

III. 6. Estructura cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La estructura cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ fue determinada por difracción de rayos-X de un cristal, de color azul intenso, obtenido por difusión de una solución de acetato de etilo a través de una solución del producto de fórmula empírica $\text{Ni}(\text{HL}^0)_2\text{Cl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en metanol.

Datos cristalográficos

Fórmula	$[\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClON}_6\text{Ni}][\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_6\text{Ni}]$ $\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	1239,28 g/mol
Tamaño	0,1 x 0,1 x 0,2 mm
Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Parámetros de celda	$a = 9,374(2) \text{ \AA}$ $b = 13,257(5) \text{ \AA}$ $c = 23,269(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 87,89(3)^\circ$ $\beta = 85,80(2)^\circ$ $\gamma = 87,81(3)^\circ$
Volumen de la celda	$2880(2) \text{ \AA}^3$
Moléculas por celda	$Z = 2$
Coefficiente de absorción lineal	$\mu = 0,898 \text{ mm}^{-1}$
Valor de R(F) (con $I > 2I$) (I)	$R(F) = 0,0593$ $R_w(F^2) = 0,1752$
F(000)	1274
Densidad	$1,429 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$
Reflexiones	16915
Reflexiones independientes	16750 [$R(\text{int}) = 0,0088$]

La resolución de la estructura cristalina de este compuesto ha puesto de manifiesto la existencia de una sal doble formada por dos cationes diferentes, ambos con el mismo centro metálico, pero diferentes coordinaciones como se muestra en la (Fig. 13 y Fig. 17). A estos cationes a lo largo del capítulo los llamaremos **cation (A)** y **cation (B)**:



Se estudiará a continuación cada cation por separado:

a). Cation (A):

El dibujo estructural del **cation (A)**, realizado mediante el programa para dibujar moléculas a partir de los datos cristalográficos, “éster”^[40], se presenta en la (Fig. 13). En este esquema a cada átomo le corresponde un código de acuerdo con la notación usada (Anexo II.2, Tabla 3) que se mantendrá a lo largo de todo el capítulo.

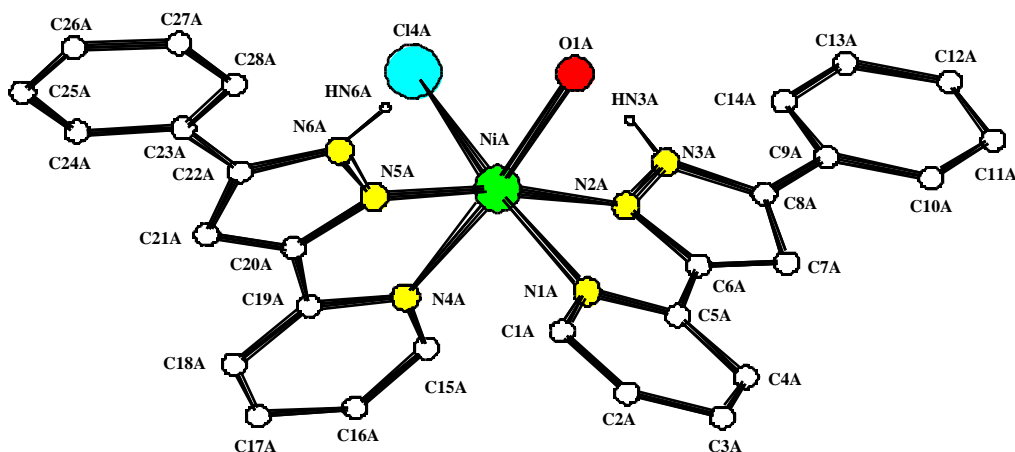


Fig. 13. Estructura del cation (A) $[\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$

El centro metálico está enlazado a dos moléculas de ligando (HL^0), un átomo de cloro y una molécula de agua, formando en su conjunto un compuesto hexacoordinado de níquel.

Ambas moléculas de ligando están coordinadas por un nitrógeno del grupo pirazol y por un nitrógeno del anillo piridina, actuando estos ligandos como quelatos.

Las distancias entre el átomo de Ni y los **nitrógenos enlazados** son aproximadamente de 2,000 Å, valor concordante con los valores hallados en la bibliografía para otros complejos de níquel con ligandos semejantes^[1,6,9,36,47-49].

Los valores de las distancias NiA-Cl4A y NiA-N1A de 2,3809(13) Å y 2,1320(3) Å son sensiblemente superiores a las encontradas para NiA-O1A, NiA-N2A, NiA-N4A y NiA-N5A todas

ellas próximas a los 2,000 Å. Por tanto, con estos valores se puede decir que se está en presencia de un octaedro con dos distancias sensiblemente más largas (*axiales*) que las otras cuatro (*ecuatoriales*).

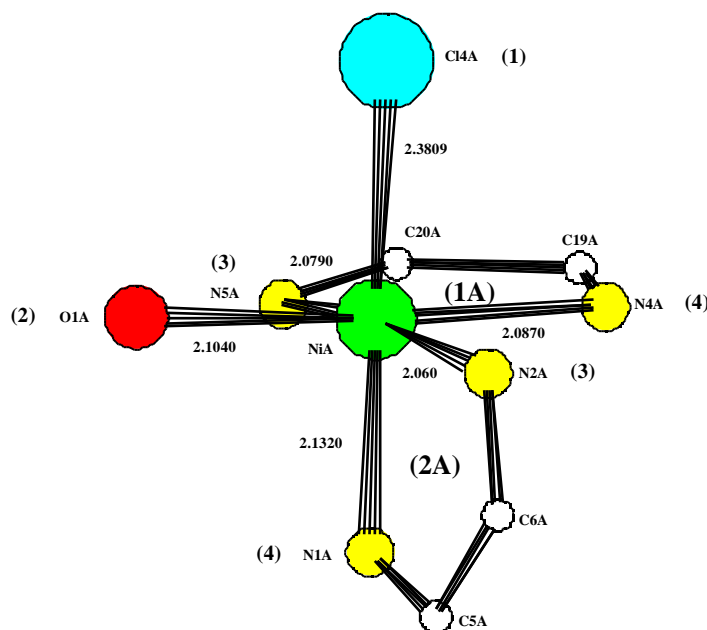


Fig. 14. Una visión simplificada de la esfera de coordinación del Ni(II) (A)

Al comparar estos valores con sus correspondientes radios covalentes y de Van der Waals, se observa que todos ellos son ligeramente superiores a la suma de radios covalentes (1,95 Å) pero muy inferiores a la suma de radios de Van der Waals (3,18 Å)^[43].

Por otra parte, la distancia (NiA-O1A = 2,1040(3) Å) tiene un valor comparable a los valores encontrados para otros complejos de níquel estudiados con una molécula de H₂O coordinada. Para estos casos, las distancias van entre 2,044 Å y 2,117 Å^[9,36,49].

Por el contrario, si el H₂O forma *punte* entre dos centros metálicos, las distancias varían entre 2,139 Å y 2,173 Å^[48], valores ligeramente superiores a los encontrados para Ni-O_{terminal}.

El valor de la distancia NiA-Cl4A es igual o sensiblemente inferior a los valores encontrados en la bibliografía tanto para un cloruro en posición *terminal* como para un cloruro en posición *punte* (Los valores encontrados para Ni-Cl_{terminal} son próximos a 2,426(4) Å, mientras que para un Ni-Cl_{punte} van entre 2,374(2) Å y 2,430(1) Å^[6,9,49] respectivamente).

Otro hecho a destacar, es que las distancias Ni-N(**pirazol**) son inferiores que las Ni-N(**piridina**). Esto se debe a la mayor interacción del níquel con los nitrógenos del pirazol que con los nitrógenos de la piridina^[1,9,36], debido al efecto de conjugación entre el grupo pirazol y el grupo fenilo no enlazado, que aumenta el efecto dador de este grupo y por tanto aumenta el efecto dador del nitrógeno pirazólico.

La fuerte interacción entre el metal y el grupo pirazol, se describe también en la bibliografía para el compuesto [Ni₂(L⁴)₂(CH₃OH)₄]Cl₂·2H₂O (L⁴ = 3,5-bis(2-piridil)pirazol)^[1], en el que los valores Ni-N(pirazol) valen 1,998(2) Å y Ni-N(piridina) 2,168(2) Å.

La disposición espacial de los ligandos, hace que los anillos quelatos se encuentren en dos planos imaginarios. Un plano contiene N1A, N2A, NiA, N5A y C14A y otro está constituido por los átomos N4A, N5A, NiA, N2A y O1A (Fig. 15), estando los anillos fenilos a un lado y otro fuera de la esfera de coordinación formando entre ellos un ángulo de $63,31^\circ$ (éste es el ángulo que forman los dos planos que contienen los fenilos (3) y (3')) (Fig. 15).

Los dos planos imaginarios, comentados anteriormente, constituidos por las moléculas de ligando y los otros átomos coordinantes son aproximadamente perpendiculares formando entre ellos un ángulo de $87,64^\circ$.

La disposición de los diferentes átomos al entorno del centro metálico da lugar a una geometría octaédrica distorsionada (Fig. 14, 15).

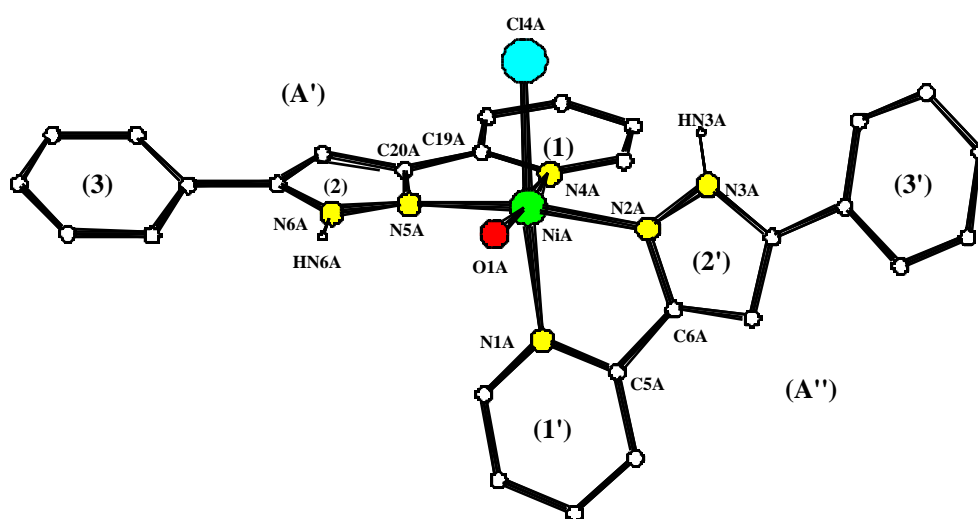


Fig. 15. Perspectiva del catión (A): $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$

La presencia de anillos quelatos de cinco miembros impone una distorsión significativa de la coordinación octaédrica, de manera que los tres ángulos formados por átomos situados en vértices opuestos presentan los siguientes valores $(\text{N}2\text{A}-\text{NiA}-\text{N}5\text{A}) = 170,14(11)^\circ$, $(\text{N}1\text{A}-\text{NiA}-\text{Cl}4\text{A}) = 173,84(8)^\circ$ y $(\text{N}4\text{A}-\text{NiA}-\text{O}1\text{A}) = 174,28(10)^\circ$, valores todos ellos inferiores a los de un octaedro, que son de 180° .

Mientras que los ángulos *axial-Ni-ecuatorial* oscilan entre $77,66^\circ$ y $96,52^\circ$, los ángulos *ecuatorial-Ni-ecuatorial* van entre $77,99^\circ$ y $98,46^\circ$, valores diferentes de 90° que es el ángulo que correspondería a un octaedro perfecto. Esta diferencia de valores podría ser debida a la heterogeneidad del tamaño de los átomos coordinantes (4 nitrógenos, un cloro y un oxígeno).

De acuerdo con la bibliografía consultada, se ha podido observar que en el caso de compuestos con geometría octaédrica distorsionada, los ángulos tienen valores muy próximos a los encontrados en este caso [6,9,36,48,49].

Un hecho a destacar cuando se estudia esta estructura, y se compara con otros complejos derivados del pirazol^[11] o del triazol $[\text{Ni}_2(\text{abpt})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (abpt = 4-amino-3,5-bis(piridin-2-yl)-1,2,4-triazol) (Fig. 16)^[9], es que en la mayoría de los casos, cuando hay presentes en la esfera de coordinación dos moléculas de agua, dos moléculas de metanol o incluso dos moléculas diferentes como en el caso estudiado un cloro y un agua, éstas se colocan en posición *trans*.

Por el contrario, en el caso de la estructura aquí descrita, los átomo de cloro y de oxígeno (H_2O) ocupan posiciones *cis* en el octaedro formando un ángulo Cl4A-NiA-O1A = $87,96(8)^\circ$, inferior a 90° .

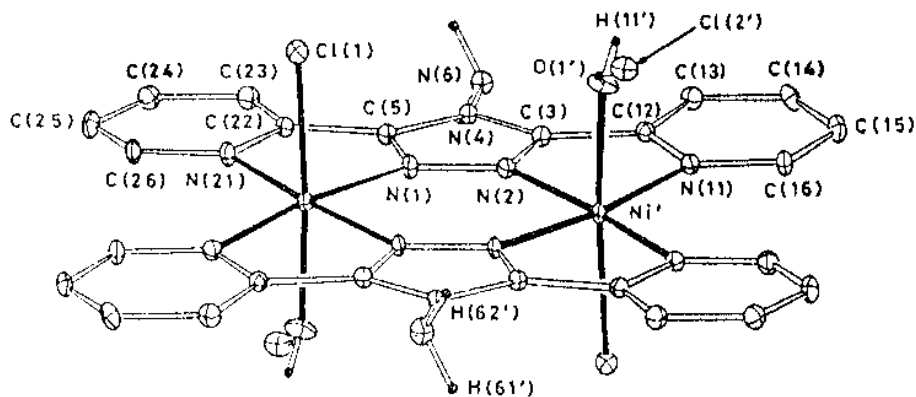


Fig. 16. Estructura de $[\text{Ni}_2(\text{abpt})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[9]

Se ha comparado también este compuesto con otros encontrados, tales como $[\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{dhpphy})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de μ -cloro-tetraaqua[1,4-dihidrazinofalazina bis(2'-piridina carboxaldimina)diniquel(II)]^[49] (**1**) y $[(\text{PAP})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[48] (PAP = 1,4-di(2'-piridil)aminoftalazina) (**2**).

En el complejo (**1**), la molécula está formada por el catión $[\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{dhpphy})]^{3+}$. El metal está unido a 3N del ligando (dhpphy), dos moléculas de agua en posición *trans* y un cloro *punte* entre los dos Ni formando una coordinación octaédrica, con distancias Ni-N que oscilan entre 1,999(5) Å y 2,089(6) Å, Ni-O entre 2,070(6) Å y 2,117(6) Å y Ni-Cl = 2,380 Å. En esta estructura la molécula de agua y el cloro están en posición *cis* con ángulos próximos a 90° , similar a la del compuesto estudiado en este caso. En este ejemplo, el efecto *cis* quizás está obligado por la existencia del cloro *punte* entre los dos centros metálicos.

Para el compuesto (**2**), el catión $[(\text{PAP})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ presenta una geometría pseudo-octaédrica, el átomo de Ni está coordinado a 4N del ligando, con valores Ni-N entre 2,014(14) Å y 2,119(13) Å y dos H_2O *punte* con distancias Ni-O entre 2,139(10) Å y 2,173(11) Å.

Debido a la buena resolución del cristal, ha sido posible encontrar la posición de los átomos de hidrógeno enlazados al N del pirazol HN3A y HN6A (Anexo AII.2, Tabla 3, 5) (Fig. 15). A partir de ellos se ha podido comprobar la no existencia de enlaces de hidrógeno

intramoleculares, es decir enlaces entre NH(pirazol) y los átomos cloro y oxígeno(H₂O) coordinados.

Los valores de las distancias y ángulos encontrados son:

Distancias (Å)	Ángulos (°)
HN3A - Cl4A = 3,186	N3A-HN3A-Cl4A = 115,01
HN6A - Cl4A = 4,300	N6A-HN6A-Cl4A = 68,80
HN3A - O1A = 3,747	N3A-HN3A-O1A = 75,39
HN6A - O1A = 3,176	N6A-HN6A-O1A = 106,36

Los valores de las distancias son mayores que la suma de radios de Van der Waals Cl...HN = 2,95 (Å), O...HN = 2,72 Å^[43]. Los ángulos están muy alejados de la linealidad (180°). Por otra parte, al comparar estas distancias con las dadas en la bibliografía^[6, 9, 49], se puede excluir claramente esta hipótesis de interacción ya que los valores máximos observados en estructuras donde existen interacciones de este tipo es de 2,26 Å para HN...Cl y 2,00 Å para HN...O respectivamente, valores claramente inferiores a los encontrados en este caso.

Por último se estudió la posible formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de cloro y el agua. Al no disponer de las coordenadas fraccionarias de los átomos de H del H₂O, lo que se calculó fue la distancia O1A...Cl4A obteniéndose un valor de 3,122 Å. Esta distancia es mayor que la suma de radios covalentes 1,72 Å, pero menor que la suma de radios de Van der Waals 3,27 Å. Comparando el valor encontrado (3,122 Å) con los dados en la bibliografía^[6, 9, 49] se observa que este valor se sitúa entre los valores (O...Cl) máximos y mínimos encontrados (3,234 Å^[9], 3,067 Å^[49]). Por tanto en este caso puede aventurarse la posible existencia de puentes de hidrógeno entre la molécula de H₂O y el átomo de cloro (*Fig. 21*).

b). Cation (B):

El dibujo estructural del **cation (B)** ha sido realizado con el programa “éster”^[40], y se presenta en la (*Fig. 17*), con el código asignado a cada átomo de acuerdo con la notación usada en (*Anexo II.2, Tabla 4*).

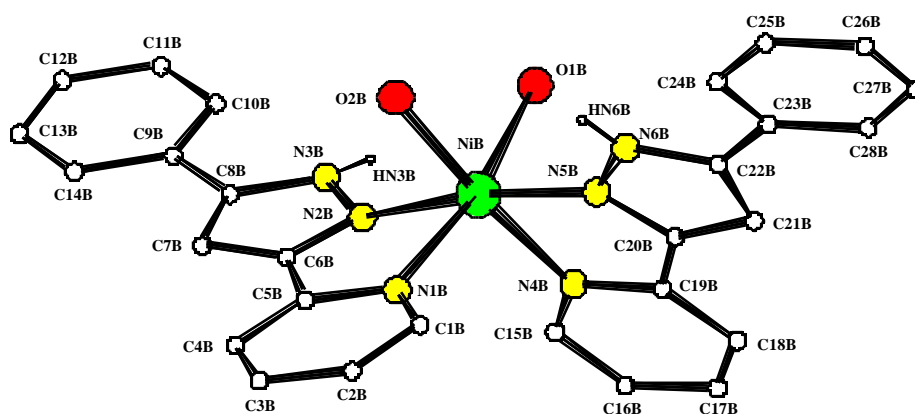


Fig. 17. Estructura del catión (B): $[Ni(C_{11}H_{11}N_3)(H_2O)_2]^{2+}$

En este catión, el Ni está unido a dos moléculas de ligando (HL⁰) y dos moléculas de H₂O, formando en su conjunto un compuesto hexacoordinado de níquel.

Igual que en (A), ambas moléculas de ligando, están enlazadas al Ni(II) por un nitrógeno del grupo pirazol y un nitrógeno del anillo piridina, actuando estos ligandos como quelatos.

Las distancias entre el átomo de Ni y los **nitrógenos enlazados** son aproximadamente de 2,000 Å, valor muy similar al de otros compuestos encontrados en la bibliografía [1, 6, 9, 36, 47-49].

Los valores de las distancias NiB-N1B y NiB-O1B son 2,114(3) Å y 2,141(3) Å respectivamente, valores sensiblemente superiores a la distancia NiB-O2B = 2,083(3) Å y al resto de distancias Ni-N que son aproximadamente de 2,000 Å (Fig. 18).

Igual que (A), tanto las distancias NiB-NB(piridina, pirazol) como las distancias NiB-OB(de H₂O) son ligeramente superiores a la suma de radios covalentes 1,95 Å y 1,93 Å, pero muy inferiores a las distancias de Van der Waals 3,18 Å y 3,15 Å respectivamente [49].

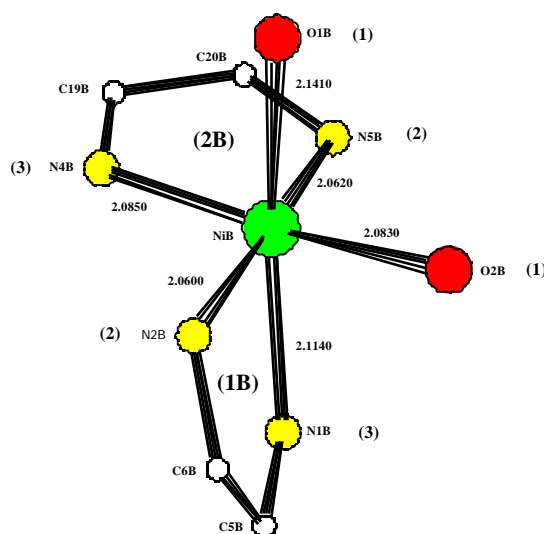


Fig. 18. Una visión simplificada de la esfera de coordinación del Ni(II) (B)

Además estos valores son concordantes con los encontrados en la bibliografía para compuestos semejantes. Los valores de las distancias Ni-O(de H₂O)_{terminal}^[9,36,49] valen 2,090 Å y los valores de las distancias Ni-O(de H₂O)_{puente}^[48] valen 2,150 Å.

También para esta molécula se observa la menor distancia Ni-N(**pirazol**) comparada con la distancia Ni-N(**piridina**). Este hecho se describe también en la bibliografía, tanto cuando el grupo pirazol se encuentra en posición *terminal*^[36] como formando *puente*^[1,9].

La distribución espacial de los ligandos, hace que los anillos quelatos formados por NiB, N1B, N2B, O1B, N5B y por NiB, N4B, N5B, O2B, N2B no se encuentren en el mismo plano (*Fig. 19*). Estos dos planos son casi perpendiculares formando entre ellos un ángulo de 86,61°.

Los anillos fenilos se encuentran a un lado y otro fuera de la esfera de coordinación.

La presencia de anillos quelatos de cinco miembros impone una distorsión importante de la coordinación octaédrica. Los tres ángulos formados por átomos situados en vértices opuestos valen O1B-NiB-N1B = 168,59(10)°, N2B-NiB-N5B = 171,90(12)° y O2B-NiB-N4B = 174,18(10)°. Estos valores son inferiores al valor teórico de un octaedro perfecto (180°).

Fig. 19. Perspectiva del catión (B): [Ni(C₁H₁₁N₃)(H₂O)₂]²⁺

Los valores de los ángulos *axial-Ni-ecuatorial* oscilan entre 77,86(11)° y 100,01(11)°, y los ángulos *ecuatorial-Ni-ecuatorial* varían entre 78,09(12)° y 97,20(11)°. La diferencia de valores es debida a la distribución no simétrica de los dos ligandos alrededor del metal, siendo los valores encontrados en este caso concordantes con los hallados en la bibliografía para otros compuestos con coordinación octaédrica distorsionada, y con ligandos similares^[9,36,48,49].

Otro efecto de distorsión es debido a la no planaridad de los anillos quelatos constituidos por los átomos NiB, N1B, C5B, C6B, N2B (**1B**) y NiB, N4B, C19B, C20B, N5B (**2B**) (*Fig. 18*).

Las dos moléculas de H₂O ocupan las posiciones *cis* del octaedro formando un ángulo O1B-NiB-O2B = 87,33(11)°.

También, se ha comparado la estructura (**B**) con otras encontradas, tales como $[\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{dhphpy})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [49] (**1**) y $[\text{Ni}_2(\text{ppd})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ppd = 3,6-bis-(1'-pirazolil)piridazina) [36] (**3**), complejos con ligandos parecidos al estudiado en este caso.

En el complejo (**1**) las moléculas de H_2O están en posición *trans* formando ángulos de $178,0(2)^\circ$ y $177,2(2)^\circ$. Los valores de las distancia Ni-N y Ni-O son $2,089(6) \text{ \AA}$ y $2,117(6) \text{ \AA}$, algo inferiores a los encontrados para (**B**) que son $2,114(3) \text{ \AA}$ y $2,141(3) \text{ \AA}$.

El compuesto (**3**), $[\text{Ni}_2(\text{ppd})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ presenta también una geometría pseudo-octaédrica. El Ni está coordinado a 4 nitrógenos del ligando (ppd) y dos moléculas de agua en posición *trans*, formando un ángulo de $178,8(1)^\circ$. Las distancias Ni-N varían desde $2,035(12) \text{ \AA}$ hasta $2,130(2) \text{ \AA}$, valores comparables al del compuesto estudiado, mientras que la distancia Ni-O vale $2,048(2) \text{ \AA}$, valor inferior al encontrado para el enlace Ni-O en (**B**) $2,114(3) \text{ \AA}$.

Debido a la buena resolución del cristal, ha sido posible encontrar la posición de los átomos de hidrógeno enlazados al N del pirazol HN3B, HN6B (Anexo AII.2, Tabla 4, 5) (Fig. 19). A partir de ellos se ha podido comprobar la no existencia de enlaces de hidrógeno intramolecular, es decir enlaces entre HN(pirazol) y los (O) de las moléculas de agua. Los valores de las distancias y ángulos encontrados son:

Distancias (Å)	Ángulos (°):
HN6B-O1B = 4,135	N6B-HN6B-O1B = 66,85
HN6B-O2B = 3,196	N6B-HN6B-O2B = 104,80
HN3B-O1B = 3,098	N3B-HN3B-O1B = 101,90
HN3B-O2B = 4,097	N3B-HN3B-O2B = 57,57

Los valores de estas distancias son mayores que la suma de radios de Van der Waals O...HN = $2,72 \text{ \AA}$ [43]. Por otra parte, al comparar estas distancias con las dadas en la bibliografía [6, 49], se puede excluir directamente la hipótesis de interacción ya que los valores máximos observados en estructuras donde existen interacciones de este tipo oscilan entre $1,86(6)$ y $2,00(6) \text{ \AA}$ [6].

Por último se estudió la posible formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre las dos H_2O enlazadas directamente al metal. Al no disponer de las coordenadas de los átomos de hidrógeno de las moléculas de H_2O , se ha calculado la distancia entre los átomos O1B y O2B (Fig. 21), obteniéndose un valor de $2,917 \text{ \AA}$. Esta distancia es mayor a la suma de radios covalentes $1,46 \text{ \AA}$ y ligeramente inferior a la suma de radios de Van der Waals $3,04 \text{ \AA}$ [43].

Es difícil en este caso aventurar si hay formación o no de puentes de hidrógeno entre las dos moléculas de H_2O , ya que el valor encontrado ($2,917 \text{ \AA}$) aun siendo menor al radio de Van der Waals es algo mayor al valor máximo encontrado en la bibliografía ($2,824 \text{ \AA}$) [9, 49].

La estructura de estos dos cationes (A y B) se puede comparar con otras estructuras que contienen un ligando parecido y metales de transición, tal como la estructura cristalina del complejo $Mn(dppn)_2(NO_3)_2$ (dppn=3,6-di-2-piridilpiridazina) (Fig. 20) [50], en la cual se observa que el ligando (dppn) actúa como bidentado, las dos piridinas que no están enlazadas se sitúan a un lado y otro de la esfera de coordinación del metal y los dos grupos (NO_3) están en *cis*.

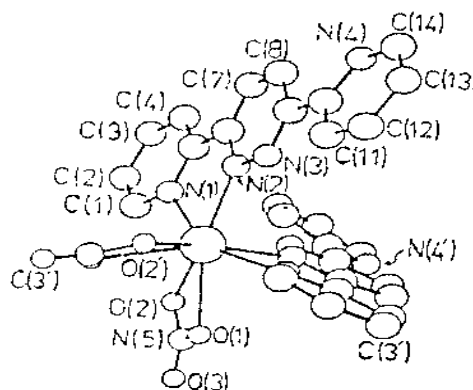


Fig. 20. Estructura de $[Mn(dppn)_2(NO_3)_2]$ [50]

c). Estudio estructural de la molécula $[AB]Cl_3 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$:

Además de los dos cationes ya comentados en la estructura, hay tres iones cloruro, una molécula de metanol y una molécula de H_2O no enlazados al metal.

Dos cloruros (C11) y (C12) están más cerca del NiB a distancias NiB-C11 = 7,601 Å y NiB-C12 = 4,350 Å, estando estos átomos muy lejos del NiA (14,965 Å y 9,257 Å) respectivamente. El otro cloruro (C13) está cerca del NiA (NiA-C13 = 4,683 Å), y muy alejado del NiB (NiB-C13 = 9,485 Å).

La molécula de H_2O (O1) está a 4,445 Å de NiA y 10,046 Å de NiB, y la de metanol está a 4,445 Å de NiA y 11,546 Å de NiB.

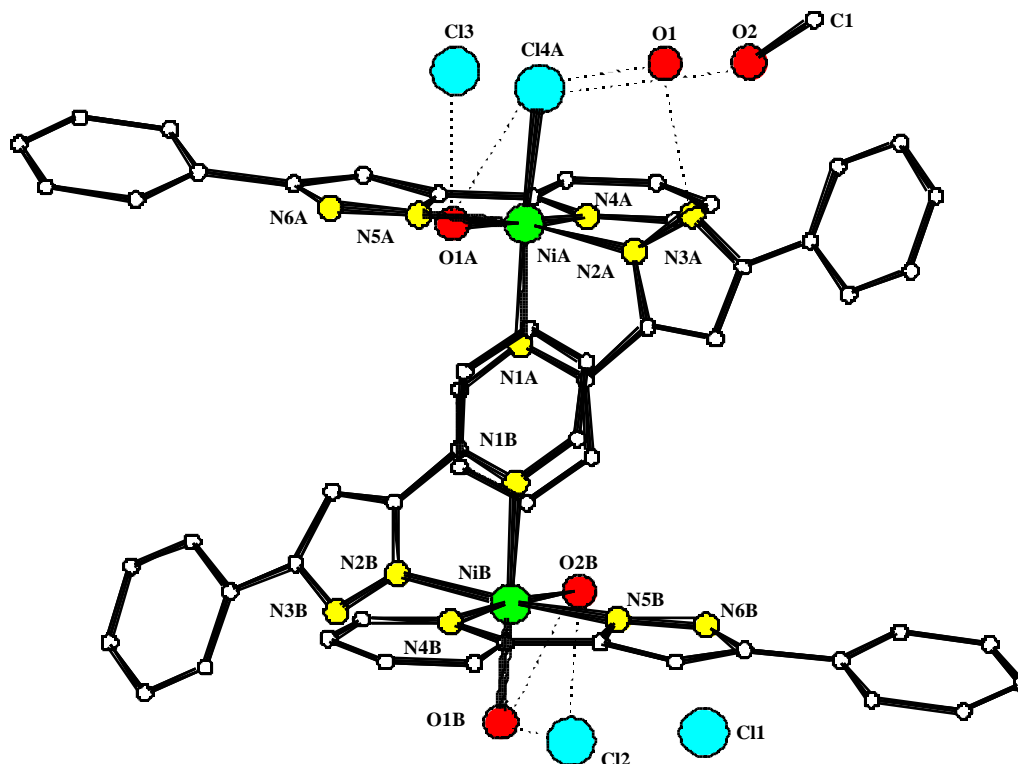


Fig. 21. Perspectiva de la unidad $[AB]Cl_3 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$

También se han determinado las distancias entre átomos de diferente electronegatividad para averiguar las posibles interacciones inter o intramoleculares. En estas interacciones intervienen los átomos de hidrógeno. Al no disponer de sus coordenadas atómicas, se determinan las distancias O...Átomo aceptor.

Las distancias experimentales son superiores a la suma de radios covalentes e inferiores a la suma de radios de Van der Waals [43], hecho que indica que hay interacción en todos los casos. Los valores encontrados son concordantes con los hallados en la bibliografía para compuestos semejantes [6,9,49].

Las distancias encontradas se resumen en la tabla siguiente:

	distancia experimental (Å)	distancia covalente (Å)	distancia de Van der Waals (Å)
O1...Cl4A	3,1676		
O2...Cl4A	3,2719		
O1A...Cl4A	3,1220	1,72	3,27
O1B...Cl2	3,2487		
O2B...Cl2	3,1394		
O1A...Cl3	3,2730		
O1...N3A	2,8180	1,48	3,07
O1B...O2B	2,9170	1,46	3,04

Por otra parte, todos estos valores, ponen de manifiesto que la unidad $[AB]Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$, está constituida por dos **cationes (A) y (B)** independientes uno del otro. Existiendo interacciones por puente de hidrógeno entre los átomos de cloro y las moléculas de agua vecinas (Fig. 21).

La distancia entre los metales **NiA-NiB** es de **8,364 Å** y entre las dos piridinas es del orden de 4,50 Å haciendo entre ellas un ángulo de 10,68°. Los grupos fenilos que existen a un lado y otro de los dos centros (O1B-NiB-NiA-Cl4A), tampoco son paralelos y forman entre ellos un ángulo de 63,55° en una molécula y 64,45° en la otra.

Las distancias intermoleculares entre átomos del **cation (A)** y átomos del **cation (B)** en Å son:

$$O1B-Cl4A = 11,971$$

$$O1B-O1A = 9,238$$

$$O2B-O1A = 6,915$$

$$O2B-Cl4A = 9,360$$

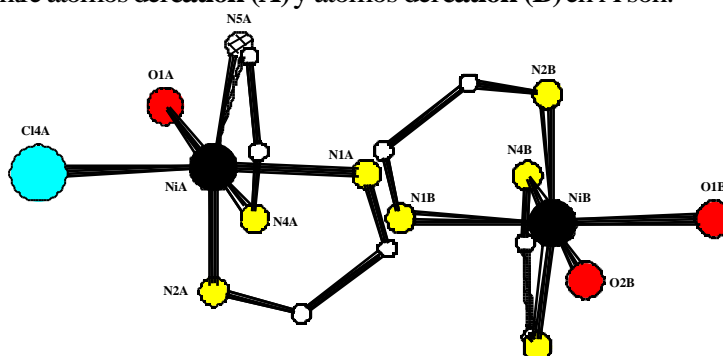


Fig. 22. Una visión simplificada de la unidad $[AB]^{2+}$

De acuerdo con estos resultados, se observa que los valores de las distancias son demasiado grandes para poder considerar que entre estos átomos haya formación de puentes de hidrógeno.

⊗ **Celda elemental:** La celda elemental de este compuesto está formada por dos moléculas [A][B]Cl₃.CH₃OH. H₂O. Una molécula se genera a partir de la otra a través del centro de inversión.

Se estudiaron también las interacciones entre moléculas en diferentes direcciones. Observándose además de las interacciones intramoleculares estudiadas anteriormente, interacciones intermoleculares mediante puentes de hidrógeno y a través de los aniones cloruro.

Por traslación a lo largo del eje x: $x' = x \pm 1$, $y' = y$, $z' = z$; $x' = 1-x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$; $x' = 2-x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$; $x' = -x$, $y' = 1-y$, $z' = 1-z$, se originan cadenas dirigidas según dicho eje. Se observa la existencia de dos tipos de cadenas, una formada por los cationes (A) y otra por los cationes (B) que están en proporción 1:1.

En esta dirección debe destacarse:

La ausencia de cualquier tipo de enlace entre las moléculas de la misma cadena mediante puentes de hidrógeno o a través de los aniones cloruro.

Cada molécula de la cadena (A) interacciona con una molécula de la cadena (B) mediante puentes de hidrógeno y a través de los aniones cloruro formando una unidad dimérica como muestra la (Fig. 23).

Las distancias y ángulos más relevantes se muestran en la tabla siguiente:

Dador-H (Å)		Dador...Aceptor (Å)		H...Aceptor (Å)		Dador-H...Aceptor(°)	
N6B-H6B	0,893	N6B...Cl3	3,092	H6B...Cl3	2,239	N6B-H6B...Cl3	159,61
N6A-H6A	0,947	N6A...Cl2	3,231	H6A...Cl2	2,318	N6A-H6A...Cl2	161,76
***	***	O2B...Cl3	3,014	***	***	***	***
***	***	O1A...Cl2	3,088	***	***	***	***
***	***	O1...Cl1	3,188	***	***	***	***

Las distancias H...Cl y las distancias O...Cl son inferiores a la suma de radios de Van der Waals (H...Cl = 2,95 Å, O...Cl = 3,27 Å), hecho que indica la formación de interacciones entre estos dos cationes a través de los aniones Cl y mediante puentes de hidrógeno.

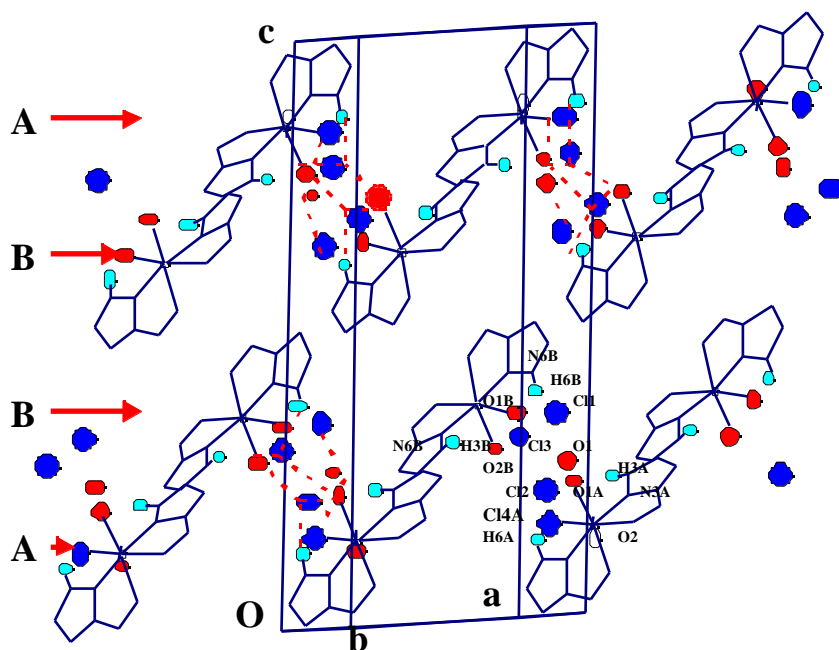


Fig. 23. Traslación de la celda según la dirección *a*

Por traslación a lo largo de los ejes *y* y *z*, se generan cadenas formadas por cationes separadas por aniones cloruro, moléculas de agua y moléculas de metanol.

En estas estructuras se destaca la ausencia de cualquier tipo de enlace entre las cadenas (A) y (B), y entre cationes de la misma cadena como muestran las figuras siguientes:

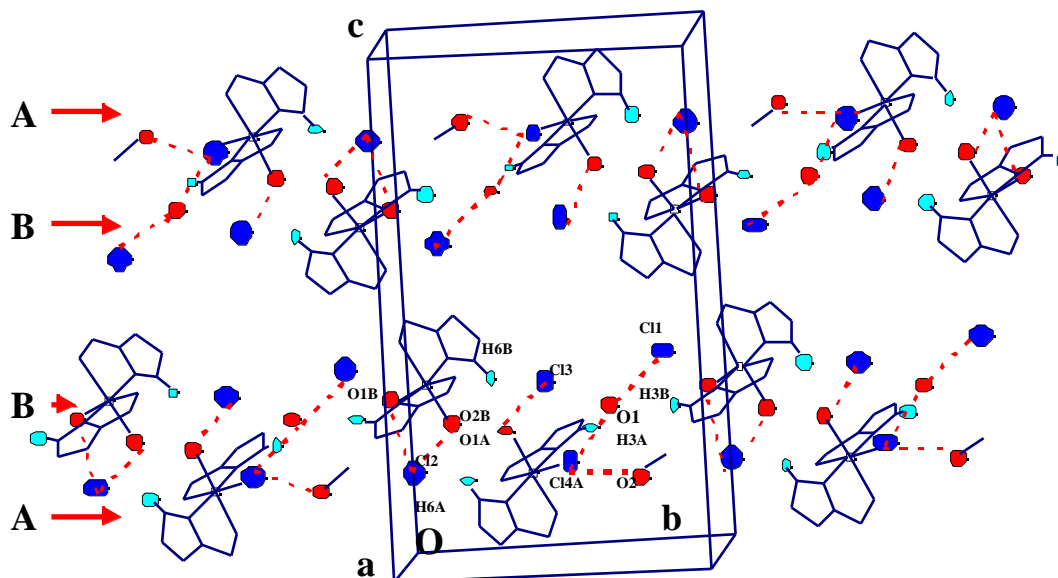


Fig. 24. Traslación de la celda según la dirección *b*

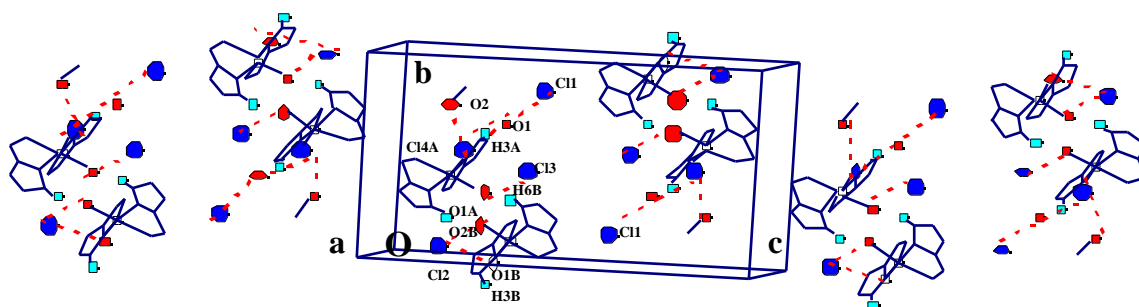


Fig. 25. Traslación de la celda según la dirección *c*

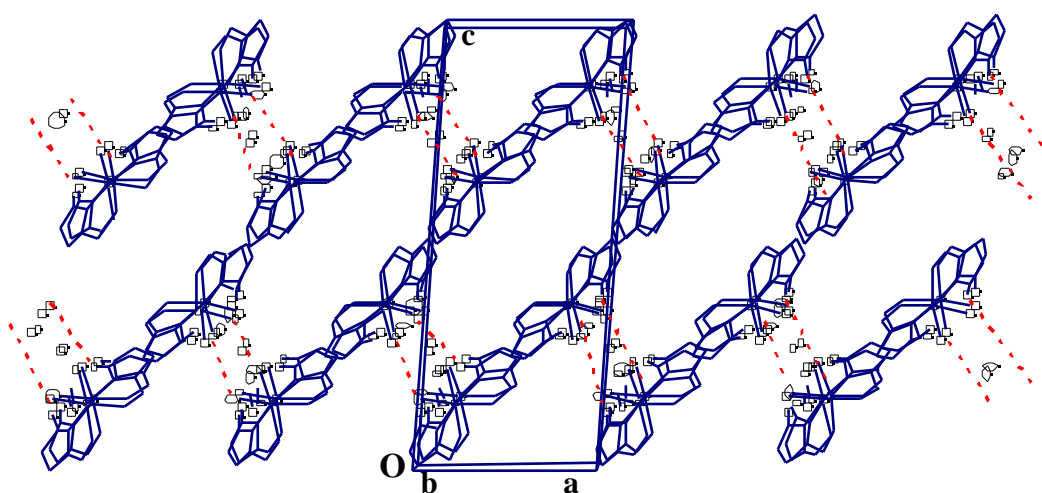


Fig. 26. Visión de la celda elemental del complejo $[AB]Cl_3 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$

Tabla 16. Ángulos de enlace (°) de los **cationes (A) y (B)**.

catión (A)		catión (B)	
N2A-NiA-N5A	170,14(11)	N2B-NiB-N5B	171,90(12)
N2A-NiA-N4A	98,46(12)	N2B-NiB-O2B	88,05(12)
N5A-NiA-N4A	77,99(11)	N5B-NiB-O2B	97,20(11)
N2A-NiA-O1A	86,60(11)	N2B-NiB-N4B	97,01(12)
N5A-NiA-O1A	97,43(11)	N5B-NiB-N4B	78,09(11)
N4A-NiA-O1A	174,28(10)	O2B-NiB-N4B	174,18(10)
N2A-NiA-N1A	77,66(11)	N2B-NiB-N1B	77,86(11)
N5A-NiA-N1A	93,32(11)	N5B-NiB-N1B	96,51(11)
N4A-NiA-N1A	94,03(12)	O2B-NiB-N1B	83,83(11)
O1A-NiA-N1A	89,64(11)	N4B-NiB-N1B	100,01(11)
N2A-NiA-Cl4	96,52(9)	N2B-NiB-O1B	94,68(11)

N5A-NiA-C14	92,62(9)	N5B-NiB-O1B	91,74(11)
N4A-NiA-C14	88,81(9)	O2B-NiB-O1B	87,33(11)
O1A-NiA-C14	87,96(8)	N4B-NiB-O1B	89,39(11)
N1A-NiA-C14	173,84(8)	N1B-NiB-O1B	168,59(10)
C5A-N1A-C1A	118,2(3)	C1B-N1B-NiB	126,9(2)
C5A-N1A-NiA	115,0(2)	C5B-N1B-NiB	113,8(2)
C1A-N1A-NiA	126,8(2)	C6B-N2B-NiB	114,2(2)
C6A-N2A-NiA	115,6(2)	N3B-N2B-NiB	135,4(2)
N3A-N2A-NiA	137,3(2)	C19B-N4B-NiB	115,3(2)
C15A-N4A-NiA	126,9(3)	C15B-N4B-NiB	126,5(2)
C19-N4A-NiA	114,8(2)	C20B-N5B-NiB	115,4(2)
C20A-N5A-NiA	114,4(2)	N6B-N5B-NiB	138,4(2)
N6A-N5A-NiA	138,2(2)	N1B-C5B-C6B	114,1(3)
N1A-C5A-C6A	114,2(3)	N2B-C6B-C5B	116,8(3)
N2A-C6A-C5A	117,5(3)	N4B-C19B-C20B	114,3(3)
N4A-C19A-C20A	114,0(3)	N5B-C20B-C19B	116,3(3)
N5A-C20A-C19A	117,0(3)		

Tabla 17. Distancias de enlace (Å) de los **cationes (A) y (B)**.

catión (A)		catión (B)	
NiA - N2A	2,060(3)	NiB - N2B	2,060(3)
NiA - N5A	2,079(3)	NiB - N5B	2,062(3)
NiA - N4A	2,087(3)	NiB - O2B	2,083(3)
NiA - O1A	2,104(3)	NiB - N4B	2,085(3)
NiA - N1A	2,132(3)	NiB - N1B	2,114(3)
NiA - C14	2,381(13)	NiB - O1B	2,141(3)
N1A - C5A	1,340(4)	N1B - C1B	1,342(4)
N1A - C1A	1,346(5)	N1B - C5B	1,347(4)
N2A - C6A	1,340(4)	N2B - C6B	1,335(4)
N2A - N3A	1,344(4)	N2B - N3B	1,356(4)
N3A - C8A	1,357(4)	N3B - C8B	1,353(4)
N4A - C15A	1,345(5)	N4B - C19B	1,351(4)
N4A - C19A	1,356(4)	N4B - C15B	1,348(4)
N5A - C20A	1,328(4)	N5B - C20B	1,339(4)
N5A - N6A	1,350(4)	N5B - N6B	1,348(4)
N6A - C22A	1,350(4)	N6B - C22B	1,350(4)
C1A - C2A	1,374(5)	C1B - C2B	1,386(6)
C2A - C3A	1,383(6)	C2B - C3B	1,380(6)

C3A - C4A	1,379(6)	C3B - C4B	1,376(5)
C4A - C5A	1,392(5)	C4B - C5B	1,390(5)
C5A - C6A	1,460(5)	C5B - C6B	1,470(5)
C6A - C7A	1,393(4)	C6B - C7B	1,394(4)
C7A - C8A	1,392(3)	C7B - C8B	1,388(5)
C8A - C9A	1,466(5)	C8B - C9B	1,471(4)
C9A - C10A	1,394(5)	C9B - C10B	1,387(5)
C9A - C14A	1,383(5)	C9B - C14B	1,389(5)
C10A - C11A	1,388(5)	C10B - C11B	1,386(5)
C11A - C12A	1,371(7)	C11B - C12B	1,382(6)
C12A - C13A	1,378(6)	C12B - C13B	1,368(7)
C13A - C14A	1,391(5)	C13B - C14B	1,384(5)
C15A - C16A	1,375(6)	C15B - C16B	1,385(6)
C16A - C17A	1,385(7)	C16B - C17B	1,378(7)
C17A - C18A	1,373(6)	C17B - C18B	1,377(6)
C18A - C19A	1,387(5)	C18B - C19B	1,391(5)
C19A - C20A	1,466(5)	C19B - C20B	1,463(4)
C20A - C21A	1,399(4)	C20B - C21B	1,392(4)
C21A - C22A	1,385(5)	C21B - C22B	1,390(5)
C22A - C23A	1,471(5)	C22B - C23B	1,473(4)
C23A - C24A	1,398(5)	C23B - C28B	1,389(5)
C23A - C28A	1,392(5)	C23B - C24B	1,394(5)
C24A - C25A	1,389(6)	C24B - C25B	1,390(5)
C25A - C26A	1,373(7)	C25B - C26B	1,376(6)
C26A - C27A	1,367(7)	C26B - C27B	1,368(7)
C27A - C28A	1,393(5)	C27B - C28B	1,400(5)
O2 - C1	1,478(9)		

III. 7. Estructura cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$

La estructura cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ fue determinada por difracción de Rayos-X de un cristal, de color azul intenso, obtenido por evaporación del producto de fórmula empírica $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en metanol.

Datos cristalográficos:

Fórmula	$[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ *
Peso molecular	725,124 g/mol
Tamaño	0,2 x 0,1 x 0,2 mm
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1 / n$
Parámetros de la celda	$a = 12,199 \text{ \AA}$ $b = 17,152 \text{ \AA}$ $c = 19,878 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,00^\circ$ $\beta = 91,32^\circ$ $\gamma = 90,00^\circ$
Volumen de la celda	$4158,11 \text{ \AA}^3$
Moléculas por celda	$Z = 4$
Coefficiente de absorción lineal	$\mu = 4,620 \text{ mm}^{-1}$
Valor de R(F) (con $I > 2I(I)$)	$R(F) = 0,0628$ $R_w(F^2) = 0,1980$
F(000)	1748
Densidad	$1,407 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	293 K
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$

*: Esta molécula está en fase de afinamiento.

El dibujo estructural de la molécula $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ ha sido realizado con el programa “éster” [40], y se presenta en la (Fig. 27), con el código asignado a cada átomo de acuerdo con la notación usada en (Anexo II.3, Tabla 6).

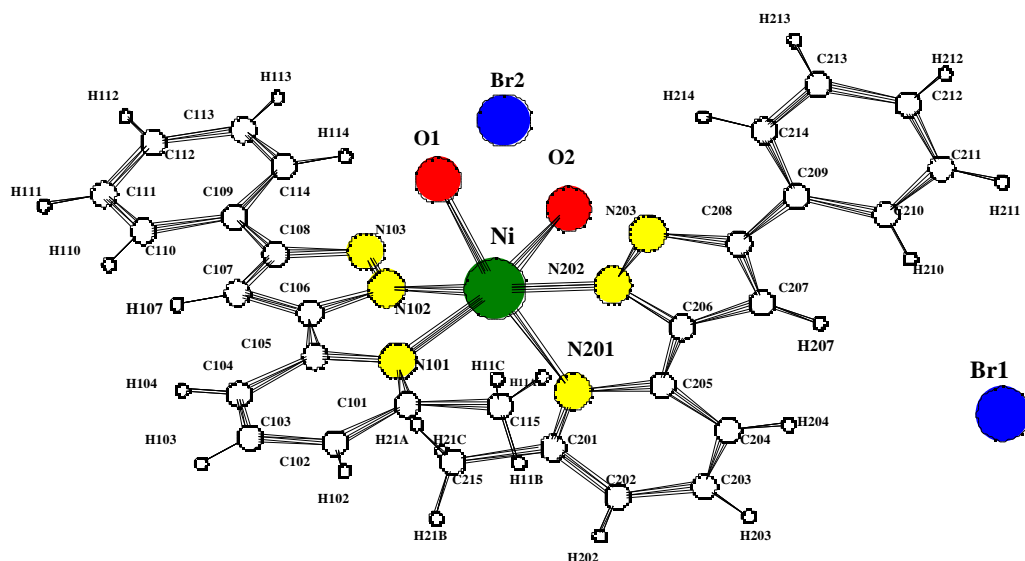


Fig. 27. Estructura cristalina de $[Ni(HL^1)_2(H_2O)_2]Br_2$

En esta molécula, el Ni está unido a dos moléculas de ligando HL^1 y dos moléculas de H_2O , formando en su conjunto un compuesto hexacoordinado de níquel igual que el catión (**B**) de la estructura de Ni(II) descrita anteriormente (Ver Fig. 17, pag. 128).

Igual que en el catión (**B**), ambas moléculas de ligando, están enlazadas al Ni(II) por un nitrógeno del grupo pirazol y un nitrógeno del anillo piridina, actuando estos ligandos como quelatos.

Las distancias entre el átomo de Ni y los **nitrógenos enlazados** son aproximadamente de 2,000 Å, valor muy similar al de otros compuestos encontrados en la bibliografía [1, 6, 9, 36, 47-49].

Los valores de las distancias Ni-N101 y Ni-N201 son 2,156 Å y 2,162 Å respectivamente, valores sensiblemente superiores al resto de distancias Ni-N que son aproximadamente de 2,000 Å (Fig. 28). Las distancias Ni-O1 y Ni-O2 valen 2,114 y 2,098 Å respectivamente.

Igual que el catión (**B**), tanto las distancias Ni-N(piridina, pirazol) como las distancias Ni-O(de H_2O) son ligeramente superiores a la suma de radios covalentes 1,95 Å y 1,93 Å, pero muy inferiores a las distancias de Van der Waals 3,18 Å y 3,15 Å respectivamente [49].

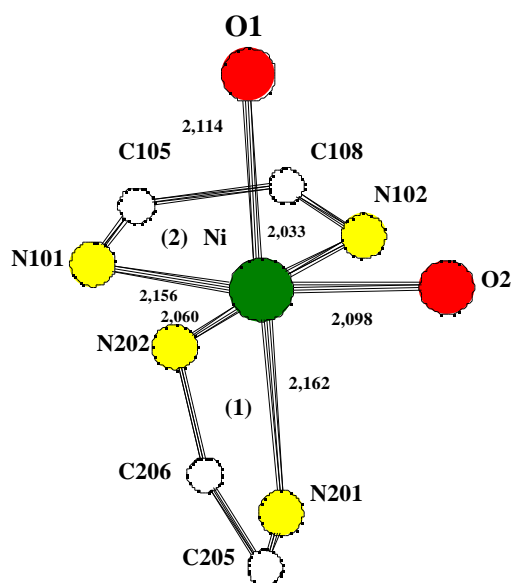


Fig. 28. Una visión simplificada de la esfera de coordinación del Ni(II)

También para esta molécula se observa la menor distancia **Ni-N(pirazol)** comparada con la distancia **Ni-N(piridina)**. Este hecho se describe también en la bibliografía, tanto cuando el grupo pirazol se encuentra en posición *terminal* [36] como formando *punte* [1,9]

La distribución espacial de los ligandos, hace que los planos formados por Ni, N201, N202, O1, N102 y por Ni, N101, N102, O2, N202 (Fig. 29) sean casi perpendiculares entre sí formando entre ellos un ángulo de 91,46°.

Los fenilos se encuentran a un lado y otro fuera de la esfera de coordinación, formando entre ellos un ángulo de 92,56°.

La presencia de anillos quelatos de cinco miembros impone una distorsión importante de la coordinación octaédrica. Los tres ángulos formados por átomos situados en vértices opuestos valen $O1-Ni-N201 = 171,90^\circ$, $N202-Ni-N102 = 175,22^\circ$ y $O2-Ni-N101 = 168,48^\circ$. Estos valores son inferiores al valor teórico de un octaedro perfecto (180°).

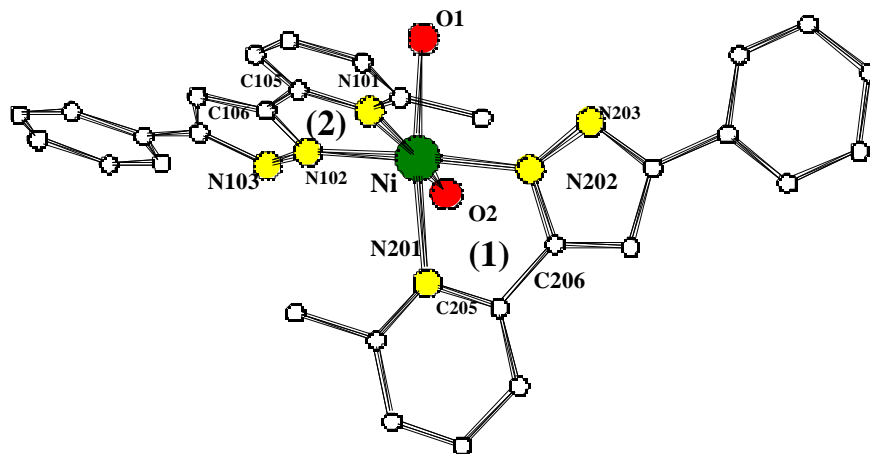


Fig. 29. Perspectiva del catión $[Ni(C_{15}H_{13}N_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$

Los valores de los ángulos *axial-Ni-ecuatorial* oscilan entre $78,14^\circ$ y $100,94^\circ$, y los ángulos *ecuatorial-Ni-ecuatorial* varían entre $77,55^\circ$ y $107,22^\circ$. La diferencia de valores es debida a la distribución no simétrica de los dos ligandos alrededor del metal, siendo los valores encontrados en este caso concordantes con los hallados en la bibliografía para otros compuestos con coordinación octaédrica distorsionada y con ligandos similares^[9, 36, 48, 49].

Otro efecto de distorsión es debido a la no planaridad de los anillos quelatos constituidos por los átomos Ni, N201, C205, C206, N202 (1) y Ni, N101, C105, C106, N102 (2) (Fig. 28, 29).

Las dos moléculas de H_2O ocupan las posiciones *cis* del octaedro formando un ángulo $O1-Ni-O2 = 86,95^\circ$.

Se estudió la posible formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre las dos H_2O y entre los átomos de hidrógeno enlazados a N103, N203 del pirazol. Al no disponer de las coordenadas de los átomos de hidrógeno, se ha calculado la distancia entre los átomos O1 y O2 obteniéndose un valor de $2,898 \text{ \AA}$. Esta distancia es mayor a la suma de radios covalentes $1,46 \text{ \AA}$ y ligeramente inferior a la suma de radios de Van der Waals $3,04 \text{ \AA}$ ^[43].

Es difícil en este caso aventurar si hay formación o no de puentes de hidrógeno entre las dos moléculas de H_2O , ya que el valor encontrado es algo mayor al máximo encontrado en la bibliografía ($2,824 \text{ \AA}$)^[9, 49] para estructuras donde se postula la existencia de estas interacciones.

También, se ha podido comprobar la no existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre N(pirazol) y los (O) de H₂O. Los valores encontrados son:

N103...O1	N103...O2	N203...O1	N203...O2
3,615	3,271	3,431	3,558

Los valores de estas distancias son mayores que la suma de radios de Van der Waals O...N = 3,07 Å [43]. Por otra parte, al comparar estas distancias con las dadas en la bibliografía [6, 49], se puede excluir directamente la hipótesis de interacción, ya que los valores máximos observados en estructuras donde existen interacciones de este tipo oscilan entre 1,86(6) y 2,00(6) Å para (N-H...O) y entre 2,73(5) y 2,80(5) Å para (N...O) [6].

Además del cation [Ni(HL¹)₂(H₂O)₂]²⁺, hay dos iones bromuros no enlazados al metal, con distancias Ni...Br1 = 7,843 Å y Ni...Br2 = 4,614 Å.

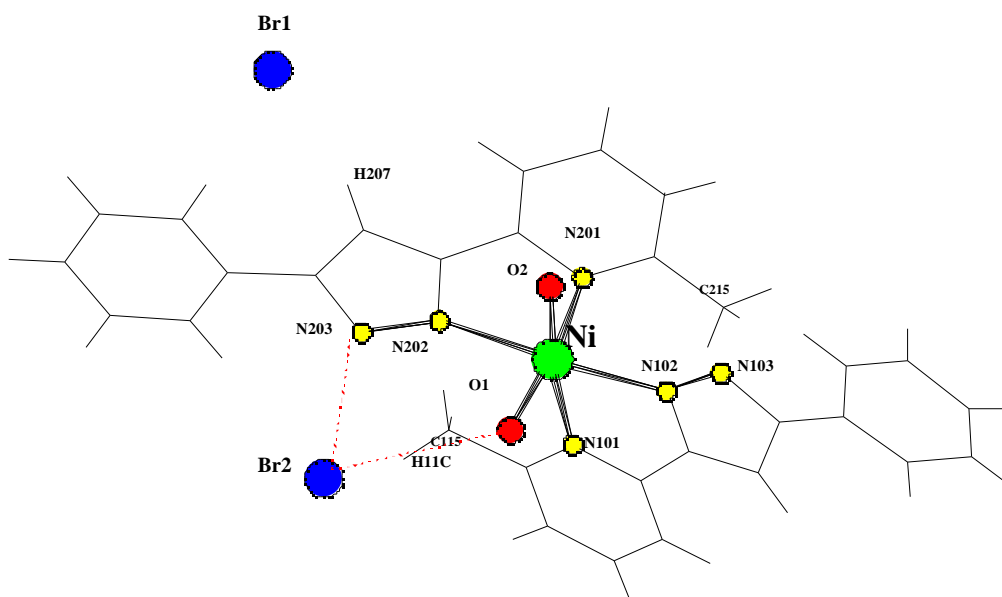


Fig. 30. Estructura de la molécula [Ni(HL¹)₂(H₂O)₂]Br₂

Se han determinado las distancias entre átomos de diferente electronegatividad para averiguar las posibles interacciones inter o intramoleculares. En estas interacciones intervienen los átomos de hidrógeno. Al no disponer de sus coordenadas atómicas, se determinan las distancias Br...Átomo aceptor (Å).

Br1...O1	Br1...O2	Br1...N103	Br1...N203	Br2...O1	Br2...O2	Br2...N103	Br2...N203
9,148	7,608	10,400	6,062	3,206	5,292	6,821	3,237

$$(\text{Br-O})_c = 1,78; (\text{Br-O})_w = 3,37; (\text{Br-N})_c = 1,89; (\text{Br-N})_w = 3,40 \text{ \AA}$$

c = distancia covalente; w = distancia de Van der Waals.

Las distancias experimentales **Br2...O1**, **Br2...N203** son superiores a la suma de radios covalentes y ligeramente inferiores a la suma de radios de Van der Waals ^[43], hecho que indica la posible existencia de interacciones entre estos átomos.

Se han calculado todas las distancias posibles entre los dos iones bromuro con los hidrógenos de los grupos metilos y los del anillo pirazol, encontrándose que las distancias más cortas corresponden a $\text{Br2}\cdots\text{H11C} = 4,107$ y $\text{Br1}\cdots\text{H207} = 3,090 \text{ \AA}$ (Fig. 30). La segunda distancia es del orden de la distancia de Van der Waals (3,05 Å).

⊗ La **celda elemental** de este compuesto está formada por cuatro moléculas $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$, tres de ellas se generan a partir de otra aplicando la relación de simetría.

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

Por traslación a lo largo de los ejes x, y, z, se generan cadenas paralelas de moléculas. Se estudiaron las interacciones entre estas moléculas en todas las direcciones, observándose interacciones entre el Br1 de una molécula y O2 y N103 de otra ($\text{Br1}\cdots\text{O2} = 3,169 \text{ \AA}$ y $\text{Br1}\cdots\text{N103} = 3,273 \text{ \AA}$) (Fig. 31). En la bibliografía, los valores de las interacciones por puentes de hidrógeno son del orden de $3,361 \text{ \AA}$ ^[51] y $3,345 \text{ \AA}$ ^[6] respectivamente, algo superiores a los encontrados en el caso estudiado, lo que permite postular la existencia de interacciones por puentes de hidrógeno entre una molécula y el ion bromuro de otra.

En la (Fig. 31) se muestra la proyección de la celda en el plano (a, b).

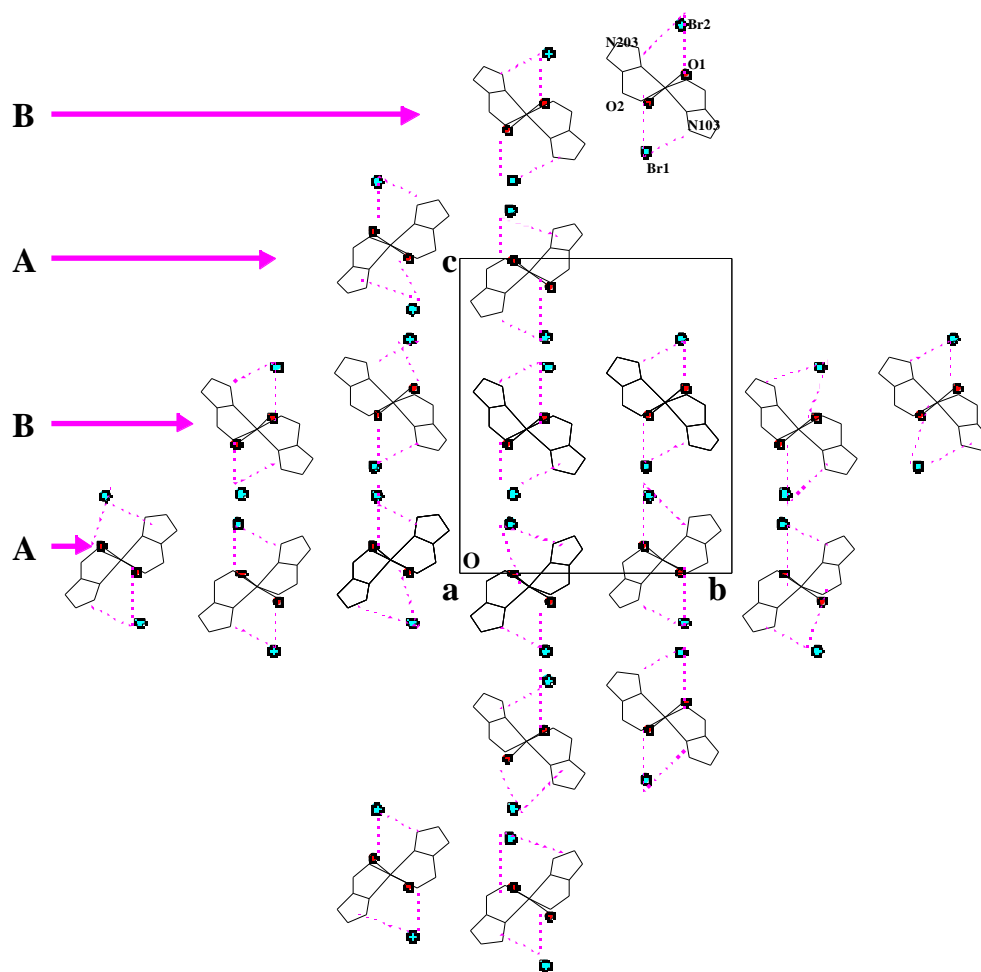


Fig. 31. Visión de la celda elemental del complejo $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$

Tabla 18. Distancias de enlace (Å) de la molécula $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$.

Ni - N102	2,033	C107 - C108	1,376
Ni - N202	2,060	C108 - C109	1,458
Ni - O2	2,098	C109 - C110	1,394
Ni - O1	2,114	C109 - C114	1,405
Ni - N101	2,156	C110 - C111	1,399
Ni - N201	2,162	C111 - C112	1,385
N101 - C101	1,342	C112 - C113	1,367
N101 - C105	1,348	C113 - C114	1,382
N102 - C106	1,313	C201 - C202	1,394
N102 - N103	1,360	C201 - C215	1,531
N103 - C108	1,363	C202 - C203	1,335
N201 - C201	1,338	C203 - C204	1,430
N201 - C205	1,360	C204 - C205	1,355
N202 - C206	1,325	C205 - C206	1,460
N202 - N203	1,359	C206 - C207	1,371
N203 - C208	1,355	C207 - C208	1,378
C101 - C102	1,381	C208 - C209	1,474
C101 - C115	1,519	C209 - C210	1,354
C102 - C103	1,390	C209 - C214	1,368
C103 - C104	1,380	C210 - C211	1,406
C104 - C105	1,401	C211 - C212	1,353
C105 - C106	1,449	C212 - C213	1,366
C106 - C107	1,390	C213 - C214	1,368

Tabla 19. Ángulos de enlace (°) de la molécula $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$.

N202 - Ni - N102	175,22	C105 - C106 - N102	116,73
O2 - Ni - N102	92,04	C105 - C106 - N107	132,72
O2 - Ni - N202	83,24	C106 - C107 - C108	105,98
O1 - Ni - N102	85,16	C107 - C108 - N103	106,60
O1 - Ni - N202	95,34	C109 - C108 - N103	121,68
O1 - Ni - O2	86,95	C109 - C108 - C107	131,69
N101 - Ni - N102	77,55	C114 - C109 - C110	117,72
N101 - Ni - N202	107,22	C108 - C109 - C110	119,88
N101 - Ni - O2	168,48	C108 - C109 - C114	122,45
N101 - Ni - O1	87,24	C111 - C110 - C109	119,72
N201 - Ni - N102	100,94	C110 - C111 - C112	121,52
N201 - Ni - N202	78,14	C111 - C112 - C113	118,82
N201 - Ni - O2	78,51	C114 - C113 - C112	120,61
N201 - Ni - O1	171,90	C109 - C114 - C113	121,60
N201 - Ni - N101	99,21	C202 - C201 - N201	123,04
C105 - N101 - C101	117,95	C215 - C201 - N201	117,96
Ni - N101 - C101	130,21	C215 - C201 - C202	118,89
Ni - N101 - C105	111,78	C201 - C202 - C203	119,38
N103 - N102 - C106	106,93	C204 - C203 - C202	118,64
Ni - N102 - C106	116,22	C203 - C204 - C205	118,85
Ni - N102 - N103	134,94	N201 - C205 - C204	122,59
C108 - N103 - N102	109,98	C206 - C205 - C204	121,33
C205 - N201 - C201	117,39	C206 - C205 - N201	116,08
Ni - N201 - C201	130,94	C207 - C206 - N202	110,97
Ni - N201 - C205	110,26	C205 - C206 - N202	117,12
N203 - N202 - C206	106,66	C205 - C206 - C207	131,86
Ni - N202 - C206	114,42	C208 - C207 - C206	105,47
Ni - N202 - C203	135,84	C207 - C208 - N203	107,56
N202 - N203 - C208	109,34	C209 - C208 - N203	122,51
C102 - C101 - N101	123,00	C209 - C208 - C207	129,94
C115 - C101 - N101	117,97	C214 - C209 - C210	118,45
C115 - C101 - C102	118,90	C208 - C209 - C210	119,41
C103 - C102 - C101	118,78	C208 - C209 - C214	122,04
C102 - C103 - C104	119,34	C211 - C210 - C209	119,48
C104 - C105 - N101	122,56	C210 - C211 - C212	121,41
C106 - C105 - N101	115,62	C214 - C213 - C212	120,06
C106 - C105 - C104	121,74	C209 - C214 - C213	122,03
C107 - C106 - N102	110,50		

III. 8. Estructura cristalina de $[\text{Cu}_2(\text{CIL}^1)_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$

a). *Introducción:*

De la estructura cristalina de este compuesto es de destacar:

- 1). La modificación del ligando HL¹ por halogenación del anillo pirazólico.
- 2). El ligando es aniónico y actúa como tridentado vía (N N N).
- 3). El compuesto es dinuclear.

- La halogenación del ligando observada en la difracción de Rayos-X, se ha comprobado por Espectrometría de masas. El espectro del ligando halogenado $[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}]^+$ muestra el pico molecular a $m/e = 269$ con una abundancia del 45 % respecto al pico base $m/e = 235$ (pérdida de Cl^+), que coincide con el pico molecular del ligando no halogenado $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$.

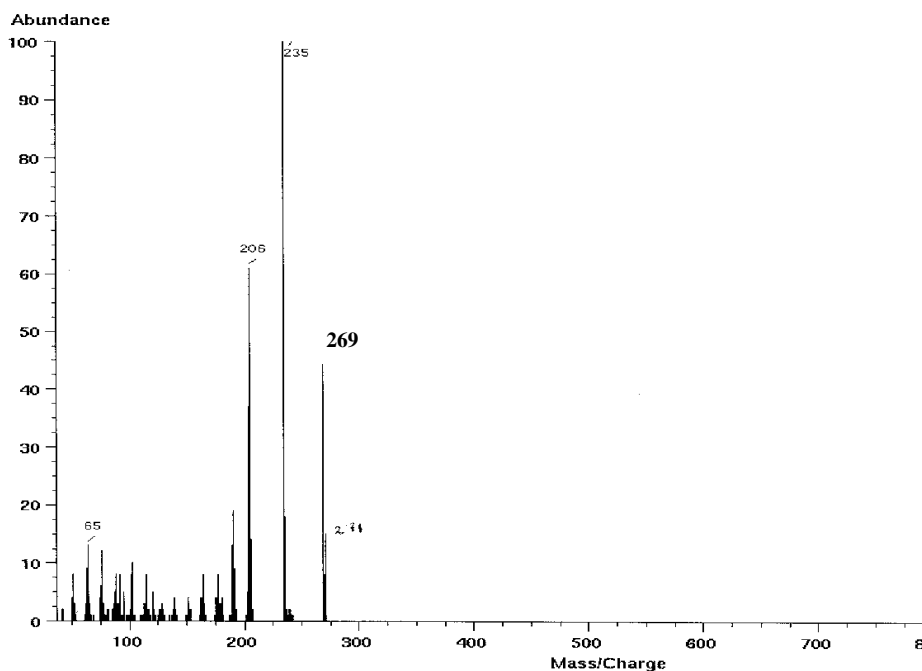


Fig. 32. Espectro de masas del ligando halogenado $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}$

Las sustituciones en anillos son típicas de los sistemas aromáticos. Entre las sustituciones más importantes cabe citar la halogenación, la nitración y la sulfonación que transcurren tras un mecanismo electrófilo iónico en medio básico [52, 53].

- Se ha comprobado la desprotonación del ligando por espectroscopía IR, debido a la no presencia de la banda $\nu(\text{N-H})$ del pirazol. Esta banda aparece a 3109 cm^{-1} en el complejo $\text{Cu}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2$, desplazada hacia frecuencias más bajas que en el ligando libre (3283 cm^{-1}). No se observa esta banda en el espectro IR del compuesto cristalino (Fig. 33), hecho que

confirma la desprotonación del ligando en el proceso de recristalización ocurrida en DMF. Este disolvente tiene como impureza la dimetilamina ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) de carácter básico.

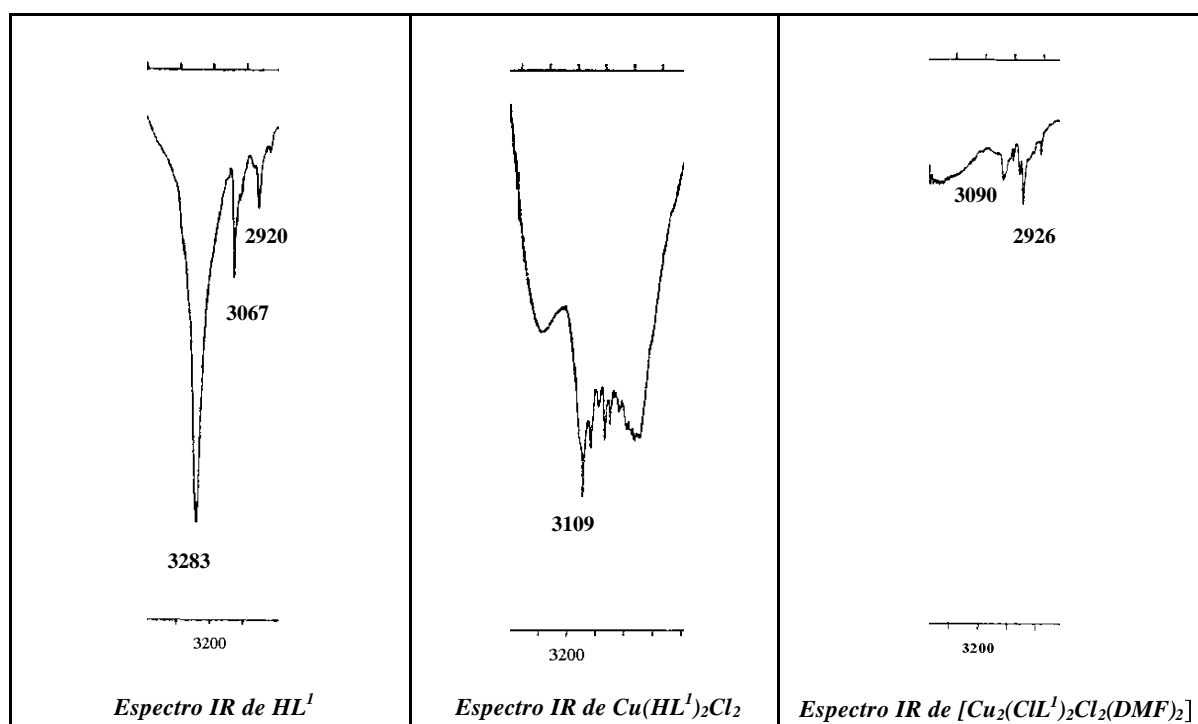


Fig. 33. Espectro IR del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{CIL}^1)_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$

- Este es el primer compuesto descrito en este trabajo en el que el **ligando actúa como tridentado** vía (N N N) y lleva a la formación de un **compuesto dimérico**, en el que cada Cu(II) está unido a dos ligandos, a uno de ellos vía N piridínico, N pirazólico y al otro sólo por el N pirazólico (Fig. 34).

- Se ha intentado sintetizar el ligando halogenado $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}$ (ClHL^1), por vía directa, para poder averiguar si el hecho de que el ligando se comporte como tridentado y en consecuencia se obtengan compuestos dinucleares, es debido a la presencia del Cl (dador , aceptor) en el anillo pirazólico. Hasta el momento no ha sido posible obtener este ligando en cantidad suficiente para llevar a cabo cualquier estudio.

b). Descripción de la estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}_2(\text{CIL}^1)_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$:

La estructura cristalina del complejo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{CIL}^1)_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ fue determinada por difracción de Rayos-X de un cristal de color verde, obtenido por evaporación de una solución muy concentrada del producto de fórmula empírica $\text{Cu}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ disuelto en DMF.

Datos cristalográficos:

Fórmula	$[\text{Cu}_2(\text{ClC}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$
Peso molecular	881,637 g/mol
Tamaño	0,4 x 0,3 x 0,2 mm
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Parámetros de la celda	$a = 9,487(7) \text{ \AA}$ $b = 9,523(3) \text{ \AA}$ $c = 20,915(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,00(0)^\circ$ $\beta = 99,00(3)^\circ$ $\gamma = 90,00(0)^\circ$
Volumen de la celda	$1866,3(2) \text{ \AA}^3$
Moléculas por celda	$Z = 2$
Coefficiente de absorción lineal	$\mu = 14,7 \text{ cm}^{-1}$
Valor de R(F) (con $I > 2I(I)$)	$R(F) = 0,094$ $R_w(F^2) = 0,286$
F(000)	900,0
Densidad	$1,5699 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	25°C
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$

En la (Fig. 34) se muestra una perspectiva de la molécula $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)\text{Cl}(\text{DMF})_2]_2$, en la que los átomos están numerados de acuerdo con la notación usada en la (Anexo II.3, tabla 6). El dibujo fue reproducido mediante el programa para dibujar moléculas “éster” [40].

Las distancias más importantes y los ángulos se encuentran en la tabla 23 y tabla 24 respectivamente. En todos los valores de las distancias se indican entre paréntesis las desviaciones estándar.

Sólo la mitad de los átomos de la molécula son cristalográficamente independientes, ya que la otra mitad se genera a partir de la primera mediante un centro de inversión que se sitúa en el centro del anillo formado por (Cu, (N-N)pz, Cu1 y (N-N)pz1).

Aplicando la transformación: $x' = 1 - x$; $y' = -y$; $z' = 2 - z$, se generan los átomos equivalentes por simetría.

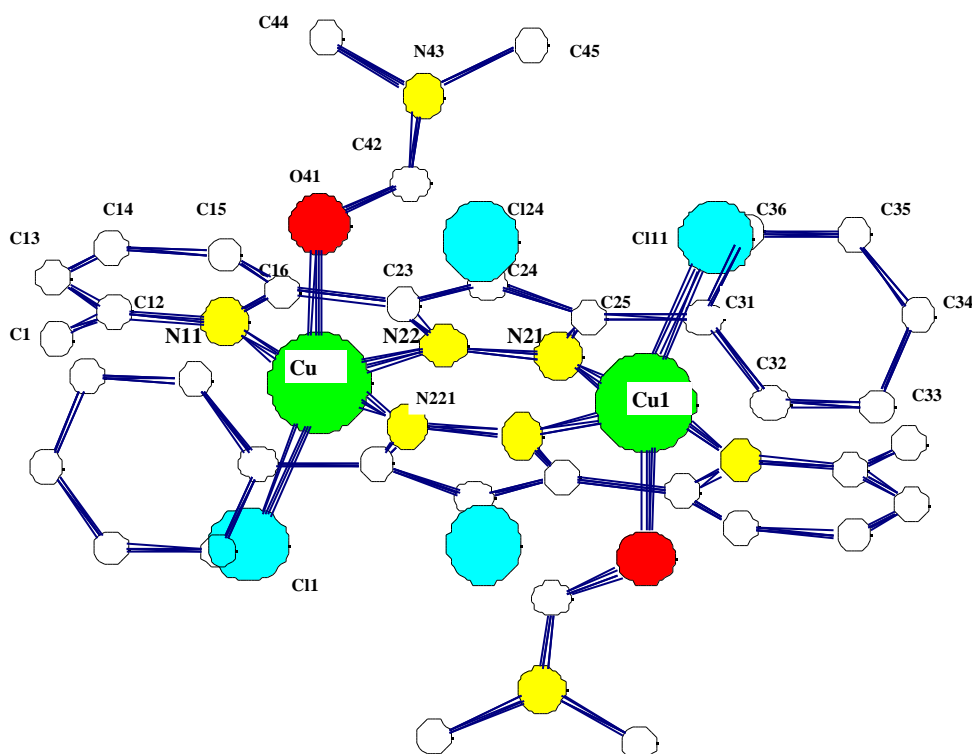


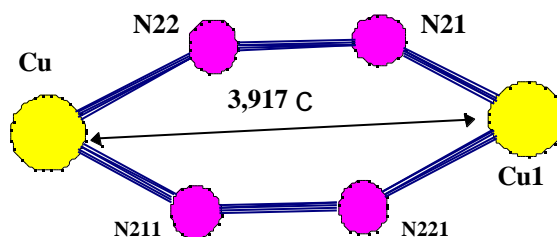
Fig. 34. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)\text{Cl}(\text{DMF})]_2$

La molécula $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)\text{Cl}(\text{DMF})]_2$, está formada por dos átomos de cobre, dos ligandos (CIL^1), dos cloruros y dos moléculas de DMF (Fig. 34).

Cada átomo de cobre es pentacoordinado y se enlaza a tres nitrógenos pertenecientes a dos ligandos. Dos de ellos pertenecen al mismo ligando (uno pirazólico y el otro piridínico) y el tercero pertenece al segundo ligando. Completan la coordinación un cloruro y un oxígeno que proviene de la molécula de DMF.

A su vez, cada ligando está unido a dos centros metálicos compartiendo sus nitrógenos pirazólicos, uno por cada átomo de cobre, formando un anillo de seis miembros Cu_2N_4 . Por primera vez se observa que éstos actúan *como ligandos tridentados* a través de los dos nitrógenos del pirazol y el nitrógeno de la piridina.

Los dos cobres se encuentran en dos vértices opuestos de un hexágono distorsionado, como se observa en la (Fig. 35).

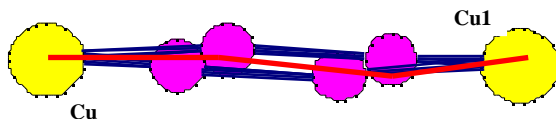

 Fig. 35. El hexágono formado por el anillo Cu_2N_4

En este anillo quelato de seis miembros, los dos ángulos Cu-N22-N21 y Cu1-N21-N22 son muy diferentes. El ángulo Cu - N22 - N21 vale $139,40^\circ$ y el ángulo Cu1 - N21 - N22 $118,05^\circ$. Estos valores son próximos a los de los complejos de fórmula general $[Cu_2(pt)_2L_2(NO_3)_2(H_2O)_2](H_2O)_n$, con $n = 1, 2, 3$ o 4 , Hpt = 3-piridin-2il-1,2,4-triazol y L = Meim=N-metilimidazol, L=Hpz=pirazol, L=4,4'-bpy=4,4'-bipiridina ^[54] y comparable también a los del complejo $[Cu_2(H_2L)_2Cl_2]$ ($H_3L = 1,1'-(4\text{-metilpirazol-3,5-diil})\text{diacetaldihedo dioxima}$, $H_2L = \text{ligando desprotonado}$) ^[55]. Los ángulos Cu-N-N de todos estos compuestos se encuentran agrupados en la tabla 20.

	Cu-N-N ($^\circ$)	Cu'-N'-N' ($^\circ$)
$[Cu_2(CIL^1)_2Cl_2(DMF)_2]$	139,40	118,05
$[Cu_2(pt)_2(Meim)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](H_2O)_4$	138,70	125,80
$[Cu_2(pt)_2(Hpz)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	139,60	123,90
$[Cu_2(H_2L)_2Cl_2]$	135,40	124,20

Tabla 20. Valores de Cu-N-N en diferentes compuestos

Por el contrario, en el compuesto $[Cu_4(L^4)_4(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ con ($L^4 = 3,5\text{-bis}(2\text{-piridil})\text{pirazol}$) ^[2] y en el complejo $[Cu_2(pt)_2(4,4'\text{-bpy})(NO_3)_2(H_2O)_2](H_2O)_4$ ^[54], los valores de los ángulos Cu - N - N son muy próximos entre sí ($134,0$ y $133,8^\circ$) y ($140,0$ y $138,7^\circ$) respectivamente.


 Fig. 36. Disposición relativa de los dos cobres en el anillo Cu_2N_4

En la (Fig. 36), se observa esta asimetría producida por el anillo de seis miembros (Cu-N22-N21-Cu1-N221-N211-Cu). Hay pequeñas desviaciones de los cobres respecto al plano principal definido por los cuatro átomos de nitrógeno. Las distancias de los átomos al plano en (Å) son:

Cu = -0,0209	Cu 1 = 0,0209
N22 = 0,0283	N221 = -0,0283
N21 = -0,0248	N211 = 0,0248

Las tres distancias Cu - N son similares entre si (Cu1 - N21(pz) = 1,9380 Å, Cu - N22(pz) = 2,1093 Å y Cu - N11(py) = 2,0077 Å) y son del orden de las observadas para complejos de Cu(II) con ligandos análogos, sintetizados en nuestro grupo de trabajo ([Cu₄(L⁴)₄(H₂O)₄](NO₃)₄ · 4H₂O: nitrato de tetrakis([3,5-bis(2-piridil)pirazolato) (aqua) Cu(II)] monohidrato) [2], [Cu₄(L⁵)₄(NO₃)₃](NO₃): nitrato de tetrakis[3,5-(6-metil-(2-piridil))-2-piridil]pirazol Cu(II)] [46] y de los cuales se han podido resolver sus estructuras cristalinas. En ambos casos el centro metálico se encuentra también pentacoordinado. Estas distancias también son concordantes con otras encontradas en la bibliografía [54, 56, 57] para otros complejos de Cu(II).

La distancia Cu1 - N21 es menor que la distancia Cu - N22 lo que puede atribuirse a la existencia del grupo fenilo. Este hecho se debe probablemente a efectos estéricos entre el grupo metilo de la piridina y el grupo fenilo. Este último está girado 44,21° respecto del plano formado por el grupo pirazol, y en consecuencia, permite más el acercamiento del N21 al metal.

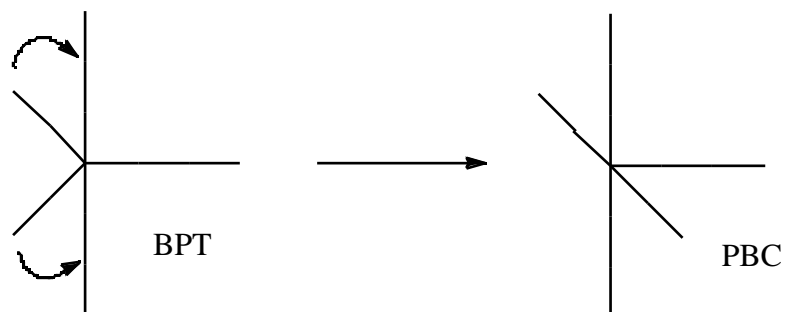
El cloro coordinado al metal está a 2,2941 Å. Esta distancia es comparable a la encontrada para otros complejos semejantes [8, 38, 55], siendo este valor ligeramente inferior a la suma de radios covalentes (2,37 Å) [43].

La distancia Cu - O41(DMF) vale 2,1874 Å, que es del orden de la suma de radios covalentes (2,11 Å) e inferior a la de Van der Waals (2,95 Å).

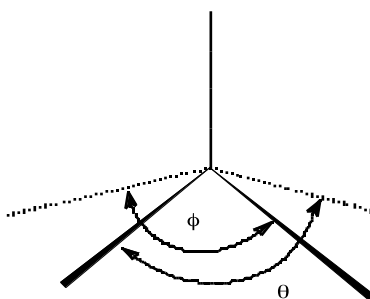
- No ha sido posible encontrar estructuras de Cu(II) con ligandos semejantes a los estudiados en este caso y que contengan una molécula de DMF unida al metal. Por tanto, se ha creído conveniente comparar el valor de la distancia Cu - O41 con otras distancias Cu - O(H₂O, OH⁻, NO₃⁻, ...) observándose que los valores de estas distancias varían entre 2,001 - 2,659 Å en el caso del Cu - O(H₂O) [2, 11, 54, 56, 58], 1,862 - 1,916 Å Cu - O(OH) [8, 10, 21] y 1,940 - 2,681 Å Cu - O(NO₃) [10, 24, 54, 58], viendo que el valor hallado es concordante con estas distancias.

La pentacoordinación del cobre, obliga hacer un estudio para así determinar la geometría espacial de ésta molécula, ya que muchas estructuras pentacoordinadas de Cu(II) presentan geometrías intermedias entre la pirámide de base cuadrada (PBC) y la bipirámide de base trigonal (BPT) [59].

El paso de una a otra estructura suele seguir el mecanismo de Berry (Addison)^[60], por lo que se han desarrollado métodos para cuantificar dicho grado de distorsión y de esta manera desarrollar una más precisa descripción de la estructura.



Uno de los métodos más simples, aplicable a los complejos en los cuales una distancia de enlace es mayor que el resto y puede ser identificado como enlace axial, utiliza los ángulos entre los átomos dadores que forman el plano basal en la estructura pirámide de base cuadrada (PBC)^[60].



En este caso y para que el método de Berry sea aplicable; se ha podido identificar que el plano basal está formado por los átomos (O41 N11 Cl1 N211) y que tiene como posición apical el átomo N22 (Cu - N22 = 2,1093 Å) (Fig. 37, 38).

La relación de los dos ángulos basales θ , definida como $\theta = [(180 - \phi) / 60] \cdot 100$, representa el porcentaje de distorsión trigonal que presenta la geometría de PBC. Para una PBC ideal $\theta = 0$, mientras que para una BPT ideal $\theta = 100$.

Los valores encontrados para este complejo son:

átomo	(°)	(°)	(%)
Cu	174,41	155,40	31,68

$$N11 - Cu - N211 = \theta = 174,41 \text{ y } Cl1 - Cu - O41 = \theta = 155,40$$

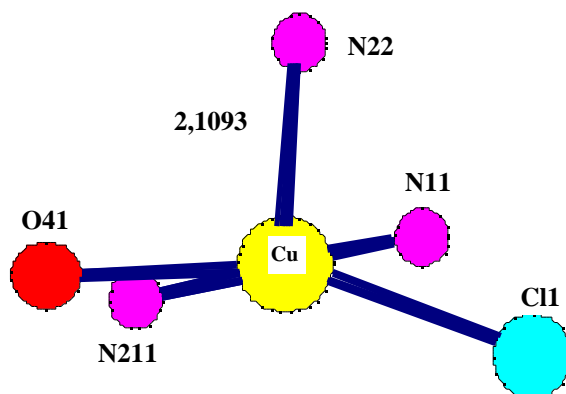


Fig. 37. Representación esquemática del entorno de coordinación del cobre

Las distancias al entorno del Cu se dan en la (Fig. 38).

Los ángulos Cl1-Cu-O41 y N11-Cu-N211 valen $155,40^\circ$ y $174,41^\circ$ respectivamente, inferiores a 180° que es el ángulo de una PBC ideal. El resto de ángulos del entorno del Cu varían entre $79,64$ y $109,94$ tabla 24, alejados del valor ideal de 90° , aunque todos ellos son valores totalmente coherentes para una geometría PBC distorsionada.

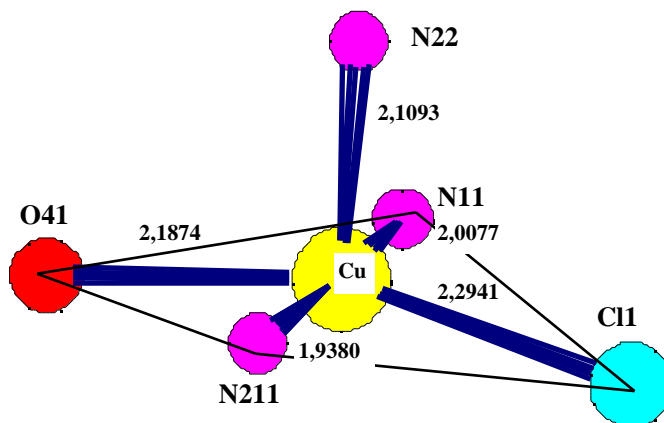


Fig. 38. Distancias de enlace (Å) en el entorno del Cu

- En la (Fig. 38) se puede observar que los átomos (N11, Cu, N211 y O41) se encuentran casi en el mismo plano. Las distancias de los diferentes átomos al plano basal son (Å):

N11	N211	O41	Cu
0,0091	0,0094	0,0008	0,0177

El átomo de cloro está más alejado de este plano ($0,09199 \text{ Å}$).

La distorsión de la geometría es debida probablemente a la presencia de anillos quelatos de cinco miembros, así como a la disposición y tamaños de los átomos en el entorno del centro metálico.

Por otra parte, el grupo piridil y el grupo pirazol se encuentran prácticamente en el mismo plano, formando entre ellos un ángulo de $4,22^\circ$, este valor es sensiblemente superior a los encontrados en la bibliografía [54].

	piridil ^ pirazol ($^\circ$)
$[\text{Cu}_2(\text{CIL}^1)_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$	4,22
$[\text{Cu}_2(\text{pt})_2(\text{Meim})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4$	3,70
$[\text{Cu}_2(\text{pt})_2(\text{Hpz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	2,10
$[\text{Cu}_2(\text{pt})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4$	3,10

Tabla 21. Diferentes valores piridil ^ pirazol ($^\circ$) en diferentes estructuras

El grupo fenilo, que no participa en la coordinación, forma un ángulo de $44,21^\circ$ con el grupo pirazol, y un ángulo de $48,27^\circ$ con el grupo metilpiridil.

Otro hecho a destacar es la posición de los ligandos: están en posición trans. Los grupos fenilos están situados fuera de la esfera de coordinación, y se encuentran a un lado y otro de los centros metálicos.

El grupo fenilo de un ligando está girado $48,27^\circ$ respecto al grupo metilpiridil del ligando opuesto. Esta importante rotación puede ser debida al impedimento estérico entre el grupo metilo de la piridina y el grupo fenilo. En la (Fig. 39), puede observarse la orientación relativa de estos dos grupos aromáticos.

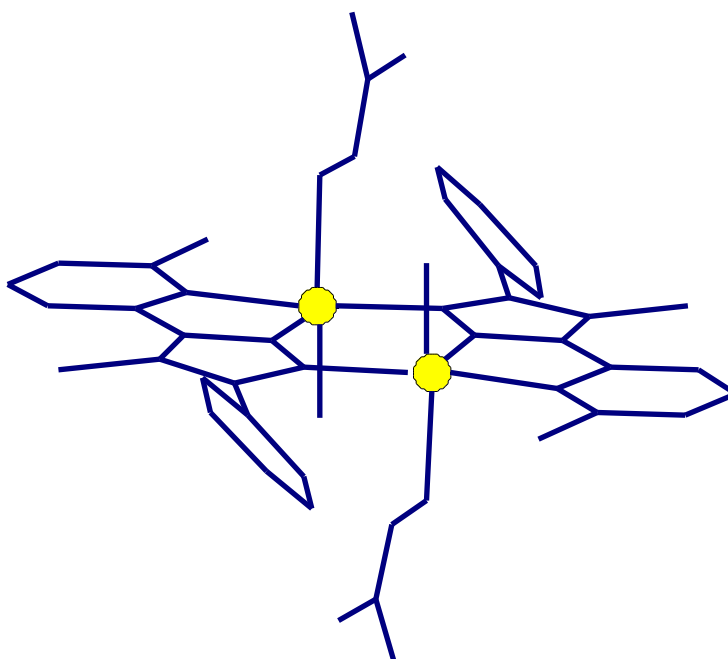


Fig. 39. Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)\text{Cl}(\text{DMF})_2]$

La distancia Cu...Cu vale 3,917 Å, valor superior a la suma de radios de Van der Waals que es de 2,86 Å, ésto explica la ausencia de interacción entre los dos centros metálicos.

Por otra parte esta distancia es comparable a las encontradas en otros complejos con ligandos derivados del pirazol o del triazol.

- En particular, se comparó esta estructura con la del complejo $[\text{Cu}_4(\text{L}^4)_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2] resuelta en el propio grupo de investigación. En este caso se trata de un tetrámero constituido por dos unidades diméricas $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2]^{2+}$: una encima de la otra y rotadas entre sí 90°. El entorno de cada centro metálico es del tipo $\text{CuN}_4\text{O}(\text{pz})$ (pz = pirazol) octaédricamente distorsionado. El pirazol está a una distancia de 3,68 Å del Cu(II), y por lo tanto con geometría de PBC. La distancia Cu...Cu' = 4,044 Å, ligeramente superior a la hallada en este caso.

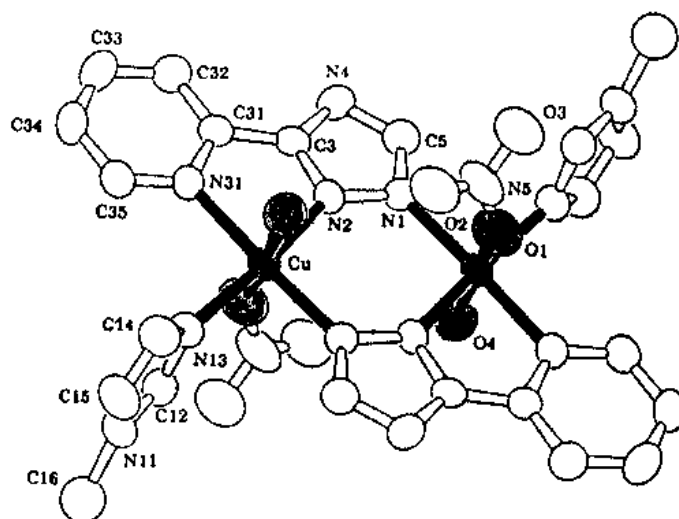
- Otro compuesto es $[\text{Cu}_4(\text{L}^4)_4(\text{ClO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [57], se trata de un tetrámero formado por la interacción de dos unidades de $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2]$. Cada Cu(II) es pentacoordinado, tipo CuN_4O , y de geometría PBC distorsionada. Cada ligando actúa como un ligando tetradentado y forma puente entre dos centros metálicos, con una distancia Cu...Cu' = 4,05 Å ligeramente superior a la estudiada en este trabajo.

- Una distancia próxima a la estudiada, se encuentra en la estructura de un complejo de cobre pentacoordinado tipo CuN_5 $[\text{Cu}_2(\text{Lp})_2]^{2+}$ [61], con (Hlp = 3,5-bis[(2-dietilamino)etilaminometil] pirazol). La distancia Cu...Cu' es 3,903 Å.

- Otro ejemplo, de un entorno muy parecido al estudiado, es el del complejo $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [55] con (H_3L = 1,1'-(4-metilpirazol-3,5-diil)(diacetaldihedo dioxima). Cada átomo de cobre está coordinado a dos nitrógenos del pirazol, un nitrógeno y un oxígeno del grupo oxima. La quinta posición está ocupada por un cloro. Se puede considerar que los dos cobres presentan una estructura próxima a la pirámide de base cuadrada distorsionada. La separación entre los dos cobres Cu...Cu' es de 3,832 Å, inferior a la estudiada en este caso.

Hay muy pocos ejemplos en la bibliografía de ligandos tridentados (N N N) y que tengan una coordinación parecida a la del complejo estudiado.

Un ejemplo similar de complejos dinucleares son los que tienen como ligando Hpt (3-piridin-2-il-1,2,4-triazol), este ligando actúa como tridentado vía N,N-triazólico y vía N-piridínico [54]. En el artículo se presentan las estructuras de los complejos de fórmula general $[\text{Cu}_2(\text{pt})_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$, con n = 1, 2, 3, 4 y L = N-metilimidazol; pirazol; 4,4'-bipiridina. Con L = N-metilimidazol, se obtuvo el complejo $[\text{Cu}_2(\text{pt})_2(\text{Meim})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4$, cuya su estructura es la siguiente.


 Fig. 40. Estructura del complejo $[Cu_2(pt)_2(Meim)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](H_2O)_4$

Se trata de un dímero de cobre formado por dos ligandos aniónicos (pt). Cada átomo de cobre es hexacoordinado, coordinándose a tres nitrógenos pertenecientes a dos ligandos diferentes; dos de ellos pertenecen al mismo ligando (uno triazólico y otro piridínico) y el tercero pertenece al segundo ligando, N-metilimidazol, completando la coordinación un nitrato y un agua.

Las otras dos estructuras obtenidas por la sustitución de N-metilimidazol por pirazol o 4,4'-bipiridina son de geometría similar a ésta.

Los valores de las distancias Cu...Cu' son ligeramente superiores al encontrado para la estructura en estudio.

	Cu...Cu' (Å)
$[Cu_2(CIL^1)_2Cl_2(DMF)_2]$	3,9170
$[Cu_2(pt)_2(Meim)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](H_2O)_4$	4,0220
$[Cu_2(pt)_2(Hpz)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	3,9741
$[Cu_2(pt)_2(4,4'-bpy)(NO_3)_2(H_2O)_2](H_2O)_4$	4,0198

Tabla 22. Valores de Cu...Cu' hallados para diferentes compuestos

⊗ La **celda elemental** contiene dos moléculas tal como muestra la (Fig. 41). Una molécula se genera a partir de la otra aplicando la siguiente relación de simetría.

$$x' = 1 - x; y' = 1/2 + y; z' = 3/2 - z \quad x' = x; y' = y; z' = -1 + z$$

Para apreciar mejor la utilización del espacio dentro de la celda unitaria, se dibujan también las moléculas que se originan por traslación a lo largo de las aristas b y c simultáneamente, aplicando las relaciones:

$$x' = x; y' = 1 + y; z' = z \quad x' = x; y' = 1 + y; z' = -1 + z$$

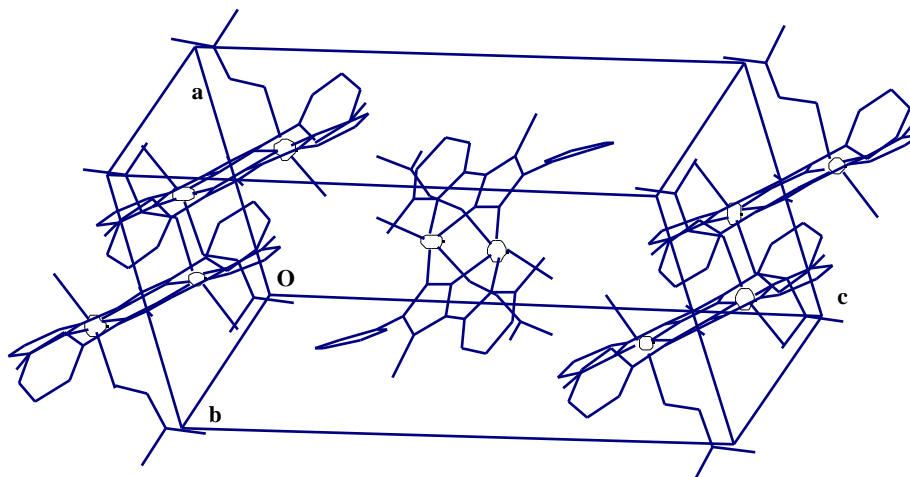


Fig. 41. Visión de la celda elemental del complejo $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)\text{Cl}(\text{DMF})]_2$

Tabla 23. Distancias de enlace (Å) de la molécula $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)\text{Cl}(\text{DMF})]_2$.

Cu - C11	2,2941(3)	C23 - C24	1,3806(11)
Cu - N11	2,0077(7)	C24 - C25	1,4008(12)
Cu - N22	2,1090(6)	C24 - Cl24	1,6622(10)
Cu - O42	2,1874(6)	C25 - C31	1,4887(11)
C1 - C12	1,4730(13)	C31 - C32	1,3535(13)
N11 - C12	1,3455(11)	C31 - C36	1,3854(13)
N11 - C16	1,3687(10)	C32 - C33	1,3700(13)
C12 - C13	1,3965(14)	C33 - C34	1,3996(16)
C14 - C15	1,3741(14)	C34 - C35	1,3089(17)
C15 - C16	1,3608(13)	C35 - C36	1,3948(13)
C16 - C23	1,4514(11)	O41 - C42	1,2471(11)
N21 - N22	1,3853(9)	C42 - N43	1,3117(12)
N21 - C25	1,3589(9)	N43 - C44	1,4524(15)
N22 - C23	1,3447(10)	N43 - C45	1,4588(15)

Tabla 24. Ángulos de enlace (°) de la molécula $[\text{Cu}(\text{CIL}^1)\text{Cl}(\text{DMF})]_2$.

N22 - Cu - O41	93,91	C16 - C23 - N22	117,22
N11 - Cu - O41	86,37	N22 - C23 - C24	109,26
N11 - Cu - N22	79,64	C16 - C23 - C24	133,51
C11 - Cu - O41	155,40	C23 - C24 - Cl24	128,00
C11 - Cu - N22	109,94	C23 - C24 - C25	106,33

Cl1 - Cu - N11	91,91	C25 - C24 - C124	125,44
Cu - N11 - C16	116,19	N21 - C25 - C24	108,15
Cu - N11 - C12	123,46	C24 - C25 - C31	130,11
C12 - N11 - C16	120,33	N21 - C25 - C31	121,69
C1 - C12 - N11	119,14	C25 - C31 - C36	119,20
N11 - C12 - C13	120,14	C25 - C31 - C32	121,78
C1 - C12 - C13	120,70	C32 - C31 - C36	119,02
C12 - C13 - C14	119,53	C31 - C32 - C33	121,61
C13 - C14 - C15	118,59	C32 - C33 - C34	117,48
C14 - C15 - C16	120,82	C33 - C34 - C35	122,43
N11 - C16 - C15	120,51	C34 - C35 - C36	119,31
C15 - C16 - C23	124,75	C31 - C36 - C35	119,87
N11 - C16 - C23	114,63	Cu - O41 - C42	117,98
N22 - N21 - C25	107,96	O41 - C42 - N43	123,52
Cu - N22 - N21	139,40	C42 - N43 - C45	122,74
N21 - N22 - C23	108,28	C42 - N43 - C44	120,91
Cu - N22 - C23	112,31	C44 - N43 - C45	116,35

III. 9. Bibliografía

- [1]- Casabó,J.; Pons,J.; Siddiqui,K.S.; Teixidor,F.; Molins,E., and Miravittles,C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1989**, 1401.
- [2]- Pons,J.; Lopez,X.; Casabó,J.; Teixidor,F.; Caubet,A.; Rius,J., and Miravittles,C.; *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 195, 61.
- [3]- Pons,J.; Sanchez,F.J.; Labarta,A.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Caubet,A.; *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 208, 167.
- [4]- Munno,G.; Julve,M.; Lloret,F.; Faus,J.; Verdager,M., and Caneschi,A.; *Angew. Chem. Int. Engl*, **1993**, 32, 7, 1046.
- [5]- Koningsbruggen,P.J.; Müller,E.; Haasnoot,G.J., and Reedijk,J.; *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 208, 37.
- [6]- Caballo,R.; Castiñeiras,A.; Hiller,W., and Strähle,J.; *Polyhedron*, **1993**, 12, 9, 1083.
- [7]- Ghedini,M.; Neve,F.; Morazzoni,F., and Oliva,C.; *Polyhedron*, **1985**, 4, 3, 497.
- [8]- Ghedini,M.; Munno,G.; Denti,G.; Manotti Lanfredi,A.M., and Tiripicchio,A.; *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 57, 87.
- [9]- Fennegien,S.K.; Graff,R.A.G.; Haasnoot,G.J., and Reedijk,J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1984**, 2093.
- [10]- Thompson,L.K.; Lee,F.L., and Gabe,E.J.; *Inorg. Chem*, **1988**, 27, 39.
- [11]- Abraham,F.; Lagrenee,M.; Sueur,S.; Memari,B., and Bremard,C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1991**, 1443.
- [12]- Geary,W.J.; *Coord. Chem. rev.*; **1971**, 7, 81.
- [13]- Cotton,F.A. y Wilkinson,G.; *Química Inorgánica Avanzada*, 4^a Ed, **1986**.
- [14]- Pons,J.; Lopez,X.; Benet,E.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Sanchez,F.J.; *Polyhedron*, **1990**, 9, 23, 2839.
- [15]- Shakir,M., and Varkey,S.P.; *Polyhedron*, **1994**, 13, 5, 791.
- [16]- Plakatouras,J.C.; Perlepes,S.P.; Mentzafos,D.; Terzis,A.; Bakas,T., and Papaefthymiou,V.; *Polyhedron*, **1992**, 11, 20, 2657.
- [17]- Gibson,J.G., and Mckenzie,E.D.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 1029.
- [18]- Rana,V.B.; Singh,P.; Singh,D.P., and Teotia,M.P.; *Polyhedron*, **1982**, 1, 4, 373.
- [19]- Sletten,J.; Sorensen,A.; Julve,M., and Journaux,Y.; *Inorg. Chem*, **1990**, 29, 5054.
- [20]- Woon,T.C.; McDonald,R.; Mandal,S.K.; Thompson,L.K.; Connors,S.P., and Addison,A.W.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 2381.
- [21]- Dappoto,P.; Munno,G.; Segá,A., and Mealli,C.; *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 83, 171.
- [22]- Castro,I.; Faus,J.; Julve,M.; Bois,C.; Real,J.A., and Lloret,F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1992**, 47.
- [23]- Kasselouri,S.; Garoufis,A.; Katehanakis,A.; Kalkanis,G.; Perlepes,P.S., and Hadjiliadis,N.; *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 207, 255.
- [24]- Hulsbergen,F.B.; Hoedt,R.W.M.; Verschoor,G.C., and Reedijk,J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1983**, 539.

- [25]- Clark,J.H., and Wiliams,C.S.; *Inorg. Chem.*; **1965**, 4, 3, 350.
- [26]- Munno,G.; Denti,G., and Dapporto,P.; *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 74, 199.
- [27]- Clark,J.H.; *Spectrochimica Acta*, **1965**, 21, 955.
- [28]- Nakamoto,K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coord Compounds*; 4th Ed, John Wiley e Sons, New York, **1986**
- [29]- Gill,N.S., and Kingdon,H.J.; *Aust. J. Chem.*; **1966**, 19, 2197.
- [30]- Goldsten,M., and Unsworth,W.D.; *Spectrochimica Acta*, **1972**, 28 A, 1297.
- [31]- McWhinnie,W.R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **1965**, 27, 2573.
- [32]- Goldstein.M., and Unsworth,W.D.; *Inorg. Chim. Acta*, **1970**, (4:3), 342.
- [33]- Postmus,C.; Ferrero,J.R.; Quattrochi,A.; Shabatake,K., and Nakamoto,K.; *Inorg. Chem.*; **1969**, 8, 9, 1851.
- [34]- Veldhuis,L.B.J.; Drissen,W.L., and Reedijk,J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 537.
- [35]- Takamoto,J.H.; *Inorg. Chem.*; **1973**, 12, 4, 949.
- [36]- Rosenberg,L.; Thompson,L.K.; Gabe,E.J., and Lee,F.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 625.
- [37]- Castro,B.; Freire,C.; Domenguer,D., and Gomes,J.; *Polyhedron*, **1991**, 10, 22, 2541.
- [38]- Thompson,L.K.; Hanson,A.W., and Ramaswamy,B.S.; *Inorg. Chem.*; **1984**, 23, 2459.
- [39]- Folgado,J.V.; Coronado,E., and Beltran,D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 1061.
- [40]- Gaete,W.; *Ester*; Unidad de química inorgánica, U.A.B.
- [41]- Monge,A.; Martinez Ripoll,M.; Gutiérrez Puebla,E., and García Blanca,S.; *Acta Cryst.*; **1979**, B 35, 3062.
- [42]- Ceulemans,A.; Coninckx,B.; Vanheke,M.; Zeegers Huyskens,Th., and King,G.S.; *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 202, 101.
- [43]- William,W.Porterfield; *Inorg. Chem.*; Approach,A.Unified, 2^a Ed, Acad. Press, Inc., New York, **1993**
- [44]- Clegg,W.; Garner,C.D., and Hassan Al-Samman,H.; *Inorg. Chem.*; **1983**, 22, 1534.
- [45]- Charles E.Sumner Jr.; *Inorg. Chem.*; **1988**, 27, 1320.
- [46]- Sánchez,F.J.; *Trabajo de Licenciatura*; Diciembre de **1995**.
- [47]- Crick,L.S.; Gable,R.W.; Hoskinsand,B.F., and Tregloan.; *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 111, 35.
- [48]- Graham,B.; Arthur,C.; Aiden,F.; Lisa,R., and Laurence,T.; *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 103, 207.
- [49]- Douglas,A.S., and Gus,J.P.; *Inorg. Chem.*; **1977**, 16, 5, 1127.
- [50]- Andrew,J.E.; Blake,A.B., and Fraser,L.R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1975**, 800.
- [51]- Alsters,P.L.; Boersma,J.; Smeets,W.J.J.; Spek,A.L., and VanKoten,G.; *Organometallics*; **1993**, 12, 1639.
- [52]- Luis,F.F. y Mary,F.; *Q. Org. Superior*, Ediciones Grijalbo, S.A. Barcelona-Mexico, D.F. **1966**
- [53]- HansBayer y Wolfgang Walter; *Manual de Q. Org.*; Editorial reverté, S.A. Barcelona. **1987**.
- [54]- Slangen,P.M.; Van Koningsbruggen,P.J.; Haasnoot,J.G.; Jansen,J.; Gorter,S.; Reedijk,J.; Kooijman,H.; Smeets,J.J., and Spek,A.L.; *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 212, 289.
- [55]- Memari,B.; Abraham,F.; Lagrenee,M.; Drillon,M., and Legoll,P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1993**, 11, 1707.
- [56]- Van Koningsbruggen,P.J.; Gattesch,D.; Rudolf.A.G.de Graoff.; Haasnoot,J.G.; Reedijk,J., and Zanchini,C.; *Inorg. Chem.*; **1995**, 34, 5175.
- [57]- Munakata,M.; Ping Wu,L.; Yamamoto,M.; Kuroda-Sowa,T.; Maekawa,M.; Kawata, S., and Kitagawa,S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1995**, 4099.
- [58]- Thompson,L.K.; Tandon,S.S.; and Manuel,M.E.; *Inorg. Chem.*; **1995**, 34, 2356.
- [59]- Hathaway,B.J.; *Comprehensive Coord. Chem.*; Wilkinson, G. McCleverty, J.A., Eds., Pergamon Press: Oxford, England, **1987**, 5, 533.
- [60]- Addison,A.W. (Berry); Nageswara Rao,T.; Reedijk,J.; Van Riijn,J., and Verschoor,G.C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1984**, 1349.
- [61]- Kamiusuki,T.; Ökawa,H.; Matsumoto,N., and Kida,S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1990**, 195.