



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. RAFAEL LEÓN ZÁRATE

TUTOR

**Dr. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

MÉXICO, D.F., DICIEMBRE DE 2015

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Instituto de Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría. No Becario 295066.

Al Dr. Jesús Valdés Martínez por haber asesorado este proyecto.

A los Técnicos Académicos:

Dr. Rubén Alfredo Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega (Cristalógrafos).

Q. María de la Paz Orta Pérez (Análisis Elemental por Combustión).

I.Q. Luis Velasco Ibarra y Dr. Javier Pérez Flores (Espectrometría de Masas).

Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (Espectroscopia Infrarroja).

A los miembros del jurado:

Presidente: Dr. Anatoly Yatsimirsky (Facultad de Química, UNAM).

Vocal: Dra. Silvia Elena Castillo Blum (Facultad de Química, UNAM).

Vocal: Dra. María de Jesús Rosales Hoz (CINVESTAV, IPN).

Vocal: Dr. Iván Castillo Pérez (Instituto de Química, UNAM).

Secretario: Dr. Alejandro Dorazco González (Instituto de Química, UNAM).

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio 1-1 del departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

RESUMEN.

Este proyecto contribuye con el entendimiento de la química supramolecular de los compuestos de coordinación derivados de tiosemicarbazonas, en el contexto de la ingeniería de cristales.

En este trabajo se presenta la síntesis de tres tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído que actúan como ligantes tridentados (O, N, S). Estas tiosemicarbazonas tienen sitios adecuados para la formación de enlaces de hidrógeno favorecidos por la preorganización del ligante cuando se encuentra coordinado a un centro metálico. Las tiosemicarbazonas sintetizadas se utilizaron para elaborar compuestos de coordinación: de níquel(II) (tres compuestos de coordinación mononucleares y dos dinucleares) y de cobre(II) (tres compuestos mononucleares). Los complejos metálicos fueron utilizados en la síntesis de cristales multicomponentes con ácidos carboxílicos. De los cristales obtenidos dos son de un solo componente y cinco son multicomponentes. De los cristales multicomponentes tres son sales, uno es un hidrato y otro es un solvato.

En las redes cristalinas obtenidas se observa la formación de enlaces de hidrógeno en los sitios y con la topología esperados salvo en una ocasión en la cual se observa una topología distinta. En dos cristales multicomponentes se observan enlaces de hidrógeno similares a los que se encuentran en las redes cristalinas de la 2-aminopiridina y sus derivados.

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.	5
1. INTRODUCCIÓN.	6
2. ANTECEDENTES.	7
2.1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.	7
2.2. INTERACCIONES INTERMOLECULARES.	8
2.2.1. INTERACCIONES IÓNICAS Y DIPOLARES.	9
2.2.2. INTERACCIONES AROMÁTICAS.	10
2.2.3. FUERZAS DE van der WAALS Y EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO COMPACTO.	13
2.2.4. ENLACE DE HIDRÓGENO.	14
2.2.4.1. DESCRIPTOR DE ENLACES DE HIDRÓGENO Y REGLAS DE ETTER. . .	17
2.3. INGENIERÍA DE CRISTALES Y EL SINTÓN SUPRAMOLECULAR.	18
2.4. CRISTALES Y CRISTALES MULTICOMPONENTES.	22
2.5. POLIMORFOS.	25
2.6. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	25
2.7. SUPERFICIES DE HIRSHFELD.	26
2.8. BASES DE DATOS Y SOFTWARE PARA EL ESTUDIO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.	30
2.8.1. BASE DE DATOS ESTRUCTURALES DE CAMBRIDGE.	30
2.8.2. MERCURY.	30
2.8.3. CRYSTAL EXPLORER.	30
2.8.4. <i>OLEX</i> ²	30
3. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.	31
3.1. ESTRUCTURA Y QUÍMICA SUPRAMOLECULAR DE TIOSEMICARBAZONAS.	31
3.2. COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS Y SU QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.	36
3.3. CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZIDAS.	40

3.4. CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.	43
3.5. CRISTALES MULTICOMPONENTES CON DERIVADOS DE LA 2-AMINOPIRIDINA.	44
4. HIPÓTESIS.	47
4.1. ESTRATEGIA.	47
5. OBJETIVOS.	49
5.1. OBJETIVOS PARTICULARES.	49
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	50
6.1. SÍNTESIS DE TIOSEMICARBAZONAS DERIVADAS DEL SALICILALDEHÍDO, <i>salTSC - R</i>	50
6.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS, <i>Ni(salTSC - R)(py)</i>	53
6.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS, <i>Cu(salTSC - R)(fen)</i>	56
6.4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DINUCLEARES DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS, <i>Ni₂(salTSC - R)₂(L)</i>	58
6.5. SÍNTESIS DE CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.	60
7. RESULTADOS.	64
7.1. COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.	65
7.1.1. <i>Ni(salTSC - Met)(py)</i> 5	65
7.2. COMPLEJOS DE COBRE DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.	71
7.2.1. <i>[Cu(salTSC)(fen)][ClO₄] · H₂O, CH₃CH₂OH</i> 7a	71
7.3. COMPLEJOS DINUCLEARES DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.	75
7.3.1. <i>Ni₂(salTSC)₂(bipy)</i> 10	75
7.3.2. <i>Ni₂(salTSC - Et)₂(BIS) · MeOH</i> 11	80
7.4. CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.	87

7.4.1. $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ 12.	87
7.4.2. $\{[Cu_2(fen)(salTSC)(DC6)][DC6] \cdot 5H_2O\}_n$ 13.	93
7.4.3. $[Cu(salTSC - Et)(fen)]_3[DC7][SO_4] \cdot 8H_2O$ 14.	99
8. DISCUSIÓN.	105
9. CONCLUSIONES.	110
BIBLIOGRAFÍA.	111
A. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	118
B. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.	129
C. ANÁLISIS ELEMENTAL POR COMBUSTIÓN.	138
D. RESONANCIA NUCLEAR MAGNÉTICA.	140
E. DATOS CRISTALOGRAFICOS.	146

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.

A	Aceptor de enlace de hidrógeno
<i>bipy</i>	4,4'-bipiridina
<i>CSD</i>	<i>Cambridge Structural Database</i> / base de datos estructurales de Cambridge
D / D-H	Donador de enlace de hidrógeno
dcc	Distancia centroide-centroide / en interacción aromática OFF
EF	Interacción aromática <i>Edge – to – face</i> (vértice-cara)
E. M.	Espectrometría de Masas
FAB ⁺	<i>Fast Atom Bombardment</i> (en E. M. bombardeo de átomos rápidos)
<i>fen</i>	1,10-fenantrolina
<i>H₂salTSC</i>	Salicilaldehído-tiosemicarbazona neutra
I. E.	En E. M. Impacto Electrónico
IR	Espectroscopia Infrarroja
OFF	Interacción aromática <i>Offset – face – to – face</i> (cara-cara desplazada)
<i>py</i>	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
<i>salTSC</i>	Salicilaldehído-tiosemicarbazona(s)
<i>salTSC – R</i>	Alquil ó aril derivado de la salicilaldehído-tiosemicarbazona
tsc	Tiosemicarbazida(s)
TSC	Tiosemicarbazona(s)
τ_4	Parámetro estructural para complejos tetracoordinados
τ_4'	Parámetro estructural para complejos tetracoordinados (formulación más reciente)
τ_5	Parámetro estructural para complejos pentacoordinados
Z	Número de fórmulas mínimas por celda

1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, el diseño de materiales sólidos nuevos con propiedades específicas es un reto de suma importancia y repercusión en muchos campos de la ciencia. Las propiedades físicas de los materiales dependen de las moléculas que los constituyen y de la manera en que éstas interactúan. Organizar a las moléculas en una red cristalina es muy complicado pero gracias al entendimiento y utilización de las fuerzas intermoleculares es posible introducir patrones de interacción en diversas redes cristalinas. Las interacciones intermoleculares más utilizadas en la construcción de redes cristalinas son las más fuertes y direccionales, por ejemplo, el enlace de hidrógeno.

Se ha demostrado que los complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno que están presentes en las redes cristalinas que estos compuestos forman. Además, las tiosemicarbazonas y sus complejos de coordinación tienen un amplio intervalo de aplicaciones que van desde su uso en química analítica, como agentes quelantes, hasta catalizadores, pero sus aplicaciones más importantes son biológicas como agentes antitumorales, antifúngicos y como compuestos que provocan la ruptura de la cadena de ADN. La química supramolecular de complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas está poco explorada pero resulta muy importante debido a sus numerosas aplicaciones. A través del estudio de cristales multicomponentes (cocristales, sales, hidratos, solvatos) de complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas se puede aumentar el conocimiento supramolecular y su utilización en el diseño de materiales cristalinos nuevos.

Las tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído, igual que las demás tiosemicarbazonas, tienen características adecuadas para la formación de enlaces de hidrógeno. Estas moléculas también pueden actuar como ligantes tridentados (O, N, S) y la introducción de un centro metálico, M(II), preorganiza a la molécula y a los sitios capaces de formar enlaces de hidrógeno, además la carga positiva favorece la interacción con aniones (cuando el ligante actúa como monoaniónico). Las salicilaldehído-tiosemicarbazonas también pueden actuar como ligantes dianiónicos y dar lugar a complejos metálicos neutros. En el estado sólido cristalino, estos compuestos establecen enlaces de hidrógeno complementarios similares a los encontrados en la 2-aminopiridina la cual forma cristales multicomponentes (cocristales, sales) con ácidos carboxílicos. Considerando las similitudes estructurales entre la 2-aminopiridina y los complejos metálicos neutros derivados de salicilaldehído-tiosemicarbazonas, en este trabajo se explora la posibilidad de formación de cristales multicomponentes de complejos metálicos similares a los encontrados para la 2-aminopiridina y sus derivados.

2. ANTECEDENTES.

2.1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.

Escribir una definición útil de química supramolecular es casi imposible. El campo siempre está cambiando, y dependiendo del área de la química supramolecular, los investigadores tienen su propio entendimiento y terminología [1]. Una de las definiciones que menos problemas presenta, es la propuesta por uno de sus fundadores. Jean-Marie Lehn la presenta como “la química de los ensambles moleculares y el enlace intermolecular” [2]. Una definición más formal muestra a la química supramolecular como “el estudio de sistemas que involucran agregados de moléculas o iones unidos por interacciones intermoleculares (interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, interacciones de dispersión y efectos solvofóbicos)” [3].

La química supramolecular puede ser dividida en dos grandes categorías: la *química huésped-anfitrión* y la *química de autoensamble*. La diferencia entre estas dos categorías tiene que ver con el tamaño y la forma de las moléculas o iones involucrados.

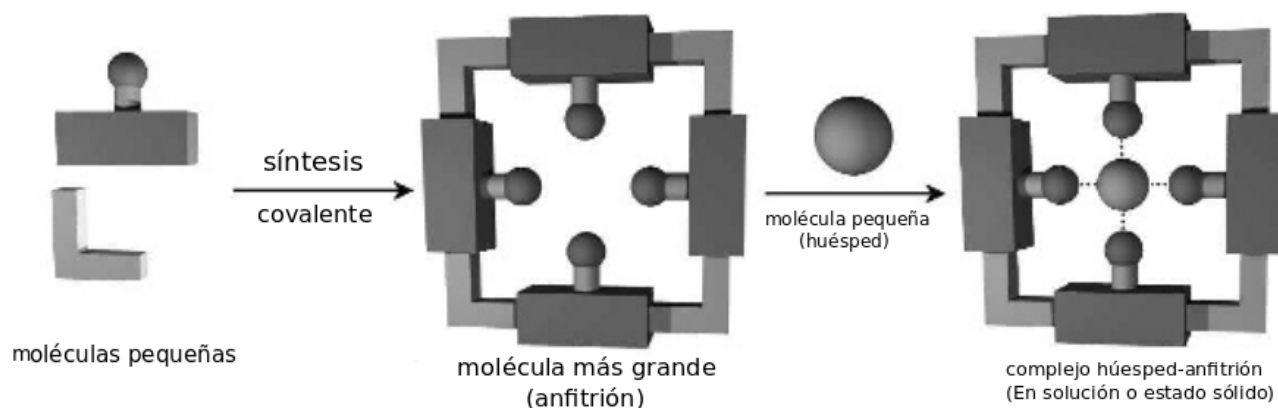


Figura 1: Formación de complejos huésped-anfitrión [3].

Si una molécula es significativamente más grande que otra y la puede rodear, entonces se denomina *anfitrión* y la molécula pequeña es su *huésped*. Otra definición dada por Donald Cram (1986) establece que “el anfitrión es una molécula orgánica o ión cuyos sitios de enlace convergen en el complejo y el huésped es cualquier molécula o ión cuyos sitios de enlace divergen en el complejo” [4]. Un *sitio de enlace* es una región del huésped o del anfitrión que tiene un tamaño adecuado, una geometría correcta y una naturaleza química que le permita interactuar con el otro componente del complejo

o *supermolécula* [3]. En la Figura 1, el anfitrión (sintetizado mediante la formación de enlaces covalentes) tiene cuatro sitios de enlace que convergen hacia un pequeño huésped central. Ejemplos de la química anterior son los complejos enzimáticos. La formación de complejos huésped-anfitrión se presenta tanto en solución como en el estado sólido.

Por otro lado, se denomina autoensamble a la formación de agregados en los que no hay una diferencia significativa de tamaño entre las moléculas que interactúan, es decir, ninguna de ellas está actuando como anfitrión, Figura 2. Estrictamente, el autoensamble es un equilibrio entre dos o más componentes moleculares que producen un agregado cuya estructura solo depende de la información contenida en los bloques constructores. El autoensamble es una asociación espontánea y reversible. Este tipo de agregados puede formarse tanto en disolución, donde el autoensamble puede ser modificado por efectos de solvatación y hormado, como en estado sólido, donde el autoensamble puede ser influido por los procesos de nucleación y cristalización [3]. El ejemplo más importante de un agregado autoensamblado lo encontramos en la naturaleza, el ácido desoxirribonucleico (ADN).

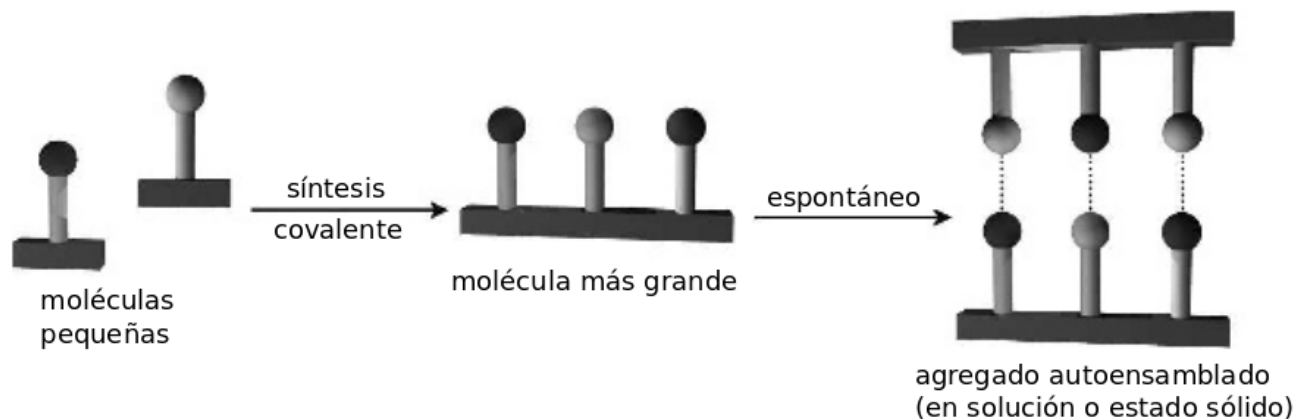


Figura 2: Proceso de autoensamble entre moléculas complementarias [3].

2.2. INTERACCIONES INTERMOLECULARES.

En química supramolecular, en general, son muy importantes las *interacciones intermoleculares*. El término interacciones intermoleculares engloba diversos efectos y fuerzas atractivas y repulsivas [2], Tabla 1. Las interacciones intermoleculares representan las energías que mantienen unidas a las especies supramoleculares. Tales interacciones son débiles en comparación con las interacciones covalentes. La energía de las interacciones covalentes va desde los 150 kJ/mol hasta los 450 kJ/mol, mientras

que la energía de las interacciones intermoleculares va desde los 2 kJ/mol para las interacciones de dispersión hasta los 300 kJ/mol para las interacciones ión-ión [3]. Sin embargo, cuando estas interacciones débiles actúan cooperativamente pueden formar complejos supramoleculares estables, tanto en estado sólido como en solución.

INTERACCIÓN	ENERGÍA (kJ/mol)	EJEMPLO
ión-ión	200-300	cloruro de tetrabutilamonio
ión-dipolo	50-200	Sodio 15-corona-5
dipolo-dipolo	5-50	acetona
enlace de hidrógeno	4-120	agua
cación- π	5-80	K ⁺ en benceno
π - π	0-50	grafito
van der Waals	<5 kJ/mol	empaquetamiento en cristales moleculares
hidrofóbica	relacionada con la energía de interacción disolvente-disolvente	compuestos de inclusión de ciclodextrinas

Tabla 1: Resumen de interacciones supramoleculares (adaptada del libro “Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry” de J. W. Steed; D. R. Turner y K. J. Wallace [3]).

La menor energía, de la mayoría de las interacciones intermoleculares, frente a las interacciones covalentes, es una ventaja pues son más flexibles, dinámicas y resultan en uniones reversibles [5]. A continuación se describen las interacciones intermoleculares más importantes.

2.2.1. INTERACCIONES IÓNICAS Y DIPOLARES.

Las interacciones iónicas y dipolares se basan en la atracción coulombica entre cargas opuestas y pueden ser divididas en tres categorías: i) ión-ión, ii) ión-dipolo y iii) dipolo-dipolo. La más energética de estas interacciones es la ión-ión, Figura 3 a), pues es comparable con las interacciones covalentes [2].

La interacción ión-ión no es direccional (*isotrópica*), lo que significa que la interacción puede ocurrir en cualquier dirección. Sin embargo, las interacciones ión-dipolo y dipolo-dipolo son direccionales (*anisotrópicas*) y dependen de la alineación de los iones y moléculas para que la interacción sea óptima, Figura 3 b) y c). Debido a la relativa rigidez de las interacciones direccionales sólo se pueden formar agregados con especies mutuamente complementarias, mientras que las interacciones que no son direccionales pueden estabilizar un amplio rango de iones y moléculas.

Las interacciones electrostáticas juegan un papel importante en el entendimiento de los factores que influyen los enlaces con alta afinidad, particularmente en sistemas biológicos en los cuales hay un

gran número de procesos de reconocimiento que involucran interacciones carga-carga; de hecho estas interacciones son, frecuentemente, las primeras entre una enzima y su sustrato [3].

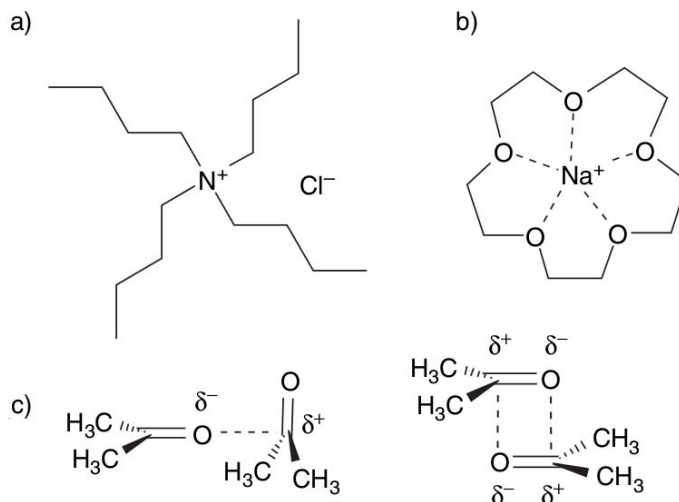


Figura 3: Ejemplos de interacciones electrostáticas: a) ión-ión en el cloruro de tetrabutilamonio; b) ión-dipolo en el complejo de sodio con el 15-corona-5; c) dipolo-dipolo en la acetona [3].

2.2.2. INTERACCIONES AROMÁTICAS.

Las interacciones intermoleculares que involucran secciones aromáticas son muy comunes en química, biología y en ciencias de los materiales [1]. En los sistemas supramoleculares se encuentran, principalmente, dos tipos de interacciones aromáticas: las interacciones catión- π y las π - π [3]. Estas interacciones tienen una componente electrostática muy importante que es el resultado del *momento cuadrupolar* de los anillos aromáticos. El benceno, por ejemplo, no tiene un momento dipolar pero tiene un momento cuadrupolar permanente. Un *cuadrupolo* puede ser pensado como un par de dipolos alineados de tal forma que no hay un momento dipolar neto [6], pero hay una distribución de carga permanente con regiones de mayor densidad electrónica sobre las caras del anillo aromático (nube- π) y con una región de menor densidad electrónica en el esqueleto- σ [5], Figura 4 a).

La *interacción catión- π* se define como la fuerza de atracción entre un catión metálico u orgánico y la cara de un sistema de electrones deslocalizados. Las interacciones catión- π son bien conocidas en el campo de la química organometálica donde metales de transición forman enlaces con anillos aromáticos, como en el ferroceno y la sal de Zeise, pero éstas no son interacciones débiles por lo que no se consideran interacciones intermoleculares. Sin embargo, los cationes de los metales alca-

linos y los alcalinotérreos también forman interacciones con sistemas aromáticos con una energía de interacción entre 5 y 80 kJ/mol, Figura 4 b). Estas interacciones de menor energía si se consideran interacciones intermoleculares pues son uniones reversibles [2]. También los cationes orgánicos como los tetraalquilamonios, los alquilpiridinius y los aminoácidos que tienen una cadena lateral con grupos aromáticos presentan este tipo de interacción. La interacción catión- π es direccional (anisotrópica), cuando el catión se encuentra sobre el centro de una de las caras aromáticas es cuando la interacción tiene mayor fuerza [6].

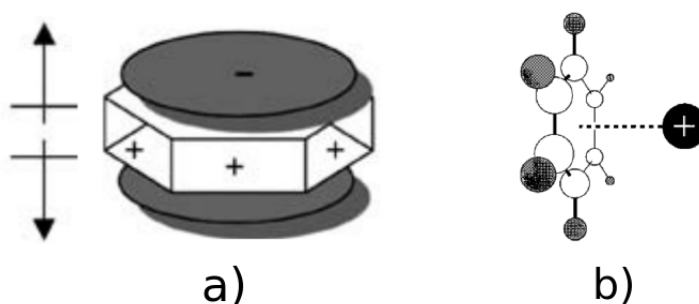


Figura 4: a) momento cuadrupolar del benceno, b) interacción de un catión genérico con la cara de un anillo aromático. (Adaptado de “the cation- π Interaction”. J. C. Ma; D. A. Dougherty. *Chem. Rev.* 1997 [6]. y de “Supramolecular Chemistry”. J. W. Steed; J. L. Atwood. John Wiley and Sons, Ltd. Inglaterra, 2000.) [2].

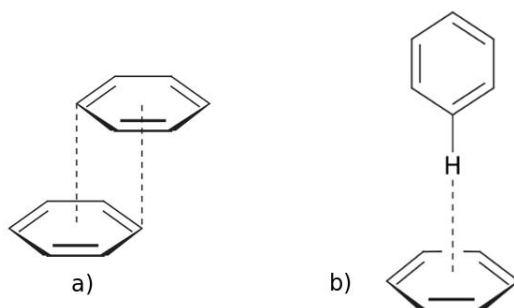


Figura 5: Geometrías de interacción entre anillos aromáticos [3] a) OFF y b) EF.

La interacción π - π se presenta entre anillos aromáticos. El modelo para explicar los requerimientos geométricos para esta interacción surge, como se dijo antes, del momento cuadrupolar presente en los anillos con densidad electrónica deslocalizada. Las geometrías de interacción son controladas por interacciones electrostáticas. Para que los anillos aromáticos interactúen entre sí, tiene que haber una

orientación favorable de las secciones de la molécula que son, relativamente, positivas y negativas [5]. Hay dos tipos de interacciones π - π : *Offset-face-to-face* (OFF, cara-a-cara desplazada) y *edge-to-face* (EF, vértice-cara), Figura 5. En la interacción OFF la interacción es entre el centro de un anillo y el vértice del otro pero los planos de ambos anillos son paralelos y con distancias interplanares de entre 3.3 Å y 3.8 Å. En la interacción EF también interaccionan un vértice de un anillo con el centro de otro pero los planos de los anillos son perpendiculares, esta interacción tiene una distancia promedio de 3.5 Å [2, 3, 5, 7].

En residuos aromáticos simples la geometría de interacción preferente es la EF pero, de acuerdo con C. Janiak, cuando estos residuos aromáticos se encuentran coordinados a metales de transición es más común encontrar la interacción con geometría OFF. Janiak describe estas interacciones por medio de diversos parámetros geométricos como: 1) la distancia entre los centroides de los dos anillos aromáticos (dcc) que se encuentra entre 3.4 Å y 3.8 Å, 2) el ángulo entre los planos de los anillos aromáticos que en la mayoría de los casos es cercano a 0°, y 3) el desplazamiento horizontal de los anillos aromáticos, característico de esta geometría de interacción, que se mide a través del ángulo que forman la normal a uno de los planos de los anillos y el vector que une los dos centroides de los anillos, Figura 6, este ángulo mide alrededor 20° en la mayoría de los casos y corresponde a un desplazamiento horizontal de 1.30 Å [7].

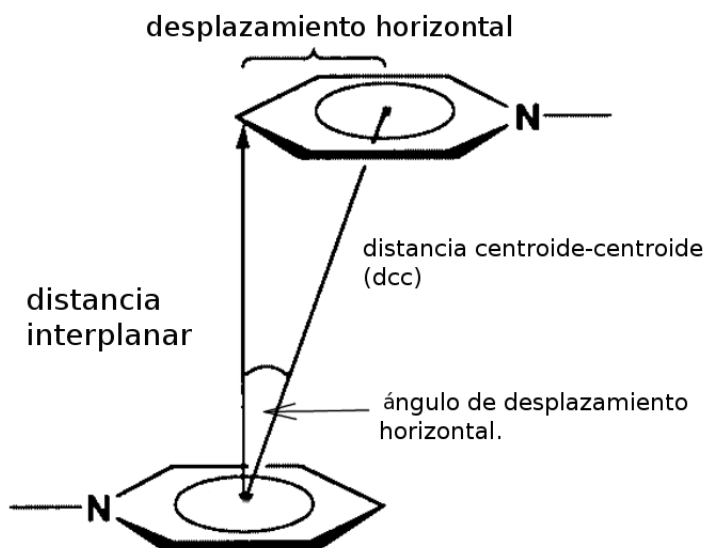


Figura 6: Parámetros geométricos que describen la interacción OFF (adaptada de C. Janiak. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000) [7].

2.2.3. FUERZAS DE van der WAALS Y EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO COMPACTO.

Estas fuerzas son isotrópicas (no direccionales) y por lo tanto son poco utilizadas en el diseño de hospederos selectivos. Las fuerzas de van der Waals se pueden dividir en *dispersión de London* y *repulsión de intercambio*. Estas fuerzas estabilizadoras y desestabilizadoras son tomadas en cuenta en los términos del potencial de *Lennard-Jones* que describe la energía potencial entre dos especies químicas [8]. La interacción de dispersión es la componente atractiva del potencial (término en color azul en la Ecuación (1) y disminuye muy rápido conforme aumenta la distancia, surge de la formación de un momento dipolar instantáneo en una nube electrónica fluctuante que polariza a otra molécula vecina e induce en ella un momento dipolar. El término de repulsión balancea la dispersión (término en color negro en la Ecuación (1), y surge porque, a distancias muy cortas las nubes electrónicas de las moléculas interactuantes empiezan a traslaparse y hay repulsión electrónica entre ellas [7].

$$U_{ij} = -\frac{A}{r_{ij}^6} + \frac{B}{r_{ij}^{12}} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{Expresión del potencial de Lennard-Jones.} \quad (1)$$

Donde i y j son dos átomos separados por una distancia r_{ij} y con cargas q_i y q_j . A y B son constantes, el término en color rojo es la contribución coulombica al potencial.

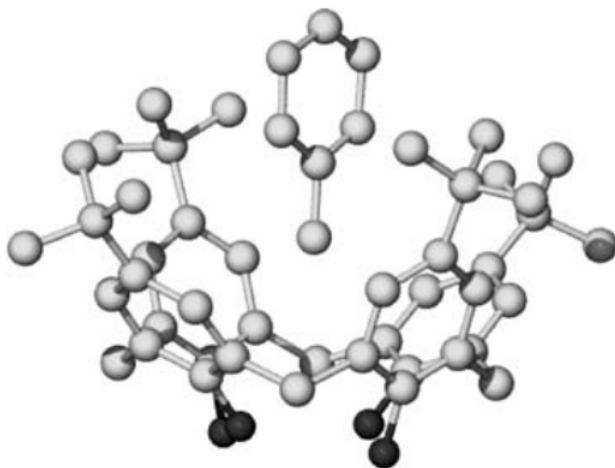


Figura 7: Estructura de rayos-x del complejo supramolecular p-terbutilcalix[4]areno-tolueno, [2].

En el estado sólido estas fuerzas juegan un papel muy importante. La formación de sólidos cristalinos puede ser impulsada por la maximización favorable de las fuerzas isotrópicas de van der Waals, en lo que se conoce como *empaquetamiento compacto*. Esto ha sido descrito por Kitaigorodsky en su

teoría del empaquetamiento cristalino a través de la frase “la naturaleza aborrece el vacío” y significa que en el estado sólido una molécula se acomoda junto a otras de tal forma que se presentan el mayor número de contactos intermoleculares [2]. En la Figura 7 se muestra un complejo supramolecular donde el anfitrión interactúa con el huésped a través de fuerzas de van der Waals.

2.2.4. ENLACE DE HIDRÓGENO.

El enlace de hidrógeno es un tipo de interacción dipolo-dipolo, por lo que es anisotrópica (direccional) y relativamente fuerte, debido a esto a menudo lo describen como “la llave maestra en química supramolecular” [8] pues es una interacción clave en el reconocimiento de sustratos por numerosas enzimas, en la estructura terciaria de las proteínas y en la unión de los pares de bases en el ADN [2], Figura 10 c). El enlace de hidrógeno es una interacción entre un donador (D) y un aceptor (A) que involucra átomos de hidrógeno. Se forma un enlace de hidrógeno cuando la electronegatividad de D relativa a H, en el enlace covalente D-H, es tal que atrae densidad electrónica y desprotege parcialmente al átomo H. Para interactuar con este enlace donador, D-H, el aceptor A debe tener pares electrónicos libres o electrones π polarizables [9]. La formación de un enlace de hidrógeno se representa como D-H...A, Figura 8.

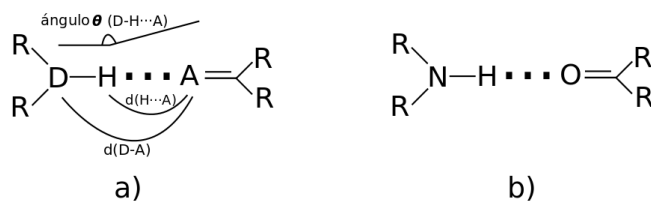


Figura 8: a) Representación de un enlace de hidrógeno y parámetros geométricos que lo caracterizan, b) Enlace de hidrógeno entre una amina secundaria y un grupo carbonilo (adaptada de J. W. Steed; D. R. Turner. John Wiley and Sons, Ltd. Inglaterra, 2007) [3].

Los enlaces de hidrógeno tienen una energía de interacción que va desde los 4 kJ/mol hasta los 60 kJ/mol, sin embargo, ciertos compuestos extremadamente ácidos como el HF_2^- puede formar enlaces de hasta 120 kJ/mol [2]. Las distancias donador-aceptor, d(D-A), encontradas normalmente van desde 2.2 Å hasta 4.0 Å [8, 9]. Como consecuencia hay una amplia variedad de interacciones a las que podemos llamar “enlace de hidrógeno” pero en todos los casos la interacción tiene una

componente iónica y una covalente. La geometría del enlace de hidrógeno y el tipo de donador y aceptor determinan la fuerza, la longitud y la naturaleza de la interacción [3]. El enlace puede ser caracterizado por la distancia donador-aceptor, $d(D-A)$, la distancia hidrógeno-aceptor, $d(H\cdots A)$, y el ángulo formado entre el donador, el hidrógeno y el aceptor, θ ($D-H\cdots A$), Figura 8 a). Los enlaces de hidrógeno pueden ser divididos en tres categorías: fuerte, moderado y débil [2], como puede verse en la Tabla 2.

Parámetros	Tipo de enlace de hidrógeno		
	Fuerte	Moderado	Débil
D-H...A	principalmente covalente	principalmente electrostático	electrostático
Longitud de enlace H...A (Å)	D-H \approx H...A 1.2-1.5	D-H < H...A 1.5-2.2	D-H \ll H...A 2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulo de enlace (°)	175-180	130-180	90-150
Energía (kJ/mol)	60-120	16-60	<12
Ejemplos	Complejos de HF	Ácidos carboxílicos, alcoholes, ADN y ARN	C-H...A D-H... π

Tabla 2: Enlaces de hidrógeno y sus propiedades (A=Aceptor, D=Donador) [3].

El ángulo de interacción en el enlace de hidrógeno, θ , tiende a los 180° en todos los tipos de enlace, esto es porque la efectividad para apantallar las dos cargas negativas parciales de los átomos donador y aceptor es mayor cuando el átomo de hidrógeno se encuentra sobre la línea recta que conecta a los átomos D y A. Pero experimentalmente se ha encontrado que los enlaces de hidrógeno tienden a doblarse y esto se debe a que un donador, D-H, frecuentemente establece una interacción con más de un aceptor de enlace, A [9]. De esta manera podemos distinguir entre enlaces de hidrógeno de dos centros, *bifurcados* (interacción tricéntrica), *trifurcados* (interacción tetracéntrica) o *multifurcados*, Figura 9.

Las geometrías de enlace mostradas en la Figura 9 se denominan interacciones primarias, esto significa que hay una interacción directa entre el grupo donador y el aceptor. Pero cuando hay varios grupos aceptores y donadores de enlace de hidrógeno en las moléculas enlazadas, también se deben considerar las interacciones secundarias entre grupos vecinos. Las cargas parciales en los átomos adyacentes pueden incrementar la fuerza de enlace en virtud de la atracción de cargas opuestas ó disminuir la afinidad entre dos moléculas debido a la repulsión entre cargas iguales [3]. La Figura 10 muestra diferentes situaciones cuando dos moléculas con varios sitios donadores y aceptores de enlace de hidrógeno interactúan a través de ellos. Una molécula con tres donadores (DDD) interactuando

con una que tiene tres aceptores (AAA), Figura 10 a), tiene interacciones primarias y secundarias atractivas y, por lo tanto, aumenta la fuerza de enlace. Arreglos con mezclas de donadores y aceptores (DAD, ADA) presentan interacciones primarias atractivas pero interacciones secundarias repulsivas y por tanto disminución de la fuerza de enlace, Figura 10 b).

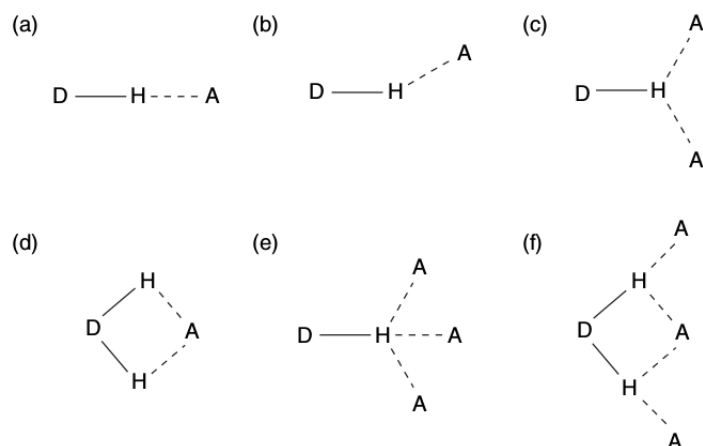


Figura 9: Enlaces de hidrógeno con diferentes geometrías: a) *lineal*, b) *doblado*, c) *donador bifurcado*, d) *aceptor bifurcado*, e) *donador trifurcado* y f) *multifurcado* [3].

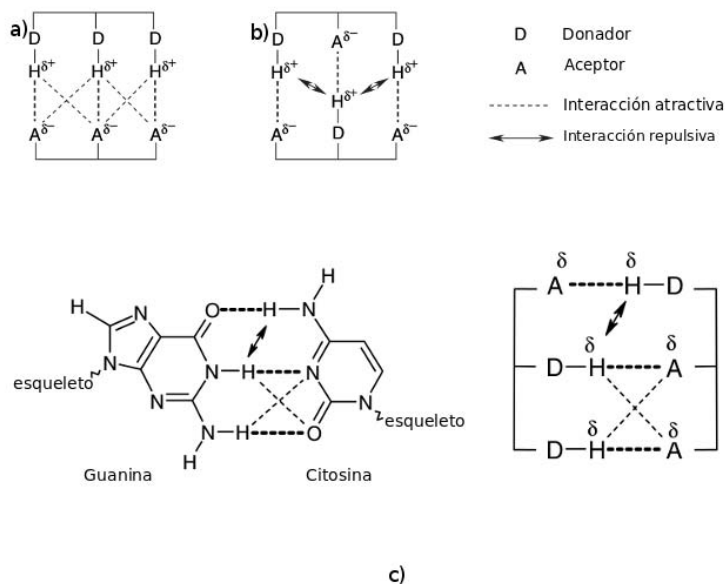


Figura 10: a) arreglo DDD...AAA, interacciones secundarias atractivas. b) arreglo DAD...ADA, interacciones secundarias repulsivas. c) interacciones secundarias y primarias presentes en el par guanina-citosina. (adaptada de J. W. Steed; D. R. Turner. John Wiley and Sons, Ltd. Inglaterra, 2007) [3]

La naturaleza anisotrópica de los enlaces de hidrógeno, junto con una alineación específica de donadores y aceptores, han demostrado ser una característica fructífera para el diseño de sistemas supramoleculares [3].

2.2.4.1. DESCRIPTOR DE ENLACES DE HIDRÓGENO Y REGLAS DE ETTER.

El papel del enlace de hidrógeno en los sistemas supramoleculares es de tal importancia que se ha desarrollado una nomenclatura a través de la cual es posible describir la conectividad y topología que se observan en estos sistemas y que involucran enlaces de hidrógeno. Se conoce como *Graph Set Nomenclature* [3]. En español ha sido llamado de diversas maneras pero no hay consenso, en este trabajo me referiré a este sistema como *descriptor de enlaces de hidrógeno*. Usando este descriptor, la mayoría de los enlaces de hidrógeno se pueden agrupar en cuatro categorías de patrones sencillos designados como cadenas (**C**, del inglés *chains*), anillos (**R**, del inglés *rings*), enlace intramolecular (**S**, del inglés *self*) y dímeros (**D**, del inglés *discrete*). A estos *descriptores fundamentales* se agrega un subíndice que indica el número de donadores de enlace de hidrógeno (**d**) y un superíndice que indica el número de aceptores de enlace de hidrógeno (**a**). El número total de átomos (**n**) que participan en el enlace de hidrógeno se denomina el *grado del patrón* y se escribe entre paréntesis [2, 8]. De esta forma se compone el descriptor de enlaces de hidrógeno, Figura 11.

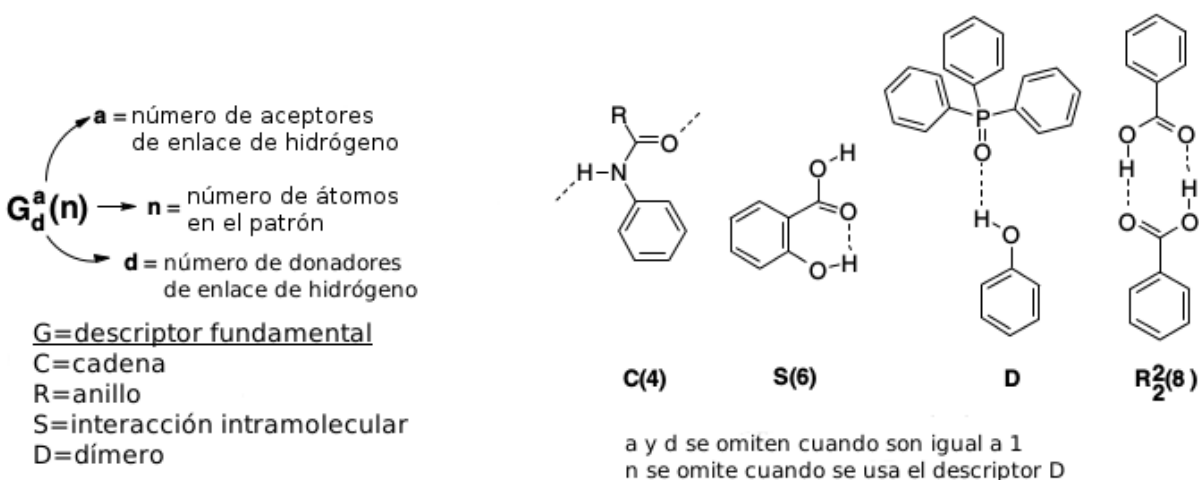


Figura 11: Composición del descriptor de enlace de hidrógeno y ejemplos. (Adaptado de J. W. Steed; J. L. Atwood. John Wiley and Sons, Ltd. Inglaterra, 2000) [2].

Además de esta nomenclatura, hay tres reglas generales sobre la formación de enlaces de hidrógeno. Margaret Etter las presentó en 1990 y son el resultado de la observación de muchas estructuras cristalinas y los enlaces de hidrógeno que contenían. Las reglas de Etter [10] son las siguientes:

- Todos los donadores y aceptores fuertes de protones formarán enlaces de hidrógeno.
- Los enlaces de hidrógeno intramoleculares de seis miembros se forman antes que los intermoleculares.
- Después de la formación de todos los enlaces de hidrógeno intramoleculares, los donadores y aceptores de protones formarán enlaces de hidrógeno intermoleculares entre ellos.

2.3. INGENIERÍA DE CRISTALES Y EL SINTÓN SUPRAMOLECULAR.

La ingeniería de cristales es una rama de la química supramolecular, está dedicada al entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de este conocimiento para el diseño de nuevos sólidos cristalinos [1,8]. Es claro que los cristales como el diamante o de óxido de silicio están fuera de esta rama de estudio, pues todos los átomos en cristal están unidos por interacciones covalentes. De acuerdo a lo anterior, la ingeniería de cristales puede ser dividida en tres actividades: i) el entendimiento de las interacciones moleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, ii) el desarrollo de estrategias mediante las cuales se obtengan empaquetamientos cristalinos deseados a través de dichas interacciones intermoleculares y iii) el ajuste de las propiedades del cristal para lograr una función determinada [8].

La ingeniería de cristales depende mucho del estudio sistemático de estructuras cristalinas conocidas para encontrar patrones de interacción recurrentes entre grupos funcionales, con el fin de hacer predicciones de enlace intermolecular entre compuestos similares.

En un cristal, podemos identificar diferentes patrones de interacción entre grupos funcionales. Estos patrones se pueden repetir en otras estructuras cristalinas compuestas por moléculas que tengan los mismos sustituyentes. Cuando los patrones se repiten regularmente los podemos llamar *sintón supramolecular* [3]. Entonces, un sintón supramolecular que está constituido por interacciones intermoleculares fuertes y direccionales es más útil en ingeniería de cristales pues son los patrones que se pueden predecir en las estructuras cristalinas.

El término sintón supramolecular fue propuesto por G. Desiraju y lo definió como una subunidad

estructural en el cristal que puede ser ensamblada a través de operaciones sintéticas conocidas o concebibles. Un sintón supramolecular está compuesto por elementos moleculares y supramoleculares. Una parte central de esta idea, es el hecho de definir al cristal como una red que está compuesta por nodos (moléculas) y conexiones entre nodos (interacciones intermoleculares). Describir el cristal como una red es una aproximación holística y no reduccionista de la estructura química. En esta descripción no es importante la molécula en sí, lo que importa es la forma en que las moléculas se acomodan en el cristal y la topología que adoptan [8].

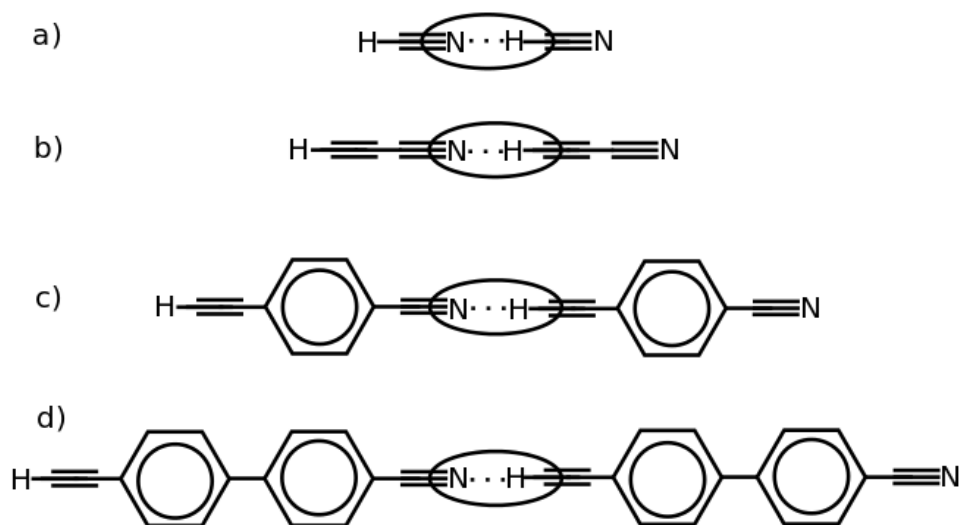


Figura 12: Sintón supramolecular presente en diferentes estructuras cristalinas. a) cianuro de hidrógeno, b) cianoacetileno, c) 4-etinilcianobenceno y d) 4'-etinil-4-cianobifenil [8].

Por ejemplo, en el cristal del cianuro de hidrógeno (HCN), la estructura cristalina está formada por secuencias lineales de moléculas unidas a través de enlaces de hidrógeno, $N \equiv C - H \cdots N \equiv C - H$, Figura 12 a). Los nodos en esta red son las moléculas de HCN y la conexión entre nodos es la interacción $H^{\delta+} \cdots N^{\delta-}$. Esta misma interacción está presente en las estructuras cristalinas del cianoacetileno ($H - C \equiv C - C \equiv N$, Figura 12 b), que también presenta secuencias lineales de moléculas. Si la molécula tiene anillos aromáticos entre los grupos funcionales $C - H$ y $C \equiv N$ también se forman enlaces de hidrógeno y secuencias lineales de moléculas, como en el caso del 4-etinilcianobenceno, Figura 12 c), y el 4'-etinil-4-cianobifenil, Figura 12 d). En este ejemplo, la conexión entre nodos (enlace de hidrógeno) es lo suficientemente robusta como para repetirse en diferentes

estructuras cristalinas donde están presentes los grupos funcionales $C - H$ y $C \equiv N$ por lo que podemos llamar a este patrón un sintón supramolecular.

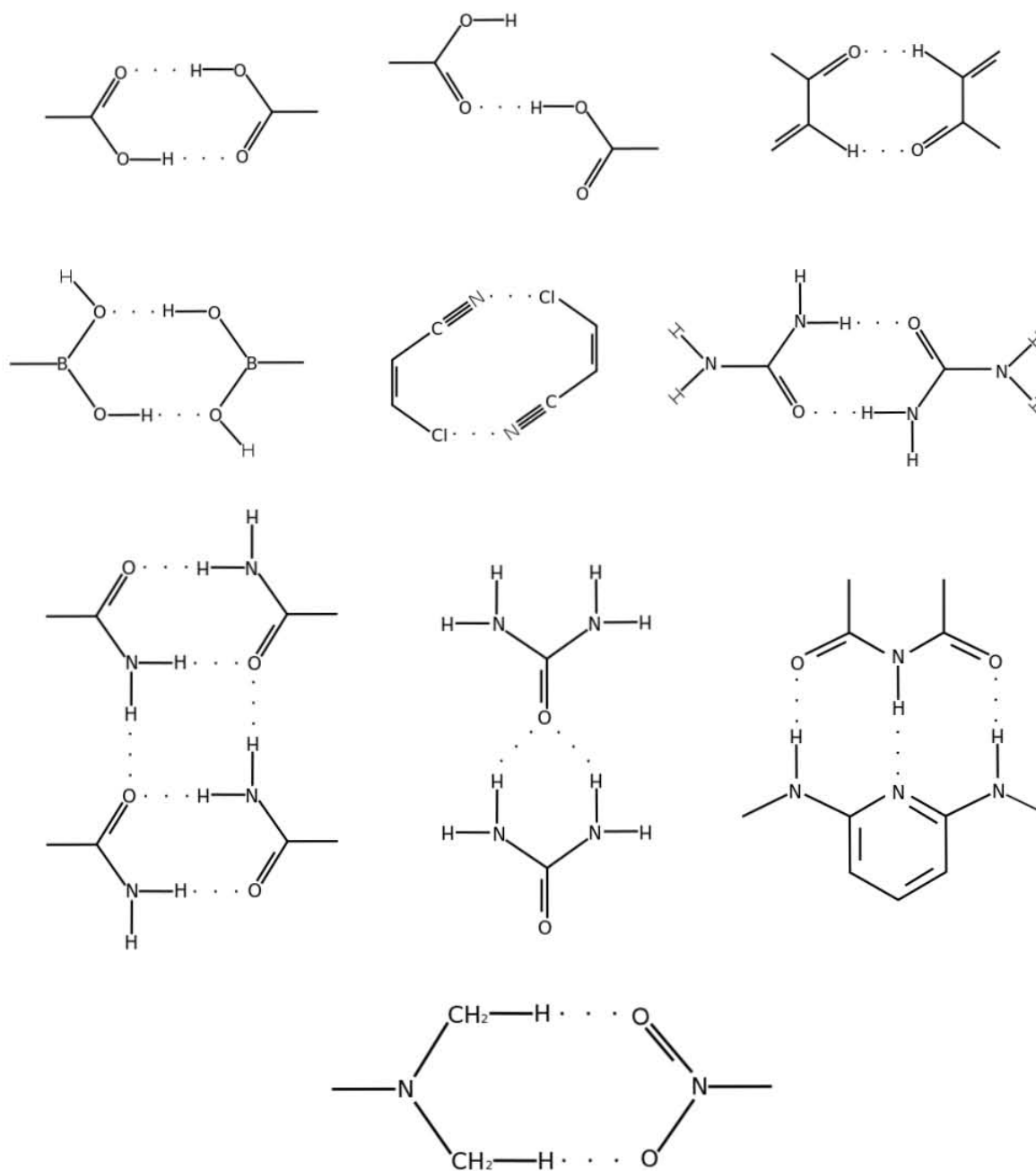


Figura 13: Sintones supramoleculares comúnmente utilizados en ingeniería de cristales [8].

Los sintones supramoleculares más utilizados, Figura 13, están formados por grupos funcionales unidos por interacciones fuertes y direccionales, pero la robustez de las interacciones no está restrin-

gida a este tipo de interacciones. Por otro lado, cuando dos moléculas forman un dímero podemos distinguir entre *homodímeros* y *heterodímeros*, dependiendo si las moléculas que interactúan son iguales o son diferentes. Cuando hablamos de sintónes supramoleculares se puede hacer una clasificación similar. Si un sintón está formado por la interacción de dos grupos funcionales iguales se denomina *homosintón*, por el contrario si está formado por la interacción de dos grupos funcionales diferentes se denomina *heterosintón*, Figura 14.

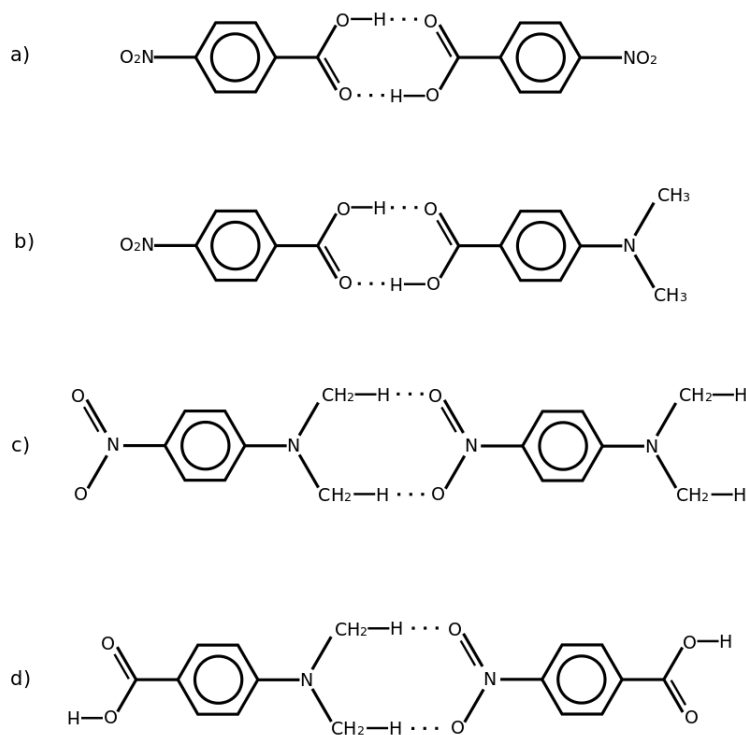


Figura 14: a) homosintón homodimérico, b) homosintón heterodimérico, c) heterosintón homodimérico y d) heterosintón heterodimérico [8].

Algunos sintónes son mas útiles que otros pero los mas confiables cuentan con las siguientes características:

- Están presentes frecuentemente en un grupo dado de compuestos.
- Su formación es específica, es decir, la probabilidad de formación de un sintón particular es grande cuando están involucradas moléculas que contienen a los grupos funcionales adecuados.
- Si su desconexión produce grupos funcionales con alta probabilidad de formar un enlace intramolecular. El sintón $C - H \cdots H - C$, por ejemplo, es un sintón válido y ocurre frecuentemente

en las estructuras cristalinas pero su desconexión no conduce a fragmentos útiles para la síntesis de nuevos cristales.

2.4. CRISTALES Y CRISTALES MULTICOMPONENTES.

La patrones hexagonales de los copos de nieve y las formas definidas de los minerales son reconocidas desde hace mucho tiempo como una evidencia externa de un orden interno. Hoy en día sabemos que ese orden interno está relacionado con los bloques constructores de los sólidos cristalinos, es decir, con las moléculas o iones que los forman [11].

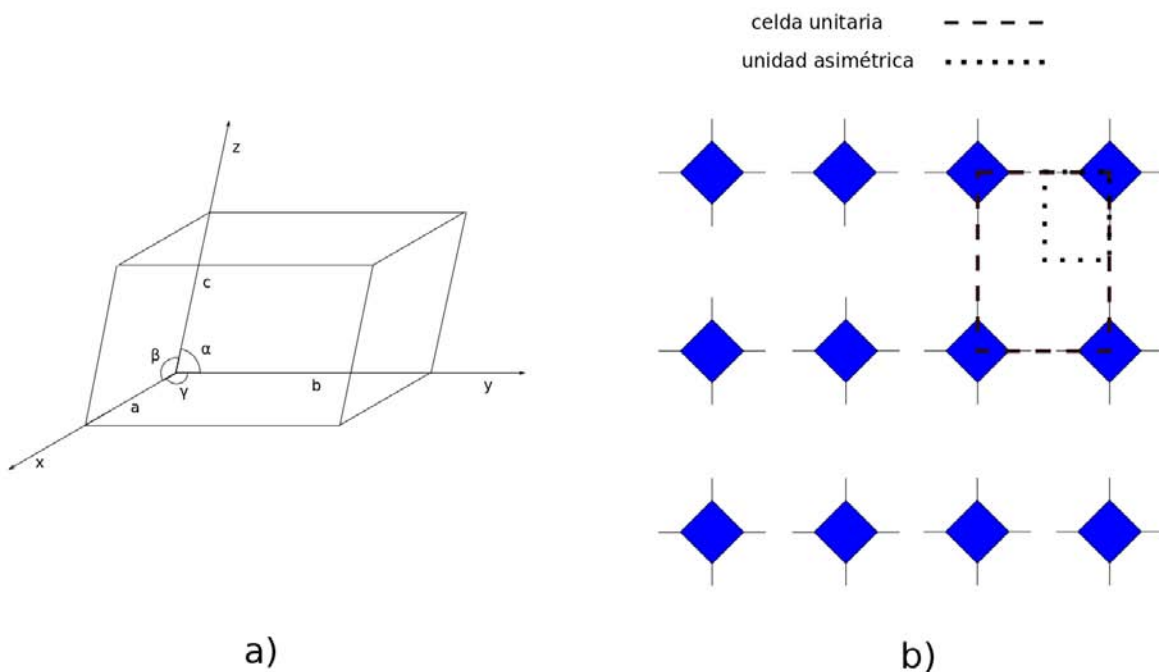


Figura 15: a) celda unitaria con las aristas y ángulos necesarios para definirla, b) patrón de dos dimensiones, resaltada se encuentra la celda unitaria y la unidad asimétrica.

Un cristal es un sólido que tiene un arreglo periódico de átomos en las tres dimensiones. En un cristal los iones o moléculas que lo forman están dispuestos de una forma regular y forman una red tridimensional, constituyendo una *red cristalina* [1]. La regularidad interna de un cristal puede ser representada por una *celda unitaria* que es la unidad básica de construcción. La celda unitaria es un paralelepípedo definido por tres aristas (a, b y c) y los ángulos (α , β y γ) formados entre estas aristas, Figura 15. La red cristalina se forma por la traslación de la celda unidad en las tres dimensiones a lo

largo de las aristas que la forman [12]. Pero la traslación no es la única simetría que está presente en la red cristalina, dentro de la celda unitaria las moléculas contenidas están relacionadas por diferentes operaciones de simetría (reflexión, rotación, inversión). El valor de las aristas de la celda unitaria, los ángulos que forman y las operaciones de simetría presentes en ella, forman el *grupo espacial* del cristal. Puesto que dentro de la celda unitaria las moléculas o iones están relacionados por operaciones de simetría, no es necesaria toda la celda unitaria para reproducir el cristal entero. La unidad más pequeña que es necesaria para reproducir todo el cristal es la *unidad asimétrica*, ésta genera la celda unitaria a través de las operaciones de simetría en un grupo puntual específico y después genera el cristal entero por simple traslación a lo largo de los tres ejes de la celda unitaria [12].

Los materiales cristalinos se pueden dividir en dos categorías: los que tienen un solo componente y los que tienen más de uno. A un nivel fundamental no hay diferencia entre estas dos categorías, es decir, las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas e iones son las mismas en los dos casos. “*Todos los cristales son cristales*” y la tendencia a distinguir a los cristales multicomponentes de los de un solo componente surge porque el concepto de molécula es muy importante en química. Dentro de los cristales multicomponentes podemos encontrar a los cristales huésped-anfitrión: *clatratos*, *intercalatos* y a los *compuestos de inclusión*. En todos estos materiales cristalinos podemos encontrar a una molécula rodeada por un tipo diferente de moléculas [8]. Por ejemplo, en los clatratos el anfitrión encapsula completamente al huésped. En un intercalato, el huésped se aloja entre las láminas formadas por el anfitrión, mientras que en los compuestos de inclusión el huésped es alojado en los canales formados por la estructura cristalina del anfitrión. Estos cristales, huésped-anfitrión, pueden tener una estequiometría definida o variable. Otro tipo de materiales cristalinos multicomponentes son los *cocristales*, las *sales*, los *hidratos* y los *solvatos*. En estos cristales no hay una diferencia significativa de tamaño entre las moléculas o iones que lo forman, es decir, no hay un huésped y un anfitrión [2]. Por ejemplo, en los cocristales cada uno de los componentes es un sólido a temperatura ambiente y en el cocrystal están asociados a través de diversas fuerzas intermoleculares. Por otro lado, en los hidratos y solvatos hay moléculas de disolvente estabilizadas por la estructura cristalina a través de interacciones direccionales (anisotrópicas). Los hidratos y solvatos tienen lugar cuando hay una interacción muy fuerte entre el soluto o solutos y el disolvente de recristalización [8]. Mientras que en las sales, la red cristalina está formada por moléculas cargadas, es decir, por aniones y cationes. Dentro de todos estos materiales cristalinos multicomponentes, los cocristales tienen mucha impor-

tancia en la industria farmacéutica. La mayoría de los medicamentos se venden como formulaciones sólidas [13]. La idea principal detrás de los *cocrystal farmacéuticos* es sencilla. Se prepara un cristal de dos componentes, un medicamento y un compuesto auxiliar conocido como *coformador*. El coformador se selecciona de una lista de compuestos que son reconocidos, generalmente, como seguros. El cocrystal tiene propiedades físicas diferentes a la forma cristalina del medicamento puro. Estas propiedades pueden ser una ventaja en la formulación sólida en comparación con la formulación original. El cocrystal puede ser más soluble, tener mayor estabilidad de procesamiento o al empastillado [2, 8].

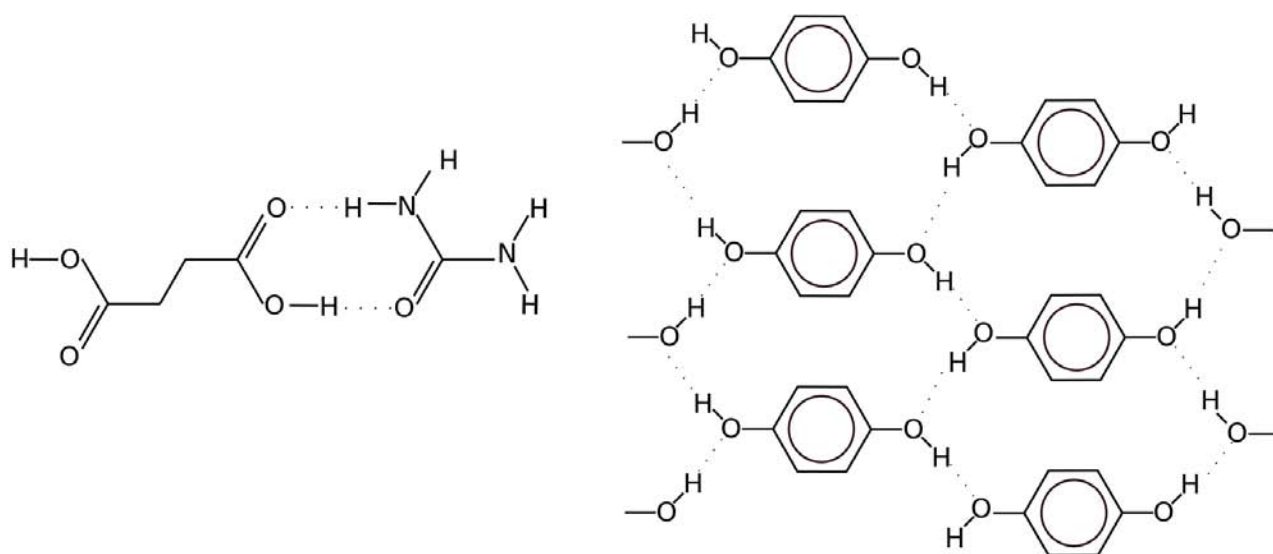


Figura 16: a) cocrystal (1:1) de ácido succínico y urea. b) estructura cristalina de la hidroquinona, cristal de un solo componente [8].

La mayoría de los cocrystal son ensamblados a través de sintones supramoleculares robustos y que provoquen una interacción directa entre los componentes del sistema cristalino. Por ejemplo, consideremos la cristalización de un sistema de dos componentes que contiene un ácido carboxílico y una amida. Basados en la información de la Figura 13 se puede inferir que en una solución donde se encuentren dos componentes, cada uno con un grupo funcional, se puede formar tres sintones diferentes (dos homosintones y un heterosintón): ácido-ácido, amida-amida y ácido-amida. De hecho, la revisión de estructuras cristalinas que tienen moléculas que contienen los grupos funcionales (amida y ácido carboxílico) muestra que el heterosintón se forma con mayor frecuencia que los dos homosintones, Figura 16 a). Lo anterior hace evidente que los sintones supramoleculares basados en

enlaces de hidrógeno son fuertes, robustos y más seguros para su utilización en el diseño de cristales multicomponentes, en especial de cocrisales.

2.5. POLIMORFOS.

Los *polimorfos* son cristales en los que el mismo compuesto químico adopta conformaciones y empaquetamientos cristalinos diferentes. El polimorfismo es un fenómeno exclusivo del estado sólido. Las propiedades físicas y químicas de cristales polimorfos pueden ser, sustancialmente, diferentes [8].

Hay diferentes tipos de cristales polimorfos: los *polimorfos conformacionales* contienen la misma molécula en diferente conformación. Los *polimorfos tautoméricos* contienen moléculas diferentes pero que se relacionan por una tautomería. Los *polimorfos concomitantes* son obtenidos en el mismo experimento y tienen energías muy similares.

La difracción de rayos X es, sin duda, la mejor herramienta para identificar polimorfos [3].

2.6. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos X es la herramienta más poderosa en el análisis estructural de sólidos cristalinos [1]. La determinación estructural precisa de ensambles moleculares ha ganado mucha importancia en la química supramolecular. Lo anterior, debido a la propia definición de química supramolecular como la “química más allá de la molécula, es decir, la química de las entidades de mayor complejidad que resultan de la asociación de dos o más especies químicas unidas por fuerzas intermoleculares”. Para entender y seguir desarrollando sistemas supramoleculares, es necesaria información detallada acerca de la naturaleza de estas interacciones débiles. A través de la difracción de rayos X de monocristal se puede obtener información estructural precisa de los sistemas autoensamblados.

Por mucho, el cristal es la pieza más importante para la determinación estructural por difracción de rayos X. El primer paso consiste en producir material cristalino que contenga, al menos, un *monocristal* con una red cristalina continua, sin dislocaciones o bordes de grano y estable a temperatura ambiente [1] (si el cristal descompone se pueden hacer experimentos a baja temperatura, debajo de 130 K en algunos equipos de difracción). Cuando se hace incidir radiación electromagnética en un material monocristalino ocurre una interacción entre ambos que depende de la longitud de onda de la radiación y de la distancia que separa a los planos que forman al cristal, estos parámetros están relacionados

por la *Ley de Bragg* [5, 8] (Figura 17). El resultado de este experimento es un patrón de difracción. La solución de la estructura se lleva a cabo con programas de computadora sofisticados y semiautomáticos que convierten las intensidades medidas en *factores de estructura* que a su vez se relacionan con un *mapa de densidad electrónica* y finalmente con la solución de la estructura molecular. Después se refina la estructura tomando en cuenta el movimiento de los átomos sobre sus posiciones de equilibrio (parámetros térmicos). Finalmente se comparan los factores de estructura de la estructura cristalina propuesta con los observados experimentalmente y si presentan concordancia, la estructura propuesta es correcta [1].

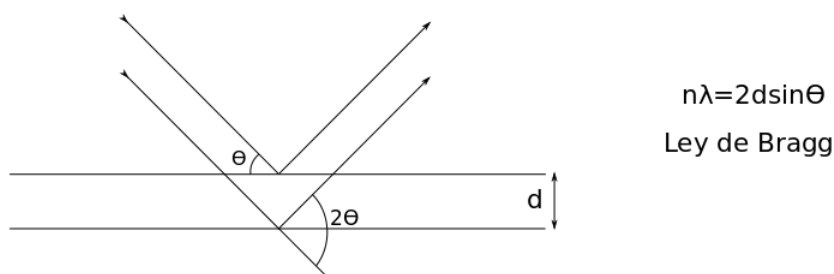


Figura 17: Representación esquemática del fenómeno de difracción de rayos X por los planos en un cristal. Los parámetros descritos están relacionados mediante la Ley de Bragg.

2.7. SUPERFICIES DE HIRSHFELD.

El concepto de *superficies de Hirshfeld* surgió de los numerosos intentos hechos para extraer propiedades moleculares a partir de los datos de difracción de rayos X. Lo anterior requirió la partición del espacio cristalino en fragmentos que pudieran ser asociados con moléculas individuales [14]. Dicha partición fue propuesta por Hirshfeld (1977), en ella la densidad electrónica de una molécula se parte en densidades sobre fragmentos de átomos enlazados [15]. Esta partición es natural, sencilla y con mucho sentido químico pues, los químicos, tenemos una noción, adquirida a través de la experiencia, de la distribución de la densidad electrónica en las moléculas y con solo mirar las estructuras químicas se pueden sugerir posiciones susceptibles de ataques nucleofílicos o electrofílicos. Hirshfeld define una *función de peso*, $w_a(r)$, para cada átomo en una molécula.

$$w_a(r) = \frac{\rho_a^{at}(r)}{\sum_{i \in \text{molécula}} \rho_i^{at}(r)} \quad (2)$$

Donde $\rho_a^{at}(r)$ es la densidad electrónica esférica promedio del átomo a . De tal forma que la densidad electrónica de un átomo a se define como:

$$\rho_a(r) = w_a(r)\rho^{mol}(r) \quad (3)$$

Donde $\rho^{mol}(r)$ es la densidad electrónica de toda la molécula, es decir, igual al denominador de la ecuación 2 y se denomina promolécula. Estas ecuaciones, (2) y (3), sencillas son difíciles de interpretar para los que no estamos familiarizados con densidades electrónicas pero su formulación tiene muchas consecuencias. La función de peso para un átomo a , Ecuación (2), es continua en las tres dimensiones y vale uno en el núcleo y decrece rápidamente hasta ser cero lejos del núcleo a . El denominador en la Ecuación (2) es la suma de todas las funciones de peso en cualquier punto del espacio y es, necesariamente, igual a uno. La partición de Hirshfeld ocupa todo el espacio molecular. En analogía con la idea de Hirshfeld, se define una función de peso para una molécula, A , en un cristal de la siguiente manera:

$$w_A(r) = \frac{\sum_{i \in \text{molécula}} \rho_i^{at}(r)}{\sum_{i \in \text{cristal}} \rho_i^{at}(r)} = \frac{\rho_{\text{promolécula}}(r)}{\rho_{\text{procrystal}}(r)} \quad (4)$$

Donde el numerador es una suma sobre los átomos en la molécula de interés (la *promolécula*) y el denominador es la suma análoga pero en el cristal (*procrystal*). Igual que en la partición original la función de peso es continua en todo el espacio. Esta función escalar está altamente localizada sobre la promolécula y decae rápidamente lejos de ella.

La superficie de Hirshfeld es una visualización de la función de peso sobre la molécula de interés cuando tiene un valor de 0.5, $w_A = 0,5$, pues esta *isosuperficie*, en particular, envuelve a toda la molécula, garantiza la máxima proximidad de los volúmenes vecinos pero nunca se solapan por la naturaleza de la partición y deja intersticios entre las moléculas donde la densidad electrónica es prácticamente nula y no está dominada por ninguna molécula en particular.

Aunque las superficies de Hirshfeld se pueden parecer a las superficies de van der Waals o a una superficie exterior de densidad electrónica, es completamente diferente pues estas superficies están definidas solamente por la molécula, mientras que las de Hirshfeld están definidas por la molécula y por sus vecinas más cercanas, es decir, contiene información acerca de las interacciones intermoleculares [16].

Sobre la superficie de Hirshfeld se pueden mapear distancias hacia los átomos más cercanos dentro (d_i) y fuera (d_e) de la superficie, es decir, hacia los átomos en la molécula de interés o hacia un átomo en una molécula vecina. Pero cuando estas distancias se mapean en la superficie no toman en cuenta los tamaños relativos de los átomos por lo que no se puede saber si los contactos son menores o mayores que los radios de van der Waals y así hablar de interacciones intermoleculares estabilizadoras. Para subsanar este inconveniente se mapea sobre la superficie una *distancia normalizada*, d_{norm} , por los radios de van der Waals y que toma en cuenta las distancias d_i y d_e , Ecuación (5). La distancia normalizada, d_{norm} , es negativa donde los contactos son menores que las separaciones de van der Waals y es positiva cuando los contactos son mayores, y se muestra sobre la superficie con un código de colores rojo-blanco-azul. El color azul sobre la superficie de Hirshfeld cuando se mapea d_{norm} indica contactos mas grandes, el color blanco indica contactos similares a las separaciones de van der Waals y el color rojo indica contactos cortos [17].

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (5)$$

Donde r_i^{vdW} y r_e^{vdW} son los radios de van der Waals de los átomos mas cercanos dentro y fuera de la superficie de Hirshfeld, respectivamente. Las distancias d_i y d_e también son utilizadas para generar una gráfica en dos dimensiones que es característica de cada cristal, por lo que se conoce como *huella digital*. Esta gráfica es un resumen cuantitativo del tipo de interacciones intermoleculares presentes en una molécula dentro del cristal. A partir de este tipo de gráficas se puede identificar y clasificar un cristal por la naturaleza de sus interacciones moleculares y así hacer una comparación efectiva para encontrar diferencias y similitudes con otros cristales [18].

Un ejemplo, la estructura cristalina de la 2,5-dicetopiperazina, Figura 18, fue determinada en 1938 por Corey. Las moléculas de la 2,5-dicetopiperazina se unen a través de enlaces de hidrógeno y forman cadenas. En la Figura 19 a) se muestra la estructura cristalina de la 2,5-dicetopiperazina, su superficie de Hirshfeld, Figura 19 b), y su huella digital, Figura 19 c).

Sobre la superficie de Hirshfeld, Figura 19 b), mapeada con d_{norm} , se pueden observar dos círculos rojos grandes en un costado de la superficie que son evidencia de contactos cortos y están asociados con un enlace de hidrógeno. En la superficie no se observan mas contactos cortos. En la huella digital, Figura 19 c), se observan dos picos en la parte baja de la gráfica, que están asociados con el mismo enlace de hidrógeno observado en la superficie de Hirshfeld.

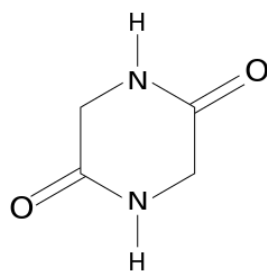


Figura 18: Estructura de la 2,5-diketopiperazina.

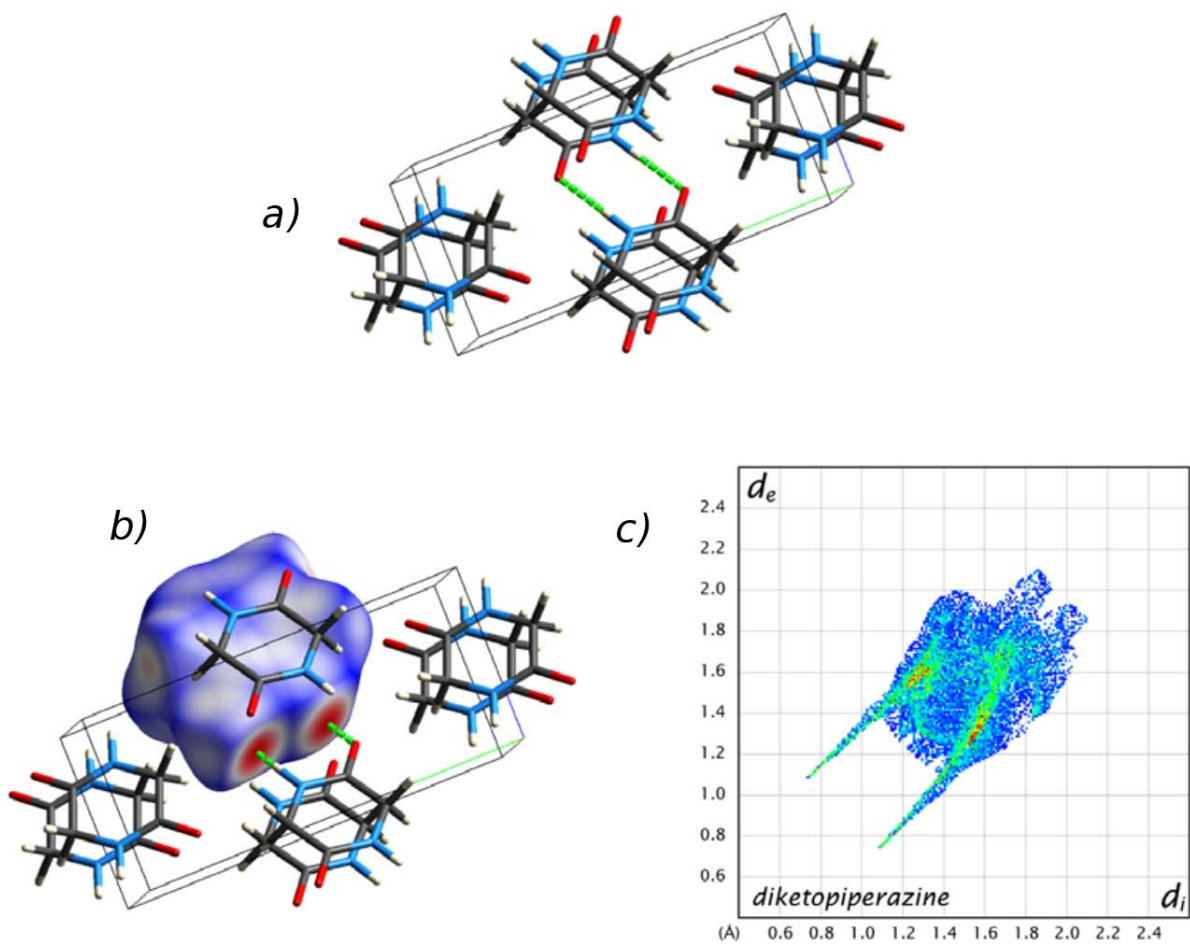


Figura 19: 2,5-diketopiperazina, a) estructura cristalina, b) superficie de Hirshfeld con d_{norm} y c) huella digital [14].

2.8. BASES DE DATOS Y SOFTWARE PARA EL ESTUDIO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

2.8.1. BASE DE DATOS ESTRUCTURALES DE CAMBRIDGE.

La base de datos estructurales de Cambridge (*Cambridge Structural Database, CSD*) contiene una gran colección de datos cristalográficos de estructuras conocidas. En ella se encuentran estructuras de moléculas pequeñas que contienen alguna forma de carbono orgánico: moléculas orgánicas, compuestos de coordinación y compuestos organometálicos. Esta base de datos, y otras, son una herramienta muy importante en todos los estudios de ingeniería de cristales pues toda la información sobre el empaquetamiento cristalino queda almacenada y se puede utilizar en el contexto de la química supramolecular [3]. La *CSD* contiene todos los datos, reunidos en estudios de difracción de rayos X y de neutrones de monocristal, relacionados con las posiciones atómicas, distancias y ángulos de enlace.

2.8.2. MERCURY.

Es un *software* que permite visualizar archivos *.cif* que contienen toda la información cristalográfica del monocristal. Genera imágenes tridimensionales de las moléculas en el cristal así como de la red cristalina. Con este *software* es posible medir distancias y ángulos de las interacciones intermoleculares y establecer el descriptor de enlaces de hidrógeno de los sintones encontrados [5].

2.8.3. CRYSTAL EXPLORER.

Es un *software* para visualizar archivos *.cif* y permite el estudio de las interacciones intermoleculares a través de superficies de Hirshfeld. Crystal explorer permite generar imágenes tridimensionales de excelente calidad de las estructuras moleculares, las redes cristalinas y las superficies de Hirshfeld así como de las *huellas digitales* [19].

2.8.4. OLEX².

Es un *software* desarrollado para la determinación, visualización y análisis de estructuras cristalinas moleculares. Permite generar imágenes tridimensionales de las estructuras cristalinas de alta calidad y reportes cristalográficos [20].

3. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.

Las tiosemicarbazonas (TSC) y sus complejos de coordinación tienen un amplio intervalo de aplicaciones que van desde su uso en química analítica como agentes quelantes en la producción de alimentos [21, 22], hasta catalizadores de algunas reacciones [23, 24]; pero sus aplicaciones más importantes son biológicas, pues se ha reportado en múltiples ocasiones su actividad como agentes antitumorales [22, 25–27], antifúngicos [25], citotóxicos [28], antimicotóxicos [22], y como compuestos que provocan ruptura en la cadena de ADN [29]. La mayoría de estas actividades biológicas son atribuidas a la capacidad que poseen como agentes quelantes de diversos iones metálicos. La química supramolecular de las tiosemicarbazonas y sus complejos de coordinación está poco explorada. En algunos trabajos Y. Zhang [30–33] describe el reconocimiento de aniones en solución por medio de tiosemicarbazonas y J. Da Silva [34] describe la interacción de tiosemircabazonas con diferentes disolventes y residuos proteínicos mediante métodos computacionales, pero no hay más ejemplos. En el estado sólido hay muchos más estudios de la química supramolecular de las tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos, gracias a que se han podido crecer cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Sin embargo, solo hay un ejemplo, entre los trabajos de J. Valdés-Martínez [35], donde se estudia la química supramolecular de complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas en cristales multicomponentes. Dada la importancia biológica y las múltiples aplicaciones que tienen las tiosemicarbazonas y sus derivados metálicos, resulta importante incrementar el conocimiento supramolecular de los complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas. Lo anterior puede hacerse a través del estudio de cristales multicomponentes y sus redes cristalinas asociadas, es decir, identificar qué tipo de cristales multicomponentes se forman (sales, cocrystalos, hidratos, solvatos), cuáles fuerzas intermoleculares los asocian con moléculas diferentes y a través de qué sintones supramoleculares.

3.1. ESTRUCTURA Y QUÍMICA SUPRAMOLECULAR DE TIOSEMICARBAZONAS.

Las tiosemicarbazonas (TSC) son compuestos orgánicos cuya estructura general se muestra en la Figura 20, se obtienen, frecuentemente, por una reacción de adición nucleofílica de una tiosemicarbazida a un aldehído o cetona, catalizada por un medio ácido [5, 36, 37]. De acuerdo con la IUPAC, las tiosemicarbazonas, se deben nombrar con el nombre del aldehído o cetona que le dieron origen, seguido de la palabra tiosemicarbazona [38]. En cristalografía, los átomos de nitrógeno se enumeran de manera sucesiva: el nitrógeno imínico es N1, el nitrógeno hidrazínico es N2 y el nitrógeno tioamídico

es N3 (esta numeración será utilizada a lo largo de este trabajo pues los resultados se analizan en el contexto del estado sólido cristalino) [5].

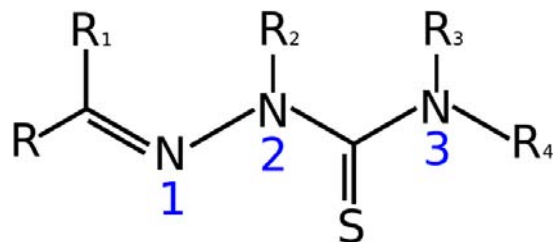


Figura 20: Estructura general de las tiosemicarbazonas.

En estado sólido, las tiosemicarbazonas que no están sustituidas en N3 son, prácticamente, planas a lo largo del fragmento $C = N - NH - CS - NH_2$ y con una configuración *anti* (configuración *E*) entre el átomo de azufre y el nitrógeno imínico, Figura 21 a). Aunque hay muchos factores estéricos y electrónicos que contribuyen a la adopción de esta configuración, probablemente, el más importante es la cercanía de los nitrógenos N1 y N3 en posiciones adecuadas para la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular. Por otro lado, en tiosemicarbazonas disustituidas en N3, la configuración más común adoptada en estado sólido coloca al átomo de azufre en configuración *syn* (configuración *Z*) respecto del nitrógeno imínico (N1), Figura 21 b). Las tiosemicarbazonas monosustituidas en N3, adquieren cualquiera de las dos configuraciones anteriores. La sustitución del hidrógeno hidrazínico parece no tener un efecto importante sobre la configuración que las tiosemicarbazonas adoptan en el estado sólido, es decir, presentan la configuración *E*.

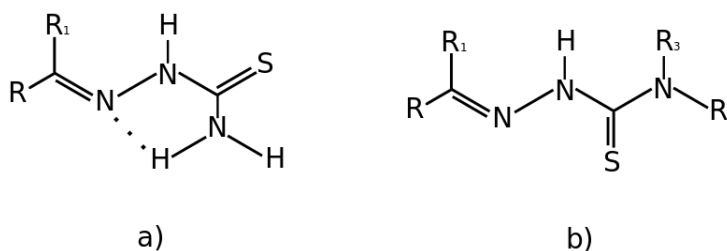


Figura 21: Configuraciones más comunes en tiosemicarbazonas: a) *anti* (*E*) y b) *syn* (*Z*).

En la Figura 20 están representados los enlaces sencillos y dobles convencionales presentes en las tiosemicarbazonas, sin embargo, hay una deslocalización de la densidad electrónica a lo largo del fragmento $C = N - NH - CS - N_2$ que provoca que los enlaces sencillos sean más cortos y los enlaces

dobles más largos en comparación con otras moléculas orgánicas donde no hay deslocalización, es decir, los enlaces $N1 - N2$, $N2 - C$ y $C - N3$ son más cortos respecto a otros enlaces sencillos. Por otro lado, los enlaces $C = S$ y $C = N1$ son más largos que los enlaces dobles puros. En la Figura 22 se muestran las distancias promedio de enlace en tiosemicarbazonas encontradas en la CSD [38].

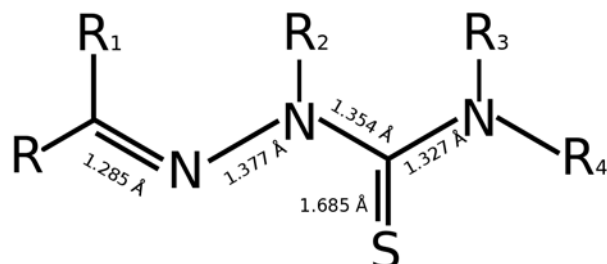


Figura 22: Distancias de enlace promedio encontradas en tiosemicarbazonas en estado sólido [38].

Se han sintetizado diversas tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos y cetonas aromáticas, y en estado sólido adquieren diversas configuraciones según el tipo y número de sustituyentes que contengan. Específicamente hablando, entre los derivados de la salicilaldehído-tiosemicarbazona (salTSC) encontramos lo siguiente: La conformación que adquieren las salicilaldehído-tiosemicarbazonas (salTSC) disustituidas en $N3$, es una configuración *Z*, es decir, con el tiocarbonilo en posición *syn* respecto del nitrógeno imínico, $N1$. En la mayoría de estos casos el grupo hidroxilo del salicilaldehído funciona como un donador bifurcado de enlace de hidrógeno entre los átomos de azufre y el nitrógeno imínico, $N1$. Uno de los compuestos que adopta esta conformación en estado sólido es la salicilaldehído-3,3-dimetiltiosemicarbazona [36], Figura 23.

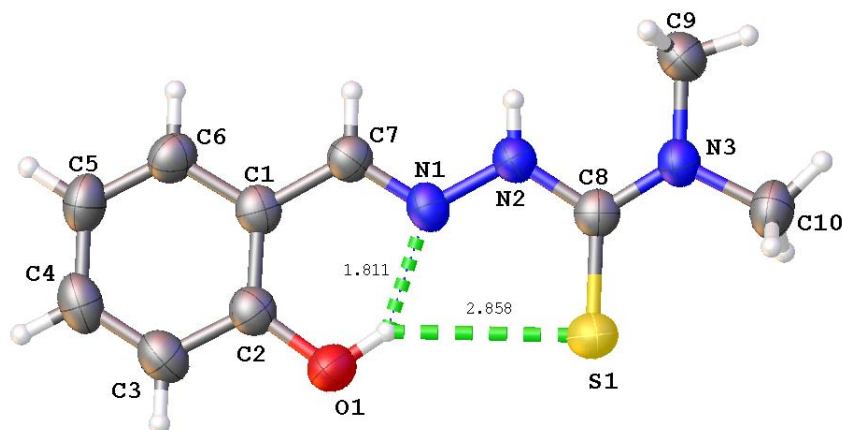


Figura 23: Salicilaldehído-3,3-dimetiltiosemicarbazona en configuración *syn* [36].

Por otro lado, las mayoría de las tiosemicarbonas derivadas del salicilaldehído (salTSC) que tienen al menos un hidrógeno sobre N3, adquieren una configuración *E*, que coloca al átomo de azufre alejado del nitrógeno imínico, N1, en posición *anti*. En este caso el nitrógeno imínico funciona como un aceptor bifurcado de enlace de hidrógeno, ya que forma enlaces de hidrógeno con el grupo hidroxilo y con el nitrógeno tioamídico N3. Un ejemplo de esto es la 5-metoxisalicilaldehído-3-feniltiosemicarbazona [39], Figura 24.

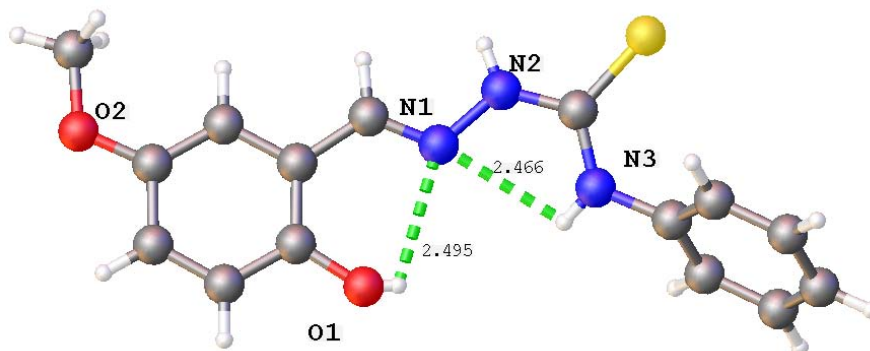


Figura 24: 5-metoxisalicilaldehído-3-feniltiosemicarbazona·metanol en configuración *anti* [39].

Es bien sabido que las tiosemicarbonas derivadas del salicilaldehído tienen múltiples sitios que actúan como donadores y aceptores de enlace de hidrógeno, Figura 25. Estos sitios capaces de formar enlaces de hidrógeno, son la principal forma de interacción entre moléculas de tiosemicarbazona en el estado sólido [5,35,36].

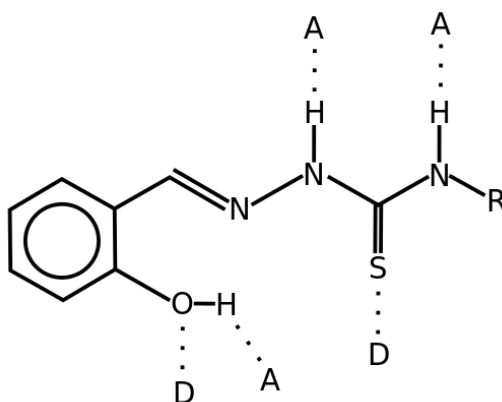


Figura 25: Sitios capaces de formar enlaces de hidrógeno en las TSC derivadas del salicilaldehído [5]. D=donador y A=aceptor. Por ejemplo, el átomo de azufre puede formar un enlace de hidrógeno con un donador de enlace de hidrógeno.

Por ejemplo, la red cristalina de la salicilaldehído-3,3-dimetiltiosemicarbazona se extiende gracias a los enlaces de hidrógeno formados entre: a) el de azufre del tiocarbonilo y el nitrógeno hidrazínico (N2) y b) el grupo hidroxilo y un hidrógeno en el anillo aromático. Se puede ver la configuración Z que tiene la tiosemicarbazona [36], Figura 26.

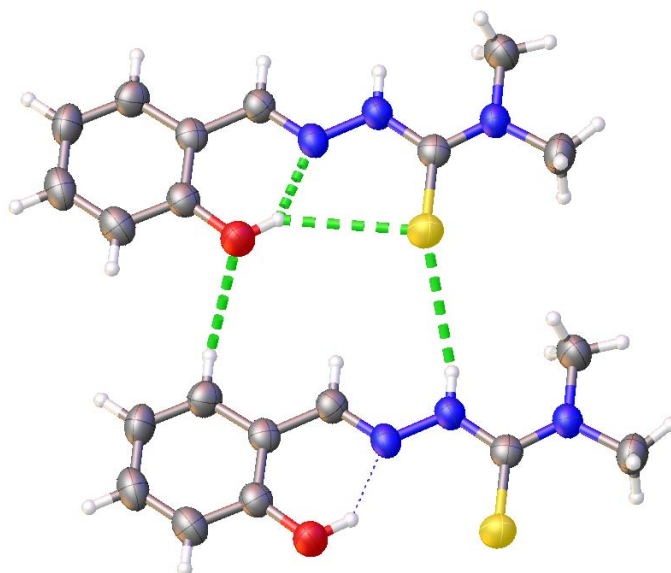


Figura 26: Enlaces de hidrógeno entre moléculas de salicilaldehído-3,3-dimetiltiosemicarbazona [36].

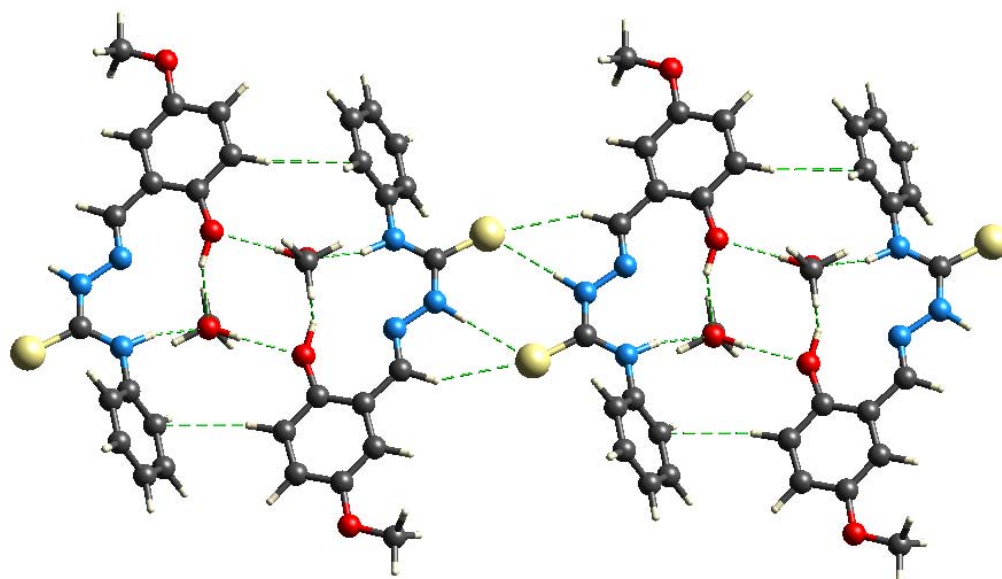


Figura 27: Enlaces de hidrógeno entre moléculas de 5-metoxysalicilaldehído-3-feniltiosemicarbazona-metanol [39].

Por otro lado, la red cristalina de la molécula 5 - metoxisalicilaldehído-3-feniltiosemicarbazona-metanol se extiende gracias a la formación de enlaces de hidrógeno diferentes en cada cara de la tiosemicarbazona. En una de las caras forma enlaces de hidrógeno complementarios a través del fragmento tiosemicarbazona y por el otro lado de la molécula el grupo hidroxilo forma enlaces de hidrógeno con el disolvente (metanol) que a su vez forma enlaces de hidrógeno con el grupo hidroxilo de otra molécula de tiosemicarbazona [39]. Se puede observar que la tiosemicarbazona tiene una configuración *E*, Figura 27.

3.2. COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS Y SU QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.

Los compuestos derivados de las tiosemicarbazonas existen como *tautómeros* tiona-tiol, aunque la forma tiona predomina tanto en solución como en el estado sólido [5]. La forma tiona de las tiosemicarbazonas puede actuar como ligante neutro, mientras que la forma tiol puede actuar como ligante aniónico [38], la forma aniónica se genera por la pérdida del hidrógeno enlazado al nitrógeno hidrazínico, N2. Se han observado diversos modos de coordinación tanto en su forma aniónica como neutra [37]. En la forma neutra, las tiosemicarbazonas forman enlaces de coordinación a través de los átomos de azufre del tiocarbonilo y del nitrógeno imínico y pueden formar complejos metálicos polinucleares. En general, las tiosemicarbazonas aniónicas presentan los mismos modos de coordinación que sus equivalentes neutros, Figura 28.

Si uno de los sustituyentes en el átomo de carbono imínico, Figura 20, tiene un átomo capaz de formar enlaces de coordinación entonces se pueden presentar otros modos de coordinación, Figura 29. Las tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído (*salTSC*), se comportan como ligantes tridentados [40] que pueden formar enlaces de coordinación a través de los átomos oxígeno fenólico, el nitrógeno imínico (N1) y el azufre del tiocarbonilo y pueden formar complejos mononucleares y polinucleares con los cationes níquel(II) y cobre(II) con fórmula $M(\textit{salTSC})(L)$, donde *L*=ligante neutro, y $M(\textit{salTSC})_2$. Los modos de coordinación más comunes para las salicilaldehído tiosemicarbazonas se muestran en la Figura 29.

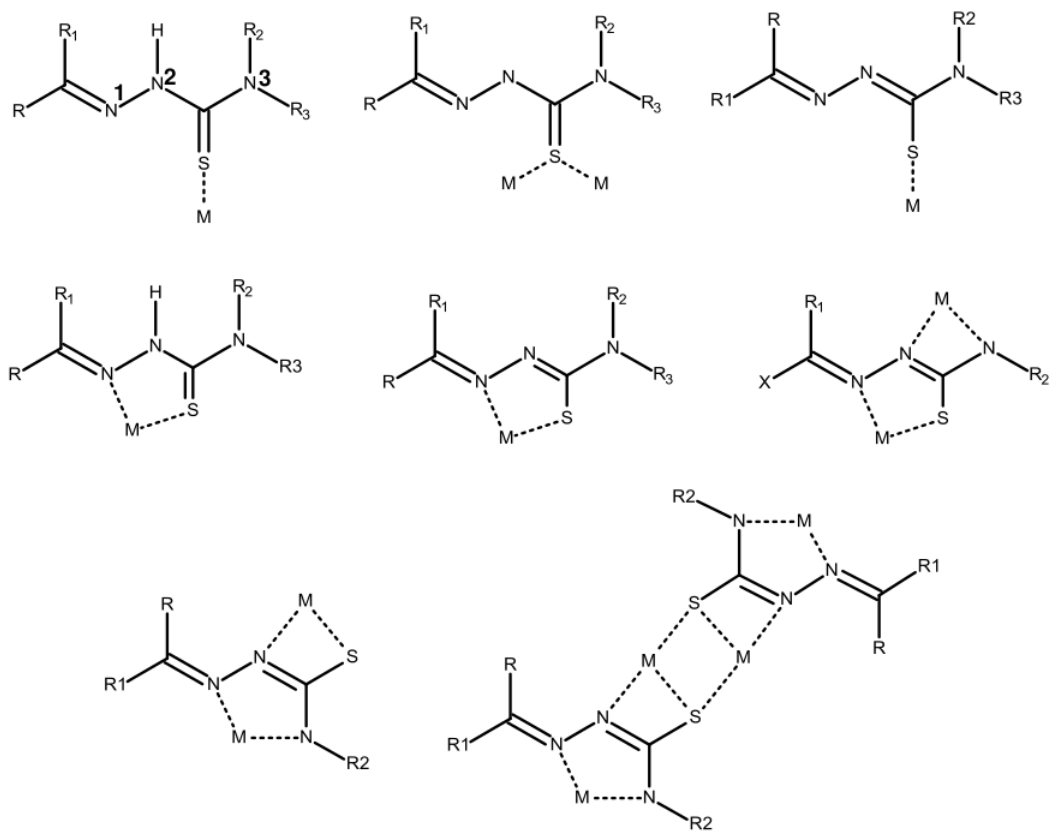


Figura 28: Modos de coordinación de tiosemicarbazonas [5].

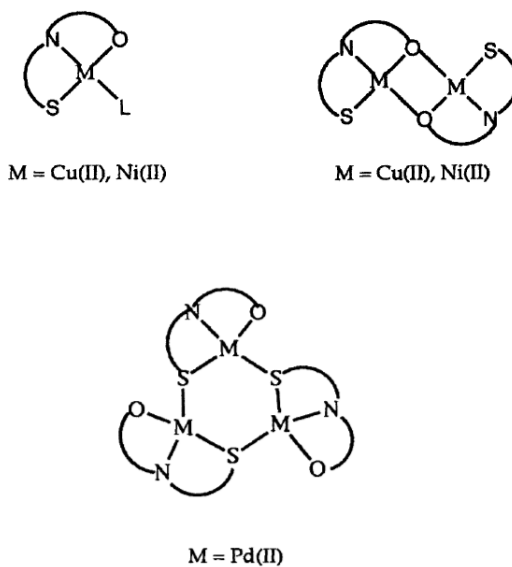


Figura 29: Modos de coordinación de tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído y 2-hidroxiacetofenona [40].

Por ejemplo, la salicilaldehído-3-metiltiosemicarbazona, la piridina y el $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ forman un complejo neutro mononuclear de níquel(II) con fórmula $Ni(salTSC - met)(py)$ [36,41]. En el complejo, el átomo de níquel(II) tiene un número de coordinación de 4 y la geometría alrededor de él es cuadrada plana distorsionada. En este complejo metálico, la salicilaldehído-3-metiltiosemicarbazona ($H_2salTSC - Met$) se encuentra como un ligante tridentado y dianiónico ($salTSC - Met$) que se une a través de los átomos de oxígeno del salicilato, el nitrógeno imínico (N1) y el azufre del tiolato. La segunda carga negativa que adquiere el ligante se debe a la pérdida del átomo de hidrógeno sobre el nitrógeno hidrazínico (N2). La cuarta posición de coordinación la ocupa una molécula de piridina, Figura 30.

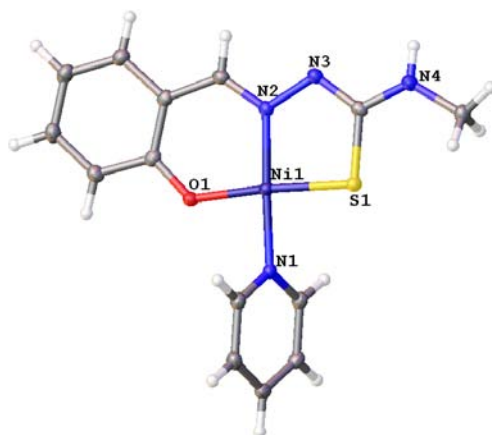


Figura 30: Estructura cristalina del piridina(salicilden-3-metiltiosemicarbazonato)níquel(II), $Ni(salTSC - Met)(py)$, [36,41].

Por otro lado, los complejos derivados de tiosemicarbazonas con cobre(II) son, generalmente, pentacoordinados. La 3,5-diterbutilsalicilaldehído-3-feniltiosemicarbazona ($salTSC - Ph$), la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (1,10 - fen) y el $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ forman un complejo metálico neutro con fórmula $Cu(salTSC - Ph)(1,10 - fen)$ [42]. En el complejo, el átomo de cobre(II) tienen un número de coordinación de 5 y la geometría es pirámide de base cuadrada ($\tau_5 = 0,1$). En este complejo metálico, la 3,5-diterbutilsalicilaldehído-3-feniltiosemicarbazona ($H_2salTSC - Ph$) se encuentra como un ligante tridentado y dianiónico ($salTSC - Ph$) que se une a través de los átomos de oxígeno del salicilato, el nitrógeno imínico (N1) y el azufre del tiolato. Las dos posiciones de coordinación restantes son ocupadas por los nitrógenos de la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, Figura 31.

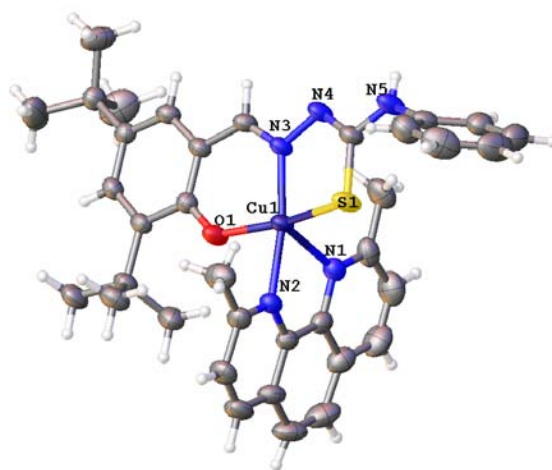


Figura 31: Estructura cristalina del 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (3,5-diterbutilsalicilendtiosemicarbazonato)cobre(II), $Cu(salTSC - Ph)(1, 10 - fen)$, [42].

La red cristalina del complejo $Ni(salTSC - Met)(py)$ se forma gracias a las diferentes fuerzas intermoleculares que se establecen en cada cara del complejo metálico. La tiosemicarbazona ($salTSC - Met$) establece enlaces de hidrógeno con el fragmento tiosemicarbazona de un complejo metálico vecino. Mientras que por el otro lado, la piridina (py) forma interacciones tipo π con la piridina de un complejo metálico adyacente, Figura 32.

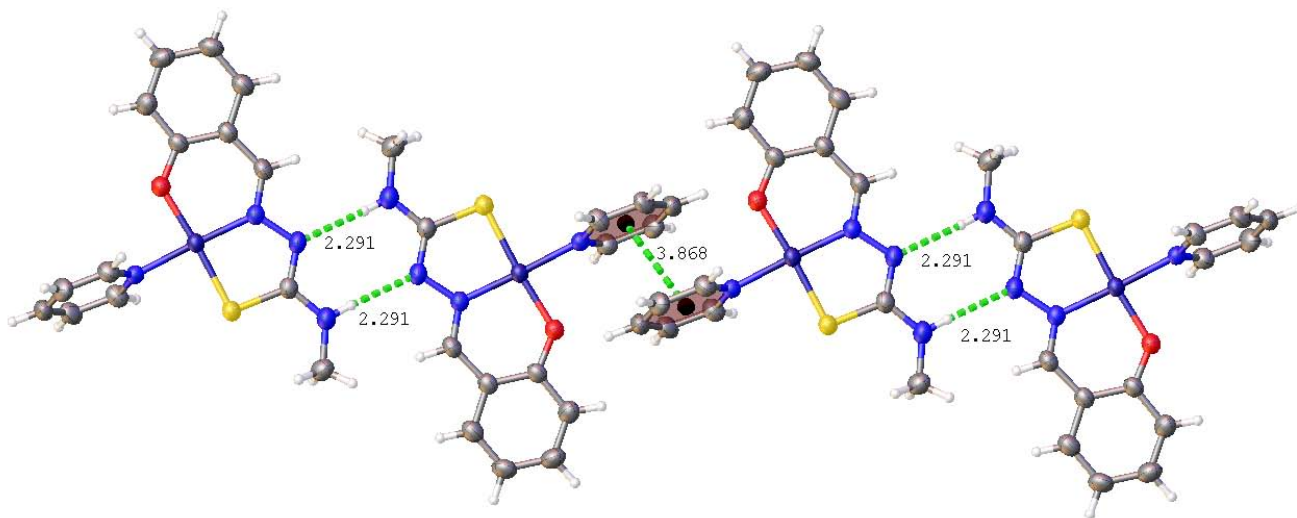


Figura 32: Enlaces de hidrógeno e interacciones π entre moléculas de $Ni(salTSC - Met)(py)$ [36,41].

De la misma forma, la red cristalina del complejo metálico $Cu(salTSC - Ph)(1, 10 - fen)$ se forma gracias a interacciones intermoleculares similares a las que se encuentran en el ejemplo anterior.

Por una de las caras del complejo metálico, la tiosemicarbazona (*salTSC – Ph*) forma enlaces de hidrógeno con otro fragmento tiosemicarbazona de un complejo metálico adyacente. Mientras que, por la cara contraria se forman interacciones tipo π entre la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina del complejo y una de un complejo metálico vecino, Figura 33.

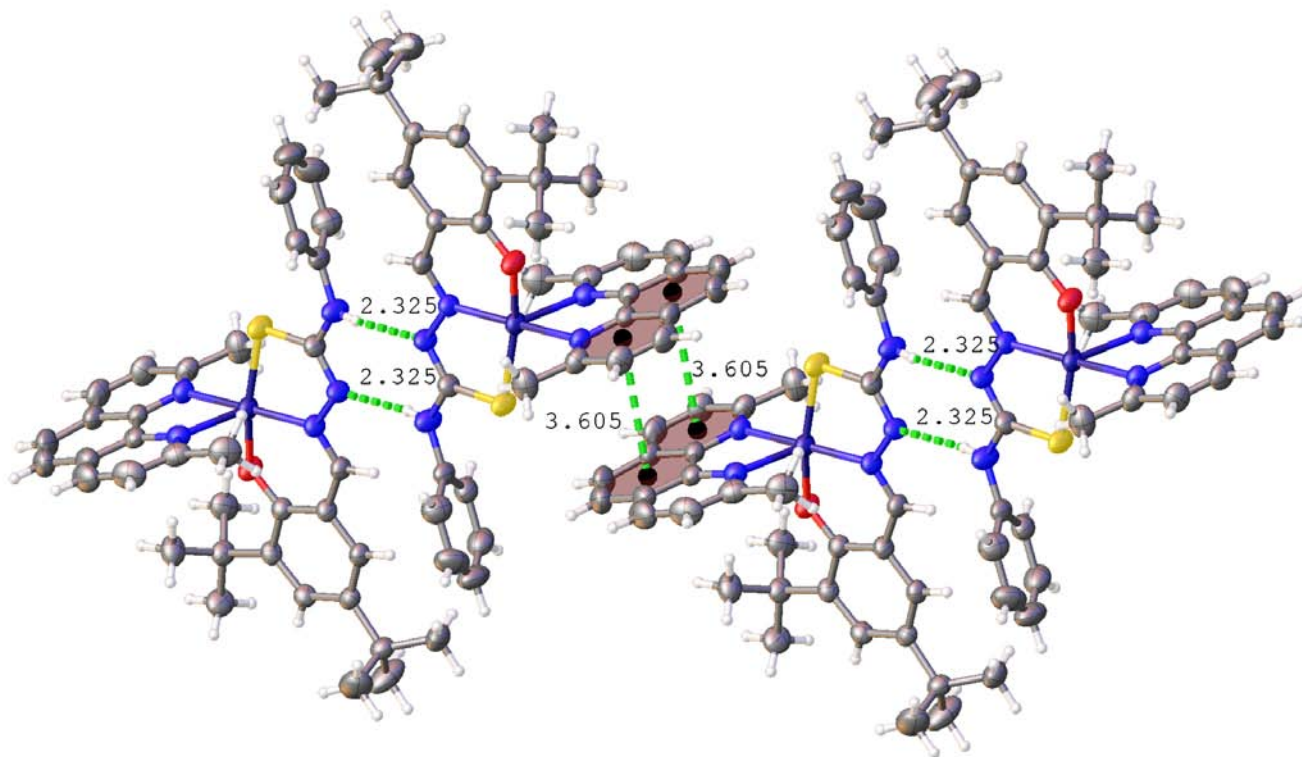


Figura 33: Enlaces de hidrógeno e interacciones π entre moléculas del complejo $Cu(salTSC - Ph)(1,10 - fen)$ [42].

3.3. CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZIDAS.

El uso de enlaces de hidrógeno complementarios es una herramienta muy útil para el diseño y síntesis de nuevos materiales cristalinos. Por otro lado, la incorporación de iones metálicos en sistemas cristalinos multicomponentes es de gran interés pues, pueden proveer propiedades magnéticas, conductivas y ópticas interesantes. Una forma de lograr la incorporación de iones metálicos es a través de la formación de enlaces de hidrógeno entre complejos metálicos y moléculas orgánicas, tanto los complejos metálicos como las moléculas orgánicas pueden o no estar cargadas.

Uno de los investigadores que ha explorado más a fondo la síntesis y caracterización de sistemas

cristalinos multicomponentes que contienen complejos metálicos es A. Burrows que ha descrito, principalmente, redes cristalinas que se extienden mediante enlaces de hidrógeno [43–47] entre dos, o más, entidades químicas diferentes, generalmente iones. Los complejos metálicos más estudiados por Burrows, son los derivados de las tiosemicarbazidas (tsc), unos compuestos muy relacionados con las tiosemicarbazonas (TSC). Burrows, demuestra que la interacción entre complejos derivados de tiosemicarbazidas y dicarboxilatos puede ser utilizada para la síntesis de redes cristalinas que contengan metales de transición.

Por ejemplo, la mezcla de soluciones acuosas y equimolares de nitrato de bis(tiosemicarbazida)níquel(II) y tereftalato de sodio producen cristales de color rojo-verde con fórmula $[Ni(tsc)_2]^{2+}[tere]^{2-}$; *tsc*= tiosemicarbazida y *tere*=tereftalato $[C_6H_4(CO^{2-})_2 - 1,4]$. La estructura cristalina se presenta en la Figura 34. En esta estructura las dos tiosemicarbazidas están coordinadas con una geometría trans. La red cristalina se extiende gracias a la formación de enlaces de hidrógeno entre el complejo metálico y el dicarboxilato [43]. Los donadores de enlace de hidrógeno son los nitrógenos hidrazínico y tioamídico de las tiosemicarbazidas coordinadas al átomo de níquel. Los aceptores del enlace de hidrógeno son los carboxilatos del tereftalato. La fuerza de los enlaces de hidrógeno está aumentada por la interacción coulombica entre el complejo de níquel (2+) y el tereftalato (2-). El descriptor de enlace de hidrógeno que le corresponde a este arreglo es $R_2^2(8)$.

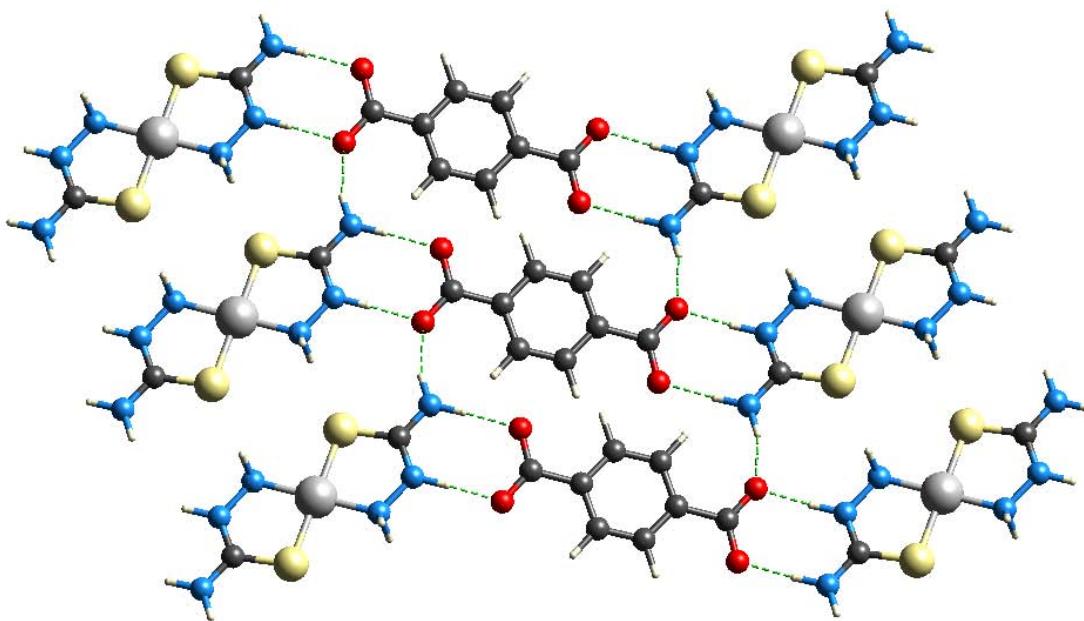


Figura 34: Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de $[Ni(tsc)_2][tere]$ [43].

Otro ejemplo, una red topológicamente similar a la del $[Ni(tsc)_2][tere]$ está presente en el compuesto $[Zn(tsc)_2(OH_2)_2][fumarato]$; *fumarato* = *trans* -²⁻OCCH = CHCO²⁻. Se obtienen cristales transparentes de la mezcla de soluciones acuosas equimolares de nitrato de bis(tiosemicarbazida) diacuazinc(II) y fumarato de sodio [45]. De igual manera que en el ejemplo anterior, Figura 34, las tiosemicarbazidas están coordinadas en una geometría *trans* y la red cristalina se extiende gracias a la formación de enlaces de hidrógeno aumentados por carga entre el complejo metálico y el dicarboxilato. Los donadores de enlace de hidrógeno son los nitrógenos hidrazínico y tioamídico de las tiosemicarbazidas coordinadas al átomo de níquel. Los aceptores del enlace de hidrógeno son los carboxilatos del fumarato. El descriptor de enlace de hidrógeno que le corresponde a este arreglo es $R_2^2(8)$, Figura 35.

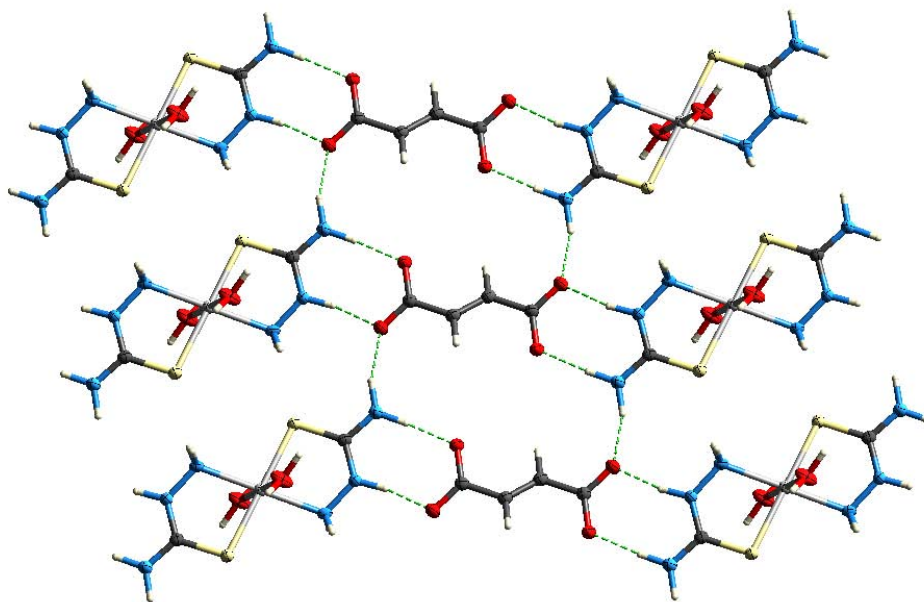


Figura 35: Enlaces de hidrógeno en la estructura cristalina de $[Zn(tsc)_2(OH_2)_2][fumarato]$ [45].

De los dos ejemplos anteriores podemos decir que, una herramienta eficiente para la incorporación de metales de transición en redes de cristales multicomponentes es el uso de enlaces de hidrógeno que pueden estar o no aumentados por la carga. Es evidente que este tipo de redes cristalinas son lo suficientemente robustas como para soportar ligeros cambios en el ligante, el ácido dicarboxílico y el centro metálico [48, 49]. Además, son un medio muy interesante y útil para estudiar las interacciones intermoleculares que diversos complejos metálicos pueden establecer con moléculas o iones variados, es decir, son un medio útil para estudiar su química supramolecular.

3.4. CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.

Como se dijo anteriormente, en el estado sólido, solo hay un ejemplo donde se lleva a cabo un estudio sistemático de complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas en cristales multicomponentes. J. Valdés-Martínez y su grupo [35] muestran la capacidad de las tiosemicarbazonas para reconocer aniones cloruro gracias a la introducción de un centro metálico que puede preorganizar la molécula y por tanto los sitios capaces de formar enlaces de hidrógeno, además, la carga positiva que adquieren los complejos metálicos favorece la interacción con los aniones.

Por ejemplo, el complejo metálico con fórmula $[Ni(5-MeO-HSalTSC)PPh_3]Cl \cdot EtOH$; PPh_3 = trifenil fosfina y $5-MeO-HSalTSC$ = 5-metoxisalicilden-tiosemicarbazona, presenta una red cristalina en la que se observa una clara interacción con los aniones cloruro que están formando enlaces de hidrógeno con los nitrógenos hidrazínico (N2) y tioamídico (N3). Mientras que por la cara contraria del complejo metálico, se establece una interacción intermolecular con un complejo metálico adyacente a través de la trifenil fosfina por medio de interacciones aromáticas, Figura 36.

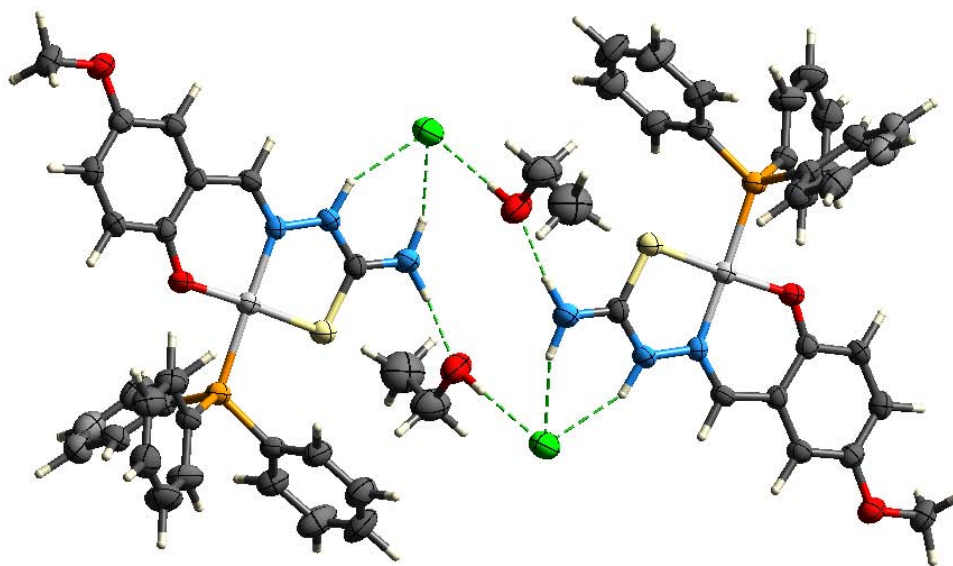


Figura 36: Complejación de aniones cloruro por el compuesto $[Ni(5-MeO-HSalTSC)PPh_3]^+$ [35].

Nuevamente, este tipo de redes cristalinas son lo suficientemente robustas como para aceptar ligeros cambios. Pues, aunque el complejo $[Ni(5-Br-HSalTSC)PPh_3]Cl \cdot EtOH$; PPh_3 = trifenil fosfina y $5-Br-HsalTSC$ = 5-bromosalicilden-tiosemicarbazona, no presenta una red topológica-

mente igual a la del complejo $[Ni(5 - MeO - HSalTSC)PPh_3]Cl \cdot EtOH$ (Figura 36) también es capaz de reconocer aniones cloruro a través de enlaces de hidrógeno sobre los nitrógenos hidrazínico (N2) y tioamídico (N3) y formar un sintón supramolecular muy parecido, Figura 37.

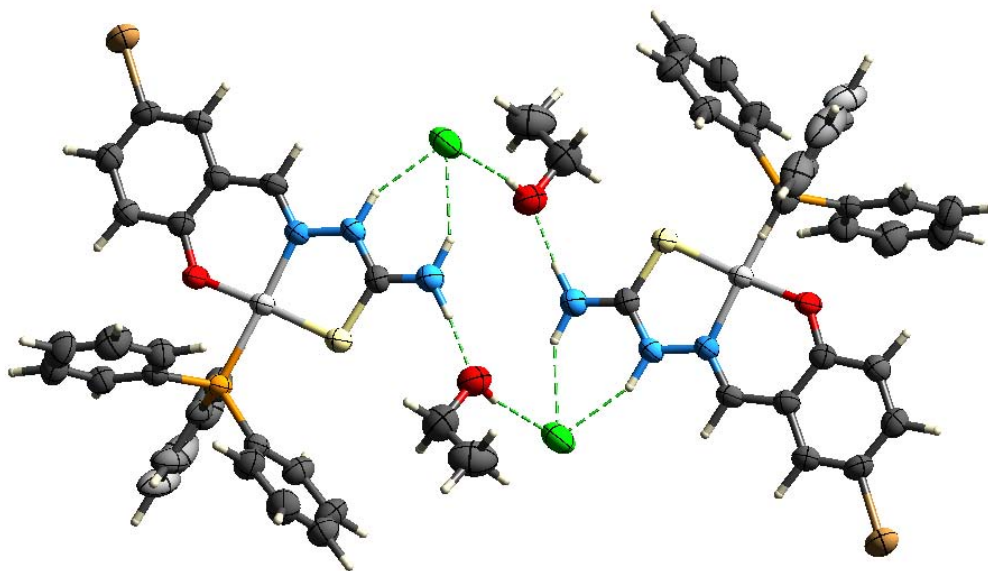


Figura 37: Complejación de aniones cloruro por el compuesto $[Ni(5 - Br - HSalTSC)PPh_3]^+$ [35].

Lo anterior es un claro ejemplo del estudio sistemático de la química supramolecular de complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas en cristales multicomponentes a partir del cual se puede decir que: las tiosemicarbazonas en complejos metálicos funcionan como receptores de aniones y vale la pena tomarlas en cuenta para el diseño de nuevos receptores aniónicos.

3.5. CRISTALES MULTICOMPONENTES CON DERIVADOS DE LA 2-AMINOPIRIDINA.

Una de las estrategias más utilizadas para la síntesis de cristales multicomponentes es el empleo de grupos funcionales que puedan formar enlaces de hidrógeno complementarios [50–54] En muchos casos esta complementariedad conduce a la formación de cocristales y en otros casos a la formación de sales [55]. Si las moléculas que interactúan a través de enlaces de hidrógeno tienen propiedades ácido-base, pueden formar un cocrystal por simple asociación de las moléculas o pueden formar una sal por medio de la reacción ácido-base. Para explorar estas posibilidades, se han sintetizado una gran cantidad de cristales multicomponentes derivados de la 2-aminopiridina y diversos ácidos carboxílicos. En general, los derivados de la 2-amidopiridina producen cocristales con diferentes ácidos dicarboxíli-

cos, mientras que los derivados de la 2-aminopiridina producen sales pero esto depende mucho de los sustituyentes que tenga cada molécula. Muchos ejemplos pueden ser citados en este contexto pero los siguientes son algunos de los más notables.

La 2-amino-5-cloropiridina y el ácido benzoico forman un cocrystal 1:1, Figura 38. En la estructura cristalina se observa una interacción directa entre ambas moléculas a través de enlaces de hidrógeno [56]. El descriptor de enlace de hidrógeno que le corresponde a este arreglo es $R_2^2(8)$.

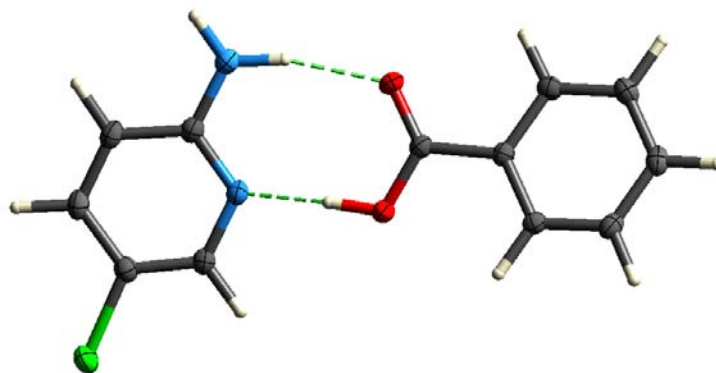


Figura 38: Cocrystal de 2-amino-5-cloropiridina·ácido benzoico (1:1) [56].

Por otro lado, la 2-aminopiridina y el ácido 4-clorobenzoico disueltos en acetato de etilo producen cristales incoloros. Estos cristales incoloros son una sal formada por cationes 2-aminopiridinio y aniones 4-clorobenzoato. Entre los dos iones de la sal, hay una formación de enlaces de hidrógeno a los que le corresponde el mismo descriptor de enlace de hidrógeno, es decir, $R_2^2(8)$. Estos enlaces de hidrógeno están fortalecidos por la carga de los iones y se conocen como enlaces de *hidrógeno asistidos por carga* [55], Figura 39.

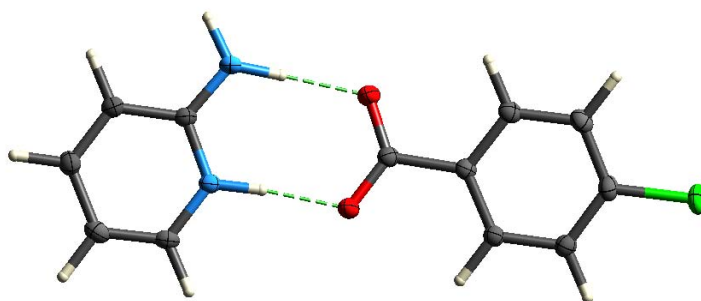


Figura 39: Sal 4-clorobenzoato de 2-aminopiridinio [55].

Mientras que el ácido sebácico y la N,N'-bis(2-piridil)-1,4-arildiamina en solución etanólica forman un cocrystal 1:1. La red cristalina se extiende gracias a la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de ácido y el derivado de la 2-aminopiridina [50]. El descriptor para este enlace de hidrógeno vuelve a ser el mismo, es decir, $R_2^2(8)$, Figura 40.

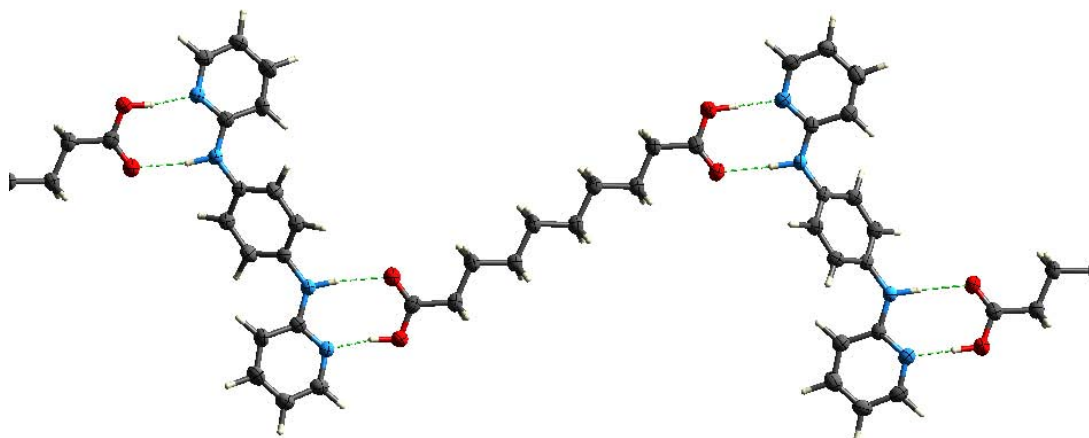


Figura 40: Cocrystal (1:1) ácido sebácico·N,N'-bis(2-piridil)-1,4-arildiamina [50].

También, la 5-bromo-2-propioamidopiridina y el ácido 3,4-diclorobenzoico forman un cocrystal (1:1) en solución de acetonitrilo. En el cristal no hay transferencia de protón entre el ácido y la base. También aquí, hay una consistencia del sintón supramolecular formado entre el ácido y la base, es decir, el enlace de hidrógeno formado entre las dos moléculas se puede describir como $R_2^2(8)$, Figura 41.

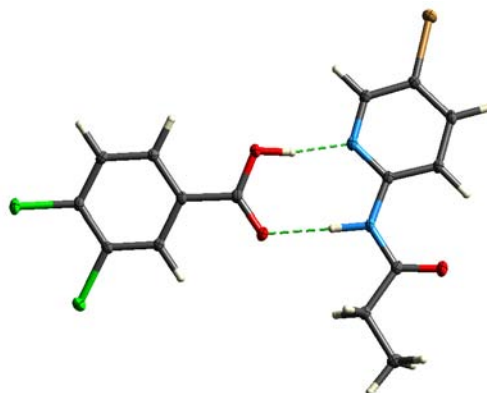


Figura 41: Cocrystal (1:1) de 5-bromo-2-propioamidopiridina y el ácido 3,4-diclorobenzoico [55].

4. HIPÓTESIS.

Los complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas formarán cristales multicomponentes parecidos a los de la 2-aminopiridina y sus derivados (cocrisales, sales, solvatos) dada la similitud estructural entre ellas.

4.1. ESTRATEGIA.

Sabemos que la 2-aminopiridina y sus derivados tienen un átomo aceptor (N1) y un donador (N2) de enlaces de hidrógeno, Figura 42, y que a través de estos sitios pueden interactuar con moléculas que tengan una geometría adecuada para formar cocrisales. Además, si la molécula con la que interactúa tiene un hidrógeno ácido puede llevarse a cabo la reacción ácido-base y producir una sal.

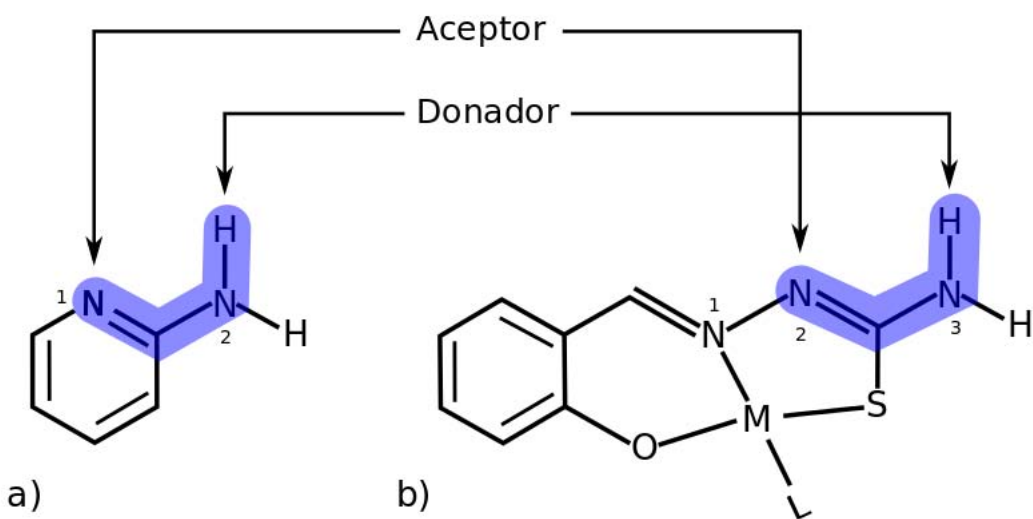


Figura 42: Átomos donadores y aceptores de enlace de hidrógeno en las moléculas de: a) 2-aminopiridina y b) complejo metálico derivado de salicilaldehído-tiosemicarbazona.

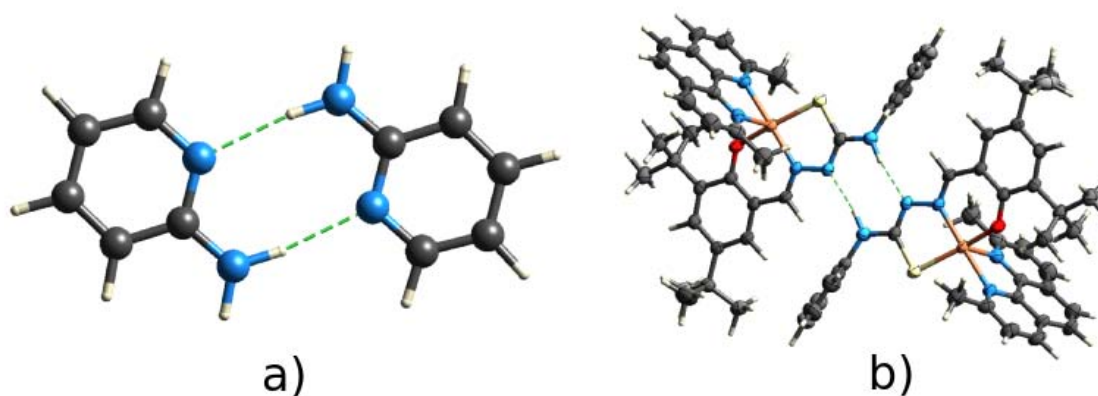


Figura 43: Enlaces de hidrógeno complementarios en las moléculas de: a) 2-aminopiridina [57] y b) $Cu(salTSC)(fen)$; donde $salTSC=3,5$ -di-*t*-butilsalicilaldehído-3-feniltiosemicarbazona y $fen=2,9$ -dimetil-1,10-fenantrolina [42].

De igual forma, los complejos metálicos neutros derivados de salicilaldehído-tiosemicarbazonas poseen un átomo aceptor (N2) y donador de (N3) de enlaces de hidrógeno, Figura 42. En presencia de ácidos, el nitrógeno hidrazínico (N2) se protona y forma sales. Aprovechando que, en su forma neutra, este tipo de complejos forman enlaces de hidrógeno complementarios a través de los átomos de nitrógeno N2 y N3 de la misma forma que la 2-aminopiridina, Figura 43, se explora la posibilidad de formación de cristales multicomponentes similares a los que esta última forma.

5. OBJETIVOS.

- Contribuir al estudio de la química supramolecular de complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas a través del estudio de las interacciones débiles presentes en cristales multicomponentes con ácidos carboxílicos.

5.1. OBJETIVOS PARTICULARES.

- Síntesis y caracterización de tres derivados de la salicilaldehído-tiosemicarbazona ($salTSC - R$).
- Síntesis y caracterización de tres complejos neutros de níquel con fórmula $Ni(salTSC - R)(py)$; donde py = piridina.
- Síntesis de complejos dinucleares de níquel con fórmula $Ni_2(salTSC - R)_2(L)$; donde $L=4,4'$ -bipiridina ó 1,2-bis(4-piridil)etano.
- Síntesis y caracterización de tres complejos neutros de cobre con fórmula $Cu(salTSC - R)(fen)$; donde fen = 1,10-fenantrolina.
- Síntesis y caracterización por difracción de rayos X de monocristal de cristales multicomponentes con complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas y ácidos carboxílicos.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Todos los reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales y usados sin mayor purificación. Los disolventes fueron destilados antes de usarse.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de Fisher-Jones (*Fisher Scientific*) provisto con un termómetro de mercurio.

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro *Bruker Tensor 27*, empleando la técnica de pastilla de KBr.

La espectrometría masas (E. M.) se realizó en un equipo *JOEL JMS-700 MStation* y un *JOEL JSX102A*. Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se llevaron a cabo en un equipo *Oxford NMR 300*.

Los experimentos de difracción de rayos X se llevaron a cabo en difractómetros: *Bruker SMART APEX* y *Bruker APEX2* ambos con detector de área.

Los experimentos de análisis elemental por combustión fueron realizados en un equipo *Vario Micro Cube*.

6.1. SÍNTESIS DE TIOSEMICARBAZONAS DERIVADAS DEL SALICILALDEHÍDO,

salTSC – R.

A una solución etanólica con ácido acético como catalizador y con un equivalente de la tiosemicarbazida deseada, se le añadió gota a gota otra disolución etanólica con un equivalente de salicilaldehído, Figura 44. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación y a reflujo durante una hora y se dejó enfriar a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con porciones de etanol frío. El sólido obtenido se recristalizó de etanol y por evaporación lenta se obtuvieron los productos cristalinos.

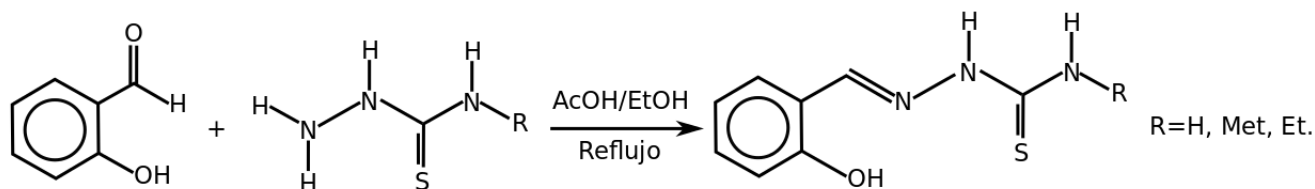


Figura 44: Reacción general para la obtención de tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído.

Los siguientes compuestos se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja, Espectrometría de Masas y por Resonancia Magnética Nuclear.

Salicilaldehído-tiosemicarbazona, *salTSC 1*, Figura 45. Se mezclaron disoluciones de salicilaldehído (1.1mL / 10mmol) y tiosemicarbazida (0.91g / 10mmol) de acuerdo a las condiciones relacionadas con la Figura 44. Se obtuvo un sólido amarillo claro que se recrystalizó de etanol y se obtuvo el producto cristalino. Rendimiento 1.3670g (70.0 %), p.f. 216-217°C, IR (pastilla KBr): 3440.91 cm^{-1} y 3314.31 cm^{-1} (νNH_2), 1604.04 cm^{-1} ($\nu C = N$), 1534.57 cm^{-1} ($\nu C = S$). Espectrometría de Masas (impacto electrónico): 195.0244 m/z (masa calculada = 195.25 g/mol). Análisis elemental por combustión: %N=21.41, %C=49.04, %H=4.46, %S=16.31 (teórico: %N=21.52, %C=49.21, %H=4.65, %S=16.42). RMN: $^1H - NMR$ (DMSO): 6.7-8.0 ppm (m, 4H, aromáticos), 8.1 ppm (s, 2H, N3), 8.35 ppm (s, 1H, N2), 9.9 ppm (s, 1H, íminico), 11.4 ppm (s, 1H, -OH). Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura [58].

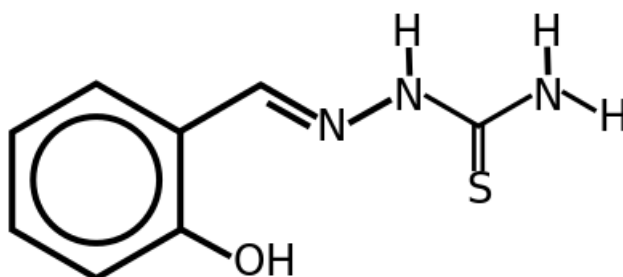


Figura 45: Salicilaldehído-tiosemicarbazona, *salTSC 1*.

Salicilaldehído-3-metiltiosemicarbazona, *salTSC - Met 2*, Figura 46. Se mezclaron disoluciones de salicilaldehído (1.1mL / 10mmol) y 3-etiltiosemicarbazida (1.06g / 10mmol) de acuerdo a las condiciones relacionadas con la Figura 44. Se obtuvo un sólido amarillo claro que se recrystalizó de etanol y se obtuvo el producto cristalino. Rendimiento 1.5290 g (73.1 %), p.f. 202-203°C, IR (pastilla KBr): 3357.97 cm^{-1} ($\nu N - H$), 2942.93 cm^{-1} ($\nu C - H$ de carbonos sp^3), 1603.70 cm^{-1} ($\nu C = N$), 1524.52 cm^{-1} ($\nu C = S$). Espectrometría de Masas (impacto electrónico): 209 m/z (masa calculada: 209.26 g/mol). Análisis elemental por combustión: %N=20.15, %C=52.07, %H=5.46, %S=16.04 (teórico: %N=20.08, %C=51.66, %H=5.30, %S=15.32). RNM: $^1H - NMR$ (DMSO): 3.0 ppm (d,

3H, CH_3 del metilo), 6.8-8.0 ppm (m, 4H, aromáticos), 8.36 ppm (s, 1H, N2), 8.43 ppm (m, 1H, N3), 9.90 ppm (s, 1H, imínico), 11.42 ppm (s, 1H, -OH). Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura [36].

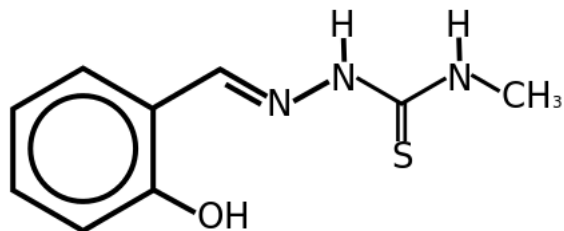


Figura 46: Salicilaldehído-3-metiltiosemicarbazona, *salTSC – Met 2*.

Salicilaldehído-3-etiltiosemicarbazona, *salTSC – Et 3*, Figura 47. Se mezclaron disoluciones de salicilaldehído (1.1mL / 10mmol) y 3-etiltiosemicarbazida (1.19g / 10mmol) de acuerdo a las condiciones relacionadas con la Figura 44. Se obtuvo un sólido amarillo claro que se recristalizó de etanol y se obtuvo el producto cristalino. Rendimiento 1.3328 g (59.7 %), p. f. 163-164°C, IR (pastilla KBr): 3351.59 cm^{-1} ($\nu N - H$), 2970.79 cm^{-1} , 2926.94 cm^{-1} , 2868.38 cm^{-1} ($\nu C - H$ de carbono sp^3), 1600.75 cm^{-1} ($\nu C = N$), 1546.67 cm^{-1} ($\nu C = S$), Espectrometría de Masas (impacto electrónico): 223 m/z (masa calculada: 223.29 g/mol). Análisis elemental por combustión: %N=18.85, %C=53.84, %H=5.64, %S=14.23 (teórico: %N=18.82, %C=53.79, %H=5.87, %S=14.36).RNM: $^1H - NMR$ (DMSO): 1.13 ppm (t, 3H, CH_3 del etilo), 3.56 ppm (q, 2H, CH_2 del etilo), 6.8-8.0 ppm (m, 4H, aromáticos), 8.36 ppm (s, 1H, N2), 8.47 ppm (t, 1H, N3), 9.91 ppm (s, 1H, imínico), 11.38 ppm (s, 1H, -OH). Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura [5].

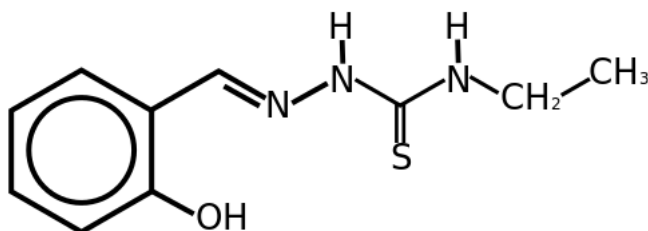


Figura 47: Salicilaldehído-3-etiltiosemicarbazona, *salTSC – Et 3*.

6.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS,

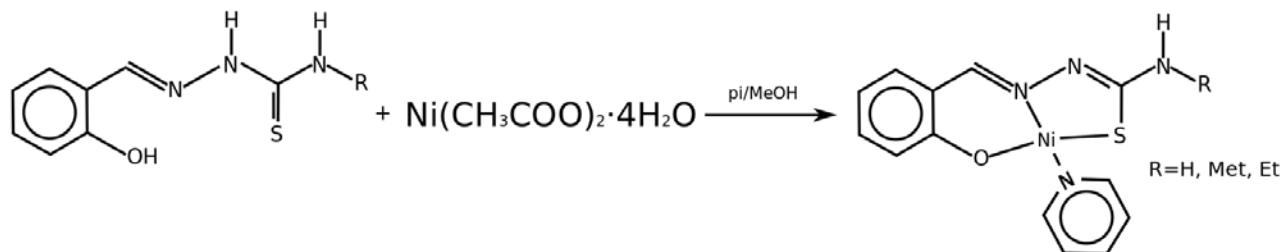


Figura 48: Reacción general para la síntesis de complejos de níquel; donde pi = piridina.

Se preparó una solución metanólica de piridina al 5 % (v/v) en la que se disolvió un equivalente de acetato de níquel tetrahidratado. A la solución anterior se agregó gota a gota una solución metanólica con un equivalente de la salicilaldehído-tiosemicarbazona deseada, Figura 48. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación y calentamiento ($\sim 35^{\circ}\text{C}$) durante una hora y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con porciones de metanol frío. De las aguas madres se obtuvieron cristales después de varios días en una ocasión (R= -Met).

Los siguientes compuestos se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja, Espectrometría de Masas, Resonancia Magnética Nuclear y difracción de rayos X cuando fue posible.

Piridina(salicilden-tiosemicarbazonato)níquel(II), $Ni(salTSC)(py)$ **4**, Figura 49. En una solución de metanol con piridina al 5 % (v/v) se disolvió un equivalente de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (2.0687 g/ 8.3 mmol) y se agregó gota a gota una disolución metanólica con un equivalente de la salicilaldehído-tiosemicarbazona (1.6306 g/ 8.5 mmol). Se obtuvo una solución de color rojo-café de la cual precipitó un sólido rojo-café que se filtró al vacío y se lavó con porciones de metanol frío. Rendimiento 1.6358 g (59.3 %). Punto de fusión $> 200^{\circ}\text{C}$, IR (pastilla KBr): 3412.51 cm^{-1} y 3271.05 cm^{-1} ($\nu N - H$ tioamida primaria), 3044.08 cm^{-1} y 3090.14 cm^{-1} ($\nu C - H$ de carbono sp^2), 1600.98 cm^{-1} ($\nu C = N$), 1443.18 cm^{-1} ($\nu C - S$). Espectrometría de Masas (FAB⁺): 327 m/z (masa calculada: 330.95 g/mol). Análisis elemental por combustión: %N=17.00, %C=47.53, %H=3.65, %S=9.91 (teórico: %N=16.98, %C=47.14, %H=3.65, %S=9.69). RNM: $^1H - NMR$ (DMSO): 6.5-7.4 ppm

(m, 4H, aromáticos), 7.52 ppm (t, 2H, piridina), 7.95 ppm (t, 1H, piridina), 8.89 ppm (s, 2H, piridina), 7.88 ppm (s, 1H, imínico), 6.46 ppm (s, 2H, N3).

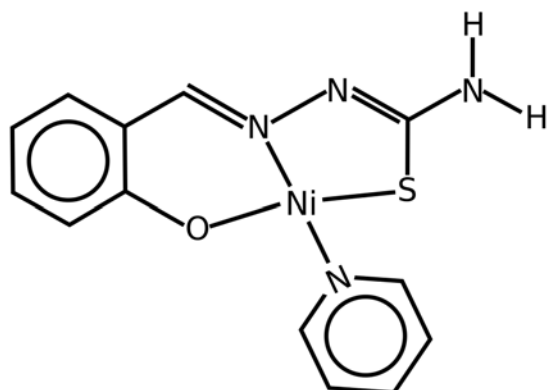


Figura 49: Piridina(salicilden-tiosemicarbazonato) níquel(II). $Ni(salTSC)(py)$ **4**

Piridina(salicilden-3-metiltiosemicarbazonato)níquel(II), $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5**, Figura 50. En una solución de metanol con piridina al 5 % (v/v) se disolvió un equivalente de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.1451g/ 0.5 mmol) y se agregó gota a gota una disolución metanólica con un equivalente de la salicilaldehído-3-metiltiosemicarbazona (0.1038 g/ 0.5 mmol).

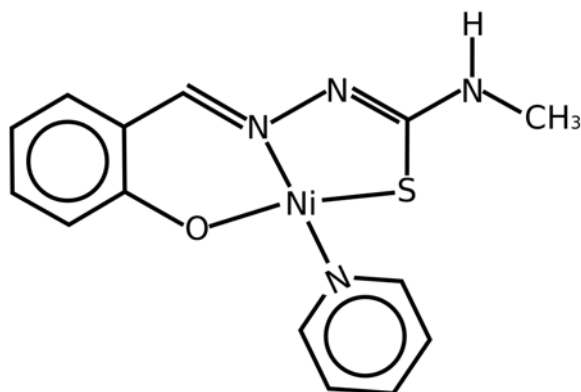


Figura 50: Piridina(salicilden - 3 - metiltiosemicarbazonato)níquel(II), $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5**.

Se obtuvo una solución de color rojo-café de la cual precipitó un sólido rojo-café que se filtró al vacío y se lavó con porciones de metanol frío. Rendimiento 0.0800 g (46.4 %). Punto de fusión > 200 °C, IR (pastilla KBr): 3260.81 cm^{-1} ($\nu N-H$, tioamida secundaria), $\sim 3145\text{ cm}^{-1}$ hasta $\sim 3090\text{ cm}^{-1}$ ($\nu C-H$ de carbono sp^2), 1600.78 cm^{-1} ($\nu C=N$), 1441.36 cm^{-1} ($\nu C-S$). Espectrometría de Masas (FAB⁺): 345 m/z (masa calculada: 344.97 g/mol). Análisis elemental por combustión: %N=16.18, %C=48.45,

%H=3.98, %S=9.22 (teórico: %N=16.24, %C=48.74, %H=4.09, %S=9.29). RNM: $^1H - NMR$ (DMSO): 2.67 ppm (d, 3H, del metilo), 6.5-6.7 ppm y 7.0-7.4 ppm (m, 4H, aromáticos), 7.53 ppm (t, 2H, piridina), 7.95 ppm (t, 1H, piridina), 8.84 ppm (s, 2H, piridina), 8.05 ppm (s, 1H, imínico), 6.92 ppm (m, 1H, N3). Se disolvieron 5 mg de **5** en 20 mL de isopropanol, se agregaron 2.2 mg de ácido trans,trans-mucónico. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación y ligero calentamiento durante media hora, se filtró y dejó a evaporación lenta hasta la aparición de cristales adecuados para difracción de rayos X. Se obtuvieron cristales de **5** con una masa de 0.0031g (62 %). Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura [36].

Piridina(salicilden-3-etiltiosemicarbazonato)níquel(II), $Ni(salTSC - Et)(py)$ **6**, Figura 51. En una solución de metanol con piridina al 5 % (v/v) se disolvió un equivalente de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (1.5482 g/ 6.2 mmol) y se agregó gota a gota una disolución metanólica con un equivalente de la salicilaldehído-3-etiltiosemicarbazona (1.4154 g/ 7.36 mmol). Se obtuvo una solución de color rojacafé de la que precipitó un sólido rojo-café que se filtró al vacío y se lavó con porciones de metanol frío. Rendimiento 1.5046 g (67.4 %). Punto de fusión $> 200^\circ C$, IR (pastilla KBr): 3221.77 cm^{-1} ($\nu N - H$, tioamida secundaria), 3084.31 cm^{-1} y 3053.63 cm^{-1} ($\nu C - H$ de carbono sp^2), 1598.29 cm^{-1} ($\nu C = N$), 1440.91 cm^{-1} ($\nu C - S$). Espectrometría de Masas (FAB⁺): 358 m/z (masa calculada: 358.98 g/mol). Análisis elemental por combustión: %N=14.94, %C=46.81, %H=4.31, %S=9.53 (teórico: %N=15.61, %C=50.19, %H=4.49, %S=8.93). RNM: $^1H - NMR$ (DMSO): 1.04 ppm (t, 3H, CH_3 del etilo), 3.13 ppm (q, 2H, CH_2 del etilo), 6.5-6.7 ppm y 7.05-7.40 ppm (m, 4H, aromáticos), 7.52 ppm (t, 2H, piridina), 8.85 ppm (s, 2H, piridina), 7.95 ppm (m 1H, piridina), 7.97 ppm (s, 1H, imínico), 6.95 ppm (m, 1H, N3). Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura [5].

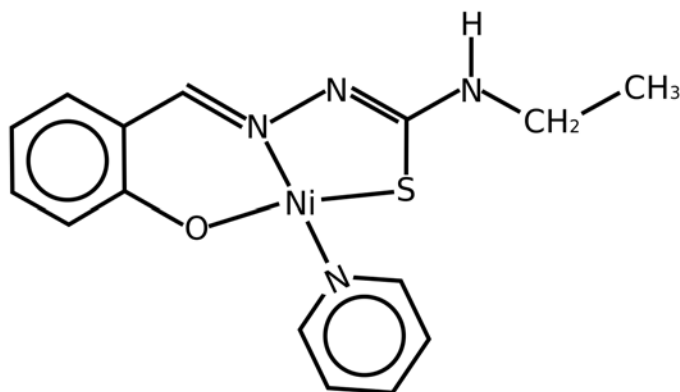
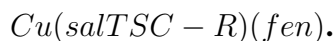


Figura 51: Piridina(salicilden - 3 - etiltiosemicarbazonato) níquel(II), $Ni(salTSC - Et)(py)$ **6**.

6.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS,



A una solución metanólica con un equivalente de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se agregó gota a gota una solución metanólica con un equivalente de la salicilaldehído-tiosemicarbazona deseada. A la mezcla resultante se agregó gota a gota una solución metanólica con dos equivalentes de 1,10-fenantrolina, Figura 52. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación y calentamiento ($\sim 40^\circ C$) durante una hora. El sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con porciones de agua destilada. De las aguas madres se obtuvieron cristales en una ocasión ($R = -H$).

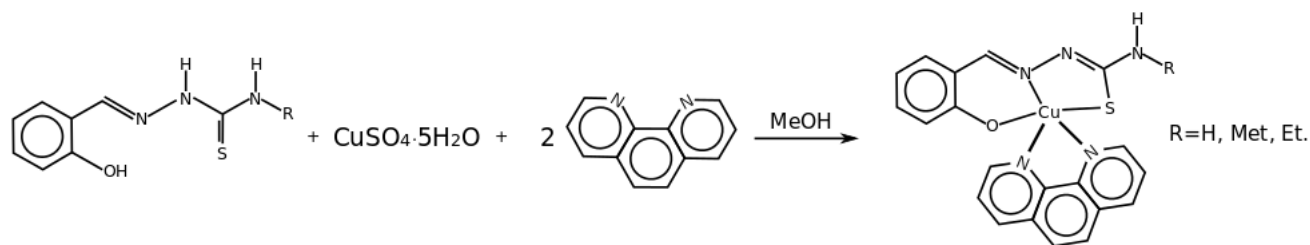


Figura 52: Reacción general para la síntesis de complejos de cobre.

Fenantrolina(salicilden-tiosemicarbazonato)cobre(II), $Cu(salTSC)(fen)$ **7**, Figura 53. A una solución metanólica con un equivalente de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.2501g / 1.0mmol) se agregó gota a gota una solución con un equivalente de la salicilaldehído-tiosemicarbazona (0.1806 g/ 0.9 mmol) en metanol caliente. A la mezcla resultante se agregó una solución metanólica con dos equivalentes de 1,10-fenantrolina (0.3731g / 2.1mmol), de acuerdo con el esquema de la Figura 52. Se obtuvo un sólido de color verde oscuro con una masa de 0.2269 g (56.1 %), p. f. $>200^\circ C$. IR (Pastilla KBr): $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ ($\nu N - H$, tioamida primaria), 3100 cm^{-1} ($\nu C - H$ de carbono sp^2), 1594.72 cm^{-1} ($\nu C = N$), 1482.57 cm^{-1} ($\nu C - S$) (el espectro de IR coincide con el reportado en la literatura [42]). Espectrometría de Masas (FAB⁺): 437 m/z (masa calculada = 436.98 g/mol). 50 mg de este compuesto fueron disueltos en etanol y se agregó un equivalente de ácido perclórico. La mezcla resultante se calentó ligeramente, se filtró y se dejó a evaporación lenta hasta la aparición de cristales adecuados para su caracterización por difracción de rayos X, compuesto **7a**. Los cristales obtenidos tienen una masa de 0.0448 g (65.1 %), la estructura cristalina del compuesto **7a** se muestra en la Figura 72.

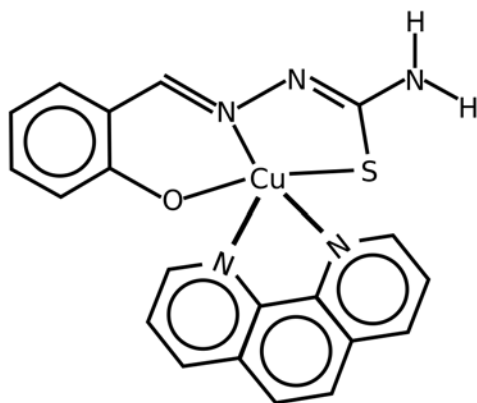


Figura 53: Fenantrolina(salicilden-tiosemicarbazonato)cobre(II), $Cu(salTSC)(fen)$ **7**.

Fenantrolina(salicilden-3-metiltiosemicarbazonato)cobre(II), $Cu(salTSC - Met)(fen)$ **8**, Figura 54. A una solución metanólica con un equivalente de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.2497g / 1.0mmol) se agregó gota a gota una solución con un equivalente de la salicilaldehído - 3 - metiltiosemicarbazona (0.2113 g/ 1.0 mmol) en metanol caliente. A la mezcla resultante se agregó una solución metanólica con dos equivalentes de 1,10-fenantrolina (0.3682 g / 2.0 mmol), Figura 52. Se obtuvo un sólido de color verde oscuro con una masa de 0.2053 g (45.5 %), p. f. $>200^\circ C$. IR (Pastilla KBr): $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ($\nu N - H$, tioamida secundaria), 1597.69 cm^{-1} ($\nu C = N$), 1514.85 cm^{-1} ($\nu C - S$) (el espectro de IR coincide con el reportado en la literatura [29]). Espectrometría de masas (FAB⁺): 450 m/z (masa calculada = 451.00 g/mol).

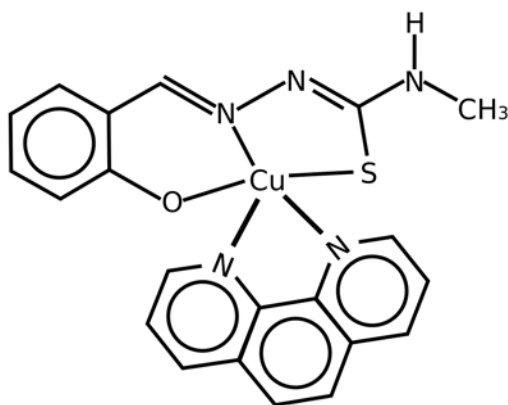


Figura 54: Fenantrolina(salicilden-3-metiltiosemicarbazonato)cobre(II), $Cu(salTSC - Met)(fen)$ **8**.

Fenantrolina(salicilden-3-etiltiosemicarbazonato)cobre(II), $Cu(salTSC - Et)(fen)$ **9**, Figura 55. A una solución metanólica con un equivalente de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.2509g / 1.0 mmol) se agregó gota a gota una solución con un equivalente de la salicilaldehído-3-etiltiosemicarbazona (0.2234 g/ 1.0 mmol) en metanol caliente. A la mezcla resultante se agregó una solución metanólica con dos equivalentes de 1,10-fenantrolina (0.3752 g / 2.1 mmol), Figura 52. Se obtuvo un sólido de color verde oscuro con una masa de 0.1143 g (24.6 %), p. f. $>200^\circ C$. IR (Pastilla KBr): $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ($\nu N - H$, tioamida secundaria), $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ ($\nu C - H$ de carbono sp^2), $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ($\nu C - H$ de carbono sp^3), 1593.23 cm^{-1} ($\nu C = N$), 1487.84 cm^{-1} ($\nu C - S$). Espectrometría de masas (FAB⁺): 465 m/z (masa calculada = 465.03 g/mol).

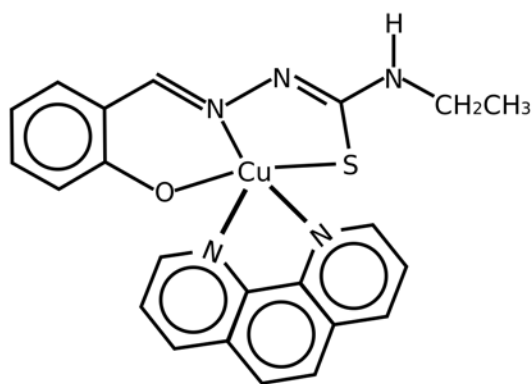


Figura 55: Fenantrolina(salicilden-3-etiltiosemicarbazonato)cobre(II). $Cu(salTSC - Et)(fen)$ **9**.

6.4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DINUCLEARES DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMI-CARBAZONAS, $Ni_2(salTSC - R)_2(L)$.

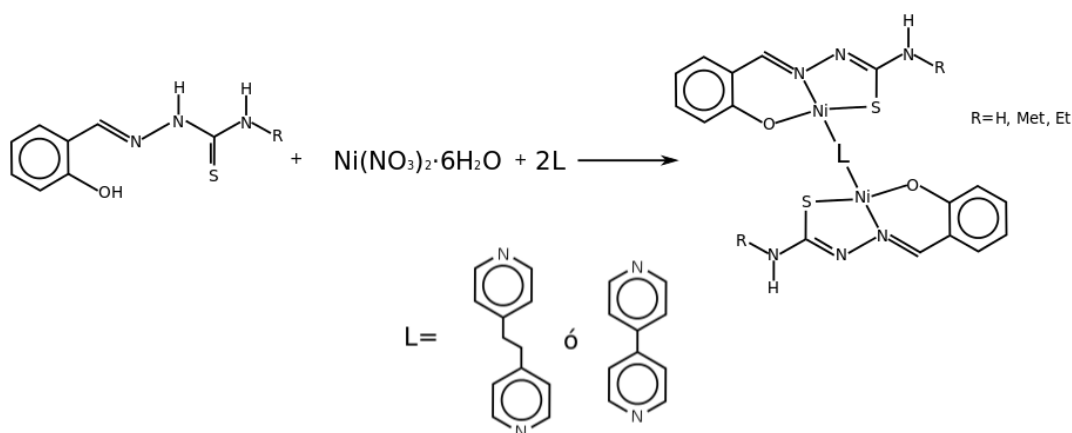


Figura 56: Reacción general para la síntesis de complejos dinucleares de níquel(II).

A una solución metanólica con un equivalente de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y dos equivalentes de L [1,2-bis(4-piridil)etano ó 4,4'-bipiridina] se agrega gota a gota una solución metanólica con un equivalente de la salicilaldehído-tiosemicarbazona deseada, Figura 56. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y calentamiento ($\sim 45^\circ C$) durante una hora. El sólido obtenido se filtró al vacío y lavó con porciones de metanol frío, las aguas madres se evaporaron a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales adecuados para difracción de rayos X.

Bis[(salicilden-tiosemicarbazonato) níquel(II)]4,4'-bipiridina, $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ **10**, Figura 57. A una solución metanólica con un equivalente de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0287 g / 0.1 mmol) y dos equivalentes de 4,4'-bipiridina (*bipy*) (0.0321 g / 0.2 mmol) se adiciona gota a gota una solución metanólica con un equivalente de la salicilaldehído-tiosemicarbazona (0.0198 g / 0.1 mmol). Se obtiene un sólido rojo-café con una masa de 0.0276 g (42.4 %) y las aguas madres se dejaron evaporar a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales adecuados para difracción de rayos X. Los cristales obtenidos de las aguas madres tienen una masa de 0.0094 g (14.4 %), la estructura cristalina se muestra en la Figura 77.

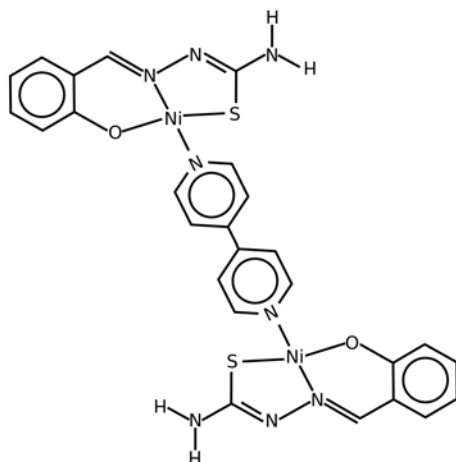


Figura 57: bis[(salicilden-tiosemicarbazonato)níquel(II)]4,4'-bipiridina. $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ **10**.

Bis[salicilden-3-etiltiosemicarbazonato)níquel(II)] 1,2-bis(4-piridil)etano, $Ni_2(salTSC-Et)_2(BIS)$ **11**, Figura 58. A una solución metanólica con un equivalente de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0301 g / 0.1 mmol) y dos equivalentes de la 1,2-bis(4-piridil)etano = *BIS* (0.0345 g / 0.2 mmol) se agregó gota a gota una solución con un equivalente de la salicilaldehído-3-etiltiosemicarbazona (0.0234 g / 0.1 mmol). Se obtiene un sólido color rojo-café que se filtra al vacío y se lava con porciones de metanol

frío. La masa obtenida es de 0.0212 g (27.2 %) y de las aguas madres se obtienen cristales adecuados para difracción de rayos X, Figura 83. La masa de los cristales es de 0.0175 g (21.5 %).

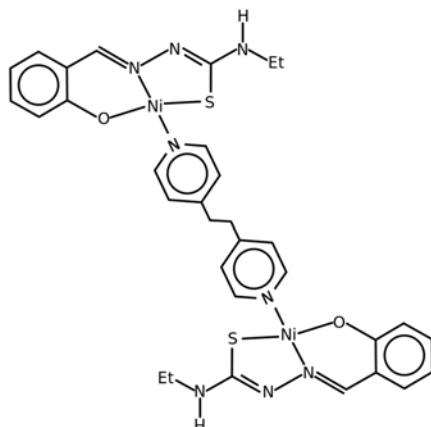


Figura 58: bis[salicilden-3-etiltiosemicarbazonato]níquel(II) 1,2-bis(4-piridil)etano. $Ni_2(\text{salTSC} - \text{Et})_2(\text{BIS})$ 11.

6.5. SÍNTESIS DE CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

Se disolvieron 5 mg del complejo metálico deseado en etanol, metanol o isopropanol caliente. Y se agregó un pequeño exceso de ácido carboxílico o dicarboxílico, Figura 59 y 60. La mezcla se agitó por media hora y se filtró por gravedad. Las soluciones resultantes se dejaron a evaporación lenta hasta la aparición de precipitado o de cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal.

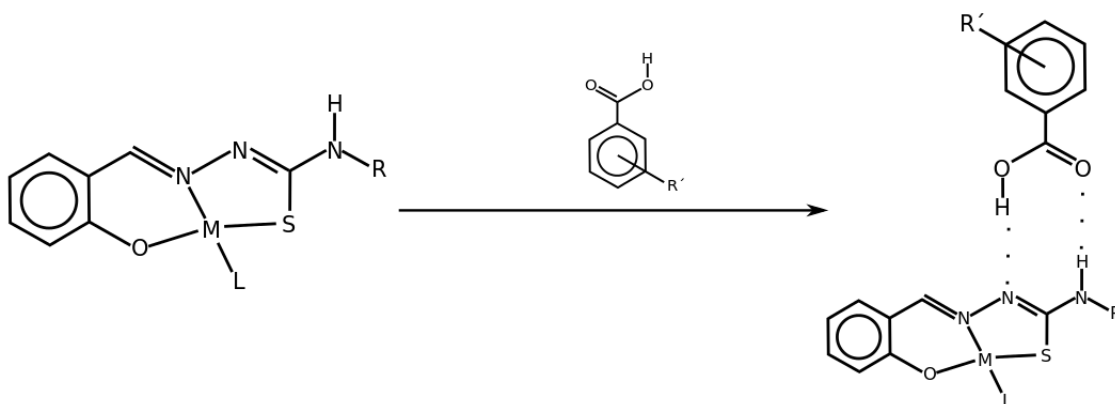


Figura 59: Reacción general para la síntesis de cristales multicomponentes; donde $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ y $L =$ piridina o 1,10-fenantrolina. Los ácidos benzoicos corresponden a la Tabla 3.

Ácido	Clave
Benzoico	Bz1
4-metilbenzoico	Bz2
4-nitrobenzoico	Bz3
4-fluorobenzoico	Bz4
4-iodobenzoico	Bz5
4-metoxibenzoico	Bz6
4-bromobenzoico	Bz7

Tabla 3: Ácidos benzoicos utilizados en la síntesis de cristales multicomponentes.

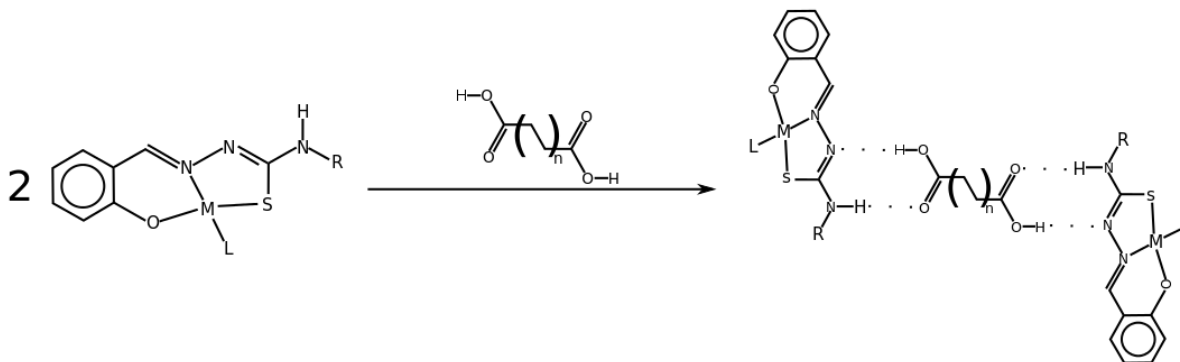


Figura 60: Reacción general para la síntesis de cristales multicomponentes; donde M=Cu, Ni y L=piridina ó 1,10-fenantrolina. Los ácidos dicarboxílicos corresponden a la Tabla 4.

Ácido dicarboxílico	Clave
oxálico	DC1
malónico	DC2
maleico	DC3
itacónico	DC4
DL-málico	DC5
Trans-trans-mucónico	DC6
ftálico	DC7

Tabla 4: Ácidos dicarboxílicos utilizados en la síntesis de cristales multicomponentes.

Cuando hubo cristales en la solución, se filtraron por gravedad y pesaron para calcular el rendimiento.

$Cu(DC1)(fen)(OH_2) \cdot H_2O$ **12**, Figura 61. Se disolvieron 5 mg (0.01 mmol) del complejo metálico $Cu(saltTSC - Met)(fen)$ **8** en 25 mL de etanol y se añadieron 2.1 mg de ácido oxálico (DC1) (0.02 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante media hora y se filtró por gravedad. La solución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales. Se obtuvieron cristales verdes con una masa de 0.0027 g (66.2% con base en el cobre).

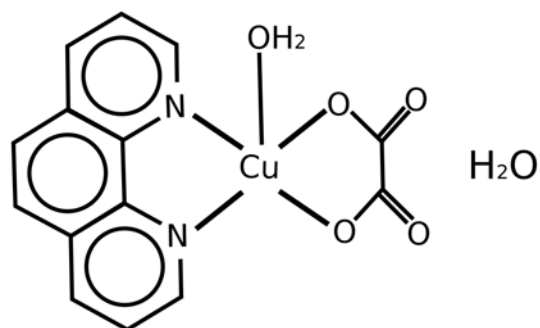


Figura 61: Acuofenantrolinaoxalatocobre(II), $Cu(DC1)(fen)(H_2O) \cdot H_2O$ **12**.

$\{[Cu_2(fen)(salTSC)(DC6)][DC6] \cdot 5H_2O\}_n$ **13**, Figura 62. Se disolvieron 5 mg (0.01 mmol) del complejo metálico $Cu(salTSC)(fen)$ **7** en 25 mL de etanol y se añadieron 3.3 mg (0.02 mmol) del ácido trans,trans-mucónico (*DC6*). La mezcla de reacción se agitó durante media hora y se filtró por gravedad. La solución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales. Se obtuvieron cristales color verde oscuro con una masa de 0.0022 g (49.5% con base en el cobre).

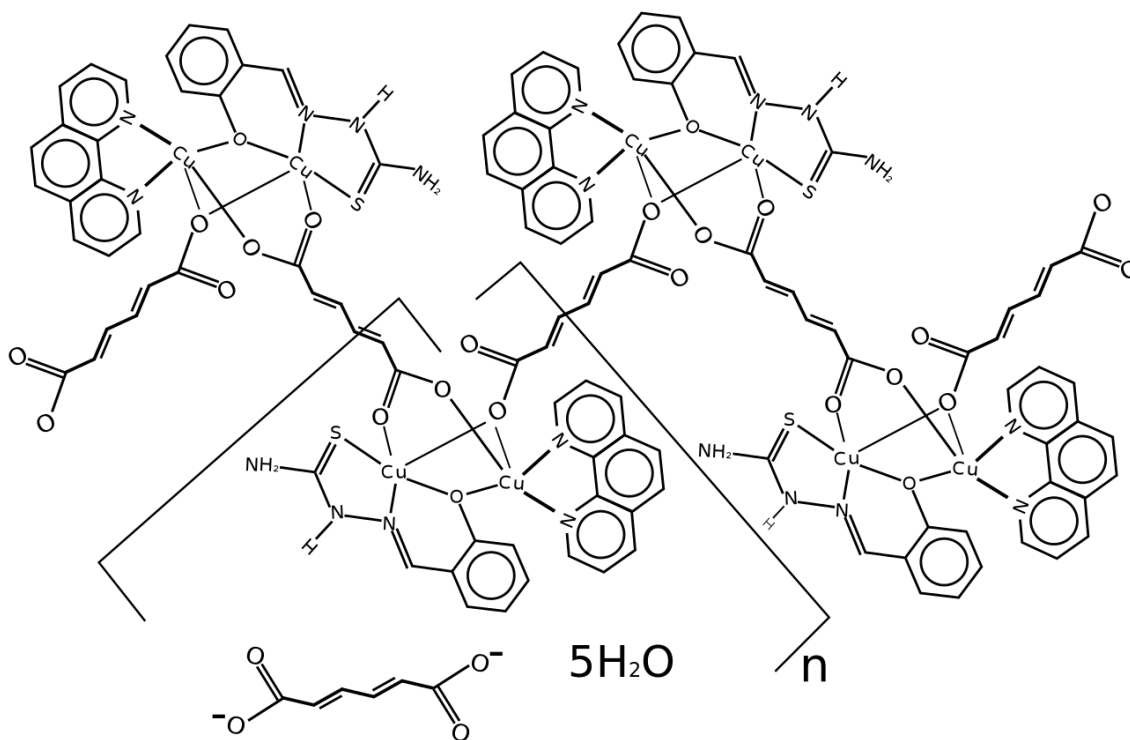


Figura 62: $\{[Cu_2(fen)(salTSC)(DC6)][DC6] \cdot 5H_2O\}_n$ **13**.

$[Cu(salTSC - Et)(fen)]_3[DC7][SO_4] \cdot 8H_2O$ **14**, Figura 63. Se disolvieron 5 mg (0.01 mmol) del complejo metálico $Cu(salTSC - Et)(fen)$ **9** en etanol y se agregaron 2.7 mg (0.02 mmol) del ácido ftálico (*DC7*). La mezcla de reacción se agitó durante media y se filtró por gravedad. La solución resultante se evaporó a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales. Se obtuvieron cristales de color verde oscuro con una masa de 0.0013 g (10.0 % con base en el cobre).

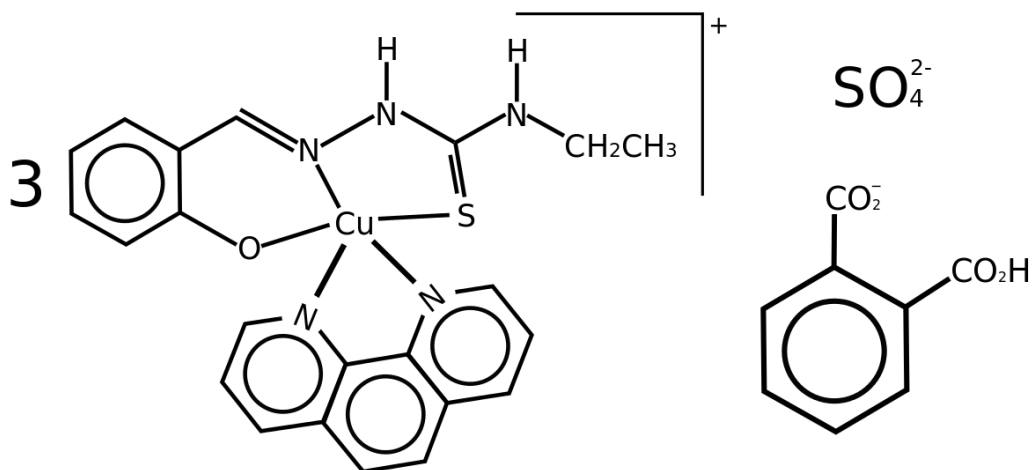


Figura 63: $[Cu(salTSC - Et)(fen)]_3[DC7][SO_4] \cdot 8H_2O$ **14**.

7. RESULTADOS.

En esta sección se presentan las estructuras cristalinas obtenidas. Para tener una medida de la distorsión de las geometrías de coordinación se determinaron los parámetros estructurales τ_4 , τ_4' y τ_5 .

Para complejos tetracoordinados L. Yang desarrolló el parámetro τ_4 [59]. Si la estructura es cuadrada plana entonces $\tau_4=0$, pero si es tetraédrica $\tau_4=1$, Ecuación (6).

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta} \quad (6)$$

Donde α y β son los dos ángulos más grandes y $\theta = 109,5^\circ$ (ángulo tetraédrico).

Desafortunadamente, la Ecuación (6) asigna valores de τ_4 similares a estructuras con geometrías significativamente diferentes porque no distingue entre los ángulos α y β . Para subsanar este inconveniente se calcula el parámetro τ_4' , Ecuación (7), que adopta valores similares a τ_4 pero distingue de mejor manera estructuras con ligeras diferencias [60], Figura 64.

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \quad (7)$$

Donde α y β son los dos ángulos de valencia más grandes, $\beta > \alpha$, y $\theta = 109,5^\circ$ (ángulo tetraédrico).

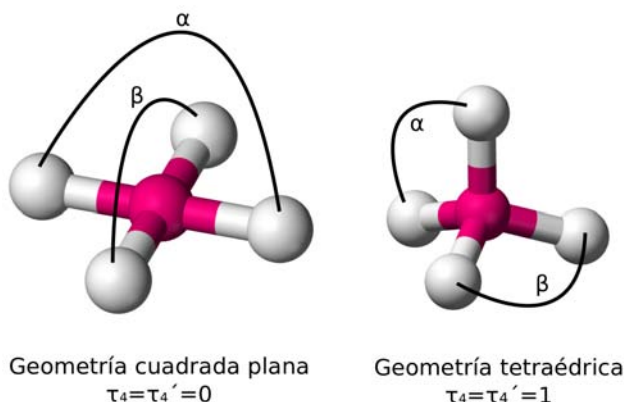


Figura 64: Valores extremos de τ_4 y τ_4' ($\beta > \alpha$).

Para complejos pentacoordinados es utilizado el parámetro τ_5 que indica si la estructura tiene una geometría de pirámide de base cuadrada ($\tau_5=0$) ó una bipirámide trigonal ($\tau_5=1$), [61], Figura 65.

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ} \quad (8)$$

Donde α y β son los dos ángulos de valencia más grandes, $\beta > \alpha$.

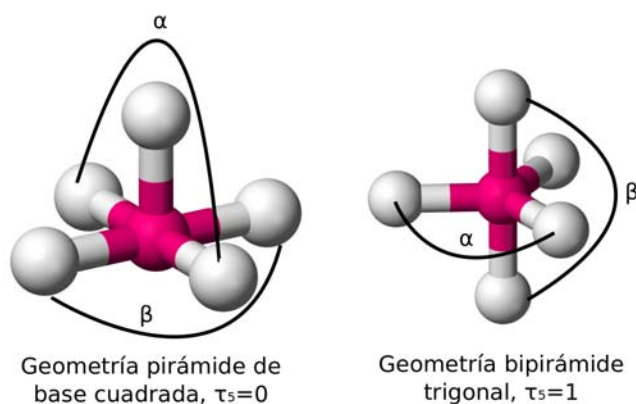


Figura 65: Valores extremos de τ_5 ($\beta > \alpha$).

7.1. COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.

7.1.1. $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5**.

Piridina(salicilden-3-metiltiosemicarbazonato)níquel(II), $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5**. El compuesto **5** cristaliza en un sistema *triclínico* y el grupo espacial es P-1 (los datos del cristal se proporcionan en el **apéndice E1**). La unidad asimétrica contiene un complejo de níquel con fórmula $Ni(salTSC - Met)(py)$, Figura 66, donde el ligante piridina (*py*) se encuentra desordenado. La celda unidad, $Z=2$, contiene dos complejos metálicos de níquel.

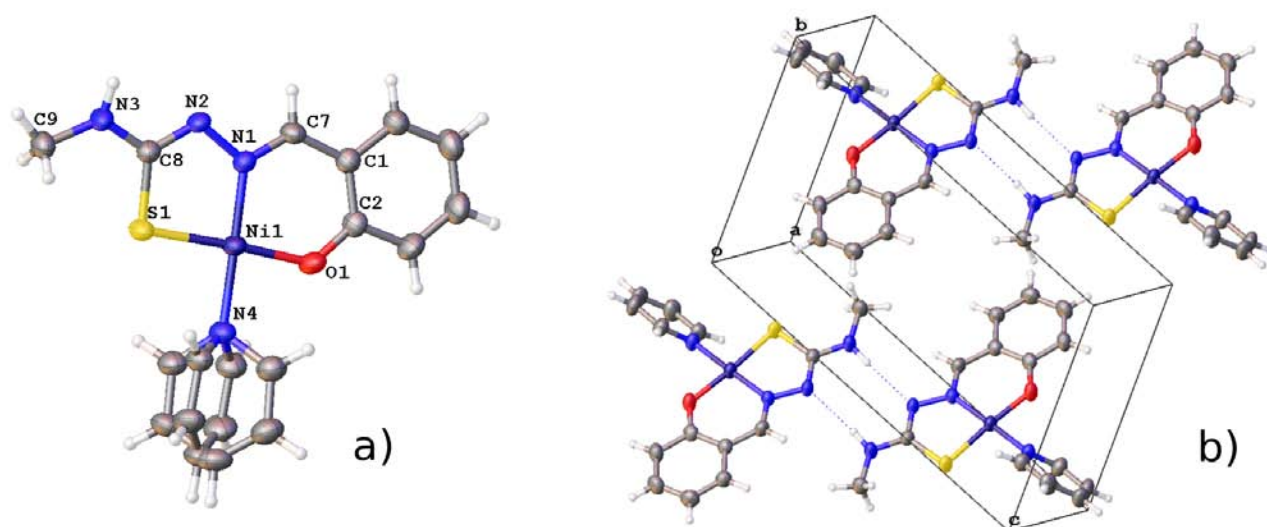


Figura 66: $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5**: a) unidad asimétrica y b) celda unidad.

La geometría alrededor del átomo de níquel(II) es cuadrada plana ($\tau_4 = 0,05$ y $\tau'_4 = 0,05$) con la salicilaldehído-3-metiltio-semicarbazona (*salTSC – Met*) dianiónica actuando como ligante tri-dentado (O, N1, S) y la cuarta posición ocupada por la piridina coordinada a través del átomo de nitrógeno. Los ángulos y distancias alrededor del centro metálico se encuentran en las tablas 5 y 6. La salicilaldehído-3-metiltiosemicarbazona no es totalmente plana, pues el ángulo que forman el anillo aromático [C1 C2 C3 C4 C5 C6] y el fragmento tiosemicarbazona [N1 N2 C8 N3] es de 6.0° , el ángulo formado entre estos dos planos y el plano formado por la primera posición de la piridina [N4 C10 C11 C12 C13 C14] es de 51.8° , mientras que los ángulos formados con la segunda posición de la piridina [N4 C10A C11A C12A C13A C14A] son de 39.1° y 39.8° , respectivamente.

En la literatura se encuentra reportada la estructura cristalina en dos ocasiones [36, 41], sin embargo, el compuesto cristalino obtenido en este trabajo es un polimorfo del que se encuentra en la literatura. Las estructuras reportadas de *Ni(salTSC – Met)(py)* son iguales, dentro del error experimental, en la estructura molecular y en la topología de la red cristalina. Las distancias y ángulos de enlace del compuesto *Ni(salTSC – Met)(py)* **5** sintetizado en este trabajo y el *Ni(salTSC – Met)(py)* reportado [36,41], Figura 30, se recogen en las tablas 5 y 6. Las distancias de enlace en los polimorfos son iguales dentro del error experimental y todos los ángulos también lo son, excepto por el ángulo O1-Ni1-N1 que es más grande que el ángulo respectivo en el complejo reportado [36, 41], Tabla 6.

Distancias de enlace del compuesto Ni(salTSC-Met)(py) 5			
sintetizado		reportado	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ni1-O1	1.852(2)	Ni1-O1	1.865(3)
Ni1-N1	1.852(2)	Ni1-N1	1.86(3)
Ni1-S1	2.1522(8)	Ni1-S1	2.152(1)
Ni1-N4	1.93(2)	Ni1-N4	1.924(3)
O1-C2	1.314(3)	O1-C2	1.313(4)
C7-N1	1.301(3)	C7-N1	1.297(5)
N1-N2	1.405(3)	N1-N2	1.408(4)
N2-C8	1.307(3)	N2-C8	1.31(5)
C8-N3	1.346(3)	C8-N3	1.355(5)
C8-S1	1.737(3)	C8-S1	1.746(3)

Tabla 5: Distancias de enlace para el compuesto *Ni(salTSC – Met)(py)* sintetizado y reportado [36, 41].

Ángulos de enlace del compuesto Ni(salTSC-Met)(py) 5			
sintetizado		reportado	
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O1-Ni1-N1	95.95(8)	O1-Ni1-N1	96.4(1)
N1-Ni1-S1	87.01(6)	N1-Ni1-S1	87.7(1)
S1-Ni1-N4	91.24(7)	S1-Ni1-N4	90(1)
N4-Ni1-O1	85.92(8)	N4-Ni1-O1	85.9(1)

Tabla 6: Ángulos de enlace para el compuesto $Ni(salTSC - Met)(py)$ sintetizado y reportado [36,41].

Es en la estructura supramolecular del compuesto $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5** donde se encuentran las mayores diferencias respecto de las redes cristalinas reportados [36,41]. Ambos tienen el mismo grupo espacial, P-1, pero tienen celdas unitarias diferentes. La celda unidad del compuesto **5** tiene un volumen menor que la del complejo reportado, como puede verse en la tabla 7.

Geometría de la celda unitaria de los polimorfos conformacionales.		
Parámetro	Ni(salTSC-Met)(py)	
	sintetizado	reportado
a(Å)	5.1625(8)	5.469(2)
b(Å)	9.299(2)	8.641(2)
c(Å)	14.950(2)	15.421(5)
α (°)	98.021(3)	100.59(2)
β (°)	92.351(3)	93.20(2)
γ (°)	94.85384	91.69(3)
volumen (Å ³)	707.1(2)	714.6(4)
Grupo puntual	P-1	P-1

Tabla 7: Geometría de la celda unidad de los cristales polimorfos de los compuestos sintetizado y reportado [36,41].

La diferencia en el tamaño de las celdas unitarias se debe a que en el compuesto **5** la piridina ocupa dos posiciones en la estructura cristalina mientras que en el compuesto reportado en la literatura el ligante piridina solo tiene una posición, es decir, son *polimorfos conformacionales*. En la Figura 67 se puede observar que el compuesto $Ni(salTSC - Met)(py)$ reportado forma cadenas a través de enlaces de hidrógeno e interacciones π (OFF). Estas cadenas interactúan de manera lateral a través de interacciones $C - H \cdots \pi$ (EF) y forman planos, Figura 67.

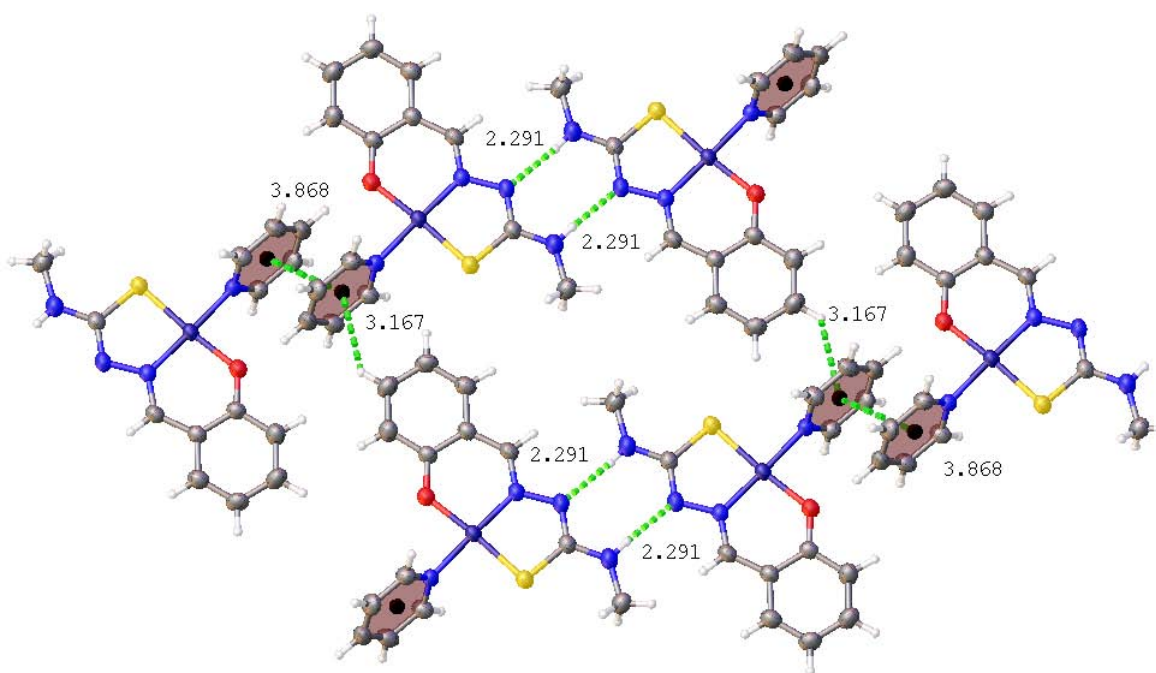


Figura 67: Planos formados en el compuesto $Ni(salTSC - Met)(py)$ a través de enlaces de hidrógeno, interacción π (OFF) y $C - H \cdots \pi$ (EF) [36, 41].

Los planos anteriores, se asocian entre sí a través de interacciones poco claras pero un enlace de hidrógeno débil parece jugar un papel importante en la asociación de estos planos, Figura 68, es importante resaltar el hecho que este tipo de enlace de hidrógeno débil se observa en otra estructura (11), y de esta forma se ensambla el cristal entero.

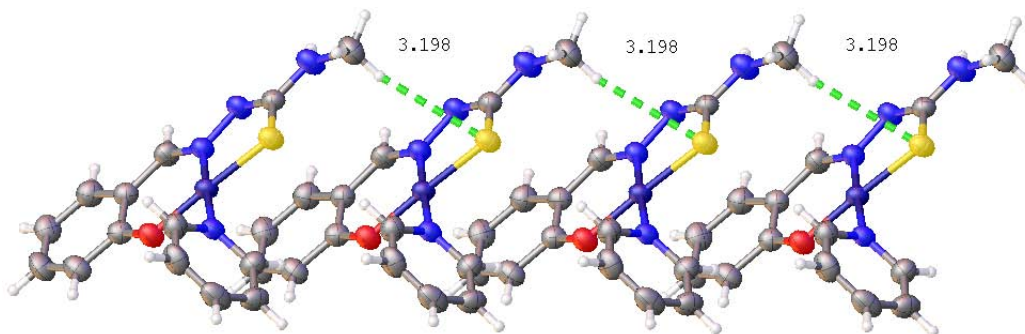


Figura 68: Enlaces de hidrógeno débiles entre complejos $Ni(salTSC - Met)(py)$ para la asociación de planos [36, 41].

Por otro lado, el compuesto **5** establece las mismas interacciones intermoleculares en la red cristalina pero con geometrías diferentes, tablas 8 y 9, por lo que la topología del cristal es diferente. En el

compuesto **5**, también se forman planos que pueden ser descritos gracias a interacciones $C - H \cdots \pi$ (EF) y su propagación en dos direcciones diferentes (una de ellas a lo largo del eje **a** de la celda unidad). Las interacciones $C - H \cdots \pi$ pueden ser visualizadas gracias a las dos posiciones que tiene el ligante piridina (*py*). Si la piridina de un complejo está en una posición y en el complejo adyacente está en la otra posición se pueden sugerir interacciones $C - H \cdots \pi$ con una distancia de interacción desde 3.202(2) hasta 3.465(3) Å, Figura 70 y 69. Estas interacciones aromáticas se propagan en dos direcciones y resultan en la formación de planos.

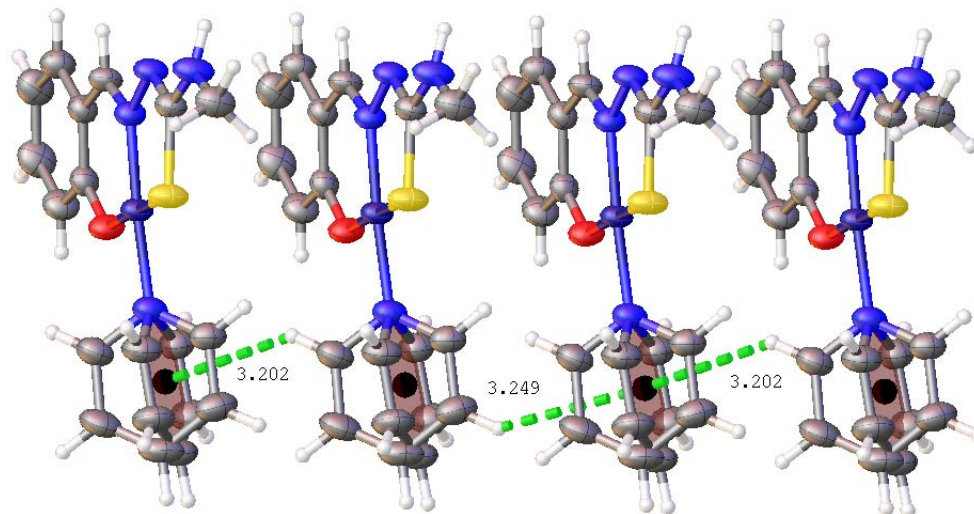


Figura 69: Interacciones tipo $C - H \cdots \pi$ en el compuesto $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5** propagadas en la dirección del eje **a**.

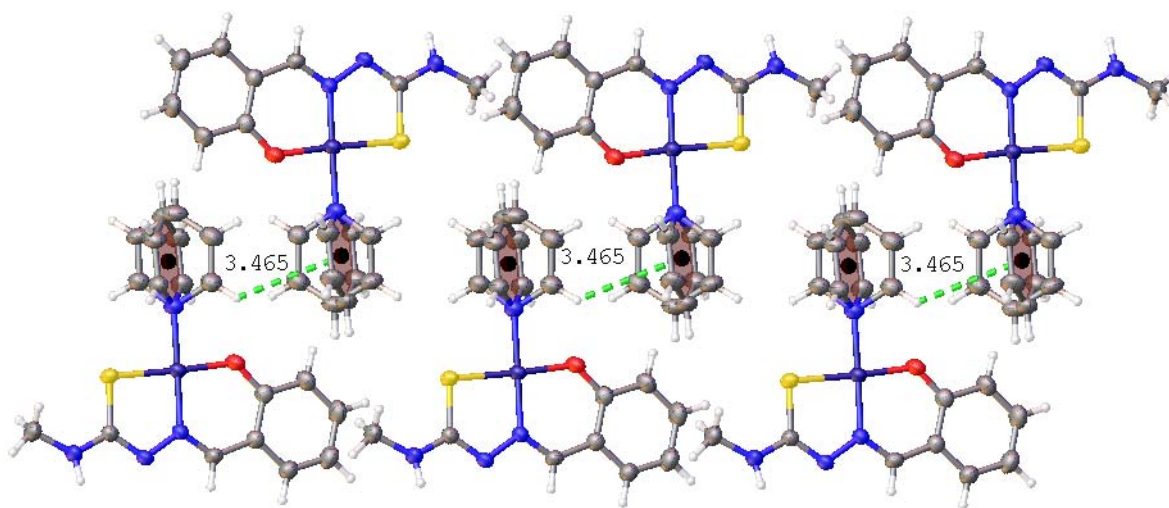


Figura 70: Interacciones tipo $C - H \cdots \pi$ en el compuesto $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5**.

Expuestos hacia arriba y abajo de estos planos se encuentran los fragmentos tiosemicarbazonas [N1 N2 C8 N3] que forman enlaces de hidrógeno con fragmentos iguales pero en planos adyacentes, Figura 71. El descriptor de enlace de hidrógeno que les corresponde es $R_2^2(8)$.

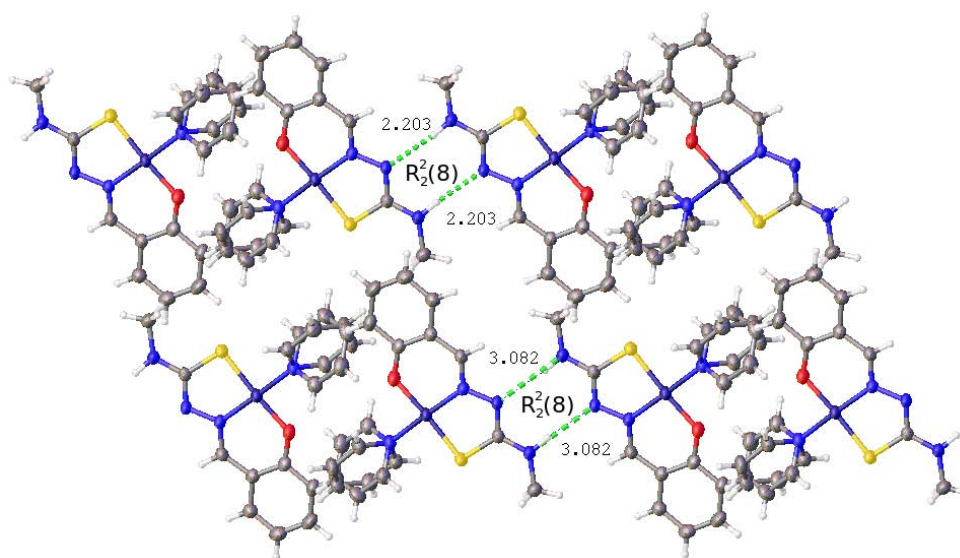


Figura 71: Enlaces de hidrógeno entre fragmentos tiosemicarbazona de planos adyacentes.

Las geometrías de las interacciones aromáticas y de enlaces de hidrógeno para los polimorfos **5** y $Ni(salTSC - Met)(py)$ [36, 41] se recogen en las tablas 8 y 9.

Enlaces de hidrógeno presentes en los cristales polimorfos, $Ni(salTSC-Met)(py)$						
Compuesto	Enlace	d(D-H) (Å)	d(A...H) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
sintetizado	N3-H3A...N2	0.89(2)	2.20(2)	3.083(3)	171(2)	#1
reportado	N3-H3A...N2	0.81(6)	2.29(6)	3.084(5)	167(6)	#1
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: 5 : #1 -x, -y, 1-z $Ni(TSC-Met)(py)$ [reportado]: #1 1-x, 1-y, 1-z						

Tabla 8: Geometría de enlaces de hidrógeno presentes en los cristales polimorfos **5** y $Ni(salTSC - Met)(py)$ [36, 41].

Interacciones aromáticas presentes en los cristales polimorfos, $Ni(salTSC-Met)(py)$			
Compuesto	Interacción	Distancia (Å)	Figura
sintetizado	C-H... π	3.465(3)	70
	C-H... π	3.249(3)	69
	C-H... π	3.202(2)	69
reportado	C-H... π	3.167(2)	67
	π ... π	3.868(4)	67

Tabla 9: Distancias de interacciones aromáticas en los cristales polimorfos **5** y $Ni(salTSC - Met)(py)$ [36, 41].

7.2. COMPLEJOS DE COBRE DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.

7.2.1. $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4] \cdot H_2O, CH_3CH_2OH$ 7a.

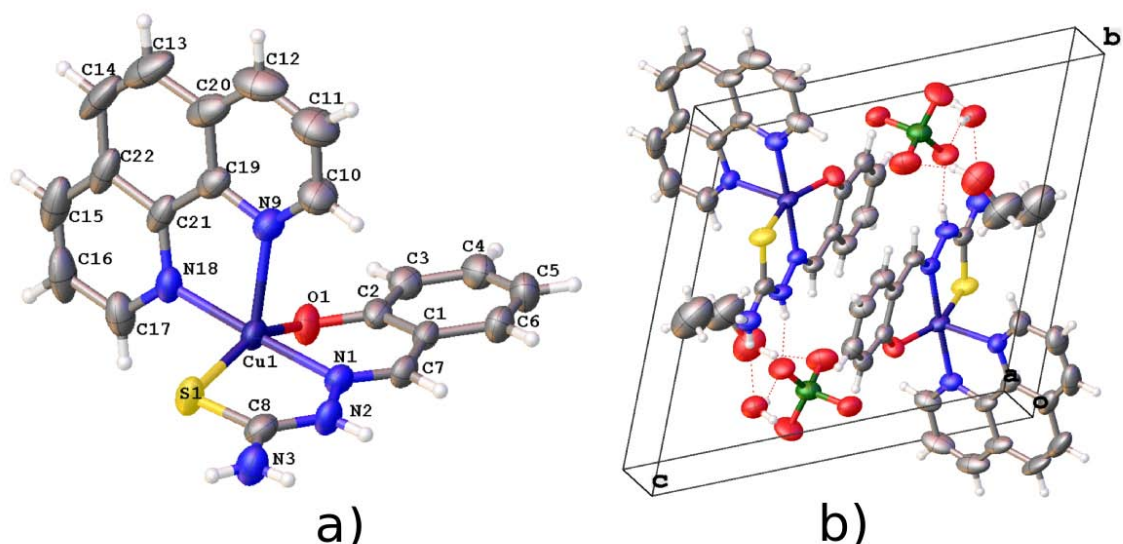


Figura 72: Estructura cristalina del compuesto 7a: a) complejo metálico y b) celda unitaria (elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad).

El compuesto 7a cristaliza en un sistema *triclínico* y el grupo espacial es P-1 (Los datos del cristal se proporcionan en el **apéndice E2**). La unidad asimétrica de 7a está formada por un complejo metálico de cobre(II) con carga positiva, una molécula de agua, una molécula de etanol (que presenta desorden, 20 %) y un anión perclorato. La celda unidad, Z=2, contiene dos complejos metálicos de cobre(II) con fórmula $[Cu(salTSC)(fen)]^+$, dos moléculas de agua, dos moléculas de etanol y dos aniones perclorato, Figura 72.

La geometría alrededor del cobre(II) es de una pirámide de base cuadrada distorsionada, $\tau_5=0.11$, donde en la base se encuentra coordinada la salicilden-tiosemicarbazona tridentada (O, N1, S), mientras que la cuarta posición de coordinación de la base y la posición apical las ocupan los dos nitrógenos de la 1,10-fenantrolina. Las distancias y ángulos de enlace alrededor del centro metálico se encuentran en las tablas 10 y 11. El ligante salicilden-tiosemicarbazona no es plano, el ángulo entre los planos formados por el anillo aromático [C1 C2 C3 C4 C5 C6] y el fragmento tiosemicarbazona [C7 N1 N2 C8 N3] es de 10.4° , el ángulo entre estos planos y el formado por la 1,10-fenatrolina es de 82.1° y 80.8° , respectivamente, casi en posición perpendicular.

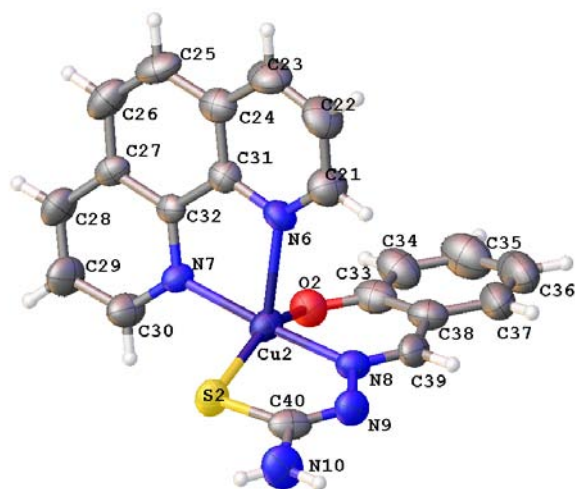


Figura 73: Complejo neutro $Cu(salTSC)(fen)$ [42] (elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad).

En la literatura [42] se encuentra reportada la estructura del complejo $Cu(salTSC)(fen)$ neutro, Figura 73, y en la celda unitaria hay moléculas de agua y de metanol. Como puede observarse, a través de la comparación de las distancias y ángulos en las tablas 10 y 11, los enlaces de coordinación entre la salicilden-tiosemicarbazona y el centro metálico son significativamente más largos en el complejo **7a** que en el complejo neutro reportado en la literatura. Mientras que el enlace de coordinación con nitrógeno de la 1,10-fenantrolina en la posición apical es significativamente más corto. Pero la mayor diferencia radica en el ángulo que forman los enlaces S-Cu-N(apical) pues en la estructura **7a** tiene un valor menor que en la estructura neutra, es decir, la estructura neutra presenta una geometría más distorsionada, $\tau_5 = 0.24$, respecto de la geometría de pirámide de base cuadrada.

[Cu(salTSC)(fen)][ClO ₄] 7a		Cu(salTSC)(fen)	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Cu1—O1	1.964(4)	Cu2—O2	1.940(7)
Cu1—N1	1.963(3)	Cu2—N8	1.935(6)
Cu1—S1	2.275(1)	Cu2—S2	2.251(3)
Cu1—N18	1.991(3)	Cu2—N7	2.000(5)
Cu1—N9	2.212(4)	Cu2—N6	2.268(6)
O1—C2	1.339(5)	O2—C33	1.30(1)
C7—N1	1.282(5)	C39—N8	1.27(1)
N1—N2	1.378(6)	N8—N9	1.39(1)
N2—C8	1.341(6)	N9—C40	1.28(1)
C8—N3	1.310(7)	C40—N10	1.34(1)
C8—S1	1.695(5)	C40—S2	1.734(9)

Tabla 10: Enlaces alrededor del centro metálico del compuesto **7a** y $Cu(salTSC)(fen)$ [42] figuras 72 y 73.

[Cu(salTSC)(fen)][ClO ₄] 7a		Cu(salTSC)(fen)	
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
S1-Cu1-N1	85.9(1)	S2-Cu2-N8	85.8(2)
N1-Cu1-O1	89.3(1)	N8-Cu2-O2	91.7(3)
O1-Cu1-N18	91.3(1)	O2-Cu2-N7	90.8(2)
S1-Cu1-N18	94.6(1)	S2-Cu2-N7	94.2(2)
N18-Cu1-N9	79.1(1)	N7-Cu2-N6	77.5(3)
S1-Cu1-N9	106.4(1)	S2-Cu2-N6	112.2(2)
N1-Cu1-N9	98.2(1)	N8-Cu2-N6	97.6(3)
O1-Cu1-N9	99.5(1)	O2-Cu2-N6	97.4(2)

Tabla 11: Ángulos de enlace alrededor del centro metálico en los compuestos **7a** y *Cu(salTSC)(fen)* [42] figuras 72 y 73.

La red cristalina del compuesto **7a** se ensambla por la formación de enlaces de hidrógeno a través del fragmento tiosemicarbazona sobre los átomos de nitrógeno N2 y N3, estos enlaces de hidrógeno se extienden a través de las moléculas de agua y los aniones perclorato para enlazar a otro complejo metálico a través del mismo fragmento, Figura 74 y Tabla 12. Por el otro lado, el complejo metálico establece interacciones aromáticas a través del fragmento 1,10-fenantrolina con distancias centroide-centroide de 3.720(4) Å hasta 4.052(4) Å, Figura 75. La extensión de este par de interacciones provocan la formación de planos.

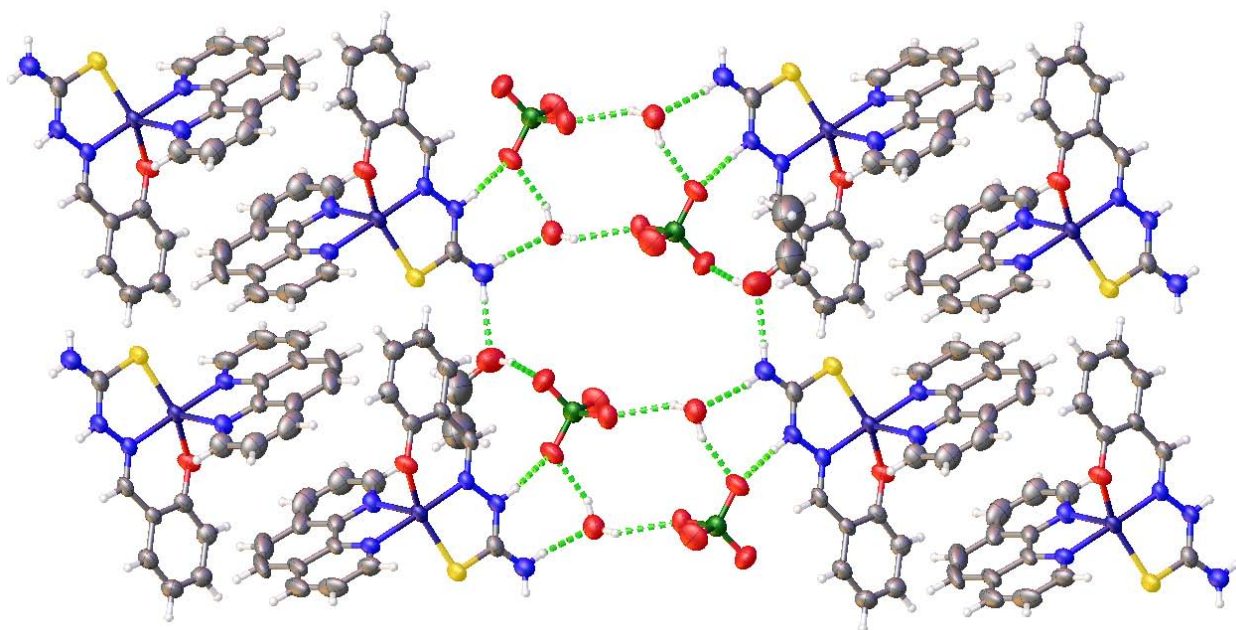


Figura 74: Planos de la red cristalina de **7a**, formados a través de enlaces de hidrógeno e interacciones π (elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad).

Enlaces de hidrógeno en [Cu(salTSC)(fen)][ClO ₄] 7a					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
N2-H2...O4	0.81(3)	1.98(4)	2.774(5)	166(4)	#1
N3-H3A...O6	0.81(5)	2.05(5)	2.854(6)	170(5)	--
O6-H6B...O3	0.84(5)	2.13(5)	2.843(5)	142(5)	#3
N3-H3B...O7	0.81(3)	1.95(3)	2.760(6)	176(6)	#2
O7-H7A...O5	0.90(9)	1.98(9)	2.845(7)	161(8)	#1

Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+1, -z+1.
#2 x-1, y, z. #3 x, y+1, z

Tabla 12: Geometría de enlaces de hidrógeno correspondientes a la Figura 74. D=Donador y A=Aceptor.

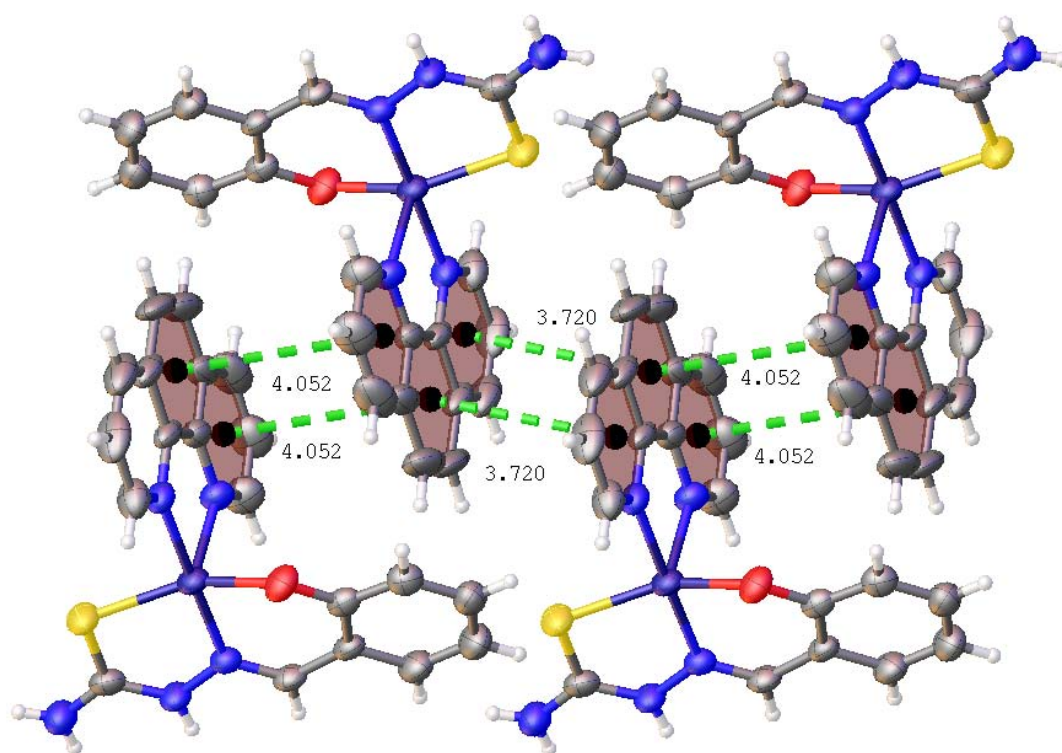


Figura 75: Interacciones aromáticas OFF entre los anillos aromáticos de las fenantrolinas, compuesto 7a.

No es clara la interacción que une a los planos que forman la red cristalina pero la cercanía entre los oxígenos del perclorato y los hidrógenos de los anillos aromáticos de las fenantrolinas, sugieren que un enlace de hidrógeno débil $C - H \cdots O - ClO_3^{-2}$ con una distancia de 2.373(5) Å y un ángulo de 163.5(4)°, Figura 76.

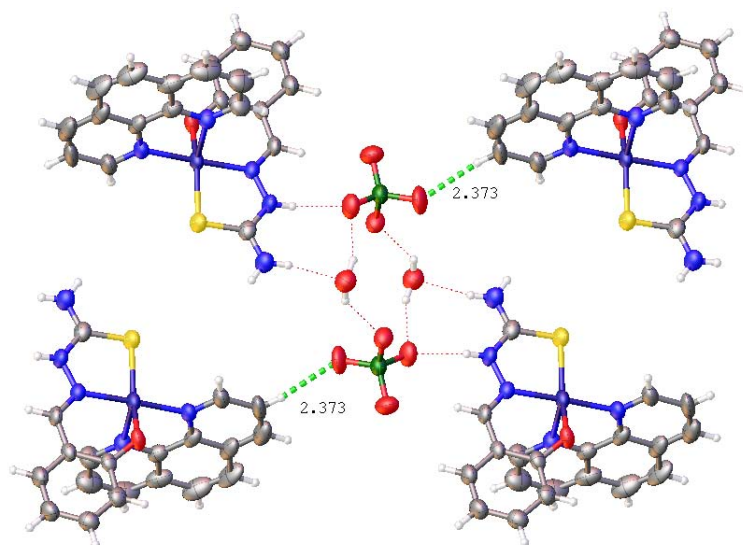


Figura 76: Enlace de hidrógeno débil entre el anión perclorato y el fragmento fenantrolina.

7.3. COMPLEJOS DINUCLEARES DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.

7.3.1. $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ **10**.

Bis[(salicilden-tiosemicarbazonato) níquel(II)]4,4'-bipiridina, $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ **10**, Figura 57. El compuesto **10** cristaliza en un sistema trigonal (los datos del cristal se proporcionan en el **apéndice E3**) y el grupo espacial R-3. En el cristal del compuesto **10** la unidad asimétrica contiene la mitad del complejo dinuclear neutro, Figura 78. La celda unidad, $Z=9$, contiene nueve veces al complejo metálico dinuclear, Figura 77.

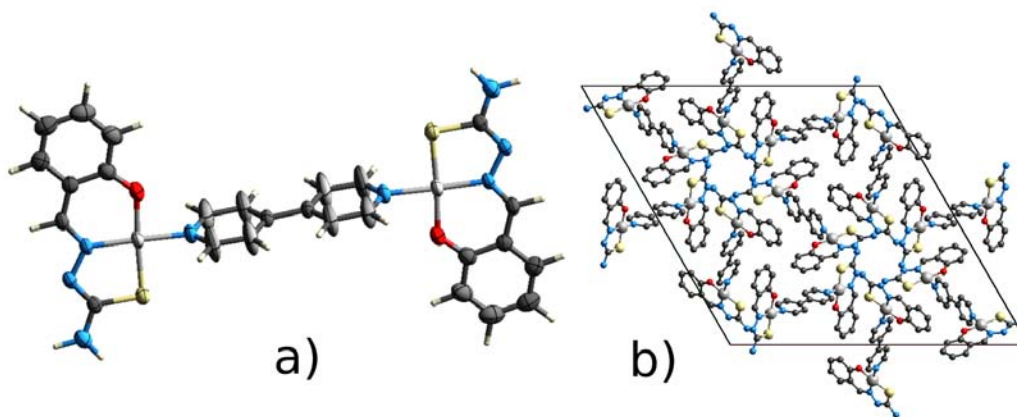


Figura 77: Estructura cristalina del compuesto **10**, $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$: a) complejo dinuclear y b) celda unitaria (vista del plano **ab**, los hidrógenos fueron omitidos por claridad).

La geometría alrededor de los átomos de níquel(II) es exactamente la misma en los dos cationes. En ambos casos, el salicilden-tiosemicarbazonato tridentado (O, N1, S y dianiónico) y el átomo de nitrógeno de la 4,4'-bipiridina (*bipy*) establecen cuatro enlaces de coordinación en una geometría cuadrada plana ($\tau_4=0.05$ y $\tau_4'=0.05$). Las distancias y ángulos de enlace alrededor del centro metálico se encuentran en las tablas 13 y 14. La salicilaldehído-tiosemicarbazona es, prácticamente, plana pues el ángulo entre los planos formados por el anillo aromático [C1 C2 C3 C4 C5 C6] y el fragmento tiosemicarbazona [N1 N2 C8 N3] es de 2.1° , el ángulo entre estos dos planos y el plano formado por el anillo de piridina [N4 C9 C10 C11 C12 C13] es de 84.4° y 81.2° , respectivamente. El fragmento piridina de la 4,4'-bipiridina es prácticamente perpendicular al fragmento tiosemicarbazona.

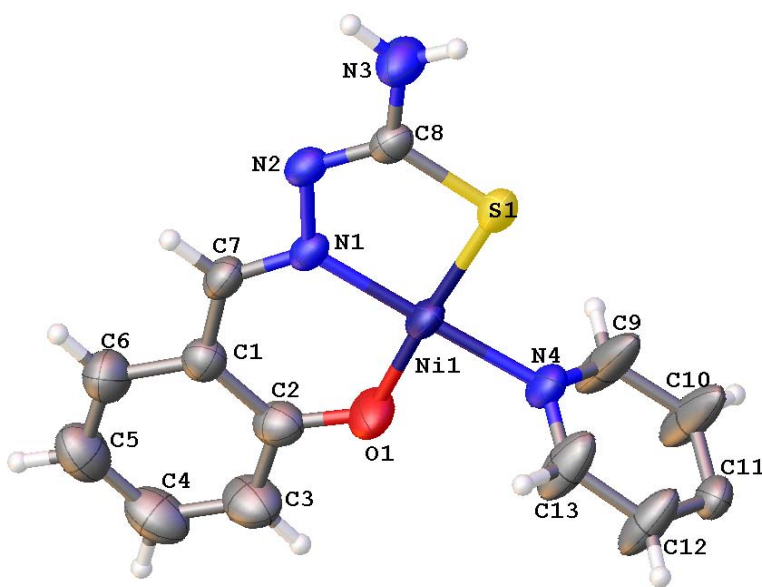


Figura 78: Unidad asimétrica del compuesto **10**, $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ (elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad).

El compuesto **10** ha sido reportado en dos ocasiones en la literatura, Kolotilov [62] y Datta [63], las distancias y ángulos de enlace, así como el grupo espacial y el sistema cristalino son los mismos, tanto en las estructuras reportadas como en la sintetizada para este trabajo. La comparación de distancias y ángulos de enlace entre el compuesto **10** y un complejo metálico mononuclear, por ejemplo, el $Ni(salTSC - Met)(py)$ (Figura 30) muestra que son iguales, pues ninguna de las distancias y ángulos de enlace entre el centro metálico y los ligandos es significativamente diferente excepto por el enlace de coordinación Ni1-O1 que es más corto en **10**, como puede verse en las tablas 13 y 14.

$Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ 10		$Ni(salTSC-Met)(py)$ reportado	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ni1—O1	1.845(2)	Ni1—O1	1.867(1)
Ni1—N1	1.851(2)	Ni1—N2	1.856(1)
Ni1—S1	2.1449(7)	Ni1—S1	2.1444(5)
Ni1—N4	1.906(2)	Ni1—N1	1.907(1)
O1—C2	1.314(4)	O1—C6	1.307(2)
C7—N1	1.298(3)	C12—N2	1.303(2)
N1—N2	1.402(2)	N2—N3	1.399(2)
N2—C8	1.294(3)	N3—C13	1.313(2)
C8—N3	1.346(3)	C13—N4	1.351(2)
C8—S1	1.747(2)	C13—S1	1.745(2)

Tabla 13: Distancias de enlace alrededor de los centros metálicos en el compuesto **10** y $Ni(salTSC - Met)(py)$ [36], figuras 30 y 78.

$Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ 10		$Ni(salTSC-Met)(py)$ reportado	
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O1-Ni1-N1	96.0(2)	O1-Ni1-N2	96.6(6)
N1-Ni1-S1	87.9(1)	N2-Ni1-S1	87.7(5)
S1-Ni1-N4	90.2(7)	S1-Ni1-N1	90.1(5)
N4-Ni1-O1	86.1(2)	N1-Ni1-O1	85.6(6)

Tabla 14: Ángulos de enlace alrededor de los centros metálicos en el compuesto **10** y $Ni(salTSC - Met)(py)$ [36], figuras 30 y 78.

Es en la estructura supramolecular del compuesto **10** en donde se encuentran las mayores diferencias con respecto de otros derivados metálicos de salicilaldehído-tiosemicarbazonas, tanto mononucleares como dinucleares. La mayoría de los complejos metálicos forman enlaces de hidrógeno complementarios a través de los átomos de nitrógeno N2 y N3, sin importar que sean compuestos mononucleares o dinucleares. Sin embargo, el compuesto $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ **10** forma un arreglo hexagonal a través de enlaces de hidrógeno sobre los átomos de nitrógeno N2 y N3, Figura 77 b). Como puede verse en la superficie de Hirshfeld, los enlaces de hidrógeno con los complejos metálicos adyacentes no se encuentran en el mismo plano, y en lugar de formar dímeros (figuras 32 y 33), establece enlaces de hidrógeno con otros cinco complejos metálicos, sobre la superficie de Hirshfeld se pueden observar las regiones en color rojo que indican contactos intermoleculares menores a los radios de van der Waals, es decir, hay una interacción intermolecular que en este caso son los enlaces de hidrógeno, Figura 79.

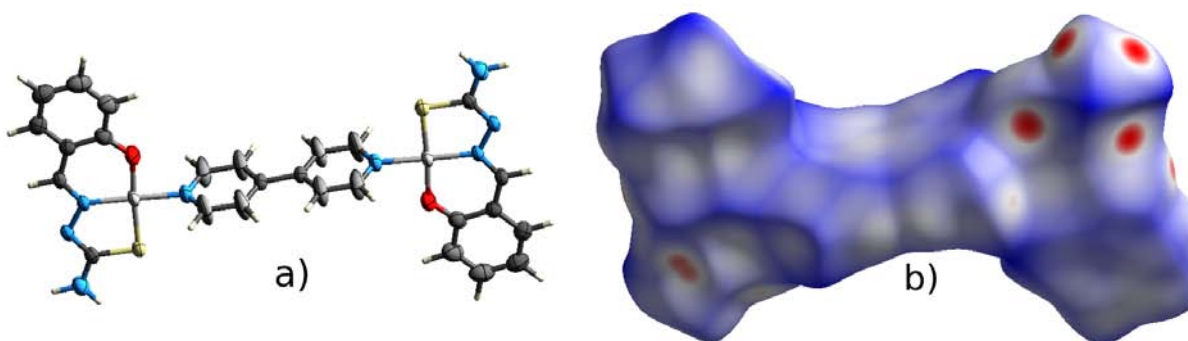


Figura 79: Superficie de Hirshfeld para el compuesto $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ **10** mapeada con d_{norm} .

Se forman tres enlaces de hidrógeno diferentes, cada fragmento de tiosemicarbazona forma cuatro enlaces de hidrógeno para formar el arreglo hexagonal (los cuatro enlaces de hidrógeno son de dos tipos), y se ejemplifican en la Figura 80 y sus geometrías se recogen en la Tabla 15.

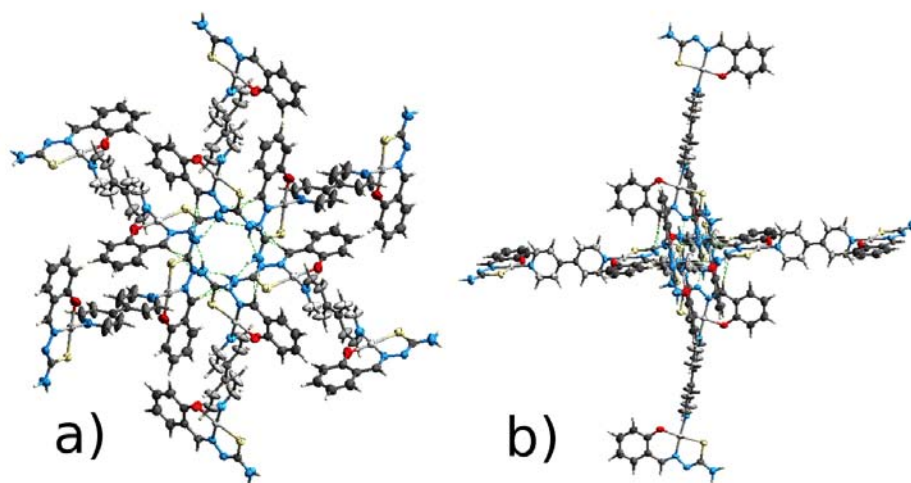


Figura 80: Vistas del arreglo hexagonal en la red cristalina de $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ **10** formado a través de enlaces de hidrógeno.

Enlaces de hidrógeno en $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ 10					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
N3-H3B...N2	0.90(1)	2.28(2)	3.022(3)	139(3)	#3
C7-H7...N2	0.93	2.568	3.493(3)	172.5(2)	--
N3-H3A...S1	0.90(1)	2.56(1)	3.459(2)	177(3)	#2
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes:					#2 y, -x+y, -z.
					#3 -x+y, -x, z

Tabla 15: Geometría de los enlaces de hidrógeno en **10**. Donde A=Aceptor y D=Donador de enlaces de hidrógeno.

Estos arreglos hexagonales funcionan como los nodos de una red tridimensional hexaédrica. En esta red, las aristas de los hexaedros están formados por los complejos dinucleares de **10** y los vértices por los arreglos hexagonales generados a partir de enlaces de hidrógeno, Figura 81 a) y b). Estas redes tridimensionales se interpenetran y forman un arreglo cristalino más compacto. El tercer tipo de enlace de hidrógeno es el que, probablemente, mantiene unidas a estas redes interpenetradas, además del empaquetamiento compacto. Este enlace de hidrógeno se establece entre el átomo de azufre de un fragmento tiosemicarbazona en una red y el hidrógeno sobre el nitrógeno N3 de otra red tridimensional que interpenetra a la primera, este enlace, además es asistido por una interacción entre el átomo de azufre y el centro metálico, Figura 82. El enlace anterior también puede observarse sobre la superficie de Hirshfeld pues hay una región de color rojo en la superficie sobre el átomo de azufre, Figura 79.

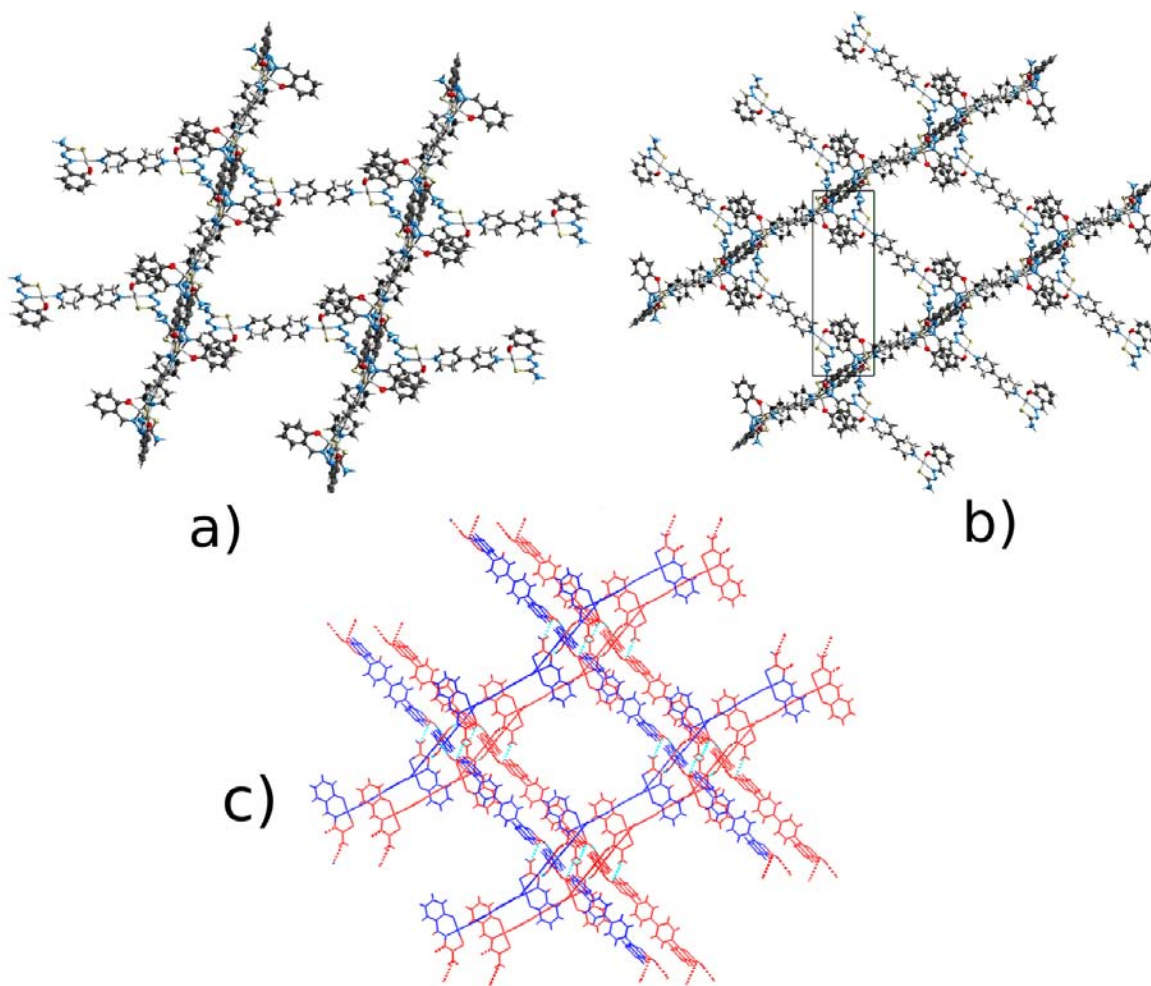


Figura 81: Vistas de la red cristalina de **10**, a) y b) arreglo hexaédrico, c) interpenetración de redes hexaedrales.

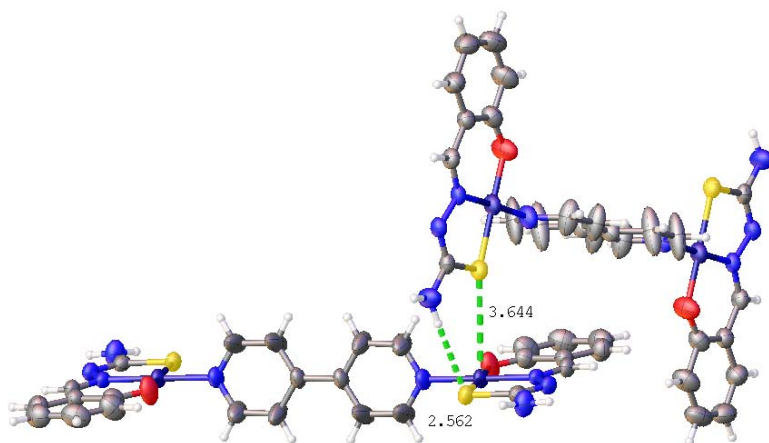


Figura 82: Enlace de hidrógeno e interacción débil azufre - níquel que, probablemente, ayudan a mantener unidas a las redes interpenetradas.

7.3.2. $Ni_2(salTSC - Et)_2(BIS) \cdot MeOH$ **11**.

Bis[salicilden-3-etiltiosemicarbazonato]níquel(II) 1,2-bis(4-piridil)etano-metanol, $Ni_2(salTSC - Et)_2(BIS) \cdot MeOH$ **11**. El compuesto **11** cristaliza en un sistema *triclínico* (los datos del cristal se proporcionan en el **apéndice E4**) y el grupo espacial es P-1. En el cristal del compuesto **11**, la unidad asimétrica contiene un complejo dinuclear con fórmula $Ni_2(salTSC - Et)_2(BIS)$ y una molécula de etanol que presenta desorden, Figura 84. La celda unidad, Z=2, contiene dos complejos metálicos dinucleares de **11** y dos moléculas de etanol desordenadas, Figura 83 b).

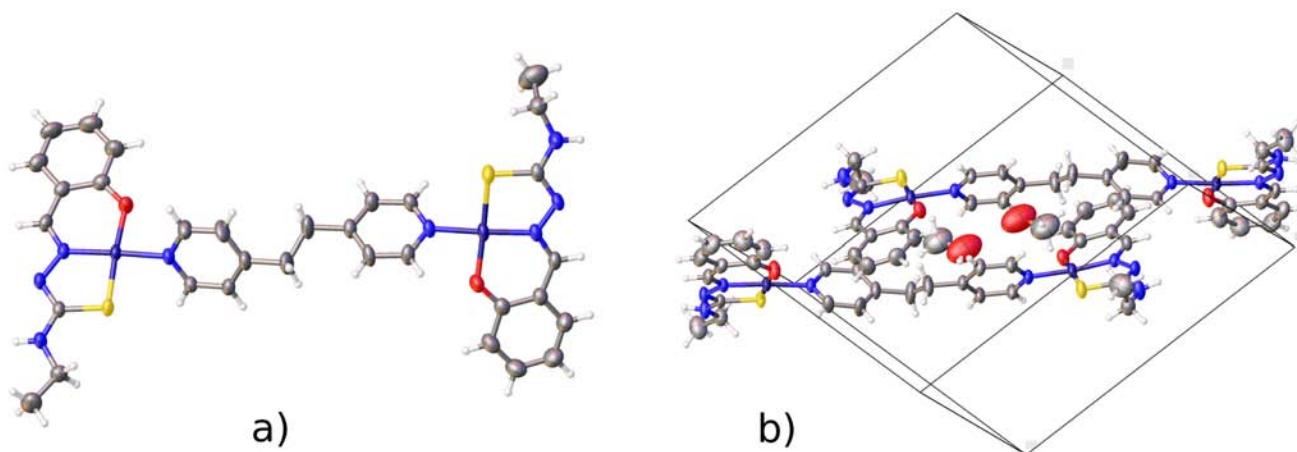


Figura 83: Estructura cristalina del compuesto **11** $Ni_2(salTSC - Et)_2(BIS) \cdot MeOH$: a) complejo dinuclear y b) celda unitaria (elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad).

La geometría alrededor de los átomos de níquel(II) es igual, dentro del error experimental, para los dos cationes, es decir, las distancias y ángulos de enlace son muy parecidos (los datos se encuentran resumidos en las tablas 16 y 17), excepto por el enlace Ni-S que es más largo en el Fragmento 2. En ambos casos, el salicilden-3-etiltiosemicarbazonato tridentado (O, N1, S y dianiónico) y el átomo de nitrógeno del 1,2-Bis(4-piridil)etano (*BIS*) establecen cuatro enlaces de coordinación en una geometría cuadrada plana. Sin embargo, los ángulos alrededor del centro metálico son significativamente diferentes y esto provoca que tengan índices de geometría distintos y que la molécula no sea centrosimétrica.

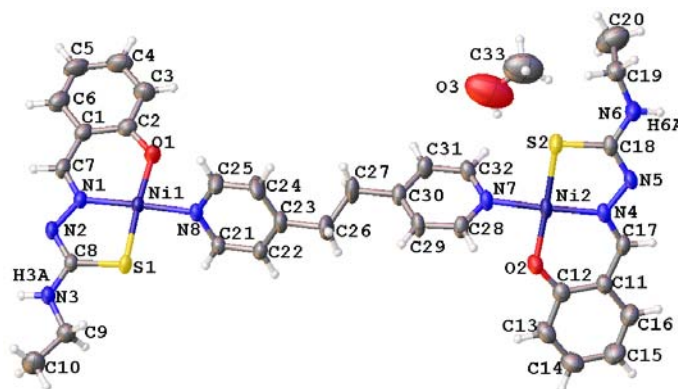


Figura 84: Unidad asimétrica del compuesto **11**, $Ni_2(\text{saltSC} - Et)_2(\text{BIS}) \cdot \text{MeOH}$ (elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad).

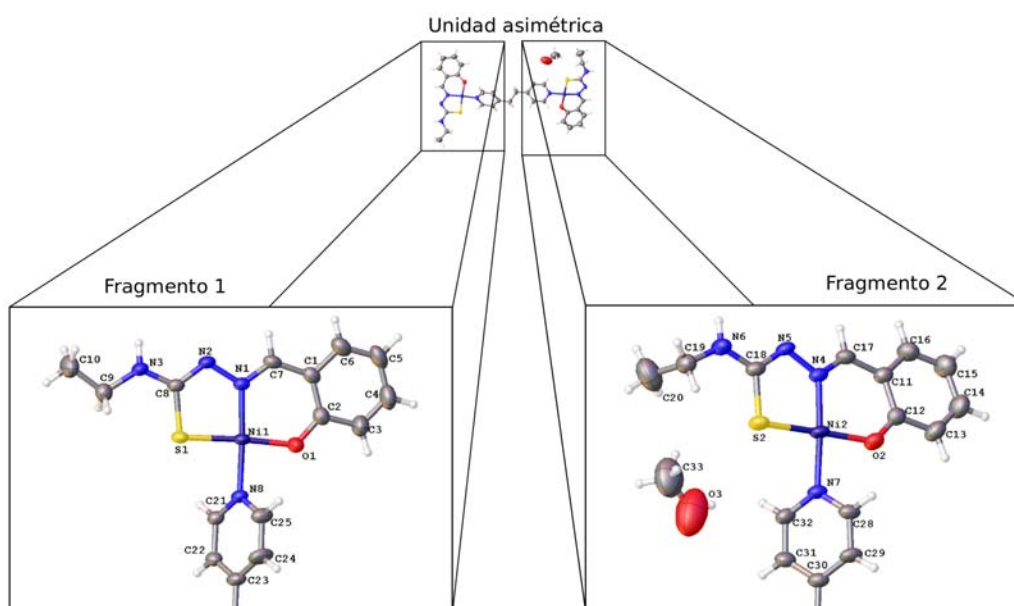


Figura 85: Fragmentos del complejo metálico **11**, hay ligeras diferencias entre ellos.

Por ejemplo, para el Fragmento 1, Figura 85, los índices de geometría τ_4 y τ_4' tienen valores de 0.06 en ambos casos. Mientras que para el Fragmento 2 τ_4 y τ_4' tienen un valor de 0.08. Lo anterior es una medida de la distorsión del complejo metálico respecto de la geometría cuadrada plana, así, podemos decir que el Fragmento 2 tiene una geometría más distorsionada.

En el Fragmento 1, el salicilden-3-etiltiosemicarbazonato es prácticamente plano ya que el ángulo que se forma entre el plano formado por el anillo aromático [C1 C2 C3 C4 C5 C6] y el plano formado por el fragmento tiosemicarbazona [N1 N2 C8 N3] es de 6.3° , estos planos forman ángulos con el plano formado por el anillo aromático que ocupa la cuarta posición de coordinación [N8 C21 C22 C23 C24 C25] con valores de 63.5° y 58.0° , respectivamente. El residuo etilo en este fragmento [C9 C10] está, prácticamente, en el mismo plano que el fragmento tiosemicarbazona pues el ángulo diedro entre los átomos [C9 C10 N3 C8] es de 176.6° . En el Fragmento 2, la geometría está más distorsionada, como se dijo antes. El plano formado por el fragmento tiosemicarbazona [N4 N5 C18 N6] y el plano formado por el anillo aromático [C11 C12 C13 C14 C15 C16] forman un ángulo de 13.0° , estos planos forman ángulos con el plano formado por el fragmento piridina que ocupa la cuarta posición de coordinación [N7 C28 C29 C30 C31 C32] de 55.3° y 60.5° , respectivamente. El residuo etilo en este fragmento [C19 C20] está fuera del plano formado por el fragmento tiosemicarbazona pues el ángulo diedro entre los átomos [C19 C20 N6 C18] es de 98.6° . Como puede verse en las tablas 16 y 17 las distancias y ángulos de enlace de coordinación de **11** (Figura 84), **10** (Figura 78) y otros complejos dinucleares reportados como el $Ni_2(TSC - Ph)_2(bipy)$ [64] (Figura 86) además de complejos mononucleares como el $Ni(TSC - Met)(py)$ [36] [41] (Figura 30), muestra que no hay diferencias significativas en ninguno de los casos.

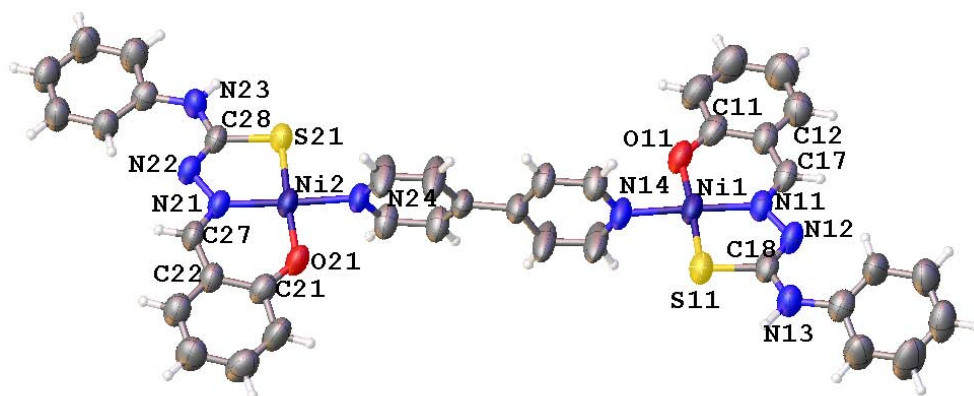


Figura 86: Estructura cristalina del compuesto $Ni_2(salTSC - Ph)_2(bipy)$ [64].

Ni ₂ (salTSC-Et) ₂ (BIS) 11				Ni ₂ (salTSC) ₂ (bipy) 10		Ni ₂ (salTSC-Ph) ₂ (bipy)		Ni(salTSC-Met)(py)	
Fragmento 1		Fragmento 2							
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ni1—O1	1.845(2)	Ni2—O2	1.854(2)	Ni1—O1	1.845(2)	Ni1—O11	1.856(6)	Ni1—O1	1.867(1)
Ni1—N1	1.855(2)	Ni2—N4	1.855(2)	Ni1—N1	1.851(2)	Ni1—N11	1.858(6)	Ni1—N2	1.856(1)
Ni1—S1	2.126(1)	Ni2—S2	2.139(1)	Ni1—S1	2.1449(7)	Ni1—S11	2.14(3)	Ni1—S1	2.1444(5)
Ni1—N8	1.915(2)	Ni2—N7	1.913(2)	Ni1—N4	1.906(2)	Ni1—N14	1.924(6)	Ni1—N1	1.907(1)
O1—C2	1.317(3)	O2—C12	1.305(3)	O1—C2	1.314(4)	O11—C11	1.31(1)	O1—C6	1.307(2)
C7—N1	1.294(3)	C17—N4	1.293(3)	C7—N1	1.298(3)	C17—N11	1.28(1)	C12—N2	1.303(2)
N1—N2	1.401(3)	N4—N5	1.393(3)	N1—N2	1.402(2)	N11—N12	1.408(7)	N2—N3	1.399(2)
N2—C8	1.31(3)	N5—C18	1.302(3)	N2—C8	1.294(3)	N12—C18	1.29(1)	N3—C13	1.313(2)
C8—N3	1.338(3)	C18—N6	1.349(3)	C8—N3	1.346(3)	C18—N13	1.37(1)	C13—N4	1.351(2)
C8—S1	1.736(3)	C18—S2	1.738(3)	C8—S1	1.747(2)	C18—S11	1.761(8)	C13—S1	1.745(2)

Tabla 16: Distancias de enlace alrededor de los centros metálicos en los compuestos **10**, **11**, Ni₂(salTSC – Ph)₂(bipy) [64] y Ni(salTSC – Met)(py) [36], figuras 30, 78, 84 y 86.

Ni ₂ (salTSC-Et) ₂ (BIS) 11				Ni ₂ (salTSC) ₂ (bipy) 10		Ni ₂ (salTSC-Ph) ₂ (bipy)		Ni(salTSC-Met)(py)	
Fragmento 1		Fragmento 2							
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O1-Ni1-N1	96.4(8)	O2-Ni2-N4	95.3(1)	O1-Ni1-N1	96.0(2)	O11-Ni1-N11	95.4(3)	O1-Ni1-N2	96.6(6)
N1-Ni1-S1	87.5(2)	N4-Ni2-S2	87.2(7)	N1-Ni1-S1	87.9(1)	N11-Ni1-S11	87.8(2)	N2-Ni1-S1	87.7(5)
S1-Ni1-N8	89.1(6)	S2-Ni2-N7	91.8(1)	S1-Ni1-N4	90.2(7)	S11-Ni1-N14	90.4(2)	S1-Ni1-N1	90.1(5)
N8-Ni1-O1	87.1(2)	N7-Ni2-O2	86.2(1)	N4-Ni1-O1	86.1(2)	N14-Ni1-O11	86.4(3)	N1-Ni1-O1	85.6(6)

Tabla 17: Ángulos de enlace alrededor de los centros metálicos en los compuestos **10**, **11**, Ni₂(salTSC – Ph)₂(bipy) [64] y Ni(TSC – Met)(py) [36], figuras 30, 78, 84 y 86.

La red cristalina del compuesto **11** presenta los sintones supramoleculares esperados en complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas, es decir, la formación de enlaces de hidrógeno complementarios sobre los nitrógenos hidrazínico (N2) y tioamídico (N3), a este sintón supramolecular le corresponde el descriptor $R_2^2(8)$, este sintón también puede observarse en los complejos metálicos Ni(salTSC – Met)(py) [36] (Figura 30) y en Cu(salTSC – Ph)(1, 10 – fen) [42] (Figura 31). Como puede verse sobre la superficie del Hirshfeld del compuesto Ni₂(salTSC – Et)₂(BIS) hay cuatro regiones de color rojo que indican contactos intermoleculares menores a los radios de van der Waals de los átomos más cercanos a la superficie, es decir, hay una interacción intermolecular y en este caso son enlaces de hidrógeno, Figura 87. La red cristalina puede empezar a describirse gracias a estos enlaces de hidrógeno (Figura 88), su geometría se recoge en la Tabla 18.

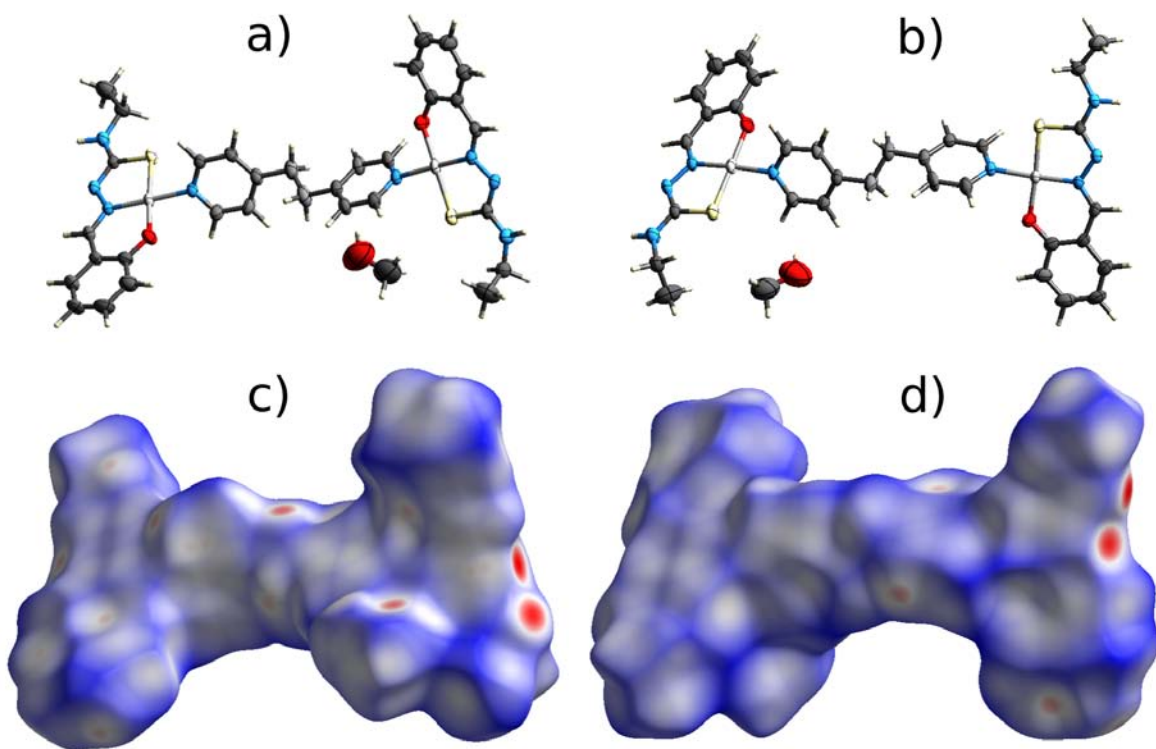


Figura 87: Vistas de la superficie de Hirshfeld (mapeada con d_{norm}) del compuesto $Ni_2(salTSC - Et)_2(BIS)$ **11**. a), c) y b), d) corresponden a la misma vista.

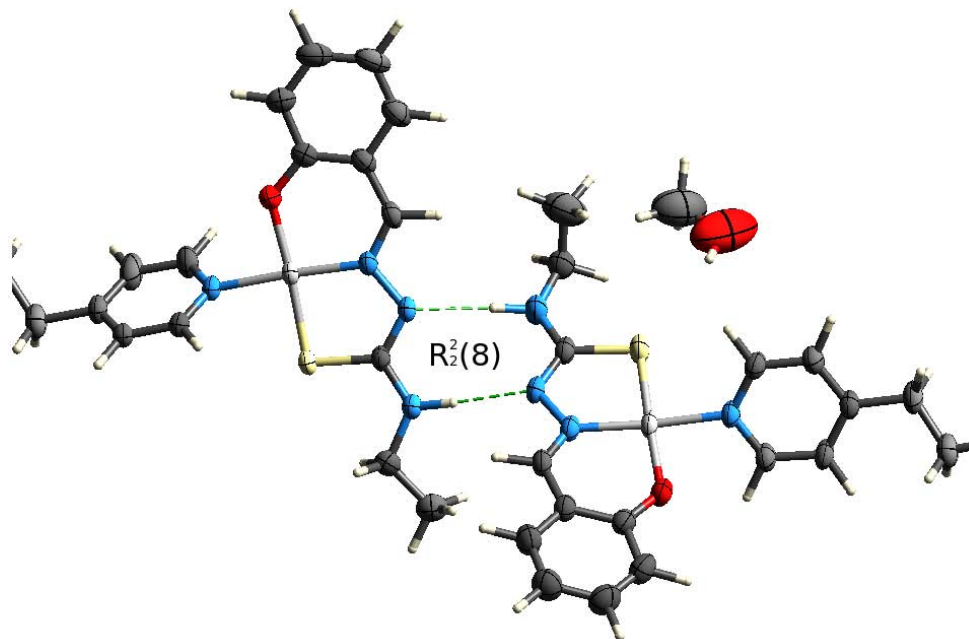


Figura 88: Síntón presente en la red cristalina de $Ni_2(salTSC - Et)_2(BIS) \cdot MeOH$ **11**.

Enlaces de hidrógeno en Ni ₂ (salTSC-Et) ₂ (BIS) 11					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
N3-H3A...N5	0.88(1)	2.14(1)	3.016(3)	174(2)	#1
N6-H6A...N2	0.89(1)	2.22(1)	3.104(3)	174(2)	#2
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #1 x, y+1, z+1. #2 x, y-1, z-1.					

Tabla 18: Geometría de los enlaces de hidrógeno con descriptor $R_2^2(8)$ en **11**. Donde A=Aceptor y D=Donador de enlaces de hidrógeno.

En la red cristalina de **11** se pueden identificar cadenas (Figura 89) formadas gracias al sintón supramolecular mostrado en la Figura 88. Estas cadenas de complejos metálicos se asocian gracias a interacciones tipo π (OFF) entre los anillos de piridina del 1,2-bis(4-piridil)etano, Figura 90, la distancia centroide-centroide (dcc) es de 3.922(2) Å y el ángulo de desplazamiento horizontal es de 19.8°. En estas cadenas, formadas a través de enlaces de hidrógeno y asociadas por pares, quedan expuestos los anillos aromáticos del fragmento tiosemicarbazona que en el empaquetamiento cristalino quedan cercanos a los anillos aromáticos de otros fragmentos en cadenas adyacentes, además se forman dos enlaces de hidrógeno débiles entre el hidrógeno de un anillo aromático y el átomo de azufre del Fragmento 1 y entre un hidrógeno del etilo de la tiosemicarbazona y el átomo de azufre del Fragmento 2. Entre estas tres interacciones intermoleculares, los pares de cadenas se extienden en planos y hacia arriba y abajo se enlazan con planos adyacentes para formar la red cristalina completa como puede verse en las figuras 91 y 92.

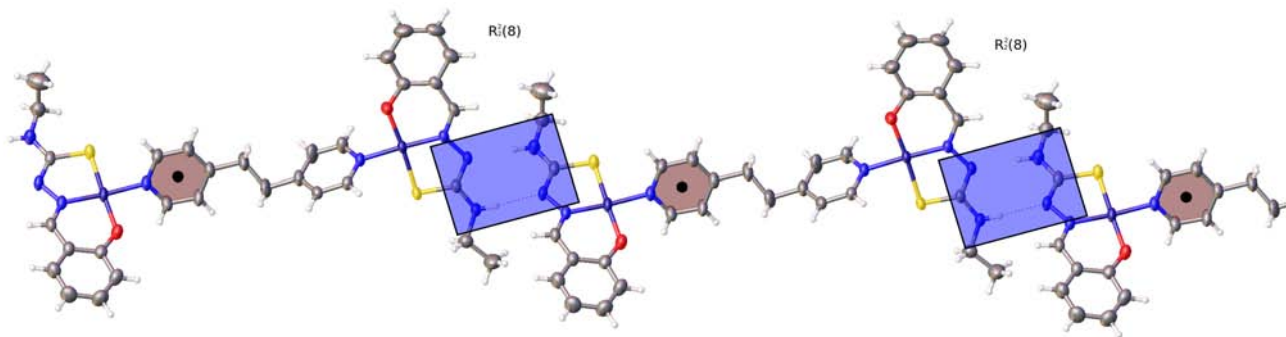


Figura 89: Cadenas extendidas gracias al sintón supramolecular $R_2^2(8)$ (resaltado en rectángulos azules). Los anillos aromáticos resaltados establecen interacciones tipo π con anillos aromáticos del mismo fragmento pero en complejos dinucleares adyacentes.

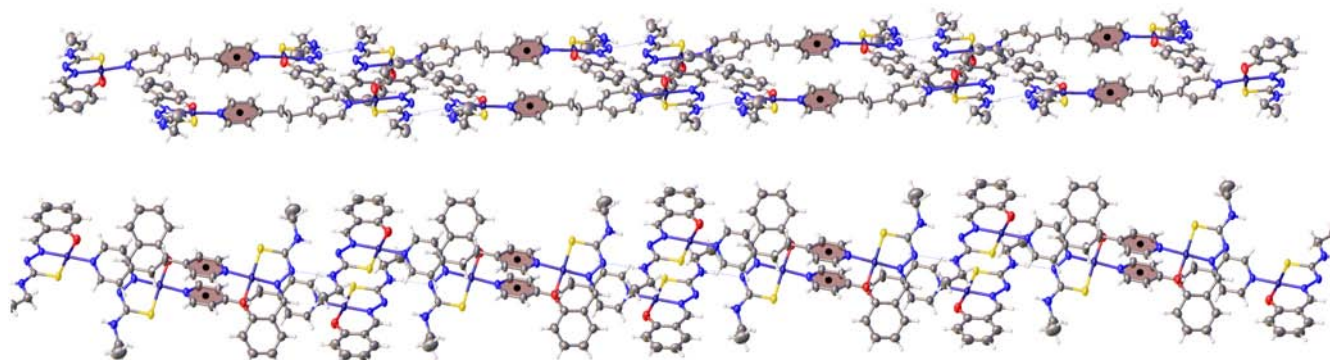


Figura 90: Dos vistas de las cadenas asociadas por pares gracias a interacciones tipo π (OFF).

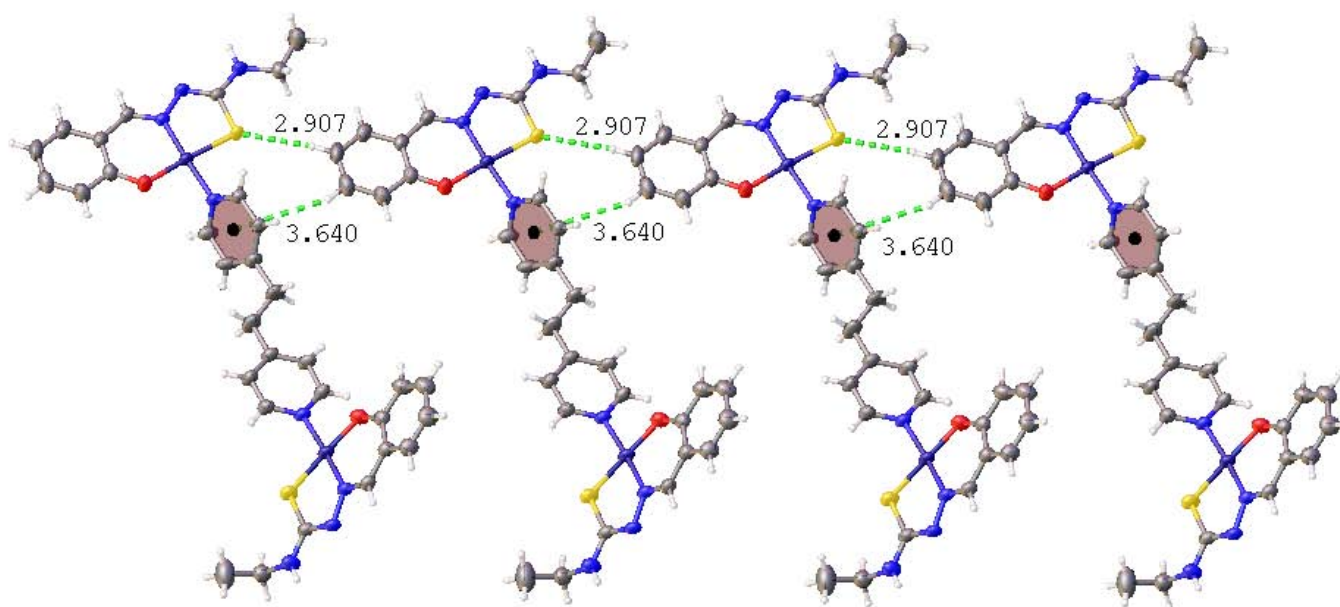


Figura 91: Complejos dinucleares de **11** en cadenas adyacentes unidos para formar planos gracias a una interacción $C - H \cdots \pi$ (EF) y un enlace de hidrógeno débil $C - H \cdots S$.

Como puede verse en la Figura 91 la interacción $C - H \cdots \pi$ (EF) tiene una distancia de 3.640(2) Å, mientras que el enlace de hidrógeno débil tiene una distancia $H \cdots S$ (Aceptor) de 2.907(2) Å y un ángulo $C - H \cdots S$ de 166.8(2)°. Los espacios que se forman entre cada uno de los complejos dinucleares son llenados en la estructura cristalina con moléculas de disolvente, en este caso metanol que presenta desorden.

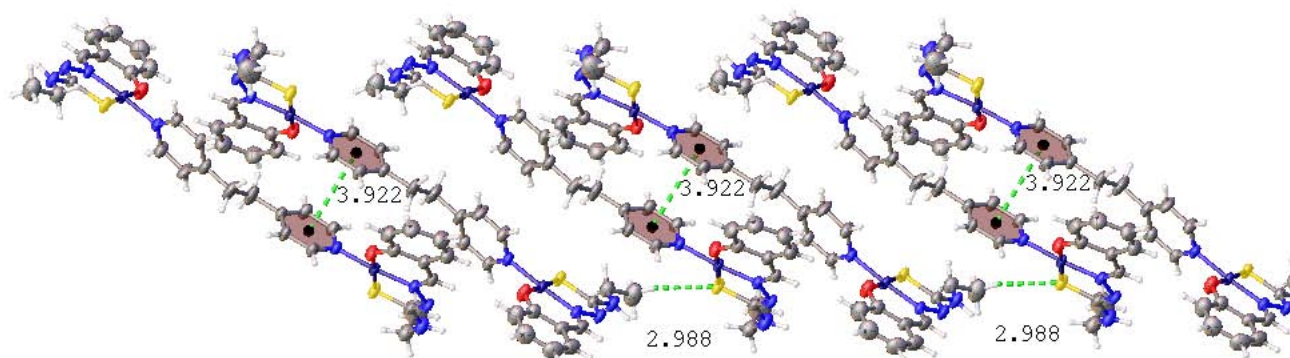


Figura 92: Complejos dinucleares de **11** en planos adyacentes que se unen gracias a enlaces de hidrógeno débiles $C - H \cdots S$. Las interacciones tipo π mostradas corresponden a las descritas en la Figura 90.

En la Figura 92 se encuentran resaltadas dos interacciones, la interacción tipo π (que ya fue descrita anteriormente) y el enlace de hidrógeno débil $C - H \cdots S$ que tiene una distancia $D \cdots A$ de $2.988(2) \text{ \AA}$ y con un ángulo de $163.0(2)^\circ$. Es probable, que estos enlaces de hidrógeno débiles sean la principal interacción entre los planos descritos anteriormente y que resultan en la formación del cristal en las tres dimensiones. Es importante resaltar que estos enlaces de hidrógeno débiles entre el átomo de azufre y un hidrógeno de grupo alquilo también se observaron en otra estructura cristalina, compuesto $Ni(\text{salTSC} - \text{Met})(py)$ [36, 41].

7.4. CRISTALES MULTICOMPONENTES CON COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

En esta sección solo se incluyen los experimentos en los que se obtuvieron sólidos cristalinos adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

7.4.1. $Cu(\text{fen})(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ **12**.

El compuesto **12** cristaliza en un sistema *monoclínico* (los datos de cristal se proporcionan en el **apéndice E5**) y el grupo espacial es $P2_1/n$. La unidad asimétrica en el compuesto **12** está formada por un complejo de cobre(II) neutro y una molécula de agua, Figura 93 a). La celda unitaria, $Z=4$, contiene 4 complejos metálicos y cuatro moléculas de agua, Figura 93 b).

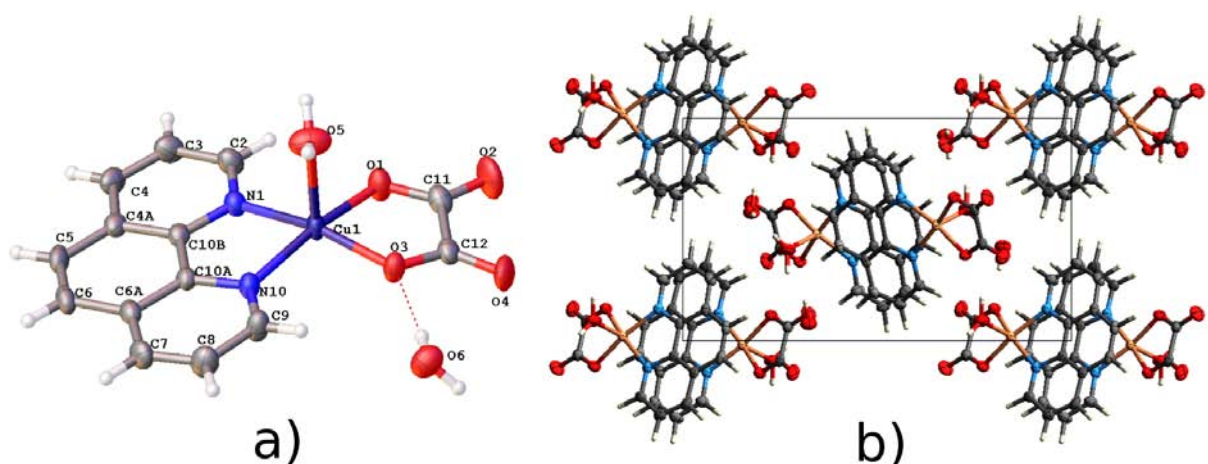


Figura 93: Estructura cristalina del compuesto **12**: a) unidad asimétrica y b) celda unitaria (vista del plano **bc**) (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad).

Cu(fen)(OH ₂)(DC1)·H ₂ O 12		Cu(salTSC)(fen) reportado		[Cu(salTSC)(fen)][ClO ₄] 7a	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Cu1—O1	1.946(2)	Cu2—O2	1.940(7)	Cu1—O1	1.964(4)
Cu1—O3	1.941(1)	Cu2—N8	1.935(6)	Cu1—N1	1.963(3)
Cu1—N10	2.018(2)	Cu2—S2	2.251(3)	Cu1—S1	2.275(1)
Cu1—N1	2.005(2)	Cu2—N7	2.000(5)	Cu1—N18	1.991(3)
Cu1—O5	2.221(2)	Cu2—N6	2.268(6)	Cu1—N9	2.212(4)
		O2—C33	1.30(1)	O1—C2	1.339(5)
		C39—N8	1.27(1)	C7—N1	1.282(5)
		N8—N9	1.39(1)	N1—N2	1.378(6)
		N9—C40	1.28(1)	N2—C8	1.341(6)
		C40—N10	1.34(1)	C8—N3	1.310(7)
		C40—S2	1.734(9)	C8—S1	1.695(5)

Tabla 19: Distancias de enlace alrededor de los centros metálicos en los compuestos **7a**, *Cu(salTSC)(fen)* [42], *Cu(fen)(OH₂)(DC1)·H₂O* **12**.

Cu(fen)(OH ₂)(DC1)·H ₂ O 12		Cu(salTSC)(fen) reportado		[Cu(salTSC)(fen)][ClO ₄] 7a	
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O1—Cu1—O3	84.99(6)	S2—Cu2—N8	85.8(2)	S1—Cu1—N1	85.9(1)
O3—Cu1—N10	94.93(6)	N8—Cu2—O2	91.7(3)	N1—Cu1—O1	89.3(1)
N10—Cu1—N1	82.48(7)	O2—Cu2—N7	90.8(2)	O1—Cu1—N18	91.3(1)
N1—Cu1—O1	94.82(7)	S2—Cu2—N7	94.2(2)	S1—Cu1—N18	94.6(1)
O1—Cu1—O5	96.48(6)	N7—Cu2—N6	77.5(3)	N18—Cu1—N9	79.1(1)
O3—Cu1—O5	94.84(6)	S2—Cu2—N6	112.2(2)	S1—Cu1—N9	106.4(1)
N10—Cu1—O5	95.67(6)	N8—Cu2—N6	97.6(3)	N1—Cu1—N9	98.2(1)
N1—Cu1—O5	98.33(6)	O2—Cu2—N6	97.4(2)	O1—Cu1—N9	99.5(1)

Tabla 20: Ángulos de enlace alrededor de los centros metálicos en los compuestos **7a**, *Cu(salTSC)(fen)* [42], *Cu(fen)(OH₂)(DC1)·H₂O* **12**.

Como puede observarse en la Figura 93 a), la geometría alrededor del átomo de cobre(II) es de una pirámide de base cuadrada distorsionada, $\tau_5=0.03$, en la base se encuentra coordinada la 1,10-fenantrolina y el anión oxalato, mientras que en la posición apical se encuentra un átomo de oxígeno del ligante agua. La salicilaldehído-3-metiltiosemicarbazona fue desplazada por el anión oxalato alrededor del centro metálico. La salicilaldehído-3-metiltiosemicarbazona se coordina a través de los átomos de oxígeno del fenolato, del nitrógeno hidrazínico y del azufre del tiolato (cuando es dianiónica). Tiene una constante de estabilidad alta cuando compleja al catión cobre(II) ($1 \times 10^{5.3}$). Por otro lado el oxalato, tiene una constante de estabilidad cuando compleja al mismo catión de $1 \times 10^{4.3}$ [65]. De acuerdo a lo anterior, la tiosemicarbazona no debería ser desplazada por el anión oxalato pues tiene una constante de estabilidad mayor. Por otro lado, los *pK_a*s del ácido oxálico son de 1.25 y 4.27 mientras que los *pK_a*s de la salicilaldehído-tiosemicarbazona son 8.89 (OH) y 12.59 (NH) [66]. El ácido oxálico provoca un medio ácido en la solución y la protonación de los átomos de oxígeno fenólico y nitrógeno hidrazínico de la tiosemicarbazona, incluso del azufre del tiolato, Figura 94. Se ha demostrado que en soluciones con pH ácido las tiosemicarbazonas no forman complejos con cationes metálicos divalentes [67]. Los oxalatos, entonces, tienen la posibilidad de formar enlaces de coordinación sin competir contra la mayor capacidad de complejación de la tiosemicarbazona.

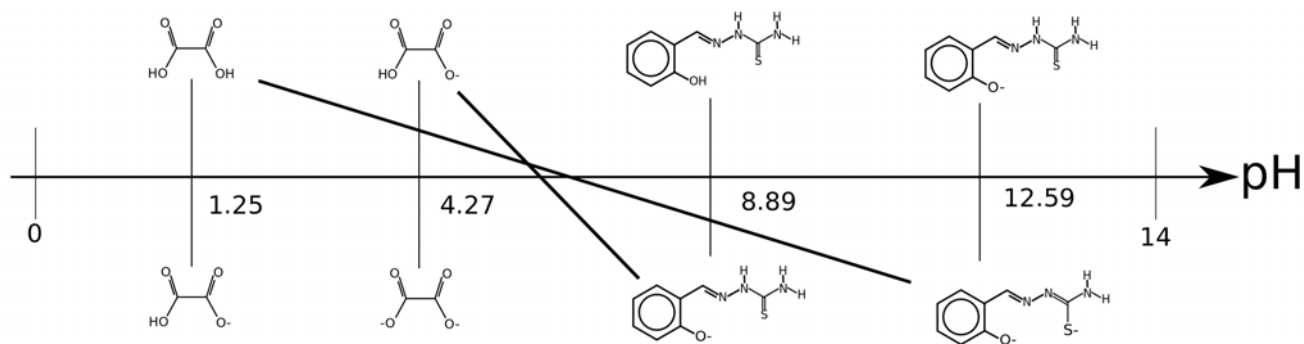


Figura 94: *pK_a*s del ácido oxálico y de la salicilaldehído-tiosemicarbazona. Señaladas se encuentran las reacciones ácido-base más cuantitativas.

Las distancias y ángulos de enlace alrededor del centro metálico se encuentran en las tablas 19 y 20. Las distancias de enlace entre el catión de cobre y los nitrógenos de la 1,10-fenantrolina son similares dentro del error experimental, si se comparan con los mismos enlaces en otros complejos, es

decir, si se comparan con átomos de nitrógeno que ocupan una posición de coordinación en la base de la pirámide cuadrada. Por otro lado, en comparación con el nitrógeno de la 1,10-fenantrolina en los complejos $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a** y $Cu(salTSC)(fen)$ [41] en posición apical, resulta que son enlaces más cortos, Tabla 19. En comparación con los complejos $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a** y $Cu(salTSC)(fen)$ [42], y con base en los índices geométricos, el complejo $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ está menos distorsionado respecto de la geometría piramidal de base cuadrada.

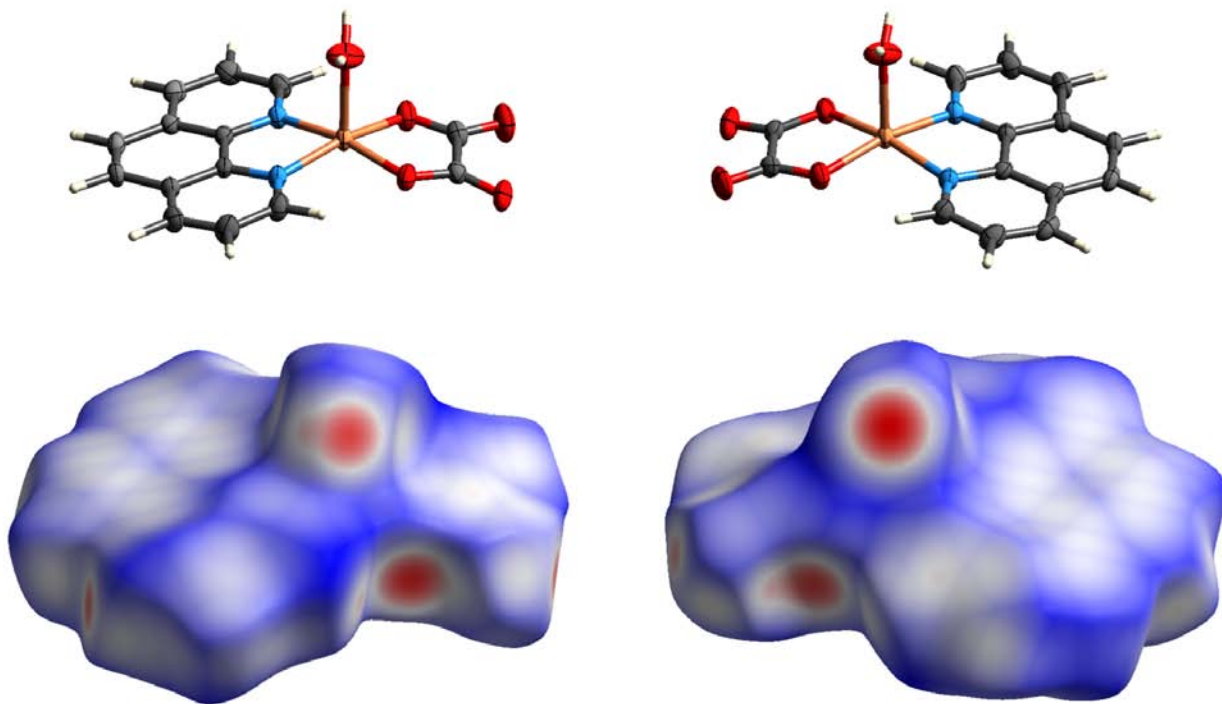


Figura 95: Vistas de la superficie de Hirshfeld (mapeada con d_{norm}) del compuesto $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ **12**.

La red cristalina del compuesto **12** se puede describir, primero, por la formación de enlaces de hidrógeno, sobre la superficie de Hirshfeld del complejo $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$, Figura 95, se pueden observar regiones rojas, es decir, regiones sobre las que hay contactos cortos con otros complejos adyacentes o con moléculas de agua. Las regiones rojas sobre la superficie de Hirshfeld, se encuentran sobre los ligantes acua y oxalato, es decir, son estos dos los que forman interacciones intermoleculares con entidades químicas vecinas. La interacción intermolecular que forman los ligantes acua y oxalato son enlaces de hidrógeno y se extienden en dos direcciones (**1** y **2**) que resultan en la formación de planos, figuras 96, 97 y 98.

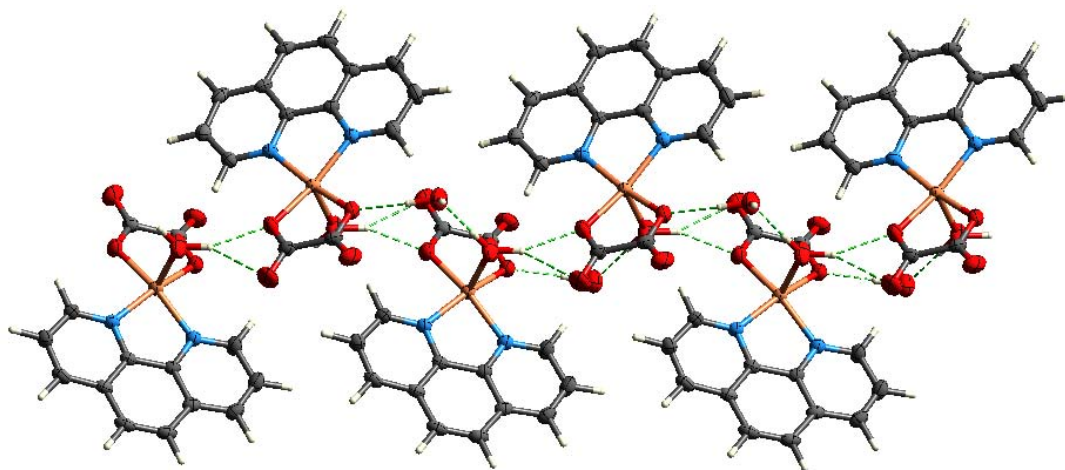


Figura 96: Enlaces de hidrógeno en el compuesto **12**, formados a través del ligante acua y oxalato (dirección **1**).

Enlaces de hidrógeno en 12 en la dirección 1 .					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
O5-H5A...O6	0.84(1)	1.92(1)	2.758(2)	176(3)	#1
O6-H6B...O3	0.84(1)	2.06(1)	2.892(2)	168(2)	--
O5-H5B...O1	0.83(1)	2.18(1)	2.958(2)	156(2)	#2
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #1 -x+3/2, y-1/2, -z+1/2. #2 -x+3/2, y+1/2, -z+1/2.					

Tabla 21: Geometría de los enlaces de hidrógeno formados en el compuesto **12** en la dirección **1**.
A=Aceptor y D=Donador.

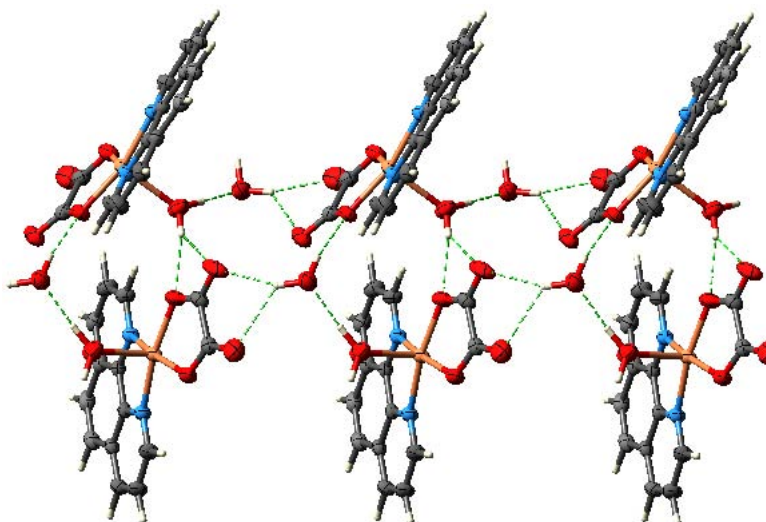


Figura 97: Enlaces de hidrógeno en el compuesto **12**, formados a través de los ligantes acua y oxalato (dirección **2**).

Enlaces de hidrógeno en 12 en la dirección 2 .					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
O6-H6A...O2	0.84(1)	2.22(1)	3.013(3)	158(3)	#3
O6-H6B...O3	0.84(1)	2.06(1)	2.892(2)	168(2)	---
O5-H5B...O1	0.83(1)	2.18(1)	2.958(2)	156(2)	#2
O5-H5A...O6	0.84(1)	1.92(1)	2.758(2)	176(3)	#1
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #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					

Tabla 22: Geometría de los enlaces de hidrógeno formados en el compuesto **12** en la dirección **2**.

A=Aceptor y D=Donador.

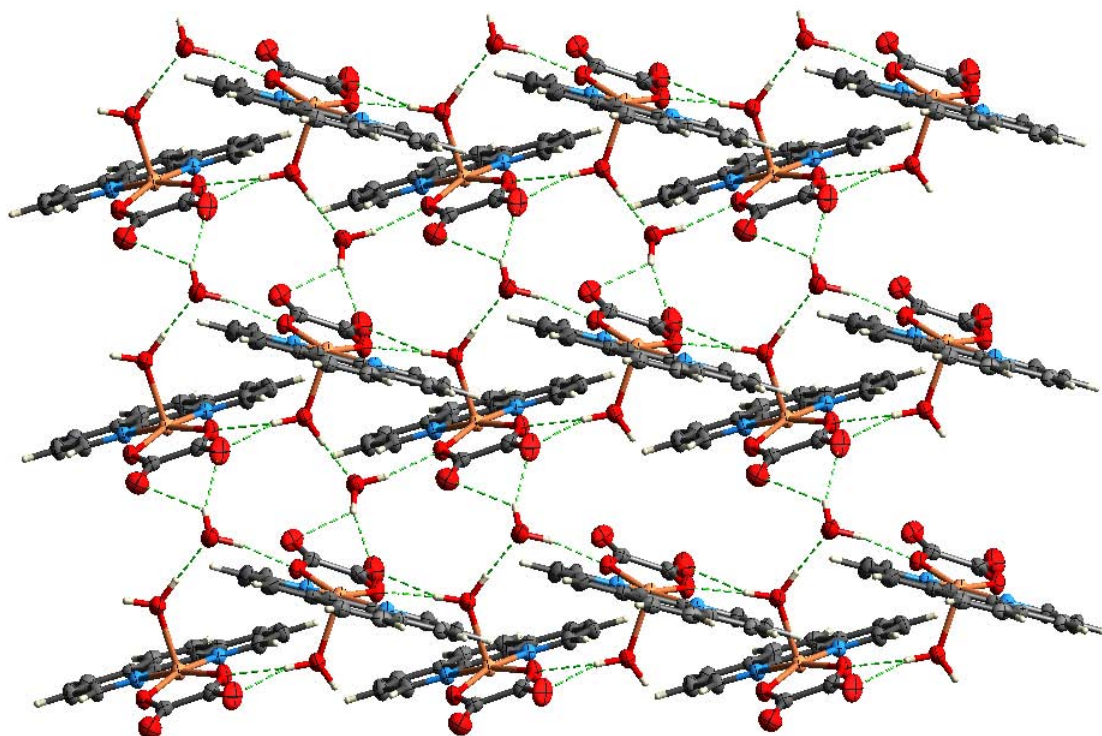


Figura 98: Planos formados en el compuesto **12** gracias a los enlaces de hidrógeno propagados en las direcciones **1** y **2**.

En la Tabla 21 se encuentran descritos los enlaces de hidrógeno mostrados en la Figura 96 (dirección **1**), mientras que en la Tabla 22 se describe la geometría de los enlaces de hidrógeno mostrados en la Figura 97 (dirección **2**). De las distancias y ángulos medidos para todos los enlaces de hidrógeno y en comparación con los datos mostrados en la Tabla 2, se puede afirmar que todos son enlaces de hidrógeno de fuerza media.

En los planos formados a través de los enlaces de hidrógeno quedan expuestos los fragmentos 1,10-fenantrolina los cuales forman interacciones tipo π (OFF) con los mismos fragmentos pero en un plano adyacente, Figura 99. Las distancias de interacción aromática, es decir, las distancias centroide-centroide son de 3.538(2) y 3.965(2) Å. De tal manera, se ensambla el cristal completo.

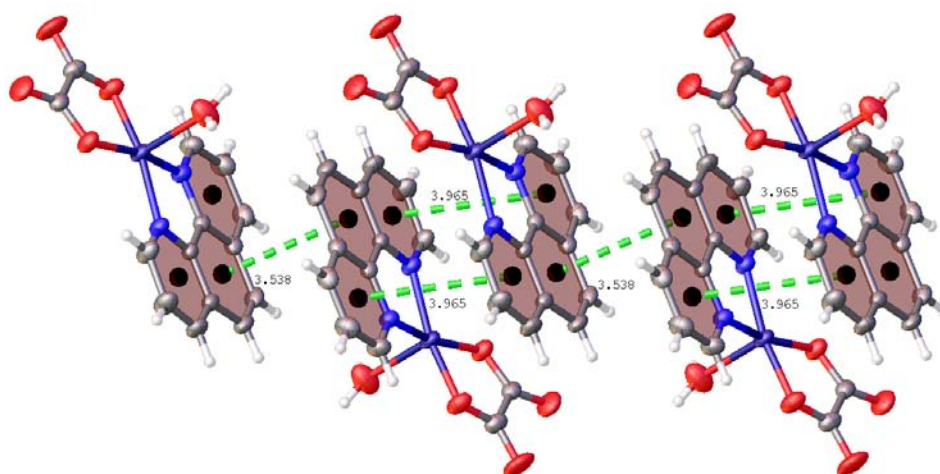


Figura 99: Interacciones π (OFF) entre los fragmentos fenantrolina de los complejos metálicos en **12**.

7.4.2. $\{[Cu_2(fen)(salTSC)(DC6)][DC6] \cdot 5H_2O\}_n$ **13**.

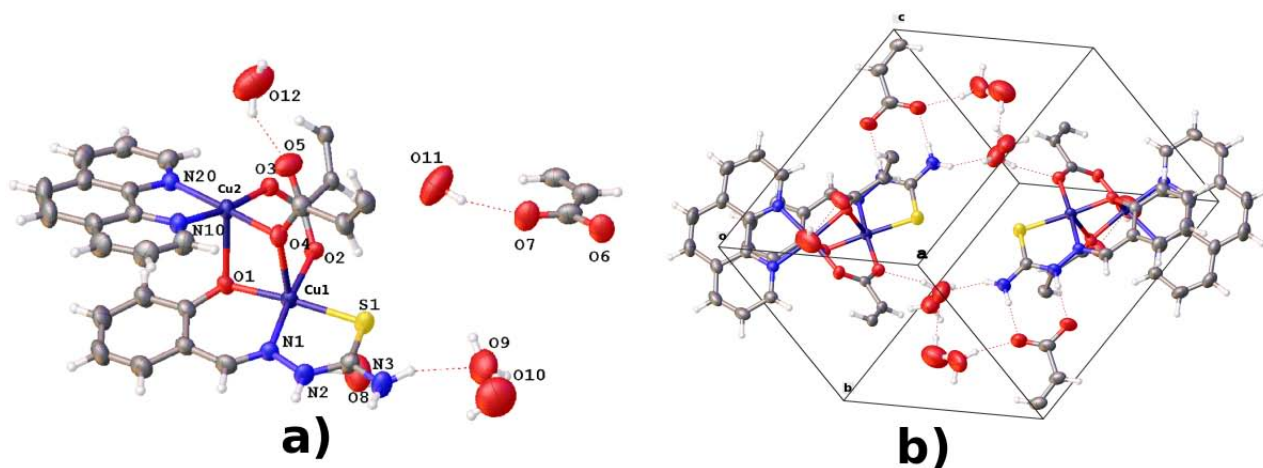


Figura 100: Estructura cristalina del compuesto **13**: a) unidad asimétrica y b) celda unitaria (elipsoides térmicos al 50% de probabilidad).

El compuesto **13** es un polímero de coordinación que cristaliza en un sistema *triclínico* (los datos del cristal se proporcionan en el **apéndice E6**) y el grupo espacial es P-1. La unidad asimétri-

ca, Figura 100 a), del compuesto **13** contiene dos átomos de cobre(II), una molécula de salicildentiosemicarbazona, una molécula de 1,10-fenantrolina (*fen*), 5 moléculas de agua y una y media moléculas de trans,trans-muconato (*DC6*; *trans,trans* – $O_2C - CH = CH - CH = CH - CO_2^2$). La celda unitaria, $Z=2$, contiene dos veces a la unidad asimétrica, Figura 100 b).

En el polímero de coordinación obtenido se puede observar que hay dos átomos de cobre(II) con esferas de coordinación diferentes. Un átomo de cobre, Cu1, está enlazado con la salicildentiosemicarbazona y el otro átomo de cobre, Cu2, está enlazado a una fenantrolina. Alrededor de los dos átomos de cobre, las demás posiciones de coordinación son ocupadas por oxígenos provenientes de trans,trans-muconatos. El pH ácido de la solución impuesto por el ácido trans,trans-mucónico provocó, como en el compuesto **12**, que se rompieran los enlaces de coordinación entre la salicilaldehído-tiosemicarbazona pero no de todos los complejos pues aún se encuentra presente en la estructura cristalina. De la misma forma, en algunas ocasiones se rompieron los enlaces de coordinación entre la 1,10-fenantrolina y el átomo de cobre. Lo anterior, permitió que los átomos de oxígeno de los trans,trans-muconatos formaran enlaces de coordinación con los átomos de cobre y formar el polímero de coordinación.

La geometría alrededor de los dos átomos de cobre(II) es de pirámide de base cuadrada distorsionada. En la base del átomo de cobre 1 (Cu1, $\tau_5=0.07$) se encuentra coordinada la tiosemicarbazona tridentada que tiene una carga negativa, en la cuarta posición de coordinación se encuentra un átomo de oxígeno proveniente del trans,trans-muconato y en la posición apical se encuentra otro átomo de oxígeno proveniente de otra molécula de trans,trans-muconato. Las distancias y ángulos de enlace alrededor del centro metálico se encuentran en las tablas 23 y 24. El fragmento salicildentiosemicarbazona es prácticamente plano pues el ángulo formado entre los planos formados por el anillo aromático [C1 C2 C3 C4 C5 C6] y el fragmento tiosemicarbazona [N1 N2 C8 N3] es de 5.9° . En comparación con el compuesto $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a**, Tabla 23, las distancias de coordinación del fragmento salicilden-tiosemicarbazona son iguales, dentro del error experimental, excepto por el enlace Cu1-O1 que es más corto en **13**. Mientras que, en comparación con el compuesto $Cu(salTSC)(fen)$ [42] los enlaces Cu1-N1 y Cu1-S1 son significativamente más largos. Por otro lado, el enlace de coordinación entre el centro metálico y el oxígeno del dicarboxilato, Cu1-O2 (en la base de la pirámide), es significativamente más largo en comparación con los enlaces de coordinación entre el oxalato y el cobre(II) en el compuesto $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ **12**. En cuanto al átomo de

oxígeno en posición apical, de la comparación con el compuesto **12**, se puede observar que forma un enlace de coordinación más largo que el átomo de oxígeno del ligante acua.

[[Cu ₂ (fen)(salTSC)(DC6)-5H ₂ O][DC6]] _n 13				Cu(salTSC)(fen) reportado		Cu(fen)(OH ₂)(DC1)·H ₂ O 12	
Cu1		Cu2		Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)				
Cu1-O1	1.921(2)	Cu2-O4	1.959(2)	Cu2—O2	1.940(7)	Cu1-O1	1.946(2)
Cu1-N1	1.967(2)	Cu2-O3	1.94(2)	Cu2—N8	1.935(6)	Cu1-O3	1.941(1)
Cu1-S1	2.272(1)	Cu2-O1	2.384(2)	Cu2—S2	2.251(3)	Cu1-O5	2.221(2)
Cu1-O2	1.992(2)	Cu2-N10	2.01(2)	Cu2—N7	2.000(5)	Cu1-N1	2.005(2)
Cu1-O4	2.422(2)	Cu2-N20	2.012(2)	Cu2—N6	2.268(6)	Cu1-N10	2.018(2)
O1-C2	1.339(3)			O2—C33	1.30(1)		
C7-N1	1.296(4)			C39—N8	1.27(1)		
N1-N2	1.381(3)			N8—N9	1.39(1)		
N2-C8	1.348(4)			N9—C40	1.28(1)		
C8-N3	1.313(4)			C40—N10	1.34(1)		
C8-S1	1.71(3)			C40—S2	1.734(9)		

Tabla 23: Distancias de enlace alrededor de los centros metálicos en los compuestos **13**, $Cu(salTSC)(fen)$ [42] y $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ **12**.

[[Cu ₂ (fen)(salTSC)(DC6)-5H ₂ O][DC6]] _n 13				Cu(salTSC)(fen) reportado		Cu(fen)(OH ₂)(DC1)·H ₂ O 12	
Cu1		Cu2		Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)				
S1-Cu1-N1	86.29(7)	N20-Cu2-N10	81.87(9)	S2-Cu2-N8	85.8(2)	O1-Cu1-O3	84.99(6)
N1-Cu1-O1	92.6(8)	N10-Cu2-O4	93.61(8)	N8-Cu2-O2	91.7(3)	O3-Cu1-N10	94.93(6)
O1-Cu1-O2	90.99(8)	O4-Cu2-O3	92.2(8)	O2-Cu2-N7	90.8(2)	N10-Cu1-N1	82.48(7)
O2-Cu1-S1	89.77(6)	O3-Cu2-N20	92.14(8)	S2-Cu2-N7	94.2(2)	N1-Cu1-O1	94.82(7)
O2-Cu1-O4	86.8(7)	N20-Cu2-O1	97.88(8)	N7-Cu2-N6	77.5(3)	O1-Cu1-O5	96.48(6)
S1-Cu1-O4	101.76(5)	N10-Cu2-O1	96.92(8)	S2-Cu2-N6	112.2(2)	O3-Cu1-O5	94.84(6)
N1-Cu1-O4	97.34(8)	O4-Cu2-O1	84.16(7)	N8-Cu2-N6	97.6(3)	N10-Cu1-O5	95.67(6)
O1-Cu1-O4	83.91(7)	O3-Cu2-O1	89.49(7)	O2-Cu2-N6	97.4(2)	N1-Cu1-O5	98.33(6)

Tabla 24: Ángulos de enlace alrededor de los centros metálicos en los compuestos **13**, $Cu(salTSC)(fen)$ [42] y $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ **12**.

Mientras que alrededor del átomo de cobre 2 (Cu2, $\tau_5=0.02$), en la base de la pirámide cuadrada se encuentra coordinada la 1,10-fenantrolina y dos átomos de oxígeno, cada uno proveniente de un trans,trans-muconato. En la posición apical se encuentra el átomo de oxígeno del fragmento salicilden-tiosemicarbazona. Las distancias y ángulos de enlace alrededor del centro metálico se encuentran en las tablas 23 y 24. En comparación con el complejo metálico $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ **12**, los átomos de nitrógeno de la 1,10-fenantrolina tienen significativamente la misma distancia de

enlace con el centro metálico. Los átomos de oxígeno provenientes de los dicarboxilatos en la base de la pirámide y que forman enlaces de coordinación son iguales, dentro del error experimental, que los formados por el oxalato y el átomo de cobre(II) en el compuesto **12**. Mientras que el átomo de oxígeno en posición apical y proveniente del salicilden-tiosemicarbazona forma un enlace de coordinación significativamente más largo que el átomo de oxígeno del ligante acua en el compuesto $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ **12**, Tabla 23. Las geometrías alrededor de los dos átomos de cobre(II) son muy cercanas a una pirámide de base cuadrada, sin embargo, la distorsión es mayor alrededor del átomo de cobre 1 (**Cu1**).

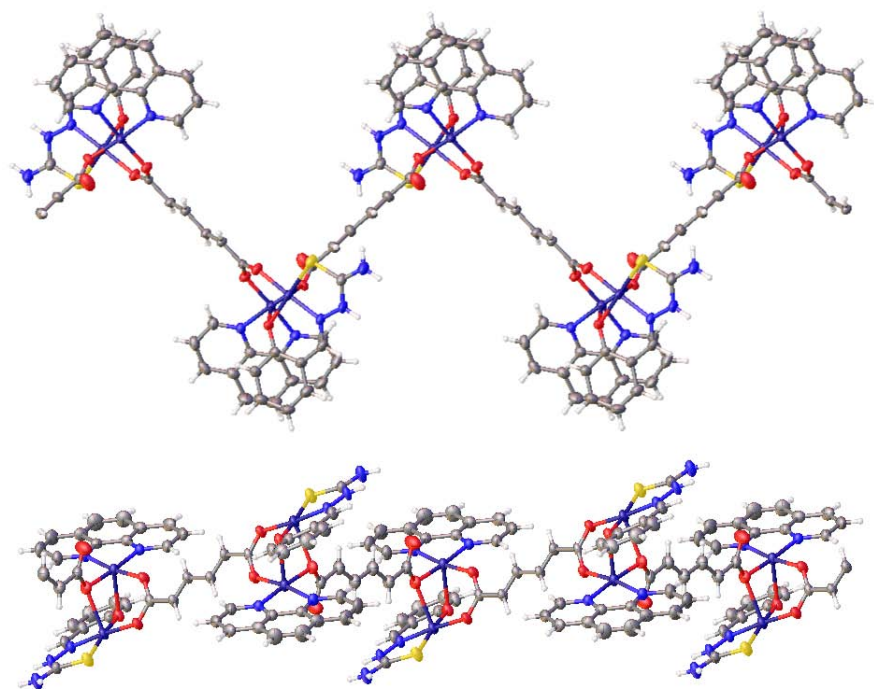


Figura 101: Dos vistas de los polímeros de coordinación que forman el compuesto **13**.

La red cristalina del compuesto **13** se puede empezar a describir, primero, por la extensión de enlaces de coordinación entre los centros metálicos **Cu1** y **Cu2**, Figura 101, de esta manera se forman polímeros de coordinación. Los fragmentos tiosemicarbazona de cada polímero de coordinación forman dos motivos de enlace de hidrógeno que se extienden, primero, formando planos y, después, interacciones entre estos planos que terminan ensamblando al cristal completo. Las cadenas de polímeros forman planos gracias a la formación de enlaces de hidrógeno complementarios y extendidos por un par de moléculas de agua entre el átomo de azufre del fragmento tiosemicarbazona y un átomo de oxígeno proveniente de un dicarboxilato, figuras 102 y 103.

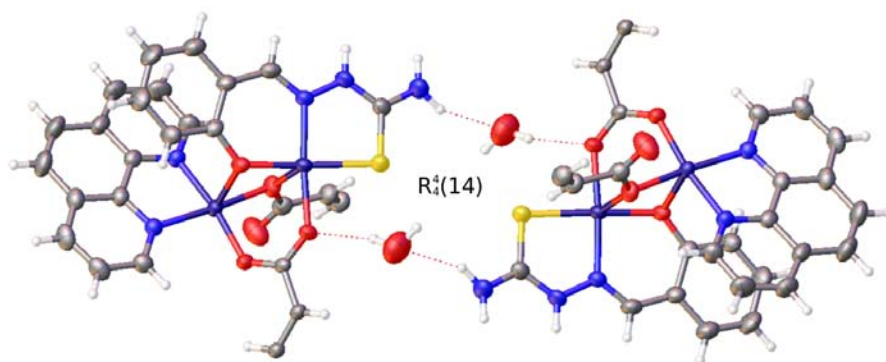


Figura 102: Enlace de hidrógeno entre polímeros de coordinación que resulta en la formación de planos en el compuesto **13**. El descriptor que le corresponde es $R_4^1(14)$.

Enlaces de hidrógeno en 13 , $R_4^1(16)$					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
N3-H3B...O9	0.90(1)	2.11(2)	2.944(5)	153(3)	---
O9-H9B...O2	0.87(1)	2.11(2)	2.957(4)	166(5)	#4
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #4 -x+1,-y+1,-z+1					

Tabla 25: Geometría de los enlaces de hidrógeno correspondientes a la Figura 102. A=Aceptor y D=Donador.

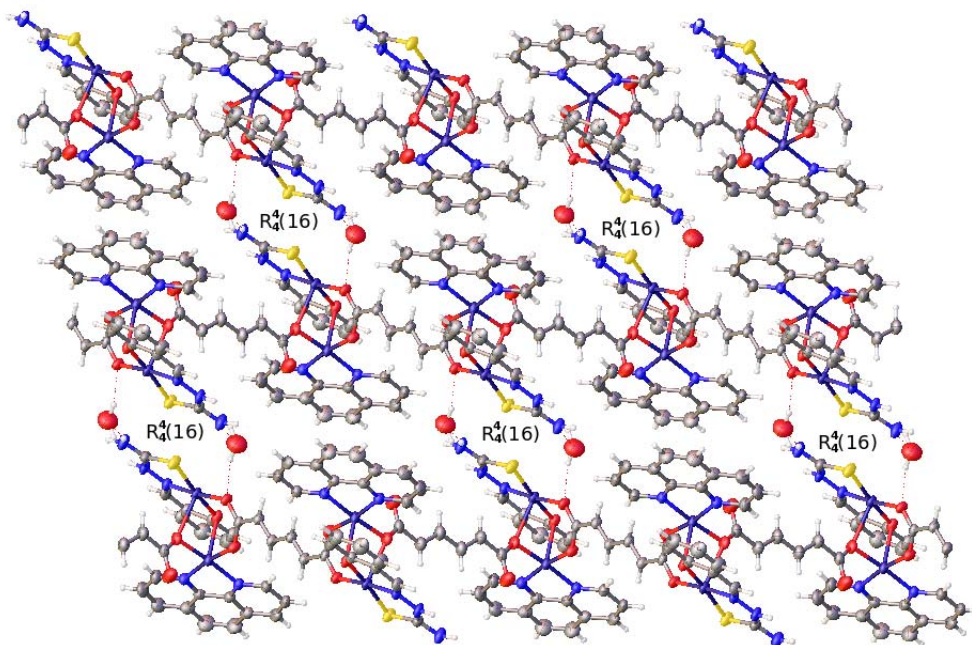


Figura 103: Enlaces de hidrógeno entre polímeros de coordinación, formación de planos.

De acuerdo con las tablas 2 y 25, podemos decir que los cuatro enlaces de hidrógeno de la Figura 102 se pueden clasificar como moderados.

Por otro lado, los planos formados gracias a los enlaces de hidrógeno se unen entre sí, también, por enlaces de hidrógeno asistidos por carga en el fragmento tiosemicarbazona pero sobre los átomos de nitrógeno hidrazínico (N2) y tioamídico (N3). Estos átomos de nitrógeno son donadores de enlace de hidrógeno hacia un anión carboxilato que a su vez forma un par de enlaces de hidrógeno iguales pero a partir del carboxilato del lado contrario, Figura 104.

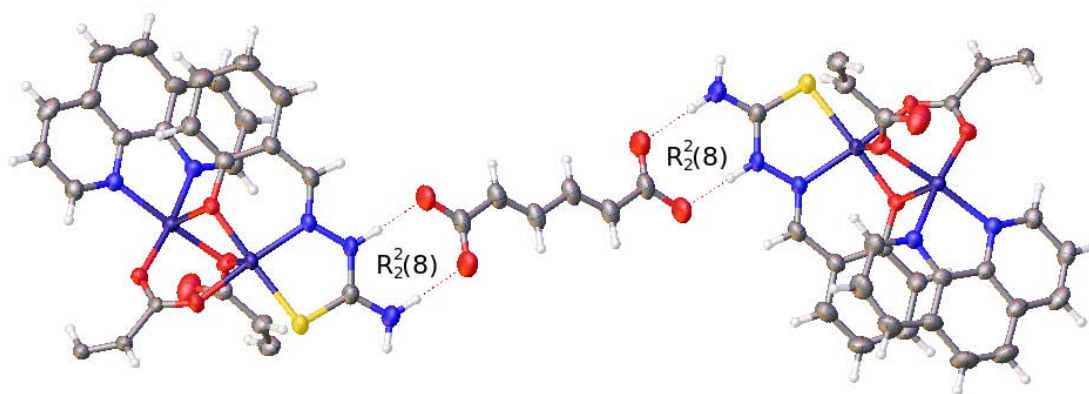


Figura 104: Enlaces de hidrógeno entre el fragmento tiosemicarbazona en los polímeros de coordinación y el dicarboxilato.

Enlaces de hidrógeno en 13 , $R_2^2(8)$					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
N2-H2...O6	0.89(1)	1.82(1)	2.692(3)	164(3)	#4
N3-H3A...O7	0.90(1)	1.88(1)	2.773(3)	177(3)	#4
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #4 -x+1,-y+1,-z+1					

Tabla 26: Geometría de enlaces de hidrógeno en la Figura 104. A=Aceptor y D=Donador.

De acuerdo con los datos en las tabla 2 y 26, se puede afirmar que los enlaces de hidrógeno en la Figura 104 son de fuerza moderada. En la Figura 105 se observan los polímeros de coordinación y como quedan expuestos los fragmentos tiosemicarbazona hacia arriba y abajo de la cadena. Estos fragmentos son el punto de unión con polímeros adyacentes y que pertenecen a otros planos formados por el sintón $R_4^4(16)$. Parece que este par de interacciones son las más importantes para ensamblar el cristal completo.

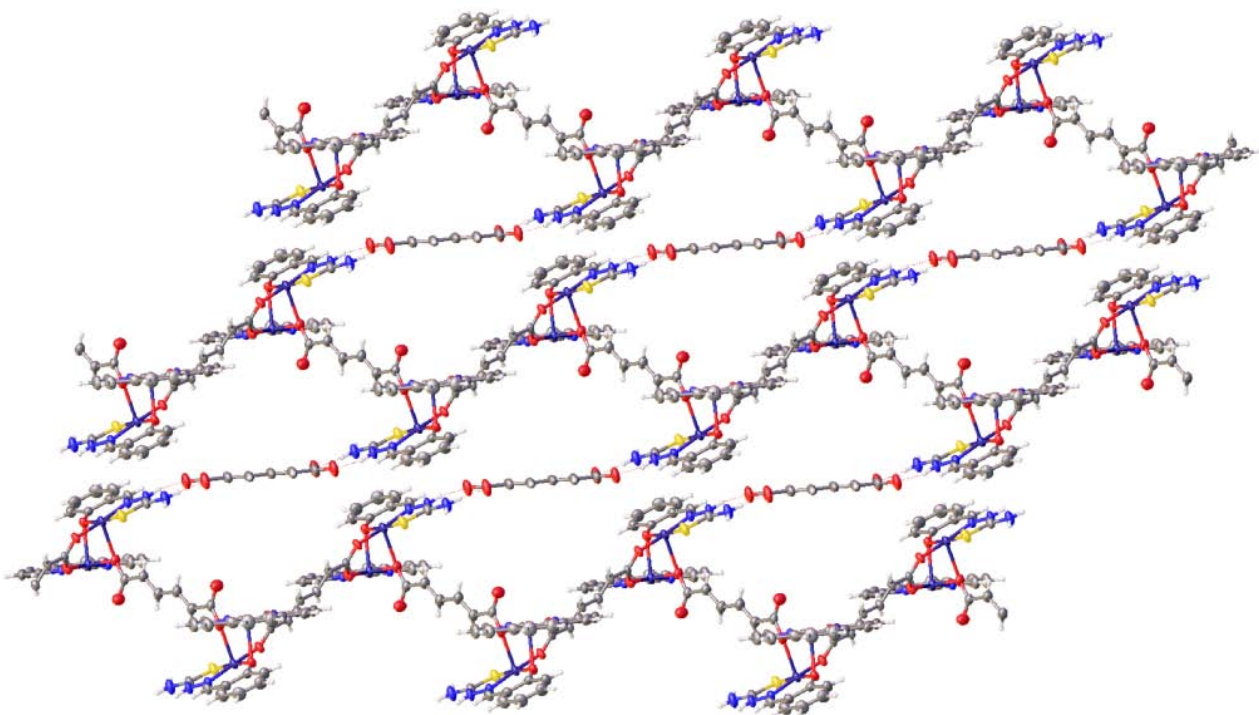


Figura 105: Enlaces de hidrógeno asistidos por carga entre polímeros de coordinación y dicarboxilatos.

7.4.3. $[Cu(salTSC - Et)(fen)]_3[DC7][SO_4] \cdot 8H_2O$ **14**.

El compuesto **14** cristaliza en un sistema *triclínico* (los datos del cristal se proporcionan en el **apéndice E7**) y el grupo espacial es *P-1*. La unidad asimétrica, $Z' = 0.5$, está formada por tres complejos de cobre con fórmula $[Cu(salTSC - Et)(fen)]^+$, un anión ftalato ($DC7$, $o-HO_2C - C_4H_4 - CO_2^-$), un anión sulfato (SO_4^{2-}) (desordenado) y ocho moléculas de agua. La celda unitaria, $Z = 1$, contiene seis complejos metálicos, dos aniones ftalato, dos aniones sulfato y dieciséis moléculas de agua, Figura 106.

Los tres complejos metálicos (**Cu1**, **Cu2** y **Cu3**) que forman la unidad asimétrica tienen diferente conformación (Figura 107), sin embargo los tres tienen la misma geometría: pirámide de base cuadrada distorsionada. El complejo más distorsionado es **Cu2** ($\tau_5 = 0.14$), después **Cu3** ($\tau_5 = 0.08$) y el complejo con menor distorsión es **Cu1** ($\tau_5 = 0.03$). En los tres complejos metálicos se encuentra coordinada la salicilaldehído-3-etiltiosemicarbazona ($salTSC - Et$) tridentada (O, N1, S) y monoaniónica en la base de la pirámide, la cuarta posición de coordinación y la posición apical están ocupadas por nitrógenos provenientes de la 1,10-fenantrolina (fen). Como puede observarse en la Tabla 27, los

enlaces alrededor de los tres centros metálicos son muy parecidos excepto por los enlaces Cu2-O2 y Cu2-S2 que son más largos significativamente que los respectivos en los complejos **Cu1** y **Cu3**. Los ángulos alrededor de los centros metálicos son los que presentan mayores diferencias, principalmente los ángulos S-Cu-N(apical), N-Cu-N(apical) y O-Cu-N(apical) pues en los tres complejos son diferentes. Los ángulos S-Cu-N(apical) y N-Cu-N(apical) son más grandes significativamente en **Cu1** que en **Cu2** y **Cu3**. El ángulo O-Cu-N(apical) es más grande significativamente en **Cu2** que en **Cu1** y **Cu3**, Tabla 28.

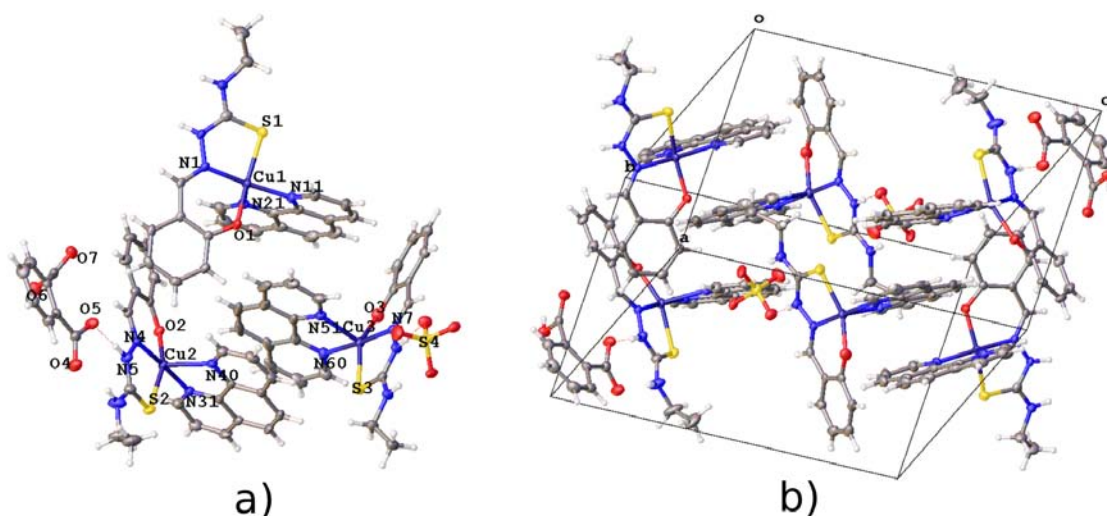


Figura 106: Compuesto $[Cu(\text{saltTSC} - Et)(\text{fen})]_3[\text{DC7}][\text{SO}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ **14**: a) unidad asimétrica y b) celda unidad (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad).

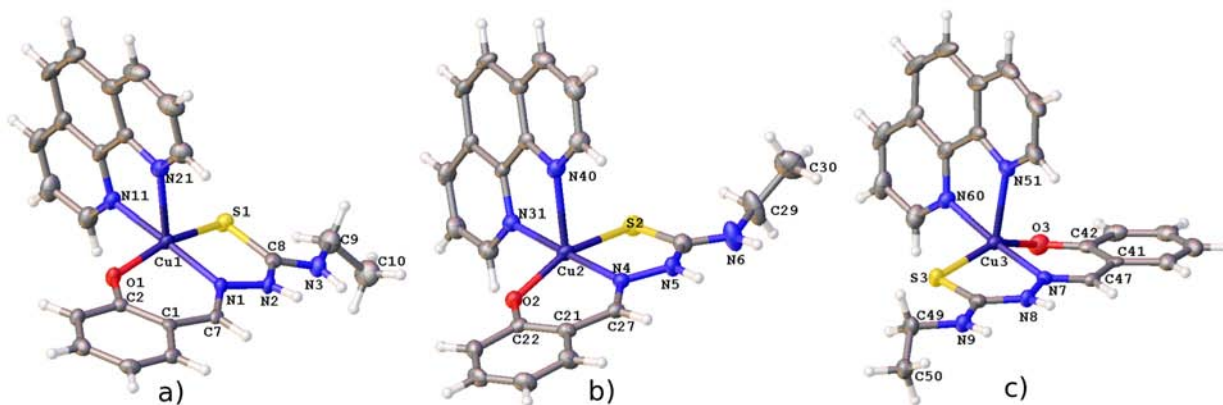


Figura 107: Complejos $[Cu(\text{saltTSC} - Et)(\text{fen})]^+$ de la unidad asimétrica en **14** con conformaciones diferentes: a) **Cu1**, b) **Cu2** y c) **Cu3**.

[Cu(salTSC-Et)(fen)] ₃ [DC7][SO ₄] ₂ ·8H ₂ O 14						[Cu(salTSC)(fen)][ClO ₄] 7a		Cu(salTSC)(fen) reportado	
Geometría alrededor de Cu1		Geometría alrededor de Cu2		Geometría alrededor de Cu3		Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Cu1—O1	1.937(2)	Cu2—O2	1.961(2)	Cu3—O3	1.934(2)	Cu1—O1	1.964(4)	Cu2—O2	1.940(7)
Cu1—N1	1.96(3)	Cu2—N4	1.946(3)	Cu3—N7	1.959(2)	Cu1—N1	1.963(3)	Cu2—N8	1.935(6)
Cu1—S1	2.2803(7)	Cu2—S2	2.3272(7)	Cu3—S3	2.2778(8)	Cu1—S1	2.275(1)	Cu2—S2	2.251(3)
Cu1—N11	2.009(3)	Cu2—N31	2.008(3)	Cu3—N60	2.004(3)	Cu1—N18	1.991(3)	Cu2—N7	2.000(5)
Cu1—N21	2.276(3)	Cu2—N40	2.285(3)	Cu3—N51	2.222(3)	Cu1—N9	2.212(4)	Cu2—N6	2.268(6)
O1—C2	1.328(3)	O2—C22	1.332(4)	O3—C42	1.315(3)	O1—C2	1.339(5)	O2—C33	1.30(1)
C7—N1	1.288(3)	C27—N4	1.293(3)	C47—N7	1.286(3)	C7—N1	1.282(5)	C39—N8	1.27(1)
N1—N2	1.387(3)	N4—N5	1.392(3)	N7—N8	1.379(3)	N1—N2	1.378(6)	N8—N9	1.39(1)
N2—C8	1.34(3)	N5—C28	1.333(4)	N8—C48	1.346(3)	N2—C8	1.341(6)	N9—C40	1.28(1)
C8—N3	1.331(4)	C28—N6	1.32(4)	C48—N9	1.324(4)	C8—N3	1.310(7)	C40—N10	1.34(1)
C8—S1	1.702(3)	C28—S2	1.715(4)	C48—S3	1.702(3)	C8—S1	1.695(5)	C40—S2	1.734(9)

Tabla 27: Distancias de enlace alrededor de los centros metálicos en los compuestos **14**, $Cu(salTSC)(fen)$ [42] y $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a**.

[Cu(salTSC-Et)(fen)] ₃ [DC7][SO ₄] ₂ ·8H ₂ O 14						[Cu(salTSC)(fen)][ClO ₄] 7a		Cu(salTSC)(fen) reportado	
Geometría alrededor de Cu1		Geometría alrededor de Cu2		Geometría alrededor de Cu3		Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
S1-Cu1-N1	86.49(7)	S2-Cu2-N4	85.48(7)	S3-Cu3-N7	86.58(7)	S1-Cu1-N1	85.9(1)	S2-Cu2-N8	85.8(2)
N1-Cu1-O1	91.77(9)	N4-Cu2-O2	91.56(9)	N7-Cu3-O3	90.8(1)	N1-Cu1-O1	89.3(1)	N8-Cu2-O2	91.7(3)
O1-Cu1-N11	90.5(1)	O2-Cu2-N31	91.29(9)	O3-Cu3-N60	90.6(1)	O1-Cu1-N18	91.3(1)	O2-Cu2-N7	90.8(2)
N11-Cu1-S1	89.42(8)	N31-Cu2-S2	91.26(7)	N60-Cu3-S3	94.64(8)	S1-Cu1-N18	94.6(1)	S2-Cu2-N7	94.2(2)
N11-Cu1-N21	78.1(1)	N31-Cu2-N40	77.97(9)	N60-Cu3-N51	79(1)	N18-Cu1-N9	79.1(1)	N7-Cu2-N6	77.5(3)
S1-Cu1-N21	106.34(7)	S2-Cu2-N40	90.79(7)	S3-Cu3-N51	102.19(7)	S1-Cu1-N9	106.4(1)	S2-Cu2-N6	112.2(2)
N1-Cu1-N21	107.94(9)	N4-Cu2-N40	102.56(9)	N7-Cu3-N51	95.8(1)	N1-Cu1-N9	98.2(1)	N8-Cu2-N6	97.6(3)
O1-Cu1-N21	91.98(9)	O2-Cu2-N40	110.94(9)	O3-Cu3-N51	106.74(9)	O1-Cu1-N9	99.5(1)	O2-Cu2-N6	97.4(2)

Tabla 28: Ángulos de enlace alrededor de los centros metálicos en los compuestos **14**, $Cu(salTSC)(fen)$ [42] y $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a**.

Si comparamos las distancias y ángulos de los tres complejos metálicos de **14** con el complejo metálico $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a** y con $Cu(salTSC)(fen)$ [42] encontramos que la mayoría de las distancias son iguales, dentro del error experimental, excepto por las distancias Cu-O en los complejos **Cu1** y **Cu3** que son más cortas que su equivalente en el complejo $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a**, mientras que en el complejo **Cu2** la distancia Cu2-N4 es menor que su equivalente en el compuesto **7a** y la distancia Cu2-S2 es más grande que su equivalente en el mismo compuesto. Comparados con el complejo $Cu(salTSC)(fen)$ [42], hay mayores diferencias. En el complejo **Cu1** el enlace Cu1-S1 es significativamente más grande que su equivalente en el complejo reportado. En el complejo **Cu2** los enlaces Cu2-O2, Cu2-S2 y N5-C28 son, también, significativamente más grandes que sus equivalentes en el compuesto reportado. En el complejo **Cu3** los enlaces Cu3-S3 y Cu3-N51 son significativamente más largos y el enlace N8-C48 es más corto que su equivalente en el complejo reportado. En general, los complejos metálicos presentes en **14** son más parecidos al complejo metálico presente en

7a, y esto puede deberse a que ambos tienen la misma carga (cationes) aunque la salicilaldehído-tiosemicarbazona es diferente en ambos casos.

La comparación de los ángulos alrededor de los centros metálicos en los complejos **Cu1**, **Cu2** y **Cu3** en **14** con $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a** y $Cu(salTSC)(fen)$ [42] es más complicada, pero puede hacerse a través de la comparación del valor de sus parámetros estructurales (τ_5) pues estos son una función de los ángulos. Los dos complejos más distorsionados son $Cu(salTSC)(fen)$ [42] y **Cu3** en **14** y el que presenta menor distorsión es el complejo **Cu1** en **14**. En general, la distorsión que tienen los complejos metálicos en $[Cu(salTSC - Et)(fen)]_3[DC7][SO_4] \cdot 8H_2O$ **14** es más parecida a la presente en el complejo $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a**.

En cuanto a la química supramolecular, la red cristalina del compuesto **14** se puede empezar a describir gracias a las interacciones aromáticas que establecen las fenantrolinas de los complejos metálicos. Primero, se forman cadenas de complejos metálicos con interacciones aromáticas (OFF) con distancias que van desde los 3.503 Å hasta los 3.755 Å, Figura 108.

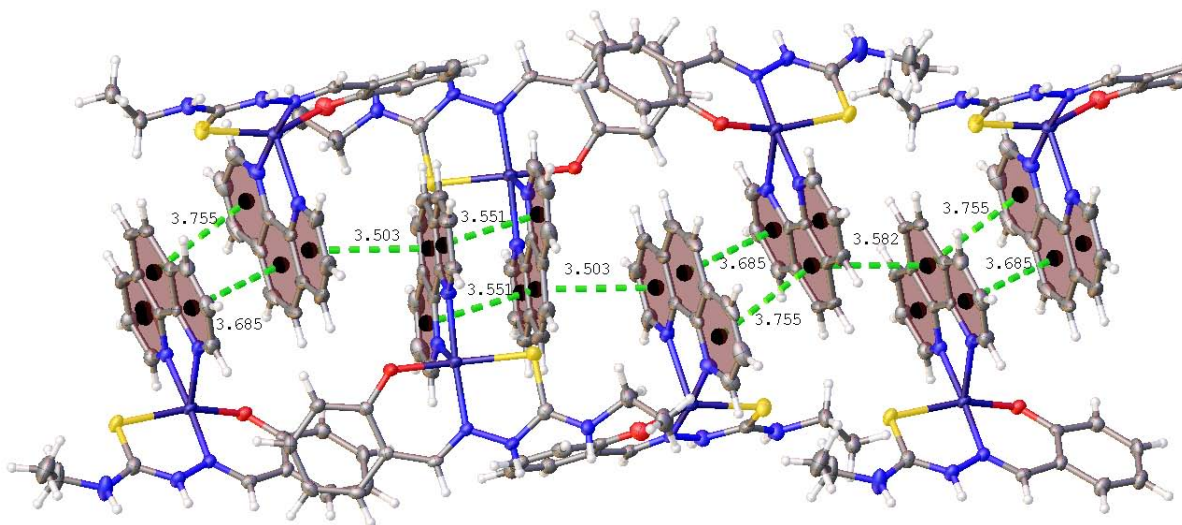


Figura 108: Cadenas de complejos metálicos formadas por interacciones aromáticas (OFF) en el cristal entre complejos $[Cu(salTSC - Et)(fen)]^+$ en **14**.

Se puede observar en la Figura 108 que todos los fragmentos tiosemicarbazona quedan expuestos hacia afuera de la cadena. Estos fragmentos forman enlaces de hidrógeno, algunos con el anión sulfato y otros con el anión ftalato (*DC7*). Estos enlaces de hidrógeno, al final, resultan en la asociación de diferentes cadenas para formar el cristal completo.

En la Figura 109 se puede observar que los fragmentos tiosemicarbazona de los complejos **Cu1** y **Cu3** se unen por enlaces de hidrógeno con el anión sulfato. Ésto resulta en la asociación de cadenas (Figura 108) adyacentes. En la Tabla 109 se recoge la geometría de estos enlaces de hidrógeno a los que les corresponde el descriptor $R_2^2(8)$.

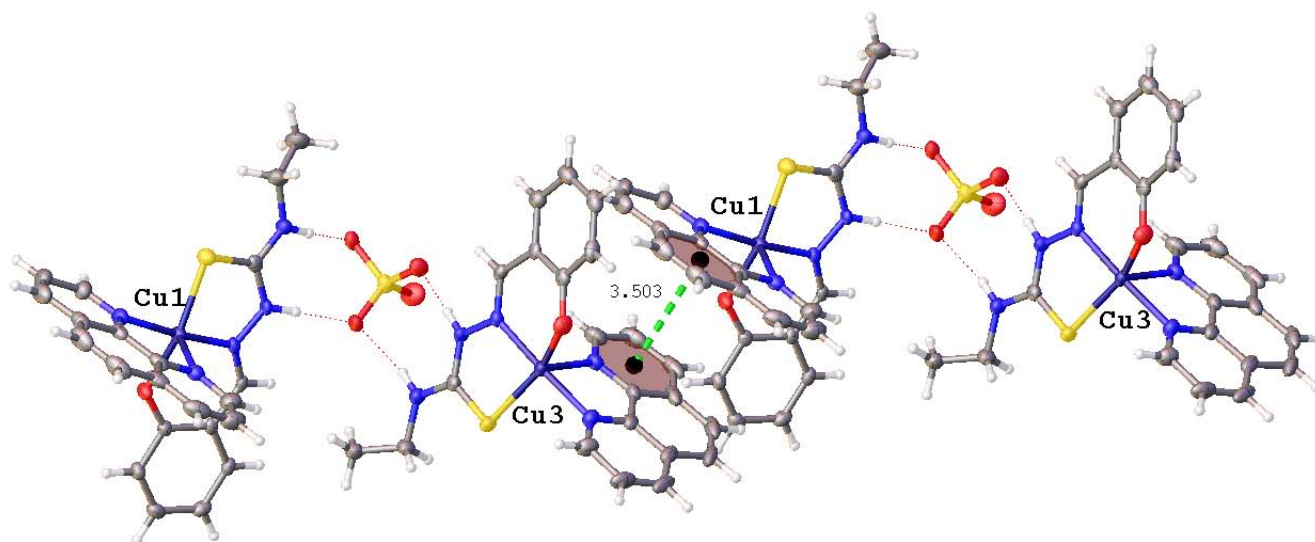


Figura 109: Enlaces de hidrógeno entre el fragmento tiosemicarbazona y el anión sulfato que resulta en la asociación de cadenas vecinas.

Enlaces de hidrógeno en $3[\text{Cu}(\text{salTSC-Et})(\text{fen})][\text{DC7}][\text{SO}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 14					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
N8-H8...O9	0.89(2)	1.87(2)	2.758(6)	178(3)	--
N9-H9...O8	0.89(2)	2.04(2)	2.917(4)	166(2)	--
N2-H2...O8	0.89(2)	1.87(2)	2.758(3)	177(2)	#1
N3-H3A...O10	0.89(3)	2.07(3)	2.94(7)	164(3)	#1
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #1 x, y, z-1					

Tabla 29: Geometría de los enlaces de hidrógeno de la Figura 109.

En la Figura 110 se observa que los fragmentos tiosemicarbazona de los complejos **Cu2** forman enlaces de hidrógeno con el anión ftalato, a su vez, estos aniones ftalato (*DC7*) establecen una interacción aromática (*OFF*, con una distancia de 3.711 Å) que resulta en la asociación de cadenas adyacentes. En la Tabla 30 se recoge la geometría de estos enlaces de hidrógeno, a estos enlaces de hidrógeno les corresponde el descriptor $R_2^2(8)$.

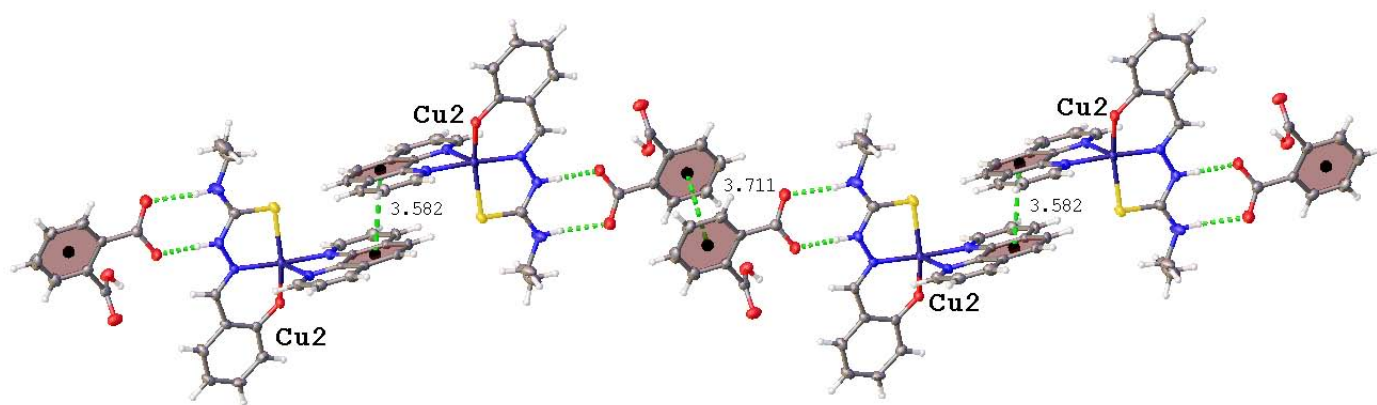


Figura 110: Enlaces de hidrógeno entre el fragmento tiosemicarbazona y el anión ftalato que resulta en la asociación de cadenas vecinas.

Enlaces de hidrógeno en $3[\text{Cu}(\text{salTSC-Et})(\text{fer})][\text{DC7}][\text{SO}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 14				
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)
N6-H6A...O4	0.91(4)	2.02(4)	2.886(4)	159(3)
N5-H5A...O5	0.91(3)	1.69(3)	2.588(4)	172(3)

Tabla 30: Geometría de los enlaces de hidrógeno entre el fragmento tiosemicarbazona y el anión ftalato (*DC7*), Figura 110.

El anión ftalato (*DC7*) forma otro enlace de hidrógeno que también resulta en la unión de cadenas adyacentes. El grupo -OH de ftalato forma un enlace de hidrógeno con el oxígeno de la tiosemicarbazona coordinada al complejo **Cu2**, Figura 111. En la Tabla 31 se recoge la geometría de estos enlaces de hidrógeno, a este enlace de hidrógeno le corresponde el descriptor *D*.

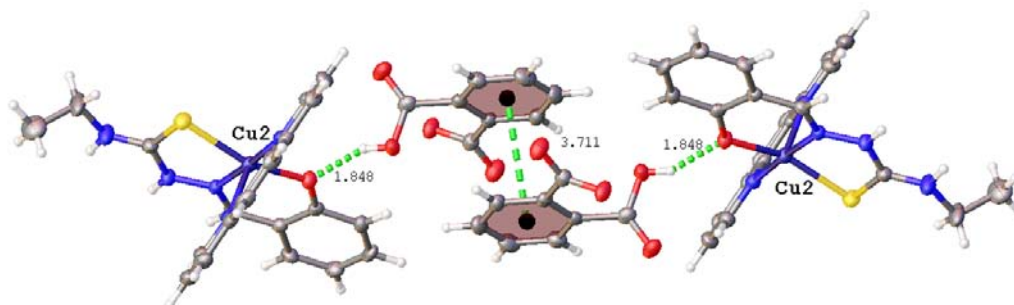


Figura 111: Enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del fragmento tiosemicarbazona y el anión ftalato que resulta en la asociación de cadenas vecinas.

Enlaces de hidrógeno en [Cu(salTSC-Et)(fen)] ₃ [DC7][SO ₄ ·8H ₂ O 14					
Enlace	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D-A) (Å)	<D-H...A (°)	simetría
O6-H6B...O2	0.85(2)	1.85(3)	2.642(3)	154(3)	#2
Operaciones de simetría para generar los átomos equivalentes: #2 1-x, 2-y, -z					

Tabla 31: Geometría de los enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del fragmento tiosemicarbazona y el anión ftalato (DC7), Figura 111.

Estas interacciones descritas, son las principales fuerzas que ensamblan al cristal entero.

8. DISCUSIÓN.

De acuerdo con los resultados presentados hasta este momento se puede afirmar que: Se sintetizaron exitosamente tres salicilaldehído-tiosemicarbazonas (*salTSC - R*, $R = -H, -Met$ y *Et*) que se caracterizaron por E.M., IR y RMN y fueron utilizadas como ligantes tridentados (O, N, S) en la síntesis de complejos metálicos, Figura 112.

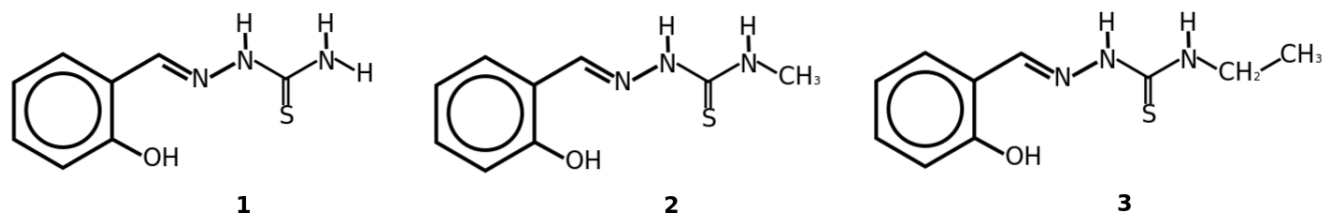


Figura 112: Salicilaldehído-tiosemicarbazonas sintetizadas.

Se sintetizaron cinco complejos metálicos neutros de níquel(II) derivados de salicilaldehído - tiosemicarbazona, de los cuales tres son mononucleares y dos dinucleares. Se obtuvieron cristales adecuados para su caracterización por difracción de rayos X en tres ocasiones (un complejo mononuclear y dos dinucleares), Figura 113. En todas las ocasiones los derivados de la salicilaldehído - tiosemicarbazona actúan como ligantes tridentados y dianiónicos y las geometrías alrededor de los átomos de níquel es cuadrada plana distorsionada. Todos los complejos de níquel son neutros.

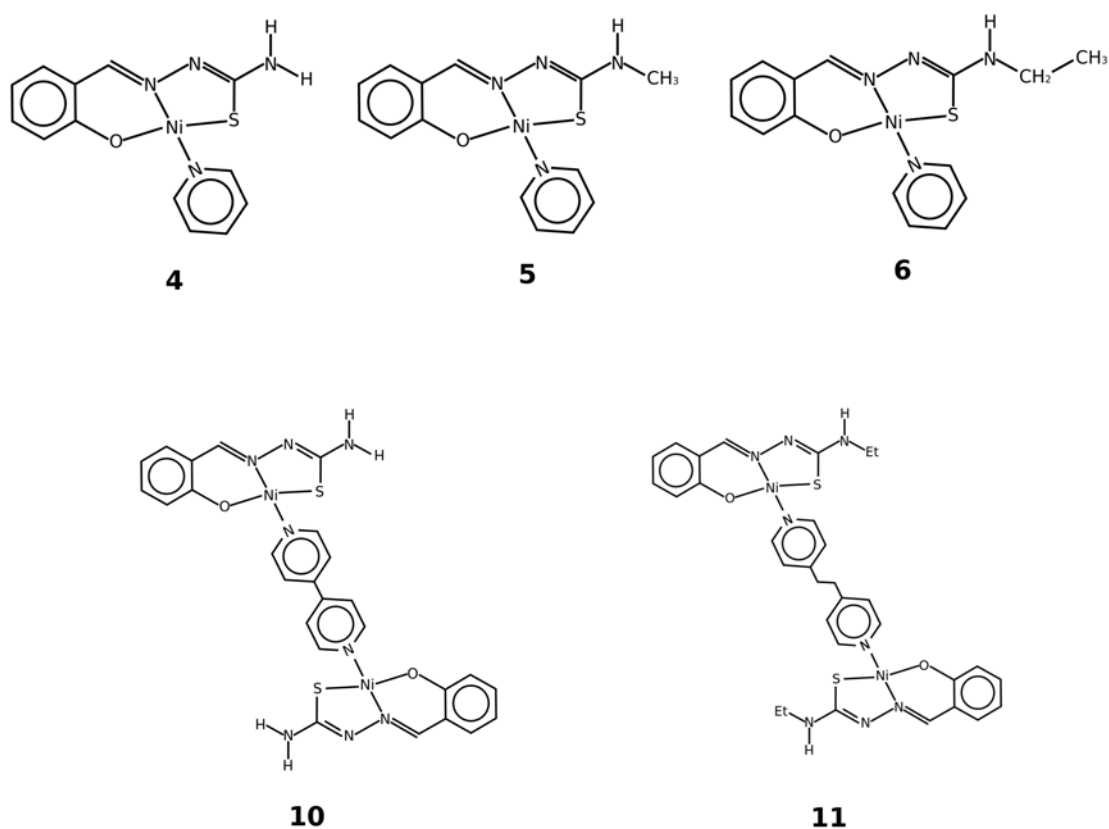


Figura 113: Complejos de níquel(II) derivados de salicilaldehído-tiosemicarbazonas.

En las estructuras cristalinas de los complejos de níquel (**5**, **10** y **11**) se observaron los sintones esperados, es decir, enlaces de hidrógeno sobre los nitrógenos de los fragmentos tiosemicarbazona ($N-H \cdots N$) con un descriptor $R_2^2(8)$ en las redes cristalinas de $Ni(salTSC - Met)(py)$ **5** y $Ni_2(salTSC - Et)_2(BIS) \cdot MeOH$ **11**. Por otro lado, en la red cristalina del compuesto $Ni_2(salTSC)_2(bipy)$ **10** también se observan enlaces de hidrógeno sobre el fragmento tiosemicarbazona pero no se observa la topología $R_2^2(8)$ sino que forman un arreglo hexagonal. En las tres estructuras cristalinas se observa la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares de fuerza moderada entre los nitrógenos hidrazínico (N2) y tioamídico (N3) ($N3-H \cdots N2$) independientemente de la topología de interacción.

En las tres redes cristalinas de los compuestos de níquel(II) se observan interacciones aromáticas OFF y EF con distancias de interacción desde los 3.167 Å hasta los 3.992 Å.

También se sintetizaron tres complejos metálicos neutros y mononucleares de cobre(II) derivados de salicilaldehído-tiosemicarbazona. En todas las ocasiones los derivados de la salicilaldehído - tiosemicarbazona actúan como ligantes tridentados y dianiónicos. En una ocasión se obtuvieron cristales adecuados para su caracterización por difracción de rayos X, Figura 114.

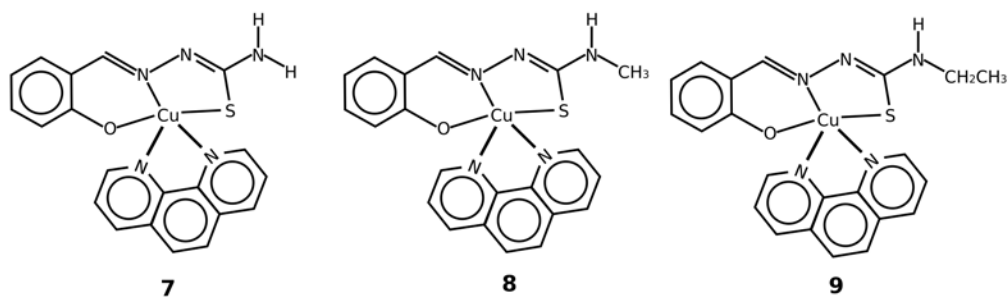


Figura 114: Complejos de cobre(II) derivados de salicilaldehído-tiosemicarbazonas.

La geometría alrededor del átomo de cobre en el compuesto $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4]$ **7a** es de pirámide de base cuadrada distorsionada. En la red cristalina se observan enlaces de hidrógeno sobre los nitrógenos del fragmento tiosemicarbazona pero no tienen la topología $R_2^2(8)$ de los complejos neutros de níquel sino que se extienden a través de aniones perclorato y agua para, finalmente, enlazar a otro fragmento tiosemicarbazona. En esta estructura también se observan interacciones aromáticas del tipo OFF entre las fenantrolinas de los complejos metálicos con distancias de interacción de 3.720 Å hasta 4.502 Å.

Finalmente, se sintetizaron tres cristales multicomponentes, Figura 115.

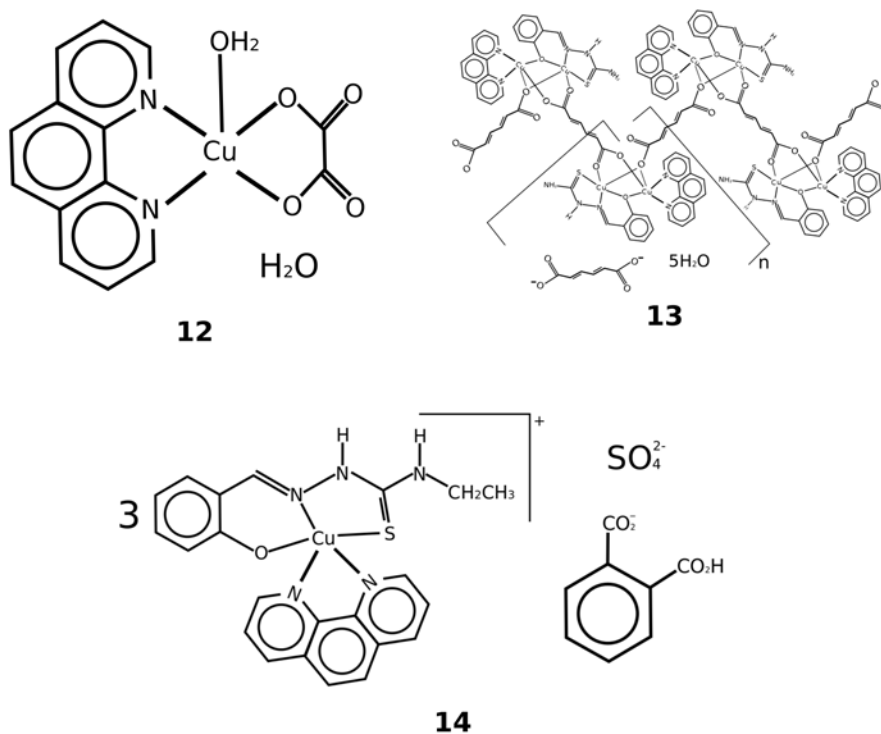


Figura 115: Cristales multicomponentes obtenidos.

En los tres cristales obtenidos se encuentran complejos metálicos de cobre(II) derivados de tiosemicarbazonas (excepto **12**) y ácidos dicarboxílicos.

De las redes cristalinas obtenidas, en dos ocasiones los ácidos dicarboxílicos se coordinan al centro metálico, $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ **12** y $\{[Cu_2(fen)(salTSC)(DC6) \cdot 5H_2O][DC6]\}_n$ **13**, y en dos ocasiones forman enlaces de hidrógeno con los fragmentos tiosemicarbazona, $\{[Cu_2(fen)(salTSC)(DC6) \cdot 5H_2O][DC6]\}_n$ **13** y $[Cu(salTSC - Et)(fen)]_3[DC7][SO_4] \cdot 8H_2O$ **14**. En los complejos **13** y **14** los enlaces de hidrógeno entre el fragmento tiosemicarbazona de los complejos metálicos y el ácido dicarboxílico tiene una topología $R_2^2(8)$ similar a la topología de los enlaces de hidrógeno presentes en cristales multicomponentes de derivados de la 2-aminopiridina.

En ninguna ocasión se obtuvieron cristales multicomponentes con complejos metálicos de níquel(II) y ácidos monocarboxílicos. Los ácidos monocarboxílicos, a diferencia de los dicarboxílicos, solo tienen un átomo donador y uno aceptor de enlace de hidrógeno, cuando son neutros, y dos átomos aceptores de enlace de hidrógeno cuando son aniones. Tienen menos sitios de interacción y el efecto sinérgico de este tipo de interacciones no juega a su favor.

También es claro que, aunque los ácidos dicarboxílicos pueden formar enlaces de coordinación con los centros metálicos también pueden establecer enlaces de hidrógeno con los complejos metálicos con las topologías esperadas para este tipo de compuestos. Esto concuerda con el hecho de que en soluciones con pH ácido la salicilaldehído-tiosemicarbazona no forma complejos metálicos con iones divalentes [67] y con los pka s que cada ácido dicarboxílico tiene, Figura 116.

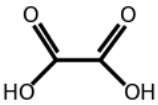
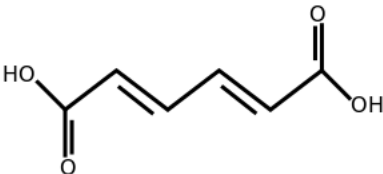
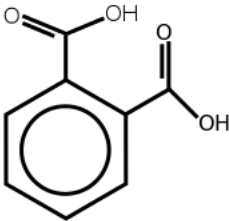
	ácido oxálico	ácido trans,trans-mucónico	ácido ftálico
			
pka ₁	1.25	3.03	2.95
pka ₂	4.27	4.43	5.41

Figura 116: pka s de los ácidos dicarboxílicos presentes en los cristales multicomponentes [68, 69].

Los cristales multicomponentes obtenidos siguen esta tendencia pues el más ácido de los tres, el

ácido oxálico, provoca un medio tan ácido que deriva en el desplazamiento de la tiosemicarbazona y la coordinación del oxalato, compuesto **12**. Con *p_{kas}* intermedios se encuentra el ácido trans,trans-mucónico que genera una solución con un pH menos ácido que el ácido oxálico y, como puede verse en la estructura cristalina obtenida (compuesto **13**), a veces se desplaza de la esfera de coordinación la tiosemicarbazona y a veces la 1,10-fenantrolina. Lo anterior permite que el carboxilato se pueda coordinar al centro metálico pero también forma enlaces de hidrógeno con el fragmento tiosemicarbazona. El menos ácido de los tres es el ácido ftálico que no genera una solución lo suficientemente ácida como para provocar la ruptura de los enlaces de coordinación con el átomo de cobre en el compuesto **14** y solamente se observa la formación de enlaces de hidrógeno entre el fragmento tiosemicarbazona y el carboxilato del ftalato en la estructura cristalina.

Las tres redes cristalinas obtenidas son producto de reacciones ácido-base, ya sea por la ruptura de los enlaces de coordinación entre las salicilaldehído - tiosemicarbazonas y el centro metálico ó por la transferencia del protón del ácido dicarboxílico al nitrógeno hidrazínico (N2) del fragmento tiosemicarbazona en los complejos metálicos.

9. CONCLUSIONES.

Para los complejos de cobre(II) y níquel(II) derivados de salicilaldehído-tiosemicarbazonas.

- Las redes cristalinas de los complejos neutros de níquel(II) derivados de salicilaldehído - tiosemicarbazonas (**5**, **10** y **11**) se ensamblan, principalmente, a través de enlaces de hidrógeno formados sobre los nitrógenos hidrazínico (N2) y tioamídico (N3). En dos de tres ocasiones (66 %) se forman enlaces de hidrógeno complementarios con topología $R_2^2(8)$ sobre estos nitrógenos.
- La carga positiva del complejo de cobre(II) y la preorganización del ligante tiosemicarbazona en el compuesto $[Cu(salTSC)(fen)][ClO_4] \cdot H_2O$ **7a** ayudan en el reconocimiento de aniones perclorato a través de enlaces de hidrógeno sobre los nitrógenos hidrazínico (N2) y tioamídico (N3), lo cual concuerda con los resultados obtenidos anteriormente en este equipo de trabajo.

Para los cristales multicomponentes.

- El pka de los ácidos dicarboxílicos influye en los compuestos obtenidos y sus redes cristalinas asociadas. Los ácidos dicarboxílicos con pkas menores provocan la ruptura de los enlaces de coordinación entre las salicilaldehído - tiosemicarbazonas y el centro metálico. Mientras que, los ácidos dicarboxílicos con pkas grandes producen compuestos cuyas redes cristalinas presentan enlaces de hidrógeno entre los complejos metálicos y los carboxilatos.
- En algunos casos, los complejos metálicos derivados de salicilaldehído - tiosemicarbazonas pueden formar cristales multicomponentes similares a los que forman los derivados de la 2-aminopridina.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] J. L. Atwood; J. W. Steed. *Encyclopedia of supramolecular chemistry*. Taylor & Francis Group, 2004.
- [2] J. L. Atwood; J. W. Steed. *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons, 2000.
- [3] J. W. Steed; D. R. Turner; K. J. Wallace. *Core concepts in supramolecular chemistry and nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2007.
- [4] Donald J. Cram. Preorganization—from solvents to spherands. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25(12):1039–1057, 1986.
- [5] P. X. García Reynaldos. Química Supramolecular de Tiosemicarbazonas y sus Compuestos de Coordinación. Tesis de Doctorado. Instituto de Química, UNAM, 2013.
- [6] Jennifer C. Ma ; Dennis A. Dougherty. The cation- π interaction. *Chemical Reviews*, 97(5):1303–1324, 1997.
- [7] Christoph Janiak. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (21):3885–3896, 2000.
- [8] G. R. Desiraju; J. J. Vittal; A. Ramanan. *Crystal engineering: a textbook*. World Scientific, 2011.
- [9] George A. Jeffrey. *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford university press Nueva York, 1997.
- [10] Margaret C. Etter; John C. McDonald; Joel Bernstein. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2):256–262, 1990.
- [11] Werner Massa. *Crystal structure determination*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [12] Jenny P. Glusker; Mitchell Lewis; Miriam Rossi. *Crystal structure analysis for chemists and biologists*. John Wiley & Sons, 1994.
- [13] Peter A. Wood; Neil Feeder; Matthew Furlow; Peter T. A. Galek; Colin R. Groom; Elna Pidcock. Knowledge-based approaches to co-crystal design. *CrystEngComm*, 16(26):5839–5848, 2014.

- [14] Mark A. Spackman. Molecules in crystals. *Physica Scripta*, 87(4):048103, 2013.
- [15] F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, 44(2):129–138, 1977.
- [16] Mark A. Spackman; Dylan Jayatilaka. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1):19–32, 2009.
- [17] Joshua J. McKinnon; Dylan Jayatilaka; Mark A. Spackman. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communications*, (37):3814–3816, 2007.
- [18] Mark A. Spackman; Joshua J. McKinnon. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*, 4(66):378–392, 2002.
- [19] S.K. Wolff; D.J. Grimwood; J.J. McKinnon; M.J. Turner; D. Jayatilaka; M.A. Spackman. **Crystal-Explorer (Version 3.1)**. *University of Western Australia*, 2012.
- [20] O. V. Dolomanov; L. J. Bourhis; R. J. Gildea; J. A. K. Howard; H. Puschmann. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program (2009). *J. Appl. Cryst.*, 2009.
- [21] K. J. Reddy; L. K. Duk. Evaluation of thiosemicarbazone derivative as chelating agent for the simultaneous removal and trace determination of Cd (II) and Pb (II) in food and water samples. *Food chemistry*, 150:1–8, 2014.
- [22] F. Degola; C. Morcia; F. Bisceglie; F. Mussi; G. Tumino; R. Ghizzoni; G. Pelosi; V. Terzi; A. Buschini; F. M. Restivo. *In vitro* evaluation of the activity of thiosemicarbazone derivatives against mycotoxigenic fungi affecting cereals. *International Journal of Food Microbiology*, 200:104–111, 2015.
- [23] P. K. Suganthy; R. N. Prabhu; V. S. Sridevi. Palladium (II) thiosemicarbazone complex: Synthesis, structure and application to carbon–oxygen cross-coupling reaction. *Inorganic Chemistry Communications*, 44:67–69, 2014.
- [24] P. K. Suganthy; R. N. Prabhu; V. S. Sridevi; V. Shamugham. Nickel(II) thiosemicarbazone complex catalyzed Mizoroki–Heck reaction. *Tetrahedron Letters*, 54(42):5695–5698, 2013.

- [25] M. Jagadeesh; M. Lavanya; S. K. Kalangi; Y. Sarala; C. Ramachandraiah; A. V. Reddy. Spectroscopic characterization, antioxidant and antitumour studies of novel bromo substituted thiosemicarbazone and its copper(II), nickel(II) and palladium(II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135:180–184, 2015.
- [26] S. Ellis; D. W. Sexton; D. Steverding. Trypanotoxic activity of thiosemicarbazone iron chelators. *Experimental Parasitology*, 150:7–12, 2015.
- [27] M. Belicchi; F. Bisceglie; A. Buschini; S. Franzoni; G. Pelosi; S. Pinelli; P. Tarasconi; M. Tavone. Synthesis, structural characterization and antiproliferative and toxic bio-activities of copper(II) and nickel(II) citronellal N⁴-ethylmorpholine thiosemicarbazonates. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104(2):199–206, 2010.
- [28] K. Kumar; S. Schniper; A. González; A. A. Holder; N. Sanders; D. Sullivan; W. L. Jarrett; K. Davis; F. Bai; N. P. Seeram. Highly potent anti-proliferative effects of a gallium (III) complex with 7-chloroquinoline thiosemicarbazone as a ligand: Synthesis, cytotoxic and antimalarial evaluation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 86:81–86, 2014.
- [29] A. M. Thomas; A. D. Naik; M. Nethaji; A. R. Chakravarty. Synthesis, crystal structure and photo-induced DNA cleavage activity of ternary copper(II)-thiosemicarbazone complexes having heterocyclic bases. *Inorg.Chim.Acta*, 357(8):2315–2323, 2004.
- [30] Y. Zhang; W. Xu; Y. Zhou; H. Yao; T. Wei. Synthesis of thiosemicarbazone derivative receptors and their anion recognition properties. *Acta Chimica Sinica-Chinese Edition*, 64(1):79, 2006.
- [31] Y. Zhang; W. Xu; T. Wei; M. Li. Study on the Anion Recognition Properties of Synthesized Receptors(I) Synthesis and Anion Recognition Properties of Glyoxal Bisarylthiosemicarbazone Receptors. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 21:1815, 2005.
- [32] Y. Zhang; W. Xu; H. Yao; T. Wei. Study on the Anion Recognition Properties of Synthesized Receptors (III): Convenient Synthesis and Anion Recognition Property of Bisthiosemicarbazone Derivative. *Chinese Journal of Chemistry*, 24(10):1406–1410, 2006.
- [33] Y. Zhang; D. Wang; Q. Lin; T. Wei. Synthesis and anion recognition properties of thiosemicarbazone based molecular tweezers. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 183(1):44–55, 2007.

- [34] J. B. P. da Silva; F. Hallwass; A. G. da Silva; D. R. Moreira; M. N. Ramos; J. W. P. Espíndola; A. D. T. de Oliveira; D. J. Brondani; A. C. L. Leite; K. M. Merz. Intermolecular interaction of thiosemicarbazone derivatives to solvents and a potential *Aedes aegypti* target. *Journal of Molecular Structure*, 1093:219–227, 2015.
- [35] P. X. García; S. Hernández; R. A. Toscano; J. Valdés. Chloride complexation with thiosemicarbazone metal complexes. a solid state study. *Supramolecular Chemistry*, 19(8):613–619, 2007.
- [36] A. López Cardenas. Estructura Cristalina y Molecular de Compuestos de Níquel(II) con Tiosemicarbazonas Tridentadas. Tesis de Licenciatura. Instituto de Química, UNAM, 2009.
- [37] T. S. Lobana; R. Sharma; G. Bawa; S. Khanna. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—an overview. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(7):977–1055, 2009.
- [38] J. S. Casas; M. S. García; J. Sordo. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. *Coordination Chemistry Reviews*, 209(1):197–261, 2000.
- [39] M. Soriano; J. Valdés; R. A. Toscano; J. Gómez; M. Villalobos. Structure of 5-methoxysalicylaldehyde 4-phenylthiosemicarbazone–methanol (1/1). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 42(5):623–625, 1986.
- [40] E. Labisbal; K. D. Haslow; A. Sousa; J. Valdés; s. Hernández; D. X. West. Copper(II) and nickel(II) complexes of 5-methyl-2-hydroxyacetophenone N(4)-substituted thiosemicarbazones. *Polyhedron*, 22(20):2831–2837, 2003.
- [41] T. S. Lobana; P. Kumari; G. Hundal; R. J. Butcher. Metal derivatives of N1-substituted thiosemicarbazones with divalent metal ions (Ni, Cu): Synthesis and structures. *Polyhedron*, 29(3):1130–1136, 2010.
- [42] A. D. Naik; P. A. N. Reddy; M. Nethaji; A. R. Chakravarty. Ternary copper(II) complexes of thiosemicarbazones and heterocyclic bases showing N₃OS coordination as models for the type-2 centers of copper monooxygenases. *Inorg.Chim.Acta*, 349:149–158, 2003.
- [43] A. D. Burrows; D. P. Mingos; A. J. P. White; D. J. Williams. Crystal engineering of metal complexes based on charge-augmented double hydrogen-bond interactions between thiosemicarbazides and carboxylates. *Chemical Communications*, (1):97–99, 1996.

- [44] A. D. Burrows; D. P. Mingos; A. J. P. White; D. J. Williams; M. Sthepan. The influence of the chelate effect on supramolecular structure formation: synthesis and crystal structures of zinc thiourea and thiosemicarbazide complexes with terephthalate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (22):4237–4240, 1997.
- [45] J. E. V. Babb; A. D. Burrows; R. W. Harrington; M. F. Mahon. Zinc thiosemicarbazide dicarboxylates: the influence of the anion shape on supramolecular structure. *Polyhedron*, 22(5):673–686, 2003.
- [46] A. D. Burrows; R. W. Harrington; M. F. Mahon; S. J. Teat. The Influence of Functional Group Orientation on the Structure of Zinc 1,1,4-Trimethylthiosemicarbazide Dicarboxylates: Probing the Limits of Crystal Engineering Strategies. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(4):766–776, 2003.
- [47] N. J. Burke; A. D. Burrows; M. F. Mahon; L. S. Pritchard. Disorder within dicarboxylates and supramolecular structural control in hydrogen-bonded networks. *CrystEngComm*, 5(63):355–357, 2003.
- [48] S. L. Li; A. Usman; I. A. Razak; A. A. Rahman; H. K. Fun; J. Y. Wu; Y. P. Tian; M. H. Jiang; Z. Y. Chen. Bis (thiosemicarbazide- κ^2 N,S) nickel(II)-succinate-succinic acid (1/1/1). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 59(4):m199–m201, 2003.
- [49] G. G. Sadikov; A. S. Antsyshkina; T. V. Koksharova; V. S. Sergienko; S. V. Kurando; I. S. Gritsenko. Synthesis and crystal structure of thiosemicarbazide complexes of nickel(II) and copper (II). *Crystallography Reports*, 57(4):528–540, 2012.
- [50] I. Bensemam; M. Gdaniec; K. Lakomecka; M. J. Milewska; T. Polonski. Creation of hydrogen bonded 1D networks by co-crystallization of N,N'-bis(2-pyridyl) aryldiamines with dicarboxylic acids. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 1(8):1425–1434, 2003.
- [51] F. García; S. J. Geib; S. Goswami; A. D. Hamilton. Molecular recognition in the solid state: controlled assembly of hydrogen-bonded molecular sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 113(24):9265–9269, 1991.

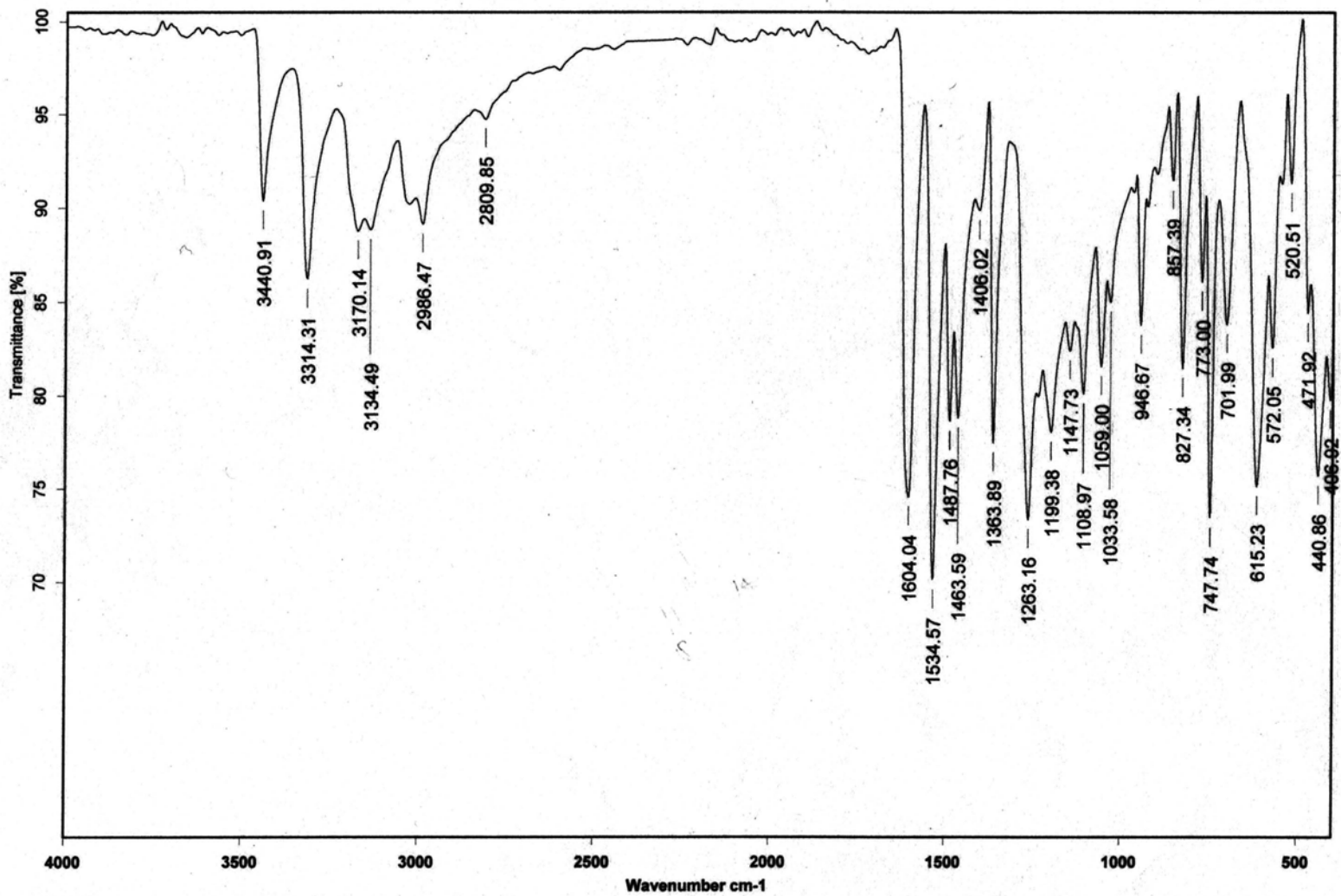
- [52] Y. Le Fur; M. Bagieu; R. Masse; J. F. Nicoud; J. P. Lévy. Crystal engineering of noncentrosymmetric structures based on 2-amino-5-nitropyridine and n-chloroacetic acid assemblies. *Chemistry of materials*, 8(1):68–75, 1996.
- [53] G. J. Perpétuo; J. Janczak. Hydrogen-bonded networks in 5-chloropyridin-2-amine–fumaric acid (2/1) and 2-aminopyridinium DL-malate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 66(4):225–228, 2010.
- [54] C. B. Aakeröy; S. V. Panikkattu; V. Sheelu; B. DeHaven; J. Desper. Establishing supramolecular control over solid-state architectures: a simple mix and match strategy. *Crystal Growth and Design*, 12(5):2579–2587, 2012.
- [55] C. B. Aakeröy; A. Rajbanshi; Z. J. Li; J. Desper. Mapping out the synthetic landscape for recrystallization, co-crystallization and salt formation. *CrystEngComm*, 12(12):4231–4239, 2010.
- [56] M. Hemamalini; H. K. Fun. 2-amino-5-chloropyridine–benzoic acid (1/1). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66(3):578–578, 2010.
- [57] M. Chao; E. Schemp; R. D. Rosenstein. 2-aminopyridine. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(12):2922–2924, 1975.
- [58] L. Cabrera Castillo. Compuestos de coordinación de cobre, cobalto y níquel con ligantes tridentados SNO y ONO. Tesis de Licenciatura. Escuela de Ciencias Químicas, UAP, 2013.
- [59] L. Yang; D. R. Powell; R. P. Houser. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalton Transactions*, (9):955–964, 2007.
- [60] A. Okuniewski; D. Rosiak; J. Chojnacki; B. Becker. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury (II) halides with selected 1-benzoylthioureas. *Polyhedron*, 90:47–57, 2015.
- [61] A. W. Addison; T. N. Rao; J. Reedijk; J. van Rijn; G. C. Verschoor. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1, 7-bis (n-methylbenzimidazol-2'-yl)-2, 6-dithiaheptane] copper(II) perchlorate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7):1349–1356, 1984.

- [62] S. V. Kolotilov; O. Cador; S. Golhen; O. Shvets; V. G. Ilyin; V. V. Pavlishchuk; L. Ouahab. Synthesis, structure, sorption and magnetic properties of Ni(II) and Cu(II) complexes with thiosemicarbazone of 2-hydroxybenzaldehyde, bridged by 4,4'-bipyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 360(6):1883–1889, 2007.
- [63] S. Datta; D. K. Seth; S. Gangopadhyay; P. Karmakar; S. Bhattacharya. Nickel complexes of some thiosemicarbazones: Synthesis, structure, catalytic properties and cytotoxicity studies. *Inorganica Chimica Acta*, 392:118–130, 2012.
- [64] T. S. Lobana; P. Kumari; A. Castineiras; R. J. Butcher. The Effect of C-2 Substituents of Salicylaldehyde-Based Thiosemicarbazones on the Synthesis, Spectroscopy, Structures, and Fluorescence of Nickel (II) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(20):3557–3566, 2013.
- [65] A. E. Martell; R. M. Smith. *Critical stability constants*, volume 1. Springer, 1974.
- [66] E. A. Enyedy; E. Zsigó; N. V. Nagy; C. R. Kowol; A. Roller; B. K. Keppler; T. Kiss. Complex-Formation Ability of Salicylaldehyde Thiosemicarbazone towards Zn(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III) and Ga(III) Ions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(25):4036–4047, 2012.
- [67] C. R. Kowol; N. V. Nagy; T. Jakusch; A. Roller; P. Heffeter; B. K. Keppler; E. A. Enyedy. Vanadium (IV/V) complexes of Triapine and related thiosemicarbazones: synthesis, solution equilibrium and bioactivity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 152:62–73, 2015.
- [68] M. P. Cañizares; G. A. Duarte. *Fundamentos de Química Analítica. Teoría y Ejercicios*. Facultad de Química, UNAM, 2009.
- [69] G. Marrubini; E. A. Hogendoorn; T. Coccini; L. Manzo. Improved coupled column liquid chromatographic method for high-speed direct analysis of urinary trans, trans-muconic acid, as a biomarker of exposure to benzene. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 751(2):331–339, 2001.



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-004_14\1017.0

Dr.J.Valdes

SalalTSC

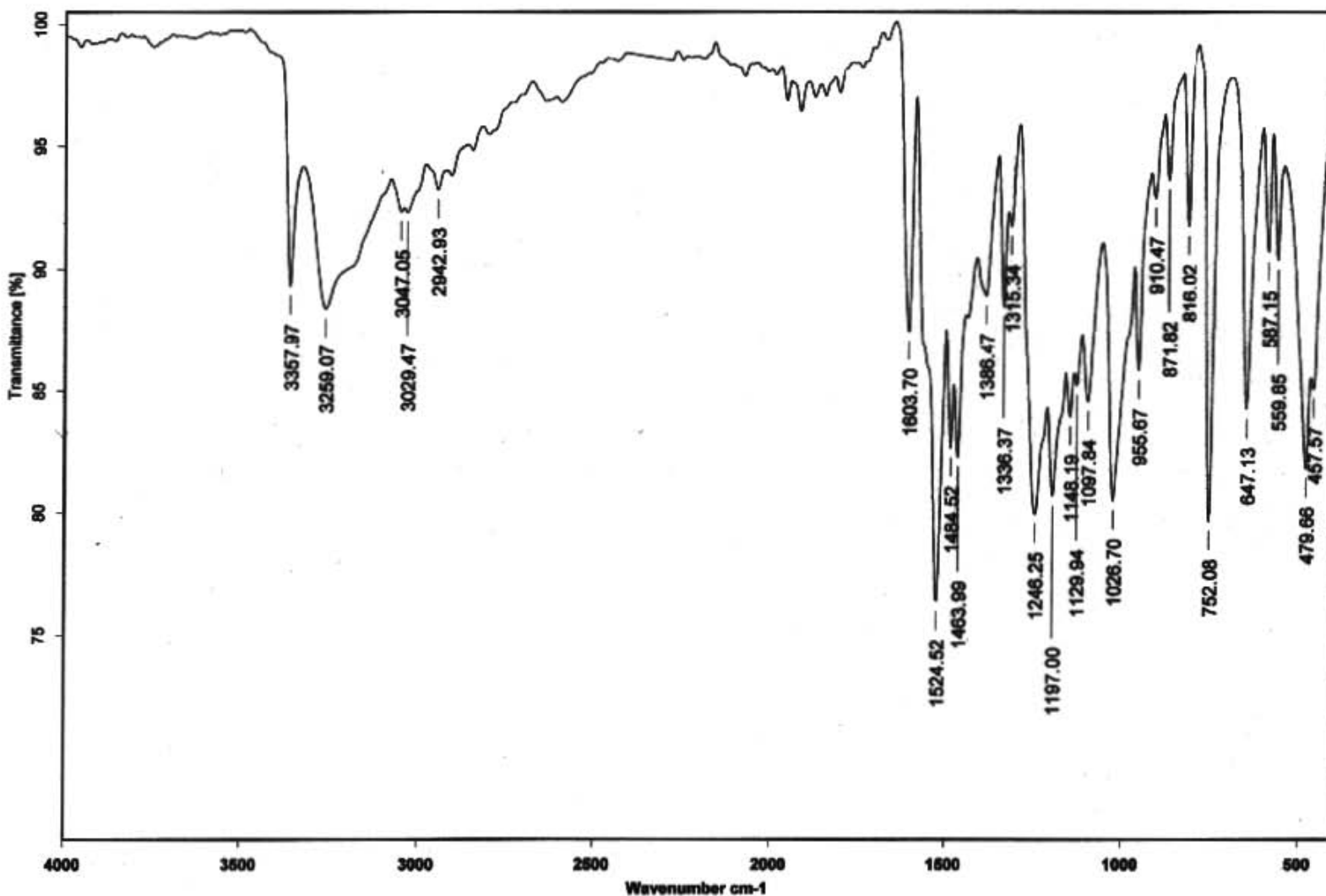
ATR

RPM

09/06/2014

A1, *salTSC* 1.

A. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.



C:\Infrarojo\AIR-LEP-IQUI-004_14\1018.1

Dr.J.Valdes

SalaITSC4Met

ATR

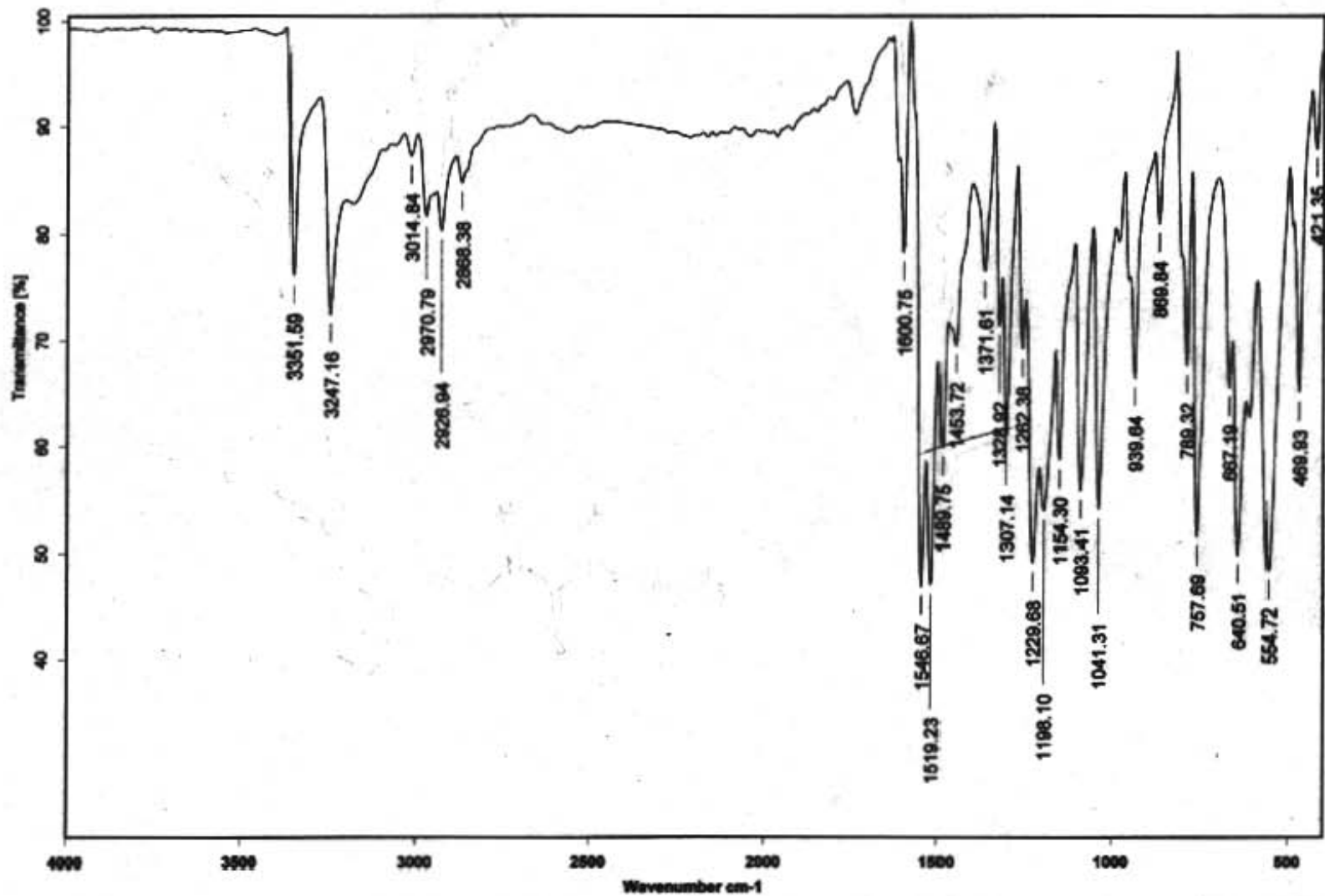
RPM

09/06/2014



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\Infrarojo\AIR-LEP-IQUI-004_14\026.0

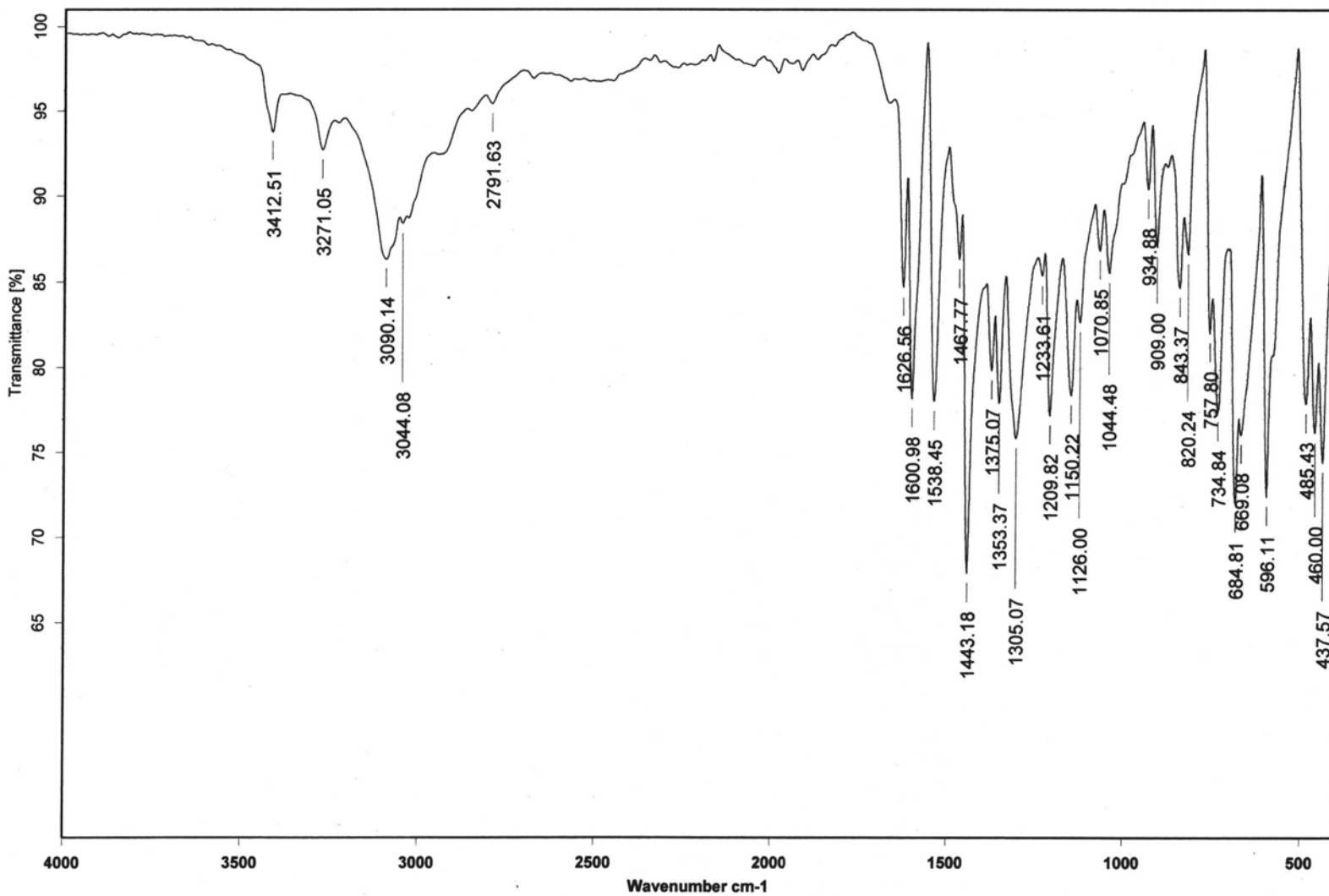
Dr.J.Valdes

Salal -TSC-4-Etil

ATR

RPM

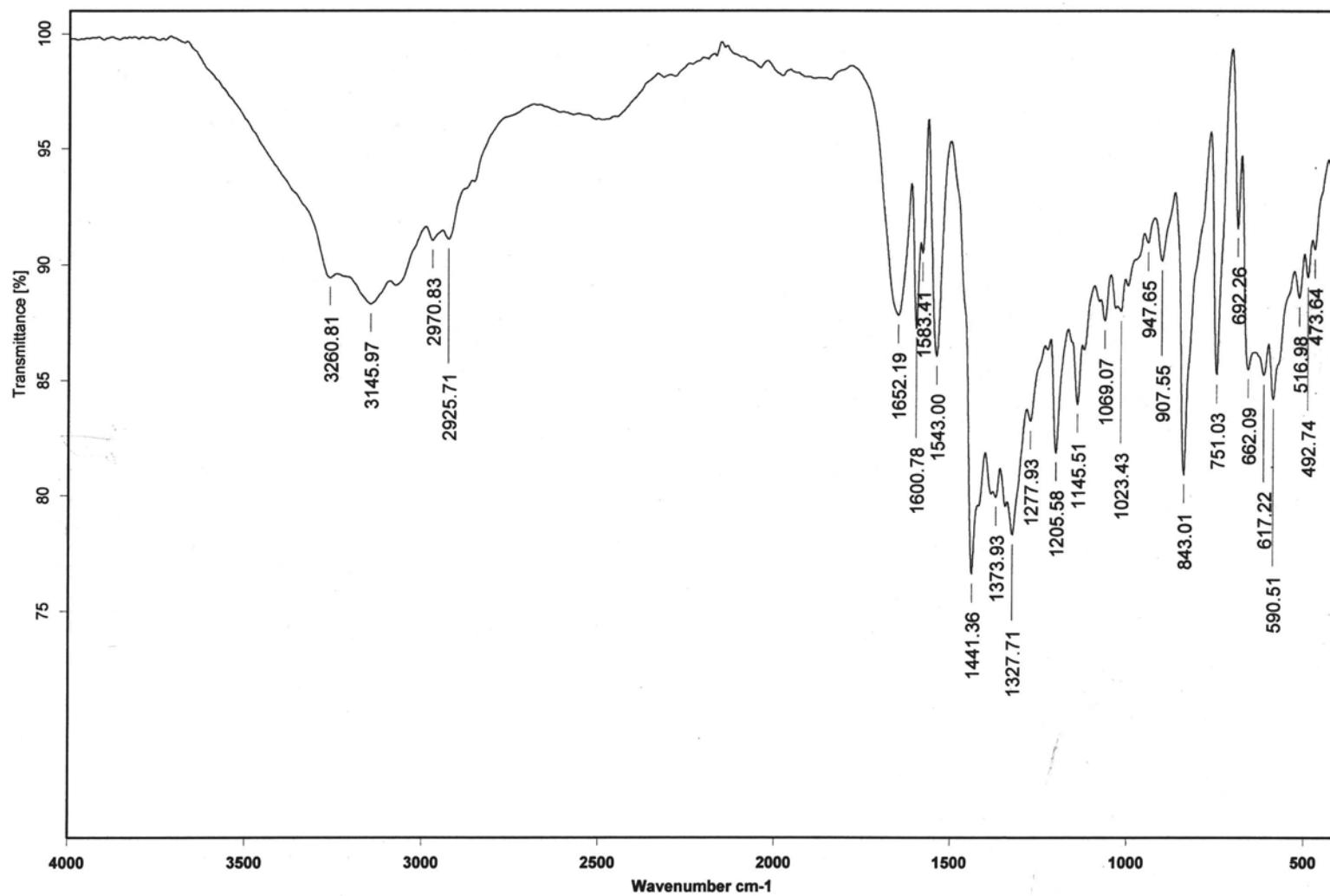
20/01/2014





Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-004_14\656.0

Dr.J.Valdés

Ni(SalaITSC-Met)(Py)

ATR

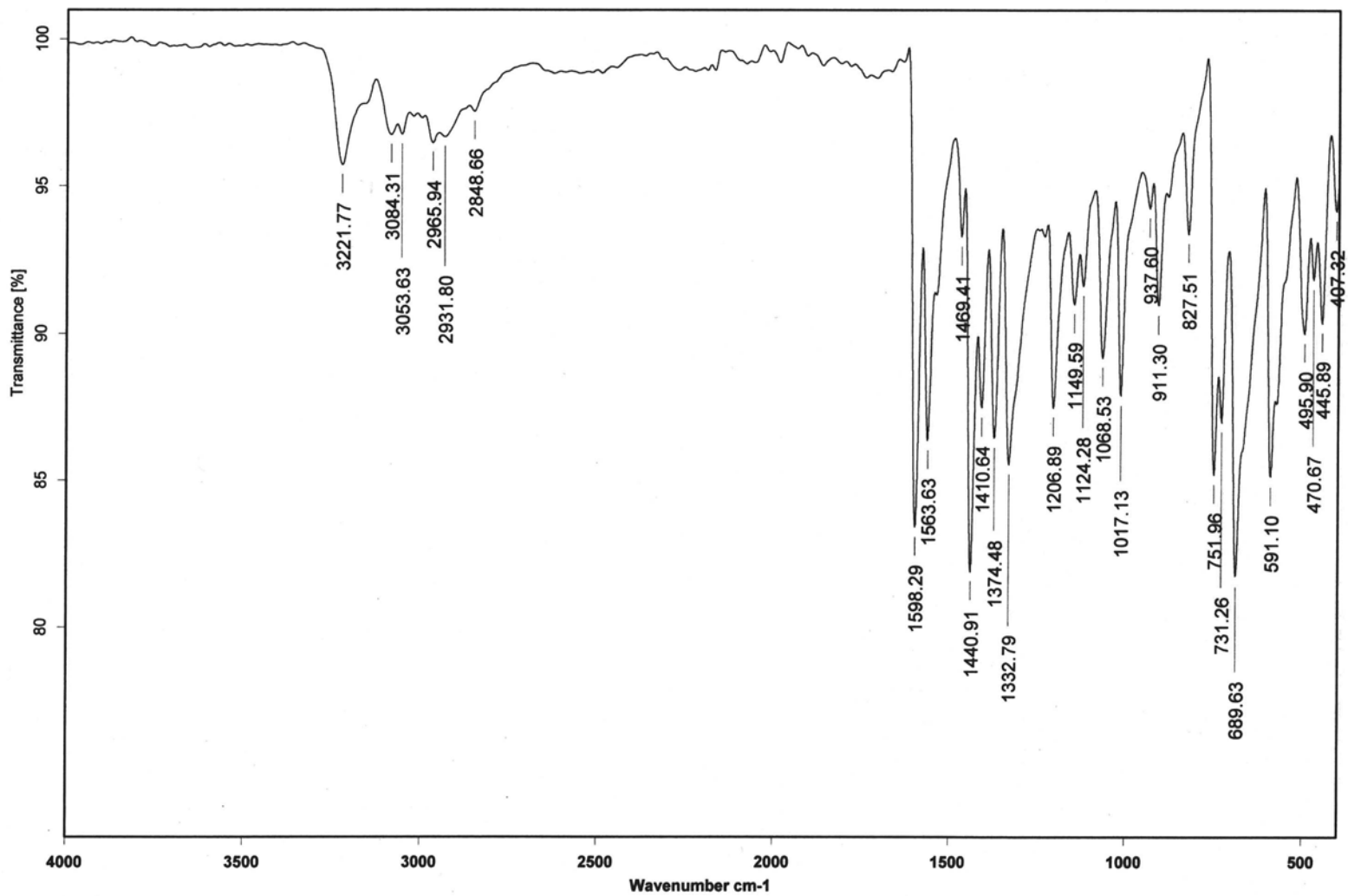
RPM

22/04/2014



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-004_14\655.0

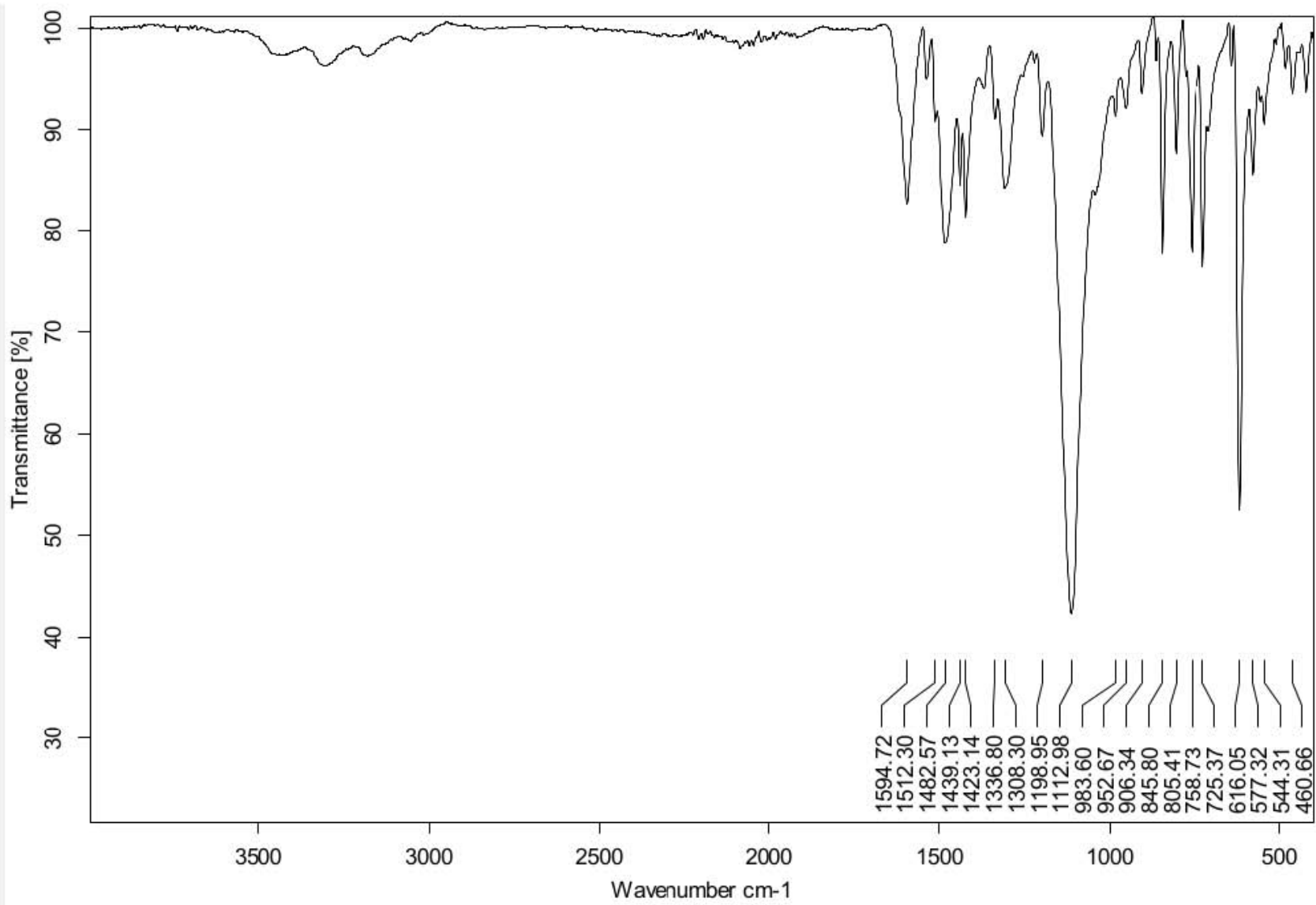
Dr.J.Valdés

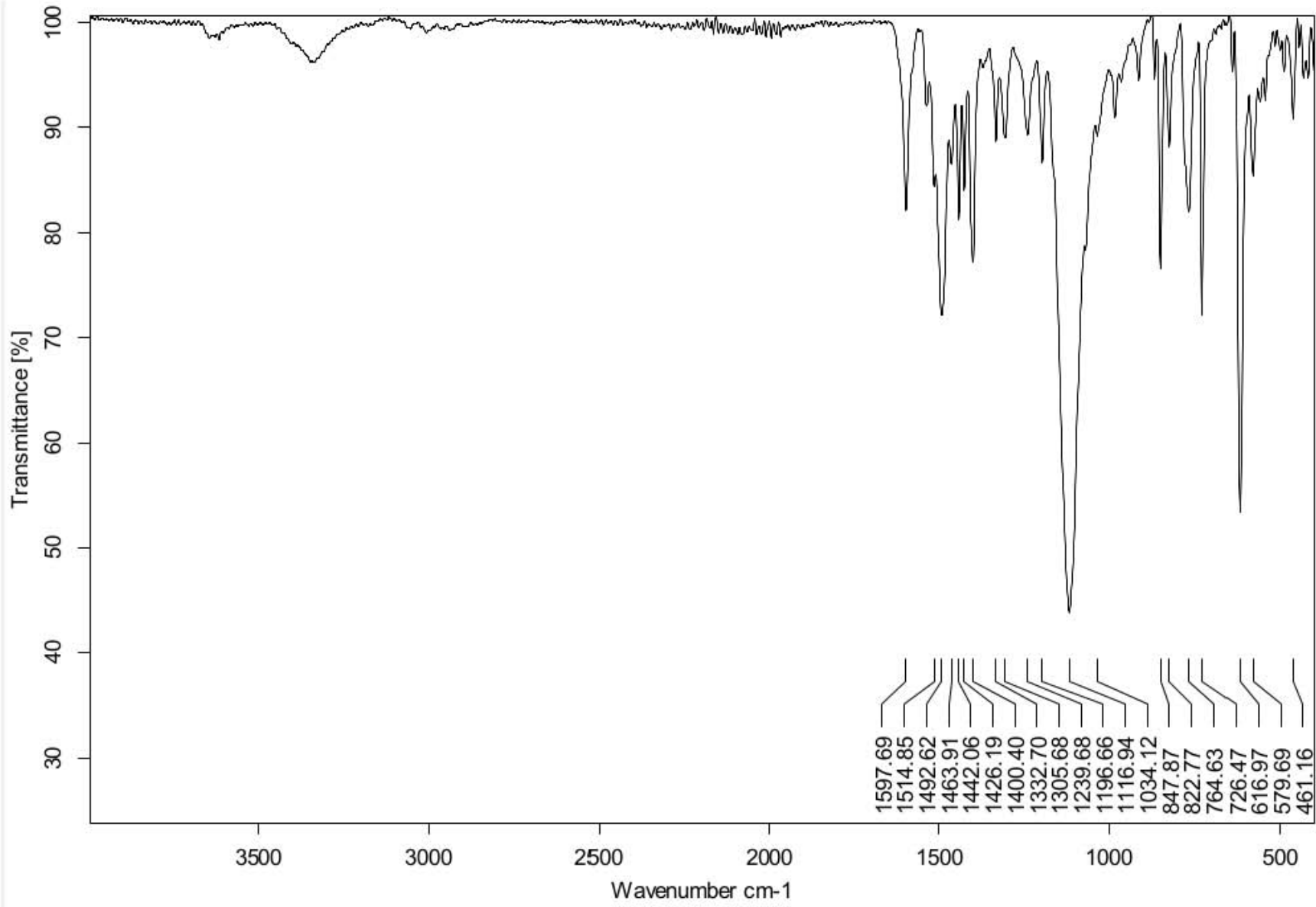
Ni(SalalTSC-Et)(Py)

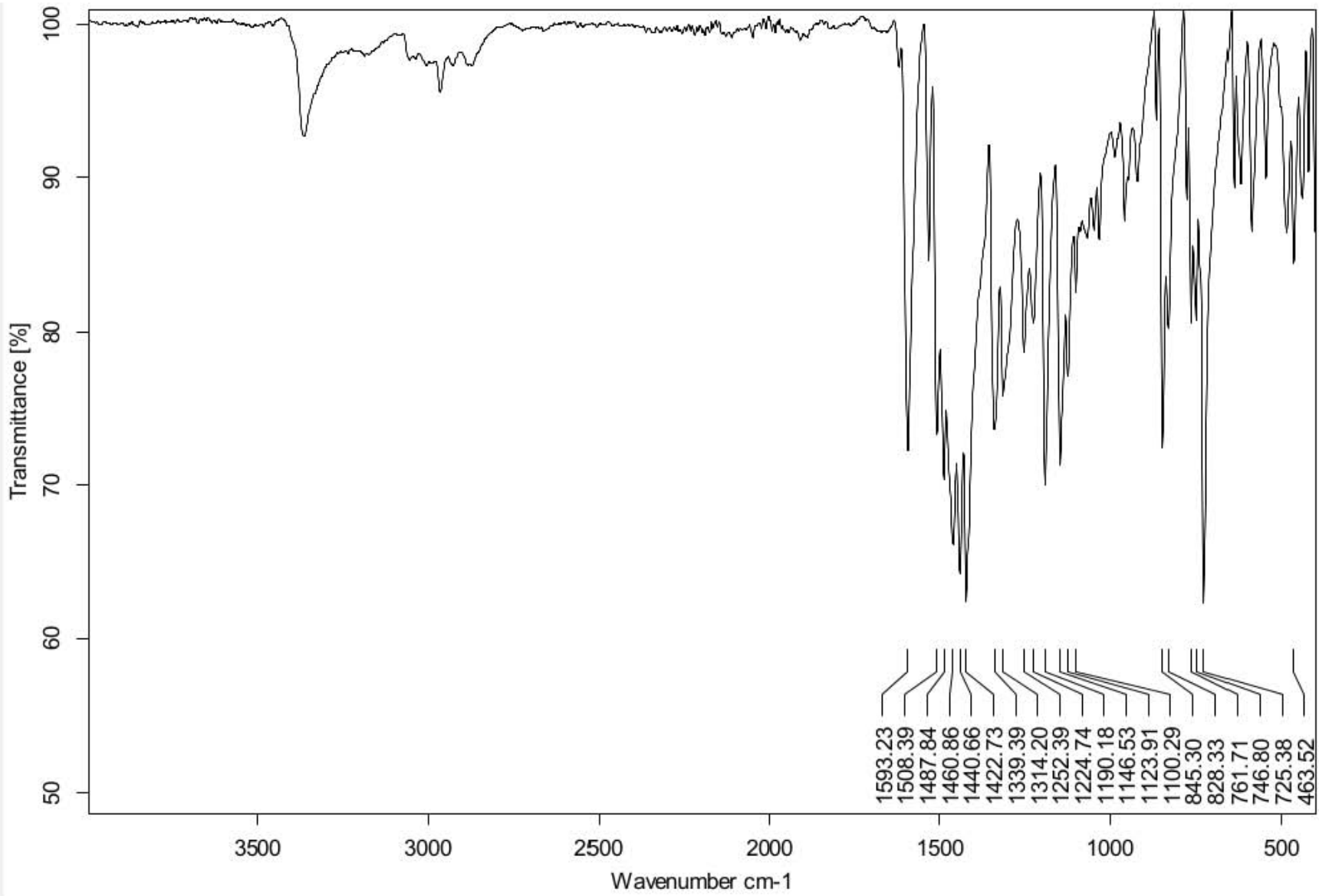
ATR

RPM

22/04/2014



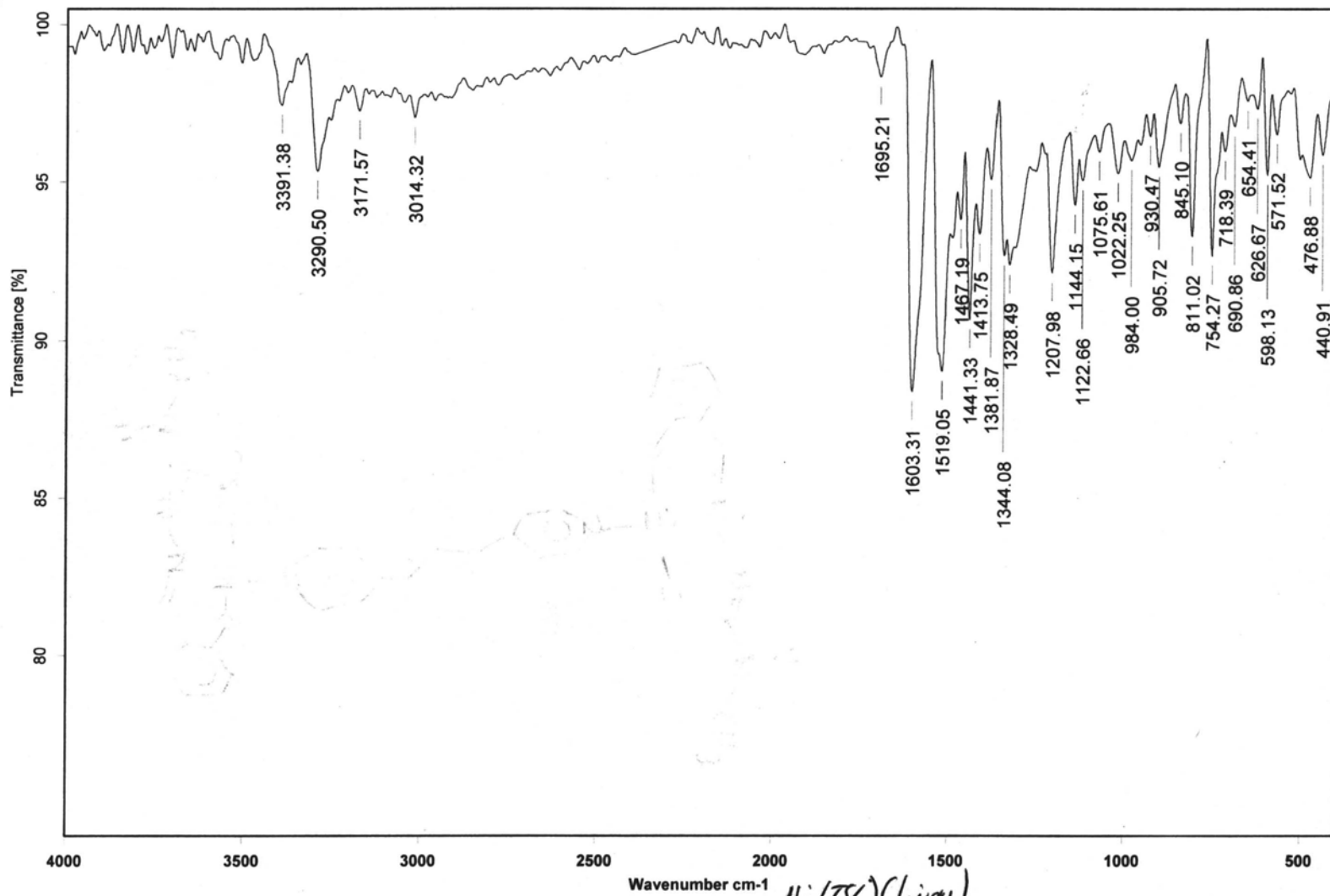






Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-005_15\503.0

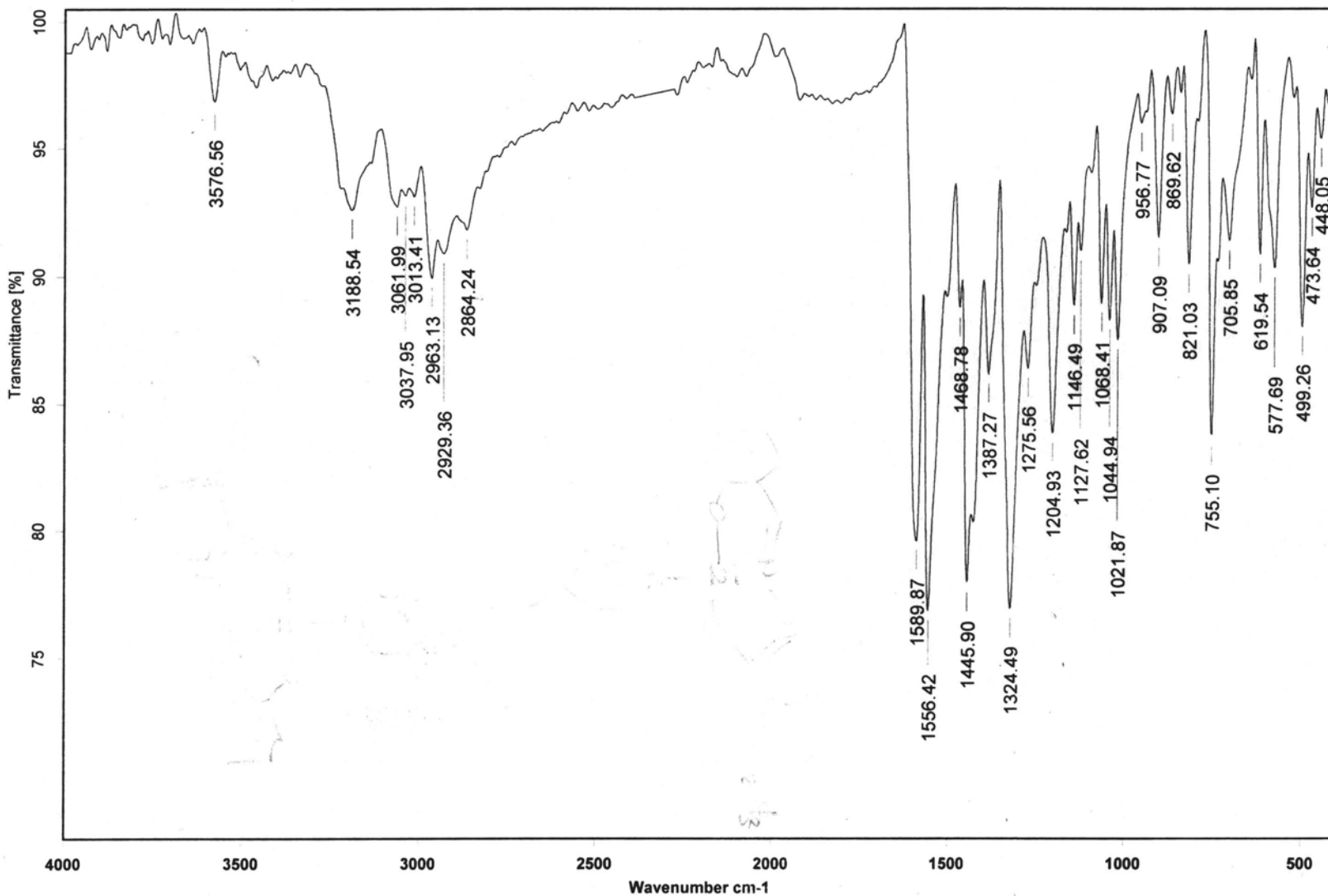
Dr.J.Valdes

~~Ni(TSC-Met)CB(s)~~

ATR

RPM

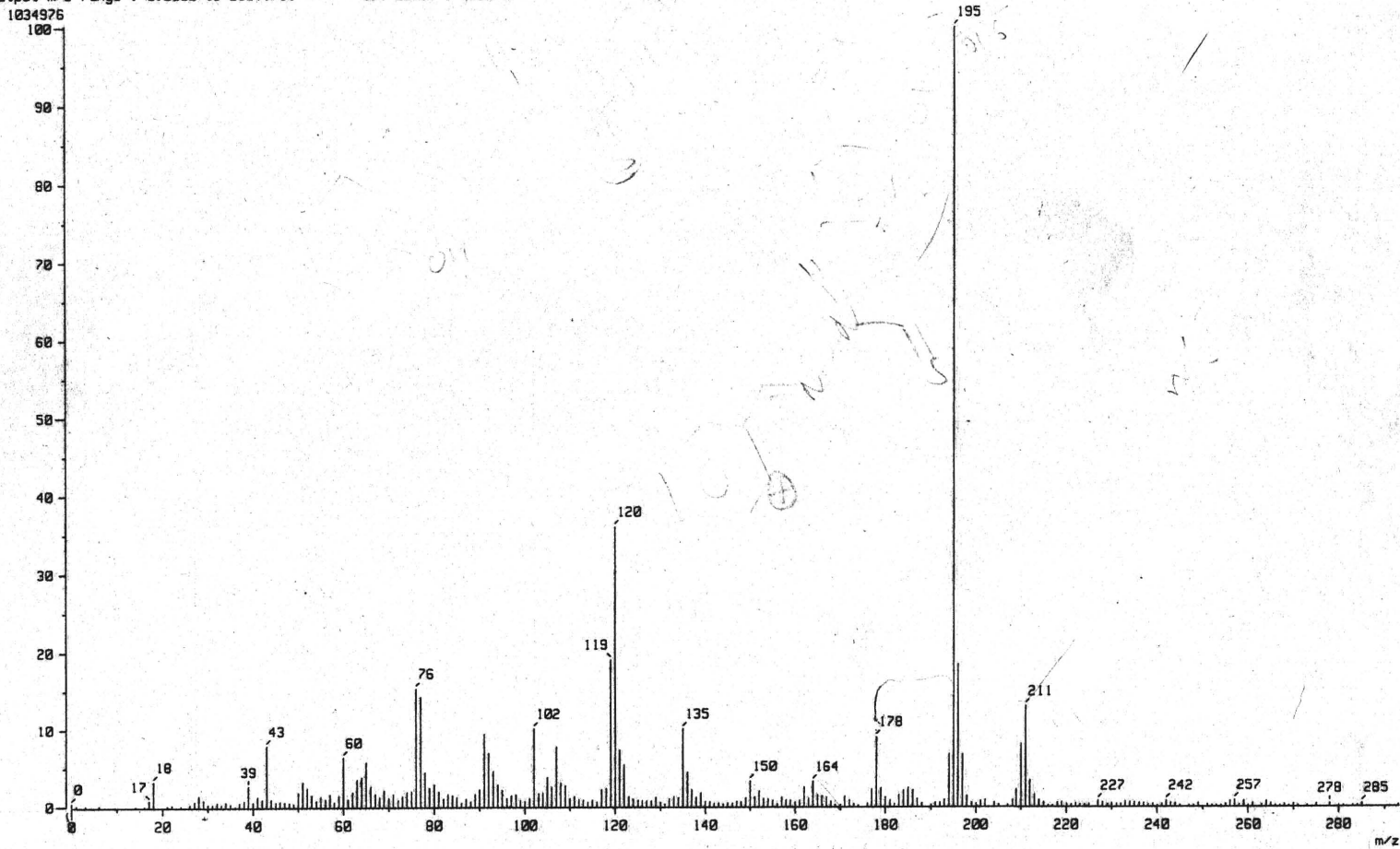
27/02/2015



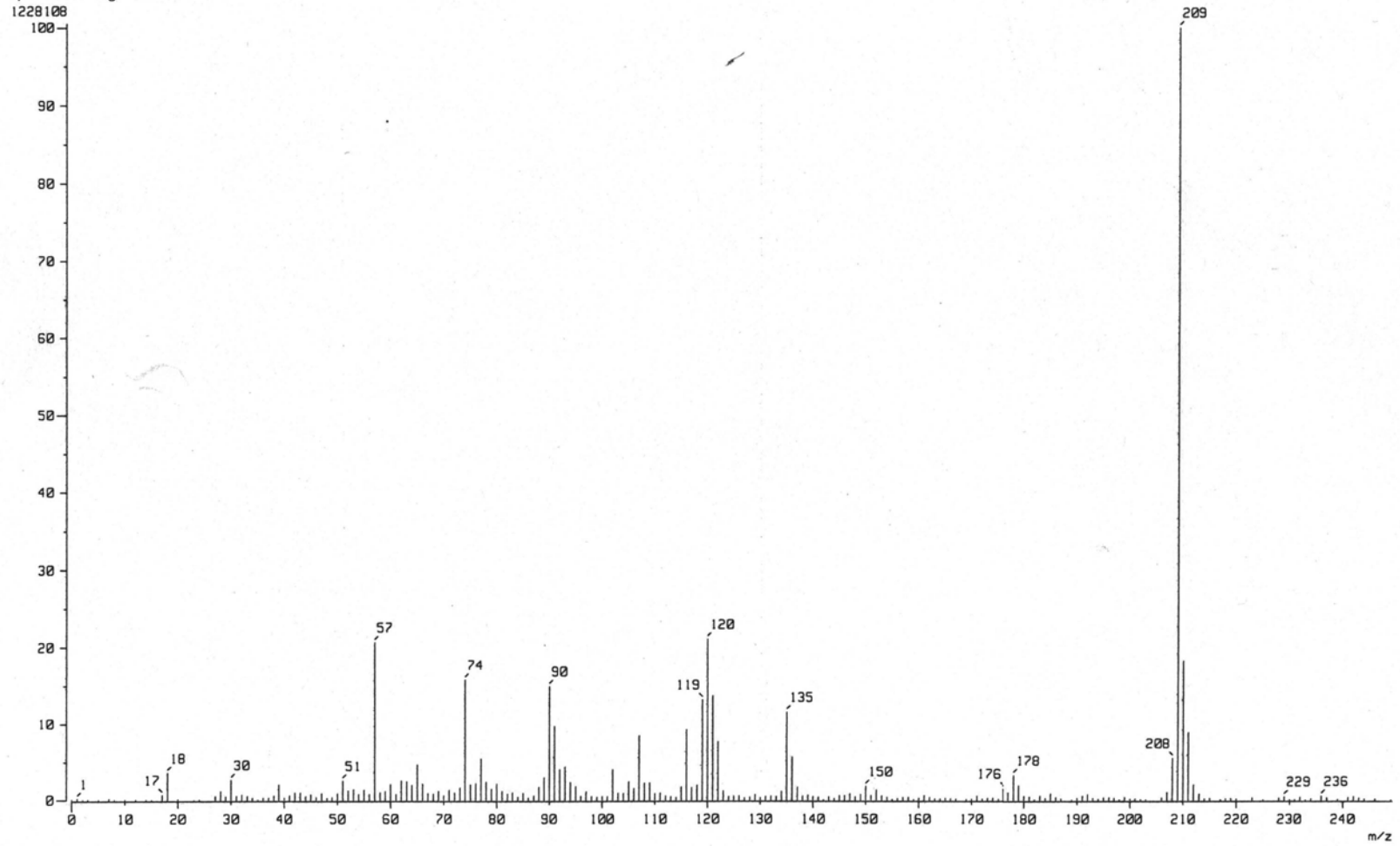
B. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

B1, *salTSC 1.*

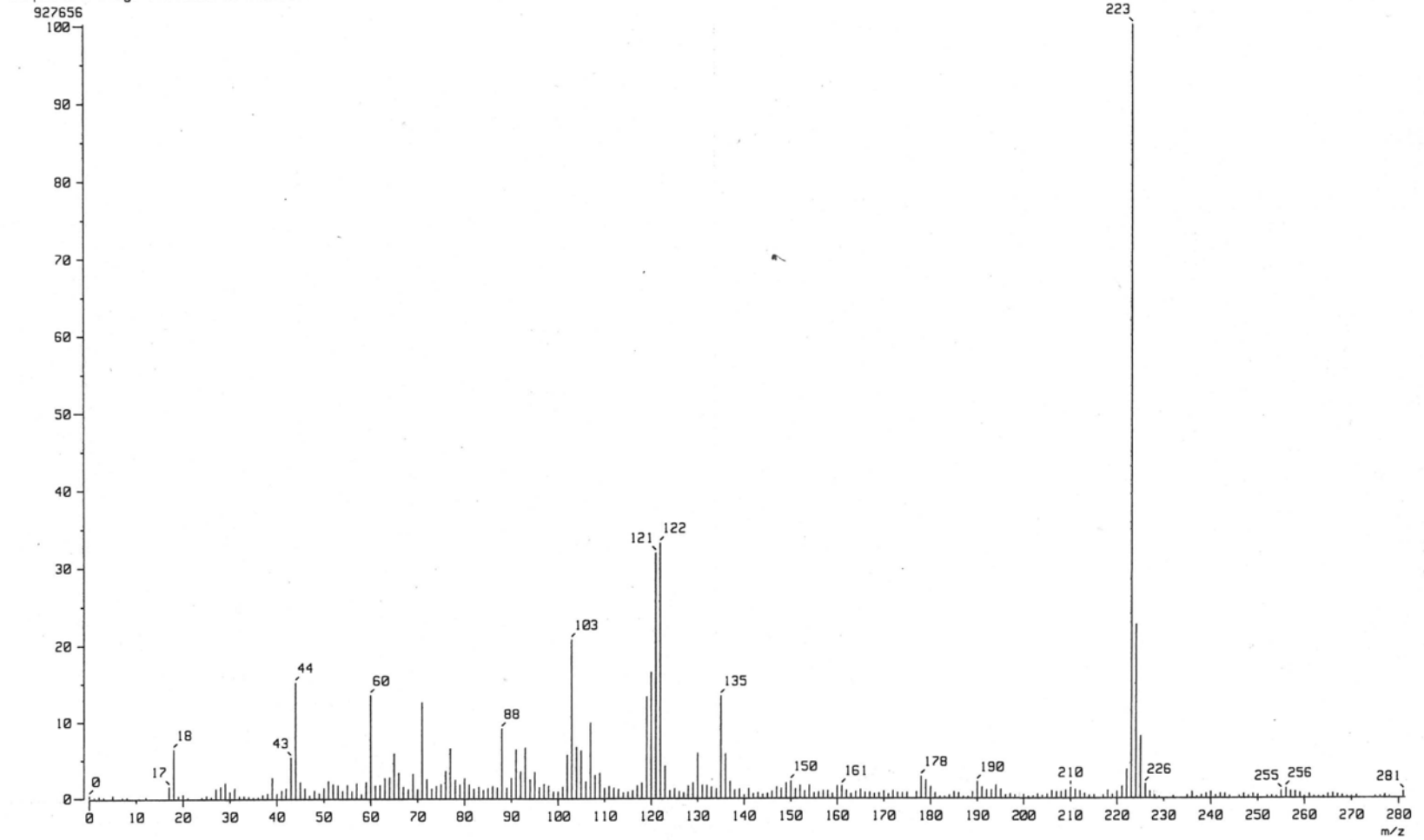
[Mass Spectrum]
Data : Dr-Valdes-Jesus-087 Date : 24-Jan-2014 10:34
Sample: 68 SalalTSC IEG Jeol FX505 HR
Note :
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.44 min Scan# : (8,14)
BP : m/z 195.0000 Int. : 98.42
Output m/z range : 0.0000 to 293.1751 Cut Level : 0.00 %



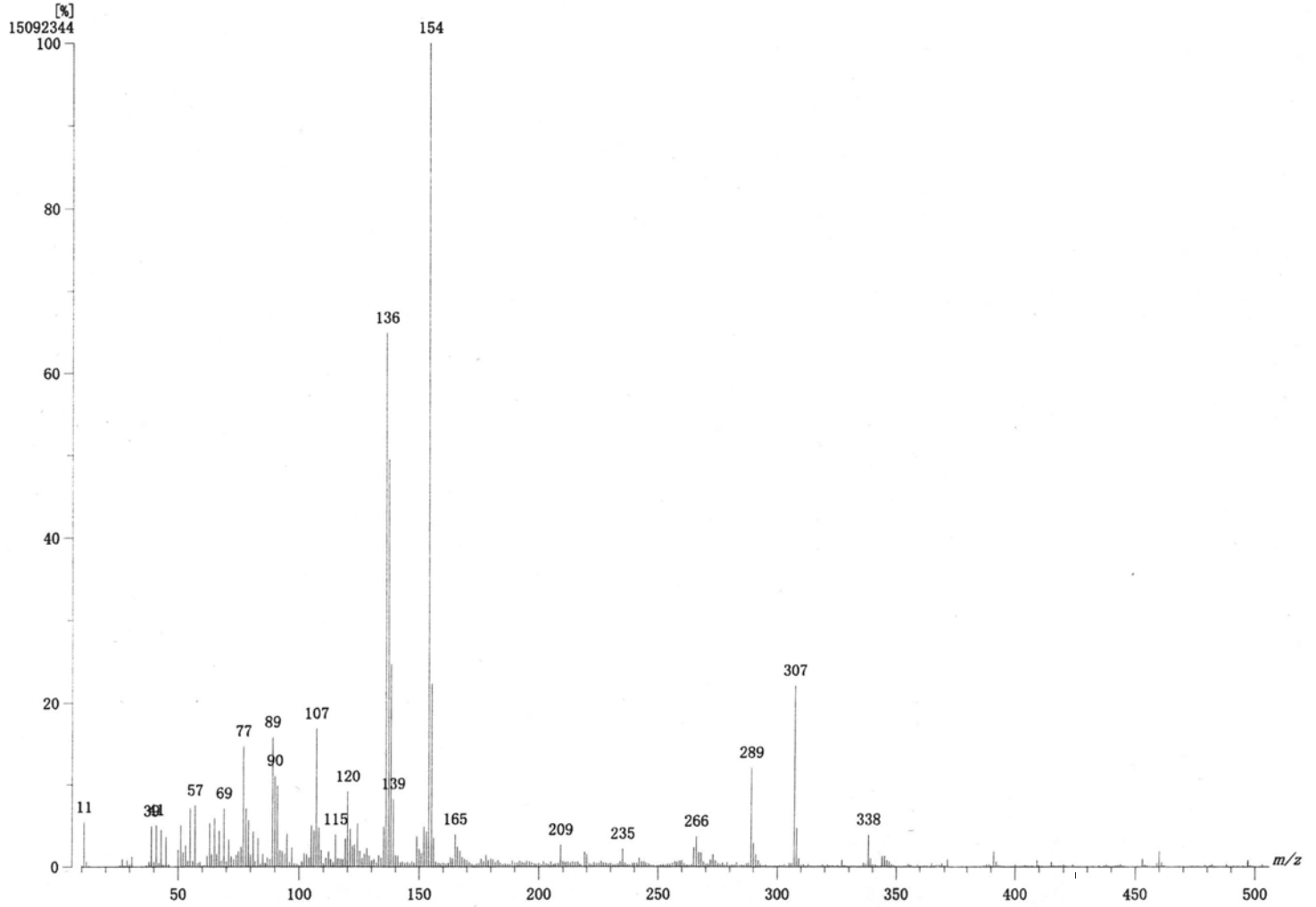
[Mass Spectrum]
Data : Dr-Valdes-Jesus-088 Date : 24-Jan-2014 10:43
Sample: 69 SalalTSC-met IEG Jeol AX505 HR
Note :
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.44 min Scan# : (9,14)
BP : m/z 209.0000 Int. : 116.45
Output m/z range : 0.0000 to 249.2582 Cut Level : 0.00 %



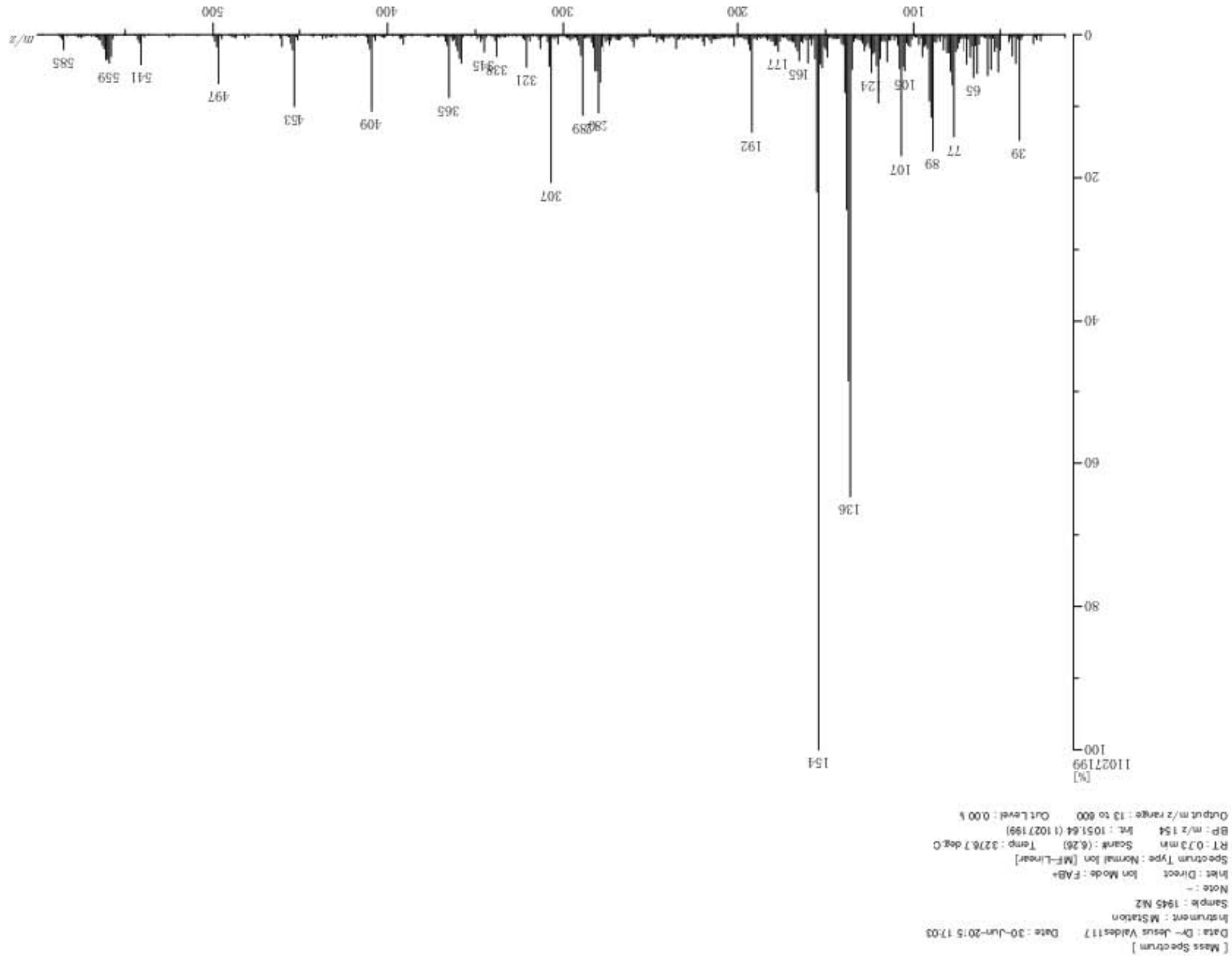
[Mass Spectrum]
Data : Dr-Valdes-Jesus-089 Date : 24-Jan-2014 10:47
Sample: 70 SaltTSC-Et IEG Jeol FX505 HR
Note :
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.31 min Scan# : (6,11)
BP : m/z 223.0000 Int. : 88.21
Output m/z range : 0.0000 to 281.3056 Cut Level : 0.00 %



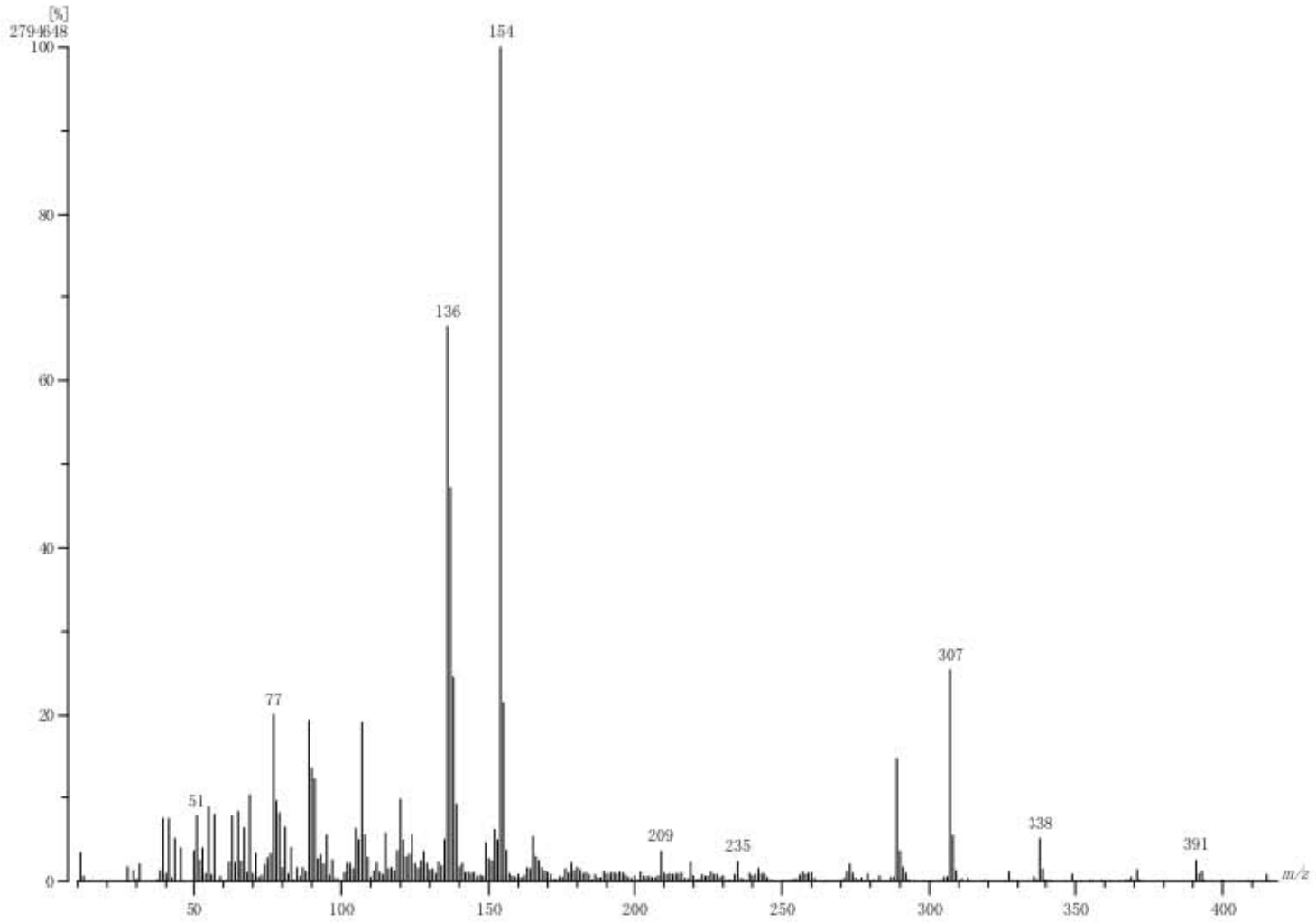
[Mass Spectrum]
Data : Dr Jesus Valdes107 Date : 23-Jun-2015 17:36
Instrument : MStation
Sample : 1944 Ni1
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.73 min Scan# : (6.24) Temp : 3276.7 deg.C
BP : m/z 154 Int. : 1439.32 (15092344)
Output m/z range : 10 to 506 Cut Level : 0.00 %



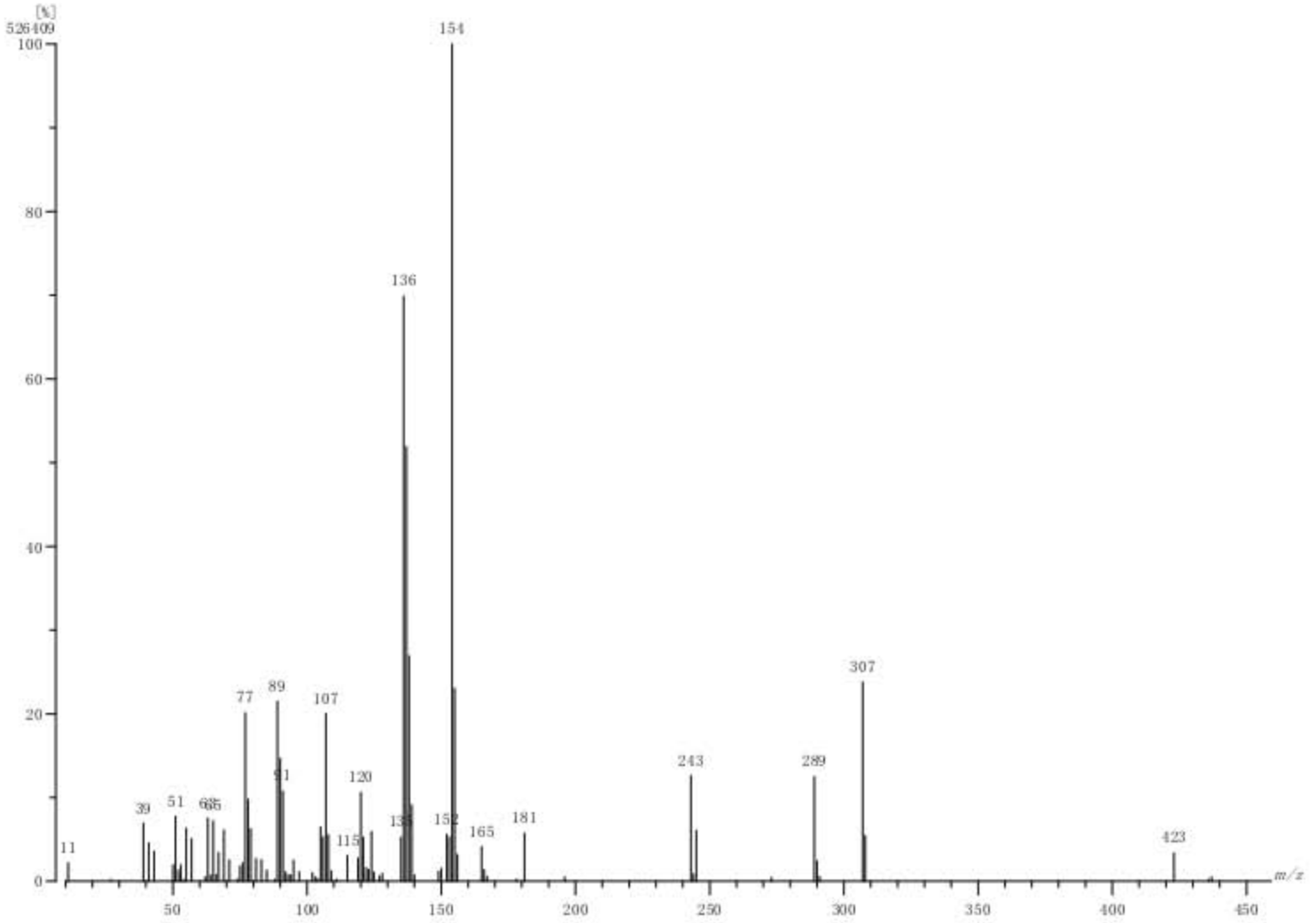
B5, Ni(salTSC – Met)(py) 5.



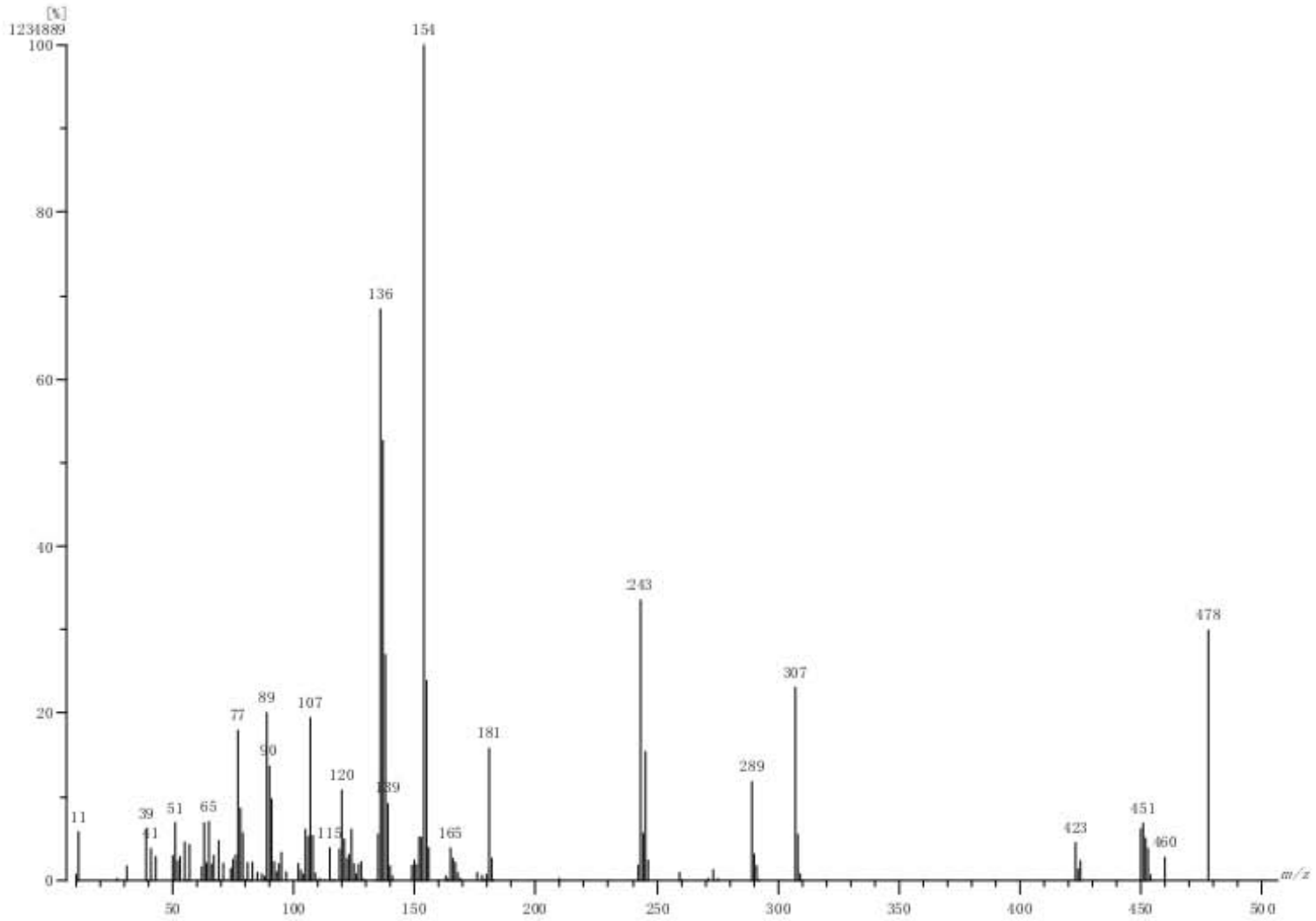
[Mass Spectrum]
Data : Dr-Dorazoo111 Date : 25-Jun-2015 17:18
Instrument : MStation
Sample : 1765 276-LFVS
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 1.16 min Scan# : (9.56) Temp : 3276.7 deg.C
BP : m/z 154 Int. : 266.52 (2794648)
Output m/z range : 10 to 419 Cut Level : 0.00 %



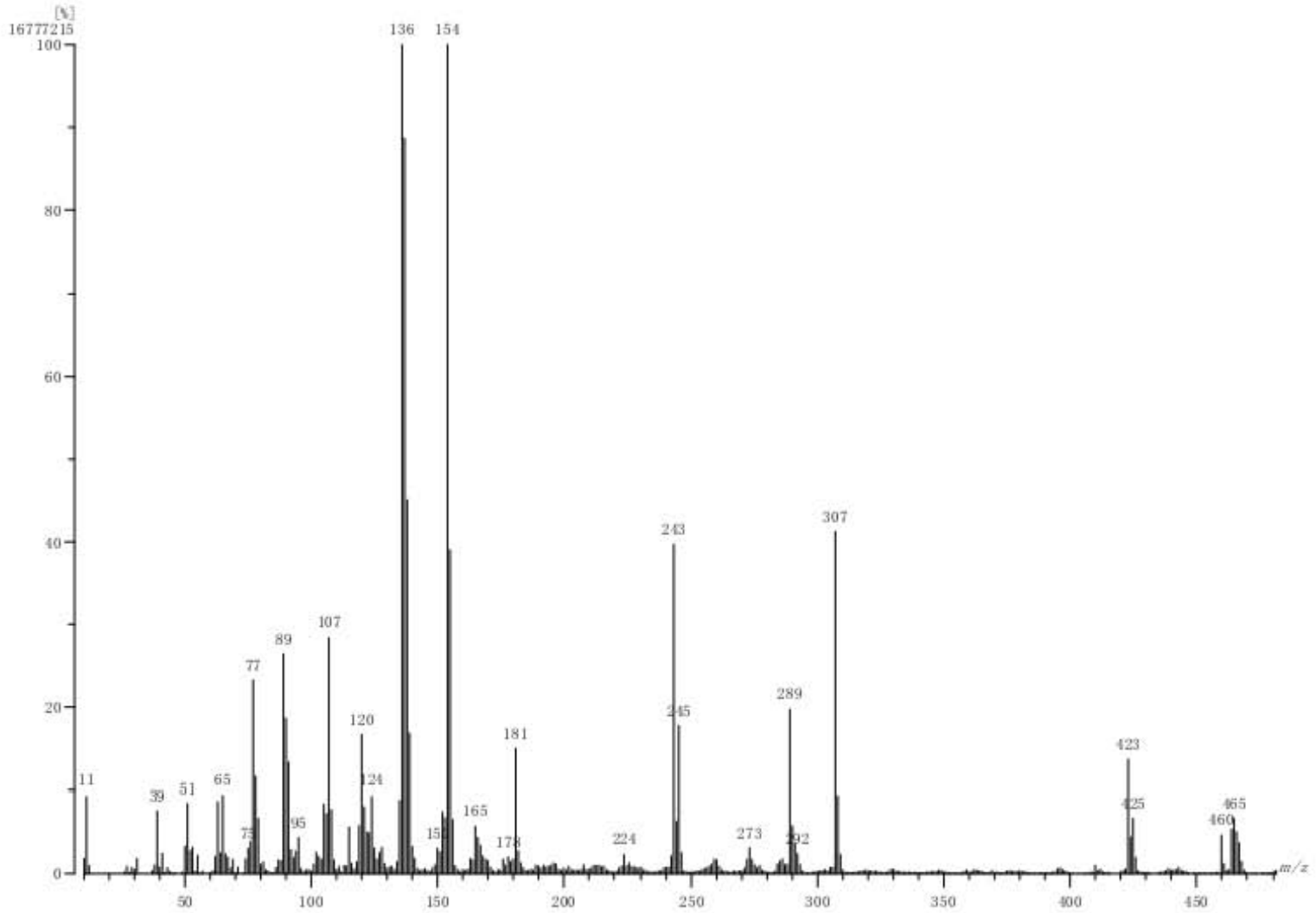
[Mass Spectrum]
Data : Dr Jesus Valdes019 Date : 03-Mar-2015 13:26
Instrument : MStation
Sample : 650 Cu1
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.15 min Scan# : (216) Temp : 3276.7 deg.C
BP : m/z 154 Int. : 5020 (526409)
Output m/z range : 10 to 459 Out Level : 0.00 %



[Mass Spectrum]
Data : Dr Jesus Valdes020 Date : 03-Mar-2015 13:31
Instrument : MStation
Sample : 652 Cu2
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.15 min Scan# : (220) Temp : 3276.7 deg.C
BP : m/z 154 Int. : 117.77 (1234889)
Output m/z range : 10 to 506 Out Level : 0.00 %



[Mass Spectrum]
Data : Dr Jesus Valdes044 Date : 04-Mar-2015 17:24
Instrument : MStation
Sample : 651 Cu3
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.29 min Scan# : (327) Temp : 3276.7 degC
BP : m/z 136 Int. : 160000(16777215)
Output m/z range : 10 to 481 Out Level : 0.00 %



C. ANÁLISIS ELEMENTAL POR COMBUSTIÓN.

C1, *salTSC* 1.

Document: 19-10-2015 (VarioMICRO) from: 19/10/2015 19:03:02

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable

Muestra: 369 TSC1 No. reg. 2275

Analizó: Alejandra Núñez / María de la Paz Orta

Text report

No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
30	369 TSC1	1.9800	21.41	49.04	4.46	16.31

C2, *salTSC* – Met 2.

Document: 19-10-2015 (VarioMICRO) from: 19/10/2015 19:03:02

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable

Muestra: 370 TSC2 No. reg. 2277

Analizó: Alejandra Núñez / María de la Paz Orta

Text report

No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
34	370 TSC2	0.9510	20.15	52.07	5.46	16.04

C3, *salTSC* – Et 3.

Document: 19-10-2015 (VarioMICRO) from: 19/10/2015 19:03:02

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable

Muestra: 371 TSC3 No. reg. 2279

Analizó: Alejandra Núñez / María de la Paz Orta

Text report

No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
39	371 TSC3	3.0300	18.85	53.84	5.64	14.23

C4, Ni(salTSC)(py) 4.

Document: 19-10-2015 (VarioMICRO) from: 19/10/2015 19:03:02

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable

Muestra: 372 Ni1 No. reg. 2281

Analizó: Alejandra Núñez / María de la Paz Orta

Text report

No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
41	372 Ni1	2.1140	17.00	47.53	3.65	9.91

C5, Ni(salTSC – Met)(py) 5.

Document: 19-10-2015 (VarioMICRO) from: 19/10/2015 19:03:02

Análisis Elemental por Combustión *C CIQS UAEM-UNAM*

Muestra: 373 Ni2 No. reg. 2283

Analizó: M. en C. Alejandra Núñez

Text report

No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
43	373 Ni2	2.2480	16.18	48.45	3.98	9.22

C6, Ni(salTSC – Et)(py) 5.

Document: 22-10-2015 (VarioMICRO) from: 22/10/2015 18:30:58

Análisis Elemental por Combustión *C CIQS UAEM-UNAM*

Muestra: 374 Ni3 No.reg. 2298

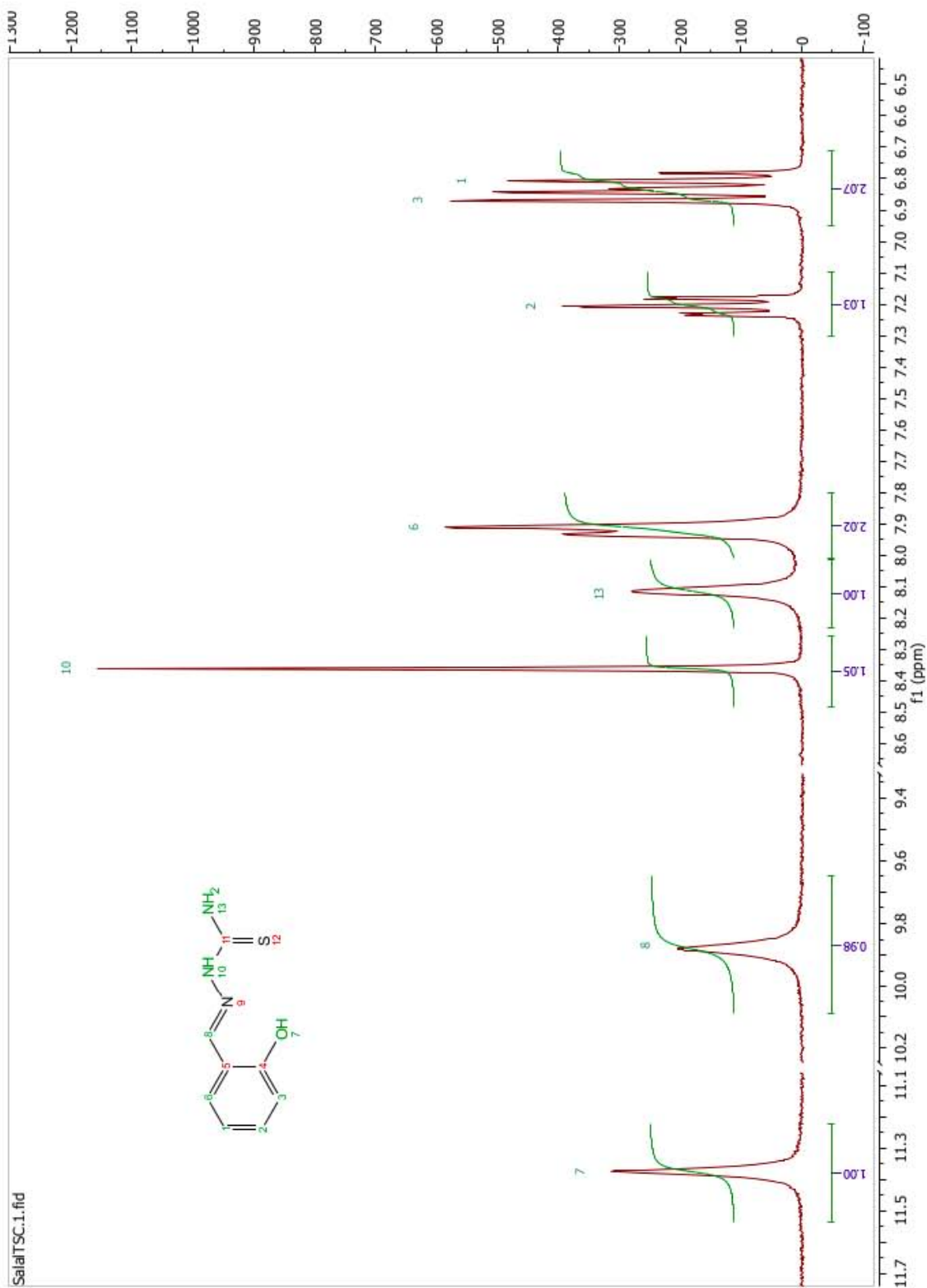
Analizó: Alejandra Núñez / María de la Paz Orta

Text report

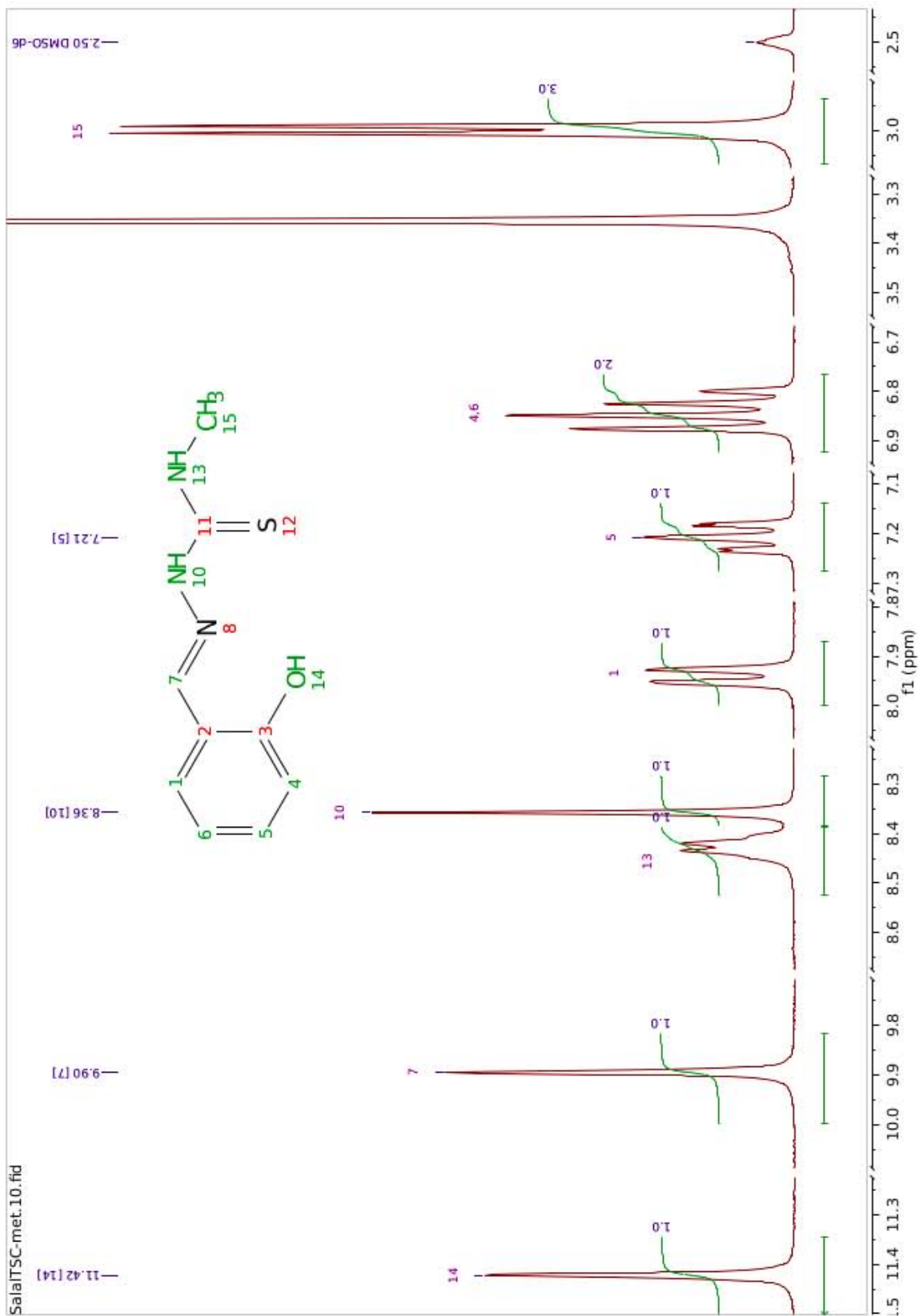
No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
16	374 Ni3	1.3100	14.94	46.81	4.31	9.53

D. RESONANCIA NUCLEAR MAGNÉTICA.

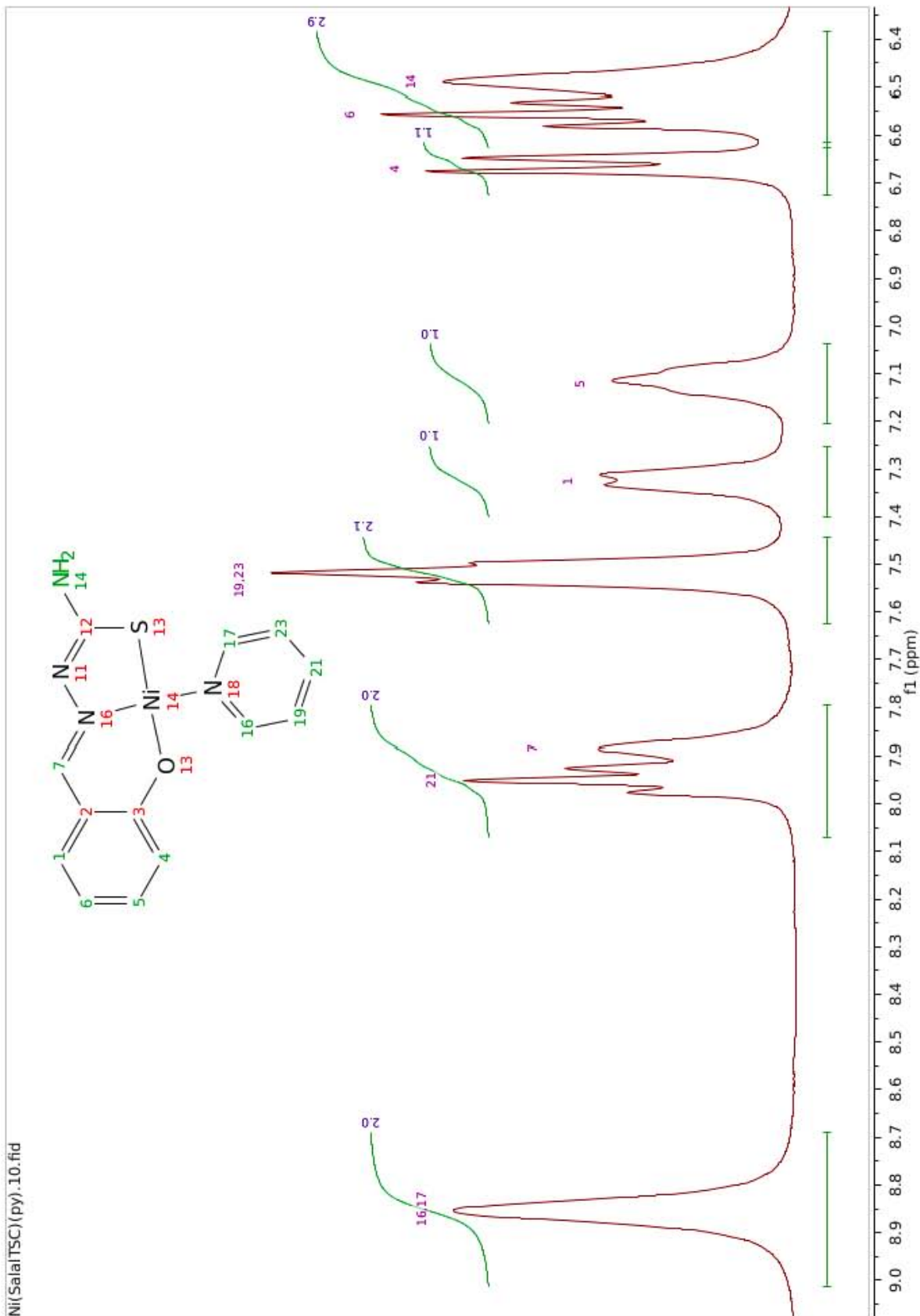
D1, *salTSC* 1.



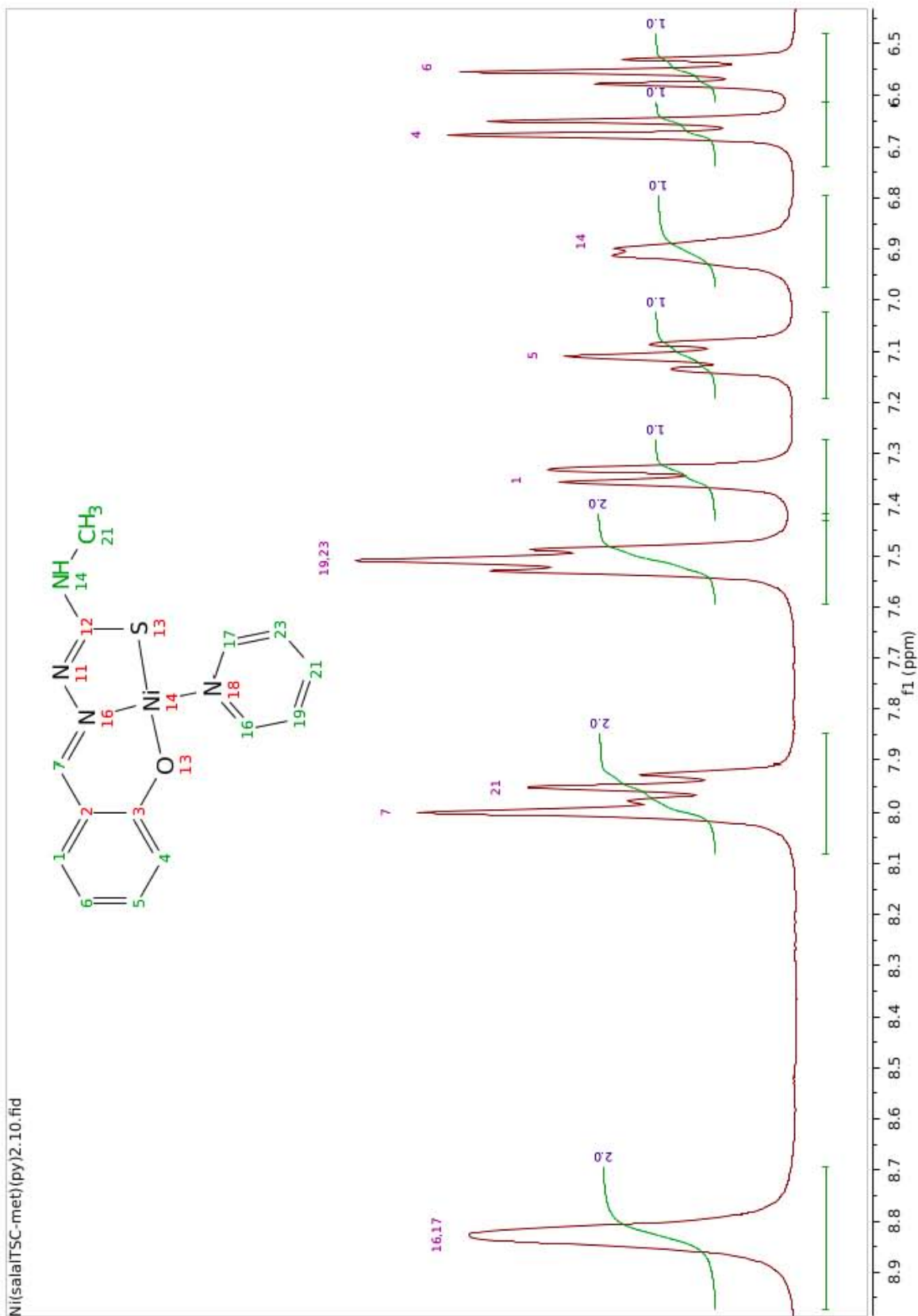
D2, *salTSC* – Met 2.



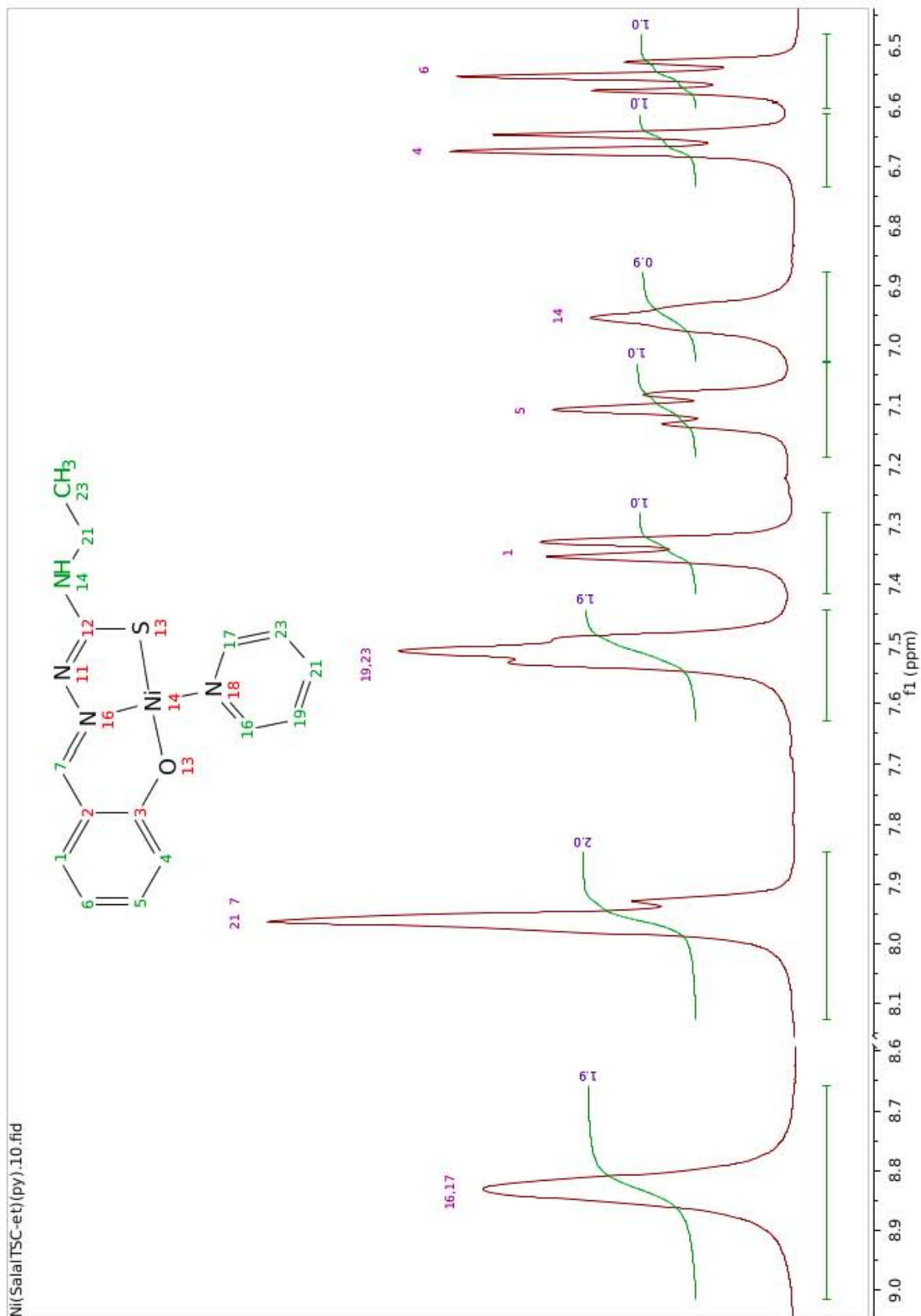
D4, Ni(salTSC)(py) 4.



D5, Ni(salTSC - Met)(py) 5.



C6, Ni(salTSC - Et)(py) 6.



E. DATOS CRISTALOGRAFICOS.

E1, Ni(salTSC – Met)(py) 5.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del complejo Ni(salTSC-Met)(py), 5.	
Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₄ N ₄ Ni O S
Masa Molar (g/mol)	345.06
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Temperatura (K)	298
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	5.1625(8), 9.299(2), 14.950(2)
α , β , γ (°)	98.021(3), 92.351(3), 94.853(4)
Volumen (Å ³)	707.1(2)
Z	2
Tipo de radiación	Mo K α
Forma del cristal	—
Dimensiones del cristal (mm)	0.206 × 0.082 × 0.071
<i>Refinamiento</i>	
No. de reflexiones	2590
No. de parámetros	240
No. de restricciones	193
Ajuste de refinamiento	0.991
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.037
$wR(F^2)$	0.078
Tratamiento de átomos de H	Mezcla de refinamiento independiente y limitado
El desorden fue refinado en dos contribuciones mayoritarias. El parámetro de posición variable (ocupancia) se normalizó a la unidad.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 5.			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Ni1-O1	1.852(2)	N1-N2	1.405(3)
Ni1-N1	1.852(2)	N2-C8	1.307(3)
Ni1-S1	2.1522(8)	C8-N3	1.346(3)
Ni1-N4	1.93(2)	C8-S1	1.737(3)
O1-C2	1.314(3)		
C7-N1	1.301(3)		
Enlace	Angulo (°)	Enlace	Angulo (°)
O1-Ni1-N1	95.95(8)	S1-Ni1-N4	91.24(7)
N1-Ni1-S1	87.01(6)	N4-Ni1-O1	85.92(8)

E2, [Cu(salTSC)(fen)][ClO₄] · H₂O, CH₃CH₂OH 7a.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del complejo [Cu(salTSC)(fen)][ClO ₄]·H ₂ O, CH ₃ CH ₂ OH, 7a .	
Fórmula Química	C ₂₀ H ₁₆ CuN ₅ OS·ClO ₄ ·C ₂ H ₆ O·H ₂ O
Masa Molar (g/mol)	601.51
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Temperatura (K)	298
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	9.7166 (6), 11.5115 (7), 12.1758 (8)
α , β , γ (°)	110.636 (1), 96.349 (1), 94.318 (1)
Volumen (Å ³)	1257.1(2)
<i>Z</i>	2
Tipo de radiación	Mo <i>K</i> α
Forma del cristal	Prisma maclado
Dimensiones del cristal (mm)	0.26 × 0.17 × 0.06
<i>Refinamiento</i>	
No. de reflexiones	5769
No. de parámetros	373
No. de restricciones	45
Ajuste de refinamiento	1.03
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.061
$wR(F^2)$	0.180
Tratamiento de átomos de H	Mezcla de refinamiento independiente y limitado
El desorden fue refinado en dos contribuciones mayoritarias. El parámetro de posición variable (ocupancia) se normalizó a la unidad.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 7a .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Cu1—N1	1.962 (3)	N1—N2	1.378 (5)
Cu1—O1	1.964 (3)	N2—C8	1.340 (6)
Cu1—N18	1.991 (3)	N2—H2	0.82 (3)
Cu1—N9	2.212 (3)	N3—H3A	0.81 (3)
Cu1—S1	2.2748 (13)	N3—H3B	0.81 (3)
S1—C8	1.695 (5)		
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
N1—Cu1—O1	89.3 (1)	N18—Cu1—N9	79.1 (1)
N1—Cu1—N18	177.3 (1)	N1—Cu1—S1	86.0 (1)
O1—Cu1—N18	91.3 (1)	O1—Cu1—S1	154.0 (1)
N1—Cu1—N9	98.2 (1)	N18—Cu1—S1	94.6 (1)
O1—Cu1—N9	99.6 (1)	N9—Cu1—S1	106.4 (1)

E3, Ni₂(salTSC)₂(bipy) 10.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del complejo dinuclear Ni ₂ (salTSC) ₂ (bipy), 10 .	
Fórmula Química	C ₃₀ H ₃₀ N ₈ NiO ₂ S ₂
Masa Molar (g/mol)	657.45
Sistema cristalino, grupo espacial	Trigonal
Grupo espacial	R-3
Temperatura (K)	298
a=b, c (Å)	29.5161 (3), 8.4871 (1)
α, β, γ (°)	90, 90, 120
Volumen (Å ³)	6403.4 (2)
Z	9
Tipo de radiación	Mo Kα
Forma del cristal	Prisma
Dimensiones del cristal (mm)	0.41 × 0.29 × 0.15
Refinamiento	
No. de reflexiones	2602
No. de parámetros	187
No. de restricciones	2
Ajuste de refinamiento	1.06
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.031
wR(F ²)	0.086
Tratamiento de átomos de H	Mezcla de refinamiento independiente y limitado

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 10 .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Ni1—O1	1.844 (2)	N2—C8	1.294 (3)
Ni1—N1	1.851 (2)	N3—C8	1.346 (3)
Ni1—N4	1.906 (2)	N3—H3A	0.90 (1)
Ni1—S1	2.1449 (7)	N3—H3B	0.90 (1)
S1—C8	1.747 (2)		
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O1—Ni1—N1	95.94 (8)	C8—S1—Ni1	95.38 (8)
O1—Ni1—N4	86.04 (8)	C2—O1—Ni1	127.4 (2)
N1—Ni1—N4	177.73 (9)	C7—N1—N2	113.5 (2)
O1—Ni1—S1	175.77 (6)	C7—N1—Ni1	125.0 (2)
N1—Ni1—S1	87.85 (6)	N2—N1—Ni1	121.5 (1)
N4—Ni1—S1	90.20 (7)		

E4, Ni₂(salTSC – Et)₂(BIS) · MeOH 11.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del complejo dinuclear Ni ₂ (salTSC-Et) ₂ (BIS)·MeOH, 11 .	
Fórmula Química	C ₃₂ H ₃₄ N ₈ Ni ₂ O ₂ S ₂ ·CH ₄ O
Masa Molar (g/mol)	776.25
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Temperatura (K)	298
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.937 (5), 12.368 (5), 14.766 (7)
α , β , γ (°)	73.512 (9), 89.28 (1), 66.399 (9)
Volumen (Å ³)	1743(1)
Z	2
Tipo de radiación	Mo K α
Forma del cristal	Prisma
Dimensiones del cristal (mm)	0.56 × 0.29 × 0.13
<i>Refinamiento</i>	
No. de reflexiones	6306
No. de parámetros	370
No. de restricciones	45
Ajuste de refinamiento	1.01
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.032
$wR(F^2)$	0.087
Tratamiento de átomos de H	Mezcla de refinamiento independiente y limitado
El desorden fue refinado en dos contribuciones mayoritarias. El parámetro de posición variable (ocupancia) se normalizó a la unidad.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 11 .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Ni1—O1	1.845 (2)	Ni2—S2	2.139 (1)
Ni1—N1	1.855 (2)	N1—N2	1.401 (2)
Ni1—N8	1.915 (2)	N2—C8	1.310 (3)
Ni1—S1	2.126 (1)	N3—H3A	0.88 (1)
Ni2—O2	1.854 (2)	N4—N5	1.393 (2)
Ni2—N4	1.855 (2)	N5—C18	1.302 (3)
Ni2—N7	1.913 (2)	N6—H6A	0.89 (1)
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O1—Ni1—N1	96.39 (8)	O2—Ni2—S2	174.80 (6)
O1—Ni1—N8	87.08 (7)	N4—Ni2—S2	87.20 (6)
N1—Ni1—N8	175.80 (8)	N7—Ni2—S2	91.79 (6)
O1—Ni1—S1	176.10 (5)	C8—S1—Ni1	96.60 (8)
N1—Ni1—S1	87.45 (6)	C2—O1—Ni1	126.7 (2)
N8—Ni1—S1	89.10 (6)	C7—N1—N2	113.64 (1)
O2—Ni2—N4	95.31 (8)	C7—N1—Ni1	124.4 (2)
O2—Ni2—N7	86.19 (8)	N2—N1—Ni1	122.0 (2)
N4—Ni2—N7	173.90 (8)		

E5, $Cu(fen)(OH_2)(DC1) \cdot H_2O$ 12.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del complejo $Cu(DC1)(fen)(OH_2)H_2O$, 12 .	
Fórmula Química	$C_{14}H_{10}CuN_2O_5 \cdot H_2O$
Masa Molar (g/mol)	367.80
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	8.473 (1), 9.717 (2), 17.458 (3)
α, β, γ (°)	90.0, 103.810 (3), 90.0
Volúmen (Å ³)	1395.7 (4)
Z	4
Tipo de radiación	Mo $K\alpha$
Forma del cristal	Prisma
Dimensiones del cristal (mm)	0.36 × 0.31 × 0.14
<i>Refinamiento</i>	
No. de reflexiones	2555
No. de parámetros	220
No. de restricciones	4
Ajuste de refinamiento	1.07
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.030
$wR(F^2)$	0.072
Tratamiento de átomos de H	Mezcla de refinamiento independiente y limitado

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 12 .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Cu1—O3	1.941 (1)	Cu1—N10	2.018 (2)
Cu1—O1	1.946 (1)	Cu1—O5	2.221 (2)
Cu1—N1	2.005 (2)	C11—C12	1.553 (3)
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O3—Cu1—O1	84.99 (6)	N1—Cu1—N10	82.47 (7)
O3—Cu1—N1	166.76 (6)	O3—Cu1—O5	94.84 (7)
O1—Cu1—N1	94.82 (7)	O1—Cu1—O5	96.49 (7)
O3—Cu1—N10	94.92 (6)	N1—Cu1—O5	98.33 (7)
O1—Cu1—N10	167.81 (7)	N10—Cu1—O5	95.67 (7)

E6, $\{[Cu_2(fen)(salTSC)(DC6)][DC6] \cdot 5H_2O\}_n$ 13.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del polímero de coordinación $\{[Cu_2(fen)(salTSC)(DC6) \cdot 5H_2O][DC6]\}_n$, 13.	
Fórmula Química	$C_{26}H_{20}Cu_2N_5O_5S \cdot 0.5(C_6H_4O_4) \cdot 5(H_2O)$
Masa Molar (g/mol)	801.73
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Temperatura (K)	298
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.517 (3), 11.376 (4), 14.506 (5)
α , β , γ (°)	74.624 (8), 88.586 (7), 88.826 (8)
Volumen (Å ³)	1672.9 (9)
<i>Z</i>	2
Tipo de radiación	Mo <i>K</i> α
Forma del cristal	Prisma
Dimensiones del cristal (mm)	0.27 × 0.24 × 0.07
<i>Refinamiento</i>	
No. de reflexiones	6183
No. de parámetros	484
No. de restricciones	15
Ajuste de refinamiento	1.00
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.041
$wR(F^2)$	0.103
Tratamiento de átomos de H	Mezcla de refinamiento independiente y limitado

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 13.			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Cu1—O1	1.921 (2)	N3—H3A	0.90 (1)
Cu1—N1	1.967 (2)	N3—H3B	0.90 (1)
Cu1—O2	1.992 (2)	O1—Cu2	2.384 (2)
Cu1—S1	2.272 (1)	Cu2—O3	1.940 (2)
Cu1—O4	2.422 (2)	Cu2—O4	1.959 (2)
S1—C8	1.710 (3)	Cu2—N10	2.011 (2)
N2—C8	1.348 (4)	Cu2—N20	2.012 (2)
N2—H2	0.89 (1)		
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O1—Cu1—N1	92.59 (9)	O3—Cu2—O4	92.20 (8)
O1—Cu1—O2	90.98 (8)	O3—Cu2—N10	171.75 (8)
N1—Cu1—O2	174.79 (8)	O4—Cu2—N10	93.61 (9)
O1—Cu1—S1	174.32 (6)	O3—Cu2—N20	92.14 (8)
N1—Cu1—S1	86.30 (7)	O4—Cu2—N20	175.22 (8)
O2—Cu1—S1	89.77 (6)	N10—Cu2—N20	81.87 (9)
O1—Cu1—O4	83.90 (7)	O3—Cu2—O1	89.49 (8)
N1—Cu1—O4	97.35 (8)	O4—Cu2—O1	84.16 (7)
O2—Cu1—O4	86.79 (7)	N10—Cu2—O1	96.92 (8)
S1—Cu1—O4	101.76 (5)	N20—Cu2—O1	97.89 (8)
C8—S1—Cu1	96.0 (1)		

E7, [Cu(salTSC – Et)(fen)]₃[DC7][SO₄] · 8H₂O **14**.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del complejo [Cu(salTSC-Et)(fen)] ₃ [DC7][SO ₄].8H ₂ O, 14 .	
Fórmula Química	C ₁₄₈ H ₁₆₂ N ₃₀ Cu ₆ O ₃₉ S ₈
Masa Molar (g/mol)	3622.79
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Temperatura (K)	150(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15.4878(7), 16.4370(7), 16.6952(7)
α , β , γ (°)	92.090(2), 104.210(2), 105.984(2)
Volumen (Å ³)	3936.0(3)
Z	1
Tipo de radiación	Mo K α
Forma del cristal	—
Dimensiones del cristal (mm)	0.291x0.217x0.206
<i>Refinamiento</i>	
No. de reflexiones	14354
No. de parámetros	1145
No. de restricciones	110
GoF	0.954
R Final [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)]	0.045
wR2	0.095
Tratamiento de átomos de H	Mezcla de refinamiento independiente y limitado
El desorden fue refinado en dos contribuciones mayoritarias. El parámetro de posición variable (ocupancia) se normalizó a la unidad.	

[Cu(salTSC-Et)(fen)] ₃ [DC7][SO ₄].8H ₂ O 14					
Geometría alrededor de Cu1		Geometría alrededor de Cu2		Geometría alrededor de Cu3	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Cu1—O1	1.937(2)	Cu2—O2	1.961(2)	Cu3—O3	1.934(2)
Cu1—N1	1.96(3)	Cu2—N4	1.946(3)	Cu3—N7	1.959(2)
Cu1—S1	2.2803(7)	Cu2—S2	2.3272(7)	Cu3—S3	2.2778(8)
Cu1—N11	2.009(3)	Cu2—N31	2.008(3)	Cu3—N60	2.004(3)
Cu1—N21	2.276(3)	Cu2—N40	2.285(3)	Cu3—N51	2.222(3)
O1—C2	1.328(3)	O2—C22	1.332(4)	O3—C42	1.315(3)
C7—N1	1.288(3)	C27—N4	1.293(3)	C47—N7	1.286(3)
N1—N2	1.387(3)	N4—N5	1.392(3)	N7—N8	1.379(3)
N2—C8	1.34(3)	N5—C28	1.333(4)	N8—C48	1.346(3)
C8—N3	1.331(4)	C28—N6	1.32(4)	C48—N9	1.324(4)
C8—S1	1.702(3)	C28—S2	1.715(4)	C48—S3	1.702(3)
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
S1—Cu1—N1	86.49(7)	S2—Cu2—N4	85.48(7)	S3—Cu3—N7	86.58(7)
N1—Cu1—O1	91.77(9)	N4—Cu2—O2	91.56(9)	N7—Cu3—O3	90.8(1)
O1—Cu1—N11	90.5(1)	O2—Cu2—N31	91.29(9)	O3—Cu3—N60	90.6(1)
N11—Cu1—S1	89.42(8)	N31—Cu2—S2	91.26(7)	N60—Cu3—S3	94.64(8)
N11—Cu1—N21	78.1(1)	N31—Cu2—N40	77.97(9)	N60—Cu3—N51	79(1)
S1—Cu1—N21	106.34(7)	S2—Cu2—N40	90.79(7)	S3—Cu3—N51	102.19(7)
N1—Cu1—N21	107.94(9)	N4—Cu2—N40	102.56(9)	N7—Cu3—N51	95.8(1)
O1—Cu1—N21	91.98(9)	O2—Cu2—N40	110.94(9)	O3—Cu3—N51	106.74(9)