



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estructura Cristalina y Molecular de Compuestos de Niquel
(II) con Tiosemicarbazonas Tridentadas**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA

PRESENTA

Agripina López Cárdenas

MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Para y por tí ALDENYS

Agradecimientos

Al Dr. Jesús Valdés por su paciencia y espera para la culminación de este proyecto, en verdad mil gracias.

A los Drs. Raymundo Cea y Armando Marín por regalarme su tiempo y sugerencias.

.....y ¡Por supuesto! a ti tati por este trabajo y por lo más grandioso que me has dado para juntos seguir motivándonos por Mon y Sabi

A tí María Rosa por el infinito e incondicional amor que nos das.

María Elena, Paco, Pitis, Marú, gracias por su tiempo ,espacio e historia para mí y conmigo

Tabla de Contenidos

Tabla de Contenidos	iii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES.....	2
2.1 Conformación y geometría de las tiosemicarbazonas:.....	2
2.2 Compuestos de coordinación de las tiosemicarbazonas.....	5
2.3 Coordinación del Ni(II).....	7
2.4 Importancia Biológica.....	10
2.5 Ingeniería de Cristales y Tiosemicarbazonas.....	11
2.5.1 Las Tiosemicarbazidas en Ingeniería de Cristales.....	12
2.5.2 Enlaces N – H S.....	13
3 OBJETIVOS.....	16
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	17
4.1 Reactivos y disolventes.....	17
4.1.1 Instrumentos.....	17
4.2 Síntesis de compuestos.....	18
4.2.1 Metodología general para la obtención de tiosemicarbazonas:.....	19
4.2.2 Metodología general para la síntesis de complejos de níquel (II):.....	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
4.3 Caracterización del Compuesto (1): 4,4-Dimetil-3-tiosemicarbazona del Salicilaldehído (H ₂ Sal4DMe):.....	23
4.4 Caracterización del Compuesto (2): 4-Metiltiosemicarbazona del Salicilaldehído (H ₂ Sal4Me).....	27
4.5 Caracterización del Compuesto (3): Piridina (Salicilden 4,4, Dimetiltiosemicarbonato) níquel(II), [Ni(Sal4DMe)]pi.....	31
4.6 Caracterización del compuesto (4) Amino(Salicilden 4,4,- Dimetiltiosemicarbonato)Níquel(II); Ni(Sal4DMe)NH ₃ :.....	35
4.7 Compuesto 5: piridina (salicilden 4-metiltiosemicarbonato) níquel(II), Ni(Sal4Me)Pi.....	37
5 CONCLUSIONES.....	40

6	REFERENCIAS.....	41
7	MATERIAL ADICIONAL.....	48

Tabla de Figuras.

Figura 1 Reacción de obtención de tiosemicarbonas	2
Figura 2. Geometría E y Z en tiosemicarbonas alifáticas.	2
Figura 3. Diversas conformaciones de las tiosemicarbonas aromáticas.	3
Figura 4. Estructura cristalina de diferentes TSCs de benzaldehído y acetofenona. ...	4
Figura 5. Estructura Cristalina de TSCs de acetofenonas con conformación <i>syn</i>	4
Figura 6. Estructura de 2-metilTSCs del salicilaldehído (7) en donde no forma enlace intramolecular.....	5
Figura 7. Equilibrio tautomérico tiol-tiona de la TSCs del benzaldehído.....	5
Figura 8. Posibles modos de coordinación de tiosemicarbonas aromáticas.....	7
Figura 9. Complejos Heterocíclicos Aromáticos y Alifáticos de TSCs con Níquel.	7
Figura 10. Compuestos de coordinación de níquel con TSCs.....	9
Figura 11. Compuestos de coordinación de Ni con TSCs. dímeros y trímeros.	9
Figura 12. Compuesto de coordinación dimérico y mononuclear.....	9
Figura 13. Dímero de un ácido carboxílico (R= anillo; 2,2 = 2 Hidrógenos y dos aceptores).....	12
Figura 14. Interacciones a través de los enlaces de hidrógeno NH ...O del complejo $[\text{Ni}(\text{Tsc})_2]^+$ tereftalato ⁵⁹	13
Figura 15. Enlaces de hidrógeno N-H ... S=C en tiosemicarbonas ^{59, 62}	14
Figura 16. Interacciones N-H –S en TSCs1 y TSCs2.....	15
Figura 17. Interacciones intramoleculares en TSCs N ^{4,4} disustituidas. No se describen interacciones intermoleculares.....	15
Figura 18. Estructura molecular de (1) al 50% de elipsoides térmicas.....	24
Figura 19. Dímero por enlaces de hidrógeno.....	26
Figura 20. Estructura molecular de (2) al 50% de elipsoides térmicas.....	28
Figura 21. Enlaces intramoleculares sobre el plano <i>ac</i>	29
Figura 22. Estructura molecular de (3) al 50% de elipsoides térmicas.....	31
Figura 23. Unidad asimétrica del compuesto (3).....	32
Figura 24. Estructura molecular de (4) al 50% de elipsoides térmicas.....	35

Figura 25. Unidad asimétrica del compuesto 5 . Elipsoides térmicas con 50 % de probabilidad.....	37
Figura 26. Dímero centrosimétrico por enlaces de hidrógeno.....	39

Tablas

Tabla 1. Desplazamientos de los carbonos del compuestos H ₂ Sal4DMe (1).....	24
Tabla 2. Desplazamientos de carbono en δ ppm	28
Tabla 3. Enlaces de hidrógeno intermoleculares para H ₂ Sal4Me (2) [\AA , $^\circ$].	30
Tabla 4 Ángulos entre planos de las moléculas de (3).....	33
Tabla 5. Ángulos alrededor del Ni(II) de (4).....	36
Tabla 6. Enlaces de hidrógeno para (5) [\AA y $^\circ$].....	39

Tablas en Anexo

Tabla A 1. Datos cristalográficos para los ligantes	48
Tabla A 2. Datos cristalográficos para los compuestos de Ni(II)	49
Tabla A 3. Distancias de enlace y ángulos de enlace para los compuestos ligantes	50
Tabla A 4. Distancias de enlace para los diferentes complejos Ni(SalTCS)A.	51
Tabla A 5. Ángulos de enlace para los diferentes complejos Ni ^{<i>i</i>} (SalTCS)A.....	52

Espectros en Anexo

Espectro B1 de IR H ₂ Sal4Dme.....	53
Espectro B2. Espectro de IR de H ₂ Sal4Me	53
Espectro B3. Espectro de RMN ¹ H de H ₂ Sal4Dme	54
Espectro B4. Espectro de RMN ¹³ C de H ₂ Sal4Dme.....	54
Espectro B5. Espectro de RMN ¹ H de H ₂ Sal4Me.....	55
Espectro B6. Espectro de RMN ¹³ C de H ₂ Sal4Me	55
Espectro B7. Espectro de IR de NiSAL4DMePi	56
Espectro B8. Espectro de IR de NiSAL4DMeNH ₃	56
Espectro B9. Espectro de IR de NiSAL4MeNH ₃	57

1 INTRODUCCIÓN

La tiosemicarbazida (TSC) ha mostrado ser un ligante bifuncional útil en la preparación de arreglos de enlaces de hidrógeno conteniendo centros metálicos. Las tiosemicarbazonas (TSCs) son derivados que se obtienen por la condensación de una tiosemicarbazida con un aldehído o cetona; estos compuestos contienen átomos donadores de electrones como azufre y nitrógeno, que pueden formar compuestos coordinados con ciertos iones metálicos.

Además de las reacciones con sales para dar lugar a complejos de coordinación, las tiosemicarbazonas pueden dar lugar a procesos de ciclación y/o condensación como una de las estrategias utilizadas en ingeniería de cristales para el diseño y síntesis de nuevos materiales que cuenten con propiedades específicas basadas en la utilización de enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno que permitan organizar las moléculas en un cristal.

En este trabajo se presenta el estudio de ligantes TSCs con más de dos sitios de coordinación. Se reporta la síntesis de los compuestos de coordinación de níquel (II) con diferentes sustituyentes en tiosemicarbazonas del salicilaldehído; como ligantes libres proponiendo que estos ligantes adoptan una conformación *syn*, se presenta un análisis estructural. poniendo énfasis en el análisis y la discusión de las estructuras obtenidas por difracción de rayos X (RX).

Los compuestos obtenidos se caracterizan mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), espectrometría de masas (EM), resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono 13 (RMN ¹H, RMN¹³C), y difracción de rayos X

2 ANTECEDENTES

2.1 Conformación y geometría de las tiosemicarbazonas:

Las tiosemicarbazonas (TSCs), son compuestos que se generan de la adición nucleofílica cuando una tiosemicarbazida reacciona con un aldehído o una cetona (figura 1).

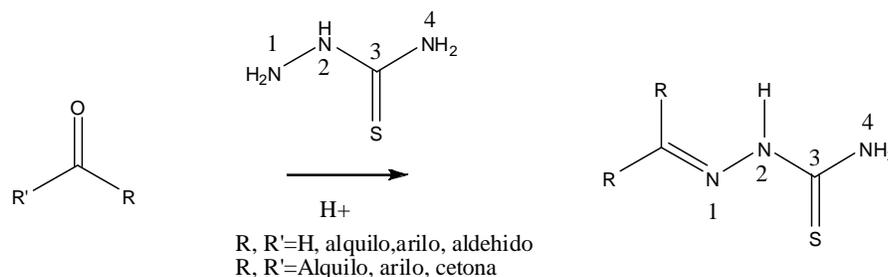


Figura 1 Reacción de obtención de tiosemicarbazonas

En las tiosemicarbazonas alifáticas no sustituidas, usualmente el fragmento tiosemicarbazona ($\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$) es plano, con el átomo de azufre (S) *anti* al nitrógeno azometino (conformación I E, figura 2). En tiosemicarbazonas sustituidas en el nitrógeno amídico (N4) la conformación que se encuentra generalmente es *syn* (conformación II Z, figura 2)¹.

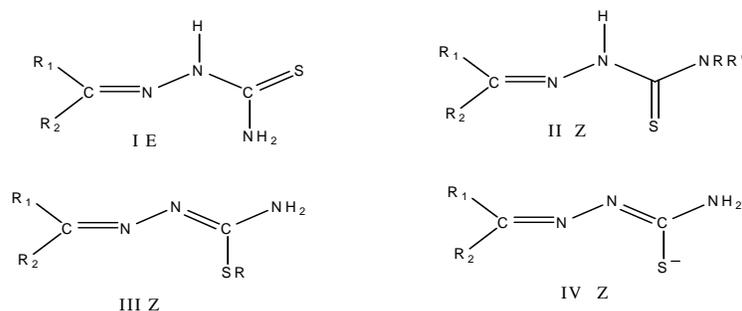


Figura 2. Geometría E y Z en tiosemicarbazonas alifáticas.

Se ha descrito que la estructura cristalina de las tiosemicarbazonas obtenidas de la condensación con *o*-hidroxialdehidos y *o*-hidroxicetonas aromáticas, pueden tener tres tipos de conformaciones, similares a las descritas en la Figura 2, las cuales, dependiendo del tipo de sustituyentes, pueden formar enlaces de hidrógeno intra o intermoleculares ² de varios tipos: **I**) con el tiocarbonilo en posición *syn* o *Z* respecto al átomo de nitrógeno azido (N1), **II**) con el tiocarbonilo en posición *anti* o *E* respecto al nitrógeno azido (N1) y **III**) cuando el grupo oxhidrilo no forma puentes de hidrógeno intramolecular, como se muestra en la figura 3.

Así por ejemplo; las estructuras cristalinas de TSCs no sustituidas como el salicilaldehído (1)³, la 2-hidroxiacetofenona (2),⁴ la 2-hidroxi-5-metilacetofenona(3)², y la N⁴-feniltiosemicarbazona del 5-metoxisalicilaldehido (4)⁵ mantienen una conformación *anti* (II) figura 4.

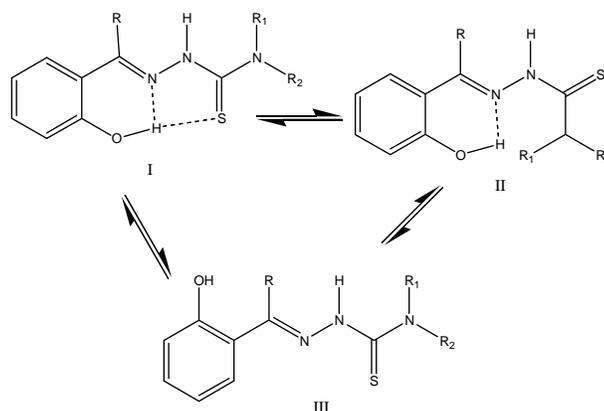


Figura 3. Diversas conformaciones de las tiosemicarbazonas aromáticas.

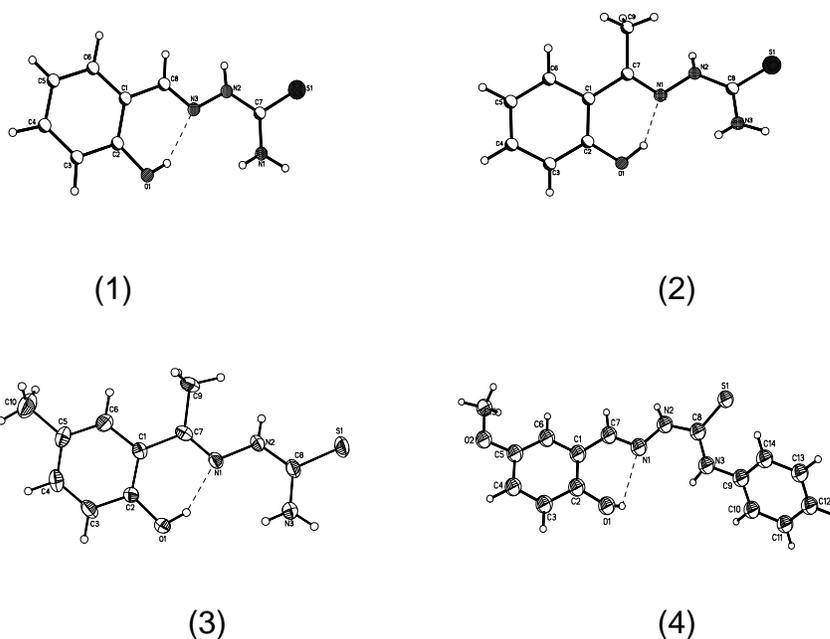


Figura 4. Estructura cristalina de diferentes TSCs de benzaldehído y acetofenona.

En contraste con las estructuras anteriores, las TSCs di-sustituidas como la N^{4,4,5}-trimetil-2-hidroxiacetofenona (5)⁶, y la N^{4,4}-dimetil-2-hidroxi-4-metoxiacetofenona (6)⁷, adoptan una conformación *syn* (I), figura. 5

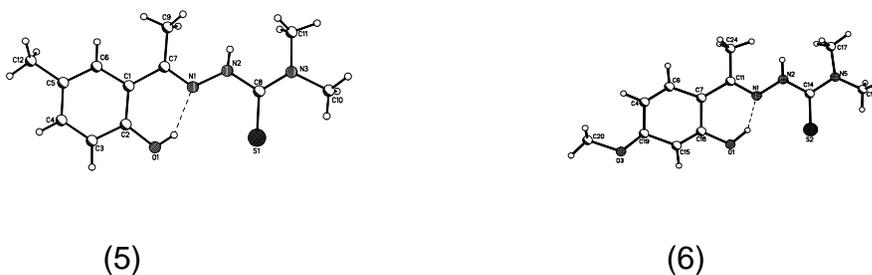


Figura 5. Estructura Cristalina de TSCs de acetofenonas con conformación *syn*

En la mayoría de las estructuras descritas de tiosemicarbazonas de salicilaldehído y 2-hidroxiacetofenona, está presente el enlace de hidrógeno intramolecular O-H ... N, una excepción se presenta en la estructura de la N²-metiltiosemicarbazona del salicilaldehído (7), en donde el enlace intramolecular O-H—N adopta una conformación *anti*.² figura 6

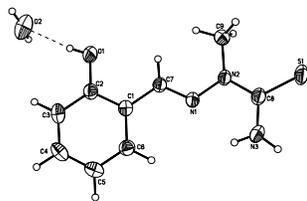


Figura 6. Estructura de 2-metilTSCs del salicilaldehído (7) en donde no forma enlace intramolecular

2.2 *Compuestos de coordinación de las tiosemicarbazonas*

Dependiendo del tipo de aldehído o cetona con que se condense la tiosemicarbazida para formar una tiosemicarbazona, se pueden obtener ligantes con más de un átomo donador de electrones, por ejemplo; la tiosemicarbazona del salicilaldehído (1), el cual es un ligante tridentado³ con los átomos donadores de electrones **S**, **N**, y **O**. Este tipo de ligantes pueden existir en dos formas tautoméricas A y B (figura 7) formando un equilibrio tiona – tiol³; debido a que el N4 ayuda a estabilizar el enlace C=S:

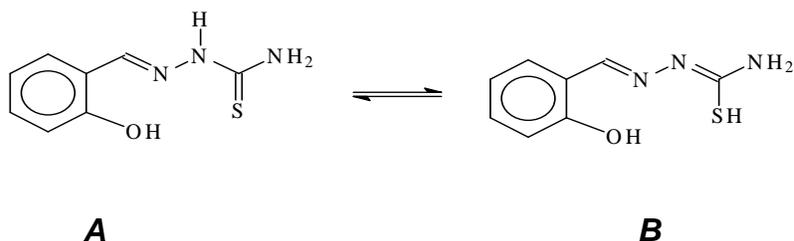


Figura 7. Equilibrio tautomérico tiol-tiona de la TSCs del benzaldehído.

En la forma **A** la TSCs puede actuar como ligante tridentado monoaniónico por la pérdida de un protón del grupo oxhidrilo y coordinarse por los átomos de oxígeno del fenóxido, del nitrógeno (**N1**) del grupo imino y del azufre del tiocarbonilo. En la forma tautomérica B.^{3, 8, 9, 10, 11,12}, generando una deslocalización electrónica a lo largo de la cadena de Tiosemicarbazona ya que éste ligante actúa también con doble carga

negativa que se genera por la pérdida de los protones de los grupos oxhidrilo y mercaptano dando planaridad a la misma.

La coordinación de las TSCs tiene especial interés debido a su versatilidad como ligantes y al hecho que las tiosemicarbazonas como ligantes libres o coordinados presentan una amplia gama de propiedades farmacológicas y biológicas.^{3, 7, 8, 10, 11,13, 14}

El comportamiento de las TSCs como ligantes es considerablemente más variado que la coordinación que se da con ligantes monodentados ya que en la conformación que adopta el átomo de azufre (**S**) respecto al nitrógeno **N(1)** de las TSCs, hace posible que los diferentes complejos metálicos adopten la configuración *syn*, respecto al enlace **N(2)–C(8)** (ver figura.3).

La desprotonación del oxígeno fenólico y la pérdida del hidrógeno en **N2** de la tiosemicarbazona resulta en un ligante dianiónico que se coordina vía el oxígeno fenólico, el nitrógeno de la imina y el azufre tiolato, para dos tipos de complejos (mono a y dinuclear b). Estudios recientes han demostrado que los complejos metálicos de las tiosemicarbazonas pueden ser mononucleares (**a**),^{12,15} dinucleares, (**b**)^{6,8,9,12,13} trinucleares (**c**)^{7, 14, 16} o bien con una tiosemicarbazona neutra y otra dianiónica (**d**) Figura. 8⁶.

Las distintas conformaciones de las tiosemicarbazonas, también se han observado en derivados de compuestos heterociclos aromáticos, así como los distintos modos de coordinación en complejos metálicos. Figura 9¹⁸⁻²⁷

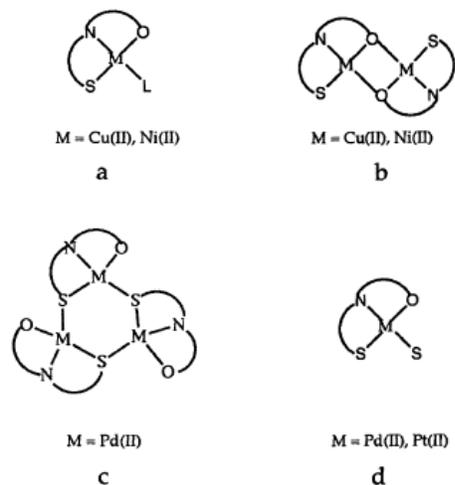


Figura 8. Posibles modos de coordinación de tiosemicarbazonas aromáticas.

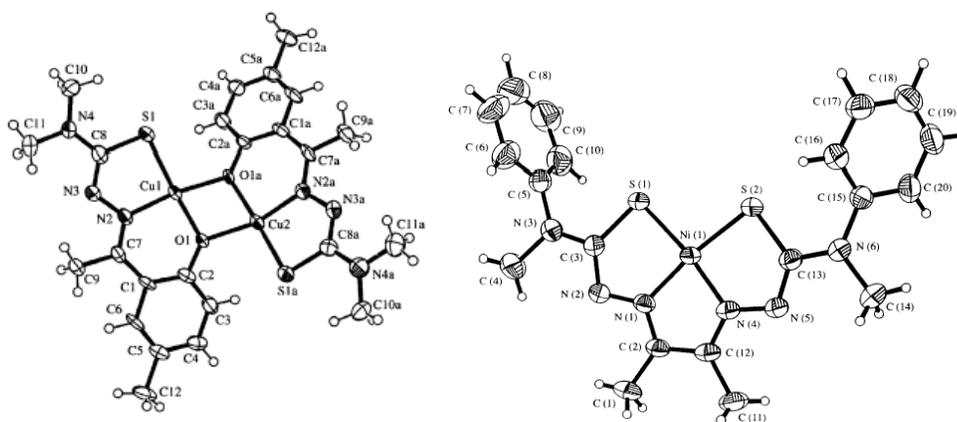


Figura 9. Complejos Heterocíclicos Aromáticos y Alifáticos de TSCs con Níquel.

2.3 Coordinación del Ni(II)

Las estructuras cristalina y molecular de diversas TSCs se ha determinado con la intención no solo de encontrar atractivas topologías estructurales que dan lugar a una variedad de materiales cristalinos con tamaños y formar extraordinarios sino por sus aplicaciones en catálisis o materiales ópticos, además que se sabe el níquel se encuentran en pequeñas cantidades en el organismo y juega un papel importante en

él; ya que se encuentra en una enzima como la ureasa, en hidrogenasas encargadas de la oxidación del hidrógeno en el cuerpo humano, en algunas deshidrogenasas, participa en la síntesis de la acetil CoA, etc. Se ha comprobado que dentro del organismo los complejos de níquel con las SaITSCs son muy estables.¹

Las tiosemicarbazonas derivadas del salicilaldehído, SaITSC, se coordinan a los iones metálicos por los átomos de azufre, nitrógeno u oxígeno. Gracias a los electrones no compartidos del nitrógeno y cuando el grupo CH-N está en posición adecuada con respecto a un grupo donador fuerte como el oxidrilo, carbonil o amino, se forman ligantes quelatos muy estables; formando especies en 2D y 3D como resultado de la posibilidad de que estos ácidos neutralicen una o las dos cargas positivas del metal.¹

La química de coordinación del níquel se estudia en términos de su estado de oxidación y número de coordinación que suele estar influida por el tamaño relativo del ión metálico y de los ligantes que lo rodean. A medida que los ligantes se hacen más grandes, son menos los ligantes que se pueden coordinar con el ión metálico. Gracias a su versatilidad, el níquel, ofrece una amplia variedad de geometrías dependiendo del ligante al cual se encuentre enlazado.²⁸ Se han descrito compuestos de níquel con SaITSC con geometría plano-cuadrada monoméricos, Figura. 10,^{15, 21, 23, 27, 29, 30, 31} diméricos^{8, 9} y triméricos,³² para estos últimos se ha propuesto que los átomos puente pueden ser los átomos de S u O.³²

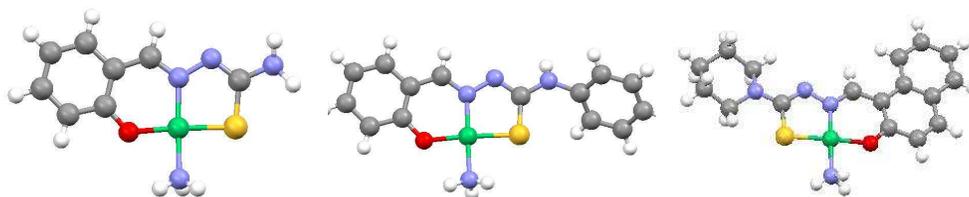


Figura 10. Compuestos de coordinación de Níquel con TSCs.

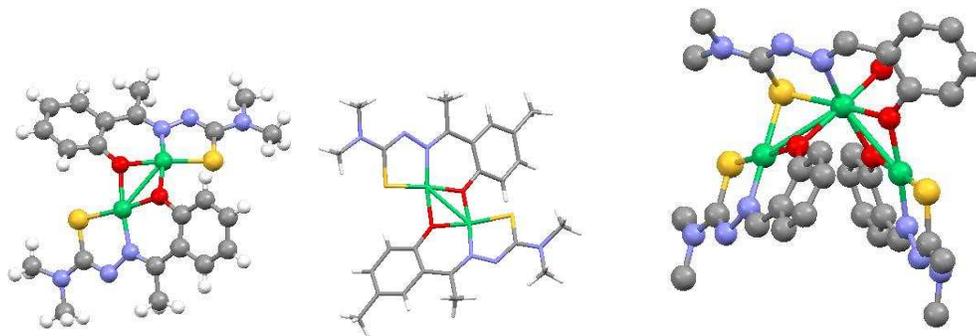


Figura 11. Compuestos de coordinación de Ni con TSCs. dimeros y trímeros.

También se han descrito compuestos octaédricos como el que se muestra en la Figura. 12.³³

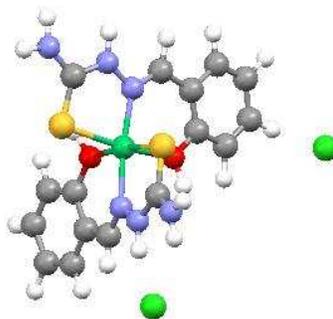


Figura 12. Compuestos de coordinación dimérico y mononuclear.

Los complejos con geometría plano-cuadrada anteriormente descritos, son generalmente diamagnéticos,^{6, 8-17, 21, 23, 27, 29-32} y típicamente de color rojo o amarillo y tienen una absorción de mediana intensidad en un rango de 450-600 nm.^{8, 9, 27, 28, 33.}

En solución se observa un equilibrio entre la geometría plana-cuadrado y tetraédrica para las especies de níquel (II). Éste se ve afectado tanto por factores electrónicos como estéricos y se pueden diferenciar por RMN y otros estudios.^{1, 8, 9, 27, 28.}

2.4 Importancia Biológica

Las tiosemicarbazonas sustituidas poseen un amplio rango de actividades farmacológicas entre las que se encuentran propiedades antileucémicas³⁵, antibacterianas, antivirales³⁶ amebicidas^{34,37,38} y antitumorales.³⁹⁻⁴⁵ Los estudios realizados sugieren que la actividad biológica que presentan las TSCs contra algunos tumores está relacionada con su capacidad para formar quelatos con metales que se encuentran en pequeñas cantidades en el cuerpo humano.^{33,34}

Se ha demostrado que algunos complejos de tiosemicarbazonas son potentes agentes citotóxicos, así como inhibidores de síntesis de DNA.³⁴ Ésta actividad, se relaciona con el mecanismo reductor de los iones nitrógeno, azufre y oxígeno.⁴⁶ Las teorías que se han propuesto para explicar su actividad como agentes antineoplásicos, son diversas e importantes en todos los casos; ya que las semicarbazonas son intermediarios importantes en la biosíntesis de α -aminoácidos que emplea el organismo para la síntesis de proteínas. Se ha observado que algunos complejos metálicos, son más activos que los mismos ligantes y que la actividad de ciertos ligantes depende de la presencia del tipo y concentración del metal en la dieta de los organismos a los que se aplica.

Se puede considerar que para este tipo de complejos, los efectos estructurales no son determinantes en sus propiedades citotóxicas a través del enlace, sino, sobre la potencialidad de desarrollar reacciones de tipo oxido-reducción. En este sentido, la presencia de ligantes orgánicos puede confirmar los efectos electrónicos del complejo.^{13,14,15}

2.5 Ingeniería de Cristales y Tiosemicarbazonas.

La ingeniería de cristales se encarga del diseño y construcción de nuevos materiales sólidos cristalinos con propiedades funcionales, y ha emergido como un área de investigación debido a que la predicción de la estructura cristalina de una molécula representa un reto fundamental sin resolver y su potencial rango de aplicaciones.⁴⁷

Se trata de un área multidisciplinaria, que se extiende a la química de los materiales, la química supramolecular, el reconocimiento molecular y la biología.⁴⁸

Las propiedades de un material cristalino son el resultado del arreglo molecular en la red cristalina, los cuales son controlados por las interacciones intermoleculares.^{49, 50} La predicción y control de la competencia entre fuerzas intermoleculares tales como los enlaces de Hidrógeno, interacciones $\pi \cdots \pi$, fuerzas de ⁶ Van der Waals etc., servirán para un mejor entendimiento de las diversas interacciones intermoleculares en la predicción del empaquetamiento cristalino para una molécula dada y por lo tanto, las propiedades de este material.⁵¹

Desiraju⁵¹ introdujo el término “sintones supramoleculares” por su analogía con los sintones en química orgánica. Los sintones describen las unidades estructurales dentro de las supramoléculas las cuales pueden ser formadas y/o ensambladas por operaciones conocidas u operaciones sintéticas concebibles involucrando interacciones intermoleculares. La identificación de sintones supramoleculares es una parte importante en la ingeniería de cristales para entender los mecanismos de reacción que interfieren en la síntesis convencional. Esto es esencial como parte del desarrollo de nuevas estrategias en materia del estado sólido, para encontrar los límites y las condiciones bajo las cuales las reorganizaciones o ensambles intermoleculares pueden ser usadas como argumentos confiables de estructurales y materiales con topologías específicas.^{48, 51}

El enlace de hidrógeno es la interacción intermolecular más utilizadas, debido a direccionalidad y fuerza moderada⁵¹. Se han utilizado en el diseño y síntesis de diversas estructuras orgánicas e inorgánicas.⁵⁶ Se han empleado diversas combinaciones de los pares donador–aceptor (D-A) de enlace de hidrógeno y se han propuesto una serie de reglas empíricas⁵² que permiten la predicción de estructuras resultantes.^{51, 53, 54}

Las interacciones por medio de los enlaces de hidrógeno entre dos moléculas pueden ser descritas en términos del número y orientación de sitios donadores (D) en una molécula y sitios aceptores (A) en otra.^{51, 55, 56} Por ejemplo, en la figura 13, el

dímero de un ácido carboxílico, puede ser denotado como DA-AD (o DA:AD ó DA=AD) ^{51, 52}

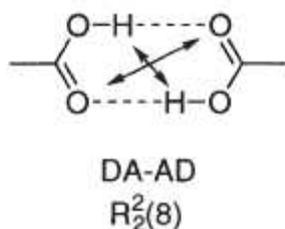


Figura 13. Dímero de un ácido carboxílico (R= anillo; 2,2= 2 Hidrógenos y dos aceptores).

2.5.1 Las Tiosemicarbazidas en Ingeniería de Cristales.

A diferencia de la tiosemicarbazida, en las tiosemicarbazonas debido a la formación de grupo funcional imina, (C=N), solo existen dos posibles átomos donadores de hidrógeno, los N2 y N4, dependiendo de la sustitución en la tiosemicarbazona. En tiosemicarbazonas sustituidas derivadas del salcilaaldehído y la 2-hidroxiacetofenona, las interacciones se dan de manera intramolecular O-H—N1 e intermolecular N-H—S ó N-H—O, dependiendo de la geometría y conformación adoptada por el compuesto.

La tiosemicarbazida (TSC) es un ligante bifuncional que contiene una cara DD, útil en la preparación de arreglos de enlaces de hidrógeno conteniendo centros metálicos. Además de tener una cara del ligante bidentado, contiene dos grupos paralelos NH que pueden actuar como donadores de hidrógeno (D).Figura 14 ^{50, 56-59}

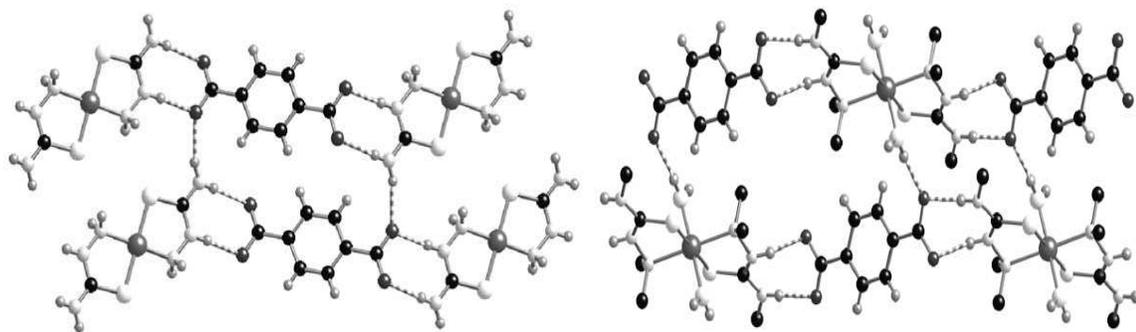


Figura 14. Interacciones a través de los enlaces de hidrógeno NH ...O del complejo $[\text{Ni}(\text{Tsc})_2]^+$ tereftalato ⁵⁹

2.5.2 Enlaces N – H S

La importancia del estudio de los enlaces que contienen al átomo de azufre radica en el hecho de que este átomo es relativamente común en sistemas biológicos (aminoácidos, tiaminas, puentes disulfuro, etc.) y es un buen agente estabilizante terapéutico (penicilinas, tionucleósidos, etc.) y agroquímicos. ⁶⁰

A pesar de que la diferencia de electronegatividad que existe entre los átomos de C y S en el enlace C=S es muy pequeña, ésta se incrementa por las interacciones que se dan entre los átomos conjugados C y S, y por la presencia de átomos donadores de pares de electrones, por ejemplo por la presencia de uno o más átomos de N ^{59, 60,61,}

Es conocido que el átomo de azufre se comporta como un aceptor débil comparado con O y N, y los enlaces de hidrógeno que se presentan en los compuestos que contienen azufre, se caracterizan como interacciones débiles, sin embargo, estos enlaces juegan un papel importante como factores de estabilización. ^{59, 61, 62} Un ejemplo de ello se presenta en la figura 14 y 15 en donde las interacciones predominantes son N-H ... S, que estabilizan la red cristalina.

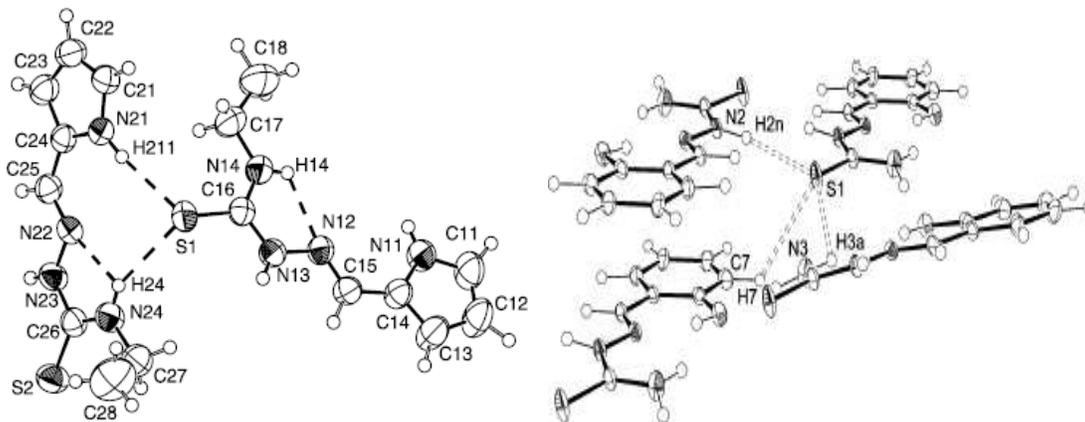


Figura 15. Enlaces de hidrógeno N-H ... S=C en tiosemicarbazonas^{59, 62}

Así por ejemplo, en los compuestos TSCs 1 y 2^{3,4 62} que mantienen una geometría *anti*, se observan las interacciones intramoleculares O-H—N(1), y N(2)-H—S.

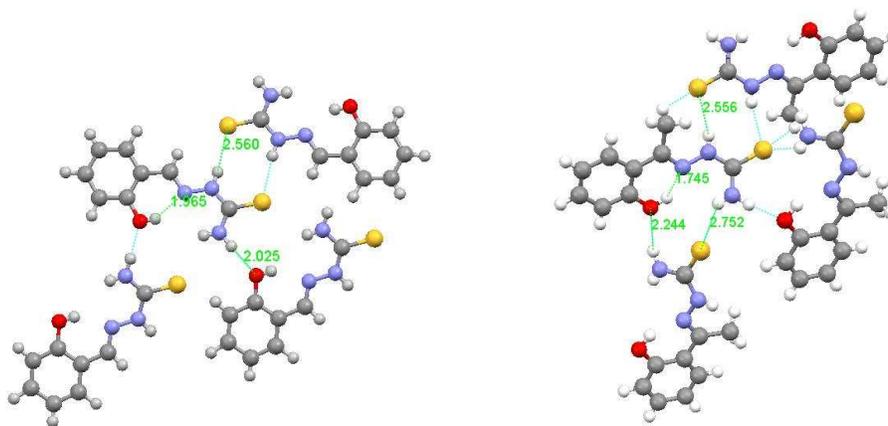


Figura 16. Interacciones N-H –S en TSCs1 y TSCs2

En contraste con lo anterior, la N^{4,4},5-trimetil-2-hidroxiacetofenona (4)⁶, y la N^{4,4}-dimetil-2-hidroxi-4-metoxiacetofenona (5)⁶, que presentan una geometría *syn*, solo tiene la interacción intramolecular O-H ... N(1) y su estabilidad en el cristal se debe fundamentalmente a interacciones de tipo Van der Waals .

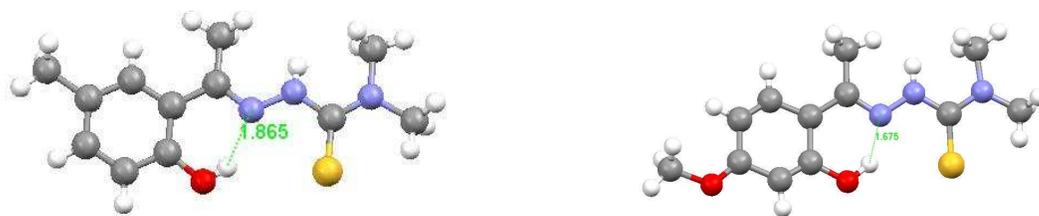


Figura 17. Interacciones intramoleculares en TSCs N^{4,4} disustituidas. No se describen interacciones intermoleculares

3 OBJETIVOS

Este trabajo propone lo siguiente:

Contribuir al estudio de la estructura cristalina y molecular de las tiosemicarbonas tridentadas con O, S y N como átomos donadores y sus complejos de níquel (II). Los ligantes formarán parte de un estudio más amplio de las interacciones intermoleculares que presentan estos compuestos y los complejos servirán como una referencia en proyectos posteriores de ingeniería de cristales y reconocimiento de aniones.

Para ello, este proyecto consta de tres partes; en la primera, se realizará la síntesis de tiosemicarbonas tridentadas por adición nucleofílica a derivados del salicilaldehído con diferentes sustituyentes en N(4) de la tiosemicarbonada.

En la segunda parte del proyecto, se describirá la síntesis y obtención de los complejos de níquel(II) con las tiosemicarbonas sintetizadas utilizando piridina y amoníaco como ligante complementario; y, finalmente

Se presentará la caracterización tanto de los ligantes como de los complejos sintetizados por medio de técnicas espectroscópicas, y discutirá la estructura cristalina y molecular obtenida por difracción de rayos X en monocristal.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 *Reactivos y disolventes*

Para la síntesis de los ligantes los reactivos utilizados fueron: salicilaldehído, 4-feniltiosemicarbazida, N^{4,4}-dimetiltiosemicarbazida, N⁴-metiltiosemicarbazida, piridina, amoníaco y ácido acético en grado reactivo, productos comerciales de Aldrich Chemicals que fueron utilizados sin previa purificación.

Los disolventes empleados: metanol, etanol, acetona, cloroformo, DMSO de J.T.Baker, fueron purificados por destilación ú obtenidos en grado reactivo.

4.1.1 Instrumentos

Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron mediante una pastilla en el espectrofotómetro Nicolet FT - IR Magna 750, en una suspensión de nujol. Las bandas de vibración se presentan en cm⁻¹.

Los espectros de masas con disolventes por impacto electrónico se realizaron en un equipo JOEL JMS – 5X102A y por FAB⁺ de alta resolución se obtuvieron en un instrumento JOEL JMS – AX505HA.

Los espectros de RMN¹H y ¹³C, se obtuvieron en un espectrómetro VARIAN A 300 MHz empleando CDCl₃ como disolvente y tetrametilsilicio (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos están descritos en ppm

Los datos de colección de estructuras se obtuvieron en un difractómetro Siemens P4/PC, con radiación de Cobre (CuK α = 1.54178Å) o Molibdeno (MoK α = 0.78081Å).

Los datos de difracción de rayos-X de los ligantes y complejos se encuentran descritos en la tabla A1; fueron obtenidos por medición de los parámetros de celda de un monocristal en un difractómetro de cuatro círculos Siemens P4/PC.

Para los ligantes $\text{H}_2\text{SAL4DMe}$ y $\text{H}_2\text{SAL4Me}$, se utilizó una radiación de cobre, los datos se colectaron mediante el programa XSCANS versión 2.1 en un modo de colección $\theta/2\theta$ con velocidad variable, verificando la calidad de colección de los datos con medición de tres estándares cada 97 reflexiones. Después de la reducción de datos, se determinó la estructura de los compuestos por métodos directos. Para los complejos de níquel (NiSAL4DMepi , NiSAL4DMeNH_3 , NiSAL4MeNH_3), se utilizó una radiación de Molibdeno, la colección de datos fue en modo ω . La solución de las estructuras se realizó por medio del método (Patterson). La expansión de las estructuras se realizó por cálculos de diferencia del mapa de densidad electrónica de Fourier.

4.2 Síntesis de compuestos

Los ligantes fueron obtenidos mediante una reacción de condensación entre salicilaldehído y tiosemicarbazidas sustituidas en N(3), usando como catalizador ácido acético, como se muestra en el siguiente esquema de reacción:

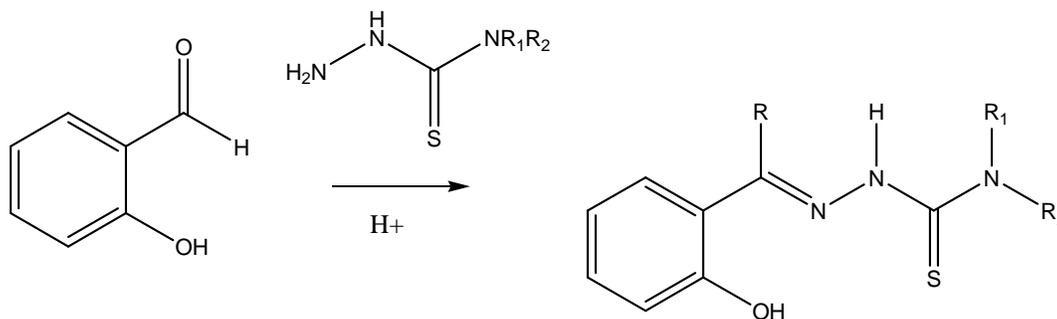


Tabla 1, sustituyentes R1 y R2 utilizados en los ligantes

	Tiosemicarbazona		
R1	Me	Me	H ₂ Sal4DMeTSC (1)
R2	Me	H	H ₂ Sal4MeTSC (2)

4.2.1 Metodología general para la obtención de tiosemicarbazonas:

Para preparar los ligantes SalTSCs se pesan los reactivos correspondientes en relación molar proporcional 1:1. Se disuelve salicilaldehído en etanol y se agrega un mililitro de ácido acético, manteniendo la mezcla en agitación y calentamiento suave, se agrega la tiosemicarbazida correspondiente también disuelta en etanol por 30 min; transcurrido el tiempo de reacción, se obtiene un precipitado incoloro o de color amarillo pálido o amarillo intenso, se filtra, lava, seca al vacío y se pesa. Los rendimientos oscilan entre 80-95%.

Las características espectroscópicas de los ligantes son los siguientes:

Para la realización de los espectros de masas de los ligantes, se utiliza la técnica por impacto electrónico; la mayoría de las Tiosemicarbazonas presenta un esquema de fragmentación similar.

H₂Sal4DMeTSC, Compuesto de color amarillo

E.M.: 223, p.b., 88, 71, 44

I. R. (cm⁻¹): 3285 N-H, 3162 O-H asoci., 1551, 1483, 1385 C-C arom., 1617.7 C=N, 1217 C-O, 759.2 C-S.

RMN ¹H: δ(ppm): 11.78 s OH, 6.89 dd, C-H³, 7.21 dd C-H⁴, 6.84 dd C-H⁵, 7.24 s C-H⁶, 8.45 s C-H⁷, 11.03 s N-H², 3.33 s 2CH₃

RMN ¹³C: δ(ppm): 117.8 C¹, 157.1 C², 118.27 C³, 129.5 C⁴, 116.17 C⁵, 129.99 C⁶, 146.33 C⁷, 179.54 C=S, 40.63 CH₃

H₂Sal4MeTSC, compuesto incoloro,

E.M.; 209,

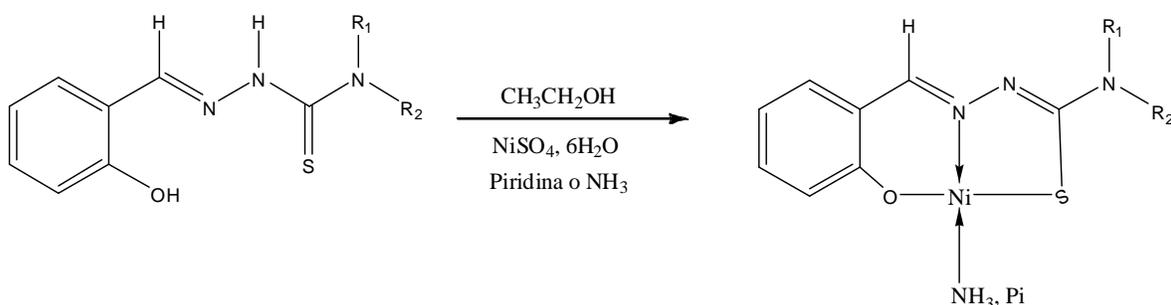
I. R.(cm⁻¹): 3360 N-H,3253 OH asoci., 1553, 1527, 1489, 1388, C-C,aromático, 1611.3 C=N, 1250 C-O, 756 C=S.

RMN ¹H: δ(ppm): 11.21 1H, OH asoci., 9.54, s ancho 1H, N2, 8.33, 1H, C7, 8.06 s, 1H, Inter., D2O, N4, 7.56 dd, 1H con J=8.1,1.5Hz C6, 7.20, dd, 1H J = 8.1Hz, C4, 6.88 1H C5, 6.84 1H, C3, 3.13, dd J = 4.8Hz 3H CH₃

RMN ¹³C: δ(ppm): 118.92 C¹, 156.10 C², 118.92 C³, 128.25 C⁴, 115.89 C⁵, 130.45 C⁶, 147.75 C⁷, 177.39 C⁸, 30.57 CH₃

4.2.2 Metodología general para la síntesis de complejos de níquel (II):

Los complejos de Ni(SalTSCs)amina se obtienen de acuerdo a la síntesis sugerida por West ¹³. Se prepara una solución con un peso de 0.512g del ligante (SalTSCs) en 50 mL de metanol caliente, con agitación. En otra solución ya preparada al 5% de amoníaco/metanol ó piridina/metanol se adiciona NiSO₄-6H₂O. Ambas soluciones se mezclan dando como resultado una solución homogénea de color café – vino; se mantiene la agitación por una hora, finalizado el tiempo de reacción se deja en la parrilla de calentamiento (35°) con el fin de evaporar la mezcla de disolventes. La reacción se describe en el siguiente esquema:



Dependiendo del ligante (**H₂Sal4DMeTSC**, **H₂Sal4MeTSC**) aparece un precipitado cuyas coloraciones varían en tonos cafés. Al igual que los ligantes una parte de la muestra se utiliza para obtener sus datos espectroscópicos infrarrojo, espectrometría de masas. Otra parte de ésta se deja cristalizar por evaporación lenta, para obtener un cristal de forma y tamaño adecuados para realizar los estudios de difracción de rayos-X en monocristal.

Los complejos obtenidos son estables a temperatura ambiente y moderadamente solubles en disolventes polares.

Las características espectroscópicas de estos compuestos son las siguientes:

Para caracterizar a los complejos en espectroscopia de masas, se usó la técnica por FAB⁺, los resultados se obtuvieron descartando los picos de la matriz presentes. El proceso de fragmentación es similar que presentan otros complejos metálicos sometidos a esta técnica.^{65,66}

Ni(Sal4DMe)pi: C₁₅H₁₆NOSNi. Compuesto de color rojo vino, p.f.:198°C

E.M 359, 309, 280, 154, p.b 137, 109.

I. R.(cm⁻¹): 3430 N-H, 1597 C=N, 1553, 1535, 1447 C-H aromático; 1146 C-O; 758 C-S.

Ni(Sal4DMe)NH₃: C₁₀ H₁₄ N₄ Ni O S. Compuesto de color rojo vino, p.f.:133°C

E.M: 297, 280, 177, 154, 136, 107, 77.

I. R(cm⁻¹): 3352 N-H, 1594 C=N, 1530, 1471, 1448 C-H aromático; 1214 C-O; 751 C-S.

Ni(Sal4Me)pi: C₁₄ H₁₄ N₄ Ni O S, Compuesto de color rojo vino p. f.148°C

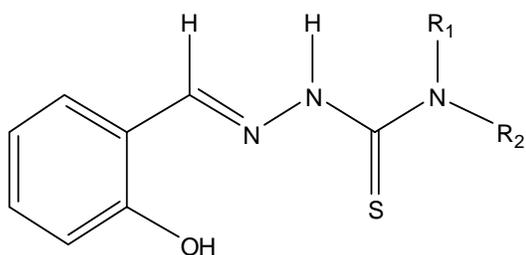
E.M: 345, 328, 307, 289, 154 136, 107, 89, 77.

I. R(cm⁻¹): 3342 N-H, 1597 C=N, 1563, 1442, 1408 C-H aromático; 1223 C-O; 731, C-S.

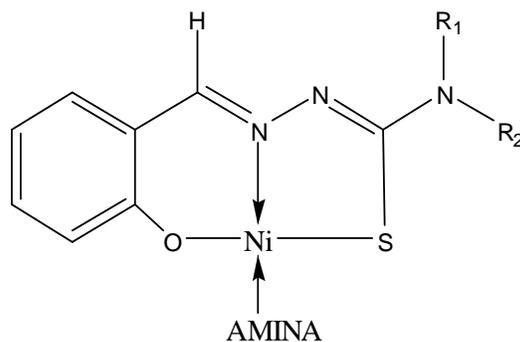
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presenta la caracterización espectroscópica y el análisis de las estructuras de los compuestos sintetizados.

La estructura general de los ligantes y complejos obtenidos es la siguiente:



LIGANTE TIOSEMICARBAZONA



COMPLEJO DE NIQUEL

Tabla 2, Complejos derivados

Tiosemicarbazona	Complejo	Amina
H ₂ Sal4DMe (1)	NiSal4DMe	Piridina (3) NH ₃ (4)
H ₂ Sal4Me (2)	NiSal4Me	Piridina (5)

4.3 Caracterización del Compuesto (1): 4,4-Dimetil-3-tiosemicarbazona del Salicilaldehído (H₂Sal4DMe):

El compuesto H₂Sal4DMe, tiene un peso molecular de 223, sugerido por espectrometría de masas, presenta en el espectro de I. R, bandas de vibración para los grupos N-H en 3285 cm⁻¹ y O-H asociada en 3162 cm⁻¹, debida a la formación de un puente intramolecular con el N(1), C-H aromático en 2927 cm⁻¹, C=N en 1613 cm⁻¹, 1552, 1483, 1324 para C-C aromático, 1204 cm⁻¹ para C-O y 710 cm⁻¹ para el tiocarbonilo C=S. ⁶⁴

En el espectro de RMN¹H, se observan las señales de campo alto a campo bajo, en δ11.78 una señal simple que integra para un protón, y que se asigna al protón del grupo oxhidrilo el cual intercambia con D₂O, δ11.03 es una señal simple que se intercambia con D₂O y que se asigna al protón sobre N(2); δ8.45 una señal simple para un protón, por su desplazamiento se puede asignar al hidrógeno sobre C(7) de la imina., en δ7.24 una señal múltiple que integra para dos protones que se pueden asignar a los hidrógenos sobre C6 y C-4, entradas en δ6.84 se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos que se pueden asignar al hidrógeno en C-3, *orto* al grupo oxhidrilo, y al hidrógeno en C-5, finalmente, en δ3.33 se observa una señal simple que integra para 6 hidrógenos y estas señales se asignan a los dos grupos metilo sobre N(4). En el espectro de RMN ¹³C, se observan 9 señales que corresponden a 10 átomos de carbono del compuesto (H₂Sal4DMe), los desplazamientos se encuentran descritos en la tabla 3:

Tabla 3. Desplazamientos de los carbonos del compuestos **H₂Sal4DMe (1)**

Carbono	Desplazamiento (δ)
C1	117.80
C2	157.1
C3	118.27
C4	129.5
C5	116.17
C6	129.99
C7	146.33
C8	179.54
2-CH ₃	40.63

Los parámetros de celda y las condiciones de colección de datos del cristal del compuesto **H₂Sal4DMe**, se encuentran señalados en la tabla A1. Las distancias de enlace y ángulos de enlace están en las tablas A2 Y A3 respectivamente. **H₂Sal4DMe** cristaliza en un sistema monoclinico con grupo espacial P2₁/n. La unidad asimétrica con los átomos etiquetados con numeración, se muestra en la figura 18.

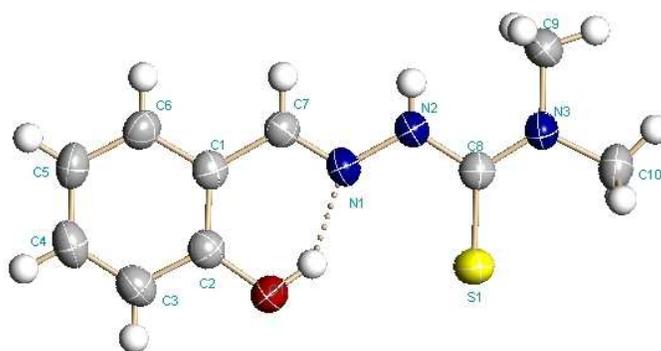


Figura 1. Estructura molecular de (1) al 50% de elipsoides térmicas

Las distancias de enlace C8-S1 1.693(3)Å (forma tiona), es consistente con la distancia de enlace descritas en 4,4-dimetiltiosemicarbazona de la 5-metilacetofenona (5MeAp4DMe)^{4,11}, en tiosemicarbazona de la 2-hidroxiacetofenona (H₂Ap4DH)³ y tiosemicarbazona del salicilaldehído (H₂SALTSC)² [1.686(2)Å, 1.692(2)Å, 1.689(4)Å].

El enlace C7-N1 [1.275(4)Å], es más corto que el descrito para la 5MeAp4DMe¹¹ y para la H₂Ap4DH³ [1.300(3)Å, 1.317(4)Å respectivamente], es similar al descrito para (H₂SALTSC),² esta observación indica un efecto de resonancia en el fragmento N2-C(=S)-N3.

El intervalo de las distancias de enlace (1.370-1.402 Å) y de los ángulos de enlace (117.9-121.9°) de los carbonos del anillo aromático se encuentran dentro de los valores normales.^{1,2,3,4,11}

La estructura del compuesto (1), es esencialmente plana dentro de las desviaciones estándar, y esto se deduce del análisis de los planos internos de la molécula donde el plano del anillo aromático [0.004Å], y el plano formado por los átomos O1-C2-C3-C7-H1 [0.028Å] forman un ángulo de torsión de 1.7(6)°, mientras que este último fragmento forma un ángulo de torsión de 3.2(6)° con el fragmento de la tiosemicarbazona C7-N1-N2-C8-S1-N3 [(0.006Å]. Los grupos CH₃, están en el plano de la tiosemicarbazona, los ángulos de torsión son 177.4(2)° para el fragmento N2-C8-N3-C10 y de 2.91(4)° para el fragmento N2-C8-N3-C9, estos ángulos de torsión concuerdan con la resonancia del fragmento N2-C(=S)-N3.

Como se ilustra en la figura (14), el grupo tiocarbonilo se encuentra del mismo lado que el nitrógeno N1, teniendo una conformación *syn*, respecto al enlace N3-C8, el ángulo de torsión de 0.8(4)°, confirma la planaridad del fragmento²⁴.

La configuración *syn* encontrada para el compuesto (1), es similar a la configuración 5MeAp4DMe,^{4, 11} en contraste con la configuración *trans* descrita para 5MeApDH,³ y para H₂SalTSC.²

En este compuesto **1(H₂Sal4DMe)**, se encuentra un enlace intramolecular entre H1 y N1 [1.80(4)Å], S6 de acuerdo con las reglas de Etter,^{52,53} este tipo de enlace intramolecular, es común en las tiosemicarbazonas del salicilaldehído y *o*-hidroxiacetofenona.^{1,2,3,4,11,17}

Por otra parte se observan enlaces intermoleculares entre H2 y S1 (2.90(4) Å), H6 y O1 (2.589(2) Å], en *x*+1, *y*, *z*, formando cadenas sobre el plano *bc*, como se muestra en la figura 19.

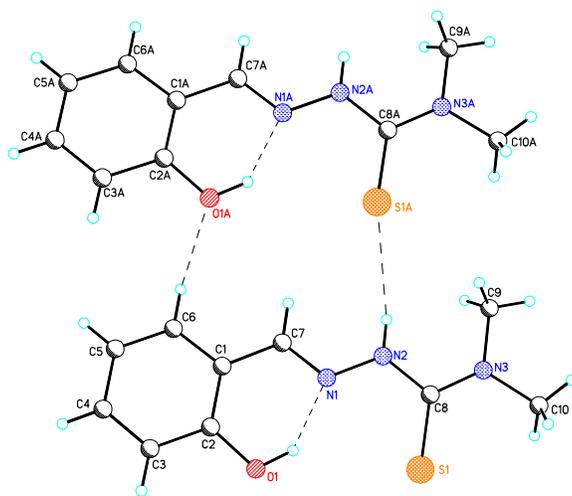


Figura 2. Dímero por enlaces de hidrógeno.

4.4 Caracterización del Compuesto (2): 4-Metiltiosemicarbazona del Salicilaldehído ($H_2Sal4Me$)

El compuesto ($H_2Sal4Me$) presenta en su espectro de I.R. bandas de vibración para grupos N-H en 3360cm^{-1} , en 3253cm^{-1} banda de vibración asociada para el grupo OH, las bandas características para grupos aromáticos en $1553,1527,1489,1388\text{cm}^{-1}$, banda de absorción en 1611.3cm^{-1} para el grupo C=N, 1250cm^{-1} estiramiento para el grupo C-O, y en 755.9cm^{-1} la banda de vibración para el grupo C=S.⁶⁴ El espectro de masas, sugiere un peso molecular de 209.

En el espectro de RMN¹H se observan las siguientes señales de campo bajo a campo alto, en $\delta 11.21$ una señal simple que integra para un protón y que por su desplazamiento, se asigna al protón del hidroxilo fenólico y asociado, en $\delta 9.54$, se encuentra una señal ancha que intercambia por D₂O que se asigna al protón del N2, en $\delta 8.33$, una señal simple que integra para un protón, se asigna al hidrógeno sobre C7, en $\delta 8.06$ una señal ancha que intercambia con D₂O, que reasigna al hidrógeno sobre N2, en $\delta 7.56$ una señal doble de doble con J de 8.1 y 1.5 debida a las interacciones de tipo *orto* y *meta*, debido a su desplazamiento, se asigna al hidrógeno en C6, que interacciona con los hidrógenos en C5 *orto* y C4 *meta*, en $\delta 7.20$, una señal doble de doble con J igual a 8.1Hz debida a dos interacciones de tipo orto, esta señal se puede asignar a hidrógeno en C4, $\delta 6.88$ se encuentra sobrepuesta con la señal en $\delta 6.84$ y que por sus constantes de acoplamiento, se asignan a los hidrógenos en C5 y C3 respectivamente, finalmente en $\delta 3.13, 3.12$, se observan una señal doble que integran para tres hidrógenos y se trata del grupo CH₃ sobre N2 que interacciona con el hidrógeno en N-H.

En el espectro de RMN¹³C, se observan 9 señales que corresponden al mismo número de carbonos de la estructura en la tabla siguiente se describen los desplazamientos de cada uno de los carbonos.

El compuesto (**2**), cristaliza en un grupo espacial triclínico P-1, la unidad asimétrica contiene una molécula como se muestra en la figura 20.

Tabla 4 Desplazamientos de carbono en δ ppm

Carbono	Desplazamiento(δ)
C1	118.92
C2	156.10
C3	118.92
C4	128.25
C5	115.89
C6	13045.
C7	147.75
C8	177.39
CH ₃	30.57

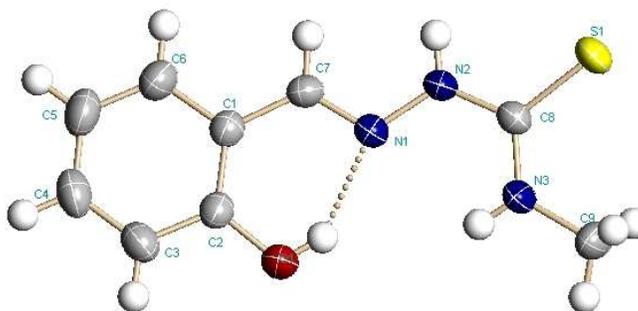


Figura 3. Estructura molecular de (**2**) al 50% de elipsoides térmicas

Los parámetros de celda así como los datos de colección se encuentran descritos en la tabla A1 y las distancias y ángulos de enlace se encuentran descritos en la tabla A2.

En este compuesto el átomo de azufre S1 se encuentra en posición *trans* al átomo N1 respecto al enlace N2-C8 y el ángulo de torsión de $-169.9(2)$ y el Nitrógeno N3 está en configuración *cis* con N1 respecto al mismo enlace N2-C8. De este análisis se concluye que la configuración de la molécula es *anti* configuración similar a la descrita para el compuesto H₂SALTSC^{2, 5, 63} y es contraria a la encontrada en el compuesto H₂Sal4DME (1), se observa además en la unidad asimétrica del compuesto (2), un enlace intramolecular S6, que se forma entre los átomos de H-O1...N1, clásico en este tipo de derivados.^{2,3,5,17, 62, 63}

El compuesto (2) se puede describir por los ángulos diedros de los planos de la molécula como A el anillo aromático (C1-C6), B el anillo S6 de la interacción intramolecular (N1-C7-C1-C2-O1-H1) y C el fragmento de tiosemicarbazona (C7-N1-N2-C8-S1). El ángulo entre el Plano A y B es de $1.5(1)^\circ$, el ángulo entre los planos A y C es de $12(1)^\circ$ y finalmente el ángulo entre los planos B y C es de $10.5(5)^\circ$; esto indica que (2) no es totalmente plano como la estructura 1.

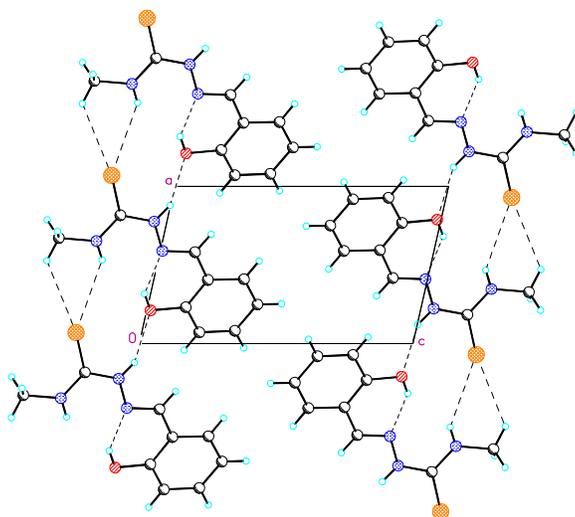


Figura 4. Enlaces intramoleculares sobre el plano ac.

El empaquetamiento de las moléculas en el cristal, permite observar enlaces de hidrógeno intermoleculares entre N3-H3A ... S1, N2-H2A ... S1 y N2-H2A ... O1 sobre el plano ac, en donde se observa además, la relación centrosimétrica entre las cadenas. Las distancias y ángulos de estas interacciones se encuentran descritas en la tabla número 3.

Tabla 5. Enlaces de hidrógeno intermoleculares para **SAL4ME (2)** [Å,°].

D-H...A	dist.(D-H)	dist.(H...A)	dist.(D...A)	ángulo(D-H-A)
N(3)-H(3A)...S(1)#1	0.82(3)	2.90(3)	3.479(2)	130(2)
N(2)-H(2)...S(1)#2	0.84(3)	2.96(3)	3.609(2)	136(2)
N(2)-H(2)...O(1)#3	0.84(3)	2.53(3)	3.136(3)	130(2)
O(1)-H(1)...N(1)	0.82(3)	1.98(4)	2.683(3)	144(3)

Simetría utilizada para generar las moléculas equivalentes:

#1 x-1,y,z #2 -x+2,-y+1,-z #3 x+1,y,z

4.5 Caracterización del Compuesto (3): Piridina (Salicilden 4,4, Dimetil-tiosemicarbazonato)níquel(II), $[Ni(Sal4DMe)]pi$.

El complejo cristaliza en un grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Los parámetros de celda, las condiciones de colección de datos y de refinamiento se encuentran en la tabla A1b (apéndice A). Las distancias de enlace y los ángulos de enlace se presentan en las tablas A2-b Y A3-b respectivamente.

La unidad asimétrica contiene cuatro moléculas cristalográficamente independientes. Una molécula de la unidad asimétrica se muestra en la figura 22.

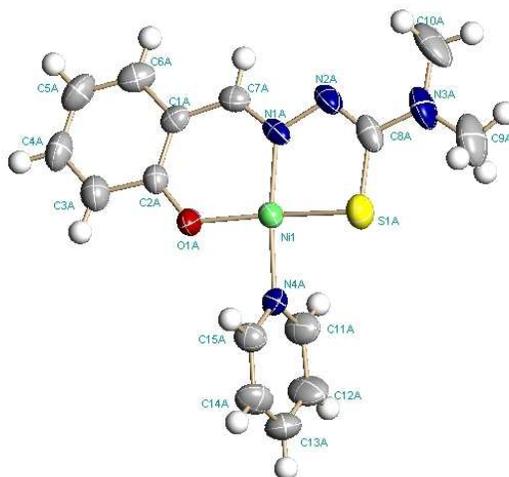


Figura 5. Estructura molecular de (3) al 50% de elipsoides térmicas

Como se observa en la figura anterior la configuración del enlace C8-S1 es *syn* respecto al nitrógeno hidrazínico N1 en el complejo formado.

El ligante TSC se encuentra unido por enlace O-Ni cuya distancia es 1.86 Å en promedio y S-Ni 2.14 Å en promedio y un enlace N1-Ni con distancia de 1.86 Å, esto permite observar a la tiosemicarbazona como un ligante tridentado con cargas negativas en el oxígeno y azufre, la cuarta posición de coordinación es ocupada por el enlace con la piridina, (N4-Ni 1.92 Å en promedio).

En comparación con el compuesto libre las distancias de enlace del complejo son diferentes; el enlace C-S pasa de ser enlace doble [1.693(3)Å].en el ligante a un enlace simple (1.75Å, prom) para formar un enlace con el átomo de níquel. El enlace N2-C8, en el compuesto libre es de 1.365(4) Å y en el complejo esta distancia se acorta para formar un enlace doble de 1.30 Å.

El arreglo de las cuatro moléculas que se encuentra en la unidad asimétrica, Figura 23, esta dado por pares opuestos entre sí y relacionadas por un centro de simetría.

La estructura cristalina de este compuesto, se puede describir por la desviación de sus planos internos, se observan cuatro planos en la molécula, el plano del anillo de benceno **A** (prom. 0.008(4)Å, un plano **B** formado por los átomos Ni-O1-C2-C1-C7-N1 [prom. 0.022(4) Å], un plano **C** por los átomos Ni-S1-C8-N2-N1 [prom. 0.023(3) Å], y un plano **D** del anillo de piridina [prom. 0.008(3) Å].

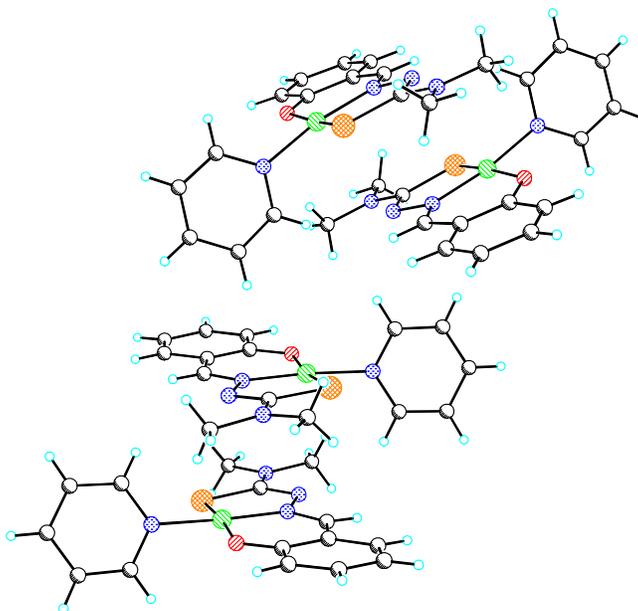


Figura 6. Unidad asimétrica del compuesto (3)

En las cuatro moléculas tanto el anillo bencénico como el de piridina son esencialmente planos, dentro de las desviaciones estándar. Los ángulos de torsión entre los planos **A** y **B** varían entre 1-3.4°; los ángulos entre los planos **B** y **C** están entre 3.2 y 5.5°; estos ángulos cercanos a cero, permiten hacer una descripción de coordinación de cuadrado plano distorsionada para la geometría alrededor del átomo metálico central en las cuatro moléculas, mientras que el anillo de piridina está rotado de la planaridad (pseudopiano) por ángulos de torsión que varían entre 65.5 y 81.8° (Tabla 4).

Tabla 6 Ángulos entre planos de las moléculas de (3).

Molécula	plano	Desviación del plano	ángulo con plano previo
1	A	0.012(6)	
	B	0.042(4)	3.4(3)
	C	0.0148(3)	4.1(3)
	D	0.005(4)	81.2(2)
2	A	0.008(5)	
	B	0.025(4)	2.7(4)
	C	0.019(3)	5.5(2)
	D	0.019(6)	77.9(3)
3	A	0.007(4)	
	B	0.008(4)	0.9(3)
	C	0.026(3)	5.0(2)
	D	0.005(4)	75.0(2)
4	A	0.007(4)	
	B	0.015(4)	3.4(3)
	C	0.034(3)	3.2(2)
	D	0.004(4)	63.5(2)

Con los datos obtenidos de las diferencias de ángulos diedros, distancias y ángulos de enlace entre las 4 moléculas, se corrobora que las moléculas son cristalográficamente independientes, siendo el primer ejemplo de un complejo de tiosemicarbonato de níquel no descrito en la literatura hasta la fecha.

El empaquetamiento cristalino, de acuerdo con la simetría del grupo espacial $P2_1/n$, indica que debe tener 16 moléculas por celda cristalina.

Las moléculas no presentan enlaces intra o intermoleculares por lo que el empaquetamiento cristalino se propone debido a fuerzas de Van der Waals.

4.6 Caracterización del compuesto (4) Amino(Salicilden 4,4,- Dimetiltiosemicarbazonato)Níque(II); Ni(Sal4DMe)NH₃ :

Se seleccionaron cristales del compuesto **4** para su análisis de rayos-x, los parámetros de celda, las condiciones de colección de datos y de refinamiento se describen en la tabla A1-b. Las distancias de enlace se encuentran descritas en la tabla A2-b y los ángulos de enlace en la tabla A3-b

El compuesto cristaliza en un grupo espacial triclínico P-1, y la unidad asimétrica de **4** contiene una molécula cuya proyección se muestra en la figura 24.

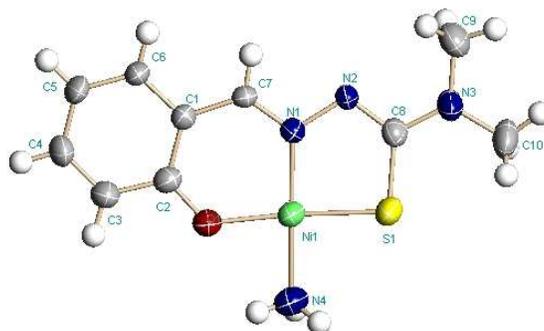


Figura 7. Estructura molecular de (**4**) al 50% de elipsoides térmicas

Como se observa, el compuesto es tetracoordinado con la tiosemicarbazona como ligante tridentado dianiónico enlazando al átomo de níquel por los átomos de azufre, oxígeno y nitrógeno de tipo imina, la cuarta posición de coordinación la ocupa la base amoniacal.

Del análisis de las distancias de enlace, se concluye que la tiosemicarbazona presenta enlaces covalentes O-Ni y S-Ni de [1.864(2)Å y 2.1472(9)Å] y los enlaces correspondientes al enlace del átomo de nitrógeno hidrazínico N1 (N-Ni (1.864(2)Å)] y al enlace de la base amoniacal N4-Ni (1.936(3)Å), estos enlaces son similares a los encontrados para el complejo de piridina descrito anteriormente y los descrito en la literatura para complejos similares.

La molécula es prácticamente plana dentro de las desviaciones (0.0262 Å), solo algunos átomos como S1, N3, N4 y C10 están desviados del plano por 0.1314 Å, 0.0268 Å, 0.0780 Å y 0.0803 Å, respectivamente.

Los ángulos formados entre los diferentes planos internos de la molécula, son los siguientes: plano **A** (anillo bencénico), y plano **B** (Ni1-O1-C2-C3-C7-N1), 0.2(2)°; plano **B** y plano **C** (Ni1-S1-C8-N2-N1) es de 2.6(1)°; asimismo, los ángulos alrededor del átomo central níquel se muestran en la tabla 5.

De estos datos, se puede concluir que el compuesto presenta una configuración alrededor del níquel plana- cuadrada distorsionada, similar al complejo con piridina anteriormente descrito y complejos de níquel con tiosemicarbazonas similares descritos.

Tabla 7. Ángulos alrededor del Ni(II) de (4).

plano	Ángulo
N(1)-Ni(1)-O(1)	96.39(11)
N(1)-Ni(1)-N(4)	177.28(15)
O(1)-Ni(1)-N(4)	84.66(12)
N(1)-Ni(1)-S(1)	87.40(8)
O(1)-Ni(1)-S(1)	174.92(9)
N(4)-Ni(1)-S(1)	91.71(11)

4.7 Compuesto 5: piridina (salicilden 4-metiltiosemicarbazonato) níquel(II), Ni(Sal4Me)Pi.

De la evaporación lenta de una solución del compuesto **5** en etanol, se obtuvieron cristales que fueron seleccionados para su análisis por difracción de rayos-x.

Los parámetros de celda y las condiciones de colección de datos se resumen en la tabla A1-b. Las distancias de enlace y los ángulos de enlace se encuentran en las tabla A2-b y A3-b, respectivamente.

El compuesto **5** cristaliza en una red triclinico P-1. La unidad asimétrica contiene una molécula que se muestra en la figura 25.

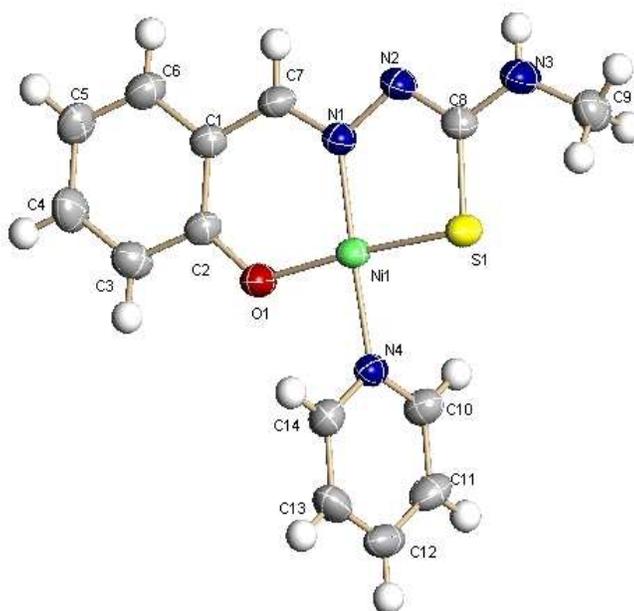


Figura 8. Unidad asimétrica del compuesto **5**. Elipsoides térmicos con 50 % de probabilidad.

En el compuesto **5**, el átomo de níquel tiene un número de coordinación de cuatro, en donde el ligante **H₂Sal4Me**, se encuentra como un ligante tridentado dianionico (**Sal4Me**), unido al átomo de níquel, por el oxígeno, el nitrógeno de tipo ímina (N1) y el azufre, debido a la pérdida del protón del oxhidrilo y el protón del nitrógeno N2, la cuarta posición de coordinación es ocupada por la piridina.¹¹

Como se observa en la figura anterior, el ligante adopta una configuración *cis* para coordinarse con el metal Ni. De acuerdo a las distancias y ángulos de enlace encontradas, la geometría alrededor del átomo de níquel, es plana-cuadrada distorsionada (Tablas A2-b y A3-b respectivamente). El ligante Sal4Me presenta planaridad respecto al grupo metilo (C9) en el plano de la molécula como lo indica el ángulo de torsión N2-C8-N3-C9 de 178.6(4)°.

La estructura del compuesto **5** puede ser descrita por la desviación de sus planos y los ángulos que forman entre ellos, así entonces se reconocen 4 planos en la estructura. Un plano **A** descrito por el anillo bencénico [C1 a C6; 0.008(3)Å], un plano **B** formado con los átomos Ni-O1-C2-C1-C7-N1 [0.018(2)Å], un plano **C** formado por los átomos Ni-S1-N1-N2-C8 [0.023(2)Å] y un plano **D** por el anillo de piridina (N4 a C14 (0.0103)Å).

El ángulo entre el plano **A** del anillo bencénico y el plano **B** es de 3.2(2)°, el ángulo entre los planos **B** y **C** es de 3.2(2) °. El plano **D** de la piridina esta rotada de los dos planos **B** y **C** por 71.3(1)° y 72.1(1)° respectivamente; los ángulos descritos dan una idea más clara de la geometría plana-cuadrado distorsionada que tiene el compuesto.

El compuesto en el cristal es estabilizado por enlaces de hidrógeno complementarios, el átomo H3A que se encuentra unido a N3 forma puentes de hidrógeno con el N2 de una tiosemicarbazona en posición relativa 1-x, 1-y, 1-z, con los parámetros descritos en la tabla (6) generando dímeros centrosimétricos como se muestra en la figura 26. Estos dímeros se organizan en la molécula a través de fuerzas de Van der Waals.

Tabla 8. Enlaces de hidrógeno para **5** [Å y °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(3)-H(3A)...N(2)#1	0.81(6)	2.29(6)	3.084(5)	168(5)

Transformaciones de Simetría usada para generar las moléculas equivalente:
 #1 -x+1,-y+1,-z+1

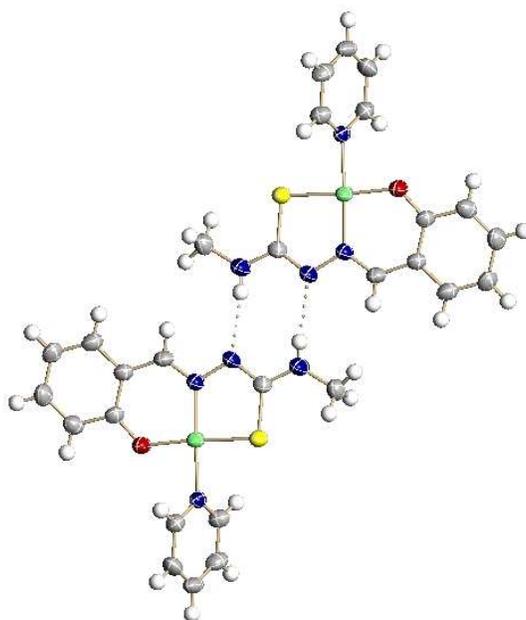


Figura 9. Dímero centrosimétrico por enlaces de hidrógeno.

5 CONCLUSIONES

De acuerdo al trabajo realizado y a lo discutido anteriormente, se puede concluir lo siguiente.:

1. La geometría y conformación de las tiosemicarbazonas depende del grado de sustitución y tipo de sustituyentes, así entonces se observa que las tiosemicarbazonas disustituidas en N4 adquieren una geometría syn o Z. y las tiosemicarbazonas monosustituidas adquieren una conformación y geometría anti o E.
2. En los ligantes obtenidos se mantiene la interacción intramolecular O-H ... N1, de acuerdo a las reglas de Etter.
3. Las tiosemicarbazonas estudiadas cuando se coordinan para formar complejos de níquel, adquieren independientemente del grado de sustitución y del tipo de sustituyentes, una geometría syn.

6 REFERENCIAS

1. Casas, J.S., García-Tasende, M.S. Sordo J; **Coordination Chemistry Reviews**; (2000) 209, 197–261
2. Valdés-Martínez J, Rubio M, Cetina-Rosado, R. Salcedo-Loiza J, Toscano R., Espinosa-Pérez G., Hernández-Ortega S., and Ebert, K; **Journal of Chemical Crystallography**; (1997), **27**(11), 627-634.
3. Chattopadhyay, S. K. Mazumdar; **Acta Crystallographica**; (1988), C44, 1025-1028.
4. M Soriano-García, J Valdés M, R. A. Toscano; **Acta Crystallographica**; (1988), C44, 1247-1249.
5. M. Soriano-García, J Valdés-Martínez, R. A. Toscano, J. Gomez-Lara, M Villalobos-Peñaloza; **Acta Crystallographica**; (1986), C42, 623-625.
6. Labisbal,E. Haslow, K D., Pedrares-Sousa A, Valdés-Martínez J., Hernández-Ortega, S, Douglas-X West; **Polyhedron**; 22 (2003); 2831-2837.
7. Kovala-Demertzi D, Kourkoumelis-K N, Mavroudis-A D, Millar-R John,Frampton S.C., Swearingen, KJ, West D.X; **European Journal of Inorganic Chemistry**; (2000), 4 727-734.
8. West D.X, Yang Y. Klein, T. K. Goldberg, Liberta A., Hernández-Ortega, S. and Valdés-Martínez J; **Polyhedron**; (1995) 14(20-21) 3051-3060.
9. Lu Zheng, White Corbet, Rheingold A., Crabtree R.; **Inorganic Chemistry**; (1993), 32, 3991-3994.
10. D.X. West, S.B. Padhye, P.B. Sonawane; **Structure & Bond** ;(1991) 76 1;
11. D.X. West, A.E. Liberta, S.B. Padhye, R.C. Chikate, P.B. Sonawane, A.S.

- Kumbhar, R.G. Yerande ; **Coord. Chem. Rev**; (1993), 123, 49-71.
12. West, D.X, Salberg M.M, Bain G.A, Liberta, A.E, Valdés-Martínez J, Hernández-Ortega. S; **Transition Metal Chemistry**; (1996) 21 206-212.
13. West D.X., Carlson C.S., Liberta A.E., Scovil J.P. **Transition Met Chem**, 15(5), 383, 1990.
14. West D. X., Yang Y., Klein T. L, Goldberg K. I., Liberta A. E, Valdés-Martínez J, Toscano R. A; **.Polyhedron**; 14, 12, 1995, 1681-1693.
15. West D.X, Lockwood, M.A. Owens, M.D. Liberta, A.E., **Transition Met. Chem**, 22(4), 366, 1997
16. Kovala-Demertzi D, Kourkoumelis N, West D.X, Valdés-Martínez J, Hernández-Ortega S; **European Journal of Inorganic Chemistry**; (1998) 7, 861-863.
17. Soriano-García, M. Toscano, R.A. Valdés-Martínez J, Fernández, J. M; **Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun**; (1985), C41, 498-500.
18. Yadav P.N, Demertzis M.A, Kovala Demertzi D, Castineiras A, West D.X; **Inorganica. Chimica. Acta**; (2002) 332 204-209.
19. Papathanasis L. Demertzis, M.A. Yadav P.N, Kovala-Demertzi D., Prentjias C. Castineiras, A. Skoilika S, West D.X; **Inorganica. Chimica. Acta**; (2004) 357 4113-4120.
20. Mathew M, Palenik G.J; **Acta Crystallographica**; (1971), B27, 59-66
21. Valdés-Martínez J., Hernández-Ortega S, West D. X, Stark A. M, Bain G. A; **Journal of chemical Crystallography**; (1996); 26(12); 861-864.
22. Valdés-Martínez J, Hernández-Ortega S, West D. X, Ives J. S, Bain G. A; **Z. Kristallogr**, (1998); 213, 246-248.
23. West D. X, Bain G. A, Butcher R. J, Jasinski J. P, Pozdniakiv R. Y, Valdés-

- Martínez, J, Toscano, R. A, Hernández-Ortega S; ***Polyhedron*** (1996), 15, 4, 665-674.
24. West D. X, Ives J.S, Krejci J, Salberg, M. M, Zumbahlen T. L, Bain A.B, Leberta, A. E, Valdés-Martínez, J, Hernández-Ortega S, Toscano R. A; ***Polyhedron***; (1995), 14, 15-16; 2189-2200.
25. West D. X, Billeh, I. S, Bain G. A, Valdés-Martínez J, Ebert K. H, Hernández-Ortega S; ***Transition Metal Chemistry***; (1996), **21**; 573-582.
26. Kovala-Demertzi D, Domopoulou A, Demertzis M.A, Valdés-Martínez J, Hernández-Ortega S, Espinosa-Pérez G, West D.X, Salberg M. M, Bloom P. D, ***Polyhedron***; (1996) 15-15; 2587-2596.
27. Castiñeiras, A, Carballo R. Pérez T.; ***Polyhedron*** ; (2001) 20; 441-448.
28. Sousa G.F, West D.X, Brown C.A, Swearingen J.K,. Valdés-Martínez J; Toscano, R.A; Hernández-Ortega S, Höherner Mbortoluzzi A. J; ***Polyhedro***; (2000) 19: (7); 841-847.
29. West D.X; Swariingen J. K, Valdés-Martínez J, Hernández-Ortega S, El-Sawaf A. K, Van Der Meurs F, Castiñeiras A, García I, Bermejo E; ***Polyhedron*** (1999) **18**; 2919-2929
30. J.R.Lancaste Jr, Coyle C.L and Stiefel; The coordination chemistry of Nickel An introductory survey. in: ***The Bioinorganic Chem.Ni***; UCH Pub. INC., N.Y; 1988; 1era edic.
31. Gyepes E, Glowiak T; ***Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun***; (1989), C45; 391-392. .
32. J.Valdés-Martínez, S.Hernández-Ortega, V.Bautista-Jiménez; ***Acta Crystallogr., Sect. E: Struct***, (2004), E60; m42-44.
33. J.Valdés-Martínez, S.Hernández-Ortega, V.Bautista-Jiménez; ***Acta***

- Crystallogr., Sect. E: Struct.**, (2002), E58; m710-711.
34. Berkessel A, Hermann G, Rauch O-T, Buchner M, Jacobi A, Huttner G; **Chem. Ber.**; (1996), 129; 1421-1425.
35. Zimmer M, Schulte G, Luo X-L, Crabtree R. H; **Angewandte Chemie International Edition**; (1991), 2; 193-194.
36. Neelam Bharti, Shailendra Sangita Sharma, Fehmida Naqvi and Amir Azam **Bioorganic & Medicinal Chemistry**; 11 (2003); 2923–2929
37. Pieralberto Tarasconi, Silvia Capacchi, Giorgio Pelosi, Mara Cornia, Roberto Albertini, Antonio Bonati, Pier Paolo Dall'aglio, Paolo Lunghi, Silvana Pinelli; **Bioorganic & Medicinal Chemistry**; 8 (2000); 157-162
38. Antonios Kolocouris, Kostas Dimas, Christophe Pannecouque, Myriam Witvrouw, Nicolas Kolocouris, Graciela Andrei, Robert Snoeck and Erick de Clercq; **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**; 12 (2002); 723–727
39. Neelam Bharti, Kakul Husain, T. González-Garza, Delia E. Cruz-Vega; J. Castro-Garza, Benito d. Mata-Cárdenas, Fehmida Naqvi and Amir Azam; **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**; (2002) 12; 3475–3478.
40. Walcourt, A, Loyevsky M, Lovejoy D, Gordeuk V, Richardson D; **The International Journal of Biochemistry & Cell Biology**; (2004) 36; 401–407
41. Liu-Fang Wang, Yi-Zhi Li; Qin-Xi, Zhi-Don Xu, Dong-Ming Qu; **Transition Metal Chemistry**; (2001) 26; 307-310.
42. Lunn G, Phillips Lawrence R, Pacula-Cox C; **Journal of Chromatography B**; (1998), 708; 217–222.
43. García-Tojal, J., García-Orad, A. Pérez-Sanz, R, Ugalde, M., Álvarez Díaz, A., Serra, J.L., Arriortua, M., Rojo, T., **Journal of Inorganic Biochemistry**, (2001), 86 627–633

44. García-Tojal, J., García-Orad, A. Urtiaga, M., Álvarez Díaz, A., Serra, J.L., Arriortua, M., Rojo, T., **Journal of Inorganic Biochemistry**, (2001), 84 271–278.
45. Belicchi Ferrari, M., Bisceglia, F., Pelosia, G., Tarasconia, P., Albertini, R., Pinelli, S. **Journal of Inorganic Biochemistry** (2001), 87 137–147.
46. Belicchi Ferrari, M., Bisceglie, F., Pelosi, G., Sassi, M. Tarasconi, P., Cornia, M., Capacchi, S., Albertini, R., Pinelli, S., **Journal of Inorganic Biochemistry**, (2002), 90, 113–126.
47. Kasuga, N.C., Sekino, K., Ishikawa, M., Honda, A., Yokoyama, M., Nakano, S., Shimada, N., Koumo, C., Nomiya, K., **Journal of Inorganic Biochemistry**, (2003), 86, 298–310.
48. Kasuga, N. C., Sekino, K., Ishikawa, M., Shimada, N., Koumo, C., Nomiya, K., **Journal of Inorganic Biochemistry**, (2001), 84, 55–65.
49. Steed, J., Atwood, J., **Supramolecular Chemistry**, (2000), Cap. 6 , Wiley
50. Biradha, K. *CrystEngComm*, (2003), 5(66), 374–384, Schmidt, G. M. J, **Pure Appl. Chem.**, (1971) 27, 647.
51. Desiraju, G. R. **Crystal Engineering: the Design of Organic Solids**, Materials Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam, (1989).
52. Burrows, A.D.; **Structure & Bonding** (2004), 108, 55-96.
53. Desiraju, G. R. *Angewandte Chemie International. Ed. Engl.* (1995) 34, 2311-2327
54. Etter, M. C., **Accounts Chemical Research.**, (1990) 23(4), 120-126.
55. Etter, M. C, **Journal of Physical Chemistry**, (1991), 95(12), 4601-4610.

56. Burrows, A. D., Harrington, R. S., Mahon, M., **CrystEngComm**, (2000)77-81
57. Burrows, A. D., Harrington, R. S., Mahon M. and Teat, S. T. **CrystEngComm**, (2002), 4(89), 539–544
58. Burrows, A. D., Menzer S., Mingos, D. M. P., White, A. J. P., Williams, D. J., **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (1997), 4237–4240
59. Allen, M. T., Burrows, A. D., Mahon M. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (1999), 215-221.
60. Burrows, A. D., Mingos, D. M. P., White, A. J. P., Williams, D. J., **Chem. Comm.** (1996), 97-99.
61. Alonso, R., Bermejo, E., Carballo, R., Castiñeiras, A., Pérez T. **Journal of Molecular Structure**, (2002), 155-173.
62. Allen, F. H., Bird, C. M., Rowland, R. S., Raithby, P. R., (1997), **Acta Crystallographica**, (1997), B53, 696-702.
63. Allen, F. H., Bird, C. M., Rowland, R. S., Raithby, P. R., (1997), **Acta Crystallographica**, (1997), B53, 680-695.
64. Novakovic, S.B., Fraisse, B., Bogdanovic, G. A., Spasojevic-de, A., B. (2007), **Crystal Growth & Design**, 7(2), 191-195.
65. Rubcic, M., Dlovic I., Cindric, M., Matkovic-alogovic, D. (2008),), **Acta Crystallographica**, (1997), C64, o570-o573.
66. Pretsche, E., Clerc, T., Seilb, J., Simon W., TABLAS PARA LA ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS. EDITORIAL ALHAMBRA (1985).
67. Klyman D.L., Bartosevich J.F., Griffin T.S. Mason C.J, **J. Medical Chem** 22(7),855, 1979.

68. Scovil J.P, KLAYMAN D.L, Lambros C, Chinds G.E.Nostch D.J, J.Med.Chem,
27,87, 1984

7 MATERIAL ADICIONAL

Tabla A 1. Datos cristalográficos para los ligantes

Compuesto	H ₂ SAL4Dme (1)	H ₂ SAL4ME (2)
Fórmula Empírica	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O S	C ₉ H ₁₁ N ₃ O S
Peso Molecular	223.29	209.27
Sistema cristalino	Monoclinico	Triclínico
Grupo especial	P2 ₁ /n	P-1
a, (Å)	6.0050(10)	6.0330(10)
b, (Å)	10.634(2)	8.5320(10)
c, (Å)	17.039(2)	10.4770(10)
α, (°)	90	75.75
β, (°)	91.14.	75.81
γ, (°)	90	82.15
V., (Å ³)	1087.8(3) Å ³	505.08(11) Å ³
Z	4	2
D _{calc.} , g/cm ³	1.363	1.376 g/cm ³
μ, mm ⁻¹	2.464	2.617 mm ⁻¹
F(000)	472	220
Tamaño, mm	0.48 x 0.14 x 0.14	0.40 x 0.12 x 0.08
Forma/ color	Prisma/ incoloro	laminar/incoloro
Refl. colectada	1514	11407
Refl. independientes	1359	1262
R(int)	0.0461	0.0374
Corr. Abs. min/max	0.7665 / 0.6581	0.8180 and 0.6253
R / wR	0.0473 / 0.1320	0.0377, / 0.0917
Dens. Res. Fin., (e.Å ⁻³)	0.274 / -0.258	0.182 / -0.149

Tabla A 2. Datos cristalográficos para los compuestos de Ni(II)

Compuesto	NiSAL4DMePI (3)	NiSAL4DMeNH ₃ (4)	Ni[SAL4Me]Pi(5)
Fórmula Empírica	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ Ni O S	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ Ni O S	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ Ni O S
Peso Molecular	359.09	297.02	345.06
Sistema cristalino	Monoclinico	Triclinico	Triclinic
Grupo especial	P2 ₁ /n	P -1	P -1
a (Å)	18.355(3)	6.735(1)	5.469(2)
b (Å)	18.180(2)	8.355(1)	8.641(2)
c (Å)	19.005(2)	10.902(1)	15.421(5) Å
α, (°)	90	86.83.	100.59(2)
β, (°)	95.180(10)	85.22	93.20(3)
γ, (°)	90	89.36	91.69(3)°
V., (Å ³)	6316.0(14)	610.38(13)	714.6(4) Å
Z	16	2	2
D _{calc.} , g/cm ³	1.511	1.616	1.604
μ, mm ⁻¹	1.367	1.749	1.506
F(000)	2976	308	356
Tamaño, mm	0.36 x 0.24 x 0.08	0.40 x 0.24 x 0.12	0.30 x 0.10 x 0.10
Forma/ color	Prisma/ rojo oscuro	Prisma/ rojo,vino	Prisma/ Rojo vino
Refl. colectada	11498	2327	4551
Refl. independientes	11127	2130	4152
R(int)	0.0395	0.0365	0.0515
Corr. Abs. min/max	0.9030 / 0.7311	0.8213/ 0.6826	0.8451 / 0.7892
R / wR	0.0502 / 0.1068	0.0338, / 0.0774	0.0503, / 0.1126
Dens. Res. Fin. (e.Å ⁻³)	1.211 / -0.378	0.289 / -0.265	0.580 / -0.451

Tabla A 3. Distancias de enlace y ángulos de enlace para los compuestos ligantes

-	H ₂ SAL4DME	H ₂ SAL4ME		H ₂ SAL4DME	H ₂ SAL4ME
	(1)	(2)		(1)	(2)
S1-C8	1.693(3)	1.686(2)	C7-N1-N2	119.8(2)	115.4(2)
O1-C2	1.361(4)	1.358(3)	C8-N2-N1	118.6(2)	122.2(2)
N1-C7	1.275(4)	1.286(3)	C8-N3-C9	123.0(3)	123.9(2)
N1-N2	1.372(3)	1.378(3)	C8-N3-C10	121.7(3)	
N2-C8	1.365(4)	1.350(3)	C10-N3-C9	115.3(3)	
N3-C8	1.339(4)	1.317(3)	C6-C1-C2	117.9(3)	118.0(2)
N3-C9	1.464(4)	1.452(3)	C6-C1-C7	120.0(3)	119.0(2)
N3-C10	1.457(4)		C2-C1-C7	122.1(3)	123.0(2)
C1-C6	1.398(4)	1.395(4)	O1-C2-C3	117.3(3)	117.5(2)
C1-C2	1.402(4)	1.403(4)	O1-C2-C1	122.7(3)	122.1(2)
C1-C7	1.452(4)	1.446(4)	C3-C2-C1	120.0(3)	120.4(2)
C2-C3	1.397(4)	1.389(4)	C4-C3-C2	120.2(3)	119.9(3)
C3-C4	1.370(5)	1.375(4)	C3-C4-C5	120.6(3)	120.9(3)
C4-C5	1.385(5)	1.378(5)	C6-C5-C4	119.4(3)	119.3(3)
C5-C6	1.370(5)	1.375(4)	C5-C6-C1	121.9(3)	121.4(3)
			N1-C7-C1	119.2(3)	122.9(2)
			N3-C8-N2	115.5(3)	117.4(2)
			N3-C8-S1	123.8(2)	123.99(19)
			N2-C8-S1	120.7(2)	118.57(18)

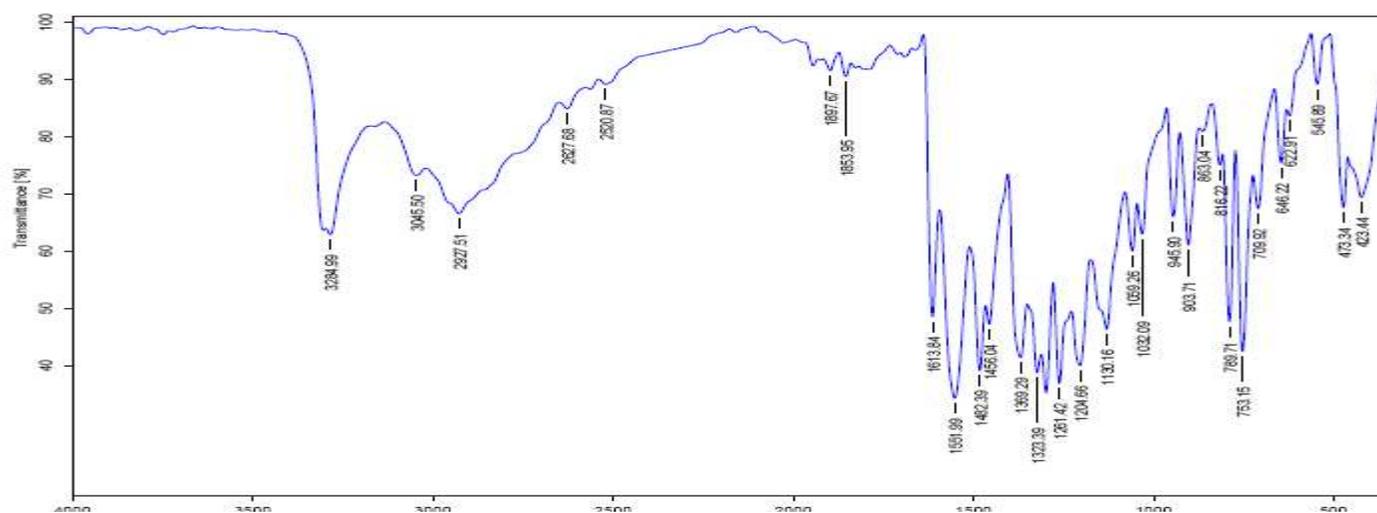
Tabla A 4. Distancias de enlace para los diferentes complejos Ni(SaITCS)A

	Molécula A	Molécula B	Molécula C	Molécula D	Nisal4DMeNH ₃	Nisal4MePi
Ni1-N1	1.859(5)	1.856(4)	1.848(4)	1.853(4)	1.852(2)	1.861(3)
Ni1-O1	1.864(4)	1.854(4)	1.852(4)	1.857(4)	1.864(2)	1.865(3)
Ni1-N4	1.918(5)	1.932(5)	1.909(5)	1.928(4)	1.936(3)	1.924(3)
Ni1-S1	2.1431(18)	2.1423(18)	2.1393(17)	2.1478(18)	2.1472(9)	2.1524(12)
S1-C8	1.751(7)	1.754(6)	1.748(6)	1.750(6)	1.741(3)	1.746(4)
O1-C2	1.313(7)	1.332(7)	1.307(7)	1.301(7)	1.301(4)	1.313(4)
N1-C7	1.300(7)	1.295(7)	1.315(7)	1.299(7)	1.304(4)	1.297(5)
N1-N2	1.390(6)	1.409(6)	1.403(6)	1.403(6)	1.400(4)	1.408(4)
N2-C8	1.295(9)	1.311(7)	1.307(7)	1.312(7)	1.309(4)	1.310(5)
N3-C8	1.364(8)	1.343(7)	1.355(7)	1.348(8)	1.358(4)	1.355(5)
N3-C10	1.431(10)	1.435(8)	1.437(8)	1.437(8)	1.444(5)	
N3-C9	1.427(10)	1.456(9)	1.463(8)	1.472(8)	1.446(5)	1.443(6)
N4-C11	1.328(7)	1.320(8)	1.342(7)	1.334(7)		N4-C14 1.332(5)
N4-C15	1.338(7)	1.327(7)	1.341(7)	1.342(7)		N4-C10 1.340(5)
C1-C6	1.399(8)	1.403(8)	1.400(8)	1.421(8)	1.410(4)	1.405(5)
C1-C2	1.404(8)	1.426(8)	1.423(8)	1.417(7)	1.427(4)	1.418(5)
C1-C7	1.444(8)	1.426(8)	1.422(8)	1.420(8)	1.420(4)	1.437(6)
C2-C3	1.424(8)	1.398(8)	1.411(8)	1.414(8)	1.411(5)	1.416(6)
C3-C4	1.355(9)	1.356(9)	1.369(9)	1.373(9)	1.369(5)	1.371(6)
C4-C5	1.384(10)	1.371(10)	1.379(9)	1.371(9)	1.390(5)	1.401(6)
C5-C6	1.377(10)	1.364(9)	1.369(8)	1.371(8)	1.373(5)	1.381(6)
C11-C12	1.388(9)	1.372(9)	1.372(8)	1.372(8)		1.379(7)
C12-C13	1.376(10)	1.344(10)	1.376(9)	1.363(8)		1.365(7)
C13-C14	1.356(10)	1.351(11)	1.357(9)	1.374(8)		1.390(6)
C14-C15	1.366(9)	1.388(10)	1.375(8)	1.372(8)		C10-C11 1.380(5)

Tabla A 5. Ángulos de enlace para los diferentes complejos Ni(SaITCS)A

	Molécula A	Molécula B	Molécula C	Molécula D	Nisal4DMeNH ₃	Nisal4Mepi
N1-Ni1-O1	96.51(19)	96.45(18)	96.59(18)	96.46(18)	96.39(11)	96.42(13)
N1-Ni1-N4	170.81(19)	171.94(19)	174.5(2)	176.8(2)	177.28(15)	177.70(14)
O1-Ni1-N4	88.02(18)	87.98(19)	87.95(18)	86.15(18)	84.66(12)	85.88(12)
N1-Ni1-S1	87.31(16)	87.17(15)	87.51(15)	86.93(15)	87.40(8)	87.72(10)
O1-Ni1-S1	171.45(14)	171.50(14)	172.05(15)	174.10(15)	174.92(9)	175.86(9)
N4-Ni1-S1	89.31(14)	89.37(15)	88.36(15)	90.62(15)	91.71(11)	89.98(10)
C8-S1-Ni1	95.4(2)	96.7(2)	95.8(2)	96.3(2)	95.80(11)	95.85(13)
C2-O1-Ni1	126.3(3)	126.4(3)	126.6(4)	127.0(4)	126.9(2)	126.5(2)
C7-N1-N2	113.5(5)	112.9(5)	112.9(4)	113.3(4)	113.1(2)	114.0(3)
C7-N1-Ni1	124.0(4)	124.6(4)	124.7(4)	123.9(4)	124.7(2)	124.6(3)
N2-N1-Ni1	122.4(4)	122.4(4)	122.4(3)	122.8(3)	122.12(19)	121.4(2)
C8-N2-N1	111.9(5)	112.2(5)	112.9(4)	111.7(4)	111.9(3)	112.6(3)
C8-N3-C9	124.2(7)	119.8(6)	118.7(5)	123.8(5)	119.6(3)	124.7(4)
C8-N3-C10	118.2(7)	123.3(6)	123.0(5)	119.9(5)	122.7(3)	
C10-N3-C9	117.5(6)	116.9(6)	118.3(5)	116.1(5)	117.4(3)	C14-N4-C10 118.7(3)
C11-N4-C15	117.8(5)	116.9(5)	117.8(5)	118.0(5)		C14-N4-Ni1 120.7(3)
C11-N4-Ni1	116.8(4)	125.8(4)	121.3(4)	120.6(4)		C10-N4-Ni1 120.3(3)
C15-N4-Ni1	125.4(4)	117.3(4)	120.7(4)	121.4(4)		
C6-C1-C2	119.6(6)	118.2(5)	119.1(5)	119.5(5)	119.1(3)	119.7(4)
C6-C1-C7	117.9(6)	118.8(5)	117.3(5)	118.3(5)	118.4(3)	118.3(3)
C2-C1-C7	122.5(5)	123.1(5)	123.5(5)	122.2(5)	122.5(3)	122.0(3)
O1-C2-C1	123.7(5)	123.0(5)	123.5(5)	123.4(5)	123.4(3)	123.9(4)
O1-C2-C3	119.0(5)	119.0(5)	118.3(5)	120.0(5)	119.4(3)	119.3(3)
C1-C2-C3	117.2(6)	118.0(5)	118.2(5)	116.6(5)	117.3(3)	116.8(3)
C6-C5-C4	118.2(6)	118.6(6)	118.2(6)	119.1(6)	118.7(3)	118.1(4)
C5-C6-C1	121.9(7)	121.9(6)	121.6(6)	121.5(5)	122.0(3)	122.2(4)
N1-C7-C1	126.2(5)	126.2(5)	125.0(5)	126.9(5)	126.2(3)	126.4(3)
N2-C8-N3	118.8(7)	119.1(5)	119.3(5)	118.8(5)	117.5(3)	118.3(3)
N2-C8-S1	122.9(5)	121.3(4)	122.4(5)	121.9(5)	122.5(2)	122.3(3)
N3-C8-S1	118.3(6)	119.7(5)	118.3(4)	119.2(4)	120.0(3)	119.5(3)
N4-C11-C12	122.4(6)	123.9(6)	123.0(5)	121.8(5)		N4-C10-C11 122.0(4)
C13-C12-C11	118.6(6)	118.9(7)	118.6(6)	120.2(5)		119.1(4)
C14-C13-C12	118.8(6)	118.1(7)	118.6(6)	118.3(5)		119.1(4)
N4-C15-C14	122.7(6)	121.5(7)	121.3(5)	122.5(5)		N4-C14-C13 122.0(4)

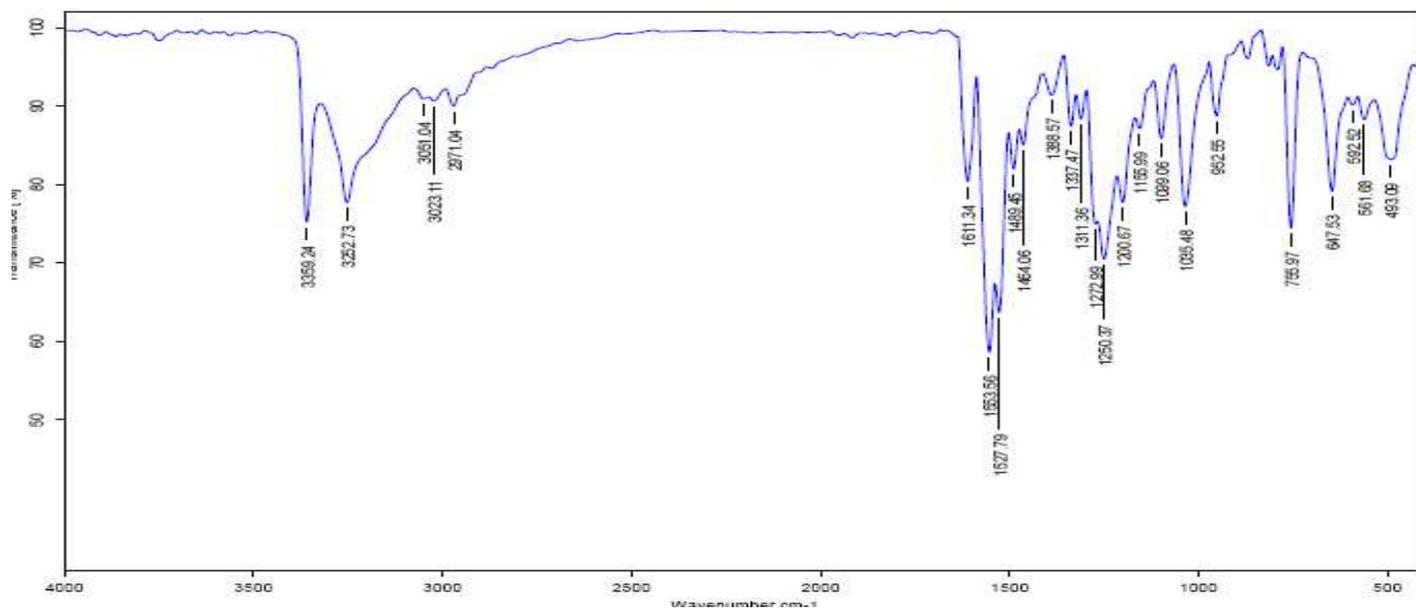
Espectro B1 de IR H₂Sal4Dme.



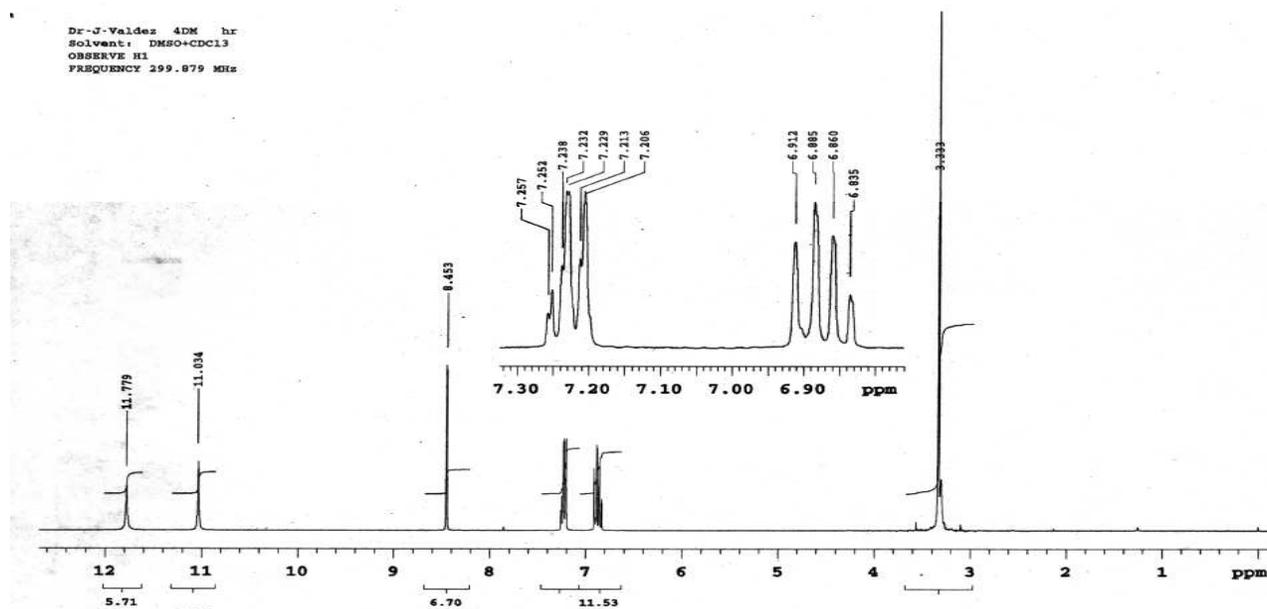
Espectro B2. Espectro de IR de H₂Sal4Me

Instituto de Química, UNAM

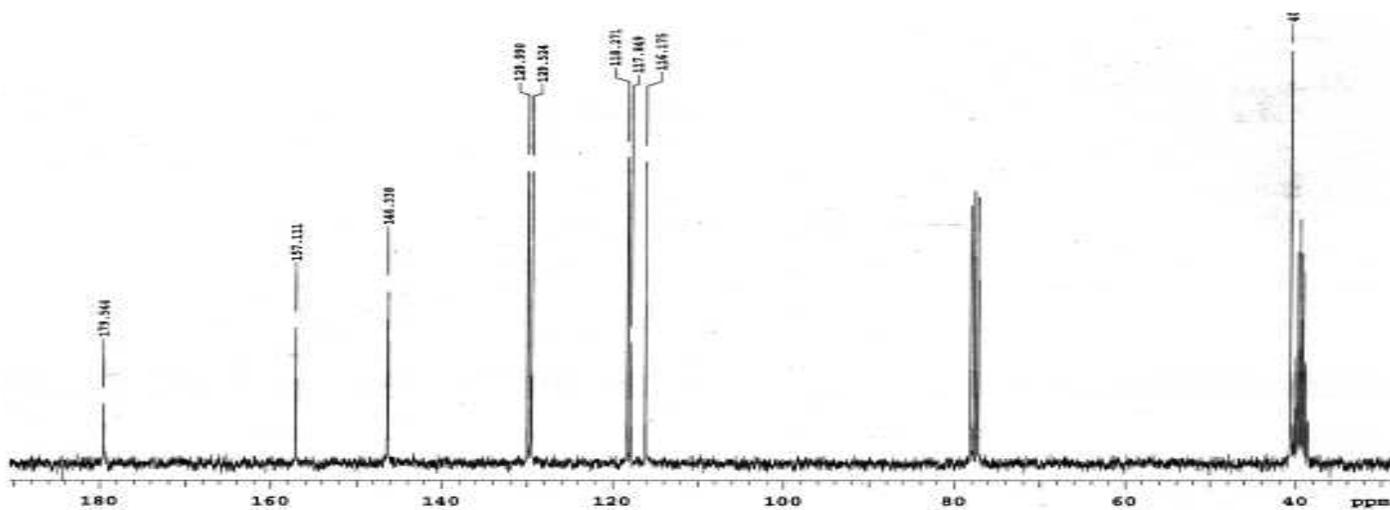
Laboratorio de Espectroscopía



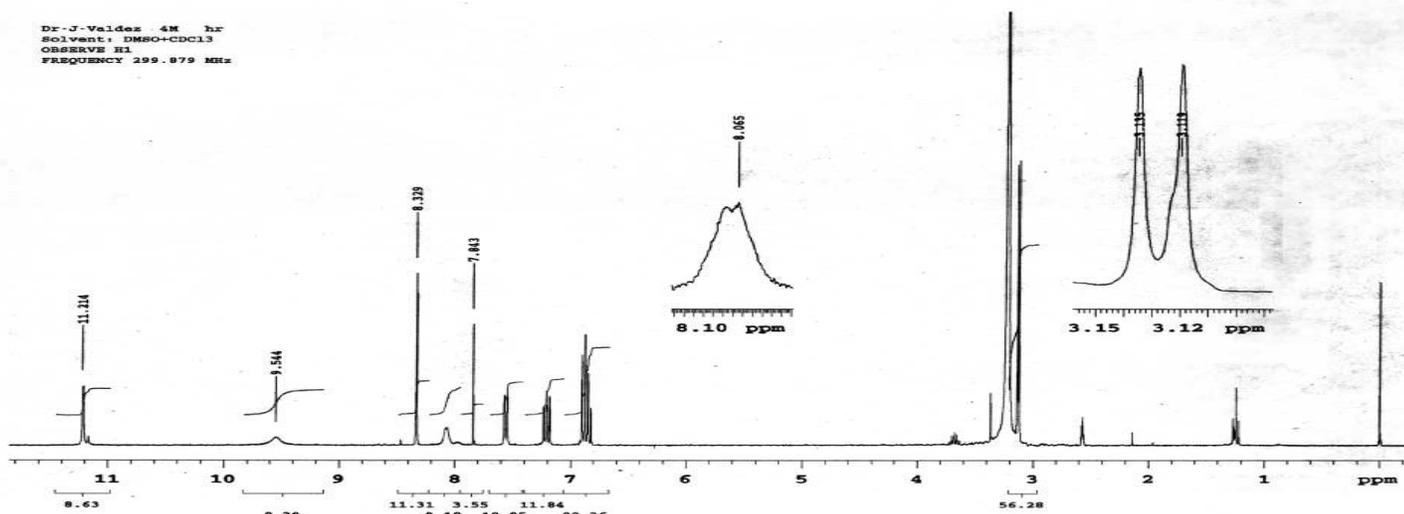
Espectro B3. Espectro de RMN¹H de H₂Sal4Dme



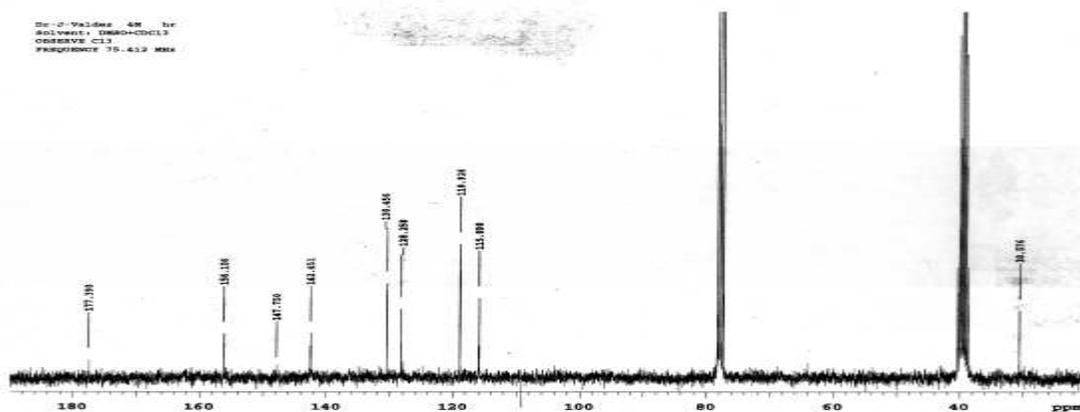
Espectro B4. Espectro de RMN¹³C de H₂Sal4Dme



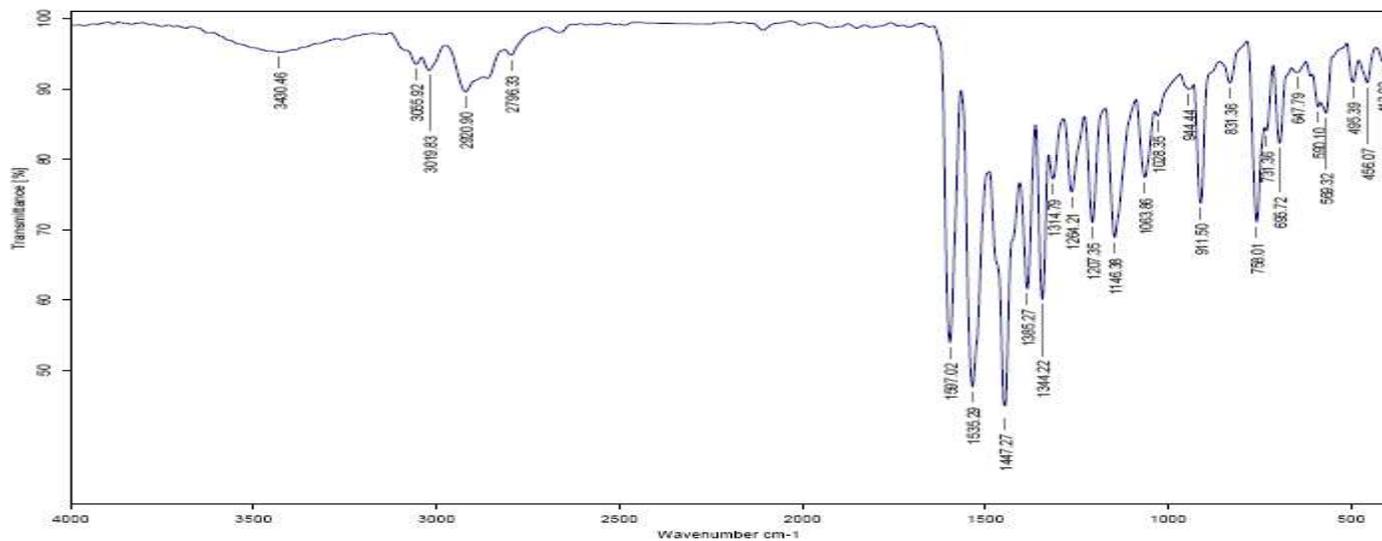
Espectro B5. Espectro de RMN¹H de H₂Sal4Me



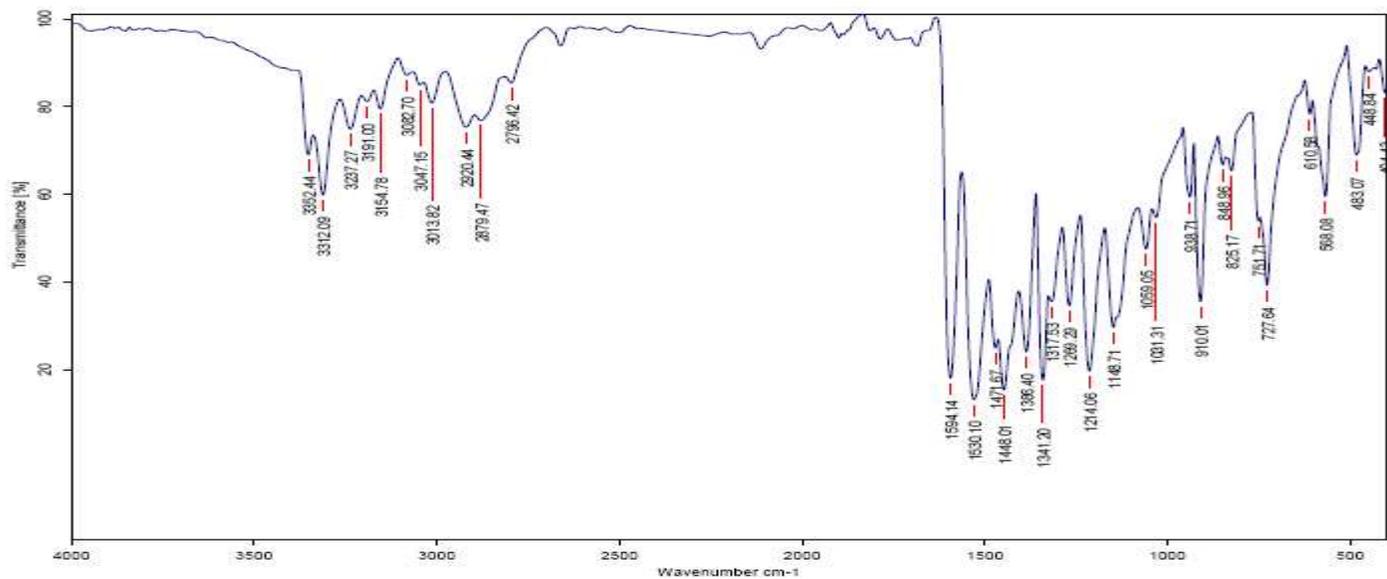
Espectro B6. Espectro de RMN¹³C de H₂Sal4Me



Espectro B7. Espectro de IR de NiSAL4DMePi



Espectro B8. Espectro de IR de NiSAL4DMeNH₃



Espectro B9. Espectro de IR de NiSAL4MeNH₃

