₄ (13)	I	I	I	PS	S	I	I
[Cu(HGLYO)(ClO ₄)(phen)] _n (14)	PS	PS	I	PS	S	PS	PS
[Cu(HLACO) ₂ (H ₂ O)]·1/2H ₂ O (17)	I	I	PS	I	I	I	I
[Cu(HLACO) ₂ (bipy)]·2H ₂ O (18)	I	I	S	I	S	PS	S
[Cu(HLACO) ₂ (phen)]·4H ₂ O (21)	I	I	I	I	S	PS	PS
{[Cu(LACO)(phen)]·3H ₂ O} _n (22)	I	I	PS	I	PS	S	S
[Cu(HLACO)(phen)(H ₂ O)] (NO ₃) (23)	I	PS	S	PS	S	I	S
[Cu(HMANO) ₂] _n (25)	I	I	I	PS	S	I	I
[Cu(HMANO) ₂ (bipy)]·4H ₂ O (26)	PS	I	I	I	S	PS	PS
[Cu(MANO)(bipy)]·4H ₂ O (27b)	I	I	I	I	PS	PS	PS
[Cu(HMANO) ₂ (phen)] (28)	I	I	I	PS	S	PS	S
[Cu(HMANO)(Br)(phen)] ·3H ₂ O (30)	I	I	S	I	PS	S	S
[Cu(HMANO)(phen)(H ₂ O)] (NO ₃) (31)	I	PS	I	PS	S	PS	S

S = soluble; PS = parcialmente soluble; I = insoluble

1.2. Complejos de paladio

Las fórmulas propuestas para los distintos complejos aislados se han confirmado mediante análisis elemental. En todos los casos presentan la coloración habitual para este tipo de compuestos.

Los complejos con ácidos α -hidroxicarboxílicos presentan estequiometrías metal hidroxiaácido diimina 1:1:1, incorporando, en todos los casos, varias moléculas de agua de cristalización. Los puntos de fusión observados para estos complejos son relativamente elevados, si bien se observa un notable descenso al pasar del derivado de glicolato y bipyridina (**46**), al análogo con mandelato (**47**).

Por otro lado, al comparar las solubilidades de los complejos mixtos obtenidos con 2,2'-bipyridina, se observa una menor solubilidad para el derivado de glicolato [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**), que para el complejo análogo de mandelato [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**).

Tabla 4.2. Solubilidad de los complejos de paladio sintetizados en distintos disolventes

Compuesto	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	DMSO	Etanol	Metanol	Éter dietílico
[Pd(bipy)Cl ₂] (44)	PS	I	PS	PS	S	PS	PS	I
[Pd(phen)I ₂] (45)	PS	PS	I	PS	S	PS	PS	I
[Pd(GLYO)(bipy)]·3H ₂ O (46)	PS	I	I	PS	PS	PS	PS	I
[Pd(MANO)(bipy)]·4H ₂ O (47)	PS	S	I	S	S	S	S	I
[Pd(CH ₂ COCH ₃)(Cl)(bipy)] (49)	I	I	I	PS	PS	I	I	I

S = soluble; PS = parcialmente soluble; I = insoluble

2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Se obtuvieron los espectros de masas de los complejos mixtos de paladio con ligandos α -hidroxiácido y 2,2'-bipiridina, empleando la técnica FAB. Esta técnica, que es de las denominadas *blandas* o *suaves*, es muy útil en el análisis de muchos compuestos de coordinación, estando especialmente recomendada para moléculas polares de alto peso molecular que no sean volátiles y que no tengan una gran estabilidad térmica.

Las muestras son bombardeadas por átomos acelerados de alta energía y han de ir inmersas en una matriz, disolvente polar y viscoso con bajo punto de ebullición, cuya función es importante para provocar la ionización de la muestra a analizar. En este caso, se empleó como matriz alcohol 3-nitrobencílico (MNBA). Los picos de la matriz aparecen en los espectros de los complejos, y lógicamente no han de ser tenidos en cuenta. También pueden aparecer picos correspondientes a la asociación entre la matriz y la muestra, lo que dificulta la interpretación de este tipo de espectros.

Los espectros obtenidos para los complejos estudiados son similares a los que presentan otros complejos metálicos con ligandos α -hidroxicarboxilato sometidos a esta técnica^[3]. El proceso de fragmentación de estos complejos implica, en ocasiones, la unión o pérdida de algún átomo de hidrógeno en dichos fragmentos.

En la Figura 4.1 se muestra el espectro obtenido para el complejo [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**), en el que hay que señalar la ausencia de la señal correspondiente al ion molecular (m/z 391). Sin embargo, se observa el pico correspondiente al complejo anhidro, [Pd(GLYO)(bipy)] (m/z 337, 35%). Asimismo, está presente un pico asignable a la pérdida del ligando glicolato y de un protón (m/z 262, 94%) y aparece la señal correspondiente al ligando bipiridina protonado (m/z 157, 100%), siendo este último el pico de mayor intensidad del espectro.

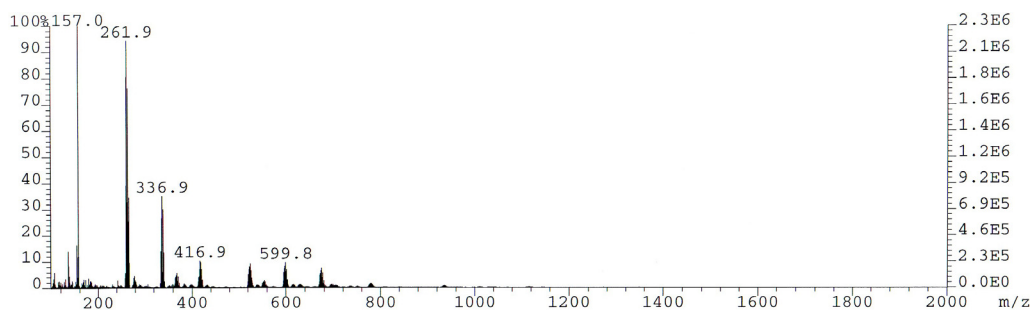


Figura 4.1. Espectro de masas de [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**)

En el espectro obtenido para el complejo [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**), tampoco aparece la señal correspondiente al ion molecular (m/z 485), pero de nuevo se observa una señal asignable al complejo anhidro, [Pd(MANO)(bipy)] (m/z 413, 35%). También en este espectro se observa el pico correspondiente a la pérdida del ligando α -hidroxiácido acompañada de la pérdida de un protón (m/z 262, 49%) y la señal correspondiente al ligando diimina protonado (m/z 157, 39%).

3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se registraron los espectros de RMN de ^1H de los complejos de paladio siguientes:

- Intermedios de reacción: $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ (**44**) y $[\text{Pd}(\text{phen})\text{I}_2]$ (**45**).
- Complejos con ligandos α -hidroxicarboxilato: $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**46**) y $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**47**).
- Otros complejos obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos: $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**).

Asimismo, para los complejos anteriores también se registraron los espectros de RMN de ^{13}C , excepto en el caso del complejo (**49**) debido a su escasa solubilidad.

Estos espectros se realizaron disolviendo las muestras en DMSO- d_6 , exceptuando el complejo (**49**), insoluble en este disolvente y que se disolvió en CDCl_3 y el complejo (**46**), que se disolvió en CD_3OD .

Esta técnica se ha utilizado como procedimiento de caracterización de los complejos obtenidos, y la asignación de las señales en los espectros (δ , ppm) está basada en datos recogidos de la bibliografía^[4-14].

En el caso de los complejos mixtos con ligandos α -hidroxicarboxilato, el estudio de los correspondientes espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C proporciona información acerca del modo de coordinación que adoptan dichos ligandos.

La Figura 4.2 muestra la estructura de los complejos estudiados, así como la numeración de las posiciones de los átomos que se tendrá en cuenta en la siguiente discusión.

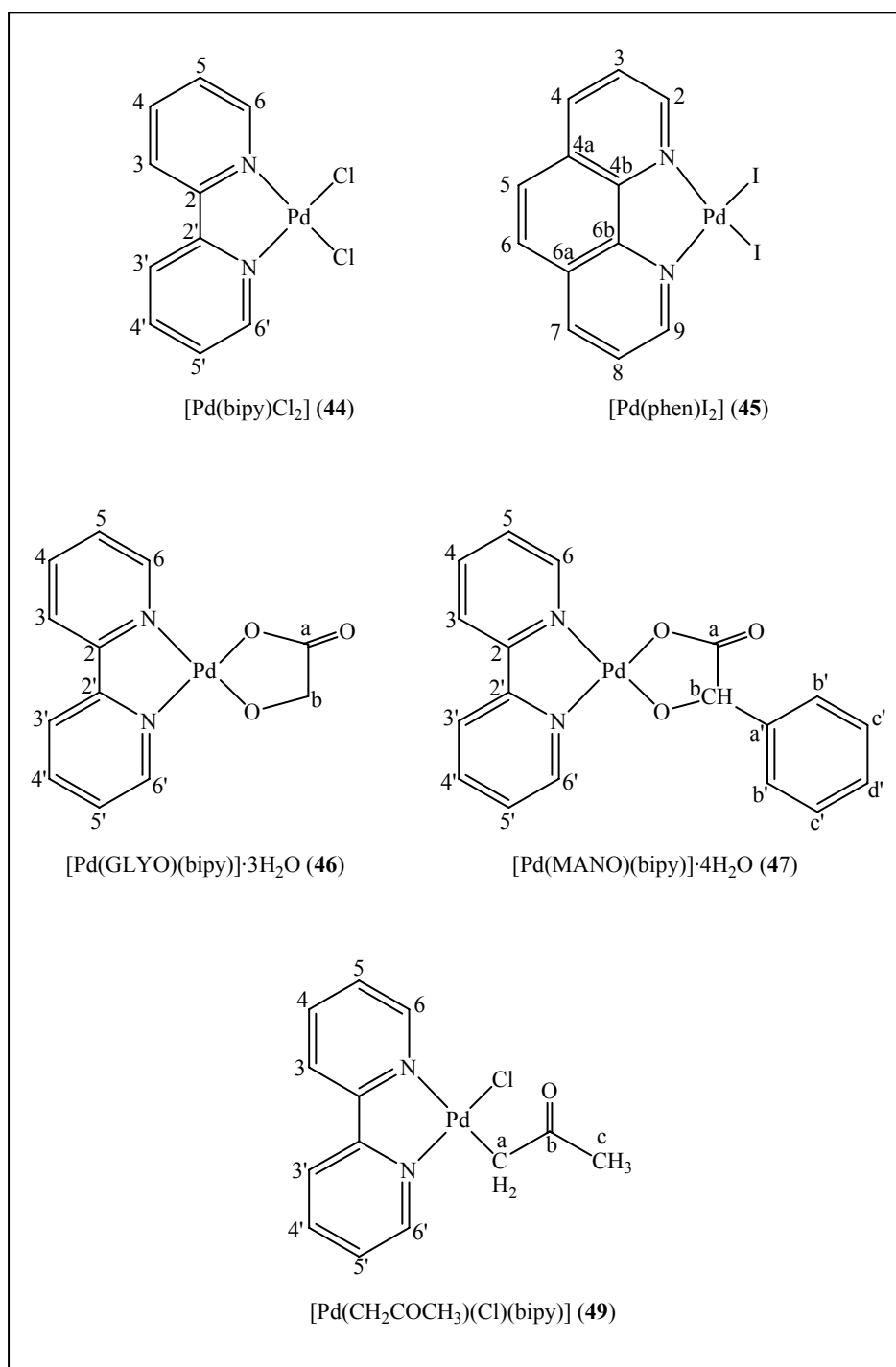


Figura 4.2

3.1. Espectros de RMN-¹H

3.1.1. Complejos con ligandos α -hidroxicarboxilato

Como se ha comentado previamente, los espectros obtenidos para el intermedio de reacción [Pd(bipy)Cl₂] (**44**) y para el complejo [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**) se registraron en DMSO-d₆, mientras que el espectro correspondiente al complejo [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**) no se pudo medir en este disolvente debido a su baja solubilidad, y se obtuvo en CD₃OD. Sin embargo, aunque el espectro de este último compuesto se registró en distinto disolvente, se van a comparar los datos obtenidos para los tres complejos, puesto que las moléculas de disolvente no están implicadas en enlaces en la primera esfera de coordinación del paladio^[4]. En la Figura 4.3 se recoge el espectro correspondiente al complejo (**47**).

Los protones del ligando 2,2'-bipiridina aparecen a campo más alto en los complejos mixtos con ligandos α -hidroxicarboxilato estudiados que en el complejo [Pd(bipy)Cl₂] (**44**), siendo las señales correspondientes a los protones 6,6' las que experimentan un desplazamiento mayor. Este hecho puede interpretarse como consecuencia de una unión más fuerte entre el ácido α -hidroxicarboxílico y el paladio que entre el cloruro y el metal^[4-8], o bien por una mayor retrodonación de densidad electrónica de los orbitales *d* del paladio a los orbitales π antienlazantes del ligando diimina en el caso de los dos complejos con ligandos α -hidroxicarboxilato^[9-11].

El espectro correspondiente al complejo [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**), registrado en CD₃OD, presenta un singlete a 4.35 ppm correspondiente a los dos protones metilénicos, que son equivalentes.

En cuanto al espectro obtenido para el complejo [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**), registrado en DMSO-d₆, la señal correspondiente al protón unido al átomo de carbono α aparece como un singlete a 4.85 ppm. Las señales correspondientes a los protones fenólicos del ligando mandelato se sitúan entre 7.17-7.63 ppm.

La asignación de las señales correspondientes a los ligandos α -hidroxicarboxilato de ambos complejos concuerda con los datos bibliográficos encontrados para otros complejos metálicos con glicolato y mandelato^[12,13].

Los protones del ligando bipiridina se han asignado tomando como base los datos bibliográficos^[4-6,9-11] y con la ayuda de espectros bidimensionales de correlación carbono-hidrógeno.

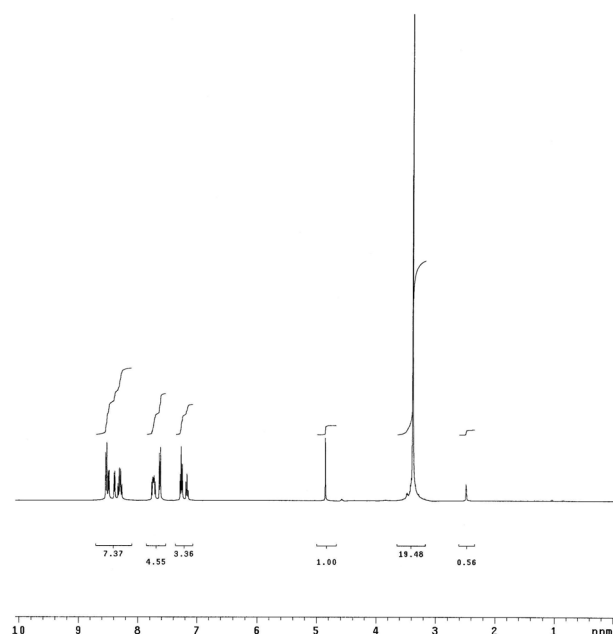


Figura 4.3. Espectro RMN-¹H de [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**)

3.1.2. Otros complejos obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos

De acuerdo con lo indicado anteriormente, la escasa solubilidad del complejo [Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (**49**) obligó a registrar su espectro correspondiente disolviendo la muestra en CDCl₃, disolvente en el que es ligeramente soluble.

El espectro obtenido muestra la presencia, en la región de campo alto, de dos singletes. La primera de estas señales, que aparece a 2.40 ppm, corresponde a los tres protones del grupo metilo del ligando acetono, mientras la señal observada a 3.01 ppm se atribuye a los protones metilénicos del grupo Pd-CH₂.

Los ocho protones aromáticos del ligando 2,2'-bipiridina, químicamente no equivalentes, aparecen en la región de campo bajo, situándose sus señales correspondientes entre 7.61-9.51 ppm.

Esta asignación concuerda con los datos recogidos de la bibliografía para el complejo análogo de platino, obtenido mediante activación C-H de acetona por un compuesto neutro de Pt(II)^[14]. Cabe señalar que el complejo [Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)]

(49) se ha obtenido como resultado de una idéntica activación de las moléculas de acetona. El mecanismo probable por el que transcurre la reacción se discutirá posteriormente, en el apartado IV.7 de esta Memoria.

3.2. Espectros de RMN-¹³C

3.2.1. Complejos con ligandos α -hidroxicarboxilato

Se registraron los espectros correspondientes a los dos complejos mixtos de paladio con ligandos α -hidroxicarboxilato obtenidos, [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46) y [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47). En la Figura 4.4 aparece recogido el espectro obtenido para este último compuesto.

La asignación de estos espectros está basada en datos recogidos de la bibliografía^[12,13], así como en su comparación con el espectro obtenido para el intermedio de reacción [Pd(bipy)Cl₂] (44).

La baja solubilidad del complejo [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46) es la causa de que el espectro obtenido tenga una calidad más bien pobre. En dicho espectro, registrado en CD₃OD, la señal correspondiente al carbono metilénico del ligando glicolato aparece a 72.71 ppm, tal como cabría esperar, confirmando así la coordinación al metal. Sin embargo, no se observa a campo bajo la señal correspondiente al carbono del grupo carbonilo, como consecuencia de la deficiente calidad del espectro. Finalmente, también a campo bajo aparecen las señales correspondientes a los átomos de carbono bipyridínicos, aunque nuevamente la baja solubilidad del complejo no ha permitido observar la totalidad de estas señales.

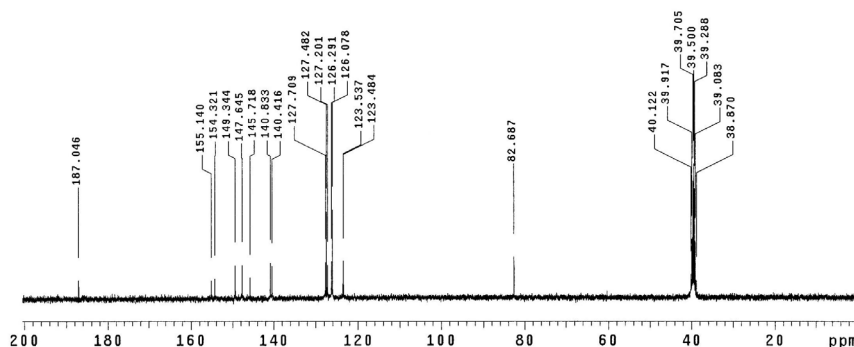


Figura 4.4. Espectro RMN-¹³C de [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47)

En el espectro correspondiente al complejo $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**47**), registrado en DMSO-d_6 , se observan claramente las dos señales correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metino y carbonilo del ligando mandelato. La primera de estas señales aparece a 82.69 ppm y la segunda a 187.05 ppm, siendo estos datos concordantes con los encontrados en la bibliografía para otros complejos metálicos con este tipo de ligandos^[13]. La asignación de las señales correspondientes a los átomos de carbono fenílicos del ligando mandelato es compleja, al aparecer en la misma región que las señales pertenecientes a los átomos de carbono del ligando 2,2'-bipiridina. No obstante, y a pesar de que algunas de estas señales aparecen parcialmente solapadas, se ha realizado la asignación de las mismas tomando como base los datos bibliográficos encontrados para otros complejos análogos^[13], y con la ayuda de espectros bidimensionales de correlación carbono-hidrógeno.

4. ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

4.1. Complejos de cobre

4.1.1. α -Hidroxicarboxilatos de cobre(II)

La siguiente discusión de la estructura cristalina y molecular de los compuestos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**), $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**), $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{DMSO})_2]$ (**25a**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{HLACO})]_n$ (**32**) se acompaña de la representación gráfica correspondiente a cada uno de ellos, en la que se indica la numeración utilizada. Las distancias y ángulos de enlace más significativos y los principales enlaces de hidrógeno se recogen en las Tablas 4.3-4.9.

La estructura de los complejos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**) ya fue resuelta en 1968 por C. K. Prout y col.^[15], mientras que la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ fue resuelta por A. Beghija y col.^[16] recientemente.

Estructuras de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**)

La estructura polimérica correspondiente a los complejos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**) aparece representada en las Figuras 4.5 y 4.6.

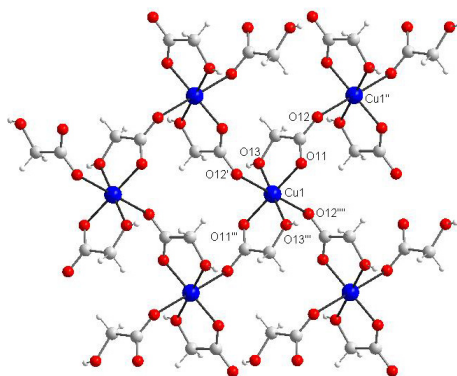


Figura 4.5. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**)

Cada átomo de cobre está coordinado por seis átomos de oxígeno y ocupa el centro de simetría de una geometría octaédrica distorsionada como consecuencia de una elongación tetragonal por efecto Jahn-Teller. Las cuatro posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos ligandos α -hidroxicarboxilato bidentados en disposición *trans*, que

coordinan al metal a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y del átomo de oxígeno hidroxílico, sin que se produzca la desprotonación de este último. Se forman así dos anillos quelato de cinco miembros. La coordinación se completa con dos átomos de oxígeno monodentados pertenecientes a las funciones carboxilato de otros dos ligandos α -hidroxiácido de moléculas vecinas, que ocupan las posiciones axiales.

Figura 4.6. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**)

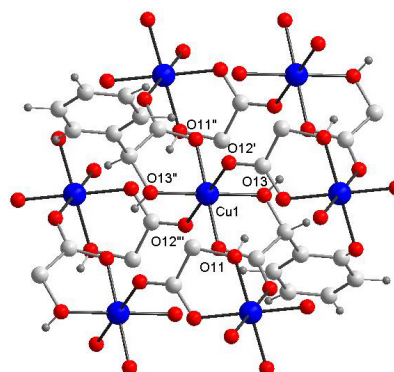


Tabla 4.3. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**)

COMPUESTO	(1)	(25)
Distancias de enlace		
Cu(1)-O(11) ¹	1.9221(16)	1.926(3)
Cu(1)-O(11)	1.9221(16)	1.926(3)
Cu(1)-O(13) ¹	1.9351(16)	1.990(3)
Cu(1)-O(13)	1.9352(16)	1.990(3)
Cu(1)-O(12) ²	2.5412(17)	2.437(3)
Cu(1)-O(12) ³	2.5412(17)	2.437(3)
Cu(1)-Cu(1) ⁴	5.8803	5.3510(14)
Ángulos de enlace		
O(11) ¹ -Cu(1)-O(11)	180.0	180.00(17)
O(11)-Cu(1)-O(13) ¹	96.49(7)	96.51(12)
O(11)-Cu(1)-O(13)	83.51(7)	83.49(12)
O(13) ¹ -Cu(1)-O(13)	180.0	180.0(3)
O(11) ¹ -Cu(1)-O(12) ²	88.81(7)	95.27(11)
O(11)-Cu(1)-O(12) ²	91.19(7)	84.73(11)
O(13) ¹ -Cu(1)-O(12) ²	91.39(7)	90.19(11)
O(13)-Cu(1)-O(12) ²	88.61(7)	89.81(11)
O(11)-Cu(1)-O(12) ³	88.81(7)	95.27(11)
O(13)-Cu(1)-O(12) ³	91.39(7)	90.19(11)
O(12) ² -Cu(1)-O(12) ³	180.0	180.0
<small>(1) 1: -x, -y+1, -z+1; 2: -x-1/2, y-1/2, -z+1/2; 3: x+1/2, -y+3/2, z+1/2; 4: -x-1/2, y+1/2, -z+1/2</small>		
<small>(25) 1: -x, -y+1, -z; 2: x, -y+1/2, z-1/2; 3: -x, y+1/2, -z+1/2; 4: -x, y-1/2, -z+1/2</small>		

Como se puede apreciar en la Tabla 4.3, las distancias correspondientes a los enlaces Cu-O_{carboxilato (ecuatorial)} [1.9221(16) Å en (1) y 1.926(3) Å en (25)] son algo más cortas que las distancias Cu-O_{hidroxilo} [1.9351(16) Å en (1) y 1.990(3) Å en (25)], especialmente en el complejo de mandelato. A su vez, todas ellas son significativamente menores que las distancias a los átomos de oxígeno en posición axial, Cu-O_{carboxilato (apical)} [2.5412(17) Å en (1) y 2.437(3) Å en (25)]. Estos datos verifican la distorsión tetragonal por elongación con respecto a la geometría octaédrica regular, siendo esta última poco común en complejos de cobre(II)^[17-22].

La distorsión con respecto a la geometría regular también se refleja en los valores de los ángulos de enlace, encontrándose las máximas desviaciones con respecto al valor ideal en los ángulos quelato O_{carboxilato}-Cu-O_{hidroxilo} [83.51(7)° en (1) y 83.49(12)° en (25)].

En las Figuras 4.5 y 4.6 se puede observar la conexión de cada uno de los átomos de cobre a otros cuatro vecinos a través de los grupos carboxilato, que actúan como puente y muestran una configuración *syn-anti* en cada caso. Esta configuración da lugar a redes bidimensionales en el plano *bc*, siendo los valores para las distancias Cu...Cu a través de dichos puentes carboxilato de 5.8803 Å en el caso del complejo de glicolato, y menores en el complejo de mandelato, con valores de 5.3510(14) Å. En la Figura 4.7 se representa la red polimérica bidimensional, en el plano *ac*, de [Cu(HMANO)₂]_n (25).

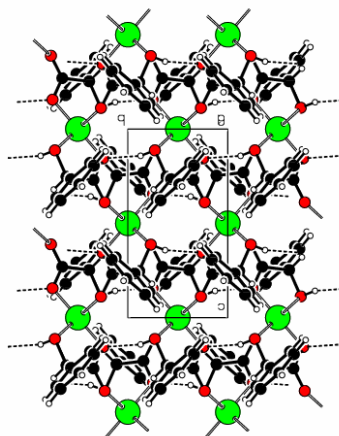


Figura 4.7. Red polimérica 2D en el plano *bc* de [Cu(HMANO)₂]_n (25)

Además, la naturaleza de los ligandos permite el establecimiento de enlaces de hidrógeno intermoleculares cortos en ambos complejos, dando lugar a redes poliméricas bastante complejas. Dichos enlaces de hidrógeno se establecen entre los átomos de oxígeno hidroxílicos y los átomos de oxígeno pertenecientes a grupos carboxilato de

moléculas vecinas. Las distancias y ángulos de los principales enlaces de hidrógeno detectados se recogen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Enlaces de hidrógeno [$\text{\AA}, ^\circ$] de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
(1)	O(13)-H(13)...O(12) ¹	0.82(4)	1.76(4)	2.575(2)	173(3)
	O(13)-H(13)...O(11) ¹	0.82(4)	2.65(3)	3.149(2)	121(3)
	1: x-1/2, -y+3/2, z+1/2				
(25)	O(13)-H(13A)...O(11) ¹	0.80	1.98	2.766(4)	163.9
	1: x, y+1, z				

*Estructuras de $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{DMSO})_2]$ (**25a**)*

Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran las estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{DMSO})_2]$ (**25a**). En los dos casos el átomo metálico está coordinado únicamente por átomos de oxígeno, cinco en el derivado de lactato y seis en el de mandelato, originando un poliedro de coordinación piramidal cuadrado en el primer caso y octaédrico en el segundo, ambos distorsionados.

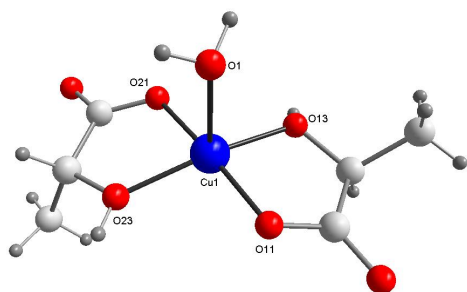
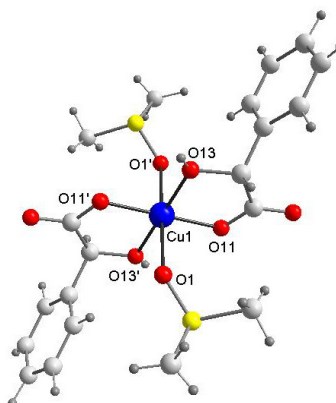


Figura 4.9. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{DMSO})_2]$ (**25a**)

Figura 4.8. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**), molécula de agua de cristalización omitida



En ambos complejos, cuatro de los átomos de oxígeno que coordinan al metal, concretamente los que ocupan las posiciones basales en el caso del complejo (**17**) y ecuatoriales en el complejo (**25a**), pertenecen a dos moléculas de ligando α -hidroxiácido monodesprotonado, que actúa como bidentado. La unión de cada molécula de ligando al metal se realiza a través del oxígeno hidroxílico y de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato, dando lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros en disposición *trans*. Estas distancias Cu-O se encuentran dentro de los márgenes normales observados para este tipo de compuestos^[15].

Las posiciones apicales de los respectivos poliedros de coordinación están ocupadas por moléculas de disolvente, concretamente dos moléculas de DMSO en el caso del complejo [Cu(HMANO)₂(DMSO)₂] (**25a**), y una molécula de agua en el complejo [Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (**17**). Sin embargo hay que señalar, en este último compuesto, el establecimiento de una interacción débil entre el átomo metálico y un átomo de oxígeno carboxílico no quelatante de una molécula vecina, que ocuparía la sexta posición de coordinación, con una distancia de enlace aproximada de 2.90 Å. No obstante, se trata de un enlace demasiado débil para ser considerado un enlace de coordinación efectivo.

La distorsión con respecto a las geometrías regulares, piramidal cuadrada en el derivado de lactato y octaédrica en el derivado de mandelato, se pone de manifiesto en las distancias y ángulos de enlace encontrados, como se aprecia en las Tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (**17**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)–O(11)	1.893(6)	O(11)–Cu(1)–O(21)	174.6(3)
Cu(1)–O(21)	1.923(6)	O(11)–Cu(1)–O(13)	82.6(3)
Cu(1)–O(13)	1.962(7)	O(21)–Cu(1)–O(13)	98.2(3)
Cu(1)–O(23)	1.977(6)	O(11)–Cu(1)–O(23)	97.1(3)
Cu(1)–O(1)	2.297(5)	O(21)–Cu(1)–O(23)	81.1(3)
		O(13)–Cu(1)–O(23)	169.3(3)
		O(11)–Cu(1)–O(1)	92.7(3)
		O(21)–Cu(1)–O(1)	92.6(3)
		O(13)–Cu(1)–O(1)	94.7(3)
		O(23)–Cu(1)–O(1)	96.0(3)

En el complejo [Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (**17**), las distancias Cu-O_{carboxilato} difieren ligeramente entre sí [1.893(6) y 1.923(6) Å] y son inferiores a los valores

observados para las distancias Cu-OH [1.962(7) y 1.977(6) Å]. A su vez, todas ellas son significativamente menores que la distancia de enlace al átomo de oxígeno de la molécula de agua, con un valor de 2.297(5) Å, lo que verifica una distorsión por elongación de la pirámide. Asimismo, los ángulos de enlace O(11)-Cu(1)-O(21) y O(13)-Cu(1)-O(23), de 174.6(3) y 169.3(3)° respectivamente, también prueban la existencia de distorsión, frente a los 180.0° que presentaría una molécula de geometría ideal.

Tabla 4.6. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(HMANO)₂(DMSO)₂] (**25a**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-O(11) ¹	1.9049(18)	O(11) ¹ -Cu(1)-O(11)	180.0
Cu(1)-O(11)	1.9050(19)	O(11)-Cu(1)-O(13) ¹	96.45(8)
Cu(1)-O(13) ¹	1.9589(18)	O(11)-Cu(1)-O(13)	83.55(8)
Cu(1)-O(13)	1.9589(18)	O(13) ¹ -Cu(1)-O(13)	180.0
Cu(1)-O(1) ¹	2.500(2)	O(11) ¹ -Cu(1)-O(1) ¹	91.39(8)
Cu(1)-O(1)	2.500(2)	O(11)-Cu(1)-O(1) ¹	88.61(8)
		O(13) ¹ -Cu(1)-O(1) ¹	88.27(8)
		O(13)-Cu(1)-O(1) ¹	91.73(8)
		O(11) ¹ -Cu(1)-O(1)	88.61(8)
		O(11)-Cu(1)-O(1)	91.39(8)
		O(13) ¹ -Cu(1)-O(1)	91.73(8)
		O(13)-Cu(1)-O(1)	88.27(8)
		O(1) ¹ -Cu(1)-O(1)	180.0

¹: -x, -y, -z

En cuanto al complejo [Cu(HMANO)₂(DMSO)₂] (**25a**), se observa que las distancias Cu-O_{carboxilato} [1.905(2) Å] son algo más cortas que las distancias Cu-O_{hidroxilo} [1.9589(18) Å], y ambas son significativamente menores que las distancias a los átomos de oxígeno axiales pertenecientes a las dos moléculas de DMSO [2.500(2) Å]. Estos datos verifican la distorsión tetragonal por elongación con respecto a la geometría octaédrica regular, por efecto Jahn-Teller, al igual que ocurría en los complejos previamente descritos [Cu(HGLYO)₂]_n (**1**) y [Cu(HMANO)₂]_n (**25**).

Para concluir, haremos referencia a las interacciones intermoleculares presentes en estos compuestos. En ambos casos la naturaleza de los ligandos, además de la presencia de media molécula de agua de cristalización en (**17**), permite la formación de asociaciones supramoleculares mediante enlaces de hidrógeno. Las distancias y ángulos de los principales enlaces de hidrógeno detectados se recogen en la Tabla 4.7.

En la estructura cristalina del complejo [Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (**17**) se encuentran varios tipos de enlaces de hidrógeno. Los enlaces más cortos corresponden a los establecidos entre cada uno de los grupos hidroxílicos y átomos de oxígeno no

coordinados de grupos carboxilato de moléculas vecinas [O \cdots O 2.615(9) y 2.660(10) Å]. La molécula de agua coordinada forma un enlace de hidrógeno con el oxígeno no coordinado de un grupo carboxilato [O \cdots O 2.757(8) Å] y otro con una molécula de agua de cristalización [O \cdots O 2.90(2) Å], ambos pertenecientes a moléculas vecinas diferentes.

Tabla 4.7. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (**17**) y [Cu(HMANO)₂(DMSO)₂] (**25a**)

	D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	<(DHA)
(17)	O(13)-H(13) \cdots O(12) ¹	0.82	1.92	2.660(10)	149.5
	O(23)-H(23) \cdots O(22) ²	0.82	1.80	2.615(9)	173.1
	O(1)-H(1A) \cdots O(22) ³	0.82	1.95	2.757(8)	169.7
	O(1)-H(1B) \cdots O(2) ¹	0.82	2.04	2.90(2)	155.8
	O(2)-H(2A) \cdots O(1)	0.82	2.416(19)	3.03(2)	121.1(3)
	1: x, y-1, z; 2: x, y+1, z; 3: -x+1/2, y+1/2, -z+1				
(25a)	O(13)-H(13A) \cdots O(1) ¹	0.76	1.83	2.592(3)	174.9
	O(13)-H(13A) \cdots S(1) ¹	0.76	2.94	3.641(2)	154.6
	1: -x+1, -y, -z				

En el caso del compuesto [Cu(HMANO)₂(DMSO)₂] (**25a**) se encuentran dos enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxílico y los átomos de oxígeno y de azufre del DMSO coordinado de una molécula vecina. Estos enlaces provocan una organización supramolecular que da lugar a una red polimérica bidimensional (Figura 4.10).

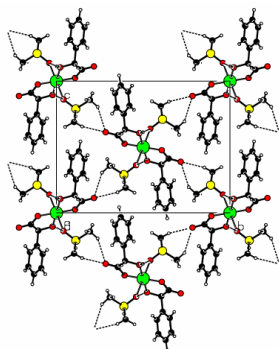


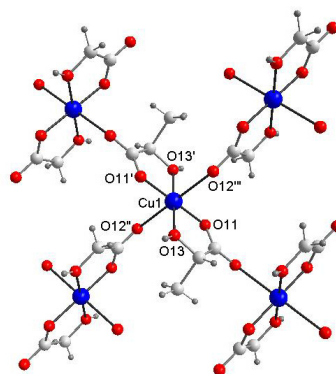
Figura 4.10. Red polimérica 2D, en el plano *bc*, de [Cu(HMANO)₂(DMSO)₂] (**25a**)

Estructura de [Cu(HGLYO)(HLACO)]_n (**32**)

La estructura del complejo mixto con los ácidos glicólico y láctico, [Cu(HGLYO)(HLACO)]_n (**32**), es similar a la del complejo [Cu(HGLYO)₂]_n (**1**), descrita anteriormente. Una forma de interpretar el valor de 0.50 para el factor de ocupación del átomo C(3) es considerar que, en el 50% de las moléculas de glicolato, uno de los dos

átomos de hidrógeno metilénicos está reemplazado por un grupo metilo, de manera que en la red cristalina existe un 50% de glicolato y un 50% de lactato, tal y como se representa en la Figura 4.11. Cada átomo metálico está hexacoordinado por átomos de oxígeno en una geometría octaédrica con fuerte distorsión tetragonal, donde los cuatro átomos de oxígeno del plano de coordinación ecuatorial pertenecen a los grupos carboxilato e hidroxilo de ligandos quelatantes glicolato y lactato, alternos a lo largo de la red.

Figura 4.11. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{HLACO})]_n$ (**32**)



La Tabla 4.8 recoge las distancias y ángulos de enlace más relevantes para este compuesto. Se puede observar que las distancias $\text{Cu}-\text{O}_{\text{carboxilato}}$ [1.926(2) Å] son iguales y algo menores que las distancias $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hidroxilo}}$ [1.947(2) Å], siendo estos valores ligeramente superiores a los encontrados en el complejo $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**)^[15], pero menores que los observados para el complejo $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**)^[15], ambos descritos previamente.

Tabla 4.8. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{HLACO})]_n$ (**32**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
$\text{Cu}(1)-\text{O}(11)^1$	1.9260(17)	$\text{O}(11)^1-\text{Cu}(1)-\text{O}(11)$	180.0
$\text{Cu}(1)-\text{O}(11)$	1.9261(17)	$\text{O}(11)-\text{Cu}(1)-\text{O}(13)$	83.24(7)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(13)^1$	1.9471(16)	$\text{O}(11)-\text{Cu}(1)-\text{O}(13)^1$	96.76(7)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(13)$	1.9472(16)	$\text{O}(13)^1-\text{Cu}(1)-\text{O}(13)$	180.0
$\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^2$	2.4992(19)	$\text{O}(11)^1-\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^2$	91.66(7)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^3$	2.4992(18)	$\text{O}(11)-\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^2$	88.34(7)
$\text{Cu}(1)-\text{Cu}(1)^3$	6.0845(15)	$\text{O}(13)^1-\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^2$	87.77(7)
$\text{Cu}(1)-\text{Cu}(1)^2$	6.0845(15)	$\text{O}(13)-\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^2$	92.22(7)
		$\text{O}(13)-\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^3$	87.78(7)
		$\text{O}(12)^2-\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^3$	180.0

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

La esfera de coordinación para cada ion cobre(II) se completa con otros dos átomos de oxígeno que ocupan posiciones axiales y pertenecen a los carbonilos de grupos carboxilato de unidades vecinas, de modo que las interacciones cobre-oxígeno son mucho más débiles, como se deduce de los valores observados en las distancias de enlace, de 2.499(2) Å.

Consecuentemente con lo anterior cabe decir que los α -hidroxicarboxilatos en este complejo muestran un modo de coordinación tridentado quelato puente **VIIIa** κ^2O,O' : $\kappa O'$, presentando en particular el carboxilato una configuración *syn-anti* en cada caso. Esta configuración, como se puede apreciar en la Figura 4.11, da lugar a redes bidimensionales en el plano *bc*, donde las distancias Cu...Cu son de 6.085(2) Å.

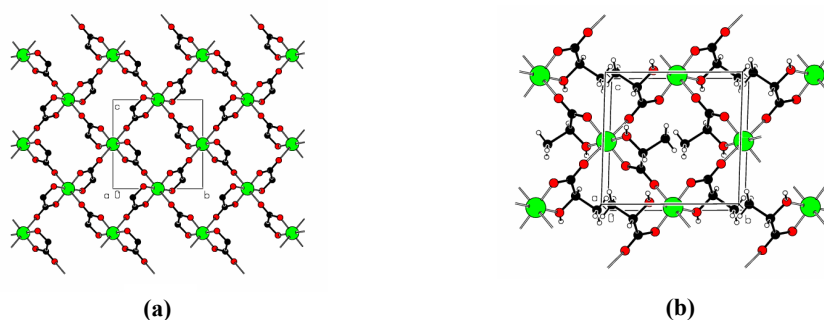


Figura 4.12. Red polimérica 2D de $[Cu(HGLYO)(HLACO)]_n$ (**32**)

En esta etapa, una forma igualmente correcta para describir la estructura tridimensional, respetando la inversión cuyo centro ocupan los iones cobre(II), es suponer que cada una de las redes 2D descritas anteriormente está formada por iones cobre(II) coordinados totalmente por glicolatos o por lactatos, tal y como se representa en las Figuras 4.12.a y 4.12.b respectivamente.

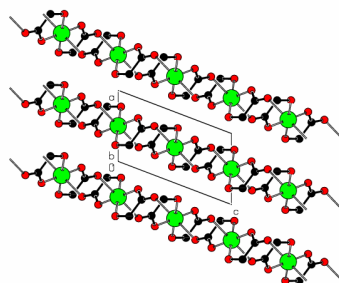


Figura 4.13. Red polimérica 2D en el eje *a* de $[Cu(HGLYO)(HLACO)]_n$ (**32**)

Estas redes 2D se apilan alternativamente a lo largo del eje a , como se puede observar en la Figura 4.13, de modo que la secuencia puede representarse como $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n - [\text{Cu}(\text{HLACO})_2]_n - [\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n - [\text{Cu}(\text{HLACO})_2]_n - \dots$. En cualquiera de las alternativas, dentro de cada red 2D las distancias Cu-Cu son de 5.185(2) Å, suficientemente grandes para dar cabida a los grupos metilo de los lactatos que sobresalen ligeramente por encima y por debajo del plano ecuatorial.

En el empaquetamiento tridimensional las capas 2D se mantienen unidas unas a otras mediante el establecimiento de un enlace de hidrógeno intermolecular en el que toma parte el grupo hidroxílico O(13)-H(13) y el oxígeno carboxílico no quelatante O(12) que ocupa la posición equivalente $x-1, -y-1/2, z-1/2$, cuyos parámetros son: H(13)⋯O(12)¹, 2.575(2) Å y O(13)-H(13)-O(12)¹, 173.0°. Los principales enlaces de hidrógeno detectados se recogen en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Enlaces de hidrógeno [Å,°] de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{HLACO})]_n$ (32)

	D-H⋯A	d(D-H)	d(H⋯A)	d(D⋯A)	<(DHA)
(32)	O(13)-H(13)⋯O(12) ¹	0.92	1.66	2.575(2)	173.0
	1: $x-1, -y-1/2, z-1/2$				

4.1.2. Complejos mixtos de cobre(II)

A continuación se discutirá la estructura cristalina y molecular de los distintos complejos mixtos obtenidos con las diiminas 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.

El análisis estructural de cada complejo se acompañará de la representación gráfica correspondiente, que incluye la numeración utilizada en cada caso durante la siguiente discusión. Las distancias y ángulos interatómicos más significativos, así como las principales interacciones intermoleculares existentes, también se recogen para los diferentes compuestos.

Estructuras de [Cu(HGLYO)₂(bipy)] (2) y [Cu(HLACO)₂(NN)]·2H₂O (18) y (21b)

Las estructuras cristalinas de los complejos [Cu(HGLYO)₂(bipy)] (2), [Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (18) y [Cu(HLACO)₂(phen)]·2H₂O (21b) están representadas en las Figuras 4.14-4.16. Las distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación aparecen listados en las Tablas 4.10 y 4.11.

Figura 4.14. Estructura cristalina de [Cu(HGLYO)₂(bipy)] (2)

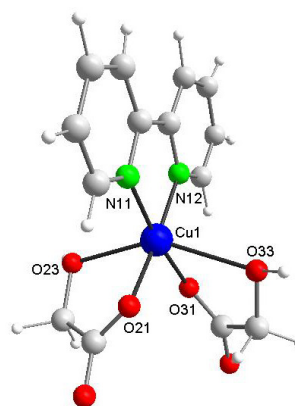
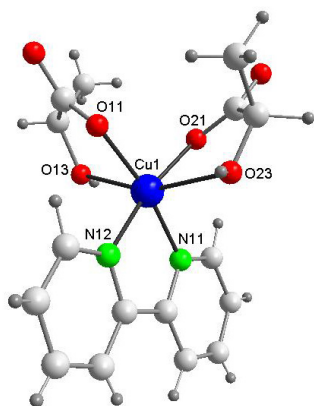


Figura 4.15. Estructura cristalina de [Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (18), moléculas de agua de cristalización omitidas

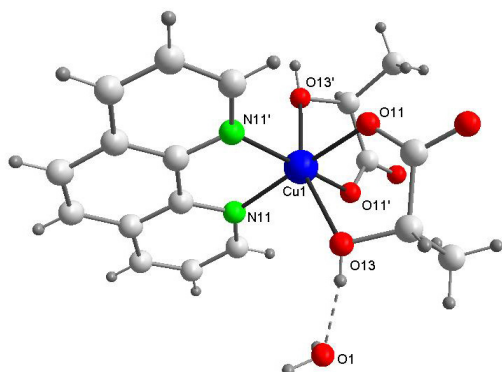


Figura 4.16. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21b**)

Las tres estructuras consisten en moléculas de complejo neutras, de fórmula general $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NN})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$n = 0$ para (**2**); $n = 2$ para (**18**) y (**21b**)], donde HL es el ligando α -hidroxicarboxilato monoaniónico O,O''-bidentado y NN representa al ligando aminoaromático 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina.

Tabla 4.10. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**) y $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**)

COMPUESTO (2)		COMPUESTO (18)	
Distancias de enlace			
Cu(1)-O(21)	1.943(3)	Cu(1)-O(11)	1.963(2)
Cu(1)-O(31)	1.951(3)	Cu(1)-O(21)	1.969(2)
Cu(1)-N(12)	2.001(3)	Cu(1)-N(12)	2.001(3)
Cu(1)-N(11)	2.008(4)	Cu(1)-N(11)	2.013(3)
Cu(1)-O(23)	2.333(3)	Cu(1)-O(23)	2.302(2)
Cu(1)-O(33)	2.508(3)	Cu(1)-O(13)	2.384(3)
Ángulos de enlace			
O(21)-Cu(1)-O(31)	92.93(12)	O(11)-Cu(1)-O(21)	93.06(11)
O(21)-Cu(1)-N(12)	173.88(14)	O(11)-Cu(1)-N(12)	93.23(11)
O(31)-Cu(1)-N(12)	93.17(13)	O(21)-Cu(1)-N(12)	168.54(11)
O(21)-Cu(1)-N(11)	93.36(13)	O(11)-Cu(1)-N(11)	168.81(11)
O(31)-Cu(1)-N(11)	172.61(12)	O(21)-Cu(1)-N(11)	94.47(10)
N(12)-Cu(1)-N(11)	80.52(15)	N(12)-Cu(1)-N(11)	80.80(11)
O(21)-Cu(1)-O(23)	76.09(12)	O(11)-Cu(1)-O(23)	94.47(10)
O(31)-Cu(1)-O(23)	87.33(12)	O(21)-Cu(1)-O(23)	74.92(9)
N(12)-Cu(1)-O(23)	104.59(12)	N(12)-Cu(1)-O(23)	95.04(10)
N(11)-Cu(1)-O(23)	97.94(12)	N(11)-Cu(1)-O(23)	95.48(9)
O(21)-Cu(1)-O(33)	82.60(11)	O(11)-Cu(1)-O(13)	75.03(9)
O(31)-Cu(1)-O(33)	72.35(11)	O(21)-Cu(1)-O(13)	87.59(10)
N(12)-Cu(1)-O(33)	98.89(12)	N(12)-Cu(1)-O(13)	103.30(10)
N(11)-Cu(1)-O(33)	104.65(12)	N(11)-Cu(1)-O(13)	97.02(9)
O(23)-Cu(1)-O(33)	149.70(10)	O(23)-Cu(1)-O(13)	159.21(8)

Tabla 4.11. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(HLACO)₂(phen)]·2H₂O (**21b**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-O(11)	1.967(2)	O(11)-Cu(1)-O(11) ¹	94.50(13)
Cu(1)-O(11) ¹	1.967(2)	O(11)-Cu(1)-N(11)	169.91(9)
Cu(1)-N(11)	2.024(3)	O(11) ¹ -Cu(1)-N(11)	92.64(8)
Cu(1)-N(11) ¹	2.024(3)	O(11)-Cu(1)-N(11) ¹	92.64(8)
Cu(1)-O(13) ¹	2.3259(19)	O(11) ¹ -Cu(1)-N(11) ¹	169.91(9)
Cu(1)-O(13)	2.3260(19)	N(11)-Cu(1)-N(11) ¹	81.23(16)
		O(11)-Cu(1)-O(13) ¹	91.19(8)
		O(11) ¹ -Cu(1)-O(13) ¹	74.59(8)
		N(11)-Cu(1)-O(13) ¹	97.58(7)
		N(11) ¹ -Cu(1)-O(13) ¹	98.16(7)
		O(11)-Cu(1)-O(13)	74.59(8)
		O(11) ¹ -Cu(1)-O(13)	91.19(8)
		N(11)-Cu(1)-O(13)	98.16(7)
		N(11) ¹ -Cu(1)-O(13)	97.58(7)
		O(13) ¹ -Cu(1)-O(13)	159.22(10)

1: -x, -y, z

El centro metálico se encuentra hexacoordinado, ya que está enlazado a dos átomos de nitrógeno del ligando aminoaromático y a un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y al oxígeno hidroxílico de cada uno de los dos ligandos α -hidroxicarboxilato. Se forman así tres anillos quelato de cinco miembros.

El poliedro de coordinación en torno a cada átomo de cobre puede describirse como un octaedro altamente distorsionado, como consecuencia de una elongación tetragonal por efecto Jahn-Teller y de las tensiones derivadas de la formación de los tres anillos quelato originados al coordinar ambas clases de ligandos al ion metálico. Ocupando las cuatro posiciones ecuatoriales del octaedro se encuentran los dos átomos de nitrógeno y los dos átomos de oxígeno de los grupos carboxilato, mutuamente en *cis*, mientras que las posiciones apicales las ocupan los oxígenos hidroxílicos.

La diferencia entre la distancia media axial y ecuatorial es 0.445 Å en [Cu(HGLYO)₂(bipy)] (**2**), 0.356 Å en [Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (**18**) y 0.330 Å en [Cu(HLACO)₂(phen)]·2H₂O (**21b**). Esta elongación del poliedro de coordinación, como consecuencia del efecto Jahn-Teller, también se observa en otros complejos de cobre(II) con el mismo tipo de ligandos^[23,24], así como en los α -hidroxicarboxilatos metálicos previamente estudiados.

Las distancias Cu-O_{carboxilato} se encuentran dentro del intervalo observado en otros complejos análogos de cobre(II)^[23-31], mientras que las distancias de enlace Cu-O_{hidroxilo} dependen de la participación de los átomos de oxígeno en enlaces de hidrógeno, como

ocurre en otros complejos conteniendo el núcleo CuN_2O_4 ^[23,29-31]. Las distancias Cu-N también están en el rango normal para complejos con ligandos N,N-quelatantes^[27,29]. Las distancias C-O respecto al átomo de oxígeno coordinado del grupo carboxilato, son similares en los tres complejos [1.259-1.269 Å], y sólo ligeramente superiores que las distancias respecto al oxígeno no coordinado [1.236-1.248 Å], lo que sugiere una importante delocalización electrónica en los grupos carboxilato.

Las distorsiones con respecto a la geometría octaédrica ideal también se manifiestan en los valores observados en los ángulos de enlace del entorno de coordinación del metal. Las principales desviaciones se encuentran en los ángulos quelato, cuyos valores están en el intervalo 72.35(11)-81.23(16)°, y en los ángulos *trans*, especialmente los ángulos $\text{O}_{\text{hidroxilo}}\text{-Cu-O}_{\text{hidroxilo}}$ de los tres complejos [149.70(10)° en **(2)**, 159.21(8)° en **(18)** y 159.22(10)° en **(21b)**], aunque también en los ángulos $\text{O}_{\text{carboxi}}\text{-Cu-N}$, observándose valores comprendidos entre 168.54(11) y 173.88(14)°.

La naturaleza de los ligandos α -hidroxicarboxilato, así como la existencia de dos moléculas de agua de cristalización en los complejos **(18)** y **(21b)**, da lugar a la formación de varios enlaces de hidrógeno en los tres casos. Las distancias y ángulos de los principales enlaces de hidrógeno detectados se recogen en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**) y $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21b**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(2)	O(23)-H(23)...O(32) ¹	1.00	1.69	2.683(5)	172.0
	O(33)-H(33)...O(22) ²	0.99	1.76	2.727(5)	164.0
	1: -x+1, -y, -z+2; 2: -x, -y+1, -z+2				
(18)	O(13)-H(13)...O(2)	0.62	2.16	2.766(4)	164.2
	O(23)-H(23)...O(1)	0.68	1.99	2.643(3)	160.5
	O(1)-H(1A)...O(12) ¹	0.88	1.90	2.748(4)	162.0
	O(1)-H(1B)...O(12) ²	0.96	1.85	2.779(3)	162.1
	O(2)-H(2A)...O(2) ³	0.91	1.91	2.794(7)	164.5
	O(2)-H(2B)...O(22) ³	1.09	1.90	2.993(4)	178.2
1: -x, -y+1, -z; 2: x, y-1, z; 3: -x, -y+1, -z+1					
(21b)	O(13)-H(13A)...O(1)	0.81	1.87	2.662(3)	168.2
	O(1)-H(1A)...O(12) ¹	0.92	1.94	2.850(3)	167.7
	O(1)-H(1B)...O(12) ²	0.82	2.11	2.812(3)	142.5
1: x+1/4, -y+1/4, z+1/4; 2: -x, -y+1/2, z+1/2					

La estructura cristalina de complejo $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**) presenta dos enlaces de hidrógeno, que se establecen entre cada uno de los grupos hidroxílicos y átomos de

oxígeno no coordinados de grupos carboxilato pertenecientes a diferentes moléculas vecinas [O...O 2.683(5) y 2.727(5) Å].

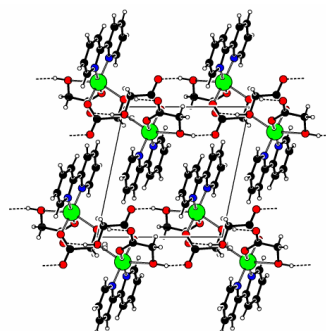
Las moléculas de agua de cristalización presentes en los compuestos [Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (**18**) y [Cu(HLACO)₂(phen)]·2H₂O (**21b**) se mantienen fuertemente unidas a la estructura cristalina del complejo mediante un enlace de hidrógeno con el oxígeno del grupo hidroxílico del ligando lactato, que actúa como dador. Además, cada una de estas moléculas de agua está implicada en dos enlaces de hidrógeno intermoleculares, en los que actúa como dador.

El compuesto [Cu(HGLYO)₂(bipy)] (**2**) presenta también interacciones de apilamiento π - π ^[32] en las que están implicados los dos anillos del ligando bipyridina (Figura 4.17), encontrándose las distancias centroide-centroide en torno a 3.6 Å (Tabla 4.13). Cada par de anillos apilados se disponen paralelamente uno del otro, como se deduce de los valores de prácticamente 0° observados para el ángulo diedro interplanar. A su vez, los ángulos β y γ encontrados revelan un ligero desplazamiento entre los anillos apilados.

Tabla 4.13. Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å, °] en [Cu(HGLYO)₂(bipy)] (**2**)

	Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d _⊥ [Cg(I)-P(J)]	d _⊥ [Cg(J)-P(I)]	α	β	γ
(2)	N(11)-N(11) ¹	3.6234	3.362	3.362	0.03	21.90	21.90
	N(12)-N(12) ²	3.5621	3.473	3.473	0.03	12.88	12.88
		1: -x, 1-y, 1-z; 2: 1-x, -y, 1-z					

Figura 4.17. Empaquetamiento molecular en [Cu(HGLYO)₂(bipy)] (**2**)



*Estructuras de [Cu(L)(phen)(H₂O)]·nH₂O (**10**), (**11**) y (**21a**)*

En la siguiente discusión estructural de los complejos [Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·3H₂O (**10**), [Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·6H₂O (**11**) y [Cu(LACO)(phen)(H₂O)]·4H₂O

(21a), se utilizará la numeración indicada en las Figuras 4.18 y 4.19, donde aparecen recogidas, respectivamente, las estructuras moleculares de los compuestos $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) y $[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21a**). Las distancias y enlaces del entorno de coordinación para los tres complejos aparecen listadas en la Tabla 4.14.

Los tres complejos presentan al átomo de cobre coordinado por dos átomos de nitrógeno pertenecientes a una molécula de ligando bidentado fenantrolina quelatante y tres átomos de oxígeno, uno de ellos perteneciente a una molécula de agua y los dos restantes a un ligando α -hidroxicarboxilato que actúa como O,O' -bidentado dianiónico. Este modo de coordinación bidentado quelato del ácido α -hidroxicarboxílico, $\text{III } \kappa^2\text{O},\text{O}'$, es el que se observa con mayor frecuencia en los complejos que forman estos ligandos con diferentes metales, pudiendo comportarse como mono o dianiónico^[33-46]. La coordinación del ligando fenantrolina y del correspondiente α -hidroxiácido al centro metálico da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros.

Figura 4.18. Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**)

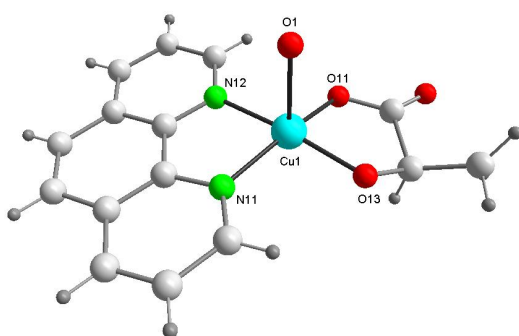
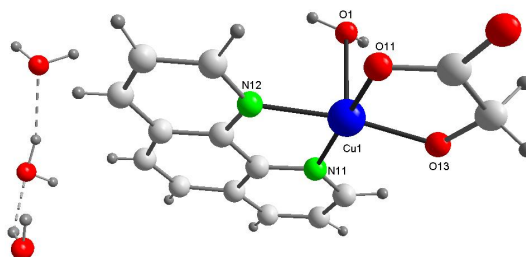


Figura 4.19. Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21a**), omitidas las moléculas de agua de cristalización

El poliedro de coordinación en torno al cobre(II) se puede describir para los tres compuestos como una pirámide de base cuadrada distorsionada, con las cuatro posiciones

basales ocupadas por los dos ligandos quelatantes y la molécula de agua en la posición apical.

En muchos casos, la geometría de coordinación del metal se puede estimar mejor conociendo el Parámetro Addison $\tau = (\beta - \alpha) / 60$, donde α y β son los máximos ángulos basales entre átomos opuestos de modo que, idealmente, $\tau = 1$ corresponde a una geometría bipiramidal trigonal y $\tau = 0$ a una geometría piramidal tetragonal^[47].

El valor obtenido para el parámetro τ en los tres complejos [0.00 en (10) y (11); 0.13 en (21a)] indica una pequeña distorsión hacia bipiramidal trigonal en el complejo [Cu(LACO)(phen)(H₂O)]·4H₂O (21a), frente a la pirámide tetragonal perfecta que presentan los derivados de glicolato.

Tabla 4.14. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·3H₂O (10), [Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·6H₂O (11) y [Cu(LACO)(phen)(H₂O)]·4H₂O (21a)

COMPUESTO	(10)	(11)	(21a)
Distancias de enlace			
Cu(1)-O(13)	1.906(3)	1.9098(17)	1.904(4)
Cu(1)-O(11)	1.942(3)	1.9719(17)	1.947(4)
Cu(1)-N(11)	2.023(4)	2.024(2)	2.019(4)
Cu(1)-N(12)	2.001(4)	2.0072(19)	2.021(5)
Cu(1)-O(1)	2.387(4)	2.2919(18)	2.299(4)
Ángulos de enlace			
O(13)-Cu(1)-O(11)	86.41(14)	85.49(7)	86.06(16)
O(13)-Cu(1)-N(11)	95.82(15)	93.53(7)	97.56(18)
O(11)-Cu(1)-N(11)	170.35(16)	168.35(7)	164.47(18)
O(13)-Cu(1)-N(12)	170.56(16)	168.59(7)	172.02(18)
O(11)-Cu(1)-N(12)	94.16(16)	96.53(7)	92.59(18)
N(11)-Cu(1)-N(12)	82.10(17)	82.22(8)	81.73(19)
O(13)-Cu(1)-O(1)	100.35(13)	102.59(7)	96.91(17)
O(11)-Cu(1)-O(1)	97.32(14)	95.45(7)	100.19(17)
N(11)-Cu(1)-O(1)	91.52(15)	96.09(7)	94.38(18)
N(12)-Cu(1)-O(1)	88.93(14)	88.43(7)	91.06(18)

Al analizar la Tabla 4.14, se aprecia que las distancias Cu-N son mayores que las distancias Cu-O_{hidroxicarboxilato}, siendo estos valores similares a los encontrados para otras distancias Cu-N basales en complejos con el ligando 1,10-fenantrolina^[36]. Asimismo, se observa que la distancia Cu-O_{hidroxilato} es menor que la distancia Cu-O_{carboxilato} en los tres compuestos, a diferencia de otros complejos con el ligando lactato donde este ligando α -hidroxicarboxilato actúa como bidentado monoaniónico^[48-50]. Todas estas distancias son significativamente menores que la distancia de enlace al átomo de oxígeno de la molécula

de agua, O(1), lo que verifica una distorsión por elongación de la pirámide, y siendo dicho valor similar al encontrado para el complejo $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, descrito anteriormente^[15].

En los tres complejos se producen interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los anillos de los ligandos fenantrolina de moléculas vecinas, como se puede apreciar para el complejo $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**11**) en la Figura 4.20, encontrándose distancias entre anillos aromáticos de 3.55 Å en (**11**) y 3.59 Å en (**21a**) (Tabla 4.15). Estas distancias son similares a las encontradas en otros complejos de cobre(II)-fenantrolina con la misma geometría de coordinación^[36,51], y también se encuentra próxima a la distancia de stacking entre bases en la hélice del ADN^[52], lo que sugiere la posibilidad de intercalación de este tipo de complejos entre los pares de bases del ADN.

Tabla 4.15. Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å, °] en
 $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**11**) y
 $[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21a**)

	Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d _⊥ [Cg(I)-P(J)]	d _⊥ [Cg(J)-P(I)]	α	β	γ
(10)	N(11)-N(12) ¹	3.8525	3.364	3.346	5.38	29.72	29.17
	N(12)-N(11) ²	3.8525	3.346	3.364	5.38	29.17	29.72
	1: x, 1/2-y, -1/2+z; 2: x, 1/2-y, 1/2+z						
(11)	N(2)-N(1) ¹	3.5630	3.347	3.371	1.55	18.92	20.04
	N(2)-C(17) ¹	3.5523	3.346	3.323	1.12	20.72	19.62
	N(1)-N(2) ¹	3.5630	3.371	3.347	1.55	20.04	18.92
	N(1)-N(1) ²	3.9757	3.398	3.398	0.02	31.27	31.27
	N(1)-C(17) ²	3.5466	3.419	3.400	1.32	16.50	15.41
	C(17)-N(2) ¹	3.5523	3.323	3.346	1.12	19.62	20.72
	C(17)-N(1) ²	3.5466	3.400	3.419	1.32	15.41	16.50
	C(17)-C(17) ¹	3.9608	3.334	3.334	0.03	32.67	32.67
1: 2-x, -y, -z; 2: 1-x, -y, -z							
(21a)	N(11)-N(12) ¹	3.5937	3.523	3.541	2.58	9.87	11.35
	N(11)-C(14) ¹	3.9883	3.510	3.490	1.06	28.94	28.35
	N(11)-C(14) ²	3.7770	3.426	3.453	1.06	23.90	24.88
	N(12)-N(11) ¹	3.5937	3.541	3.523	2.58	11.35	9.87
	C(14)-N(11) ¹	3.9883	3.490	3.510	1.06	28.35	28.94
	C(14)-N(11) ²	3.7770	3.453	3.426	1.06	24.88	23.90
	C(14)-C(14) ²	3.6457	3.447	3.447	0.03	19.01	19.01
1: 1-x, -y, -z; 2: 2-x, -y, -z							

Finalmente, debido a la presencia en los tres complejos de varias moléculas de agua de cristalización además de la molécula de agua coordinada, se han detectado un gran número de enlaces de hidrógeno, cuyos datos correspondientes se recogen en la Tabla 4.16.

Figura 4.20. Interacción de apilamiento en [Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·6H₂O (11)

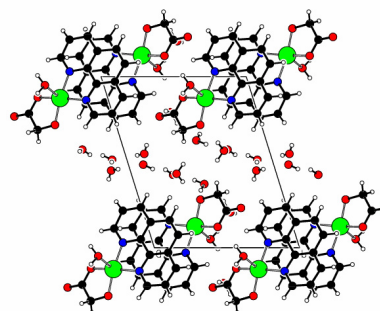


Tabla 4.16. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·3H₂O (10), [Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·6H₂O (11) y [Cu(LACO)(phen)(H₂O)]·4H₂O (21a)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(10)	O(1)-H(1A)...O(11) ¹	0.87	2.30	3.107(5)	153.8
	O(1)-H(1A)...O(12) ¹	0.87	2.40	3.164(5)	146.9
	O(1)-H(1B)...O(4) ²	0.95	1.85	2.794(5)	168.4
	O(2)-H(2A)...O(3)	0.92	1.96	2.869(5)	167.3
	O(2)-H(2B)...O(12) ³	0.91	1.91	2.813(6)	175.2
	O(3)-H(3A)...O(13) ⁴	0.93	1.80	2.712(5)	165.1
	O(3)-H(3B)...O(13) ¹	0.91	1.89	2.760(5)	160.9
	O(4)-H(4B)...O(2)	0.83	2.09	2.832(6)	149.3
1: x, -y+1/2, z-1/2; 2: x-1, -y+1/2, z-1/2; 3: x+1, -y+1/2, z-1/2; 4: -x, y-1/2, -z+1/2					
(11)	O(1)-H(1A)...O(3)	0.91	1.83	2.730(3)	170.8
	O(1)-H(1B)...O(11) ¹	0.89	1.98	2.865(2)	173.8
	O(2)-H(2A)...O(13) ²	0.79	1.92	2.707(2)	172.1
	O(2)-H(2B)...O(4) ³	0.81	1.91	2.710(3)	167.1
	O(3)-H(3A)...O(12) ²	0.84	2.04	2.854(3)	162.7
	O(3)-H(3B)...O(4)	0.92	1.86	2.757(3)	163.3
	O(4)-H(4A)...O(13)	0.89	1.81	2.672(3)	162.3
	O(4)-H(4B)...O(6)	0.91	1.82	2.730(3)	171.9
	O(5)-H(5A)...O(12) ⁴	0.84	2.05	2.831(3)	153.6
	O(5)-H(5B)...O(5) ⁵	0.78	2.14	2.796(4)	142.1
	O(6)-H(6A)...O(5)	0.74	2.00	2.734(3)	171.3
	O(6)-H(6B)...O(2)	0.90	1.93	2.815(3)	167.0
	O(7)-H(7A)...O(2) ⁶	0.76	2.02	2.747(3)	161.9
O(7)-H(7B)...O(5)	0.70	2.07	2.776(3)	176.5	
1: -x+2, -y+1, -z; 2: x-1, y, z; 3: -x+1, -y+1, -z+1; 4: -x+2, -y+1, -z+1; 5: -x+1, -y, -z+1; 6: x+1, y, z					
(21a)	O(13)...O(2)			2.731(7)	
	O(1)...O(12) ¹			2.753(6)	
	O(2)...O(4)			2.778(8)	
	O(2)...O(5)			2.800(8)	
	O(3)...O(12) ²			2.742(6)	
	O(3)...O(5)			2.751(8)	
	O(3)...O(11) ¹			2.860(6)	
	O(4)...O(4) ³			2.708(12)	
	O(4)...O(13) ⁴			2.804(7)	
O(5)...O(5) ⁵			2.827(11)		
1: -x+1, -y, -z+1; 2: x+1, y, z; 3: -x+2, -y+1, -z; 4: -x+1, -y+1, -z; 5: -x+1, -y+1, -z+1					

Estructuras de $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(2,9\text{-dmp})]$ (**15**)

La estructura cristalina de los complejos $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(2,9\text{-dmp})]$ (**15**) aparece representada en las Figuras 4.21 y 4.22 respectivamente, mostrándose también la numeración que se utilizará en la siguiente discusión. Las distancias y ángulos de la esfera de coordinación para cada uno de los complejos se recogen en las Tablas 4.17 y 4.18.

En el compuesto $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**) la unidad asimétrica está constituida por dos moléculas de complejo neutro $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ y moléculas de agua de cristalización. El centro metálico se encuentra pentacoordinado por dos átomos de nitrógeno pertenecientes al ligando aminoaromático y tres átomos de oxígeno, uno de ellos perteneciente a una molécula de agua y los dos restantes a un ligando mandelato que actúa como O,O'-bidentado dianiónico. La coordinación de los ligandos bidentados 1,10-fenantrolina y mandelato al ion metálico da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros.

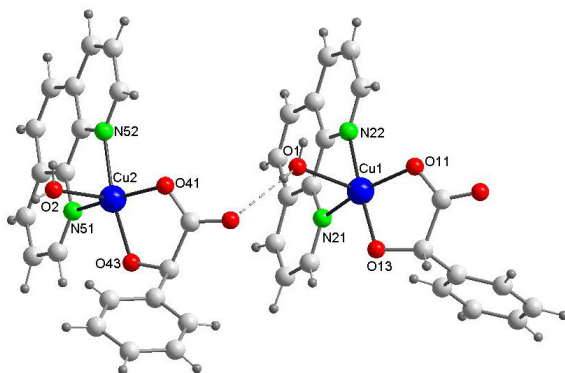


Figura 4.21. Unidad asimétrica de $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**), moléculas de agua de cristalización omitidas

El poliedro de coordinación en torno a cada átomo de cobre puede describirse como una pirámide de base cuadrada, si bien el valor obtenido para el Parámetro Addison^[47] del centro Cu(1) muestra una cierta distorsión en la geometría de coordinación hacia una bipirámide trigonal [$\tau_{\text{Cu}(1)} = 0.24$ y $\tau_{\text{Cu}(2)} = 0.00$]. El plano basal de la pirámide lo ocupan los átomos dadores de los dos ligandos quelatantes, mientras que el átomo de oxígeno de la molécula de agua coordinada se encuentra en la posición apical. Los átomos de cobre se encuentran desviados del plano basal hacia la posición apical,

siendo esta desviación similar para ambos centros metálicos [0.2378 Å para Cu(1) y 0.2637 Å para Cu(2)].

Como se puede observar en la Tabla 4.17, las distancias Cu-O_{hidroxilato} [1.883(3) y 1.888(3) Å] son inferiores a las distancias Cu-O_{carboxilato} [1.944(3) y 1.962(3) Å], como generalmente ocurre al actuar el ligando α -hidroxicarboxilato como bidentado dianiónico, siendo a su vez menores que las distancias Cu-N [1.997(4)-2.029(4) Å]. Sin embargo, todos estos valores son significativamente menores que los encontrados con respecto al átomo de oxígeno de la molécula de agua [2.370(3) y 2.348(3) Å], que como ya se ha comentado, se encuentra ocupando la posición apical de la pirámide cuadrada. Cabe señalar que todas estas distancias de enlace son similares a las que presentan los compuestos [Cu(L)(phen)(H₂O)]·nH₂O (**10**), (**11**) y (**21a**), descritos anteriormente, y verifican una distorsión por elongación de la pirámide con respecto a la geometría ideal.

Tabla 4.17. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(MANO)(phen)(H₂O)]·2H₂O (**29**)

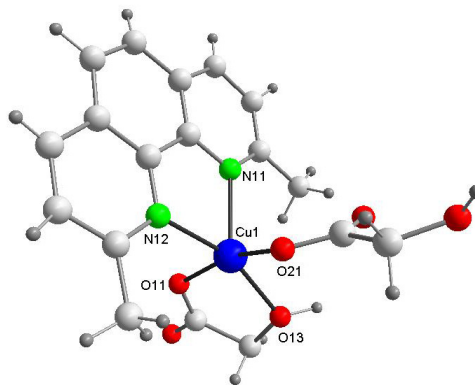
DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE			
Cu(1)-O(13)	1.883(3)	O(13)-Cu(1)-O(11)	85.40(13)	O(43)-Cu(2)-O(41)	85.33(13)
Cu(1)-O(11)	1.944(3)	O(13)-Cu(1)-N(22)	173.08(14)	O(43)-Cu(2)-N(51)	93.28(14)
Cu(1)-N(22)	1.997(4)	O(11)-Cu(1)-N(22)	94.80(14)	O(41)-Cu(2)-N(51)	164.56(14)
Cu(1)-N(21)	2.023(4)	O(13)-Cu(1)-N(21)	95.81(17)	O(43)-Cu(2)-N(52)	164.34(14)
Cu(1)-O(1)	2.370(3)	O(11)-Cu(1)-N(21)	158.85(15)	O(41)-Cu(2)-N(52)	95.67(14)
Cu(1)-Cu(2)	7.0835(15)	N(22)-Cu(1)-N(21)	81.51(17)	N(51)-Cu(2)-N(52)	81.59(15)
Cu(2)-O(43)	1.888(3)	O(13)-Cu(1)-O(1)	100.96(13)	O(43)-Cu(2)-O(2)	104.49(13)
Cu(2)-O(41)	1.962(3)	O(11)-Cu(1)-O(1)	101.67(11)	O(41)-Cu(2)-O(2)	95.04(12)
Cu(2)-N(51)	2.006(3)	N(22)-Cu(1)-O(1)	85.79(13)	N(51)-Cu(2)-O(2)	100.18(13)
Cu(2)-N(52)	2.029(4)	N(21)-Cu(1)-O(1)	98.84(13)	N(52)-Cu(2)-O(2)	91.01(13)
Cu(2)-O(2)	2.348(3)				

En cuanto al compuesto [Cu(HGLYO)₂(2,9-dmp)] (**15**), la Figura 4.22 recoge su estructura correspondiente, que está constituida por moléculas neutras [Cu(HGLYO)₂(2,9-dmp)] donde cada uno de los ligandos glicolato presenta un comportamiento diferente, actuando uno de ellos como O,O''-bidentado quelato monoaniónico y el otro como monodentado monoaniónico, de lo que se deduce que los impedimentos estéricos del ligando 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina quelatante impiden la formación de un nuevo anillo quelato.

El poliedro de coordinación para este complejo se puede describir como una pirámide de base cuadrada casi perfecta [Parámetro Addison^[47] $\tau = 0.03$], encontrándose los tres átomos de oxígeno de los ligandos glicolato y uno de los átomos de nitrógeno del

ligando 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina en el plano basal, y el átomo de nitrógeno restante, en la posición apical. Los átomos de cobre se encuentran desviados del plano basal hacia la posición apical, siendo esta desviación de 0.33 Å.

Figura 4.22. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(2,9\text{-dmp})]$ (**15**)



La distancia de enlace Cu-O_{carboxilato} es ligeramente mayor para el ligando glicolato bidentado quelato [1.931(4) Å] que monodentado [1.921(4) Å], aunque ambos valores se encuentran en el intervalo habitual encontrado para complejos mixtos de cobre(II) con ligandos α -hidroxicarboxilato^[31,53]. Como se puede observar en la Tabla 4.18, todas las distancias Cu-O son menores que la distancia de enlace Cu-N del plano basal, siendo a su vez todas ellas significativamente más cortas que la distancia al átomo de nitrógeno apical, lo que confirma también en este caso una distorsión por elongación de la pirámide cuadrada (geometría 4+1), muy frecuente en complejos de cobre(II) con esta geometría de coordinación^[54-66].

Tabla 4.18. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(2,9\text{-dmp})]$ (**15**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-O(21)	1.921(4)	O(21)-Cu(1)-O(11)	161.3(2)
Cu(1)-O(11)	1.931(4)	O(21)-Cu(1)-O(13)	93.1(2)
Cu(1)-O(13)	2.012(5)	O(11)-Cu(1)-O(13)	81.9(2)
Cu(1)-N(12)	2.054(6)	O(21)-Cu(1)-N(12)	88.8(2)
Cu(1)-N(11)	2.233(5)	O(11)-Cu(1)-N(12)	89.9(2)
		O(13)-Cu(1)-N(12)	159.5(2)
		O(21)-Cu(1)-N(11)	104.0(2)
		O(11)-Cu(1)-N(11)	93.9(2)
		O(13)-Cu(1)-N(11)	120.8(2)
		N(12)-Cu(1)-N(11)	78.3(2)

En el estudio del empaquetamiento cristalino de ambos compuestos se analizan todas las interacciones intermoleculares presentes. Las distancias y ángulos de los principales enlaces de hidrógeno detectados se recogen en la Tabla 4.19, y los parámetros calculados para las interacciones de apilamiento π - π ^[32] presentes en ambos complejos, en la Tabla 4.20.

En el complejo [Cu(MANO)(phen)(H₂O)]·2H₂O (**29**), la existencia simultánea de agua coordinada y de cristalización, además del ligando mandelato, conteniendo un grupo carboxilato y otro hidroxilato, da lugar al establecimiento de varios enlaces de hidrógeno intermoleculares (Tabla 4.19). La molécula de agua coordinada al centro metálico Cu(1) actúa como dador en un enlace de hidrógeno que se establece con el átomo de oxígeno no coordinado del grupo carboxilato perteneciente a la segunda molécula de complejo de la unidad asimétrica [O···O 2.837(5) Å] (Figura 4.21). A su vez, se establecen enlaces de hidrógeno entre cada una de las moléculas de agua coordinadas a los dos centros metálicos y el oxígeno carboxílico coordinado de moléculas vecinas [O···O 2.801(4) y 2.860(4) Å], y entre la molécula de agua coordinada al centro Cu(2) y el oxígeno carboxílico no coordinado de otra molécula vecina [O···O 2.933(5) Å].

Tabla 4.19. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu(MANO)(phen)(H₂O)]·2H₂O (**29**) y [Cu(HGLYO)₂(2,9-dmp)] (**15**)

	D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
(29)	O(1)-H(1A)···O(42)	0.71	2.15	2.837(5)	162.6
	O(1)-H(1B)···O(41) ¹	0.84	1.97	2.801(4)	167.8
	O(2)-H(2A)···O(12) ²	0.60	2.33	2.933(5)	172.9
	O(2)-H(2B)···O(11) ¹	0.83	2.08	2.860(4)	156.2
	O(3)-H(3A)···O(13) ³	0.97	1.68	2.645(5)	173.4
	O(3)-H(3B)···O(42) ³	0.70	2.34	2.928(5)	143.7
	O(4)-H(4A)···O(43)	1.08	1.57	2.646(5)	171.7
	O(4)-H(4B)···O(6)	1.11	1.77	2.849(9)	164.0
	O(5)-H(5A)···O(3)	0.85	1.79	2.643(9)	177.8
	O(5)-H(5B)···O(5) ⁴	0.97	2.10	3.02(2)	159.0
1: -x+2, -y+1, -z; 2: x-1, y+1, z; 3: -x+1, -y+1, -z+1, 4: -x, -y+1, -z+1					
(15)	O(13)-H(13A)···O(22) ¹	0.96	1.70	2.647(7)	168.9
	O(23)-H(23A)···O(12) ²	0.84	1.98	2.723(8)	147.1
1: -x, -y+1, -z+1; 2: x-1, y-1, z					

Se produce así la polimerización del sistema a lo largo del eje *b* (Figura 4.23), que se ve reforzada por la existencia en la misma dirección de interacción de apilamiento π - π ^[32] en la que intervienen los tres anillos de cada uno de los dos ligandos 1,10-fenantrolina y un solo anillo de los dos ligandos mandelato presentes en la unidad

asimétrica. Las moléculas de agua de cristalización se mantienen fuertemente unidas a esta estructura polimérica monodimensional, mediante el establecimiento de varios enlaces de hidrógeno.

La estructura cristalina del complejo [Cu(HGLYO)₂(2,9-dmp)] (**15**) presenta dos enlaces de hidrógeno, que se establecen entre los grupos hidroxílicos de los dos ligandos glicolato presentes en la molécula y átomos de oxígeno no coordinados pertenecientes a grupos carboxilato de diferentes moléculas vecinas [O...O 2.647(7) y 2.723(8) Å]. El primero de estos enlaces de hidrógeno, que es el más fuerte, conduce a la formación de dímeros, que se unen a través del segundo enlace de hidrógeno dando lugar a la formación de una cadena polimérica a lo largo del eje *b*. La existencia de interacciones de apilamiento π - π ^[32] a lo largo del eje *c* entre los ligandos 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, que se encuentran prácticamente paralelos de acuerdo con los valores próximos a 0° encontrados para el ángulo α , dan lugar a la formación del polímero bidimensional representado en la Figura 4.24.

Tabla 4.20. Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å, °] en [Cu(MANO)(phen)(H₂O)]·2H₂O (**29**) y [Cu(HGLYO)₂(2,9-dmp)] (**15**)

	Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d _⊥ [Cg(I)-P(J)]	d _⊥ [Cg(J)-P(I)]	α	β	γ
(29)	N(21)-C(54) ¹	3.8844	3.259	3.351	2.69	30.37	32.97
	N(22)-N(22) ²	3.6820	3.392	3.392	0.00	22.88	22.88
	N(22)-C(24) ²	3.5867	3.405	3.415	1.08	17.79	18.29
	N(51)-N(52) ¹	3.5487	3.369	3.348	1.49	19.35	18.30
	N(51)-C(24) ¹	3.8724	3.351	3.336	0.53	30.51	30.06
	N(52)-N(51) ¹	3.5487	3.348	3.369	1.49	18.30	19.35
	N(52)-C(54) ¹	3.6306	3.344	3.322	0.91	23.80	22.91
	C(13)-C(13) ³	3.7498	3.296	3.296	0.00	28.49	28.49
	C(24)-N(22) ²	3.5867	3.415	3.405	1.08	18.29	17.79
	C(24)-N(51) ¹	3.8724	3.336	3.351	0.53	30.06	30.51
	C(24)-C(54) ¹	3.4036	3.334	3.326	0.84	12.26	11.62
	C(54)-N(21) ¹	3.8844	3.351	3.259	2.69	32.97	30.37
	C(54)-N(52) ¹	3.6306	3.322	3.344	0.91	22.91	23.80
	C(54)-C(24) ¹	3.4036	3.326	3.334	0.84	11.62	12.26
	C(54)-C(54) ¹	3.7385	3.333	3.333	0.00	26.92	26.92
1: 1-x, 1-y, -z; 2: 2-x, -y, -z; 3: 2-x, -y, 1-z							
(15)	N(11)-N(11) ¹	3.7400	3.525	3.525	0.00	19.51	19.51
	N(11)-C(34) ¹	3.7143	3.530	3.488	2.02	20.09	18.13
	N(12)-N(12) ²	3.6933	3.428	3.428	0.00	21.85	21.85
	N(11)-C(34) ²	3.9214	3.400	3.449	1.66	28.40	29.88
	C(34)-N(11) ¹	3.7143	3.488	3.530	2.02	18.13	20.09
	C(34)-N(12) ²	3.9214	3.489	3.400	1.66	29.88	28.40
1: -x, 1-y, -z; 2: -x, -y, -z							

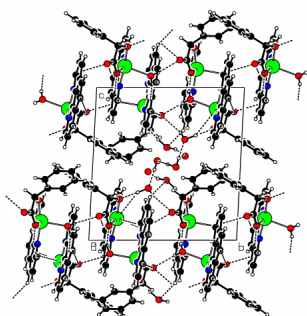


Figura 4.23. Red polimérica 1D, en el plano bc , de $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**)

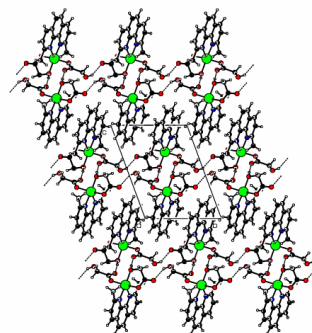


Figura 4.24. Red polimérica 2D, en el plano bc , de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(2,9\text{-dmp})]$ (**15**)

*Estructuras de $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NN})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**23**), (**31**) y (**16**)*

En el análisis estructural de $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**)^[46], $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(2,9\text{-dmp})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (**16**), se utilizará la numeración mostrada en las Figuras 4.25 y 4.26, donde aparecen las estructuras moleculares de los complejos $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(2,9\text{-dmp})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**16**), respectivamente. Las distancias y ángulos de la esfera de coordinación de los tres complejos se recogen en la Tabla 4.21.

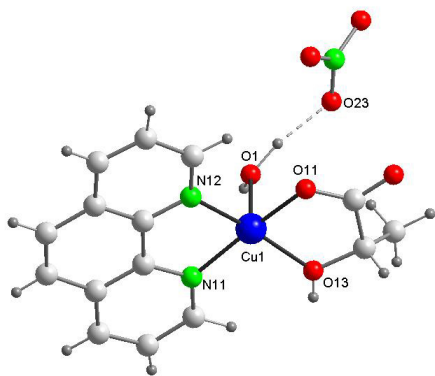
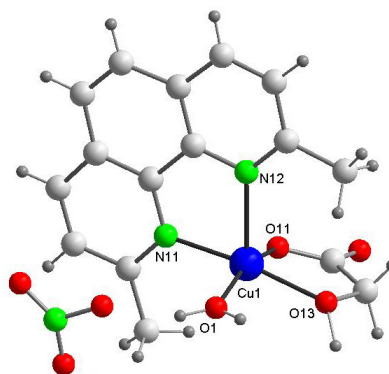


Figura 4.25. Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**)

Figura 4.26. Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(2,9\text{-dmp})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**16**)



Las tres estructuras están constituidas por complejos catiónicos de fórmula general $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NN})(\text{H}_2\text{O})]^+$, donde HL es el ligando α -hidroxicarboxilato monoaniónico $\text{O}_2\text{O}'$ -bidentado y NN representa al ligando aminoaromático 1,10-fenantrolina o 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, y aniones nitrato. El centro metálico se encuentra pentacoordinado, ya que está enlazado a los átomos de nitrógeno del ligando bidentado aminoaromático y a tres átomos de oxígeno, dos de ellos pertenecientes al ligando α -hidroxicarboxilato correspondiente y el tercero a la molécula de agua coordinada. La coordinación de los dos ligandos bidentados al ion metálico da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros.

Tabla 4.21. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**), $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(2,9\text{-dmp})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (**16**)

COMPUESTO	(23)	(31)	(16)
Distancias de enlace			
Cu(1)-O(11)	1.9301(19)	1.909(3)	1.946(3)
Cu(1)-O(13)	1.951(2)	1.977(4)	1.989(3)
Cu(1)-N(12)	2.001(2)	1.994(4)	2.235(3)
Cu(1)-N(11)	2.012(2)	1.995(4)	1.983(3)
Cu(1)-O(1)	2.224(2)	2.175(4)	1.956(3)
Ángulos de enlace			
O(11)-Cu(1)-O(13)	82.45(8)	83.20(15)	82.88(12)
O(11)-Cu(1)-N(12)	93.26(9)	94.83(17)	101.25(12)
O(13)-Cu(1)-N(12)	164.43(10)	159.85(19)	110.41(14)
O(11)-Cu(1)-N(11)	169.20(10)	172.55(17)	90.73(12)
O(13)-Cu(1)-N(11)	99.20(9)	96.90(17)	168.87(14)
N(12)-Cu(1)-N(11)	82.32(9)	82.50(18)	79.72(13)
O(11)-Cu(1)-O(1)	95.01(9)	88.79(17)	160.37(14)
O(13)-Cu(1)-O(1)	94.92(10)	96.34(18)	89.61(13)
N(12)-Cu(1)-O(1)	100.38(9)	98.60(17)	98.37(13)
N(11)-Cu(1)-O(1)	95.48(9)	103.67(18)	93.51(13)

El poliedro de coordinación en torno al ion metálico se puede describir en los tres casos como una pirámide de base cuadrada con una pequeña desviación hacia bipirámide trigonal, encontrándose para el complejo $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**) la distorsión más acusada [Parámetro Addison $\tau^{[47]}$ 0.08 en (**23**), 0.21 en (**31**) y 0.14 en (**16**)]. En los dos complejos con 1,10-fenantrolina, (**23**) y (**31**), el plano basal de la pirámide lo ocupan los átomos dadores de los dos ligandos quelatantes, mientras que el átomo de oxígeno de la molécula de disolvente se encuentra ocupando la posición apical. Sin embargo, en el complejo derivado del ligando 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(2,9\text{-dmp})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (**16**), las cuatro posiciones basales de la

pirámide la ocupan uno de los átomos de nitrógeno de dicho ligando y los tres átomos de oxígeno, situándose el segundo átomo de nitrógeno del ligando aminoaromático en la posición apical. Las tres estructuras muestran al átomo metálico desplazado significativamente con respecto al plano tomado como base de la pirámide cuadrada y hacia el átomo que ocupa la posición apical, encontrándose para los tres complejos valores para muy similares para dichas desviaciones, que se encuentran comprendidas en el intervalo 0.22-0.25 Å.

Los dos complejos derivados del ligando nitrogenado 1,10-fenantrolina presentan distancias Cu-N superiores a las distancias Cu-O del plano basal, situándose los valores observados en el intervalo habitual encontrado para complejos mixtos de Cu(II) con este tipo de ligandos^[24,30,46]. Asimismo, se observa que la distancia Cu-O_{carboxilato} es inferior a la distancia Cu-O_{hidroxilo}, como es frecuente al actuar el ligando α -hidroxiácido como bidentado monoaniónico^[48-50,67-69]. A su vez, todas estas distancias son significativamente menores que la distancia de enlace al átomo de oxígeno de la molécula de agua, O(1), verificándose una distorsión por elongación de la pirámide cuadrada, similar a la encontrada en otros complejos de cobre(II) e idéntica geometría de coordinación descritos en esta Memoria.

En el complejo mixto obtenido con el ligando 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, la distancia Cu-O_{carboxilato} es ligeramente inferior a la distancia Cu-O_{agua}, siendo a su vez ambas más cortas que la distancia Cu-O_{hidroxilo}. Sin embargo, cabe señalar que esta última distancia de enlace es ligeramente mayor que la distancia Cu-N basal, a diferencia de lo que ocurre en los dos complejos con el ligando fenantrolina no sustituido descritos anteriormente. En cuanto a la distancia Cu-N apical, el valor observado es similar al que presentan otros complejos análogos^[36], confirmando nuevamente una distorsión por elongación de la pirámide.

En estos compuestos se establecen varios enlaces de hidrógeno, debido a la existencia simultánea en el sistema de la molécula de agua coordinada, el ligando α -hidroxicarboxilato conteniendo un grupo carboxilato y un grupo hidroxílico, y el anión nitrato; además, el complejo [Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)-2/3H₂O (**16**) presenta también agua de cristalización. Las correspondientes distancias y ángulos de enlace de los principales enlaces de hidrógeno detectados aparecen listados en la Tabla 4.22.

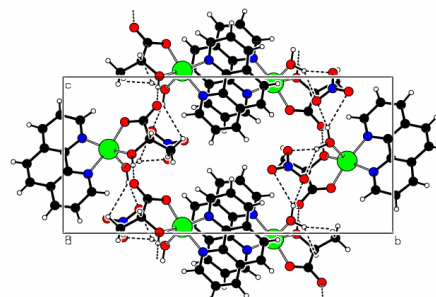
En los tres complejos, el enlace de hidrógeno más corto implica como dador al grupo hidroxílico del ligando α -hidroxicarboxilato [O...O 2.545-2.566 Å], actuando como aceptor el oxígeno carboxílico no coordinado de una molécula vecina en

[Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**23**) (Figura 4.27) y un átomo de oxígeno del anión nitrato en los complejos [Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**31**) y [Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)·2/3H₂O (**16**). Las moléculas de agua coordinadas intervienen como dadores en varios enlaces de hidrógeno intermoleculares, en los que actúan como aceptores átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos nitrato o bien oxígenos carboxílicos no quelatantes pertenecientes a moléculas vecinas. Asimismo, en el complejo derivado del ligando 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina se establecen dos enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxílico del ligando glicolato como dados, con el agua de cristalización, O(2), y el átomo de nitrógeno del contraión, N(2), como aceptores.

Tabla 4.22. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**23**), [Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**31**) y [Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)·2/3H₂O (**16**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(23)	O(1)-H(1A)...O(22) ¹	0.92	1.96	2.817(4)	155.7
	O(1)-H(1A)...O(21) ¹	0.92	2.54	3.300(4)	140.9
	O(1)-H(1B)...O(23)	1.02	1.88	2.863(4)	158.9
	O(1)-H(1B)...O(22)	1.02	2.49	3.381(4)	144.7
	O(13)-H(13A)...O(12) ¹	0.84	1.73	2.551(3)	166.7
1: x, -y+1/2, z-1/2					
(31)	O(1)-H(1A)...O(12) ¹	0.82	2.22	2.774(6)	125.0
	O(1)-H(1B)...O(23) ¹	0.92	1.91	2.783(7)	156.0
	O(13)-H(13A)...O(23) ²	0.89	1.75	2.545(7)	147.9
1: -x+1, -y+1, -z+1; 2: -x, -y+1, -z+1					
(16)	O(1)-H(1A)...O(21)	0.84	1.82	2.628(6)	160.5
	O(1)-H(1B)...O(12) ¹	0.78	1.89	2.632(4)	161.1
	O(13)-H(13A)...O(23B) ²	1.09	1.55	2.566(9)	152.2
	O(13)-H(13A)...O(23A) ²	1.09	2.55	3.386(14)	133.5
	O(13)-H(13A)...O(2)	1.09	2.57	3.334(15)	126.3
	O(13)-H(13A)...N(2) ²	1.09	2.60	3.379(6)	128.0
1: x+1, y, z; 2: x, -y+1/2, z+1/2					

Figura 4.27. Empaquetamiento molecular en [Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**23**)



Los dos compuestos derivados del ligando aminoaromático 1,10-fenantrolina, [Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**23**) y [Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**31**),

presentan interacciones intermoleculares de apilamiento π - π ^[32] en las que intervienen los tres anillos del ligando nitrogenado (Figura 4.27). En la Tabla 4.23 se observa que las distancias centroide-centroide varían entre 3.65-4.00 Å para ambos complejos, con un ángulo diedro interplanar inferior en todos los casos a 0.90°, lo que indica que los anillos apilados se encuentran prácticamente paralelos entre sí, aunque ligeramente desplazados tal y como confirman los valores comprendidos entre 17° y 29° para los ángulos β y γ .

Tabla 4.23. Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å, °] en [Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**23**) y [Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**31**)

	Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d _⊥ [Cg(I)-P(J)]	d _⊥ [Cg(J)-P(I)]	α	β	γ
(23)	N(11)-N(12) ¹	3.8059	3.519	3.534	0.89	21.80	22.39
	N(11)-C(14) ¹	3.9846	3.513	3.508	0.40	28.32	28.15
	N(12)-N(11) ¹	3.8059	3.534	3.519	0.89	22.39	21.80
	N(12)-N(12) ²	3.6438	3.401	3.401	0.00	21.04	21.04
	N(12)-C(14) ²	3.6581	3.400	3.390	0.56	22.09	21.67
	C(14)-N(11) ¹	3.9846	3.508	3.513	0.40	28.15	28.32
	C(14)-N(12) ²	3.6581	3.390	3.400	0.56	21.67	22.09
I: 2-x, -y, 1-z; 2: 1-x, -y, 1-z							
(31)	N(11)-N(12) ¹	3.7898	3.506	3.518	0.49	21.82	22.31
	N(12)-N(11) ¹	3.7898	3.518	3.506	0.49	22.31	21.82
	N(12)-C(14) ¹	3.9994	3.512	3.518	0.36	28.42	28.58
	N(12)-C(14) ²	3.8776	3.493	3.499	0.36	25.54	25.72
	C(14)-N(12) ¹	3.9994	3.518	3.512	0.36	28.58	28.42
	C(14)-N(12) ²	3.8776	3.499	3.493	0.36	25.72	25.54
	C(14)-C(14) ¹	3.6802	3.512	3.512	0.02	17.38	17.38
	C(14)-C(14) ²	3.7194	3.493	3.493	0.02	20.08	20.08
I: -x, 1-y, 2-z; 2: 1-x, 1-y, 2-z							

*Estructuras de [Cu(HL)(NN)₂](HL)·H₂L·nCH₃CN (**9a**), (**26a**) y (**28a**)*

Las correspondientes estructuras junto con la numeración empleada en la siguiente discusión de los complejos de fórmula general [Cu(HL)(NN)₂](HL)·H₂L·nCH₃CN [HL = HGLYO, NN = phen, n = 1 para (**9a**); HL = HMANO, NN = bipy, n = 1 para (**26a**); HL = HMANO, NN = phen, n = 0 para (**28a**)] aparecen representadas en las Figuras 4.28-4.30. Las distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación aparecen listadas en la Tabla 4.24.

La estructura de los tres compuestos está constituida por un complejo catiónico [Cu(HL)(NN)₂]⁺ y una unidad α -hidroxicarboxilato como contraión, completándose la esfera externa con una molécula del correspondiente ácido α -hidroxicarboxílico sin

desprotonar y, en los complejos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{phen})_2](\text{HGLYO})\cdot\text{H}_2\text{GLYO}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**9a**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{bipy})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**26a**), una molécula de acetonitrilo de solvatación.

Figura 4.28. Estructura cristalina del complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{phen})_2]^+$ (**9a**)

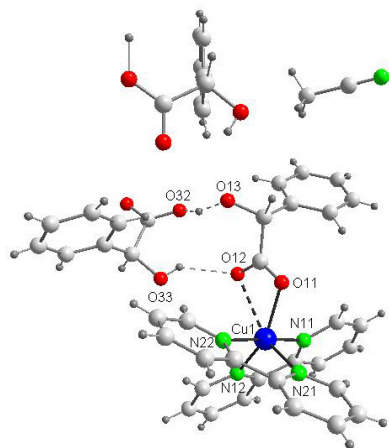
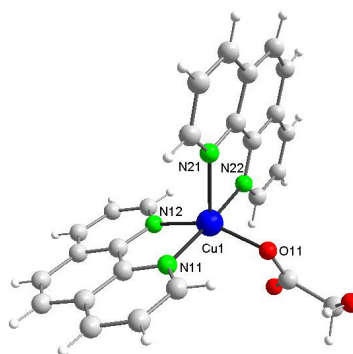


Figura 4.29. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{bipy})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**26a**)

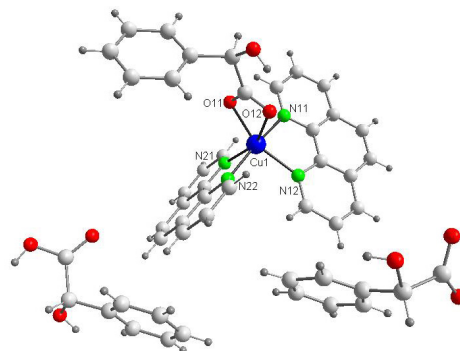


Figura 4.30. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}$ (**28a**)

Por tanto, los ácidos α -hidroxicarboxílicos en estos compuestos muestran un comportamiento diverso, existiendo tres tipos diferentes de moléculas, una de las cuales actúa como ligando monodentado monoaniónico, otra como contraión monoaniónico y la última como molécula neutra situada en la esfera de coordinación externa. En la bibliografía se han encontrado combinaciones de estos comportamientos en algunos

complejos del ácido láctico con los iones cobre(II) y zinc(II) en presencia de ligandos diamina^[70,71].

Tabla 4.24. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(HL)(NN)₂](HL)·H₂L·nCH₃CN [HL = HGLYO, NN = phen, n = 1 para **(9a)**; HL = HMANO, NN = bipy, n = 1 para **(26a)**; HL = HMANO, NN = phen, n = 0 para **(28a)**]

COMPUESTO	(9a)	(26a)	(28a)
Distancias de enlace			
Cu(1)-O(11)	1.944(4)	2.047(3)	2.018(4)
Cu(1)-N(22)	2.005(5)	2.003(4)	2.006(4)
Cu(1)-N(11)	2.012(5)	1.988(4)	1.992(4)
Cu(1)-N(12)	2.036(5)	2.057(4)	2.069(4)
Cu(1)-N(21)	2.206(5)	2.157(4)	2.177(4)
Cu(1)-O(12)	2.929(4)	2.673(3)	2.582(5)
Ángulos de enlace			
O(11)-Cu(1)-N(22)	93.64(18)	90.50(14)	93.98(16)
O(11)-Cu(1)-N(11)	90.35(18)	91.97(14)	91.90(17)
N(22)-Cu(1)-N(11)	176.01(19)	177.28(13)	173.88(17)
O(11)-Cu(1)-N(12)	154.41(18)	147.94(14)	153.51(16)
N(22)-Cu(1)-N(12)	95.11(19)	97.68(17)	94.28(16)
N(11)-Cu(1)-N(12)	81.32(19)	80.80(17)	81.14(17)
O(11)-Cu(1)-N(21)	97.94(17)	98.32(14)	104.15(15)
N(22)-Cu(1)-N(21)	78.8(2)	79.23(17)	79.75(16)
N(11)-Cu(1)-N(21)	100.48(18)	99.27(16)	97.18(16)
N(12)-Cu(1)-N(21)	107.33(17)	113.63(10)	102.08(14)

El átomo de cobre está pentacoordinado por los cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a dos moléculas del ligando aminoaromático quelatante y un átomo de oxígeno carboxílico del α -hidroxiácido monodentado. La unión de las dos moléculas de ligando nitrogenado al metal da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros. Todas las distancias Cu-N y Cu-O observadas se encuentran en el rango habitual observado para este tipo de complejos de cobre(II)^[25,63,72]. Sin embargo, también hay que considerar la interacción existente entre el centro metálico y el segundo átomo de oxígeno carboxílico del ligando α -hidroxicarboxilato coordinado, O(12). Aunque dicho átomo de oxígeno se encuentra demasiado alejado del ion cobre(II) [2.929(4) Å en **(9a)**, 2.673(3) Å en **(26a)** y 2.582(5) Å en **(28a)**] para considerar un poliedro de coordinación octaédrico distorsionado en torno a éste, podría considerarse, al igual que en casos similares^[17,72,73], que contribuye a una esfera de coordinación del tipo 4+1+1^[17]. No obstante, en los dos complejos de mandelato, y especialmente en el caso del compuesto **(28a)**, la interacción Cu(1)-O(12) es bastante significativa, teniendo en cuenta que la distancia Cu-O es larga pero inferior a la suma de los radios de Van der Waals (2.9 Å), y

a la vista de las distancias de enlace C-O_{carboxilato} encontradas para ambos compuestos frente a las observadas para el análogo de glicolato y fenantrolina [C(1)-O(11) = 1.248(7) Å, C(1)-O(12) = 1.233(7) Å en **(28a)**, C(1)-O(11) = 1.256(6) Å, C(1)-O(12) = 1.226(7) Å en **(26a)** y C(1)-O(11) = 1.279(7) Å, C(1)-O(12) = 1.230(7) en **(9a)**].

En los dos complejos derivados del ligando 1,10-fenantrolina, **(9a)** y **(28a)**, los cinco átomos fuertemente coordinados al centro metálico forman, básicamente, una pirámide de base cuadrada, con la posición apical ocupada por el átomo de nitrógeno N(21) de una de las unidades de ligando aminoaromático, que se encuentra a una distancia de aproximadamente 2.20 Å del átomo de cobre. En los dos complejos existe sin embargo una distorsión importante de la geometría de coordinación hacia bipiramidal trigonal, siendo el grado de distorsión, evaluado con el parámetro de Addison τ ^[47], muy similar en ambos casos [0.36 en **(9a)**, 0.34 en **(28a)**]. Las desviaciones observadas con respecto al plano medio tomado como base de la pirámide son significativas en los dos complejos, encontrándose el átomo de cobre desplazado 0.20 Å hacia el átomo de nitrógeno que ocupa la posición apical. En el caso particular del complejo con 2,2'-bipiridina, [Cu(HMANO)(bipy)₂](HMANO)·H₂MANO·CH₃CN **(26a)**, la geometría de coordinación evaluada con el parámetro de Addison^[47] τ 0.49, no puede describirse como pirámidal cuadrada ni como bipiramidal trigonal, ya que el valor cero corresponde a una pirámide cuadrada perfecta y el valor uno a una bipirámide trigonal perfecta, por lo que se trata de una situación intermedia entre ambas.

Como se puede apreciar en la Tabla 4.24 las distorsiones anteriormente comentadas se manifiestan, principalmente, en los dos ángulos quelato [N(11)-Cu(1)-N(12) y N(22)-Cu(1)-N(21)] y en los ángulos de enlace entre cada uno de los tres átomos basales restantes y el átomo de nitrógeno apical, que presentan claras desviaciones del valor ideal de 90°, así como en el valor del ángulo *trans* O(11)-Cu(1)-N(12), que muestra fuertes desviaciones del valor ideal de 180°.

Los datos cristalográficos verifican la planaridad de cada uno de los ligandos fenantrolina en los complejos **(9a)** y **(28a)**, a diferencia de los ligandos bipiridina presentes en el complejo **(26a)** para los que se observan valores del ángulo diedro entre anillos piridina planos de 2.3(3)° y 8.0(3)°. La rotación en torno al enlace 2-2' entre ambos anillos es normal en complejos con este ligando nitrogenado quelatante^[74,75].

En la Tabla 4.25 se recogen los parámetros correspondientes a los principales enlaces de hidrógeno detectados en estos compuestos, tanto intramoleculares como intermoleculares. En dichos enlaces están implicados los grupos carboxílicos e

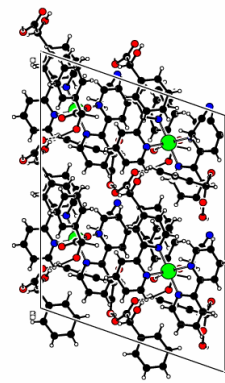
hidroxílicos de las diversas especies presentes en la molécula derivadas del correspondiente ácido α -hidroxicarboxílico.

Tabla 4.25. Enlaces de hidrógeno [\AA , $^\circ$] de $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NN})_2](\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot n\text{CH}_3\text{CN}$
[HL = HGLYO, NN = phen, n = 1 para **(9a)**; HL = HMANO, NN = bipy, n = 1 para **(26a)**;
HL = HMANO, NN = phen, n = 0 para **(28a)**]

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
(9a)	O(13)-H(13A)...O(16) ¹	0.82	2.31	2.905(6)	130.2
	O(13)-H(13A)...O(14) ¹	0.82	2.42	3.178(7)	154.7
	O(14)-H(14A)...O(16) ²	0.82	2.50	2.938(7)	114.5
	O(16)-H(16A)...O(14) ³	0.82	2.21	2.938(7)	148.1
	O(16)-H(16A)...O(15) ³	0.82	2.37	3.124(7)	154.0
1: -x+1, y-1/2, -z+1/2; 2: x, -y+1/2, z+1/2; 3: x, -y+1/2, z-1/2					
(26a)	O(21)-H(21A)...O(32) ¹	1.25(6)	2.45(6)	3.454(4)	136(4)
	O(23)-H(23A)...O(22)	0.74(6)	2.05(7)	2.612(6)	134(7)
	O(33)-H(33A)...O(12)	0.79(6)	2.09(6)	2.755(5)	142(5)
	O(33)-H(33A) ... O(32)	0.79(6)	2.26(6)	2.694(5)	115(5)
1: x, -y+1, z+1/2					
(28a)	O(13)-H(13A) ... O(12)	0.82	2.10	2.596(6)	118.3
	O(17)-H(17A) ... O(14) ¹	0.82	1.71	2.507(6)	162.5
1: x-1, y, z+1					

Los compuestos $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{bipy})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**26a**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}$ (**28a**) presentan interacciones intermoleculares de apilamiento π - π ^[32], implicando anillos del ligando bipyridina en el primer caso (Figura 4.31) y de los ligandos fenantrolina y mandelato en el segundo.

Figura 4.31. Empaquetamiento molecular en $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{bipy})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**26a**)



En el compuesto $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{bipy})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**26a**) los dos anillos del ligando bipyridina se encuentran implicados en la interacción de

apilamiento, siendo las distancias centroide-centroide más cortas entre anillos piridina pertenecientes a ligandos diferentes de 3.69 Å.

Tabla 4.26. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{Å}, ^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{NN})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}\cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ [NN = bipy, $n = 1$ para (26a); NN = phen, $n = 0$ para (28a)]

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(26a)	N(11)-N(22) ¹	3.7323	3.444	3.548	5.45	18.07	22.68
	N(12)-N(21) ¹	3.6892	3.437	3.440	1.79	21.19	21.29
	N(21)-N(12) ²	3.6892	3.440	3.437	1.79	21.29	21.19
	N(22)-N(11) ²	3.7323	3.548	3.444	5.45	22.68	18.07
1: $x, 1-y, -1/2+z$; 2: $x, 1-y, 1/2+z$							
(28a)	N(12)-C(3) ¹	3.9817	3.723	3.754	15.87	19.47	20.77
	N(12)-C(14) ²	3.8234	3.450	3.464	0.49	25.04	25.54
	N(21)-C(34) ³	3.6201	3.589	3.577	1.35	8.84	7.56
	C(3)-N(12) ⁴	3.9817	3.754	3.723	15.87	20.77	19.47
	C(14)-N(12) ²	3.8234	3.464	3.450	0.49	25.54	25.04
	C(14)-C(14) ²	3.5525	3.454	3.454	0.00	13.49	13.49
	C(34)-N(21) ³	3.6201	3.577	3.589	1.35	7.56	8.84
1: $1+x, y, z$; 2: $2-x, -y, -z$; 3: $1-x, -y, 1-z$; 4: $-1+x, y, z$							

En caso del complejo $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}$ (28a) las interacciones más importantes se establecen entre los ligandos fenantrolina, con distancias centroide-centroide entre 3.55-3.83 Å, apilándose únicamente dos anillos de cada ligando (Tabla 4.26).

Tabla 4.27. Parámetros de las interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ [$\text{Å}, ^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{NN})_2](\text{HMANO})\cdot\text{H}_2\text{MANO}\cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ [NN = bipy, $n = 1$ para (26a); NN = phen, $n = 0$ para (28a)]

	$\text{CH}\cdots\pi$	$\text{H}\cdots\text{Cg}$	$\text{H}\cdots\perp$	γ	$\angle(\text{CH}\cdots\text{Cg})$	$\text{C}\cdots\text{Cg}$
(26a)	C(13)-H(13) \cdots C(3) ¹	2.7807	2.710	12.99	155.12	3.6455
	C(29)-H(29) \cdots C(9) ²	2.7212	2.698	7.49	157.21	3.5967
1: $x, 1-y, -1/2+z$; 2: $-1/2+x, 1/2+y, z$						
(28a)	C(5)-H(5) \cdots C(9) ¹	2.8045	2.714	14.62	166.66	3.7157
	C(33)-H(33) \cdots C(3) ²	2.8095	2.759	10.90	140.59	3.5771
	C(38)-H(38) \cdots C(9) ³	2.6488	2.620	8.47	156.75	3.5224
1: $-x, 1-y, 1-z$; 2: $1-x, -y, 1-z$; 3: x, y, z						

Ambos compuestos presentan también interacciones intermoleculares tipo $\text{C-H}\cdots\pi$, establecidas entre grupos C-H pertenecientes al ligando aminoaromático correspondiente, o bien al ligando mandelato en el derivado de fenantrolina, y los anillos pertenecientes a las unidades mandelato presentes en el sistema. Los valores observados para las

distancias C-H...centroide son inferiores a 2.9 Å, por lo que no se puede descartar la importancia de estas interacciones, cuyos parámetros correspondientes se recogen en la Tabla 4.27.

Estructura de [Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·3H₂O (6)

La estructura cristalina de [Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·3H₂O (6), aparece representada en la Figura 4.32, donde también se indica la numeración empleada en la siguiente discusión estructural. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Tabla 4.28.

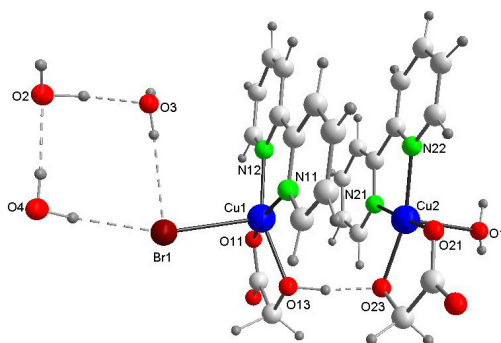


Figura 4.32. Estructura cristalina de [Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·3H₂O (6)

La estructura de [Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·3H₂O (6) está constituida por dos moléculas de complejo neutras, [Cu(HGLYO)(Br)(bipy)] y [Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)], y tres moléculas de agua de cristalización. Los dos centros metálicos se encuentran pentacoordinados, y cada uno de ellos está enlazado a dos átomos de nitrógeno de un ligando 2,2'-bipiridina. La coordinación del primer centro de cobre se completa con dos átomos de oxígeno de un ligando glicolato monoaniónico O,O''-bidentado y el átomo de bromo de un ligando bromuro, mientras que la del segundo centro se completa con dos átomos de oxígeno de un ligando glicolato que actúa como O,O''-bidentado dianiónico y el átomo de oxígeno de una molécula de agua. La coordinación de los ligandos 2,2'-bipiridina y glicolato al átomo de cobre correspondiente origina la formación, en torno a cada centro metálico, de dos anillos quelato de cinco miembros.

El poliedro de coordinación en torno a cada ion cobre(II) puede describirse como una pirámide de base cuadrada con una pequeña desviación hacia bipirámide trigonal, en base a los valores observados para el Parámetro Addison^[47] [$\tau_{\text{Cu}(1)} = 0.18$ y $\tau_{\text{Cu}(2)} = 0.12$]. En ambos casos, el plano basal de la pirámide lo ocupan los átomos dadores de los dos ligandos quelatantes, mientras que la posición apical se encuentra ocupada por el átomo de bromo o por el átomo de oxígeno perteneciente a la molécula de agua, según corresponda. Los átomos de cobre se encuentran desviados del plano basal hacia la posición apical, siendo dicha desviación mayor para el centro Cu(1) [0.32 Å para Cu(1) y 0.19 Å para Cu(2)].

Tabla 4.28. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·3H₂O (**6**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE			
Cu(1)-O(11)	1.9338(16)	O(11)-Cu(1)-N(12)	94.94(7)	O(21)-Cu(2)-O(23)	85.46(7)
Cu(1)-N(12)	1.9815(19)	O(11)-Cu(1)-O(13)	83.96(7)	O(21)-Cu(2)-N(22)	94.29(7)
Cu(1)-O(13)	1.9853(15)	N(12)-Cu(1)-O(13)	156.25(7)	O(23)-Cu(2)-N(22)	164.66(8)
Cu(1)-N(11)	1.9941(19)	O(11)-Cu(1)-N(11)	166.94(8)	O(21)-Cu(2)-N(21)	172.07(8)
Cu(1)-Br(1)	2.6582(5)	N(12)-Cu(1)-N(11)	81.72(8)	O(23)-Cu(2)-N(21)	96.94(7)
Cu(1)-Cu(2)	3.9076(6)	O(13)-Cu(1)-N(11)	94.01(8)	N(22)-Cu(2)-N(21)	81.39(8)
Cu(2)-O(21)	1.9282(16)	O(11)-Cu(1)-Br(1)	96.01(5)	O(21)-Cu(2)-O(1)	93.11(7)
Cu(2)-O(23)	1.9425(16)	N(12)-Cu(1)-Br(1)	103.66(6)	O(23)-Cu(2)-O(1)	101.23(7)
Cu(2)-N(22)	1.9870(19)	O(13)-Cu(1)-Br(1)	100.05(5)	N(22)-Cu(2)-O(1)	94.10(7)
Cu(2)-N(21)	2.0070(19)	N(11)-Cu(1)-Br(1)	97.05(6)	N(21)-Cu(2)-O(1)	93.83(7)
Cu(2)-O(1)	2.2704(17)				

En la Tabla 4.28 se aprecia que las distancias de enlace Cu-O_{hidroxilo} son mayores con el ligando glicolato monoaniónico que dianiónico, siendo todas ellas superiores a las distancias Cu-O_{carboxilato} y observándose para esta última distancia un valor ligeramente mayor para el ligando α -hidroxicarboxilato monodesprotonado. A diferencia de otros complejos estudiados anteriormente en el presente Trabajo, la desprotonación del grupo hidroxílico perteneciente al ligando glicolato coordinado al centro Cu(2) no provoca que la distancia Cu-O_{hidroxilato} sea menor que la distancia Cu-O_{carboxilato}. Como es habitual en este tipo de complejos, las distancias Cu-N son más largas que las distancias Cu-O del plano basal, con la única excepción del enlace Cu(1)-O(13), cuyo valor es ligeramente mayor que el correspondiente al enlace Cu(1)-N(12), al igual que se observa en algún complejo análogo presente en la bibliografía^[26]. En cualquier caso, todas las distancias de enlace con respecto a los átomos basales son significativamente menores que las encontradas con respecto al correspondiente átomo de la posición apical [Cu(1)-Br(1)]

2.6582(5) Å y Cu(2)-O(1) 2.2704(17) Å], lo que verifica una distorsión por elongación de la pirámide en torno a cada centro metálico, muy común en complejos de cobre(II) con esta geometría de coordinación^[55,61,76-82], como ya se ha comentado anteriormente.

Tabla 4.29. Enlaces de hidrógeno [Å,°] de
[Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·3H₂O (**6**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(6)	O(13)-H(13A)...O(23)	1.01	1.50	2.502(2)	170.2
	O(1)-H(10A)...O(23) ¹	0.80	1.92	2.714(2)	173.8
	O(1)-H(10B)...O(4) ²	0.96	1.78	2.704(3)	162.1
	O(2)-H(20A)...O(3)	0.99	1.80	2.785(3)	172.7
	O(2)-H(20B)...O(22) ³	0.87	1.95	2.825(3)	179.1
	O(3)-H(30A)...Br(1)	0.83	2.59	3.388(2)	160.7
	O(3)-H(30B)...O(12) ⁴	0.90	1.89	2.785(3)	170.5
	O(4)-H(40A)...Br(1)	0.92	2.47	3.389(2)	172.7
	O(4)-H(40B)...O(2)	0.82	1.94	2.741(3)	164.8
		1: -x, -y, -z+2; 2: x, y, z+1; 3: -x, -y+1, -z+1; 4: -x+1, -y, -z+1			

En la estructura cristalina hay que señalar el establecimiento de varios enlaces de hidrógeno (Tabla 4.29) debido a la existencia simultánea de los ligandos glicolato, que contienen un grupo carboxilato y un grupo hidroxílico, el ligando bromuro, agua coordinada y moléculas de agua de cristalización. La organización supramolecular resultante da lugar a una red polimérica bidimensional, como se puede apreciar en la Figura 4.33.

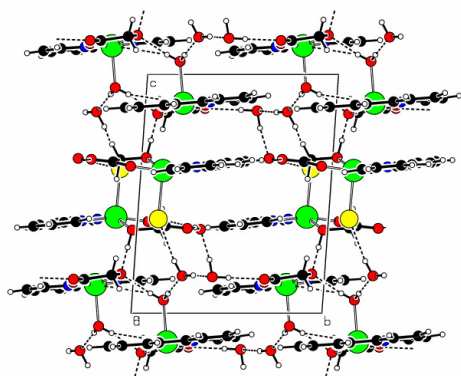


Figura 4.33. Red polimérica 2D de
[Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]
·3H₂O (**6**) en el plano *bc*

El enlace de hidrógeno más corto implica al grupo hidroxílico del ligando glicolato monoaniónico, coordinado al centro Cu(1), que actúa como dador y al grupo hidroxilato del ligando glicolato dianiónico perteneciente a la segunda molécula de complejo

presente en la unidad asimétrica. La molécula de agua coordinada al centro Cu(2) interviene en dos enlaces de hidrógeno, uno de ellos con el átomo de oxígeno del grupo hidroxilato de la molécula que ocupa la posición $-x, -y, -z+2$, y el otro con una molécula de agua de cristalización de la posición equivalente $x, y, z+1$. En los restantes enlaces de hidrógeno detectados intervienen las moléculas de agua de cristalización, que actúan como dadores, manteniéndose así unidas a la estructura cristalina del complejo.

Estructuras de [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (12) y [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (30)

Las Figuras 4.34 y 4.35 representan las estructuras moleculares de los compuestos [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (12) y [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (30), indicando también la numeración utilizada en la discusión estructural. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en la Tabla 4.30.

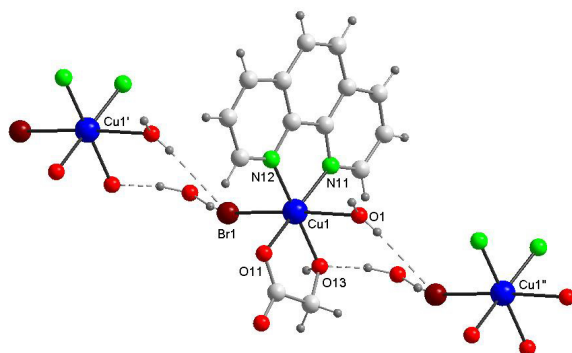
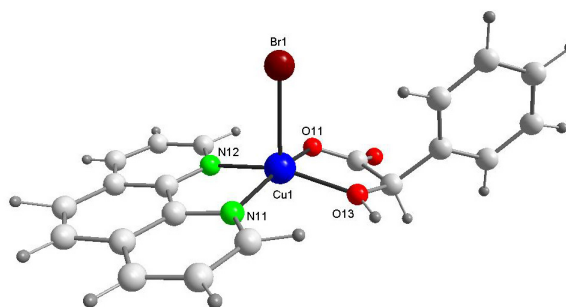


Figura 4.34. Estructura cristalina de [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (12)

Figura 4.35. Estructura cristalina de [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (30), moléculas de agua de cristalización omitidas



La estructura de estos complejos se basa en moléculas de complejo neutras [Cu(HL)(Br)(phen)(H₂O)_x]_n·nH₂O [HL = HGLYO, x = 1, n = 1 para (12); HL = HMANO, x = 0, n = 3 para (30)], donde el correspondiente ligando α -hidroxicarboxilato actúa como monoaniónico O,O'-bidentado, enlazándose por tanto al átomo de cobre a través de un

oxígeno del grupo carboxilato y del oxígeno hidroxílico. La coordinación al centro metálico de los ligandos α -hidroxicarboxilato y 1,10-fenantrolina da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros.

En el complejo [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (**12**), cada átomo metálico se encuentra hexacoordinado, ya que está enlazado a los átomos de nitrógeno del ligando aminoaromático, a dos átomos de oxígeno del ligando glicolato, a un ligando bromuro y al átomo de oxígeno perteneciente a una molécula de agua. El poliedro de coordinación se puede describir como un octaedro distorsionado, correspondiendo las máximas desviaciones a los ángulos quelato, O(11)-Cu(1)-O(13) y N(12)-Cu(1)-N(11), y al ángulo O(13)-Cu(1)-N(11), que se alejan considerablemente del valor ideal de 90°. La distorsión con respecto al octaedro perfecto también se refleja en el valor de los ángulos *trans*, principalmente O(11)-Cu(1)-N(11) y O(1)-Cu(1)-Br(1), con valores en torno a 173°. Asimismo, la distorsión Jahn-Teller se refleja en cuatro distancias cortas Cu-O_{glicolato} y Cu-N, y dos distancias largas, Cu-O_{agua} y Cu-Br.

Tabla 4.30. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (**12**) y [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (**30**)

COMPUESTO	(12)	(30)
Distancias de enlace		
Cu(1)-O(11)	1.936(5)	1.927(3)
Cu(1)-N(12)	1.993(5)	1.992(3)
Cu(1)-O(13)	1.998(4)	1.978(2)
Cu(1)-N(11)	2.002(6)	2.023(3)
Cu(1)-O(1)	2.473(6)	-
Cu(1)-Br(1)	2.8580(16)	2.6513(8)
Ángulos de enlace		
O(11)-Cu(1)-N(12)	93.7(2)	90.52(13)
O(11)-Cu(1)-O(13)	83.03(19)	81.95(10)
N(12)-Cu(1)-O(13)	175.7(2)	159.01(12)
O(11)-Cu(1)-N(11)	173.2(3)	165.02(14)
N(12)-Cu(1)-N(11)	82.7(2)	82.33(14)
O(13)-Cu(1)-N(11)	100.3(2)	100.14(11)
O(11)-Cu(1)-O(1)	90.0(2)	-
N(12)-Cu(1)-O(1)	91.5(2)	-
O(13)-Cu(1)-O(1)	85.71(19)	-
N(11)-Cu(1)-O(1)	84.4(2)	-
O(11)-Cu(1)-Br(1)	92.51(17)	100.62(10)
N(12)-Cu(1)-Br(1)	95.21(17)	101.16(9)
O(13)-Cu(1)-Br(1)	87.77(15)	99.47(9)
N(11)-Cu(1)-Br(1)	93.54(18)	93.69(9)
O(1)-Cu(1)-Br(1)	172.67(13)	-

El centro metálico en el complejo $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**) se encuentra pentacoordinado, ya que está unido a los dos átomos de nitrógeno del ligando aminoaromático, a dos átomos de oxígeno del ligando mandelato y al átomo de bromo del ligando bromuro. El poliedro de coordinación resultante es una pirámide de base cuadrada con una pequeña desviación hacia bipirámide trigonal [Parámetro Addison^[47] $\tau = 0.10$]. El plano basal de la pirámide lo ocupan los átomos dadores de los dos ligandos quelatantes, ocupando el átomo de bromo la posición apical. El átomo de cobre se eleva del plano base de la pirámide hacia el átomo de bromo, siendo la desviación observada del orden de 0.30 Å. Las distancias Cu-N son mayores que las distancias Cu-O, y similares a otras distancias Cu-N basales^[36,46]. La distancia de enlace Cu-O_{carboxilato} es menor que la correspondiente al enlace Cu-O_{hidroxílico}, siendo este comportamiento idéntico al observado para otros complejos análogos con el ligando mandelato monodesprotonado, como es el caso del compuesto $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**), descrito anteriormente. Al comparar estos datos con los encontrados para el complejo $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**), también descrito previamente, se observa que las distancias Cu-N son prácticamente idénticas, mientras que la distancia Cu-O_{hidroxilo} es mucho menor en este último, e inferior a la distancia Cu-O_{carboxilato}, debido a que el ácido mandélico actúa como ligando dianiónico en este compuesto. La distancia al átomo de bromo de la posición apical es prácticamente idéntica a la observada para el centro Cu(1) del complejo $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**) analizado anteriormente [2.6513(8) Å en (**30**) y 2.6582(5) en (**6**)], y es indicativa de un alargamiento de la pirámide cuadrada como consecuencia del efecto Jahn-Teller.

En estos compuestos se establecen varios enlaces de hidrógeno, debido a la existencia simultánea en el sistema del ligando mandelato, que contiene un grupo carboxilato y un grupo hidroxílico, el ligando bromuro, así como la molécula de agua coordinada y la molécula de cristalización presentes en (**12**), y las tres moléculas de agua de cristalización en (**30**). En la Tabla 4.31 se recogen las distancias y ángulos correspondientes a los principales enlaces de hidrógeno detectados.

A continuación se analizarán los diferentes tipos de enlaces de hidrógeno encontrados para el complejo $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**). La molécula de agua coordinada interviene en tres enlaces de hidrógeno en los que actúa como dador, siendo los aceptores el átomo de bromo de la molécula vecina $x-1$, y , z , y los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato de la molécula vecina ocupando la posición $-x$, $-y$, $-z$. Asimismo, el grupo hidroxílico del ligando mandelato y la molécula de agua de cristalización actúan como dadores en dos interacciones con el ligando bromuro. El

enlace de hidrógeno más corto [$O\cdots O$ 2.557(7) Å] es el encontrado entre la molécula de agua de cristalización como dador y el grupo hidroxílico de la molécula que ocupa la posición $x+1, y, z$.

Tabla 4.31. Enlaces de hidrógeno [Å,°] de [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (**12**) y [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (**30**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(12)	O(1)-H(10A)···Br(1) ¹	0.73	2.63	3.354(6)	170.2
	O(1)-H(10B)···O(12) ²	0.88	1.96	2.835(8)	177.7
	O(1)-H(10B)···O(11) ²	0.88	2.64	3.229(8)	125.5
	O(13)-H(13A)···Br(1)	0.97	2.96	3.423(5)	110.2
	O(2)-H(20A)···O(13) ³	0.93	1.73	2.557(7)	145.8
	O(2)-H(20B)···Br(1)	0.98	2.33	3.196(6)	146.2
	1: $x-1, y, z$; 2: $-x, -y, -z$; 3: $x+1, y, z$				
(30)	O(13)-H(13A)···O(3)	0.85	1.67	2.518(4)	179.9
	O(1)-H(1A)···O(12) ¹	0.80	2.05	2.765(4)	149.3
	O(1)-H(1B)···O(3)	0.79	2.18	2.683(5)	122.2
	O(2)-H(2A)···Br(1)	0.92	2.42	3.276(3)	155.8
	O(2)-H(2B)···O(12) ¹	1.11	1.70	2.804(4)	173.8
	O(2)-H(2B)···O(11) ¹	1.11	2.58	3.351(4)	125.9
	O(3)-H(3A)···O(1)	0.93	1.76	2.683(5)	174.5
	O(3)-H(3B)···O(13)	0.66	2.14	2.518(4)	117.7
1: $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$					

Seguidamente se estudiará el efecto de los enlaces de hidrógeno en el empaquetamiento cristalino del complejo [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (**30**). Los dos enlaces de hidrógeno más cortos son los encontrados entre el grupo hidroxílico como dador y una de las moléculas de agua de cristalización como aceptor, y viceversa, siendo ambos de la misma longitud [$O\cdots O$ 2.518(4) Å]. El primero de dichos enlaces de hidrógeno es, además, el que presenta un ángulo más próximo a la linealidad [$\angle(OHO)$ 179.9°]. Además se encuentran otros tipos de enlaces de hidrógeno, donde las distintas moléculas de agua de cristalización actúan como dadores y, como aceptores, el átomo de oxígeno no coordinado del grupo carboxilato de la molécula de complejo vecina $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ [$O\cdots O$ 2.765(4) y 2.804(4) Å], el átomo de oxígeno coordinado de la misma molécula vecina [$O\cdots O$ 3.351(4) Å], otra de las moléculas de cristalización presentes en el compuesto [$O\cdots O$ 2.683(5) Å] y el átomo de bromo [$O\cdots Br$ 3.276(3) Å].

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en este sistema provocan la formación de una cadena polimérica en zigzag a lo largo del eje c . Esta polimerización se ve reforzada por la existencia en la misma dirección de interacciones de tipo C-H··· π ^[83-85], que implican a un grupo C-H del ligando aminoaromático y al anillo del ligando

mandelato de una molécula vecina, siendo la distancia C-H...centroide de 2.70 Å aproximadamente (Tabla 4.32).

Tabla 4.32. Parámetros de las interacciones CH... π [Å, °] en [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (**30**)

	CH... π	H...Cg	H... \perp	γ	$\angle(\text{CH}\cdots\text{Cg})$	C...Cg
(30)	C(19)-H(19)...C(3) ¹	2.6978	2.682	6.21	168.18	3.6613
	1: 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z					

Las cadenas en zigzag se unen entre sí debido a la existencia de interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre ligandos fenantrolina (Tabla 4.33), que se encuentran prácticamente paralelos de acuerdo con los valores próximos a 0° encontrados para el ángulo α , dando lugar a la formación del polímero bidimensional representado en la Figura 4.36.

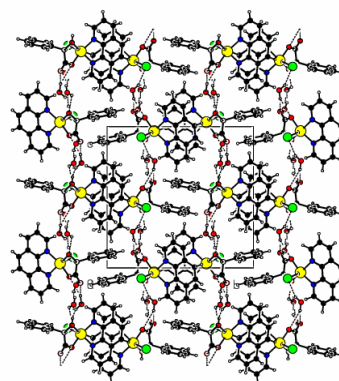


Figura 4.36. Red polimérica 2D de [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (**30**) en el plano *bc*

Tabla 4.33. Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å, °] en [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (**30**)

	Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d \perp [Cg(I)-P(J)]	d \perp [Cg(J)-P(I)]	α	β	γ
(30)	N(11)-N(12) ¹	3.7617	3.640	3.650	0.70	14.03	14.62
	N(12)-N(11) ¹	3.7617	3.650	3.640	0.70	14.62	14.03
	C(14)-C(14) ²	3.9693	3.473	3.473	0.00	28.95	28.95
	1: 1-x, -y, 1-z; 2: 2-x, -y, 1-z						

Estructuras de [Cu(GLYO)(NN)]₂·nH₂O (**2a**), (**3**) y (**10a**)

En la siguiente discusión estructural de los complejos [Cu(GLYO)(bipy)]₂·4H₂O (**2a**), [Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (**3**) y [Cu(GLYO)(phen)]₂·3H₂O (**10a**), se utilizará la

numeración mostrada en las Figuras 4.37 y 4.38, donde aparecen representadas las estructuras moleculares de los compuestos **(3)** y **(10a)**, respectivamente.

Los tres compuestos presentan estructuras basadas en el complejo binuclear neutro $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{NN})]_2$, donde NN es el ligando aminoaromático 2,2'-bipiridina en **(2a)** y **(3)** y 1,10-fenantrolina en **(10a)**, y varias moléculas de agua de cristalización. El diferente número de moléculas de disolvente presente en los complejos $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(2a)** y $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **(3)**, origina diferencias en los respectivos parámetros de la celdilla unidad y provoca que cristalicen en sistemas distintos. Sin embargo, los principales parámetros estructurales son muy similares para ambos compuestos, como se puede apreciar en la Tabla 4.34.

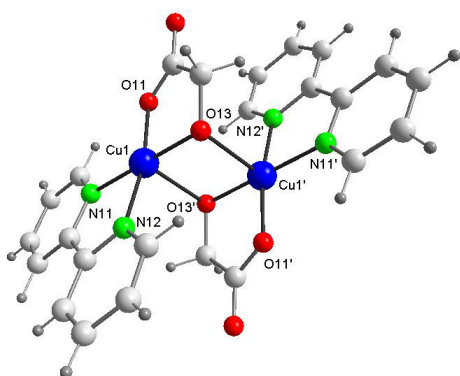
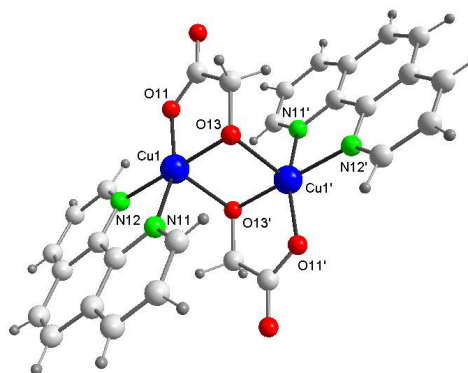


Figura 4.37. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**), moléculas de agua de cristalización omitidas

Figura 4.38. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10a**), moléculas de agua de cristalización omitidas



En estos complejos el ligando glicolato actúa como bidentado quelato puente $\text{VI } \kappa^2\text{O}, \text{O}'': \kappa\text{O}''$, coordinando a un catión metálico a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y del grupo hidroxilato, que a su vez coordina al átomo de cobre adyacente. Cada átomo metálico se encuentra así pentacoordinado por dos átomos de

nitrógeno pertenecientes al ligando aminoaromático y tres átomos de oxígeno pertenecientes a dos unidades diferentes de ligando glicolato dianiónico.

El poliedro de coordinación resultante en los tres compuestos es una pirámide de base cuadrada con una desviación significativa hacia bipirámide trigonal, siendo esta distorsión especialmente acusada en el derivado de fenantrolina [Parámetro Addison^[47] τ 0.20 en **(2a)**, 0.18 en **(3)** y 0.32 en **(10a)**]. El átomo de cobre se eleva entre 0.09 y 0.18 Å sobre el centro del plano base de la pirámide definido por los dos átomos de nitrógeno del correspondiente ligando aminoaromático, el átomo de oxígeno del grupo carboxilato y uno de los oxígenos alcóxido puente. Como es frecuente en complejos de cobre(II) con geometría de coordinación piramidal cuadrada, la distancia con respecto a la posición apical es mayor que las distancias de enlace en la base [Cu(1)-O(13') = 2.371(2) Å en **(2a)** y **(3)**, 2.268(2) Å en **(10a)**; Cu(1)-O(13) = 1.924(1) Å en **(2a)** y **(3)**, 1.916(2) Å en **(10a)**] debido a la configuración ... $\sigma^*(dz^2)^2 \sigma^*(dx^2-y^2)^1$ del ion Cu(II).

Tabla 4.34. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(GLYO)(bipy)]₂·4H₂O (**2a**), [Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (**3**) y [Cu(GLYO)(phen)]₂·3H₂O (**10a**)

COMPUESTO	(2a)	(3)	(10a)
Distancias de enlace			
Cu(1)-O(13)	1.9249(12)	1.9231(16)	1.916(2)
Cu(1)-O(11)	1.9291(13)	1.9447(16)	1.943(2)
Cu(1)-N(11)	1.9866(14)	1.9896(19)	2.044(2)
Cu(1)-N(12)	2.0170(14)	2.0098(19)	2.000(3)
Cu(1)-O(13) ¹	2.3405(13)	2.4014(17)	2.268(2)
Cu(1)-Cu(1) ¹	3.0471(5)	3.0840(7)	3.0356(8)
Ángulos de enlace			
O(13)-Cu(1)-O(11)	85.97(5)	85.38(7)	86.14(9)
O(13)-Cu(1)-N(11)	176.22(5)	179.55(7)	97.89(9)
O(11)-Cu(1)-N(11)	92.68(6)	95.06(7)	159.40(11)
O(13)-Cu(1)-N(12)	99.48(5)	98.57(7)	178.73(9)
O(11)-Cu(1)-N(12)	164.39(6)	168.99(7)	94.27(10)
N(11)-Cu(1)-N(12)	80.94(6)	80.99(8)	81.31(10)
O(13)-Cu(1)-O(13) ¹	89.35(5)	89.72(6)	87.36(8)
O(11)-Cu(1)-O(13) ¹	99.12(6)	93.04(6)	101.64(9)
N(11)-Cu(1)-O(13) ¹	94.34(5)	90.27(7)	98.73(9)
N(12)-Cu(1)-O(13) ¹	95.58(5)	97.24(7)	93.73(9)
Cu(1)-O(13)-Cu(1) ¹	90.65(5)	90.28(6)	92.64(8)
	1: -x+2, -y+1, -z	1: -x+1/2, -y+3/2, -z	1: -x, -y+2, -z

Las distancias Cu-O basales [1.916(2)-1.945(2) Å] son inferiores a las distancias Cu-N [1.987(1)-2.044(2) Å], pero todas ellas son similares a las encontradas en la bibliografía para complejos de cobre(II) con ligandos 2,2'-bipiridina, alcóxido puente y carboxilato^[86]. Como se puede apreciar en la Tabla 4.34, el enlace Cu-O_{hidroxilato} del plano

basal es más corto que el enlace Cu-O_{carboxilato}, siendo este comportamiento análogo al observado para otros complejos con el ligando α -hidroxiácido bidesprotonado descritos anteriormente. El valor próximo a 90° del ángulo Cu-O-Cu [90.65(5)° en (**2a**), 90.28(6)° en (**3**) y 92.64(8)° en (**10a**)] da lugar a distancias Cu...Cu para cada uno de los dímeros en torno a 3.05 Å, suficientemente cortas para dar lugar a una interacción antiferromagnética débil^[87,88] o a un acoplamiento ferromagnético significativo^[89].

En estos complejos, la naturaleza del ligando glicolato y la presencia de moléculas de agua de cristalización permiten el establecimiento de varios enlaces de hidrógeno. En la Tabla 4.35 se recogen las distancias y ángulos de los principales enlaces de hidrógeno detectados.

Tabla 4.35. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu(GLYO)(bipy)]₂·4H₂O (**2a**), [Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (**3**) y [Cu(GLYO)(phen)]₂·3H₂O (**10a**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(2a)	O(1)-H(1A)...O(2) ¹	0.85	1.85	2.701(3)	174.8
	O(1)-H(1B)...O(1) ¹	0.85	1.89	2.743(4)	178.1
	O(2)-H(2A)...O(2) ²	0.85	1.85	2.697(6)	171.4
	O(2)-H(2B)...O(12) ³	0.85	2.08	2.933(3)	176.1
1: -x, -y+1, -z+1; 2: -x, -y, -z+1; 3: -x+1, -y, -z+1					
(3)	O(1)-H(1A)...O(13) ¹	0.94	1.75	2.686(3)	171.4
	O(1)-H(1B)...O(3) ²	0.92	1.92	2.833(3)	172.9
	O(2)-H(2A)...O(1) ³	0.99	2.09	3.076(3)	171.2
	O(2)-H(2B)...O(12)	0.89	1.96	2.836(3)	168.6
	O(2)-H(2B)...O(11)	0.89	2.65	3.293(3)	129.5
	O(3)-H(3A)...O(1)	0.83	2.13	2.945(3)	168.1
	O(3)-H(3B)...O(2) ³	0.94	1.96	2.876(4)	163.4
1: x, -y+1, z+1/2; 2: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; 3: -x+1/2, y-1/2, -z+1/2					
(10a)	O(1)-H(10A)...O(2)	1.09	2.51	3.465(13)	146.0
	O(2)-H(20B)...O(1) ¹	0.68	2.09	2.680(13)	145.6
	O(2)-H(20A)...O(13) ²	1.06	1.75	2.799(4)	171.5
1: -x, -y+1, -z+1; 2: x, y-1, z+1					

Como se puede observar, en las estructuras de los tres compuestos se establecen diversos enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las moléculas de agua. Asimismo, dichas moléculas forman enlaces de hidrógeno con átomos de oxígeno de unidades glicolato de moléculas vecinas, concretamente con el oxígeno carboxílico no coordinado de la posición $-x+1$, $-y$, $-z+1$ en (**2a**) y con los grupos hidroxilato de las posiciones x , $-y+1$, $z+1/2$ y x , $y-1$, $z+1$, respectivamente, en (**3**) y (**10a**).

Los enlaces de hidrógeno presentes en los tres sistemas dan lugar a la formación de una red polimérica bidimensional, manteniendo unidas las cadenas de dímeros originadas

en la dirección [110] mediante interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los ligandos aminoaromáticos de moléculas vecinas (Figura 4.39). Los parámetros de estas interacciones, en las que se encuentran implicados los dos anillos del ligando 2,2'-bipiridina o los tres anillos del ligando 1,10-fenantrolina según corresponda, aparecen recogidos en la Tabla 4.36.

Figura 4.39. Red cristalina de $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

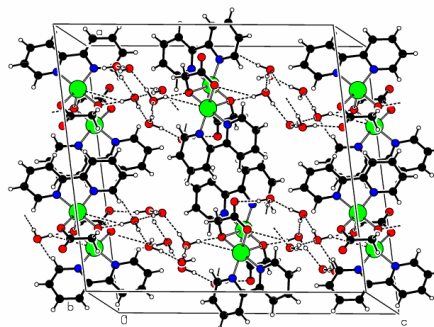


Tabla 4.36. Parámetros de las interacciones de apilamiento [\AA , $^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2a**), $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10a**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(2a)	N(11)-N(12) ¹	3.8339	3.401	3.361	2.15	28.77	27.50
	N(12)-N(11) ¹	3.8339	3.361	3.401	2.15	27.50	28.77
	1: 1-x, 1-y, -z						
(3)	N(11)-N(12) ¹	3.7081	3.283	3.404	4.50	23.37	27.72
	N(12)-N(11) ¹	3.7081	3.404	3.283	4.50	27.72	23.37
	1: -x, 1-y, -z						
(10a)	N(11)-N(12) ¹	3.7403	3.507	3.547	1.95	18.49	20.36
	N(12)-N(11) ¹	3.7403	3.547	3.507	1.95	20.36	18.49
	C(14)-C(14) ²	3.9750	3.521	3.521	0.03	27.66	27.66
	1: 1-x, 2-y, -z; 2: 1-x, 1-y, -z						

Estructuras de $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{bipy})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**19**) y (**27a**)

Las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{bipy})]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**19**) y $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**27a**) aparecen representadas en las Figuras 4.40 y 4.41. Las distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación aparecen listados en la Tabla 4.37.

La unidad asimétrica en ambos complejos está constituida por dos moléculas del complejo binuclear neutro $[\text{Cu}(\text{L})(\text{bipy})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$n = 11$ para (**19**); $n = 8$ para (**27a**)],

donde L es el correspondiente ligando α -hidroxicarboxilato dianiónico que actúa como bidentado quelato puente VI $\kappa^2O,O'':\kappa O''$, coordinando a un catión metálico a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y del grupo hidroxilato y a un átomo metálico adyacente a través de este último grupo. Este comportamiento del ligando α -hidroxiácido es idéntico al que presenta el ligando glicolato en los tres complejos de fórmula general $[Cu(GLYO)(NN)]_2 \cdot nH_2O$, descritos anteriormente. Cada centro metálico se encuentra pentacoordinado, ya que está unido a los átomos de nitrógeno del ligando bipyridina y a tres átomos de oxígeno, dos de los cuales pertenecen a dos grupos hidroxilato y el tercero a un grupo carboxilato, de dos moléculas diferentes del correspondiente ligando α -hidroxicarboxilato.

Figura 4.40. Unidad asimétrica de $[Cu(LACO)(bipy)]_2 \cdot 11H_2O$ (**19**), moléculas de agua de cristalización omitidas

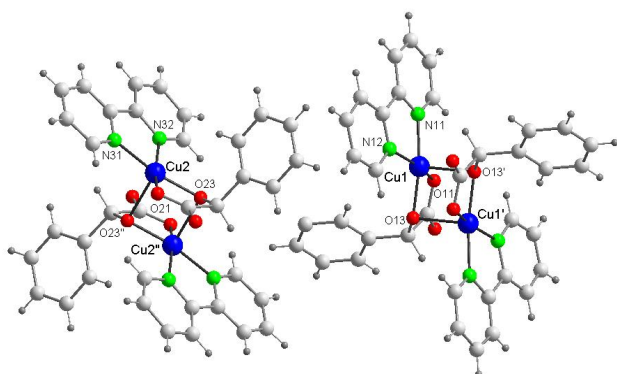
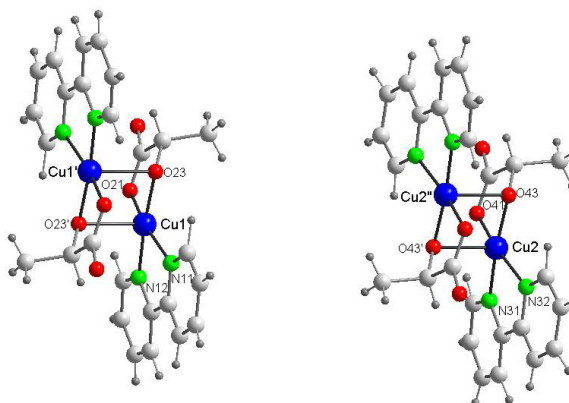


Figura 4.41. Unidad asimétrica de $[Cu(MANO)(bipy)]_2 \cdot 8H_2O$ (**27a**), moléculas de agua de cristalización omitidas

El poliedro de coordinación se puede describir como una pirámide de base cuadrada [Parámetros Addison^[47] $\tau_{Cu(1)} = 0.13$, $\tau_{Cu(2)} = 0.10$ para (**19**) y $\tau_{Cu(1)} = 0.14$, $\tau_{Cu(2)} = 0.12$ para (**27a**)], encontrándose los átomos de nitrógeno y los dos átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos carboxilato e hidroxilato puente del mismo ligando α -hidroxiácido en el plano basal, y el hidroxilato puente de una segunda molécula de

ligando α -hidroxicarboxilato en la posición apical. Los átomos de cobre se elevan del plano basal de la pirámide hacia la posición apical, siendo esta desviación algo más acusada para los centros metálicos del compuesto de mandelato [0.16 Å en (19) y 0.23 Å en (27a)].

Tabla 4.37. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(LACO)(bipy)]₂·11H₂O (19) y [Cu(MANO)(bipy)]₂·8H₂O (27a)

COMPUESTO (19)		COMPUESTO (27a)	
Distancias de enlace			
Cu(1)-O(21)	1.9355(16)	Cu(1)-O(11)	1.952(4)
Cu(1)-O(23)	1.9356(16)	Cu(1)-O(13)	1.938(4)
Cu(1)-N(12)	1.9950(19)	Cu(1)-N(11)	1.988(5)
Cu(1)-N(11)	2.015(2)	Cu(1)-N(12)	2.015(5)
Cu(1)-O(23) ¹	2.3202(18)	Cu(1)-O(13) ¹	2.269(4)
Cu(1)-Cu(1) ¹	3.0622(8)	Cu(1)-Cu(1) ¹	3.0491(15)
Cu(1)-Cu(2)	12.015(2)	Cu(1)-Cu(2)	10.608(2)
Cu(2)-O(43)	1.9383(16)	Cu(2)-O(21)	1.928(4)
Cu(2)-O(41)	1.9387(16)	Cu(2)-O(23)	1.935(3)
Cu(2)-N(31)	2.0000(19)	Cu(2)-N(31)	1.996(4)
Cu(2)-N(32)	2.011(2)	Cu(2)-O(32)	1.998(5)
Cu(2)-O(43) ²	2.2988(17)	Cu(2)-O(23) ²	2.292(4)
Cu(2)-Cu(2) ²	3.0724(8)	Cu(2)-Cu(2) ²	3.0582(14)
Ángulos de enlace			
O(21)-Cu(1)-O(23)	85.11(7)	O(13)-Cu(1)-O(11)	85.11(17)
O(21)-Cu(1)-N(12)	93.04(7)	O(11)-Cu(1)-N(11)	93.38(19)
O(23)-Cu(1)-N(12)	173.94(7)	O(13)-Cu(1)-N(11)	170.67(18)
O(21)-Cu(1)-N(11)	166.35(8)	O(11)-Cu(1)-N(12)	162.04(19)
O(23)-Cu(1)-N(11)	99.65(7)	O(13)-Cu(1)-N(12)	97.45(18)
N(12)-Cu(1)-N(11)	80.90(8)	N(11)-Cu(1)-N(12)	81.2(2)
O(21)-Cu(1)-O(23) ¹	96.22(7)	O(11)-Cu(1)-O(13) ¹	97.02(16)
O(23)-Cu(1)-O(23) ¹	88.42(7)	O(13)-Cu(1)-O(13) ¹	87.46(17)
N(12)-Cu(1)-O(23) ¹	97.52(7)	N(11)-Cu(1)-O(13) ¹	101.87(17)
N(11)-Cu(1)-O(23) ¹	96.69(7)	N(12)-Cu(1)-O(13) ¹	100.85(17)
Cu(1)-O(23)-Cu(1) ¹	91.58(7)	Cu(1)-O(13)-Cu(1) ¹	92.54(17)
O(43)-Cu(2)-O(41)	85.00(7)	O(21)-Cu(2)-O(23)	85.39(15)
O(43)-Cu(2)-N(31)	173.09(7)	O(23)-Cu(2)-N(31)	169.28(19)
O(41)-Cu(2)-N(31)	92.98(7)	O(21)-Cu(2)-N(31)	93.44(17)
O(43)-Cu(2)-N(32)	99.67(7)	O(23)-Cu(2)-N(32)	96.66(17)
O(41)-Cu(2)-N(32)	167.28(8)	O(21)-Cu(2)-O(32)	162.26(19)
N(31)-Cu(2)-N(32)	80.99(8)	N(31)-Cu(2)-N(32)	81.26(18)
O(43)-Cu(2)-O(43) ²	87.44(7)	O(23)-Cu(2)-O(23) ²	87.71(15)
O(41)-Cu(2)-O(43) ²	94.43(7)	O(21)-Cu(2)-O(23) ²	97.63(16)
N(31)-Cu(2)-O(43) ²	99.32(7)	N(31)-Cu(2)-O(23) ²	103.00(17)
N(32)-Cu(2)-O(43) ²	97.58(7)	N(32)-Cu(2)-O(23) ²	100.06(17)
Cu(2)-O(43)-Cu(2) ²	92.56(7)	Cu(2)-O(23)-Cu(2) ²	92.29(15)
1: -x, -y+2, -z; 2: -x+1, -y+1, -z+1		1: -x+1, -y, -z; 2: -x+1, -y+1, -z+1	

Como se puede apreciar en la Tabla 4.37, las distancias con respecto a los átomos de la posición apical son mayores que las distancias con respecto a los átomos basales,

encontrándose valores similares a los observados para los complejos de glicolato [Cu(GLYO)(bipy)]₂·4H₂O (**2a**), [Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (**3**) y [Cu(GLYO)(phen)]₂·3H₂O (**10a**), descritos anteriormente. Las distancias Cu-N son mayores que las distancias Cu-O del plano base de la pirámide, aunque similares a otras distancias Cu-N basales^[36,82].

Tabla 4.38. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu(LACO)(bipy)]₂·11H₂O (**19**) y [Cu(MANO)(bipy)]₂·8H₂O (**27a**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(19)	O(1)-H(1A)···O(10)	0.76	2.08	2.837(3)	177.9
	O(1)-H(1B)···O(9)	1.14	1.89	2.795(3)	133.1
	O(2)-H(2A)···O(11) ²	0.89	1.84	2.722(3)	170.0
	O(2)-H(2B)···O(1)	0.90	2.07	2.892(3)	152.7
	O(3)-H(3A)···O(5) ³	0.87	1.93	2.772(2)	162.7
	O(3)-H(3B)···O(9)	0.78	2.08	2.819(3)	157.4
	O(4)-H(4A)···O(10)	0.83	2.00	2.806(3)	162.4
	O(4)-H(4B)···O(5) ⁴	0.83	2.00	2.815(3)	166.7
	O(5)-H(5A)···O(23) ⁵	0.93	1.78	2.701(2)	176.2
	O(5)-H(5B)···O(2)	0.90	1.86	2.739(2)	165.4
	O(6)-H(6A)···O(7)	0.92	2.05	2.782(3)	136.2
	O(6)-H(6B)···O(3) ⁶	0.74	2.11	2.802(3)	154.7
	O(7)-H(7A)···O(43) ¹	0.87	1.84	2.698(2)	170.7
	O(7)-H(7B)···O(1)	0.86	1.99	2.802(2)	156.7
	O(8)-H(8A)···O(7)	0.84	1.94	2.777(3)	169.1
	O(8)-H(8B)···O(4)	0.84	1.93	2.759(3)	170.1
	O(9)-H(9A)···O(8) ²	0.85	1.91	2.749(3)	169.0
	O(9)-H(9B)···O(42)	0.87	1.87	2.729(3)	167.7
O(10)-H(10A)···O(22) ⁷	0.92	1.86	2.775(3)	173.0	
O(10)-H(10B)···O(3)	0.86	1.99	2.815(3)	158.5	
O(11)-H(11A)···O(8)	0.94	2.04	2.941(3)	160.9	
O(11)-H(11B)···O(6)	0.83	1.92	2.755(3)	178.7	
1: -x+1, -y+1, -z+1; 2: x+1, y, z; 3: x, y+1, z; 4: x-1, y+1, z; 5: x+1, y-1, z; 6: x, y-1, z; 7: -x+1, -y+2, -z					
(27a)	O(1)-H(1A)···O(6)	1.05	1.86	2.840(10)	154.8
	O(1)-H(1B)···O(7)	1.09	1.78	2.715(13)	141.1
	O(2)-H(2A)···O(22) ²	0.94	2.24	3.063(7)	145.7
	O(2)-H(2A)···O(21) ²	0.94	2.29	3.149(8)	150.4
	O(2)-H(2B)···O(8) ³	0.98	1.95	2.732(15)	134.7
	O(3)-H(3A)···O(12) ⁴	0.90	2.02	2.844(9)	152.3
	O(3)-H(3B)···O(12) ¹	1.05	2.18	2.871(9)	121.5
	O(3)-H(3B)···O(11) ¹	1.05	2.28	3.261(9)	155.2
	O(4)-H(4A)···O(8) ³	0.85	1.74	2.591(19)	177.6
	O(4)-H(4B)···O(6)	0.85	2.05	2.901(12)	179.6
	O(5)-H(5A)···O(4) ⁵	1.03	1.99	2.929(16)	149.7
	O(5)-H(5B)···O(7)	1.09	1.87	2.750(15)	134.6
	O(5)-H(5B)···O(1)	1.09	2.18	2.993(14)	129.1
1: -x+1, -y, -z; 2: -x+1, -y+1, -z+1; 3: x-1, y, z; 4: x+1, y+1, z; 5: x+1, y, z					

La naturaleza de los ligandos α -hidroxicarboxilato y la existencia de las moléculas de agua de cristalización dan lugar a la formación de un gran número de enlaces de hidrógeno en ambos casos (Tabla 4.38), permitiendo la formación de una arquitectura supramolecular. Un aspecto a destacar es la obtención de una red bidimensional, como la que se muestra en la Figura 4.42 para el complejo $[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{bipy})]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**19**), en cuya formación juegan un papel fundamental las moléculas de agua.

Todos los enlaces de hidrógeno detectados en ambos compuestos se establecen entre las moléculas de agua de cristalización, que actúan como dadores, frente a átomos de oxígeno pertenecientes a los ligandos glicolato o bien a otras moléculas de agua. En el complejo $[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{bipy})]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**19**) se establecen varios enlaces de hidrógeno intermoleculares en los que actúan como aceptores los tres tipos de átomos de oxígeno del ligando lactato. En cambio, en los enlaces intermoleculares presentes en el complejo $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**27a**) sólo se comportan como aceptores, además de las moléculas de agua indicadas anteriormente, los átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos carboxilato de los ligandos glicolato.

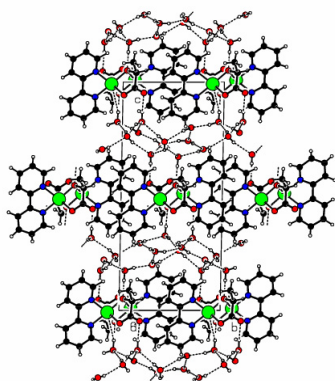


Figura 4.42. Red polimérica 2D de $[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{bipy})]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**19**) en el plano bc

*Estructura de $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**)*

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**) aparece representada en la Figura 4.43, junto con la numeración empleada en la siguiente discusión. Las distancias y ángulos de la esfera de coordinación se recogen en la Tabla 4.39.

La estructura de este compuesto está basada en moléculas de complejo neutro $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]$ y cuatro moléculas de agua de cristalización. El átomo de cobre está enlazado a dos átomos de oxígeno pertenecientes a un ligando mandelato que actúa como

O,O''-bidentado dianiónico y a dos átomos de nitrógeno de un ligando biperidina, conduciendo a una geometría de coordinación plano-cuadrada ligeramente distorsionada. La coordinación de los dos ligandos al centro metálico da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros. El anillo del ligando mandelato se dispone prácticamente perpendicular al plano molecular, observándose un valor de 83.71° para el ángulo diedro.

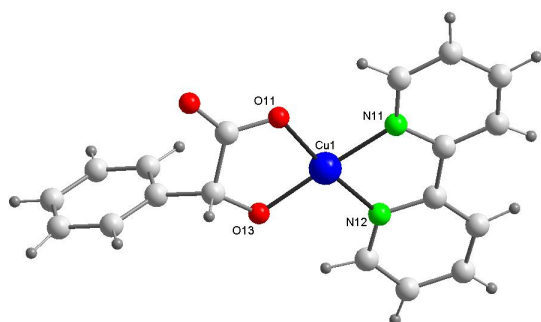


Figura 4.43. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**), moléculas de agua de cristalización omitidas

En la Tabla 4.39 se aprecia que el valor del ángulo quelato correspondiente al ligando mandelato es superior al que origina el ligando biperidina, con valores respectivos de 86.68° y 81.67° . Las distancias Cu-O son más cortas que las distancias Cu-N, encontrándose todas ellas dentro de los valores esperados para este tipo de complejos^[90]. Como se puede observar, la desprotonación del grupo hidroxílico del ligando α -hidroxicarboxilato produce que la distancia de enlace Cu-O_{hidroxilato} sea menor que la distancia Cu-O_{carboxilato}, siendo este comportamiento análogo al que presentan otros complejos descritos anteriormente, entre ellos otros derivados de mandelato como $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**27a**) o $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**).

Tabla 4.39. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-O(13)	1.8899(15)	O(13)-Cu(1)-O(11)	86.68(6)
Cu(1)-O(11)	1.8984(15)	O(13)-Cu(1)-N(12)	99.21(7)
Cu(1)-N(12)	1.9825(17)	O(11)-Cu(1)-N(12)	173.66(7)
Cu(1)-N(11)	1.9885(18)	O(13)-Cu(1)-N(11)	174.53(8)
		O(11)-Cu(1)-N(11)	92.70(7)
		N(12)-Cu(1)-N(11)	81.67(7)

Para estudiar el empaquetamiento cristalino en este complejo, se analizan todas las interacciones intermoleculares presentes. En relación a las interacciones de apilamiento π - π ^[32] detectadas, en la Tabla 4.40 se aprecia que implican a los dos anillos del ligando bipyridina, cada uno de los cuales interactúa con una molécula vecina diferente. Esto provoca la formación de una cadena polimérica en zigzag a lo largo del eje *c*, como se puede observar en la Figura 4.44, siendo el valor de la distancia centroide-centroide ligeramente superior a 3.8 Å. Cada par de anillos apilados se disponen aproximadamente paralelos, con un ángulo diedro interplanar de 2.26°.

Tabla 4.40. Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,°] en [Cu(MANO)(bipy)]·4H₂O (**27b**)

	Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d _⊥ [Cg(I)-P(J)]	d _⊥ [Cg(J)-P(I)]	α	β	γ
(27b)	N(11)-N(12) ¹	3.8245	3.516	3.472	2.26	24.78	23.17
	N(12)-N(11) ²	3.8245	3.472	3.516	2.26	23.17	24.78
1: x, 1/2-y, -1/2+z; 2: x, 1/2-y, 1/2+z							

Por otro lado, la existencia simultánea en el sistema del ligando mandelato, que contiene los grupos carboxilato e hidroxilato, y moléculas de agua de cristalización, da lugar al establecimiento de varios enlaces de hidrógeno (Tabla 4.41). Las moléculas de agua actúan como dadores en todos los enlaces de hidrógeno detectados, tanto intramoleculares como intermoleculares, y se mantienen así fuertemente unidas a la estructura del complejo.

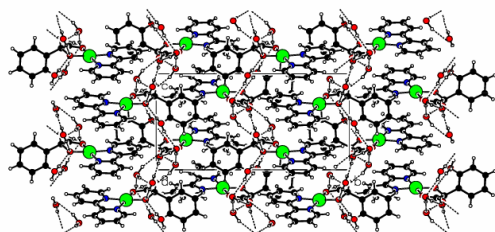


Figura 4.44. Red polimérica 2D en el plano *bc* de [Cu(MANO)(bipy)]·4H₂O (**27b**)

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares detectados, en los que intervienen como aceptores átomos de oxígeno no coordinados de grupos carboxilato, grupos hidroxilato y moléculas de agua de diferentes moléculas vecinas, dan lugar a la formación de una red polimérica bidimensional (Figura 4.45). Las distancias correspondientes a estos enlaces de hidrógeno se encuentran en el intervalo 2.734-2.845 Å.

Figura 4.45. Red polimérica 2D, en el plano ac , de $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**)

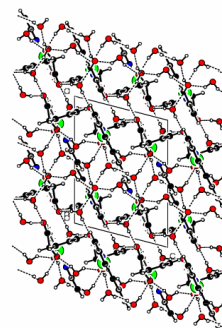


Tabla 4.41. Enlaces de hidrógeno [$\text{\AA},^\circ$] de $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**)

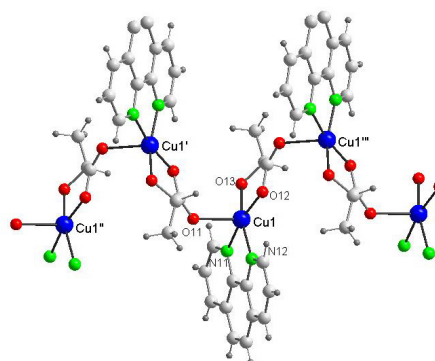
	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
(27b)	O(1)-H(1A)...O(12) ¹	0.77	2.08	2.823(2)	162.3
	O(1)-H(1B)...O(12) ²	0.93	1.94	2.845(3)	161.3
	O(2)-H(2A)...O(13)	0.93	1.92	2.836(2)	166.8
	O(2)-H(2B)...O(2) ²	0.72	2.02	2.734(4)	168.2
	O(3)-H(3A)...O(1)	0.91	1.84	2.750(3)	174.9
	O(3)-H(3B)...O(2)	0.82	1.98	2.738(3)	153.0
	O(4)-H(4A)...O(13) ³	0.91	1.94	2.819(2)	161.9
	O(4)-H(4B)...O(3)	0.92	2.00	2.761(3)	138.9

1: $x-1, y, z$; 2: $-x+1, -y, -z$; 3: $-x+1, -y, -z+1$

*Estructura de $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**)*

La estructura cristalina del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) aparece representada en la Figura 4.46. Las distancias y ángulos interatómicos más significativos se listan en la Tabla 4.42.

Figura 4.46. Estructura cristalina del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**), moléculas de agua de cristalización omitidas



El compuesto $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) está constituido por una cadena polimérica monodimensional en zigzag, y su estructura consiste en especies poliméricas neutras $[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]_n$ y moléculas de agua de cristalización.

Cada átomo de cobre está pentacoordinado por dos átomos de nitrógeno pertenecientes a un ligando bidentado 1,10-fenantrolina, cuya coordinación conduce a la formación de un anillo quelato de cinco miembros, y tres átomos de oxígeno pertenecientes a dos unidades diferentes de ligando lactato dianiónico. Uno de dichos ligandos lactato coordina al catión metálico a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y del oxígeno del grupo hidroxilato, dando lugar a la formación de un segundo anillo quelato de cinco miembros en torno al ion metálico. La coordinación se completa con el átomo de oxígeno no quelatante de un ligando lactato coordinado a un átomo de cobre vecino. Por tanto, el ligando lactato presenta un comportamiento tridentado quelato puente **VIIIb** $\kappa^2\text{O},\text{O}'':\kappa\text{O}'$ con una disposición *syn-anti*. Este modo de coordinación, propio de ligandos α -hidroxicarboxilato dianiónicos, es muy poco habitual, observándose con mucha mayor frecuencia el comportamiento tridentado quelato puente **VIIIa** $\kappa^2\text{O},\text{O}'':\kappa\text{O}'$, en el que el ligando α -hidroxiácido se encuentra monodesprotonado^[15,68,91].

Tabla 4.42. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-O(13)	1.9001(17)	O(13)-Cu(1)-O(12)	85.64(8)
Cu(1)-O(12)	1.9333(19)	O(13)-Cu(1)-N(12)	165.59(9)
Cu(1)-N(12)	2.021(2)	O(12)-Cu(1)-N(12)	93.75(9)
Cu(1)-N(11)	2.025(2)	O(13)-Cu(1)-N(11)	96.37(8)
Cu(1)-O(11)	2.337(2)	O(12)-Cu(1)-N(11)	169.77(10)
Cu(1)-Cu(1) ¹	5.6325(8)	N(12)-Cu(1)-N(11)	81.81(9)
Cu(1)-Cu(1) ²	5.6325(8)	O(13)-Cu(1)-O(11)	106.97(8)
		O(12)-Cu(1)-O(11)	95.19(9)
		N(12)-Cu(1)-O(11)	87.43(8)
		N(11)-Cu(1)-O(11)	93.82(8)

1: -x, y+1/2, -z+1/2; 2: -x, y-1/2, -z+1/2

El poliedro de coordinación resultante es una pirámide de base cuadrada casi perfecta [Parámetro Addison^[47] $\tau = 0.07$], con los cuatro átomos pertenecientes a los dos ligandos quelatantes en la base y el átomo de oxígeno no quelatante en la posición apical. El átomo de cobre se encuentra desviado 0.21 Å con respecto al plano basal, hacia la posición apical. Las distancias Cu-N son mayores que las distancias Cu-O del plano basal

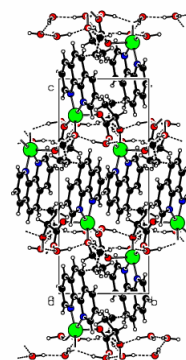
de la pirámide (Tabla 4.42), siendo este comportamiento el habitual para este tipo de complejos^[36,46]. A su vez, todas ellas son significativamente menores que la distancia de enlace al átomo de oxígeno de la posición apical, lo que indica una distorsión por alargamiento de la pirámide cuadrada. Las distancias de enlace observadas para este complejo son muy similares a las encontradas para el monómero de lactato [Cu(LACO)(phen)(H₂O)]·4H₂O (**21a**), descrito anteriormente. Al igual que en dicho compuesto, la desprotonación del grupo hidroxílico del ligando lactato origina que la distancia de enlace Cu-O_{hidroxilato} sea menor que la distancia Cu-O_{carboxilato}, tal como cabría esperar. El grupo carboxilato presenta distancias de enlace C-O diferentes [1.234(3) y 1.273(3) Å], lo que sugiere que el enlace entre el oxígeno no quelatante y el átomo de carbono tiene cierto carácter de doble enlace.

La existencia de interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los anillos del ligando aminoaromático (Tabla 4.43), además del establecimiento de varios enlaces de hidrógeno (Tabla 4.44), provocan la formación de la estructura supramolecular que se describe a continuación.

Tabla 4.43. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{\AA},^\circ$] en $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(22)	N(11)-N(11) ¹	3.8342	3.413	3.413	0.03	27.10	27.10
	N(11)-N(12) ²	3.7249	3.509	3.517	5.05	19.23	19.58
	N(11)-C(14) ¹	3.5739	3.423	3.376	2.44	19.17	16.73
	N(12)-N(11) ²	3.7249	3.517	3.509	5.05	19.58	19.23
	C(14)-N(11) ¹	3.5739	3.376	3.423	2.44	16.73	19.17
	C(14)-C(14) ²	3.6476	3.425	3.425	0.00	20.13	20.13
	1: 1-x, -y, 1-z; 2: 1-x, 1-y, 1-z						

Figura 4.47. Red polimérica 3D, en el plano bc , de $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**)



El comportamiento tridentado quelato puente del ligando lactato en este compuesto provoca la formación de cadenas poliméricas en zigzag a lo largo del eje cristalino *b*. Estas cadenas se unen a cadenas vecinas mediante interacciones de apilamiento entre los ligandos fenantrolina, como se puede observar en la Figura 4.47. En esta interacción de apilamiento se encuentran implicados los tres anillos del ligando aminoaromático, variando las distancias centroide-centroide entre 3.57 y 3.83 Å (Tabla 4.44).

A su vez, las moléculas de agua de cristalización actúan como dadores en diversos enlaces de hidrógeno presentes en el sistema, participando una de ellas en interacciones intramoleculares y las dos restantes en enlaces de hidrógeno intermoleculares. Estos últimos implican como aceptores a los átomos de oxígeno coordinados de los ligandos lactato quelatantes, O(12) y O(13), o a moléculas de agua de cristalización, todos ellos pertenecientes a cadenas poliméricas vecinas. Como consecuencia, también se produce la polimerización del sistema a lo largo del eje *c*, como se puede apreciar en la figura 4.48. Todas las interacciones descritas anteriormente conducen a la obtención de una compleja red polimérica tridimensional.

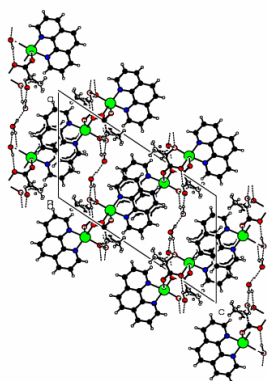


Figura 4.48. Red polimérica 3D de $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) en el plano *ac*

Tabla 4.44. Enlaces de hidrógeno [$\text{\AA},^\circ$] de $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(22)	O(1)-H(10A)...O(12) ¹	0.95	1.97	2.894(3)	163.6
	O(1)-H(10B)...O(13) ²	1.07	1.67	2.714(3)	166.7
	O(2)-H(20A)...O(13)	0.83	1.94	2.754(3)	163.3
	O(2)-H(20B)...O(3)	0.88	1.85	2.731(3)	175.6
	O(3)-H(30A)...O(1) ³	0.90	1.85	2.738(3)	167.8
	O(3)-H(30B)...O(2) ³	0.94	1.82	2.744(4)	165.6
1: <i>x</i> , <i>y</i> +1, <i>z</i> ; 2: - <i>x</i> , <i>y</i> +3/2, - <i>z</i> +1/2; 3: - <i>x</i> +1, <i>y</i> -1/2, - <i>z</i> +1/2					

Estructuras de $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{NN})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (7) y (13)

En la discusión estructural de los compuestos $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (7) y $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (13)^[92] que se desarrolla a continuación, se empleará la numeración mostrada en la Figura 4.49, donde aparece representada la estructura molecular del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (7). Las distancias y ángulos de enlace más relevantes para ambos compuestos se recogen en la Tabla 4.45.

Las estructuras de los dos compuestos están constituidas por tetrámeros cíclicos neutros similares, con iones cobre(II) cristalográficamente equivalentes dentro del tetrámero.

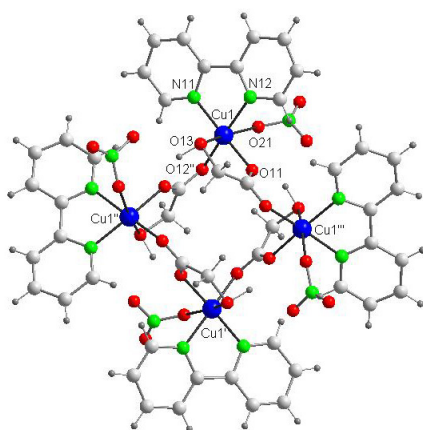


Figura 4.49. Estructura molecular de $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (7), moléculas de agua de cristalización omitidas

En ambos compuestos, cada átomo de cobre está unido a un ligando aminoaromático bidentado quelatante y a cuatro átomos de oxígeno, uno de los cuales pertenece a un ligando nitrato monodentado y los tres restantes a dos unidades diferentes de ligando glicolato monoaniónico. El primero de estos ligandos glicolato coordina al catión metálico a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y del oxígeno del grupo hidroxílico, dando lugar a la formación de un segundo anillo quelato de cinco miembros en torno al ion metálico. La otra unidad de ligando glicolato, que actúa como ligando bidentado de un átomo de cobre vecino, coordina al ion metálico a través del átomo de oxígeno carboxílico no quelatante. Así pues, en estos complejos el ligando glicolato presenta un comportamiento tridentado quelato puente **VIIIa** $\kappa^2\text{O},\text{O}'':\kappa\text{O}'$ con una disposición *syn-anti*.

Tabla 4.45. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) y $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**)

COMPUESTO	(7)	(13)
Distancias de enlace		
Cu(1)-O(11)	1.952(3)	1.955(6)
Cu(1)-O(12) ¹	1.968(3)	1.973(6)
Cu(1)-N(11)	1.992(4)	2.002(6)
Cu(1)-N(12)	2.006(5)	2.028(7)
Cu(1)-O(13)	2.436(4)	2.345(6)
Cu(1)-O(21)	2.434(13)	2.780(9)
Cu(1)-Cu(1) ¹	5.0286(10)	5.0076(16)
Cu(1)-Cu(1) ²	5.0286(10)	5.0076(16)
Ángulos de enlace		
O(11)-Cu(1)-O(12) ¹	90.64(15)	91.5(3)
O(11)-Cu(1)-N(11)	171.76(17)	174.4(3)
O(12) ¹ -Cu(1)-N(11)	95.61(19)	92.8(3)
O(11)-Cu(1)-N(12)	93.6(2)	94.6(3)
O(12) ¹ -Cu(1)-N(12)	167.26(17)	162.1(3)
N(11)-Cu(1)-N(12)	81.4(2)	82.4(3)
O(11)-Cu(1)-O(13)	74.81(13)	76.9(2)
O(12) ¹ -Cu(1)-O(13)	106.13(13)	106.6(2)
N(11)-Cu(1)-O(13)	98.22(15)	98.4(2)
N(12)-Cu(1)-O(13)	86.59(16)	91.2(2)
O(11)-Cu(1)-O(21)	96.2(3)	80.1(3)
O(12) ¹ -Cu(1)-O(21)	82.2(3)	83.8(2)
N(11)-Cu(1)-O(21)	90.0(3)	104.0(3)
N(12)-Cu(1)-O(21)	85.4(3)	80.7(3)
O(13)-Cu(1)-O(21)	167.6(2)	154.9(2)
	1: -x-1/4, y+1/4, -z-1/4;	1: x, -y, -z+1;
	2: x-1/4, -y-1/4, -z-1/4	2: -x, y, -z+1

El átomo de cobre se encuentra fuertemente coordinado por el correspondiente ligando aminoaromático y por los dos oxígenos carboxílicos, siendo las distancias de enlace Cu-N ligeramente más largas que las distancias Cu-O, y encontrándose dichos valores en el intervalo normal observado para este tipo de complejos^[24,30]. Sin embargo, también hay que considerar la interacción existente entre el centro metálico y los dos átomos de oxígeno restantes, a pesar de que estas distancias de enlace son mucho más largas que las anteriores. Así, en el compuesto con bipyridina, (**7**), ambas interacciones son significativas [Cu(1)-O(13) = 2.436(4) Å y Cu(1)-O(21) = 2.434(13) Å], por lo que podría considerarse una esfera de coordinación del tipo 4+2 en torno al ion metálico central^[17]. En el caso del compuesto con fenantrolina, (**13**), la interacción con el átomo de oxígeno hidroxílico es importante [Cu(1)-O(13) = 2.345(6) Å], y muy superior a la interacción con respecto al oxígeno del ligando nitrato [Cu(1)-O(21) = 2.780(9) Å]. No obstante, esta última interacción es también bastante significativa, teniendo en cuenta que la distancia Cu-O es larga pero inferior a la suma de los radios de Van der Waals, por lo

que se podría decir que contribuye a una esfera de coordinación del tipo 4+1+1, similar a la descrita para otros complejos^[17,72,73]. Las distancias de enlace C-O_{carboxilato} encontradas para ambos compuestos [C(1)-O(11) = 1.249(6) Å, C(1)-O(12) = 1.257(5) Å en (7) y C(1)-O(11) = 1.245(9) Å, C(1)-O(12) = 1.270(9) Å en (13)] confirman la existencia de una importante delocalización electrónica en el grupo carboxilato, como consecuencia del compartamiento puente del grupo carboxilato.

En el compuesto {[Cu(HGLYO)(NO₃)(phen)]·H₂O}₄ (13), los cinco átomos más fuertemente coordinados al centro metálico forman una pirámide de base cuadrada [Parámetro Addison^[47] $\tau = 0.21$], con el átomo de oxígeno hidroxílico ocupando la posición apical y elevándose el átomo de cobre con respecto al plano basal de coordinación 0.11 Å. El átomo de oxígeno del ligando nitrato, O(21), se sitúa aproximadamente en *trans* al átomo de oxígeno hidroxílico. Las distancias metal-metal más cortas, entre átomos de cobre adyacentes, presentan valores de aproximadamente 5.01 Å.

En el compuesto {[Cu(HGLYO)(NO₃)(bipy)]·H₂O}₄ (7) podría considerarse un poliedro de coordinación octaédrico muy alargado, como consecuencia del efecto Jahn-Teller, con los cuatro átomos fuertemente coordinados al centro metálico ocupando las posiciones ecuatoriales y los dos átomos de oxígeno débilmente coordinados en las posiciones apicales. Así pues, ocupando el plano ecuatorial se encontrarían los dos átomos de nitrógeno y los dos átomos de oxígeno de los grupos carboxilato, mutuamente en *cis*, mientras que en las posiciones apicales estarían el oxígeno hidroxílico del ligando glicolato quelatante y el átomo de oxígeno del ligando nitrato monodentado. Los valores encontrados para los ángulos de enlace del entorno de coordinación del metal también muestran importantes desviaciones con respecto a la geometría octaédrica ideal. Las principales desviaciones se observan en los ángulos quelato, O(11)-Cu(1)-O(13) = 74.81(13)° y N(11)-Cu(1)-N(12) = 81.4(2)°, y en los ángulos *trans*, con valores inferiores a los 180° que corresponderían a la geometría octaédrica ideal. Las distancias metal-metal más cortas observadas son de 5.03 Å, prácticamente idénticas a las del complejo con fenantrolina.

La naturaleza del ligando glicolato, además de la existencia del ligando nitrato y de moléculas de agua de cristalización, permite la formación de una arquitectura molecular mediante enlaces de hidrógeno en ambos casos (Tabla 4.46).

Tabla 4.46. Enlaces de hidrógeno [$\text{\AA},^\circ$] de $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) y $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(7)	O(13)-H(13A)...O(22) ¹	1.01	2.05	2.711(12)	120.8
	O(13)-H(13A)...O(21) ¹	1.01	2.12	3.020(17)	147.4
	O(13)-H(13A)...O(11) ¹	1.01	2.15	2.905(5)	129.8
	O(1)-H(1A)...O(1) ²	0.65	2.12	2.753(5)	168.6
	O(1)-H(1B)...O(22)	0.86	2.00	2.787(13)	150.6
	O(1)-H(1B)...O(23)	0.86	2.12	2.948(18)	159.9
	1: -x-1/4, y+1/4, -z-1/4; 2: -x-3/4, y+1/4, z+1/4				
(13)	O(13)-H(13A)...O(22) ¹	1.02	2.18	2.893(10)	125.4
	O(13)-H(13A)...O(11) ¹	1.02	2.20	2.888(8)	123.1
	O(13)-H(13A)...O(21) ¹	1.02	2.32	3.213(11)	146.4
	O(13)-H(13A)...N(2) ¹	1.02	2.62	3.460(9)	140.0
	O(1)-H(1A)...O(23) ²	0.83	2.56	3.009(19)	115.0
1: x, -y, -z+1; 2: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2					

En ambos compuestos el empaquetamiento cristalino provoca la organización de las moléculas en una red tridimensional, en cuya estabilización participan diversos enlaces de hidrógeno en los que actúan como dadores los grupos hidroxílicos y como aceptores el oxígeno quelatante del grupo carboxilato o bien distintos átomos pertenecientes al ligando nitrato (Tabla 4.46). De esta forma, se generan canales que crecen a lo largo del eje *c* en el cristal y en cuyo interior se encuentran las moléculas de agua, como se puede observar en las Figuras 4.50 y 4.51.

Figura 4.50. Canales a lo largo del eje *c* con las moléculas de agua en su interior en $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**)

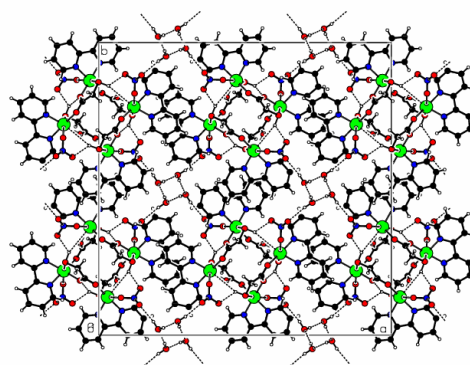
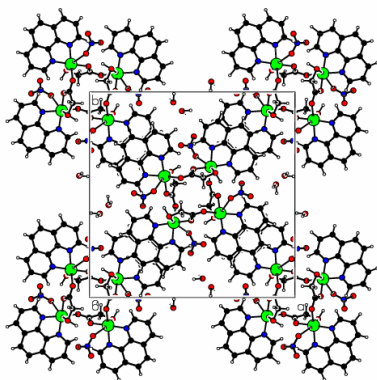


Figura 4.51. Canales a lo largo del eje *c* con las moléculas de agua en su interior en $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**)

No obstante, la estabilización del empaquetamiento cristalino se debe principalmente a la existencia de interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los correspondientes ligandos aminoaromáticos de tetrámeros equivalentes a lo largo del eje *c*. Mientras en el compuesto con bipyridina sólo está implicado un anillo en la interacción de apilamiento, observándose distancias entre centroides de 3.54 Å, en el compuesto con fenantrolina se apilan los tres anillos, siendo la distancia centroide-centroide más corta de 3.63 Å (Tabla 4.47). Así pues, ambas distancias se sitúan próximas a la distancia entre capas del grafito^[92,93], que se toma como referencia y cuyo valor es de 3.35 Å.

Tabla 4.47. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{\AA},^\circ$] en $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) y $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(7)	N(11)-N(11) ¹	3.5430	3.371	3.371	0.00	17.93	17.93
	1: -x, -y, 1-z						
(13)	N(12)-C(14) ¹	3.7332	3.333	3.355	0.98	26.02	26.78
	N(11)-C(14) ²	3.6885	3.313	3.374	2.25	23.83	26.07
	C(14)-N(12) ²	3.7332	3.355	3.333	0.98	26.78	26.02
	C(14)-N(11) ¹	3.6885	3.374	3.313	2.25	26.07	23.83
	C(14)-C(14) ²	3.6278	3.345	3.344	0.24	22.81	22.76
	C(14)-C(14) ¹	3.6278	3.344	3.345	0.24	22.76	22.81
1: 1/2-x, 1/2-y, 1/2+z; 2: 1/2-x, 1/2-y, -1/2+z							

*Estructuras de $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{NN})]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**20**) y (**24**)*

Las Figuras 4.52 y 4.53 muestran la estructura molecular de los complejos $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**) y $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_4$ (**24**). Las distancias y ángulos de la esfera de coordinación se recogen en la Tabla 4.48.

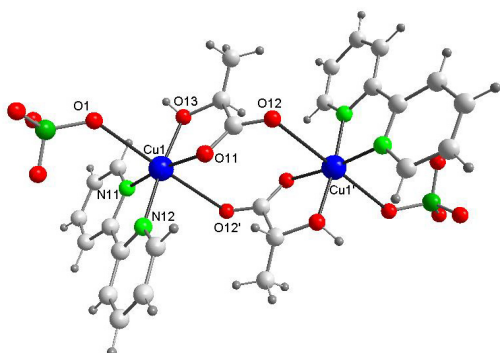
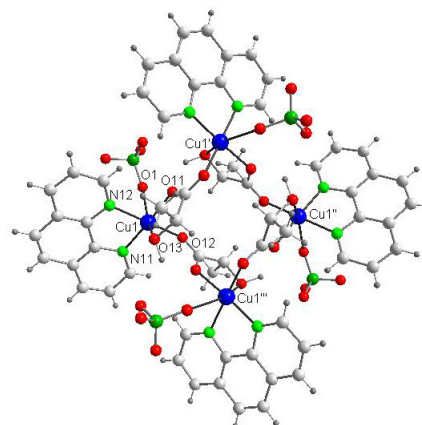


Figura 4.52. Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**), moléculas de agua de cristalización omitidas

La estructura de los compuestos $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{NN})]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**20**) y (**24**) está formada por dímeros complejos neutros $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_2$ y agua de cristalización en el caso del complejo (**20**), y por tetrámeros complejos neutros $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_4$ en (**24**). El ligando lactato presenta un comportamiento tridentado quelato puente **VIIIa** $\kappa^2\text{O},\text{O}'':\kappa\text{O}'$ con una disposición *syn-anti*, idéntico al observado para el ligando glicolato en los complejos $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{NN})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) y (**13**), descritos anteriormente.

Figura 4.53. Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_4$ (**24**)



La unión del ligando α -hidroxicarboxilato a cada centro metálico, a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y del oxígeno hidroxílico, da lugar a la formación de un anillo quelato de cinco miembros. Además, cada átomo de cobre se encuentra coordinado por dos átomos de nitrógeno pertenecientes a un ligando aminoaromático bidentado quelatante, un átomo de oxígeno carboxílico no quelatante correspondiente a un ligando lactato coordinado a un ion vecino y un átomo de oxígeno de un ligando perclorato monodentado. Por tanto, los átomos de cobre se encuentran conectados a través de los grupos carboxilato puente de las unidades lactato quelatantes.

En el compuesto $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**), los cuatro átomos dadores de los ligandos bipyridina y lactato quelatantes forman un plano de coordinación en torno al cobre, mientras que el átomo de oxígeno del ligando perclorato y el oxígeno carboxílico no quelatante se sitúan en las posiciones axiales a una distancia bastante larga [$\text{Cu}(1)-\text{O}(1) = 2.511(5) \text{ \AA}$ y $\text{Cu}(1)-\text{O}(12)^1 = 2.864(5) \text{ \AA}$; 1: $-x+1, -y, -z+1$] (Tabla 4.48). Estas distancias tan largas indican el carácter débil de dichos enlaces, especialmente con el átomo de oxígeno carboxílico. Aunque la distancia al centro metálico de este último coincide prácticamente con la suma de los radios de Van der Waals podría considerarse,

sin embargo, que ambos átomos dadores contribuyen a una esfera de coordinación octaédrica alargada distorsionada tipo 4+2^[17]. Las distancias de enlace C-O_{carboxilato} [C(1)-O(11) = 1.250(7) Å y C(1)-O(12) = 1.239(7) Å] son bastante similares, indicando la existencia de una importante delocalización electrónica en el grupo carboxilato, como consecuencia del comportamiento puente de este grupo.

Tabla 4.48. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(HLACO)(ClO₄)(bipy)]₂·4H₂O (**20**) y [Cu(HLACO)(ClO₄)(phen)]₄ (**24**)

COMPUESTO	(20)	(24)
Distancias de enlace		
Cu(1)-O(11)	1.920(4)	1.972(4)
Cu(1)-O(13)	1.954(4)	2.304(3)
Cu(1)-N(11)	1.954(4)	2.004(4)
Cu(1)-N(12)	1.977(5)	2.021(4)
Cu(1)-O(1)	2.511(5)	2.567(5)
Cu(1)-O(12) ¹ /O(12)	2.864(5)	1.986(3)
Cu(1)-Cu(1) ¹	5.3474(15)	5.0879(9)
Cu(1)-Cu(1) ²	-	5.0879(9)
Ángulos de enlace		
O(11)-Cu(1)-O(13)	82.65(16)	76.46(13)
O(11)-Cu(1)-N(11)	171.6(2)	177.04(16)
O(13)-Cu(1)-N(11)	99.89(18)	104.01(15)
O(11)-Cu(1)-N(12)	94.10(18)	94.96(17)
O(13)-Cu(1)-N(12)	174.25(18)	87.12(15)
N(11)-Cu(1)-N(12)	82.7(2)	82.17(17)
O(11)-Cu(1)-O(1)	101.34(18)	83.79(19)
O(13)-Cu(1)-O(1)	85.80(18)	156.43(17)
N(11)-Cu(1)-O(1)	86.89(18)	90.16(17)
N(12)-Cu(1)-O(1)	99.53(19)	81.85(19)
O(11)-Cu(1)-O(12) ¹ /O(12)	86.95(16)	89.46(14)
O(13)-Cu(1)-O(12) ¹ /O(12)	87.25(16)	102.24(13)
N(11)-Cu(1)-O(12) ¹ /O(12)	85.17(16)	93.28(16)
N(12)-Cu(1)-O(12) ¹ /O(12)	87.84(17)	170.38(16)
O(1)-Cu(1)-O(12) ¹ /O(12)	168.40(16)	90.16(17)
	1: -x+1, -y, -z+1	1: x, -y, -z+1; 2: -x, y, -z+1

En principio, el poliedro de coordinación en torno al centro metálico en [Cu(HLACO)(ClO₄)(phen)]₄ (**24**) se podría describir como una pirámide de base cuadrada [Parámetro Addison^[47] $\tau = 0.11$], con el átomo de oxígeno hidroxílico ocupando la posición apical y siendo esta distancia Cu-O [2.304(3) Å] significativamente más larga que las distancias Cu-O_{basal} [1.972(4) y 1.986(3) Å] (Tabla 4.48). Sin embargo, también hay que considerar la interacción existente con el átomo dador del ligando perclorato, que se sitúa a una distancia especialmente larga [Cu(1)-O(1) = 2.567(5) Å], indicando así el carácter débil de dicho enlace. Teniendo en cuenta que dicha distancia es larga pero

inferior a la suma de los radios de Van der Waals (2.9 Å), la esfera de coordinación en torno al cobre se puede describir, al igual que en otros compuestos descritos anteriormente, como un octaedro alargado del tipo 4+1+1^[17]. Las distancias de enlace C-O_{carboxilato} encontradas [C(1)-O(11) = 1.253(5) Å y C(1)-O(12) = 1.244(4) Å] son bastante similares, indicando nuevamente la existencia de una importante delocalización electrónica en el grupo carboxilato.

Las distancias Cu-N son, en ambos casos, similares a las encontradas para otros complejos de cobre(II) con los ligandos 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina presentes en la bibliografía^[94-96].

Los valores de los ángulos quelato correspondientes al ligando aminoaromático y al ligando α -hidroxicarboxilato son prácticamente idénticos en el complejo dinuclear [N(11)-Cu(1)-N(12) = 82.7(2)° y O(11)-Cu(1)-O(13) = 82.65(16)°]. Estos valores son muy similares al ángulo quelato debido al ligando aminoaromático en el tetrámero, que a su vez es algo superior que el que corresponde al ligando lactato en dicho complejo [N(11)-Cu(1)-N(12) = 82.17(17)° y O(11)-Cu(1)-O(13) = 76.46(13)°].

Tabla 4.49. Enlaces de hidrógeno [Å,°] de [Cu(HLACO)(ClO₄)(bipy)]₂·4H₂O (**20**) y [Cu(HLACO)(ClO₄)(phen)]₄ (**24**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(20)	O(13)-H(13A)...O(5)	0.91	1.66	2.544(6)	161.5
	O(5)-H(5A)...O(6)	0.89	1.92	2.765(8)	158.6
	O(5)-H(5B)...O(12) ¹	0.85	1.95	2.802(7)	179.7
	O(6)-H(6A)...O(2)	1.01	2.42	3.158(16)	129.4
	O(6)-H(6B)...O(12) ²	0.80	2.17	2.876(7)	146.5
	1: x, -y+1/2, z-1/2; 2: -x+1, -y+1, -z+1				
(24)	O(13)-H(13B)...O(4) ¹	0.97	3.32	3.95(2)	124.5
	O(13)-H(13B)...O(12) ¹	0.97	3.60	4.062(5)	112.1
	O(13)-H(13B)...O(1) ¹	0.97	2.62	3.517(8)	154.6
	1: -x, y, -z+1				

El establecimiento de varios enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(HLACO)(ClO₄)(bipy)]₂·4H₂O (**20**) (Tabla 4.49), debido a la existencia simultánea de ligando lactato y moléculas de agua de cristalización, provoca la formación de una estructura supramolecular. Los dímeros se unen entre sí mediante enlaces de hidrogeno, en los que intervienen moléculas de agua de cristalización y los átomos de oxígeno carboxílicos no quelatantes de moléculas vecinas [O...O 2.802(7) y 2.876(7) Å], formándose una cadena polímera a lo largo del eje cristalino *c*, tal como se aprecia en la

Figura 4.54. Los enlaces de hidrógeno más cortos detectados en el sistema son intramoleculares, el primero de ellos entre el grupo hidroxílico y una molécula de agua de cristalización como aceptor y el segundo entre esta última molécula como dador y otra molécula de agua como aceptor [$O\cdots O$ 2.544(6) y 2.765(8) Å].

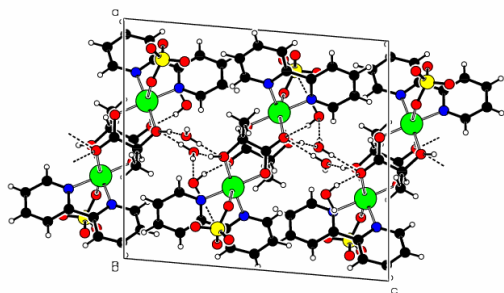
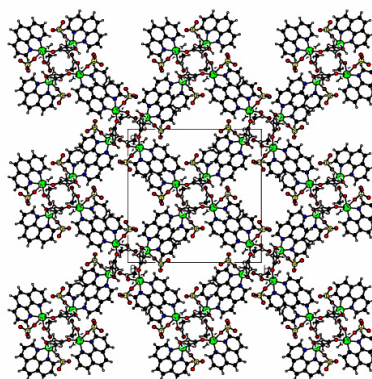


Figura 4.54. Polimerización a lo largo del eje c en $[Cu(HLACO)(ClO_4)(bipy)]_2 \cdot 4H_2O$ (**20**)

El empaquetamiento cristalino en el compuesto $[Cu(HLACO)(ClO_4)(phen)]_4$ (**24**) no es consecuencia del establecimiento de enlaces de hidrógeno, ya que los tres enlaces de hidrógeno intermoleculares detectados son de carácter débil (Tabla 4.49). En este compuesto, las interacciones responsables del empaquetamiento molecular son las interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre anillos de los ligandos 1,10-fenantrolina de tetrámeros equivalentes a lo largo del eje c , dando lugar a la red polimérica tridimensional que aparece representada en la Figura 4.55.

Figura 4.55. Red polimérica 3D de $[Cu(HLACO)(ClO_4)(phen)]_4$ (**24**)



Los parámetros correspondientes a la interacción de apilamiento se recogen en la Tabla 4.50, pudiéndose observar que se encuentran implicados los tres anillos del ligando nitrogenado, con distancias centroide-centroide de 3.7887 y 3.9036 Å. Los valores del ángulo diedro interplanar en ningún caso son superiores a 2.05°, indicando que los anillos

se disponen prácticamente paralelos, mientras que los valores encontrados para los ángulos β y γ , comprendidos entre 20-25°, revelan un ligero desplazamiento de los anillos apilados.

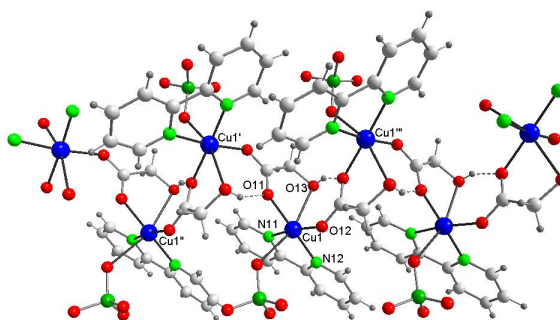
Tabla 4.50. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{Å},^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_4$ (**24**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(24)	N(11)-C(14) ¹	3.7887	3.502	3.550	2.05	20.43	22.43
	N(12)-C(14) ²	3.9036	3.583	3.538	1.67	24.99	23.39
	C(14)-N(11) ²	3.7887	3.550	3.502	2.05	22.43	20.43
	C(14)-N(12) ¹	3.9036	3.538	3.583	1.67	23.39	24.99
1: 1/2-x, 1/2-y, 1/2+z; 2: 1/2-x, 1/2-y, -1/2+z							

Estructuras de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{NN})]_n$ (**8**) y (**14**)

En las Figuras 4.56 y 4.57 se muestran las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**), indicándose además la numeración empleada en la siguiente discusión. Las distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación se listan en la Tabla 4.51.

Figura 4.56. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**)



La estructura de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**) consiste en una cadena polimérica monodimensional en zigzag. En ambos compuestos, cada átomo de cobre está unido a un ligando aminoaromático bidentado quelatante, a un ligando glicolato quelatante a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y del oxígeno hidroxílico, al oxígeno carboxílico no quelatante de un ligando glicolato coordinado a un átomo de cobre vecino y a un átomo de oxígeno perteneciente a un ligando perclorato monodentado. La coordinación de los dos ligandos quelatantes al

centro metálico da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros. El ligando glicolato presenta en estos compuestos un comportamiento tridentado quelato puente **VIIIa** $\kappa^2O_2O''':\kappa O'$ con una disposición *syn-anti*, idéntico al que presenta el correspondiente ligando α -hidroxicarboxilato en otros complejos polinucleares descritos anteriormente, como en los derivados de glicolato $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(bipy)] \cdot H_2O\}_4$ (**7**) y $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(phen)] \cdot H_2O\}_4$ (**13**), o en los derivados del ácido láctico $[Cu(HLACO)(ClO_4)(bipy)]_2 \cdot 4H_2O$ (**20**) y $[Cu(HLACO)(ClO_4)(phen)]_4$ (**24**), así como en diversos compuestos presentes en la bibliografía^[67,68,91].

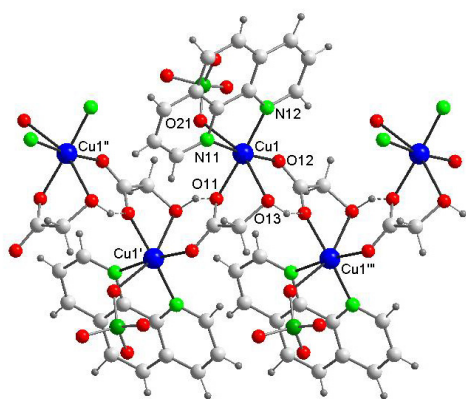


Figura 4.57. Estructura cristalina de $[Cu(HGLYO)(ClO_4)(phen)]_n$ (**14**)

La esfera de coordinación en ambos complejos presenta una geometría octaédrica distorsionada. La desviación más importante aparece reflejada en el valor del ángulo *trans* $O_{hidroxilico}-Cu-O_{perclorato}$, presentando los dos compuestos valores en torno a 160° (Tabla 4.51). La distorsión con respecto al octaedro perfecto también se refleja en los ángulos quelato del ligando glicolato [$74.54(6)^\circ$ en (**8**) y $74.37(13)^\circ$ en (**14**)], y del correspondiente ligando aminoaromático [$81.90(8)^\circ$ en (**8**) y $82.87(16)^\circ$ en (**14**)].

La distorsión Jahn-Teller se refleja en los dos compuestos en cuatro distancias cortas Cu-N y Cu- $O_{carboxilato}$ y dos distancias largas Cu- $O_{hidroxilico}$ y Cu- $O_{perclorato}$, conduciendo a una geometría de coordinación tipo 4+2 idéntica a la observada en el complejo tetranuclear $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(bipy)] \cdot H_2O\}_4$ (**7**) descrito anteriormente. Las distancias Cu-N varían desde 1.9726(18) hasta 2.0074(19) Å y se encuentran en el intervalo normal para complejos de cobre(II) con ligandos N,N-quelatantes^[24,30,78,97]. Las distancias entre los átomos de cobre son, respectivamente, 5.2472(7) y 5.1956(10) Å en $[Cu(HGLYO)(ClO_4)(bipy)]_n$ (**8**) y $[Cu(HGLYO)(ClO_4)(phen)]_n$ (**14**).

Tabla 4.51. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(HGLYO)(ClO₄)(bipy)]_n (**8**) y [Cu(HGLYO)(ClO₄)(phen)]_n (**14**)

COMPUESTO	(8)	(14)
Distancias de enlace		
Cu(1)-O(12)	1.9887(16)	1.977(3)
Cu(1)-O(11)	1.9793(15)	1.985(3)
Cu(1)-N(12)	1.9726(18)	1.989(4)
Cu(1)-N(11)	2.0074(19)	2.023(4)
Cu(1)-O(13)	2.4453(16)	2.449(4)
Cu(1)-O(21)	2.4640(19)	2.480(5)
Cu(1)-Cu(1) ¹	5.2472(7)	5.1956(10)
Cu(1)-Cu(1) ²	-	5.1956(10)
Ángulos de enlace		
O(12)-Cu(1)-O(11)	91.34(7)	91.76(14)
O(12)-Cu(1)-N(12)	92.38(7)	91.90(16)
O(11)-Cu(1)-N(12)	176.06(7)	176.24(16)
O(12)-Cu(1)-N(11)	173.82(7)	173.30(14)
O(11)-Cu(1)-N(11)	94.43(7)	93.41(15)
N(12)-Cu(1)-N(11)	81.90(8)	82.87(16)
O(12)-Cu(1)-O(13)	93.77(6)	95.33(13)
O(11)-Cu(1)-O(13)	74.54(6)	74.37(13)
N(12)-Cu(1)-O(13)	103.91(6)	106.14(13)
N(11)-Cu(1)-O(13)	89.88(6)	90.16(13)
O(12)-Cu(1)-O(21)	90.38(7)	92.55(17)
O(11)-Cu(1)-O(21)	86.55(6)	87.18(15)
N(12)-Cu(1)-O(21)	94.71(7)	91.80(15)
N(11)-Cu(1)-O(21)	87.79(7)	83.46(18)
O(13)-Cu(1)-O(21)	160.71(6)	160.10(13)
	1: x+1/2, -y+1/2, -z	1: x-1/2, -y+1/2, -z; 2: x+1/2, -y+1/2, -z

Las estructuras supramoleculares de ambos compuestos son muy similares entre sí. El comportamiento tridentado quelato puente del ligando glicolato provoca la formación de cadenas poliméricas en zigzag, estableciéndose un enlace de hidrógeno entre el grupo hidroxílico como dador y el oxígeno carboxílico coordinado perteneciente a la siguiente molécula de la cadena como aceptor, con distancias O...O de 2.7 Å (Tabla 4.52).

Tabla 4.52. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu(HGLYO)(ClO₄)(bipy)]_n (**8**) y [Cu(HGLYO)(ClO₄)(phen)]_n (**14**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(8)	O(13)-H(13A)...O(11) ¹	0.78	2.00	2.700(2)	149.0
	1: x-1/2, -y+1/2, -z				
(14)	O(13)-H(13A)...O(11) ¹	1.04	1.80	2.707(5)	143.3
	1: x+1/2, -y+1/2, -z				

Las cadenas en zigzag se unen a cadenas vecinas mediante interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los ligandos aminoaromáticos, como se puede observar en la Figura 4.58 para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**), generando una compleja red polimérica tridimensional. Los parámetros correspondientes a la interacción de apilamiento se recogen en la Tabla 4.53, encontrándose distancias entre centroides en torno a 3.7 Å en el complejo con 2,2'-bipiridina, en el que los dos anillos de dicho ligando se encuentran implicados en la interacción de apilamiento, y algo superiores en el complejo con 1,10-fenantrolina, en el que se apilan únicamente dos anillos del ligando aminoaromático.

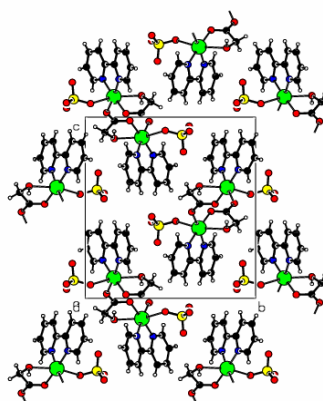


Figura 4.58. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**)

Tabla 4.53. Parámetros de las interacciones de apilamiento [\AA , $^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(8)	N(11)-N(12) ¹	3.6902	3.464	3.323	6.01	25.79	20.17
	N(12)-N(11) ²	3.6902	3.323	3.464	6.01	20.17	25.79
	1: 1+x, y, z; 2: -1+x, y, z						
(14)	N(11)-N(12) ¹	3.7685	3.431	3.331	4.95	27.89	24.43
	N(12)-N(11) ²	3.7685	3.331	3.431	4.95	24.43	27.89
	1: -1+x, y, z; 2: 1+x, y, z						

*Estructuras de $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{1-x}(\text{ox})_x(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) y (**5**)*

En la siguiente discusión estructural de los compuestos de cobre(II) $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) y $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) se utilizará la numeración mostrada en la Figura 4.59, donde aparece la estructura cristalina de $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**). Las distancias y ángulos más relevantes se recogen en la Tabla 4.54.

Las estructuras de los compuestos $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) y $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) son isotípicas a la del complejo con oxalato $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[98] y consisten en cadenas lineales $[\text{Cu}(\text{GLYO})_{1-x}(\text{ox})_x(\text{bipy})]_n$ y agua de cristalización.

Las cadenas se pueden considerar compuestas por dímeros del tipo $[\text{Cu}(\text{carboxilato})(\text{bipy})]_2$, representando por carboxilato un dianión glicolato u oxalato, que se mantienen unidos mediante anillos $\text{Cu}_2(\text{OCO})_2$. Cada átomo de cobre se une al otro centro metálico de su propio dímero a través de dos puentes simples de oxígeno, y a un átomo de cobre del dímero vecino mediante dos puentes OCO formados por un grupo carboxilato perteneciente a cada uno de los dímeros. De esta forma, cada ligando dianiónico se comporta como tridentado quelato dipuente $\text{X } \kappa^2\text{O}, \text{O}'' : \kappa\text{O}' : \kappa\text{O}''$, actuando como agente quelatante del átomo de cobre de su propio monómero y como puente asimétrico entre los dos átomos de cobre del correspondiente dímero, los cuales une a su vez con un átomo de cobre de un dímero vecino.

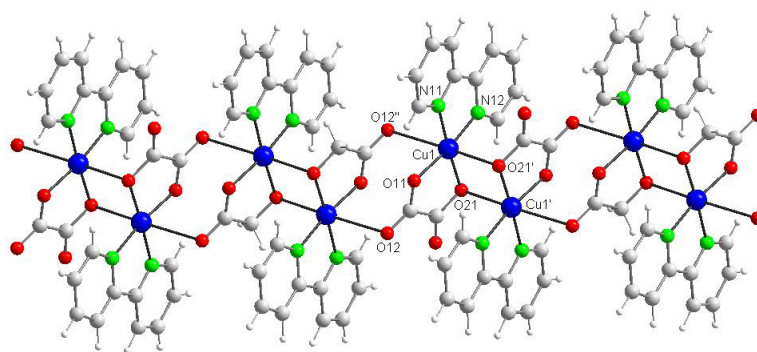


Figura 4.59. Estructura cristalina de $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**), moléculas de agua de cristalización omitidas

Cada uno de los monómeros consiste en una unidad CuN_2O_2 plano-cuadrada distorsionada, correspondiendo los dos átomos de oxígeno a los átomos quelatantes de un dianión glicolato u oxalato.

El átomo de cobre se encuentra desviado con respecto al plano medio molecular, siendo el valor de dicha desviación 0.047(1) y 0.031(1) Å en (**4**) y (**5**), respectivamente. Los valores del ángulo diedro entre el plano CuN_2O_2 y el plano de los ligandos bipyridina y carboxilato son 6.7(1)° y 13.2(2)° en $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**), y

6.2(1)° y 12.4(2)° en $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**). Las máximas desviaciones con respecto a la geometría ideal se encuentran para ambos compuestos en los ángulos en torno al ion metálico, con valores comprendidos entre 81.5(1)° y 97.1(1)° frente a los 90° ideales y valores entre 171.6(1)° y 176.8(1)° para los ángulos *trans* frente a los 180° correspondientes a la geometría regular (Tabla 4.54).

Tabla 4.54. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) y $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**)

COMPUESTO	(4)	(5)
Distancias de enlace		
Cu(1)-O(21)	1.923(2)	1.921(2)
Cu(1)-O(11)	1.939(2)	1.932(2)
Cu(1)-N(11)	1.982(3)	1.973(3)
Cu(1)-N(12)	1.992(3)	1.986(2)
Cu(1)-O(21) ¹	2.562(3)	2.646(3)
Cu(1)-O(12) ²	2.837(3)	2.817(3)
Cu(1)-Cu(1) ¹	3.2416(11)	3.3216(8)
Cu(1)-Cu(1) ²	5.2647(11)	5.2086(8)
Ángulos de enlace		
O(21)-Cu(1)-O(11)	85.09(10)	84.65(9)
O(21)-Cu(1)-N(11)	176.83(11)	176.15(9)
O(11)-Cu(1)-N(11)	96.74(11)	97.14(10)
O(21)-Cu(1)-N(12)	96.98(11)	97.14(10)
O(11)-Cu(1)-N(12)	171.64(11)	172.70(9)
N(11)-Cu(1)-N(12)	81.58(11)	81.51(10)
O(21)-Cu(1)-O(21) ¹	88.57(10)	88.08(10)
O(11)-Cu(1)-O(21) ¹	92.73(9)	93.66(9)
N(11)-Cu(1)-O(21) ¹	88.75(10)	88.39(9)
N(12)-Cu(1)-O(21) ¹	95.41(10)	93.47(8)
O(21)-Cu(1)-O(12) ²	94.91(10)	95.51(10)
O(11)-Cu(1)-O(12) ²	82.30(9)	83.06(8)
N(11)-Cu(1)-O(12) ²	87.91(10)	88.11(9)
N(12)-Cu(1)-O(12) ²	89.45(9)	89.72(8)
O(21) ¹ -Cu(1)-O(12) ²	173.65(8)	174.87(7)
	1: -x+1, -y+1, -z+1;	1: -x+1, -y+1, -z;
	2: -x, -y+1, -z+1	2: -x+2, -y+1, -z

Las distancias de enlace del entorno de coordinación en cada monómero son muy similares a las encontradas en otros complejos de cobre(II) con la misma geometría de coordinación [valores medios Cu-N 1.987(3) Å en (**4**) y 1.980(3) Å en (**5**), Cu-O 1.931(2) Å en (**4**) y 1.927(2) Å en (**5**)]. No obstante, la influencia de la delocalización de carga presente en los ligandos oxalato se refleja en las distancias de enlace Cu-N, cuyo valor medio en los complejos mixtos de glicolato y oxalato (**4**) y (**5**) está comprendido entre los valores observados para el complejo $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**) [valor medio Cu-N 2.005(4) Å], descrito anteriormente y en el que no existe dicha delocalización de carga, y

el complejo $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[98] [valor medio Cu-N 1.970(2) Å], en el que todos los ligandos carboxilato son oxalatos y cuya estructura se comentará posteriormente.

En cada dímero, la distancia de enlace Cu-O entre cada uno de los átomos metálicos y el oxígeno puente perteneciente a la unidad glicolato u oxalato del otro monómero es de 2.562(3) Å en (4) y 2.646(3) Å en (5), resultando distancias Cu··Cu de 3.242(1) Å y 3.322(1) Å, respectivamente. Las distancias de enlace Cu-O entre dímeros adyacentes presentan valores de 2.837(3) Å en (4) y 2.817(3) Å en (5), siendo las distancias Cu··Cu entre centros unidos por los correspondientes puentes OCO, respectivamente, 5.265(1) Å y 5.209(1) Å. De esta forma, las distancias Cu··Cu en cada una de las cadenas poliméricas son alternativamente largas, entre dímeros, y cortas, dentro de los dímeros, al igual que ocurre en el complejo $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[98].

Teniendo en cuenta todas las interacciones que se establecen en el sistema, cada átomo de cobre presenta una geometría de coordinación octaédrica muy alargada, o coordinación tipo $4+2$ ^[17], ocupando las posiciones ecuatoriales los átomos pertenecientes a los ligandos quelatantes del propio monómero y las posiciones axiales los átomos de oxígeno pertenecientes a la otra unidad monomérica del propio dímero o al dímero vecino. La mayor de las distancias de enlace Cu-O_{axial} [2.837(3) Å en (4) y 2.817(3) Å en (5)] se aproxima a la suma de los radios de Van der Waals del cobre y del oxígeno, cuyo valor es de 2.9 Å.

Figura 4.60. Empaquetamiento molecular en $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5), moléculas de agua de cristalización omitidas

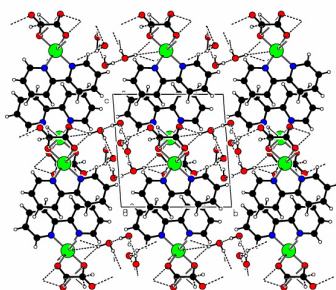
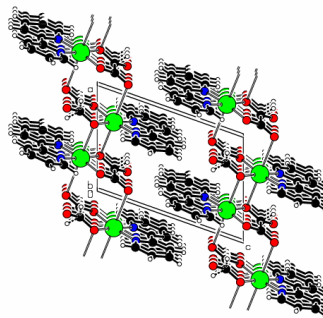


Figura 4.61. Red cristalina, en el plano *bc*, de $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4)

Tabla 4.55. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{\AA},^\circ$] en $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) y $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(4)	N(11)-N(12) ¹	3.8086	3.319	3.489	6.75	23.63	29.36
	N(12)-N(11) ¹	3.8086	3.489	3.319	6.75	29.36	23.63
	1: -x, 1-y, -z						
(5)	N(11)-N(12) ¹	3.8328	3.489	3.343	5.70	29.28	24.44
	N(12)-N(11) ¹	3.8328	3.343	3.489	5.70	24.44	29.28
	1: 2-x, 1-y, 1-z						

Las cadenas poliméricas se extienden en la dirección [100] y se unen a cadenas vecinas mediante interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los ligandos bipyridina, que se intercalan ligeramente en la dirección [001] tal y como se aprecia en la Figura 4.60. Los parámetros de esta interacción, en la que se encuentran implicados los dos anillos del ligando nitrogenado, se recogen en la Tabla 4.55, encontrándose la distancia entre centroides en torno a 3.8 \AA para ambos compuestos. Las moléculas de agua de cristalización, situadas en los espacios entre cadenas vecinas en la dirección [010], están implicadas en diversos enlaces de hidrógeno con otras moléculas de agua y con oxígenos carboxílicos de cadenas poliméricas vecinas, como se puede observar en la Figura 4.61. Las distancias y ángulos de los principales enlaces de hidrógeno detectados se recogen en la Tabla 4.56.

Tabla 4.56. Enlaces de hidrógeno [$\text{\AA},^\circ$] de $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) y $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5)

	D-H...A	$d(\text{D}-\text{H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
(4)	O(1)-H(10A)...O(3A) ²	0.80	2.15	2.811(8)	139.8
	O(1)-H(10A)...O(3B) ²	0.80	2.27	3.069(10)	170.5
	O(1)-H(10B)...O(12) ¹	0.99	2.00	2.866(5)	145.6
	O(1)-H(10B)...O(11) ¹	0.99	2.47	3.305(4)	141.8
	O(2)-H(20A)...O(1) ³	1.00	1.59	2.586(8)	175.1
	O(3B)-H(3B)...O(22)	0.83	2.17	2.989(10)	168.6
	1: -x+1, -y+1, -z+1; 2: x+1, y, -z; 3: -x+1, -y, -z+1				
(5)	O(1)-H(10A)...O(12) ¹	0.96	2.00	2.914(5)	158.4
	O(1)-H(10A)...O(11) ¹	0.96	2.50	3.314(4)	142.8
	O(1)-H(10B)...O(3A) ²	1.05	2.04	2.921(11)	139.6
	O(1)-H(10B)...O(3B) ²	1.05	2.09	3.109(14)	163.5
	O(3B)-H(30B)...O(22) ¹	0.91	2.15	2.972(10)	149.3
	1: -x+1, -y+1, -z; 2: -x+2, -y+1, -z				

Estructura de $[Cu_4(MANO)_2(OH)_2(bipy)_4](phglyo)_2 \cdot 8H_2O$ (**27c**)

La estructura molecular del compuesto $[Cu_4(MANO)_2(OH)_2(bipy)_4](phglyo)_2 \cdot 8H_2O$ (**27c**) aparece representada en la Figura 4.62 junto con la numeración empleada en la siguiente discusión estructural. Las distancias y ángulos de enlace más importantes se recogen en la Tabla 4.57.

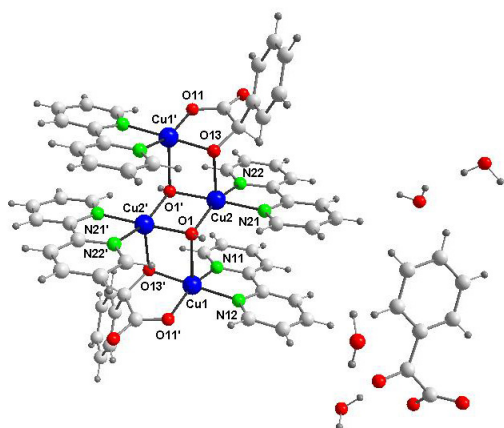


Figura 4.62. Estructura molecular de $[Cu_4(MANO)_2(OH)_2(bipy)_4](phglyo)_2 \cdot 8H_2O$ (**27c**)

La estructura cristalina de este compuesto está constituida por cationes complejos divalentes $[Cu_4(MANO)_2(OH)_2(bipy)_4]^{2+}$, aniones fenilglioxilato y moléculas de agua de cristalización. Los complejos catiónicos tetranucleares presentan un *core* $Cu_4(OH)_2O_2$, con un puente triple OH y el grupo alcóxido del ligando mandelato actuando como puente entre dos átomos de cobre, y estructura cubano tipo escalera.

Tabla 4.57. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[Cu_4(MANO)_2(OH)_2(bipy)_4](phglyo)_2 \cdot 8H_2O$ (**27c**)

DISTANCIAS DE ENLACE			ÁNGULOS DE ENLACE		
Cu(1)-O(13) ¹	1.909(3)	O(13) ¹ -Cu(1)-O(11) ¹	86.36(13)	O(1)-Cu(2)-O(1) ¹	79.99(12)
Cu(1)-O(11) ¹	1.922(3)	O(13) ¹ -Cu(1)-N(12)	178.75(14)	O(1)-Cu(2)-N(21)	98.65(13)
Cu(1)-N(12)	1.979(4)	O(11) ¹ -Cu(1)-N(12)	94.89(14)	O(1) ¹ -Cu(2)-N(21)	178.28(14)
Cu(1)-N(11)	1.992(4)	O(13) ¹ -Cu(1)-N(11)	97.54(14)	O(1)-Cu(2)-N(22)	156.85(13)
Cu(1)-O(1)	2.385(3)	O(11) ¹ -Cu(1)-N(11)	158.19(15)	O(1) ¹ -Cu(2)-N(22)	100.21(13)
Cu(1)-Cu(2) ¹	3.1023(9)	N(12)-Cu(1)-N(11)	81.26(15)	N(21)-Cu(2)-N(22)	80.62(14)
Cu(1)-Cu(2)	3.4964(9)	O(13) ¹ -Cu(1)-O(1)	83.93(11)	O(1)-Cu(2)-O(13)	103.27(11)
Cu(2)-O(1)	1.959(3)	O(11) ¹ -Cu(1)-O(1)	103.04(12)	O(1) ¹ -Cu(2)-O(13)	87.71(11)
Cu(2)-N(21)	2.002(4)	N(12)-Cu(1)-O(1)	95.88(12)	N(21)-Cu(2)-O(13)	93.64(13)
Cu(2)-N(22)	2.026(4)	N(11)-Cu(1)-O(1)	98.72(12)	N(22)-Cu(2)-O(13)	99.87(13)
Cu(2)-O(13)	2.208(3)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	106.81(12)	Cu(2)-O(1)-Cu(2) ¹	100.01(12)
Cu(2)-Cu(2) ¹	3.0015(12)	Cu(1)-O(1)-Cu(2) ¹	90.61(11)		

1: -x, -y, -z

Los dos átomos de cobre cristalográficamente independientes se encuentran pentacoordinados, pudiendo describirse el poliedro de coordinación resultante como una pirámide de base cuadrada (geometría 4+1) con bastante distorsión hacia una bipirámide trigonal [Parámetro Addison $\tau^{[47]}$ 0.34 para Cu(1) y 0.36 para Cu(2)].

Cada uno de los átomos de cobre presenta diferente entorno de coordinación. El plano base de la pirámide en torno al centro Cu(1) está ocupado por dos átomos de nitrógeno de un ligando bipyridina y dos átomos de oxígeno de un ligando mandelato dianiónico actuando como bidentado quelatante, encontrándose estas distancias de enlace en el intervalo 1.909-1.992 Å. La posición apical está ocupada por el ligando OH, que actúa como un puente triple, siendo la distancia de enlace observada de 2.385(3) Å. El plano ecuatorial en torno al centro Cu(2) lo ocupan dos átomos de nitrógeno del ligando aminoaromático y dos átomos de oxígeno pertenecientes a dos ligandos OH, situándose estas distancias de enlace entre 1.959-2.026 Å, mientras que la posición apical la ocupa el oxígeno del grupo alcóxido puente del ligando mandelato, siendo en este caso la distancia de enlace de 2.208(3) Å. Por tanto, en este compuesto el ligando mandelato actúa como bidentado quelato puente VI $\kappa^2\text{O,O}''\text{:}\kappa\text{O}''$, comportamiento análogo al observado para otros ligandos α -hidroxicarboxilato en diferentes compuestos presentes en la bibliografía^[99,100], así como en los complejos [Cu(GLYO)(bipy)]₂·4H₂O (**2a**) y [Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (**3**), descritos anteriormente. Las distancias Cu-Cu más cortas son de 3.0015(12) Å, lo que sugiere que no existe interacción directa entre los centros metálicos como la observada, por ejemplo, en el acetato de cobre (2.64 Å)^[101].

Los cuatro átomos de cobre del complejo forman romboides planos con lados Cu(1)-Cu(2) y Cu(1)-Cu(2)¹ de longitudes 3.4964(9) Å y 3.1023(9) Å, respectivamente, una diagonal corta, Cu(2)-Cu(2)¹, de 3.0015(12) Å y una diagonal larga, Cu(1)-Cu(1)¹, de 5.890 Å [1: -x, -y, -z].

En el compuesto existen tres anillos de cuatro miembros, el primero de ellos totalmente plano, Cu(2)-O(1)-Cu(2)¹-O(1)¹, y los dos restantes, Cu(1)-O(13)-Cu(2)-O(1) y el obtenido por simetría, que no son planos, encontrándose un valor de 85.8° para el ángulo diedro.

Para el estudio de la organización supramolecular se analizan todas aquellas interacciones intermoleculares presentes. Las especies catiónicas se unen formando capas bidimensionales paralelas en la dirección [001], estabilizadas mediante interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los anillos de los ligandos bipyridina (Figura 4.63). En la Tabla 4.58, que recoge los parámetros de dichas interacciones, se observan distancias centroide-

centroide comprendidas en el intervalo 3.72-3.84 Å y valores para el ángulo diedro entre 3.15° y 8.25°. Los valores encontrados para los ángulos β y γ , en el intervalo 19.56°-24.86° revelan un ligero desplazamiento entre los anillos apilados.

Tabla 4.58. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{Å},^\circ$] en $[\text{Cu}_4(\text{MANO})_2(\text{OH})_2(\text{bipy})_4](\text{phglyo})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**27c**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(27c)	N(11)-N(12) ¹	3.7181	3.468	3.453	3.15	21.78	21.15
	N(11)-N(22) ²	3.7295	3.384	3.514	5.96	19.56	24.86
	N(12)-N(11) ¹	3.7181	3.453	3.468	3.15	21.15	21.78
	N(12)-N(21) ²	3.8398	3.495	3.551	8.25	22.37	24.45
	N(21)-N(12) ²	3.8398	3.551	3.495	8.25	24.45	22.37
	N(22)-N(11) ²	3.7295	3.514	3.384	5.96	24.86	19.56

1: 1-x, -y, -z; 2: x, y, z

Estas capas se unen entre sí mediante fuertes enlaces de hidrógeno que implican a las moléculas de agua de cristalización, a los aniones fenilglioxilato y a los ligandos hidroxilo y mandelato de los cationes complejos. Como se puede apreciar en la Figura 4.64, una cadena de aniones fenilglioxilato y moléculas de agua de cristalización, formada mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno, mantiene unidas las capas formadas por los cationes.

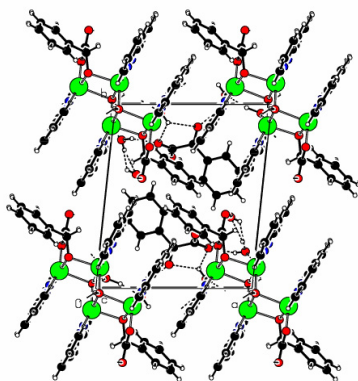


Figura 4.63. Capa 2D, en el plano ab , de $[\text{Cu}_4(\text{MANO})_2(\text{OH})_2(\text{bipy})_4](\text{phglyo})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**27c**)

En la Tabla 4.59 se recogen las distancias y ángulos de enlace de los principales enlaces de hidrógeno detectados. Como se puede apreciar, las distancias $\text{O}\cdots\text{O}$ están comprendidas en el intervalo 2.745-2.925 Å.

Figura 4.64. Red polimérica 3D formada en $[\text{Cu}_4(\text{MANO})_2(\text{OH})_2(\text{bipy})_4](\text{phglyo})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (27c), en el plano ac

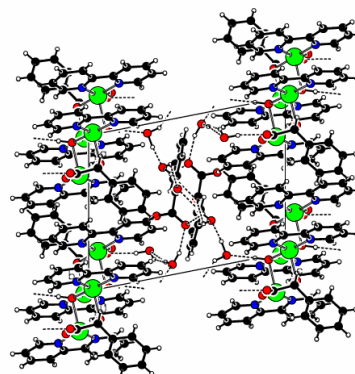


Tabla 4.59. Enlaces de hidrógeno [\AA , $^\circ$] de $[\text{Cu}_4(\text{MANO})_2(\text{OH})_2(\text{bipy})_4](\text{phglyo})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (27c)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(27c)	O(1)-H(1)...O(2) ¹	0.94	2.00	2.919(4)	166.2
	O(2)-H(2A)...O(4) ²	1.05	1.71	2.745(5)	168.8
	O(2)-H(2B)...O(5) ³	1.05	1.90	2.886(6)	154.1
	O(3)-H(3A)...O(12) ⁴	0.96	1.99	2.925(5)	166.0
	O(4)-H(4A)...O(21)	0.96	2.04	2.773(6)	131.2
	O(4)-H(4B)...O(23) ²	0.80	2.47	2.923(6)	117.0
	O(5)-H(5A)...O(21) ⁵	0.92	1.97	2.843(6)	157.8
	O(5)-H(5B)...O(3)	0.83	2.05	2.871(6)	170.0
1: -x, -y, -z; 2: -x, -y, -z+1; 3: -x+1, -y, -z+1; 4: -x, -y+1, -z+1; 5: -x+1, -y+1, -z+1					

4.1.3. Otros complejos de cobre

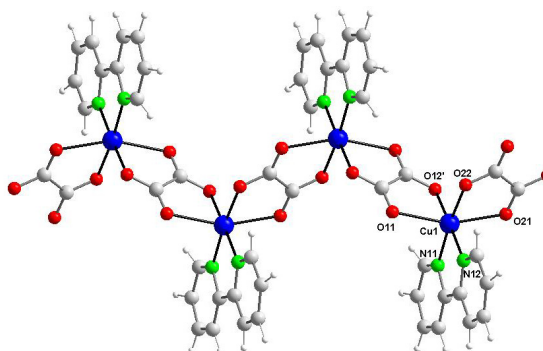
Los compuestos que se estudian a continuación fueron obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos o bien por oxidación de los mismos, en diversos intentos de sintetizar nuevos complejos mixtos con este tipo de ligandos. Aunque algunos de estos compuestos ya han sido sintetizados y caracterizados estructuralmente por otros autores, el procedimiento experimental seguido para su obtención es totalmente diferente, y se ha considerado oportuno incluir en este Trabajo una breve discusión estructural de los mismos. Asimismo, se ha obtenido una serie de compuestos nuevos, como $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**), $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**) y $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$ (**42**), que también se analizan estructuralmente a continuación.

El análisis de cada complejo se acompañará de su correspondiente representación gráfica, que incluye la numeración utilizada en la discusión estructural. Las distancias y ángulos interatómicos más significativos, así como las principales interacciones intermoleculares existentes, se recogen también para los diferentes compuestos.

Estructuras de $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**33**) y $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (**34**)

En las Figuras 4.65 y 4.66 se representan las estructuras cristalinas de los compuestos $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**33**)^[102,103] y $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (**34**)^[98]. Las distancias y ángulos de coordinación aparecen en la Tabla 4.60.

Figura 4.65. Estructura cristalina de $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**33**), omitidas moléculas de cristalización



Las estructuras de ambos compuestos están constituidas por especies poliméricas neutras $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]_n$ presentando, además, dos moléculas de agua de cristalización en (**33**) o bien una molécula de agua y media molécula de etanol de cristalización en (**34**). El

ligando oxalato dianiónico actúa como puente entre los iones cobre(II), pero presenta diferentes modos de coordinación en uno y otro compuesto.

En el compuesto $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**33**), cada átomo de cobre presenta un grupo cromóforo $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'_2$, estando enlazado a dos átomos de nitrógeno de un ligando bipyridina quelatante simétricamente coordinado y a cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a dos ligandos oxalato quelatantes coordinados asimétricamente. La unión de dichos ligandos al átomo central da lugar a la formación de tres anillos quelato de cinco miembros. Cada uno de estos ligandos oxalato actúa como puente asimétrico entre dos centros metálicos, dando lugar a la formación de una cadena polimérica en zigzag. La estequiometría en torno al ion metálico se puede describir como rómbica octaédrica tipo $4+2$ ^[17], con las posiciones apicales ocupadas por dos átomos de oxígeno, O(11) y O(21), de los dos ligandos oxalato. Las distancias ecuatoriales, comprendidas en el intervalo 1.981-2.012 Å, son significativamente más cortas que las distancias $\text{Cu-O}_{\text{axial}}$, ligeramente superiores a 2.3 Å. La separación entre dos átomos de cobre se sitúa en torno a 5.55 Å (Tabla 4.60).

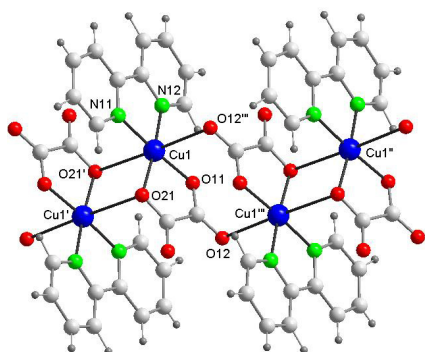


Figura 4.66. Estructura cristalina de $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (**34**), omitidas moléculas de cristalización

En el compuesto $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (**34**) la geometría de coordinación en torno al átomo metálico puede ser descrita como un octaedro muy alargado. Las cuatro posiciones ecuatoriales se encuentran ocupadas por dos átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno pertenecientes, respectivamente, a un ligando bipyridina y un ligando oxalato quelatantes, con la correspondiente formación de dos anillos quelato de cinco miembros. En la Tabla 4.60 se observa que las distancias Cu-N [1.965(3) y 1.980(3) Å] son ligeramente más largas que las distancias Cu-O del plano ecuatorial del octaedro [1.927(3) y 1.940(3) Å], presentando a su vez este plano una pequeña distorsión tetraédrica. La coordinación tetragonal distorsionada $4+2$ ^[17] en torno a cada átomo de cobre se completa con dos contactos axiales débiles, el primero de ellos a

un átomo de oxígeno no coordinado de un ligando oxalato, Cu(1)-O(12)¹, y el segundo a un átomo de oxígeno coordinado de otro ligando oxalato, Cu(1)-O(21)², ambos ligandos pertenecientes a dos unidades adyacentes equivalentes, siendo las distancias de enlace 2.714(3) y 2.788(3) Å, respectivamente [1: -x+2, -y, -z+1; 2: -x+1, -y, -z+1].

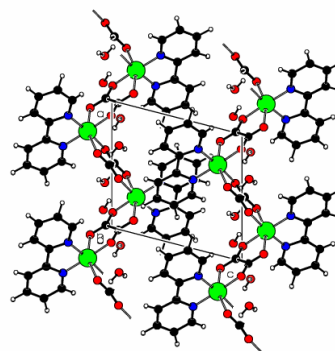
Tabla 4.60. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para {[Cu(ox)(bipy)]·2H₂O}_n (**33**) y {[Cu(ox)(bipy)]·H₂O·1/2EtOH}_n (**34**)

COMPUESTO (33)		COMPUESTO (34)	
Distancias de enlace			
Cu(1)-O(22)	1.981(3)	Cu(1)-O(21)	1.927(3)
Cu(1)-N(11)	1.990(4)	Cu(1)-O(11)	1.940(3)
Cu(1)-O(12) ¹	1.992(3)	Cu(1)-N(12)	1.965(3)
Cu(1)-N(12)	2.012(4)	Cu(1)-N(11)	1.980(3)
Cu(1)-O(11)	2.310(4)	Cu(1)-O(12) ¹	2.714(3)
Cu(1)-O(21)	2.317(4)	Cu(1)-O(21) ²	2.788(3)
Cu(1)-Cu(1) ²	5.5535(19)	Cu(1)-Cu(1) ²	3.4557(14)
Cu(1)-Cu(1) ¹	5.558(2)	Cu(1)-Cu(1) ¹	5.059(2)
Ángulos de enlace			
O(22)-Cu(1)-O(12) ¹	90.25(15)	O(21)-Cu(1)-O(11)	84.98(11)
O(12) ¹ -Cu(1)-N(12)	176.38(18)	O(21)-Cu(1)-N(12)	174.86(12)
O(12) ¹ -Cu(1)-O(21)	85.70(13)	O(11)-Cu(1)-N(12)	97.12(12)
O(22)-Cu(1)-N(12)	93.31(16)	O(21)-Cu(1)-N(11)	96.12(12)
O(22)-Cu(1)-O(21)	77.75(13)	O(11)-Cu(1)-N(11)	175.55(11)
N(11)-Cu(1)-O(11)	94.44(16)	N(12)-Cu(1)-N(11)	82.15(13)
N(12)-Cu(1)-O(11)	103.11(15)	O(21)-Cu(1)-O(12) ¹	92.97(11)
O(11)-Cu(1)-O(21)	159.25(11)	O(11)-Cu(1)-O(12) ¹	86.25(10)
N(11)-Cu(1)-O(12) ¹	94.83(16)	N(12)-Cu(1)-O(12) ¹	91.85(11)
O(12) ¹ -Cu(1)-O(11)	77.49(13)	N(11)-Cu(1)-O(12) ¹	89.38(10)
O(22)-Cu(1)-N(11)	173.80(17)	O(21)-Cu(1)-O(21) ²	87.57(11)
O(22)-Cu(1)-O(11)	90.13(14)	O(11)-Cu(1)-O(21) ²	95.72(10)
N(11)-Cu(1)-N(12)	81.58(17)	N(12)-Cu(1)-O(21) ²	87.55(11)
N(11)-Cu(1)-O(21)	99.05(15)	N(11)-Cu(1)-O(21) ²	88.64(10)
N(12)-Cu(1)-O(21)	94.43(15)	O(12) ¹ -Cu(1)-O(21) ²	177.99(7)
1: -x, -y+1, -z; 2: -x+1, -y+1, -z		1: -x+2, -y, -z+1; 2: -x+1, -y, -z+1	

Las cadenas poliméricas en el complejo {[Cu(ox)(bipy)]·H₂O·1/2EtOH}_n (**34**) se pueden considerar compuestas por dímeros [Cu(oxalato)(bipy)]₂ que se mantienen unidos mediante anillos Cu₂(OCO)₂. Cada átomo de cobre se une al otro centro metálico de su mismo dímero a través de dos puentes simples de oxígeno, y a un átomo de cobre del dímero vecino mediante dos puentes OCO formados por un grupo carboxilato de cada uno de los dímeros. De esta forma, cada ligando oxalato actúa como agente quelatante del átomo de cobre de su propio monómero y como puente asimétrico entre los dos átomos de cobre del correspondiente dímero, los cuales une a su vez con un átomo de cobre de un dímero vecino. Las distancias Cu...Cu en cada una de las cadenas poliméricas son

alternativamente largas [5.059(2) Å], entre dímeros, y cortas [3.4557(14) Å], dentro de cada uno de los dímeros, al igual que en los complejos con idéntica estructura $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{1-x}(\text{ox})_x(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) y (5), previamente descritos.

Figura 4.67. Cadenas unidas por interacciones π - π en $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (33)



En cuanto a las estructuras supramoleculares de ambos compuestos, entre las cadenas poliméricas formadas a lo largo del eje a debido al comportamiento puente del ligando oxalato, se establecen interacciones de apilamiento π - π ^[32] y varios enlaces de hidrógeno. Las cadenas contiguas se unen mediante interacciones de apilamiento, en las que se encuentran implicados los dos anillos aromáticos del ligando 2,2'-bipiridina (Tabla 4.61), dando lugar a la formación de láminas paralelas al plano ac , tal como se puede apreciar en la Figura 4.67 para el complejo $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (33).

Tabla 4.61. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{Å},^\circ$] en $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (33) y $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (34)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(33)	N(11)-N(11) ¹	3.7211	3.496	3.496	0.00	20.02	20.02
	N(11)-N(12) ²	3.7271	3.584	3.617	1.98	13.93	15.91
	N(12)-N(11) ²	3.7271	3.617	3.584	1.98	15.91	13.93
	N(12)-N(12) ³	3.8031	3.419	3.419	0.00	25.96	25.96
	1: -x, 1-y, 1-z; 2: 1-x, 1-y, 1-z; 3: 1-x, 2-y, 1-z						
(34)	N(11)-N(12) ¹	3.8270	3.468	3.337	5.03	29.32	25.00
	N(12)-N(11) ¹	3.8270	3.337	3.468	5.03	25.00	29.32
	1: 1-x, -y, 2-z						

Las moléculas de disolvente de cristalización se sitúan entre las láminas y, mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno (Tabla 4.62), se mantienen unidas a la red cristalina y actúan como puente, tal como se puede apreciar para el compuesto

$\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (**34**) en la Figura 4.68, dando lugar a la formación de una red polimérica tridimensional.

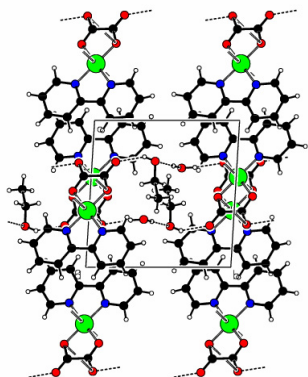


Figura 4.68. Empaquetamiento cristalino en $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (**34**)

Tabla 4.62. Enlaces de hidrógeno [\AA , $^\circ$] de $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**33**) y $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (**34**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(33)	O(1)-H(1B)...O(1) ²	0.89	2.32	2.836(10)	117.2
	O(1)-H(1B)...O(22) ¹	0.89	2.43	2.882(6)	112.1
	O(2)-H(2A)...O(21) ³	0.85	2.50	3.346(7)	178.9
	O(2)-H(2B)...O(1) ⁴	0.61	2.29	2.719(8)	129.3
	1: -x+1, -y+1, -z; 2: -x+1, -y, -z; 3: x, y, z+1; 4: -x+1, -y, -z+1				
(34)	O(31)-H(31)...O(22) ¹	0.82	1.98	2.707(8)	147.0
	O(1)-H(1A)...O(31) ²	0.85	1.94	2.791(9)	179.4
	O(1)-H(1B)...O(12) ³	0.92	2.03	2.955(5)	174.3
	1: -x, -y, -z+1; 2: -x, -y+1, -z+1; 3: x-1, y, z				

Estructura de $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ox})\}$ (**35**)

En la Figura 4.69 se representa la estructura cristalina del dímero $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ox})\}$ (**35**)^[104,105]. Las distancias y ángulos de coordinación aparecen recogidas en la Tabla 4.63.

La estructura de este compuesto consiste en unidades centrosimétricas binucleares neutras $[(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]$ que se mantienen unidas entre sí mediante enlaces de hidrógeno del tipo $\text{O}_{\text{agua}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{nitrate}}$ e interacciones de apilamiento $\pi-\pi$ ^[32] entre los anillos aromáticos del ligando 2,2'-bipiridina.

El ligando oxalato, que actúa como puente entre los dos átomos de cobre del dímero, presenta el modo de coordinación bis(bidentado) habitual. De esta forma, cada átomo de cobre está enlazado a dos átomos de oxígeno pertenecientes a los dos grupos carboxílicos, lo que conduce a distancias Cu...Cu a través de la unidad dímica de 5.1527(6) Å.

Figura 4.69. Estructura cristalina de $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\}$ (**35**)

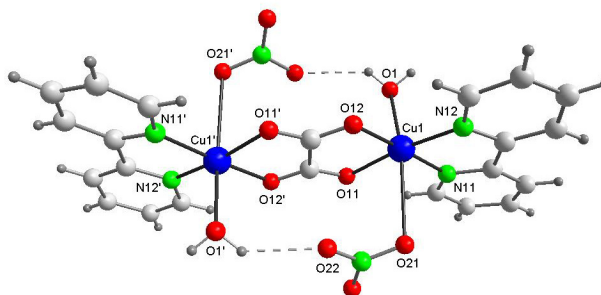


Tabla 4.63. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\}$ (**35**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-O(12)	1.9697(16)	O(12)-Cu(1)-N(11)	174.52(8)
Cu(1)-N(11)	1.9739(18)	O(12)-Cu(1)-N(12)	95.07(7)
Cu(1)-N(12)	1.984(2)	N(11)-Cu(1)-N(12)	82.07(8)
Cu(1)-O(11)	1.9859(16)	O(12)-Cu(1)-O(11)	84.86(6)
Cu(1)-O(1)	2.339(2)	N(11)-Cu(1)-O(11)	97.32(7)
Cu(1)-O(21)	2.756(2)	N(12)-Cu(1)-O(11)	172.11(7)
Cu(1)-Cu(1) ¹	5.1527(6)	O(12)-Cu(1)-O(1)	96.14(7)
		N(11)-Cu(1)-O(1)	89.05(8)
		N(12)-Cu(1)-O(1)	102.26(8)
		O(11)-Cu(1)-O(1)	85.57(7)
		O(12)-Cu(1)-O(21)	93.70(7)
		N(11)-Cu(1)-O(21)	81.84(7)
		N(12)-Cu(1)-O(21)	93.44(7)
		O(11)-Cu(1)-O(21)	78.70(6)
		O(1)-Cu(1)-O(21)	160.61(7)

¹I: -x+1, -y, -z

Cada ion cobre se sitúa en un entorno octaédrico alargado distorsionado, presentando un grupo cromóforo $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'\text{O}''$. Las cuatro posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno pertenecientes, respectivamente, a los ligandos 2,2'-bipiridina y oxalato quelatantes, encontrándose las distancias Cu-N y Cu-O comprendidas entre 1.96 y 1.99 Å. El plano ecuatorial definido por estos cuatro átomos dadores muestra una pequeña distorsión tetraédrica. Las dos posiciones apicales se encuentran ocupadas por una molécula de agua y por un átomo de

oxígeno de un grupo nitrato, siendo ambas distancias de enlace significativamente diferentes entre sí y mucho más largas que las distancias ecuatoriales, con valores respectivos de 2.339(2) y 2.756(2) Å. Por tanto, el poliedro de coordinación en torno a cada átomo metálico puede describirse como un octaedro con elongación tetragonal, coordinación tipo 4+1+1^[17]. La desviación con respecto a la geometría octaédrica ideal también se refleja en el ángulo *trans* H₂O-Cu-ONO₂, con un valor de 160.61(7)°.

Tabla 4.64. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de {[Cu(NO₃)(bipy)(H₂O)]₂(ox)} (35)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(35)	O(1)-H(1A)...O(22) ¹	0.85	2.22	2.918(3)	140.0
	O(1)-H(1B)...O(23) ²	0.80	2.10	2.819(3)	148.8
1: -x+1, -y, -z; 2: x-1, y, z					

La estructura cristalina está estabilizada por la existencia de dos enlaces de hidrógeno que implican como dadores a las moléculas de agua de cristalización y como aceptores a los átomos de oxígeno de los ligandos nitrato (Tabla 4.64). Uno de dichos enlaces de hidrógeno se establece entre dímeros adyacentes, conduciendo a la formación de cadenas de unidades dimeras en la dirección [100], tal como se observa en la Figura 4.70.

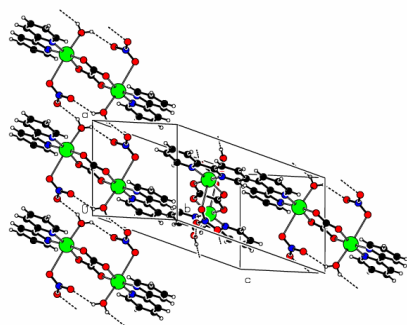


Figura 4.70. Empaquetamiento molecular en {[Cu(NO₃)(bipy)(H₂O)]₂(ox)} (35)

Estas cadenas se unen a su vez a cadenas vecinas mediante interacciones de apilamiento entre anillos de los ligandos bipyridina. Los parámetros de esta interacción aparecen recogidos en la Tabla 4.65. Como se puede apreciar en dicha Tabla, la distancia entre centroides es un poco larga, en torno a 3.93 Å, por lo que esta interacción no es muy importante. El valor del ángulo α , diferente de 0°, indica que los anillos no se disponen totalmente paralelos.

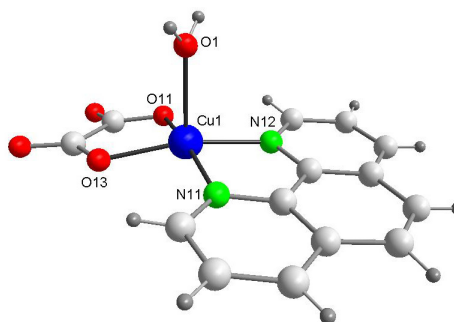
Tabla 4.65. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{\AA},^\circ$] en $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\}$ (35)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(35)	N(11)-N(12) ¹	3.9265	3.466	3.606	6.82	23.33	28.04
	N(12)-N(11) ²	3.9265	3.606	3.466	6.82	28.04	23.33
	1: 1-x, 1/2+y, 1/2-z; 2: 1-x, -1/2+y, 1/2-z						

Estructura de $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (37)

En la Figura 4.71 aparece representada la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (37)^[65,106]. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Tabla 4.66.

Figura 4.71. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (37), omitida molécula de agua de cristalización



La unidad asimétrica está constituida por moléculas de complejo neutro $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ y una molécula de agua de cristalización. El átomo de cobre se encuentra pentacoordinado por un ligando 1,10-fenantrolina y un ligando oxalato bidentados quelatantes y por una molécula de agua, presentando un grupo cromóforo $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'$. Por tanto, en este complejo el ligando oxalato muestra un modo de coordinación $\kappa^2\text{O},\text{O}''$.

El poliedro de coordinación puede describirse como una pirámide de base cuadrada casi perfecta [Parámetro Addison^[47] $\tau = 0.01$], encontrándose los átomos de nitrógeno y los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato en el plano basal y el oxígeno de la molécula de agua ocupando la posición apical. Los dos ligandos bidentados quelatantes coordinan asimétricamente al ion metálico, de acuerdo con los valores encontrados para las distancias de enlace Cu-N [2.004 y 2.016 \AA] y Cu-O [1.9351 y 1.9380 \AA]. La distancia de enlace con respecto al oxígeno apical es significativamente más larga que las distancias de enlace basales [2.227 \AA], como es habitual en complejos de cobre(II) en un

entorno piramidal cuadrado (geometría 4+1). El átomo de cobre se encuentra desviado 0.2184 Å del plano base de la pirámide hacia la posición apical.

Tabla 4.66. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(ox)(phen)(H₂O)]·H₂O (**37**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-O(11)	1.9351(18)	O(11)-Cu(1)-O(13)	85.00(8)
Cu(1)-O(13)	1.9380(18)	O(11)-Cu(1)-N(11)	166.89(9)
Cu(1)-N(11)	2.004(2)	O(13)-Cu(1)-N(11)	94.78(8)
Cu(1)-N(12)	2.016(2)	O(11)-Cu(1)-N(12)	95.02(8)
Cu(1)-O(1)	2.227(2)	O(13)-Cu(1)-N(12)	167.53(9)
		N(11)-Cu(1)-N(12)	82.38(8)
		O(11)-Cu(1)-O(1)	95.33(9)
		O(13)-Cu(1)-O(1)	97.23(9)
		N(11)-Cu(1)-O(1)	97.70(8)
		N(12)-Cu(1)-O(1)	95.18(9)

En este compuesto, el establecimiento de varios enlaces de hidrógeno (Tabla 4.67) además de las interacciones de apilamiento entre los anillos del ligando fenantrolina (Tabla 4.68) dan lugar a una estructura supramolecular relativamente compleja, que se discutirá a continuación.

Tabla 4.67. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu(ox)(phen)(H₂O)]·H₂O (**37**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(37)	O(1)-H(1A)...O(13) ¹	0.81	2.12	2.929(3)	172.1
	O(1)-H(1B)...O(2) ²	0.78	1.98	2.752(3)	170.3
	O(2)-H(2A)...O(11)	0.81	2.09	2.870(3)	160.7
	O(2)-H(2B)...O(14) ³	0.80	2.28	3.003(4)	150.8
	O(2)-H(2B)...O(12) ³	0.80	2.49	3.145(3)	139.7
1: -x+3/2, y+1/2, -z+1/2; 2: -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; 3: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2					

La molécula de agua coordinada actúa como dador en dos enlaces de hidrógeno intermoleculares, en los que actúan como aceptores la molécula de agua de cristalización de una molécula vecina y un oxígeno carboxílico coordinado del ligando oxalato de otra molécula distinta [O...O 2.752(3) y 2.929(3) Å], dando lugar a la formación de cadenas poliméricas. Dichas cadenas se mantienen unidas entre sí mediante enlaces de hidrógeno más débiles que los anteriores y que se establecen entre las moléculas de agua de cristalización y los oxígenos carboxílicos no coordinados de los ligando oxalato pertenecientes a moléculas de cadenas adyacentes [O...O 3.003(4) y 3.145(3) Å].

Tabla 4.68. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{\AA},^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**37**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(37)	N(11)-N(12) ¹	3.9771	3.543	3.559	0.86	26.51	27.01
	N(11)-C(14) ²	3.9849	3.364	3.424	1.65	30.78	32.42
	N(12)-N(11) ¹	3.9771	3.559	3.543	0.86	27.01	26.51
	C(14)-N(11) ²	3.9849	3.424	3.364	1.65	32.42	30.78
	C(14)-C(14) ²	3.5414	3.391	3.391	0.00	16.77	16.77
1: 1-x, -y, -z; 2: 2-x, -y, -z							

Asimismo, entre los anillos del ligando fenantrolina se establecen interacciones de apilamiento π - π ^[32] cuyos parámetros correspondientes se recogen en la Tabla 4.68. Como consecuencia de todas las interacciones anteriormente descritas (Figura 4.72), se obtiene una red polimérica tridimensional.

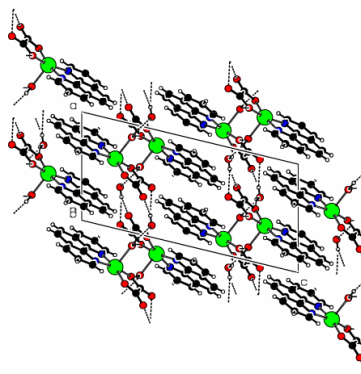


Figura 4.72. Empaquetamiento molecular en $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**37**), en el plano ac

Estructura de $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**)

La estructura molecular del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**) se representa en la Figura 4.73, junto con la numeración empleada en la discusión. Las distancias y ángulos de enlace más importantes aparecen listados en la Tabla 4.69.

La estructura cristalina de este compuesto está constituida por cationes complejos divalentes $[\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{OH})_2(\text{phen})_4]^{2+}$, aniones benzoato y moléculas de agua de cristalización. Los complejos catiónicos tetranucleares presentan un *core* $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$, formado por ligandos OH actuando como puente triple y como doble puente entre los centros de cobre, con estructura de cubano tipo escalera. Al igual que en el complejo tetranuclear anteriormente descrito $[\text{Cu}_4(\text{MANO})_2(\text{OH})_2(\text{bipy})_4](\text{phglyo})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**27c**), los dos átomos de cobre cristalográficamente independientes se encuentran pentacoordinados, con una geometría de coordinación esencialmente piramidal cuadrada

(geometría 4+1) ligeramente distorsionada en este caso una hacia bipirámide trigonal [Parámetro Addison $\tau^{[47]}$ 0.16 para Cu(1) y Cu(2)].

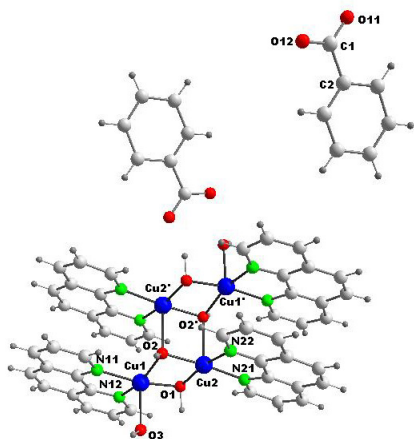


Figura 4.73. Estructura molecular de $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**), moléculas de agua de cristalización omitidas

Tabla 4.69. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE			
Cu(1)-O(1)	1.927(6)	O(1)-Cu(1)-O(2)	81.9(2)	O(1)-Cu(2)-O(2)	81.9(2)
Cu(1)-O(2)	1.942(5)	O(1)-Cu(1)-N(12)	95.2(2)	O(1)-Cu(2)-N(21)	96.3(3)
Cu(1)-N(12)	2.017(7)	O(2)-Cu(1)-N(12)	157.6(3)	O(2)-Cu(2)-N(21)	175.2(2)
Cu(1)-N(11)	2.025(7)	O(1)-Cu(1)-N(11)	167.0(2)	O(1)-Cu(2)-N(22)	165.7(2)
Cu(1)-O(3)	2.225(6)	O(2)-Cu(1)-N(11)	96.2(2)	O(2)-Cu(2)-N(22)	98.8(2)
Cu(1)-Cu(2)	2.9008(13)	N(12)-Cu(1)-N(11)	81.6(3)	N(21)-Cu(2)-N(22)	81.9(3)
Cu(1)-Cu(2) ¹	3.5227(15)	O(1)-Cu(1)-O(3)	95.2(2)	O(1)-Cu(2)-O(2) ¹	99.4(2)
Cu(2)-O(1)	1.916(5)	O(2)-Cu(1)-O(3)	107.6(2)	O(2)-Cu(2)-O(2) ¹	85.1(2)
Cu(2)-O(2)	1.953(5)	N(12)-Cu(1)-O(3)	94.8(3)	N(21)-Cu(2)-O(2) ¹	99.6(2)
Cu(2)-N(21)	2.010(7)	N(11)-Cu(1)-O(3)	97.6(3)	N(22)-Cu(2)-O(2) ¹	94.9(2)
Cu(2)-N(22)	2.029(6)				
Cu(2)-O(2) ¹	2.344(5)				
Cu(2)-Cu(2) ¹	3.177(2)				

1: -x+1, -y+1, -z

Los dos átomos de cobre presentan diferente entorno de coordinación. El plano base de la pirámide se encuentra ocupado, en ambos casos, por dos átomos de nitrógeno de un ligando fenantrolina y dos ligandos OH puente, O(1)_{μ2} y O(2)_{μ3}, pero la posición apical está ocupada por un ligando OH terminal, O(3), en Cu(1) y por un ligando OH puente triple, O(2)¹_{μ3} [1: -x+1, -y+1, -z], en Cu(2). Las distancias basales están comprendidas en el intervalo 1.916-2.029 Å, siendo significativamente más cortas que las distancias de enlace Cu-O_{apical} [2.225 y 2.344 Å] como consecuencia de la distorsión

Jahn-Teller en torno a los átomos metálicos. El comportamiento mostrado por el ligando hidróxido O(2) en torno al centro Cu(2), puente axial-ecuatorial, también se observa en algunos hidroxocomplejos tetranucleares de cobre(II)^[107-110]. Las distancias Cu-OH _{μ 2} [1.927(6) y 1.916(5) Å] son más cortas que las distancias Cu-OH _{μ 3} [1.942(5) y 1.953(5) Å], tal como cabría esperar.

Los cuatro átomos de cobre del complejo forman romboides planos con lados Cu(1)-Cu(2) y Cu(1)-Cu(2)¹ de longitudes respectivas 2.9008(13) Å y 3.5227(15) Å, una diagonal corta, Cu(2)-Cu(2)¹, de 3.177(2) Å y una diagonal larga, Cu(1)-Cu(1)¹, de 5.617(2) Å [1: -x+1, -y+1, -z].

Los tres anillos de cuatro miembros presentes en el complejo, que definen la estructura tipo escalera, son Cu(2)-O(2)-Cu(2)¹-O(2)¹, que es un anillo totalmente plano, Cu(2)-O(1)-Cu(1)-O(2) y el obtenido por simetría, observándose entre ellos un ángulo diedro de 75.0°.

También en este caso la estructura supramolecular resulta del establecimiento de varios enlaces de hidrógeno (Tabla 4.70) y de la existencia de interacciones de apilamiento entre los anillos del ligando fenantrolina (Tabla 4.71).

Tabla 4.70. Enlaces de hidrógeno [Å, °] de [Cu₄(phen)₄(OH)₆](Bza)₂·7H₂O (**38**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(38)	O(1)-H(1A)...O(11) ¹	1.05	1.79	2.786(9)	158.3
	O(2)-H(2A)...O(5)	0.74	2.59	3.321(9)	175.0
	O(3)-H(3A)...O(6)	0.80	1.95	2.725(11)	162.9
	O(5)-H(5B)...O(2)	1.06	2.64	3.321(9)	121.8
	O(6)-H(6A)...O(12)	0.85	1.94	2.792(12)	179.4
	O(6)-H(6B)...O(5)	1.04	2.41	3.252(11)	136.7
	O(7)-H(7B)...O(12) ²	0.85	2.36	3.21(2)	179.0
	1: -x, -y+1, -z+1; 2: -x, -y, -z+1				

La existencia de fuertes enlaces de hidrógeno, con distancias O...O comprendidas en el intervalo 2.725-2.792 Å, en los que intervienen los aniones benzoato, una de las moléculas de agua de cristalización [O(6)], el OH terminal [O(3)] y el OH doble puente [O(1) _{μ 2}] de las especies catiónicas tetranucleares, provocan la formación de cadenas poliméricas monodimensionales.

Estas cadenas se unen a cadenas vecinas, dando lugar a la formación de capas, mediante interacciones de apilamiento π - π ^[32] caracterizadas por distancias entre anillos

apilados de 3.6308 y 3.7343 Å y valores para el ángulo diedro interplanar inferiores a 3°, que indican el paralelismo de los anillos fenantrolina.

Figura 4.74. Red polimérica 3D de $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**), proyección en el plano *bc*

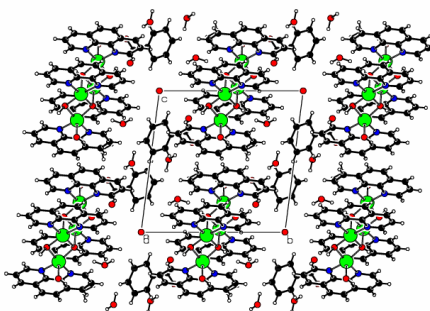


Tabla 4.71. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{Å},^\circ$] en $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**)

Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
N(11)-N(21) ¹	3.7164	3.395	3.334	3.30	26.23	23.99
N(11)-C(14) ²	3.5975	3.439	3.433	0.71	17.40	17.08
N(11)-C(34) ¹	3.4845	3.380	3.400	3.22	12.66	14.08
N(12)-N(22) ¹	3.6707	3.300	3.304	3.10	25.84	25.96
N(21)-N(11) ¹	3.7164	3.334	3.395	3.30	23.99	26.23
N(21)-N(22) ³	3.6308	3.374	3.361	2.97	22.21	21.69
N(22)-N(12) ¹	3.6707	3.304	3.300	3.10	25.96	25.84
N(22)-N(21) ³	3.6308	3.361	3.374	2.97	21.69	22.21
N(22)-C(14) ¹	3.8673	3.307	3.419	3.44	27.87	31.22
(38) N(22)-C(34) ³	3.7343	3.350	3.312	1.36	27.52	26.24
C(14)-N(11) ²	3.5975	3.433	3.439	0.71	17.08	17.40
C(14)-N(22) ¹	3.8673	3.419	3.307	3.44	31.22	27.87
C(14)-C(14) ²	3.8072	3.433	3.433	0.00	25.61	25.61
C(14)-C(34) ¹	3.7857	3.424	3.406	2.59	25.89	25.25
C(34)-N(11) ¹	3.4845	3.400	3.380	3.22	14.08	12.66
C(34)-N(22) ³	3.7343	3.312	3.350	1.36	26.24	27.52
C(34)-C(14) ¹	3.7857	3.406	3.424	2.59	25.25	25.89
C(34)-C(34) ³	3.5549	3.319	3.319	0.04	20.98	20.98

1: 1-x, 1-y, -z; 2: 1-x, 1-y, 1-z; 3: -x, 1-y, -z

Los aniones benzoato se intercalan entre las capas así formadas, dando lugar a una red polimérica tridimensional que aparece representada en la Figura 4.74. Cabe señalar que estos aniones se mantienen unidos a los cationes complejos, además de por varios enlaces de hidrógeno, mediante una interacción de tipo C-H $\cdots\pi$ (Tabla 4.72), actuando el anillo aromático como aceptor frente a un grupo C-H de uno de los ligandos fenantrolina.

Tabla 4.72. Parámetros de las interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ [$\text{\AA},^\circ$] de $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**)

	Centroides	$\text{H}\cdots\text{Cg}$	$\text{H}\cdots\perp$	γ	$\angle(\text{CH}\cdots\text{Cg})$	$\text{C}\cdots\text{Cg}$
(38)	$\text{C}(18)\text{-H}(18)\cdots\text{C}(2)^1$	2.7209	2.706	6.04	140.74	3.4910
	1: 1-x, 1-y, 1-z					

*Estructuras de $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**) y $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**)*

En las Figuras 4.75 y 4.76 se representan las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**) y $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**)^[111,112], respectivamente. Las distancias y ángulos de enlace más importantes aparecen listados en la Tabla 4.73.

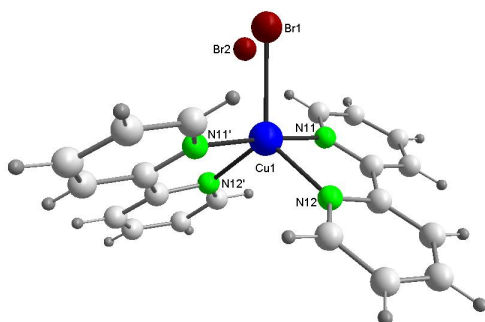


Figura 4.75. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**), moléculas de agua de cristalización omitidas

La estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**) está basada en cationes complejos $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2]^+$, aniones bromuro y moléculas de agua de cristalización. En cuanto a la estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**), está constituida por cationes complejos monovalentes de fórmula $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y aniones nitrato.

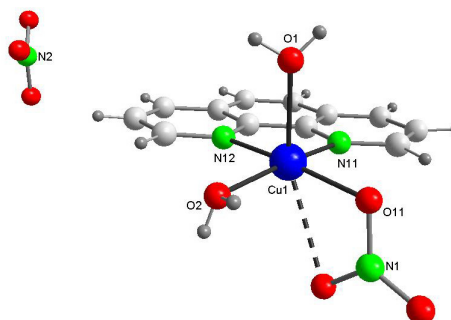


Figura 4.76. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**)

Los átomos de cobre en los complejos catiónicos se encuentran en ambos casos pentacoordinados, por cuatro átomos de nitrógeno de dos ligandos bipyridina y un ligando

bromuro en el compuesto $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**), y por dos átomos de nitrógeno de un ligando fenantrolina y tres átomos de oxígeno pertenecientes a dos moléculas de agua y a un ligando nitrato en $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**). La geometría de coordinación evaluada con el Parámetro Addison^[47] [τ 0.87 en (**36**) y 0.02 en (**41**)] es diferente para cada uno de los compuestos, pudiendo describirse como una pirámide de base cuadrada casi perfecta en $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**), con la posición apical ocupada por el oxígeno de una de las moléculas de agua y el átomo de cobre desplazado 0.1321 Å hacia dicha posición, y como una bipirámide trigonal ligeramente distorsionada hacia pirámide cuadrada en $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**), ocupando un átomo de nitrógeno de cada ligando bipyridina las posiciones axiales.

Tabla 4.73. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**) y $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**)

	COMPUESTO (36)		COMPUESTO (41)
Distancias de enlace			
Cu(1)-N(11) ¹	1.996(8)	Cu(1)-O(11)	1.977(3)
Cu(1)-N(11)	1.996(8)	Cu(1)-O(2)	1.988(3)
Cu(1)-N(12) ¹	2.088(9)	Cu(1)-N(12)	1.996(4)
Cu(1)-N(12)	2.088(9)	Cu(1)-N(11)	2.007(4)
Cu(1)-Br(1)	2.467(3)	Cu(1)-O(1)	2.231(3)
		Cu(1)-O(12)	2.601(3)
Ángulos de enlace			
N(11) ¹ -Cu(1)-N(11)	176.2(6)	O(11)-Cu(1)-O(2)	91.95(14)
N(11) ¹ -Cu(1)-N(12) ¹	80.4(3)	O(11)-Cu(1)-N(12)	171.69(14)
N(11)-Cu(1)-N(12) ¹	97.5(3)	O(2)-Cu(1)-N(12)	91.96(13)
N(11) ¹ -Cu(1)-N(12)	97.5(3)	O(11)-Cu(1)-N(11)	92.86(15)
N(11)-Cu(1)-N(12)	80.4(3)	O(2)-Cu(1)-N(11)	170.24(14)
N(12) ¹ -Cu(1)-N(12)	111.4(5)	N(12)-Cu(1)-N(11)	82.23(14)
N(11) ¹ -Cu(1)-Br(1)	91.9(3)	O(11)-Cu(1)-O(1)	92.27(14)
N(11)-Cu(1)-Br(1)	91.9(3)	O(2)-Cu(1)-O(1)	87.58(14)
N(12) ¹ -Cu(1)-Br(1)	124.3(2)	N(12)-Cu(1)-O(1)	95.22(14)
N(12)-Cu(1)-Br(1)	124.3(2)	N(11)-Cu(1)-O(1)	100.71(14)
		O(11)-Cu(1)-O(12)	53.93(12)
		O(2)-Cu(1)-O(12)	80.42(12)
		N(12)-Cu(1)-O(12)	119.66(13)
		N(11)-Cu(1)-O(12)	95.60(12)
		O(1)-Cu(1)-O(12)	143.21(13)

1: -x, y, -z+1/2

No obstante, en el caso particular del compuesto $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**) también hay que considerar la interacción existente entre el centro metálico y un segundo átomo de oxígeno del ligando nitrato coordinado. Dicha interacción es bastante significativa, pues aunque la distancia Cu-O es larga [2.601(3) Å], es sin embargo inferior

a la suma de los radios de Van der Waals (2.9 Å), pudiendo por tanto considerarse que contribuye a una esfera de coordinación del tipo 4+1+1^[17] similar a la descrita para otros complejos analizados anteriormente.

En el compuesto [Cu(Br)(bipy)₂](Br)·4H₂O (**36**), las desviaciones más importantes con respecto a la geometría bipiramidal trigonal regular corresponden a los ángulos quelato de los ligandos bipyridina, cuyo valor es de 80.4(3)° frente a los 90° ideales.

En ambos complejos, el establecimiento de varios enlaces de hidrógeno (Tabla 4.74) además de interacciones de apilamiento entre anillos del correspondiente ligando aminoaromático (Tabla 4.75), provocan la formación de una estructura supramolecular, que se analizará a continuación para cada uno de ellos.

Tabla 4.74. Enlaces de hidrógeno [Å,°] de [Cu(Br)(bipy)₂](Br)·4H₂O (**36**) y [Cu(NO₃)(phen)(H₂O)₂](NO₃) (**41**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(36)	O(1)-H(1A)···O(2) ¹	0.89	2.38	3.115(13)	140.7
	O(1)-H(1B)···Br(2)	0.84	2.06	2.895(9)	172.5
	O(2)-H(2A)···Br(2)	0.92	2.24	2.961(15)	135.1
	O(2)-H(2B)···O(1) ¹	0.99	2.15	3.115(13)	162.6
	1: -x+1/2, -y+3/2, -z+1				
(41)	O(1)-H(1A)···O(22) ¹	0.79	2.14	2.882(5)	157.4
	O(1)-H(1B)···O(12) ²	0.75	2.13	2.790(5)	147.3
	O(2)-H(2A)···O(22) ³	0.76	2.02	2.769(5)	172.7
	O(2)-H(2B)···O(21) ⁴	0.83	1.92	2.743(5)	172.1
	1: x+1/2, -y+1/2, z+1/2; 2: x+1, y, z; 3: x-1/2, -y+1/2, z+1/2; 4: x, y, z+1				

El establecimiento de un enlace de hidrógeno entre la molécula de agua coordinada O(1), que actúa como dador, y el átomo de oxígeno débilmente coordinado O(12) del ligando nitrato perteneciente a una especie catiónica vecina como aceptor, da lugar a la formación de cadenas monodimensionales en el compuesto [Cu(NO₃)(phen)(H₂O)₂](NO₃) (**41**). Las cadenas poliméricas así formadas se unen de dos en dos como consecuencia de la existencia de fuertes interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los ligandos fenantrolina de dos cadenas adyacentes, implicando principalmente al anillo bencénico central de dichos ligandos y encontrándose distancias entre centroides de hasta 3.5 Å. Los aniones nitrato se sitúan en los canales paralelos que aparecen entre las parejas de cadenas poliméricas enlazadas, manteniéndose unidos a las moléculas de agua de dichas cadenas mediante enlaces de hidrógeno (Figura 4.77).

Tabla 4.75. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{\AA}, ^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**) y $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(36)	N(11)-N(12) ¹	3.6247	3.303	3.400	4.29	20.27	24.30
	N(12)-N(11) ¹	3.6247	3.400	3.303	4.29	24.30	20.27
	1: -x, 1-y, 1-z						
(41)	N(11)-N(12) ¹	3.9096	3.482	3.487	2.22	26.90	27.04
	N(12)-N(11) ¹	3.9096	3.487	3.482	2.22	27.04	26.90
	C(14)-C(14) ¹	3.5329	3.450	3.450	0.03	12.41	12.41
	C(14)-C(14) ²	3.4954	3.403	3.403	0.03	13.17	13.17
	1: -x, -y, 1-z; 2: 1-x, -y, 1-z						

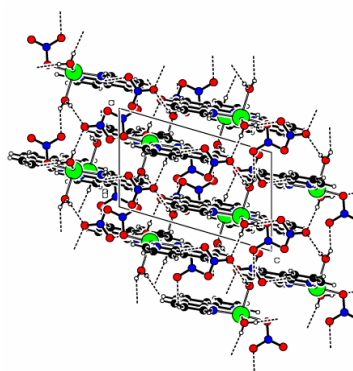


Figura 4.77. Empaquetamiento molecular, en el plano ac , en $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (**41**)

El empaquetamiento cristalino en el compuesto $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**) está controlado principalmente por la existencia de interacciones de apilamiento $\pi-\pi$ ^[32] entre los ligandos 2,2'-bipiridina de moléculas vecinas, como se aprecia en la Figura 4.78. Estas interacciones son bastante importantes, puesto que las distancias entre centroides poseen un valor de 3.6247 \AA . Cada par de anillos apilados se disponen aproximadamente paralelos, dado que el valor del ángulo diedro es ligeramente superior a 4° , y se encuentran algo desplazados entre sí, de acuerdo con los valores de 20.27° y 24.30° encontrados para los ángulos β y γ .

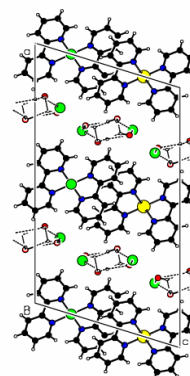


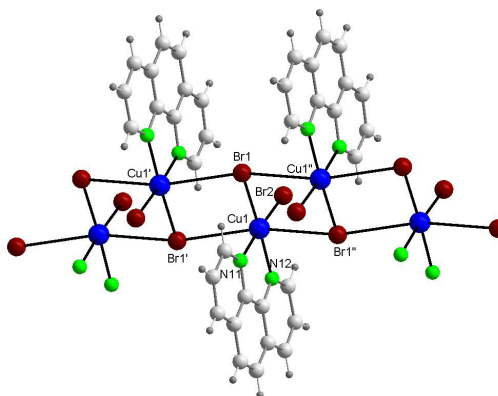
Figura 4.78. Empaquetamiento molecular en $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**), en el plano ac

Por otro lado, debido a la existencia de las moléculas de agua de cristalización además del anión bromuro, se han detectado varios enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares. Estos últimos son más débiles [$\text{O}\cdots\text{O}$ 3.115(13) Å] que los enlaces intramoleculares detectados, y se establecen entre moléculas de agua de cristalización pertenecientes a moléculas vecinas de complejo.

Estructura de $[\text{Cu}(\text{Br})_2(\text{phen})]_n$ (39)

La Figura 4.79 muestra la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{Br})_2(\text{phen})]_n$ (39)^[113]. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Tabla 4.76.

Figura 4.79. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{Br})_2(\text{phen})]_n$ (39)



La estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{Br})_2(\text{phen})]_n$ (39) consiste en cadenas con geometría tipo escalera a lo largo del eje y , manteniéndose unidas las unidades monómeras a través de enlaces Cu-Br. Las especies monómeras son perfectamente planas y se disponen perpendiculares al eje cristalino b , repitiéndose a lo largo de dos cadenas poliméricas unidas mediante unidades dimeras Cu_2Br_2 .

Uno de los ligandos bromuro se encuentra coordinado a tres átomos de cobre adyacentes, mientras que el segundo átomo de bromo es terminal. La coordinación en torno a cada centro metálico podría por ser descrita como octaédrica alargada, tipo 4+2^[17]. El poliedro de coordinación estaría definido por dos átomos de nitrógeno del ligando 1,10-fenantrolina y cuatro átomos de bromo, dos de los cuales unen las especies monómeras entre sí.

Las longitudes de enlace Cu-N y Cu-Br concuerdan con las observadas en el complejo $[\text{Cu}(\text{Br})(\text{bipy})_2](\text{Br})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**36**), descrito anteriormente. Las distancias de enlace con respecto a los átomos de bromo axiales son muy largas, con un valor de 3.2791(4) Å. La mínima distancia encontrada entre átomos de cobre en la cadena polimérica es de 3.9590(12) Å.

Tabla 4.76. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(\text{Br})_2(\text{phen})]_n$ (**39**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-N(11)	2.031(6)	N(11)-Cu(1)-N(12)	81.1(3)
Cu(1)-N(12)	2.048(6)	N(11)-Cu(1)-Br(2)	174.92(19)
Cu(1)-Br(2)	2.3850(15)	N(12)-Cu(1)-Br(2)	93.84(18)
Cu(1)-Br(1)	2.4105(13)	N(11)-Cu(1)-Br(1)	93.21(18)
Cu(1)-Br(1) ¹	3.2791(4)	N(12)-Cu(1)-Br(1)	174.29(18)
Cu(1)-Br(1) ²	3.2791(4)	Br(2)-Cu(1)-Br(1)	91.87(5)
Cu(1)-Cu(1) ¹	3.9590(12)	N(11)-Cu(1)-Br(1) ¹	83.88(2)
		N(12)-Cu(1)-Br(1) ¹	86.20(3)
		Br(2)-Cu(1)-Br(1) ¹	95.84(2)
		Br(1)-Cu(1)-Br(1) ¹	93.22(2)
		N(11)-Cu(1)-Br(1) ²	83.88(2)
		N(12)-Cu(1)-Br(1) ²	86.20(3)
		Br(2)-Cu(1)-Br(1) ²	95.84(2)
		Br(1)-Cu(1)-Br(1) ²	93.22(2)
		Br(1) ¹ -Cu(1)-Br(1) ²	166.46(5)

1: -x+1, -y, -z+2; 2: -x+1, -y+1, -z+2

En relación a la organización supramolecular, se observa que el empaquetamiento cristalino de este compuesto está controlado por la existencia de interacciones intermoleculares de apilamiento π - π ^[32], cuyos parámetros correspondientes se recogen en la Tabla 4.77.

Tabla 4.77. Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å, °] en $[\text{Cu}(\text{Br})_2(\text{phen})]_n$ (**33**)

	Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d _⊥ [Cg(I)-P(J)]	d _⊥ [Cg(J)-P(I)]	α	β	γ
(33)	C(14)-C(14) ¹	3.5572	3.256	3.256	0.00	23.75	23.75
	C(14)-C(14) ²	3.5572	3.256	3.256	0.00	23.75	23.75
	C(14)-C(14) ³	3.5572	3.256	3.256	0.00	23.75	23.75
	C(14)-C(14) ⁴	3.5572	3.256	3.256	0.00	23.75	23.75

1: -x, -1/2+y, 1-z; 2: -x, 1/2+y, 1-z; 3: -x, -y, 1-z; 4: -x, 1-y, 1-z

Las interacciones de apilamiento se establecen entre uno de los anillos del ligando 1,10-fenantrolina con el anillo análogo de diferentes moléculas vecinas, como se puede observar en la Figura 4.80. Estas interacciones son bastante importantes, puesto que en

todos los casos las distancias entre centroides presentan un valor de 3.5572 Å. El valor de 0° encontrado para el ángulo diedro indica que los anillos están apilados paralelamente. Los ángulos β y γ , en torno a 24°, revelan un cierto desplazamiento entre los anillos apilados. La estructura resultante refuerza su estabilidad debido a la existencia de una interacción de tipo C-H... π que tiene lugar entre el átomo de hidrógeno H(15) del anillo fenílico del ligando 1,10-fenantrolina, y el anillo análogo perteneciente a una molécula vecina [C(15)-H(15)...C(14), H...Cg = 3.3790 Å; C...Cg = 3.2563 Å; C-H...Cg = 74.50°].

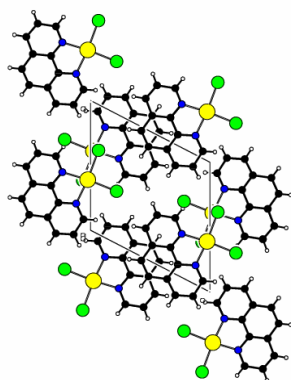


Figura 4.80. Empaquetamiento molecular en [Cu(Br)₂(phen)]_n (**33**), en el plano *ac*

*Estructura de [Cu(NO₃)₂(phen)]_n (**40**)*

En la Figura 4.81 se representa la estructura cristalina del compuesto [Cu(NO₃)₂(phen)]_n (**40**)^[111]. Las distancias y ángulos de coordinación aparecen listados en la Tabla 4.78.

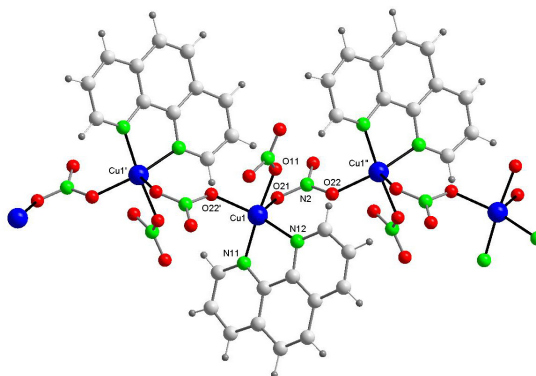


Figura 4.81. Estructura molecular de [Cu(NO₃)₂(phen)]_n (**40**)

La estructura de [Cu(NO₃)₂(phen)]_n (**40**) está constituida por especies poliméricas neutras de fórmula [Cu(NO₃)₂(phen)]_n formando cadenas monodimensionales en zigzag. El átomo de cobre se encuentra pentacoordinado por dos átomos de nitrógeno de un

ligando fenantrolina quelatante y tres átomos de oxígeno pertenecientes a tres unidades diferentes de ligando nitrato. La coordinación del ligando aminoaromático al centro metálico da lugar a la formación de un anillo quelato de cinco miembros. El poliedro de coordinación se puede describir como una pirámide de base cuadrada con una pequeña distorsión hacia bipiramidal trigonal [Parámetro Addison^[47] $\tau = 0.14$], ocupando el átomo de oxígeno O(21)¹ la posición apical [1: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$].

Tabla 4.78. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Cu(NO₃)₂(phen)]_n (**40**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE			
Cu(1)-O(11)	1.9550(19)	O(11)-Cu(1)-O(22)	90.33(9)	N(12)-Cu(1)-N(11)	82.37(9)
Cu(1)-O(22)	1.9973(19)	O(11)-Cu(1)-N(12)	174.53(9)	O(11)-Cu(1)-O(21) ¹	82.76(8)
Cu(1)-N(12)	1.999(2)	O(22)-Cu(1)-N(12)	93.68(8)	O(22)-Cu(1)-O(21) ¹	86.49(8)
Cu(1)-N(11)	2.005(2)	O(11)-Cu(1)-N(11)	94.58(9)	N(12)-Cu(1)-O(21) ¹	93.77(8)
Cu(1)-O(21) ¹	2.340(2)	O(22)-Cu(1)-N(11)	166.00(8)	N(11)-Cu(1)-O(21) ¹	107.11(8)
Cu(1)-Cu(1) ¹	5.2305(5)				
Cu(1)-Cu(1) ²	5.2305(5)				

1: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; 2: $-x+2, y-1/2, -z+1/2$

Las distancias Cu-N [1.999(2) y 2.005(2) Å] son ligeramente más largas que las distancias Cu-O del plano basal [1.9550(19) y 1.9973(19) Å], aunque son similares a las encontradas en el complejo descrito anteriormente [Cu(NO₃)(phen)(H₂O)₂](NO₃) (**41**), así como en otros complejos de cobre(II) con el ligando quelatante 1,10-fenantrolina^[36,78,114]. Como cabría esperar, todas las distancias basales son significativamente más cortas que la distancia de enlace con respecto al átomo de oxígeno apical [2.340(2) Å], confirmando así una distorsión por elongación de la pirámide cuadrada (geometría 4+1), frecuentemente observada en los complejos de cobre(II) con esta geometría de coordinación. Las distancias encontradas entre los átomos de cobre son de 5.2305(5) Å. El ángulo quelato N-Cu-N [82.37(9)°] se encuentra en el intervalo habitual para complejos de cobre con este tipo de ligandos N,N-quelatantes^[24,46,78].

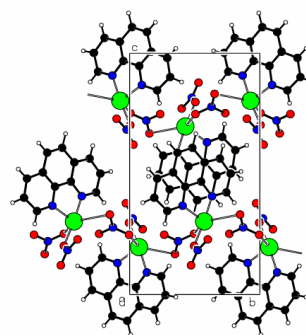
Las interacciones responsables del empaquetamiento molecular son de tipo π - π ^[32]. Los parámetros de estas interacciones intermoleculares de apilamiento aparecen recogidos en la Tabla 4.79. En dichas interacciones están implicados los tres anillos del ligando fenantrolina, variando las distancias entre centroides desde 3.6718 a 3.9827 Å. El ángulo diedro interplanar, inferior en todos los casos a 4°, y los ángulos β y γ observados, entre 13.37° y 26.57°, revelan que los anillos apilados se disponen prácticamente paralelos y ligeramente desplazados.

Tabla 4.79. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{\AA},^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{phen})]_n$ (**40**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(40)	N(11)-N(11) ¹	3.6718	3.505	3.505	0.00	17.33	17.33
	N(11)-C(14) ¹	3.7355	3.513	3.465	3.02	21.96	19.88
	N(12)-C(14) ²	3.7198	3.619	3.597	3.26	14.79	13.37
	C(14)-N(11) ¹	3.7355	3.465	3.513	3.02	19.88	21.96
	C(14)-N(12) ²	3.7198	3.597	3.619	3.26	13.37	14.79
	C(14)-C(14) ²	3.9827	3.562	3.562	0.02	26.57	26.57
	1: 2-x, -y, -z; 2: 1-x, -y, -z						

Las cadenas poliméricas en zigzag formadas a lo largo del eje cristalino b como consecuencia del comportamiento puente de dos de los ligandos nitrato, se unen a cadenas vecinas mediante estas interacciones de apilamiento π - π ^[32], tal como se puede apreciar en la Figura 4.82, dando lugar a la formación de una red bidimensional.

Figura 4.82. Red polimérica 2D, en el plano bc , de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{phen})]_n$ (**40**)



Estructuras de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$ (**42**)

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$ (**42**) aparece representada en la Figura 4.83. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 4.80.

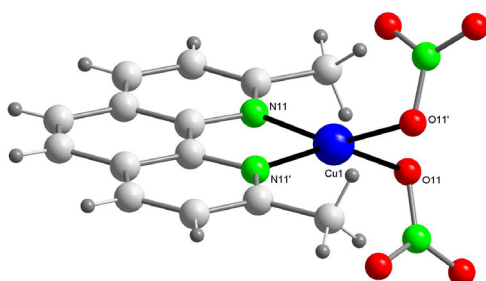


Figura 4.83. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$ (**42**)

La estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$ (**42**) está constituida por moléculas de complejo neutro $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$. El átomo de metálico se encuentra hexacoordinado por dos átomos de nitrógeno de un ligando bidentado 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, con la correspondiente formación de un anillo quelato de cinco miembros, y cuatro átomos de oxígeno de dos ligandos nitrato bidentados, cuya coordinación al centro metálico origina dos anillos quelato de cuatro miembros. El poliedro de coordinación es un octaedro muy distorsionado debido, principalmente, a la existencia de los anillos quelato de cuatro miembros, encontrándose para el ángulo $\text{O}(11)\text{-Cu}(1)\text{-O}(12)$ un valor de $56.88(9)^\circ$.

Tabla 4.80. Principales distancias [\AA] y ángulos [$^\circ$] de enlace para $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$ (**42**)

DISTANCIAS DE ENLACE			ÁNGULOS DE ENLACE		
Cu(1)-N(11)	1.990(2)	N(11)-Cu(1)-N(11) ¹	84.54(14)	O(11) ¹ -Cu(1)-O(12) ¹	56.88(9)
Cu(1)-N(11) ¹	1.990(2)	N(11)-Cu(1)-O(11) ¹	151.43(10)	O(11)-Cu(1)-O(12) ¹	90.27(10)
Cu(1)-O(11) ¹	2.007(2)	N(11) ¹ -Cu(1)-O(11) ¹	99.99(10)	N(11)-Cu(1)-O(12)	117.50(10)
Cu(1)-O(11)	2.007(2)	N(11)-Cu(1)-O(11)	99.99(10)	N(11) ¹ -Cu(1)-O(12)	95.86(9)
Cu(1)-O(12) ¹	2.425(3)	N(11) ¹ -Cu(1)-O(11)	151.43(10)	O(11) ¹ -Cu(1)-O(12)	90.27(10)
Cu(1)-O(12)	2.425(3)	O(11) ¹ -Cu(1)-O(11)	89.42(16)	O(11)-Cu(1)-O(12)	56.88(9)
		N(11)-Cu(1)-O(12) ¹	95.86(9)	O(12) ¹ -Cu(1)-O(12)	135.21(13)
		N(11) ¹ -Cu(1)-O(12) ¹	117.50(10)		

1: -x+1, y, -z+1/2

Las distancias de enlace Cu-N son similares a las encontradas en otros complejos de cobre(II) con ligandos fenantrolina presentes en la bibliografía^[26,55,64,77], y son algo más cortas que las encontradas para el compuesto $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{phen})]_n$ (**40**), descrito anteriormente. El ligando nitrato actúa como bidentado asimétrico, ya que las distancias Cu-O son diferentes para cada uno de los oxígenos de dicho ligando, situándose la primera de ellas en torno a 2.0 \AA , mientras que la segunda, significativamente mayor, se sitúa en torno a 2.4 \AA , conduciendo a una coordinación tipo 4+2^[17].

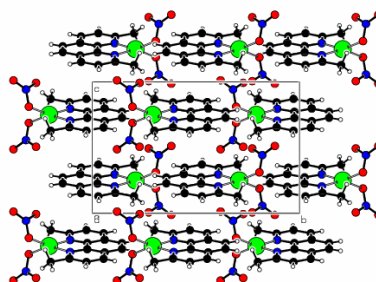
Tabla 4.81. Parámetros de las interacciones de apilamiento [\AA , $^\circ$] en $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$ (**42**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})\text{-Cg}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{I})\text{-P}(\text{J})]$	$d_\perp[\text{Cg}(\text{J})\text{-P}(\text{I})]$	α	β	γ
(42)	N(11)-N(11) ¹	3.6227	3.540	3.540	0.00	12.28	12.28
	1: 1-x, -y, 1-z						

En cuanto a la organización supramolecular, las interacciones responsables del empaquetamiento cristalino en este compuesto son interacciones intermoleculares de

apilamiento π - π ^[32] (Figura 4.84), cuyos parámetros correspondientes aparecen recogidos en la Tabla 4.81. Únicamente se ha encontrado una interacción de apilamiento entre un anillo del ligando 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina con otro anillo análogo vecino.

Figura 4.84. Empaquetamiento molecular de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(2,9\text{-dmp})]$ (**42**) en el plano *bc*



*Estructura de $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**43**)*

En la Figura 4.85 aparece representada la estructura cristalina del compuesto de cobre(I) $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**43**)^[115-117]. En la Tabla 4.82 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

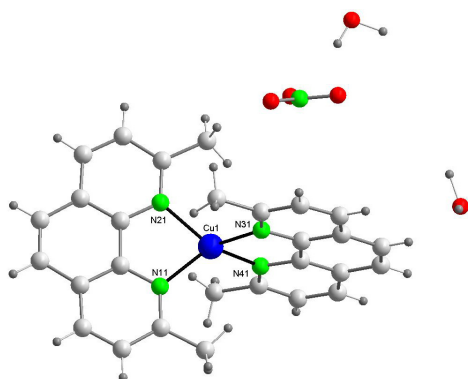


Figura 4.85. Estructura molecular de $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**43**)

La estructura del compuesto $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**43**) consta de cationes complejos $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2]^+$, aniones nitrato y moléculas de agua de cristalización. El átomo de cobre está coordinado a dos ligandos 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, pudiendo describirse el poliedro de coordinación como un tetraedro ligeramente distorsionado en torno al centro metálico. El átomo de cobre se encuentra levemente desplazado con respecto a cada uno de los planos de los ligandos aminoaromáticos, que forman entre sí un ángulo de 85.93° , siendo los valores de dicha desviación 0.032 y 0.077 Å, respectivamente. No obstante, cabe señalar que las distancias y ángulos de coordinación,

así como la desviación del centro metálico con respecto a los planos de cada ligando y, en definitiva, la geometría de coordinación, varían considerablemente entre diferentes sales conteniendo el mismo ion complejo $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2]^+$, como consecuencia de la variedad de conformaciones que puede adoptar el ion $\text{Cu}(\text{I})$ ^[117].

Tabla 4.82. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**43**)

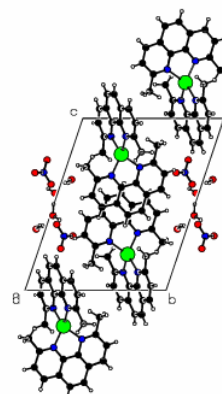
DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Cu(1)-N(41)	2.031(3)	N(41)-Cu(1)-N(31)	82.88(14)
Cu(1)-N(31)	2.037(3)	N(41)-Cu(1)-N(21)	131.19(14)
Cu(1)-N(21)	2.043(3)	N(31)-Cu(1)-N(21)	119.51(13)
Cu(1)-N(11)	2.044(4)	N(41)-Cu(1)-N(11)	123.97(14)
		N(31)-Cu(1)-N(11)	122.38(14)
		N(21)-Cu(1)-N(11)	82.34(15)

El empaquetamiento cristalino en este compuesto está controlado por interacciones intermoleculares de apilamiento π - π ^[32] (Tabla 4.83) y por una red de enlaces de hidrógeno (Tabla 4.84).

Tabla 4.83. Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å, °] en $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**43**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(43)	N(11)-N(11) ¹	3.8485	3.303	3.303	0.00	30.88	30.88
	N(41)-C(34) ²	3.7898	3.536	3.550	1.13	20.50	21.08
	C(34)-N(41) ²	3.7898	3.550	3.536	1.13	21.08	20.50
	C(34)-C(34) ³	3.6138	3.407	3.407	0.02	19.47	19.47
	1: 2-x, 2-y, -z; 2: 1-x, 1-y, 1-z; 3: 2-x, 1-y, 1-z						

Figura 4.86. Empaquetamiento molecular, en el plano bc , de $[\text{Cu}(2,9\text{-dmp})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**43**)



Las interacciones de apilamiento se establecen entre los ligandos 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina unidos al centro metálico y dan lugar a la formación de dímeros (Figura 4.86), encontrándose distancias entre centroides comprendidas en el intervalo 3.6138-3.8485 Å y una disposición prácticamente paralela de los anillos apilados, con un valor máximo para el ángulo α de 1.13°. Estos dímeros se mantienen unidos entre sí mediante varios enlaces de hidrógeno, que implican a las moléculas de agua de cristalización y a los aniones nitrato. Las distancias O...O de los enlaces de hidrógeno intermoleculares se encuentran en el intervalo 2.769-3.019 Å.

Tabla 4.84. Enlaces de hidrógeno [Å,°] de [Cu(2,9-dmp)₂](NO₃)·2H₂O (**43**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(43)	O(1)-H(1A)...O(2) ¹	1.14	1.74	2.769(7)	147.0
	O(1)-H(1B)...O(12) ²	0.95	2.09	3.019(8)	165.4
	O(2)-H(2A)...O(12) ¹	1.01	1.82	2.825(6)	171.3
	O(2)-H(2B)...O(13)	0.84	2.21	3.037(9)	167.3
	O(2)-H(2B)...O(12)	0.84	2.61	3.201(8)	128.8
1: -x+1, -y, -z+1; 2: -x+2, -y, -z+1					

4.2. Complejos de paladio

4.2.1. Complejos mixtos de paladio(II) con ácidos α -hidroxicarboxílicos

En las Figuras 4.87-4.89 se muestra la representación gráfica junto con la numeración utilizada en la siguiente discusión estructural de los complejos mixtos de paladio(II) obtenidos, de fórmula general $[\text{Pd}(\text{L})(\text{NN})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [L = GLYO, NN = bipy, n = 3 para (46); L = MANO, NN = bipy, n = 4 para (47); L = GLYO, NN = phen, n = 5 para (48)]. Las distancias y ángulos de enlace más significativos y las principales interacciones intermoleculares existentes en dichos compuestos se recogen en las Tablas 4.85-4.88. Cabe señalar que no ha sido posible aislar ningún compuesto ternario de paladio(II) con ácido láctico, y los intentos de obtener el complejo mixto con mandelato y fenantrolina también han fracasado.

Estructuras de $[\text{Pd}(\text{L})(\text{NN})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (46), (47) y (48)

Las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (46), $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (47) y $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{phen})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (48) aparecen representadas en las Figuras 4.87, 4.88 y 4.89, respectivamente. Las distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación se recogen en las Tablas 4.85 y 4.86.

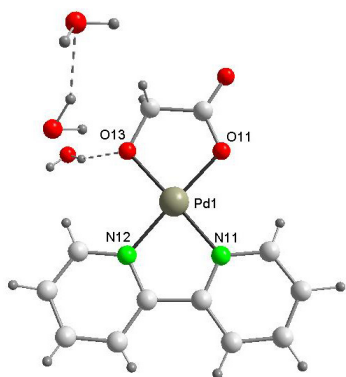
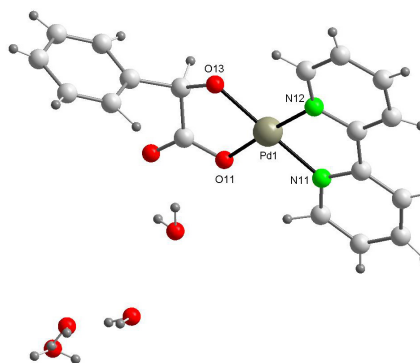


Figura 4.88. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (47)

Figura 4.87. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (46)



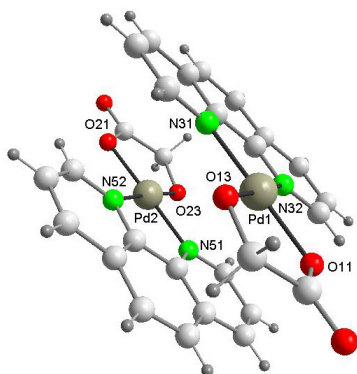


Figura 4.89. Estructura cristalina, omitidas moléculas de agua de cristalización, de $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{phen})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**48**)

Las estructuras consisten en moléculas de complejo neutro $[\text{Pd}(\text{L})(\text{NN})]$, donde L es el correspondiente ligando α -hidroxicarboxilato dianiónico O,O'' -bidentado y NN representa al ligando aminoaromático quelatante 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina, además de varias moléculas de agua de cristalización. La coordinación al centro metálico de ambos ligandos bidentados quelatantes conduce a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros. Como ya se ha comentado anteriormente, este modo de coordinación bidentado quelato del ácido α -hidroxicarboxílico, $\text{III } \kappa^2\text{O},\text{O}''$, es el que se observa más frecuentemente en los complejos que forman estos ligandos con diferentes metales, pudiendo a su vez comportarse como mono o dianiónico^[33-46].

Tabla 4.85. Principales distancias [\AA] y ángulos [$^\circ$] de enlace para $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**46**) y $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**47**)

COMPUESTO	(46)	(47)
Distancias de enlace		
Pd(1)-O(13)	1.9689(18)	1.986(4)
Pd(1)-N(11)	1.987(2)	1.999(5)
Pd(1)-O(11)	1.9886(19)	1.977(4)
Pd(1)-N(12)	1.999(2)	2.000(4)
Pd(1)-Pd(1) ¹	3.8042(6)	-
Pd(1)-Pd(1) ²	3.8042(6)	-
Ángulos de enlace		
O(13)-Pd(1)-N(11)	178.19(8)	178.6(2)
O(13)-Pd(1)-O(11)	84.43(8)	84.06(16)
N(11)-Pd(1)-O(11)	97.32(9)	95.99(18)
O(13)-Pd(1)-N(12)	97.64(8)	99.20(17)
N(11)-Pd(1)-N(12)	80.59(9)	80.77(19)
O(11)-Pd(1)-N(12)	177.55(8)	176.59(17)

1: x, -y+1/2, z+1/2;
2: x, -y+1/2, z-1/2

La geometría de coordinación en torno a cada centro metálico es plano-cuadrada, siendo dicha estereoquímica la habitual en complejos de paladio(II). No obstante, la existencia de los ángulos quelato, con valores comprendidos entre 80.59° y 84.43° , introducen tensiones en la estructura provocando la existencia de distorsión con respecto a la geometría regular.

Tabla 4.86. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Pd(GLYO)(phen)]·5H₂O (**48**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Pd(1)-O(13)	1.976(7)	O(13)-Pd(1)-O(11)	84.0(3)
Pd(1)-O(11)	1.979(7)	O(13)-Pd(1)-N(31)	95.5(3)
Pd(1)-N(31)	2.014(8)	O(11)-Pd(1)-N(31)	179.4(3)
Pd(1)-N(32)	2.033(9)	O(13)-Pd(1)-N(32)	177.5(3)
Pd(1)-Pd(2)	5.2897(12)	O(11)-Pd(1)-N(32)	98.4(3)
		N(31)-Pd(1)-N(32)	82.1(4)

En los tres compuestos las distancias Pd-N se encuentran en el intervalo habitual encontrado para complejos de paladio con ligandos N,N-quelatantes^[118,119]. Estas distancias Pd-N son a su vez más largas que las correspondientes distancias Pd-O con respecto al ligando α -hidroxycarboxilato, excepto para [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**), en el que una de las distancias Pd-N es ligeramente menor que la distancia Pd-O_{carboxilato}. En cualquier caso, las distancias Pd-O son algo más cortas que las observadas en diversos complejos mixtos presentes en la bibliografía conteniendo ligandos carboxilato monodentados^[119]. Las distancias C-O con respecto al átomo de oxígeno coordinado del grupo carboxilato son similares en los tres complejos, situándose en el intervalo 1.280-1.304 Å, y difieren de las distancias con respecto al oxígeno no coordinado, comprendidas entre 1.224-1.238 Å, lo que sugiere que el enlace entre el átomo de carbono y el oxígeno no quelatante posee cierto carácter de doble enlace.

Las tres moléculas son esencialmente planas, encontrándose las mayores desviaciones para los átomos que determinan el plano de coordinación O₂N₂ en el compuesto [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**), con un desplazamiento máximo de 0.022 Å, frente a los valores de 0.008 y 0.003 Å encontrados, respectivamente, para los complejos [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**) y [Pd(GLYO)(phen)]·5H₂O (**48**). El desplazamiento del átomo de paladio con respecto a dicho plano se sitúa en el intervalo 0.003-0.015 Å, correspondiendo estos valores límite a los complejos de glicolato con 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina, respectivamente. En el complejo [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**), el grupo

fenilo del ligando mandelato se dispone prácticamente perpendicular al plano molecular, encontrándose un valor de 83.29° para el ángulo diedro.

En estos tres compuestos el establecimiento de numerosos enlaces de hidrógeno (Tabla 4.87) además de la existencia de interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre anillos del ligando aminoaromático correspondiente (Tabla 4.88), dan lugar a la formación de una estructura supramolecular que se analizará a continuación.

Tabla 4.87. Enlaces de hidrógeno [\AA , °] de [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**), [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**) y [Pd(GLYO)(phen)]·5H₂O (**48**)

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(46)	O(1)-H(1A)...O(3)	0.98	2.08	2.995(4)	155.2
	O(1)-H(1B)...O(13)	1.03	1.72	2.705(3)	159.6
	O(2)-H(2A)...O(13)	0.81	1.95	2.730(3)	160.9
	O(2)-H(2B)...O(1) ²	0.68	2.04	2.716(3)	173.8
	O(3)-H(3A)...O(2) ³	0.85	1.89	2.719(3)	166.8
	O(3)-H(3B)...O(12) ¹	0.90	1.93	2.826(3)	170.4
1: x, -y+1/2, z-1/2; 2: -x+1, -y, -z+1; 3: x, y, z-1					
(47)	O(1)-H(1A)...O(12)	0.94	1.95	2.839(6)	157.7
	O(1)-H(1B)...O(12) ¹	0.91	1.96	2.844(7)	163.5
	O(2)-H(2A)...O(3)	0.72	2.34	2.775(8)	120.8
	O(2)-H(2B)...O(13) ²	0.87	2.46	2.884(7)	110.6
	O(3)-H(3A)...O(2)	0.82	1.97	2.775(8)	168.7
	O(3)-H(3B)...O(4)	0.82	1.99	2.749(8)	153.2
	O(4)-H(4A)...O(4) ³	0.78	2.05	2.776(10)	154.5
	O(4)-H(4B)...O(13) ⁴	0.82	2.32	2.774(6)	115.8
1: -x+1, -y, -z+2; 2: x-1, y, z; 3: -x, -y, -z+1; 4: -x+1, -y, -z+1					
(48)	O(1)-H(1A)...O(2) ¹	1.05	2.26	2.802(10)	110.6
	O(1)-H(1B)...O(8) ¹	0.97	2.36	2.850(11)	110.7
	O(2)-H(2A)...O(13) ²	0.97	1.71	2.685(10)	174.2
	O(2)-H(2B)...O(1) ¹	0.85	1.98	2.802(10)	163.0
	O(3)-H(3A)...O(7) ³	0.95	2.07	2.773(11)	128.9
	O(3)-H(3B)...O(4) ¹	0.97	1.98	2.806(10)	141.9
	O(4)-H(4A)...O(3) ¹	0.87	2.10	2.806(10)	138.0
	O(4)-H(4B)...O(6)	0.85	1.85	2.698(10)	179.6
	O(5)-H(5A)...O(6)	1.00	1.81	2.798(10)	173.2
	O(6)-H(6A)...O(23)	0.92	1.86	2.710(11)	152.1
	O(6)-H(6B)...O(7) ⁴	0.88	1.96	2.757(12)	150.2
	O(8)-H(8A)...O(11)	0.91	2.29	2.823(11)	117.1
	O(8)-H(8B)...O(1) ¹	0.93	1.94	2.850(11)	166.5
	O(9)-H(9A)...O(10) ⁵	1.04	2.14	2.791(12)	118.8
	O(9)-H(9B)...O(2)	1.07	2.15	2.782(10)	115.4
	O(10)-H(10B)...O(21)	0.90	2.35	2.845(11)	114.4
	O(10)-H(10A)...O(22)	0.85	2.56	3.183(13)	131.3
1: -x+1, -y, -z+1; 2: x+1, y, z; 3: -x+2, -y+1, -z; 4: -x+1, -y+1, -z; 5: -x+1, -y+1, -z+1					

El establecimiento de diferentes enlaces de hidrógeno en los tres sistemas se debe a la existencia simultánea del correspondiente ligando α -hidroxicarboxilato, que contiene un grupo carboxilato y un grupo hidroxilato, además de varias moléculas de agua de cristalización. Cabe señalar que todos los enlaces de hidrógeno detectados, intra- e intermoleculares, implican como dadores a las moléculas de agua de cristalización, actuando como aceptores átomos de oxígeno de otras moléculas de agua o pertenecientes al ligando α -hidroxicarboxilato.

En los dos compuestos con 2,2'-bipiridina, $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**46**) y $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**47**), se establecen interacciones de apilamiento en las que se encuentran implicados los dos anillos de dicho ligando, encontrándose distancias centroide-centroide en torno a 3.7 Å para el derivado de glicolato y algo mayores para el complejo de mandelato, con distancias de 3.86 Å. Cada par de anillos apilados se disponen prácticamente paralelos entre sí, ya que el valor del ángulo diedro es en todos los casos inferior a 3°. Como consecuencia de estas interacciones, especialmente importantes en el compuesto $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**46**), se produce la polimerización del compuesto dando lugar a la formación de cadenas en zigzag. Estas cadenas se unen entre sí a través de varios enlaces de hidrógeno intermoleculares, con distancias O...O comprendidas en el intervalo 2.716-2.884 Å, tal como se puede observar en las Figuras 4.90 y 4.91, en las que aparece representado el empaquetamiento molecular de ambos compuestos.

Figura 4.90. Empaquetamiento molecular en $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**46**)

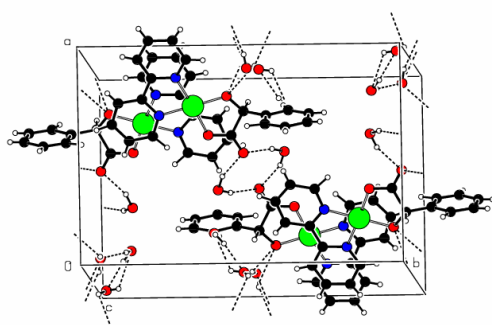
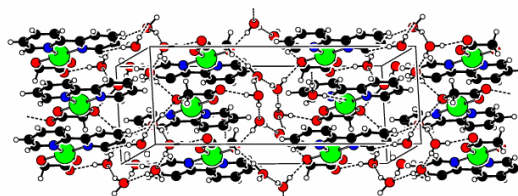


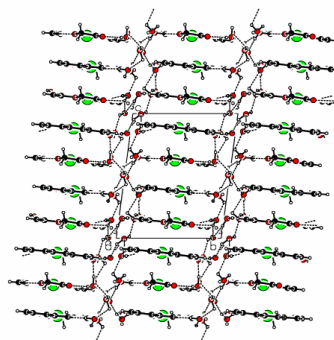
Figura 4.91. Empaquetamiento molecular en $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**47**)

Tabla 4.88. Parámetros de las interacciones de apilamiento [\AA , $^\circ$] en [Pd(GLYO)(bipy)] \cdot 3H₂O (**46**), [Pd(MANO)(bipy)] \cdot 4H₂O (**47**) y [Pd(GLYO)(phen)] \cdot 5H₂O (**48**)

	Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d $_{\perp}$ [Cg(I)-P(J)]	d $_{\perp}$ [Cg(J)-P(I)]	α	β	γ
(46)	N(11)-N(12) ¹	3.7378	3.476	3.490	1.97	20.98	21.58
	N(11)-N(12) ²	3.6854	3.508	3.537	1.97	16.29	17.86
	N(12)-N(11) ¹	3.6854	3.537	3.508	1.97	17.86	16.29
	N(12)-N(11) ²	3.7378	3.490	3.476	1.97	21.58	20.98
	1: x, 1/2-y, -1/2+z; 2: x, 1/2-y, 1/2+z						
(47)	N(11)-N(12) ¹	3.8609	3.557	3.501	2.69	24.92	22.90
	N(12)-N(11) ²	3.8609	3.501	3.557	2.69	22.90	24.92
	1: x, 1/2-y, 1/2+z; 2: x, 1/2-y, -1/2+z						
(48)	N(31)-N(52) ¹	3.6665	3.419	3.440	2.18	20.23	21.17
	N(32)-N(51) ¹	3.6207	3.351	3.366	0.64	21.60	22.25
	N(51)-N(32) ¹	3.6207	3.366	3.351	0.64	22.25	21.60
	N(52)-N(31) ¹	3.6665	3.440	3.419	2.18	21.17	20.23
	1: x, y, z						

En el caso del compuesto [Pd(GLYO)(phen)] \cdot 5H₂O (**48**) se observa que los dos anillos piridínicos de este ligando interactúan con los dos anillos análogos pertenecientes al ligando de la segunda molécula presente en la unidad asimétrica, dando lugar a la formación de dímeros. Esta interacción es bastante importante, dado que las distancias entre centroides son en todos los casos inferiores a 3.7 \AA , y los anillos apilados se disponen prácticamente paralelos de acuerdo con el valor del ángulo diedro, que en ningún caso supera los 2.2 $^\circ$. Las unidades dimeras así formadas se unen mediante diversos enlaces de hidrógeno intermoleculares, como se aprecia en la Figura 4.92, en la que se representa el empaquetamiento molecular de este compuesto.

Figura 4.92. Empaquetamiento molecular en [Pd(GLYO)(phen)] \cdot 5H₂O (**48**), proyección en el plano *bc*



4.2.2. Otros complejos de paladio(II)

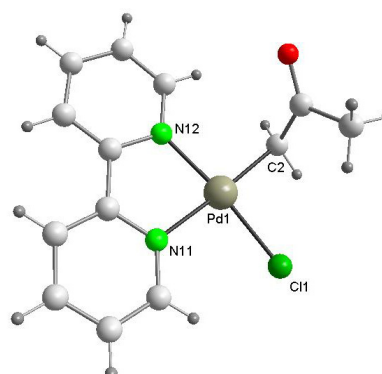
A continuación se analizará la estructura de dos nuevos compuestos de paladio(II), los complejos $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**) y $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**). Ambos se obtuvieron en presencia de un ácido α -hidroxicarboxílico, concretamente de ácido láctico, en diversos intentos de sintetizar complejos mixtos de paladio con dicho ligando.

Cada análisis estructural se acompañará de su correspondiente representación gráfica, incluyendo la numeración utilizada en la correspondiente discusión, recogiendo asimismo las distancias y ángulos interatómicos más significativos y las principales interacciones intermoleculares existentes.

Estructura de $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**)

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**) aparece representada en la Figura 4.93. Las distancias y ángulos de coordinación se recogen en la Tabla 4.89.

Figura 4.93. Estructura molecular de $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**)



Este complejo organometálico es isoestructural con el complejo de platino(II) $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ presente en la bibliografía^[14]. En $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**), la estructura consiste en moléculas de complejo neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$.

Cada átomo de paladio se encuentra tetra-coordinado por dos átomos de nitrógeno de una molécula de 2,2'-bipiridina, un átomo de cloro y un ligando acetil unido a través del carbono metilénico, en una geometría de coordinación plano-cuadrada distorsionada. Las distancias Pd-N son, respectivamente, 2.03(6) y 2.10(4) Å, correspondiendo la distancia más larga al enlace formado con el átomo de nitrógeno situado en *trans* al ligando acetil, mientras que la distancia menor corresponde al enlace con el nitrógeno que se encuentra en *trans* al átomo de cloro. La pequeña

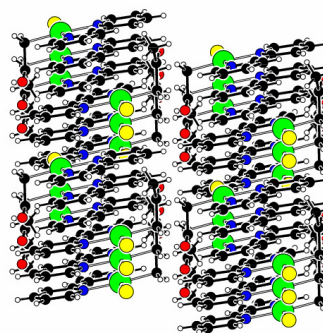
diferencia observada entre ambas distancias de enlace es consecuencia de la mayor influencia *trans* del átomo de carbono frente al átomo de cloro. La distancia Pd(1)-C(2), cuyo valor es de 2.09(7) Å, coincide con la distancia encontrada con respecto al mismo átomo de carbono en el complejo análogo de platino^[14]. La distancia de enlace al ligando cloruro Pd(1)-Cl(1), para la que se observa un valor de 2.31(10) Å, se encuentra en el intervalo habitual encontrado para este tipo de enlace^[118,120]. La distancia C=O en el ligando acetono es de 1.25(16) Å, similar a la observada en otros complejos con grupos acetono^[14,121,122]. El ángulo N(12)-Pd(1)-N(11) es de 80(4)°, siendo este valor típico para el ángulo quelato del ligando 2,2'-bipiridina^[30,123]. Todos los átomos de la molécula son prácticamente coplanares, exceptuando el grupo COCH₃ del ligando acetono, que se orienta formando un ángulo de aproximadamente 80° con el plano molecular.

Tabla 4.89. Principales distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para [Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (49)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Pd(1)-N(12)	2.03(6)	N(12)-Pd(1)-C(2)	96(4)
Pd(1)-C(2)	2.09(7)	N(12)-Pd(1)-N(11)	80(4)
Pd(1)-N(11)	2.10(4)	C(2)-Pd(1)-N(11)	175.7(7)
Pd(1)-Cl(1)	2.31(10)	N(12)-Pd(1)-Cl(1)	173.7(7)
		C(2)-Pd(1)-Cl(1)	89(5)
		N(11)-Pd(1)-Cl(1)	94(4)

En el estudio del empaquetamiento cristalino se observa que las moléculas de complejo se disponen de tal forma que los planos moleculares sean paralelos entre sí, como se puede apreciar en la Figura 4.94.

Figura 4.94. Empaquetamiento molecular en [Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (49)



Como se ha comentado anteriormente, el fragmento C(2)Cl(1)Pd(bipy) de la molécula es plano, y se dispone paralelamente a los fragmentos análogos pertenecientes a

las otras moléculas del cristal. Se establecen así interacciones intermoleculares de apilamiento π - π ^[32] entre los ligandos bipyridina de moléculas vecinas, en las que se encuentran implicados los dos anillos de dicho ligando, tal como se puede observar en la Tabla 4.90. Esta interacción es bastante importante, encontrándose distancias entre centroides de 3.7093 y 3.7506 Å. El ángulo diedro interplanar presenta un valor máximo de 5.18°, indicando que los anillos apilados se disponen aproximadamente paralelos, mientras que los valores de los ángulos β y γ , comprendidos en el intervalo 20.83°-24.90°, revelan un ligero desplazamiento entre dichos anillos.

Tabla 4.90. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{Å},^\circ$] en $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ
(49)	N(11)-N(12) ¹	3.7506	3.493	3.402	5.18	24.90	21.37
	N(12)-N(11) ¹	3.7506	3.402	3.493	5.18	21.37	24.90
	N(12)-N(12) ²	3.7093	3.467	3.467	0.03	20.83	20.83
	1: 1-x, -y, 1-z; 2: -x, -y, 1-z						

Estructura de $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**)

En la Figura 4.95 se representa la estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**), recogiendo las distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación en la Tabla 4.91.

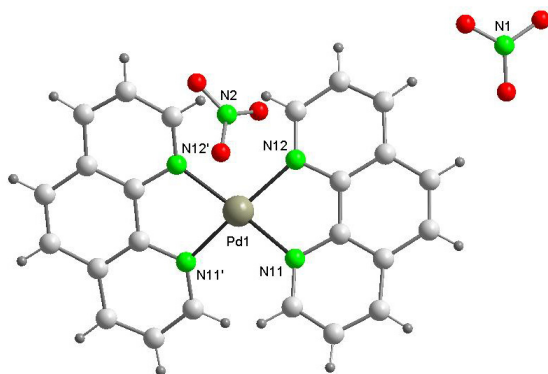


Figura 4.95. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**)

La estructura del compuesto $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**) consta de cationes complejos $[\text{Pd}(\text{phen})_2]^{2+}$ y aniones nitrato. El átomo de paladio se encuentra coordinado a dos

ligandos 1,10-fenantrolina, en una geometría plano-cuadrada distorsionada. Las principales desviaciones respecto a la idealidad corresponden a los ángulo quelato, cuyo valor es de 80.98° , apareciendo también reflejadas en el valor de 165.47° encontrado para los ángulos *trans*. Los valores de las distancias Pd-N [$2.0425(17)$ y $2.0449(17)$ Å] se encuentran dentro del intervalo habitual observado en complejos de paladio(II) con ligandos quelatantes N-dadores^[118-120].

Tabla 4.91. Principales distancias [Å] y ángulos [$^\circ$] de enlace para $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**)

DISTANCIAS DE ENLACE		ÁNGULOS DE ENLACE	
Pd(1)-N(12) ¹	2.0425(17)	N(12) ¹ -Pd(1)-N(12)	101.19(10)
Pd(1)-N(12)	2.0425(17)	N(12) ¹ -Pd(1)-N(11)	165.47(7)
Pd(1)-N(11)	2.0449(17)	N(12)-Pd(1)-N(11)	80.98(7)
Pd(1)-N(11) ¹	2.0449(17)	N(12) ¹ -Pd(1)-N(11) ¹	80.98(7)
		N(12)-Pd(1)-N(11) ¹	165.47(7)
		N(11)-Pd(1)-N(11) ¹	100.58(9)

1: $-x, y, -z+3/2$

Los cuatro átomos de nitrógeno que determinan el plano medio molecular, en el que se sitúa el átomo metálico, se encuentran desplazados con respecto a dicho plano ± 0.2580 y ± 0.2589 Å, respectivamente. Los datos cristalográficos verifican la planaridad de cada uno de los ligandos fenantrolina, encontrándose un valor para el ángulo diedro entre ambos de 28.45° .

El empaquetamiento cristalino está controlado por la existencia de interacciones de apilamiento π - π ^[32] entre los anillos de los ligandos 1,10-fenantrolina (Figura 4.96). Los parámetros de esta interacción se recogen en la Tabla 4.92. Las distancias entre centroides se sitúan entre 3.6291 y 4.2030 Å, siendo en todos los casos las distancias entre planos de los anillos inferiores a 3.50 Å. Los valores encontrados para el ángulo diedro, inferiores en todos los casos a 4° , indican que los anillos apilados se disponen aproximadamente paralelos, mientras que los ángulos β y γ , comprendidos en el intervalo 19.40° - 35.68° , revelan que se encuentran más o menos desplazados entre sí.

Figura 4.96. Empaquetamiento molecular en $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**)

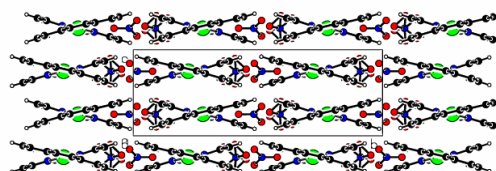


Tabla 4.92. Parámetros de las interacciones de apilamiento [$\text{\AA},^\circ$] en $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (**50**)

	Centroides	$d[\text{Cg}(\text{I})-\text{Cg}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{I})-\text{P}(\text{J})]$	$d_{\perp}[\text{Cg}(\text{J})-\text{P}(\text{I})]$	α	β	γ	
(50)	N(11)-N(12) ¹	3.7309	3.460	3.483	1.97	21.00	21.98	
	N(11)-C(14) ¹	3.8433	3.463	3.356	3.54	29.18	25.72	
	N(11)-C(14) ²	3.6662	3.364	3.350	3.54	23.98	23.43	
	N(12)-N(11) ¹	3.7309	3.483	3.460	1.97	21.98	21.00	
	N(12)-C(14) ¹	4.2030	3.414	3.483	1.66	34.04	35.68	
	C(14)-N(11) ¹	3.8433	3.356	3.463	3.54	25.72	29.18	
	C(14)-N(11) ²	3.6662	3.350	3.364	3.54	23.43	23.98	
	C(14)-N(12) ¹	4.2030	3.483	3.414	1.66	35.68	34.04	
	C(14)-C(14) ¹	3.6291	3.423	3.423	0.02	19.40	19.40	
	C(14)-C(14) ²	3.9382	3.404	3.404	0.02	30.20	30.20	
	1: 1/2-x, 1/2-y, -z; 2: 1/2-x, 1/2-y, 1-z							

5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

5.1. Ácidos α -hidroxicarboxílicos

Las bandas más características del espectro IR de los ácidos α -hidroxicarboxílicos son esencialmente tres, presentando todas ellas una intensidad fuerte o muy fuerte. La primera de estas bandas, que puede ser ancha, es debida al modo de tensión del grupo hidroxílico. La segunda banda se debe al modo de tensión del grupo C=O, mientras que la última corresponde al modo de tensión C-O del grupo alcohol^[124].

La forma y posición de la banda debida al modo de tensión del grupo hidroxílico, $\nu(\text{OH})$, depende de la existencia o no en el sistema de asociación molecular mediante enlaces de hidrógeno. Así, si el grupo hidroxílico está implicado en enlaces de hidrógeno, estos ácidos presentan una banda ancha en la zona 3300-2500 cm^{-1} debida a $\nu(\text{OH})$. Por el contrario, si el ácido se encuentra como monómero, esta banda será aguda y aparecerá a mayores números de onda, situándose en el intervalo 3580-3500 cm^{-1} .

La banda correspondiente al modo de tensión del grupo C=O se sitúa en la región 1740-1700 cm^{-1} , en la que absorbe fuertemente el grupo C=O de ácidos carboxílicos alifáticos en fase sólida o líquida, pudiendo llegar hasta 1760 cm^{-1} si el ácido existe como monómero.

La banda provocada por el modo de tensión del grupo C-O_{hidroxílico} aparece en diferentes zonas dependiendo de que se trate de un alcohol primario, secundario o terciario. Así, los alcoholes primarios saturados absorben en la zona 1085-1030 cm^{-1} , los alcoholes secundarios entre 1125-1085 cm^{-1} y los terciarios en la región 1205-1125 cm^{-1} . No obstante, la existencia de enlaces de hidrógeno provoca un desplazamiento de esta banda a menores números de onda^[124].

De acuerdo con lo anterior, en la Tabla 4.93 aparece recogida la asignación de las tres bandas características, además de la correspondiente a la deformación en el plano $\delta(\text{OCO})$, para los espectros IR de los ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico, láctico y mandélico. El espectro correspondiente al ácido glicólico se muestra en la Figura 4.97.

Tabla 4.93. Bandas IR (cm^{-1}) más significativas de los ácidos α -hidroxicarboxílicos

Ácido	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{OCO})$
Glicólico	3293mf	1730mf	1087mf	680f
Láctico	3290f,a	1728mf	1123f	649m
Mandélico	3400f	1716mf	1077m	698m

a = ancha, mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media

La forma y posición de la banda correspondiente al modo de vibración $\nu(\text{OH})$ en el espectro del ácido láctico parece indicar la existencia de una importante asociación molecular mediante enlaces de hidrógeno, ya que se trata de una banda muy ancha. Esta asociación es probablemente menor en los ácidos glicólico y mandélico, cuyos espectros muestran un estrechamiento de dicha banda.

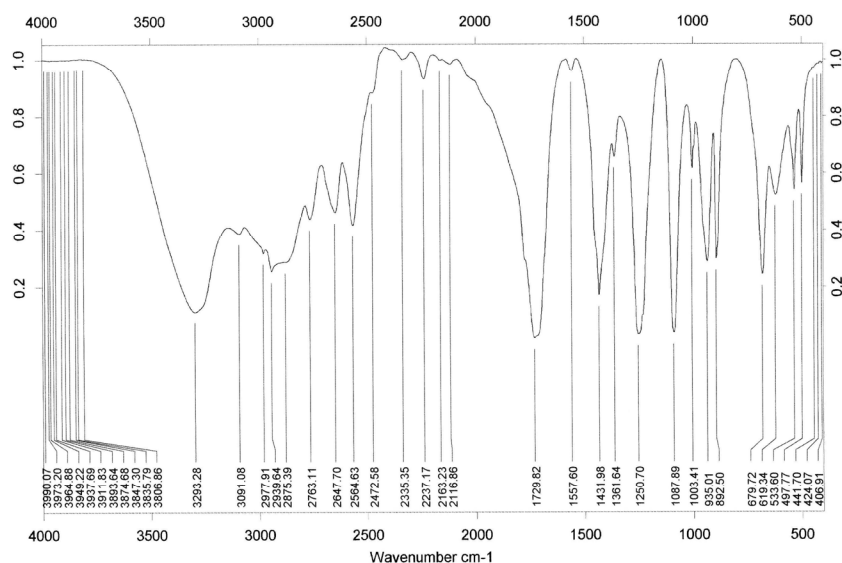


Figura 4.97. Espectro IR del ácido glicólico en KBr

5.2. α -Hidroxicarboxilatos metálicos

La espectroscopia IR se ha utilizado como procedimiento de caracterización de los α -hidroxicarboxilatos de cobre(II) para confirmar la presencia del ligando en los complejos y conocer qué átomos dadores del α -hidroxiácido coordinan al metal en la formación de los mismos.

Como ya se ha indicado anteriormente, los ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico, láctico y mandélico muestran una tendencia general a actuar como ligandos bidentados, coordinando al metal a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y del grupo hidroxílico. Sin embargo, también es posible que la coordinación se establezca únicamente a través del grupo carboxilato, siendo las posibilidades coordinativas de éste muy diversas. Así, un grupo carboxilato, R-CO_2^- , puede coordinar a un centro metálico principalmente como ligando monodentado, bidentado quelato o puente^[125].

En los espectros IR de los complejos de Cu(II) obtenidos con los α -hidroxiácidos objeto de estudio, similarmente a lo que ocurre en general en los carboxilatos metálicos^[126,127], es de esperar la existencia de una banda muy fuerte característica, con posiciones que oscilan entre 1650-1550 cm^{-1} , debida al modo de tensión asimétrico del grupo CO_2 . Por otra parte, el modo simétrico dará lugar a una banda, generalmente más débil, en el intervalo 1450-1340 cm^{-1} . En la Figura 4.98 se muestra el espectro IR del compuesto $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**), en el que se pueden apreciar claramente estas dos bandas características.

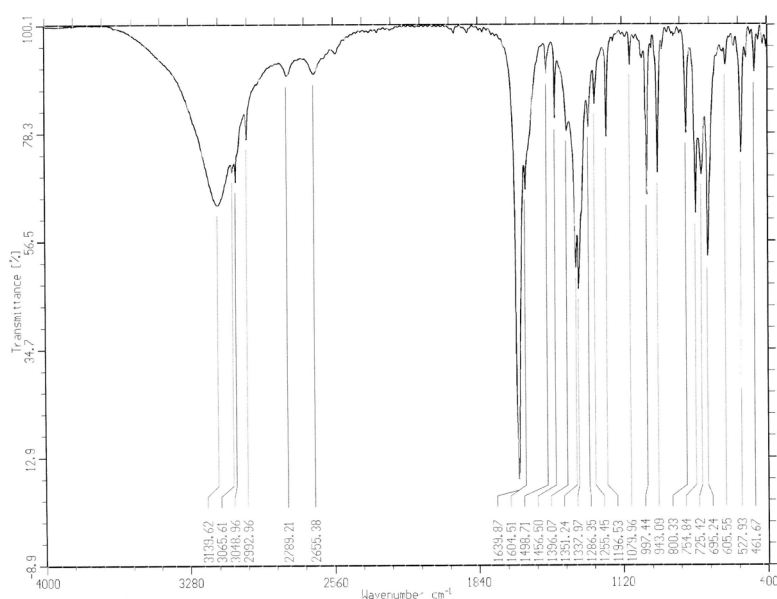


Figura 4.98. Espectro IR de $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**) en KBr

Por tanto, las regiones del espectro de mayor utilidad para el estudio de los α -hidroxicarboxilatos metálicos serán las asociadas a estas dos bandas características, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$, cuya separación $\Delta\nu$ permite en muchos casos determinar el modo de coordinación que adopta el grupo carboxilato del ligando en la formación del complejo^[126-128]. También son de interés las bandas correspondientes a los modos de tensión $\nu(\text{OH})$ y $\nu(\text{CO})$ del grupo hidroxílico, ya que permiten conocer si el ligando coordina al metal a través de este grupo, así como la banda debida al modo de vibración $\nu(\text{MO})$, que aparece en la región del IR lejano.

Todos los espectros registrados muestran una o varias bandas en la región comprendida entre 3500-3100 cm^{-1} , generalmente anchas y de intensidad débil o media, correspondientes al modo de vibración $\nu(\text{OH})$ de los grupos hidroxílicos de los ligandos^[16] o de las moléculas de agua coordinada y de cristalización^[129,130]. En general, la forma y posición de esta banda sugiere la existencia de asociación intermolecular mediante enlaces de hidrógeno^[131].

La ausencia en los espectros de bandas en la región 1730-1700 cm^{-1} pone de manifiesto que todos los grupos carboxílicos se encuentran implicados en la coordinación al catión metálico, ya que cuando el correspondiente ácido forma complejos, la banda fuerte debida al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ desaparece y aparecen las bandas correspondientes a $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ ^[132]. Así, los espectros IR de los complejos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**) presentan una banda de intensidad muy fuerte, asignada al modo de vibración $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$, en torno a 1575 cm^{-1} , mientras que en el compuesto con ácido mandélico, $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**), esta banda aparece a 1640 cm^{-1} . Por otra parte, una banda generalmente de menor intensidad, asignada a $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$, se sitúa en el intervalo 1410-1380 cm^{-1} en los espectros correspondientes al glicolato y lactato de cobre(II), mientras que en el complejo con lactato esta banda se observa a 1457 cm^{-1} .

Los valores obtenidos para la separación $\Delta\nu$ en los tres complejos se encuentran comprendidos en el intervalo 167-189 cm^{-1} , siendo esta diferencia pequeña para corresponder a una coordinación monodentada del grupo carboxilato. Este hecho probablemente sea debido al comportamiento bidentado puente del grupo carboxilato en dichos complejos, o incluso a la participación del átomo de oxígeno no quelatante en enlaces de hidrógeno intermoleculares, en cuyo caso se podría hablar de un comportamiento del grupo carboxilato como *pseudo-puente*. Ambas situaciones son similares a las encontradas en otros complejos con ligandos carboxilato^[16,126,128,133,134].

Las bandas que podrían corresponder a $\nu(\text{MO})$ ^[126,129,131,132] aparecen registradas entre 420 y 390 cm^{-1} , teniendo en cuenta que este modo de vibración suele situarse en el intervalo 600-300 cm^{-1} .

5.3. Complejos mixtos de α -hidroxicarboxilatos y diiminas

La espectroscopia IR se ha utilizado como procedimiento de caracterización de los complejos mixtos de cobre(II) y de paladio(II) con los siguientes objetivos:

- Determinar la presencia de ambas clases de ligandos en los complejos.
- Conocer qué átomos donadores de los ácidos α -hidroxicarboxílicos coordinan al metal en el correspondiente complejo ternario, mediante la observación de las modificaciones que se producen en las posiciones de las bandas del ligando como consecuencia del fenómeno dador-aceptor y por la aparición de nuevas bandas en los complejos que no aparecían en los espectros de los ligandos.
- Intentar establecer o verificar las estructuras que adoptan en fase sólida los compuestos sintetizados con ambos tipos de ligandos.

Los espectros IR de los complejos mixtos obtenidos, tanto de cobre(II) como de paladio(II), presentarán las dos bandas características de los α -hidroxicarboxilatos metálicos, $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$, debidas a los modos de tensión asimétrica y simétrica del grupo carboxilato^[25,126,135-137].

Por otra parte, los ligandos aminoaromáticos 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina poseen, entre otras, tres bandas características que son el resultado de la interacción de los modos de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$. Estas bandas presentan generalmente una intensidad media-fuerte y suelen aparecer entre 1650-1575 cm^{-1} la primera de ellas, en el intervalo 1520-1465 cm^{-1} la segunda y en torno a 1425 cm^{-1} la última^[65,124,137,138]. La asignación de estas tres bandas características permitirá confirmar la coordinación de los ligandos diimina heterocíclicos al centro metálico.

Los modos de tensión metal-ligando aparecen normalmente en el intervalo 500-100 cm^{-1} , en la región del IR lejano, y suelen ser difíciles de observar debido al solapamiento entre bandas. Las bandas relacionadas con las vibraciones metal-ligando son las atribuidas a los modos de vibración $\nu(\text{MO})$ para los ligandos α -hidroxicarboxilato y $\nu(\text{MN})$ para los ligandos aminoaromáticos. La banda de tensión metal-oxígeno aparece, generalmente, a números de onda mayores que la banda metal-nitrógeno^[58,126,135].

En la Figura 4.99 se muestra el espectro IR correspondiente a uno de los complejos mixtos estudiados, concretamente al complejo de paladio $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (47).

En la región comprendida entre 3500-3100 cm^{-1} se registran en todos los complejos una o dos bandas, generalmente anchas, correspondientes al modo de tensión $\nu(\text{OH})$ tanto de los grupos hidroxílicos de los ligandos α -hidroxicarboxilato como de las moléculas de agua presentes en algunos de los complejos^[16,65].

El modo de tensión asimétrica del grupo carboxilato aparece en todos los complejos como una banda, generalmente de intensidad fuerte, en torno a 1600 cm^{-1} , mientras que el modo de tensión simétrica se sitúa en el intervalo $1430\text{-}1325\text{ cm}^{-1}$. No obstante, hay que tener en cuenta que en esta región se produce un solapamiento con los modos de vibración debidos a los ligandos aminoaromáticos^[72]. Así, en los dos complejos de paladio con 2,2'-bipiridina se observa una única banda como consecuencia del solapamiento de los modos $\nu(\text{CC})$ y $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$, a aproximadamente 1625 cm^{-1} , no pudiendo asignarse con exactitud la banda de tensión asimétrica.

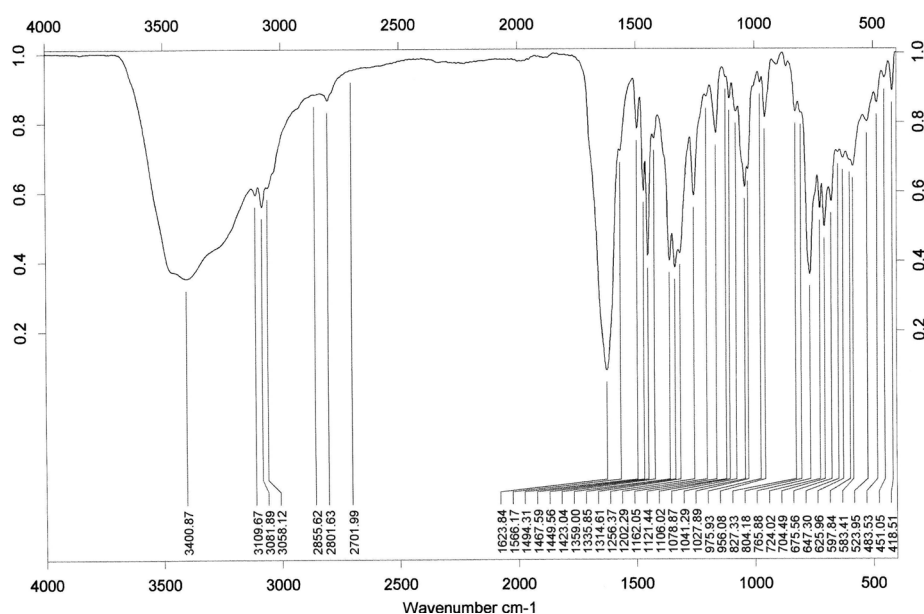


Figura 4.99. Espectro IR de $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**47**) en KBr

En el caso particular de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**), la presencia simultánea de dos ligandos α -hidroxicarboxilato coordinados a centros metálicos con diferente entorno de coordinación origina un desdoblamiento de la banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$, no apreciándose dicho desdoblamiento para la banda correspondiente al modo de tensión asimétrica.

El valor estimado para $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ en los compuestos monoméricos obtenidos se sitúa, salvo excepciones que se comentarán a continuación, en el intervalo $190\text{-}270\text{ cm}^{-1}$, sugiriendo un comportamiento monodentado del grupo carboxilato^[119,128,138,139].

En los complejos mixtos de cobre(II) [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (**12**), [Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)·2/3H₂O (**16**), [Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**23**) y [Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (**31**), los valores obtenidos para la separación $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ se encuentran entre 140-180 cm⁻¹, siendo esta diferencia demasiado pequeña para una coordinación monodentada del grupo carboxilato. Este hecho parece ser debido a la participación del átomo de oxígeno no coordinado del grupo carboxilato en fuertes enlaces de hidrógeno^[63], pudiéndose hablar así de un comportamiento *pseudo-puente* de dicho grupo^[128], como ya se ha explicado anteriormente. El análisis estructural por difracción de rayos X de estos complejos confirma la implicación del átomo de oxígeno carboxílico no quelatante en enlaces de hidrógeno intermoleculares.

En los distintos complejos polinucleares obtenidos, todos ellos de cobre(II), el valor estimado para $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ varía desde 147 hasta 231 cm⁻¹, lo que parece indicar modos de coordinación diferentes para el grupo carboxilato del ligando α -hidroxicarboxilato.

Los menores valores para la separación $\Delta\nu$, en el intervalo 147-152 cm⁻¹, se observan en los complejos tetranucleares {[Cu(HGLYO)(NO₃)(NN)]·H₂O}₄ (**7**) y (**13**) y polinucleares [Cu(HGLYO)(ClO₄)(NN)]_n (**8**) y (**14**). Estos valores concuerdan con la estructura cristalográfica determinada para dichos complejos, sugiriendo para el grupo carboxilato del ligando glicolato un comportamiento bidentado puente^[126,128,140].

A diferencia de los compuestos anteriores, los valores estimados para la separación $\Delta\nu$ en los complejos diméricos [Cu(GLYO)(NN)]₂·6H₂O (**3**) y (**10a**) y en el complejo polimérico {[Cu(LACO)(phen)]·3H₂O}_n (**22**), así como en los polímeros obtenidos por oxidación parcial de glicolato {[Cu(GLYO)_{1-x}(ox)_x(bipy)]·2.5H₂O}_n (**4**) y (**5**), se sitúan entre 204-231 cm⁻¹. Estos elevados valores se deben probablemente a un comportamiento bidentado puente altamente asimétrico, coordinación *pseudo-monodentada*, del grupo carboxilato en dichos complejos^[128], tal como confirma el estudio estructural de los mismos mediante difracción de rayos X.

La asignación de las bandas correspondientes a los modos de vibración de los grupos nitrato y perclorato se ha realizado teniendo en cuenta datos bibliográficos.

Los complejos [Cu(HGLYO)(ClO₄)(NN)]_n (**8**) y (**14**) muestran dos bandas en la región 1150-1000 cm⁻¹, si bien en el compuesto de fenantrolina sólo se aprecia la primera de ellas, de intensidad fuerte, y una banda débil en torno a 930 cm⁻¹. Estas bandas son características de un comportamiento monodentado y débil coordinación del grupo perclorato^[73,126,141-143]. Esta interacción débil entre el ligando y el ion cobre(II) se debe al

aumento de la distancia de enlace Cu-O como consecuencia de la distorsión, por efecto Jahn-Teller, con respecto a la geometría octaédrica regular^[73,141].

Por otra parte, los complejos [Cu(HL)(NN)(H₂O)](NO₃) (**16**), (**23**) y (**31**) presentan una banda muy intensa a 1384 cm⁻¹, indicativa de un comportamiento iónico del grupo nitrato^[144-147]. Existen otras dos bandas características de un grupo nitrato actuando como contraion, si bien no ha sido posible asignarlas en ninguno de los espectros debido, probablemente, a su débil intensidad y su solapamiento con otras bandas.

En el caso de los complejos tetranucleares {[Cu(HGLYO)(NO₃)(NN)]·H₂O}₄ (**7**) y (**13**) también se registra una banda muy fuerte a 1384 cm⁻¹, en contra de lo que cabría esperar para un comportamiento monodentado del grupo nitrato^[105,126,145]. Este hecho podría ser debido a la débil coordinación de dicho grupo al centro metálico, siendo esta interpretación concordante con la ocupación, por parte del ligando nitrato, de una de las posiciones axiales en una geometría octaédrica muy alargada como consecuencia del efecto Jahn-Teller.

Finalmente, en la región del IR lejano se han asignado las bandas que podrían corresponder a $\nu(\text{MO})$ y $\nu(\text{MN})$, teniendo en cuenta que $\nu(\text{MO})$ es de mayor energía que $\nu(\text{MN})$ ^[126,129,148]. La banda correspondiente al modo de tensión $\nu(\text{CuBr})$ también se ha intentado asignar en [Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·4H₂O (**6**), [Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (**12**) y [Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (**30**), en base a datos de la bibliografía^[126,143].

5.4. Complejos obtenidos en presencia de ácidos α -hidroxicarboxílicos

El espectro IR del compuesto [Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (**49**) muestra una banda fuerte a 1634 cm⁻¹, correspondiente al modo de tensión $\nu(\text{CO})$. La posición de esta banda se encuentra en el intervalo habitual encontrado en otros compuestos del tipo paladio-acetonilo^[123].

Las bandas intensas registradas a 1621 y 1443 cm⁻¹ son características del ligando 2,2'-bipiridina^[137], mientras que la banda debida al modo de vibración $\nu(\text{PdCl})$ se registra a 333 cm⁻¹^[118,120,148].

Tal como cabría esperar, el espectro IR de este compuesto es muy similar al del compuesto análogo de Pt(II), [Pt(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)], presente en la bibliografía^[14].

6. PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS MIXTOS

6.1. Comportamiento térmico

El análisis termogravimétrico de determinados complejos representativos de cobre(II) y de paladio(II) se ha realizado con el fin de estudiar la estabilidad térmica y la ruta de descomposición pirolítica de los mismos, identificando los gases emitidos por espectroscopía IR-TF. En la Tabla 4.94 se resume la información obtenida de dicho estudio, para el cual se han tenido en cuenta algunos datos bibliográficos^[72,104,135,149,150].

Tabla 4.94. Análisis termogravimétrico de los complejos mixtos

Compuesto	Etapas	Gases	ΔT (°C)	Residuo* (%)	nH ₂ O
[Cu(HGLYO) ₂ (bipy)] (2)	2	H ₂ O, CO ₂ , CO, HCHO	180-400	20.8 CuO (21.5)	-
[Cu(GLYO)(bipy)] ₂ ·6H ₂ O (3)	4	H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O	25-630	16.0 CuO (11.8)	4.8
{[Cu(GLYO) _{0.44} (ox) _{0.56} (bipy)] ·2.5H ₂ O} _n (4)	3	H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O, NO, NO ₂	25-300	27.8 CuO (24.4)	1.4
{[Cu(HGLYO)(NO ₃)(bipy)]·H ₂ O} ₄ (7)	3	H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O, NO, NO ₂ , HCHO	60-515	24.2 CuO (21.9)	1.4
[Cu(HGLYO) ₂ (phen)] (9)	2	H ₂ O, CO ₂ , CO, HCHO	190-575	21.1 CuO (20.2)	-
{[Cu(HGLYO)(NO ₃)(phen)]·H ₂ O} ₄ (13)	5	H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O, NO, NO ₂	25-700	18.4 CuO (19.9)	1.0
[Cu(HLACO) ₂ (bipy)]·2H ₂ O (18)	2	H ₂ O, CO ₂ , CH ₃ CHO	180-425	17.7 CuO (20.0)	0.0
[Cu(HLACO) ₂ (phen)]·4H ₂ O (21)	4	H ₂ O, CO ₂ , CH ₃ CHO, CO	100-570	23.1 Cu(OH) ₂ (21.6)	1.6
{[Cu(LACO)(phen)]·3H ₂ O} _n (22)	5	H ₂ O, CO ₂ , CO, CH ₃ CHO, CH ₄ , N ₂ O, NO, NO ₂	25-570	20.9 CuO (22.6)	1.1
[Cu(HLACO)(phen)(H ₂ O)](NO ₃) (23)	5	CO ₂ , H ₂ O, CO, CH ₃ CHO, N ₂ O, NO, NO ₂	50-550	19.5 CuO (19.1)	1.2
[Cu(HMANO) ₂ (bipy)]·4H ₂ O (26)	3	H ₂ O, CO ₂	125-420	17.8 CuO (15.5)	0.0
[Cu(HMANO) ₂ (phen)] (28)	2	H ₂ O, CO ₂ , CO, C ₆ H ₆	150-550	16.5 CuO (14.6)	-
[Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H ₂ O (30)	3	H ₂ O, CO ₂ , CO, C ₆ H ₆ , N ₂ O, NO, NO ₂	30-720	10.0 CuO (15.0)	2.9
[Cu(HMANO)(phen)(H ₂ O)](NO ₃) (31)	5	H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O, NO, NO ₂	100-550	18.1 CuO (16.2)	1.9
[Pd(GLYO)(bipy)]·3H ₂ O (46)	2	H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O	25-325	31.5 PdO (33.0)	1.9
[Pd(MANO)(bipy)]·4H ₂ O (47)	3	CO ₂ , H ₂ O, CO, N ₂ O, NO	30-400	26.8 PdO (27.0)	2.3

* Entre paréntesis se indica el porcentaje teórico

La descomposición térmica de los complejos analizados tiene lugar en un número de etapas variable, pudiéndose observar entre dos y cinco etapas claramente diferenciadas.

En general, los complejos hidratados muestran una primera etapa, en el intervalo 25-185 °C, correspondiente a la pérdida del agua presente en el compuesto. No obstante, en la mayoría de los casos el número de moléculas de agua encontradas es inferior al valor esperado de acuerdo con las estructuras propuestas. Esto probablemente sea debido al tratamiento previo de las muestras, que se someten a una corriente de aire seco que puede eliminar parte o la totalidad del agua, de cristalización o débilmente coordinada, presente en el compuesto. Cabe señalar que, a diferencia de los demás compuestos estudiados, la pirólisis del complejo $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**) se ha investigado en corriente de nitrógeno. En el caso particular de los complejos con nitrato como contraion, $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**), el número de moléculas de agua desprendidas es superior al esperado, especialmente en el derivado de mandelato, lo que puede ser debido al inicio de la descomposición de otros grupos presentes en la molécula. Asimismo, cabe señalar que el intervalo de temperatura en el que se observa la deshidratación de muchos de los complejos no permite determinar claramente, en base a este estudio, si se trata de moléculas de agua de cristalización o coordinadas al centro metálico.

La descomposición pirolítica de los complejos en estado anhidro se inicia entre 150 y 190 °C aproximadamente, con la única excepción de $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**), que se descompone a través de etapas muy solapadas a partir de 100 °C.

A la vista de los datos obtenidos, es evidente que la pirólisis en corriente de aire seco de los ligando glicolato y lactato produce, respectivamente, formaldehído y acetaldehído, lo que parece indicar que la descomposición pirolítica de estos ligandos comienza por el grupo carboxilato.

La pérdida del ligando α -hidroxicarboxilato es la primera en producirse y tiene lugar en una o dos fases. La pirólisis del ligando aminoaromático se produce finalmente, con la emisión de diferentes óxidos de nitrógeno, pudiendo realizarse también en más de una etapa. Sin embargo, los compuestos con 2,2'-bipiridina muestran un notable solapamiento de las etapas correspondientes a la descomposición de ambas clases de ligandos orgánicos, frente a la descomposición sucesiva observada generalmente en los derivados del ligando 1,10-fenantrolina. Asimismo, los compuestos con nitrato muestran

el solapamiento de los procesos correspondientes a la pirólisis del α -hidroxicarboxilato y a la descomposición térmica del nitrato.

El residuo final obtenido de la descomposición térmica parece ser el óxido metálico en todos los casos, excepto para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{phen})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**), que parece conducir a la obtención del hidróxido de cobre(II).

El diagrama TG correspondiente a uno de los compuestos analizados, $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**), aparece representado en la Figura 4.100, mostrando las pérdidas de peso correspondientes a cada etapa.

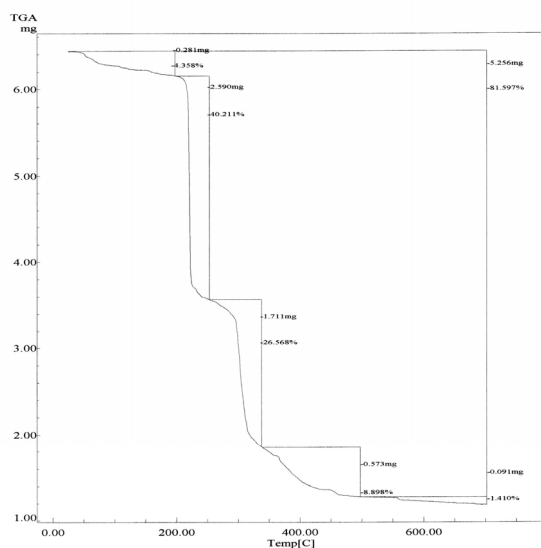


Figura 4.100. Diagrama TG de $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**)

6.2. Propiedades electrónicas

6.2.1. Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos de los complejos mixtos de cobre(II) y de paladio(II) con ligandos α -hidroxicarboxilato y 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina, se han registrado en estado sólido (reflectancia difusa) en la zona UV-Vis-NIR. La información obtenida de estos espectros permite la caracterización estructural de los complejos, posibilitando conocer el índice de coordinación del átomo metálico en el complejo, así como la geometría de coordinación que presenta el compuesto.

En los espectros de reflectancia difusa se pueden observar varios tipos de bandas. Por una parte, las bandas debidas a transiciones d-d, que son las asociadas al ion central, influenciado por la presencia de los ligandos. Por otra parte, las bandas de transferencia de carga (TC), que son las asociadas a transiciones electrónicas entre el ion central y los ligandos, y las debidas a transiciones intraligando, que aparecerán en la región UV del espectro, siendo ambas habitualmente mucho más intensas que las anteriores.

6.2.1.1. Complejos de cobre(II)

Los complejos de cobre(II) son generalmente coloreados debido a la presencia, en su espectro electrónico, de tres o cuatro transiciones electrónicas entre el estado fundamental y los estados excitados que surgen como consecuencia del desdoblamiento del término fundamental 2D del ion libre, según la geometría del campo. Se trata de un ion d^9 , siendo así estereoquímicamente flexible y proporcionando una de las mejores oportunidades para la observación del efecto Jahn-Teller. Como consecuencia, los complejos de este metal presentan frecuentemente geometrías altamente distorsionadas^[17], lo que origina diferencias significativas en las longitudes y ángulos de enlace con respecto a la geometría regular. Esto hace que la interpretación detallada de su espectro electrónico de absorción sea un poco complicada.

La mayor parte de los complejos de cobre(II) presentan una banda ancha de escasa resolución en la región visible^[151]. Un estudio cuidadoso de diversos complejos ha revelado que estas bandas un tanto asimétricas están formadas por varias bandas simétricas parcialmente superpuestas^[2].

En complejos de cobre(II) con geometría octaédrica regular, la separación entre los niveles t_{2g} y e_g varía desde 13000 cm^{-1} aproximadamente para un grupo cromóforo CuO_6 ,

hasta cerca de 18000 cm^{-1} para CuN_6 ^[151]. En las versiones distorsionadas de dicha geometría de coordinación cabe esperar la aparición de varias bandas de absorción en estas regiones. Así, en un campo octaédrico tetragonal, de simetría D_{4h} , los niveles t_{2g} y e_g del término 2D del ion libre se desdoblan en los niveles e_g , b_{2g} y a_{1g} , b_{1g} , respectivamente. Esto hace que en dichos complejos se esperen tres transiciones permitidas de espín en las regiones visible e infrarrojo cercano desde el término espectroscópico ${}^2B_{1g}$, que define el estado fundamental^[17]. Sin embargo, en la práctica, se obtienen generalmente espectros de interpretación complicada, puesto que no todas las bandas aparecen resueltas^[151]. De este modo, son muy pocos los complejos donde estas bandas se hayan asignado a las tres transiciones ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ ($dz^2 \rightarrow dx^2-y^2$), ${}^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ ($dxy \rightarrow dx^2-y^2$) y ${}^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$ ($dxz, dyz \rightarrow dx^2-y^2$), en orden creciente de energía. La secuencia de niveles de energía dependerá de la cuantía de la distorsión debida al efecto Jahn-Teller. En general, la energía asociada a la transición $dz^2 \rightarrow dx^2-y^2$ aumenta cuanto mayor sea la distorsión tetragonal por elongación en torno al átomo metálico.

Los complejos de cobre(II) con una esteoquímica octaédrica alargada, piramidal de base cuadrada o plano-cuadrada presentan, en su estado fundamental, un único electrón en el orbital dx^2-y^2 . En el caso de complejos con geometría piramidal cuadrada, la distorsión tetragonal provocada por un único ligando axial es generalmente mayor que la originada por dos ligandos axiales en un complejo hexacoordinado. Por este motivo, en complejos comparables penta- y hexacoordinados, la transición $dz^2 \rightarrow dx^2-y^2$ aparecería a menor energía en estos últimos. De hecho, la energía asociada a esta transición iría aumentando progresivamente al disminuir el número de coordinación de seis a cinco y, finalmente, a cuatro (geometría plano-cuadrada)^[73,151]. En general, en complejos con ligandos similares, el promedio de las energías asociadas a las transiciones d-d se incrementan según la secuencia de geometrías de coordinación octaédrica, piramidal de base cuadrada y plano-cuadrada. Sin embargo, en la práctica resulta complicado determinar la estructura de un compuesto en base únicamente a su espectro electrónico.

Los espectros electrónicos de los α -hidroxicarboxilatos de cobre(II) muestran una banda ancha asimétrica en la región visible de baja energía, que corresponde a transiciones d-d. Esta banda, que en los tres complejos presenta un máximo en torno a 13600 cm^{-1} , se encuentra entre los valores esperados para complejos octaédricos de cobre(II) distorsionados tetragonalmente, con un grupo cromóforo CuO_6 .

La mayor parte de los complejos mixtos de cobre(II) estudiados presentan espectros electrónicos bastante similares entre sí. En general, muestran una banda ancha y

asimétrica en torno a $14000\text{-}15530\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a transiciones d-d, que en ocasiones presenta algún hombro a mayores energías (Figura 4.101). No obstante, en algunos de los compuestos se aprecia que esta banda ancha está constituida por dos bandas contiguas, cuyos máximos se sitúan en los intervalos $14180\text{-}15600\text{ cm}^{-1}$ y $12530\text{-}14330\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En cualquier caso, los valores encontrados concuerdan con los esperados para complejos de cobre(II) hexa- o pentacoordinados, con grupos cromóforos CuN_2O_4 o CuN_2O_3 y geometrías de coordinación octaédrica distorsionada tetragonalmente o piramidal de base cuadrada, respectivamente. Es una excepción el compuesto obtenido con el ligando aminoaromático 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(2,9\text{-dmp})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (**16**), cuyo espectro muestra una banda ancha cuyo máximo aparece a menor energía que los anteriores, en torno a 13100 cm^{-1} .

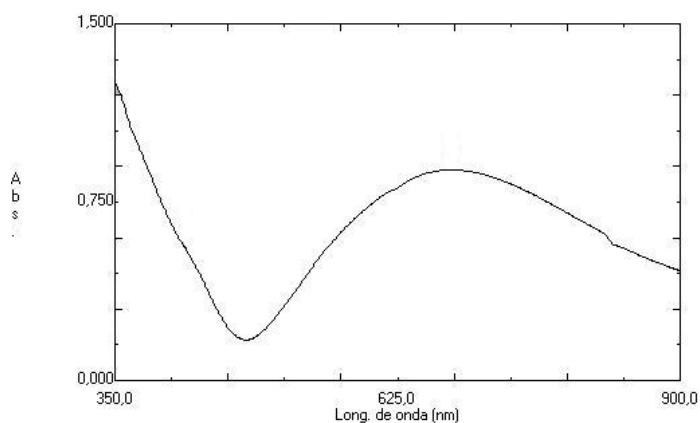


Figura 4.101. Espectro electrónico de $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**)

En el caso particular de los complejos con el ligando bromuro, los compuestos con geometría piramidal cuadrada, $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**), muestran espectros electrónicos similares a los anteriores. Sin embargo, el compuesto $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**), que presenta un grupo cromóforo $\text{CuN}_2\text{O}_3\text{Br}$ y una geometría octaédrica alargada, constituye una excepción, presentando en su espectro una banda ancha con un máximo próximo a 13300 cm^{-1} . Esta disminución en la energía del máximo con respecto a los complejos de grupo cromóforo CuN_2O_4 también se aprecia en otros complejos análogos presentes en la bibliografía^[143].

A diferencia de todos los compuestos analizados hasta ahora, el complejo [Cu(MANO)(bipy)]·4H₂O (**27b**) presenta una geometría plano-cuadrada ligeramente distorsionada, como demuestra el estudio estructural mediante difracción de rayos X. El espectro electrónico obtenido para este compuesto presenta una banda ancha cuyo máximo de absorción se sitúa a 17270 cm⁻¹, siendo este valor considerablemente mayor que el observado para los complejos hexa- y pentacoordinados ya descritos, tal como cabría esperar, y comparable a los máximos obtenidos para las transiciones d-d en otros complejos análogos^[82,130,151].

Las bandas que aparecen a mayores frecuencias, superiores a 21000 cm⁻¹ se atribuyen a la transferencia de carga ligando-metal y a transiciones internas de ligando.

6.2.1.2. Complejos de paladio(II)

Los complejos de paladio(II) son coloreados debido a las transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados que surgen como consecuencia del desdoblamiento del término fundamental ³F.

El paladio(II) posee una configuración d⁸ y forma complejos diamagnéticos, predominantemente con índice de coordinación cuatro y esteoquímica plano-cuadrada.

Los espectros electrónicos de los complejos plano-cuadrados de paladio(II), al igual que los de platino(II), pueden presentar tres bandas, correspondientes a las tres transiciones permitidas de espín ¹A_{2g} ← ¹A_{1g} (dxy → dx²-y²), ¹B_{1g} ← ¹A_{1g} (dz² → dx²-y²) y ¹E_g ← ¹A_{1g} (dxz, dyz → dx²-y²)^[93,151]. No obstante, estas transiciones d-d no siempre se observan con claridad, debido a que se encuentran oscurecidas por intensas bandas de transferencia de carga.

En los espectros electrónicos de los complejos mixtos de paladio(II) analizados por esta técnica, [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**) y [Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (**47**), se observan dos bandas muy intensas a energías superiores a 29000 cm⁻¹. La primera de estas bandas, cuyo máximo se sitúa en ambos complejos a más de 36000 cm⁻¹, probablemente sea debida a transiciones intraligando π - π^* de la α,α' -diimina. La segunda de estas bandas aparece en torno a 30000 cm⁻¹ y se atribuye a bandas de transferencia de carga metal-ligando^[9,10,137].

Una banda menos intensa que las anteriores, atribuida a transiciones d-d, se sitúa en el complejo de glicolato [Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (**46**) en torno a 26500 cm⁻¹ (Figura

4.102). Esta banda, cuyo máximo no se aprecia en el derivado de mandelato debido probablemente a la interferencia de las bandas de transferencia de carga, podría asignarse a la transición ${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$ [137]. Las bandas correspondientes a las otras dos transiciones, de menor energía, tampoco han podido identificarse claramente en ninguno de los espectros. En cualquier caso, los espectros obtenidos son concordantes con los resultados esperados para complejos de paladio(II) y geometría plano-cuadrada^[7].

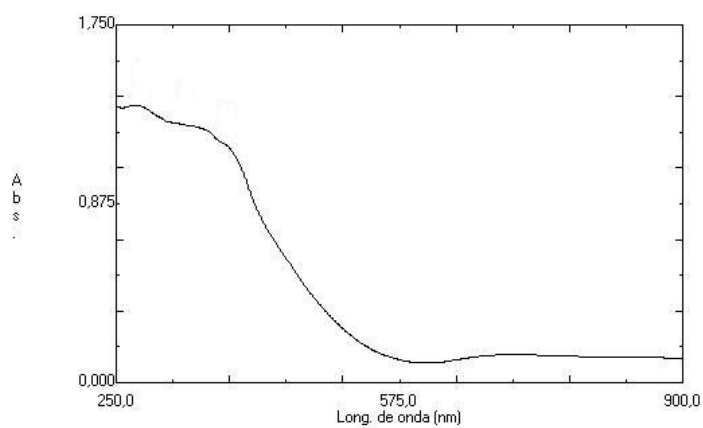


Figura 4.102. Espectro electrónico de $[Pd(GLYO)(bipy)] \cdot 3H_2O$ (46)

6.2.2. Propiedades magnéticas

Cuando una muestra que posee electrones desapareados se introduce en un campo magnético H , dicho campo crea una magnetización M en el interior de la muestra. La susceptibilidad χ , se define como dM/dH ; sin embargo, en condiciones de campos no muy grandes y temperaturas no demasiado bajas esta expresión puede hacerse coincidir con $\chi = M/H$. Así, se define la susceptibilidad molar como $\chi_M = P_m \cdot M/H$, donde P_m es el peso molecular del complejo.

En general, las sustancias paramagnéticas están compuestas de un centro paramagnético y grupos diamagnéticos para los que se aplica una corrección, de tal forma que la susceptibilidad magnética para un ion se obtiene restando de la susceptibilidad molar la susceptibilidad de los grupos diamagnéticos o ligandos presentes: $\chi_M^{\text{corr}} = \chi_M - \chi_{\text{dia}}$. Como factores de corrección se han utilizado los valores tabulados de susceptibilidades molares diamagnéticas y los resultantes del uso de las constantes de Pascal^[152].

En los sistemas magnéticamente diluidos de cobre(II), es decir, complejos donde los iones metálicos se encuentran suficientemente separados para que no existan interacciones magnéticas entre ellos, el momento magnético efectivo puede determinarse mediante la aproximación de *sólo espín*. Dado que el cobre(II) es un sistema d^9 , el valor teórico será de 1.73 MB, aunque debido a la contribución orbital al momento magnético pueden obtenerse valores mayores. En la práctica, los valores experimentales registrados a temperatura ambiente se encuentran habitualmente en el intervalo 1.8-2.0 MB^[17].

Las propiedades magnéticas de las sustancias se ven influenciadas por la temperatura, de modo que para muchas sustancias paramagnéticas la susceptibilidad magnética χ , es inversamente proporcional a la temperatura T absoluta, obedeciendo a la denominada Ley de Curie: $\chi_M = C/T$. Esta Ley se cumple en los sistemas magnéticamente diluidos normales, obteniéndose una función hiperbólica al representar la variación de χ_M frente a T y una línea recta que pasa por el origen al representar χ_M frente a $1/T$, como se puede observar en las Figuras 4.103.a y 4.103.b, respectivamente. La utilidad de estas representaciones está en la posibilidad de identificar la presencia de interacciones magnéticas en sistemas magnéticos no diluidos.

Cuando estas interacciones magnéticas son débiles, la sustancia sigue presentando un comportamiento paramagnético y la susceptibilidad medida todavía es independiente del campo magnético H , pero en este caso la representación de χ_M frente a $1/T$ es una recta que intercepta al eje de abscisas y obedece a la Ley de Curie-Weiss: $\chi_M = C/(T-\theta)$,

donde C y θ representan las constantes de Curie y Weiss, respectivamente. Sin embargo, en la práctica se tiende a ignorar la constante θ , evaluando el momento magnético mediante la ecuación: $\mu_{\text{ef}} = 2.83\sqrt{(\chi_M \cdot T)^{[17]}}$.

La importancia de μ_{ef} radica en el hecho de que, para muchos compuestos, puede calcularse teóricamente conociendo la estructura y tipo de enlace. De esta forma, comparando los valores experimentales obtenidos con los calculados para diferentes tipos de enlaces, se puede a menudo determinar la estructura de un compuesto entre varias posibles o, al menos, eliminar algunas de ellas^[153].

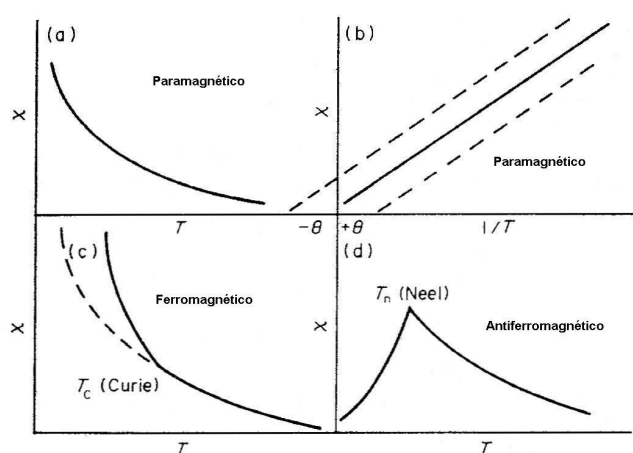


Figura 4.103

No obstante, en algunos sistemas de cobre(II) se observa un paramagnetismo más complejo, al ser dependiente del campo y de la temperatura. Concretamente, existen dos importantes tipos de magnetismo con relevancia en complejos de cobre(II), que se denominan antiferromagnetismo y ferromagnetismo. En ambos casos se cumple la Ley de Curie o de Curie-Weiss hasta una cierta temperatura, por debajo de la cual la representación de χ_M frente a T se desvía del comportamiento predicho por la citada ley. Así, en sistemas ferromagnéticos (Figura 4.103.c), por debajo de la temperatura o punto de Curie (T_C) la susceptibilidad observada se incrementa más rápidamente de lo esperado a medida que desciende la temperatura, de forma que el valor de μ_{ef} será mayor que el valor de *sólo espín* a bajas temperaturas. En el caso de sistemas antiferromagnéticos (Figura 4.103.d), por debajo de la temperatura o punto de Néel (T_N) los valores de susceptibilidad observados son menores de lo que cabría esperar, disminuyendo μ_{ef} a

medida que desciende la temperatura y llegando a ser bastante inferior al valor teórico de *sólo espín*.

Este comportamiento de los sistemas de cobre(II) ferromagnéticos y antiferromagnéticos por debajo de las correspondientes temperaturas de Curie o de Néel, respectivamente, es consecuencia de la interacción entre el electrón desapareado de cada uno de los iones metálicos, cuya magnitud ha de ser mayor que la energía térmica kT . En los primeros, la interacción magnética resulta en un apareamiento paralelo de espines de los electrones originalmente desapareados, mientras que en los últimos conduce a un apareamiento antiparalelo de dichos espines. La unión antiferromagnética es más común que la ferromagnética.

Para la mayoría de los sistemas de cobre(II), las interacciones magnéticas son mayores al disminuir la separación entre los iones metálicos.

En los complejos paramagnéticos normales de cobre(II) la interacción magnética es mucho menor que el efecto de azar asociado a la energía térmica kT . Sin embargo, muchos compuestos paramagnéticos se tornan ferro- o antiferromagnéticos por debajo de la temperatura del helio líquido (4,2 K).

6.2.2.1. Medidas de momentos magnéticos a temperatura ambiente

Los valores de los momentos magnéticos medidos a temperatura ambiente para determinados complejos mixtos de cobre(II) mono- y poliméricos representativos, se encuentran en un amplio intervalo comprendido entre 1.05-2.39 MB. Así pues, se observa que los valores obtenidos se alejan, en algunos casos considerablemente, del valor teórico de 1.73 MB correspondiente a la aproximación de *sólo espín* para un único electrón desapareado.

Los complejos $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{phen})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**), $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**), $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**), presentan valores de momento magnético comprendidos en el intervalo 1.82-2.39 MB, usual para complejos de cobre(II) magnéticamente diluidos, en los que no existe interacción Cu-Cu^[53,139,143]. Cabe señalar que en el caso del compuesto polimérico $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**), el valor de 5.6325(8) Å obtenido a través del estudio estructural por difracción de rayos X para la distancia mínima entre centros metálicos justifica el resultado anterior.

Los momentos magnéticos experimentales obtenidos para los complejos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{phen})]$ (**9**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**) poseen valores entre 1.05 y 1.13 MB, mucho menores que el valor teórico de *sólo espín*, lo que parece indicar la existencia de fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos. Este tipo de comportamiento es análogo al observado para otros complejos de cobre(II) presentes en la bibliografía^[17,130].

Los valores de momentos magnéticos calculados para todos los demás complejos estudiados se sitúan en el intervalo 1.32-1.64 MB, siendo por lo tanto inferiores al valor de *sólo espín*. Estos valores sugieren la posibilidad de cierto acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de cobre, si bien se han encontrado valores similares en complejos presentes en la bibliografía en los que no existe evidencia acerca de la existencia de dicho acoplamiento^[24]. No obstante, los compuestos polinucleares con centros paramagnéticos próximos o unidos mediante ligandos puente mono- o poliatómicos diamagnéticos no suelen cumplir la regla de la *dilución magnética*, acoplándose los centros metálicos^[17].

En el caso particular de los dos complejos mixtos conteniendo glicolato y oxalato $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) y $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**), también se sugiere la posibilidad de que existan interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas alternas, presentando un comportamiento análogo al descrito en la bibliografía para el complejo $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[98].

6.2.2.2. Variación de las propiedades magnéticas con la temperatura

Los complejos de metales de transición conteniendo más de un centro metálico con electrones desapareados pueden generalmente clasificarse, de acuerdo con su comportamiento magnético, en tres grupos principales en función de la fuerza de la interacción metal-metal.

La primera clase la constituyen los complejos en los que no existe interacción entre los centros metálicos, de manera que las propiedades magnéticas del dímero o polímero son esencialmente idénticas a las del correspondiente monómero paramagnético. Este comportamiento ya se ha observado en alguno de los complejos estudiados anteriormente, como es el caso de $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**).

El segundo tipo estaría integrado por los complejos con grandes interacciones entre los centros metálicos, en los que se establecen enlaces metal-metal relativamente fuertes, exhibiendo la molécula un comportamiento diamagnético simple. Este comportamiento se observa, por ejemplo, en ciertos complejos de cobre(II) con ligandos hidroxicarboxilato presentes en la bibliografía^[132].

Finalmente, existe un tercer grupo constituido por los complejos con débiles interacciones entre los centros metálicos, que conducirían al comportamiento magnético definido anteriormente como antiferromagnetismo y ferromagnetismo. Estas interacciones, a menudo denominadas de *supercambio* debido a las largas distancias entre iones metálicos implicadas (3-5 Å), se presentan en una amplia variedad de compuestos^[88].

Con el fin de intentar elucidar la naturaleza del acoplamiento magnético existente entre los iones cobre(II) en algunos de los complejos polinucleares objeto de estudio, se midieron las susceptibilidades magnéticas a temperatura variable en el caso del dímero $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) y los tetrámeros $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{NN})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) y (**13**), analizándose el comportamiento observado en los tres casos.

*Propiedades magnéticas de $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**)*

La dependencia con respecto a la temperatura observada para el producto $\chi_M T$, donde χ_M representa la susceptibilidad correspondiente al par de iones Cu(II), cumple la Ley de Curie en un amplio intervalo de temperatura, tal como se aprecia en la Figura 4.104.

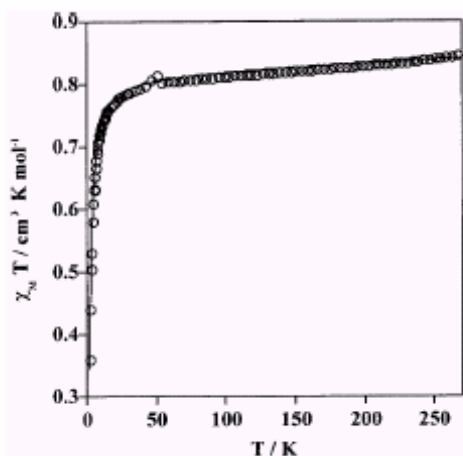


Figura 4.104. Dependencia de $\chi_M T$, experimental (o) y calculada (—), con respecto a la temperatura para $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

A temperatura ambiente se observa que $\chi_M T = 0.84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, siendo este valor típico de un par de espines magnéticamente aislados. La disminución observada para el producto $\chi_M T$ en el intervalo de bajas temperaturas, hasta el valor de $0.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ determinado a 2 K, se atribuye a la existencia de interacciones antiferromagnéticas muy débiles.

Dada la naturaleza del compuesto, los datos experimentales se han ajustado con la ecuación de Bleaney-Bowers para un complejo de cobre(II) dinuclear, derivada del Hamiltoniano obtenido de la ecuación que se indica a continuación:

$$\chi_M = (2 N \beta^2 g^2 / k T) / [3 + \exp(-2 J - 7 kT)]^{-1} + N\alpha$$

$$H = -2 J S_1 S_2$$

En estas ecuaciones, J es la constante de acoplamiento magnético, S_1 y S_2 son operadores del momento de espín electrónico, mientras que N, β , g y T tienen su significado habitual y $N\alpha$ representa el paramagnetismo independiente de la temperatura. El ajuste por mínimos cuadrados de la primera ecuación a los datos experimentales conduce a los siguientes valores: $J = -1.3 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.09$ y $N\alpha = 108 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

El débil acoplamiento existente en este complejo puede interpretarse en base a simples consideraciones de simetría de orbitales. El electrón desapareado de cada uno de los dos átomos de cobre puede describirse mediante un orbital magnético dx^2-y^2 centrado en el metal y situado en el plano ecuatorial [los ejes x e y para el centro Cu(1) se encuentran aproximadamente definidos por los enlaces Cu(1)-O(11) y Cu(1)-N(11), respectivamente (Figura 4.37)]. Una débil interacción axial con el otro átomo metálico se produce a través de un mecanismo de *canje* implicando al átomo de oxígeno O(13) puente, según el esquema representado en la Figura 4.105.

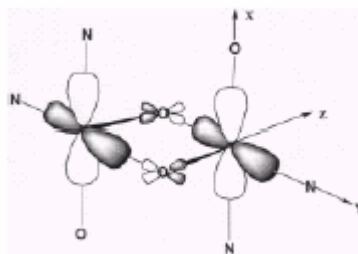


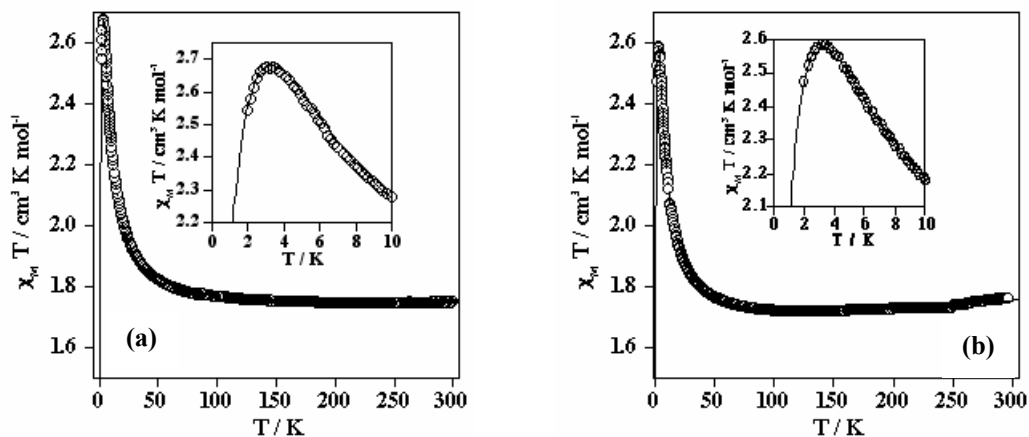
Figura 4.105

En base al modelo de Kahn^[154,155], para un dímero de cobre(II) la constante de acoplamiento de *canje* J puede descomponerse en un término ferromagnético J_F y un término antiferromagnético J_{AF} , de modo que: $J = J_F + J_{AF}$. El valor de J_{AF} es proporcional al cuadrado del solapamiento entre los dos orbitales con centro en el metal en los que reside la mayor parte de densidad de espín (S^2). El pobre solapamiento existente entre los

dos orbitales dx^2-y^2 paralelos a través de O(13) explica la debilidad del acoplamiento observado en este complejo.

Propiedades magnéticas de $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(NN)]\cdot H_2O\}_4$ (7) y (13)

La dependencia con respecto a la temperatura del producto $\chi_M \cdot T$, medida en el intervalo 2-300 K, para los complejos tetranucleares $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(phen)]\cdot H_2O\}_4$ (13)^[92,156] y $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(bipy)]\cdot H_2O\}_4$ (7) se muestra, respectivamente, en las Figuras 4.106.a y 4.106.b.



El valor observado para $\chi_M \cdot T$ a 300 K se encuentra en torno a $1.75 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, siendo este valor concordante con el esperado para cuatro iones Cu(II) no acoplados magnéticamente con $g = 2.16$. El valor del producto anterior permanece constante al enfriar hasta temperaturas inferiores a 100 K. Posteriormente, aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor de $2.68 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ y $2.58 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ a 3.25 K para el derivado de fenantrolina y bipyridina, respectivamente. Finalmente, $\chi_M \cdot T$ disminuye hasta alcanzar valores respectivos de $2.54 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ y $2.47 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, a la temperatura de 2 K.

El incremento de $\chi_M \cdot T$ indica la existencia de interacciones ferromagnéticas entre los átomos de cobre en las especies tetranucleares. Para cuatro iones Cu(II) con

acoplamiento ferromagnético cabe esperar un estado fundamental $S = 2$ con un valor próximo a $3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para $\chi_M T$ ($g \sim 2$). Los menores valores experimentales encontrados para ambos derivados podrían ser el resultado de la existencia de una cierta competitividad entre débiles interacciones ferromagnéticas intramoleculares e interacciones antiferromagnéticas intermoleculares, ambas operativas a bajas temperaturas.

De acuerdo con los datos de las estructuras cristalinas de los complejos, las unidades tetranucleares requerirían dos constantes de acoplamiento, la primera de ellas, J , considerando el acoplamiento entre pares de átomos de cobre consecutivos y la segunda, J' , entre pares alternados a través de las diagonales de la estructura cuadrada $[\text{Cu}_4]$. No obstante, en este estudio no se ha considerado la constante de acoplamiento *diagonal*, dado que se espera que sea considerablemente menor que la constante J , con el fin de evitar así un exceso de parámetros en el procedimiento de ajuste.

Para este sistema, el Hamiltoniano apropiado y la correspondiente expresión de χ_M se indican a continuación, representando $N\alpha$ el paramagnetismo independiente de la temperatura y θ las interacciones intermoleculares:

$$H = -2J(S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_4 S_1) + g\beta HS$$

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{k(T-\theta)} \left\{ \frac{5 \exp(6J/kT) + 2 \exp(4J/kT) + \exp(2J/kT)}{7 \exp(4J/kT) + 5 \exp(6J/kT) + 3 \exp(2J/kT) + 1} \right\} + N\alpha$$

Los parámetros J , g , θ y $N\alpha$ se determinaron mediante un ajuste de mínimos cuadrados minimizando $R = \Sigma[(\chi_M T)_{obsd} - (\chi_M T)_{calcd}]^2 / \Sigma[(\chi_M T)_{obsd}]^2$. Los valores obtenidos fueron los siguientes: $J = 3.3 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.11$, $\theta = -0.6 \text{ cm}^{-1}$ y $N\alpha = 212 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, siendo $R = 9 \cdot 10^{-5}$, para el derivado de fenantrolina, mientras en el derivado de bipyridina $J = 3.2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$, $\theta = -0.6 \text{ cm}^{-1}$ y $N\alpha = 373 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, siendo $R = 2 \cdot 10^{-5}$. La línea continua que aparece representada en las dos gráficas recogidas en la Figura 4.106 representa la curva de mínimos cuadrados generada con los parámetros calculados. La buena calidad del ajuste y los valores razonables de los parámetros obtenidos para ambos compuestos constituyen un soporte de las hipótesis realizadas.

6.2.3. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica

La técnica de RPE se basa en la absorción de ondas electromagnéticas (normalmente en el dominio de las microondas) por parte de sistemas paramagnéticos sometidos a la acción de un campo magnético externo. Es una técnica extraordinariamente selectiva, ya que en el caso de un material diamagnético impurificado únicamente es sensible a los sistemas paramagnéticos existentes.

Los principales parámetros que pueden ser estudiados por esta técnica son:

- La anisotropía del tensor g .
- La estructura hiperfina.
- La estructura superfina.
- El desdoblamiento a campo nulo o estructura fina.

Los espectros de los complejos de cobre(II) sintetizados han sido realizados en estado sólido a una temperatura de 300 K y a frecuencias de microondas constantes. La interpretación de los mismos está basada en datos recogidos de la bibliografía^[17,105,157-162].

Se ha utilizado un marcador de Cr(II), a partir del cual se ha podido determinar la frecuencia real con la que se ha realizado el espectro según la ecuación fundamental de RPE: $\Delta E = h \nu = g \beta H$. En dicha ecuación, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia real medida, g es la constante giromagnética [de valor 1.9797 para el Cr(II)], β representa el magnetón de Bohr y H el campo magnético aplicado.

El valor de g es la información principal que proporciona esta técnica, de manera que una vez obtenida la frecuencia real se han calculado los valores de g para los distintos complejos estudiados, obteniendo los valores de H a partir de los espectros y utilizando la anterior ecuación.

A partir del valor de g se puede conocer el entorno en que se encuentra el electrón desapareado y la distorsión con respecto a la geometría regular prevista.

Al analizar los espectros obtenidos para los complejos mixtos de cobre(II) estudiados por esta técnica, se aprecia que la mayor parte de los mismos son de tipo axial mostrando, en muchos de los casos, tendencia a isotrópicos. Asimismo, algunos de los complejos investigados presentan espectros de tipo isotrópico o rómbico, como se comentará a continuación.

Los espectros de tipo axial (Figura 4.107) poseen valores de g comprendidos en los intervalos $g_{||} = 2.37-2.19$ y $g_{\perp} = 2.09-2.02$. Estos valores de g , siendo $g_{||} > g_{\perp} > 2.0$, son concordantes con un estado fundamental dx^2-y^2 para el Cu(II), de manera que el electrón desapareado se encontraría ocupando dicho orbital^[53,105]. Dicho estado fundamental es el que cabría esperar para complejos hexacoordinados con geometría de coordinación octaédrica 4+2 o 4+1+1, pentacoordinados con geometría piramidal cuadrada tipo 4+1 o tetracoordinados y geometría plano-cuadrada, siendo así estos espectros acordes a las geometrías propuestas para los diferentes compuestos.

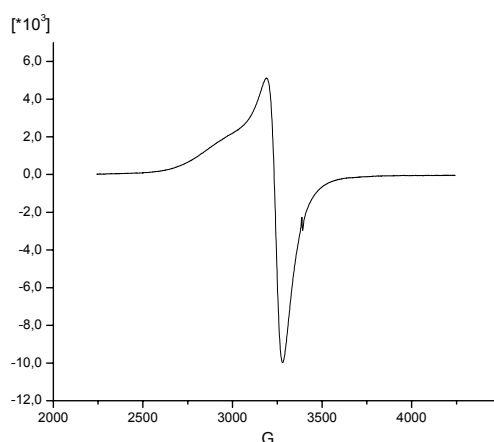


Figura 4.107. Espectro RPE de $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**)

En el caso particular del compuesto $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{phen})]$ (**28**), el espectro RPE observado es complejo, probablemente de tipo axial alargado y con estructura hiperfina como consecuencia del acoplamiento del espín electrónico con el espín nuclear $I = 3/2$ de los núcleos ^{63}Cu y ^{65}Cu , provocando el desdoblamiento de g en cuatro señales $(2I+1)$, separadas por la constante de acoplamiento hiperfino, A . Sin embargo, para entornos alargados de Cu(II), con $g_{||} > g_{\perp}$, y muestras en concentración apreciable, este acoplamiento sólo se observa en la práctica en la señal de $g_{||}$. La superposición del referido desdoblamiento en este parámetro con la señal de g_{\perp} hace difícil determinar los valores de g , si bien como aproximación razonable se han estimado $g_{||} = 2.23$ y $g_{\perp} = 2.05$. Por tanto, también en este caso los valores obtenidos confirman un estado fundamental dx^2-y^2 para el centro metálico.

El acoplamiento entre el electrón desapareado y los núcleos ^{63}Cu y ^{65}Cu también se detecta, al igual que en otros complejos presentes en la bibliografía^[106], en el espectro obtenido para el complejo $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**), que es de tipo axial y con valores de g estimados $g_{||} = 2.37$ y $g_{\perp} = 2.02$.

Los compuestos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**), $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**) $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) y $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**), dan lugar a espectros RPE de tipo isotrópico (Figura 4.108), algunos de los cuales presentan una banda más bien ancha, con valores de g_i que se sitúan entre 2.15 y 2.10. Estos valores son similares a los encontrados en la bibliografía para otros compuestos con espectros RPE análogos^[53,92] y corresponden también a un estado fundamental dx^2-y^2 para el catión $\text{Cu}(\text{II})$.

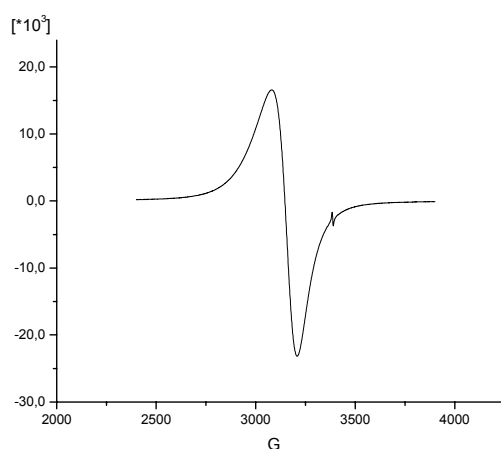


Figura 4.108. Espectro RPE de $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**)

Finalmente, los espectros RPE obtenidos para los complejos polinucleares $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**), así como los correspondientes a los complejos monoméricos $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**26**), son de tipo rómbico, con tres valores estimados de g que se sitúan en los intervalos $g_1 = 2.26-2.23$, $g_2 = 2.14-2.09$ y $g_3 = 2.07-2.03$. Estos valores indican nuevamente un estado fundamental dx^2-y^2 para el catión metálico y son consistentes con una esteoquímica octaédrica con distorsión *cis*. Este tipo de espectros es similar al encontrado en la bibliografía para diversos compuestos de cobre(II) análogos^[30,104,135,146].

6.3. Voltametría cíclica

Las técnicas voltamétricas permiten investigar propiedades relevantes de complejos de cationes metálicos, de las que pueden depender aspectos tales como su estabilidad en un determinado medio, su capacidad para sufrir una oxidación o una reducción en contacto con determinados dadores o aceptores de electrones, principalmente si éstos son de origen bioquímico, la alteración de las propiedades al entrar en contacto con una superficie cargada eléctricamente, etc. Debido a la naturaleza de las técnicas, en las que se opera con sistemas fuera de equilibrio, las características susceptibles de estudio pueden ser de dos categorías:

- Las relacionadas con las propiedades termodinámicas del sistema estudiado, principalmente la variación de la energía libre del conjunto de las alteraciones asociadas a la modificación del estado de oxidación del catión metálico, de la que derivan otras magnitudes tales como la relación de las constantes de estabilidad de los complejos correspondientes a dichos estados de oxidación.

- Las de carácter cinético, relacionadas con los procesos de transporte de especies químicas entre las proximidades del electrodo de trabajo y el seno de la disolución, la velocidad de las etapas de transferencia de carga o la cinética de reacciones químicas asociadas al conjunto del proceso electrodo.

En los denominados procesos electrodo reversibles, los fenómenos que limitan la velocidad a la que transcurre el proceso global asociado son los de transporte, principalmente mediante difusión, de forma que las restantes etapas se mantienen en unas condiciones de cuasi-equilibrio, de forma que ciertas magnitudes, tales como potenciales en los que la corriente alcanza su valor máximo (potenciales de pico: E_p , ver Figura 4.110.a) o la mitad de éste (potenciales de semipico: $E_{p/2}$), tienen una relación simple y bien definida con magnitudes termodinámicas. Así, por ejemplo, para un proceso electrodo que consta solamente de una etapa de transferencia de carga, la relación entre el potencial del pico en voltamograma cíclica y el potencial formal del sistema redox (E°) correspondientes, vendría dada por la ecuación:

$$E^{\circ} = E_p + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{D_{Ox}}{D_{Re}} + 1,109 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$$

La aparición de una influencia de la cinética de las etapas de transferencia de carga o de las reacciones químicas asociadas a las mismas, debido a la lentitud de las mismas,

hace mucho más compleja la relación entre estas magnitudes e incluso impredecible, siendo necesario recurrir a aproximaciones que solucionen determinados problemas concretos. De este modo la ecuación anterior deja de ser válida para procesos electroquímicos irreversibles, pero se puede utilizar para obtener un valor estimativo de E° o, como mínimo, establecer un orden en un conjunto de sistemas redox con relación a los valores de esta magnitud.

En el caso concreto de la voltametría cíclica, el parámetro cuya relación con E° se ve menos afectada por la irreversibilidad del proceso electroquímico es el valor medio de los potenciales de pico anódico y catódico (E_{pm}), tal como se puede apreciar en la Figura 4.110.b. Pero el uso de este parámetro implica que ambos picos se encuentren presentes en el rango de potenciales operativo y que en ambos pueda ser medido adecuadamente este potencial.

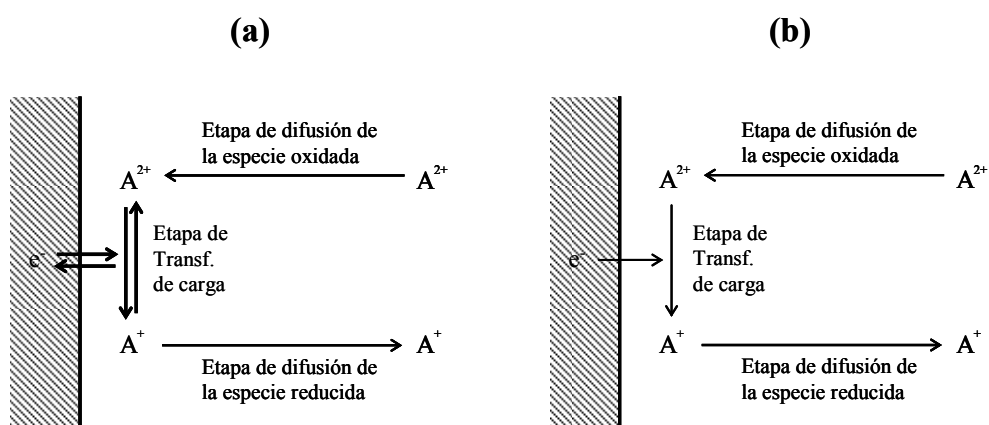


Figura 4.109. Esquema de un proceso electroquímico elemental de reducción. En su forma reversible (a) las etapas limitantes de la velocidad del proceso global son las de difusión de las especies electroactivas, mientras que en el caso de una reducción irreversible (b) dicha velocidad (y consecuentemente la intensidad de la corriente) está limitada por la velocidad de la etapa de transferencia de carga.

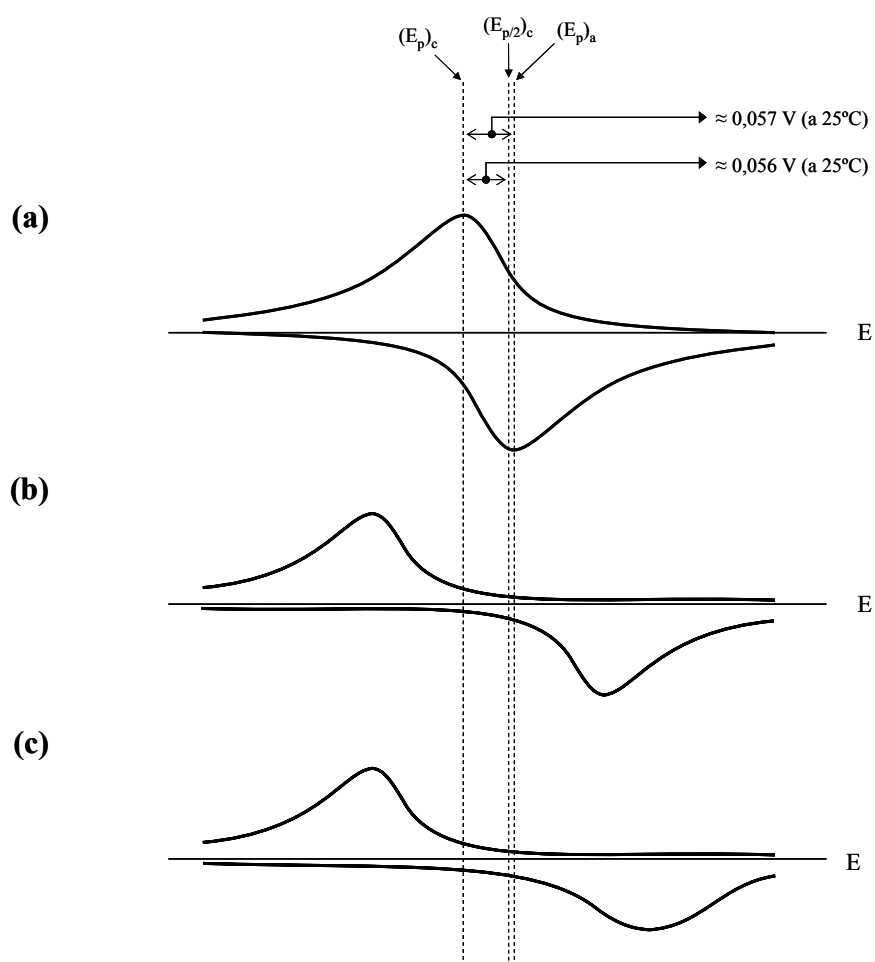


Figura 4.110. Aspectos característicos de los voltamogramas resultantes de procesos electroquímicos como los descritos en la Figura 4.109. a) Voltamograma resultante de un proceso electroquímico reversible. b) Voltamograma resultante de un proceso electroquímico irreversible. c) Voltamograma resultante de un proceso electroquímico irreversible en el que la etapa de oxidación es apreciablemente más lenta que la de reducción. Las líneas de trazos indican las posiciones de los potenciales de pico y el potencial de semipico catódico, para el proceso electroquímico reversible.

En el conjunto de voltamogramas obtenidos con los complejos estudiados, se observan tres tipos característicos:

A.- El más simple (figura 4.111) presenta un pico catódico y otro anódico, cuyas características (relación de tamaños y posiciones en la escala de potenciales) permiten concluir que son el resultado de la reducción y reoxidación de una misma especie electroactiva, por lo que los identificaremos como sistema de picos I (I_c : pico catódico y I_a : pico anódico). La forma del pico anódico permite establecer que la especie reducida que interviene en la etapa de reoxidación se encuentra adsorbida sobre la superficie del electrodo. Los complejos que presentan este comportamiento son: $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**12**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{phen})]$ y $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**).

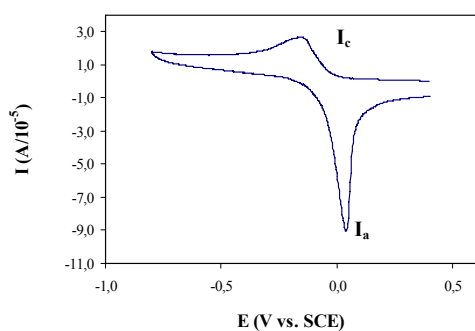


Figura 4.111. Voltamograma obtenido con una disolución de $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**). Potencial inicial: 0,4 V vs E.C.S., potencial de retorno: -0,8 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: 0,2 V/s.

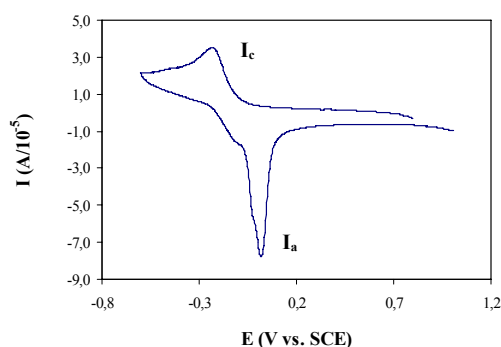


Figura 4.112. Voltamograma obtenido con una disolución de $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**). Potencial inicial: 0,8 V vs E.C.S., potencial de retorno: -0,6 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: 0,2 V/s.

B.- En este caso la morfología del voltamograma es similar a la del tipo anterior, pero con indicios de un desdoblamiento del pico anódico en dos picos muy próximos en la escala de potenciales (figura 4.112). Los complejos que presentan este comportamiento son: $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**),

$[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21b**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**).

C.- En los voltamogramas pertenecientes a este tipo se registran dos picos catódicos, netamente separados, y un pico anódico que, como en los voltamogramas de tipo A y B, es característico de una fuerte adsorción de la especie reducida (figura 4.113a). Por los mismos motivos que en el caso A, adscribiremos el pico anódico y el primer pico catódico a un mismo sistema de oxido-reducción (I), mientras que el segundo pico catódico formaría parte de un sistema distinto (II) en el que no se observa el correspondiente pico de oxidación. Este planteamiento queda confirmado por el hecho de que al usar un potencial de retorno situado entre los picos I_c y II_c (figura 4.113b), el pico I_a permanece claramente visible (la disminución de su tamaño se debe a la reducción del período de tiempo durante el cual se acumula la forma reducida en las proximidades del electrodo). Los complejos que presentan este comportamiento son: $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{phen})]$, $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**), $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**31**), $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**).

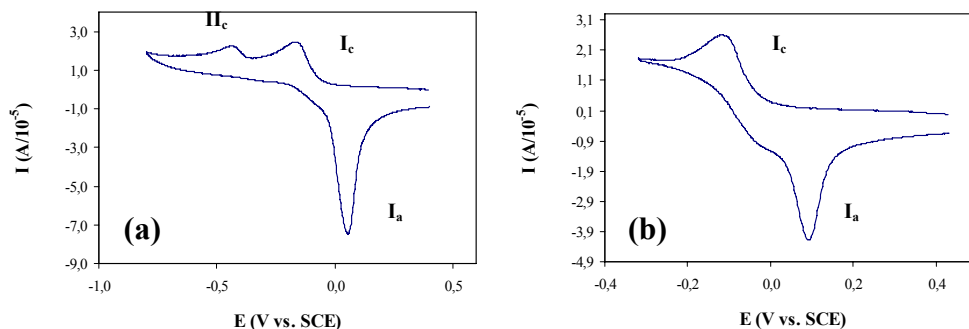


Figura 4.113. Voltamogramas obtenidos con una disolución de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**). Potencial inicial: 0,4 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: 0,2 V/s, potencial de retorno: a) -0,8 V vs E.C.S., b) -0,35 V vs E.C.S.

D.- En este caso los voltamogramas presentan un pico catódico y dos picos anódicos, todos ellos sin rasgos apreciables de adsorción de la especie electroactiva correspondiente (figura 4.114a). El pico catódico y el segundo de los anódicos pertenecen a un mismo sistema redox (II), mientras que el primer pico anódico correspondería a un sistema distinto (I).

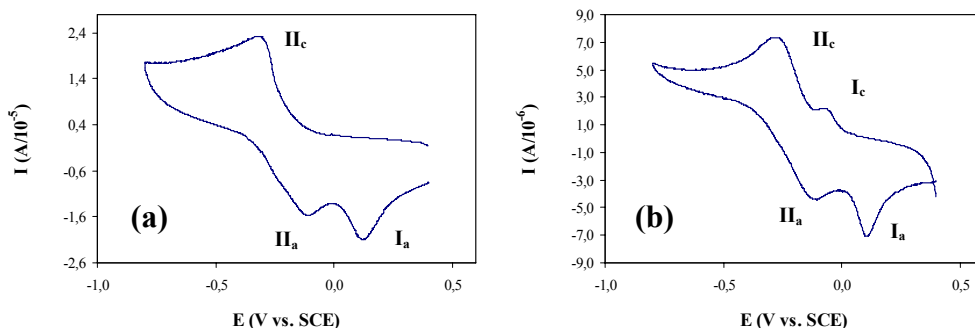


Figura 4.114. Voltamogramas obtenidos con una disolución de $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**). Potencial inicial: 0,4 V vs E.C.S., potencial de retorno: -0,8 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: a) 0,2 V/s, b) 0,02 V/s.

Los complejos que presentan este comportamiento son: $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**). Es de destacar el hecho de que una disminución de la velocidad de variación del potencial de lugar a la aparición de un nuevo pico catódico (figura 4.114b), de pequeño tamaño y casi superpuesto con II_c . Por su posición en la escala de potenciales y la similitud con otros tipos de voltamogramas, cabe asociarlo al mismo sistema redox que I_a .

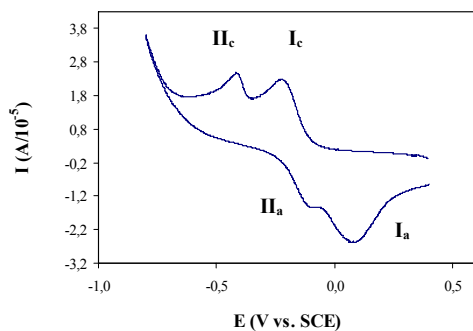


Figura 4.115. Voltamograma obtenido con una disolución $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**). Potencial inicial: 0,4 V vs E.C.S., potencial de retorno: -0,8 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: 0,2 V/s

E.- Finalmente, con dos de la especies estudiadas, $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**) y $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se obtienen voltamogramas en los que existen dos picos catódicos y dos anódicos (figura 4.115) pertenecientes a dos sistemas diferentes (I y II), sin indicios de adsorción de ninguna de las especies electroactivas.

En el caso de los complejos $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**), $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**) y $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) no se observan picos bien definidos (figura 4.116a).

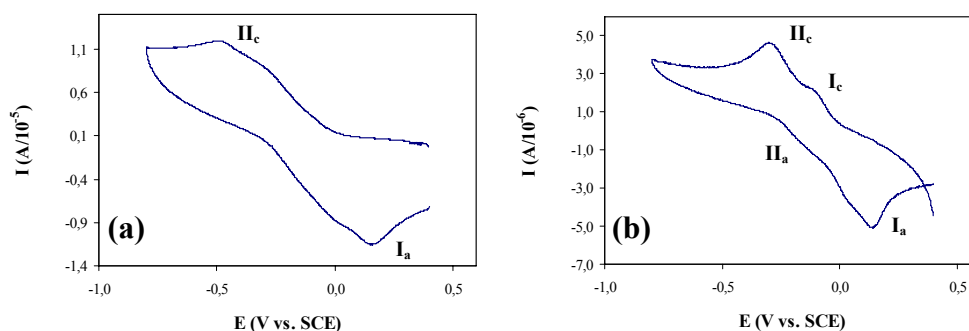


Figura 4.116. Voltamogramas obtenidos con una disolución de $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**). Potencial inicial: 0,4 V vs E.C.S., potencial de retorno: -0,8 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: a) 0,2 V/s, b) 0,02 V/s.

Los más visibles presentan una separación del orden de 500 mV, similar a la de los picos más distantes del caso anterior, por lo que cabe deducir que no pertenecen a un mismo sistema redox, sino que se daría una situación similar a la del caso E, en la que los picos I_c y II_a presentarían un fuerte ensanchamiento (véase figura 4.110c) debido a la lentitud de los correspondientes procesos de transferencia de carga. Una disminución de la velocidad de variación de potencial haría este efecto menos acusado, existiendo en este caso indicios de este efecto como se puede observar en la figura 4.116b. Por este motivo englobaremos este conjunto de voltamogramas en la categoría E.

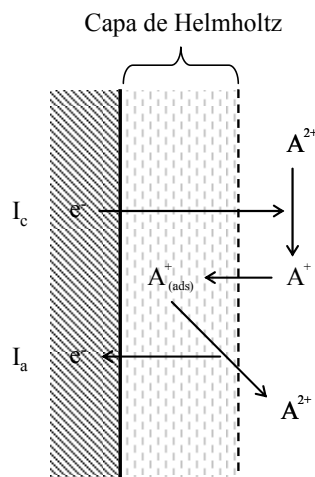
Tal como se indica en la descripción anterior, todos los picos presentan carácter irreversible, lo que da lugar a que ciertos parámetros característicos, como los potenciales de pico ($E_p(I_c)$ y $E_p(I_a)$), la media de éstos ($[E_p(I_c) + E_p(I_a)]/2$) o los potenciales de semipico ($E_p/2(I_c)$ y $E_p/2(I_a)$), no tengan una relación lineal con los potenciales normales de oxidación-reducción y, por lo tanto, con las características termodinámicas de la situación del cobre en el complejo, fundamentalmente derivadas de la estabilidad de las uniones con los ligandos y los desplazamientos de carga asociados a dichas uniones.

Pero, tal como se explicó previamente, las magnitudes citadas permiten establecer comparaciones entre el grado de estabilidad de diferentes complejos. El parámetro de elección sería en principio la media de los potenciales de pico anódico y catódico, dado que sería el menos afectada por los factores cinéticos. Una mala definición del pico o su

desplazamiento anormalmente elevado en la escala de potenciales, harían desaconsejable el uso de esta magnitud en algunos casos. Por otro lado una fuerte deformación del pico catódico o su parcial superposición con otro, impedirían el uso del potencial de semipico en otro subconjunto de voltamogramas. Esto hace que sea el potencial del pico catódico el más adecuado para establecer una comparación en el conjunto de los voltamogramas utilizados.

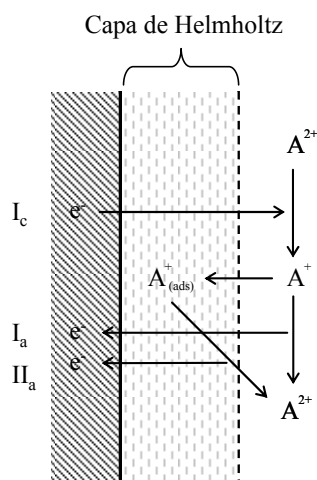
En el caso de los complejos cuyos voltamogramas son del tipo A, se da la complicación adicional de que la forma reducida que interviene en la etapa de reoxidación se encuentra adsorbida sobre la superficie del electrodo (figura 4.117), lo que tiene un efecto adicional sobre el correspondiente potencial de pico, pero no afectaría apreciablemente al pico catódico.

Figura 4.117. Esquema de un proceso electroquímico con etapa de reoxidación en superficie.



Los voltamogramas de tipo B son característicos de situaciones en las que la especie reducida está solo parcialmente adsorbida, de forma que su reoxidación tiene lugar simultáneamente en superficie y en volumen (figura 4.118). Este fenómeno tampoco tiene un especial efecto sobre el potencial del pico catódico.

Figura 4.118. Esquema de un proceso electroquímico en el que la etapa de reoxidación transcurre simultáneamente en superficie y en volumen.



La presencia de dos picos catódicos en los voltamogramas de tipo C y de dos sistemas de picos en los voltamogramas de tipo E, solo se puede justificar mediante la hipótesis de que existan dos especies químicas electroactivas en la disolución de partida (figura 4.118). La adsorción de las formas reducidas de ambas (figura 4.119) daría lugar en los voltamogramas de tipo C al desplazamiento del pico II_a hasta su total superposición con I_a . La hipótesis de que en este caso intervienen dos sustancias distintas, estaría justificada por el hecho de que los complejos que presentan este comportamiento poseen grupos glicolato que, ya sea en la muestra preexistente o en la disolución de trabajo, pueden oxidarse a su forma de carboxilato.

Figura 4.119. Esquema de un proceso electroquímico en el que intervienen dos sustancias electroactivas cuyas etapas de reducción y reoxidación transcurren en volumen.

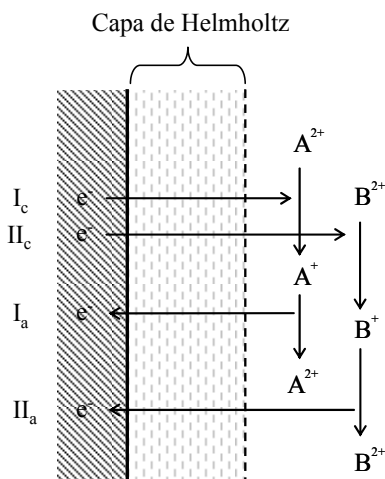
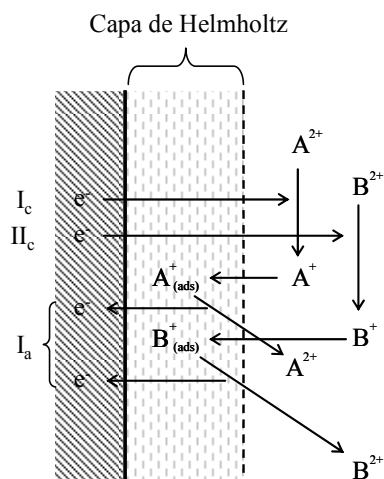


Figura 4.120. Esquema de un proceso electroquímico en el que intervienen dos sustancias electroactivas cuyas etapas de reoxidación transcurren en superficie.



Los voltamogramas de tipo D son claramente otra variante del tipo E, en la que el pico I_c sufre un fuerte desplazamiento hacia potenciales más negativos cuando se aumenta ligeramente la velocidad de variación del potencial. El origen de este comportamiento es la elevada lentitud de la etapa de transferencia de carga asociada, mayor que la correspondiente al pico I_a , cuyo desplazamiento es menor.

En la tabla 4.95 se incluye una relación de los potenciales de pico medibles para cada sustancia estudiada en las condiciones de referencia (velocidad de variación de potencial 0,2 V/s, sentido negativo en la variación del potencial en la primera etapa del voltamograma). En aquellos casos en los que resulta imposible medir adecuadamente el potencial del pico I_c , no es pertinente realizar una comparación de los potenciales formales del sistema redox correspondiente y, consecuentemente, incluir los complejos correspondientes en una serie comparativa de sus estabilidades. Esto sucede concretamente con las sustancias $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**), $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**), $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**), $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**).

Para las restantes el orden estimado de dicha estabilidad (de menor a mayor) sería:

$[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{Br})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) < $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**) < $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) < $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**) < $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2(\text{phen})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27a**)

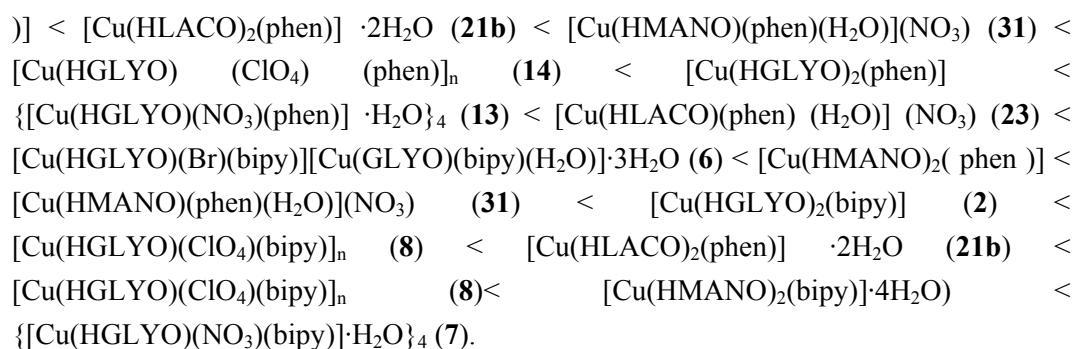


Tabla 4.95. Datos de voltametría cíclica

Sustancia	Tipo de comportamiento	(E _{pa}) _a	(E _{pc}) _e	E _{pa}	E _{pc}	(E _{pa}) _a	(E _{pc}) _e	E ^o
[Cu(HGLYO)(NO ₃)(phen)]·H ₂ O (13)	A	-0.154	0.039	-0.126				
[Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H ₂ O)]·H ₂ O (12)	A	-0.130	0.045	-0.102				
[Cu(HGLYO) ₂ (bipy)] (2)	A	-0.207	0.025	-0.179				
[Cu(HGLYO) ₂ (phen)]	A	-0.166	0.050	-0.138				
[Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H ₂ O (30)	A	-0.140	0.037	-0.112				
[Cu(HMANO)(phen)(H ₂ O)](NO ₃) (31)	B	-0.161	0.078	-0.133		-0.413		-0.385
{[Cu(HGLYO)(NO ₃ (bipy)]·H ₂ O} (7)	B	-0.196	0.041	-0.168				
[Cu(HLACO) ₂ (bipy)]·2H ₂ O (18)	B	-0.233	0.020	-0.205				
[Cu(HLACO) ₂ (phen)]·2H ₂ O (21b)	B	-0.160	0.034	-0.132				
[Cu(HLACO) ₂ (phen)]·2H ₂ O (21b)	B	-0.213	0.033	-0.185				
[Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H ₂ O)]·3H ₂ O (6)	B	-0.180	0.034	-0.152				
[Cu(HGLYO) ₂] _n (1)	B	-0.140	0.149	-0.112				
{[Cu(HGLYO)(NO ₃ (phen)]·H ₂ O} (13)	C	-0.167	0.068	-0.139		-0.425		-0.397
[Cu(HLACO)(phen)(H ₂ O)](NO ₃) (23)	C	-0.172	0.047	-0.144		-0.378		-0.350
[Cu(HGLYO)(ClO ₄)(phen)] _n (14)	C	-0.161	0.056	-0.133		-0.434		-0.406
[Cu(HMANO) ₂ (phen)]	C	-0.159	0.056	-0.131		-0.286		-0.258
[Cu(HMANO) ₂ (phen)]	C	-0.190	0.052	-0.162		-0.508		-0.480
{[Cu(GLYO) _{0.29} (ox) _{0.71} (bipy)]·2.5H ₂ O} (5)	D		0.121			-0.311		-0.283
[Cu(GLYO)(bipy)] ₂ ·6H ₂ O (3)	D		0.152			-0.347		-0.319
[Cu(MANO)(bipy)]·4H ₂ O (27b)	D		0.153			-0.329		-0.301
[Cu(HGLYO)(ClO ₄ (bipy)] _n (8)	E	-0.220	0.078	-0.192		-0.412		-0.384
[Cu(HGLYO)(ClO ₄ (bipy)] _n (8)	E	-0.212	-0.009	-0.184		-0.130		
[Cu(HMANO) ₂ (bipy)]·4H ₂ O	E	-0.226	0.068	-0.198		-0.288		-0.260
{[Cu(LACO)(phen)]·3H ₂ O} (22)	E'		0.153			-0.322		-0.294
[Cu(GLYO)(phen)(H ₂ O)]·3H ₂ O (10)	E'		0.159			-0.373		-0.345
[Cu(MANO)(phen)(H ₂ O)]·2H ₂ O (29)	E'		0.154			-0.388		-0.360
{[Cu(LACO)(phen)]·3H ₂ O} (22)	E'		0.160			-0.490		-0.462

6.3.1. Un caso de estudio

Los registros obtenidos con $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**) mediante voltametría cíclica en el rango de potenciales 0,4 — -0,8 V vs E.C.S., muestran la presencia de un sistema de picos catódico-anódico (I_c/I_a) y un pico catódico (II) situado a un potencial más negativo (Figura 4.121.). I_a presenta la forma característica de un pico asociado a la oxidación de una especie débilmente adsorbida sobre la superficie electródica, mientras que la escasa modificación del potencial de pico de I_c con la velocidad de variación del potencial, así como la diferencia entre sus potenciales de pico (E_p) y de semipico ($E_{p/2}$) (ver Tabla 4.96) próxima al valor de referencia (0,056 V), demuestran que está asociado a un proceso electroquímico reversible con transferencia de un electrón. Registros similares se obtuvieron con $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**) para los potenciales inicial y final 0,4 y -0,65 V vs E.C.S. (Figura 4.122), debiendo destacarse el hecho de que en este caso el valor de $E_{p/2} - E_p$ para I_c es 0,075 V, lo que indica el carácter quasi-reversible del correspondiente proceso electroquímico.

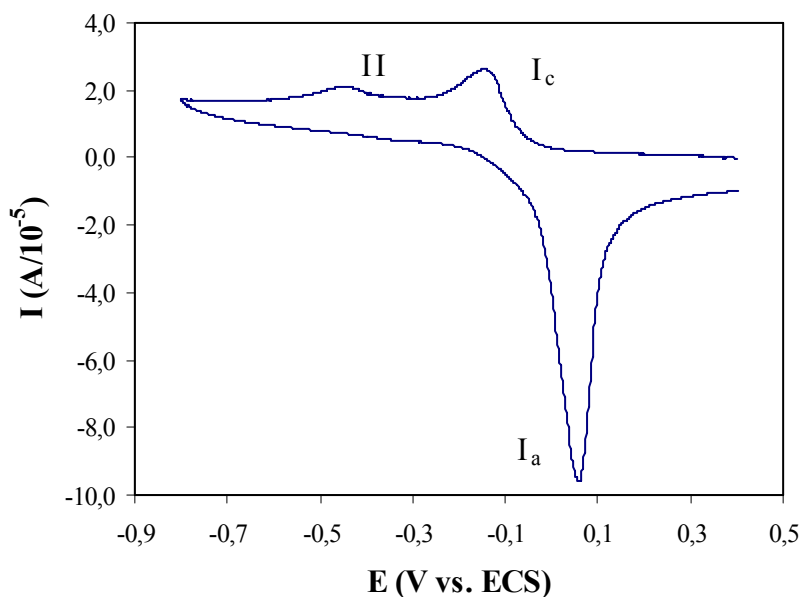


Figura 4.121. Voltamograma obtenido con una disolución $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**). Potencial inicial: 0,4 V vs E.C.S., potencial de retorno: -0,8 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: 0,2 V/s.

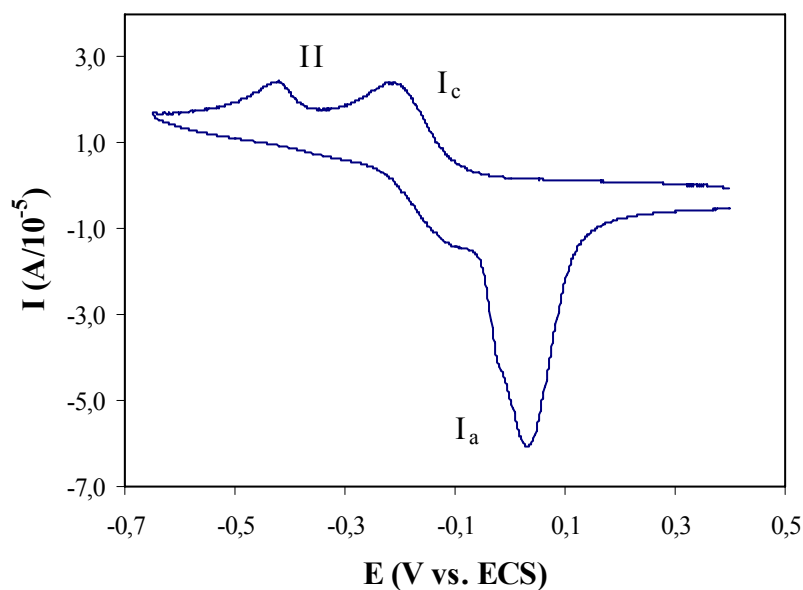


Figura 4.122. Voltamograma obtenido con una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**). Potencial inicial: 0,4 V vs E.C.S., potencial de retorno: -0,65 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: 0,2 V/s.

Por su posición en la escala de potenciales y sus restantes características, este sistema de picos se debe asociar a la reducción del Cu(II) incluido en el complejo, mediante la transferencia de un electrón (valores de $E_{p/2} - E_p$ próximos a 0,056 V), y la posterior reoxidación en superficie del complejo de Cu(I). El carácter reversible de I_c en $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (**14**) hace posible un cálculo aproximado del potencial formal del par LCu(II)/LCu(I) , sujeto, no obstante, a ligeros errores procedentes de una posible diferencia importante entre los coeficientes de difusión de los complejos correspondientes a cada estado de oxidación, así como del efecto de la adsorción del complejo de Cu(I). En todo caso este cálculo es inadecuado en el caso de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**), lo que impide una correcta comparación de los correspondientes potenciales formales.

Tabla 4.96. Valores de los potenciales de pico catódico ($(E_p)_c$) y anódico ($(E_p)_a$) del sistema I_c/I_a , del potencial de semipico de I_c , así como parámetros derivados de los mismos.

Sustancia	$(E_p)_c^{(1)}$	$(E_p)_a^{(1)}$	$(E_p)_a - (E_p)_c$	$[(E_p)_a + (E_p)_c]/2$	$(E_{p/2})_c^{(1)}$	$(E_{p/2})_c - (E_p)_c$
$[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (14)	-0,148	0,065	0,213	-0,042	-0,094	0,055
$[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8)	-0,218	0,033	0,251	-0,093	-0,144	0,075

⁽¹⁾ V vs E.C.S.

El desplazamiento hacia potenciales más negativos del pico I_c de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8) con respecto al obtenido con $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (14) (Figura 4.122), se debe atribuir a dos factores: uno de carácter termodinámico, relacionado con la mayor estabilidad del complejo $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8), y otro de carácter cinético, asociado al mayor grado de irreversibilidad del proceso electroquímico de reducción de este segundo complejo. En este caso, y en ausencia de un estudio más exhaustivo de las características de estos picos, un parámetro medible con precisión y que prima el primer factor, es el potencial de semipico. El hecho de que sea 0,050 V más negativo en $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8) indica que la estabilidad de este complejo es superior.

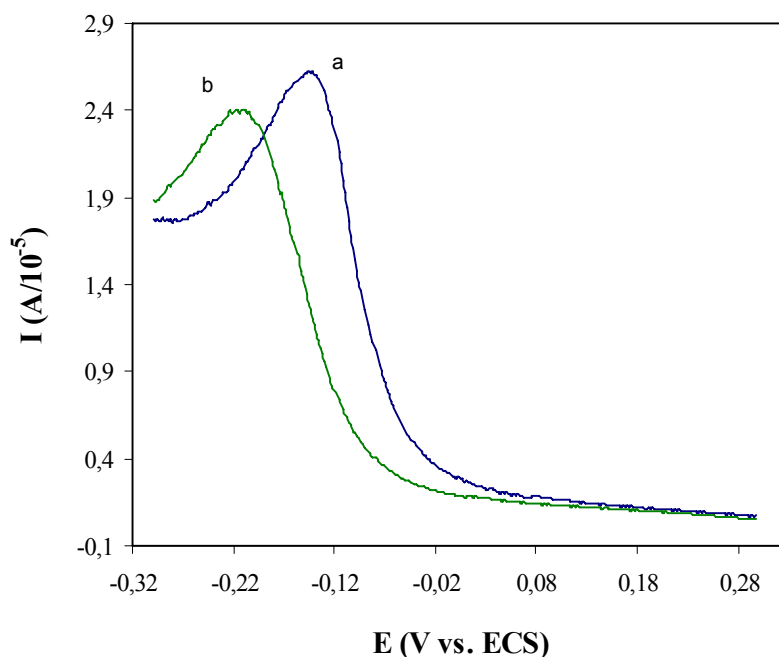


Figura 4.123. Voltamogramas obtenidos con sendas disoluciones de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (14) (a) y $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8) (b), en los que se ha ampliado la región de potenciales en la que se observa el pico I_c . Velocidad de variación del potencial: 0,2 V/s.

En cuanto al pico II, cabe atribuirlo a la presencia de parte del ligando (y el correspondiente complejo de Cu(II)) en una forma alterada, cuya reducción tendría lugar a un potencial más negativo. El pico anódico observable con $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8) parcialmente superpuesto con la base de I_a , desaparece en los voltamogramas realizados con un potencial de retorno igual a un valor intermedio entre aquellos a los que se observan los picos I_c y II, lo que indica que dicho pico anódico es el resultado de la reoxidación de la especie que se produce a partir del potencial de II. Su ausencia en el caso de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (14) se puede explicar por una completa superposición con I_a .

La extensión del rango de potenciales en ambas direcciones da lugar a la aparición de corrientes, que, en el caso del extremo positivo, termina por configurar un pico fuertemente irreversible situado entorno a 0,9 V (Figura 4.124). La aparición de estas corrientes va acompañada de fuertes alteraciones en la región de potenciales en la que se sitúan los picos I y II (deformaciones en los mismos, así como aparición de nuevos picos), todo ello explicable por la existencia de reacciones electroquímicas que afectan a los ligandos.

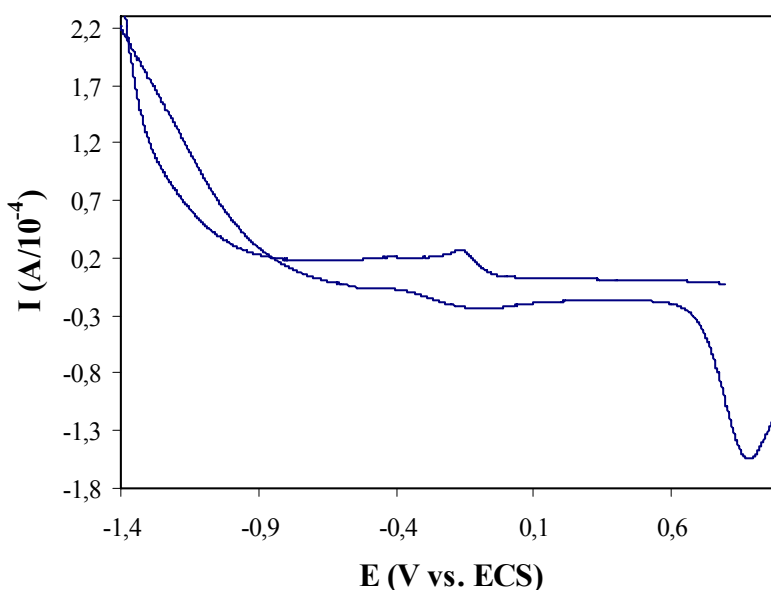


Figura 4.124. Voltamograma obtenido con una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_n$ (14). Potencial inicial: 0,8 V vs E.C.S., potencial de retorno: -1,6 V vs E.C.S., potencial de final: 1,0 V vs E.C.S., velocidad de variación del potencial: 0,2 V/s.

6.4. Actividad biológica

6.4.1. Actividad nucleasa

Para el estudio de la interacción con el ADN del complejo tetranuclear de cobre(II) $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**) se ha utilizado el plásmido pUC18 en presencia de H_2O_2 /ascorbato, analizando los fragmentos resultantes por electroforesis en gel de agarosa.

6.4.1.1. Fundamento del proceso electroforético

La electroforesis en gel de agarosa es el método más común para el análisis del ADN, dado que al ser éste un polianión puede desplazarse al aplicar un campo eléctrico.

La agarosa es un polímero que actúa como soporte para realizar la electroforesis. En forma de gel presenta un reticulado que es función de la concentración. Este reticulado es el que permite la separación de los fragmentos de ADN en función de su tamaño y forma.

La técnica de electroforesis se basa en que las moléculas cargadas presentes en una disolución acuosa sometida a un campo eléctrico son atraídas hacia el polo opuesto a su carga neta. Dos fuerzas de acción contrapuestas determinan la velocidad de las partículas. Por un lado, la fuerza eléctrica, cuya intensidad es directamente proporcional a la carga y que de acuerdo con la ley de Newton ($a = F/m$) la atrae al electrodo, imponiéndole una aceleración directamente proporcional al cociente carga/masa ($q\cdot m^{-1}$). Por otro lado, la fuerza de rozamiento, que se opone a la migración con una intensidad que depende del tamaño y la forma de la partícula, además de las características del medio.

El ensayo que se ha realizado consiste en digerir plásmido pUC18 con el complejo tetranuclear en presencia de un agente reductor. La técnica de electroforesis se utiliza en los ensayos para observar la digestión de ADN por los complejos. Cuando el complejo ha cortado el plásmido pUC18 superenrollado (forma **I**) por un único punto, se produce ADN circular (forma **II**), mientras que si el complejo es capaz de cortar las dos hebras del ADN del plásmido por zonas muy próximas se obtendría ADN lineal (forma **III**). La movilidad de cada una de estas formas es distinta, así la movilidad de la forma superenrollada es mucho mayor que la de la forma lineal y circular, siendo la movilidad de esta última la menor de todas debido al mayor rozamiento que presenta. La Figura

4.125 muestra las formas del ADN plasmídico y el patrón de movilidad de cada una de ellas.

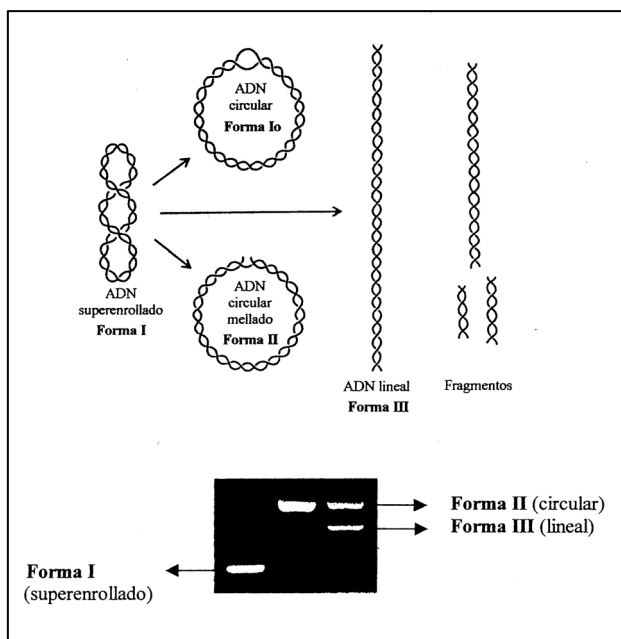


Figura 4.125

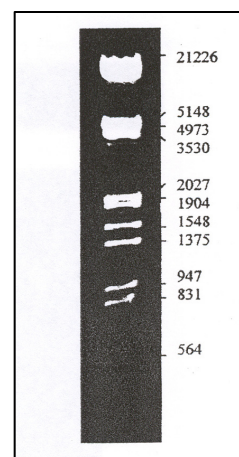


Figura 4.126

El marcador empleado en la electroforesis en gel de agarosa es el designado como Marcador Lambda ADN / ECORI + Hindi Marker, y sirve para situar los fragmentos de ADN obtenidos y determinar el número de pares de bases de los fragmentos resultantes del proceso de digestión. La Figura 4.126 representa la electroforesis en gel de agarosa correspondiente a dicho marcador.

6.4.1.2. Procedimiento experimental

La electroforesis en gel de agarosa para determinar la actividad del complejo tetranuclear se ha efectuado según el protocolo general descrito en el apartado III.3.12.1 de este Trabajo.

El procedimiento general consiste en incubar el plásmido pUC18 en presencia de complejo y reductor. A continuación se procede a separar electroforéticamente las distintas formas del ADN producidas y así determinar la capacidad nucleolítica del complejo investigado.

Por otra parte, es conocido que el cobre(II) presenta por sí mismo actividad nucleasa, y por ello se ha comparado en cada electroforesis la actividad nucleasa del complejo con la actividad mostrada por CuSO_4 en las mismas condiciones de ensayo.

6.4.1.3. Resultados

El complejo $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**) se preparó en tampón cacodilato 0.1 M (pH = 6.0). Como agente reductor se utilizó H_2O_2 /ascorbato, en concentraciones de 2.5 veces la del complejo (2.5x) y a igual concentración que éste (1x), en medio tampón cacodilato 0.1 M (pH = 6.0). La mezcla a ensayar con distintas concentraciones de complejo, estuvo en incubación durante 1 hora a temperatura ambiente. El resultado de la electroforesis se puede observar en la Figura 4.127.

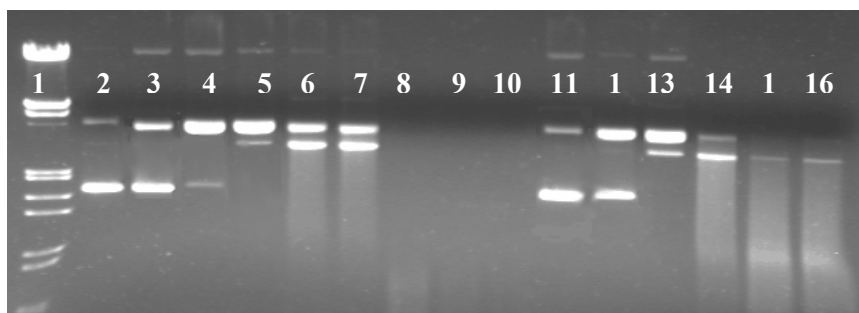


Figura 4.127. Electroforesis en gel de agarosa de plásmido pUC18 en la que se compara la actividad nucleasa del complejo tetranuclear con CuSO_4 en presencia de H_2O_2 /ascorbato. T.a., t incubación = 60 minutos.

1. Marcador **2.** Control

H_2O_2 /Asc 2.5x **3.** CuSO_4 24 μM , **4.** CuSO_4 48 μM , **5.** CuSO_4 72 μM , **6.** CuSO_4 96 μM , **7.** Complejo 6 μM , **8.** Complejo 12 μM , **9.** Complejo 18 μM , **10.** Complejo 24 μM

H_2O_2 /Asc 1x **11.** CuSO_4 48 μM , **12.** CuSO_4 72 μM , **13.** CuSO_4 96 μM , **14.** Complejo 12 μM , **15.** Complejo 18 μM , **16.** Complejo 24 μM

Los resultados obtenidos indican que con una concentración 6 μM del complejo tetranuclear, en presencia de H_2O_2 /asc 2.5 veces más concentrado, aparece todo el ADN en formas circular y lineal (carrera 7). Sin embargo, concentraciones superiores de complejo producen una degradación total del plásmido (*smearing*). El CuSO_4 en las mismas condiciones de ensayo, pero a concentraciones cuatro veces superiores a las del complejo dado que éste es tetranuclear, presenta una actividad mucho menor (carreras 3,

4, 5 y 6). Asimismo, se obtienen resultados similares cuando el ensayo se realiza con menores concentraciones de H_2O_2 /ascorbato, a igual concentración que el complejo. Se aprecia que una concentración $12 \mu\text{M}$ de complejo degrada el plásmido hasta la forma circular, lineal y cierto *smearing* (carrera 14), mientras el CuSO_4 en las mismas condiciones no produce corte (carrera 11).

En este ensayo se pone de manifiesto la intensa actividad nucleasa del complejo tetranuclear. Esta elevada actividad puede estar relacionada con la nuclearidad del complejo, ya que es posible que se deba a un sinergismo entre los cuatro iones de cobre(II)^[163-165].

Se ha ensayado la influencia de distintos agentes potencialmente inhibidores tales como DMSO, terbutanol, azida sódica, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, distamicina y SOD con el complejo, para intentar determinar las especies radicalarias implicadas en el proceso de escisión del ADN y el mecanismo de acción del complejo.

El complejo $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**13**) se preparó en tampón cacodilato 0.1 M ($\text{pH} = 6.0$). Como agente reductor se utilizó H_2O_2 /ascorbato a la misma concentración que el complejo en medio tampón cacodilato 0.1 M ($\text{pH} = 6.0$). La mezcla a ensayar estuvo en incubación durante 1 hora a temperatura ambiente. El resultado de la electroforesis se puede observar en la Figura 4.128.

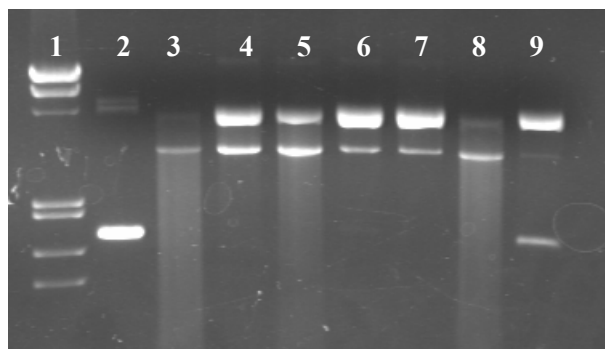


Figura 4.128. Electroforesis en gel de agarosa de plásmido pUC18 tratado con $12 \mu\text{M}$ de complejo y diferentes agentes inhibidores en presencia de H_2O_2 /ascorbato a igual concentración que el complejo. T.a., t incubación = 60 minutos.

1. Marcador λ ADN/EcoRI + HindIII, 2. Control, 3. Complejo tetranuclear sin inhibidor, 4. DMSO 1M , 5. terbutanol 1M , 6. NaN_3 100mM , 7. 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona 100mM , 8. Distamicina $8 \mu\text{M}$, 9. SOD 15 unidades.

Se puede observar comparando las carreras 4 y 5, que contienen DMSO y terbutanol respectivamente, con la carrera 3 (sin inhibidor) que estos agentes inhiben el corte. Ocurre lo mismo con la azida sódica, ya que en su presencia (carrera 6) el ADN aparece prácticamente todo en forma circular mientras que en ausencia de inhibidor (carrera 3) el plásmido aparece completamente degradado. En cuanto a la 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, inhibe la actividad nucleasa del mismo modo que la azida sódica.

La presencia de distamicina en la muestra de reacción no implica cambios en la actividad del complejo, como podemos observar en la carrera 8.

La enzima SOD inhibe la actividad de una manera drástica ya que en su presencia el plásmido aparece en forma superenrollada y circular (carrera 9).

Los resultados implican que los radicales $\text{OH}\cdot$ están implicados en el mecanismo de acción de este complejo, así como el oxígeno singlete y el radical superóxido. Los resultados obtenidos en presencia de distamicina indican que el complejo no actúa por intercalación en el surco menor.

Los resultados obtenidos para este compuesto tetranuclear son concordantes con la teoría de que el daño al ADN producido por los complejos de cobre es un caso típico de reacciones en cadena inducidas por el radical hidroxilo (u otras especies oxigenadas derivadas). El primer paso es la interacción del complejo con el ADN. El Cu(II) se reduce a Cu(I) por un agente reductor y los complejos de Cu(I) inducen, en presencia de oxígeno, la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) en las proximidades de la doble hélice. Finalmente, dichas especies atacan al anillo 2-desoxirribosa del ADN adyacente y se produce la escisión de la cadena.

6.4.2. Citotoxicidad

Entre las diferentes clases de fármacos empleados en la actualidad para el tratamiento del cáncer, existe un grupo integrado por complejos inorgánicos, principalmente de platino^[166].

El interés por este tipo de compuestos surge en 1969, con el descubrimiento por parte de B. Rosenberg y sus colaboradores de la actividad antitumoral del *cis*-diclorodiaminoplatino(II), habitualmente denominado *cisplatino* o *cis*-DDP^[167]. Desde entonces, este complejo ha sido ampliamente utilizado como agente anticancerígeno, siendo especialmente efectivo en el tratamiento del cáncer de testículos, ovarios, cabeza, cuello o vejiga^[168]. Sin embargo, debido a los efectos colaterales que presenta, principalmente la elevada toxicidad, surge la necesidad de desarrollar nuevos fármacos que mejoren la acción del *cisplatino* y reduzcan sus limitaciones. Esto ha estimulado la síntesis y evaluación de numerosos complejos potencialmente anticancerígenos de platino y de otros metales^[5,8,13,169].

Los complejos de cobre y de paladio se encuentran entre las diferentes clases de compuestos investigados en la búsqueda de nuevos agentes con actividad anticancerígena. En relación al cobre cabe destacar los estudios realizados sobre diversos complejos ternarios de este metal con 1,10-fenantrolina y distintos aminoácidos, que han resultado ser agentes anticancerígenos muy efectivos y alguno de los cuales puede ser utilizado en pruebas de ensayo clínico^[170], así como los centrados en complejos de cobre(II) con salicilato o ligandos similares^[171]. En cuanto al paladio(II), algunos de sus complejos también han demostrado una importante actividad antitumoral, entre los que cabe destacar $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{Tyr})]^+$, que ha mostrado actividad frente a la leucemia P388^[7], así como diversos complejos conteniendo diferentes ligandos amina bidentados^[172,173].

En este Trabajo se ha realizado un estudio de la actividad citotóxica de los siguientes tipos de compuestos:

- Complejos de paladio(II): intermedios de reacción, complejos mixtos con ácidos α -hidroxicarboxílicos y compuestos sintetizados en presencia de estos ligandos.
- Complejos de cobre(II): α -hidroxicarboxilatos de cobre(II) y diversos complejos mixtos que se han considerado más significativos y representativos del conjunto total.

6.4.2.1. Procedimiento experimental

Estudio de la citotoxicidad de los compuestos

La inhibición del crecimiento celular inducida por los compuestos analizados ha sido evaluada usando un sistema basado en una tinción celular por cristal violeta y su posterior acetilación^[174], según el procedimiento descrito en el apartado III.3.13.1 de esta Memoria.

Dado que existen descritas diferentes potencias citotóxicas para el *cisplatino*, que dependen del método de medida, el tiempo de exposición y, obviamente, de la línea celular utilizada, con valores de IC_{50} en el intervalo de 0.8 a 7 μM en células HeLa-229^[175], y con objeto de disponer de un control propio, se han realizado los mismos experimentos con *cisplatino*.

Análisis y expresión de los resultados

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

Los datos se expresaron como el **% de inhibición del crecimiento**, que se calculó de acuerdo con la expresión:

$$\% \text{ inhibición} = 100 - [(AO \times 100) / AT]$$

donde *AO* es la absorbancia observada en los pocillos con el compuesto objeto de estudio y *AT* es la absorbancia observada en los pocillos con etanol (0.5%) y DMSO (1%).

Se evaluó la potencia inhibitoria de los compuestos mediante el cálculo de las curvas *concentración - % inhibición* de los mismos, que se ajustaron a la ecuación:

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

donde *y* es el efecto observado a una concentración *x*, *E_{max}* se corresponde con el efecto máximo, *IC₅₀* es la concentración a la cual se obtiene una inhibición del crecimiento del 50% y *n* es la pendiente de la curva. Este ajuste no lineal se realizó con el programa de regresión *GraphPad Prism*^[176].

6.4.2.2. Resultados

Los compuestos $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ (**44**), $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**46**), $[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**47**) y $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**), no presentan actividad inhibitoria a la concentración de 20 μM , como se aprecia en la Tabla 4.97, por lo que no ha sido posible realizar curvas de inhibición del crecimiento celular.

Tabla 4.97. Porcentaje de inhibición del crecimiento celular

Compuesto	Concentración (μM)	% Inhibición del crecimiento + eem
$[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ (44)	20	3 \pm 2
$[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (46)	20	2 \pm 2
$[\text{Pd}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (47)	20	3 \pm 3
$[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (49)	20	17 \pm 4

Sin embargo, los compuestos de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**), $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**), $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**), $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**), $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**), $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**), $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**), y los compuestos de paladio(II) $[\text{Pd}(\text{phen})\text{I}_2]$ (**45**) y $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{phen})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**48**), presentan una inhibición del crecimiento celular concentración-dependiente.

El orden de eficacia de los compuestos evaluados, teniendo en cuenta los valores que se recogen en la Tabla 4.96, es el siguiente: $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) > $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) = $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**) = $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**) \geq $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) = $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**) > $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**) \geq $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) = $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) = $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**) > *cisplatino* > $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{phen})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**48**) > $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**) > $[\text{Pd}(\text{phen})\text{I}_2]$ (**45**).

El orden de potencia de los compuestos evaluados, tal y como demuestran los valores que aparecen listados en la Tabla 4.97, es el que se indica a continuación: *cisplatino* \geq $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) > $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) > $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{phen})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**48**) \geq $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**) \geq $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**30**) \geq $[\text{Pd}(\text{phen})\text{I}_2]$ (**45**) \gg $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (**8**) \geq $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) > $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) \geq

$[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (**2**) \gg $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**17**) $>$ $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (**1**) \gg $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (**25**).

Tabla 4.98. Porcentaje de inhibición del crecimiento celular

Compuesto	E _{max} (% inhibición)	Error estándar de la media (% inhibición)
$[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (1)	88	2
$[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (2)	89	3
$[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3)	89	3
$\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (7)	85	4
$[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8)	85	4
$[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10)	85	2
$[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (17)	89	2
$\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (22)	91	3
$[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (23)	86	3
$[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (25)	78	2
$[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (30)	88	4
$[\text{Pd}(\text{phen})\text{I}_2]$ (45)	74	5
$[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (48)	80	4
<i>cisplatino</i>	83	4

Tabla 4.99. Potencia inhibidora del crecimiento celular

Compuesto	IC ₅₀ (μM)	Error estándar de la media (μM)
$[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (1)	241	8
$[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (2)	35	4
$[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3)	34	4
$\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (7)	22	3
$[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8)	21	3
$[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10)	0.96	0.05
$[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (17)	223	10
$\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (22)	1.9	0.4
$[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (23)	3.3	0.5
$[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (25)	365	8
$[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (30)	3.7	0.4
$[\text{Pd}(\text{phen})\text{I}_2]$ (45)	3.8	0.3
$[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (48)	3.2	0.4
<i>cisplatino</i>	0.81	0.06

Este estudio permite concluir que la actividad de los complejos de paladio(II) con el ligando 1,10-fenantrolina difiere completamente de la mostrada por los derivados de 2,2'-bipiridina. De hecho, ninguno de los complejos investigados con este último ligando ha demostrado poseer poder inhibitorio del crecimiento celular. Particularmente destacable es la enorme diferencia encontrada entre los dos complejos análogos con uno y

otro ligando, $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**48**) y $[\text{Pd}(\text{GLYO})(\text{bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**46**), el primero de los cuales se ha mostrado especialmente activo, frente a la prácticamente total ausencia de actividad del segundo.

En relación a los complejos de cobre(II) con ligandos α-hidroxicarboxilato investigados, este estudio demuestra que todos ellos poseen poder inhibitorio del crecimiento celular. Sin embargo, los resultados obtenidos demuestran que la potencia inhibitoria de los tres α-hidroxicarboxilatos de cobre(II) es muy inferior a la que presentan los complejos mixtos conteniendo el ligando diimina. Asimismo, entre los complejos mixtos, los derivados de 1,10-fenantrolina poseen una potencia inhibitoria muy superior a la mostrada por los derivados de 2,2'-bipiridina, de manera que en concentraciones muy inferiores consiguen una inhibición del crecimiento celular del 50%. Los mejores resultados, en cuanto a eficacia y potencia inhibitoria del crecimiento celular, se han encontrado para los complejos con el ligando 1,10-fenantrolina $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) y $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**).

Las Figuras 4.129-4.141 recogen las curvas obtenidas en el análisis de la inhibición de estos compuestos frente a la línea celular HeLa-229 a distintas concentraciones. Con fines comparativos, en la Figura 4.142 se incluye el comportamiento correspondiente al *cisplatino*. Como puede observarse, en todos los casos el comportamiento se ajusta a una sigmoide, al igual que en el *cisplatino*.

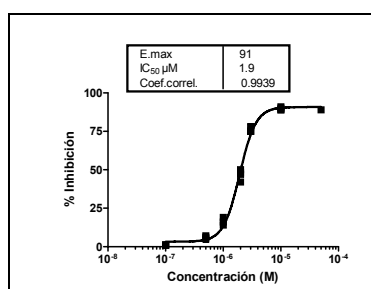
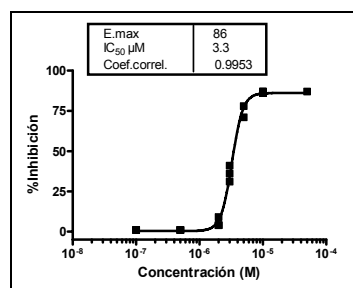


Figura 4.129. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $\{[\text{Cu}(\text{LACO})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**)

Figura 4.130. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**23**)



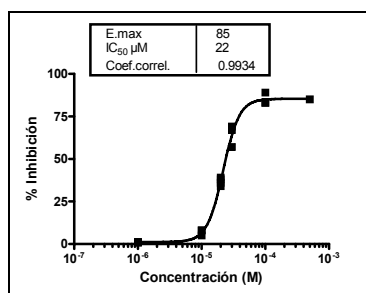


Figura 4.131. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_4$ (7)

Figura 4.132. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{ClO}_4)(\text{bipy})]_n$ (8)

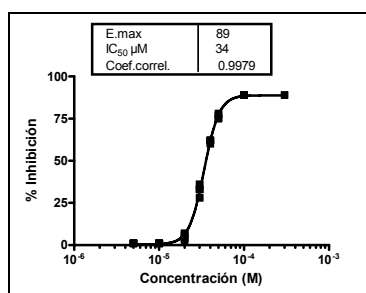
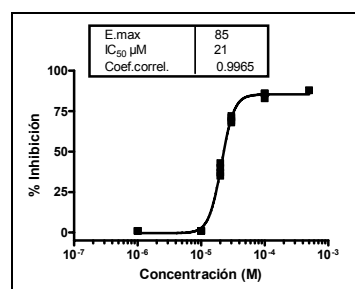


Figura 4.133. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3)

Figura 4.134. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10)

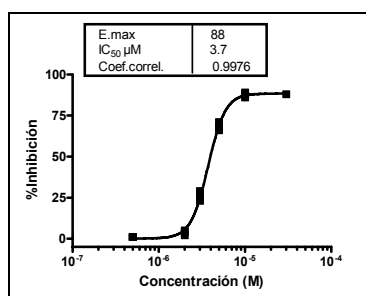
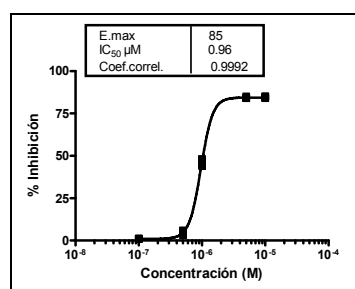


Figura 4.135. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{HMANO})(\text{Br})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (30)

Figura 4.136. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{HLACO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (17)

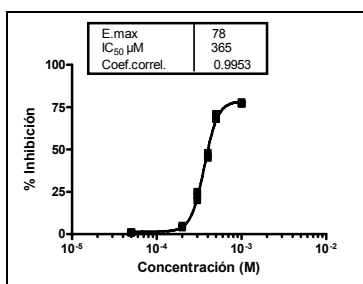
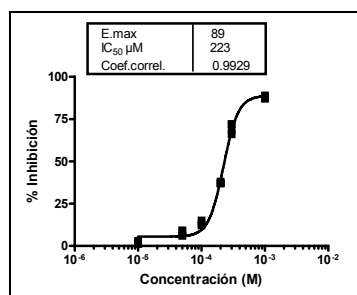


Figura 4.137. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{HMANO})_2]_n$ (25)

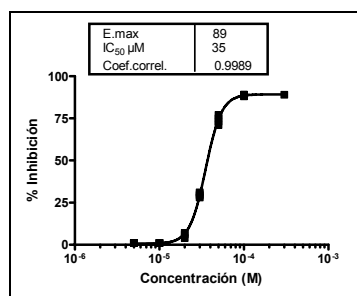


Figura 4.138. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2(\text{bipy})]$ (2)

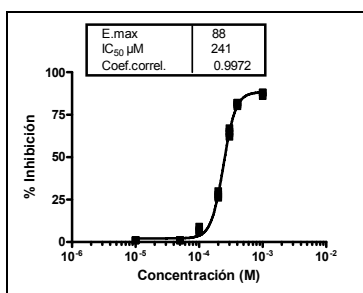
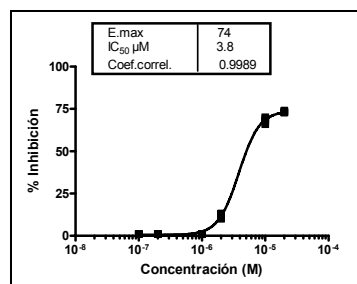


Figura 4.139. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Cu}(\text{HGLYO})_2]_n$ (1)

Figura 4.140. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto $[\text{Pd}(\text{phen})\text{I}_2]$ (45)



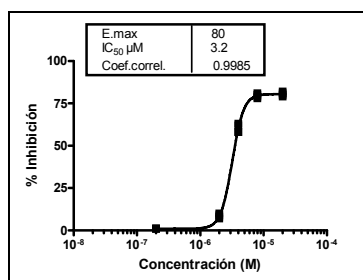
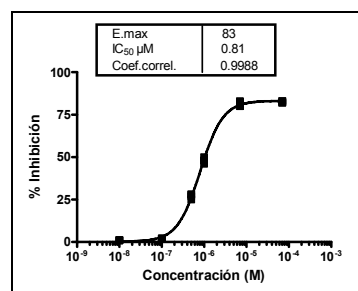


Figura 4.141. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto [Pd(GLYO)(phen)]·5H₂O (**48**)

Figura 4.142. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el *cisplatin*



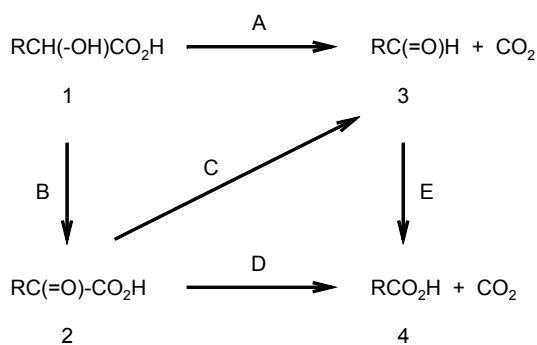
7. REACTIVIDAD

7.1. Reacciones de los ácidos α -hidroxicarboxílicos

De acuerdo con lo indicado en la Introducción de la presente Memoria, las reacciones de oxidación selectiva son catalizadas con frecuencia por iones de metales de transición que poseen más de un estado de oxidación. Este tipo de procesos han despertado en los últimos años un gran interés, con la finalidad de desarrollar nuevos catalizadores que permitan la síntesis de productos oxidados de utilidad y para elucidar las rutas metabólicas en diversos sistemas biológicos^[177].

Las reacciones de oxidación de sustratos orgánicos mediante complejos de cobre son numerosas^[178-180], pudiendo este tipo de compuestos tanto participar en oxidaciones que impliquen la transferencia de un electrón, como actuar de catalizadores en diversas reacciones de oxidación.

En relación a los ácidos α -hidroxicarboxílicos cabe señalar que estos compuestos pueden ser oxidados de manera análoga a los alcoholes, dando lugar a la formación de oxoácidos^[181], que a su vez pueden experimentar una nueva oxidación con la correspondiente formación de ácido oxálico, o bien sufrir una descarboxilación oxidativa^[182]. Ambos tipos de reacciones son de enorme interés debido a su implicación en sistemas biológicos. En el Esquema 1 se recogen las posibles rutas de oxidación de los ácidos α -hidroxicarboxílicos.



Esquema 1

La reacción B se produce, por ejemplo, en la conversión del D-lactato a piruvato, que cataliza la enzima *D-lactato deshidrogenasa* de mamíferos y bacterias. Asimismo, otros procesos enzimáticos convierten ácido pirúvico en acetato, ya sea directamente

(reacción D) o vía el correspondiente aldehído (reacción C + reacción E). Por otro lado, numerosos oxidantes químicos convierten los hidroxiaácidos en ácidos carboxílicos (reacción A + reacción E), sin que tenga lugar la formación de un cetoácido como intermedio de reacción, y pudiendo detenerse el proceso en la etapa correspondiente a la formación del aldehído. Como ejemplo de reacción que posiblemente transcurre a través de la ruta A cabe citar, por ejemplo, la oxidación en presencia del catión divalente de un metal transición y de una amina como base en disolventes orgánicos^[183].

7.1.1. Oxidación

En los medios biológicos, los ácidos α -hidroxicarboxílicos experimentan procesos de oxidación catalizados por enzimas. Así, está demostrado que la producción de oxalato en mamíferos tales como humanos o ratones, tiene lugar en el hígado, a partir de glicolato o glioxilato^[184]. Por otro lado, el catabolismo de la serina y los carbohidratos para dar oxalato implica como intermedio de reacción al glicolato, pudiendo ser sustituido por glioxilato^[185,186]. Ambos compuestos, glicolato y glioxilato, son interconvertibles, siendo la enzima *glicolato oxidasa* la que cataliza la oxidación del glicolato a glioxilato.

Aunque durante mucho tiempo se postuló al glioxilato como precursor inmediato del oxalato, tal como se ha comentado en la Introducción de esta Memoria, más recientemente se ha propuesto una ruta alternativa para la oxidación del glicolato a oxalato, catalizada por la enzima *glicolato deshidrogenasa*^[187].

Sin embargo, a pesar de su relevancia, las etapas finales en la síntesis del oxalato y la biosíntesis de sus precursores en los seres humanos todavía no se comprende en su totalidad. Por este motivo, son numerosos los estudios realizados acerca de la oxidación del glicolato a oxalato^[188-190], tanto *in vivo* como *in vitro*, en este último caso empleando agentes oxidantes y catalizadores^[191-193].

En este sentido, en el presente Trabajo se aporta evidencia estructural de la oxidación de los ácidos glicólico y láctico por acción del oxígeno molecular en presencia de iones cobre(II) y las diiminas 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina.

En el caso del ácido glicólico, esta oxidación puede ser parcial, como se observa en $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.44}(\text{ox})_{0.56}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) y $\{[\text{Cu}(\text{GLYO})_{0.29}(\text{ox})_{0.71}(\text{bipy})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**), o total, conduciendo a la obtención de los complejos $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**33**), $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ox})\}$ (**35**) y $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**37**).

En cuanto al ácido láctico, únicamente se ha conseguido aislar el complejo de oxalato $\{[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ (**34**) a partir de este ácido α -hidroxicarboxílico.

A la vista de los resultados obtenidos se puede deducir que los complejos de cobre(II) con glicolato o lactato y ligandos auxiliares diimina reaccionan con O_2 fácilmente aunque con lentitud, conduciendo a la formación de complejos de oxalato que, en muchos casos, también han sido sintetizados de manera directa e independiente partiendo de los oxalatos metálicos^[65,98,102-106]. La lentitud del proceso es probablemente consistente con el mecanismo de oxidación del ácido.

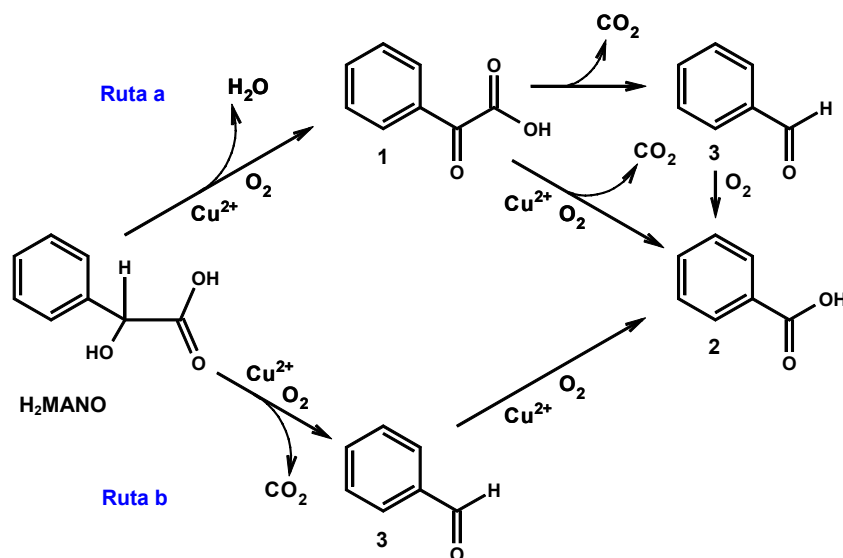
La oxidación del ácido glicólico a oxalato parece implicar su complejación como glicolato y la rotura de uno de los enlaces α -C-H, con la transferencia de iones hidruro del α -hidroxicarboxilato coordinado al oxidante y la probable formación de un carbocatión intermedio^[191]. Una vez se ha producido la rotura de uno de los enlaces α -C-H, la molécula de dióxígeno puede atacar directamente al α -C deficiente en electrones, provocando la rotura de un segundo enlace α -C-H.

Por el contrario, la oxidación del ácido láctico probablemente implique la unión del α -hidroxicarboxilato, como puente tridentado dianiónico, a dos unidades Cu(diimina), reaccionando posteriormente este complejo binuclear con dióxígeno y experimentando una ruptura oxidativa del enlace C-C^[194]. En la bibliografía existen estudios que indican la formación de glicolato, entre otros iones, en la degradación oxidativa del ligando glucuronato, debido a una rotura de enlaces carbono-carbono^[177].

7.1.2. Descarboxilación oxidativa

Existen numerosos estudios cinéticos relativos a las reacciones de oxidación de hidroxiácidos, especialmente utilizando ácido mandélico (H_2MANO) y diferentes agentes oxidantes, tales como permanganato de bis(2,2'-bipiridina)cobre(II)^[195], permanganato potásico en medio ácido^[196], tetraacetato de plomo^[197], polianilinas y sales de metales de transición como los cloruros de cobre(II) o de hierro(II)^[198], oxígeno molecular en presencia de cloruro de cobre(II)^[199] o de cloruro de cobalto(II)^[200], etc. En todos los casos se concluye que el mecanismo de ruptura oxidativa del ácido mandélico puede seguir dos opciones diferentes, que dependen del mecanismo con que opera el catalizador, y que conducen a la obtención de ácido benzoico (HBza) y/o benzaldehído (Bz).

De acuerdo con lo anterior y con la evidencia estructural aportada en el presente Trabajo sobre la oxidación del ácido mandélico en medio básico, por acción del oxígeno molecular en presencia de iones cobre(II) y los ligandos auxiliares 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina, pueden establecerse dos caminos, tal como se plantea en el Esquema 2.



Esquema 2

La ruta **a** implica una primera etapa de deshidrogenación del H₂MANO con formación del ácido fenilglicólico (Hphglyo, compuesto **1**) y una segunda etapa, bien de descarboxilación oxidativa dando lugar al HBza (compuesto **2**) o bien de descarboxilación para producir Bz (compuesto **3**).

Alternativamente y también en dos etapas, la ruta **b** pasa por la formación de Bz (**3**) por descarboxilación oxidativa, seguida posteriormente de una oxidación de dicho aldehído a HBza (**2**).

Este mecanismo dual ha sido confirmado mediante estudios utilizando CoCl₂ como catalizador, habiéndose establecido que por el camino **a** la etapa de oxidación de Hphglyo a HBza es un proceso muy lento, mientras que por el camino **b** la etapa de oxidación de Bz a HBza es un proceso muy rápido^[200].

En este sentido, en este Trabajo se incluyen las estructuras de los complejos $[\text{Cu}_4(\text{MANO})_2(\text{OH})_2(\text{bipy})_4](\text{phglyo})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**27c**) y $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**), en los que se han localizado los ácidos fenilgloxílico y benzoico, respectivamente, como resultado de la reacción entre Cu(II) y H_2MANO en presencia del ligando 2,2'-bipiridina o bien de 1,10-fenantrolina.

En base a estos estudios, la diimina aromática parece jugar un papel decisivo en el camino que sigue la reacción. Así, cuando la reacción tiene lugar en presencia de bipy, como la descarboxilación oxidativa de Hphglyo a HBza según la ruta **a** es lenta, termina cristalizando el compuesto $[\text{Cu}_4(\text{MANO})_2(\text{OH})_2(\text{bipy})_4](\text{phglyo})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**27c**). En cambio, la oxidación de Bz a HBza es rápida, de manera la reacción en presencia de phen, que conduce a la formación del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{OH})_6](\text{Bza})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**38**), debe producirse a través de la ruta **b**.

Finalmente, en el proceso catalítico, se sugiere la formación de un complejo ternario entre el Cu(II), el dioxígeno, la diimina aromática y el mandelato, en donde la acidez de los grupos $\alpha\text{-OH}$ y $\alpha\text{-CH}$ de este último debe incrementarse debido a su capacidad de coordinarse al ion metálico utilizando los grupos carboxilato e hidroxílico, facilitando así el ataque nucleofílico y la posterior eliminación de la base.

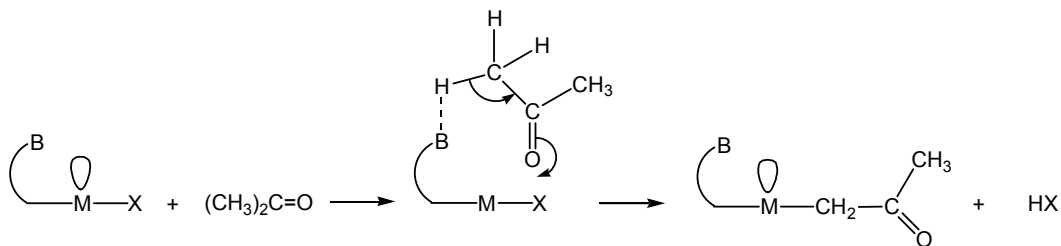
7.2. Activación C-H de acetona por complejos metálicos

La activación C-H constituye una etapa de gran importancia en muchas reacciones orgánicas y biológicas. La activación C-H de la acetona por complejos de metales de transición está documentada, por ejemplo, para determinados complejos de rodio(III)^[201], oro(III)^[202] o cobalto(II)^[203] y, más recientemente, por ciertos complejos de iridio^[204], rutenio^[205] o platino(II)^[14].

El complejo de platino(II) presente en la bibliografía [Pt(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] es análogo al complejo de paladio(II) que se incluye en el presente Trabajo, [Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (**49**), postulándose para la formación de este último un proceso cooperativo intramolecular similar al descrito para el complejo de platino^[14]. Sin embargo, en el derivado de paladio, la formación del complejo metálico de partida se ha conseguido de una forma diferente, como se verá a continuación.

Este mecanismo está basado en el propuesto por Aoyama y col.^[201], cuyas etapas principales se recogen en el Esquema 3, que ha sido utilizado para explicar la formación de los complejos de acetonilrodio(III) y oro(III) anteriormente citados. Según dicho esquema, el complejo metálico ha de tener:

- Un átomo capaz de actuar como base de Brönsted (átomo B del Esquema 3).
- La posibilidad de ser coordinado por una molécula de acetona.
- La posición del átomo B (base de Brönsted) debe permitir su interacción con la molécula de acetona.

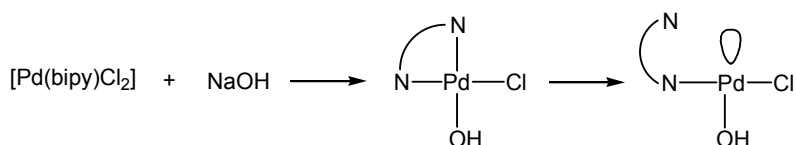


Esquema 3

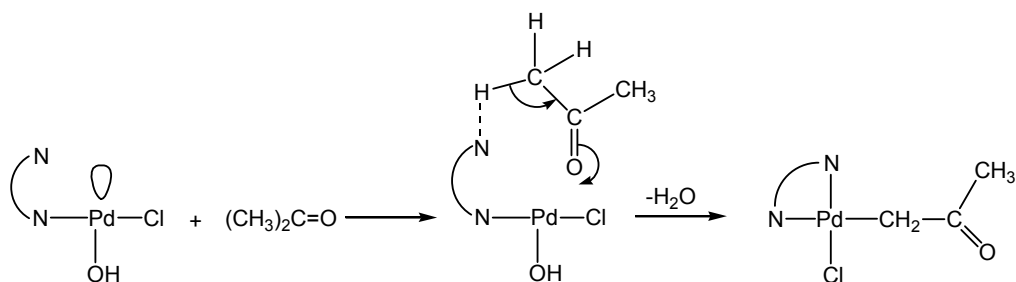
No obstante, es posible que en el complejo de partida el átomo metálico no posea ninguna posición de coordinación vacante y que no exista ningún átomo en posición adecuada para actuar como base de Brönsted en el proceso cooperativo intramolecular. En este caso, la posición de coordinación podría conseguirse debilitando uno de los

enlaces existentes, como por ejemplo utilizando un nuevo ligando con un fuerte efecto *trans*. De este modo, la elección de un ligando bidentado adecuado para el complejo metálico de partida permitiría que el átomo dador que queda libre actuara posteriormente como base de Brönsted.

La formación del complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**) probablemente tiene lugar a través de un mecanismo similar al descrito anteriormente. En este caso es necesario indicar también el mecanismo probable de formación del complejo activo que cumpla las tres condiciones anteriores. Ambos procesos aparecen recogidos, respectivamente, en los Esquemas 4 y 5, y se han diseñado en base a los mecanismos propuestos en la bibliografía para la obtención de los complejos metálicos similares previamente citados^[14,201,202].



Esquema 4



Esquema 5

Como se puede apreciar en el Esquema 4, la posición de coordinación libre en torno al átomo de paladio se conseguiría debilitando uno de los enlaces Pd-N mediante la sustitución de uno de los ligandos cloruro por un ligando con un fuerte efecto *trans* sobre dicho átomo de nitrógeno. De este modo, en el complejo activo el ligando 2,2'-bipiridina se encontraría coordinado a través de un único átomo de nitrógeno.

Posteriormente, el segundo átomo de nitrógeno, que no está coordinado al centro metálico, actuaría como base de Brönsted, de acuerdo con el Esquema 5, permitiendo finalmente la obtención del correspondiente acetil derivado.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 4ª Ed., Chapman & Hall, Londres (1991).
2. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Boschmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª Ed., John Wiley & Sons, Nueva York (1999).
3. G. G. Melikyan, F. Amiryan, M. Visi, K. I. Hardcastle, B. L. Bales, G. Aslanyan, S. H. Badanyan, *Inorg. Chim. Acta* **308** (2000) 45.
4. L. Kumar, N. R. Kandasamy, T. S. Srivastava, A. J. Amonkar, M. K. Adwankar, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **23** (1985) 1.
5. K. H. Puthraya, T. S. Srivastava, A. J. Amonkar, M. K. Adwankar, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **25** (1985) 207.
6. K. H. Puthraya, T. S. Srivastava, A. J. Amonkar, M. K. Adwankar, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **26** (1986) 45.
7. V. X. Jin, J. D. Ranford, *Inorg. Chim. Acta* **304** (2000) 38.
8. R. Mital, T. S. Srivastava, *J. Inorg. Biochem.* **40** (1990) 111.
9. V. Anbalagan, T. S. Srivastava, *Polyhedron* **13** (1994) 291.
10. N. Jain, T. S. Srivastava, K. Satyamorthy, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **33** (1988) 1.
11. S. S. Kamath, V. Uma, T. S. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta* **161** (1989) 49.
12. T. Totani, K. Aono, M. Komura, Y. Adachi, *Chem. Lett.* (1986) 429.
13. T. K. Miyamoto, K. Okude, K. Maeda, H. Ichida, Y. Sasaki, T. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 3239.
14. L. R. Falvello, R. Garde, E. M. Miqueleiz, M. Tomás, E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chim. Acta* **264** (1997) 297.
15. C. K. Prout, R. A. Armstrong, J. R. Carruthers, J. G. Forrest, P. Murray-Rust, F. J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc. A, Inorg. Phys. Theor.* (1968) 2791.
16. A. Beghidja, S. Hallynck, R. Welter, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 662.
17. B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry: the synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 5** (1987) 533.
18. K. Prout, P. J. Grove, B. D. Harridine, F. J. C. Rossotti, *Acta Cryst.* **B31** (1975) 2047.
19. L. Forti, L. Menabue, M. Saladini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **11** (1991) 2955.
20. M. P. Brandi-Blanco, D. Choquesillo-Lazarte, C. G. García-Collado, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 231.
21. I. Persson, P. Persson, M. Sandström, A. Ullström, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1265.
22. P. X. Rojas-González, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez, S. A. Ruiz-García, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron* **22** (2003) 1027.
23. R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. M. Vázquez-López, *Polyhedron* **20** (2001) 899.

24. R. Carballo, B. Covelo, E. M. Vázquez-López, A. Castiñeiras, *Z. Naturforsch* **58b** (2003) 151.
25. M. McCann, M. Devereux, C. Cardin, M. Convery, *Polyhedron* **13** (1994) 221.
26. G. Medina, L. Gasque, S. Bernès, *Acta Cryst.* **C56** (2000) 766.
27. M. McCann, F. Humpheys, V. Mckee, *Polyhedron* **16** (1997) 3655.
28. J. Fawcett, S. H. Laurie, C. Simpson, M. C. R. Symons, F. A. Taiwo, L. Hawkins, *Inorg. Chim. Acta* **312** (2001) 245.
29. M. Saladini, M. Candini, D. Iacopino, L. Menabue, *Inorg. Chim. Acta* **292** (1999) 189.
30. R. Carballo, A. Castiñeiras, S. Balboa, B. Covelo, J. Niclós, *Polyhedron* **21** (2002) 2811.
31. K. Prout, V. S. B. Mtetwa, F. J. C. Rossotti, *Acta Cryst.* **B49** (1993) 73.
32. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885.
33. Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1512.
34. E. Bang, J. Eriksen, L. Monsted, O. Monsted, *Acta Chem. Scand.* **48** (1994) 12.
35. S. M. Saadeh, M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 8.
36. R. Carballo, B. Covelo, S. Balboa, A. Castiñeiras, J. Niclós, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 948.
37. R. E. Tapscott, *Transition Metal Chemistry. A Series of Advances*, Eds. G. A. Melson, B. N. Figgis, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, **Vol. 8** (1982) 253.
38. A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribera, A. Domenech, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Doc., Dalton Trans.* (1995) 3891.
39. H. Yuge, T. K. Miyamoto, *Inorg. Chim. Acta* **279** (1998) 105.
40. I. Richter, M. Penka, T. Tacke, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 3950.
41. W. A. Herrmann, P. W. Roesky, W. Scherer, M. Kleine, *Organometallics* **13** (1994) 4536.
42. N. D. Chasteen, R. L. Belford, I. C. Pool, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 408.
43. D-H. Chen, H-C. Chiang, *J. Chin. Chem. Soc.* **40** (1993) 373.
44. A. C. Dengel, W. P. Griffith, R. D. Powell, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987) 991.
45. V. Vergopoulos, S. Jautzen, D. Rodewold, D. Rehder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 377
46. G. Medina, L. Gasque, S. Bernès, *Acta Cryst.* **E58** (2002) 765.
47. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. G. Vershoor, *J. Chem. Doc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
48. M. Ahlgrén, R. Hämäläinen, A. Pajunen, *Finn. Chem. Lett.* **1** (1977) 3.
49. M. Ahlgrén, U. Turpeinen, *Finn. Chem. Lett.* **4-5** (1977) 129.
50. T. Lis, *Acta Cryst.* **B38** (1982) 937.
51. G. Mendoza-Díaz, L. M. R. Martínez-Aguilera, R. Moreno-Esparza, K. H. Pannell, F. Cervantes-Lee, *J. Inorg. Biochem.* **50** (1993) 65.

52. D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, JohnWiley & Sons, Nueva York (1990).
53. R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. García-Martínez, J. Niclós, E. M. Vázquez-López, *Polyhedron* **23** (2004) 1505.
54. Q-L. Wang, C-Z. Xie, D-Z. Liao, S-P. Yan, Z-H. Jiang, P. Cheng, *Transition Met. Chem.* **28** (2003) 16.
55. L. Gasque, R. Moreno-Esparza, L. Ruíz-Ramírez, G. Medina-Dickinson, *Acta Cryst.* **C55** (1999) 1063.
56. L. Gasque, R. Moreno-Esparza, E. Mollins, J. L. Briansó-Penalva, L. Ruíz-Ramírez, G. Medina-Dickinson, *Acta Cryst.* **C55** (1999) 158.
57. L. Gasque, R. Moreno-Esparza, E. Mollins, J. L. Briansó-Penalva, L. Ruíz-Ramírez, G. Medina-Dickinson, *Acta Cryst.* **C54** (1998) 1848.
58. A. Paulovicova, U. El-Ayaan, Y. Fukuda, *Inorg. Chim. Acta* **321** (2001) 56.
59. X. Solans, L. Ruíz-Ramírez, A. Martínez, L. Gasque, R. Moreno-Esparza, *Acta Cryst.* **C49** (1993) 890.
60. M. Ahlgrén, U. Turpeinen, R. Hämäläinen, *Acta Chem. Scand.* **A38** (1984) 169.
61. Y-Q. Zheng, J. Sun, J-L. Lin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 816.
62. G. Mendoza-Díaz, L. M. R. Martínez-Aguilera, R. Pérez-Alonso, X. Solans, R. Moreno-Esparza, *Inorg. Chim. Acta* **138** (1987) 41.
63. M. Devereux, M. McCann, J. F. Cronin, G. Ferguson, V. McKee, *Polyhedron* **18** (1999) 2141.
64. A. Álvarez-Larena, J. L. Briansó-Penalva, J. F. Piniella, R. Moreno-Esparza, L. Ruíz-Ramírez, G. Ferrer-Sueta, *Acta Cryst.* **C51** (1995) 852.
65. A. C. Fabretti, G. Franchini, P. Zannini, M. Divaira, *Inorg. Chim. Acta* **105** (1985) 187.
66. L. Antolini, L. Menabue, M. Saladini, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1219.
67. G. Medina, L. Gasque, S. Bernès, *Acta Cryst.* **C56** (2000) 637.
68. Z-F. Chen, J. Zhang, R-G. Xiong, X-Z. You, *Inorg. Chem. Commun.* **3** (2000) 493.
69. I. Farkas, A. Fischer, M. Lindsjö, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1885.
70. M. Ahlgrén, R. Hämäläinen, *Finn. Chem. Lett.* (1975) 211.
71. M. Ahlgrén, U. Turpeinen, R. Hämäläinen, *Acta Chem. Scand.* **A36** (1982) 841.
72. M. McCann, J. F. Cronin, M. Devereux, G. Ferguson, *Polyhedron* **14** (1995) 2379.
73. B. J. Hathaway, *Struct. Bonding* **14** (1973) 49.
74. P. G. Sammes, G. Yahiolglu, *Chem. Soc. Rev.* **26** (1994) 327.
75. P. Román, A. Luque, C. Guzmán-Miralles, J. I. Beitia, *Polyhedron* **14** (1995) 2863.
76. L. Gasque, R. Moreno-Esparza, L. Ruíz-Ramírez, G. Medina-Dickinson, *Acta Cryst.* **C55** (1999) 1065.
77. A. Castiñeiras, A. G. Sicilia-Zafra, J. M. González-Pérez, D. Choquecillo-Lazarte, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 6956.
78. Y-Q. Zheng, J. Sun, J-L. Lin, *J. Mol. Struct.* **650** (2003) 49.

79. X. Solans, L. Ruíz-Ramírez, A. Martínez, L. Gasque, R. Moreno-Esparza, *Acta Cryst.* **C48** (1992) 1785.
80. X. Solans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 775.
81. K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6878.
82. L. Antolini, G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, M. Saladini, M. Sola, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3621.
83. C. Janiak, S. Temizdemir, S. Dechert, W. Deck, F. Girgsdies, J. Heinze, M. J. Kolm, T. G. Scharmann, O. M. Zipffel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1229.
84. H. W. Roesky, M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.* **236** (2003) 91.
85. H. Suezawa, T. Yoshida, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 3148.
86. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz (Eds.), *Structure Correlations*, VCH, Weinheim, **Vol. 2** (1994).
87. D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* **19** (1975) 173.
88. P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4884.
89. E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 2767.
90. M. Geraghty, V. Sheridan, M. McCann, M. Devereux, V. McKee, *Polyhedron* **18** (1999) 2931.
91. H. Kumagai, Y. Oka, K. Inoue, M. Kurmoo, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 55.
92. R. Acevedo-Chávez, M. E. Costas, S. Bernès, G. Medina, L. Gasque, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 2553.
93. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2^a Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (1997).
94. J. D. Ranford, P. J. Sadler, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 3393.
95. L. P. Battaglia, A. Corradi Bonamartini, S. Ianelli, M. A. Zoroddu, G. Sanna, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87** (1991) 3863.
96. C-C. Su, Y-L. Lin, S-J. Liu, T-H. Chang, S-L. Wang, F-L. Liao, *Polyhedron* **12** (1993) 2687.
97. X. Solans, L. Ruíz-Ramírez, A. Martínez, L. Gasque, J. L. Briansó, *Acta Cryst.* **C44** (1988) 628.
98. O. Castillo, A. Luque, S. Iglesias, C. Guzmán-Miralles, P. Román, *Inorg. Chem. Commun.* **4** (2001) 640.
99. I. K. Smatanová, J. Marek, P. Svancarek, P. Schwendt, *Acta Crystallogr.* **C56** (2000) 154.
100. M. Lafranchi, L. Prati, M. Rossi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1698.
101. F. Hanic, D. Stempelová, K. Hanicová, *Acta Cryst.* **17** (1964) 633.
102. W. Fitzgerald, J. Foley, D. McSweeney, N. Ray, D. Sheahan, S. Tyagi, B. Hathaway, P. O'Brien, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982) 1117.
103. H. Oshio, U. Nagashima, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 3295.
104. O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Román, *Polyhedron* **18** (1999) 1235.
105. J. Tang, E. Gao, W. Bu, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang, G. Wang, *J. Mol. Struct.* **525** (2000) 271.

106. X-F. Chen, P. Cheng, X. Liu, B. Zhao, D-Z. Liao, S-P. Yan, Z-H. Jiang, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2652.
107. Y-Q. Zheng, J-L. Lin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 203.
108. R. Carballo, B. Covelo, E. M. Vázquez-López, E. García-Martínez, A. Castiñeiras, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 907.
109. J-H. Yu, H-Y. Bie, J-Q. Xu, J. Lu, X. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 1205.
110. C. Cui, J. Dai, L. Wu, W. Du, X. Wu, *Acta Cryst.* **E57** (2001) m198.
111. D. L. McFadden, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 1993.
112. Y. Zheng, J. Sun, J. Lin, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **217** (2002) 193.
113. M. T. Garland, D. Grandjean, E. Spodine, A. M. Atria, J. Manzur, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **44** (1988) 1547.
114. B. Covelo, R. Carballo, E. M. Vázquez-López, E. García-Martínez, A. Castiñeiras, S. Balboa, J. Niclós, *CrystEngComm* **8** (2006) 167.
115. R. Hämmäläinen, U. Turpeinen, M. Ahlgrén, T. Raikas, *Finn. Chem. Lett.* (1978) 199.
116. J. F. Dobson, B. E. Green, P. C. Healy, C. H. L. Kennard, C. Pakawatchai, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **37** (1984) 649.
117. A. Y. Kovalevsky, M. Gembicky, I. V. Novozhilova, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 8794.
118. G. Annibale, L. Cattalini, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **7** (1989) 1265.
119. B. Milani, E. Alessio, G. Mestroni, A. Sommazzi, F. Garbassi, E. Zangrando, N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **13** (1994) 1903.
120. S. M. O. Quintal, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **21** (2002) 2783.
121. J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. P. Carrillo, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **456** (1993) 305.
122. J. Vicente, A. Arcas, J. M. Fernández-Hernández, D. Bautista, *Organometallics* **25** (2006) 4404.
123. J. Vicente, J. A. Abad, M. T. Chicote, M. D. Abrisqueta, J. A. Lorca, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **17** (1998) 1564.
124. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2^a Ed., John Willey & Sons (1994).
125. R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, Londres (1983).
126. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5^a Ed., John Willey & Sons, Nueva York (1997).
127. C. Oldman, *Comprehensive Coordination Chemistry: the synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **Vol. 2** (1987) 435.
128. G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **33** (1980) 227.
129. F. Cariati, F. Morazzoni, G. M. Zanderighi, G. Marcotriginao, G. C. Pellacani, *Inorg. Chim. Acta* **21** (1977) 133.
130. S. H. J. De Beukeleer, H. O. Desseyen, S. P. Perlepes, *Transition Met. Chem.* **19** (1994) 542.

131. A. Fischinger, A. Sarapu, A. Companion, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 2629.
132. B. P. Baranwal, S. S. Das, P. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **28** (1998) 1689.
133. N. W. Alcock, V. M. Tracy, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 2243.
134. T. Zevaco, M. Postel, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **22** (1992) 289.
135. M. R. Udupa, G. K. Ramachandra, *J. Indian Chem. Soc.* **58** (1981) 430.
136. S. A. Ibrahim, M. R. Mahmoud, M. B. Saleh, I. T. Ahmed, *Transition Met. Chem.* **19** (1994) 494.
137. N. Srivastava, M. Gupta, M. N. Srivastava, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **26** (1996) 1551.
138. S. Liu, J. Tian, E. Gao, S. Bi, Y. Li, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **26** (1996) 1447.
139. A. A. El-Asmy, E. M. Saad, M. S. El-Shahawi, *Transition Met. Chem.* **19** (1994) 406.
140. B. P. Baranwal, G. K. Parashar, R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.* **61** (1984) 923.
141. B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* (1961) 3091.
142. N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, L. L. Pytlewski, M. M. Labes, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 582.
143. V. Veeraiyan, M. R. Udupa, *Indian J. Chem.* **23A** (1984) 924.
144. B. M. Gatehouse, S. E. Livingstone, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* (1957) 4222.
145. N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 804.
146. J. García-Tojal, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. Insausti, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Polyhedron* **18** (1999) 3703.
147. C. C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork, C. D. Garner, *Q. Rev. Chem. Soc.* **25** (1971) 289.
148. I. A. Efimenko, A. P. Kurbakova, Z. D. Matović, G. Ponticelli, *Transition Met. Chem.* **19** (1994) 539.
149. C. J. Keatch, D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry*, 2^a Ed., Heyden & Son Ltd., Londres (1975).
150. M. R. Udupa, G. K. Ramachandra, *Indian J. Chem.* **21A** (1982) 162.
151. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^a Ed., Elsevier, Amsterdam (1986).
152. A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, Londres y Nueva York (1968).
153. W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Inc., Londres (1970) 369.
154. O. Kahn, M. F. Charlot, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 567.
155. H-D. Bian, J-L. Tian, Z-Q. Liu, W. Gu, J-Y. Xu, S-P. Yan, D-Z. Liao, Z-H. Jiang, P. Cheng, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 327.
156. A. Escuer, J. Ribas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3778.
157. R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders Company, Filadelfia (1977).

158. T. Rojo, L. Lezama, J. M. Barandián, *Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica*, Servicio Editorial UPV, Bilbao (1993).
159. T. S. Lobana, S. Paul, *Transition Met. Chem.* **21** (1996) 300.
160. K. Dawson, M. A. Hitchman, C. K. Prout, F. J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **14** (1972) 1509.
161. I. M. Procter, B. J. Hathaway, P. Nicholls, *J. Chem. Soc. A* (1968) 1678.
162. B. J. Hathaway, M. J. Bew, D. E. Billing, R. J. Dudley, P. Nicholls, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2312.
163. K. J. Humphreys, A. E. Johnson, K. D. Karlin, S. E. Rokita, *J. Biol. Inorg. Chem.* **7** (2002) 835.
164. L. Li, K. D. Karlin, S. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 520.
165. R. Cejudo, G. Alzuet, M. González-Álvarez, J. L. García-Giménez, J. Borrás, M. Liu-González, *J. Inorg. Biochem.* **100** (2006) 70.
166. F. R. Hartley, *Chemistry of the Platinum Group Metals: recent developments*, Elsevier, Nueva York (1991).
167. B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Troska, V. H. Mansour, *Nature* **222** (1969) 385.
168. J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez, J. Sordo, *Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, Madrid (2002).
169. R. Mital, T. S. Srivastava, H. K. Parekh, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **41** (1991) 93.
170. Z. Guo, P. J. Sadler, *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, Nueva York, **Vol. 49** (2000) 183.
171. N. Farrell, *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
172. M. J. Clarke, P. J. Sadler, *Topics in Biological Inorganic Chemistry*, Springer, Berlín, **Vol. 1** (1999) 171.
173. D. S. Gill, *Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy*, Eds. M. P. Hacker, E. B. Douple, I. H. Krakoff, Nijhoff, Boston (1984) 267.
174. W. Kueng, E. Silber, U. Eppenberger, *Anal. Biochem.* **182** (1989) 16.
175. A. G. Quiroga, J. M. Pérez, E. I. Montero, J. R. Masaguer, C. Alonso, C. Navarro-Ranniger, *J. Inorg. Biochem.* **70** (1998) 117.
176. GraphPad Prism, V. 2.01, *GraphPad Software Inc.* (1996).
177. R. Trinquinato Ródio, E. M. Pereira, M. F. Maggi Tavares, A. M. da Costa Ferreira, *Carbohydr. Res.* **315** (1999) 319.
178. M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, Washington, ACS Monograph (1990).
179. V. B. Valodkar, G. L. Tembe, M. Ravindranathan, R. N. Ram, H. S. Rama, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **208** (2004) 21.
180. M. Contel, C. Izuel, M. Laguna, P. R. Villuendas, P. J. Alonso, R. H. Fish, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 4168.
181. K. K. Banerji, *J. Chem. Rev.* (1978) 193.

182. P. Lavesley, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* (1955) 217.
183. H. Ohshiro, K. Mitsui, N. Ando, Y. Ohsawa, W. Koinuma, H. Takahashi, S. Kondo, T. Nabeshima, Y. Yano, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 2478.
184. M. P. Farinelli, K. E. Richardson, *Biochim. Biophys. Acta* **757** (1983) 8.
185. R. L. Gambardella, K. E. Richardson, *Biochim. Biophys. Acta* **544** (1978) 315.
186. S. Hauschidt, R. W. E. Watts, *Biochim. Pharmacol.* **25** (1976) 27.
187. M. Yanagawa, E. Maeda-Nakai, K. Yamakawa, I. Yamamoto, J. Kawamura, S. Tada, A. Ichiyama, *Biochim. Biophys. Acta* **1036** (1990) 24.
188. B-S. Li, X-X. Peng, M-Q. Li, *Zhiwu Shhengli Xuebao* **26** (2000) 148.
189. P. R. S. Baker, S. D. Cramer, M. Kennedy, D. G. Assimos, R. P. Holmes, *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* **287** (2004) 1359.
190. V. Sharma, P. O. Schwille, *J. Cell Tissue Res.* **6** (2004) 643.
191. M. Baghmar, P. K. Sharma, *Indian J. Chem.* **40A** (2001) 311.
192. O. Opaleye, R. S. Rose, M. M. Whittaker, E. J. Woo, J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.* **281** (2006) 6428.
193. A. V. Anantev, V. P. Shilov, *Radiochemistry* **48** (2006) 36 y 133.
194. T. K. Paine, H. Zheng, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **44** (2005) 474.
195. B. K. Satsaug, S. Kothari, *J. Indian Chem. Soc.* **74** (1971) 16.
196. S. A. Farokhi, S. T. Nadibewoor, *Can. J. Chem.* **82** (2004) 1372.
197. Y. Pocker, B. C. Davis, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1625.
198. M. Higuchi, I. Ikeda, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 1072.
199. H. R. Björsvik, L. Lignovi, F. Minisci, *Org. Proc. Res. Dev.* **4** (2000) 534.
200. I. Favier, E. Duñach, D. Hebrault, J-R. Desmurs, *New J. Chem.* **28** (2004) 62.
201. Y. Aoyama, A. Yamagishi, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4735.
202. J. Vicente, M. D. Bermúdez, J. Escribano, M. P. Carrillo, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 3083.
203. W. P. Schaefer, R. Waltzman, B. T. Huie, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5063.
204. B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **504** (1995) 143.
205. K. Matsumoto, H. Uemura, M. Kawano, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 658.

V. CONCLUSIONES

1. Por reacción en medio etanólico de hidroxicarbonato de cobre(II) con los ácidos glicólico, láctico y mandélico se han obtenido los correspondientes α -hidroxicarboxilatos metálicos. Utilizando el método hidrotermal y agua/etanol como medio de reacción, se ha sintetizado el complejo ternario de glicolato y lactato.
2. Por reacción en medio acuoso y/o etanólico de diversas sales de cobre(II) con los ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico, láctico y mandélico y los ligandos α,α' -diimina 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina, se han obtenido varias series de complejos mixtos con diferentes estequiometrías M:(H)L:NN.
3. En la preparación de los complejos mixtos de cobre se ha obtenido además una serie de compuestos resultantes de la oxidación total o parcial del ácido α -hidroxicarboxílico correspondiente. Asimismo, se han aislado diversos productos carentes de dicho ligando, uno de ellos resultado de la reducción a cobre(I) del centro metálico.
4. Por reacción en medio acuoso de los intermedios de paladio(II) sintetizados, [Pd(bipy)Cl₂] y [Pd(phen)I₂], con los ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico, láctico y mandélico, se han obtenido tres complejos mixtos de fórmula general [Pd(L)(NN)]·nH₂O.
5. En la preparación de los complejos mixtos de paladio se han obtenido además dos nuevos compuestos de paladio(II) carentes del ligando α -hidroxicarboxilato. La obtención de uno de estos complejos, [Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (**49**), obedece a un mecanismo de activación C-H de acetona por un complejo metálico.
6. Todos los complejos metálicos obtenidos presentan la coloración habitual correspondiente a compuestos de cobre o paladio divalentes, con la única excepción del complejo [Cu(2,9-dmp)₂](NO₃)·2H₂O (**43**), que contiene cobre(I).
7. En general, los complejos mixtos obtenidos presentan solubilidad moderada en disolventes de distinta polaridad y puntos de fusión variables e inferiores a los valores observados para el α -hidroxicarboxilato de cobre(II) o intermedio de paladio(II) correspondiente.
8. Los espectros de RMN de los complejos mixtos de paladio(II) son concordantes con un comportamiento bidentado quelato monoaniónico del ligando α -hidroxicarboxilato.

9. El espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**) revela la coordinación de un ligando acetono al centro metálico, a través del carbono metilénico.
10. La obtención de cristales únicos adecuados ha permitido realizar un análisis estructural por difracción de rayos X de la mayoría de los complejos sintetizados. Este estudio refleja la enorme versatilidad coordinativa de los ligandos α -hidroxicarboxilato, habiéndose obtenido representantes de modos de coordinación diversos, algunos de ellos muy poco habituales.
11. La caracterización espectroscópica y el estudio estructural por difracción de rayos X indican diferentes geometrías de coordinación, más o menos distorsionadas, para los complejos de cobre(II) sintetizados. En los compuestos hexacoordinados, la geometría octaédrica alargada (tipo 4+2 ó 4+1+1) es la predominante, siendo la piramidal tetragonal (geometría tipo 4+1), con cierta desviación hacia bipirámide trigonal, la habitual en los complejos con índice de coordinación cinco. El único complejo tetracoordinado que se ha obtenido, $[\text{Cu}(\text{MANO})(\text{bipy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**27b**), muestra estereoquímica plano-cuadrada.
12. La caracterización espectroscópica y el estudio estructural por difracción de rayos X de los complejos de paladio(II) sintetizados, confirman en todos los casos una estructura plano-cuadrada distorsionada.
13. El estudio del comportamiento térmico de los complejos mixtos de cobre(II) y paladio(II), refleja que la descomposición de los complejos hidratados se inicia con la pérdida de las moléculas de agua presentes en el compuesto. La descomposición pirolítica de los complejos en estado anhidro comienza con la pérdida del correspondiente ligando α -hidroxicarboxilato, seguida de la descomposición del ligando aminoaromático.
14. Los valores de los momentos magnéticos calculados a temperatura ambiente para determinados complejos mixtos representativos de cobre(II) mono- y polinucleares, varían en un intervalo bastante amplio, sugiriéndose en algunos de ellos la existencia de acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos. El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura variable de tres de los complejos sintetizados, $[\text{Cu}(\text{GLYO})(\text{bipy})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) y $\{[\text{Cu}(\text{HGLYO})(\text{NO}_3)(\text{NN})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_4$ (**7**) y (**13**), indica la existencia de interacciones antiferromagnéticas muy débiles en el dímero y sugiere la existencia de una cierta competitividad entre débiles interacciones ferromagnéticas intramoleculares e

interacciones antiferromagnéticas intermoleculares, operativas a bajas temperaturas, en las especies tetranucleares.

15. De las medidas de los potenciales del pico de reducción del sistema LCu^{2+}/LCu^{+} , realizadas mediante voltametría cíclica, se deduce el siguiente orden en la estabilidad de los complejos estudiados: $[Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**12**) < $[Cu(HMANO)(Br)(phen)] \cdot 3H_2O$ (**30**) < $[Cu(HGLYO)_2]_n$ (**1**) < $[Cu(HMANO)_2(phen)]$ < $[Cu(HLACO)_2(phen)] \cdot 2H_2O$ (**21b**) < $[Cu(HGLYO)(ClO_4)(phen)]_n$ (**14**) < $[Cu(HGLYO)_2(phen)]$ < $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(phen)] \cdot H_2O\}_4$ (**13**) < $[Cu(HLACO)(phen)(H_2O)](NO_3)$ (**23**) < $[Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**6**) < $[Cu(HMANO)_2(phen)]$ < $[Cu(HMANO)(phen)(H_2O)](NO_3)$ (**31**) < $[Cu(HGLYO)_2(bipy)]$ (**2**) < $[Cu(HGLYO)(ClO_4)(bipy)]_n$ (**8**) < $[Cu(HMANO)_2(bipy)] \cdot 4H_2O$ < $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(bipy)] \cdot H_2O\}_4$ (**7**).
16. La dificultad para medir el potencial de pico utilizado como referencia, con los complejos: $\{[Cu(GLYO)_{0.29}(ox)_{0.71}(bipy)] \cdot 2.5H_2O\}_n$ (**5**), $[Cu(GLYO)(bipy)]_2 \cdot 6H_2O$ (**3**), $[Cu(MANO)(bipy)] \cdot 4H_2O$ (**27b**), $[Cu(HGLYO)(ClO_4)(bipy)]_n$ (**8**), $[Cu(HMANO)_2(bipy)] \cdot 4H_2O$, $[Cu(GLYO)(phen)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**10**), $[Cu(MANO)(phen)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (**29**), $\{[Cu(LACO)(phen)] \cdot 3H_2O\}_n$ (**22**), ha impedido su inclusión en la relación anterior.
17. La determinación de la actividad nucleasa desarrollada por el complejo tetranuclear $\{[Cu(HGLYO)(NO_3)(phen)] \cdot H_2O\}_4$ (**13**), pone de manifiesto una intensa actividad para dicho compuesto, que podría estar relacionada con su nuclearidad, debido a un sinergismo entre los cuatro iones cobre(II). Los resultados obtenidos indican la implicación de radicales hidroxilo y otras especies oxigenadas derivadas en el mecanismo de acción del complejo.
18. Los estudios de citotoxicidad de los complejos de paladio(II) revelan inactividad por parte de los derivados del ligando 2,2'-bipiridina, que contrasta con la actividad mostrada por los dos complejos con 1,10-fenantrolina.
19. El estudio de la citotoxicidad de los complejos de cobre(II) muestra la existencia de poder inhibitorio del crecimiento celular en todos los compuestos investigados, todos ellos conteniendo ligandos α -hidroxicarboxilato. Sin embargo, los complejos mixtos conteniendo el ligando aminoaromático presentan una potencia inhibitoria muy superior a la observada para los tres α -

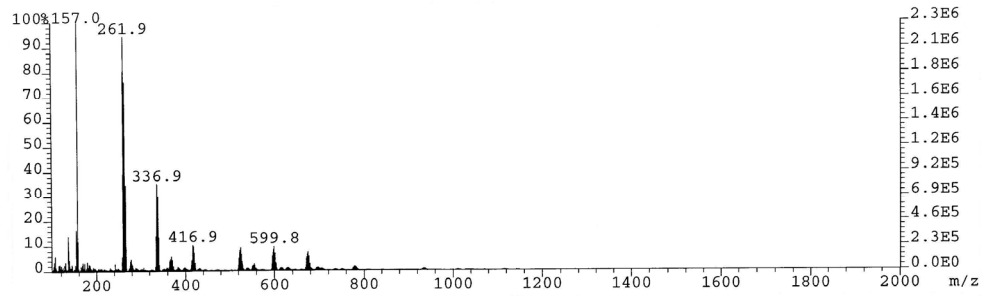
hidroxicarboxilatos metálicos. A su vez, la potencia inhibitoria mostrada por los derivados de 1,10-fenantrolina es muy superior a la de los complejos con 2,2'-bipiridina.

20. Los ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico y láctico pueden ser oxidados por acción del oxígeno molecular, en presencia de iones cobre(II) y las diiminas 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina, dando lugar a la obtención de complejos de oxalato. Se trata de un proceso lento y, en el caso del ácido glicólico, puede conducir a una oxidación total o parcial de las moléculas de ligando, tal como demuestra la evidencia estructural aportada.
21. El sistema $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{O}_2$ en medio básico acuoso constituye un efectivo y novedoso sistema catalítico para la descarboxilación oxidativa del ácido mandélico. En función del ligando auxiliar utilizado, se obtiene ácido fenilgloxílico o bien ácido benzoico. La reacción presenta naturaleza autocatalítica y transcurre en dos etapas, demostrando una nueva descarboxilación oxidativa del ácido mandélico y aportando evidencia estructural de la oxidación de este ácido α -hidroxicarboxílico en presencia de un ion de un metal de transición.
22. La activación C-H de la acetona por un complejo de paladio(II) con el ligando 2,2'-bipiridina, transcurre probablemente a través de un mecanismo cooperativo intramolecular, previa obtención de un complejo activo adecuado, y conduce a la obtención del complejo organometálico $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Cl})(\text{bipy})]$ (**49**), como demuestra la evidencia estructural aportada en el presente Trabajo.

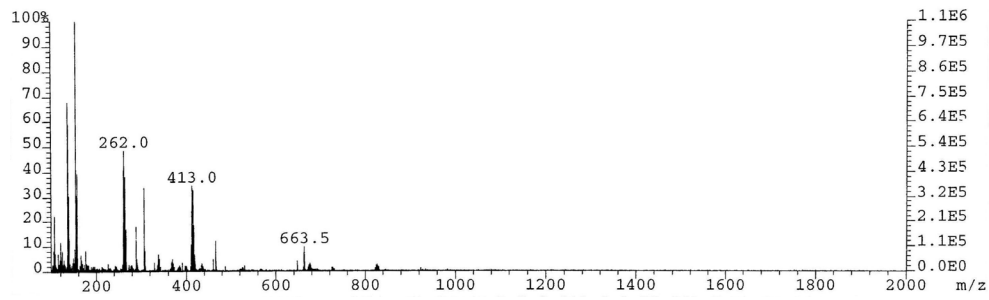
ANEXO

Espectros de masas

[Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46)

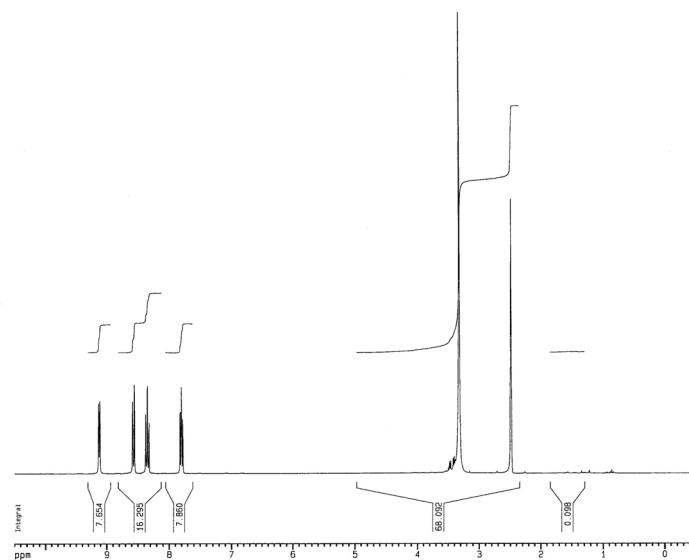


[Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47)

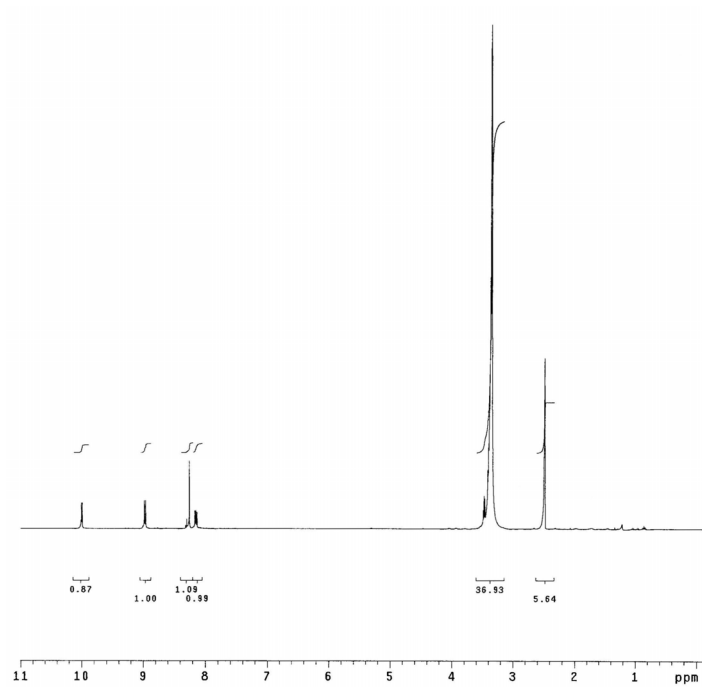


Espectros RMN - ¹H

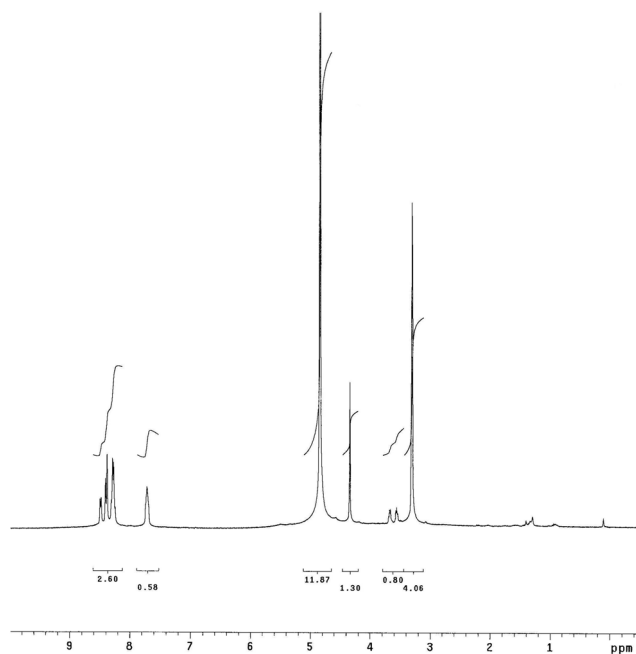
[Pd(bipy)Cl₂] (44)



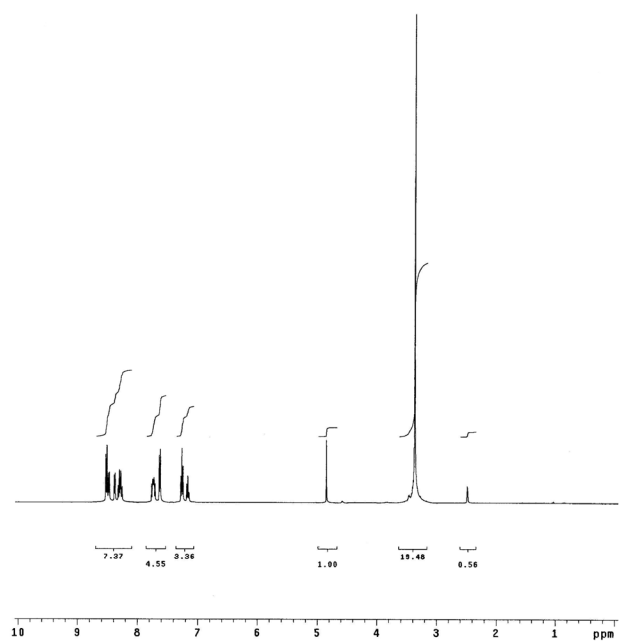
[Pd(phen)I₂] (45)



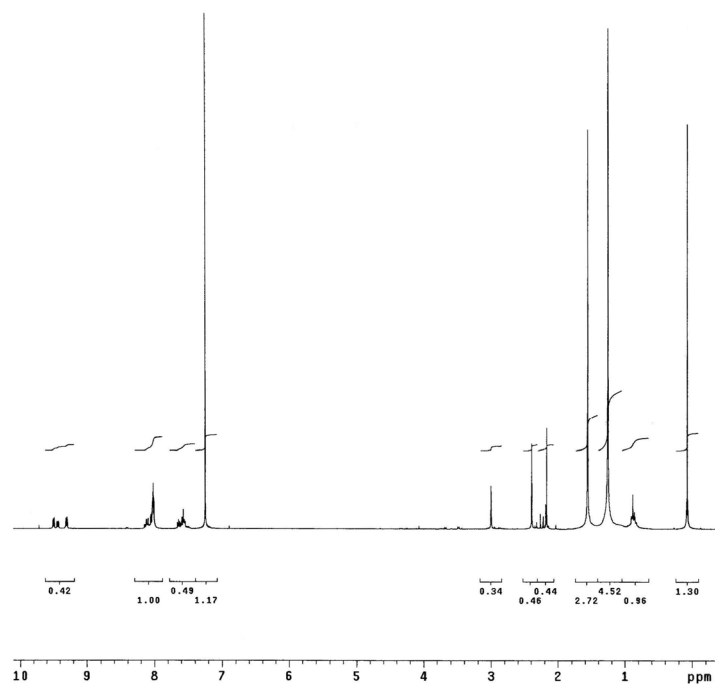
[Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46)



[Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47)

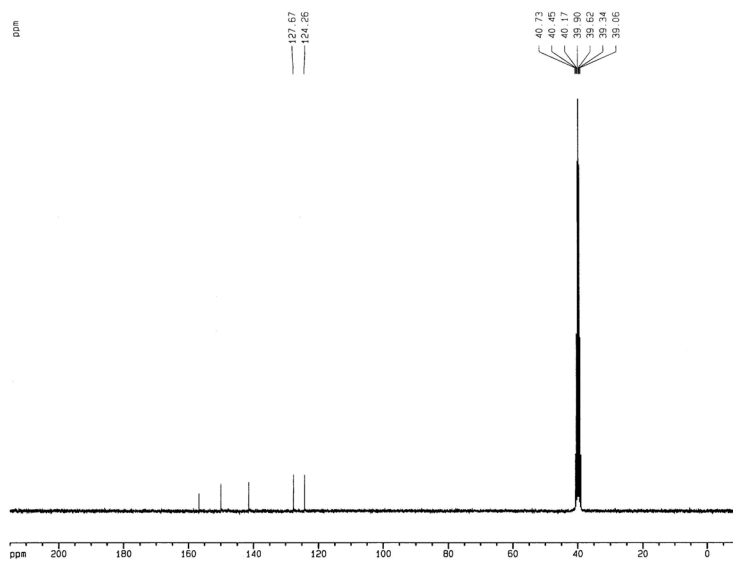


[Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (49)

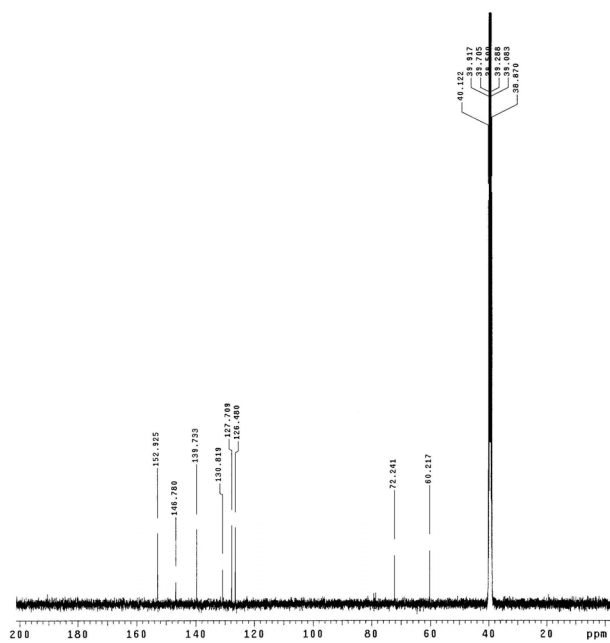


Espectros RMN - ¹³C

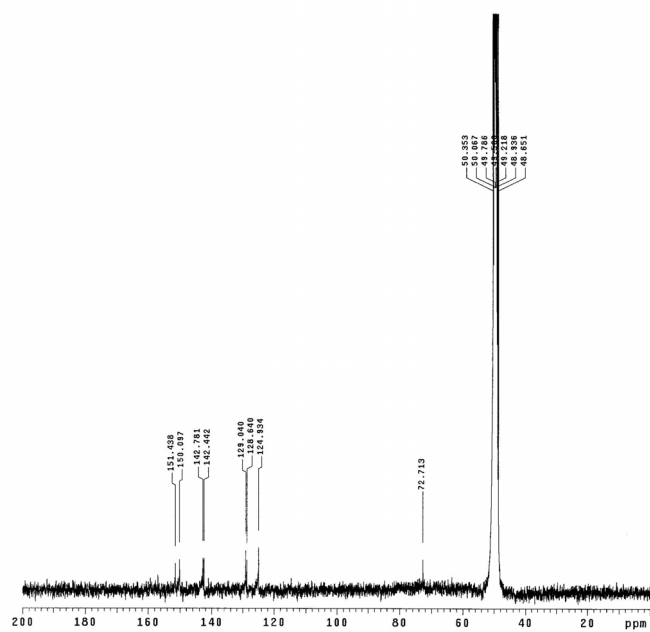
[Pd(bipy)Cl₂] (44)



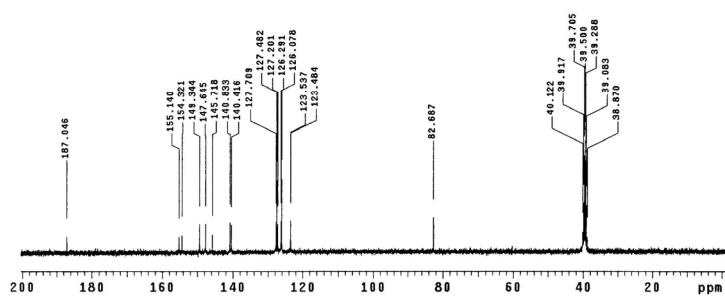
[Pd(phen)I₂] (45)



[Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46)

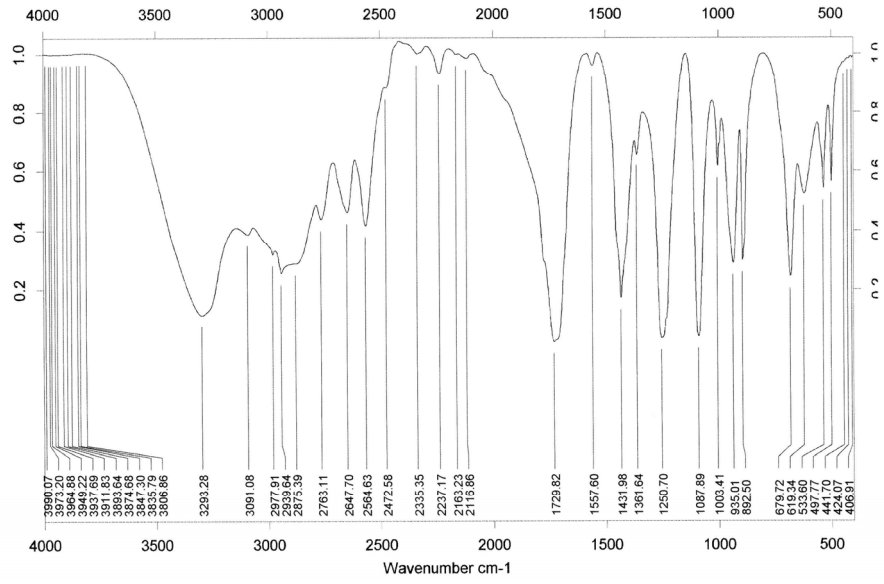


[Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47)

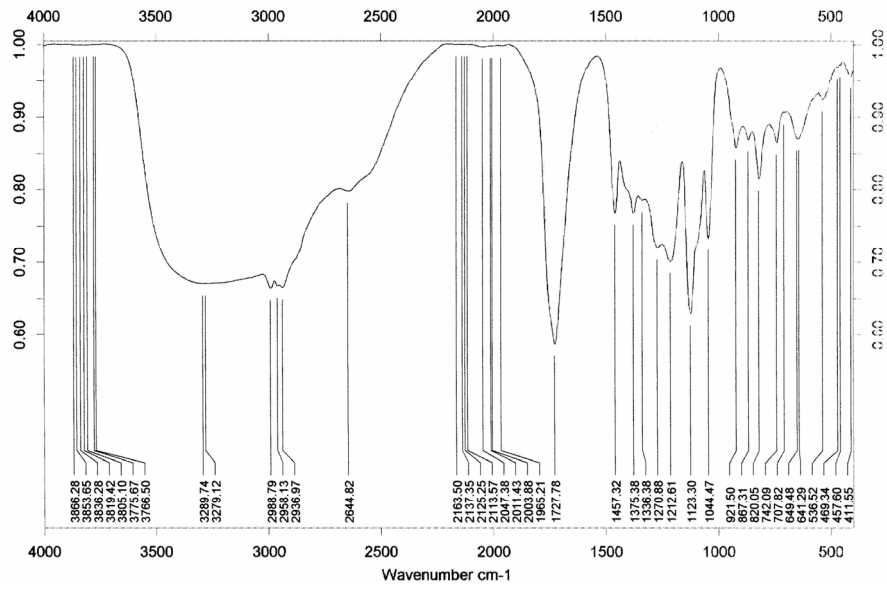


Espectros IR medio

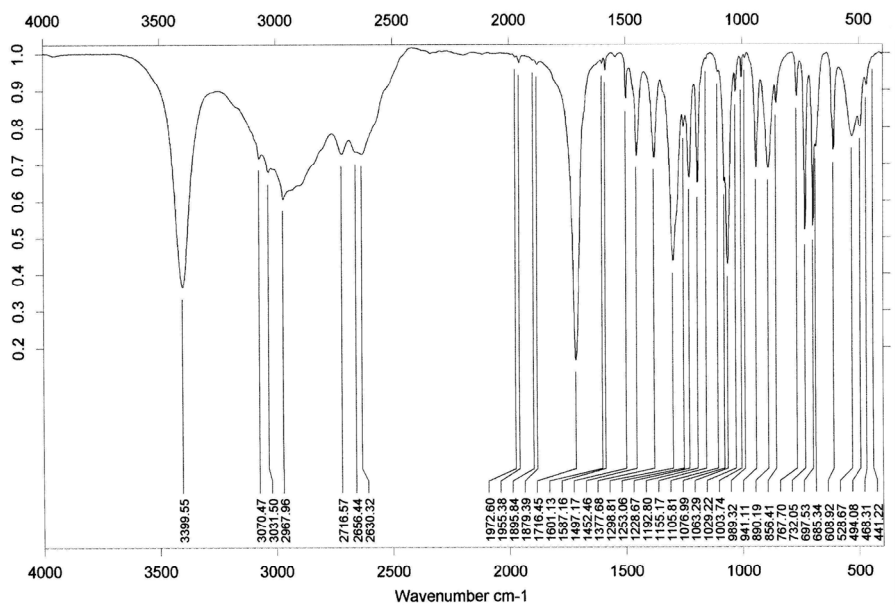
H₂GLYO



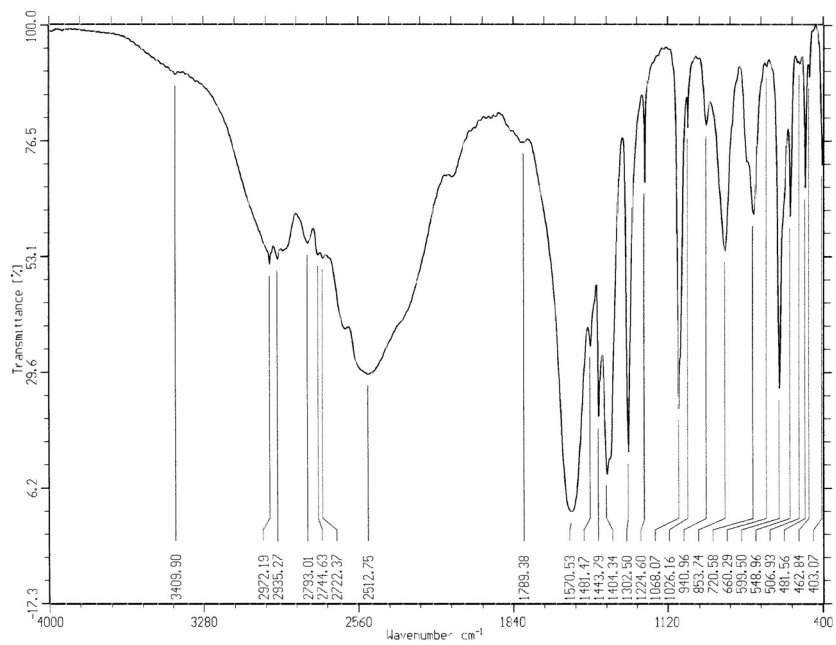
H₂LACO



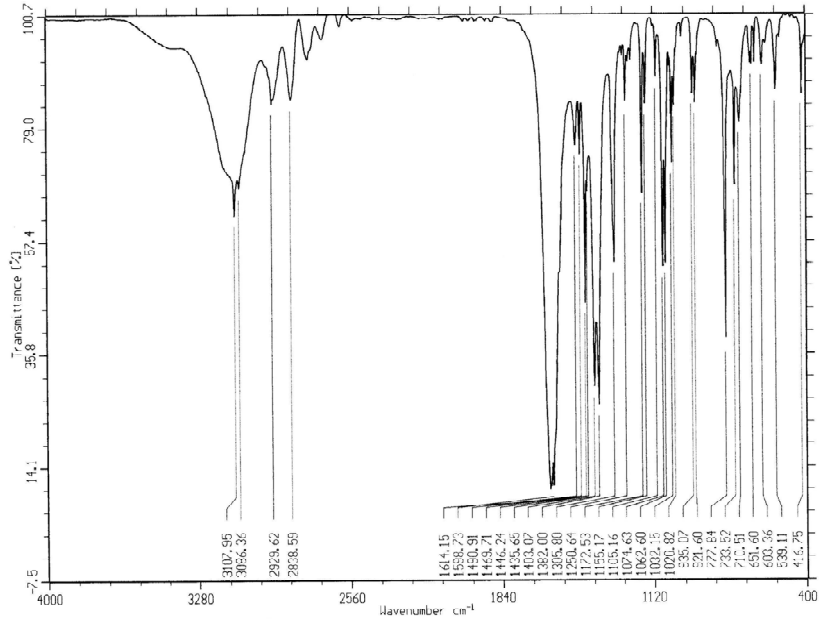
H₂MANO



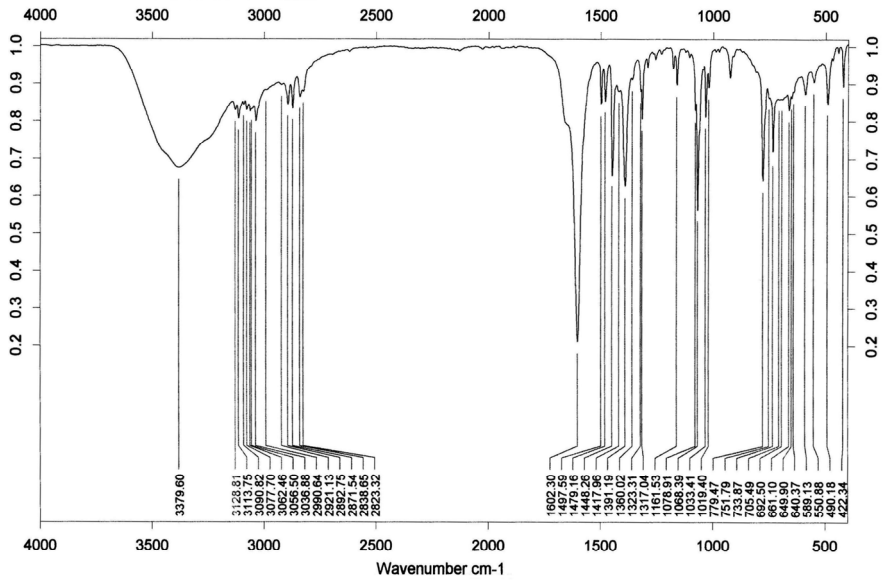
[Cu(HGLYO)₂]_n (1)

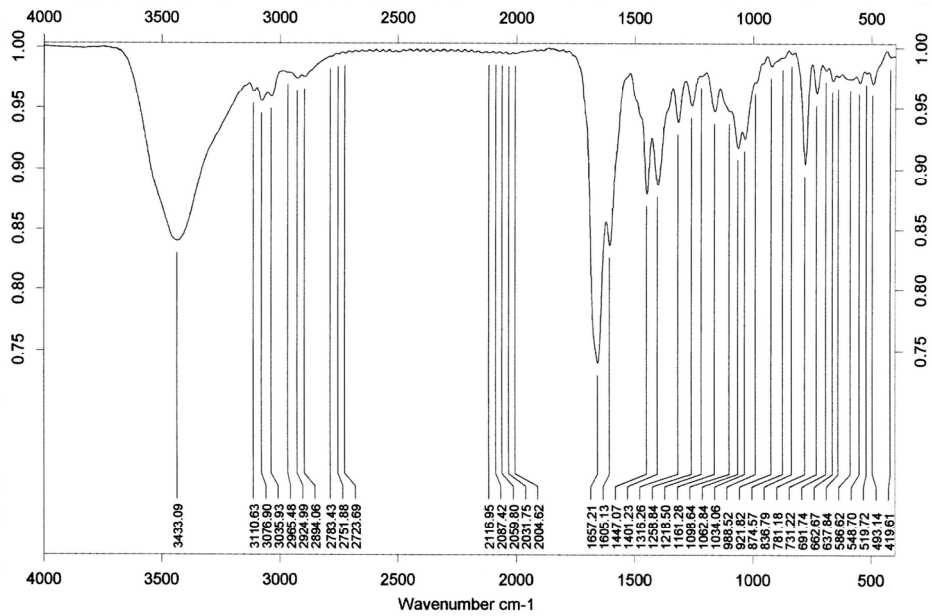
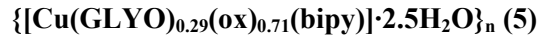
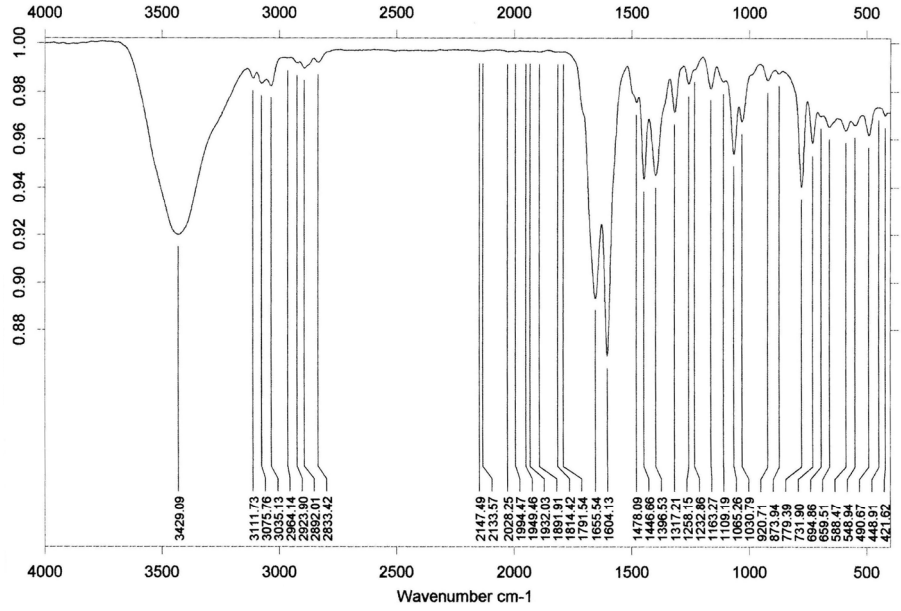
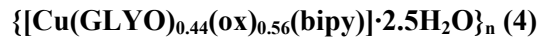


[Cu(HGLYO)₂(bipy)] (2)

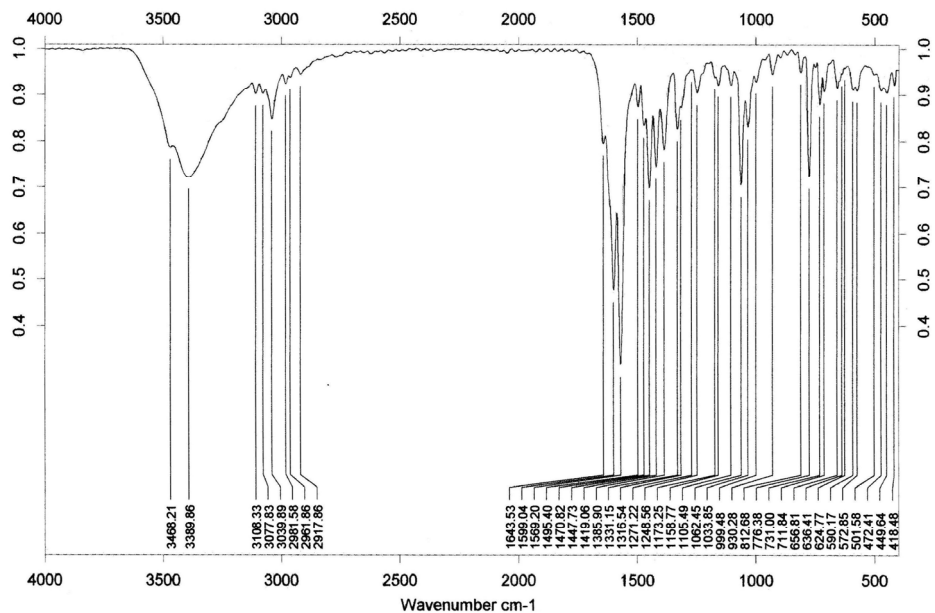


[Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (3)

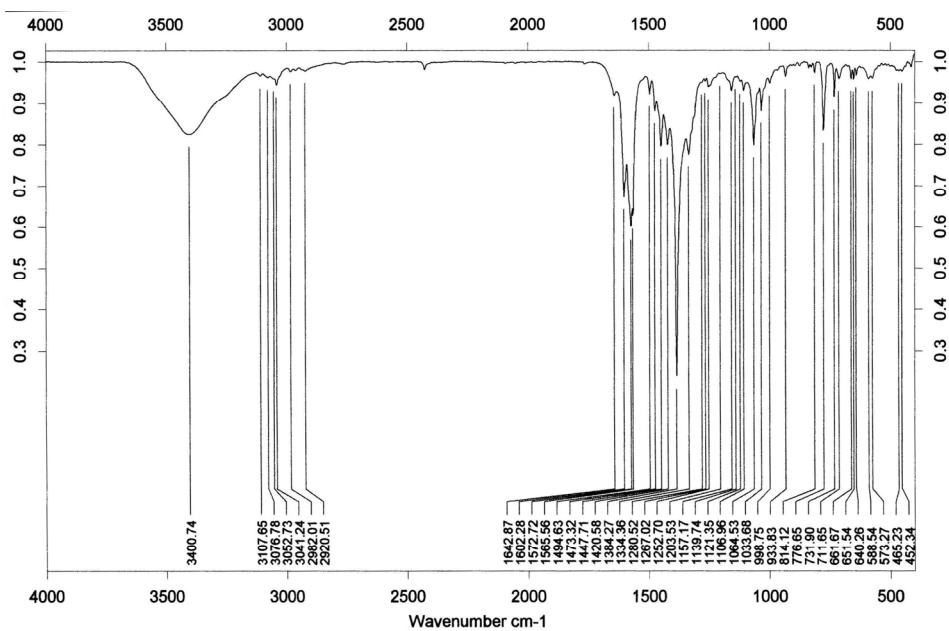




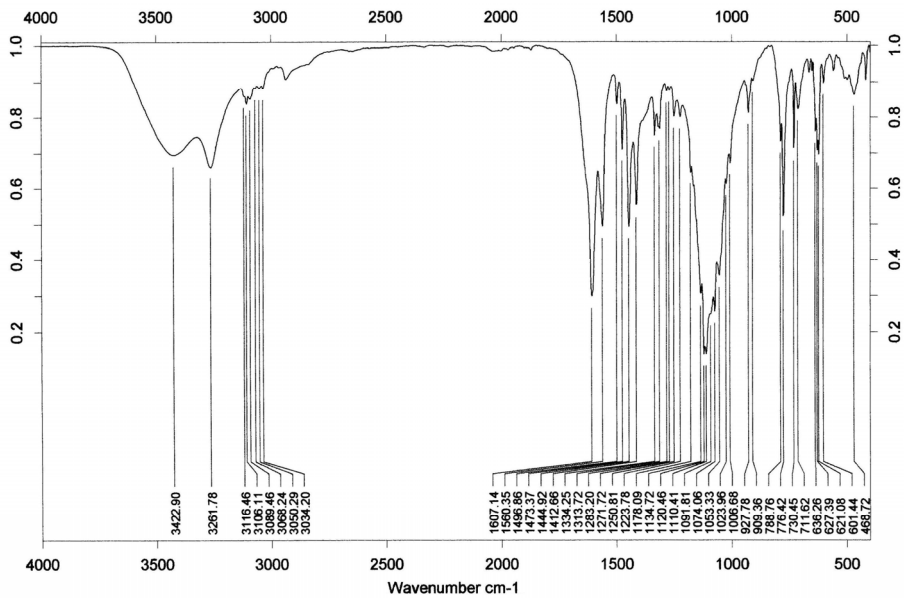
[Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·4H₂O (6)



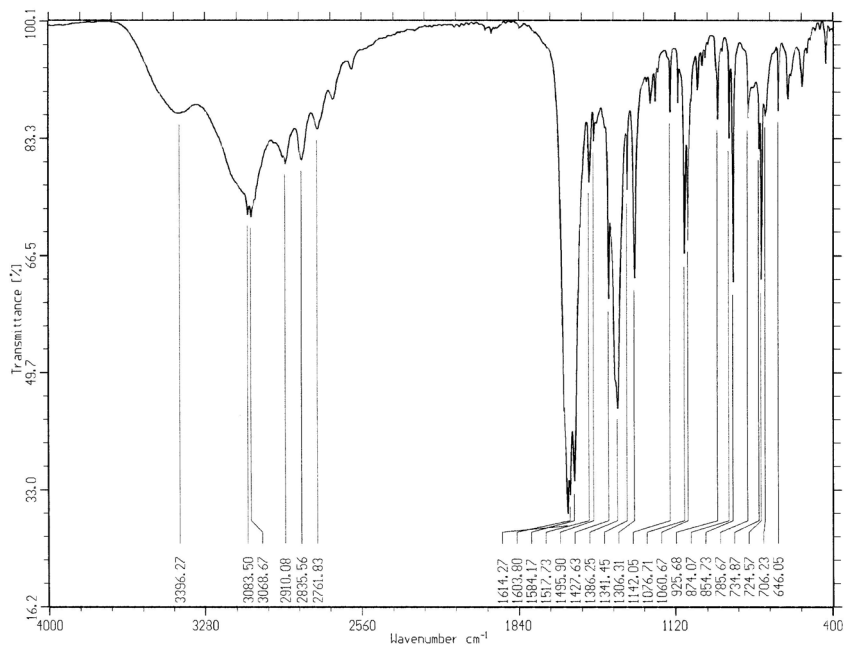
{[Cu(HGLYO)(NO₃)(bipy)]·H₂O}₄ (7)



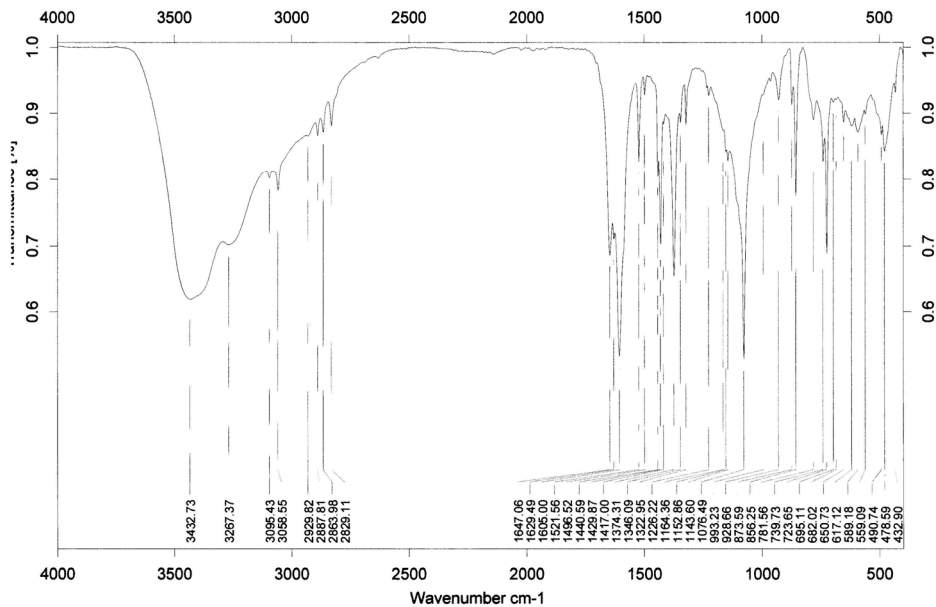
[Cu(HGLYO)(ClO₄)(bipy)]_n (8)



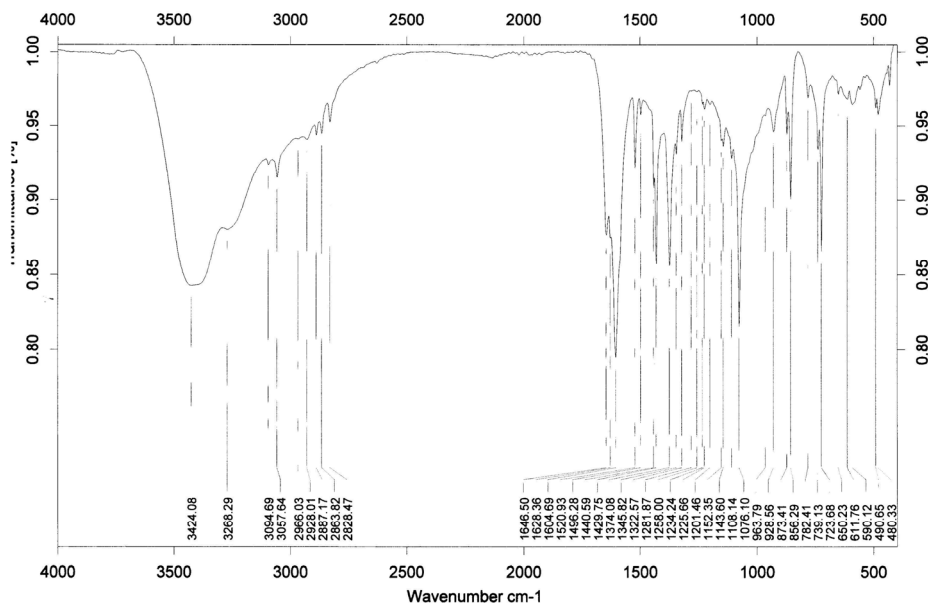
[Cu(HGLYO)₂(phen)] (9)



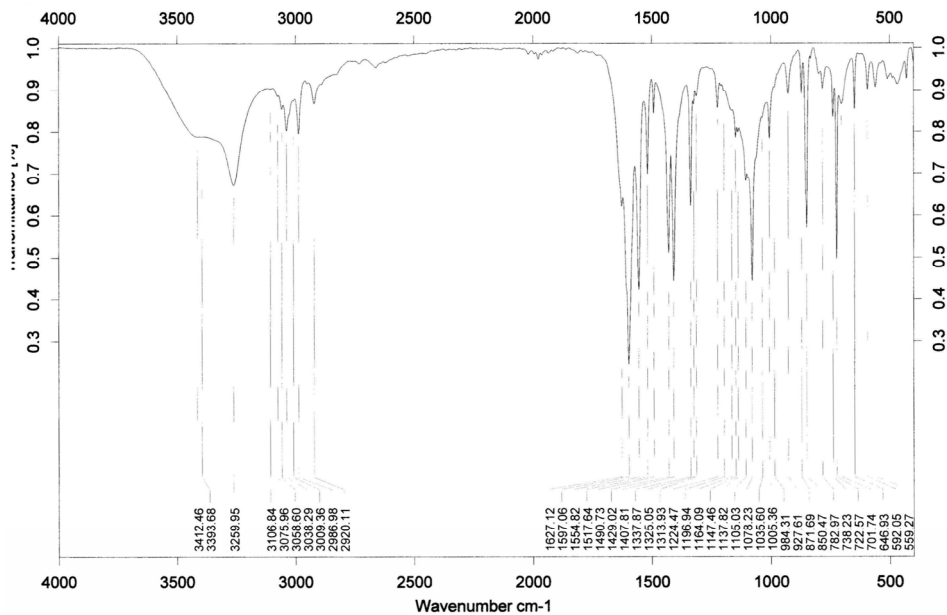
[Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·3H₂O (10)



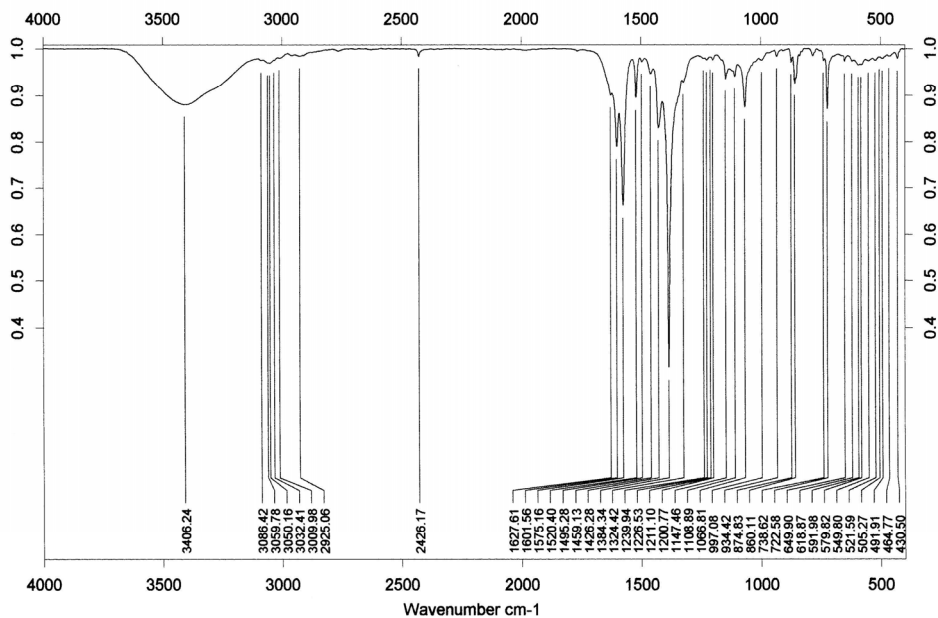
[Cu(GLYO)(phen)]₂·3H₂O (10a)



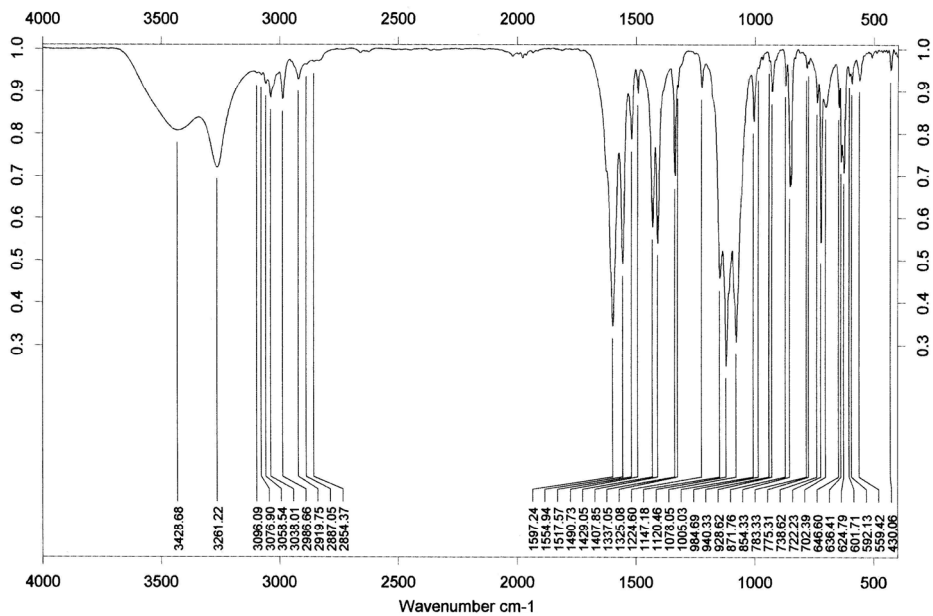
[Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (12)



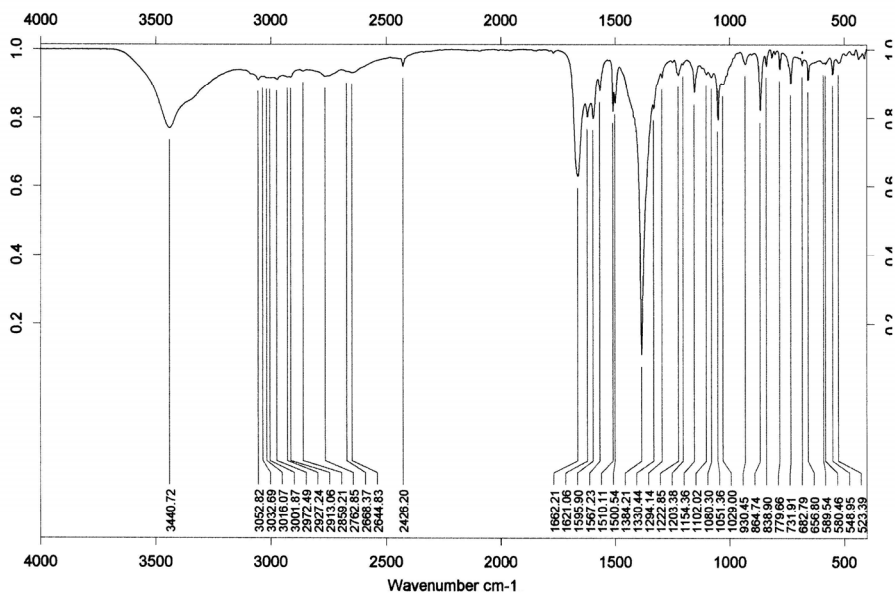
{[Cu(HGLYO)(NO₃)(phen)]·H₂O}₄ (13)



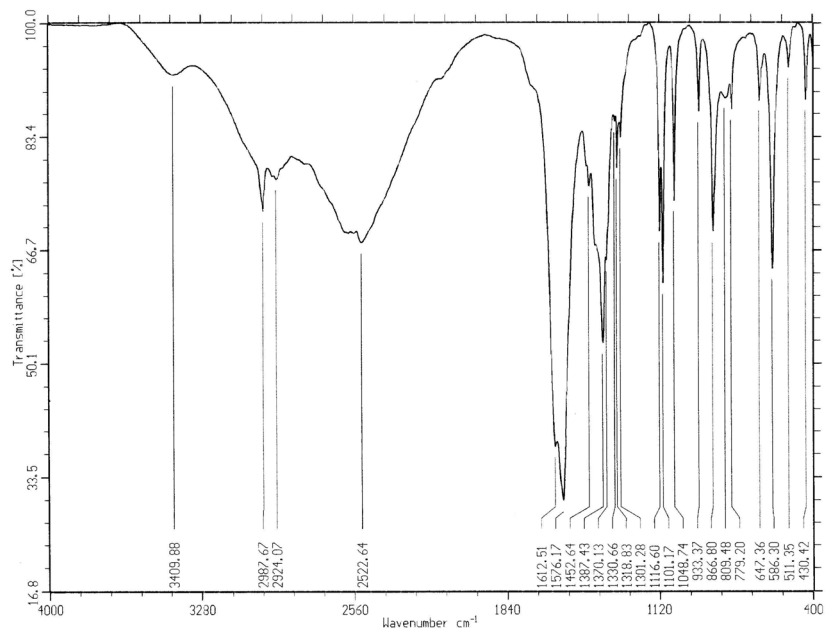
[Cu(HGLYO)(ClO₄)(phen)]_n (14)



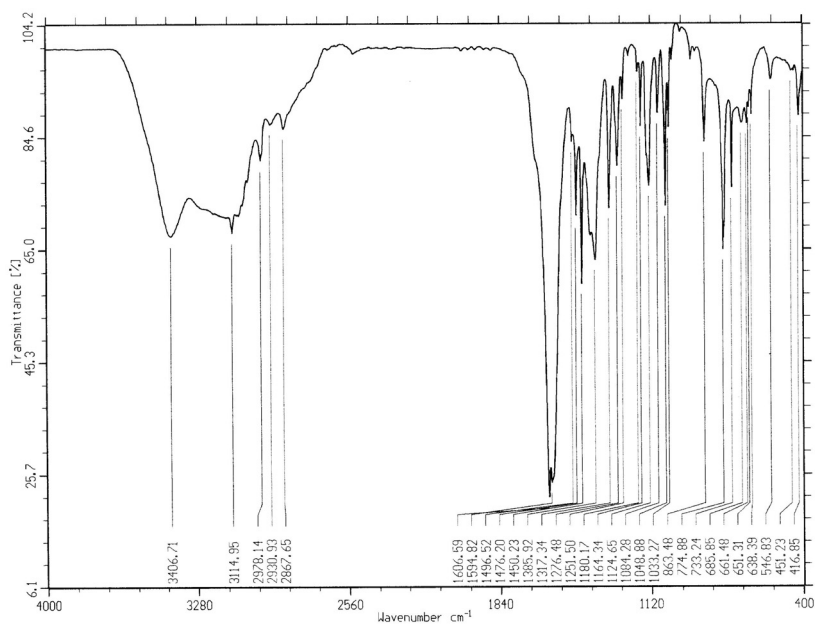
[Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)·2/3H₂O (16)



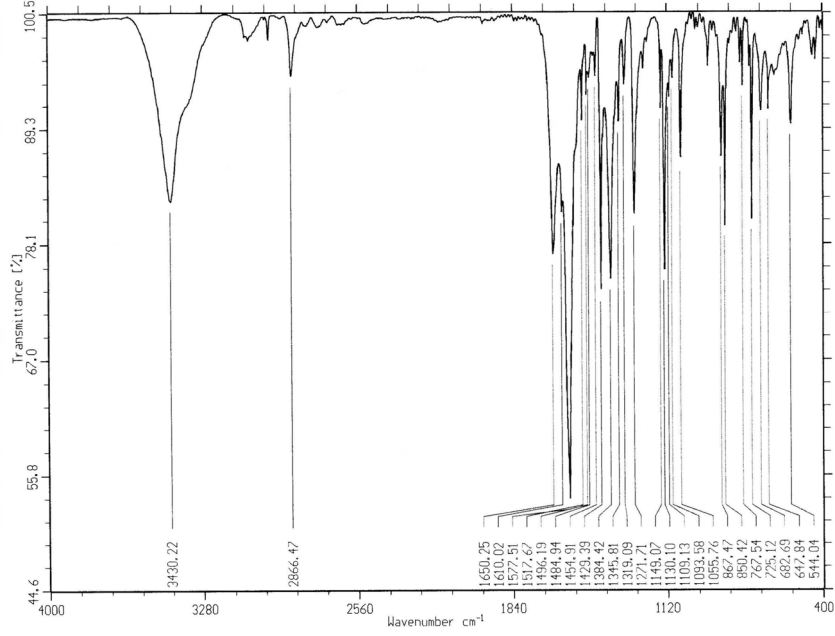
[Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (17)



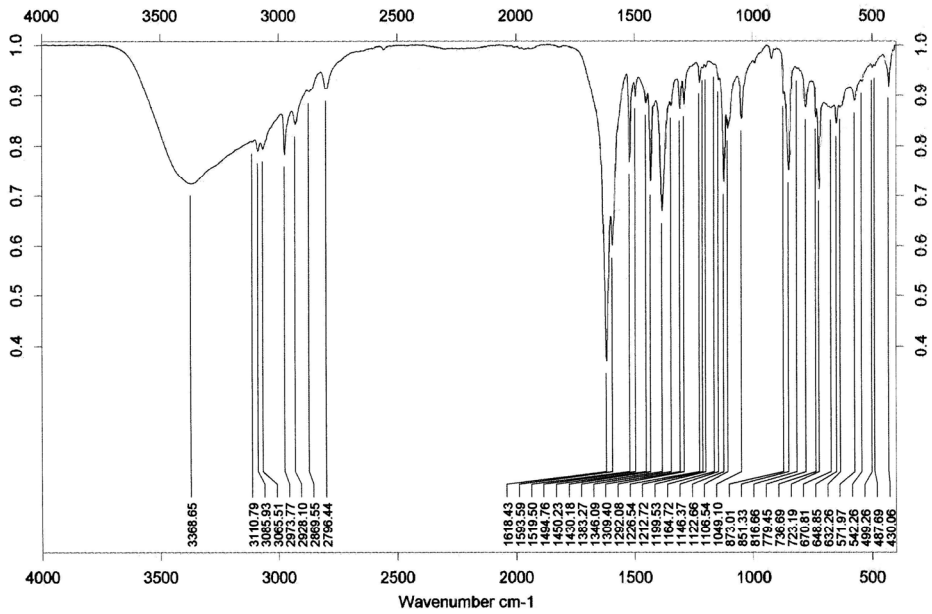
[Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (18)



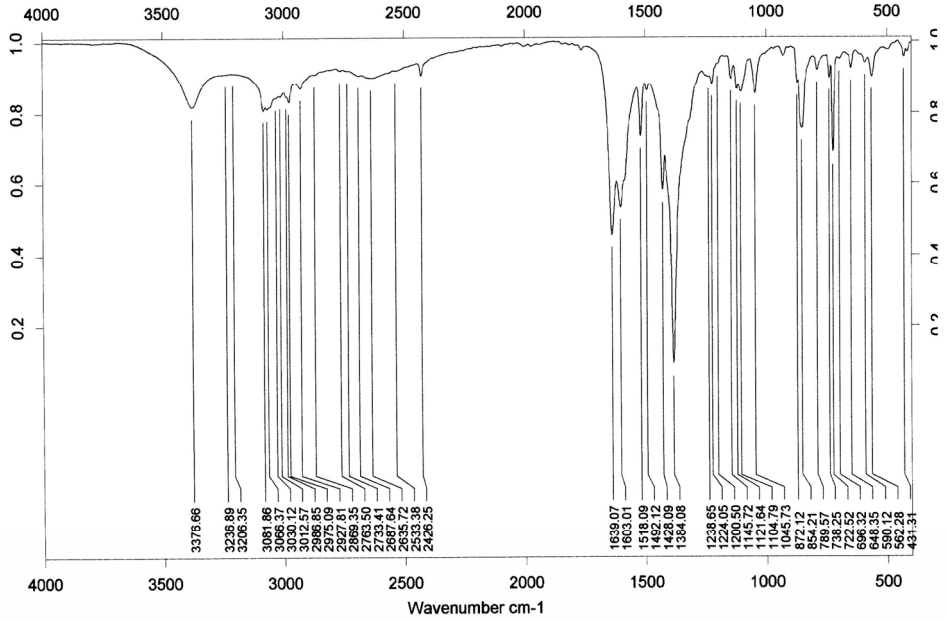
[Cu(HLACO)₂(phen)]·4H₂O (21)



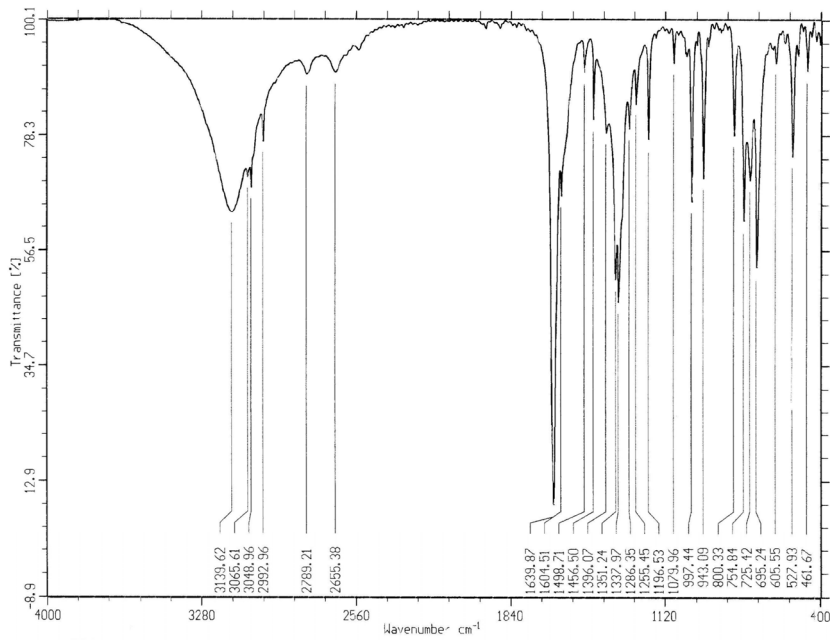
{[Cu(LACO)(phen)]·3H₂O}_n (22)



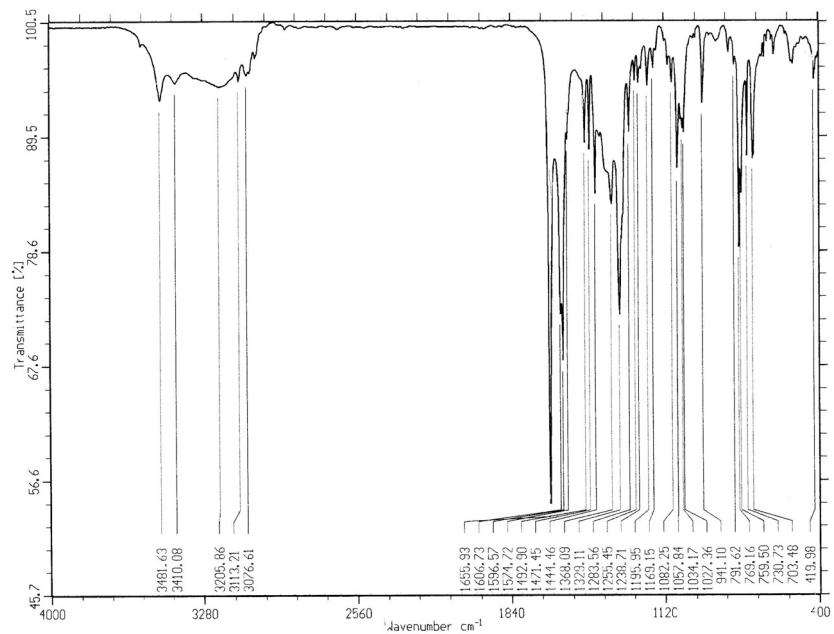
[Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (23)



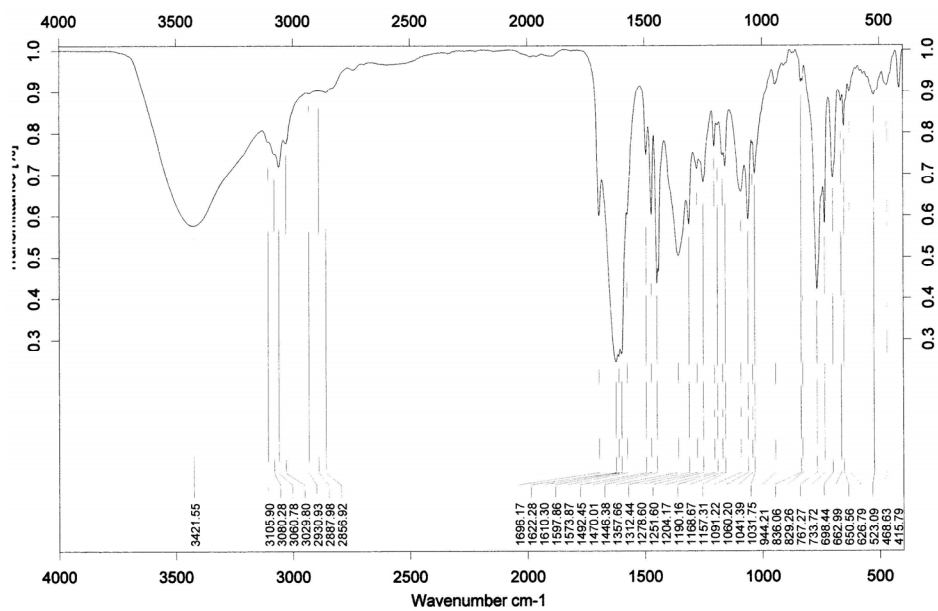
[Cu(HMANO)₂]_n (25)



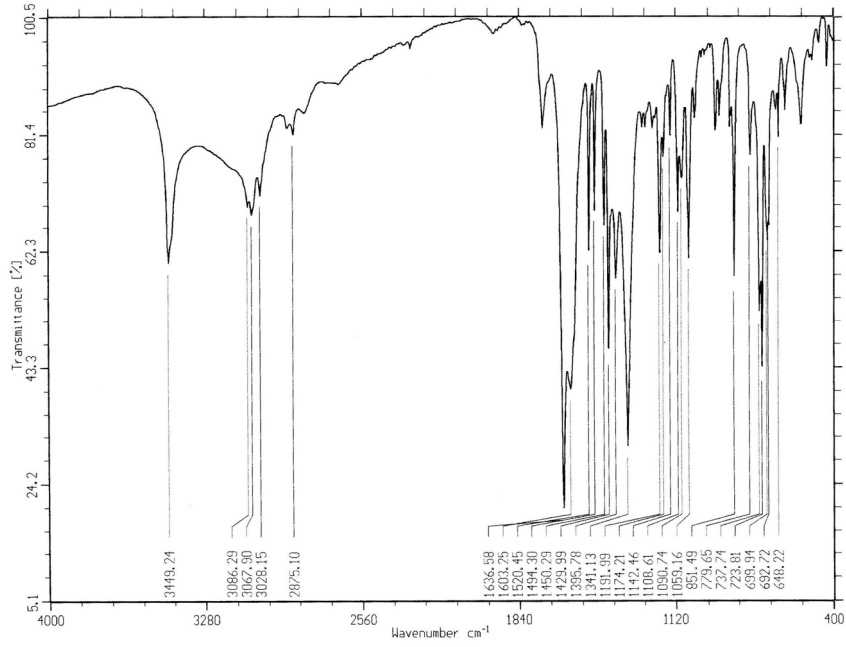
[Cu(HMANO)₂(bipy)]·4H₂O (26)



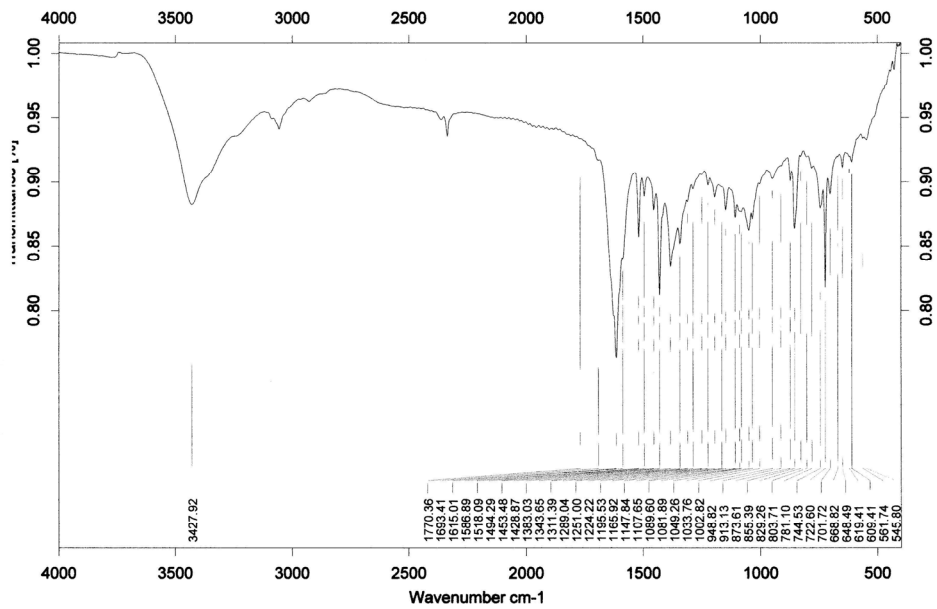
[Cu(MANO)(bipy)]·4H₂O (27b)



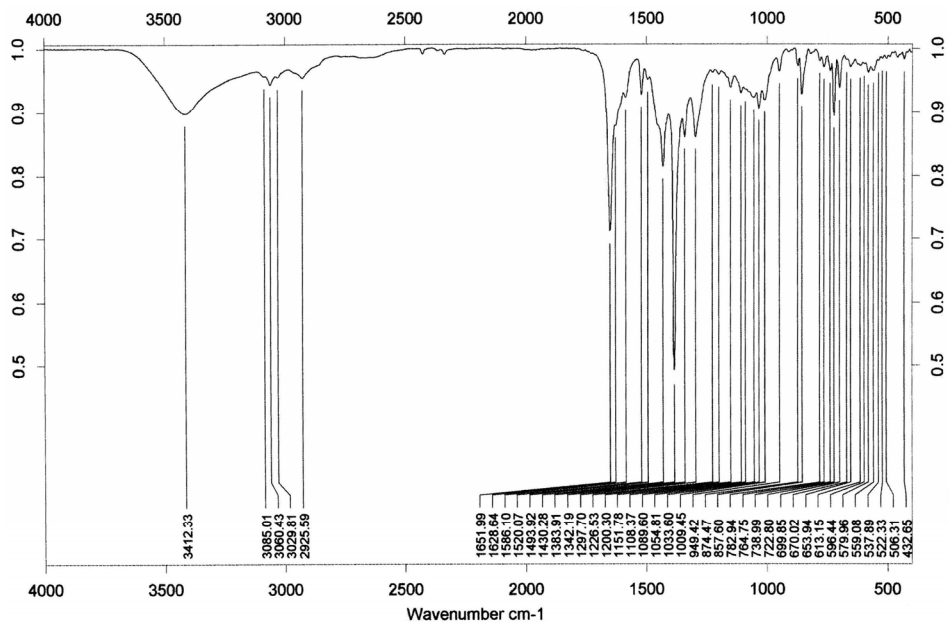
[Cu(HMANO)₂(phen)] (28)



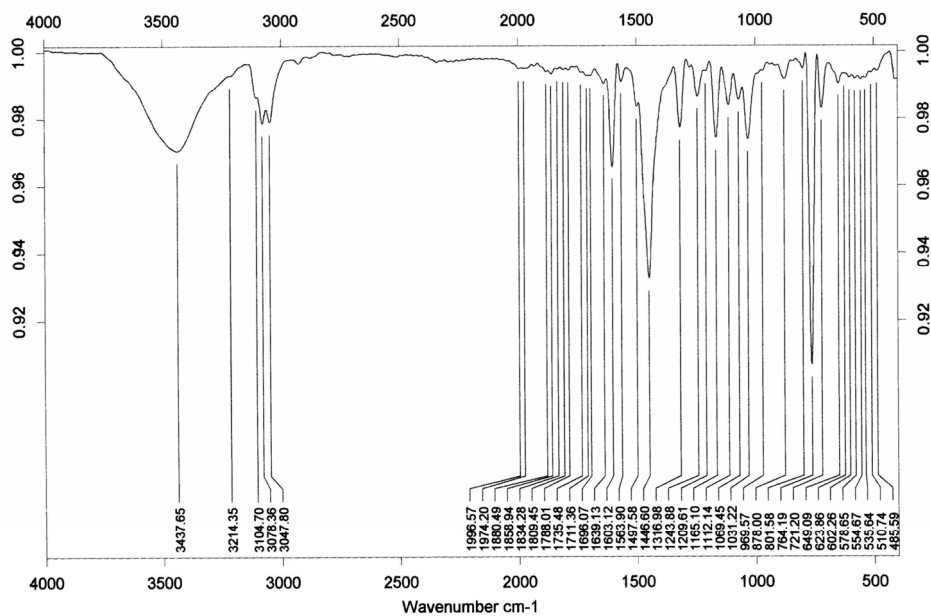
[Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (30)



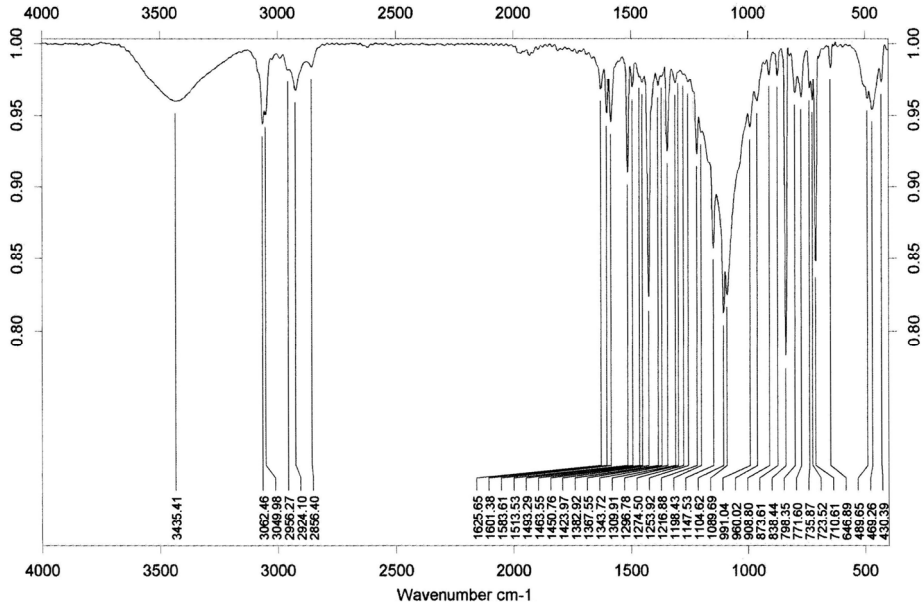
[Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (31)



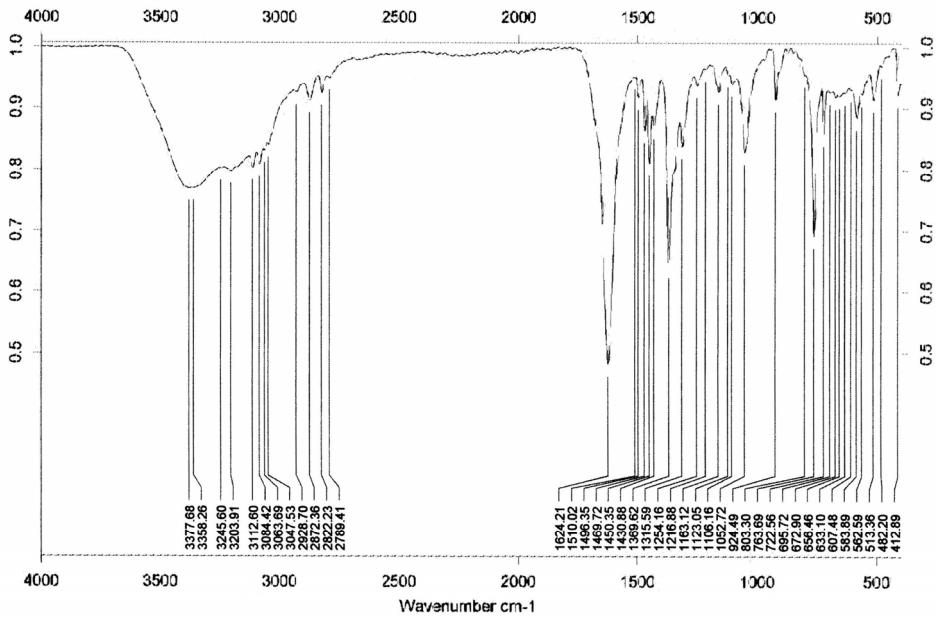
[Pd(bipy)Cl₂] (44)



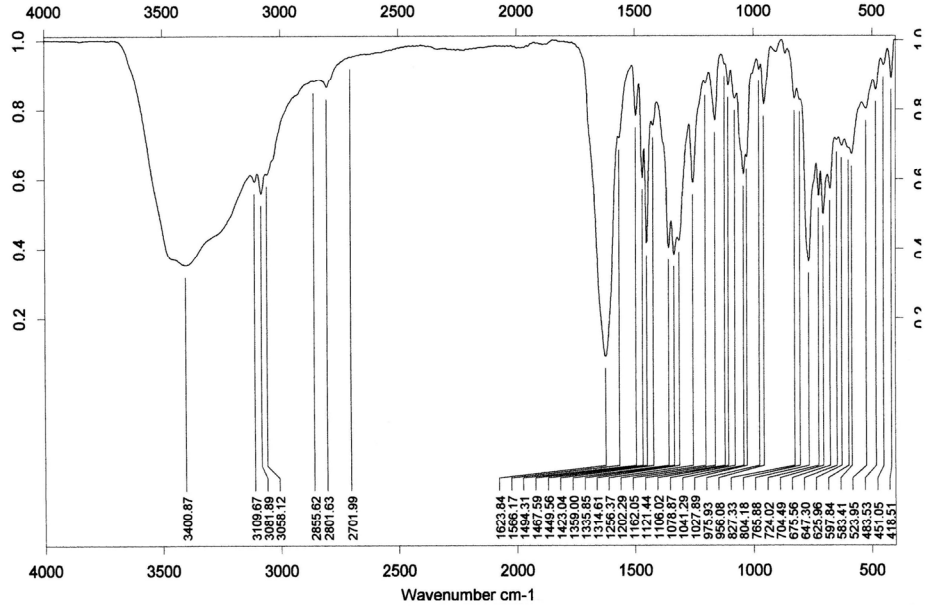
[Pd(phen)I₂] (45)



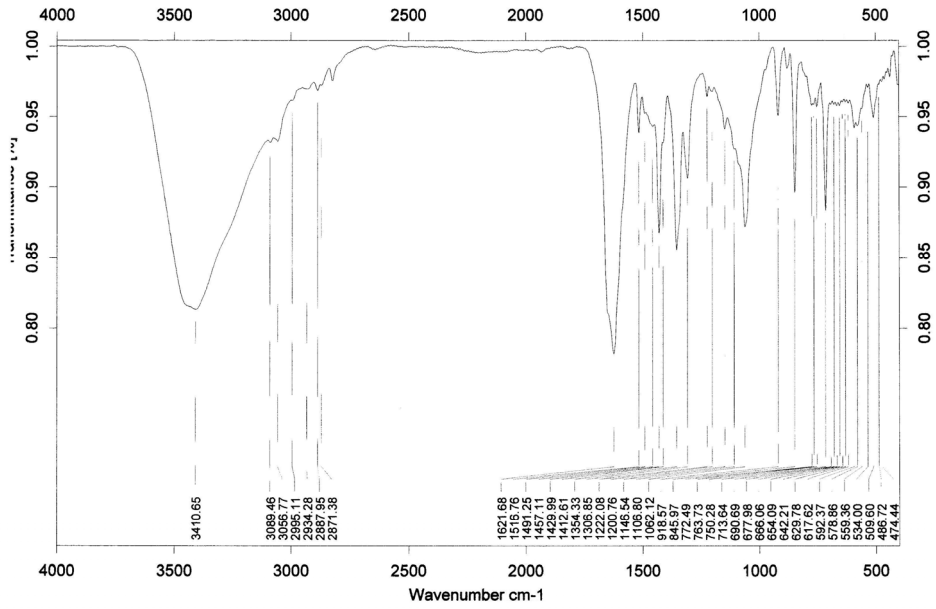
[Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46)



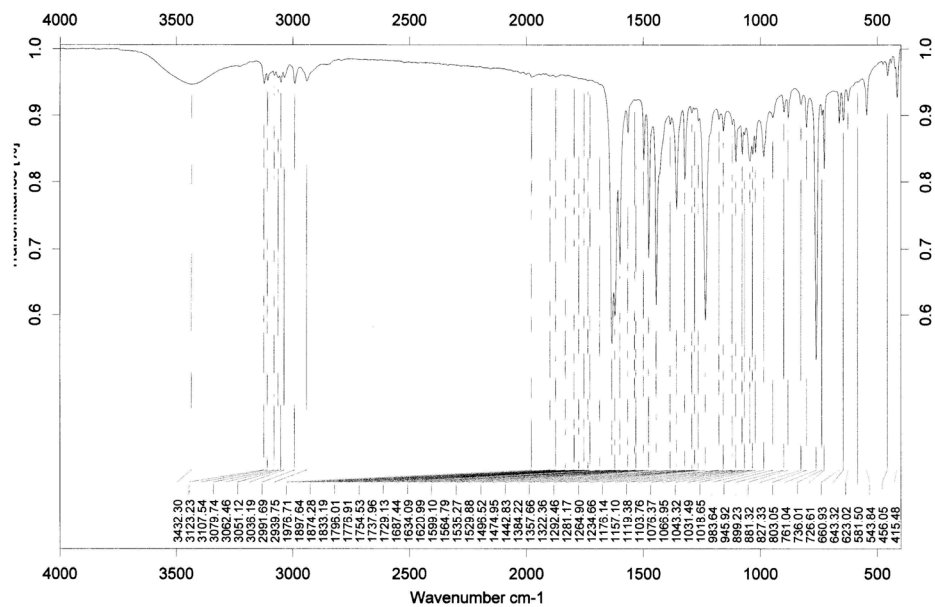
[Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47)



[Pd(GLYO)(phen)]·5H₂O (48)

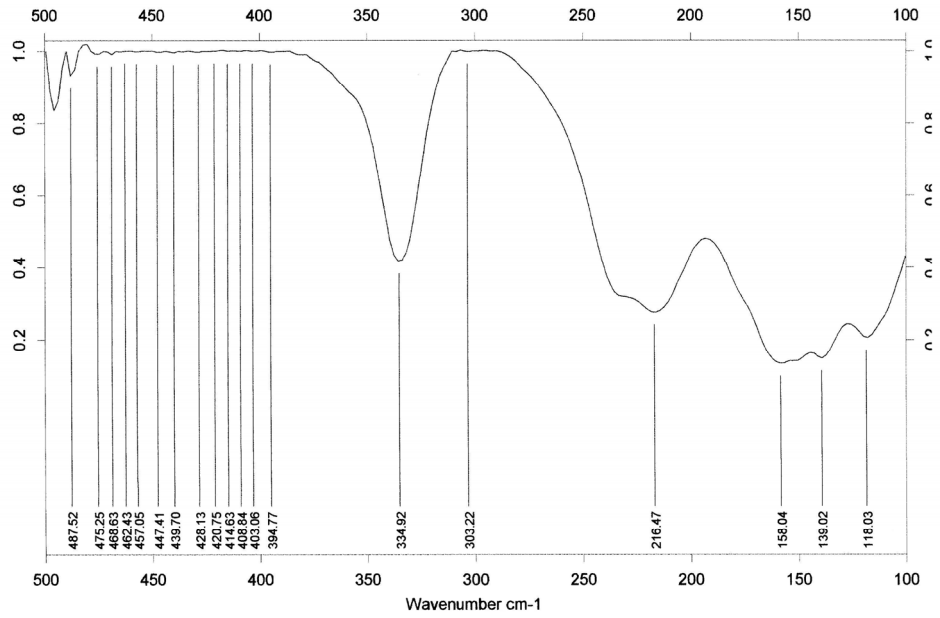


[Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (49)

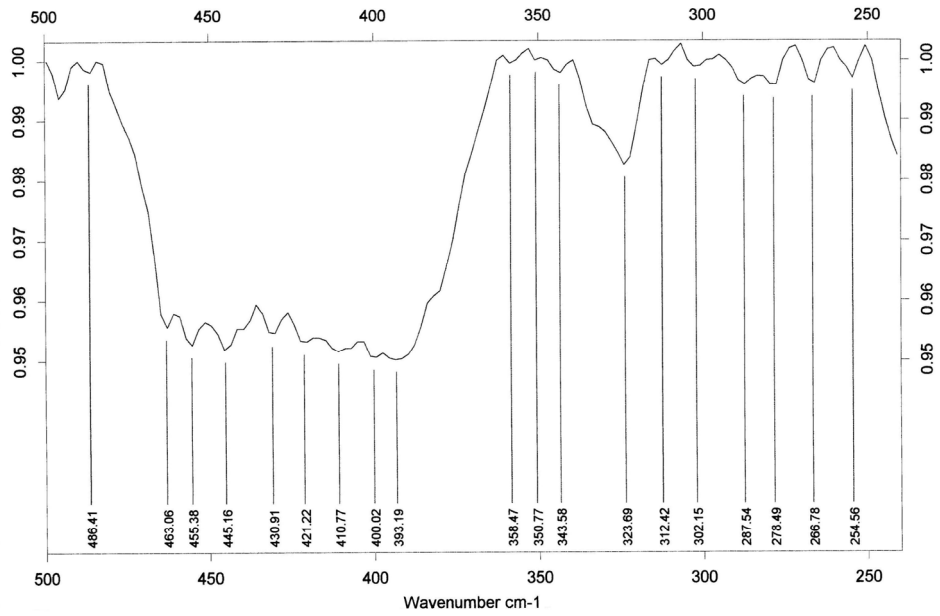


Espectros IR lejano

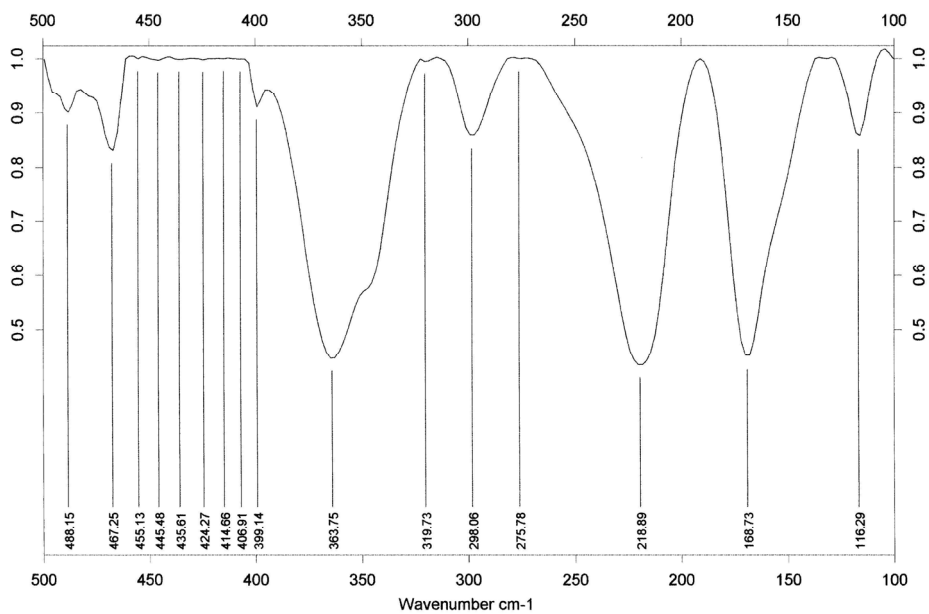
H₂GLYO



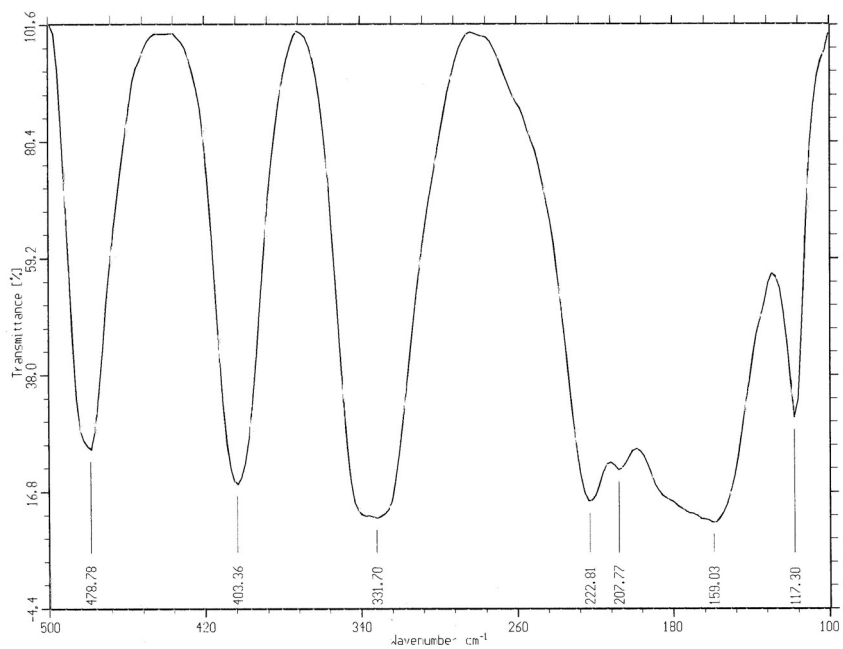
H₂LACO



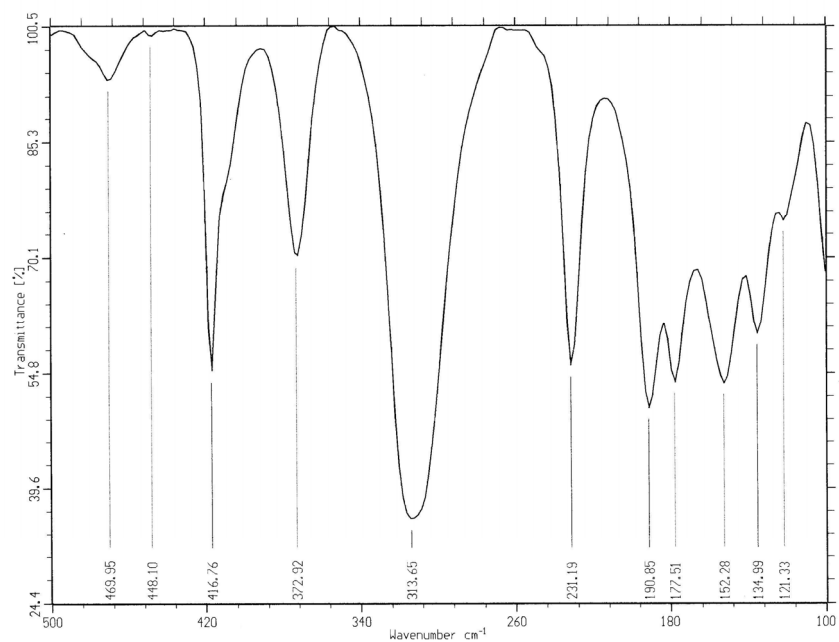
H₂MANO



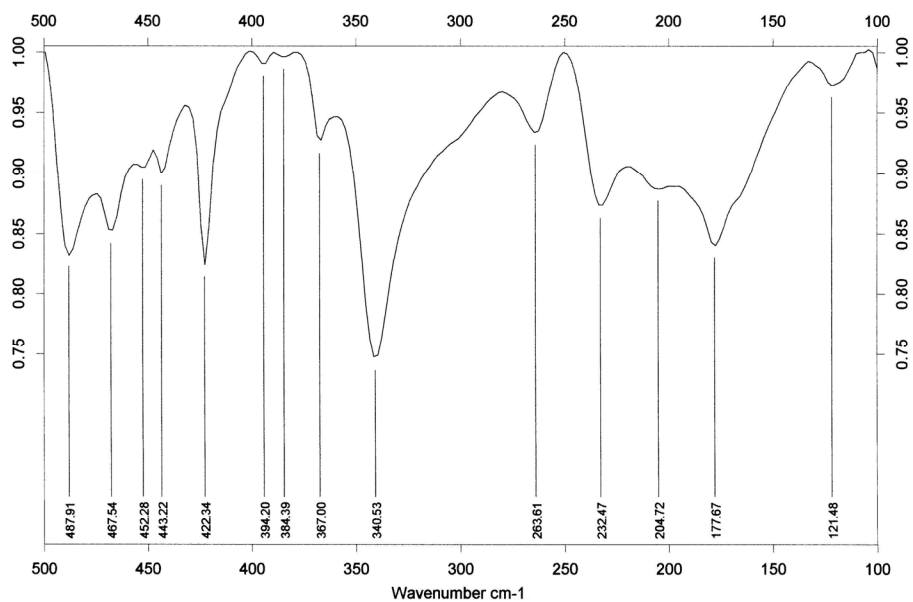
[Cu(HGLYO)₂]_n (1)

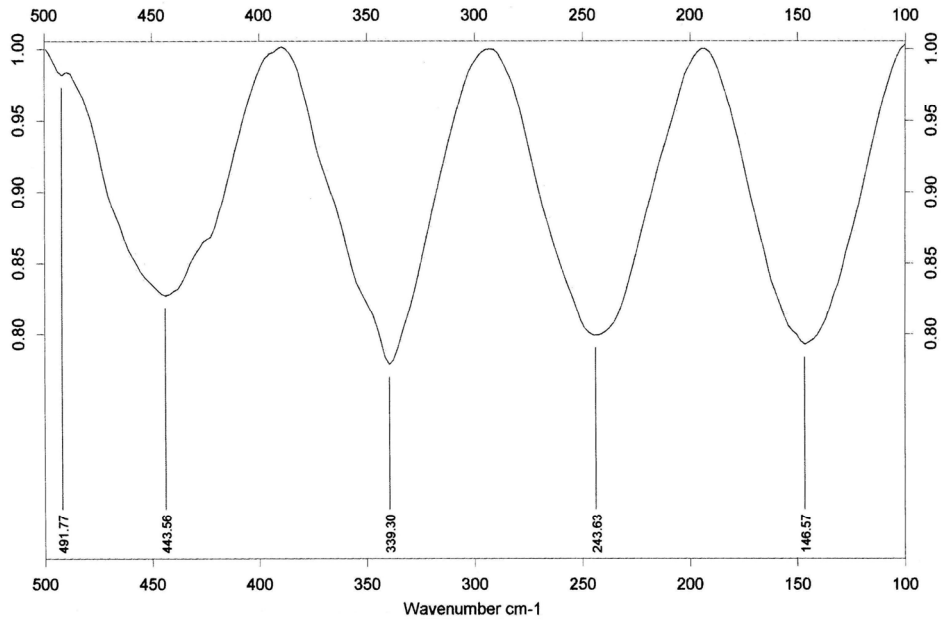
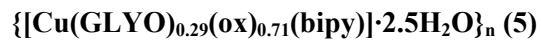
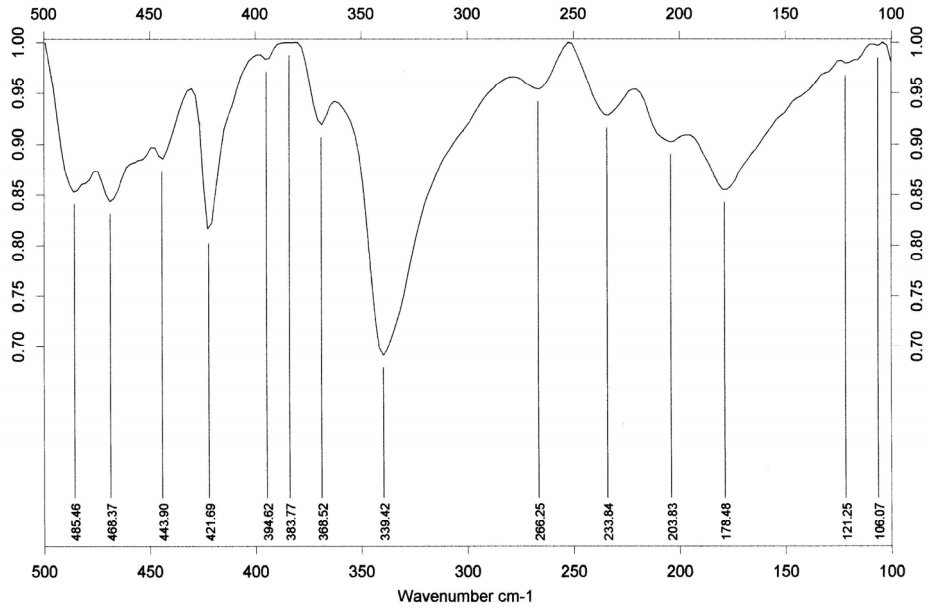
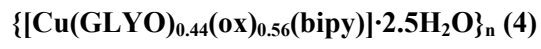


[Cu(HGLYO)₂(bipy)] (2)

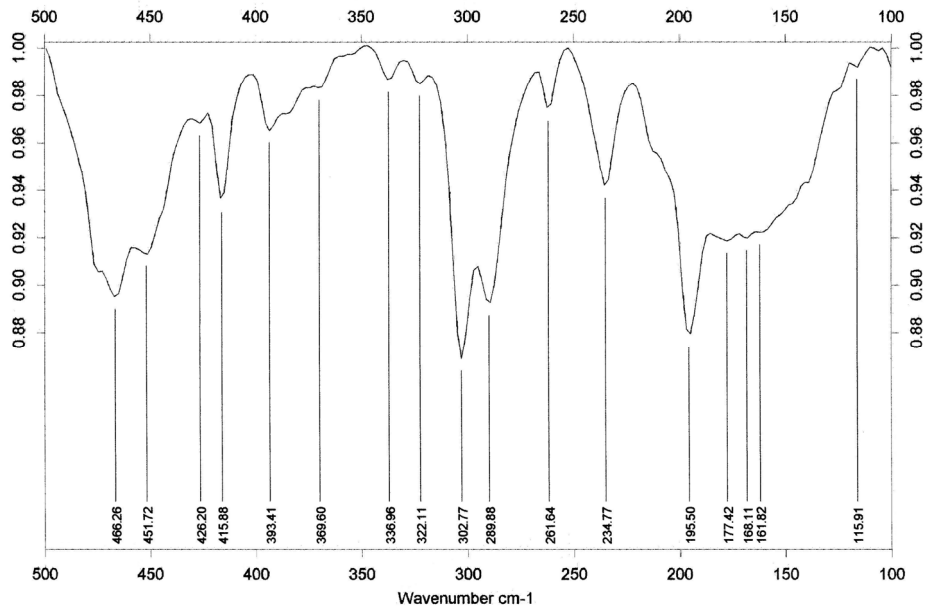


[Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (3)

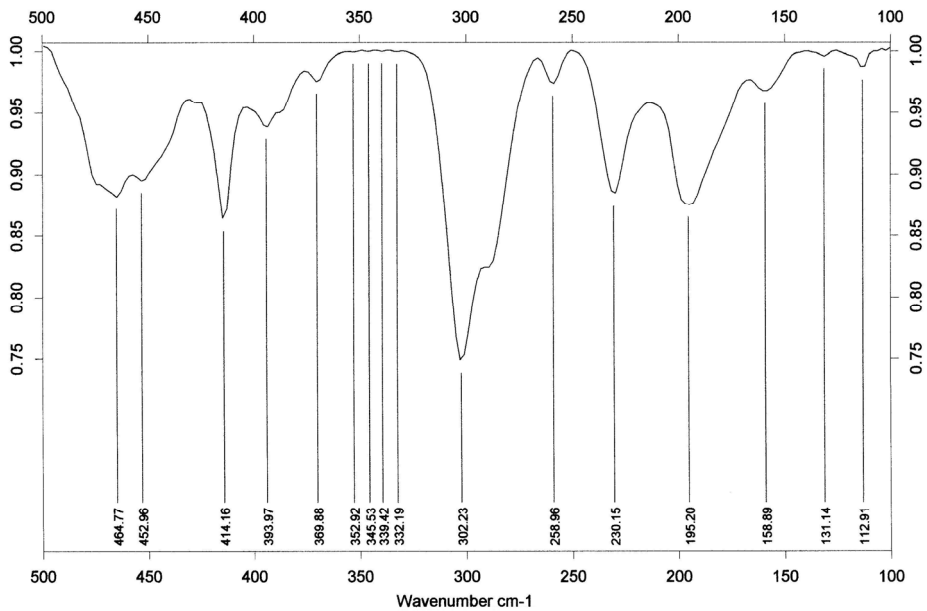




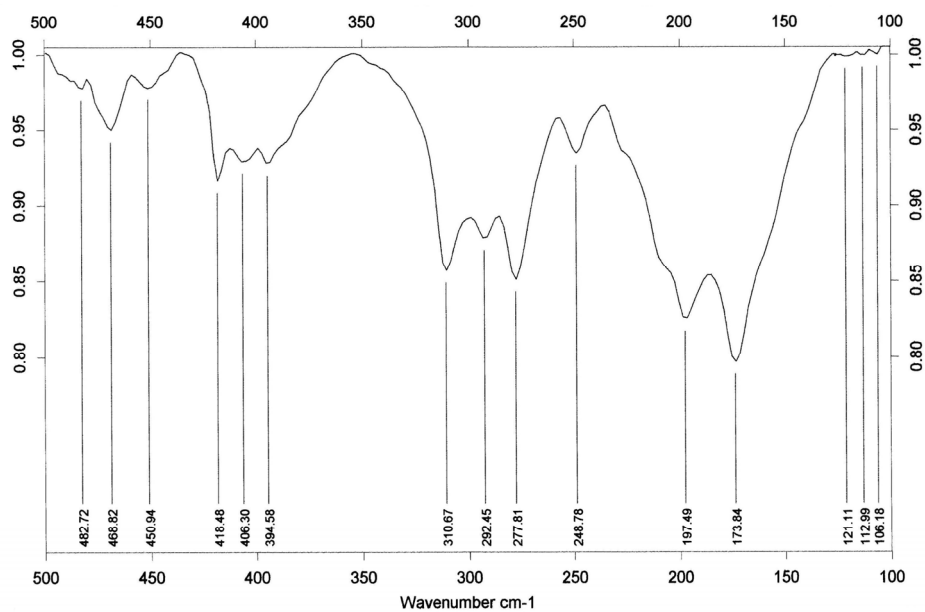
[Cu(HGLYO)(Br)(bipy)][Cu(GLYO)(bipy)(H₂O)]·4H₂O (6)



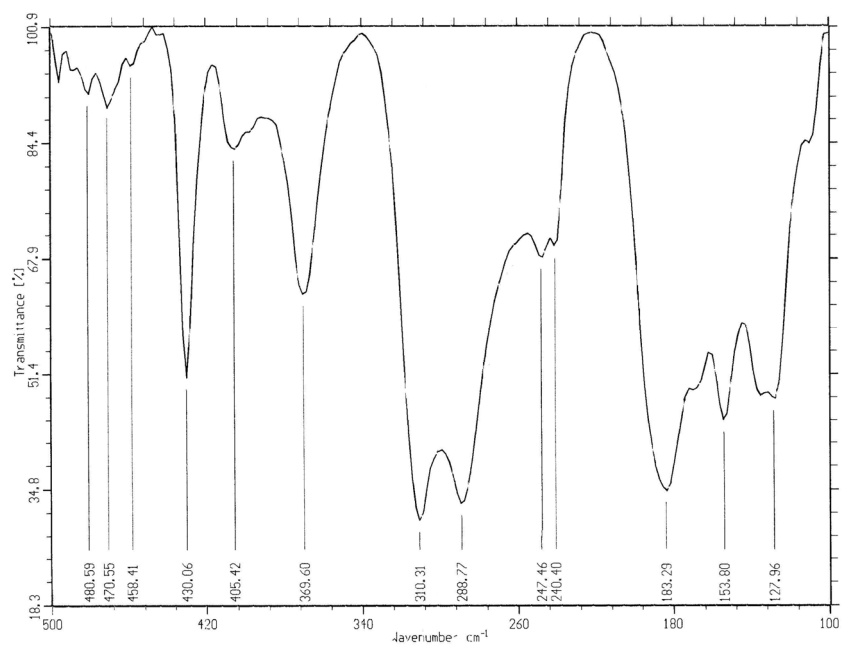
{[Cu(HGLYO)(NO₃)(bipy)]·H₂O}₄ (7)



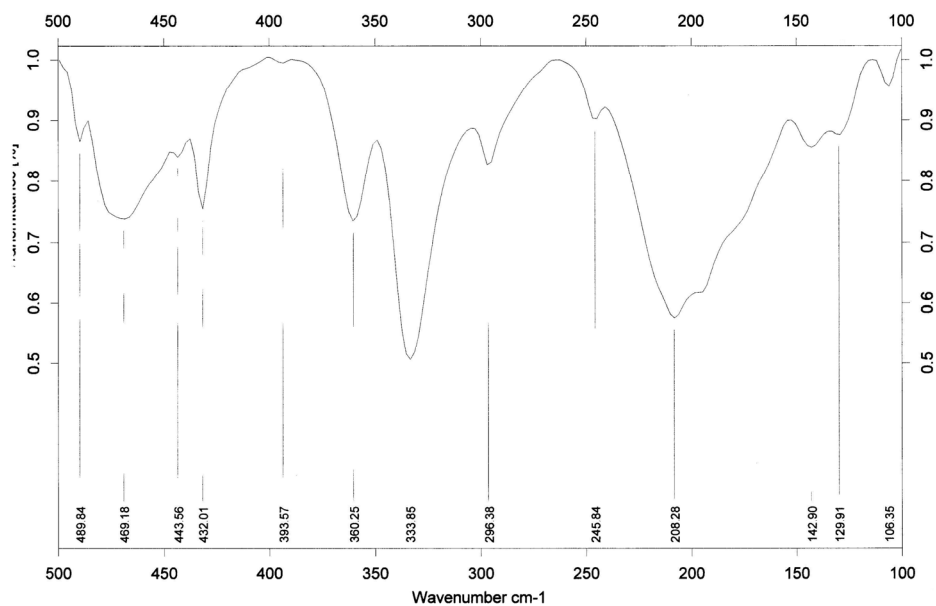
[Cu(HGLYO)(ClO₄)(bipy)]_n (8)



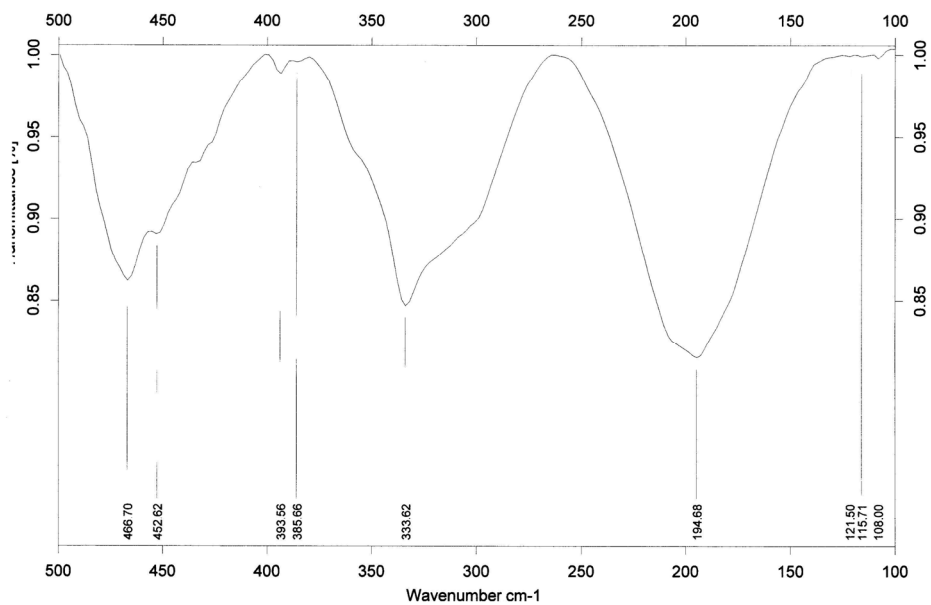
[Cu(HGLYO)₂(phen)] (9)



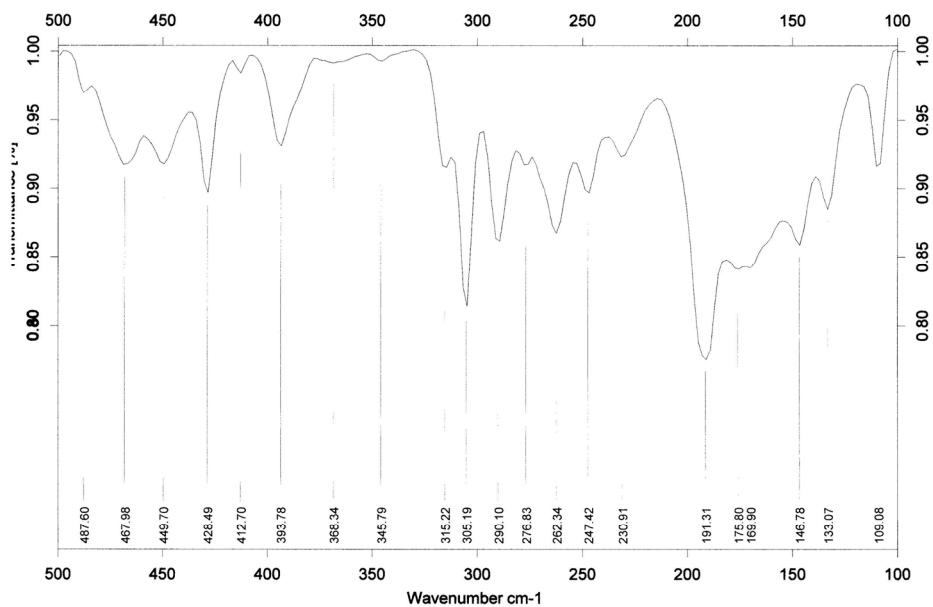
[Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·3H₂O (10)



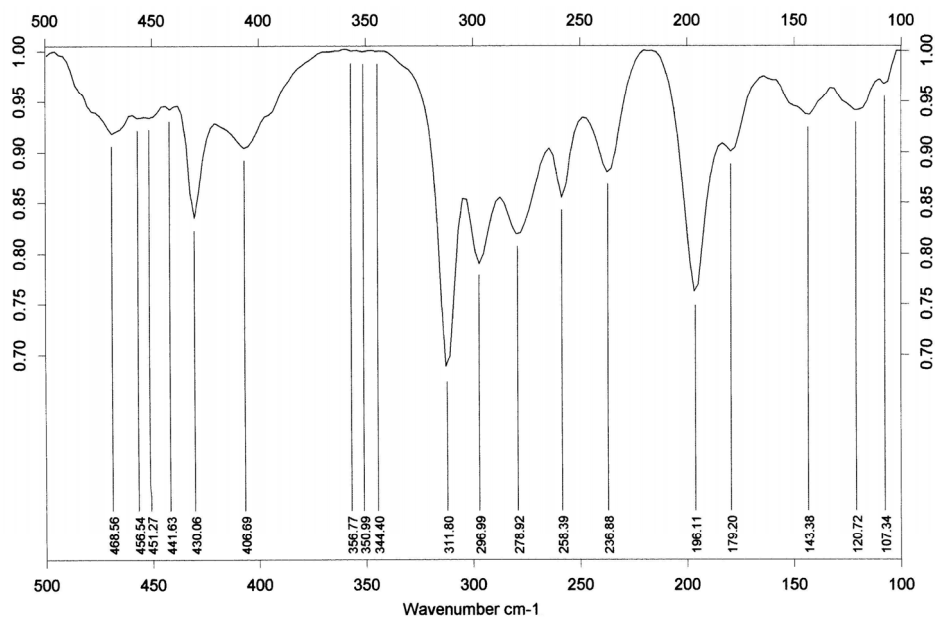
[Cu(GLYO)(phen)]₂·3H₂O (10a)



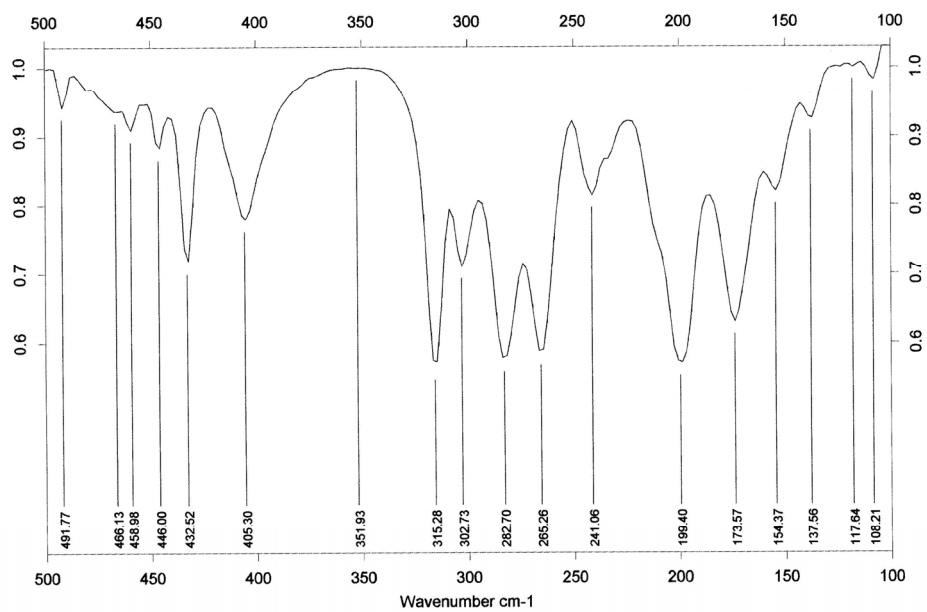
[Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (12)



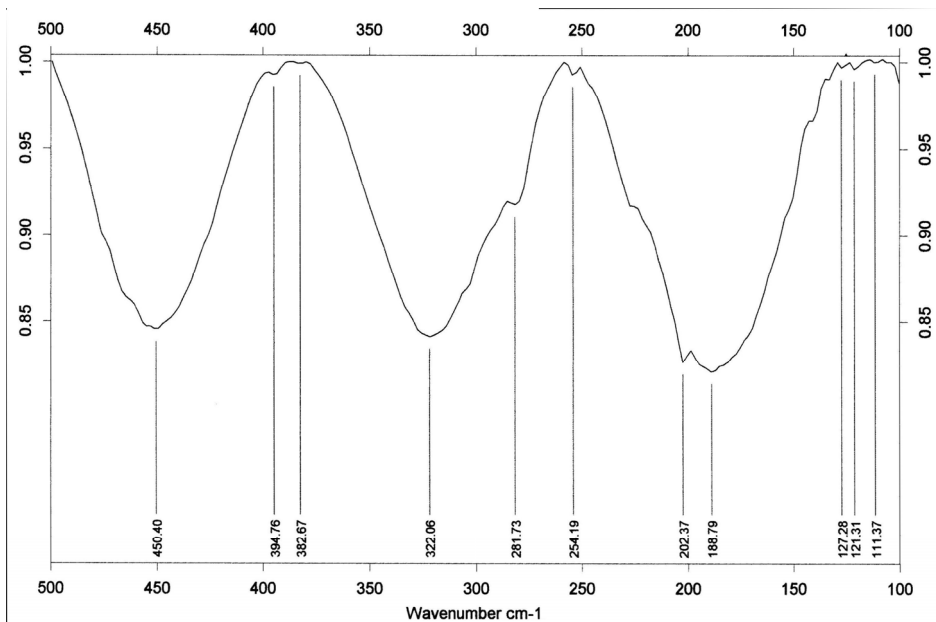
{[Cu(HGLYO)(NO₃)(phen)]·H₂O}₄ (13)



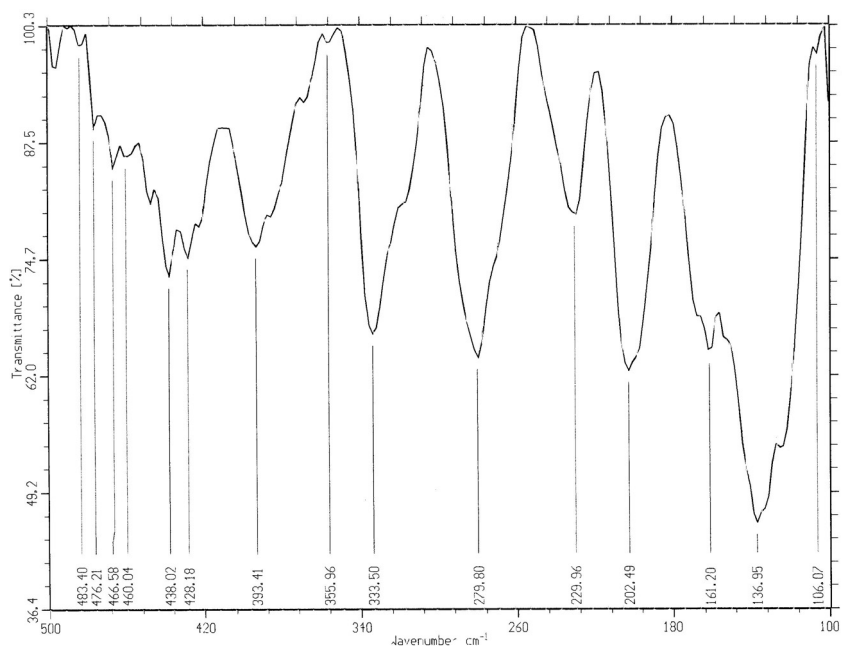
[Cu(HGLYO)(ClO₄)(phen)]_n (14)



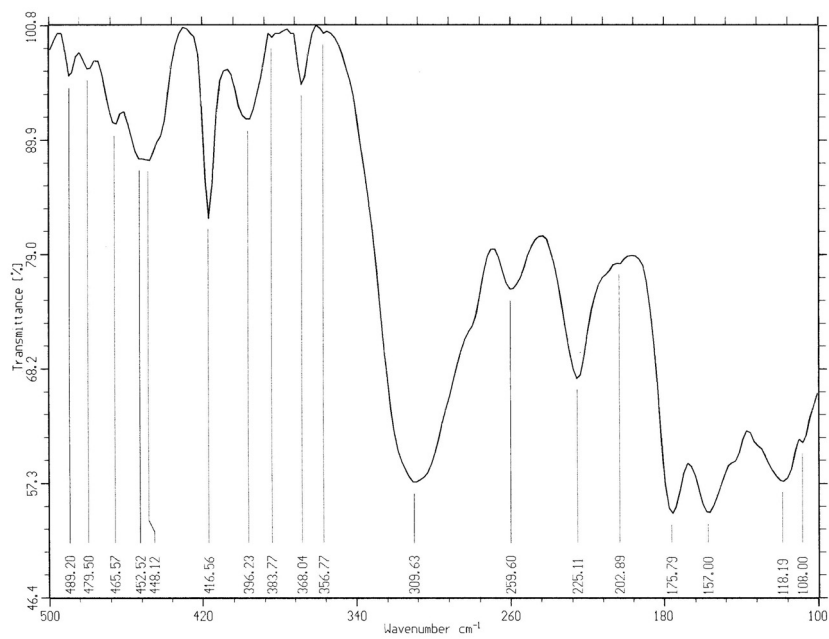
[Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)·2/3H₂O (16)



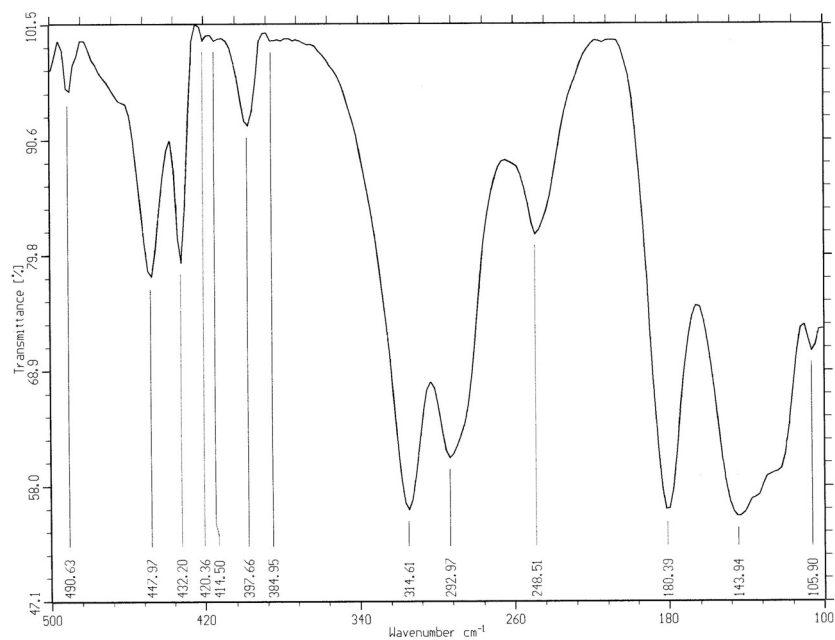
[Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (17)



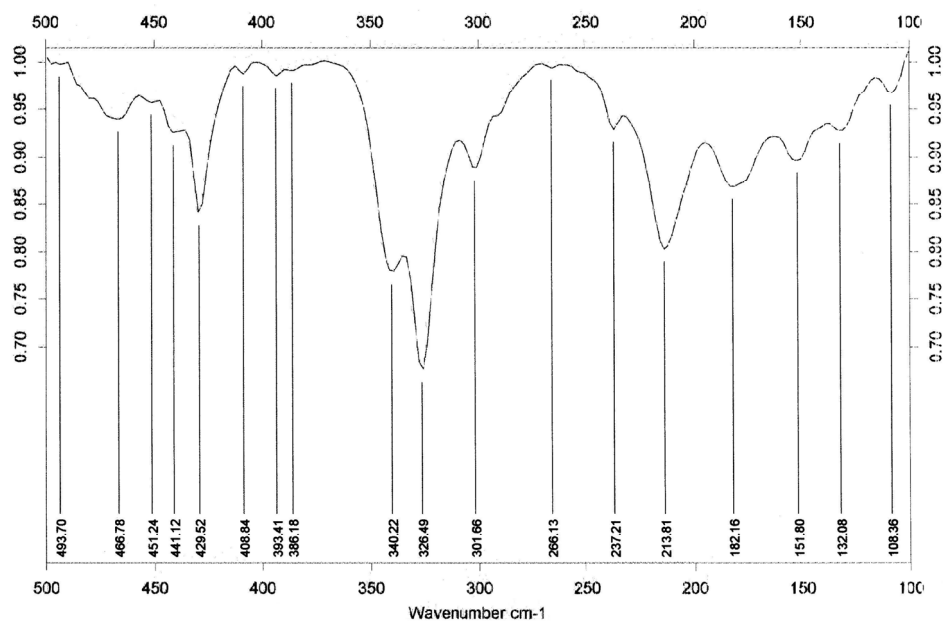
[Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (18)



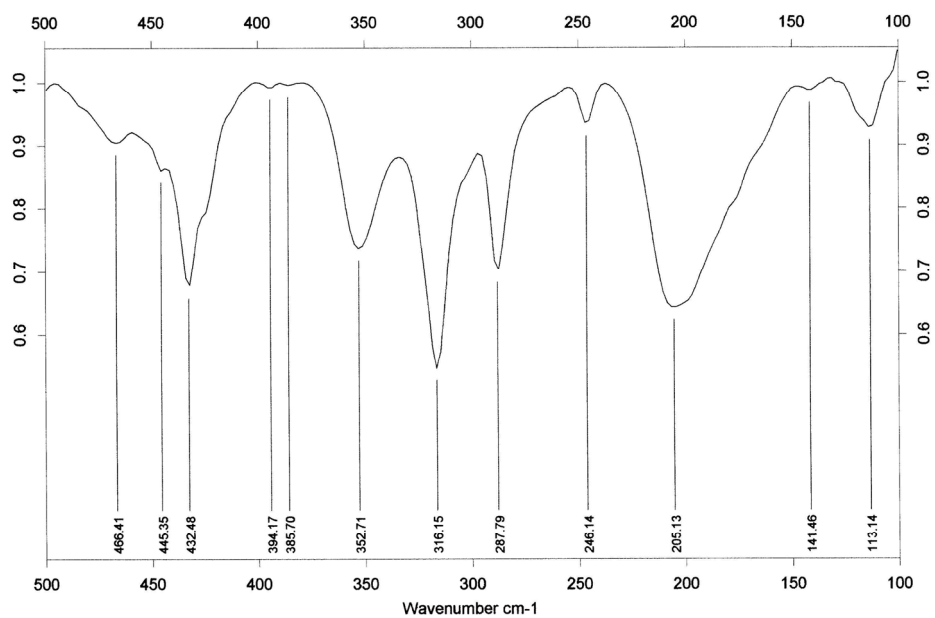
[Cu(HLACO)₂(phen)]·4H₂O (21)



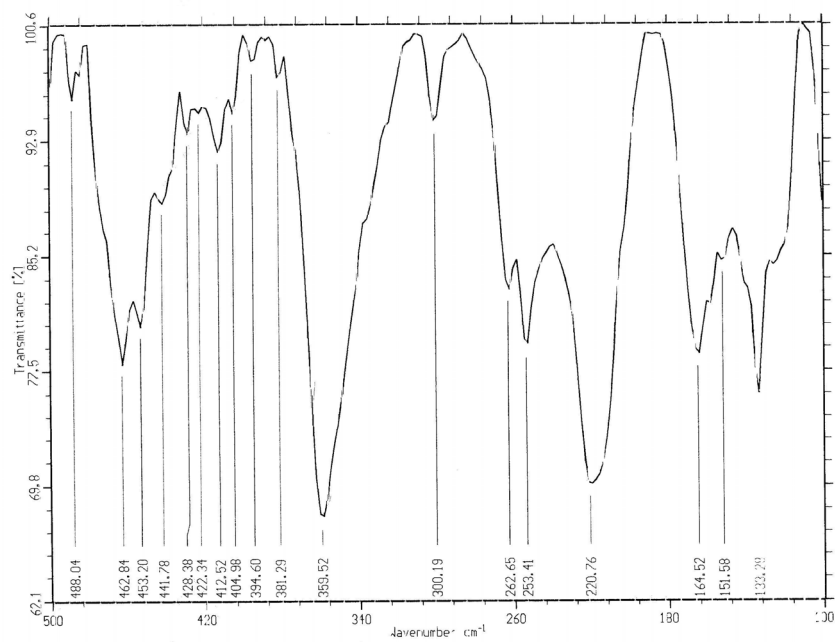
{[Cu(LACO)(phen)]·3H₂O}_n (22)



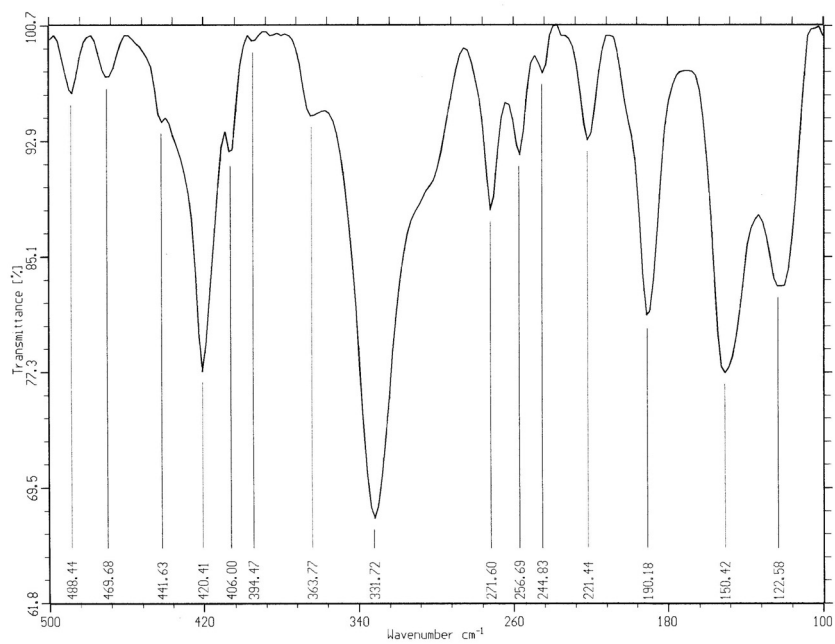
[Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (23)



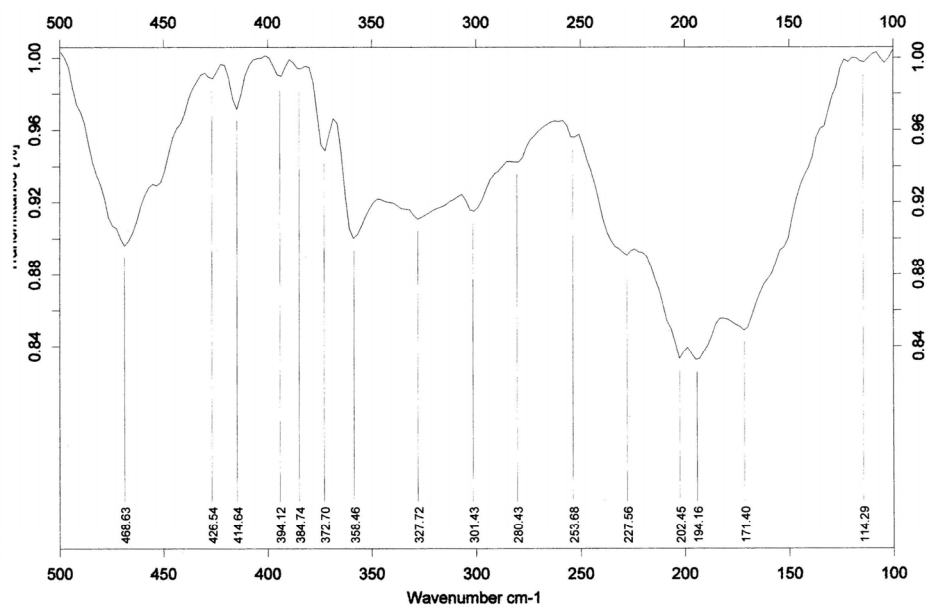
[Cu(HMANO)₂]_n (25)



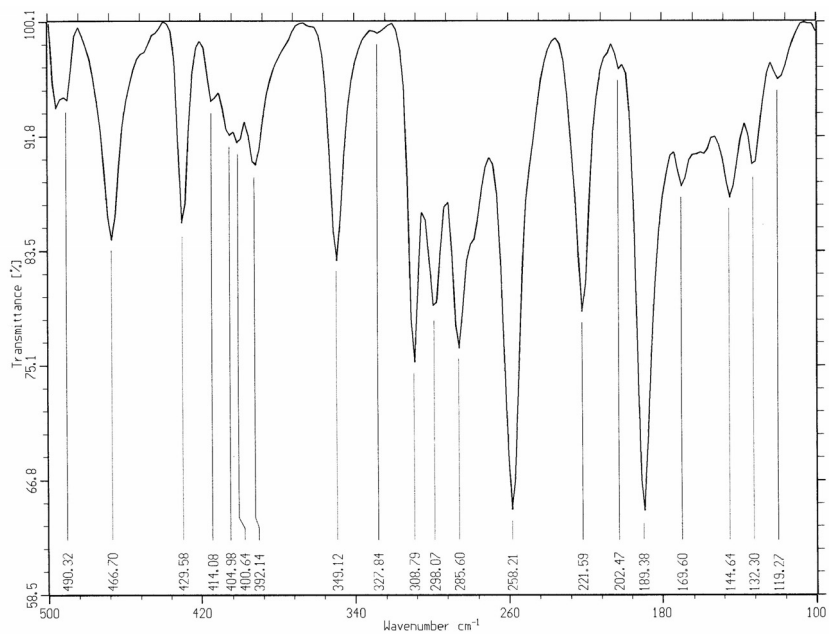
[Cu(HMANO)₂(bipy)]·4H₂O (26)



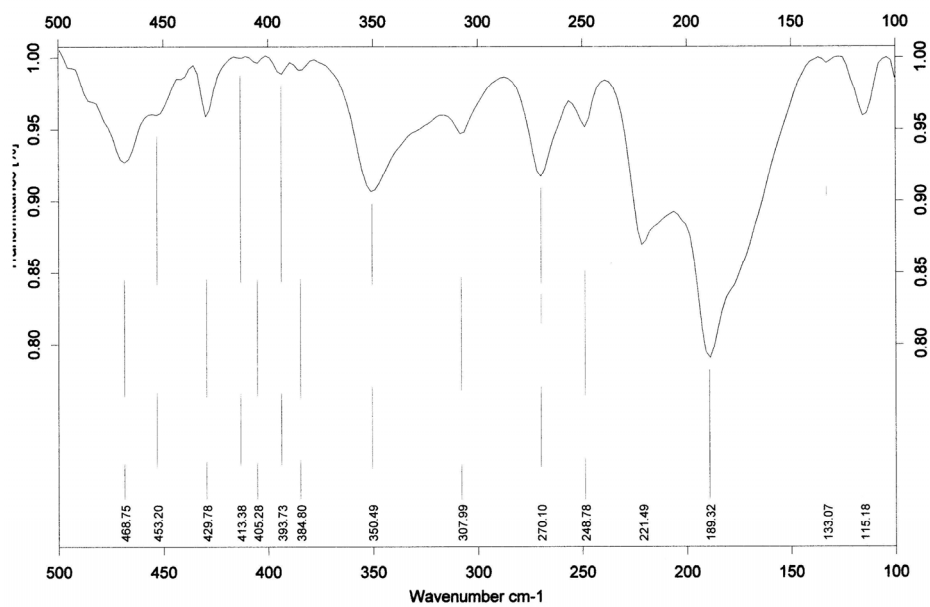
[Cu(MANO)(bipy)]·4H₂O (27b)



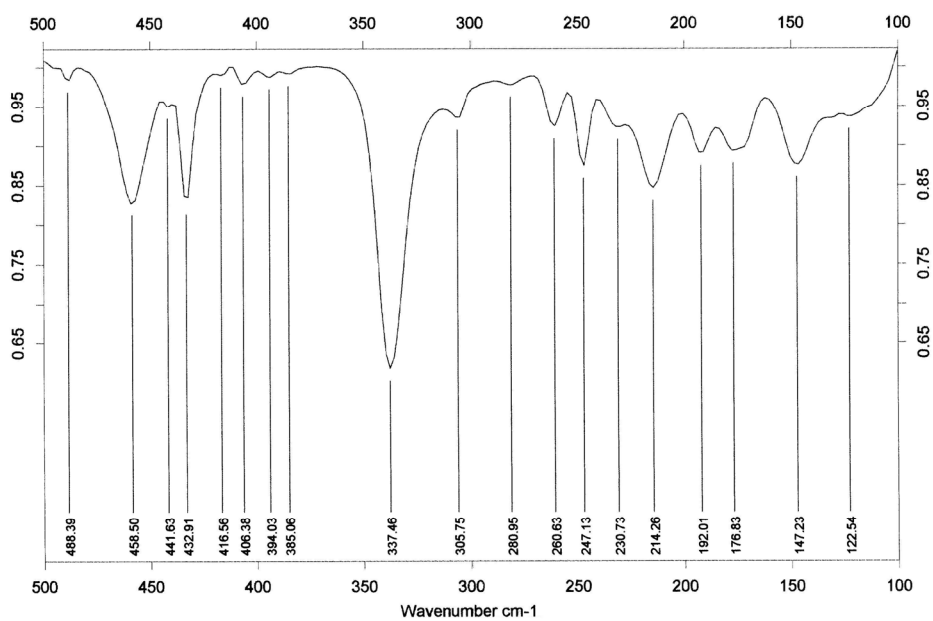
[Cu(HMANO)₂(phen)] (28)



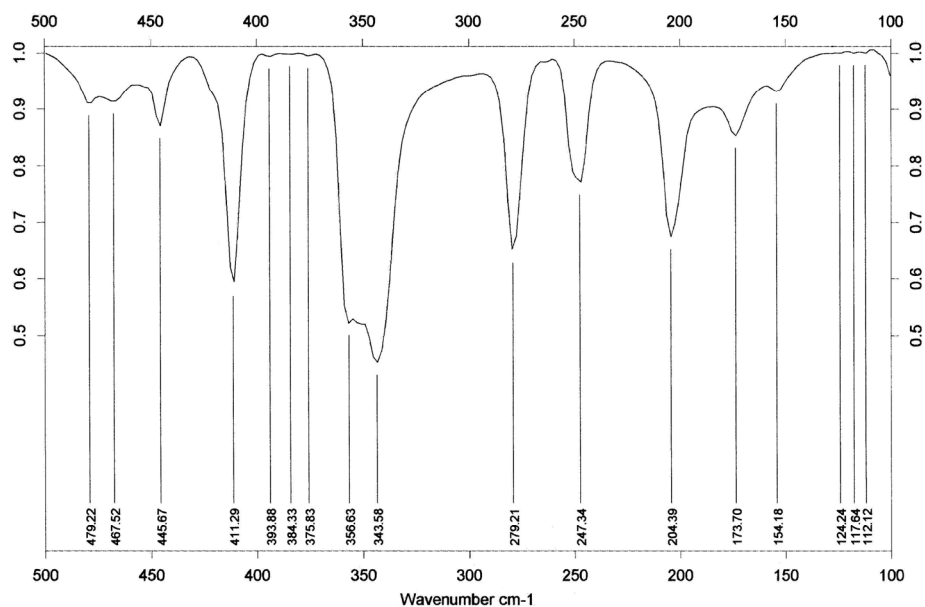
[Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (30)



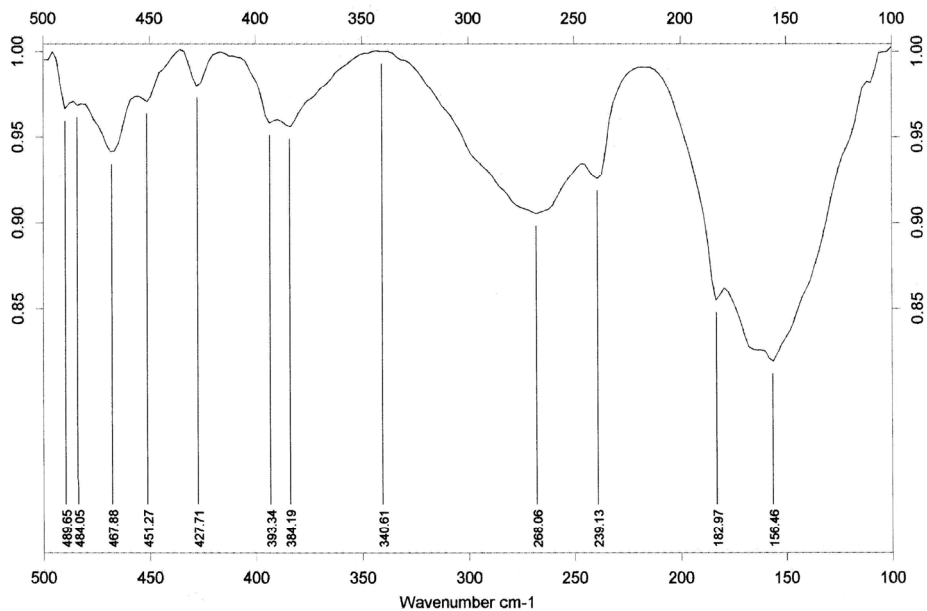
[Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (31)



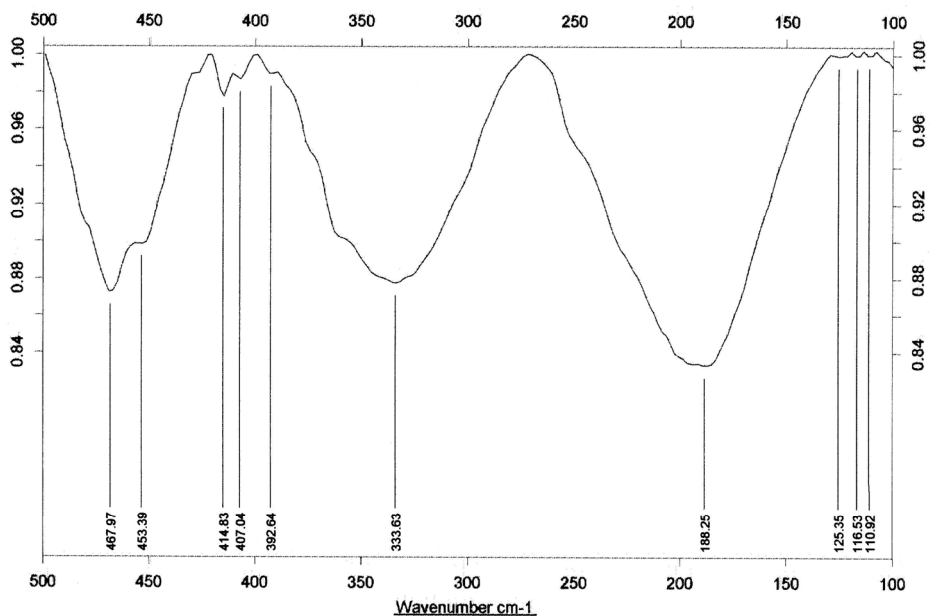
[Pd(bipy)Cl₂] (44)



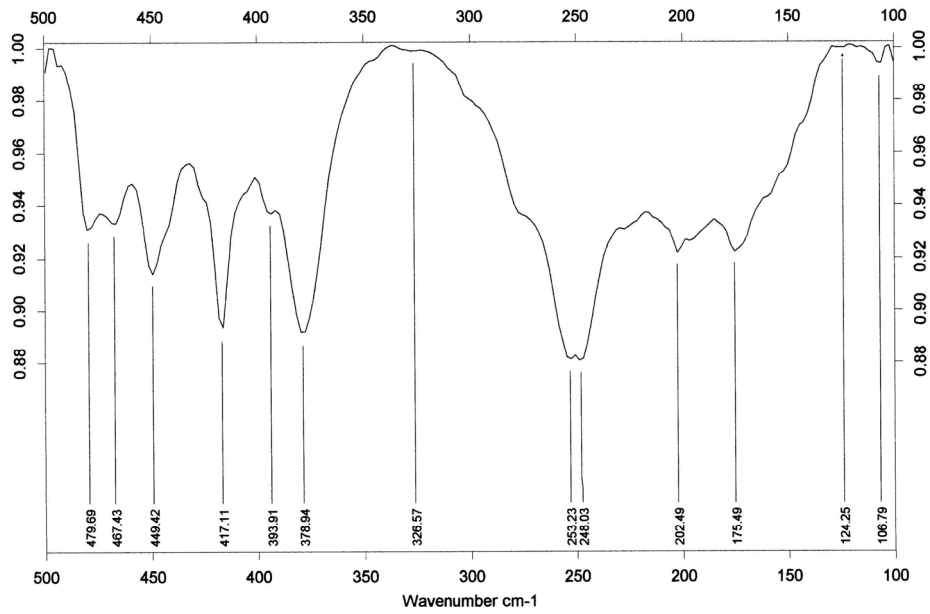
[Pd(phen)I₂] (45)



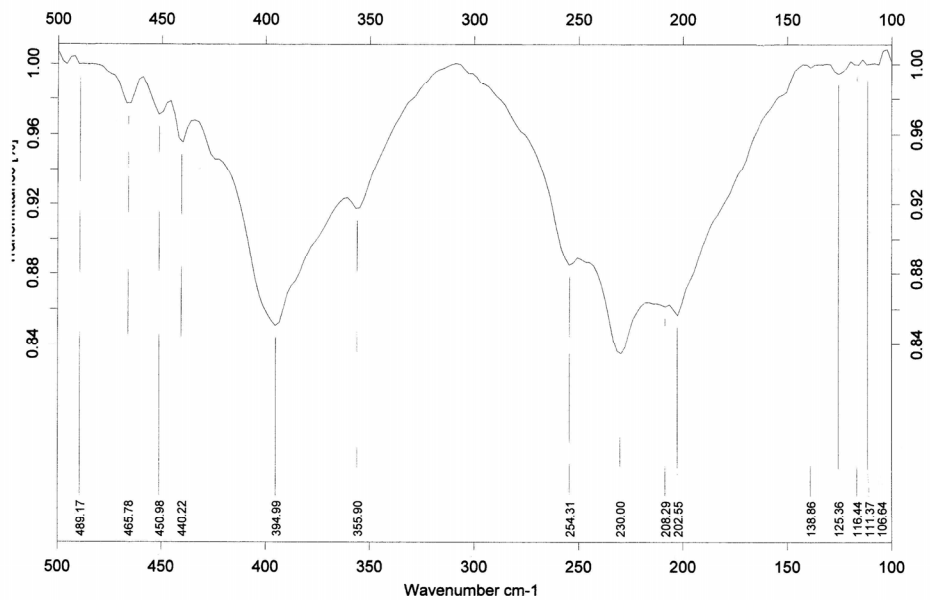
[Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46)



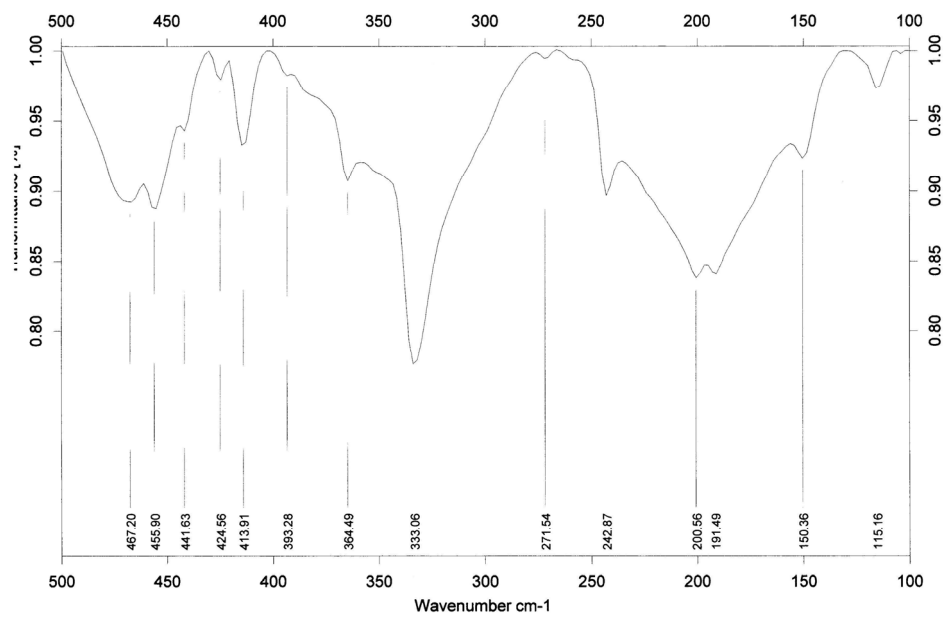
[Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47)



[Pd(GLYO)(phen)]·5H₂O (48)

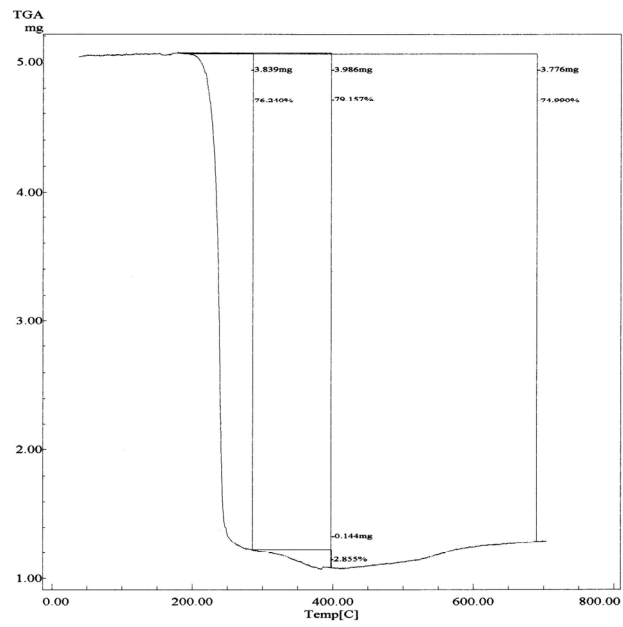


[Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (49)

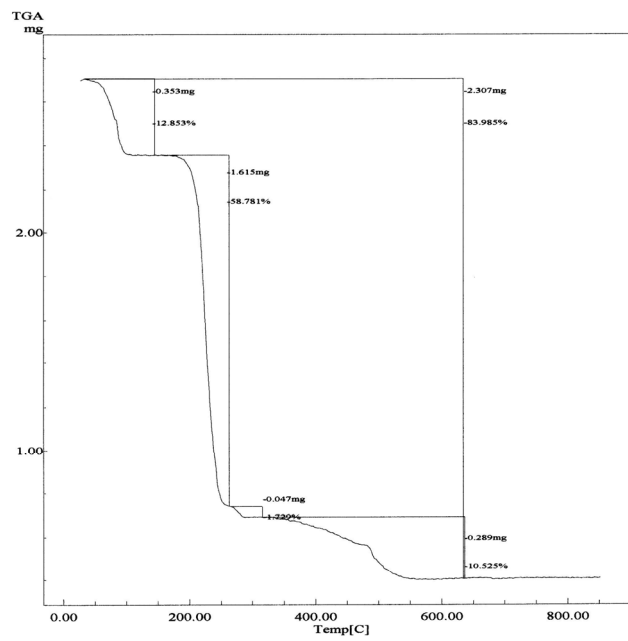


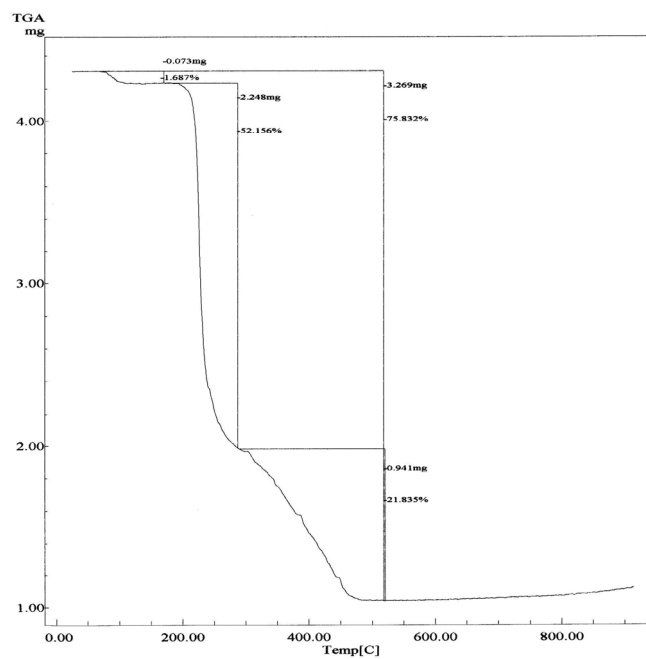
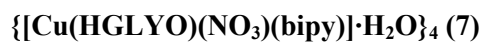
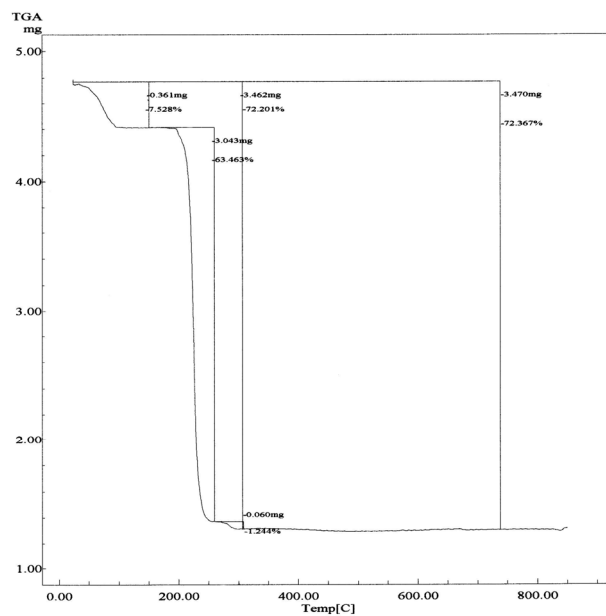
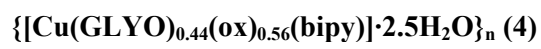
Diagramas TG

[Cu(HGLYO)₂(bipy)] (2)

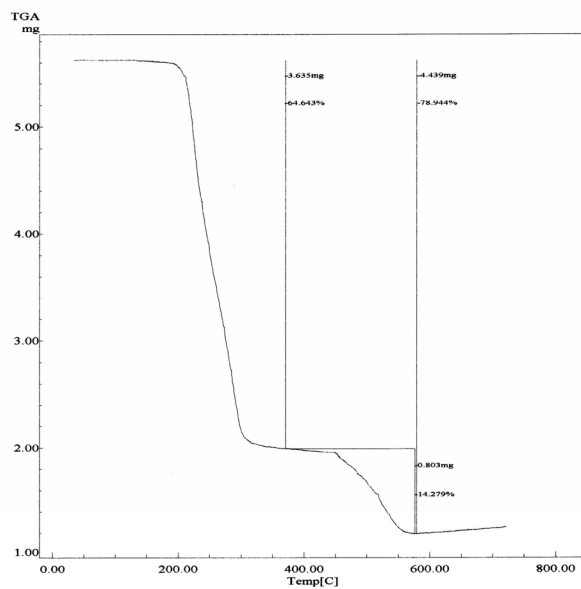


[Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (3)

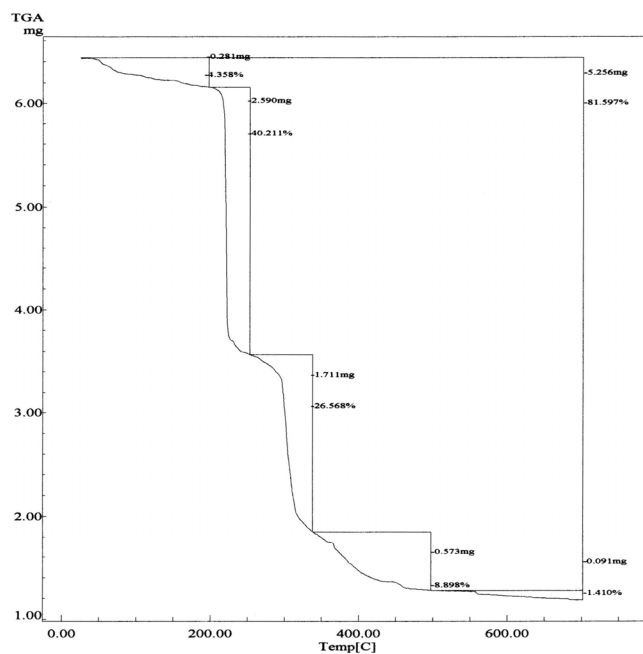




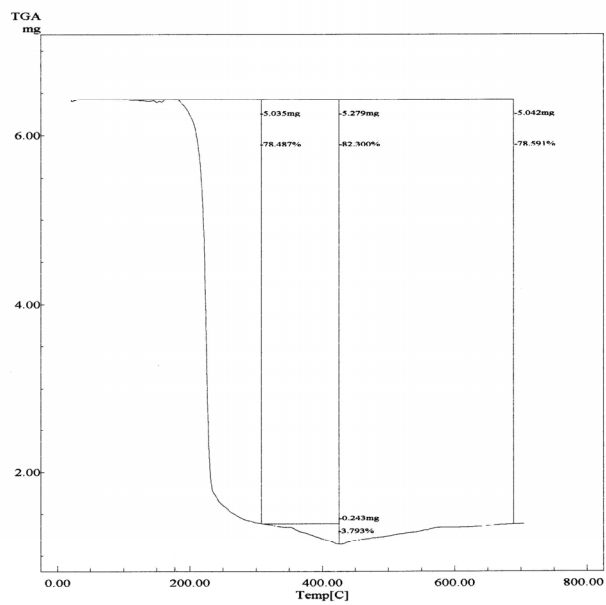
[Cu(HGLYO)₂(phen)] (9)



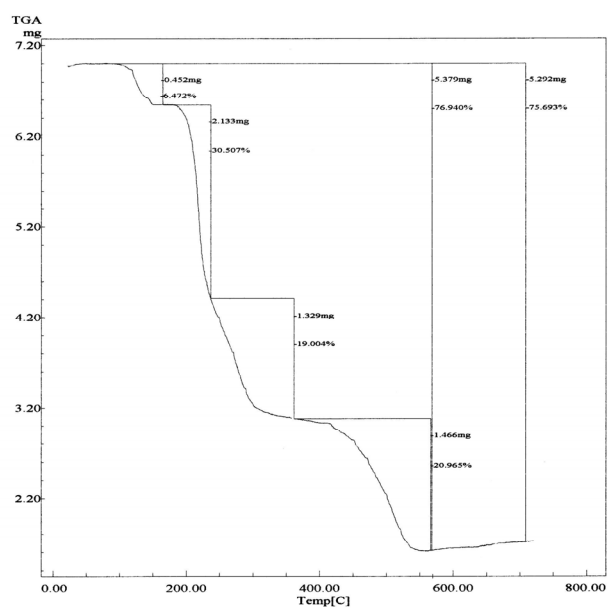
{[Cu(HGLYO)(NO₃)(phen)]·H₂O}₄ (13)

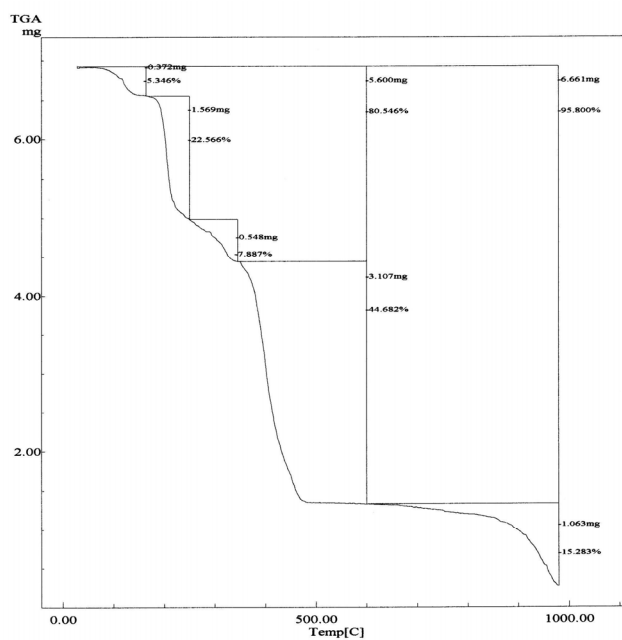
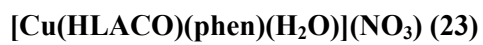
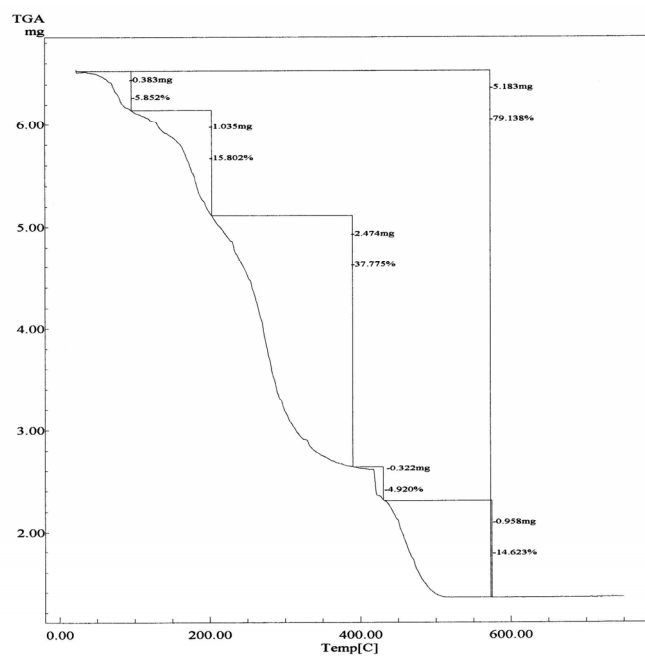


[Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (18)

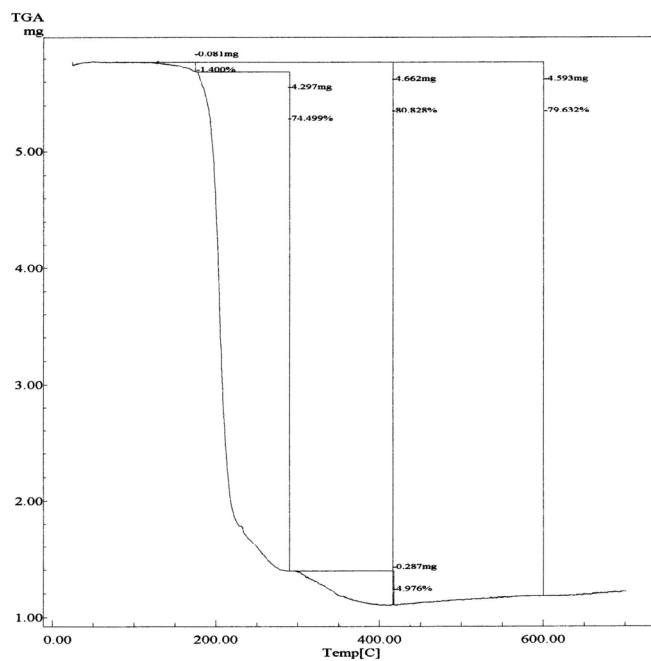


[Cu(HLACO)₂(phen)]·4H₂O (21)

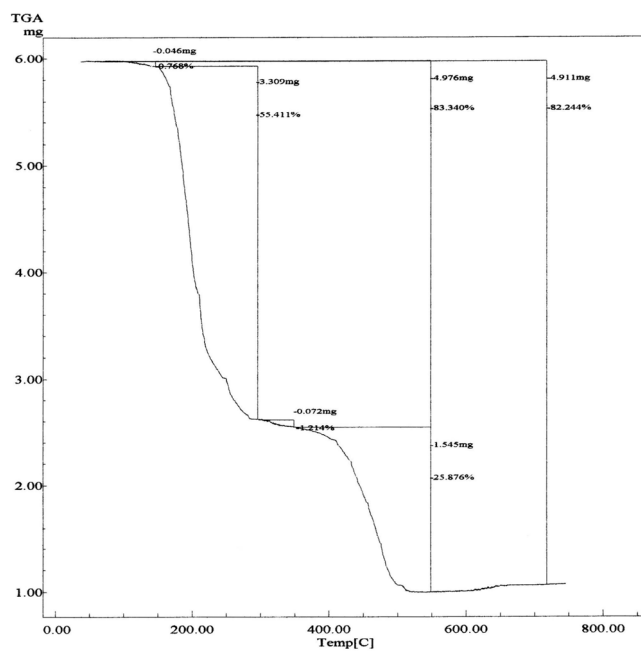




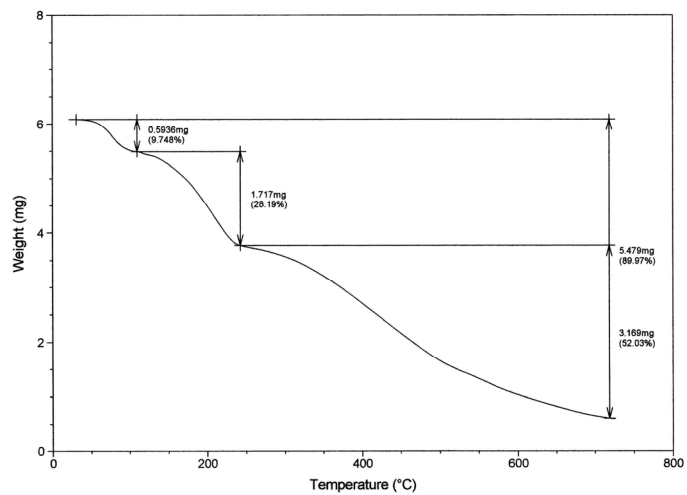
[Cu(HMANO)₂(bipy)]·4H₂O (26)



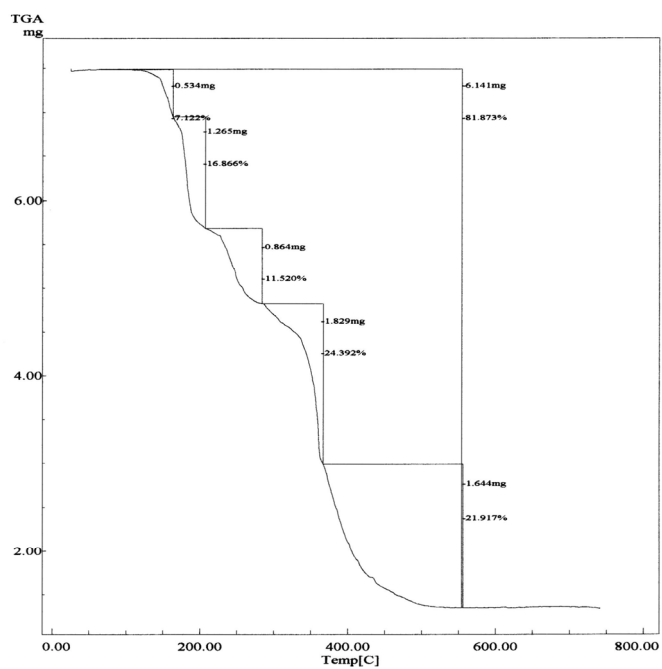
[Cu(HMANO)₂(phen)] (28)



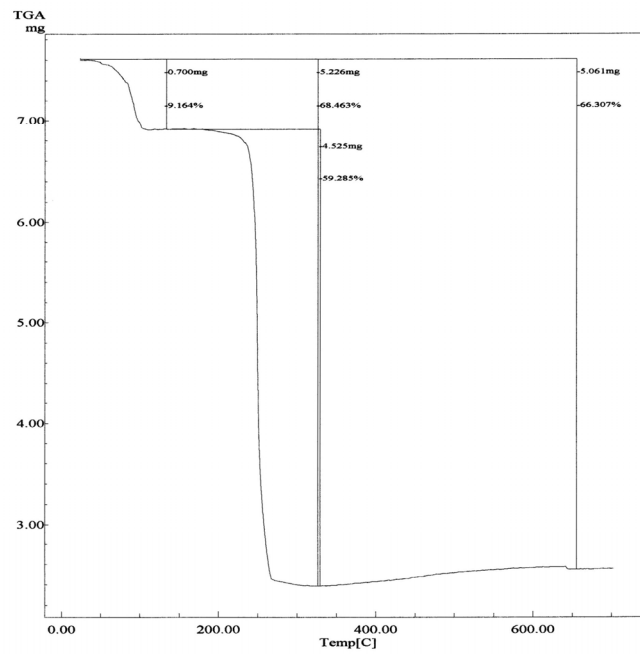
[Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (30)



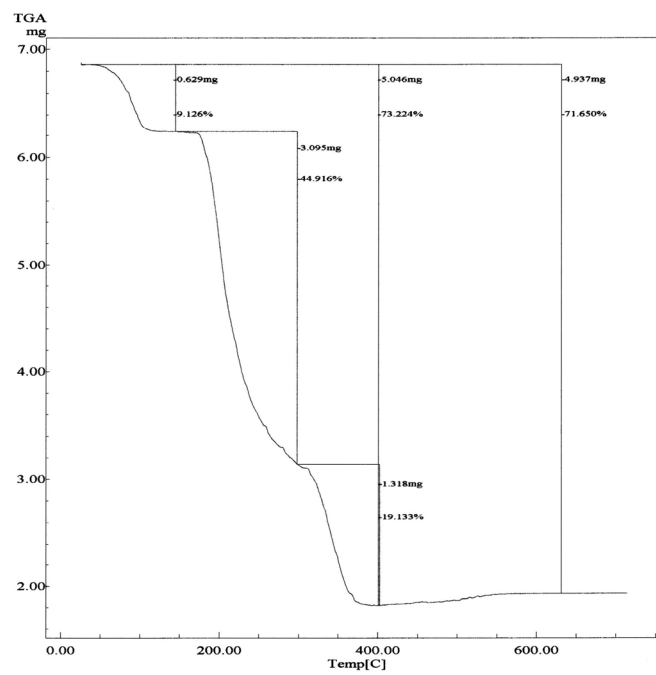
[Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (31)



[Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46)

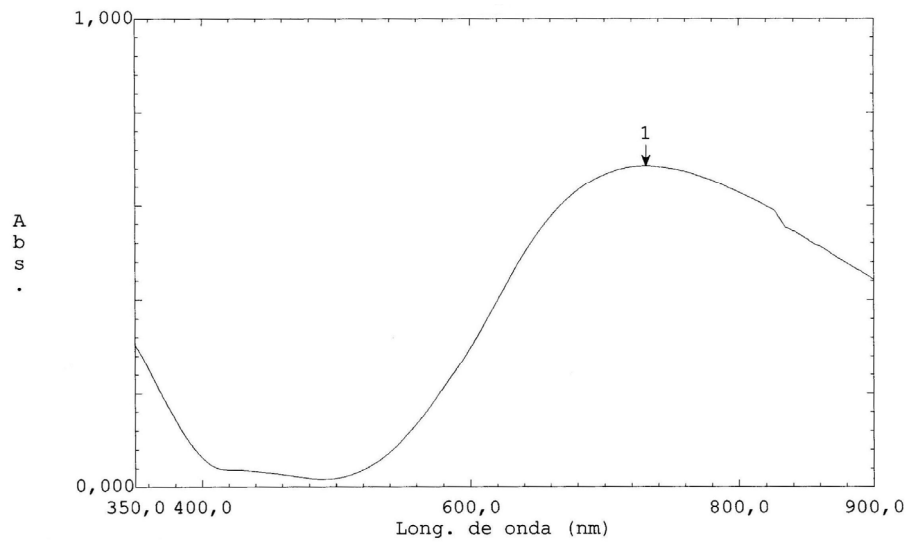


[Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47)

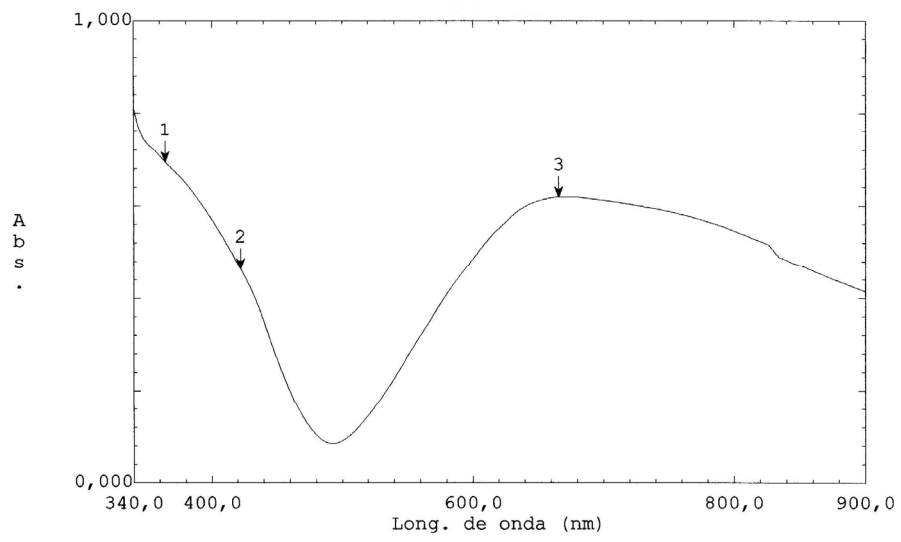


Espectros electrónicos

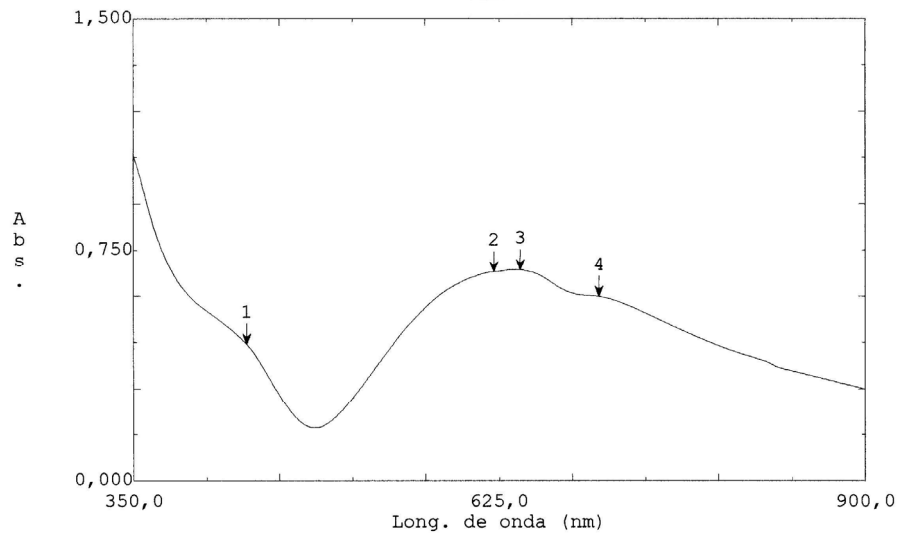
[Cu(HGLYO)₂]_n (1)



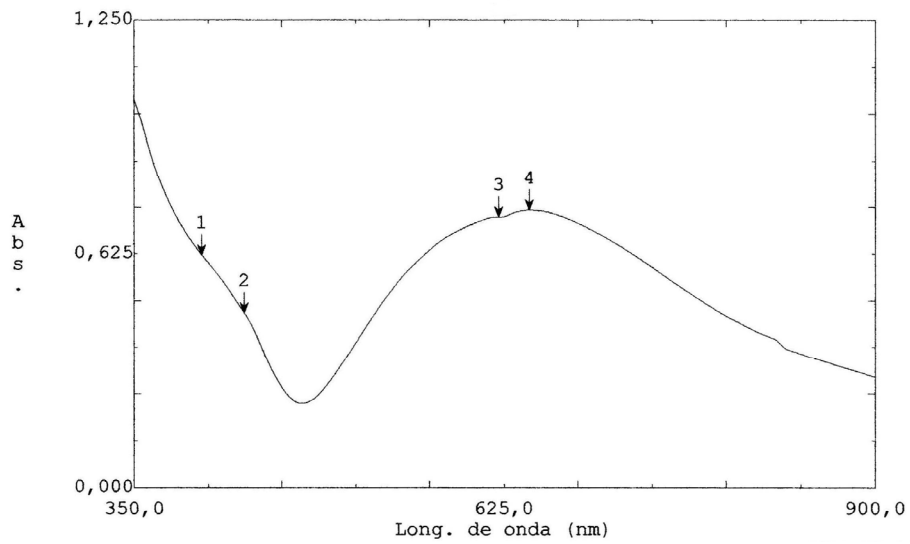
[Cu(HGLYO)₂(bipy)] (2)

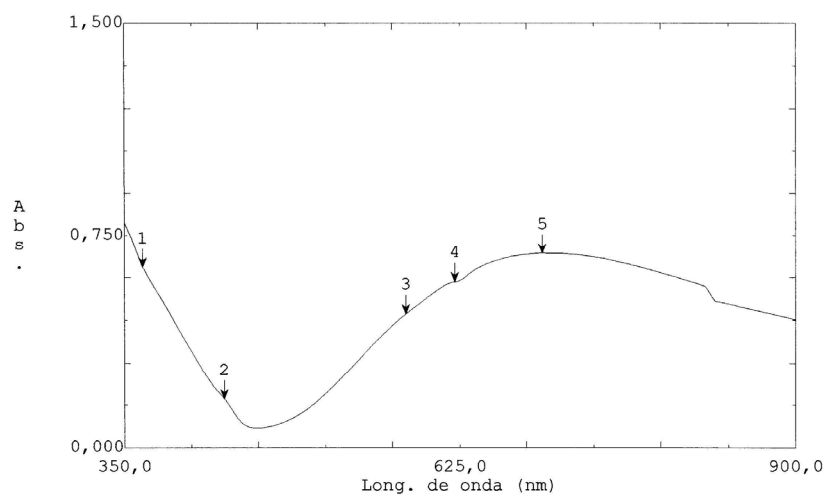
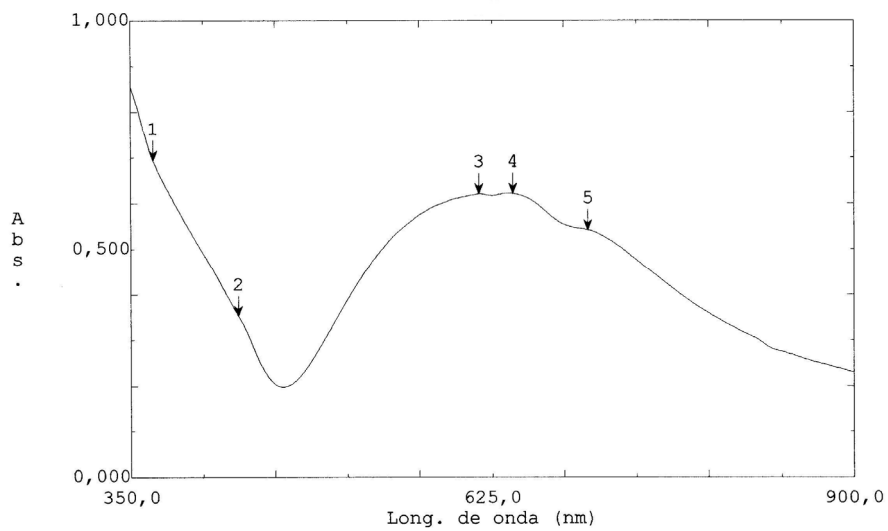
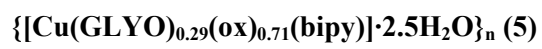


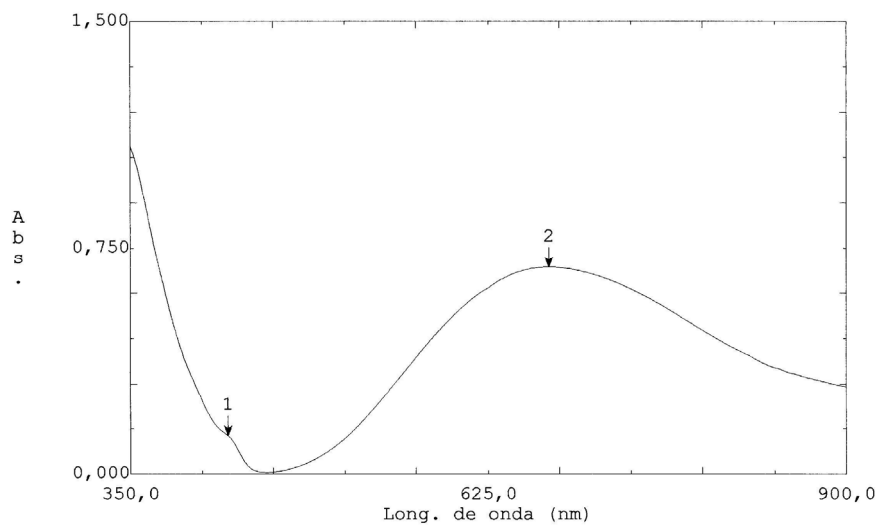
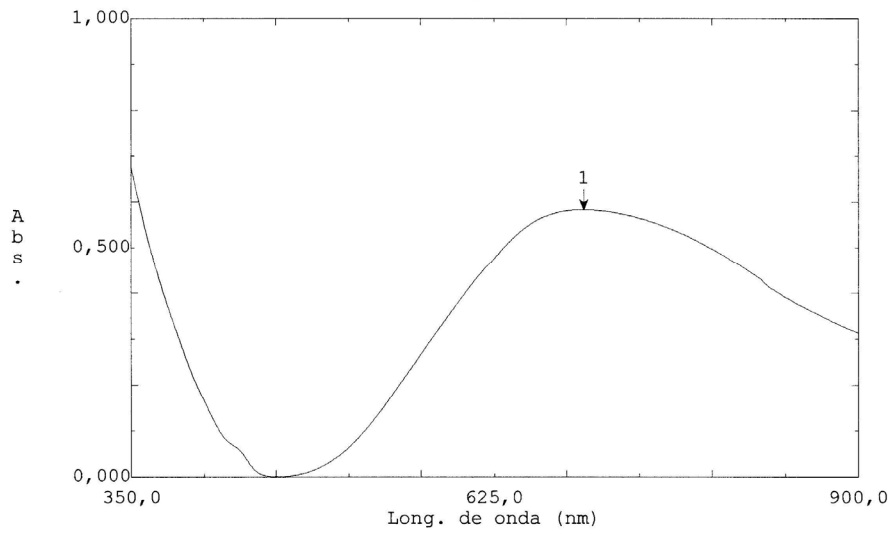
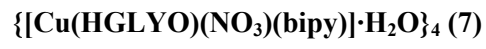
[Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (3)



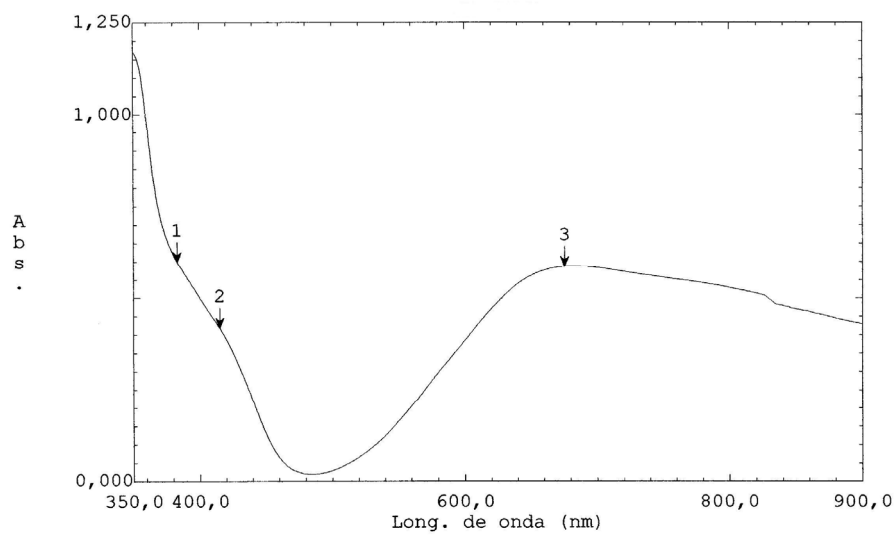
{[Cu(GLYO)_{0.44}(ox)_{0.56}(bipy)]·2.5H₂O}_n (4)



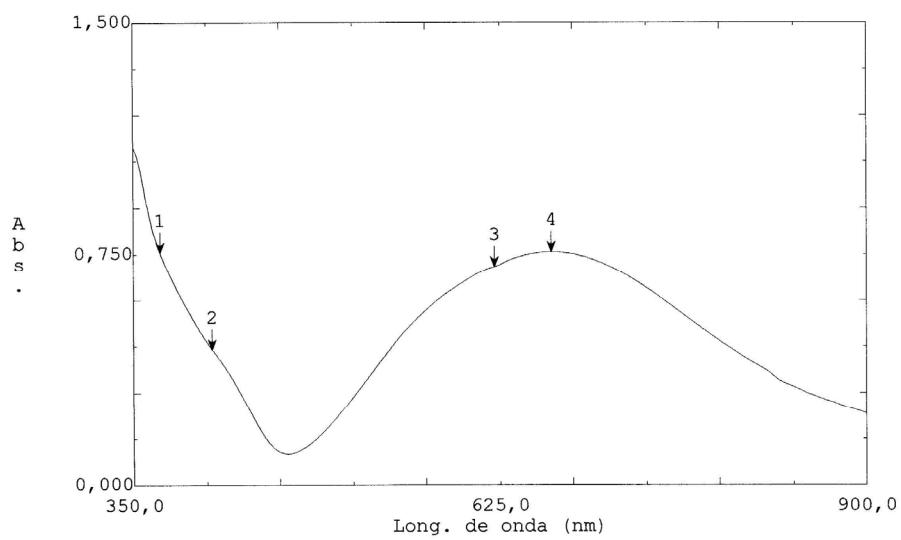




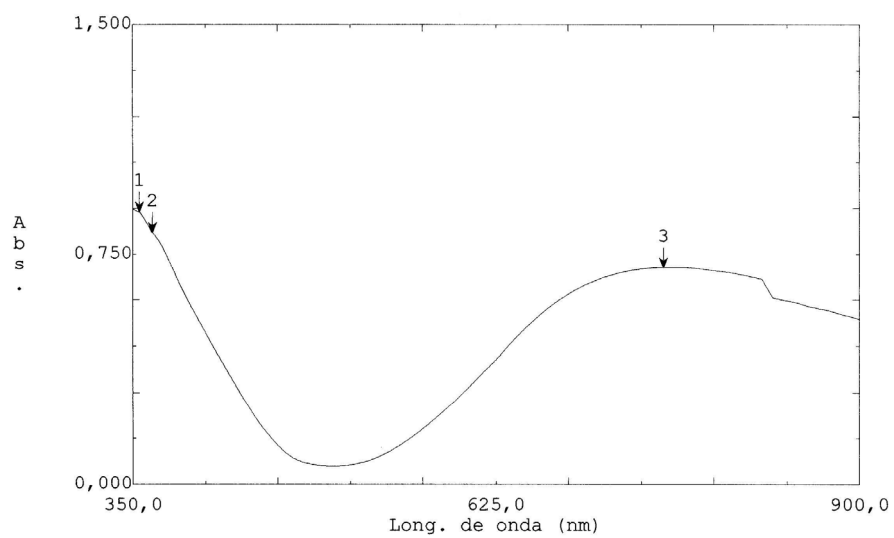
[Cu(HGLYO)₂(phen)] (9)



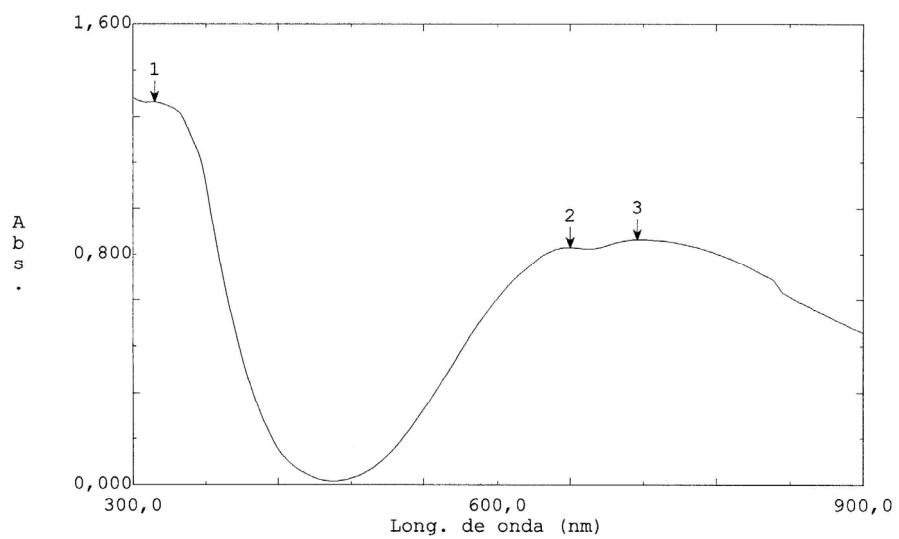
[Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·3H₂O (10)



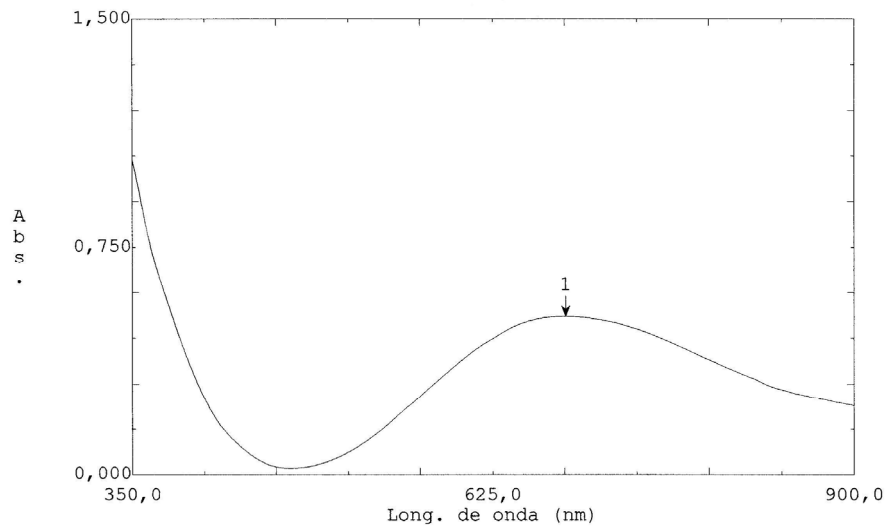
[Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (12)



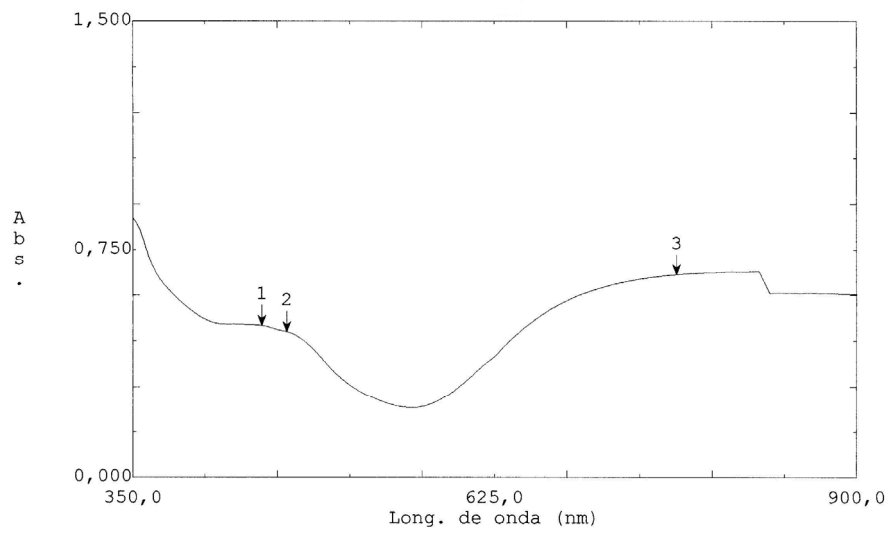
{[Cu(HGLYO)(NO₃)(phen)]·H₂O}₄ (13)



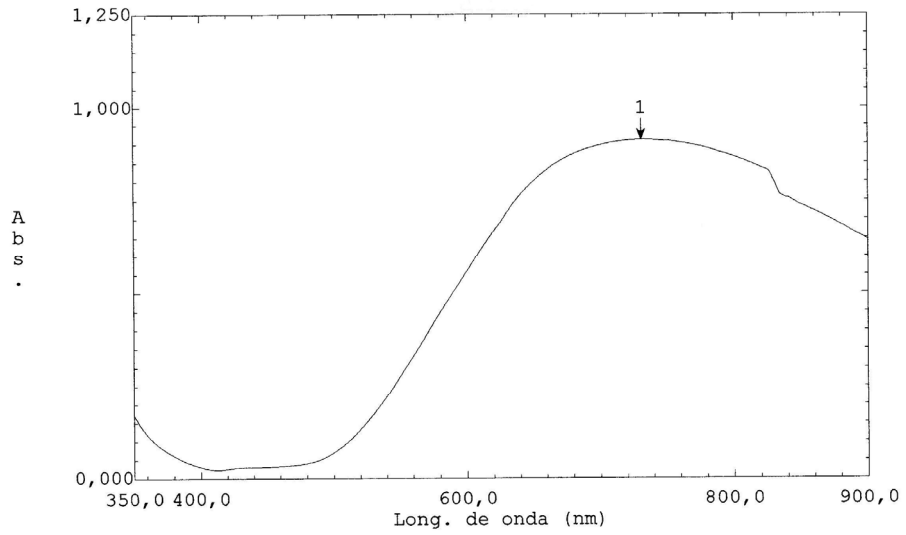
[Cu(HGLYO)(ClO₄)(phen)]_n (14)



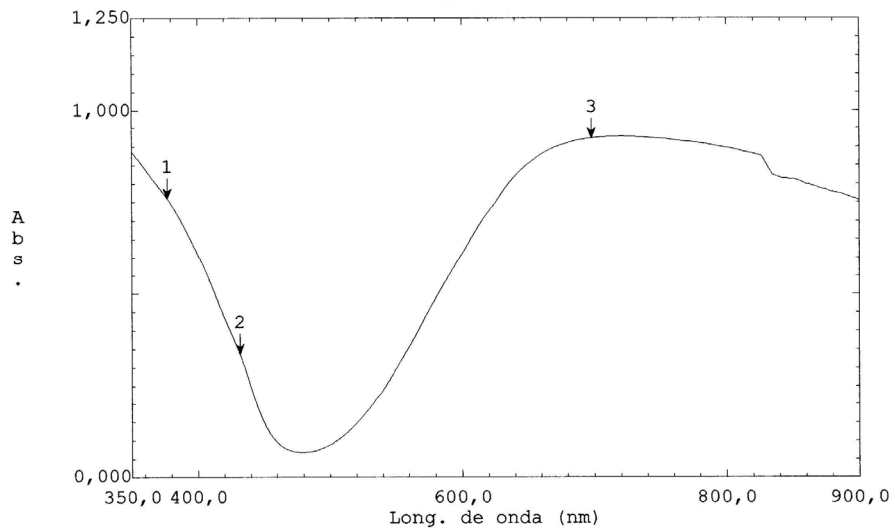
[Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)·2/3H₂O (16)



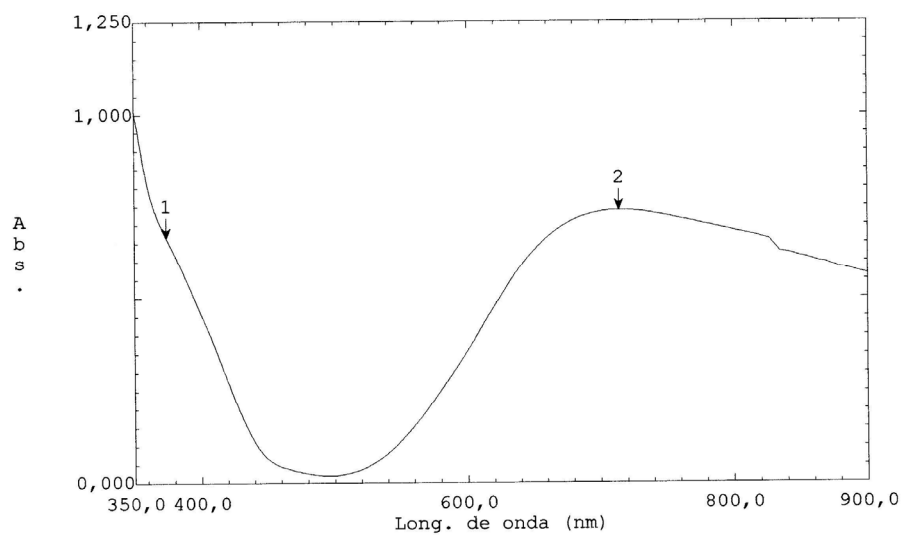
[Cu(HLACO)₂(H₂O)]·1/2H₂O (17)



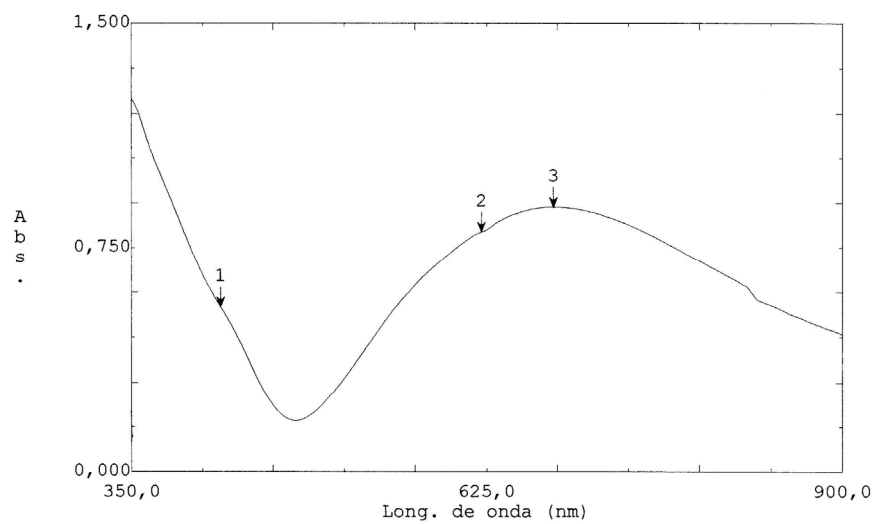
[Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (18)



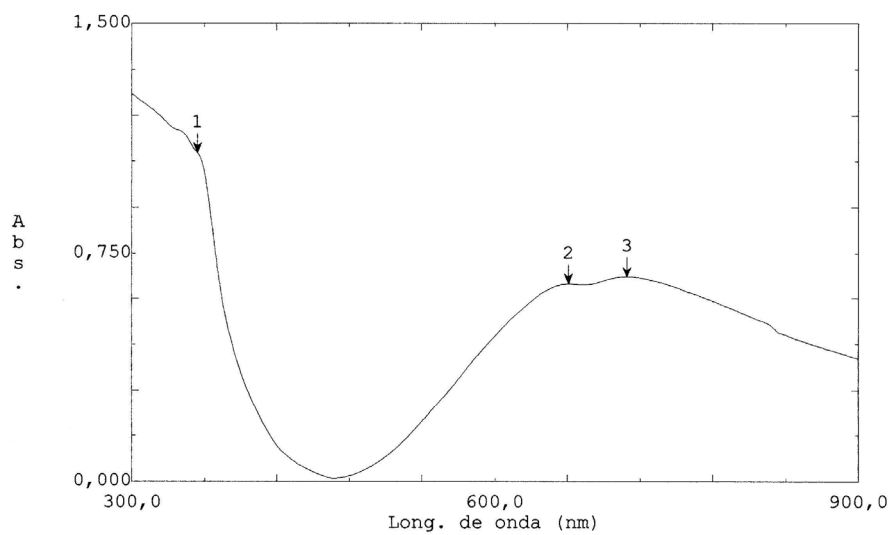
[Cu(HLACO)₂(phen)]·4H₂O (21)



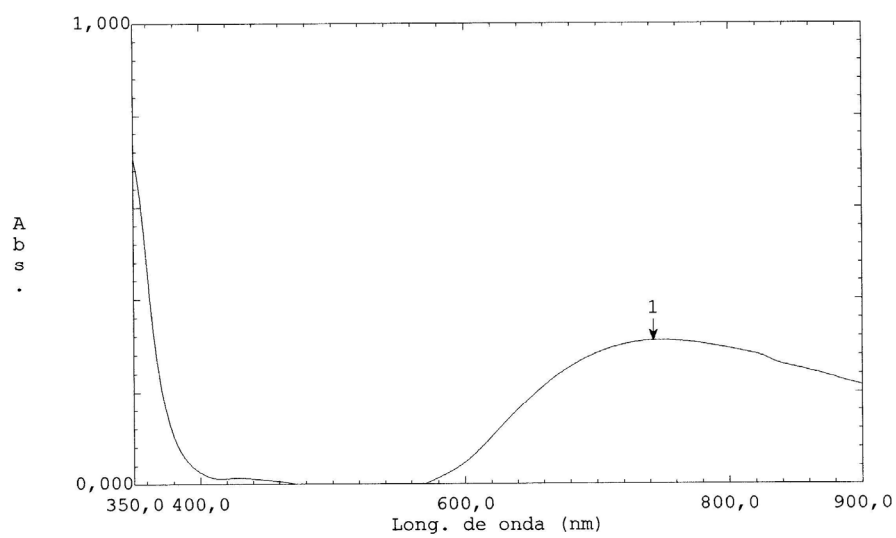
{[Cu(LACO)(phen)]·3H₂O}_n (22)



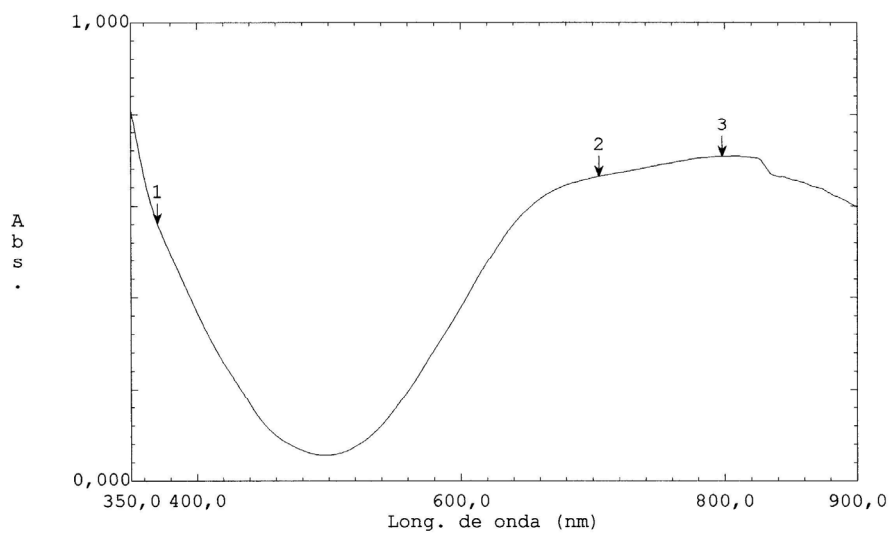
[Cu(HLACO)(phen)(H₂O)](NO₃) (23)



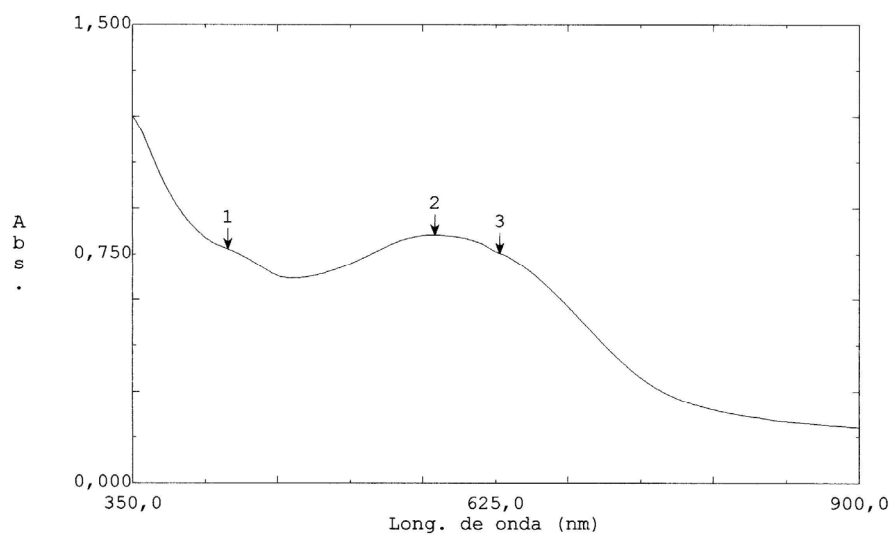
[Cu(HMANO)₂]_n (25)



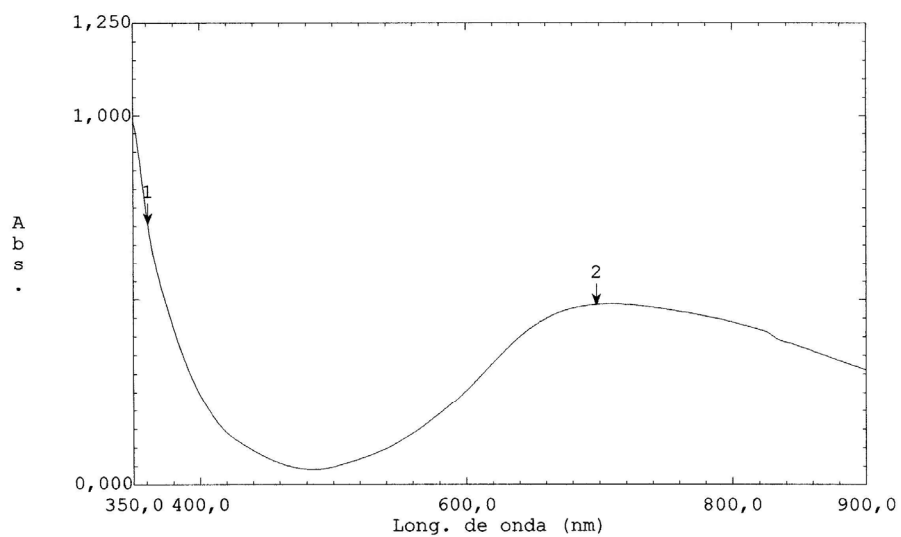
[Cu(HMANO)₂(bipy)]·4H₂O (26)



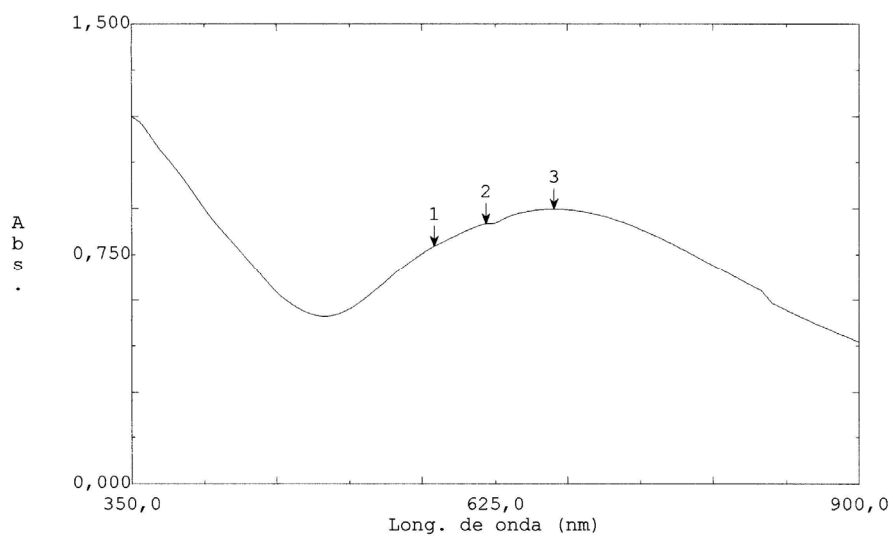
[Cu(MANO)(bipy)]·4H₂O (27b)



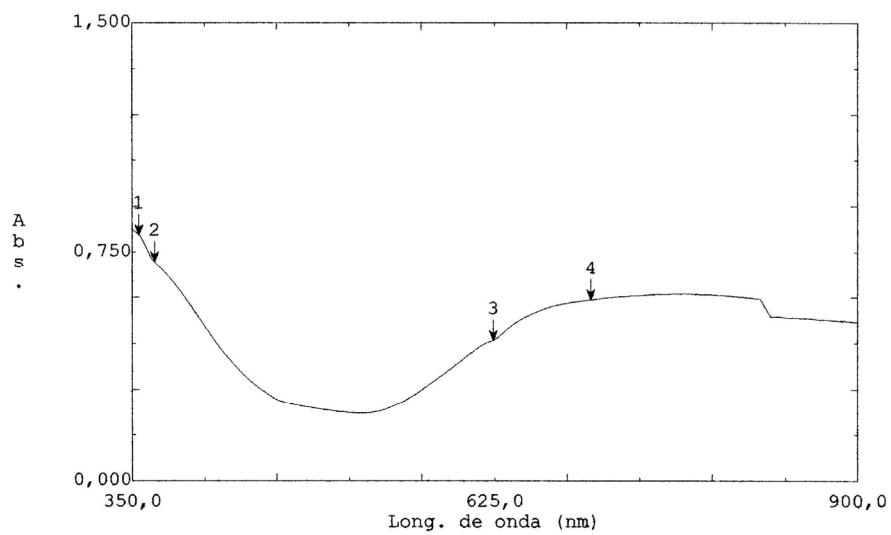
[Cu(HMANO)₂(phen)] (28)



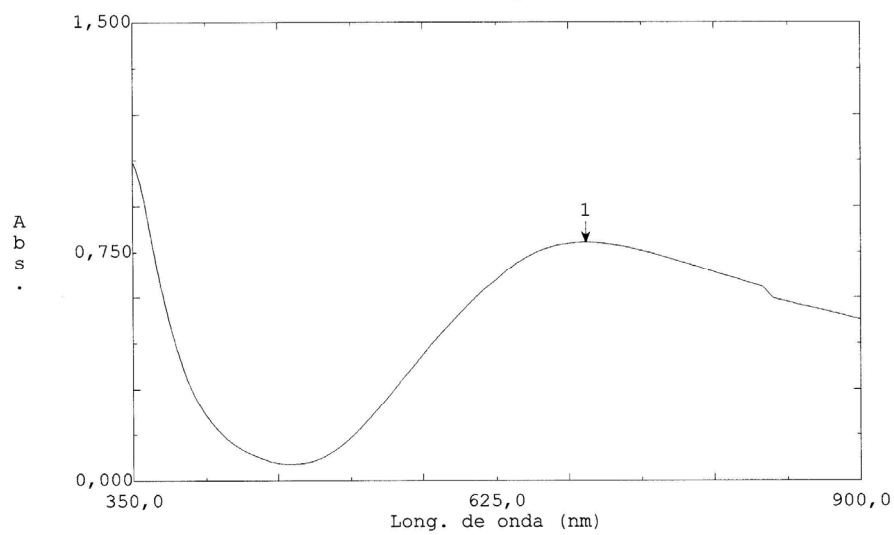
[Cu(MANO)(phen)(H₂O)]·2H₂O (29)



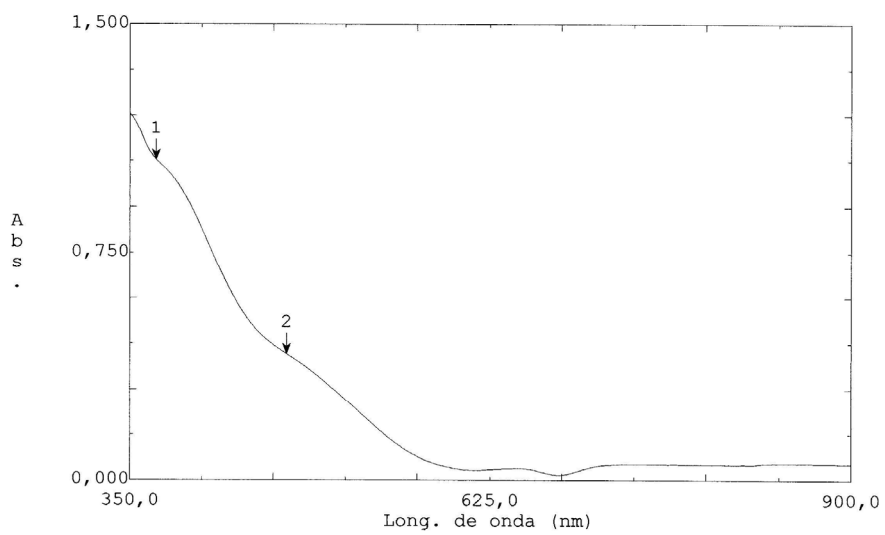
[Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (30)



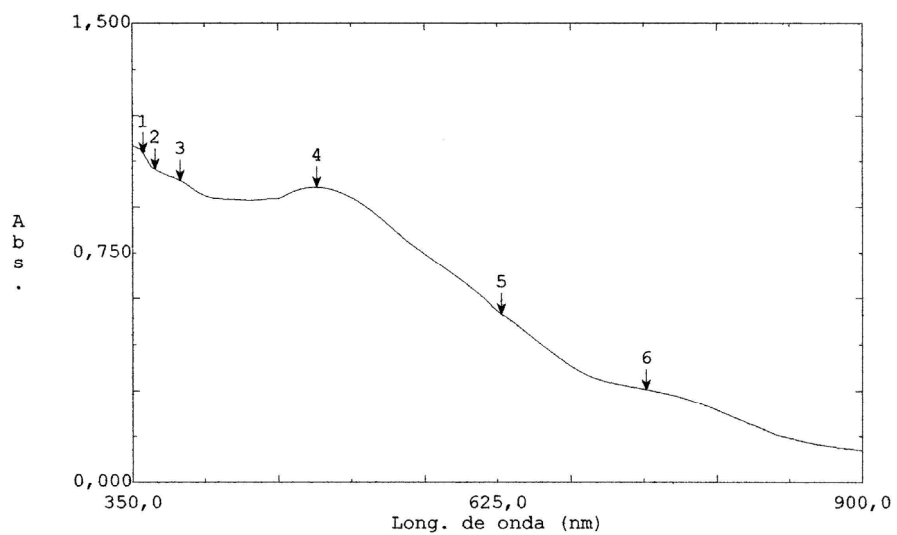
[Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (31)



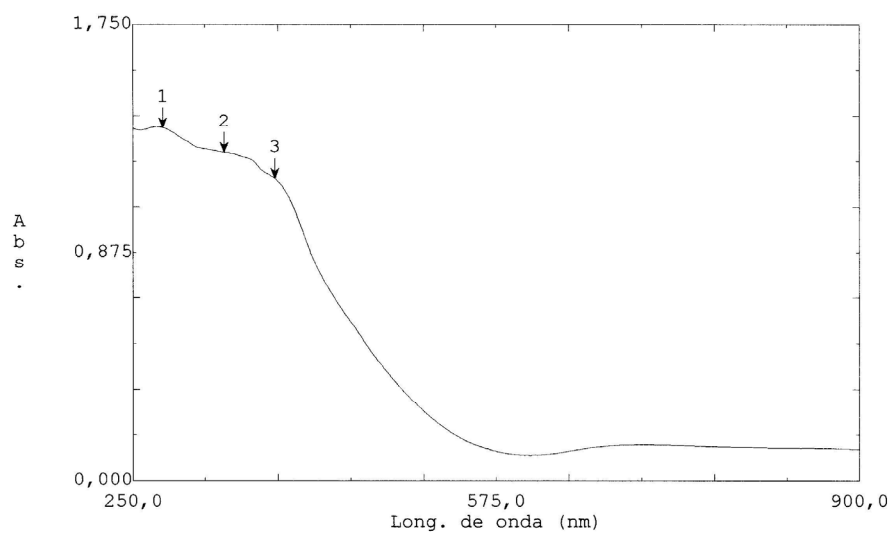
[Pd(bipy)Cl₂] (44)



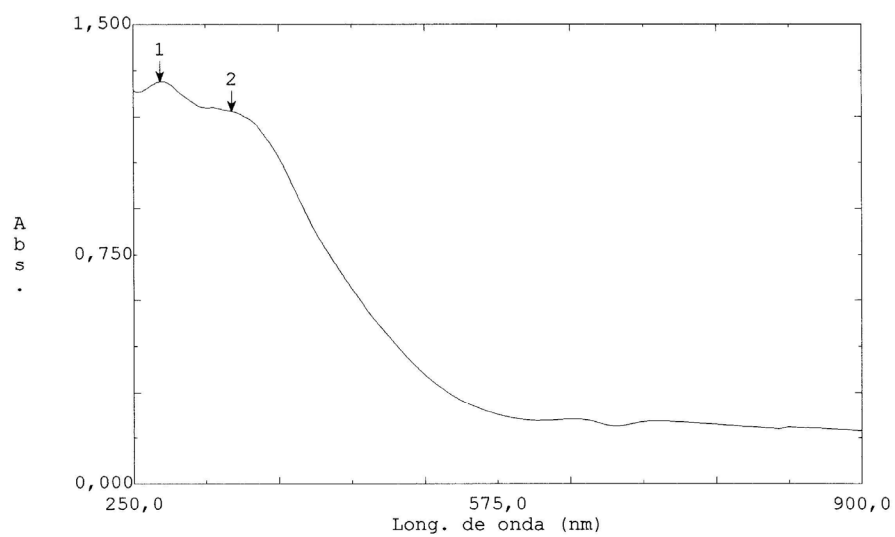
[Pd(phen)I₂] (45)



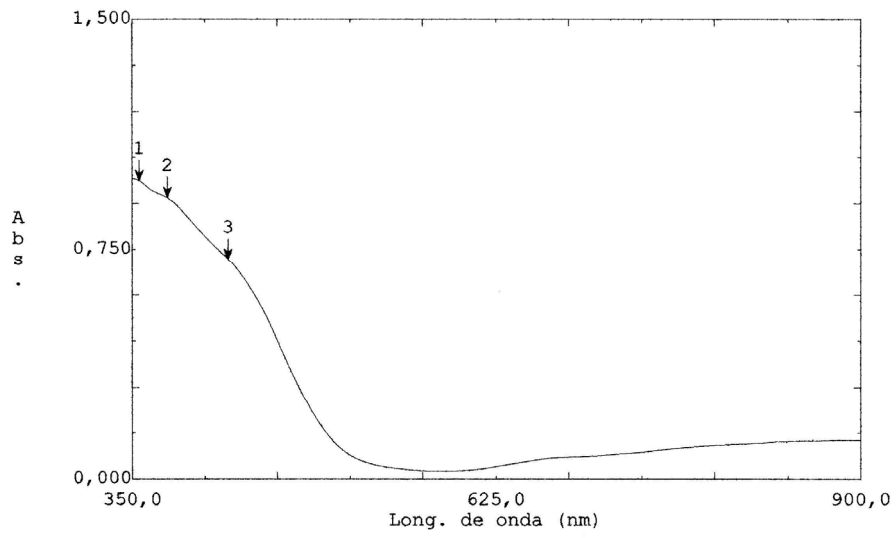
[Pd(GLYO)(bipy)]·3H₂O (46)



[Pd(MANO)(bipy)]·4H₂O (47)

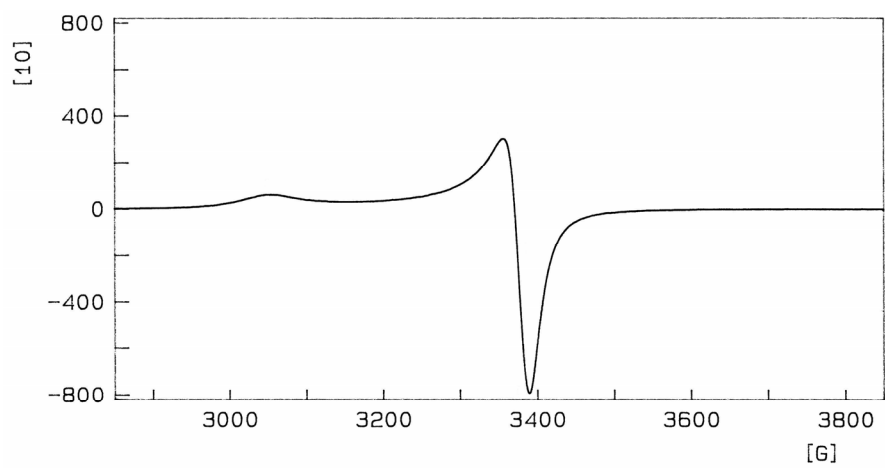


[Pd(CH₂COCH₃)(Cl)(bipy)] (49)

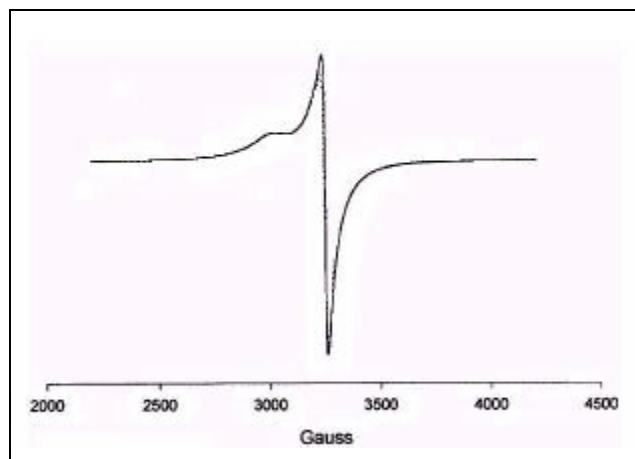


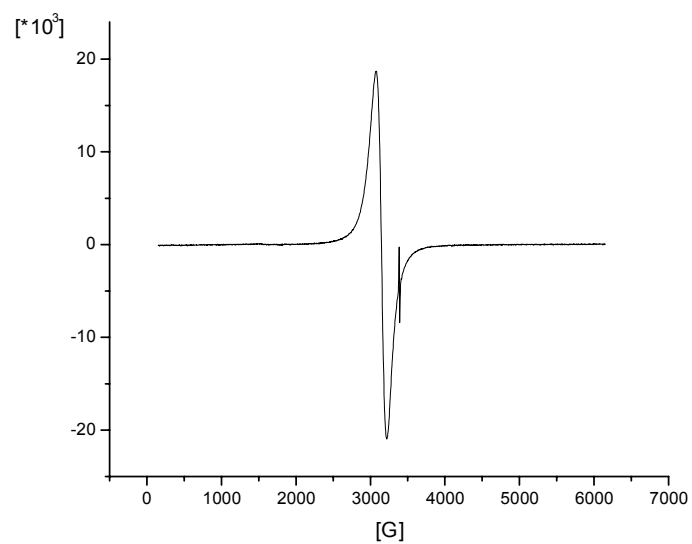
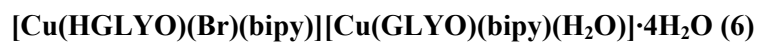
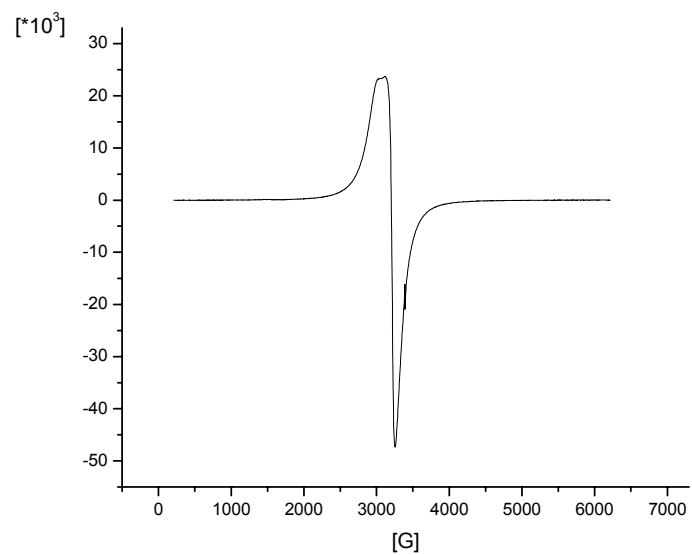
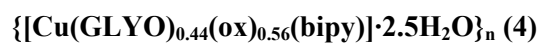
Espectros RPE

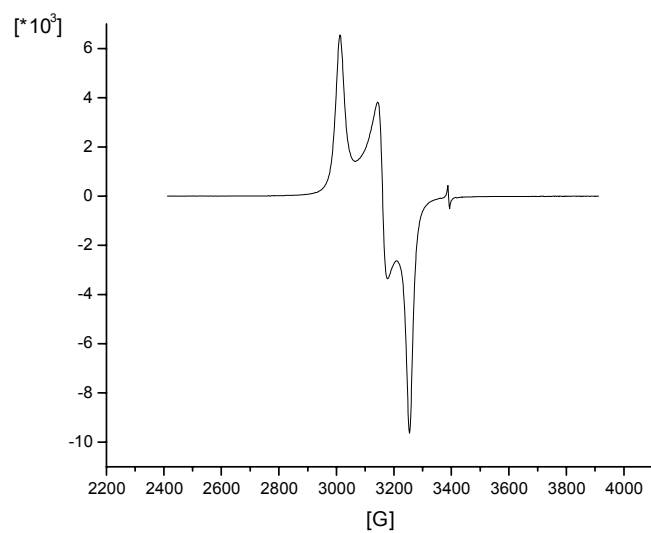
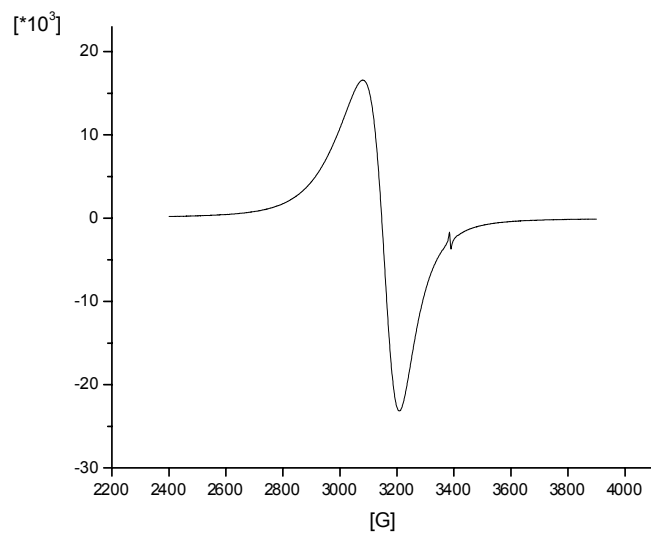
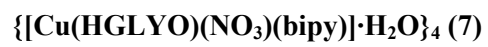
[Cu(HGLYO)₂(bipy)] (2)



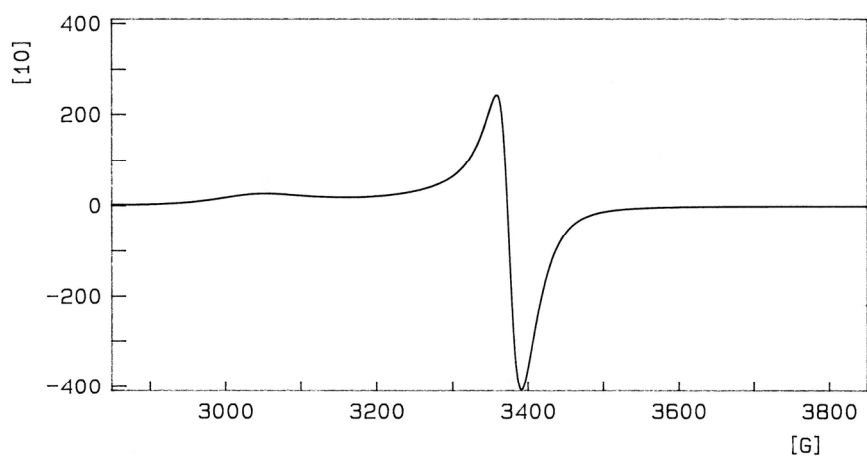
[Cu(GLYO)(bipy)]₂·6H₂O (3)



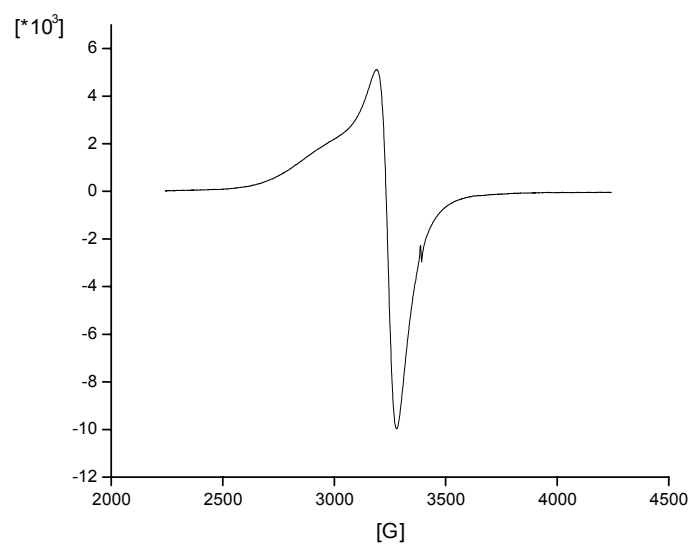




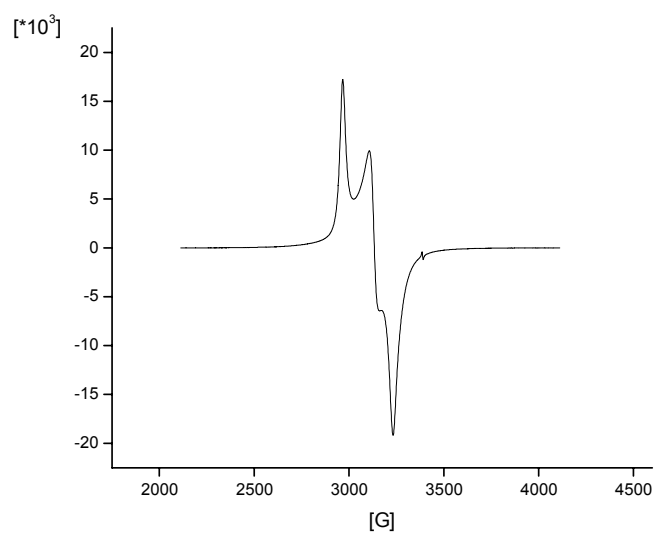
[Cu(HGLYO)₂(phen)] (9)



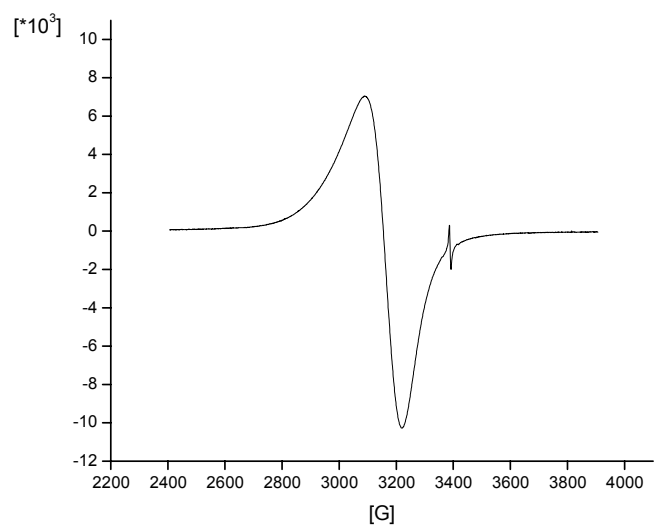
[Cu(GLYO)(phen)(H₂O)]·3H₂O (10)



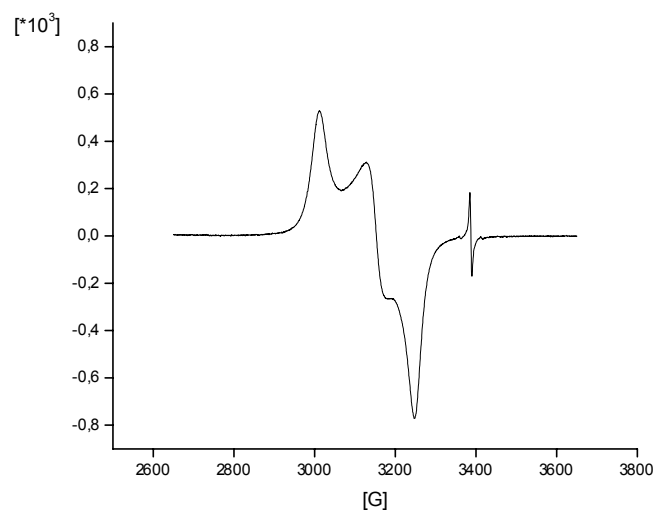
[Cu(HGLYO)(Br)(phen)(H₂O)]·H₂O (12)



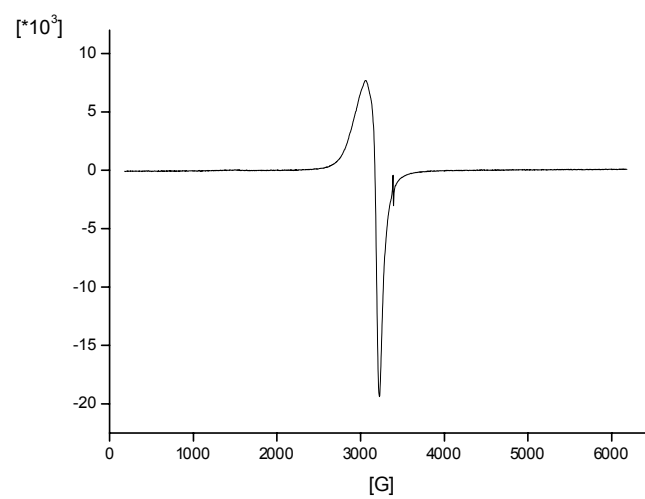
{[Cu(HGLYO)(NO₃)(phen)]·H₂O}₄ (13)



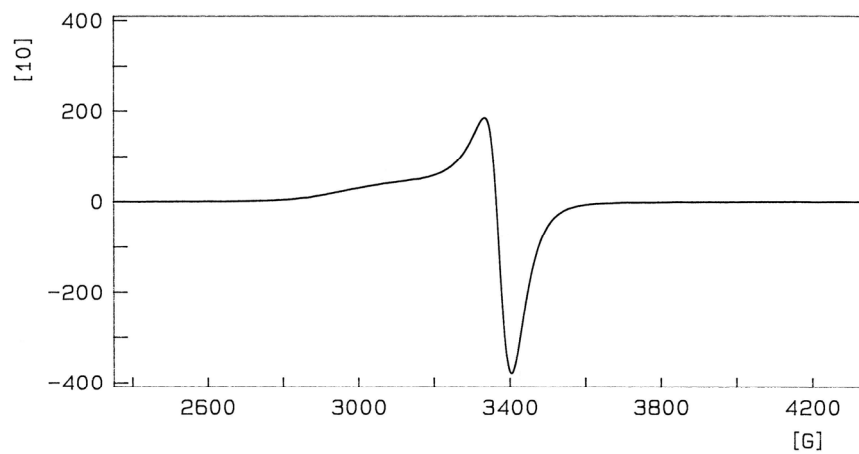
[Cu(HGLYO)(ClO₄)(phen)]_n (14)



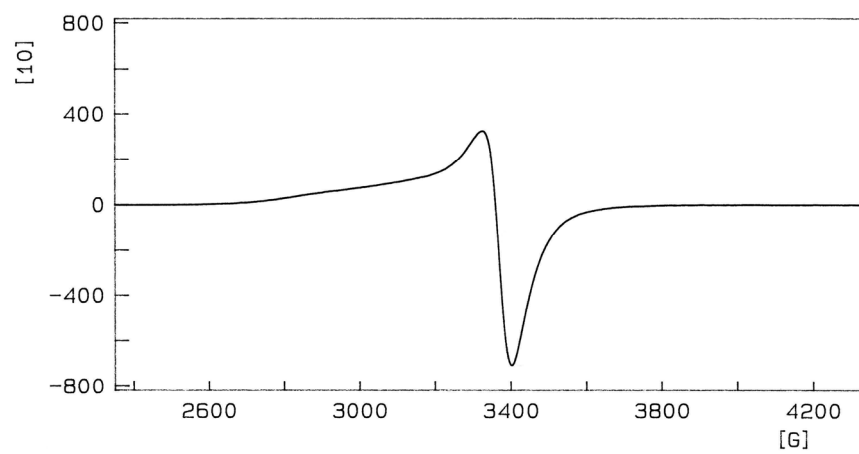
[Cu(HGLYO)(2,9-dmp)(H₂O)](NO₃)·2/3H₂O (16)

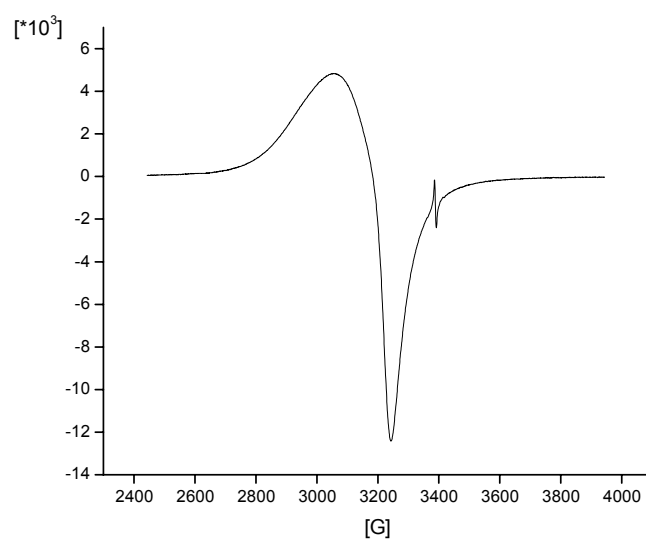
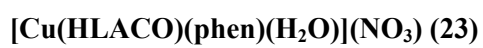
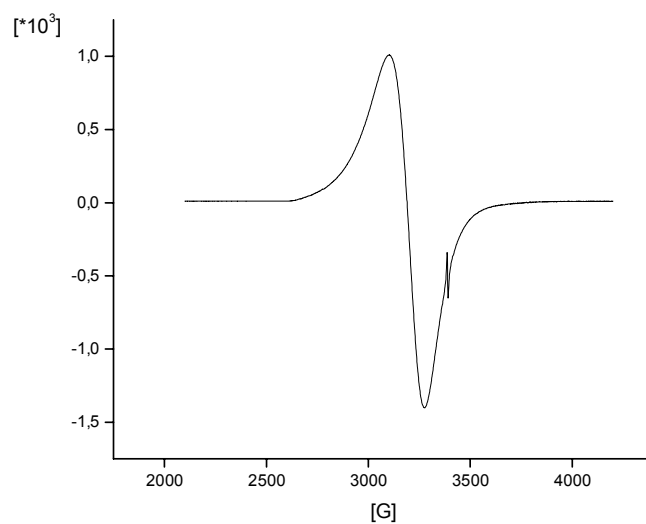


[Cu(HLACO)₂(bipy)]·2H₂O (18)

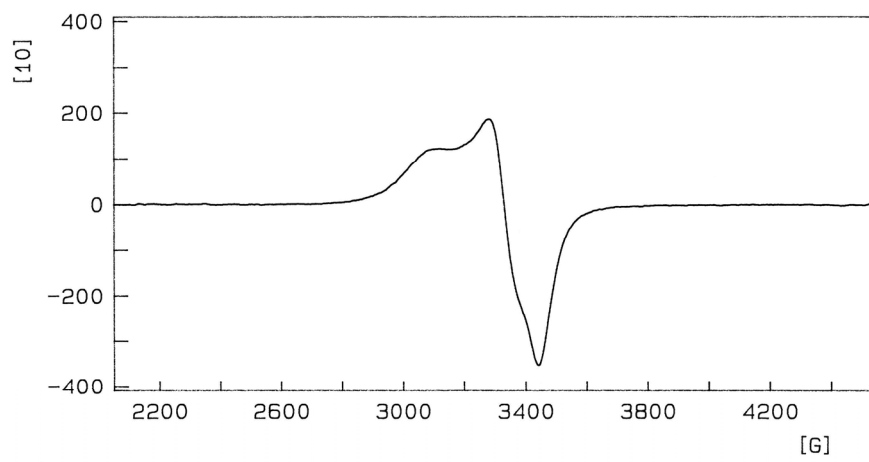


[Cu(HLACO)₂(phen)]·4H₂O (21)

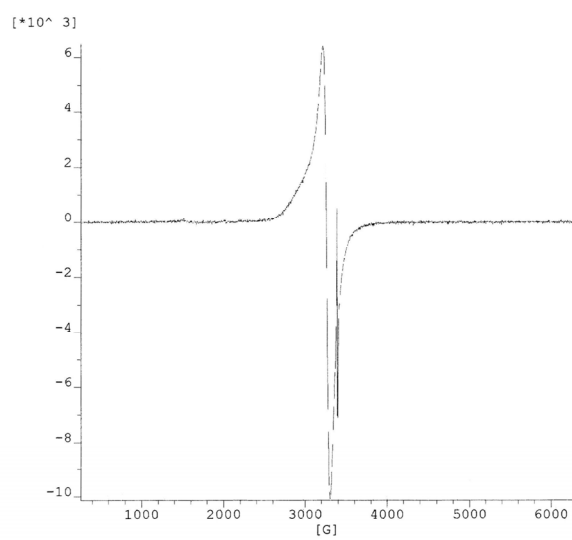




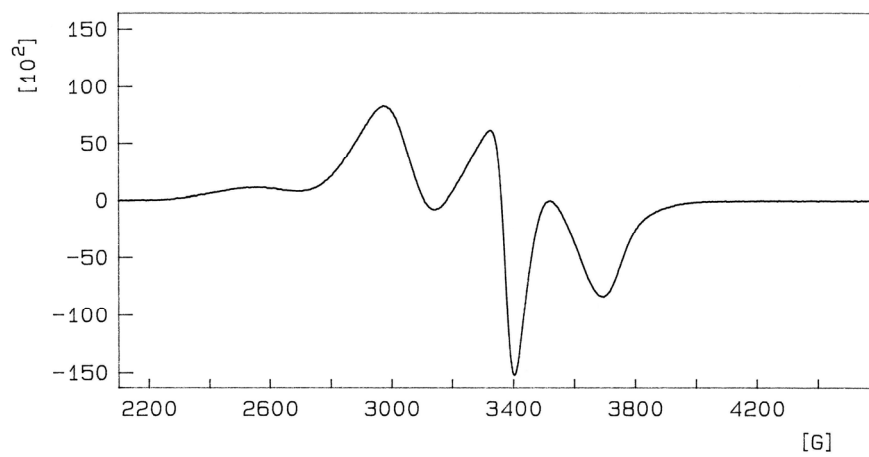
[Cu(HMANO)₂(bipy)]·4H₂O (26)



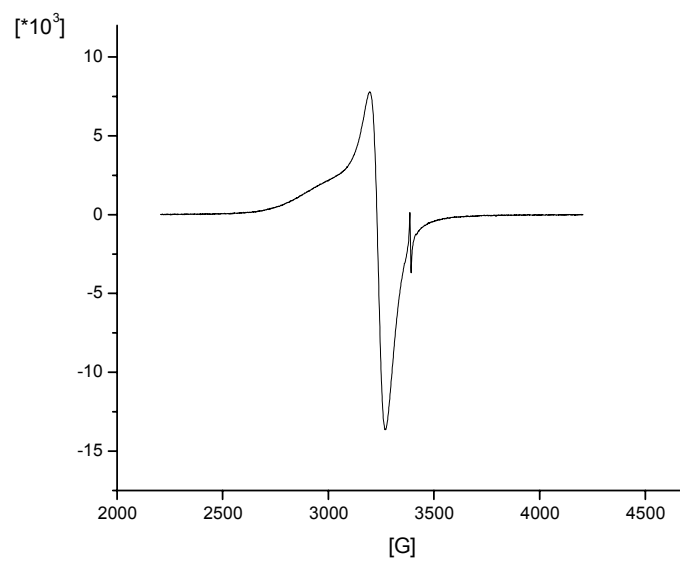
[Cu(MANO)(bipy)]·4H₂O (27b)



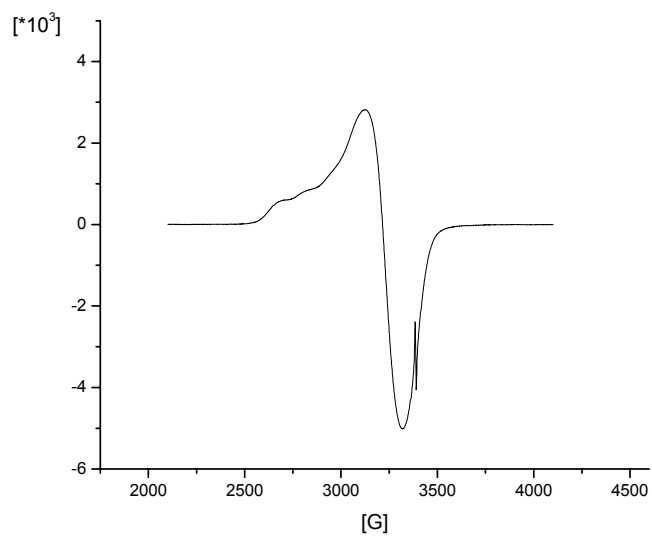
[Cu(HMANO)₂(phen)] (28)



[Cu(MANO)(phen)(H₂O)]·2H₂O (29)



[Cu(HMANO)(Br)(phen)]·3H₂O (30)



[Cu(HMANO)(phen)(H₂O)](NO₃) (31)

