



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN DERIVADOS FLUORADOS
DE LA N-FENIL-4'-PIRIDILIMINA Y SU REPRODUCIBILIDAD EN COCRISTALES
Y COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ADDI DANA SÁNCHEZ PACHECO

Dr. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ
INSTITUTO DE QUÍMICA

CDMX, AGOSTO, 2020



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.

JURADO

Presidente	Dra. María del Jesús Rosales Hoz	CINVESTAV, IPN
Vocal	Dr. Rafael Moreno Esparza	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. David Morales Morales	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina	Instituto de Química, UNAM

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL PROYECTO:



INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATORIO 1-1, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL PROYECTO

Dr. Jesús Valdés Martínez

SUSTENTANTE:

Addi Dana Sánchez Pacheco

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en el simposio interno del Instituto de Química que se realizó del 19 al 21 de junio de 2019. En la modalidad de cartel se presentaron con el título: “Study of molecular interactions in crystalline networks of (E)-N-2,3,4-trifluorophenyl-4'-pyridylimine”.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Programa de Maestría en Ciencias Químicas porque a través de ellos he podido continuar con mi formación profesional como con mi formación como ser humano, por cada docente y sobre todo por el conocimiento transmitido de cada uno de ellos.

Al Instituto de Química por convertirse en mi hogar. Pero sobre todo al Dr. Jesús Valdés por la confianza depositada en mí para desarrollar este proyecto, así como por los conocimientos compartidos, orientación y apoyo brindado a lo largo del proceso.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría con número de becario 669048.

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, por el apoyo otorgado a través del Proyecto IN214919.

A cada uno de los miembros del jurado por su tiempo y contribución en este trabajo.

A los técnicos académicos del Instituto de Química que realizaron los análisis experimentales presentados en este trabajo: M. en C. Simón Ortega Hernández (Difracción de Rayos X), Q. María de la Paz Orta Pérez (Análisis Elemental por combustión), Dra. Marisol Reyes Lezama, Q. F. B. María de Rocío Patiño Maya (Espectroscopia de Infrarrojo), M. en C. Elizabeth Huerta Salazar (Resonancia Magnética Nuclear).

A la Dra. María del Carmen García González por la capacitación en la utilización del equipo de masas.

Al M. en C. Simón Ortega Hernández por la capacitación en el curso de refinamiento de estructuras por difracción de rayos X. Además al M. en C. Rafael León Zárate y M. en C. Everardo Jaime Adán por el refinamiento de tres y una estructuras presentadas en este trabajo.

A mis amigos de carrera que me han acompañado Paulina, Ingrid y sobre todo a Pepe por su cariño y apoyo en todos estos años.

A mis compañeros de Laboratorio por el compañerismo y amistad.

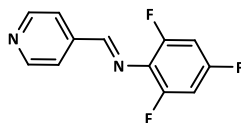
Por último a mi familia que han seguido siendo una parte fundamental de que siguiera preparándome. Les doy gracias por el amor, consejos, paciencia y cada una de sus atenciones a lo largo de mi vida.

Abreviaturas, símbolos y acrónimos

24DFFP	(E)-N-2,4-difluorofenil-4'-piridilimina
234TFFP	(E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina
245TFFP	(E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina
246TFFP	(E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina
345TFFP	(E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina
2346TFFP	(E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina
A	Aceptor de enlace de hidrógeno
Å	Ángstrom
g	Gramos
mg	Miligramos
°	Grados
°C	Grados Celsius
Cg-Cg	Distancia centroide – centroide
cm	centímetros
cm ⁻¹	Centímetros a la -1
d	Señal doble
D/D-H	Donador de enlace de hidrógeno
DART+	Análisis directo en tiempo real
dd	Señal doble de dobles
d _e	Distancia externa
d _i	Distancia interna
d _{norm}	Distancias normalizadas
E. M.	Espectrometría de masas
IR	Infrarrojo
J	Joule
m	Señal múltiple
mmol	Milimol
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
s	Señal simple
t	Señal triple
m/z	Relación masa carga
δ	Desplazamiento químico
v	Frecuencia de vibración en infrarrojo

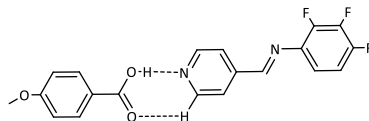
Estructuras Cristalinas

Base de Schiff



(E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina
246(TFFP)

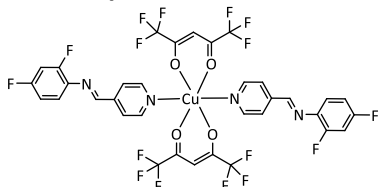
Cocrystal



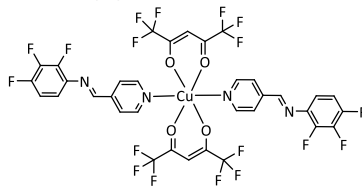
Ácido 4-metoxibenzoico 234(TFFP)

Compuestos de coordinación

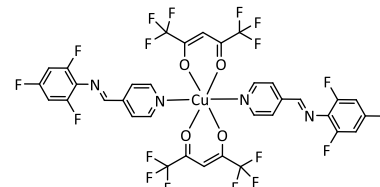
Compuestos de coordinación con Cobre (II)



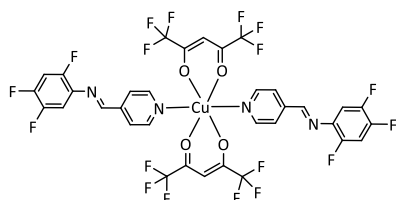
trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)
bis(2,4-difluorofenil-4-piridilimina) de
cobre(II)
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$



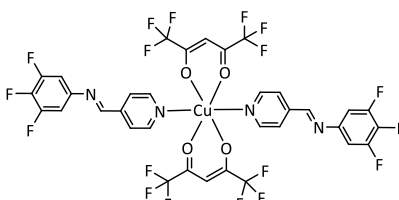
trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)
bis(2,3,4-trifluorofenil-4-piridilimina)
de cobre(II)
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$



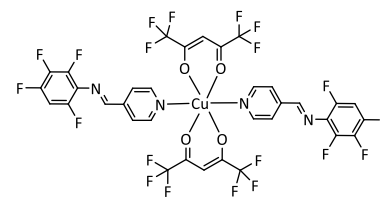
trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)
bis(2,4,6-trifluorofenil-4-piridilimina)
de cobre(II)
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$



trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)
bis(2,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina)
de cobre(II)
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$

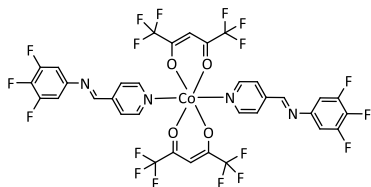


trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)
bis(3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina)
de cobre(II)
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$

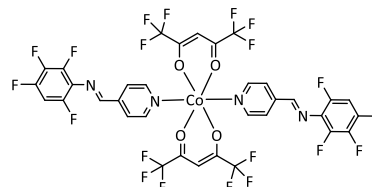


trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)
bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-
piridilimina) de cobre(II)
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$

Compuestos de coordinación con Cobalto (II)



trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)*bis*(3,4,5-
trifluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II)
 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$



trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)*bis*(2,3,4,6-
trifluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II)
 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
MARCO TEÓRICO	3
2.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	3
2.1.1 <i>Interacciones intermoleculares</i>	3
2.1.1.1 Enlace de hidrógeno	4
2.1.1.2 Interacciones aromáticas	6
2.1.2 <i>Ingeniería de cristales</i>	7
2.1.2.1 Sintón supramolecular	8
2.1.2.2 Cristales multicomponentes	9
2.1.2.2.1 Cocristales	10
2.2 SUPERFICIES DE HIRSHFELD	11
ANTECEDENTES	13
3.1. COCRISTALES	13
3.2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	14
OBJETIVOS	18
4.1 OBJETIVOS PARTICULARES	18
HIPÓTESIS	19
METODOLOGÍA	20
6.1 SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF	20
6.1.1 <i>Caracterización de las Bases de Schiff</i>	21
6.2 SÍNTESIS DE COCRISTALES DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF	22
6.3 SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.....	24
6.3.1 <i>Caracterización</i>	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
7.1 BASES DE SCHIFF	28
7.1.1. <i>Caracterización de la base de Schiff</i>	28
7.1.1.1 Espectroscopia de infrarrojo	28
7.1.1.2. Espectrometría de masas.....	29
7.1.1.3. Análisis elemental	29
7.1.1.4. Resonancia magnética nuclear	29
7.1.1.5. Rayos X de monocristal de (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP).....	36
7.1.2. <i>Estructura reportadas</i>	40
7.2. COCRISTALES	42
7.2.1. <i>Benzamida</i>	42
7.2.2. <i>Ácido 4-metoxibenzoico</i>	43
7.2.3. <i>Oxima</i>	45
7.2.4. <i>1,4-dibromotetrafluorobenceno</i>	46
7.2.5. Resultados de rayos X de Cocristales.....	47

7.3. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	54
7.3.1. Puntos de fusión	54
7.3.2. Espectroscopia infrarroja	55
7.3.3. Análisis elemental	56
7.3.4. Estructura de compuestos de coordinación obtenida por difracción de rayos X.....	57
7.3.4.1 Interacciones aromáticas en los compuestos de coordinación.....	72
CONCLUSIONES	83
BIBLIOGRAFÍA	84
APÉNDICE.....	88
A. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE BASES DE SCHIFF.....	88
B. ESPETROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN DE BASES DE SCHIFF	91
C. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	94
C.1. 246-trifluorofenil4'-piridilimina (246TFFP)	94
D. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR) DE BASES DE SCHIFF	95
D.1. Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de ^1H en un equipo de 300 MHz en CDCl_3	95
D.2 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de ^{13}C desacoplado de protón en un equipo de 75 MHz en CDCl_3	97
D.3 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de ^{19}F en un equipo de 282 MHz en CDCl_3	100
D.4 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) en dos dimensiones HSQC de ^1H - ^{13}C y HMBC de ^1H - ^{13}C en CDCl_3	103
E. RAYOS X DE 2,4,6-TRIFLUOROFENIL-4'-PIRIDILIMINA (246DFFP)	108
F. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS COCRISTALES	109
F.1 Benzamida	109
F.2 Ácido 4-metoxibenzoico	112
.....	112
F.3 Oxima	115
F.4. 1,4-dibromotetrafluorobenceno.....	117
G. RAYOS X DEL COCRISTAL	120
H. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	121
.....	127
I. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	128
J. RAYOS X DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	129

Resumen

En este trabajo se sintetizaron derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina con el propósito de estudiar la reproducibilidad de las interacciones aromáticas en otros compuestos y descubrir que tan probable es trasladar estas interacciones a cocristales y compuestos de coordinación.

Para estudiar la reproducibilidad de las interacciones aromáticas sintetizamos cocristales con derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina. Obtuvimos un cocrystal adecuado para difractar por rayos X de monocristal de la (E)-N-2,3,4-tetrafluorofenil-4'-piridilimina con el ácido 4-metoxibenzóico. El análisis de la estructura cristalina indica que se ensambla por interacciones aromáticas y enlaces de hidrógeno y forma un heterosintón supramolecular con descriptor $R_2^2(7)$.

También obtuvimos compuestos de coordinación utilizando como ligantes los derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina, coordinados en posiciones axiales. Se obtuvieron seis estructuras cristalinas con el hexafluoroacetilacetato de cobre (II) y dos estructuras cristalinas con el hexafluoroacetilacetato de cobalto (II). En el análisis de las estructuras cristalinas se observan interacciones aromáticas y enlaces de hidrógeno, cabe mencionar que dos compuestos de coordinación sólo están ensamblados por enlaces de hidrógeno. Cuatro estructuras poseen un descriptor supramolecular $R_2^2(18)$.

En el cocrystal y los compuestos de coordinación se encuentran diversas interacciones aromáticas a las observadas en la estructura cristalina de los derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina.

Introducción

La ingeniería de cristales forma parte de la química supramolecular, la ingeniería de cristales se dedica al entendimiento de las interacciones intermoleculares en los sólidos cristalinos y su uso para diseñar y sintetizar redes cristalinas.

Dentro del campo de estudio de la ingeniería de cristales se encuentran los cristales de dos o más componentes, como lo son los cocrystalos, los cuales se encuentran unidos por interacciones intermoleculares [1].

Por otro lado, los compuestos de coordinación también han enriquecido el área de la ingeniería de cristales para explorar el control del entrono cristalino de compuestos conocidos para así estudiar el ensamble de arquitecturas tridimensionales con conectividad y métrica deseadas [2].

La capacidad de controlar su entorno, hace que los cocrystalos tengan aplicaciones en diversas áreas: productos alimenticios, productos agroquímicos [3], sustancias explosivas [4], pero su mayor auge ha sido en la industria farmacéutica [5].

La presente investigación se enfocó en observar la reproducibilidad de las interacciones aromáticas, para esto se emplearon derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina, los cuales han sido estudiados en el equipo de trabajo [6] [7] [8]. En las bases de Schiff estudiamos los anillos que se encuentran polarizados para favorecer las interacciones π - π de apilamiento entre los anillos aromáticos. En los cristales reportados se observan interacciones aromáticas entre anillos opuestos. En la Figura 1 se muestra la molécula general de la N-fenil-4'-piridilimina con los sitios que formar interacciones intermoleculares y los compuestos utilizados que presentan las interacciones mencionadas. El propósito de este trabajo es estudiar la reproducibilidad y el efecto sobre las interacciones aromáticas al añadir una molécula neutra en su estructura cristalina en los cocrystalos y la influencia en las interacciones aromáticas del enlace de coordinación cuando los compuestos actúan como ligantes.

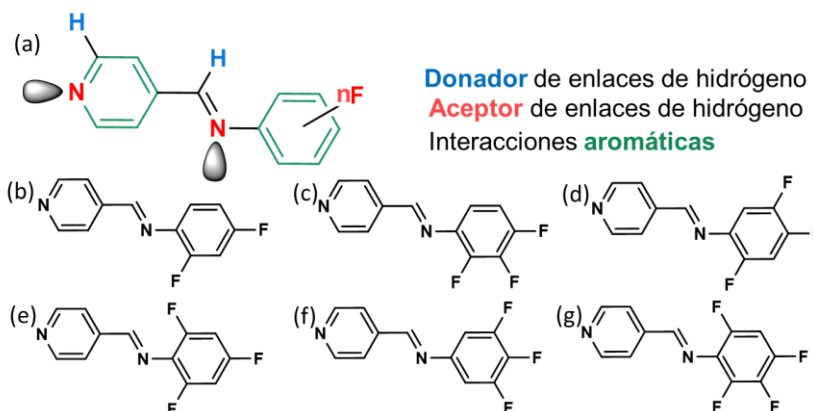


Figura 1. (a) Representación general de los derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina: (b) (E)-N-2,4-difluorofenil-4'-piridilimina, (c) (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina, (d) (E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina, (e) (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina, (f) (E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina y (g) (E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina.

Marco teórico

2.1 Química supramolecular

Jean Marie Lehn en 1969 definió por primera vez la química supramolecular como “*la química de los ensambles moleculares y los enlaces intermoleculares*”, también ha sido llamada “*la química más allá de las moléculas*” [9].

La química supramolecular se ha descrito de acuerdo a su desarrollo y entendimiento. Hoy en día se define como la disciplina que se encarga de estudiar sistemas que están conformados por agregados moleculares o iones que se encuentran unidos mediante fuerzas intermoleculares. Estas fuerzas pueden ser de tipo enlace de hidrógeno, interacciones electrostáticas, interacciones aromáticas, solo por mencionar algunas [10].

La química supramolecular se puede dividir en dos categorías; química de *huésped anfitrión* y de *reconocimiento molecular*. Dentro de la categoría de *huésped-anfitrión* se denomina a la molécula más grande, con sitios de interacción convergentes, como el anfitrión y a la más pequeña con sitios de interacción divergentes como el huésped. En el *reconocimiento molecular* no habrá una diferencia en cuanto al tamaño de las moléculas que están formando las interacciones, las moléculas involucradas se reconocerán entre sí y se unirán por interacciones intermoleculares [9] [11].

Uno de los motivos por los que se ha generado interés a esta área es que está estrechamente relacionada con el entendimiento de los sistemas biológicos, los cuales cumplen determinada función gracias a las interacciones intermoleculares (reconocimiento molecular y huésped anfitrión). En la estructura biológica del Ácido Desoxirribonucleico (ADN) se observa el reconocimiento molecular.

2.1.1 Interacciones intermoleculares

Las interacciones intermoleculares representan las energías que mantienen unidas a las especies supramoleculares. Las interacciones covalentes pueden oscilar entre 150 kJmol^{-1} a 450 kJmol^{-1} , mientras que la energía de las interacciones intermoleculares va desde los 2 kJ/mol^{-1} para las interacciones de dispersión y 300 kJmol^{-1} para las interacciones ion-ion [11].

Tabla 1. Interacciones intermoleculares (adaptada del libro “Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry” de J. W. Steed; D. R. Turner y K. J. Wallace [11]).

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 coordinación	100-300	M-piridina
Enlace de hidrógeno	4-120	Agua
Enlace de halógeno	10-50	Complejo de azufre y yodo
Catión- π	5-80	K^+ en benceno
π - π	0-50	Grafito
van der Waals	<5	Empaquetamiento en cristales moleculares
Hidrofóbica	Relacionada con la energía de interacción disolvente-disolvente	Compuestos de inclusión de ciclodextrinas

2.1.1.1 Enlace de hidrógeno

La definición de enlace de hidrógeno ha variado a lo largo del tiempo ya que aparecen nuevos resultados experimentales y computacionales debido a que su interacción es compleja. Por ese motivo Gautam R. Desiraju menciona que el enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular D-H en el que D es más electronegativo que H, y un átomo o un grupo de átomos en la misma molécula o en otra diferente, en el que hay evidencia de formación de un enlace [1] [12].

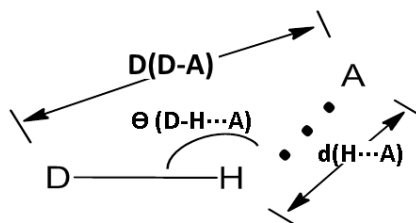


Figura 2. Parámetros geométricos del enlace de hidrógeno.

El enlace de hidrógeno se ha clasificado en tres categorías, fuerte, moderado y débil, eso se ha realizado basándose en la energía de la interacción de 60-160 kJmol⁻¹ o superiores. En los enlaces de hidrógeno más fuertes se encuentran los que son asistidos por carga, estos pueden ocurrir entre un ácido y su base

conjugada. En estos casos sus parámetros geométricos D y d serán lo suficientemente cortos para sugerir contribuciones covalentes.

Los enlaces de hidrógeno débiles poseen una energía de interacción alrededor de 16 kJmol⁻¹, estas interacciones son principalmente electrostáticas, pero son influenciadas por la participación de componentes dispersivos y de transferencia de carga asociados con el resto de donador y aceptor. Este tipo de interacciones son un poco más fuerte que las interacciones de van der Waals y aunque son los enlaces de hidrógeno de menor energía aun así siguen siendo direccionales como para poder determinar la estructura [1].

Tabla 2. Propiedades del enlace de hidrógeno (adaptada de D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friščić y L. R. MacGillivray John Wiley & Sons. 2000) [9].

		<i>Fuerte</i>	<i>Moderado</i>	<i>Débil</i>
		<i>Parcialmente covalente</i>	<i>Principalmente electrostático</i>	<i>Electrostática</i>
Parámetros geométricos	<i>D-H...A</i>			
	Energía (kJmol ⁻¹)	60-120	16-60	<12
	Longitud (Å)	D - H ~ H...A	D - H < H...A	D - H << H...A
	<i>H...A</i>	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
	<i>D...A</i>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
	Ángulo (°)	175-180	130-180	90-150

Los enlaces de hidrógeno se han utilizado ampliamente en la ingeniería de cristales al mostrar preferencias direccionales, además de que influyen en los modos de empaquetamiento en las estructuras cristalinas [13].

2.1.1.1.1 Reglas de Etter y clasificación del enlace de hidrógeno

A finales de la década de los 80 Margaret Etter presentó tres reglas generales al estudiar sobre la unión de moléculas por enlaces de hidrógeno de muchas estructuras cristalinas sobre cómo pueden presentarse tales interacciones intermoleculares en un sistema con múltiples resultados posibles. Etter propuso que [14] [1] [11]:

- i) Todos los átomos donadores y aceptores de protones participan en un enlace de hidrógeno.
- ii) Se forman enlaces de hidrógeno intramoleculares de anillo de seis miembros con preferencia a los enlaces de hidrógeno intermoleculares.
- iii) Los mejores donadores y aceptores de protones que quedan después de la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares forman enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Etter también introdujo la notación de conjunto de gráficos para describir motivos/sintones unidos por enlaces de hidrógeno, así como para identificar entre diferentes motivos en función del número de donadores (*d*) y aceptores (*a*) de enlaces de hidrógeno. El gráfico se representado como $G_d^a(n)$, en

la dónde G es el patrón observado, n el grado o el número total de átomos en el motivo, a es el número de aceptores y d el número de donadores. G denota a uno de los cuatro patrones posibles: i) C (cadena) para cadenas infinitas, ii) S (propio) para enlaces de hidrógeno intramoleculares, iii) D (dímero) para estructuras finitas; y iv) R (anillo) para anillos intermoleculares [15] [1].

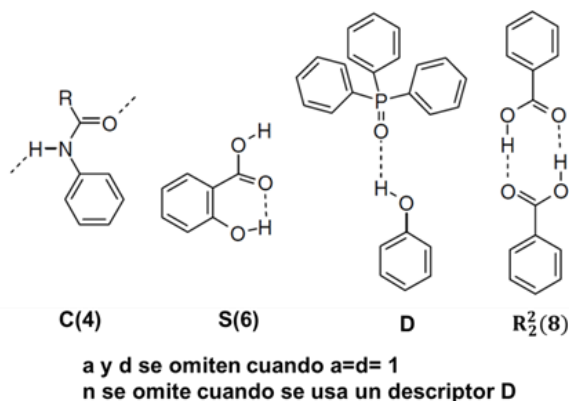


Figura 3. Ejemplos de descriptores de motivos de enlace de hidrógeno (adaptada del libro “Supramolecular Chemistry” de J. W. Steed y J. L. Atwood [15]).

2.1.1.2 Interacciones aromáticas

Las interacciones aromáticas son una de las interacciones no covalentes más comunes (al igual que los enlaces de hidrógeno y halógeno). Estas interacciones participan en el control del empaquetamiento cristalino y reconocimiento de compuestos aromáticos, son importantes en los sistemas biológicos y también rigen procesos importantes en muchas áreas de la ciencia, como la química analítica, la química médica y la nanotecnología.

Los anillos aromáticos pueden interactuar favorablemente con otros anillos aromáticos, dentro de estas interacción pueden adoptar tres tipos de geometrías: apiladas (“cara-cara eclipsada”, en forma de t (“borde cara”) y apiladas por desplazamiento (“cara-cara desplazada”). Se ha observado que las interacciones aromáticas-aromáticas atractivas ocurren en casi cualquier orientación relativa, donde muchas de ella son intermedias dentro de las clasificadas [1] [16].

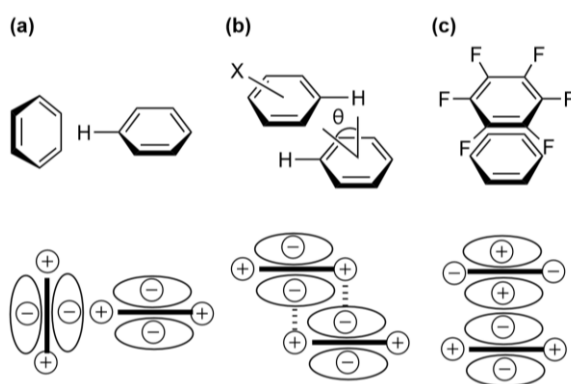


Figura 4. Geometrías de interacciones aromáticas. (a) borde-cara; (b) cara-cara desplazada; (c) cara-cara eclipsada (adaptada de M. L. Waters, Curr Opin Chem Biol. 2002 [16]).

Dentro de estas interacciones, la geometría del apilamiento se puede ajustar a través de los efectos del sustituyente. Las interacciones de apilamiento generalmente son una interacción aromática impulsada electrostáticamente, este tipo de interacción debe mostrar fuertes preferencias geométricas [17] [1].

En las interacciones de apilamiento depende de la polarización del sistema π del anillo sustituido, los sustituyentes adecuados extraerán electrones mejorando las interacciones de apilamiento disminuye la densidad de electrones π del anillo sustituido. Esta disminución de electrones π del anillo sustituido alivian algunos de los impulsos electrostáticos repulsivos entre las dos nubes π de arilo. Se dice que los donadores de electrones dificultan las interacciones de apilamiento a través del mecanismo opuesto [17].

Los parámetros geométricos de interés para la interacción cara-cara desplazada son la distancia centroide-centroide (3.3-3.8 Å), el ángulo entre los planos de los anillos aromáticos ($\sim 0^\circ$) y el desplazamiento de los planos aromáticos (1.30 Å); 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, este ángulo mide alrededor de 20° [18] [19].

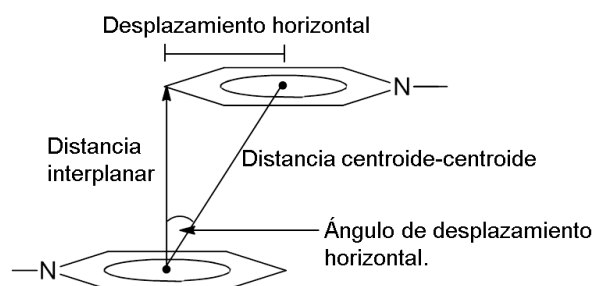


Figura 5. Parámetros geométricos de la interacción π - π (adaptada de C. Janiak J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000 [18]).

Los límites geométricos de las interacciones de apilamiento en algunas ocasiones son restrictivos. Las interacciones de apilamiento pueden unirse incluso para los centroides del anillo a distancias mayores, sin embargo, el anillo apilado debe estar en una geometría apropiada. Se ha observado que las interacciones de apilamiento intermolecular es más complejo ya que tanto las interacciones π - π y C-H- π , son fuertemente dependientes del sustituyente del anillo, es decir, los grupos atradores de electrones y de donadores de electrones [20].

2.1.2 Ingeniería de cristales

Dentro de la química supramolecular existe una rama que se dedica al diseño y estudio del conjunto de moléculas unidas por interacciones intermoleculares en el estado sólido denominada ingeniería de cristales, los distintos diseños le confieran propiedades físicas y químicas al compuesto. Éstas están relacionadas con sus estructuras periódicas cristalina, por ese motivo se busca el diseño de estructuras cristalinas particulares [1] [11] [21].

Desiraju definió la ingeniería de cristales como: “*La comprensión de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de tal comprensión en el diseño de nuevos sólido con las propiedades físicas y químicas deseadas*” [19].

La ingeniería de cristales puede dividirse en tres partes: i) la comprensión de las interacciones intermoleculares en el contexto del ensamblado del cristal; ii) el desarrollo de un plan estratégico mediante el cual estas interacciones puedan conducir a un cierto ensamblado deseado; iii) ajuste fino de propiedades cristalinas para lograr un objetivo predeterminado. Todo esto se realiza para enriquecer el conocimiento de las interacciones intermoleculares [21].

2.1.2.1 Sintón supramolecular

El concepto de un sintón supramolecular surge de la necesidad de poder simplificar una estructura tridimensional en unidades modulares. En 1995 Gautam Desiraju definió el concepto de sintón supramolecular como una forma de entender y diseñar materiales cristalinos (sólidos cristalinos formados a partir del ensamble no covalente de moléculas discretas) [22] [15].

Los sintones supramoleculares son arreglos espaciales de interacciones intermoleculares. Han sido definidos como unidades estructurales dentro de las supramoléculas que pueden ser formadas y/o ensambladas por interacciones intermoleculares conocidas o concebibles. Los sintones son unidades multimoleculares que se asocian complementariamente a grupos funcionales de diferentes moléculas [22].

Los sintones más utilizados consisten en grupos funcionales unidos por interacciones fuertes y bastante direccionales. Las interacciones como el enlace de halógeno y las interacciones π también son consideradas como sintones supramoleculares [21] [15].

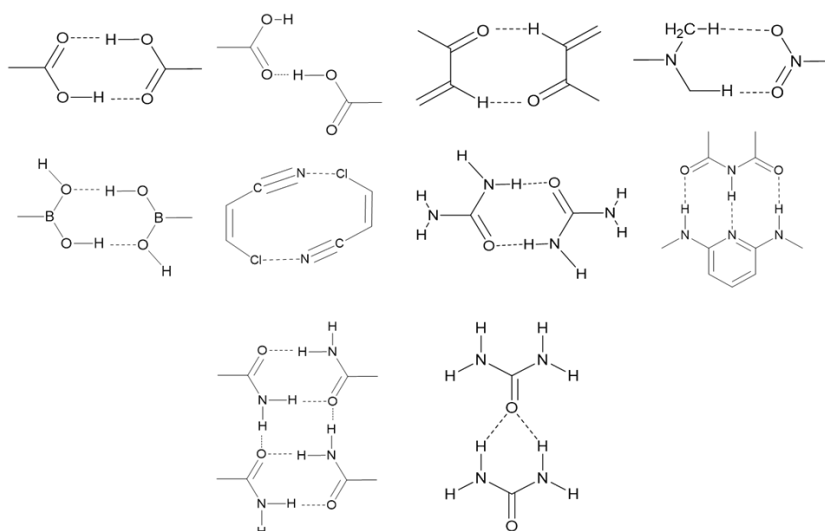


Figura 6. Sintones supramoleculares más comunes en ingeniería de cristales [21].

En los casos en los que las moléculas forman dímeros los sintones supramoleculares se dividen en dos categorías: homosintones supramoleculares los cuales están compuestos de grupos funcionales idénticos y heterosintones supramoleculares compuestos por grupos funcionales diferentes pero complementarios.

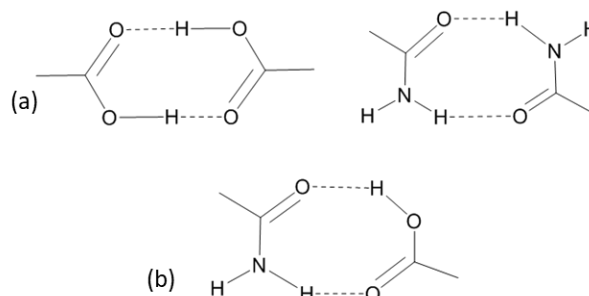


Figura 7. Sintónes supramoleculares entre ácidos y amidas: (a) homosintón supramolecular dímtero ácido-ácido y dímtero de amida-amida, (b) heterosintón supramolecular dímtero ácido-amida [23].

2.1.2.2 Cristales multicomponentes

Los cristales moleculares multicomponentes son cristales conformados por más de una especie molecular en la red cristalina. Abarca varios tipos de formas de cristal, incluidos los cocrisales, hidratos, solvatos, complejos de inclusión, sales orgánicas y soluciones sólidas (cristales mixtos) [1].

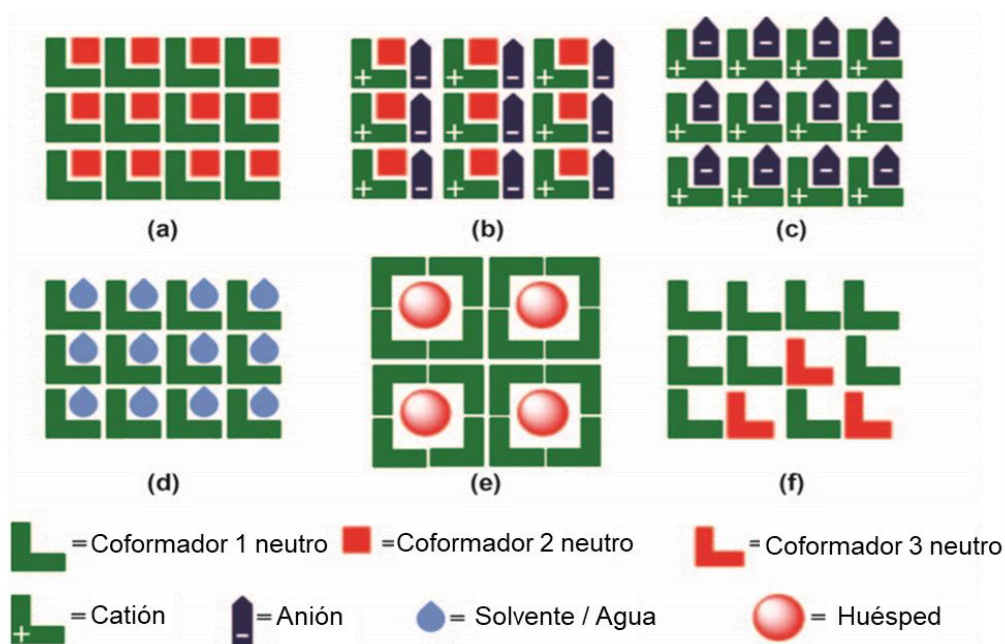


Figura 8. Representación de los tipos de formas de cristal multicomponente: (a) cocrystal, (b) cocrystal iónico, (c) sal, (d) solvato/hidrato, (e) complejos de inclusión y (f) soluciones sólidas (adaptada del libro “Co-crystals Preparation, Characterization and Applications” de C. B. Aakeröy y A. S. Sinha [1]).

2.1.2.2.1 Cocristales

Lo que caracteriza a un cocrystal de otros sólido multicomponentes es que se aplica la ingeniería de cristales, esto es debido al diseño que se desempeña para hacer un sistema multicomponente. La importancia de múltiples componentes dentro de un cristal brinda la flexibilidad para modificar la composición y la complejidad de un sólido [1] [21].

Los cocristales han sido definidos como sólidos cristalinos de una sola fase con compuestos de dos o más componentes moleculares diferentes generalmente en una relación estequiométrica que no son ni solvatos ni sales simples. Los componentes que forman un cocrystal suelen denominarse coformadores. Esta definición excluye las sales (porque los iones no pueden tener una existencia independiente), la mayoría de los solvatos/hidratos de compuestos de un solo componente (solvente/agua de cristalización son típicamente líquidos volátiles) y soluciones sólidas (cristales mixtos no estequiométricos) de su alcance [1].

Los cocristales generalmente se forman entre una especie ácida y una básica; la interacción formada es un enlace de hidrógeno. Por otro lado, la formación de una sal es cuando se trasfiere un protón de la especie acida a la básica y generalmente requiere una diferencia de al menos 3 unidades de pK_a entre la base y el ácido [21] [24] [25].

El punto de fusión de los cocristales ha sido reportado en su mayoría dentro del intervalo del punto de fusión de los reactivos, mientras que un menor porcentaje ha presentado un punto de fusión por debajo y en escasos casos presentan se registra sobre los reactivos [26].

La espectroscopía IR se utiliza para investigar la unión de hidrógeno, la banda D-H (donde D es el átomo de donador y H es hidrógeno) es sensible a la extensión de la asociación entre D y H. La formación de un enlace de hidrógeno, $D-H\cdots A$, (donde A es el aceptor), la señal se desplaza a un número de onda inferior. Este desplazamiento se debe al alargamiento del enlace $D-H$, lo que da como resultado la formación de enlaces de hidrógeno. Un enlace de hidrógeno ($D-H\cdots A$) más fuerte alargará más el enlace $D-H$ y producirá un cambio adicional a un número de onda más bajo. Además, se ha observado una relación entre la posición de la señal del grupo $D-H$ y el $D-H\cdots A$ se ha observado una distancia de enlace (determinada a partir de los datos cristalográficos), donde la señal a un número de onda más bajo se relaciona con una distancia de enlace de hidrógeno $H\cdots A$ más corta (es decir, un enlace de hidrógeno $D-H\cdots A$ más fuerte tendrá un enlace $D-H$ más largo). Por el contrario, cuando se forman sales, se transfiere un protón del donador (D) a los átomos del receptor (A^+) y, en consecuencia, se observarán cambios mayores en los números de onda de los grupos involucrados [27].

La síntesis de cocristales ha sido llevada a cabo por la ingeniería de cristales y el estudio de diferentes sistemas además de conjuntar la información que se tiene de los diferentes tipos de interacciones como lo son los sintones moleculares, empleando una amplia variedad de sintones como vectores sintéticos para la síntesis de cocristales. Una de las interacciones intermoleculares más conocida en este contexto

es el enlace de hidrógeno O-H...N entre un ácido carboxílico y un compuesto N-heterocíclico (típicamente un derivado de piridina) [28] [1] [21].

Los cocristales han recibido atención por su amplia aplicación dentro de la ingeniería de cristales y sobre todo por ofrecer tecnologías para adaptar las propiedades de una gama de materiales sólidos de alto valor como productos farmacéuticos, productos agroquímicos y sustancias explosivas [28].

Los cocristales farmacéuticos están constituidos por un componente biológicamente activo y un compuesto auxiliar conocido como coformador farmacéuticamente aceptable, pueden exhibir propiedades superiores, estabilidad, solubilidad, biodisponibilidad, por mencionar algunas. La relevancia de restos de ácido carboxílico o funcionalidad que es complementaria a los restos de ácido carboxílico en moléculas biológicamente activas hace que los ácidos carboxílicos sean de particular relevancia. Además, la gran cantidad de ácidos carboxílicos farmacéuticamente aprobados sugiere que la mayor parte de la investigación farmacéutica de cocristales se haya centrado en los cristales moleculares sostenidos por los coformadores de ácido carboxílico [29] [1].

2.2 Superficies de Hirshfeld

A mediados de la década de 1990 surgió el interés para obtener propiedades “moleculares” a partir de los datos de difracción de rayos X, dicho interés nace al querer definir el espacio ocupado por una molécula en un cristal con el fin de dividir la densidad de electrones en fragmentos moleculares que pueden identificarse con moléculas individuales. Este es un esquema conceptual simple y computacional sencillo; con esto aparece el concepto de superficie de Hirshfeld. 2013 [30] [31].

Hirshfeld definió una función de peso para cada átomo en una molécula, $w_a(\mathbf{r})$:

$$w_a(\mathbf{r}) = \rho_a^{\text{at}}(\mathbf{r}) / \sum_{i \in \text{molécula}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Donde $\rho_a^{\text{at}}(\mathbf{r})$ son los promedios esféricos de las densidades electrónicas de los diversos átomos (a). La densidad electrónica de un fragmento atómico se puede redefinir como:

$$\rho_a(\mathbf{r}) = w_a(\mathbf{r})\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Donde $\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica de toda la molécula. Debido a que las densidades de electrones atómicos alcanzan su punto máximo cerca de los núcleos y decae exponencialmente, la función de peso para el átomo a , $w_a(\mathbf{r})$ en la ecuación (1) es una función de escala continua en tres dimensiones, limitada por los valores 1.0 en el núcleo a y cero a distancias alejadas del núcleo. El denominador en la ecuación (1) es la suma de las densidades de electrones atómicas promediados esféricamente para la molécula.

La suma de todas las funciones de peso atómico en cualquier punto en el espacio es necesariamente la unidad, y por lo tanto la suma de los fragmentos atómicos $\rho_a(\mathbf{r})$ en (2) es solo $\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r})$. Esto significa que

el esquema de partición de Hirshfeld agota todo el espacio, los fragmentos atómicos. En analogía con la idea de Hirshfeld, se puede definir una función de peso para una molécula (A) del cristal [31]:

$$\begin{aligned} w_A(\mathbf{r}) &= \sum_{i \in \text{molécula } A} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r}) / \sum_{i \in \text{cristal}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r}) \\ &= \rho_{\text{promolécula}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3)$$

En la ecuación (3) el numerador es la suma sobre los átomos en la molécula de interés (la promolécula) y el denominador la suma análoga sobre el cristal (el policristal). Al igual que en la partición original la función de peso es continua en todo el espacio.

En la ecuación 3, es referente a las densidades de electrones del átomo esférico de la molécula de interés (la *promolecula*) dividida por la misma suma para el cristal (el *procrystal*). Dentro de la superficie de Hirshfeld, la densidad de electrones de la *promolecula* domina el *procrystal*.

La superficie de Hirshfeld envuelve la molécula y define el volumen del espacio donde la densidad de electrones de la *promolecula* excede la de todas las moléculas vecinas. Garantiza la máxima proximidad de los volúmenes moleculares vecinos, los volúmenes nunca se superponen debido a la naturaleza de la función de peso. Se debe destacar que las superficies de Hirshfeld son diferentes a las superficies de van der Waals o a una superficie exterior de densidad electrónica, ya que estas superficies están definidas solamente por la molécula, mientras que las superficies de Hirshfeld están definidas por la molécula y por sus moléculas vecinas, lo que nos da información sobre las interacciones intermoleculares .

Las superficies de Hirshfeld mapeadas sobre la d_{norm} utiliza la función de distancias normalizadas.

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}} \quad (4)$$

Donde d_e y d_i son las distancias desde un punto dado en la superficie hasta el átomo más cercano afuera y dentro de la superficie, respectivamente, proporciona una imagen tridimensional de contactos cercanos intermoleculares en un cristal. La distancia de contacto normalizada (d_{norm}), donde r^{vdW} es el radio de van der Waals (vdW) del átomo apropiado interno o externo de la superficie, d_{norm} es negativo cuando se producen contactos más cortos que las separaciones vdW, y positivo para contactos mayores que la separaciones vdW, esto se muestra con esquemas de color rojo-blanco-azul, donde el color rojo resalta los contactos más cortos, el blanco se usa para contactos alrededor de la separación vdW, y el azul es para los contactos más largos. [32] Los contactos más cortos se vuelven puntos más rojos y más grandes a medida que disminuyen las separaciones internucleares.

La herramienta *shape index*, proporcionan información química adicional sobre el empaquetamiento molecular, es una medida cualitativa de la forma y es sensible a los cambios sutiles en la forma de la superficie. Dentro de la herramienta *shape index* se observan protuberancias y huecos complementarios. La forma de protuberancia azul y el *shape index* > 1 pertenecen al donador, y el que representa un hueco rojo con *shape index* < 1 al aceptor, con lo que se puede lograr ver la complementariedad de la interacción con los colores [33] [31] [34].

Antecedentes

3.1. Cocristales

Los cristales multicomponentes, como los cocristales y las sales, son un recurso clave para lograr diseñar materiales novedosos a través del control de interacciones intermoleculares, especialmente en el área de los materiales farmacéuticos. La introducción de una segunda molécula en la red cristalina facilita la formación de nuevas fases sólidas con propiedades fisicoquímicas significativamente diferentes. La aplicación de sintones supramoleculares es una herramienta de diseño clave en la cocrystalización para predecir las posibles interacciones entre los componentes seleccionados [35] [36].

Los primeros cocristales binarios sintetizados con 4-nitrobenzamida, un homodímero amida-amida, fue reportado por Aakeröy [37].

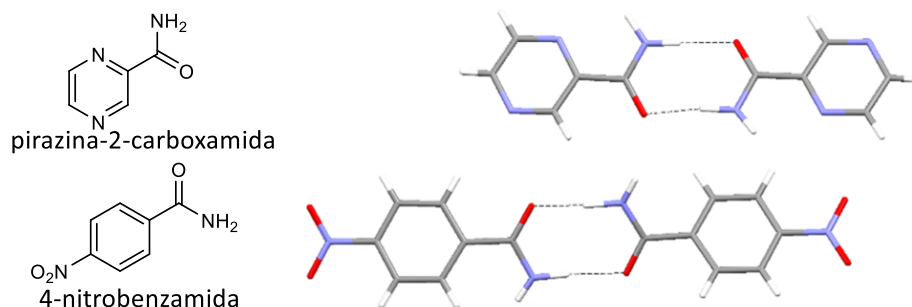


Figura 9. Homodimero amida-amida.

En otro estudio Tan y su grupo de investigadores emplearon el heterodimero ácido-piridina, con el objetivo de predecir la formación de sintones supramoleculares. Al hacer combinaciones con ácidos benzoicos 4-sustituidos y piridinas 4-sustituidas [38].

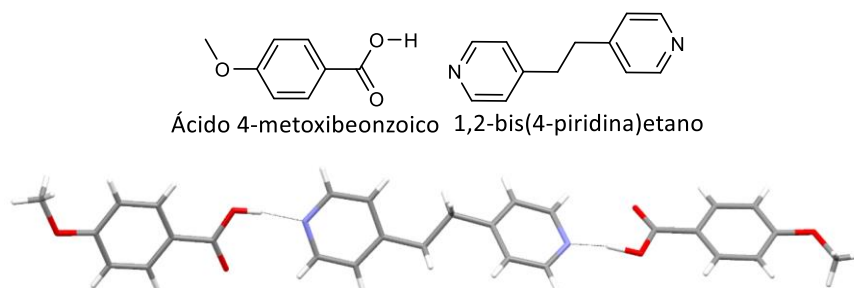


Figura 10. Cocrystal de ácido 4-metoxibeonzoico y 1,2-bis (4-piridina)etano.

En la actualidad, además de estudiar los enlaces de hidrógeno se estudian cocristales formados por enlaces de halógeno. Santis junto con su equipo de trabajo estudiaron el enlace de halógeno $N \cdots Br$ para impulsar el autoensamble con el 1,4-dibromotetrafluorobenceno [39].

En el cocrystal de 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno con 1,2-di(4-piridil)etileno se observan cadenas; además observo bloques de construcción moleculares efectivos y confiables para la formación de redes supramoleculares. Las cadenas asumen una disposición lineal y los contactos débiles H...F unen la cadena adyacente [39].

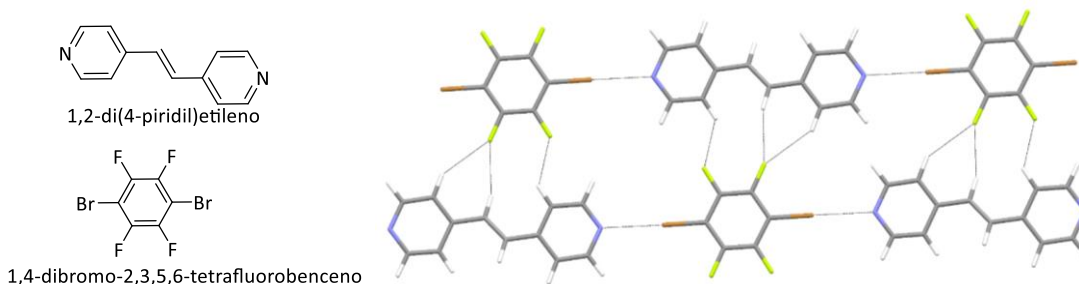


Figura 11. Cocrystal de 1,4-dibromotetrafluorobenceno con 1,2-di(4-piridil)-etileno.

3.2. Compuestos de coordinación

Las interacciones intermoleculares que se forman en los compuestos de coordinación a través de interacciones intermoleculares es un campo de investigación poco estudiado, por lo que la síntesis supramolecular de conjuntos moleculares discretos o extendidos unidos por fuerzas no covalentes es un desafío científico fundamental. Por ello, es necesario establecer cómo controlar e identificar la competencia entre los posibles sitios donadores/aceptores de enlaces de hidrógeno [2]. Hasta el momento la mayoría de los estudios se han centrado en el ensamble y organización de los compuestos de coordinación a través de interacciones intermoleculares como enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas las cuales se han empleado para conectar compuestos de coordinación con motivos extendidos que generan conjuntos de 1D, 2D o hasta 3D [40] [41] [2].

N. Schultheiss, J. Desper junto con Christer Aakerøy estudiaron compuestos de coordinación con M(II) (Cu, Co y Ni), sintetizaron cadenas infinitas utilizando los ligantes quelantes aniónicos (para controlar la geometría de coordinación) con ligantes bifuncionales con un grupo piridina para coordinarse al centro metálico. El ligante hexafluoroacetilacetionato ocupa los sitios de coordinación ecuatoriales dejando las posiciones axiales para los ligantes bifurcados [41].

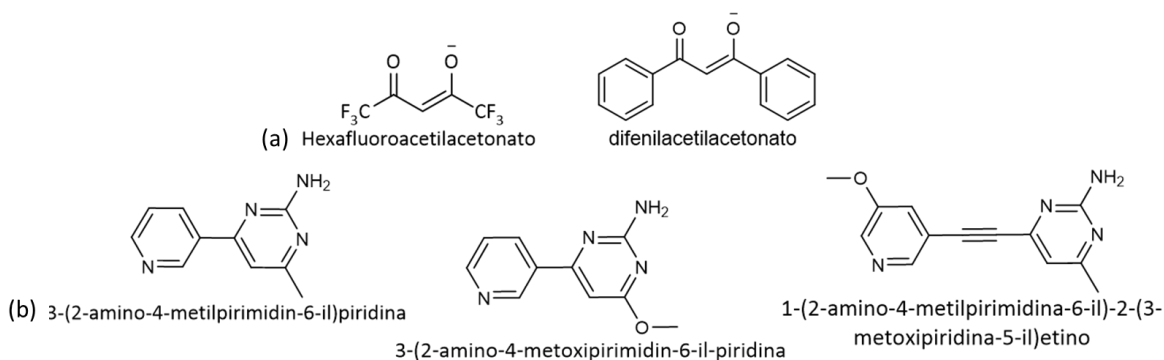


Figura 12.(a) Ligantes aniónicos y (b) Ligantes neutros.

La organización en los compuestos de coordinación se da en cadenas de una dimensión, impulsadas por una combinación de enlaces de hidrógeno $N-H\cdots N$ y $N-H\cdots O$. En el compuesto señalado de la Figura 13 se observan enlaces de hidrógeno $N-H\cdots N$ autocomplementarios con átomos de nitrógeno de pirimidina que dan como resultado una cinta infinita unidimensional.

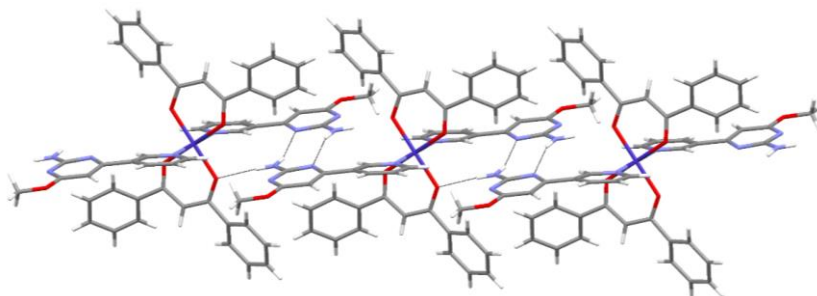


Figura 13. Cadena producida a partir de enlaces de hidrógeno $N-H\cdots N$ autocomplementarias.

El compuesto de la Figura 14 tiene un sustituyente metoxi en la posición orto respecto al átomo de nitrógeno de piridina que impide estéricamente ese sitio de unión, bloqueando así las interacciones con los protones amino vecinos. Las cadenas se forman por los enlaces de hidrógeno $N-H\cdots N$ y $N-H\cdots O$.

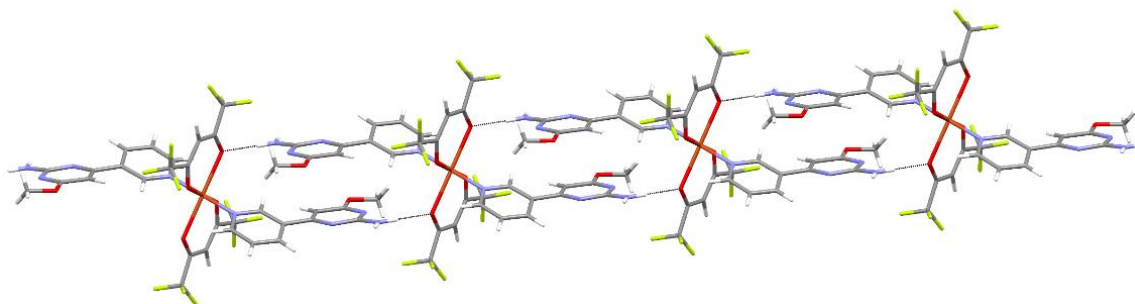


Figura 14. Red extendida en la estructura cristalina de 10 que muestra los enlaces de hidrógeno $N-H\cdots N$ y $N-H\cdots O$.

El compuesto en la Figura 15 forma enlaces de hidrógeno $NH\cdots N$ autocomplementarios con átomos de nitrógeno de pirimidina que dan como resultado una cinta infinita unidimensional.

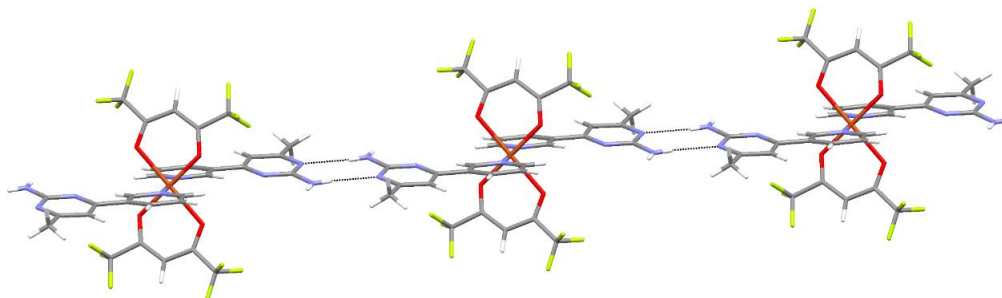


Figura 15. Cinta unida por interacciones $N-H\cdots N$ aminopirimidina autocomplementarias.

Aakeröy al observar la formación de cadenas unidimensionales incorporó sitios para tener interacciones múltiples, para formar cadenas en compuestos de coordinación por enlaces de coordinación y enlaces de halógeno-halógeno. Diseñó el ligante 4'-yodo-2',3',5',6'-tetrafluorostilbazol y 4'-bromo-2',3',5',6'-

tetrafluorostilbazol para obtener los productos deseados. Los compuestos se coordinan axialmente a través de los átomos de nitrógeno de la piridina, sin embargo, las interacciones halógeno-halógeno no se obtuvieron.

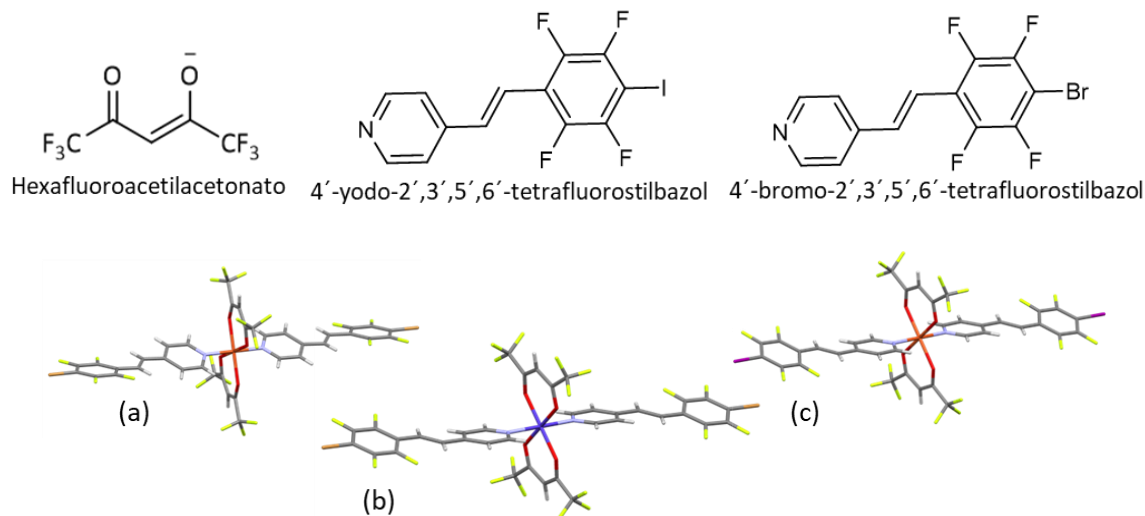


Figura 16. Compuestos de coordinación con (a) 4'-bromo-2',3',5',6'-tetrafluorostilbazol y con centro metálico de cobre (II), (b) 4'-bromo-2',3',5',6'-tetrafluorostilbazol y cono centro metálico de cobalto (II) y (c) 4'-yodo-2',3',5',6'-tetrafluorostilbazol y como centro de cobre (II) [40].

Las unidades individuales se empaquetan en hojas bidimensionales, el empaquetamiento es el mismo en los tres compuestos de coordinación. Las estructuras 4 y 5 muestran C–H...F y también se observan contactos cortos F...F [40].

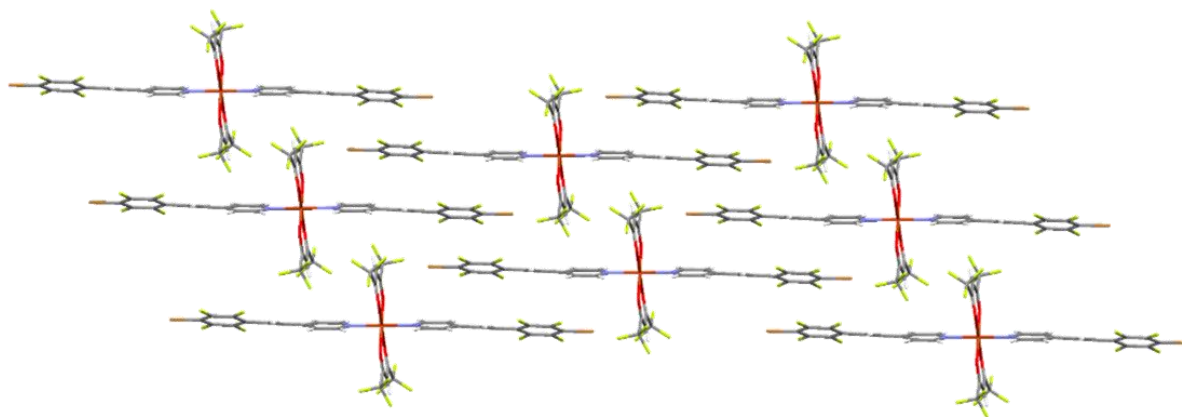


Figura 17. Empaquetamiento en hojas bidimensionales.

El grupo de J. Valdés-Martínez ha estudiado los efectos electrónicos de los átomos de flúor en hexafluoroacetilacetionato en comparación con acetilacetionato en complejos de Cu (II) para controlar la estructura molecular y supramolecular de los compuestos de Cu (II). Por los estudios que realizaron se sabe que el acetilacetionato de Cu (II) suele tener un número de coordinación de cinco, mientras que el

hexafluoroacetilacetato de Cu (II) es hexacoordinado. El ligante que utilizaron fue la isonicotinamida [42] [43].

En la Figura 18 se muestra el complejo neutro con el ion metálico pentacoordinado con una geometría piramidal cuadrada, con el acetilacetato de Cu (II).

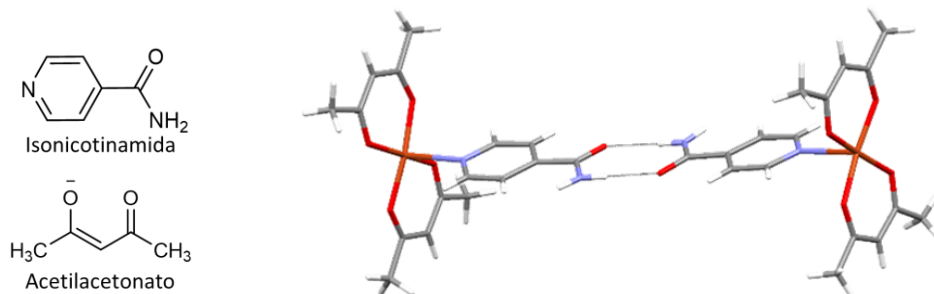


Figura 18. Enlace de hidrógeno complementario en el compuesto de coordinación con el acetilacetato de Cu (II) [42].

Por el contrario el compuesto de coordinación con el hexafluoroacetilacetato de cobre (II), genera una estructura en dos dimensiones con una combinación de dos enlaces de hidrógeno.

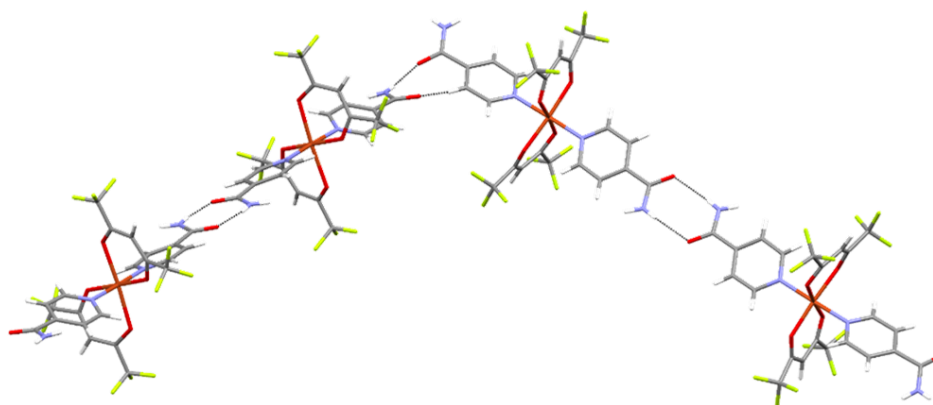


Figura 19. Enlaces de hidrógeno en el compuesto de coordinación con el hexafluoroacetilacetato de cobre (II) [42].

Christer Aakeröy busca establecer si las superficies de potencial electrostático molecular calculadas pueden ayudar a determinar el punto de unión/sitio más probable para un donador de enlace de hidrógeno, particularmente en un sistema con numerosos sitios aceptores competitivos. Para aplicar dicho enfoque, se utilizaron varios complejos de coordinación diferentes con una variedad de ligandos de complejidad conformacional y funcional creciente, de modo que se llegue a un conjunto de pautas prácticas y transferibles para una ingeniería de cristal más efectiva. [2]

Objetivos

Estudiar la reproducibilidad de las interacciones aromáticas que presentan los derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina en cristales multicomponentes, cocristales y compuestos de coordinación.

4.1 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar derivados de la N-fenil-4'-piridilimina: (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP), (E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP), (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina(246TFFP), (E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP), (E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP).
- Sintetizar y caracterizar cocristales de derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina con benzamida, ácido-4-metoxibenzoico, benzaldoxima y 1,4-dibromotetrafluorobenceno.
- Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina con hexafluoroacetilacetato de cobre (II) y hexafluoroacetilacetato de cobalto (II).
- Identificar las interacciones intermoleculares en las estructuras cristalinas obtenidas.

Hipótesis

Las interacciones aromáticas identificadas en los derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina estarán presentes en los cocristales y compuestos de coordinación que los contengan. En la Figura 20 se representan los dos tipos de interacciones aromáticas de interés que presentan los derivados fluorados las cuales se reproducirán en los cocristales y compuestos de coordinación.

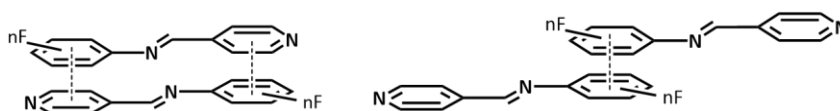


Figura 20. Esquema de las interacciones intermoleculares aromáticas tipo cara-cara desplazada entre el anillo piridínico - arílico y entre los anillos arílicos de la N-fenil-4'-piridilimina.

Se propone la reproducibilidad de interacciones aromáticas que presentarán los cocristales las cuales son señaladas en la Figura 21 y las interacciones aromáticas para los compuestos de coordinación en la Figura 22.

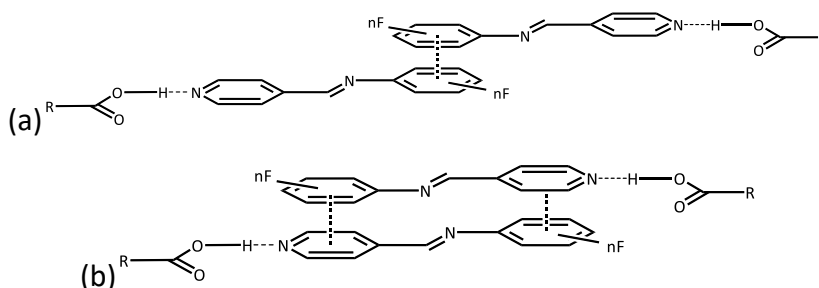


Figura 21. Interacciones intermoleculares entre mismos anillos y anillos opuestos en estructuras cristalinas de cocristales.

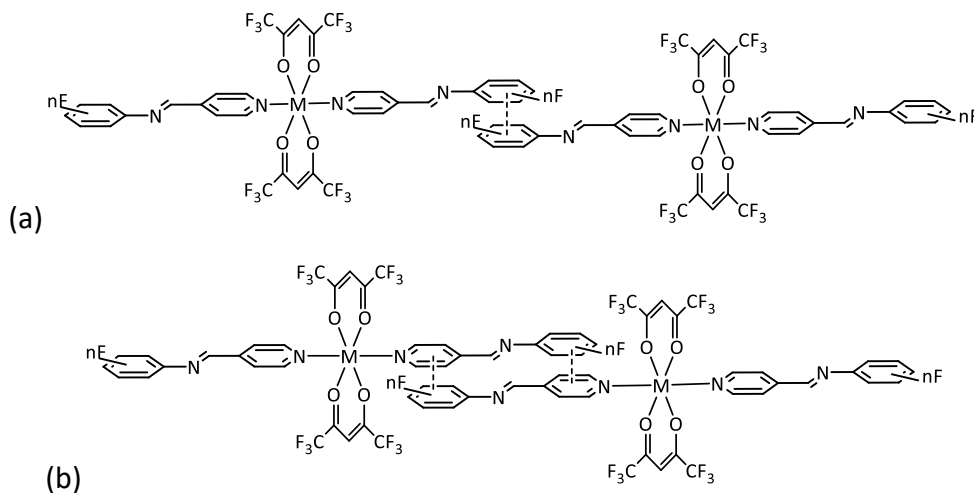


Figura 22. Compuestos de coordinación con derivados de N-fenil-4'-piridilimina como ligante, (a) interacción aromática entre los mismos anillos fluorados y (b) interacción aromática entre anillos opuestos.

Metodología

Los reactivos comerciales que fueron requeridos en las síntesis se utilizaron sin algún método de purificación y fueron pesados en una balanza Scientech SA 120 con precisión de 120×0.0001 g.

Los disolventes fueron destilados y el tolueno grado reactivo fue secado con malla molecular.

Equipos utilizados

El punto de fusión se determinó en el equipo marca PRENDO modelo PF-300 con un termómetro de 20 a 300°C.

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrómetro FT-IR Brucker Tensor 27 y un espectrómetro FT-IR Agilent Technologies Cary 600, ambos equipos con accesorio de ATR.

Para la realización de los análisis elementales se utilizó un equipo Thermo Scientific Flash 2000 con temperatura de horno a 950°C y una microbalanza Mettler Toledo XP6.

La espectrometría de masas (E. M.) se realizó en el equipo JEOL JMS-T100LC.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se llevaron a cabo en un equipo Bruker Avance (F) 300 MHz. Para el análisis de los espectros de RMN se utilizó el software MestReNova versión 12.0.1

Los experimentos de difracción de rayos X se llevaron a cabo en el difractómetro Bruker SMART APEX y Bruker APEX2, con radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$) a bajas temperaturas. El refinamiento de la estructura se realizó en ShelXle y el análisis estructural con los siguientes programas: Mercury versión 3.10.3 [44], CrystalExplorer [45], PLATON v. 1.19 [46].

6.1 Síntesis de Bases de Schiff

Fue disuelto un equivalente de 4-piridincarboxaldehído en tolueno y se agregó aproximadamente 0.7000g de montmorillonita (K-10); se adicionó gota a gota un equivalente de la anilina correspondiente previamente disuelta en tolueno. La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a temperatura de ebullición, con una trampa Dean Stark durante ocho horas. Al concluir el tiempo de reacción, la mezcla de reacción, se filtró sobre celita para posteriormente eliminar el disolvente en exceso y se purificó con una columna de cromatografía de sílica (hexano / acetato de etilo, 80/20).



Figura 23. Reacción general para la síntesis de base de Schiff de N-fenil-4'-piridilimina (donde la posición de flúor en el anillo es: 2,3,4; 2,4,5; 2,4,6; 3,4,5 y 2,3,4,6.).

Los productos fueron caracterizados por: Espectroscopía Infrarroja, espectrometría de Masas y Resonancia Magnética Nuclear. Se realizó el estudio de análisis elemental y Rayos X para (E)-N-2,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina ya que no se había sintetizado en el equipo de trabajo.

6.1.1 Caracterización de las Bases de Schiff

(E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina. Se mezcló 4-piridíncarboxaldehído (0.36 mL / 4 mmol) y 2,3,4-trifluoroanilina (0.6011 g / 4 mmol), siguiendo las condiciones de reacción señaladas en la Figura 23. Se obtuvieron cristales amarillos con un rendimiento de 0.8588 g (89.14 %), p.f.95-96 °C, IR ATR (cm⁻¹): 3040 (d), 2910 (d), 1635 (m), 1596 (m), 1044 cm⁻¹ (mf). Espectrometría de Masas (DART+): 237.06391 m/z (masa calculada = 237.06396 g/mol). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃-d) δ: 8.75 ppm (d, J = 5.99 Hz, 2H; H-2,6), 8.50 ppm (s, 1H; H-7), 7.73 ppm (d, J = 6.02, 2H; H-3,5), 6.95 ppm (m,1H; H-9,10). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃-d) δ: 161.48 ppm (s, 1C; C-7), 148.12 ppm (m, 1C; C-11), 151.43 ppm (s, 1C; C-2,6), 146.55-146.37 ppm (m, 1C; C-13), 143.18-142.99 ppm (m, 1C; C-12), 142.17 ppm (s, 1C; C-4), 136.22 ppm (s, 1C; C-8), 122.37 ppm (s, 2C; C-3,5), 115.74-115.56 ppm (m, 1C; C-9), 111.83 ppm (dd, 1C; C-10). ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃-d) δ:-136.24 ppm (d, 1F; F-1), -145.85 (m, 1F; F-3), -158.86 ppm (t, J = 19.2 Hz, 1F; F-2).

(E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina. Se mezclaron 4-piridíncarboxaldehído (0.36 mL / 4 mmol) y 2,3,4-trifluoroanilina (0.6020 g / 4 mmol), siguiendo las condiciones de reacción señaladas en la Figura 23. Se obtuvieron cristales amarillos con un rendimiento de 0.7124 g (74.04 %), p.f 78-79 °C, IR ATR (cm⁻¹): 3024 (d), 3000 (d), 1631 (m), 1594 (m), 1153 (mf). Espectrometría de Masas (DART+): 237.06421 m/z (masa calculada = 237.06396 g/mol). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃-d) δ: 8.77 ppm (d, J = 5.70 Hz, 2H; H-2,6), 8.51 ppm (s, 1H; H-7), 7.75 ppm (d, J = 6.00, 2H; H-3,5), 7.07 ppm (m,1H; H-9,12). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃-d) δ: 161.57 ppm (s, 1C; C-7), 152.47 ppm (s, 1C; C-13), 150.83 ppm (s, 2C; C-2,6), 150.02 ppm (m, 1C; C-10), 148.75-146.49 ppm (s, 1C; C-11), 142.18 ppm (s, 1C; C-4), 134.84 ppm (s, 1C; C-8), 122.42 ppm (s, 2C; C-3,5), 110.68 ppm (d, J = 7.8 Hz, 1C; C-9), 106.51 ppm (m, 1C; C-12). ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃-d) δ:-127.16 ppm (m, 1F; F-1), -135.62 ppm (dd, J = 21.1, 10.1 Hz, 1F; F-3), -141.53 ppm (q, J = 12.7 Hz, 1F; F-2).

(E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina. Se mezclaron 4-piridíncarboxaldehído (0.36 mL / 4 mmol) y 2,4,6-trifluoroanilina (0.6018 g / 4 mmol), siguiendo las condiciones de reacción señaladas en la Figura 23. Se obtuvieron cristales amarillos con un rendimiento de 0.6157 g (63.90 %), p.f.123-124 °C, IR ATR (cm⁻¹): 3039 (d) , 1633 (m), 1594 (m), 1119 (mf). Espectrometría de Masas (DART+): 237.06298 m/z (masa calculada = 237.06396 g/mol). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.76 ppm (d, J = 5.37 Hz, 2H; H-2,6), 8.64 ppm (s, 1H; H-7), 7.75 ppm (d, J = 5.96 Hz, 2H; H-3,5). 6.76 ppm (t, J = 8.52 Hz, 2H; H-10,12). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃-d) δ: 164.38 ppm (s, 1C; C-7), 161.56 ppm (s, 1C; C-11), 157.29 ppm (s, 2C; C-9,13), 153.84 ppm (m, 1C; C-8), 150.76 ppm (s, 2C; C-2,6), 142.49 ppm (s, 1C; C-4), 122.32 ppm (s, 2C; C-5,3), 101-100.63 ppm

(m, 2C; C-10,12). ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3 -d) δ : -110.69 ppm (s, 1F; F-2), -120.04 ppm (m, 2F; F-1,3). Análisis elemental por combustión $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2$ calculado: %C, 61.02; %H, 2.99; %N, 11.86 y el experimental: %C, 61.03; %H, 2.73; %N, 12.68. Mediante evaporación lenta se obtuvieron cristales únicos que permitieron determinar la estructura cristalina del compuesto.

(E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina. Se mezcló 4-piridíncarboxaldehído (0.36 mL / 4 mmol) y 2,4,6-trifluoroanilina (0.6023 g / 4 mmol), siguiendo las condiciones de reacción señaladas en la Figura 23. Se obtuvieron cristales amarillos con un rendimiento de 0.6157 g (89.19 %), p.f. 104-105 °C, IR ATR (cm^{-1}): 3064 (d), 3030 (d) 1618 cm^{-1} (m), 1523 (m), 1039 (mf). Espectrometría de Masas (DART+): 237.06483 m/z (masa calculada = 237.06396 g/mol). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 -d) δ : 8.75 ppm (d, $J = 5.8$ Hz, 2H; H-2,6), 8.37 ppm (s, 1H; H-7), 7.70 ppm (d, $J = 5.9$ Hz, 2H; H-3,5), 6.88 ppm (dd, $J = 8.3, 6.3$ Hz, 1H; H-9,13). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 -d) δ : 159.79 ppm (s, 1C; C-7), 153.31-149.78 ppm (m, 2C; C-12,10), 150.83 ppm (s, 2C; C-2,6), 146.42 ppm (m, 1C; C-8), 141.94 ppm (s, 1C; C-4), 140.5-137.18 ppm (m, 1C; C-11), 122.40 ppm (s, 2C; C-5,3). ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3 -d) δ : -133.43 ppm (d, $J = 28.5$ Hz, 2F; F-1,3), -162.49 ppm (t, $J = 20.5$ Hz, 1F; F-2).

(E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina. Se mezclaron 4-piridíncarboxaldehído (0.36 mL/4.2 mmol) y 2,3,4,6-tetrafluoroanilina (0.6012 g / 4 mmol), siguiendo las condiciones de reacción señaladas en la Figura 23. Se obtuvieron cristales amarillos con un rendimiento de 0.4337 g (40.62 %), p.f. 116-117 °C, IR ATR (cm^{-1}): 3050 (d), 1629 (m), 1593 (m), 1051 (mf). Espectrometría de Masas (DART+): 255.05420 m/z (masa calculada = 255.05454). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 -d) δ : 8.79 ppm (d, $J = 4.7$ Hz, 2H; H-2,6), 8.64 ppm (s, 1H; H-7), 7.76 ppm (d, $J = 5.9$ Hz, 2H; H-3,5), 7.00-6.64 ppm (m, 1H; H-10). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 -d) δ : 165.28 ppm (s, 1C; C-7), 150.68 ppm (s, 2C; C-2,6), 149.54 ppm (m, 1C; C-9), 148.03-146.36 ppm (m, 1C; C-11), 142.99 ppm (m, 1C; C-13), 141.94 ppm (s, 1C; C-4), 139.20 – 135.92 ppm (m, 1C; C-12), 125.35 ppm (s, 1C; C-8), 122.23 ppm (s, 2C; C-2,3), 100.84 ppm (t, 1C; C-10). ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3 -d) δ : -127.34 ppm (t, 1F; F-4), -135.43 ppm (d, $J = 22.9, 8.7$ Hz, 1F; F-3), -143.80 (d, $J = 20.0$ Hz, 1F; F-2), -164.00 (ddd, $J = 28.7, 20.7, 8.4$ Hz, 1F; F-1).

6.2 Síntesis de cocrisales derivados de bases de Schiff

Los compuestos utilizados como coformadores en la síntesis de cocrisales son los siguientes: Benzamida, 1,4-dibromotetrafluorobenceno, Benzaldoxima y ácido 4-metoxibenzoico. La síntesis de los cocrisales fue realizada por el método de fusión con una pistola de aire, pesando cantidades equimolares y colocándolos en viales de vidrio. En un caso se obtuvieron cristales por evaporación lenta.

En las Tablas 1, 2, 3 y 4 se muestran los reactivos utilizados para la síntesis de los cocrisales, mencionando la base de Schiff correspondiente con su respectivo coformador, así como las bandas características obtenidas por Espectroscopia Infrarroja con la técnica de ATR y su respectivo punto de fusión.

Tabla 3. Cantidades de las bases de Schiff y benzamida utilizadas con las bandas por Espectroscopia Infrarroja más significativas.

Benzamida						
<i>Base de Schiff</i>	<i>Base de Schiff (mmol)</i>	<i>Coformador (mmol)</i>	ν N-H (cm^{-1})	ν C=O (cm^{-1})	ν C=C (cm^{-1})	<i>P.F. (°C)</i>
24DFFP	0.1081	0.1271	3365 (m) 3165 (m)	1656 (mf)	1448 (m)	55-62
234TFFP	0.2070	0.2097	3365 (m) 3165 (m)	1654 (mf)	1448 (m)	77-83
245TFFP	0.2074	0.2089	3365 (m) 3166 (m)	1656 (mf)	1448 (m)	67-74
246TFFP	0.2083	0.2113	3362 (m) 3164 (m)	1654 (mf)	1448 (m)	101-106
345TFFP	0.2079	0.2097	3365 (m) 3164 (m)	1656 (mf)	1448 (m)	79-81
2346TFFP	0.1648	0.1696	3365 (m) 3166 (m)	1646 (mf)	1448 (m)	98-101

m = mediana, mf = muy fuerte.

Tabla 4. Cantidades de las bases de Schiff y ácido 4-metoxibenzoico utilizados con las bandas por Espectroscopia Infrarroja más significativas.

Ácido 4-metoxibenzoico					
<i>Base de Schiff</i>	<i>Base de Schiff (mmol)</i>	<i>Coformador (mmol)</i>	ν D-H ...A (cm^{-1})	ν C=O (cm^{-1})	<i>P.F. (°C)</i>
24DFFP	0.1210	0.1295	1926 (d) 1785 (d)	1689 (m)	106-111
234TFFP	0.1499	0.1498	1913 (d) 1860 (d)	1681 (m)	129-133
245TFFP	0.1478	0.1479	2024 (d) 1917 (d)	1685 (m)	114-118
246TFFP	0.1507	0.1505	1911 (d)	1687 (m)	120-126
345TFFP	0.1473	0.1439	1887 (d) 1916 (d)	1681 (m)	124-129
2346TFFP	0.1412	0.1377	1965 (d) 1914 (d)	1685 (m)	104-108

d = débil, m = mediana.

Tabla 5. Cantidades de las bases de Schiff y benzaldoxima utilizadas con las bandas por Espectroscopia Infrarroja más significativas.

Benzaldoxima					
Base de Schiff	Base de Schiff (mmol)	Coformador (mmol)	ν O-H ...N (cm ⁻¹)	ν C=N (cm ⁻¹)	P.F.(°C)
24DFFP	0.1156	0.1292	-	-	Líquido
234TFFP	0.3671	0.3599	-	-	Líquido
245TFFP	0.3679	0.3760	-	-	Líquido
246TFFP	0.3637	0.3657	-	1629 (m)	43-49
345TFFP	0.3666	0.3767	-	1644 (m)	86-89
2346TFFP	0.3670	0.3826	-	1629 (m)	55-69

m = mediana.

Tabla 6. Cantidades de las bases de Schiff y 1,4-dibromotetrafluorobenceno utilizados con las bandas por Espectroscopia Infrarroja más significativas.

1,4-dibromotetrafluorobenceno						
Base de Schiff	Base de Schiff (mmol)	Coformador (mmol)	ν C=N (cm ⁻¹)	ν C-F (cm ⁻¹)	ν_{str} C-Br (cm ⁻¹)	P.F.(°C)
24DFFP	0.1223	0.1273	1632 (m)	1477 (mf)	784	73-75
234TFFP	0.1643	0.1624	1638 (m)	1477 (mf)	817 611	83-85
245TFFP	0.1651	0.1624	1629 (m)	-	-	54-60
246TFFP	0.1655	0.1624	1634 (m)	1447 (mf)	786	69-76
345TFFP	0.1626	0.1624	1631 (m)	-	-	76-80
2346TFFP	0.1624	0.1624	1629 (m)	-	-	115-119

m = mediana, mf = muy fuerte.

6.3 Síntesis de compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación se sintetizaron mediante el método de molienda asistida por disolvente. Se utilizó un equivalente de acetilacetato del metal correspondiente y dos equivalentes de N-fenil-4'-piridilimina, los reactivos se colocaron en un mortero de ágata para molerlos durante 30 min con gotas de diclorometano. Al concluir el tiempo de reacción se disolvió en diclorometano y la disolución obtenida fue filtrada por gravedad para así obtener cristales por evaporación adecuados para difracción de rayos X de monocristal.

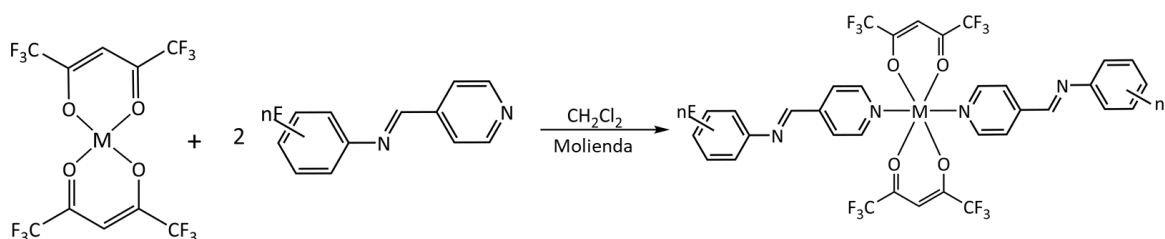


Figura 24. Reacción general para la síntesis de complejos metálicos con acetilacetato, donde M= Cu (II) y Co (II)

6.3.1 Caracterización

trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,4-difluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II). Se mezclaron (E)-N-2,4-difluorofenil-4'-piridilimina (0.0500 g / 0.2291 mmol) y hexafluoroacetilacetato de cobre (II) (0.0547 g / 0.1146 mg) y se procesaron con el método de molienda asistida por disolvente. El producto obtenido un polvo homogéneo de color verde claro el cual se disolvió en CH₂Cl₂ y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color verde con punto de fusión 168-172 °C. IR ATR (cm⁻¹): 1646 (*f*), 1523 (*m*), 1255 (*m*) , 1129 (*mf*). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₇CuF₁₇N₄O₄ calculado: %C, 44.68; %H, 1.98; %N, 6.13 y el experimental: %C, 6.13; %H, 44.40; %N, 2.40.

trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II). Se mezclaron (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (0.0300 g/0.1270 mmol) y hexafluoroacetilacetato de cobre (II) (0.0303g/0.0635 mg) y se procesaron con el método de molienda asistida por disolvente. El producto corresponde a un polvo homogéneo de color verde claro el cual se disolvió en CH₂Cl₂ y por evaporación lenta obtuvieron cristales de color verde con un punto de fusión 176-181°C. IR ATR (cm⁻¹): 1649 (*f*), 1504 (*m*), 1256 (*m*), 1127 (*mf*). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₆CuF₁₈N₄O₄ calculado %C, 42.89; %H, 1.70; %N, 5.90 y el experimental %C, 43.84; %H 1.56; %N,5.73.

trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II). Se mezclaron (E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (0.0300 g / 0.1270 mmol) y hexafluoroacetilacetato de cobre (II) (0.0303 g / 0.0635 mg) y se procesaron con el método de molienda asistida por disolvente. El producto corresponde a un polvo homogéneo de color verde claro el cual se disolvió en CH₂Cl₂ y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color verde con un punto de fusión de 173-175°C. IR ATR (cm⁻¹): 1645 (*f*), 1522 (*m*), 1253 (*m*) , 1129 (*mf*). Análisis elemental por combustión C₃₄H₁₆CuF₁₈N₄O₄ calculado: %C, 42.98; %H, 1.70; %N, 5.90 y el experimental: %C, 43.02; %H, 1.59; N,6.05.

trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II). Se mezclaron (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (0.0300 g / 0.1270 mmol) y hexafluoroacetilacetato de cobre (II) (0.0303 g / 0.0635 mg) y se procesaron con el método de molienda asistida por disolvente. El producto corresponde a un polvo homogéneo de color verde claro el cual se disolvió en CH₂Cl₂ y por evaporación lenta se obtenido cristales de color verde con un punto de fusión de 190-196°C. IR ATR (cm⁻¹): 1670.54 (*f*), 1528 (*m*), 1252 (*m*), 1191 cm⁻¹ (*mf*). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₆CuF₁₈N₄O₄ calculado: C, 42.98; H, 1.70; N, 5.90 y el experimental: C, 43.72; H 1.64; N,6.28.

trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II). Se mezclaron (E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (0.0300 g / 0.1270 mmol) y hexafluoroacetilacetato de cobre

(II) (0.0303 g / 0.0635 mg) y se procesaron con el método de molienda asistida por disolvente. El producto obtenido es un polvo homogéneo de color verde claro el cual se disolvió en CH₂Cl₂ y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color verde con un punto de fusión de 188-192 °C. IR ATR (cm⁻¹): 1649 (*f*), 1520 (*m*), 1259 (*m*), 1131 (*mf*). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₆CuF₁₈N₄O₄ calculado: %C, 42.98; %H, 1.70; %N, 5.90 y el experimental: %C, 46.21; %H, 1.70; %N, 6.30.

trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II). Se mezclaron (E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (0.0300 g / 0.11802 mmol) y hexafluoroacetilacetionato de cobre (II) (0.02819 g / 0.0590 mg) y se procesaron con el método de molienda asistida por disolvente. El producto obtenido es un polvo homogéneo de color verde claro el cual se disolvió en CH₂Cl₂ y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color verde con un punto de fusión de 173-177 °C. IR ATR (cm⁻¹): 1645 (*f*), 1528 (*m*), 1254 (*m*), 1132 (*mf*). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₄CuF₂₀N₄O₄ calculado: %C, 41.42; %H, 1.43; %N, 5.68 y el experimental: %C, 41.75; %H, 1.37; %N, 5.93.

trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)bis(2,4-difluorofenil-4'-piridilimina) de cobalto (II). Se mezcló (E)-N-2,4-difluorofenil-4'-piridilimina (0.0530 g / 0.2429 mmol) y hexafluoroacetilacetionato de cobalto (II) (0.0569 g / 0.12028581 mg) con el método de molienda asistida por disolvente se obtuvo un polvo homogéneo de color naranja el cual se disolvió en CH₂Cl₂/MeOH y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color naranja con un punto de fusión de 195 - 199 °C. IR ATR (cm⁻¹): 1636 (*f*), 1519 (*m*), 1252 (*m*), 1138 (*mf*).

trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)bis(2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobalto (II). Se mezclaron (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (0.0690 g / 0.3162 mmol) y hexafluoroacetilacetionato de cobalto (II) (0.0684 g / 0.1446 mg) y se procesaron con el método de molienda asistida por disolvente. El producto obtenido, un polvo homogéneo de color naranja el cual se disolvió en CH₂Cl₂/MeOH y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color naranja con un punto de fusión de 198-201 °C. IR ATR (cm⁻¹): 1636 (*f*), 1505 (*m*), 1255 (*m*), 1131 (*mf*). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₆CoF₁₈N₄O₄ calculado: %C, 43.19; %H, 1.71; %N, 5.93 y el experimental: %C, 43.74; %H, 1.60; %N, 5.91.

trans-bis(hexafluoroacetilacetionato)bis(2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobalto (II). Se mezcló (E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (0.0249 g / 0.1141 mmol) y hexafluoroacetilacetionato de cobalto (II) (0.0250 g / 0.05284965 mg) con el método de molienda asistida por disolvente se obtuvo un polvo homogéneo de color naranja el cual se disolvió en CH₂Cl₂/MeOH y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color naranja con un punto de fusión de 199-203 °C IR ATR (cm⁻¹): 1636 (*f*), 1518 (*m*), 1252 (*m*), 1138 (*mf*). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₆CoF₁₈N₄O₄ calculado: %C, 43.19; %H, 1.71; %N, 5.93 y el experimental: %C, 43.60; %H, 1.70; %N, 5.67.

trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobalto (II). Se mezclaron (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (0.0310 g / 0.1421 mmol) y hexafluoroacetilacetato de cobalto (II) (0.0309 g / 0.0653 mg) y se procesaron con el método de molienda asistida por disolvente. El producto obtenido, un polvo homogéneo de color naranja el cual se disolvió en CH₂Cl₂/MeOH y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color naranja con un punto de fusión de 230-233 °C. IR ATR (cm⁻¹): 1636 (f), 1537 (m), 1207 (m), 1136 cm⁻¹ (mf). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₆CoF₁₈N₄O₄ calculado: %C, 43.19; %H, 1.71; %N, 5.93 y el experimental: %C, 43.08; %H, 2.38; %N, 5.84.

trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobalto (II). Se mezcló (E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (0.0332g / 0.1521 mmol) y hexafluoroacetilacetato de cobalto (II) (0.0311 g / 0.06574497 mg) con el método de molienda asistida por disolvente se obtuvo un polvo homogéneo de color naranja el cual se disolvió en CH₂Cl₂/MeOH y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color naranja con un punto de fusión de 225-229 °C. IR ATR (cm⁻¹): 1639 (f), 1523 (m), 1240 (m), 1137 (mf). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₆CoF₁₈N₄O₄ calculado: %C, 43.19; %H, 1.7; %N, 5.93. y el experimental: %C, 43.20; %H, 1.76; %N, 5.89.

trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina) de cobalto (II). Se mezcló (E)-N-2,3,4,5-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (0.0310g / 0.1192mmol) y hexafluoroacetilacetato de cobalto (II) (0.0303 g / 0.0640 mg) con el método de molienda asistida por disolvente se obtuvo un polvo homogéneo de color naranja el cual se disolvió en CH₂Cl₂/MeOH y por evaporación lenta se obtuvieron cristales de color naranja con un punto de fusión de 212 - 215 °C. IR ATR (cm⁻¹): 1634 (f), 1515 (m), 1255 (m), 1136 (mf). Análisis elemental por combustión de C₃₄H₁₄CoF₂₀N₄O₄ calculado: %C, 41.61 ; %H, 1.44; %N, 5.71 y el experimental: %C, 41.61; %H, 1.44; %N, 5.71.

Resultados y discusión

7.1 Bases de Schiff

Se sintetizaron cinco derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina: (*E*)-*N*-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (**234-TFFP**), (*E*)-*N*-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (**245-TFFP**), (*E*)-*N*-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (**246-TFFP**), (*E*)-*N*-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (**345-TFFP**), (*E*)-*N*-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (**234-TFFP**) y (*E*)-*N*-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (**2346-TFFP**). En esta sección se muestra su caracterización, resultados y discusión de los mismos.

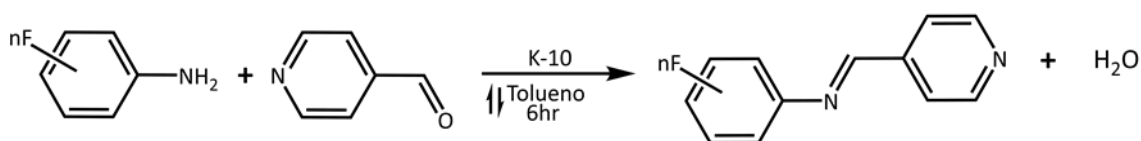


Figura 25. Esquema general para las bases de Schiff.

7.1.1. Caracterización de la base de Schiff

Las bases de Schiff obtenidas se caracterizaron mediante su punto de fusión, espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas y en el caso de (*E*)-*N*-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (**246TFFP**) también por rayos X de monocristal. Los espectros de cada producto se encuentran en la parte de anexos.

7.1.1.1 Espectroscopia de infrarrojo

Mediante la técnica espectroscópica de infrarrojo en ATR se identificaron las bandas características de los derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina. Las bandas identificadas son las correspondientes al grupo imina (ν R-CH=N-R') alrededor de $1670\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, las bandas de los anillos aromáticos entre $3080\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$ (ν C-H) y $1625\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ (ν C=C) y la presencia de una banda entre $1250\text{--}1100$ (ν C-F). Por otro lado ya no se observan las bandas características de las aminas primarias en los números de onda $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ y del aldehído alrededor de $1710\text{--}1685\text{ cm}^{-1}$ correspondiendo al 4-piridincarboxialdehído. [47] En la Tabla 7 se presentan las bandas características de los cinco productos obtenidos.

Tabla 7. Modos vibracionales seleccionados.

Base de Schiff	ν C-H (cm^{-1})	ν R-CH=N-R' (cm^{-1})	ν C=C (cm^{-1})	ν C-F (cm^{-1})
234TFFP	3040 (d) 2910 (d)	1635 (m)	1596 (m)	1045 (mf)
245TFFP	3024 (d) 3000 (d)	1631 (m)	1595 (m)	1154 (mf)
246TFFP	3040 (d)	1634 (m)	1594 (m)	1120 (mf)
345TFFP	3065 (d) 3031 (d)	1618 (m)	1523 (m)	1039 (mf)
2346TFFP	3050 (d)	1630 (m)	1593 (m)	1052 (mf)

d = débil, m = mediana, mf = muy fuerte.

7.1.1.2. Espectrometría de masas

Mediante la espectrometría de masas se conoce el peso molecular por la técnica DART+ en baja y alta resolución. En la Tabla 8 se encuentran los resultados de los cinco compuestos. Se reporta el pico base, la masa calculada y el error, que en todos los casos se encuentra por debajo de 5 unidades para las fórmulas propuestas.

Tabla 8. Datos obtenidos de espectrometría de masas con la técnica de DART+.

Base de Schiff	Alta resolución (m/z)	Masa calculada	Error (m/z)	Posible formula
234TFFP	237.06391	237.06396	0.20	$^{12}C_{12}^{1}H_8^{19}F_3^{14}N_2$
245TFFP	237.06421	237.06396	1.08	$^{12}C_{12}^{1}H_8^{19}F_3^{14}N_2$
246TFFP	237.06298	237.06396	4.13	$^{12}C_{12}^{1}H_8^{19}F_3^{14}N_2$
345TFFP	237.06483	237.06396	3.68	$^{12}C_{12}^{1}H_8^{19}F_3^{14}N_2$
2346TFFP	255.05420	255.05454	1.30	$^{12}C_{12}^{1}H_7^{19}F_4^{14}N_2$

7.1.1.3. Análisis elemental

El estudio de análisis elemental por combustión se realizó para la **(E)-N-2,4,6-teifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)** proporcionando los siguientes porcentajes: %C 61.03, %H 2.73, %N 12.68 y los porcentajes calculados son los siguientes: %C 61.02, %H 2.99, %N 11.86. Los resultados obtenidos mediante el experimento coinciden con los calculados excepto por el %N.

7.1.1.4. Resonancia magnética nuclear

Para la base de Schiff se realizaron los siguientes estudios de Resonancia Magnética Nuclear (NMR): 1H , ^{13}C , ^{19}F , HSQC y HMBC, en un equipo de 300 MHz. Para el análisis de los desplazamientos se considera que la molécula está compuesta por un grupo imina, dos anillos aromáticos: uno sustituido con átomos de fluorado y otro piridínico. La numeración utilizada se muestra en la Figura 26, tomando como ejemplo

(E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (**246TFFP**) pudiendo observar la numeración que se asignará para el resto de las moléculas.

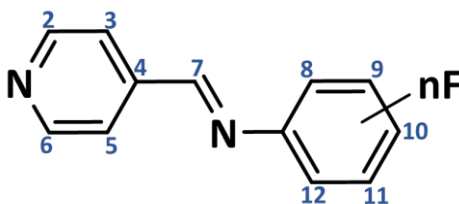


Figura 26. Esquema general de los derivados fluorados de N-fenil-4-piridilimina con la numeración utilizada en los espectros de RMN.

En la Tabla 9 se reportan los desplazamientos químicos en RMN de 1H , correspondientes a las cinco moléculas sintetizadas.

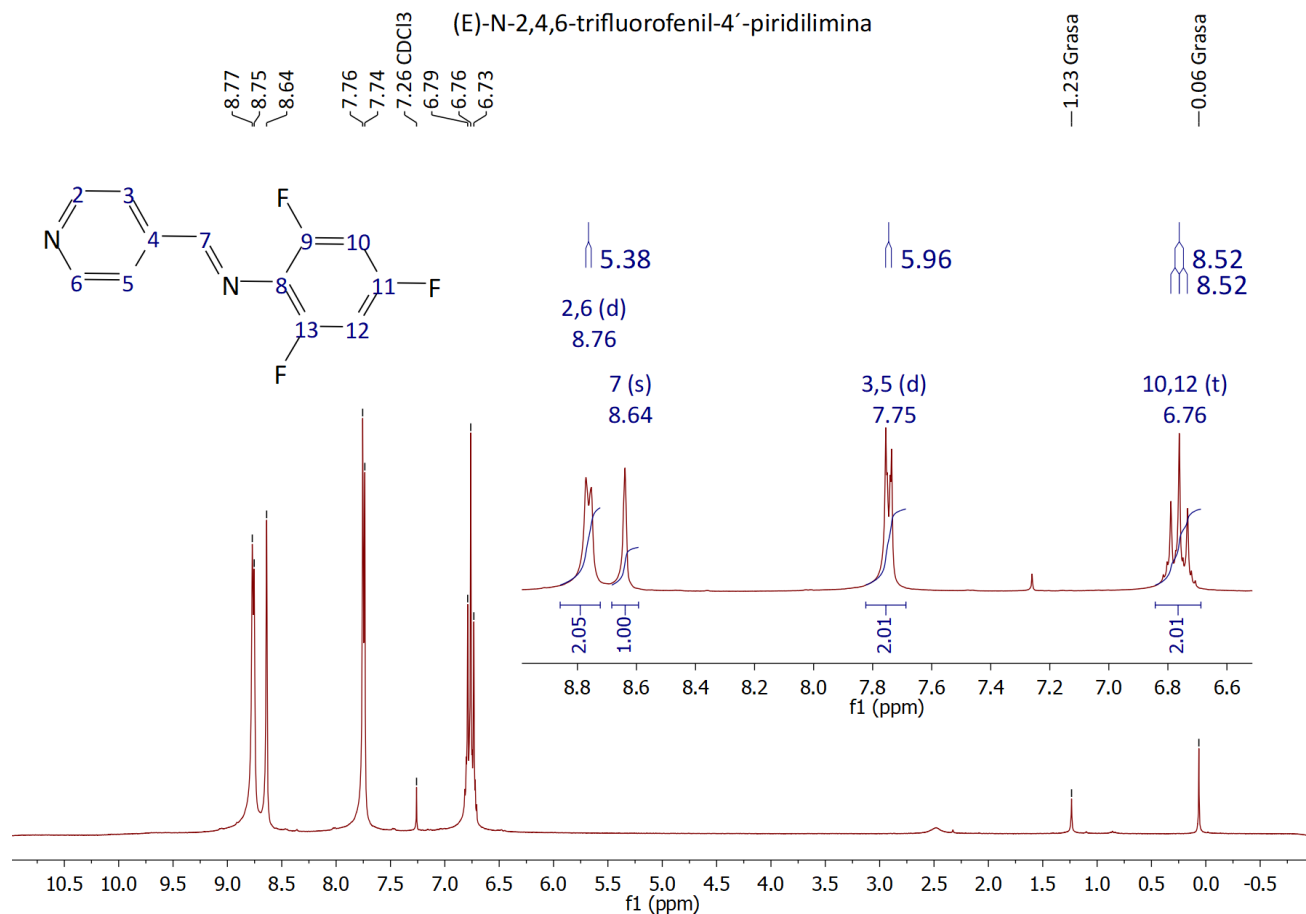
Tabla 9. Desplazamiento químico de RMN 1H en las bases de Schiff.

Base de Schiff	Anillo piridínico		Imina		Anillo arílico nF		
	H-2, H-6		H-3, H-5		H-7	H	
	Desplazamiento (δ ppm)	J (Hz)	Desplazamiento (δ ppm)	J (Hz)	Desplazamiento (δ ppm)	Desplazamiento (δ ppm)	J (Hz)
234TFFP	8.75 (d)	5.99	7.73 (d)	6.02	8.50(s)	6.95(m)	
245TFFP	8.77 (d)	5.70	7.75 (d)	6.00	8.51(s)	7.07(m)	
246TFFP	8.76 (d)	5.38	7.75 (d)	5.96	8.64(s)	6.76(m)	8.52
345TFFP	8.75 (d)	5.77	7.70 (d)	5.86	8.37 (s)	6.88 (dd)	8.33,6.28
2346TFFP	8.79 (d)	4.65	7.76 (d)	5.95	8.64 (s)	6.88 (m)	

s = singulete, d = doblete, m = multiplete.

Se describirá el análisis del espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ realizado en un equipo de 300 MHz para el compuesto de **246TFFP**, el resto de los espectros se encuentran en el apartado de anexos. En la Figura 27 en el espectro completo se identifican siete señales, dos corresponden a impurezas debido a una mala manipulación de la muestra y una de ellas corresponde al disolvente residual a 7.26 ppm; las cuatro señales restantes corresponden al compuesto sintetizado señaladas en la expansión.

Los protones del anillo piridínico corresponden a un sistema AA'XX', el sistema consta de dos señales dobles por lo cual los protones aleados a los nitrógenos se encuentran más desprotegidos y obtienen un desplazamiento de 8.76 ppm; la señal es un doblete que integra para los protones H-2 y H-6 que son químicamente equivalentes y ambos protones están acoplados a un protón a tres enlaces de distancia. El protón que corresponde al grupo imina (H-7) es un señal simple y tiene un desplazamiento de 8.64 ppm. Los protones (H-3 y H-5) restantes del anillo piridínico se encuentran alrededor de 7.75 ppm, son químicamente equivalentes y están acoplados a un protón a tres enlaces de distancia presentan una señal doble. Por último, los protones del anillo fluorado (H-10 y H-12) tienen un desplazamiento de 6.76 ppm como un multiplete.


 Figura 27. Espectro de RMN de ^1H de **246TFFP**.

Se obtuvieron los espectros de RMN de ^{13}C a 75 MHz en cloroformo deuterado. Los desplazamientos de cada base de Schiff se reportan en la Tabla 10.

 Tabla 10. Desplazamiento químico de RMN ^{13}C en las bases de Schiff.

Carbono (δ ppm)	Bases de Schiff				
	234TFFP	245TFFP	246TFFP	345TFFP	2346TFFP
2,6	150.78 (s)	150.83 (s)	150.76 (s)	150.83(s)	150.68 (s)
3,5	122.37 (s)	122.42 (s)	122.32 (s)	122.40(s)	122.23 (s)
4	142.17 (s)	142.22 (s)	142.49 (s)	141.94(s)	141.94 (s)
7	161.48 (s)	161.64 (s)	164.38 (s)	159.79(s)	165.28 (s)
8	136.22 (s)	134.78 (m)	153.84 (dd)	146.42(m)	125.35 (s)
9	115.66 (d)	110.67 (d)	157.24 (dd)	105.68(m)	149.81 (m)
10	111.83 (dd)	149.26 (m)	100.98 (td)	151.89 (m)	100.84 (t)
11	151.43 (dd)	146.06 (m)	161.56(s)	138.84(dt)	146.33 (m)
12	143.08 (dd)	106.51 (m)	100.98(td)	151.89 (m)	137.60 (m)
13	147.29 (ddd)	152.28 (dd)	157.24(dd)	105.68 (m)	143.08 (m)

s = singulete, *d* = doblete, *m* = multiplete, *t* = triplete, *dd*=doble de dobles, *ddd*=doble de doble de dobles.

Se muestra la asignación de las señales en la Figura 28 para el espectro de RMN de ^{13}C desacoplado de protón del compuesto **246TFFP**, en donde observan nueve señales de las cuales ocho corresponden a los doce átomos de carbono de la molécula con desdoblamiento en algunas señales debido al acoplamiento con los átomos de flúor y una al disolvente residual. La señal simple en 164.38 ppm corresponde al carbono de la imina (C-7), para el carbono cuaternario (C-11) a 161.56 ppm es una señal simple, los carbonos C-9 y C-13 tienen un desplazamiento de 157.29 ppm observándose como una señal doble de dobles con una constante de acoplamiento de 7.52 y 14.69 Hz, en 153.89 ppm se encuentra una señal doble de dobles con una constante de acoplamiento de 7.71 y 14.66 Hz que corresponde al carbono C-8; los carbonos C-2 y C-6 tienen un desplazamiento de 150.76 ppm como un singulete, en 142.49 ppm se encuentra la señal simple que corresponde al carbono C-4; para los carbonos C-5 y C-3 hay señal simple en 122.32 ppm y alrededor de 100.98 ppm se observa una señal triple de dobles que corresponde a dos carbonos (C-10,12). Las señales corresponden a los desplazamientos esperados y sus multiplicidades.

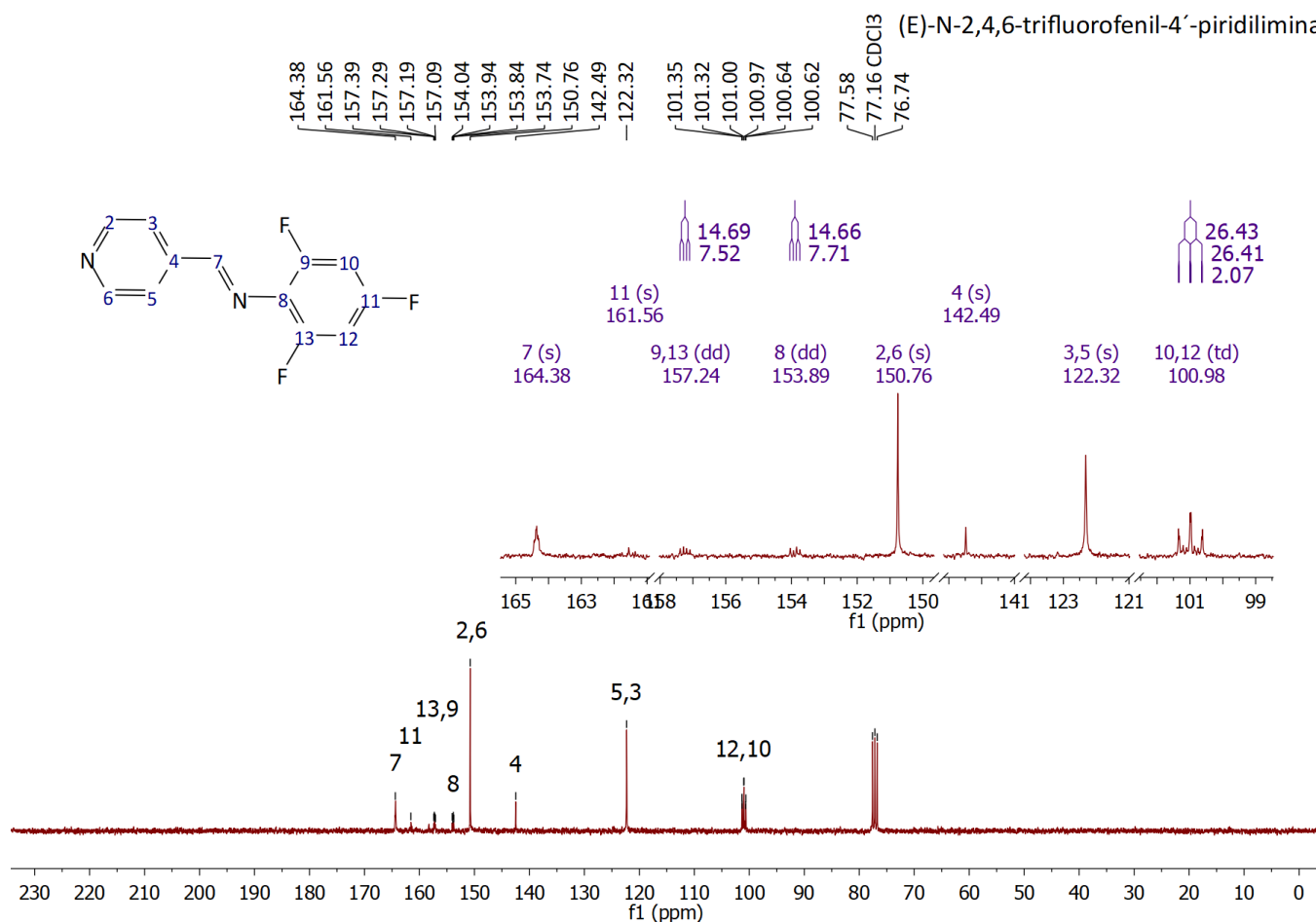


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C desacoplado de H1 del compuesto 246TFFP.

Los espectros de RMN de ^{19}F fueron obtenidos a una frecuencia de 282 MHz en cloroformo deuterado. En la

Tabla 11 se reportan los desplazamientos químicos para las RMN de ^{19}F .

Tabla 11. Desplazamiento químico de RMN ¹⁹F en las bases de Schiff.

Base de Schiff*	Flúor (δ ppm)			
	1	2	3	4
234TFFP	-136.24 (<i>d</i>)	-158.86 (<i>t</i>)	-145.85 (<i>d</i>)	
245TFFP	-127.16 (<i>m</i>)	-141.53 (<i>q</i>)	-135.62 (<i>dd</i>)	
246TFFP	-110.69 (<i>s</i>)		-120.04 (<i>m</i>)	
345TFFP	-133.43 (<i>d</i>)	-162.49 (<i>t</i>)	-133.43 (<i>d</i>)	
2346TFFP	-135.43 (<i>d</i>)	-127.34 (<i>t</i>)	-164.00 (<i>ddd</i>)	-143.80 (<i>d</i>)

s = singlete, *d* = doblete, *m* = multiplete, *t* = triplete, *dd*=doble de dobles, *ddd*=doble de doble de dobles.

El espectro de RMN ¹⁹F en la Figura 29 se observan dos señales que corresponden a los tres flúor, el flúor F-2 tiene un desplazamiento alrededor de 110.69 ppm con multiplicidad de 1, a -120.04 ppm se encuentra un multiplete que integra para dos, correspondiente a los átomos de flúor F-1 y F-3 los cuales son químicamente equivalentes.

(E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina

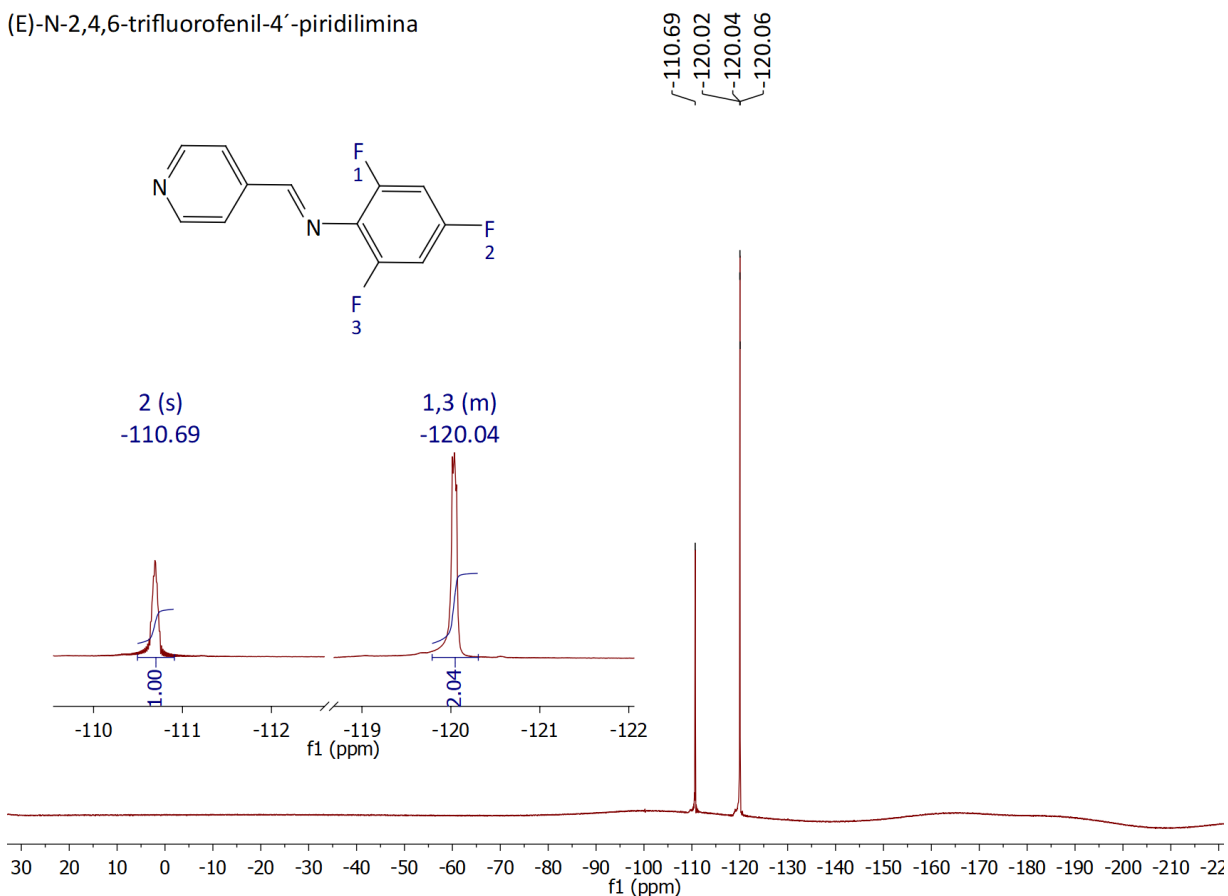


Figura 29. Espectro de RMN de ¹⁹F de 246TFFP.

En el espectro de dos dimensiones de RMN de HSQC de ¹H-¹³C (Figura 30) se observan los acoplamiento protón-carbono a un enlace de distancia en la molécula. El eje horizontal corresponde al espectro de

RMN de ^1H , observando cuatro señales asociadas a los siete protones de la molécula. Por otro lado, el eje vertical corresponde al espectro de RMN de ^{13}C , en donde se indican los siete carbonos unidos a los protones. En el espectro se observa la correlación existente entre ellos: el desplazamiento de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de 8.67/ 163.52 ppm corresponde a H-7 con el C-7, en 8.80 / 150.32 ppm corresponde a los protones H-2 y H-6 con el carbono C-2 y C-6, el siguiente desplazamiento en 7.78 / 122.17 ppm correspondiente a los protones H-3 y H-5 y por último se observa el desplazamiento de 6.77 / 101.06 ppm con los protones H-10 y H-12 con los carbonos C-10 y C-12.

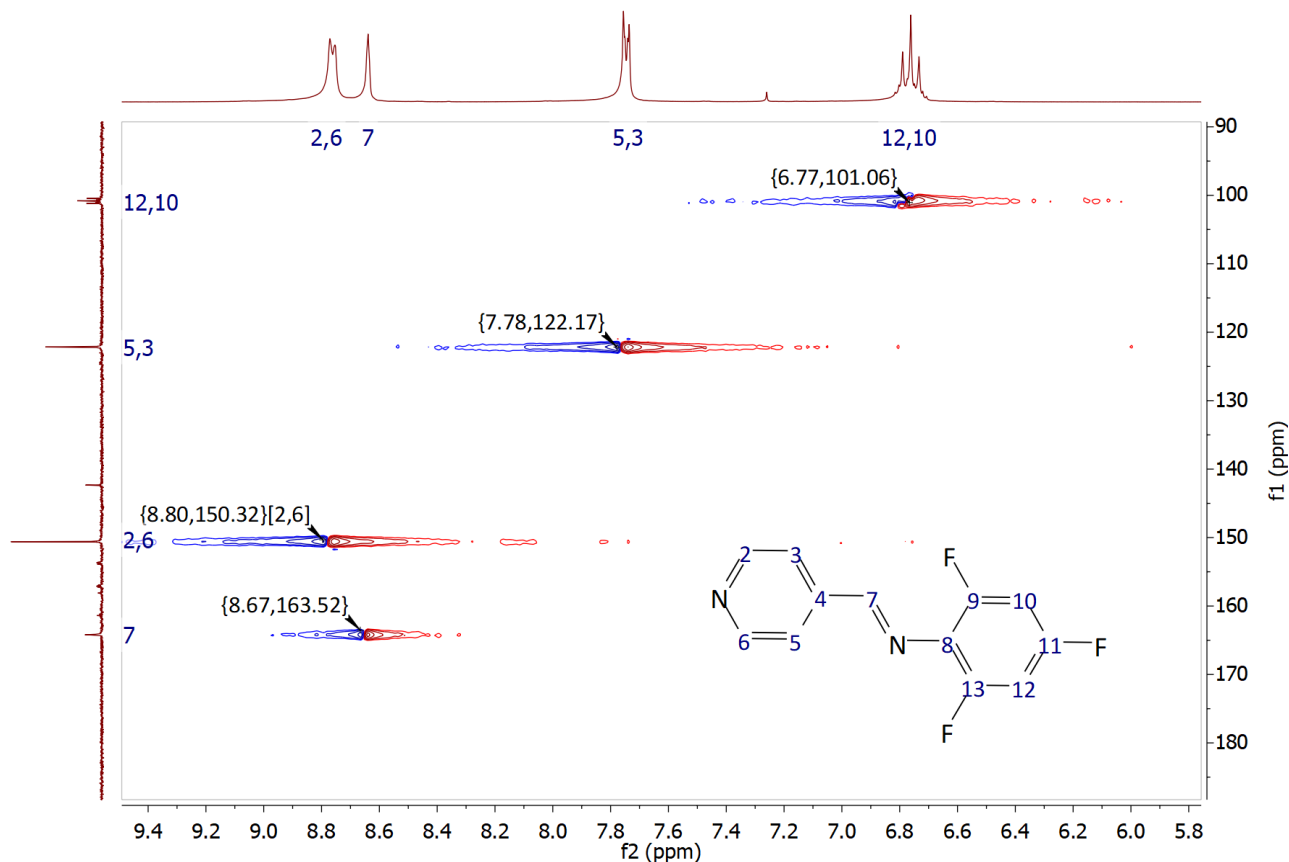


Figura 30. Espectro de dos dimensiones de RMN de HSQC de $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ de (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina.

En el espectro de RMN en dos dimensiones de HMBC de $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ se observa el acoplamiento protón-carbono a dos, tres y cuatro enlaces de distancia en la molécula. En el eje horizontal corresponde al espectro de RMN de ^1H con las mismas cuatro señales, el eje vertical corresponde al espectro de RMN de ^{13}C con ocho señales que corresponden a los doce átomos de carbono de la molécula. La correlación en 8.76 / 122.15 ppm describe el acoplamiento entre H-2 y H-6 con los carbonos C-5 y C-3 a tres enlaces de distancia, estos mismos protones (H-2 y H-6) tienen una correlación 8.77/142.35 ppm se muestra el acoplamiento entre el desplazamiento de los protones H-2 y H-6 con C-4 que sería a tres enlaces de distancia. Los protones H-3 y H-5 están acoplados a los carbonos C-2 y C-6 y se observa el desplazamiento en 7.76/150.62 ppm. La siguiente correlación en 8.65/122.12 ppm corresponde al protón en H-7 con los

dos carbonos C-3 y C-5 a tres enlaces de distancia y también se observa la correlación en 8.63/142.32 entre ese mismo protón (H-7) con C-4 a 2 enlaces de distancia. La correlación en el desplazamiento en 6.80 / 153.81 ppm corresponde a los protones H-10 y H-12 con el carbono C-8, también se observa una correlación en 6.77 / 158.31 ppm entre los mismos protones con C-9 y C-13, estos mismos protones (H-12 y 10) están a dos enlaces con el C-11.

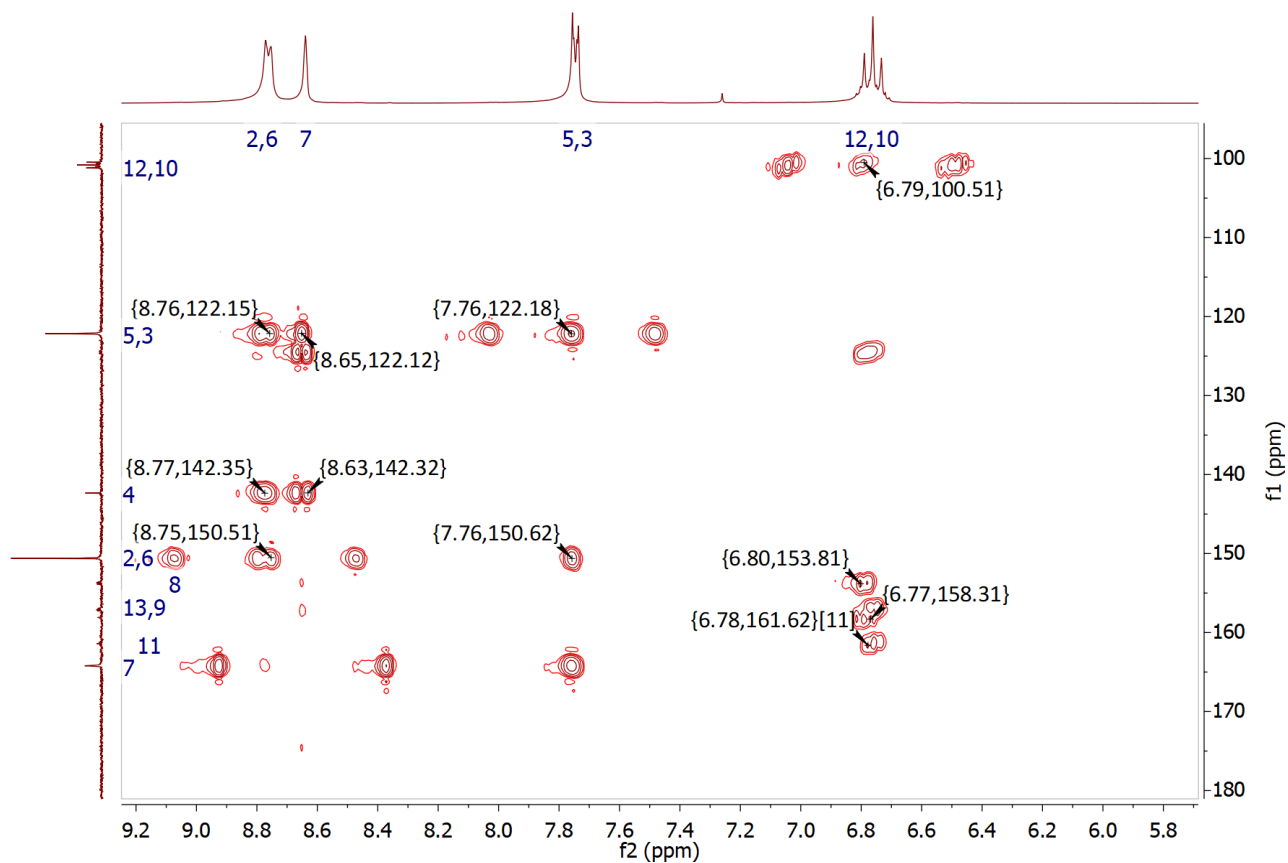


Figura 31. Espectro de RMN en dos dimensiones de HMBC de $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (E)-N2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina.

7.1.1.5. Rayos X de monocristal de (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)

El monocristal del compuesto (*E*)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (**246TFFP**) con fórmula $C_{12}H_7F_3N_2$ se obtuvo mediante evaporación lenta en tolueno, cristalizó en un sistema ortorrómbico con grupo espacial $P2_12_12_1$. La unidad asimétrica está formada por una molécula de la base de Schiff y su celda unitaria contiene cuatro moléculas del compuesto. El valor de R es de 3%.

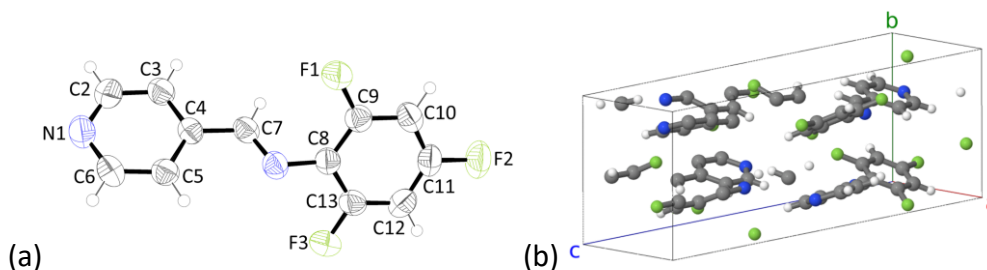


Figura 32. a) Unidad asimétrica de **246TFFP** y (b) celda unitaria.

La base de Schiff no es plana, existe un ángulo entre el anillo arílico y el anillo piridínico, debido al impedimento estérico entre el átomo de hidrógeno (H7) y flúor (F1). Cabe mencionar que los átomos que forman el grupo funcional imina (C4-C7=N2) se encuentra dentro del mismo plano que el anillo piridínico y el átomo de nitrógeno (N2) del grupo imina tiene un par de electrones desapareados lo cual contribuye al ángulo formado. Los planos del anillo arílico y el anillo piridínico forman un ángulo de 46.02° .

En la Figura 33 inciso (a) se observa la molécula con los radios de van der Waals para poder visualizar el impedimento estérico y en el inciso (b) el ángulo entre los anillos de la molécula.

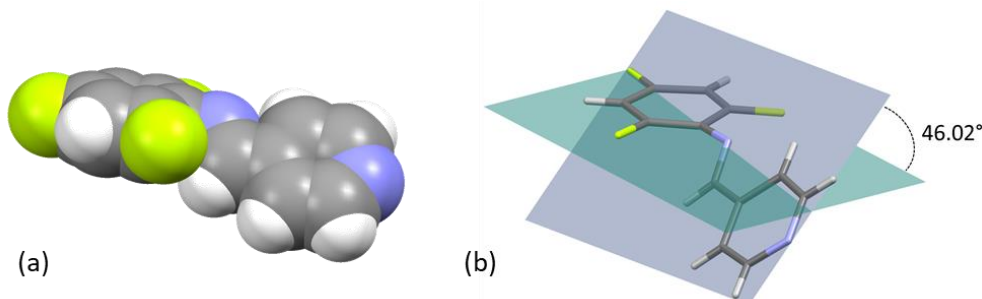


Figura 33. (a) Estructura visualizada con la herramienta *spacefill* del programa Mercury y (b) ángulo entre los anillos de la base de Schiff.

Tabla 12. Distancias de enlace de la base de Schiff 246TFFP.

<i>Enlace</i>	<i>Distancia (Å)</i>
F1-C9	1.349 (3)
F2-C11	1.352 (3)
F3-C13	1.347 (3)
N1-C2	1.327 (3)
N1-C6	1.335 (3)
N2-C7	1.261 (3)
N2-C8	1.411 (3)

Para clasificar los enlaces de hidrógeno además de considerar los parámetros geométricos, se evaluaron los enlaces denominados cortos al sumar los radios atómicos estándares (R°) multiplicados por un factor P (factor de ajuste de corte) que corresponde para satisfacer la desigualdad, cuyo valor obtenido debe ser mayor a la distancia intermolecular (R_{XH}). La ecuación (1) se utilizó para evaluar los enlaces de hidrógeno; cuando se satisface la desigualdad con P igual a 1.0 son contactos largos, si el valor de P corresponde a 0.95 se trata de contactos muy cortos, mientras que si el valor utilizado es de 0.9 los contactos son extremadamente cortos. [48]

$$R_{XH} < P(R_H^\circ + R_X^\circ) \quad (1)$$

$P = 0.9, 0.95 \text{ o } 1.0$

Al considerar tanto los parámetros geométricos como la ecuación anterior, el cristal está formado por tres tipos de contactos cortos que corresponden a enlaces de hidrógeno débil. En la Tabla 13 se muestran las dos interacciones de hidrógeno en los cristales con sus parámetros geométricos. Los enlaces de hidrógeno forman cadenas que se desarrollan en direcciones diferentes.

Tabla 13. Enlaces de hidrógeno presentes en el cristal de la base de Schiff.

<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H) (Å)</i>	<i>d(H...A) (Å)</i>	<i>d(D...A) (Å)</i>	<i><(D-H...A) (°)</i>
C6-H6...F2	0.93	2.476	3.326 (3)	152.1
C7-H7...F3	0.93	2.5	3.403 (2)	163.8
C10-H10...N1	0.93	2.74	3.615 (3)	157.1

El plano estructural está formado por tres cadenas formadas por tres enlaces de hidrógeno. Las interacciones de tipo **C-H...F** forma una cadena en una dirección, **C7-H7...F3**, en la otra dirección de ese mismo plano la interacción **C6-H6...F2** y la tercera interacción de **C10-H10...N1**.

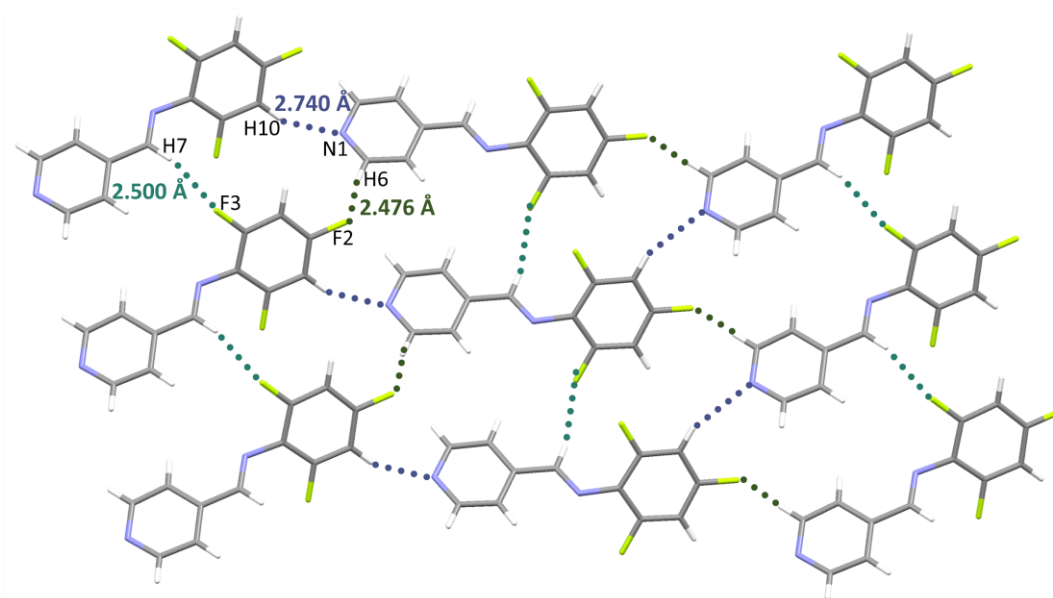


Figura 34. Interacciones de enlace de hidrógeno que forman el plano de la estructura cristalina.

Al seguir observando la estructura se identificó otro tipo de interacción intermolecular, interacciones π - π . Estas interacciones también poseen ciertos parámetros geométricos característicos, los parámetros geométricos reportados para las distancias centroide-centroide, el ángulo interplanar (α) y el desplazamiento, reportados en la Tabla 14, en donde Cg1 corresponde al centroide del anillo de la piridina (N1-C2-C3-C4-C5-C6) y el Cg2 corresponde al anillo fluorado (C8-C9-C10-C11-C12-C13). El parámetro geométrico α que corresponde al ángulo entre los planos debe ser cercano a cero, los valores reportados en la tabla corresponde a esto.

Tabla 14. Parámetros geométricos de las interacciones aromáticas que correspondientes la bases de Schiff y la operación de simetría.

Cg...Cg	d[Cg-Cg (Å)]	α (°)	Desplazamiento (Å)	Operación de Simetría
Cg1-Cg2	3.764 (2)	7.90(1)	1.157	-X, - 1/2 +Y, 3/2-Z
Cg1-Cg2	3.921 (2)	7.90 (1)	1.670	-X, 1/2+Y, 3/2-Z
Cg2-Cg1	3.921 (2)	7.90 (1)	2.136	-X, - 1/2 +Y, 3/2-Z
Cg2-Cg2	3.764(2)	7.90 (1)	1.442	-X, 1/2+Y, 3/2-Z

En la estructura cristalina se presentan dos tipos de interacciones aromáticas ambas son de tipo cara-cara desplazada y están formadas entre anillos opuestos, referidos al anillo fluorado con el anillo de la piridina, la distancia correspondiente es de 3.921(1) Å y 3.764(1) Å. Estas interacciones aromáticas se encuentran ilustrada en la Figura 35.

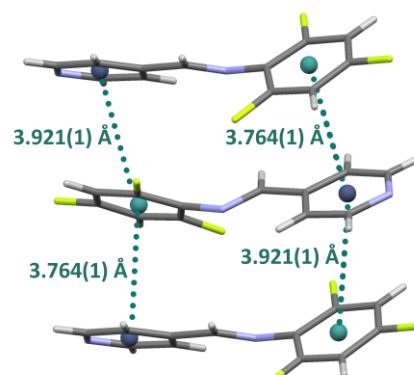


Figura 35. Dos interacciones aromáticas cara-cara desplazada.

Se utilizó el programa *CrystalExplorer* con el fin de poder visualizar y corroborar los contactos cortos mencionados anteriormente. Para hacer esto, se mapeo la superficie de Hirshfeld en la molécula con d_{ronm} para identificar las zonas de color rojo, las cuales indican una distancia menor a los radios de van der Waals con algún átomo de otra molécula. En la Figura 36 se muestra la imagen de la molécula sin la superficie para indicar con círculos rojos los átomos que tienen alguna molécula cercana con una distancia corta, el inciso b de la Figura 36 muestra la misma molécula con superficies de Hirshfeld, la del lado izquierdo vista lateralmente y la de la derecha el otro lateral para ver claramente los cinco círculos rojos marcados en el inciso a. En el inciso c se añaden las cuatro moléculas con las que tiene contactos cortos la base de Schiff.

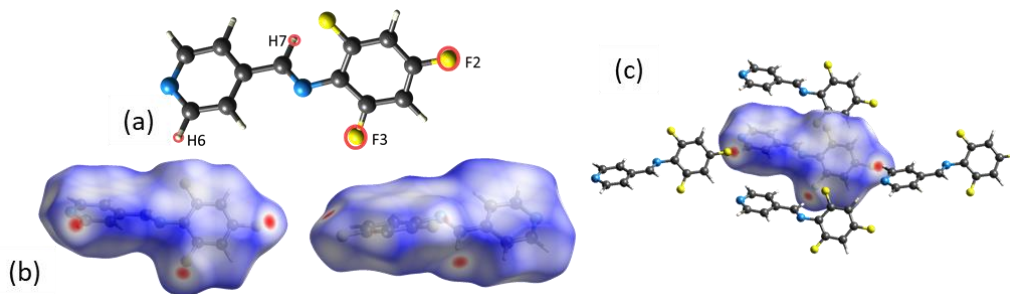


Figura 36. a) Base de Schiff señalada con los contactos cortos de color rojo y a su vez b) la superficie de Hirshfeld con zonas rojas y c) las cuatro moléculas con las que forma contactos cortos

Para confirmar la existencia de la complementariedad entre las interacciones aromáticas, se utilizó la herramienta de índice de forma del software *CrystalExplorer*, la cual proporciona información sobre el empaquetamiento molécula para observar los representa huecos y protuberancias (color rojo y azul) con lo que se puede lograr ver la complementariedad de la interacción con los colores. En la siguiente Figura 37 se coloca las dos estructuras que forman las interacciones aromáticas, enseguida están colocadas dos flechas indican como se despliegan las moléculas como si fuera un emparedado para poder observar las partes internas de estas, y en la última parte de la figura se encuentran las superficies de Hirshfeld con la herramienta índice de forma con cuatro círculos que señalan la complementariedad que se asocia con las interacciones aromáticas. La complementariedad se ve entre los triángulos de color azul con los de color rojo.

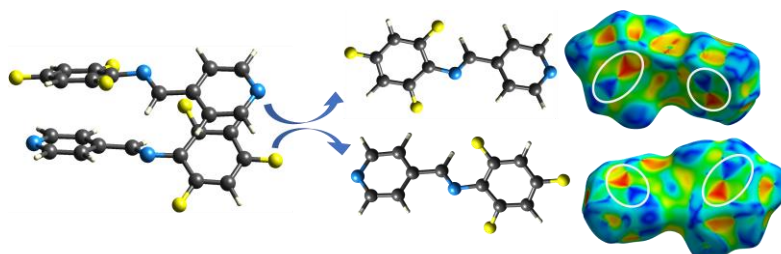


Figura 37. Interacciones aromáticas y sus bases de Schiff.

Después de haber mencionado cada una de las interacciones más cortas, se puede proponer la construcción de la red cristalina en cada una de sus tres direcciones. La Figura 38 muestra que el plano azul está conformado por dos interacciones de enlace de hidrógeno y la tercera dirección está unido por interacciones de tipo π cara-cara desplazada.

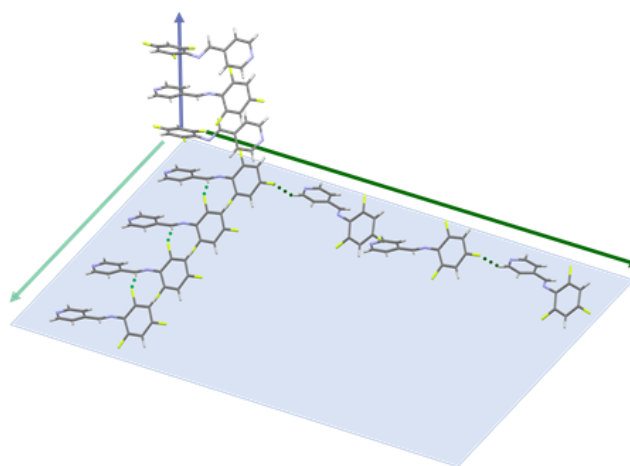


Figura 38. Ensamble del cristal en las tres dimensiones con las interacciones aromáticas y enlaces de hidrógeno.

7.1.2. Estructura reportadas

Dentro del grupo de trabajo se han obtenido rayos X de monocristal de (*E*)-*N*-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (**234TFFP**), (*E*)-*N*-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (**345TFFP**) y (*E*)-*N*-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (**2346TFFP**) las cuales se emplearon en la síntesis de cocristales y compuestos de coordinación. Se mencionarán las interacciones que forman para así poder comparar las interacciones. Las interacciones aromáticas se ven influenciadas por la posición de los átomos de flúor en la molécula y el número de átomos de flúor [6] [7].

Se observa que **2346TFFP** es la única que no forma enlace de hidrógeno con el átomo de nitrógeno de la piridina, el resto de las estructuras que poseen tres átomos de flúor forman ese tipo de interacción. El hidrógeno de la imina (H7) sólo forma enlaces de hidrógeno en **2346TFFP**.

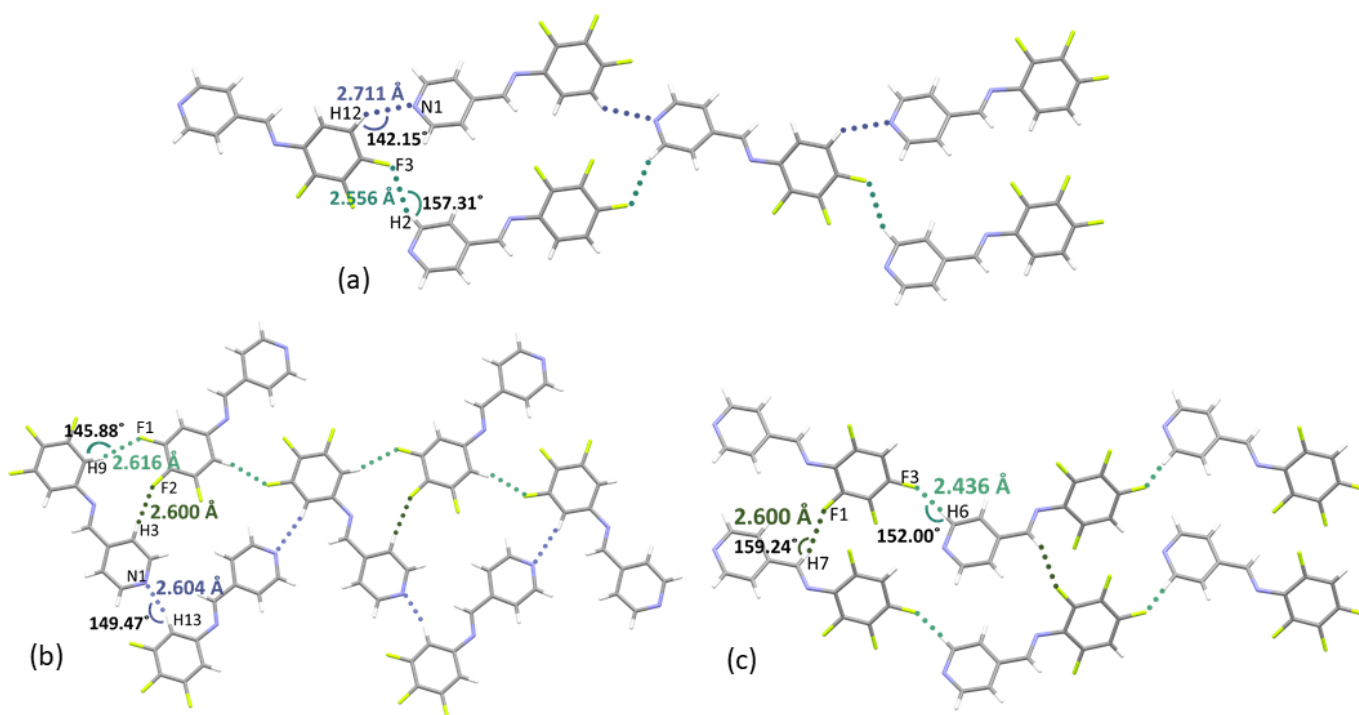


Figura 39. Enlaces de hidrógeno en las moléculas reportadas a)234TFFP, b)345TFFP y c)2346TFFP.

En cuanto a las interacciones aromáticas, la mayoría de las estructuras excepto una, forma interacciones aromáticas entre anillos opuestos. La única que forma interacciones aromáticas entre los mismos anillos es la que tiene los átomos consecutivos (*E*)-*N*-2,3,4-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (**234TFFP**). La posición de los flúor influyen en la formación de las interacciones aromáticas, el anillo se polariza distinto teniendo zonas de atracción diferentes.

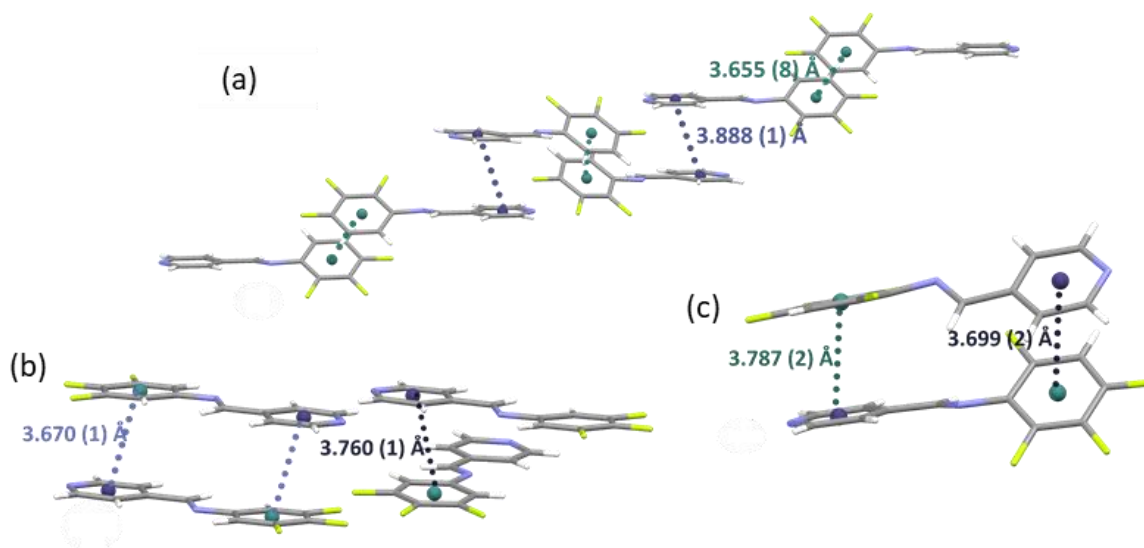


Figura 40. Interacciones aromáticas en las tres estructuras reportadas a)234TFFP, b)345TFFP y c)2346TFFP.

Las redes cristalinas de los derivados fluorados de la N-fenil-4-piridilimina se ensamblan principalmente a través de interacciones aromáticas y de enlace de hidrógeno. Los derivados fluorados de la N-fenil-4-piridilimina al tener mayor número de sustituyentes de átomos de flúor tienen un mayor número de contactos del tipo C-H...F.

7.2. Cocristales

Los cocristales se sintetizaron con una relación estequiométrica 1:1 por el método de fusión. Los cocristales fueron caracterizados por punto de fusión y espectroscopia de infrarrojo, se obtuvieron cristales adecuados por evaporación lenta en tolueno y se caracterizó por rayos X de monocristal para el caso de (*E*)-*N*-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina con el ácido 4-metoxibenzoico. En cuanto a los espectros infrarrojo y los datos cristalográficos se encuentran en el apartado de anexos.

Los compuestos utilizados para la síntesis de cocristales son: benzamida, ácido 4-metoxibenzoico, oxima y 1,4-dibromotetrafluorofenceno.

7.2.1. Benzamida

Para los productos con los derivados fluorados de la *N*-fenil-4'-piridilimina con benzamida en la Figura 41 se muestra el esquema correspondiente a la interacción supramolecular que se podría formar [36].

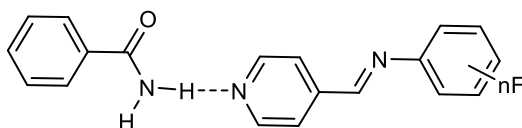


Figura 41. Estructura general para los cocristales con el enlace de hidrógeno esperado.

En la

Tabla 15 se reportan los resultados obtenidos: punto de fusión y las bandas características de IR. El punto de fusión de la benzamida es de 125-128°C, el de las bases de Schiff utilizadas se encuentran en la

Tabla 15. Los puntos de fusión de cocristales han sido reportados en su mayoría en el intervalo entre reactivos, un menor porcentaje ha presentado un punto de fusión por debajo y algunos casos presentan puntos de fusión sobre los reactivos [26]. Al comparar los puntos de fusión de los productos, se encuentran por debajo de los reactivos, indicando que los reactivos sólo se encuentran mezclados.

Al observar los espectros de IR en la región de los modos vibracionales tanto de la benzamida y los productos son muy parecidos, indicando que no hay mucha perturbación, dentro de esta zona se observan los modos vibracionales de carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Las bandas de la amina primaria de la benzamida se encuentran en 3361 y 3162 cm^{-1} , en los productos las bandas correspondientes a la amina primaria tiene pequeños desplazamientos a números de onda mayores. En cuanto a las bandas asociadas a la combinación del modo vibracional amida y carbonilo de la benzamida se encuentra en 1654 cm^{-1} y 1621 cm^{-1} , en la mayoría de los productos, las bandas tienen un cambio pequeño aproximadamente de dos a cuatro unidades. Para el caso con la 2346TFFP las bandas asociadas a la combinación de modos vibracionales tienen un desplazamiento hacia número de onda menor y una es observada banda de intensidad media a 1506 cm^{-1} . [47] El hecho de que las bandas se encuentren desplazadas hacia una mayor

energía podríamos estar esperando que se forma un cocrystal. También se considera que no reaccionaron por los desplazamientos tan pequeños y sólo se encuentren mezclados.

Tabla 15. Puntos de fusión de las bases de Schiff y los productos con sus bandas características de infrarrojo.

Reactivos		Productos				
Base de Schiff	P.F.(°C)	P.F.(°C)	IR ν N-H (cm^{-1})	IR ν C=O, ν C-N (cm^{-1})	IR ν C=C (cm^{-1})	
24DFFP	60-62	55 - 62	3365 (m) 3165 (m)	1656 (mf) 1617 (m)	1448 (m)	
234TFFP	95-93	77 – 83	3365 (m) 3164 (m)	1654 (mf) 1614 (m)	1448 (m)	
245TFFP	78–79	67–74	3365 (m) 3166 (m)	1656 (mf) 1625 (m)	1448 (m)	
246TFFP	126-124	101-106	3362 (m) 3164 (m)	1654 (mf) 1623 (m)	1448 (m)	
345TFFP	104-105	79-81	3365 (m) 3164 (m)	1656 (mf) 1623 (m)	1448 (m)	
2346TFFP	116-117	98-101	3365 (m) 3164 (m)	1646 (mf) 1623 (m)	1448 (m)	

m = mediana, mf = muy fuerte.

7.2.2. Ácido 4-metoxibenzoico

Se realizó la síntesis de cocrystal con la serie de derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina y el ácido 4-metoxibenzoico, el cual tiene un grupo electrodonador en la posición para respecto al ácido carboxílico. En la Figura 42 se indica el sintón supramolecular en el caso de que se obtengan cocrystal y el esquema para la obtención de sales.

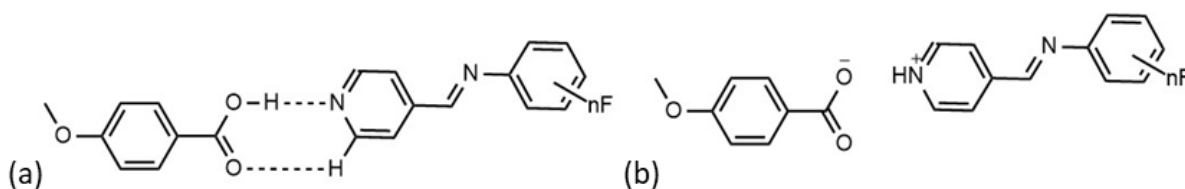


Figura 42. Estructuras generales de (a)sales y (b)cocrystal con el ácido 4-metoxibenzoico.

El punto de fusión del ácido 4-metoxibenzoico (182-185 °C) se comparó con los puntos de fusión de las bases de Schiff y el los productos obtenidos reportados en Tabla 16. Los puntos de fusión de los productos oscilan dentro de los puntos de fusión de los reactivos lo cual nos indica que posiblemente en todos los casos se formó un cocrystal. La formación del cocrystal es corroborada con el desplazamiento de la banda del ácido que se encuentra en 2532 cm^{-1} correspondiente a la interacción ν O-H...O pero en el caso del producto obtenido esa banda se desplaza a una menor energía que en este caso le corresponde a la vibración entre ν O-H...N y de está interacción se observan bandas alrededor de $2400\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$, además de un pequeño cambio en la banda del carbonilo del ácido (1675cm^{-1}) a una energía más alta, para la mayoría es alrededor de 10 unidades. Los espectros de IR indican la obtención de cocrystal.

Tabla 16. Puntos de fusión de las bases de Schiff, ácido 4-metoxibenzoico y sus productos con sus bandas características.

Reactivos		Productos		
<i>Base de Schiff</i>	<i>P.F.(°C)</i>	<i>P.F.(°C)</i>	<i>ν O-H ...N (cm⁻¹)</i>	<i>ν_{st} C=O (cm⁻¹)</i>
24DFFP	60-62	106-111	1926 (d) 1785 (d)	1689 (m)
234TFFP	95-93	129-133	1913 (d) 1860 (d)	1681 (m)
245TFFP	78-79	114-118	2024 (d) 1918 (d)	1685 (m)
246TFFP	126-124	120-126	1911 (d)	1687 (m)
345TFFP	104-105	124-129	1887 (d) 1916 (d)	1681 (m)
2346TFFP	116-117	104-108	1965 (d) 1914 (d)	1685 (m)

d = débil, m = mediana.

La Figura 43 corresponde al espectro de IR de 245-TFFP con el ácido 4-metoxibenzoico, en donde se observa el espectro del ácido (rojo) y del producto (azul), la banda que está asociada a la vibración del enlace O-H se desplazan hacia un número de onda menor y se observa alrededor de 2024 y 1918 cm⁻¹ las bandas asociadas al enlace de hidrógeno O-H...N. La siguiente banda característica es la correspondiente al grupo carbonilo 1685 cm⁻¹, que tiene un desplazamiento pequeño a números de onda mayores indicando la presencia del enlace de hidrógeno y no del carboxilato.

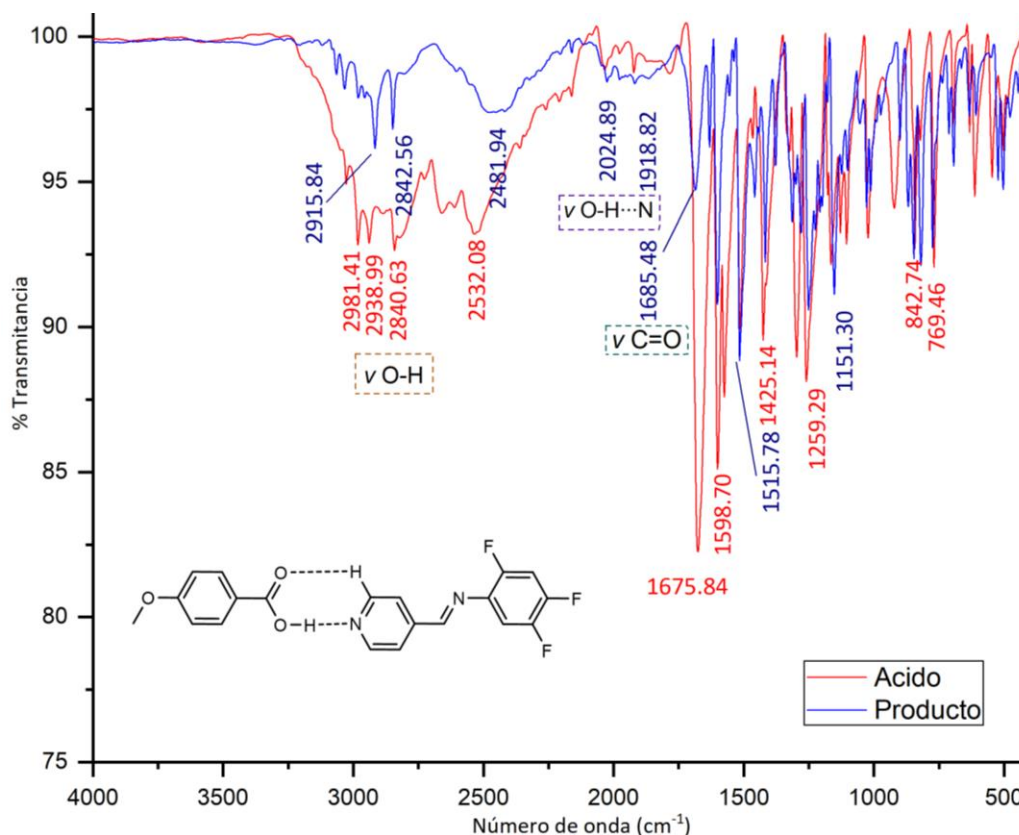


Figura 43. Espectro de Infrarrojo del producto de 245TFFP (azul) y el ácido 4-metoxibenzoico (rojo).

7.2.3. Oxima

La interacción esperada en la síntesis de los cocrisales con la serie de derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina y la oxima con una relación 1:1, se encuentra en la Figura 44. La interacción señalada se espera entre los átomos O-H...N.

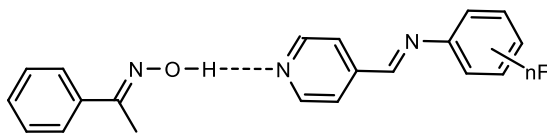


Figura 44. Estructura general para los cocrisales con el enlace de hidrógeno esperado con oxima, en donde nF indica la posición de flúor en el anillo: 2,3,4; 2,4,5; 2,4,6; 3,4,5 y 2,3,4,6.

En la Tabla 17 se reportan los puntos de fusión de las bases de Schiff junto con la de los productos además de algunas bandas características de estos últimos. Los productos con 24DFFP, 234TFFP y 245TFFP son líquidos. En cuanto al resto de los productos su punto de fusión al utilizar la 246TFFP se encuentra por debajo de los reactivos, 345TFFP dentro del intervalo de los reactivos y 2346TFFP coincide con la benzaldoxima (55-60°C). La mayoría de los casos nos indica que los reactivos se encuentran mezclados pero el caso en el que se encuentra el punto de fusión dentro de los reactivos es posible que se haya formado un cocrystal.

En cuanto a las bandas presentes, para la reacción de 246TFFP y 2346TFFP con la benzaldoxima se determina que no formó el cocrystal, en ambos casos los espectro de IR coinciden con los de la base de Schiff y la banda de la imina es la que se encuentra en la Tabla 17. Por otro lado no se encuentran las bandas características del enlace de hidrógeno ν O-H ...N, en su lugar se observa la banda de ν C=N, indicando que no se obtuvieron cocrisales.

Tabla 17. Puntos de fusión de las bases de Schiff, productos con sus bandas características. Benzaldoxima como coformador.

Reactivos			Productos			
Base de Schiff	ν_{str} R-CH=N-R' (cm ⁻¹)	P.F.(°C)	P.F.(°C)	ν O-H ...N (cm ⁻¹)	ν C=N (cm ⁻¹)	ν N-O (cm ⁻¹)
24DFFP	1632 (m)	60-62	Líquido	-	-	-
234TFFP	1635 (m)	95-93	Líquido	-	-	-
245TFFP	1631 (m)	78-79	Líquido	-	-	-
246TFFP	1634 (m)	126-124	43-49	-	1635 (m)	-
345TFFP	1618 (m)	104-105	86-89	-	1645 (m)	1007 (m) 941 (m)
2346TFFP	1630 (m)	116-117	55-69	-	1631 (m)	-

m = moderada.

7.2.4. 1,4-dibromotetrafluorobenceno

Al hacer reaccionar por fusión el 1,4-dibromotetrafluorobenceno con la serie de derivados fluorados señalados se espera se forme un sintón supramolecular señalado en la Figura 45.

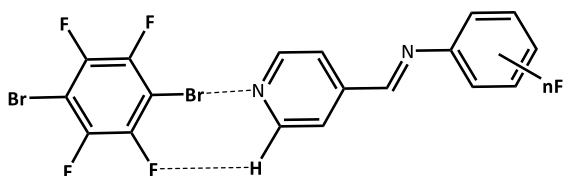


Figura 45. Estructura esperada para los cocristales con 1,4-dibromotetrafluorobenceno, en donde nF indica la posición de flúor en el anillo: 2,3,4; 2,4,5; 2,4,6; 3,4,5 y 2,3,4,6.

El punto de fusión del 1,4-dibromotetrafluorobenceno es de 78-81 °C. En la Tabla 18 se reportan los puntos de fusión de las bases de Schiff y de los productos obtenidos con las bandas de IR características. Los puntos de fusión de los productos se encuentran en 24DTFFP se encuentra dentro intervalo de los dos reactivos, por debajo 245TFFP y 246TFFP, o en 345TFFP coincide con el intervalo de 1,4-dibromotetrafluorobenceno y el producto con 2346TFFP coincide con el de la base de Schiff. Con lo mencionado indica la posibilidad de que el producto con 24DFFP formó un cocristal.

En todos los productos obtenidos se observa la banda característica del grupo imina, en la mayoría de los casos se observa un desplazamiento pequeños a números de onda mayores excepto para el caso de 245TFFP y en el caso de 2346TFFP coincide.

Las bandas del 1,4-dibromotetrafluorobenceno de ν C-F se observaron en 1439 y 950 cm^{-1} , las bandas de ν C-Br en 781 y 585 cm^{-1} . En los productos 24DFFP, 234TFFP y 246TFFP se observan las bandas características que le corresponden a las señales de ν C-F y ν C-Br del 1,4-dibromotetrafluorobenceno y el desplazamiento indica la posible formación de cocristales.

Los espectros de IR de los productos 245TFFP y 2346TFFP se empalman al espectro del IR de su respectiva base de Schiff, por otro lado el punto de fusión de 2346TFFP coincide con el de la imina, esto indica que no se obtuvo un cocristal e incluso sólo se tiene la base de Schiff.

Tabla 18. Puntos de fusión de las bases de Schiff y sus productos con sus bandas características.

Reactivos			Productos			
<i>Base de Schiff</i>	<i>P.F.(°C)</i>	<i>ν C=N (cm^{-1})</i>	<i>P.F.(°C)</i>	<i>ν C=N (cm^{-1})</i>	<i>ν C-F (cm^{-1})</i>	<i>ν C-Br (cm^{-1})</i>
24DFFP	60-62	1631 (m)	73-75	1632 (m)	1477 (mf)	784 (f)
234TFFP	95 – 93	1635 (m)	83-85	1638 (m)	1477 (mf)	818 (f) 611 (f)
245TFFP	78 – 79	1630 (m)	54-60	1629 (m)	-	-
246TFFP	126 – 124	1633 (m)	69-76	1634 (m)	1448 (mf)	786 (f)
345TFFP	104 – 105	1618 (m)	76-80	1631 (m)	-	-
2346TFFP	116-117	1629 (m)	115-119	1629 (m)	-	-

m = mediana, mf = muy fuerte, f = fuerte .

7.2.5. Resultados de rayos X de Cocristales

El monocristal con fórmula $C_{12}H_7F_3N_2$, $C_8H_8O_3$ obtenido por evaporación lenta en tolueno cristalizó en un sistema cristalino *Triclínico* con grupo espacial P-1. La unidad asimétrica está formada por una molécula de (*E*)-*N*-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina y una molécula del ácido 4-metoxibenzóico. La celda unitaria está formada por dos moléculas, una base de Schiff y una del ácido 4-metoxibenzóico. Los datos cristalográficos se encuentran en el apéndice.

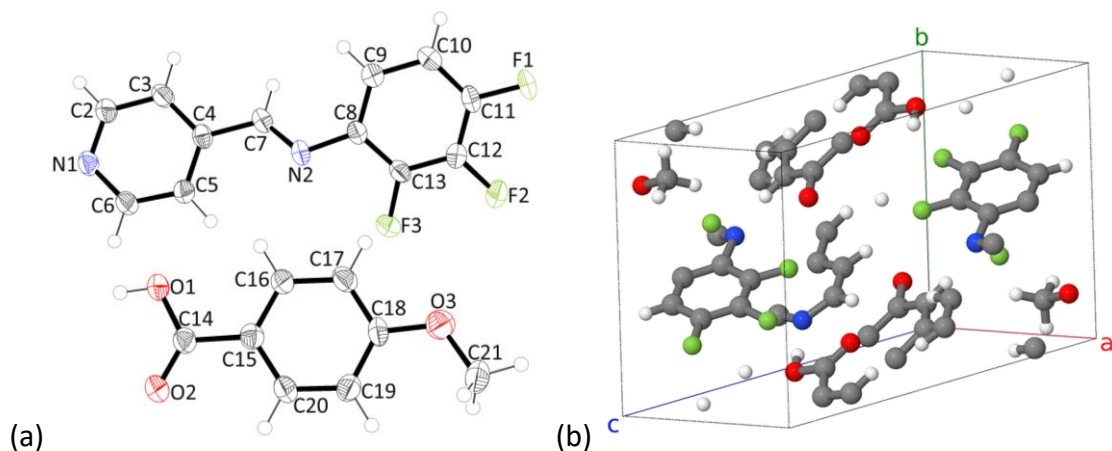


Figura 46. (a) Unidad asimétrica con elipsoides térmicas al 50% de probabilidad y (b) celda unitaria del cocrystal.

En la Tabla 19 se presentan las distancias de enlace de mayor importancia para la estructura del cocrystal. El enlace del O1-C14 tiene una distancia de 1.322 (2) Å y el enlace de O2-C14 de 1.212 (3) Å. El enlace de menor distancia (O2-C14) corresponde al doble enlace entre el átomo de O2-C14 y el enlace de los átomos O1-C14 corresponde a un enlace sencillo. Al no ser iguales las distancias entre los enlaces con los oxígenos nos indica que el átomo de hidrógeno no se transfirió y por el contrario se obtuvo un cocrystal. Cabe mencionar que los hidrógenos se colocaron en posiciones geoméricamente idealizadas.

En la literatura se encuentra reportada la estructura cristalina del ácido 4-metoxibenzoico [49], en la Tabla 19 se encuentran reportadas las distancia de enlace de mayor importancia ordenadas de acuerdo con los átomos correspondientes del cocrystal para su comparación. En el ácido reportado la distancia de enlace C2-O7 más corta es asociado al doble enlace con los átomos O2-C7 con un valor de 1.247 (2) Å y la distancia de enlace corresponde a los átomos O1-C7 con una distancia de 1.299 (2) Å. Las distancias de enlace que involucran al grupo del ácido carboxílico entre el cocrystal y el ácido reportado en la literatura son significativamente diferentes y las distancias presentes en el cocrystal en el grupo del ácido carboxílico son mayores a las reportadas en la literatura, esto indica la formación de enlaces de hidrógeno, los cuales ocasionan que se elongue el enlace.

Tabla 19. Distancias de enlace del cocrystal y del ácido 4-metoxibezoico reportado [49].

	<i>Cocrystal</i>		<i>Ácido reportado</i>	
	<i>Enlace</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Distancia (Å)</i>
Ácido	O1-C14	1.322 (4)	O1-C7	1.299(2)
	O2-C14	1.212 (3)	O2-C7	1.247 (2)
	O3-C18	1.366 (3)	O3-C4	1.359 (2)
Base de Schiff	F1-C11	1.351 (3)		
	F2-C12	1.338 (3)		
	F3-C13	1.342 (3)		
	N1-C2	1.331 (3)		
	N1-C6	1.340 (3)		
	N2-C7	1.265 (3)		
	N2-C8	1.411 (3)		

Se realizó la comparación entre los ángulos del grupo funcional del ácido 4-metoxibenzoico reportado en la literatura y del grupo funcional de ese mismo ácido presente en el cocrystal, los ángulos son significativamente diferentes, dicho ángulo se ve modificado por los enlaces de hidrógeno que se formaron.

Tabla 20. Ángulo de enlace del grupo carbonilo en el cocrystal sintetizado y el ácido 4-metoxibenzoico reportado.

<i>Cocrystal</i>		<i>Ácido reportado</i>	
<i>Enlace</i>	<i>Ángulo (°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Distancia (Å)</i>
O1-C14-O2	123.6 (3)	O1-C7-O2	122.7 (1)

En el cocrystal se presentan cinco enlaces de hidrógeno como se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21. Enlaces de Hidrógeno presentes en la red cristalina del cocrystal.

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(D-H...A) (°)
O1-H1...N1	0.85	1.83(2)	2.684 (3)	177.2 (2)
C2-H2...O2	0.95	2.433	3.156 (3)	132.7
C3-H3...F3	0.95	2.533	3.398 (3)	151.5
C6-H6...O2	0.95	2.399	3.207 (3)	142.8
C17-H17...F1	0.95	2.564	3.353 (3)	140.8

Se identifica que el cocrystal está compuesto por dos interacciones extremadamente cortas, una interacción dada por los átomos de O1-H1...N1 con un ángulo cercano a 180°, es denominada fuerte pero la otra interacción formada por los átomos C6-H6...O2 es clasificada de fuerza media al tener un ángulo de 142.8°. La interacción de C2-H2...O2 es clasificada como contacto muy corto y el ángulo indica que es de fuerza media. Las dos interacciones que son de tipo C-H...F son contactos cortos y de fuerza media.

En la Figura 47 se señalan dos cadenas que conforman un plano del cocrystal. Ambas cadenas se extienden por enlaces de hidrogeno entre la base de Schiff y el ácido, en una dirección se encuentra una cadena formada por tres interacciones intermoleculares: la primera a describir está formada por **C17-H17...F1** y

las siguientes interacciones $O1-H1\cdots N1$ y $C2-H2\cdots O2$ forman un sintón supramolecular con el siguiente descriptor $R_2^2(7)$. En otra cadena que está formando ese plano hay tres tipos de interacciones: $C6-H6\cdots O2$ de 2.399 Å y dos de tipo $C-H\cdots F$ de 2.533 Å y 2.564 Å.

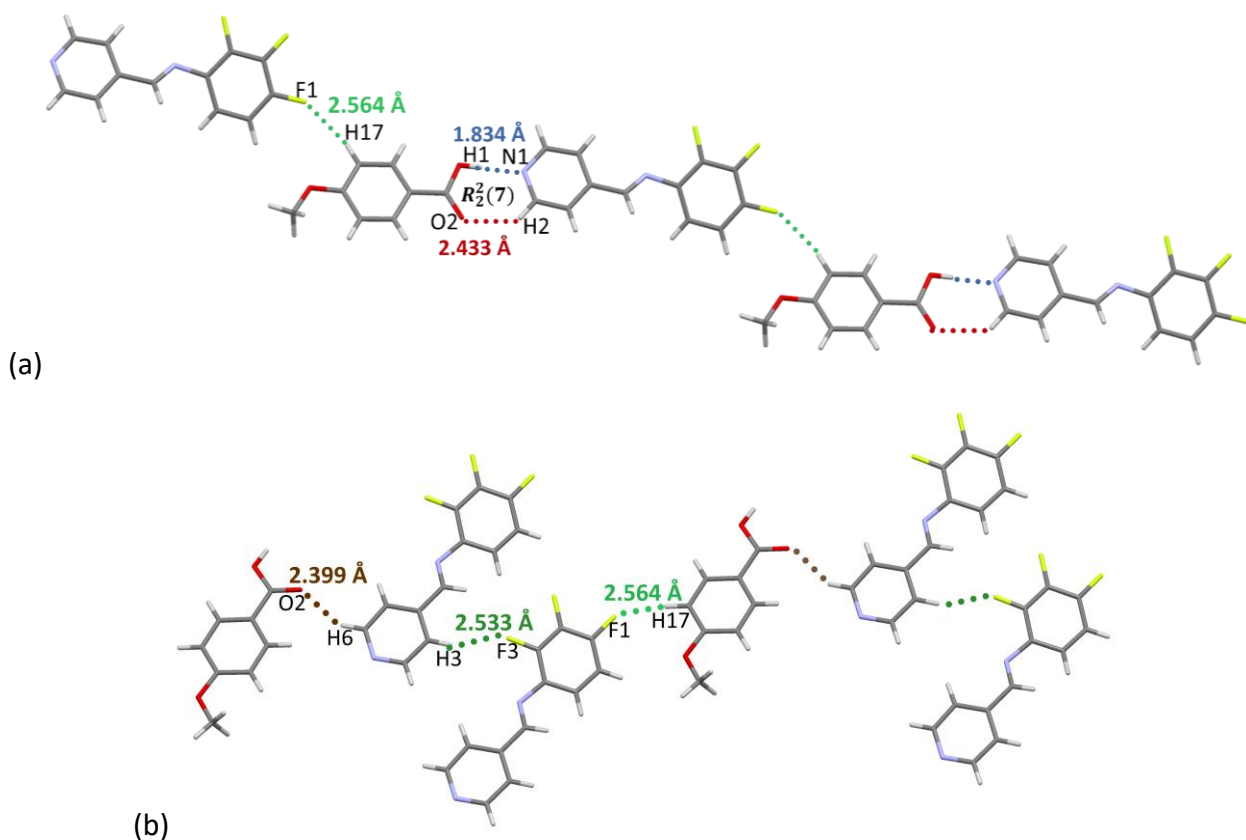


Figura 47. (a) Cadena formada por interacciones intermoleculares $C17-H17\cdots F1$, $O1-H1\cdots N1$ y $C2-H2\cdots O2$ con el descriptor $R_2^2(7)$ y (b) cadena formada por interacciones intermoleculares $C6-H6\cdots O2$, $C3-H3\cdots F3$ y $C17-H17\cdots F1$.

Al seguir en ese mismo plano se observa una tercera cadena unida por un enlace de hidrógeno $C3-H3\cdots F3$ mencionada en una de las cadenas anteriores, esta cadena está unida por el enlace de hidrógeno mencionado únicamente entre la base de Schiff que conforma el cristal.

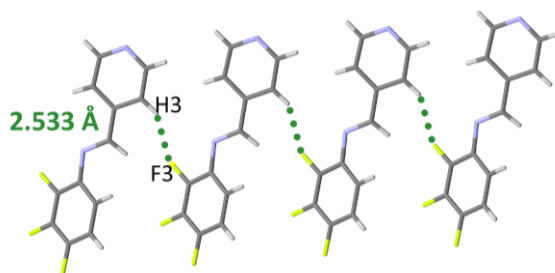


Figura 48. Cadena formada por el enlace de hidrógeno $C3-H3\cdots F3$ del plano del cocrystal.

El plano a mencionar está formado por los cinco enlaces de hidrógeno que forman sus respectivas cadenas. En la Figura 49 se ha señalado los enlaces de hidrógeno y el sintón mencionado.

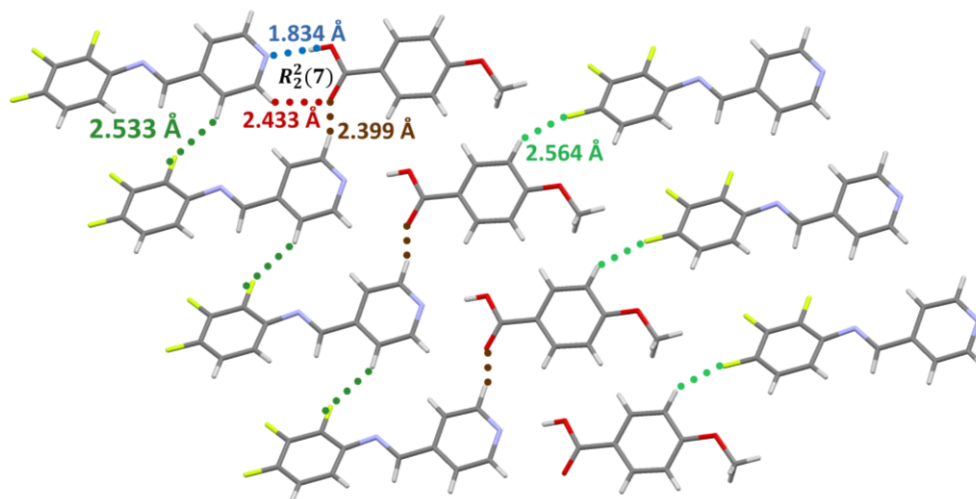


Figura 49. Plano del cocrystal formado por enlaces de hidrógeno.

También se mapearon las superficies de Hirshfeld para el ácido 4-metoxibenzóico y la (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP), identificando los contactos cortos señalados de color rojo en la Figura 50. Se aprecia que las moléculas que conforman el cocrystal están formando interacciones intermoleculares con cuatro moléculas; dos bases de Schiff y dos ácidos. Además se observa una interacción importante del sintón supramolecular formada por el ácido carboxílico con el nitrógeno de la piridina y un hidrógeno próximo a ese nitrógeno.

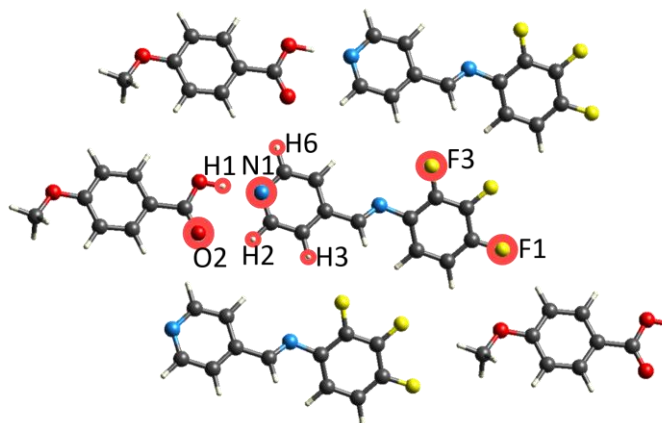


Figura 50. Interacciones intermoleculares del cocrystal, resaltadas de color rojo.

En el inciso (a) de la Figura 51 se encuentra solamente la base de Schiff con la superficie de Hirshfeld en dos perspectivas con las cinco moléculas que tienen contactos cortos, se nota con mayor área de color rojo el enlace de hidrógeno identificado como una interacción fuerte. Por otro lado en el inciso (b) está mapeada la superficie de Hirshfeld sobre el ácido 4-metoxibenzóico con las dos perspectivas para observar en una de ellas la zona roja que corresponde a la misma zona intensa de la base de Schiff con las dos molécula más próximas.

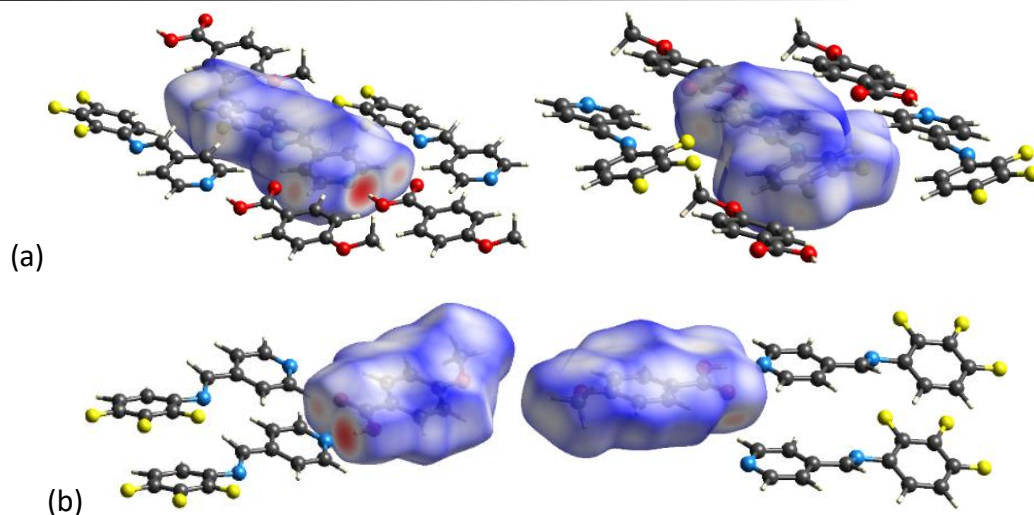


Figura 51. Superficies de Hirshfeld: (a) base de Schiff con las moléculas que forma los contactos cortos y (b) ácido 4-metoxibenzóico con las moléculas que forma los contactos cortos.

Además de presentar enlaces de hidrógeno, el cristal presenta una interacciones π de tipo cara-cara desplazada formada por el anillo piridínico

Cg1 (N1-C2-C3-C4-C5-C6) y del anillo del ácido Cg3 (C15-C16-C17-C18 -C19-C20). Los parámetros geométricos de estas interacciones aromáticas se reportan en la Tabla 22.

Tabla 22. Parámetros geométricos de las interacciones aromáticas que corresponden al cocrystal y sus operaciones de simetría.

Cg...Cg	d[Cg-Cg (Å)]	α (°)	Desplazamiento (Å)	Operación de Simetría
Cg1-Cg3	3.708 (1)	4.49 (1)	1.408	1+X, Y, Z
Cg3-Cg1	3.708(1)	4.49 (1)	1.21	-1+X, Y, Z

Las interacciones aromáticas que están reportadas en la Tabla 22 son ilustradas en la Figura 52 con la distancia entre los centroides y las superficies de Hirshfeld con la herramienta índice de forma.

La interacción aromática a describir es entre el anillo del coformador y el anillo de la piridina de la base de Schiff, le corresponde una distancia Cg - Cg de 3.708 Å con un ángulo α de 4.49 (1)°. El inciso (a) de la Figura 52 muestra las moléculas que están formando esta interacción con la distancia entre centroides. En el inciso (b) se encuentran las moléculas que forman la interacción, las moléculas son desplegadas dejando al descubierto las zonas internas y al ser mapeadas las superficies de Hirshfeld con la herramienta de índice de forma muestran la existencia de complementariedad entre sí. Como ha sido mencionado, se ve una correspondencia (protuberancias y huecos) entre estas dos zonas de color rojo y azul.

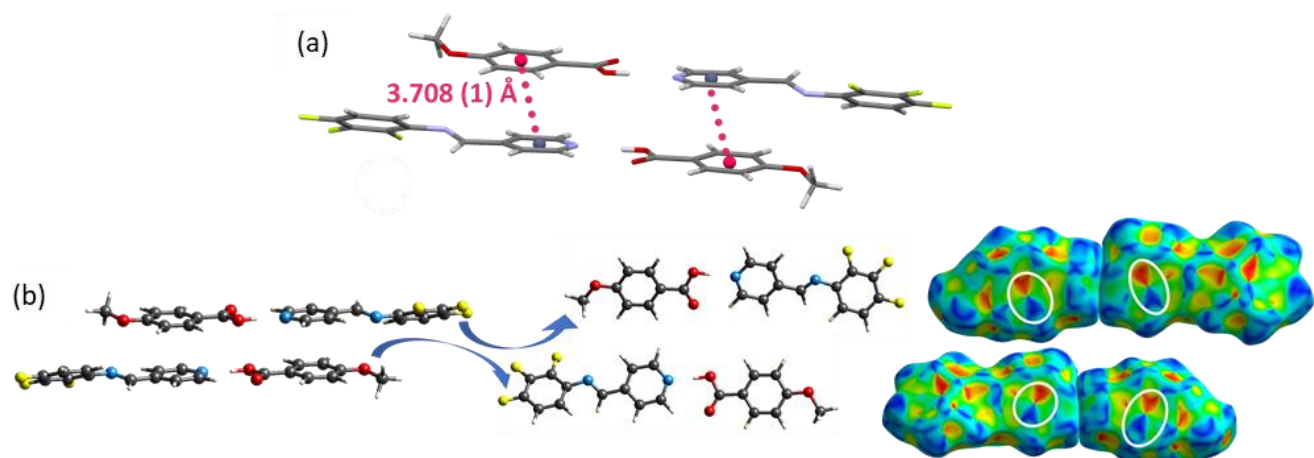


Figura 52. (a) Interacción aromática con su distancia centroide - centroide y (b) moléculas que forman la interacción aromática y sus superficies de Hirshfeld con la herramienta índice de forma.

En la Figura 53 se aprecian las interacciones mencionadas, se han puesto en conjunto para que se pueda ver cómo es que contribuyen al arreglo cristalino. El plano señalado está compuesto por enlaces de hidrógeno; hacia el frente está compuesto por una sola interacción de tipo **C-H...F**, en la otra dirección hacia el lado derecho se observa el crecimiento del cristal por tres tipos de enlaces de hidrógeno: **O-H...N**, **C-H...O** y **C-H...F**. En este plano también se encuentra involucrada la interacción **C-H...O**, esta se omitió por su difícil visualización.

En la dirección faltante se observa una interacción aromática de tipo cara-cara desplazada formada entre el anillo de la piridina y el ácido carboxílico.

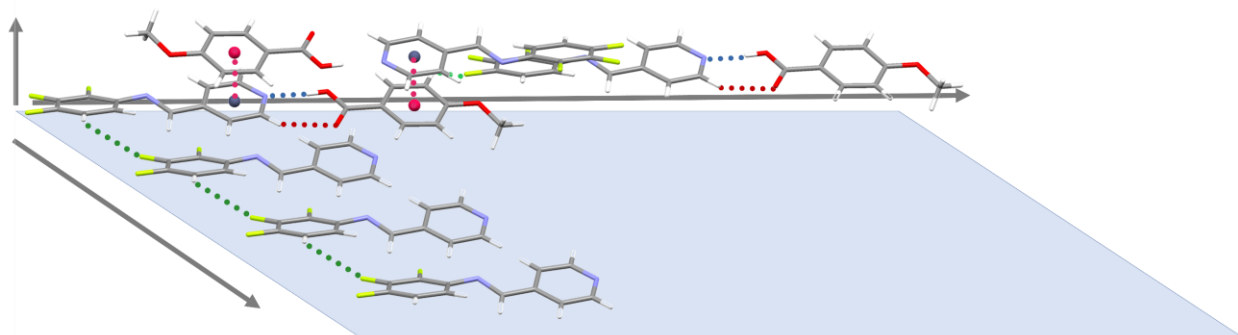


Figura 53. Interacciones intermoleculares en el cocrystal.

Al comparar la estructura cristalina del cocrystal sintetizado con la estructura de la (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina reportada [6], se observa que no se trasladan las interacciones aromáticas. En el inciso (a) de la Figura 54 son señaladas las interacciones aromáticas con las distancias centroide-centroide correspondientes en la (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina reportada, y en el inciso (b) se reportan las distancias centroide-centroide del cocrystal sintetizado entre los anillos arílicos (C8-C9-C10-C11-C12-C13) es de 4.590(1) Å y la distancia entre los anillos piridínicos (N1-C2-C3-C4-C5-C6) es de 4.757 (2) Å, a pesar de que los anillos tienen un arreglo escalonado como en la base de Schiff reportada las

distancias entre centroides no son las adecuadas, por lo que no son consideradas interacciones aromáticas. La forma escalonada de los anillos sólo es por coincidencia del empaquetamiento cristalino.

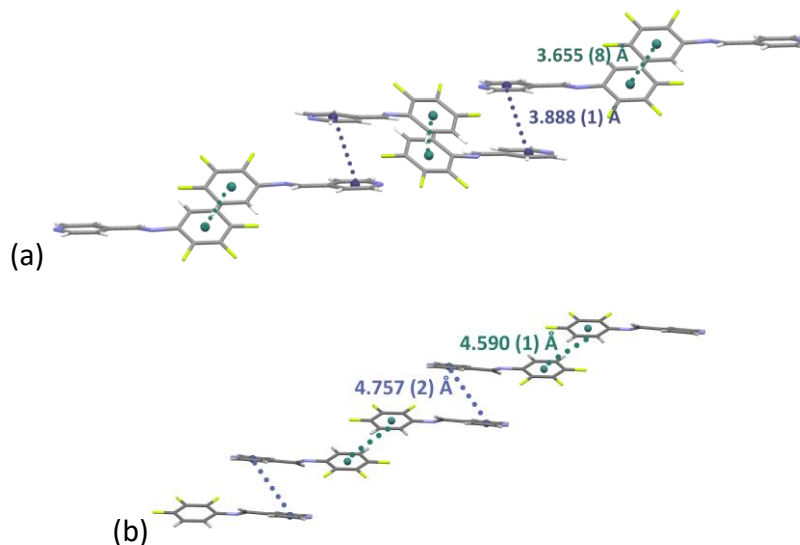


Figura 54. Interacciones aromáticas presentes en el cristal de (a) 234TFFP [6] y distancias centroide-centroide entre los anillos arílicos y piridínicos en el (b) cocrystal.

7.3. Compuestos de coordinación

Se sintetizaron doce compuestos de coordinación, los cuales fueron analizados por punto de fusión, espectroscopia infrarroja (IR) y análisis elemental. De los doce compuestos de coordinación se obtuvieron ocho cristales adecuados para determinar sus estructuras por rayos X de monocristal: *trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,4-difluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II)* ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{24DFFP})_2$), *trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II)* ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{234TFFP})_2$), *trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II)* ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{245DFFP})_2$), *trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II)* ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{246DFFP})_2$), *trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II)* ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{345TFFP})_2$), *trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II)* ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{2346TFFP})_2$), *trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobalto (II)* ($\text{Co}(\text{hfacac})_2(\text{345TFFP})_2$) y *trans-bis(hexafluoroacetilacetato)bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina) de cobalto (II)* ($\text{Co}(\text{hfacac})_2(\text{2346TFFP})_2$).

7.3.1. Puntos de fusión

En la Tabla 23 se reportan los puntos de fusión de los reactivos y productos, ningún punto de fusión coincide con el de los reactivos. Todos los puntos de fusión de los productos son mayor al de los reactivos utilizados, esto indica la formación de otras especies.

Tabla 23. Puntos de fusión de reactivos y productos para las dos series con $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$ y $\text{Co}(\text{hfacac})_2$.

	Reactivos		Productos		
		<i>P.F.(°C)</i>		<i>Cu(II)P.F.(°C)</i>	<i>Co(II) P.F.(°C)</i>
Bases de Schiff	24DFFP	60-64	$\text{M}(\text{hfacac})_2(\text{24DFFP})_2$	168-172	195-199
	234TFFP	95-96	$\text{M}(\text{hfacac})_2(\text{234TFFP})_2$	176-181	198-201
	245TFFP	78-79	$\text{M}(\text{hfacac})_2(\text{245TFFP})_2$	173-175	199-203
	246TFFP	123-124	$\text{M}(\text{hfacac})_2(\text{246TFFP})_2$	190-196	230-233
	345TFFP	104-105	$\text{M}(\text{hfacac})_2(\text{345TFFP})_2$	188-192	225-229
	2346TFFP	116-118	$\text{M}(\text{hfacac})_2(\text{2346TFFP})_2$	173-177	212-215
Sales	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2$	130-134			
	$\text{Co}(\text{hfacac})_2$	197			

7.3.2 Espectroscopia infrarroja

Por medio de la espectroscopia de Infrarrojo se identificaron las bandas características del ligante acetilacetato. Todos los espectros de infrarrojo se obtuvieron de cristales. La banda asociada a la vibración de estiramiento de C=O ocurre a 1640 cm^{-1} y otra banda característica de C-F en el rango de $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ [50] [51].

En la Figura 55 se encuentra el espectro de infrarrojo del compuesto de coordinación *Bis-(hexafluoroacetilacetato)-bis-(2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina) de cobre (II)*, en donde se observan unas posibles bandas asociadas a los anillos aromáticos alrededor de 3061 y 2921 cm^{-1} . En la zona correspondiente a la imina también se encuentran las bandas para identificar la banda de C=O, la banda que corresponde al producto en esa zona se asocia a los carbonilos alrededor de 1645 cm^{-1} , la cual es diferente a la banda de los reactivos. En números de onda menores también se encuentra la banda de C-F en 1138 cm^{-1} .

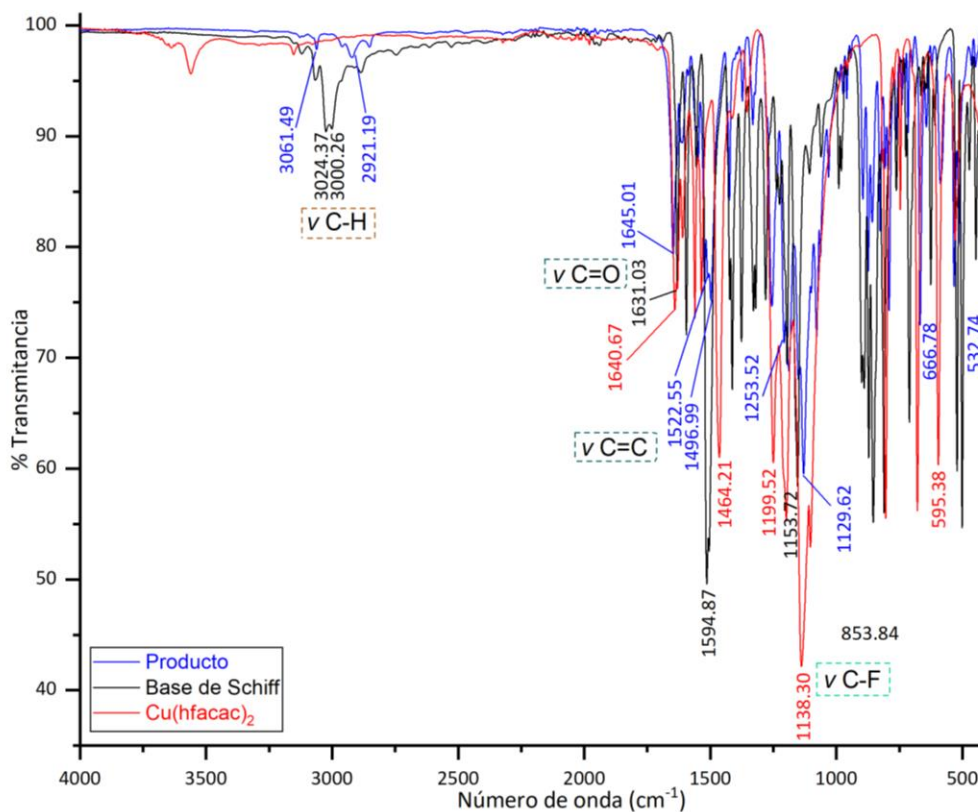


Figura 55. Espectro de infrarrojo de $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$ con los reactivos empleados.

En la

Tabla 24 se reportan las bandas características tanto del hexafluoroacetilacetato de Cu (II) como de los productos. En todos los casos se observan las bandas del grupo carbonilo en números de onda mayores de 5 a 10 unidades, respecto a la banda del reactivo, por otro lado, la banda que le corresponde el C-O es

desplazada por más de 50 unidades hacia números de onda mayores. En todos los casos se encuentra la banca del C-F y la banda intensa en el rango de 1129-1191 cm^{-1} .

Tabla 24. Bandas de IR de la sal $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$ y los productos.

	$\nu \text{ C=O } (\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{ C=C } (\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{ C-O } (\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{ C-F } (\text{cm}^{-1})$	
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2$	1640 (f)	1562 (m)	1199 (m)	1138 (mf)	
Productos	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$	1646 (f)	1523 (m)	1255 (m)	1129 (mf)
	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$	1649 (f)	1504 (m)	1256 (m)	1127 (mf)
	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$	1645 (f)	1522 (m)	1253 (m)	1129 (mf)
	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$	1670 (f)	1528 (m)	1252 (m)	1191 (mf)
	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$	1649 (f)	1520 (m)	1259 (m)	1131 (mf)
	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$	1645 (f)	1528 (m)	1254 (m)	1132 (mf)

f = fuerte, m = mediana, mf = muy fuerte.

Para los compuestos obtenidos con la sal de cobalto se realizó el mismo análisis de los espectros de infrarrojo. En la Tabla 25 se reportan las bandas características de la sal utilizada y de los productos obtenidos. Las bandas correspondientes al grupo carbonilo no tienen un desplazamiento significativo a excepción del producto con la base de Schiff 345TFFP , también se reportan las bandas asociadas a C-O con un desplazamiento para algunos casos alrededor de 50 unidades y en todos los casos se observa la banda de C-F.

Tabla 25. Bandas de IR de la sal $\text{Co}(\text{hfacac})_2$ y los productos.

	$\nu \text{ C=O } (\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{ C=C } (\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{ C-O } (\text{cm}^{-1})$	$\nu \text{ C-F } (\text{cm}^{-1})$	
$\text{Co}(\text{hfacac})_2$	1636 (f)	1537 (m)	1202 (m)	1136 (mf)	
Productos	$\text{Co}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$	1636 (f)	1519 (m)	1252 (m)	1138 (mf)
	$\text{Co}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$	1636 (f)	1505 (m)	1255 (m)	1131 (mf)
	$\text{Co}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$	1636 (f)	1518 (m)	1252 (m)	1138 (mf)
	$\text{Co}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$	1636 (f)	1537 (m)	1207 (m)	1136 (mf)
	$\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$	1639 (f)	1523 (m)	1240 (m)	1137 (mf)
	$\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$	1634 (f)	1515 (m)	1255 (m)	1136 (mf)

f = fuerte, m = mediana, mf = muy fuerte.

7.3.3. Análisis elemental

Se realizó el estudio de análisis elemental por combustión, los resultados obtenidos de los productos con la sal de cobre (II) se encuentran en la Tabla 26. Los resultados obtenidos coinciden con los calculados excepto por el compuesto con $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$ que están alejados de los porcentajes calculados.

Tabla 26. Análisis elemental por combustión de los productos con la sal de Cu(hfacac)₂.

	<i>Experimental</i>			<i>Calculados</i>		
	<i>N (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>
Cu(hfacac) ₂ (24DFFP) ₂	6.13	44.40	2.40	6.13	44.68	1.98
Cu(hfacac) ₂ (234TFFP) ₂	5.73	43.84	1.56	5.9	43	1.70
Cu(hfacac) ₂ (245TFFP) ₂	6.05	43.02	1.59			
Cu(hfacac) ₂ (246TFFP) ₂	6.28	43.72	1.64			
Cu(hfacac) ₂ (345TFFP) ₂	6.30	46.21	1.70			
Cu(hfacac) ₂ (2346TFFP) ₂	5.93	41.75	1.37	5.68	41.42	1.43

En la Tabla 27 se encuentran los resultados obtenidos con Co(hfacac)₂, coinciden con los calculados excepto para el compuesto Co(hfacac)₂(234TFFP)₂, el cual está un poco alejado de los porcentajes calculados.

Tabla 27. Análisis elemental por combustión de los productos con la sal Co(hfacac)₂.

	<i>Experimental</i>			<i>Calculados</i>		
	<i>N (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>
Co(hfacac) ₂ (246TFFP) ₂	5.84	43.08	2.38	5.93	43.19	1.71
Co(hfacac) ₂ (245TFFP) ₂	5.67	43.60	1.70			
Co(hfacac) ₂ (345TFFP) ₂	5.89	43.20	1.76			
Co(hfacac) ₂ (234TFFP) ₂	5.91	43.74	1.6			
Co(hfacac) ₂ (2346TFFP) ₂	5.86	41.63	1.58	5.71	41.61	1.44

7.3.4. Estructura de compuestos de coordinación obtenida por difracción de rayos X.

Los cristales adecuados de los compuestos de coordinación de cobre (II) utilizados para el análisis de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por evaporación lenta en CH₂Cl₂ y para los compuestos de coordinación con centro metálico de cobalto (II) en CH₂Cl₂/MeOH. Los átomos que no son hidrógeno se localizaron a partir del mapa de diferencia de densidades electrónicas y se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones geométricas.

Los compuestos de coordinación cristalizaron en sistema triclinico con un grupo espacial P-1. La unidad asimétrica de los compuestos con centro metálico de cobre se muestra en la Figura 56 y con centro metálico de cobalto en la Figura 57 con elipsoides térmicas a un nivel de 50% de probabilidad está formada por 0.5 moléculas del compuesto de coordinación y la celda unitaria corresponde a una molécula del compuesto de coordinación.

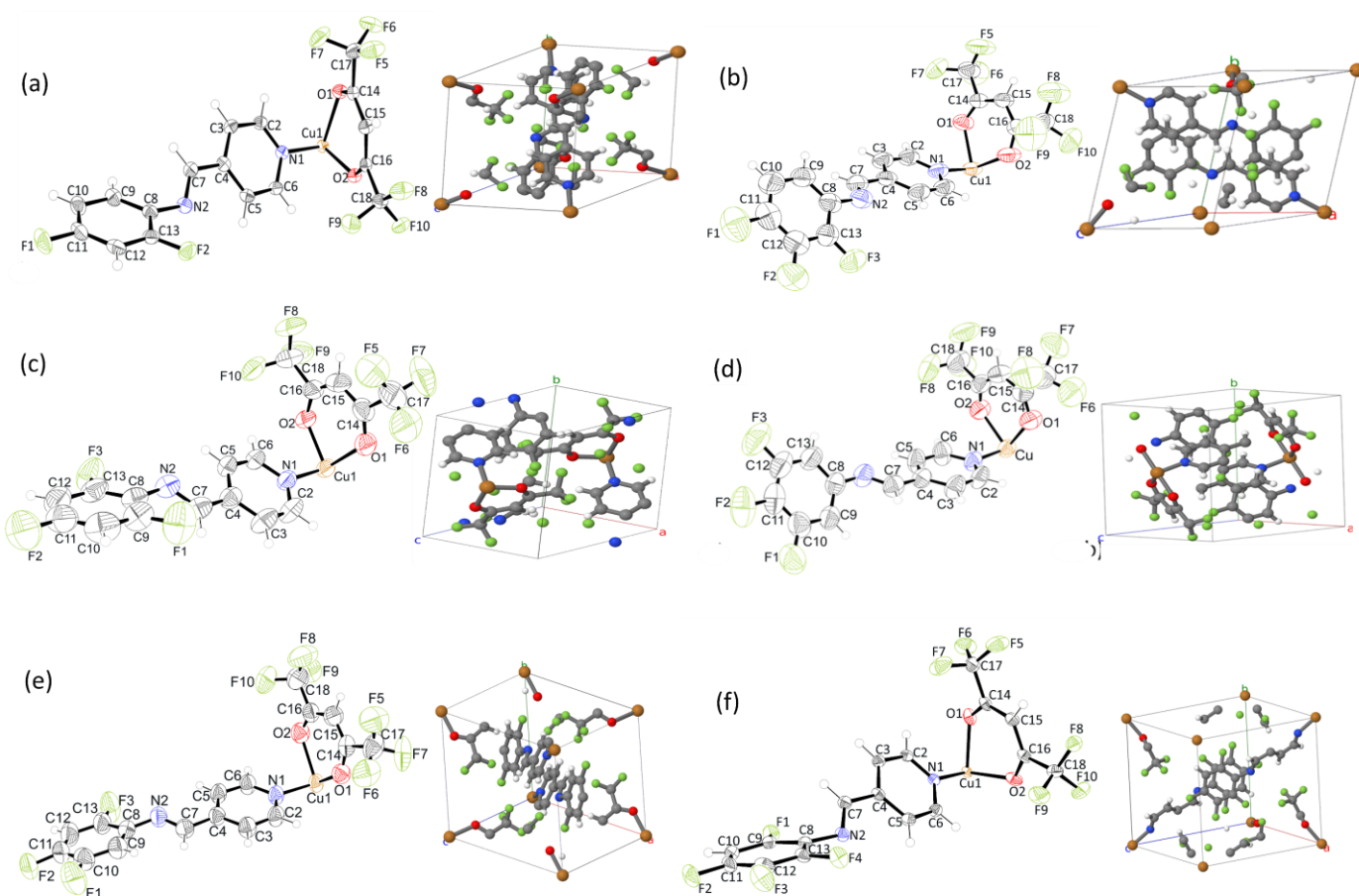


Figura 56. Unidad asimétrica con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad y su celda unitaria de compuesto de coordinación (a) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$, (d) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$, (e) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$ y (f) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

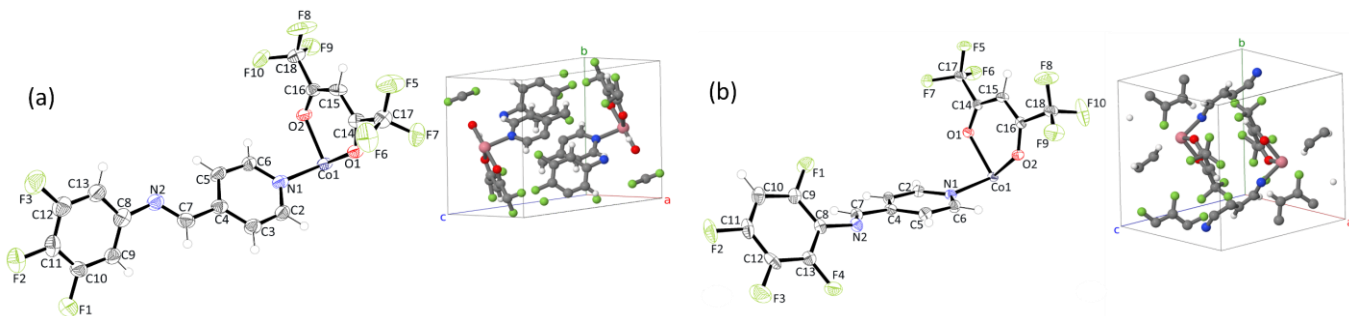


Figura 57. Unidad asimétrica con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad y su celda unitaria de compuesto de coordinación (a) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ y (b) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

La esfera de coordinación está compuesta por dos ligantes de hexafluoroacetilacetato que ocupa dos sitios de coordinación a través de los átomos de oxígeno y dos ligantes de la base de Schiff unidos por los átomos de nitrógeno del anillo piridínico. Los ligantes se encuentran en posición trans, en donde los hexafluoroacetilacetato se encuentran en el eje ecuatorial y las bases de Schiff en el eje axial.

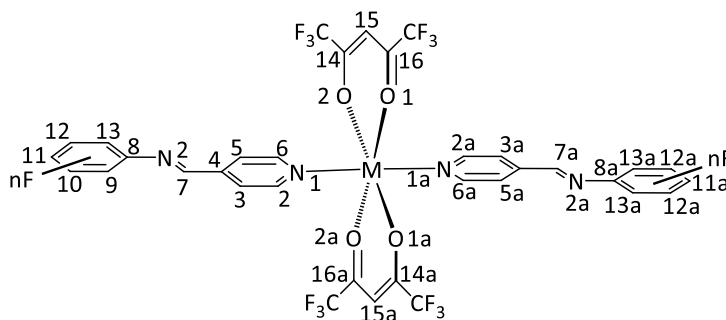


Figura 58. Estructura general para los compuestos de coordinación.

Los ángulos de mayor importancia de los compuestos de coordinación de cobre (II) se encuentran reportados en la Tabla 28 y Tabla 29. Los compuestos de coordinación presentan tres ángulos de enlace y los ángulos indican que la estructura es de un octaedro distorsionado. La estructura es generada por simetría, ya que su unidad asimétrica es de 0.5 moléculas.

Tabla 28. Ángulos más importantes para los compuestos de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{24DFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{234TFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{245TFFP})_2$.

Enlace	Ángulo (°)		
	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{24DFFP})_2$	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{234TFFP})_2$	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{245TFFP})_2$
<i>N1-Cu1-O1a</i>	90.47 (5)	89.0 (1)	89.17 (8)
<i>N1-Cu1-O2a</i>	90.30 (6)	90.9 (1)	90.67 (8)
<i>O1-Cu1-N1</i>	89.53 (5)	91.0 (1)	90.83 (8)
<i>O1-Cu1-N1a</i>	90.47 (5)	89.0 (1)	89.17 (8)
<i>O1a-Cu1-N1a</i>	89.53 (5)	91.0 (1)	90.83 (8)
<i>O2-Cu1-N1</i>	89.70 (6)	89.1 (1)	89.33 (8)
<i>O2-Cu1-N1a</i>	90.30 (6)	90.9 (1)	90.67 (8)
<i>O2a-Cu1-N1a</i>	89.70 (6)	89.1 (1)	89.33 (8)
<i>O1-Cu1-O2</i>	86.82 (5)	87.0 (1)	87.78 (7)
<i>O1-Cu1-O2a</i>	93.18 (5)	93.0 (1)	92.22 (7)
<i>O2-Cu1-O1a</i>	93.18 (5)	93.0 (1)	92.22 (7)
<i>O1a-Cu1-O2a</i>	86.82 (5)	87.0 (1)	87.78 (7)
<i>O2-Cu1-O2a</i>	180.00	180.0	180.00
<i>O1-Cu1-O1a</i>	180.00	180.0	180.00
<i>N1-Cu1-N1a</i>	180.00	180.0	180.00

Tabla 29. Ángulos más importantes para los compuestos $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$.

Enlace	Ángulo (°)		
	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$
N1-Cu1-O1a	92.1 (1)	90.6 (1)	90.48 (7)
N1-Cu1-O2a	89.8 (1)	89.4 (1)	89.50 (7)
O1-Cu1-N1	87.9 (1)	89.4 (1)	89.52 (7)
O1-Cu1-N1a	92.1 (1)	90.6 (1)	90.48 (7)
O1a-Cu-N1a	87.9 (1)	89.4 (1)	89.52 (7)
O2-Cu1-N1	90.2 (1)	90.6 (1)	90.50 (7)
O2-Cu1-N1a	89.8 (1)	89.4 (1)	89.50 (7)
O2a-Cu1-N1a	90.2 (1)	90.6 (1)	90.50 (7)
O1-Cu1-O2	86.83 (1)	87.6 (1)	87.16 (7)
O1-Cu1-O2a	93.2 (1)	92.4 (1)	92.84 (7)
O2-Cu1-O1a	93.2 (1)	92.4 (1)	92.84 (7)
O1a-Cu1-O2a	86.8 (1)	87.6 (1)	87.16 (7)
O2-Cu1-O2a	180.0	180.0	180.00
O1-Cu1-O1a	180.0	180.0	180.00
N1-Cu1-N1a	180.0	180.0	180.00

Las distancias de mayor importancia para las estructuras de los compuestos de coordinación de cobre (II) se reportan en la Tabla 30. Recordando que el hexafluoroacetilacetato se encuentra en la posición ecuatorial unido por los oxígenos al cobre y el enlace de mayor importancia es el Cu1-N1, donde sólo se considera uno ya que el otro es generado por simetría, la secuencia en que aumenta la distancia de enlace es la siguiente: $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2 < \text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2 < \text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2 < \text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2 < \text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2 < \text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$.

Tabla 30. Distancias de enlace de los seis compuestos de coordinación con Cu(II)

Compuesto	Distancia de enlace (Å)							
	Cu1-O1	Cu1-O2	Cu1-N1	O1-C14	O2-C16	Cu1-O2a	Cu1-O1a	Cu1-N1a
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$	2.267 (1)	1.993 (1)	2.005 (1)	1.235 (2)	1.254 (2)	1.993 (1)	2.267 (1)	2.005 (1)
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$	2.095 (3)	2.167 (3)	2.003 (3)	1.231 (5)	1.229 (5)	2.167 (3)	2.095 (3)	2.003 (3)
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$	2.025 (2)	2.213 (2)	2.026 (2)	1.238 (3)	1.238 (3)	2.213 (2)	2.025 (2)	2.026 (2)
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$	2.316 (3)	1.947 (3)	2.065 (3)	1.229 (5)	1.251 (5)	1.947 (3)	2.316 (3)	2.065 (3)
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$	2.124 (3)	2.111 (3)	2.020 (3)	1.228 (6)	1.240 (5)	2.111 (3)	2.124 (3)	2.020 (3)
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$	2.121 (1)	2.143 (2)	2.014 (2)	1.532 (3)	1.250 (3)	2.143 (3)	2.121 (2)	2.0142 (2)

En la Tabla 31 y Tabla 32 se muestran las distancias de enlace y los ángulos de los compuestos de coordinación de cobalto (II). En la distancia de los átomos M(II)-N1 de los compuestos de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ son significativamente diferentes a las distancias de los compuestos $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ y $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$, la distancia es menor en los compuestos de Cu(II). También son observadas las distancias del centro metálico de cobalto(II) a los átomos de oxígeno

del acetilacetato son significativamente diferentes a las distancias de los átomos de oxígeno con el centro metálico de cobre (II), siendo menor la distancia en los compuestos de Co(II).

Tabla 31. Distancias de enlace de los compuestos de coordinación de cobalto (II).

Compuesto	Distancia de enlace (Å)							
	Co1-O1	Co1-O2	Co1-N1	O1-C14	O2-C16	Co1-O2a	Co1-O1a	Co1-N1a
<i>Co(hfacac)₂(345TFFP)₂</i>	2.056 (3)	2.053 (3)	2.172 (4)	1.263 (5)	1.258 (5)	2.053 (3)	2.056 (3)	2.172 (4)
<i>Co(hfacac)₂(2346TFFP)₂</i>	2.068(2)	2.059(2)	2.149(2)	1.258(4)	1.257(4)	2.059(2)	2.068(2)	2.149(2)

Tabla 32. Ángulos de los compuestos de coordinación de cobalto (II).

Enlace	Ángulo(°)	
	<i>Co(hfacac)₂(345TFFP)₂</i>	<i>Co(hfacac)₂(2346TFFP)₂</i>
N1-Co1-O1a	90.4 (1)	88.99 (8)
N1-Co1-O2a	89.2 (1)	88.57 (8)
O1-Co1-N1	89.6 (1)	91.01 (8)
O1-Co1-N1a	90.4 (1)	88.99 (8)
O1a-Co-N1a	89.6 (1)	91.01 (8)
O2-Co1-N1	90.7 (1)	91.43 (8)
O2-Co1-N1a	89.2 (1)	88.57 (8)
O2a-Co1-N1a	90.7 (1)	91.43 (8)
O1-Co1-O2	89.3 (1)	89.02(7)
O1-Co1-O2a	90.7 (1)	90.98 (7)
O2-Co1-O1a	90.7 (2)	90.98 (7)
O1a-Co1-O2a	89.3 (1)	89.02 (7)
O2-Co1-O2a	180	180
O1-Co1-O1a	180	180
N1-Co1-N1a	180	180

7.3.4.1. Enlaces de hidrógeno

En la Tabla 33 se encuentran reportados los enlaces de hidrógeno en los compuestos de coordinación con centro metálico de cobre (II) identificados en la red cristalina con sus correspondientes parámetros geométricos.

Se compararon los enlaces de hidrógeno reportados en los derivado fluorado de la N-fenil-4'-piridilimina con los enlaces en los compuestos de coordinación. En el caso del compuesto *trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(2,3,4-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) (*Cu(hfacac)₂(234TFFP)₂*) no se ensambla con enlaces de hidrógeno a pesar de que en el derivado fluorado de la(E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4-piridilimina se observan dos enlaces de hidrógeno. En la estructura del derivado fluorado de la (E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina se observan tres enlaces de hidrógeno, el único átomo aceptor de enlaces de hidrógeno presente en los enlaces de hidrógeno del compuesto *trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) (*Cu(hfacac)₂(345TFFP)₂*) es el átomo F1, a pesar de que en el compuesto de coordinación posea tres enlaces de hidrógeno ninguno es de los reportados en la base de Schiff. El compuesto (E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina

presenta dos enlaces de hidrógeno, el átomo donador que sigue participando en los enlaces de hidrógeno del compuesto *trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) ($Cu(hfacac)_2(2346TFFP)_2$) es el C7 con el átomo de hidrógeno H7 correspondiente al grupo imina siendo un átomo aceptor distinto.

Tabla 33. Enlaces de hidrógeno con sus parámetros geométricos de los compuestos de coordinación con centro metálico de Cu (II).

Compuesto	D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(D-H...A) (°)
$Cu(hfacac)_2(24DFFP)_2$	C7-H7...F7	0.950	2.576	3.485 (2)	160.1
	C6-H6...F2	0.950	2.562	3.174 (2)	122.4
$Cu(hfacac)_2(245TFFP)_2$	C6-H6...F1	0.930	2.493	3.147 (3)	127.5
	C10-H10...F3	0.930	2.573	3.407(6)	149.5
$Cu(hfacac)_2(246TFFP)_2$	C5-H5...F1	0.929	2.549	3.255 (5)	133.0
	C3-H3...O1	0.930	2.644	3.483(5)	150.4
$Cu(hfacac)_2(345TFFP)_2$	C7-H7...F1	0.930	2.530	3.434(5)	164.0
	C9-H9...F5	0.930	2.421	3.26 (1)	150.3
	C5-H5...O1	0.930	2.664	3.507 (6)	151.2
$Cu(hfacac)_2(2346TFFP)_2$	C6-H6...F1	0.950	2.359	3.277 (2)	162.24

Se identificaron los enlaces de hidrógeno en el compuesto de coordinación con centro metálico de cobalto(II) que han sido reportados en la Tabla 34 con sus correspondientes parámetros geométricos. El compuesto *trans-bis*(hexafluoroacetilacetato)*bis*(3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II) ($Co(hfacac)_2(345TFFP)_2$) y el derivado fluorado de la(E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina tienen tres enlaces de hidrógeno pero sólo tienen en común el átomo aceptor de enlace de hidrógeno F1, ambos átomos de hidrógeno que participan en ese enlace de hidrógeno se encuentran en la posición para. La comparación entre los dos compuestos de coordinación $Co(hfacac)_2(345TFFP)_2$ y $Cu(hfacac)_2(345TFFP)_2$ indica la formación de un enlace de hidrógeno entre las bases de Schiff C7-H7...F1 y dos enlaces de hidrógeno con el hexafluoroacetilacetato, el primer enlace es el mismo enlace C5-H5...O1 y en el segundo participa el mismo átomo de H9 con diferentes átomos aceptores

Tabla 34. Enlaces de hidrógeno con sus parámetros geométricos de los compuestos de coordinación con centro metálico de Co (II).

Compuesto	D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(D-H...A) (°)
$Co(hfacac)_2(345TFFP)_2$	C7-H7...F1	0.930	2.568	3.471 (5)	163.6
	C9-H9...F8	0.930	2.610	3.455 (6)	151.3
	C5-H5...O1	0.930	2.612	3.351 (5)	136.8
$Co(hfacac)_2(2346TFFP)_2$	C2-H2...F1	0.950	2.389	3.3187(3)	165.7

El compuesto (E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina reportado presenta dos enlaces de hidrógeno, al comparar el enlace de hidrógeno que presenta el compuesto *trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) ($Cu(hfacac)_2(2346TFFP)_2$) ninguno de los átomos coinciden con los que se encuentran en los enlaces de hidrógeno de las bases de Schiff. En los compuestos

de coordinación $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ los enlaces de hidrógeno se forman con el átomo aceptor F1 y con los átomos de hidrógeno en posición orto al grupo imina.

En algunos casos los enlaces de hidrógeno generan planos, se describen las interacciones y clasifican los enlaces de hidrógeno para cada compuesto de coordinación.

En el compuesto *trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(2,4-difluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$) los dos enlaces de hidrógeno son contactos cortos. El primer enlace de hidrógeno **C7-H7...F7** es de fuerza moderada de acuerdo al ángulo, el enlace está compuesto por un átomo de flúor del hexafluoroacetilacetato. El segundo enlace de hidrógeno **C6-H6...F2** es de fuerza débil formado por átomos de las bases de Schiff.

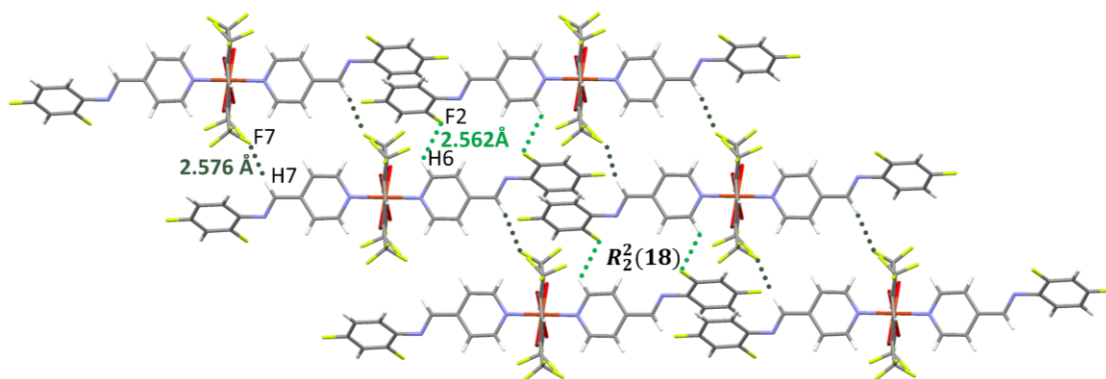


Figura 59. Enlaces de hidrógeno **C6-H6...F2** y **C7-H7...F7** del compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$.

Para el compuesto de coordinación *trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(2,4,6-trifluorofenil-4-piridilimina) cobre(II) ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$) los tres enlaces de hidrógeno son de fuerza media de acuerdo a los ángulos y distancias. En la se observa el plano formado por los tres enlaces de hidrógeno, los dos enlaces de hidrógeno de tipo C-H...F involucra a átomos de las bases de Schiff y forman un sintón que le corresponde un descriptor de tipo anillo $R_2^2(12)$. El enlace **C3-H3...O1** involucra al oxígeno del acetilacetato con un hidrógeno del anillo de piridínico.

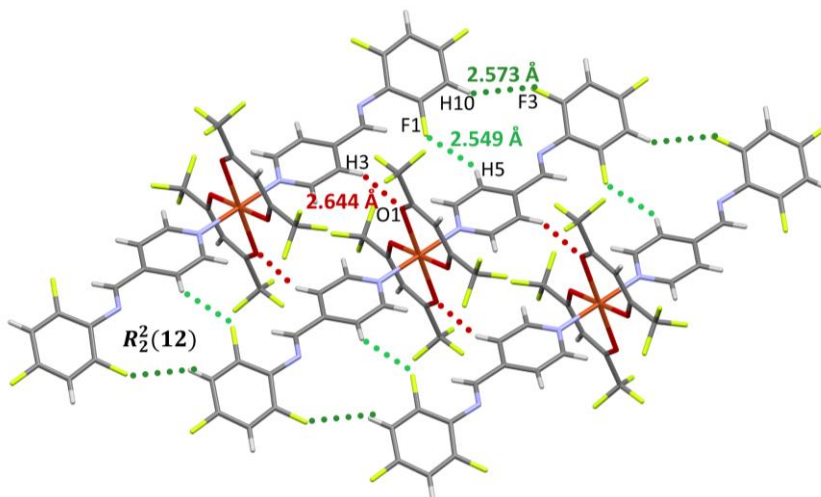


Figura 60. Enlaces de hidrógeno: **C5-H5...F1**, **C10-H10...F3** y **C3-H3...O1** forman un plano en el compuesto de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$.

En la estructura del compuesto de coordinación *trans*-bis(hexafluoroacetilacetonato) *bis*(3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) cobre(II) ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{345TFFP})_2$) se encuentran tres enlaces de hidrógeno, uno de ellos se puede clasificar de fuerza moderada que correspondería a $\text{C7-H7}\cdots\text{F1}$ y el resto se clasifican de fuerza débil. En la Figura 61 se señala la formación de un plano por dos enlaces de hidrógeno de $\text{C7-H7}\cdots\text{F1}$ con el hidrógeno de la imina; al formar un enlace complementario se puede designar un descriptor de tipo $R_2^2(14)$. Dentro del cristal existe otra formada por un enlace de hidrógeno $\text{C5-H5}\cdots\text{O1}$ con distancia 2.664 Å.

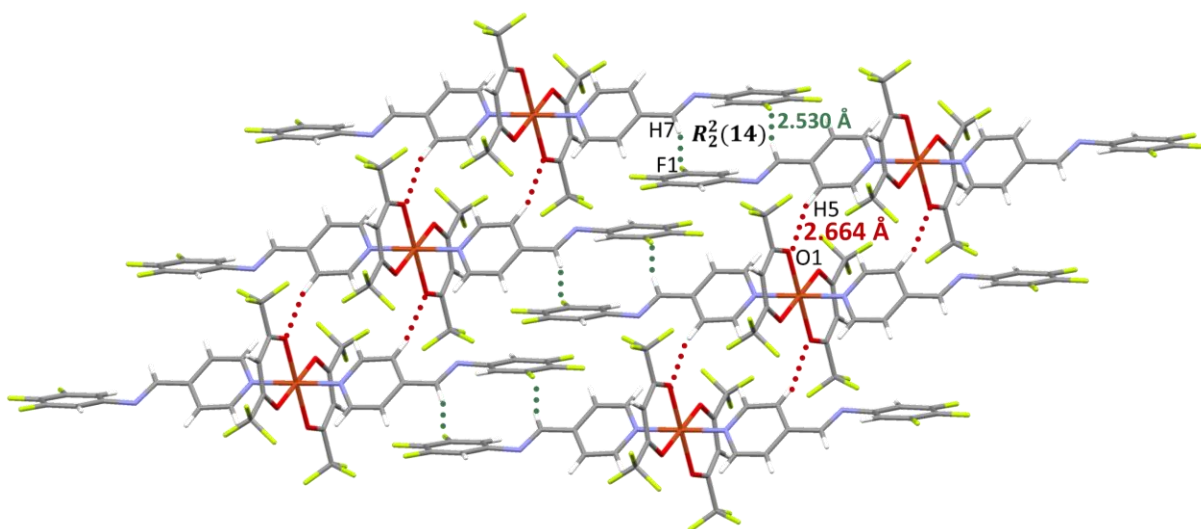


Figura 61. Plano generado por la interacción $\text{C7-H7}\cdots\text{F1}$ con el descriptor supramolecular de $R_2^2(14)$ y el enlace de hidrógeno $\text{C5-H5}\cdots\text{O1}$ del compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{345TFFP})_2$.

El cristal del compuesto *trans*-bis(hexafluoroacetilacetonato) *bis*(2,4,6-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{245TFFP})_2$) posee un enlace de hidrógeno débil, formado por $\text{C6-H6}\cdots\text{F1}$. El enlace de hidrógeno forma cadenas dentro de un plano, esta interacción puede describirse con un sintón que le correspondería un descriptor supramolecular de tipo $R_2^2(18)$.

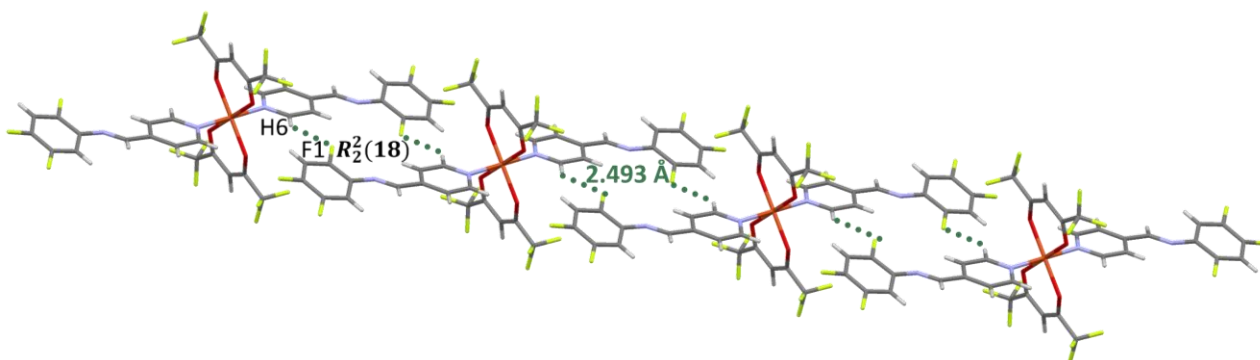


Figura 62. Cadena formada por enlaces de hidrógeno $\text{C6-H6}\cdots\text{F1}$ en el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{245TFFP})_2$.

En la estructura cristalina del compuesto *trans*-bis(hexafluoroacetilacetonato) *bis*(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina) cobre(II) ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{2346TFFP})_2$) se observa un enlace corto de hidrógeno formado por los átomos $\text{C2-H2}\cdots\text{F1}$ de fuerza moderada entre los átomos de las bases de Schiff con un descriptor supramolecular $R_2^2(18)$.

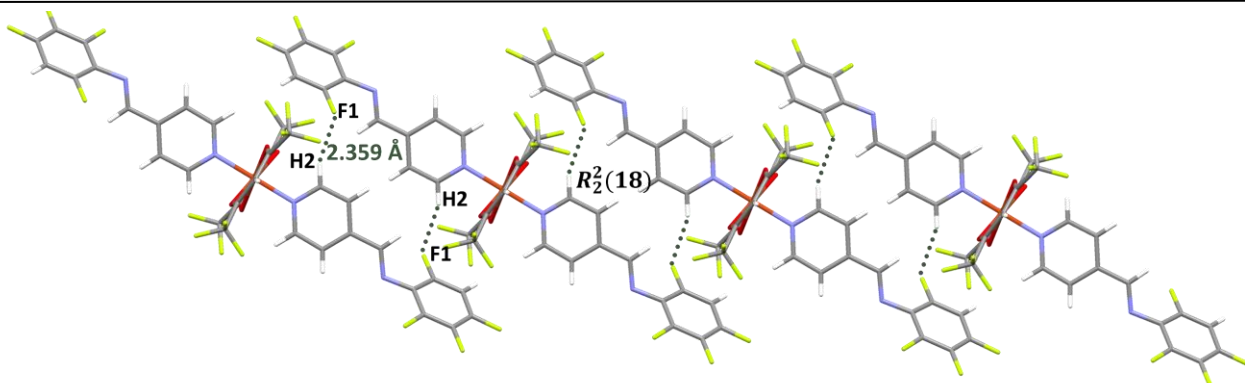


Figura 63. Enlace de hidrógeno **C2-H2...F1** del compuesto de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$

Serán descritos los planos formado por enlaces de hidrógeno para el compuesto $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})$ y la cadena formados por enlaces de hidrógeno en el compuestos $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

Dentro del arreglo cristalino del compuesto $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})$ se observan dos enlaces de hidrógeno, un enlace formado por el hidrógeno del grupo imina y un átomo de flúor de la base de Schiff, los átomo **C7-H7...F1** con distancia 2.568 Å y se le asigna el descriptor supramolecular de tipo $R_2^2(14)$, esta interacción forma cadenas en una dirección. En el mismo plano se encuentra otra interacción de hidrógeno formada por los átomos **C5-H5...O1** con una distancia de 2.612 Å.

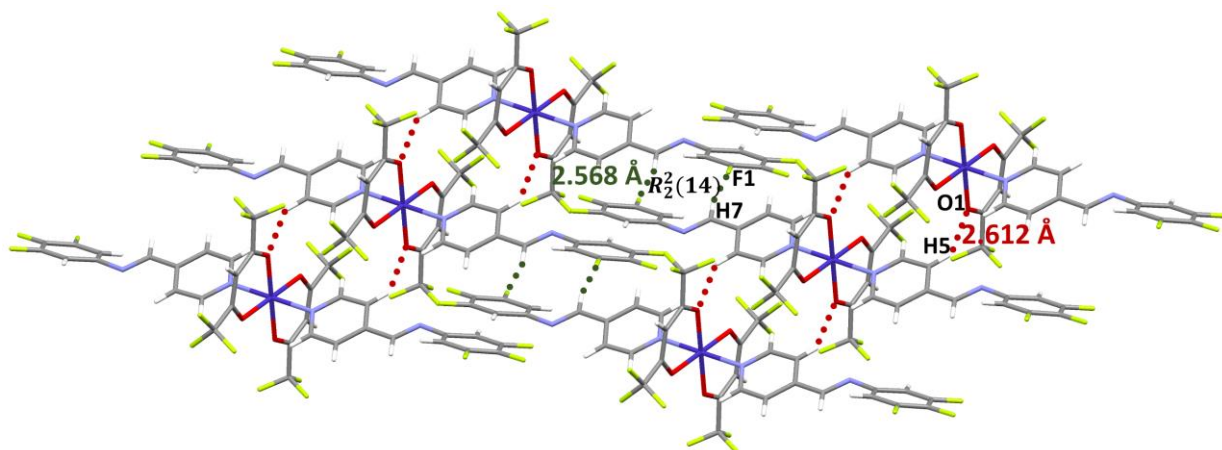


Figura 64. Plano formado por dos enlaces de hidrógeno **C7-H7...F1** y **C5-H5...O1** en el compuesto $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$.

En el cristal del compuesto *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina) cobalto(II) ($\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$) Se forma un enlace de hidrógeno entre las bases de Schiff por el átomo F1 y un hidrógeno del anillo de la piridina. La cadena formada por la interacción C2-H2...F1 forma un sintón de tipo $R_2^2(18)$ por medio de este enlace con una distancia de 2.389Å, se puede ver en la Figura 65.

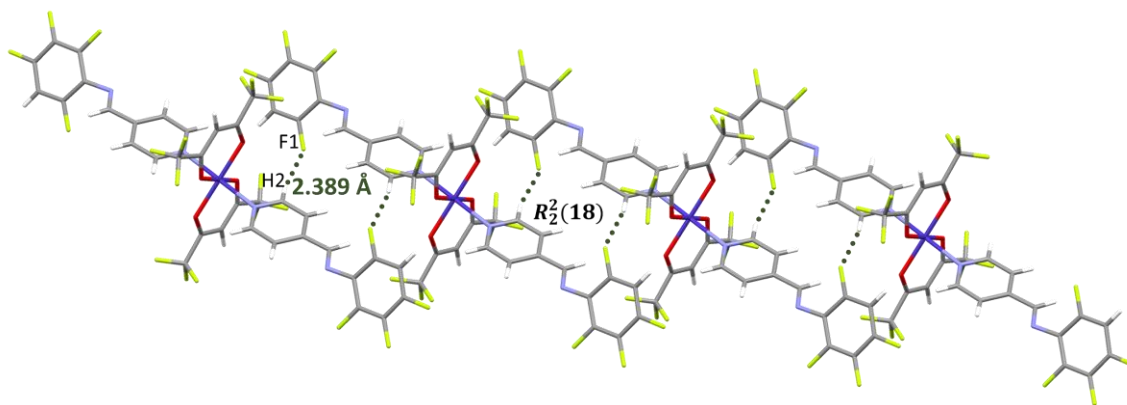


Figura 65. Cadena formada por dos enlaces de hidrógeno $C7-H7 \cdots F1$ del compuesto $Co(hfacac)_2(2346FFP)_2$.

Los compuestos $Cu(hfacac)_2(345DFFP)_2$ y $Co(hfacac)_2(345DFFP)_2$ presentan una interacción de enlace de hidrógeno que forma una cadena fuera del plano con los átomos $C-H \cdots F$, el átomo de flúor que participa pertenece al hexafluoroacetilacetonato y el hidrógeno al anillo fluorado de la base de Schiff. La interacción que se forma puede deberse a la posición y al número de sustituyentes de los átomos de flúor, tienen menor impedimento estérico para la formación de enlaces con el átomo H9. La distancia del enlace de hidrógeno en el compuesto de coordinación con centro metálico de cobre (II) es menor, la cual es un contacto corto y de fuerza media. Por el contrario, el enlace de hidrógeno con el compuesto de coordinación con centro metálico de cobalto (II) es débil y no entra dentro de la clasificación de corto, a pesar de esto es considerado por el análisis que se muestra más adelante con el software de las superficies de Hirshfeld.

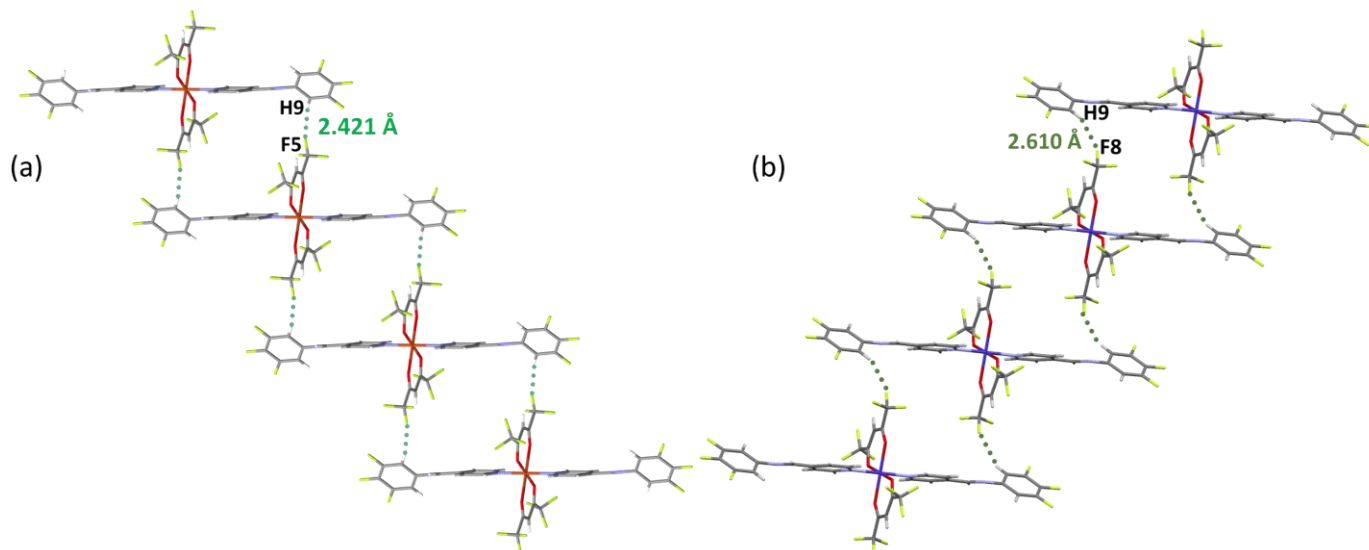


Figura 66. Cadena formada por un enlace de hidrógeno $C5-H5 \cdots F5$ en el compuesto (a) $Cu(hfacac)_2(345TFFP)_2$ y (b) $Co(hfacac)_2(345TFFP)_2$.

Asimismo se identificaron los contactos cortos con la superficie de Hirshfeld mapeadas sobre la d_{norm} utilizando las distancias normalizadas internas y externas se localizó el átomo más cercano dentro y fuera de los compuestos de coordinación.

En la Figura 67 se encuentran las moléculas de los compuestos de coordinación con centro metálico de cobre (II) con los átomos resaltados en rojo que tienen contactos cortos con una molécula próxima y la superficie de Hirshfeld con la herramienta d_{norm} para los mismos compuestos se observan zonas de color rojo que corresponde a los átomos mencionados. Las zonas de color rojo corresponden a los enlaces de hidrógeno y halógeno- π , además se observan zonas que no se habían identificado en los compuestos $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{DFFP})_2$. Las zonas no identificadas corresponden a la existencia de contactos cercanos entre átomos de flúor.

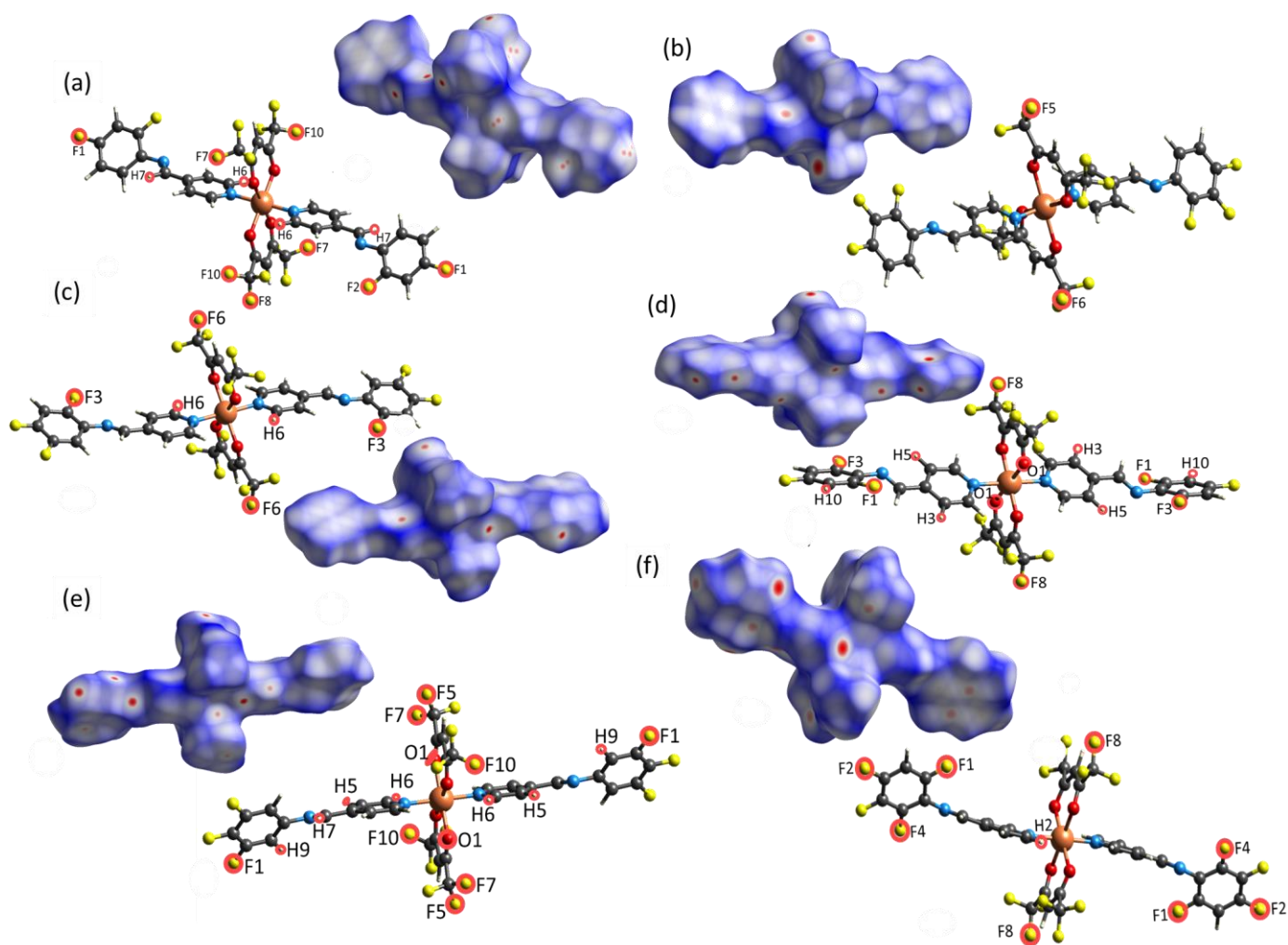


Figura 67. Superficies de Hirshfeld con la d_{norm} y su correspondiente molécula resaltando los átomos que tienen contactos cortos en el compuesto de : (a) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$ (d) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$ (e) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ (f) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

Para cada compuesto de coordinación se añadieron las moléculas con las que tienen las distancias internas y externas más cortas respecto a la superficie de Hirshfeld con d_{norm} .

En la Figura 68 se encuentran las superficies con las moléculas que tienen distancias más cortas en los compuestos de coordinación con centro metálico de cobre (II), en el inciso (a) de la Figura 68 $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$ se añadieron las ocho moléculas con las cuales se forman los contactos cortos y también se observa que el átomo F8 que es parte del acetilacetonato se encuentra cercano al anillo piridínico, en el inciso (b) el compuesto de $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$ en este caso son cuatro las moléculas con las que tiene contactos cortos y también se logra observar la interacción entre el F5 con el anillo de la piridina. En el inciso (c) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$ se identificaron las cuatro moléculas con las que tiene contactos cortos, en el inciso (d) el indica los contactos cortos con ocho moléculas en el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$, al añadir las moléculas con las que forma contactos cortos se logra observar que son cuatro en el inciso (e) del compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$, por otro lado en el inciso (f) presenta las

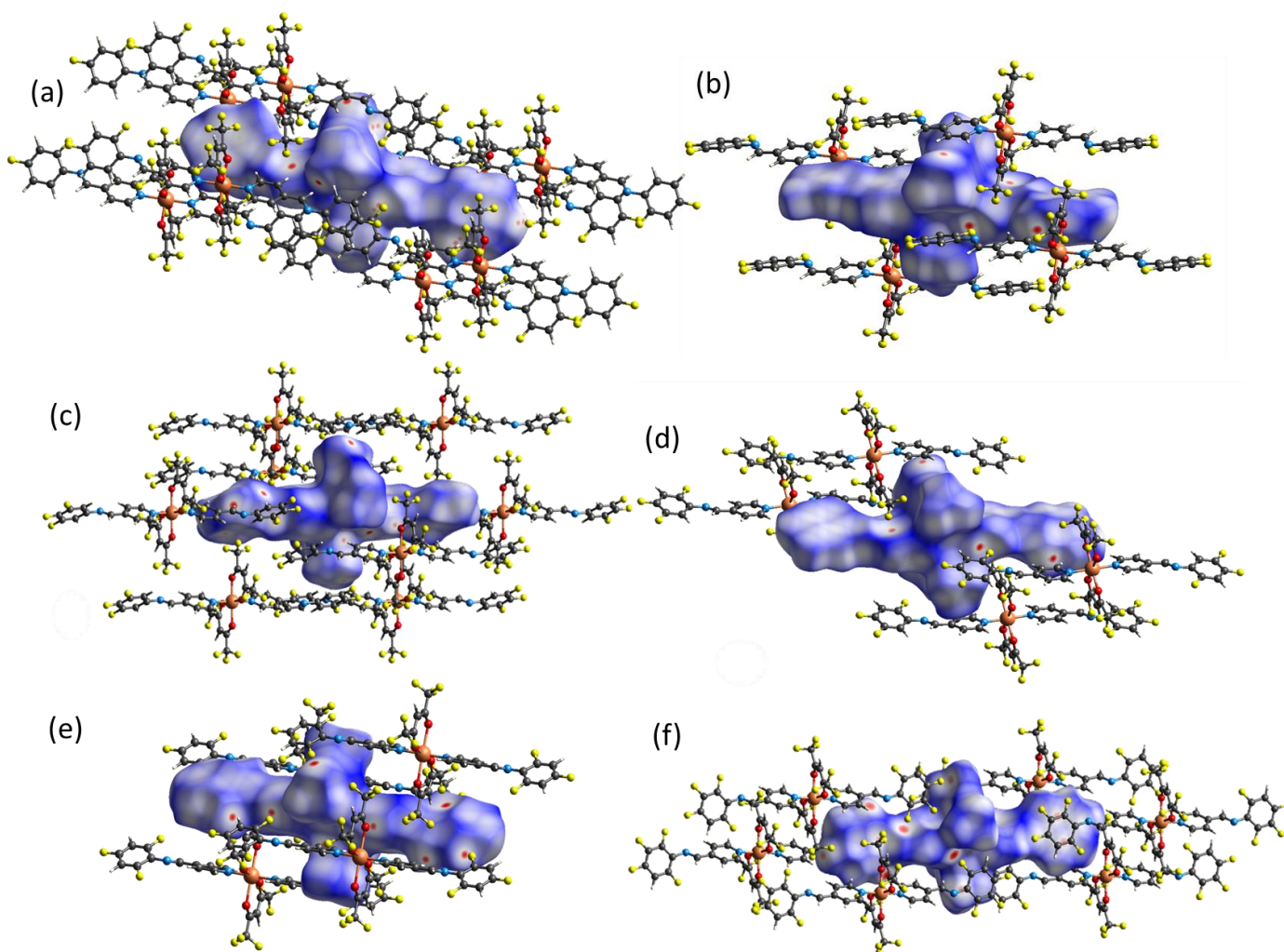


Figura 68. Superficie de Hirshfeld con la herramienta d_{norm} del compuesto de coordinación: (a) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$, (d) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$, (e) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$, (f) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

En la superficie de Hirshfeld con la herramienta d_{norm} se observan contactos cortos correspondientes a los átomos de flúor, pero no se consideraran una interacción halógeno-halógeno al no cumplir con los parámetros geométricos.

En el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$ el ángulo en los átomos de $\text{C11-F1}\cdots\text{F10}$ es de 131.12° y en el enlace de $\text{C18-C10}\cdots\text{F1}$ le corresponde el ángulo de 87.39° , no coincide con ninguno de los dos tipos de enlace de halógeno. Lo indicado con la herramienta d_{norm} sólo son las moléculas cercanas por lo que el contacto corto es debido a una consecuencia del empaquetamiento cristalino y no una interacción entre átomos y el halógeno. La Figura 69 corresponde a los contactos cortos entre los átomos F1 y F10.

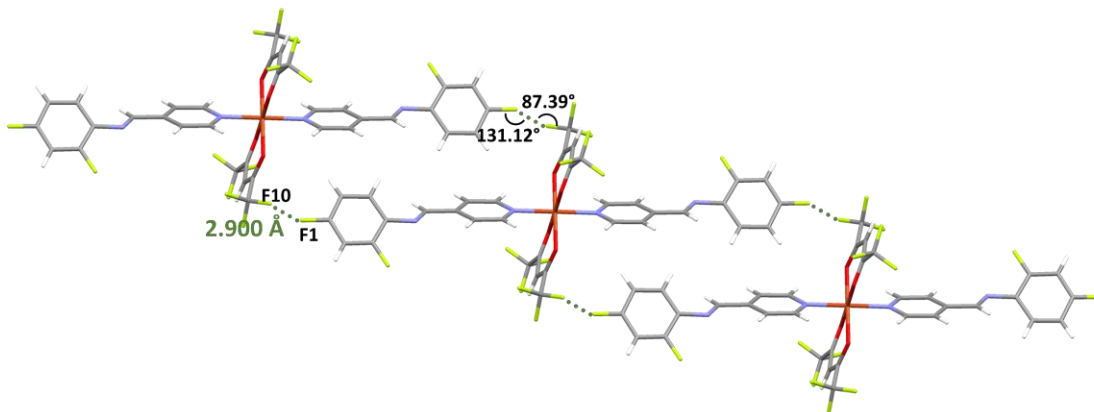


Figura 69. Distancia entre los átomos F1-F10 en la estructura del compuesto compuesto de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$.

En el compuesto $\text{Cu}(\text{fhacac})_2(234\text{TFFP})_2$ se observa un contacto corto entre dos átomos de flúor, la geometría de los átomos de $\text{C17-F6}\cdots\text{F6-C17}$ está relacionados con el enlace de halógeno de Tipo I trans con un ángulo de 146.2° (4). Para tener la certeza de que sea un enlace de halógeno es conveniente estudiarla con cálculos de energías, ya que pueden encontrarse cercanos y en un determinado ángulo por el empaquetamiento cristalino.

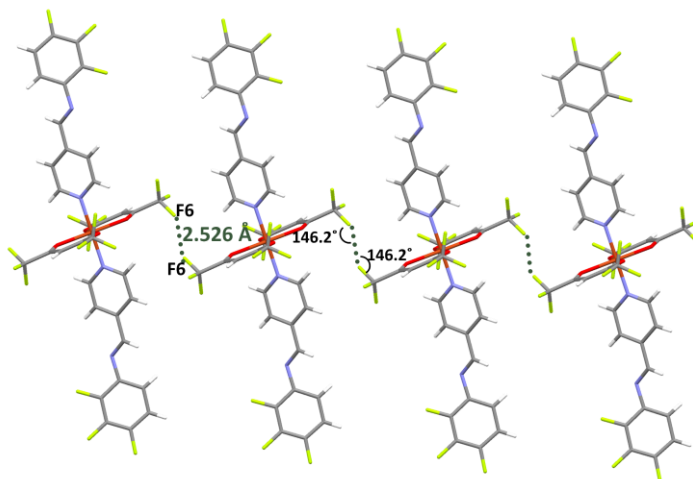


Figura 70. Enlaces de halógeno en la estructura cristalina del compuesto de coordinación $\text{Cu}(\text{fhacac})_2(234\text{TFFP})_2$.

En el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ también se ha identificado un contacto corto que coincide con el tipo I de enlace de halógeno trans, formada entre dos flúor pertenecientes al hexafluoroacetilacetato ($\text{C17-F7}\cdots\text{F10-C18}$). El ángulo entre los átomos $\text{C17-F7}\cdots\text{F1}$ es de 121.8° y el ángulo que forman los átomos $\text{C18-F10}\cdots\text{F7}$ es de 134.7° . Los enlaces de hidrógeno $\text{C5-H5}\cdots\text{O1}$ y $\text{C5-H5}\cdots\text{F6}$ ocasionan la cercanía entre los átomos de flúor pudiendo descartar la interacción de halógeno.

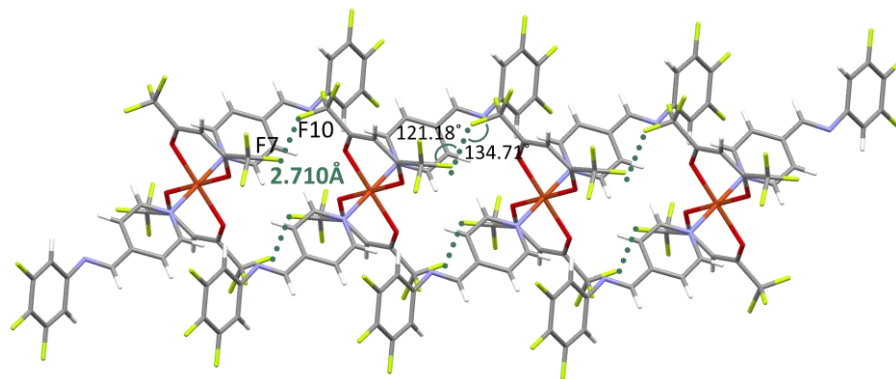


Figura 71. Cercanía entre los átomos de $\text{F7}\cdots\text{F10}$ en el compuesto de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$.

Dentro de la red cristalina se observa un contacto corto entre un átomo de flúor del hexafluoroacetilacetato y un flúor de la base de Schiff en posición para. Los átomos involucrados en la interacción son $\text{C18-F8}\cdots\text{F2-C11}$. De acuerdo a los parámetros geométricos el enlace de halógeno entra en la clasificación de tipo II, uno de los ángulo del enlace es cercano a 90° y el otro a 180° . El contacto corto puede ser por coincidencia cristalográfica por las interacciones aromáticas pero los parámetros geométricos son los adecuados.

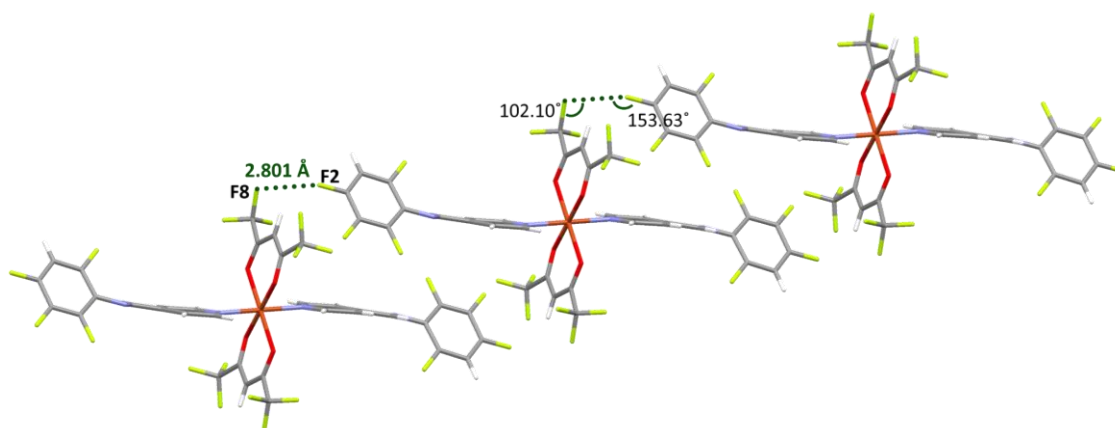


Figura 72. Contacto corto de $\text{C18-F8}\cdots\text{F2-C11}$ en el compuesto de coordinación $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$. Las moléculas de los compuestos de coordinación con centro metálico de cobalto (II) también se estudiaron los contactos cortos con la superficie de Hirshfeld mapeadas sobre la d_{norm} .

En la Figura 73 se observan las superficies de Hirshfeld mapeadas sobre la d_{norm} y molécula con círculos de color rojo se destacan a los átomos que tienen contactos cortos $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$, y $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$. El mapeo la superficie de Hirshfeld con la d_{norm} permite ver todas las

interacciones de enlaces de hidrógeno y aromáticas que se han mencionado, en el caso de $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ se identificaron zonas de color rojo sin asignar asociadas a átomos de flúor cercanos.

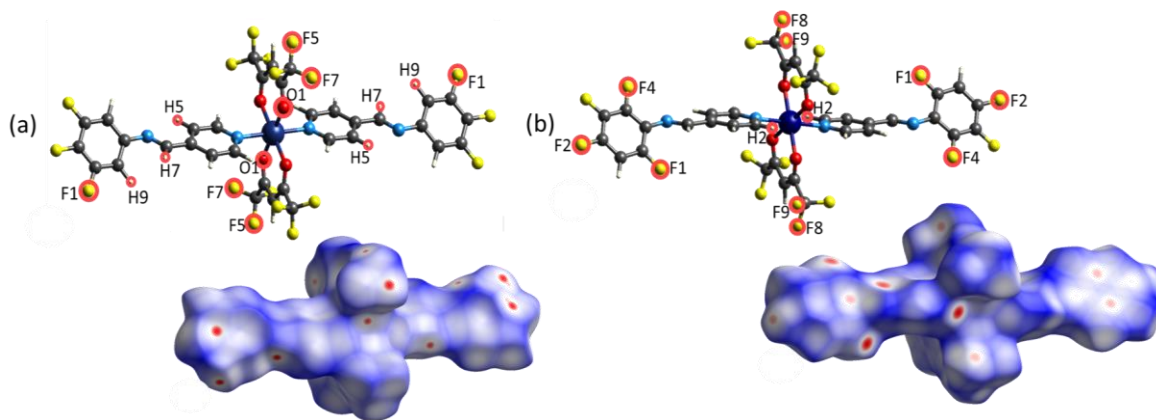


Figura 73. a)Superficie de Hirshfeld con la d_{norm} y b) molécula resaltando los átomos que tienen contactos cortos en el compuesto $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$

En los compuestos de coordinación con centro metálico de cobalto se añadieron las moléculas que forman contactos cortos alrededor de la molécula con la superficie s de Hirshfeld.

En la Figura 74 se encuentra el compuesto $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ con las moléculas que tiene contactos cortos alrededor de la molécula con la superficie de Hirshfeld, se observar diez moléculas alrededor de ella forman contactos cortos. El compuesto de coordinación $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ forma contactos cortos con seis moléculas, las cuales son mostradas en la Figura 74.

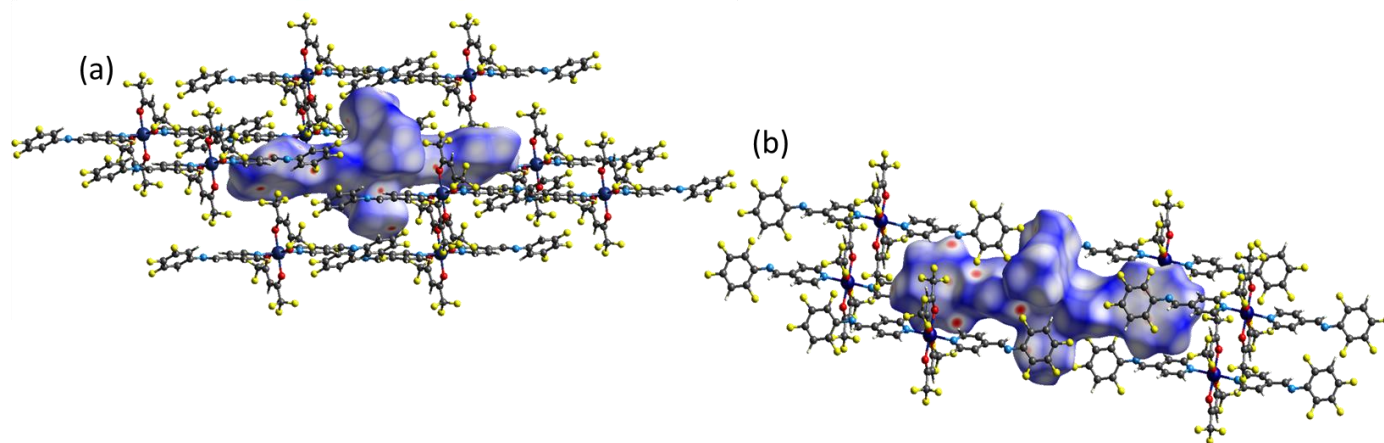


Figura 74. Superficie de Hirshfeld con d_{norm} del compuesto de coordinación $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ con cuatro moléculas que forma contactos cortos.

Dentro del cristal se observan contactos cortos en las superficies de Hirshfeld con d_{norm} entre los átomos de flúor, estos contactos cortos se debe a una coincidencia cristalográfica, es confirmada con las interacciones aromáticas que ocasionan que se encuentren cercanos los átomos. Aún así se consideró la

posibilidad de que fuera una interacción de halógeno y se reportan los parámetros geométricos, la distancia es adecuada y los ángulos son cercanos a 90° y 180°.

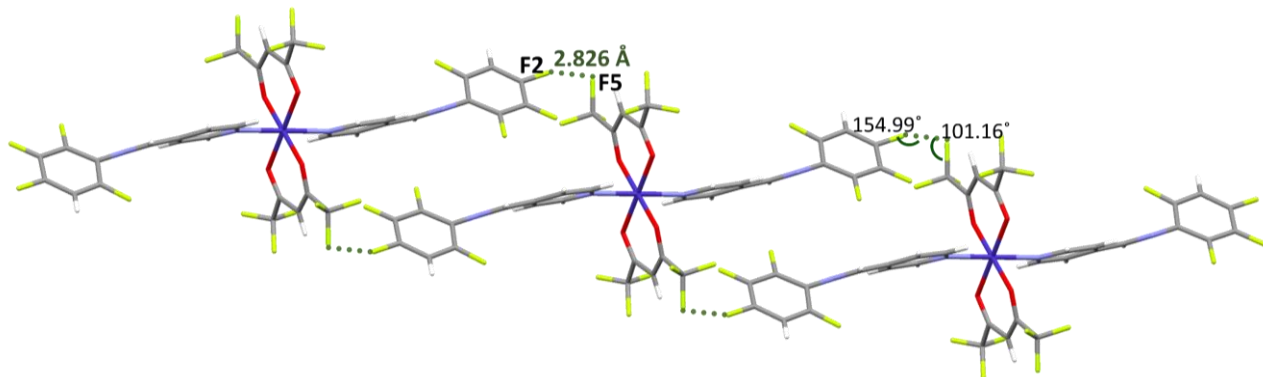


Figura 75. Contacto corto de **C18-F8...F2-C11** en el compuesto de coordinación $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

Los compuestos de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{fhacac})_2(234\text{TFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ y $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ presentan una mayor cercanía entre las moléculas debido a las interacciones intermoleculares que presentan.

7.3.4.1 Interacciones aromáticas en los compuestos de coordinación

Las interacciones aromáticas presentes en los compuestos de coordinación con centro metálico de cobre (II) son reportadas en la Tabla 35 con sus correspondientes parámetros geométricos. El compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ no presenta interacciones π .

Tabla 35. Parámetros geométricos de las interacciones aromáticas de tipo cara-cara desplazada de los compuestos de coordinación de cobre (II).

	Cg...Cg	d[Cg-Cg (Å)]	α	Desplazamiento (Å)	Operación de Simetría
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$	Cg4-Cg4	3.556 (2)	0.0 (2)	1.256	1-X, -Y, 1-Z
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$	Cg4-Cg4	3.519 (3)	0.0 (2)	1.044	-X, 1-Y, 1-Z
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$	Cg4-Cg4	3.721 (2)	0.0 (1)	1.35	-2-X, 1-Y, 1-Z
	Cg3-Cg4	4.302 (2)	17.3 (1)	1.954	1-X, 1-Y, 1-Z
$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$	Cg4-Cg4	3.466 (1)	0.0(1)	1.145	-1-X, 1-Y, 1-Z

En la Figura 76 se observan cadenas formadas por interacciones aromáticas entre anillos arílicos de cada compuesto, señalando la distancia centroide-centroide (Cg-Cg), las interacciones quedan fuera de los planos descritos formando una cadena escalonada. Cabe mencionar que al aumentar el número de sustituyente de átomos de flúor en los ligantes de las bases de Schiff en los compuestos de coordinación disminuye la distancia Cg-Cg, la distancia más corta junto con los parámetros geométricos más adecuados de acuerdo a los reportados en la literatura es la interacción correspondiente al compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{DFFP})_2$.

Al comparar la distancia Cg-Cg entre los anillos arílicos de la estructura reportada (*E*)-*N*-2,3,4-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP) es de 3.655 (8) Å y la distancia Cg-Cg en el compuesto de

coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$ en los anillos arílicos es de 3.519 (3), las cuales son significativamente diferentes.

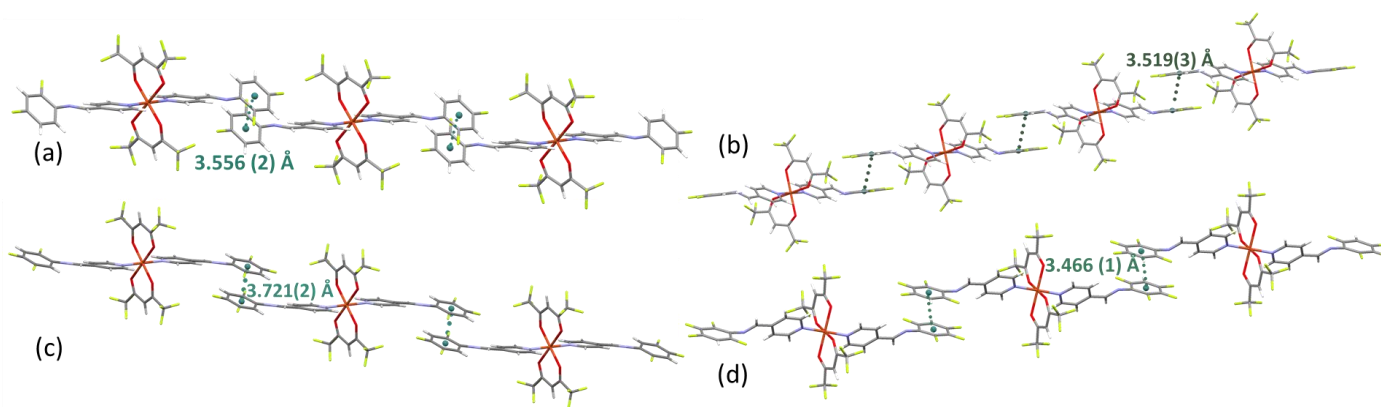


Figura 76. Interacciones aromáticas tipo cara - cara desplazada entre anillos piridínicos en los compuestos (a) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{DFFP})_2$ (c) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{DFFP})_2$, (d) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{DFFP})_2$.

El compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$ presenta dos interacciones, una entre anillos arílicos señalada en la Figura 76 y la interacción aromática entre anillo arílico–piridínico de la base de Schiff señalada en la Figura 77. Al igual que las interacción anteriores entre anillos acrílicos del compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$ forma una cadena escalonada en dirección contraria.

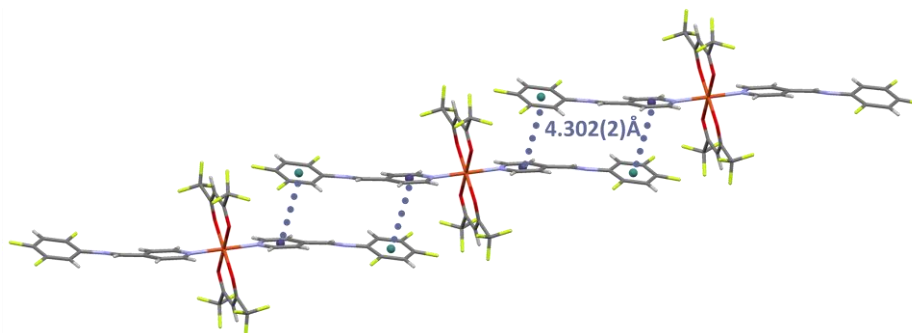


Figura 77. Interacción aromática entre anillos opuestos de tipo cara – cara desplazada. $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$.

En los compuestos de coordinación de cobalto (II) sólo se observa una interacción aromática de tipo cara-cara desplazada en el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

Tabla 36. Parámetros geométricos de las interacciones aromáticas de tipo cara-cara desplazada de los compuestos de coordinación de cobalto (II).

	$\text{Cg}\cdots\text{Cg}$	$d[\text{Cg}-\text{Cg} (\text{Å})]$	α	Desplazamiento (Å)	Operación de Simetría
$\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$	$\text{Cg}4-\text{Cg}4$	3.488 (2)	0.00 (16)	1.169	1-X, 2-Y, -Z

En la red cristalina del compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ está presente una interacción aromática de tipo cara-cara desplazada entre los anillos fluorados con una distancia de 3.488 Å, está interacción es ilustrada en la Figura 78.

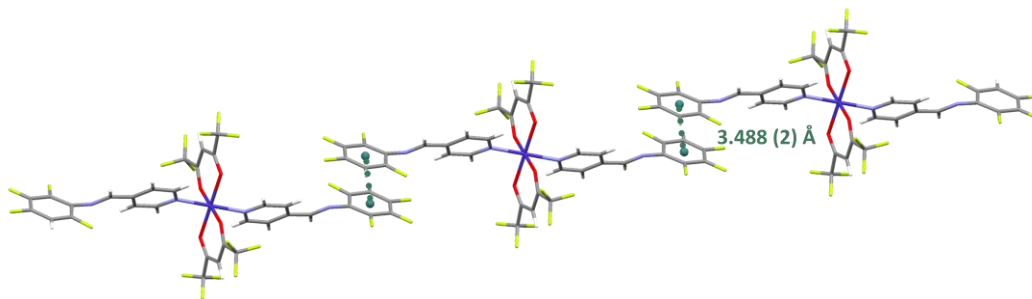


Figura 78. Interacción aromática cara-cara desplazada $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

Dentro de la estructura cristalina se encuentra la interacción halógeno- π , esta interacción es formada entre flúor electronegativo y la región central del anillo. Dentro de las interacciones aromáticas se encuentra la interacción $\pi \cdots \text{F}$, en los compuestos $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$ esta interacción es dada entre el anillo de la piridínico y un átomo de flúor del acetilacetionato. En el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{DFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{DFFP})_2$ la interacción $\pi \cdots \text{F}$ es entre el anillo arílico y el átomo de flúor del acetilacetionato F8. Estas interacciones se corroboraron con las superficies de Hirshfeld identificando los contactos cortos.

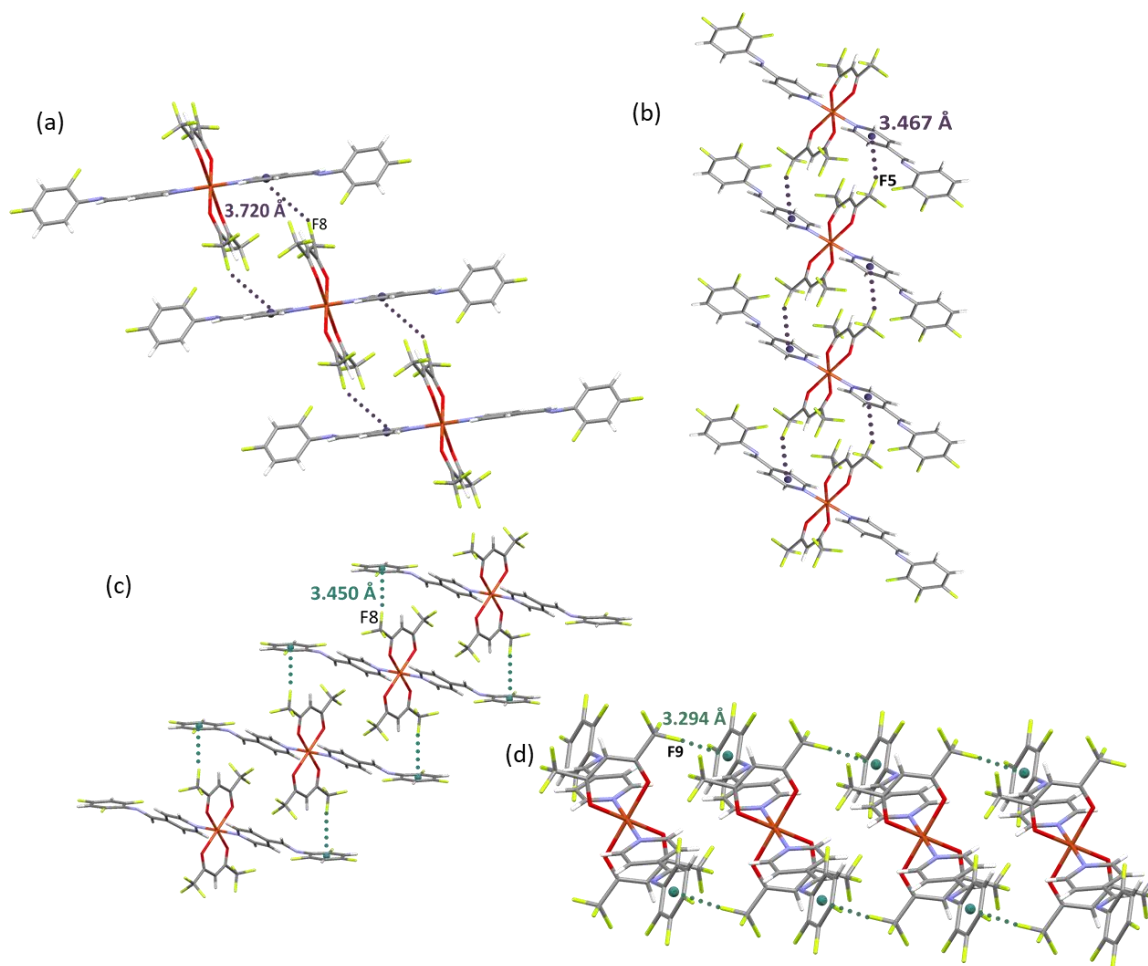


Figura 79. Interacción $\pi \cdots \text{F}$ del compuesto (a) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{DFFP})_2$ (d) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2436\text{DFFP})_2$

Al seguir observando la estructura del compuesto de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$, en la Figura 80 se encuentra una interacción de tipo $\text{C}=\text{N}\cdots\pi$ con una distancia de 3.832\AA y le corresponde un ángulo ($\angle\text{C}=\text{N}\cdots\text{Cg}$) de 115.08° , señalada en la Figura 80 inciso b. [52]

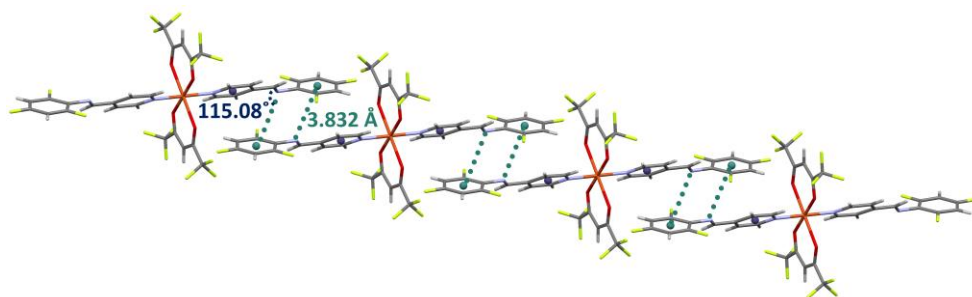


Figura 80. Interacción aromática $\text{C}=\text{N}\cdots\pi$ en el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$.

Las interacción halógeno- π en el compuestos $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ es entre el anillo arílico con un átomo de flúor del hexafluoroacetilacetato. Dentro del cristal se observa una interacción del tipo halógeno- π en el compuesto $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$, esta interacción se da entre el anillo de la piridina con el átomo F8 que es parte del hexafluoroacetilacetato, la distancia es de 2.924\AA .

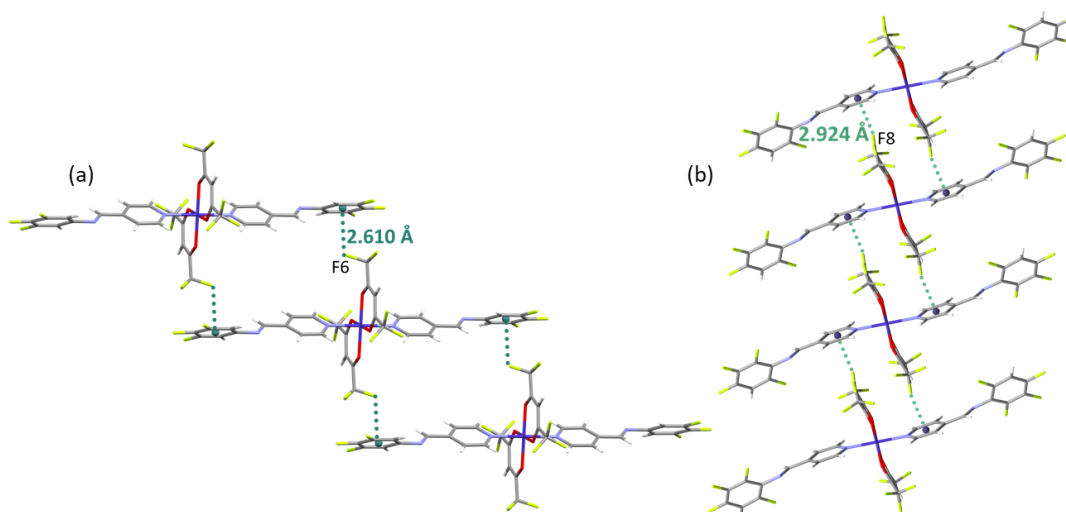


Figura 81. Enlace halógeno- π del compuesto $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$.

Se mapearon las superficies de Hirshfeld con la herramienta *Shape Index* del programa *CrystalExplorer* sobre los compuestos de coordinación para observó la existencia de la complementariedad de las interacciones aromáticas para así confirmar su existencia. En las Figura 82-Figura 85 se encuentra en los incisos (a) las moléculas que forman la interacción aromática, al ser desplegadas en dirección de las flechas como un emparedado se logran ver las superficies internas. En los inciso (b) se muestra cómo están acomodadas las moléculas y en la superficie de Hirshfeld con la herramienta *Shape Index* se marcan dos círculos blancos que corresponden a la interacción entre los anillos con la molécula de arriba que también tiene los dos círculos evidenciando esa complementariedad de color azul y rojo al igual que formas.

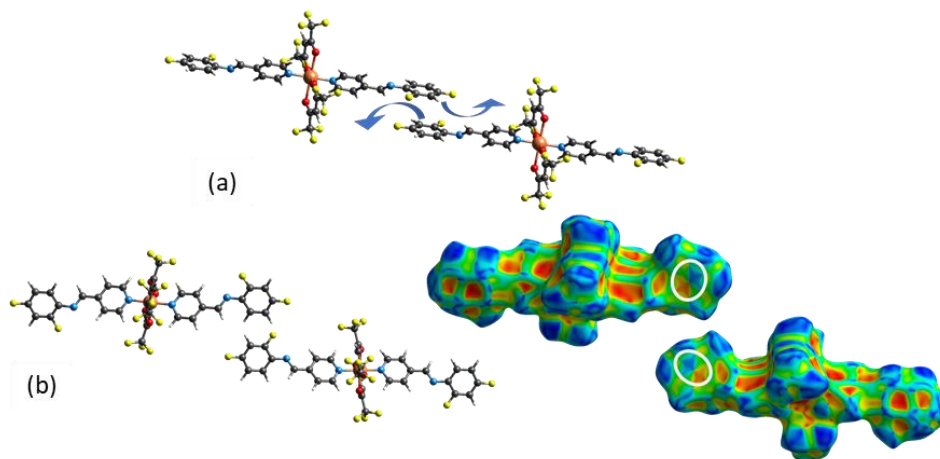


Figura 82. (a) Estructuras de $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, (b)despliegue de las estructuras y la superficie de Hirshfeld sobre estas con la herramienta Shape Index.

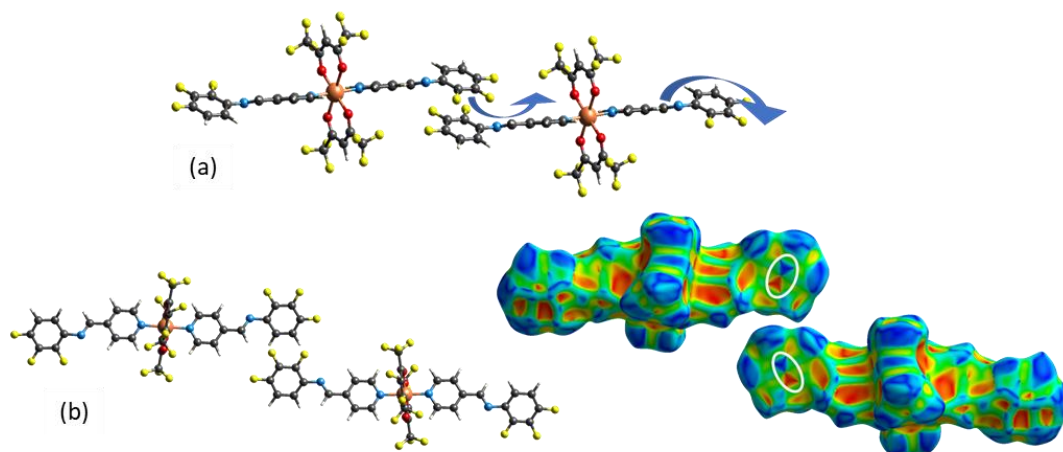


Figura 83. (a) Estructuras de $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$, (b)despliegue de las estructuras y la superficie de Hirshfeld sobre estas con la herramienta Shape Index.

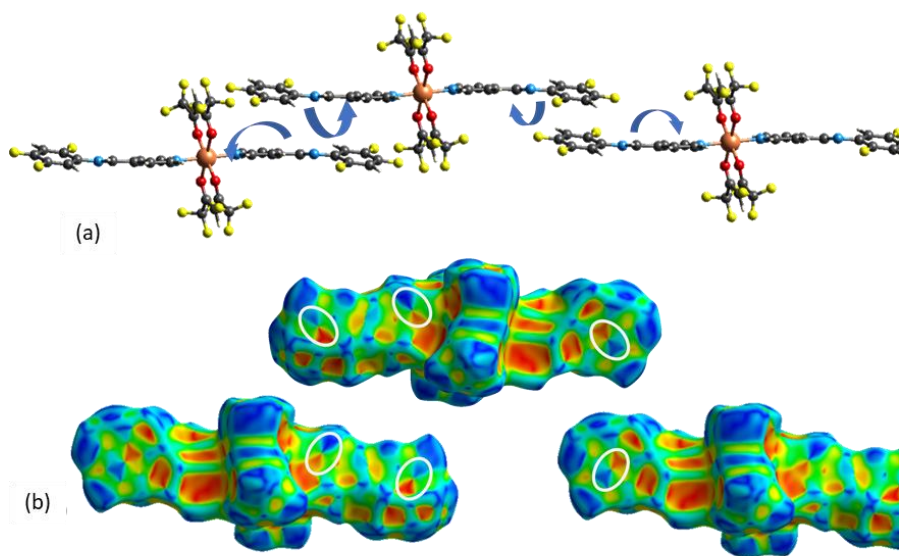


Figura 84. (a) Estructuras de $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$, (b)despliegue de las estructuras y la superficie de Hirshfeld sobre estas con la herramienta Shape Index.

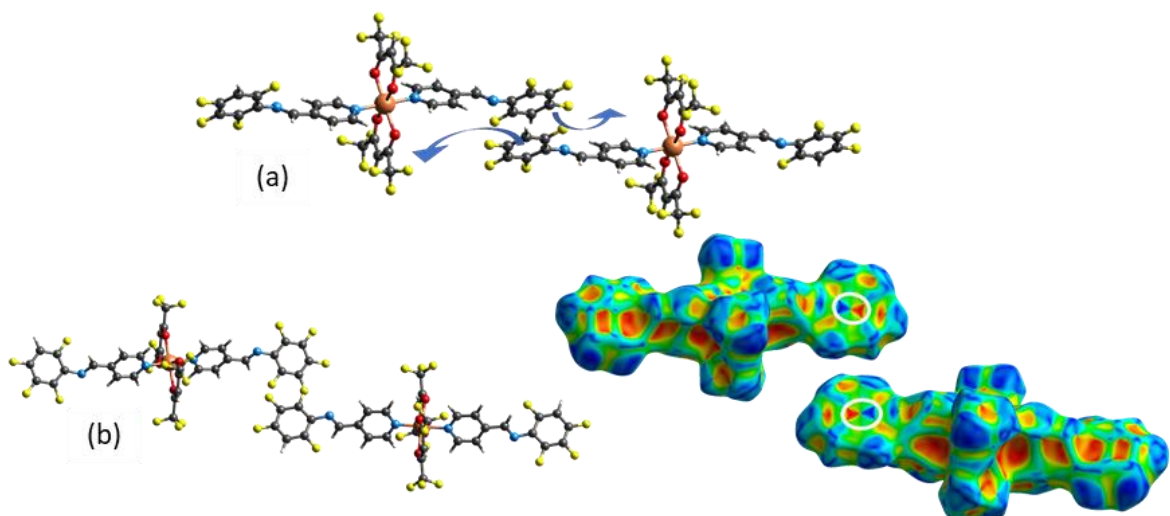


Figura 85. (a) Estructuras de $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$, (b) despliegue de las estructuras y la superficie de Hirshfeld sobre estas con la herramienta Shape Index.

En el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$ también se observan complementariedades asociadas a interacciones aromáticas entre anillos opuestos e interacciones de tipo $\text{C}=\text{N}\cdots\pi$ con una distancia de 3.832Å y le corresponde un ángulo ($\angle\text{C}=\text{N}\cdots\text{Cg}$) de 115.08° . [52] Al observar las superficies existen zonas de complementariedad sobre la superficie muy tenues y las distancias entre los anillos es muy grande (5.155Å), por lo que no es suficiente los parámetros geométricos para caracterizar la interacción de tipo cara-cara desplazada. En la Figura 86 se coloca la imagen de las moléculas que están interactuando entre sí, en los siguientes incisos se muestran las dos moléculas de arriba con las superficies de Hirshfeld; la que se encuentra con las dos superficies es la de en medio indicando que sólo una base de Schiff tiene los triángulos de complementariedad. En la Figura 86 inciso (b), la molécula que no tenía la complementariedad al verla desde la parte inferior se observa que interactúa con la molécula de abajo.

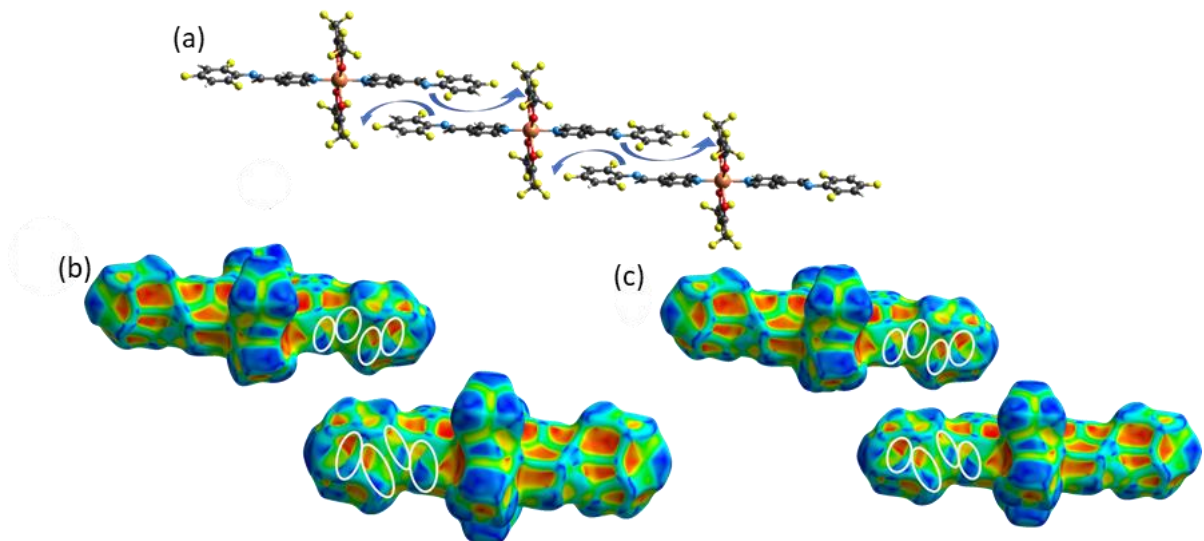


Figura 86. (a) Estructuras de $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$, (b) despliegue de las estructuras y la superficie de Hirshfeld sobre estas con la herramienta Shape Index.

En los dos compuestos de coordinación con centro metálico de cobalto (II) sólo uno de ellos tiene una interacción aromática. En la Figura 78 se observa la interacción aromática de tipo cara – cara desplazada y es corroborada con las superficies de Hirshfeld con la herramienta *Shape Index* del compuesto $Co(hfacac)_2(2346TFFP)_2$. En el inciso (a) se colocan las posiciones de las moléculas en las que se colocó la superficie sobre ellas y en el inciso (b) son colocadas las superficies e identificadas con círculos las zonas de complementariedad con círculos blancos entre los anillos fluorados.

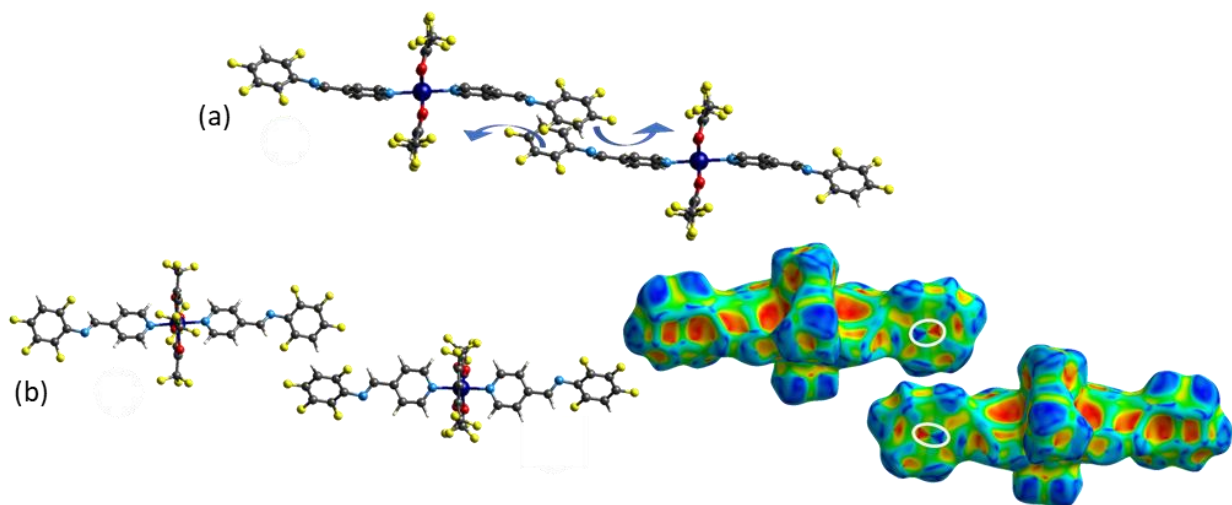


Figura 87. (a) Estructuras de $Co(hfacac)_2(2346TFFP)_2$ que forman las interacciones aromáticas y (b) despliegue de las estructuras y la superficie de Hirshfeld sobre estas con la herramienta *Shape Index*.

A través de las interacciones intermoleculares mencionadas, es posible describir el crecimiento de los cristales en su mayoría en las tres direcciones. En la Figura 88 se encuentran los compuestos de coordinación con centro metálico de cobre (II), el inciso (a) corresponde a $Cu(hfacac)_2(24DFFP)_2$ ensamblado por enlaces de hidrógeno y una interacción aromática, el inciso (b) corresponde a $Cu(hfacac)_2(234TFFP)_2$ ensamblado por interacciones aromáticas, el inciso (c) corresponde a $Cu(hfacac)_2(245TFFP)_2$ ensamblado por enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas cara – cara desplazada, el inciso (d) corresponde a $Cu(hfacac)_2(246TFFP)_2$ está ensamblado por enlaces de hidrógeno, el inciso (e) corresponde a $Cu(hfacac)_2(345TFFP)_2$ ensamblado por interacciones aromáticas y enlaces de hidrógeno y el inciso (f) corresponde a $Cu(hfacac)_2(2346TFFP)_2$ es por enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas.

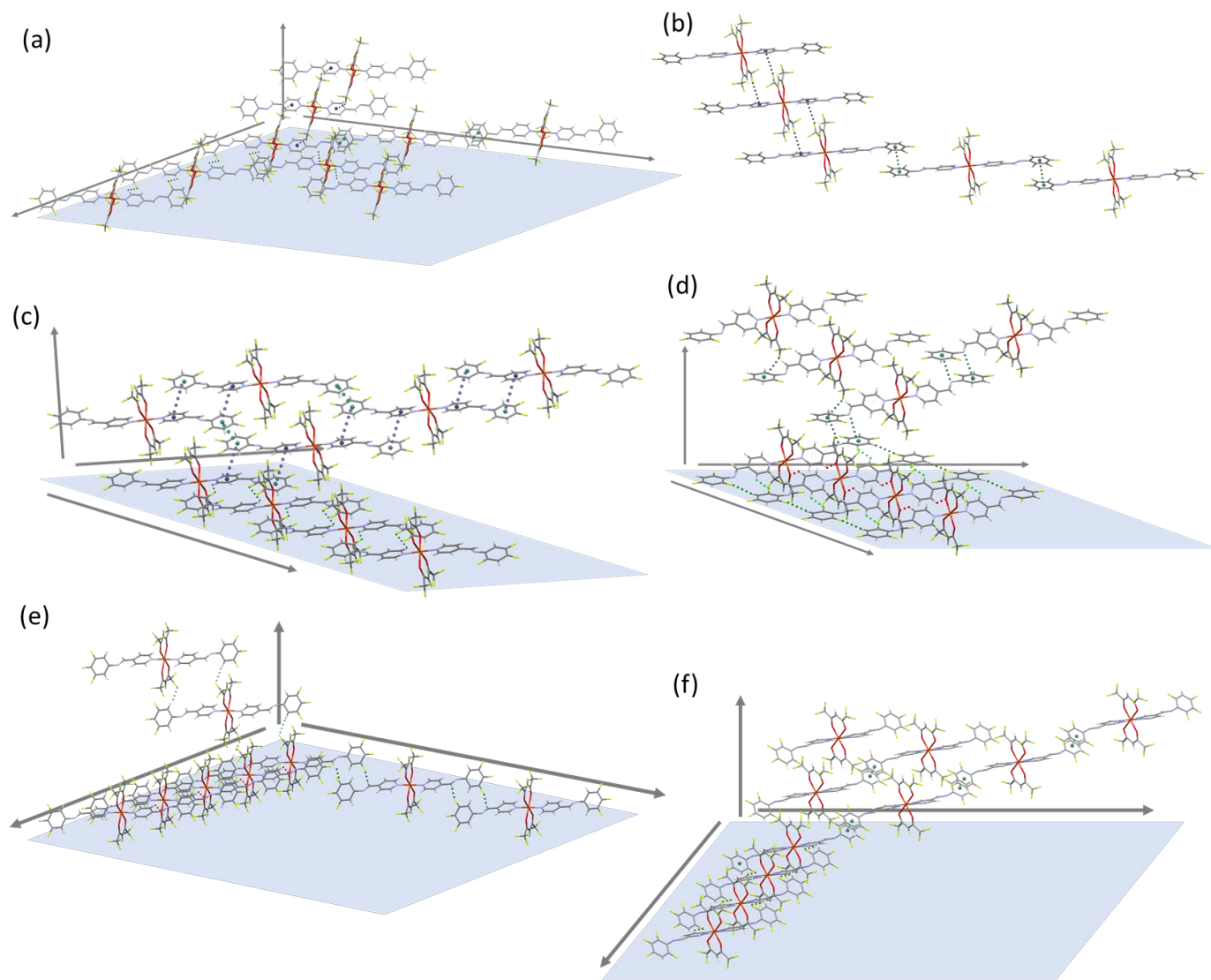


Figura 88. Ensamble de los compuestos de coordinación con centro metálico de cobre (II) : (a) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$ (b) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(234\text{TFFP})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$, (d) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(246\text{TFFP})_2$, (e) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ y (f) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$.

En la Figura 89 se señala cómo es que se ensambla la red cristalina de los compuestos de coordinación de cobalto (II). El inciso (a) de la Figura 89 corresponde al compuesto $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{TFFP})_2$ unido por enlaces de hidrógeno y una interacción halógeno- π . En la Figura 89 se muestran las interacciones aromáticas y enlace de hidrógeno que forman la estructura cristalina en las tres dimensiones.

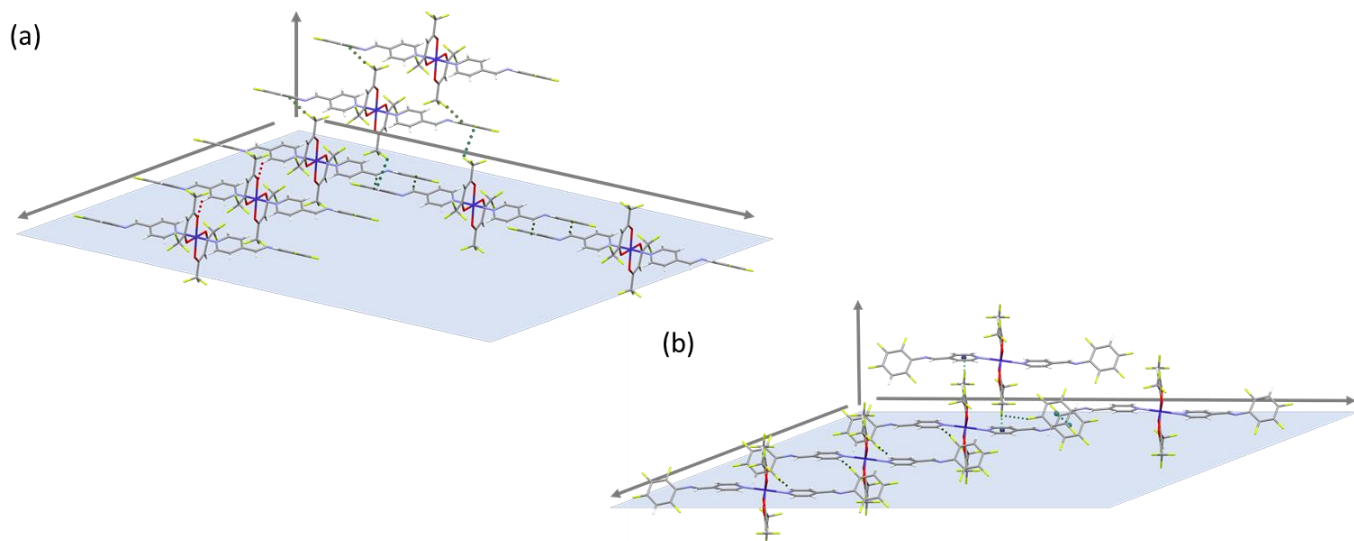


Figura 89. Ensamble de los arreglos cristalinos de los compuesto (a) $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ y (b) $\text{Co}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ en las tres direcciones.

En los compuestos de coordinación se observa la reproducibilidad de un descriptor supramolecular de tipo $R_2^2(18)$, son los siguientes: $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$, $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ y $\text{Co}(\text{hfacac})(2346\text{TFFP})$. El descriptor de tipo anillo se da entre el átomo de hidrógeno H2 o H6 de la piridina y un átomo de flúor en posición orto correspondiente al otro anillo de la base de Schiff. En la Figura 90 se encuentra el esquema del descriptor, resaltado de color azul, formados por los dos flancos de la base de Schiff en el inciso (a) y (b).

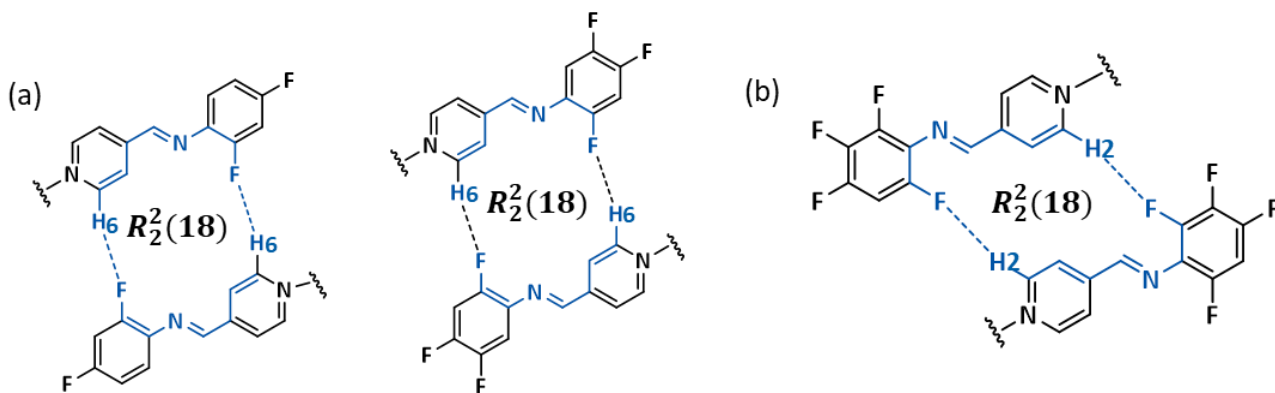


Figura 90. Descriptor supramolecular tipo $R_2^2(18)$ en los compuestos de coordinación. En los compuestos (a) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$ y $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(245\text{TFFP})_2$. En los compuestos (b) $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{TFFP})_2$ y $\text{Co}(\text{hfacac})(2346\text{TFFP})$.

Al utilizar el hexafluoroacetilacetato de $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{II})$, los átomos de flúor unidos al *acac* retiran densidad electrónica y promueven la coordinación de las dos bases de Schiff por medio del átomo de nitrógeno de la imina. Además los derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina al tener un mayor número de sustituyentes de átomos de flúor disminuyen los enlaces de hidrógeno, de modo que el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(24\text{DFFP})_2$ tiene el mayor número de enlaces de hidrógeno y los compuestos de

$\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{DFFP})_2$ y el compuesto $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(2346\text{DFFP})_2$ tendrán el menor número de enlaces de hidrógeno.

En el caso de los compuestos de coordinación $\text{Cu}(\text{hfacac})_2(345\text{DFFP})_2$ y $\text{Co}(\text{hfacac})_2(345\text{DFFP})_2$ no formaron interacciones π - π , en ambos caso por medio de enlaces de hidrógeno se une la red cristalina en las tres direcciones.

Conclusiones

Para el caso de la estructura cristalina del cocrystal con la (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina y el ácido 4-metoxibenzoico es posible que no se trasladen las interacciones aromáticas debido a la competencia con el anillo del ácido con el cual interactúa el anillo de la piridina.

En el cocrystal se forma un heterosintón supramolecular mediante enlaces de hidrógeno entre la piridina y el ácido 4-metoxibenzoico con el descriptor $R_2^2(7)$.

En los casos de las redes cristalinas de los compuestos de coordinación exceptuando un caso con la (E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina, presentan interacciones de apilamiento π entre los anillos aromáticos arílicos probablemente debido al impedimento estérico. Además de que al aumentar el número de átomos de flúor como sustituyente en los derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina como ligante las interacción aromática cara-cara desplazada tienen distancias Cg-Cg más cortas. El compuesto de coordinación *trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(2,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) presenta interacciones de apilamiento π entre los anillos arílico-piridínico, por lo que esta interacción se puede considerar como una herramienta para la organización de las moléculas en el cristal.

El ligante de hexafluoroacetilacetato en las dos posiciones ecuatoriales interfiere en la formación tanto de las interacciones aromáticas en las que participen los anillos de piridina, como de los enlaces de hidrógeno observados en las moléculas de fenil-4-piridil-iminas.

En cuatro de las ocho estructuras de los complejos se observa un heterosintón supramolecular mediante enlaces de hidrógeno con el descriptor $R_2^2(18)$.

Bibliografía

- [1] C. B. Aakeröy y A. S. Sinha, *Co-crystals Preparation, Characterization and Applications*, Royal Society of Chemistry, 2018.
- [2] I. Kodrin, M. Borovina, L. Šmital, J. Valdés-MARTÍNEZ, C. B. Akeröy y M. Đaković, «Exploring and predicting intermolecular binding preferences in crystalline Cu(II) coordination complexes,» *Dalton Trans.*, vol. 48, pp. 1622-16232, 2019.
- [3] B. Sandhu, A. S. Sinha, J. Desper y A. B. Christer, «Modulating the physical properties of solid forms of urea using co-crystallization technology,» *Chem. Commun*, vol. 54, nº 37, pp. 4657-4660, 2018.
- [4] K. B. Landenberger, O. Bolton y A. J. Matzger, «Two Isostructural Explosive Cocrystals with Significantly Different Thermodynamic Stabilities,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, nº 25, pp. 6468-6471, 2013.
- [5] M. Karimi-Jafari, L. Padrela, G. M. Walker y D. M. Croker, «Creating Cocrystals: A Review of Pharmaceutical Cocrystal Preparation Routes and Applications,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, pp. 6370-6387, 2018.
- [6] M. D. J. Hernández Vergara, «Competencia entre los enlaces de hidrógeno e interacciones pi-pi en la organización de cristales y cocristales de derivados fluorados de la N-(4-piridilmetileno)-anilina,» *UNAM*, 2017.
- [7] A. D. Sánchez Pacheco, «Análisis de estructuras cristalinas de bases de Schiff de derivados fluorados de la N-fenil-4'-piridilimina y sus cocristales,» *UNAM*, 2017.
- [8] E. Jaime-Adan, J. M. German-Acacio, R. A. Toscano, S. Hernandez-Ortega y J. Valdés-Martínez, «Imine-Benzoic Acid Co-crystals as a Tool to Study Intermolecular Interaction in Schiff Base,» *Cryst. Growth Des.*, 2020.
- [9] D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friščić y L. R. MacGillivray, «Supramolecular Interactions,» *John Wiley & Sons*, 2012.
- [10] J. W. Steed y J. L. a. G. P. A. Atwood, «Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry,» *John Wiley & Sons*, 2012.
- [11] J. W. Steed, D. R. Tuner y K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley, 2007.
- [12] E. Arunan, G. J. Desiraju, R. A. Klein, J. Sdlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci y D. J. Nesbitt, «Definition of the hydrogen bond(IUPAC Recommendations 2011),» *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, nº 8, pp. 1637-1641, 2011.
- [13] G. R. Desiraju, «IUPAC definition of the hydrogen bond. Terminology and nomenclature,» *Acta Crystallographica Section A*, vol. 73, 2017.
- [14] M. C. Etter y J. C. MacDonald, «Graph-Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Organic Crystals,» *Acta Cryst.*, vol. B46, pp. 256-262, 1990.
- [15] J. W. Steed y J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, 2009.
- [16] M. L. Waters, «Aromatic interactions in model systems,» *Curr Opin Chem Biol*, vol. 6, nº 6, pp. 736-741, 2002.

-
- [17] S. E. Wheeler, «Local Nature of Substituent Effects in Stacking Interactions,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, nº 26, pp. 10262-10274, 2011.
- [18] C. Janiak, «A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands,» *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, vol. 21, pp. 3885-3896, 2000.
- [19] J. L. Atwood y J. W. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, New York: Marcel Dekker, Inc, 2004.
- [20] R. Kruszynski y T. Sierański, «Can Stacking Interactions Exist Beyond the Commonly Accepted Limits?,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, nº 2, pp. 587-595, 2016.
- [21] G. R. Desiraju, J. J. Vittal y A. Ramanan, *Crysal Engineering. A Textbook*, World Scientific, 2011.
- [22] G. R. Desiraju, «The Supramolecular Synthron in Crystal Engineering,» *Stimulating Concepts in Chemistry*, p. 293-306, 2000.
- [23] Ö. Almarsson y M. J. Zaworotko, «Crystal engineering of the composition of pharmaceutical phases. Do pharmaceutical co-crystals represent a new path to improved medicines?,» *Chem. Commun*, vol. 17, pp. 1889-1896, 2004.
- [24] D. Ma, T. Pei, Y. Bai, L. Zhou, Y. Bao y Q. y. X. C. Yin, «Salts formation between ibuprofen and pyridine derivatives: effect of amino group on supramolecular packing and proton transfer,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1179, pp. 487-494, 2019.
- [25] C. L. Jones, J. M. Skelton, S. C. Parker, P. R. Raithby, A. Walsh, C. C. Wilson y L. H. Thomas, «Living in the salt-cocystal continuum: indecisive organic complexes with thermochromic behaviour,» *CrystEngComm*, vol. 21, nº 10, pp. 1626-1634, 2019.
- [26] A. Karagianni y M. y. K. K. Malamataris, «Pharmaceutical Cocystals: New Solid Phase Modification Approaches for the Formulation of APIs,» *Pharmaceutics*, vol. 10, nº 1, 2018.
- [27] H. R. Ali, A. Alhalaweh, N. F. Mendes y S. P. Velaga, «Solid-state vibrational spectroscopic investigation of cocystals and salt of indomethacin,» *CrystEngComm*, vol. 14, nº 20, pp. 6665-6674, 2012.
- [28] E. L. Krueger, A. S. Sinha, J. Desper y C. B. Akeröy, «Exploring binding preferences in co-crystals of conformationally flexible multitopic ligands,» *CrystEngComm*, vol. 19, nº 31, pp. 4605-4614, 2017.
- [29] N. Qiao, M. Li, W. Schlindwein, N. Malek, A. Davies y G. Trappitt, «Pharmaceutical Cocystals: An Overview,» *Int J Pharm.*, vol. 419, pp. 1-11, 2011.
- [30] M. A. Spackman, «Molecules in crystals,» *Phys. SC*, vol. 87, p. 12, 2013.
- [31] M. A. Spackman y D. Jayatilaka, «Hirshfeld surface analysis,» *CrystEngComm*, vol. 11, pp. 19-32, 2009.
- [32] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka y M. A. Spackman, «Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces,» *Chem. Commun.*, pp. 3814-3816, 2007.
- [33] Z.-F. Yao, J.-Y. Wang y J. Pei, «Control of π - π Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, nº 1, pp. 7-15, 2018.
- [34] S. L. Tan, M. M. Jotani y E. R. Tiekink, «Utilizing Hirshfeld surface calculations, non-covalent interaction (NCI) plots and the calculation of interaction energies in the analysis of molecular packing,» *Acta Cryst.*, vol. E75, pp. 308-318, 2019.
- [35] C. C. Seaton, «Proton location in acid...pyridine hydrogen bonds of multi-component crystals,» *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 5878-5886, 2014.

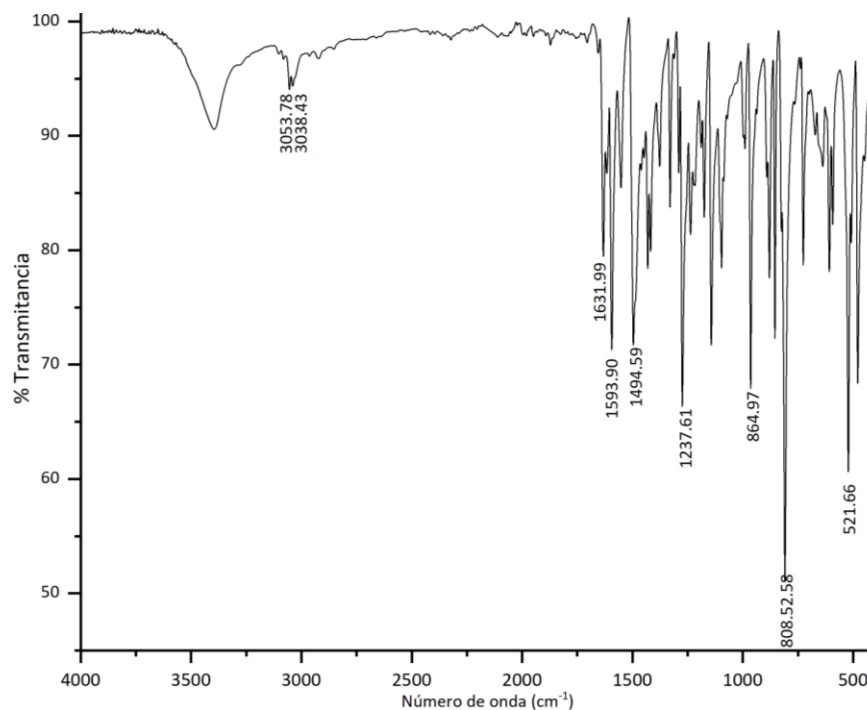
-
- [36] T. K. Adalder, R. Sankolli y P. Dastidar, «Homo- or Heterosynthon? A Crystallographic Study on a Series of New Cocrystals Derived from Pyrazinecarboxamide and Various Carboxylic Acids Equipped with Additional Hydrogen Bonding Sites,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, pp. 2533-2542, 2012.
- [37] C. B. Aakeröy, J. Desper y B. A. Helfrich, «Heteromeric intermolecular interactions as synthetic tools for the formation of binary co-crystals,» *CrystEngComm*, vol. 6, nº 5, pp. 19-24, 2004.
- [38] A. Mukherjee y G. R. Desiraju, «Combinatorial Exploration of the Structural Landscape of Acid-Pyridine Cocrystals,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, pp. 1375-1385, 2014.
- [39] A. De Santis, A. Forni, R. Liantonio, P. Metrangolo, T. Pilati y R. Giuseppe, «N \cdots Br Halogen Bonding: One-Dimensional Infinite Chains through the Self-Assembly of Dibromotetrafluorobenzenes with Dipyridyl Derivatives,» *Chem.Eur. J.*, vol. 9, pp. 3974-3983, 2003.
- [40] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss y J. y. M. C. Desper, «Attempted assembly of discrete coordination complexes into 1-D chains using halogen bonding or halogen \cdots halogen interactions,» *CrystEngComm*, vol. 9, pp. 421-426, 2007.
- [41] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss y J. Desper, «Directed Supramolecular Assembly of Infinite 1-D M(II)-Containing Chains (M = Cu, Co, Ni) Using Structurally Bifunctional Ligands,» *Inorg. Chem.*, vol. 44, nº 14, pp. 4983-4991, 2005.
- [42] J. M. Germán-Acacio, S. Hernández-Ortega, C. B. Akeröy y J. Valdés-Martínez, «Using Lewis acidity differences in chelating ligands to control molecular structure and supramolecular assembly of Cu(II) complexes,» *Inorganica Chimica Acta*, vol. 362, nº 11, pp. 4087-4090, 2009.
- [43] J. M. German Acacio, «Tesis doctoral,» UNAM, 2009.
- [44] Mercury. [Internet]. Disponible en <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>.
- [45] CrystalExplorer. [Internet]. Disponible en <https://crystalexplorer.scb.uwa.edu.au/>.
- [46] PLATON. [Internet]. Dispobible en <https://www.platonsoft.nl/platon/>.
- [47] E. Pretsch y M. Badertscher, Structure Determination of Organic Compounds, Berlin: Springer, 2009.
- [48] A. Gavezzotti y L. Lo Presti, «Building Blocks of Crystal Engineering: A Large-Database Study of the Intermolecular Approach between C-H Donor Groups and O, N,Cl, or F Acceptors in Organic Crystals,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, nº 5, pp. 2952-2962, 2016.
- [49] V. R. Hathwar, T. S. Thakur, T. N. Guru Row y G. R. Desiraju, «Transferability of Multipole Charge Density Parameters for Supramolecular Synthons: A New Tool for Quantitative Crystal Engineering,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, nº 2, pp. 616-623, 2011.
- [50] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New Jersey: Wiley, 2009.
- [51] J. R. Ferraro, Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, New York: Plenum Press, 1971.
- [52] S. Dhingra, D. B. Jyoti, H. Y. Ram, J. Eyyathiyil, P. Bhowmik, P. Kaur y D. a. R. A. C. Adhikari, «Structural and a Computational Understanding of Weak Interactions in "Bridge-flipped" Isomeric Tetrafluoro-bis-benzylidene aniline,» *CrystEngComm*, vol. 20, nº 6, pp. 716-727, 2018.
- [53] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati y G. Terraneo, «The Halogen Bond,» *Chem. Rev.*, vol. 116, pp. 2478-2601, 2016.

-
- [54] P. Metrangolo, «IUPAC definition of the halogen bond,» *Acta Cryst.*, vol. A73, 2017.
- [55] T. Shirman, M. Boterashvili, M. Orbach, D. Freeman, L. J. Shimon, M. Lahav y M. E. van der Boom, «Finding the Perfect Match: Halogen vs Hydrogen Bonding,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, nº 10, pp. 4756-4759, 2015.
- [56] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray y P. Politzer, «Halogen bonding: The σ -hole,» *J. Mol. Model.*, vol. 13, nº 2, pp. 291-296, 2007.
- [57] G. R. Desiraju, S. P. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer y G. y. R. K. Resnati, «Definition of the halogen bond,» *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, nº 8, pp. 1711-1713, 2013.
- [58] P. Bandyopadhyay, S. Ray y M. M. Seikh, «Unraveling the regioselectivity of odd electron halogen bond formation using electrophilicity index and chemical hardness parameters,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, nº 48, pp. 26580-26590, 2019.

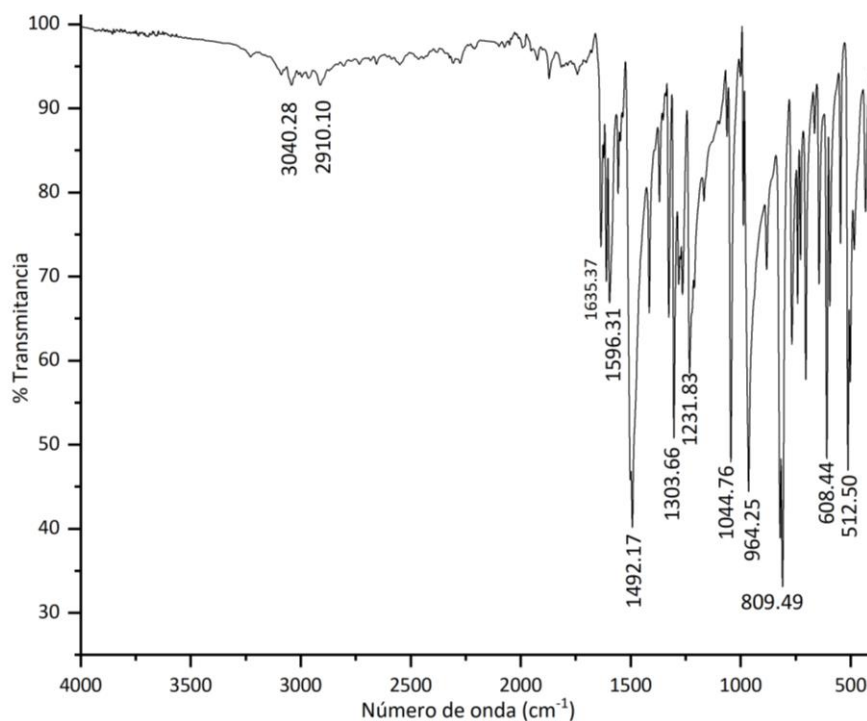
Apéndice

A. Espectroscopia infrarroja de bases de Schiff

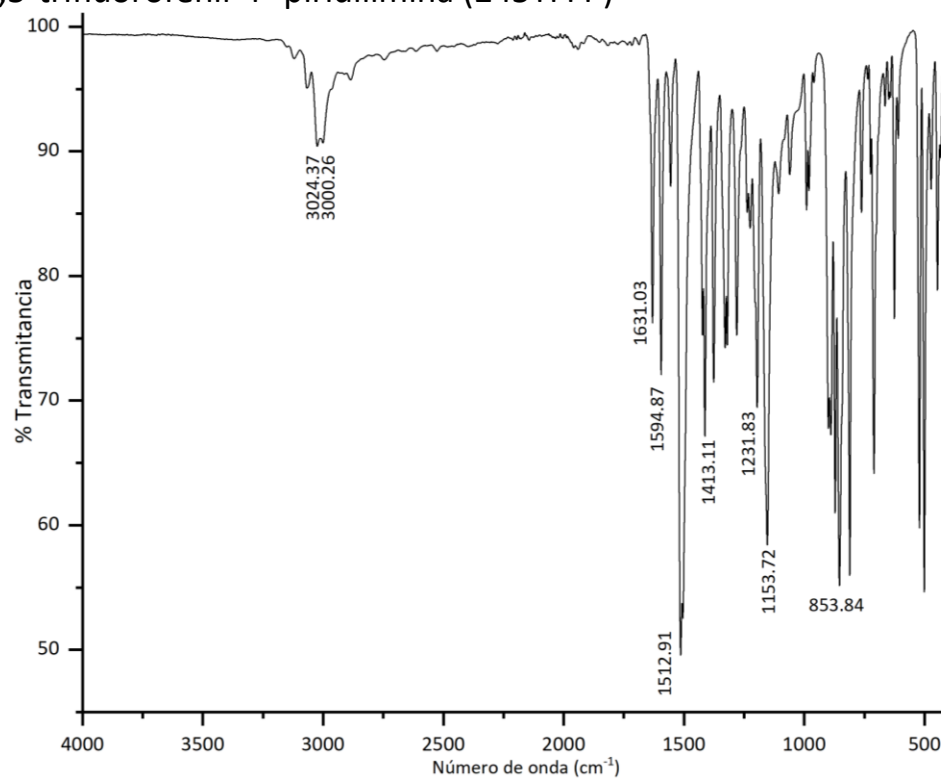
A.1. (E)-N-2,4-difluorofenil-4'-piridilimina (24DFFP)



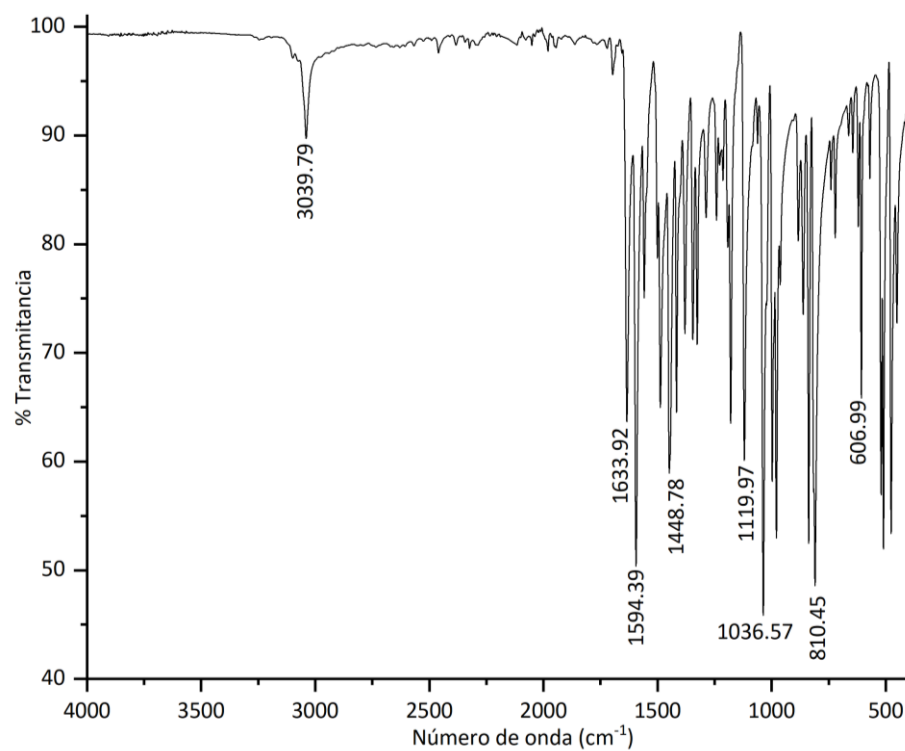
A.2. (E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)



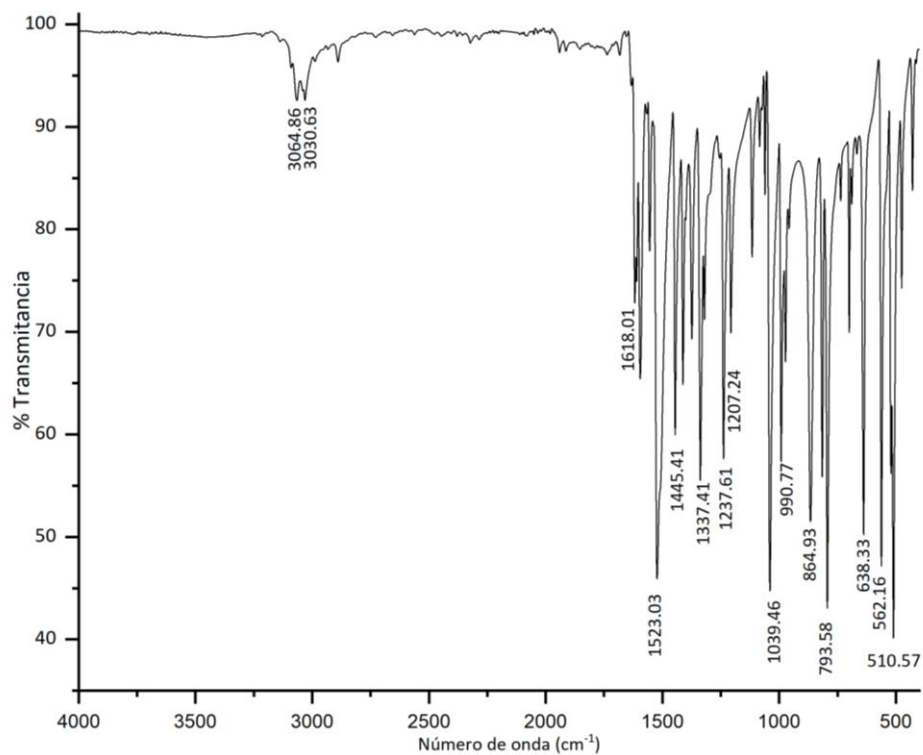
A.3. (E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)



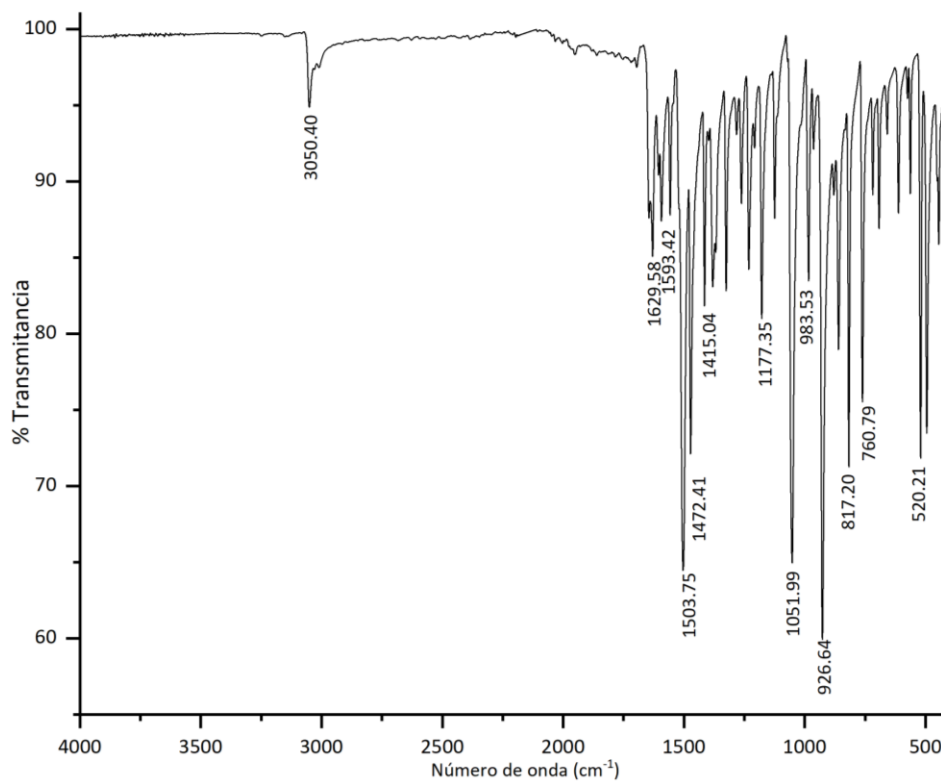
A.4. (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina



A.5. (E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)



A.6. (E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP)



B. Espectrometría de masas de alta resolución de bases de Schiff

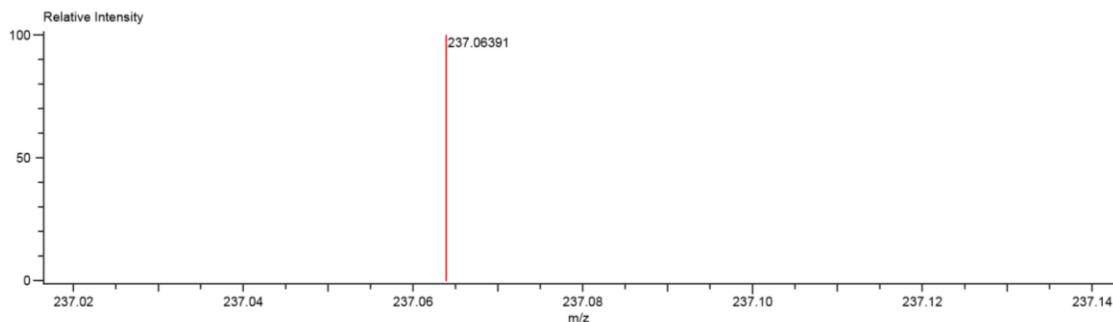
B.1. (E)-N-2,3,4-tri fluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)

Data: U-284 BS234
 Sample Name: Valdes Jesus Addi
 Description:
 Ionization Mode: ESI+
 History: Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average(MS[...])

Acquired: 2/6/2019 11:34:57 AM
 Operator: AccuTOF
 Mass Calibration data: Cal_Peg_600
 Created: 6/4/2019 1:48:16 PM
 Created by: AccuTOF

Charge number: 1
 Element: ^{12}C : 0 .. 12, ^1H : 0 .. 8, ^{19}F : 0 .. 3, ^{14}N : 0 .. 2

Tolerance: 152.00(mmu)
 Unsaturation Number: 0.0 .. 9.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
237.06391	447970.04	237.06396	-0.05	-0.20	$^{12}\text{C}_{12}^1\text{H}_8^{19}\text{F}_3^{14}\text{N}_2$	8.5

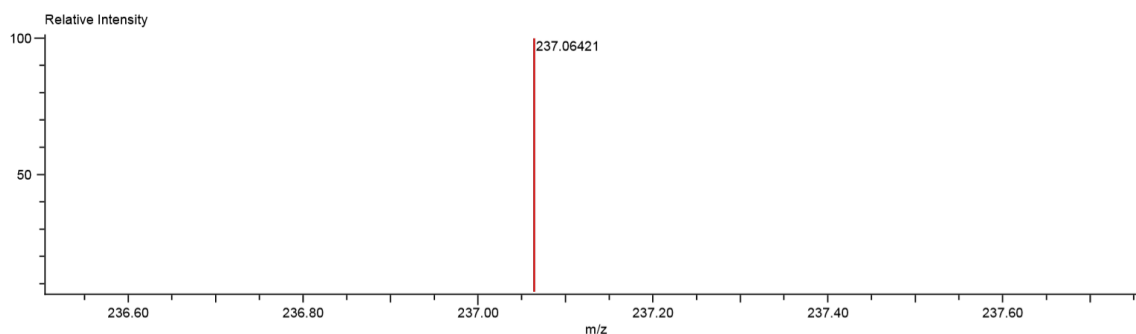
B.2. (E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)

Data: U-2088 245AS
 Sample Name: Valdes Jesus \ Addi
 Description:
 Ionization Mode: ESI+
 History: Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average(MS[...])

Acquired: 4/9/2019 12:09:47 PM
 Operator: AccuTOF
 Mass Calibration data: Cal_Peg_600
 Created: 6/4/2019 1:20:03 PM
 Created by: AccuTOF

Charge number: 1
 Element: ^{12}C : 0 .. 12, ^1H : 0 .. 8, ^{19}F : 0 .. 3, ^{14}N : 0 .. 2

Tolerance: 152.00(mmu)
 Unsaturation Number: 0.0 .. 10.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
237.06421	213518.47	237.06396	0.26	1.08	$^{12}\text{C}_{12}^1\text{H}_6^{19}\text{F}_3^{14}\text{N}_2$	8.5

B.3. (E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)

Data:U-368 246

Sample Name:Valdes Jesus , Addi

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average(MS[...

Acquired:2/12/2019 11:35:12 AM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

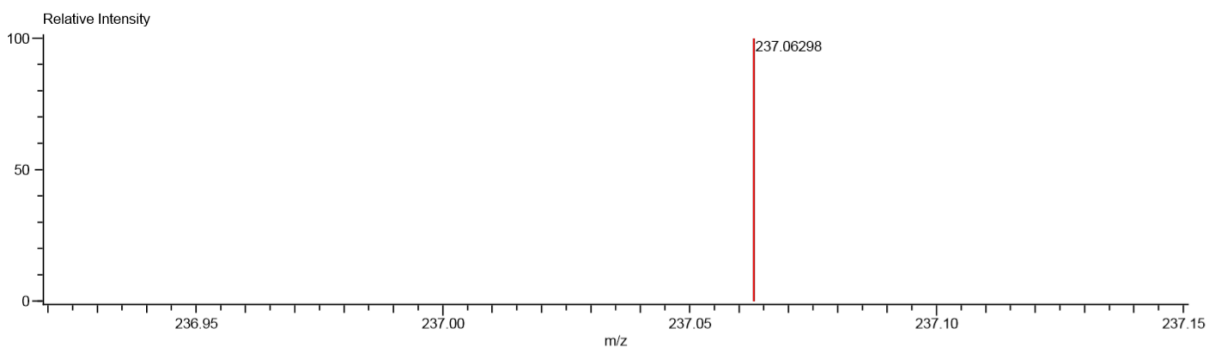
Created:6/4/2019 1:53:47 PM

Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:152.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 9.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 12, ¹H:0 .. 8, ¹⁹F:0 .. 3, ¹⁴N:0 .. 2

Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
237.06298	873135.72	237.06396	-0.98	-4.13	¹² C ₁₂ ¹ H ₈ ¹⁹ F ₃ ¹⁴ N ₂	8.5

B.4. (E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)

Data:U-2089 345A5

Sample Name:Valdes Jesus \ Addi

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average(MS[...

Acquired:4/9/2019 12:13:41 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

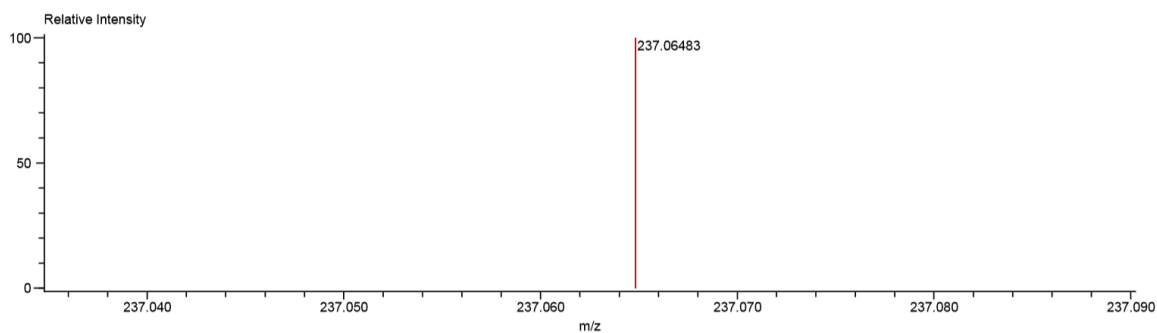
Created:6/4/2019 1:44:01 PM

Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:152.00(mmu)

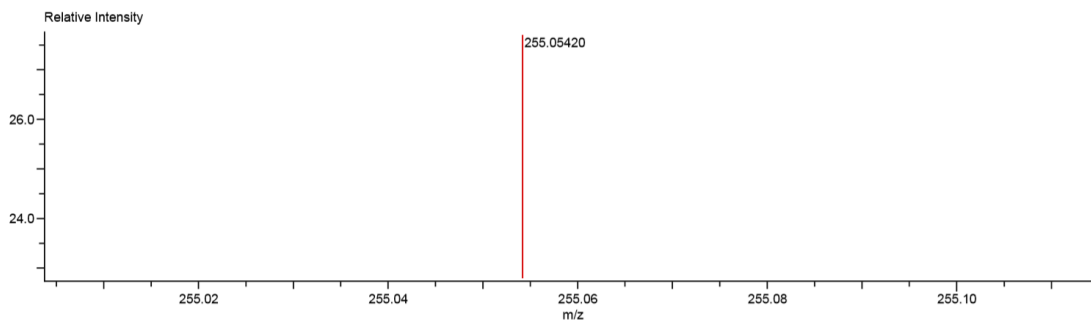
Unsaturation Number:0.0 .. 9.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 12, ¹H:0 .. 8, ¹⁹F:0 .. 3, ¹⁴N:0 .. 2

Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
237.06483	2269333.25	237.06396	0.87	3.68	¹² C ₁₂ ¹ H ₈ ¹⁹ F ₃ ¹⁴ N ₂	8.5

B.5. (E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP)

Data:U-365 2346
 Sample Name:Valdes Jesus , Addi
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average(MS[...
 Acquired:2/12/2019 11:26:28 AM
 Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal_Peg_600
 Created:6/4/2019 1:58:25 PM
 Created by:AccuTOF
 Charge number:1
 Tolerance:152.00(mmu)
 Unsaturation Number:0.0 .. 9.0 (Fraction:Both)
 Element:¹²C:0 .. 12, ¹H:0 .. 7, ¹⁹F:0 .. 4, ¹⁴N:0 .. 2



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
255.05420	1164488.23	255.05454	-0.33	-1.30	¹² C ₁₂ ¹ H ₇ ¹⁹ F ₄ ¹⁴ N ₂	8.5

C. Análisis elemental

C.1. 246-trifluorofenil4'-piridilimina (246TFFP)

No. De registro	Muestra	Valor	N[%]	C[%]	H[%]	S[%]	Fecha de análisis
349	246	Teórico	11.86	61.02	2.99	-	12/06/2019
		Exp.	12.68	61.03	2.73	-	

Equipos:

Analizador elemental, marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000. Temperatura del horno: 950 °C.

Microbalanza, marca Mettler Toledo, modelo XP6.

Control de calidad:

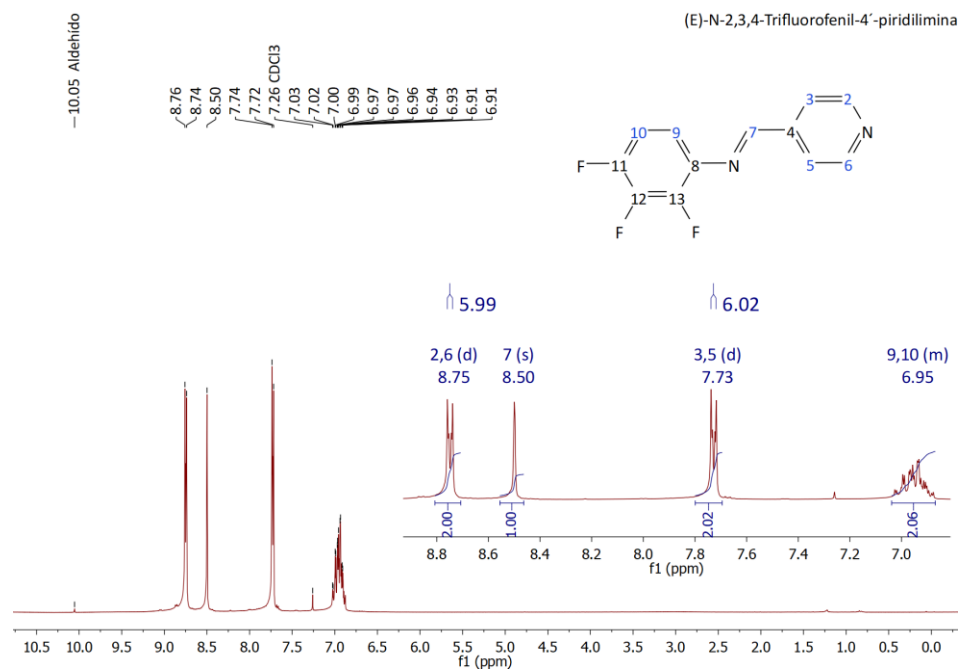
Se utilizó el material de referencia metionina como estándar de verificación, marca Thermo Scientific con número de certificado 237031. El promedio de los valores obtenidos es: N = 9.42 %, C = 40.13 %, H = 7.35 % y S = 21.40 %. Los valores certificados son: N = 9.35 %, C = 40.25 %, H = 7.43 % y S = 21.49 %.

Responsable de los análisis y el informe de resultados: Q. María de la Paz Orta Pérez

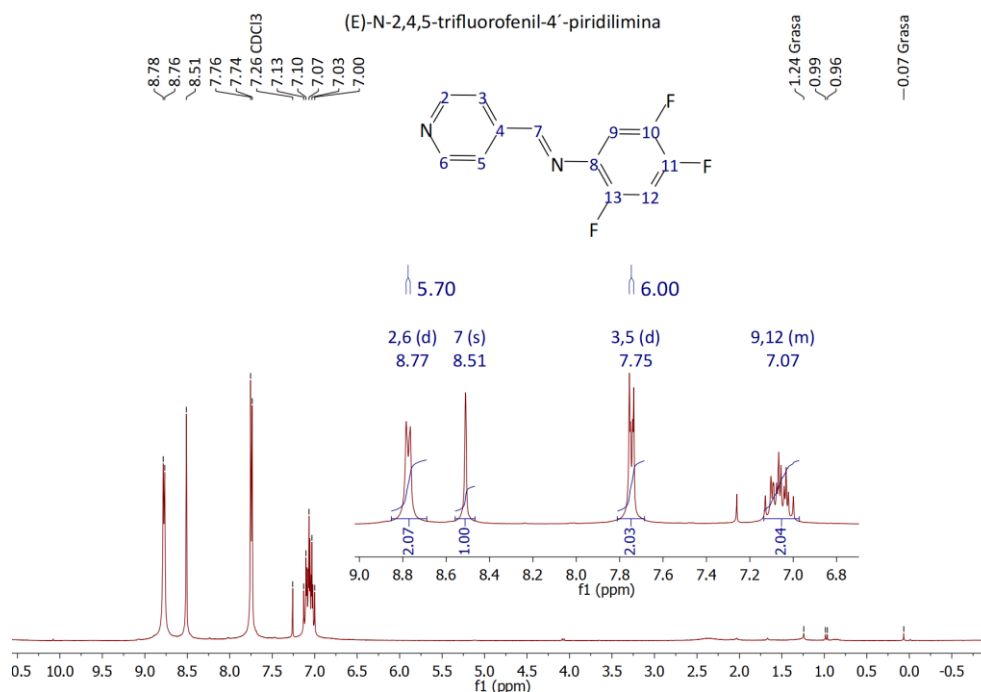
D. Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de bases de Schiff

D.1. Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de ^1H en un equipo de 300 MHz en CDCl_3 .

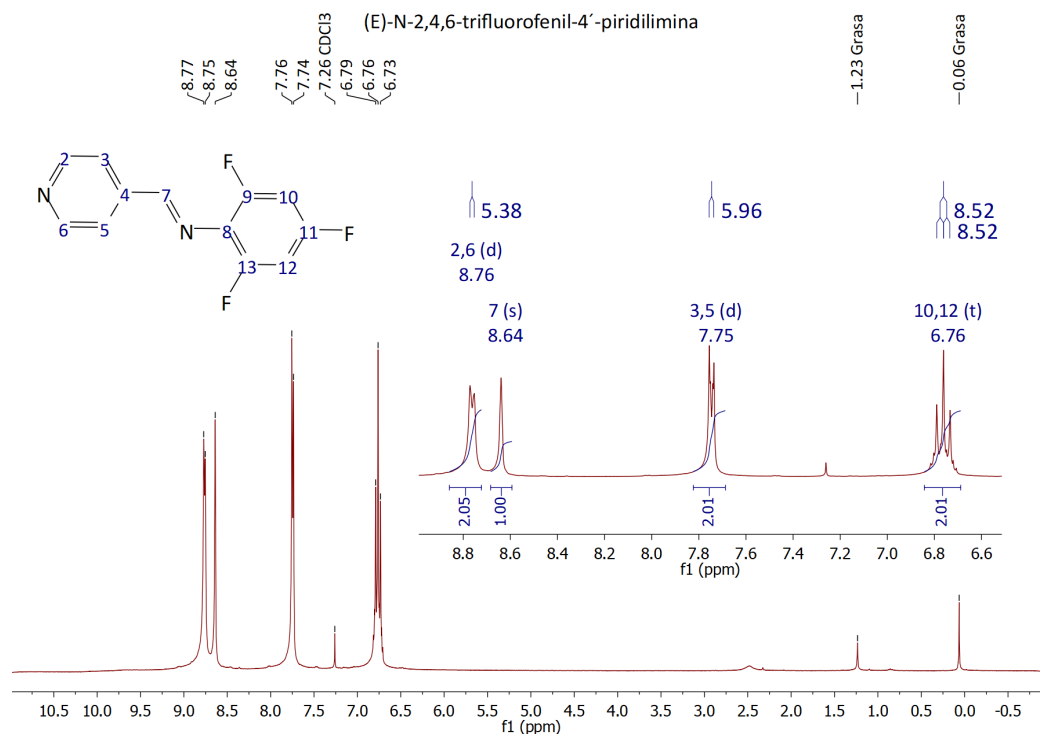
D.1.1. 2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)



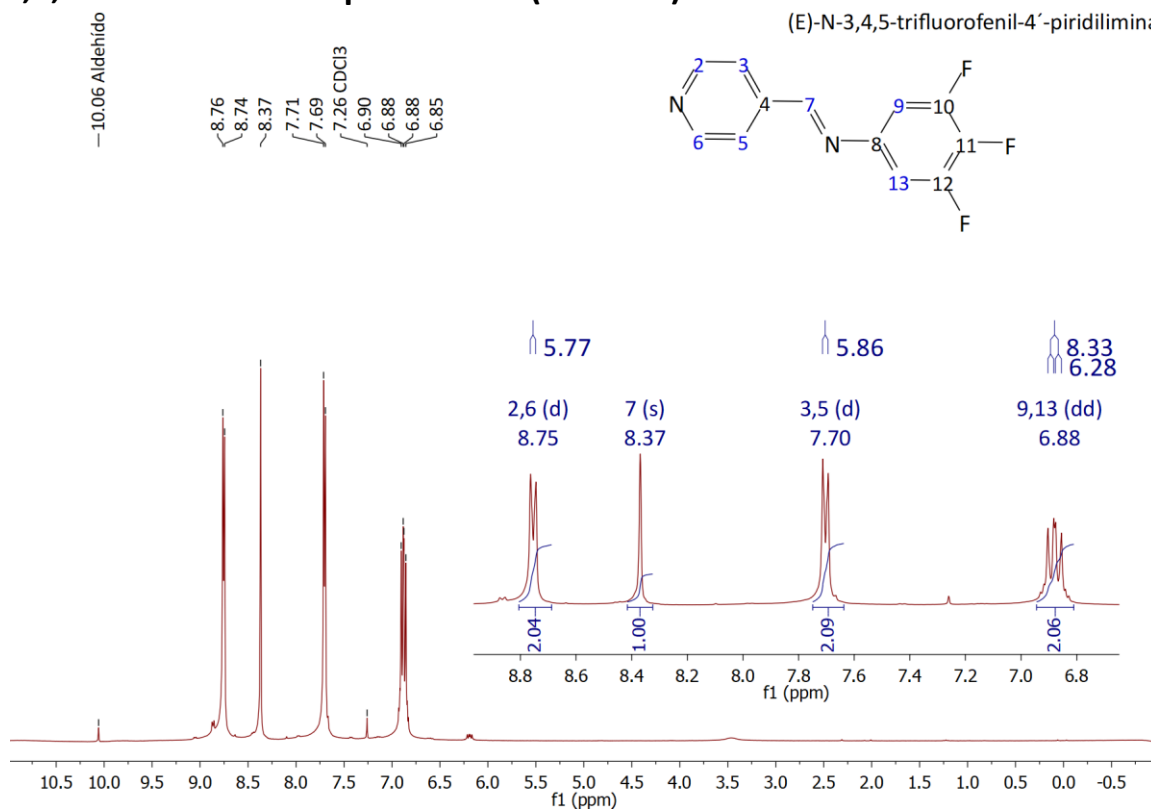
D.1.2. 2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)



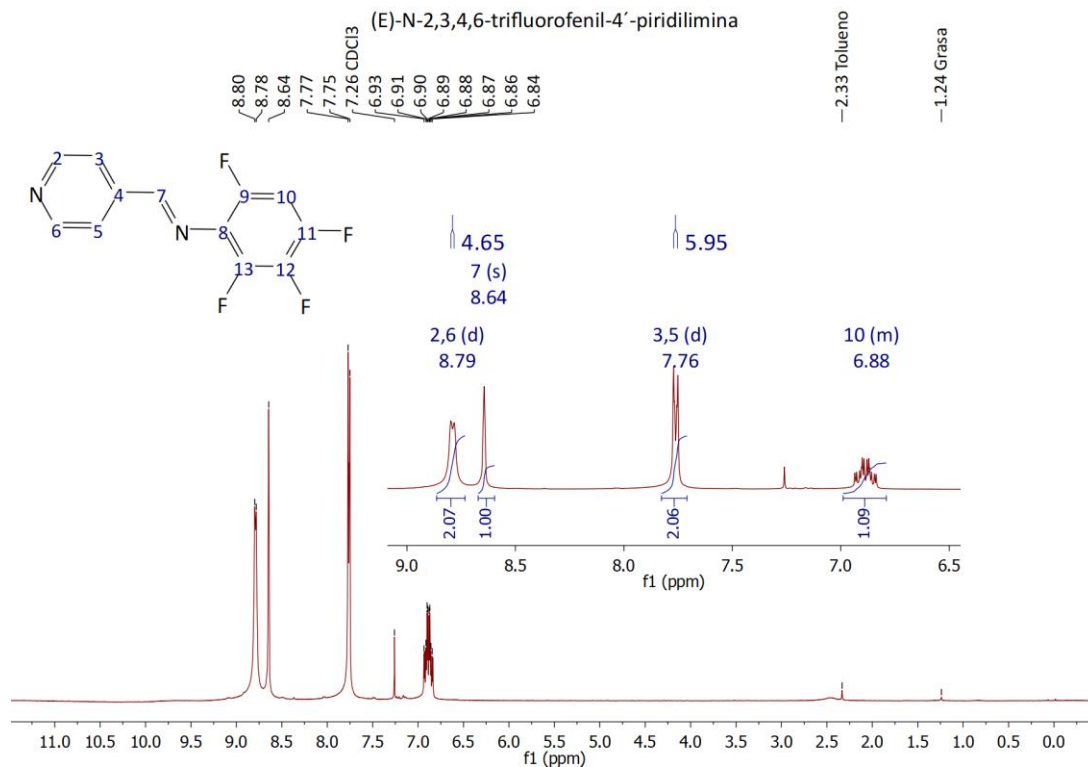
D.1.3. 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)



D.1.4. 3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)

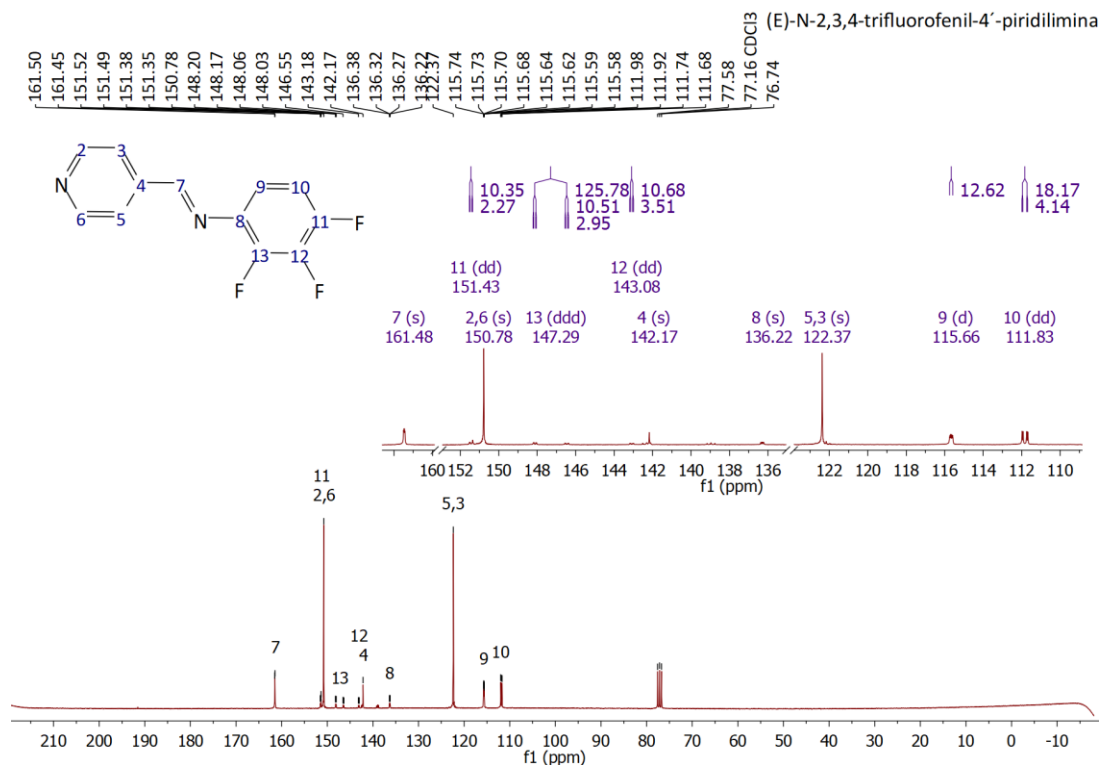


D.1.5. 2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP)

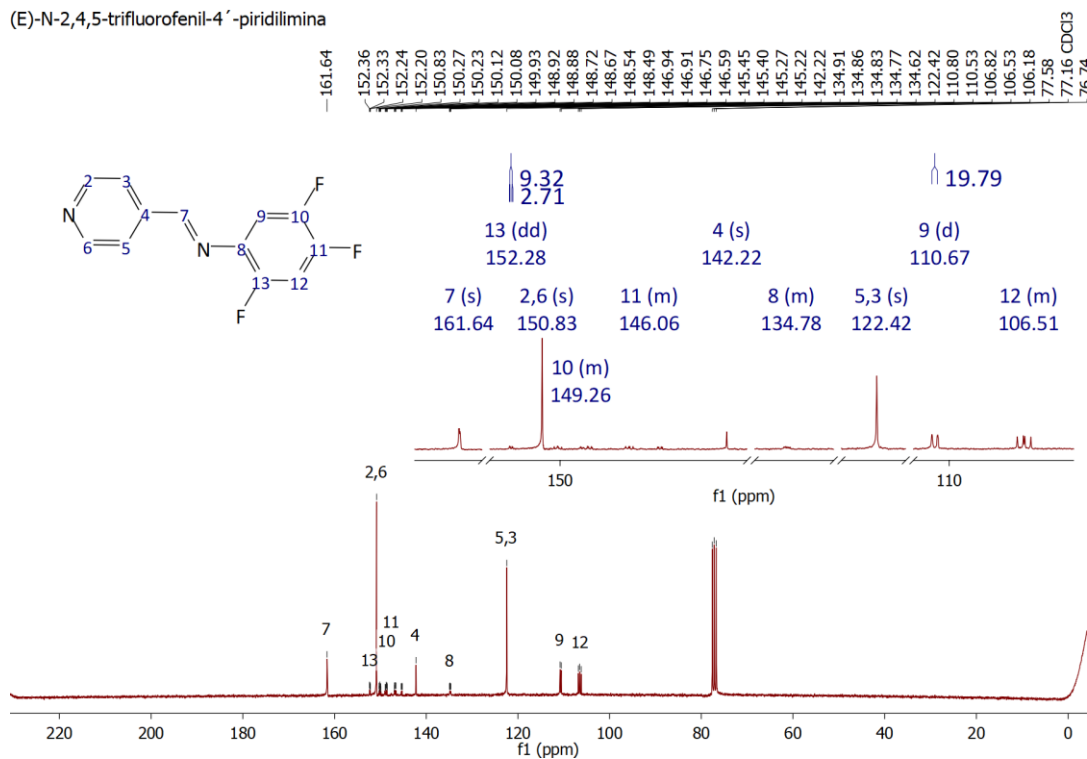


D.2 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de ¹³C desacoplado de protón en un equipo de 75 MHz en CDCl₃

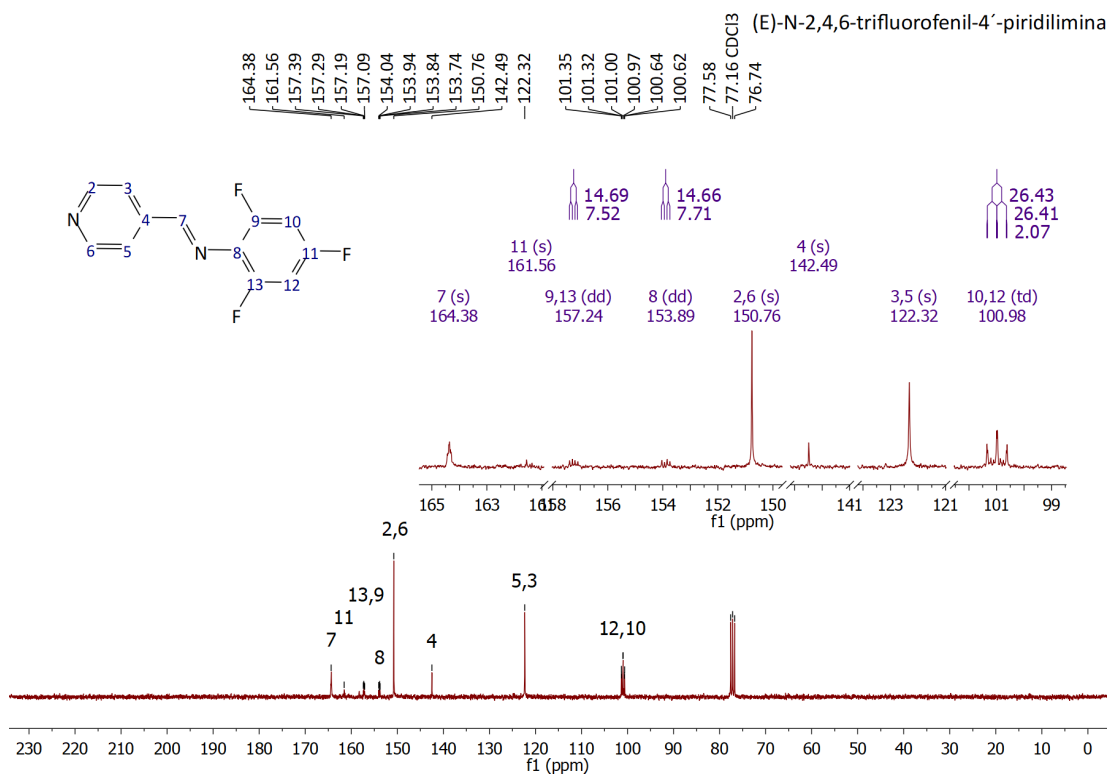
D.2.1. 2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)



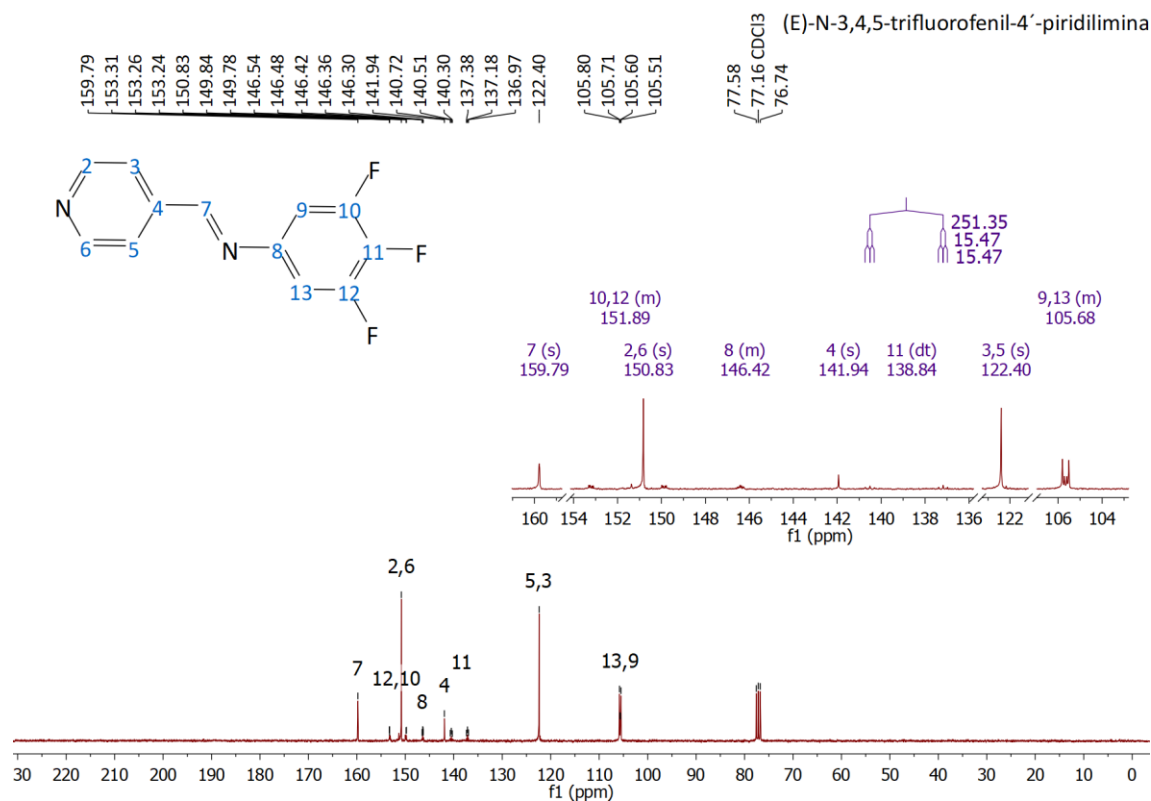
D.2.2. 2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)



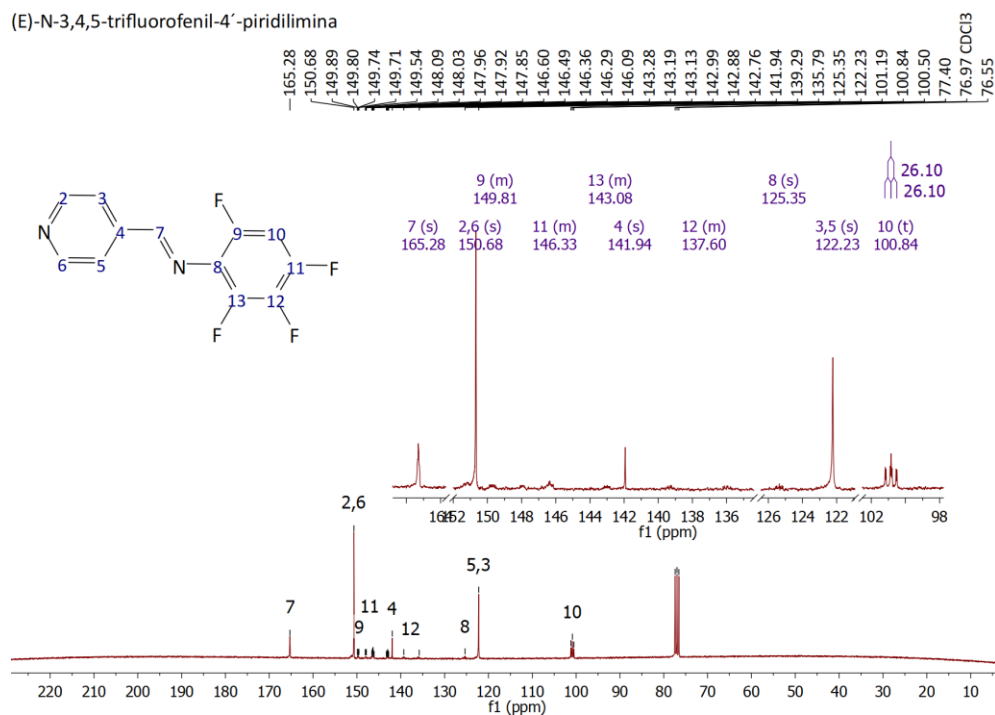
D.2.3. 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)



D.2.4. 3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFPP)

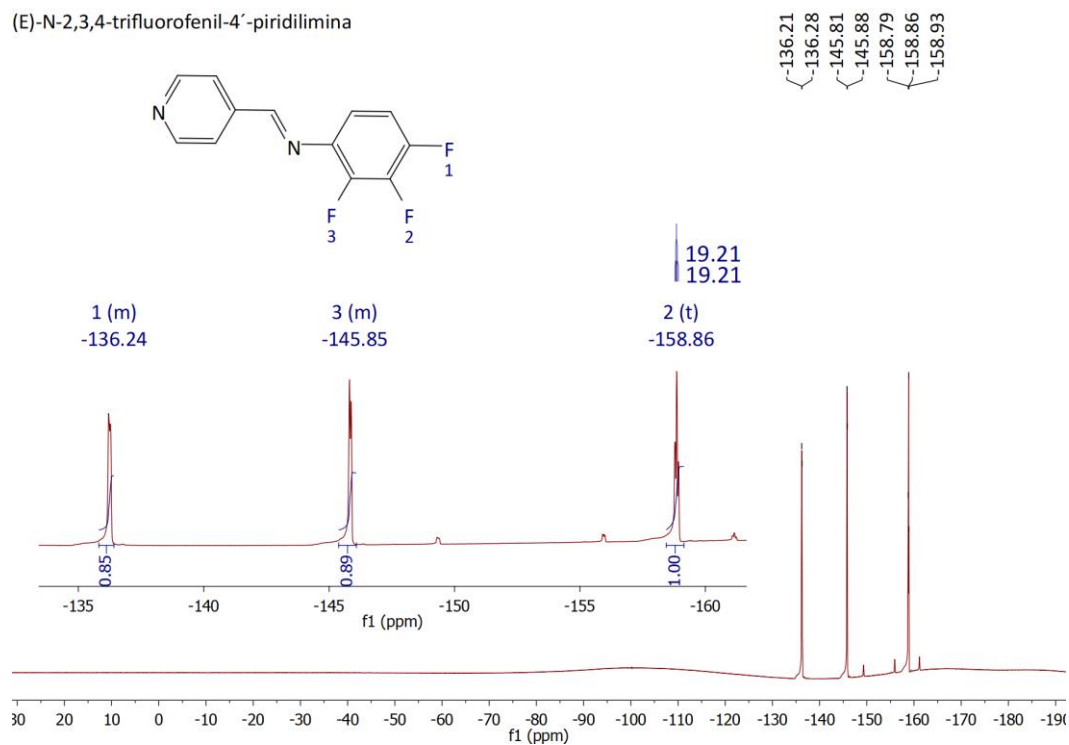


D.2.5. 2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (2346TFPP)

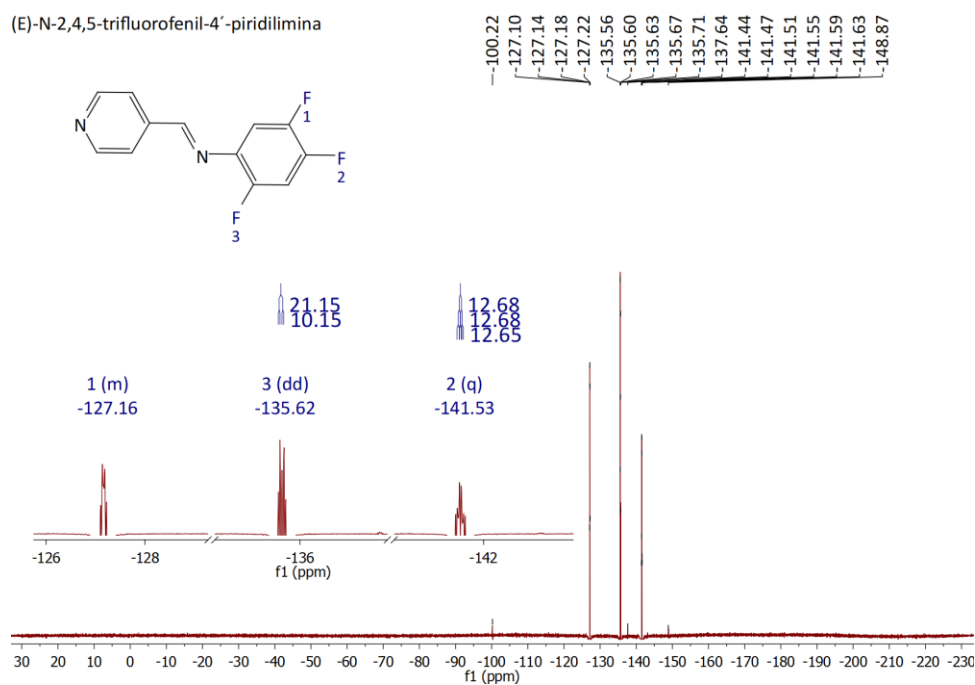


D.3 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de ^{19}F en un equipo de 282 MHz en CDCl_3

D.3.1. 2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)

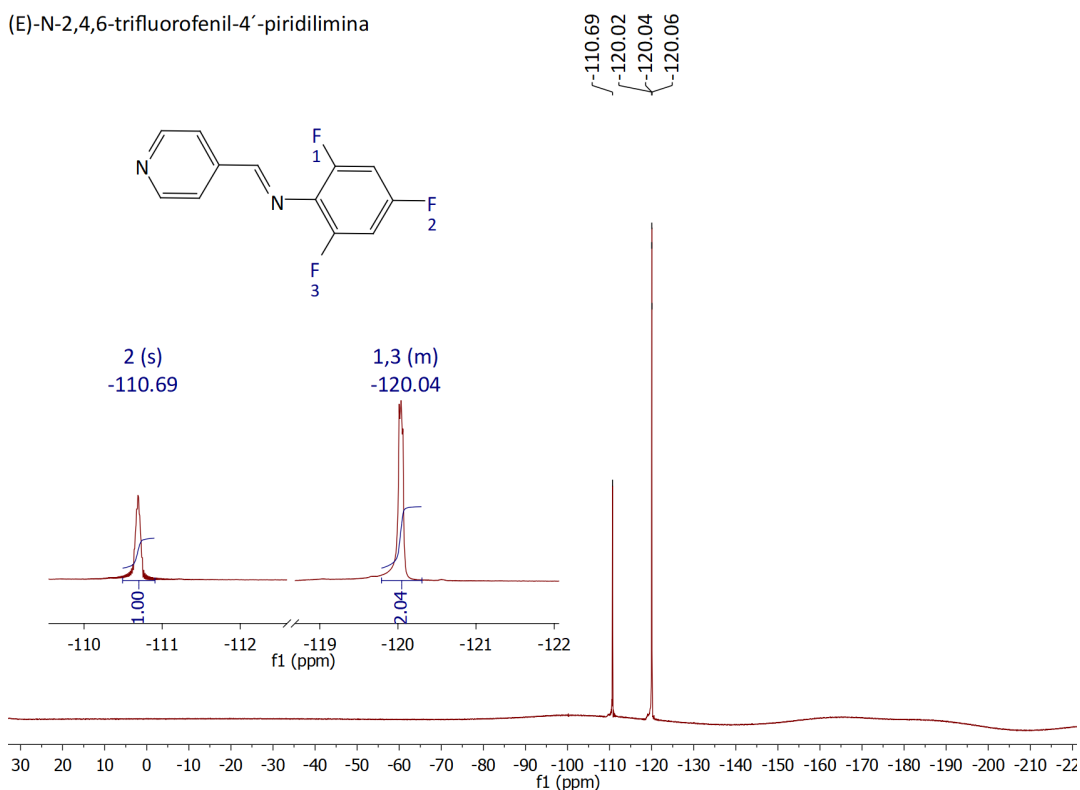


D.3.2. 2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)



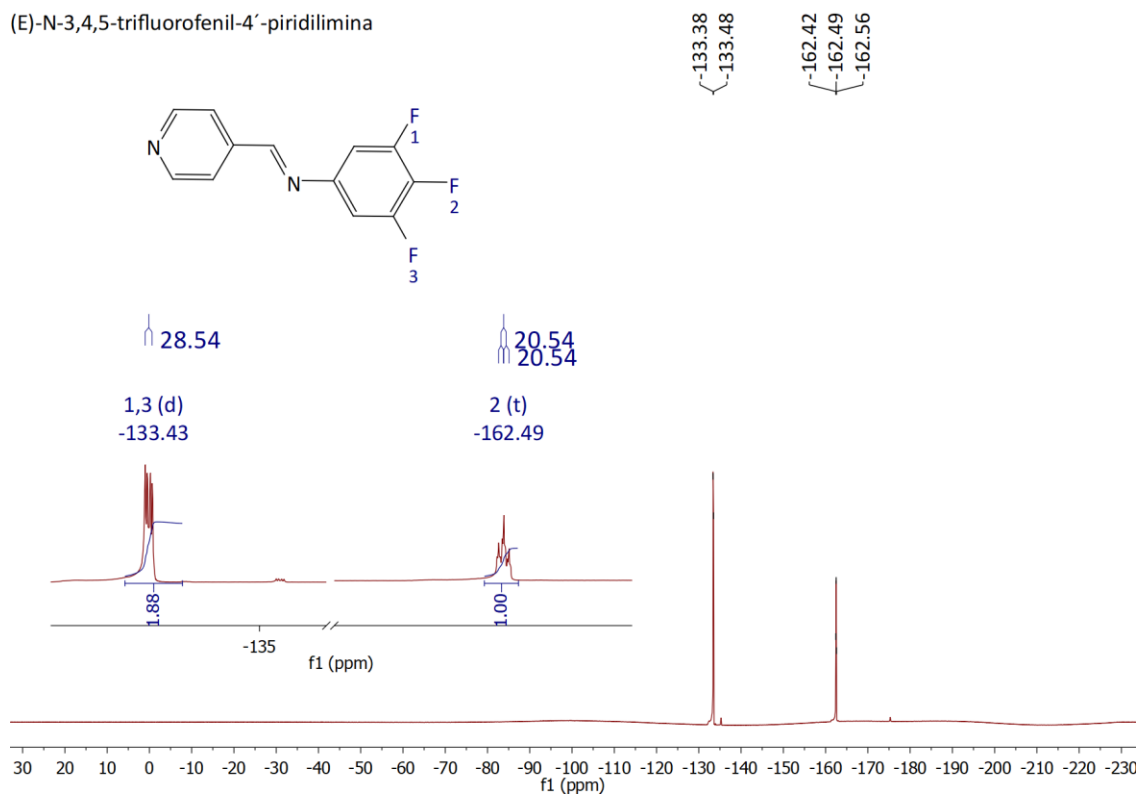
D.3.3. 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)

(E)-N-2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina



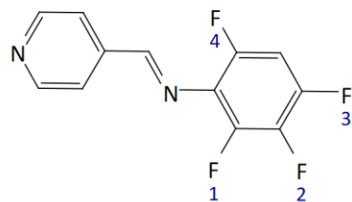
D.3.4. 3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)

(E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina

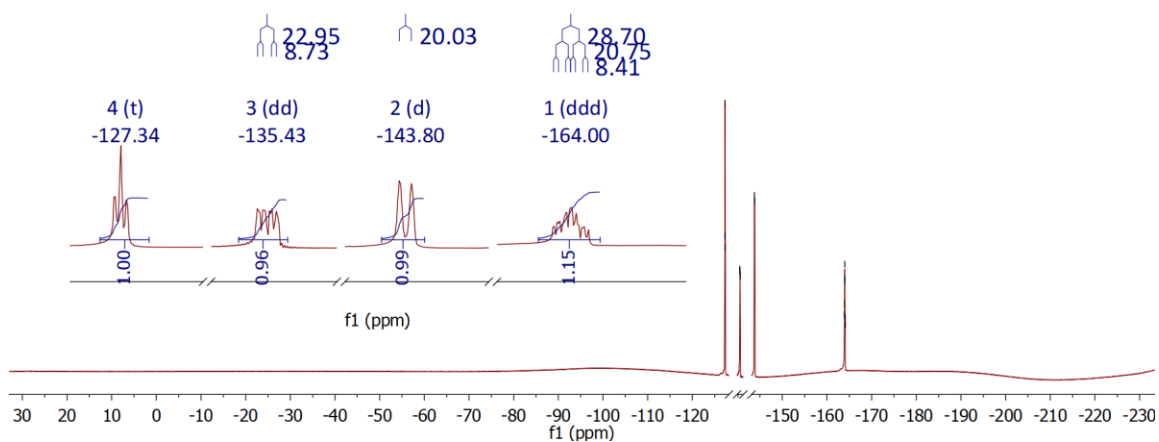


D.3.5. 2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP)

(E)-N-2,3,4,6-tetrafluorofenil-4'-piridilimina



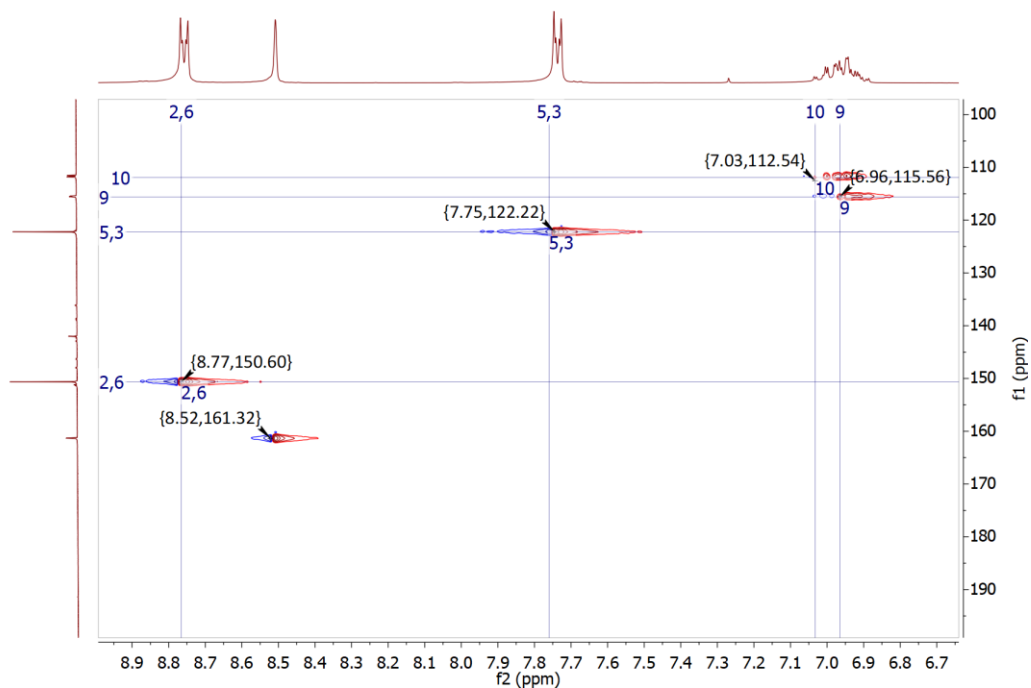
-127.31
-127.34
-127.38
-143.76
-143.83
-163.89
-163.92
-163.97
-164.00
-164.03
-164.07
-164.10



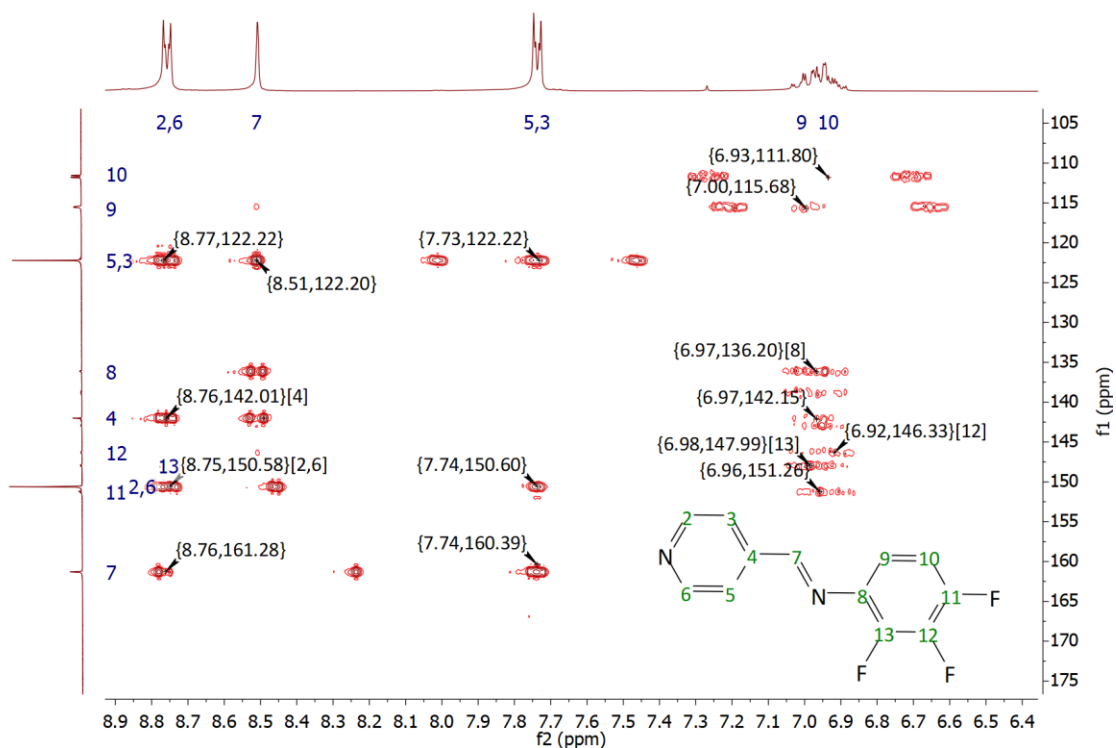
D.4 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) en dos dimensiones HSQC de ^1H - ^{13}C y HMBC de ^1H - ^{13}C en CDCl_3

D.4.1. 2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)

(E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina

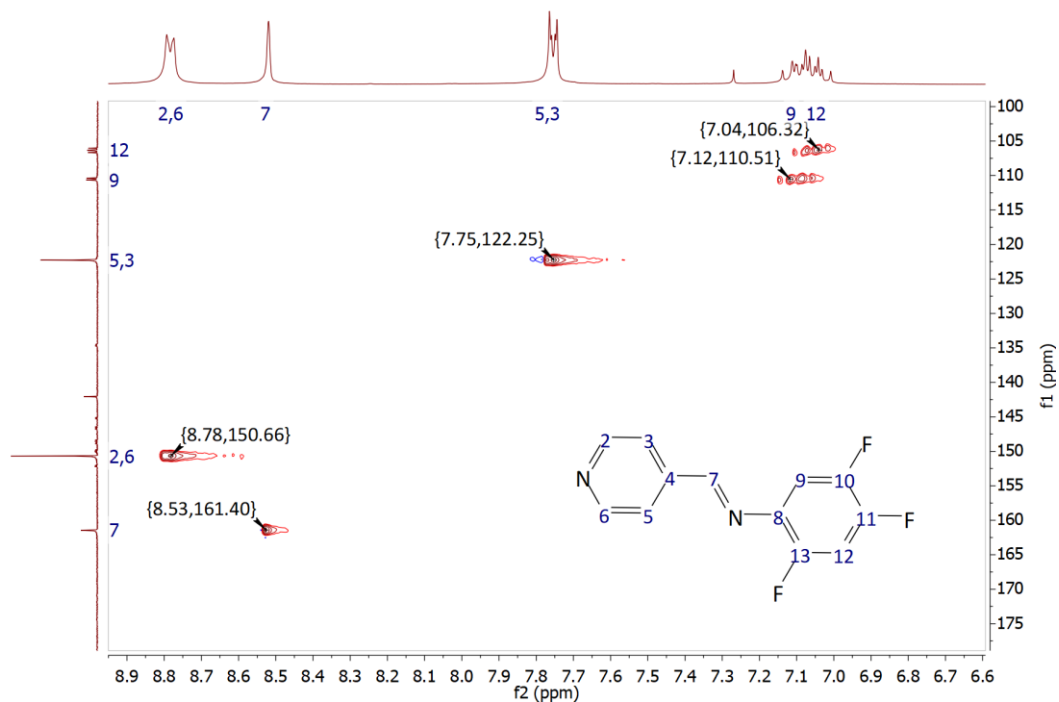


(E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina

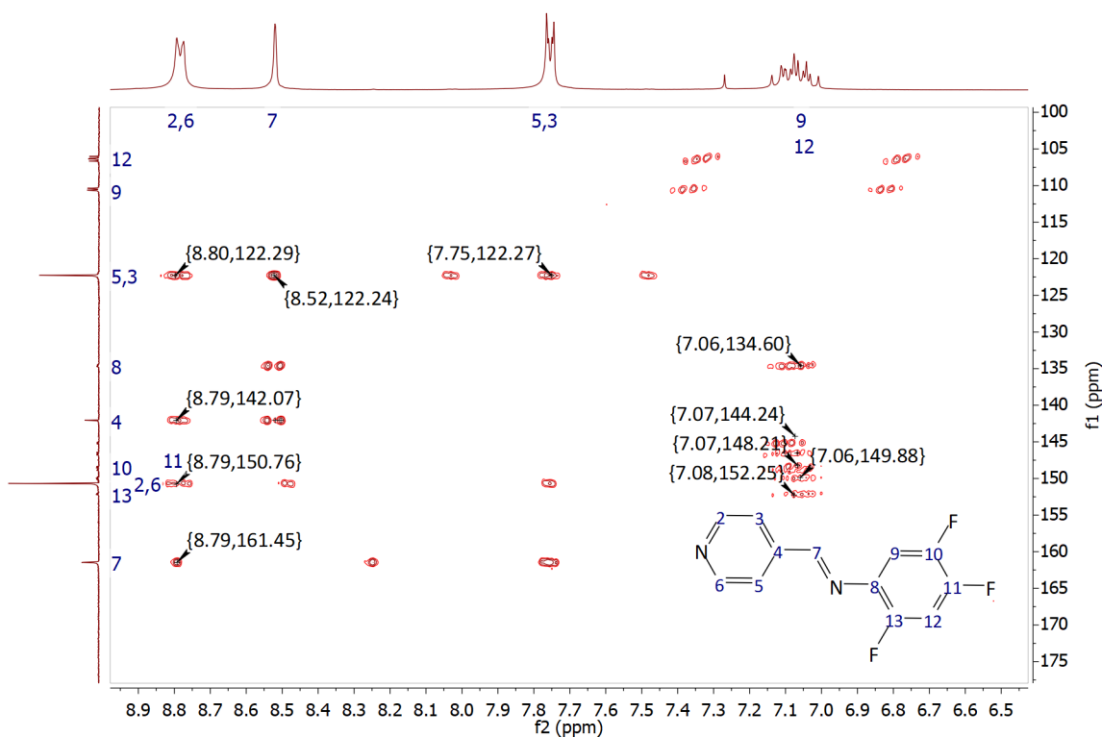


D.4.2. 2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFPP)

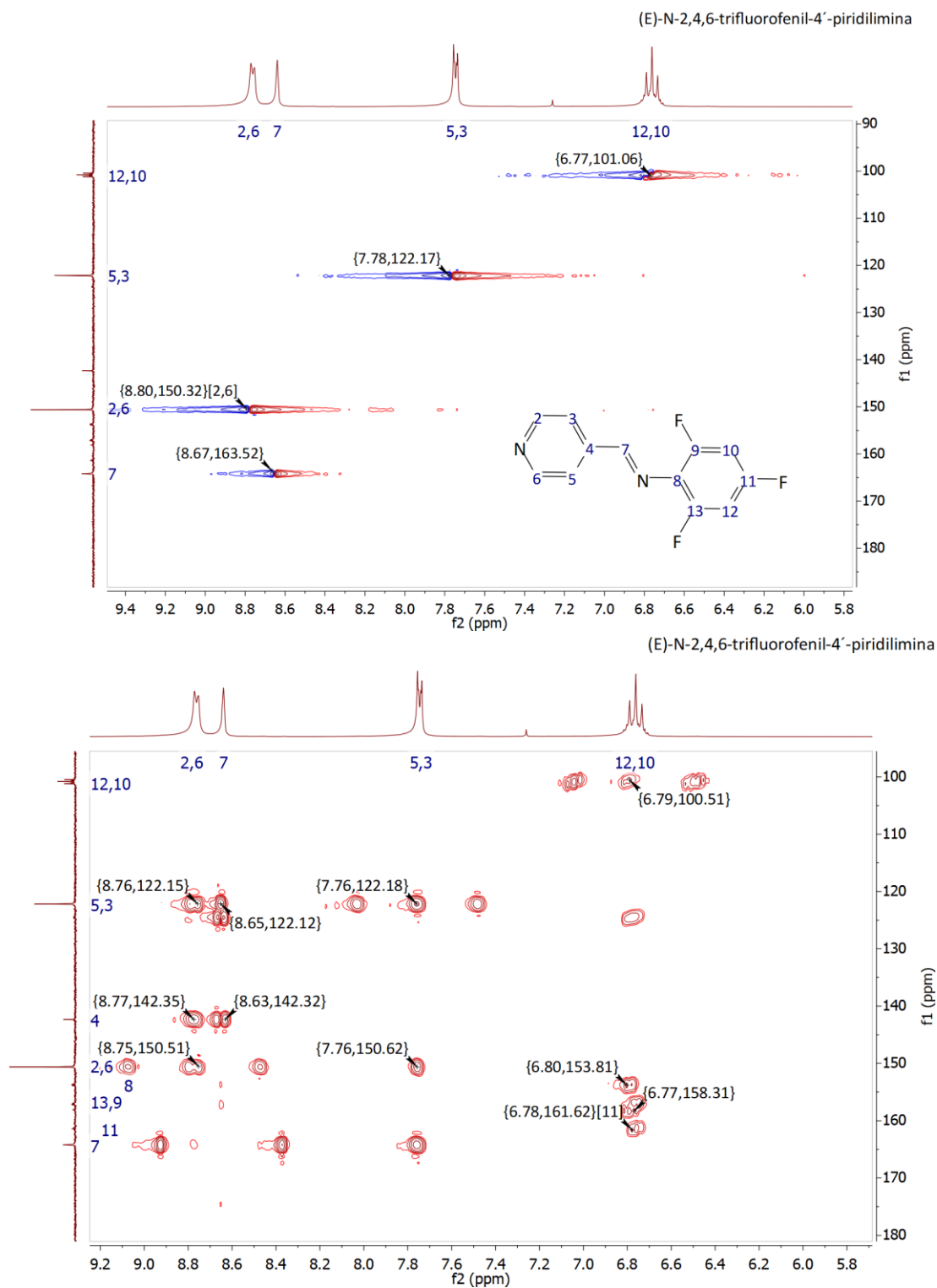
(E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina



(E)-N-2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina

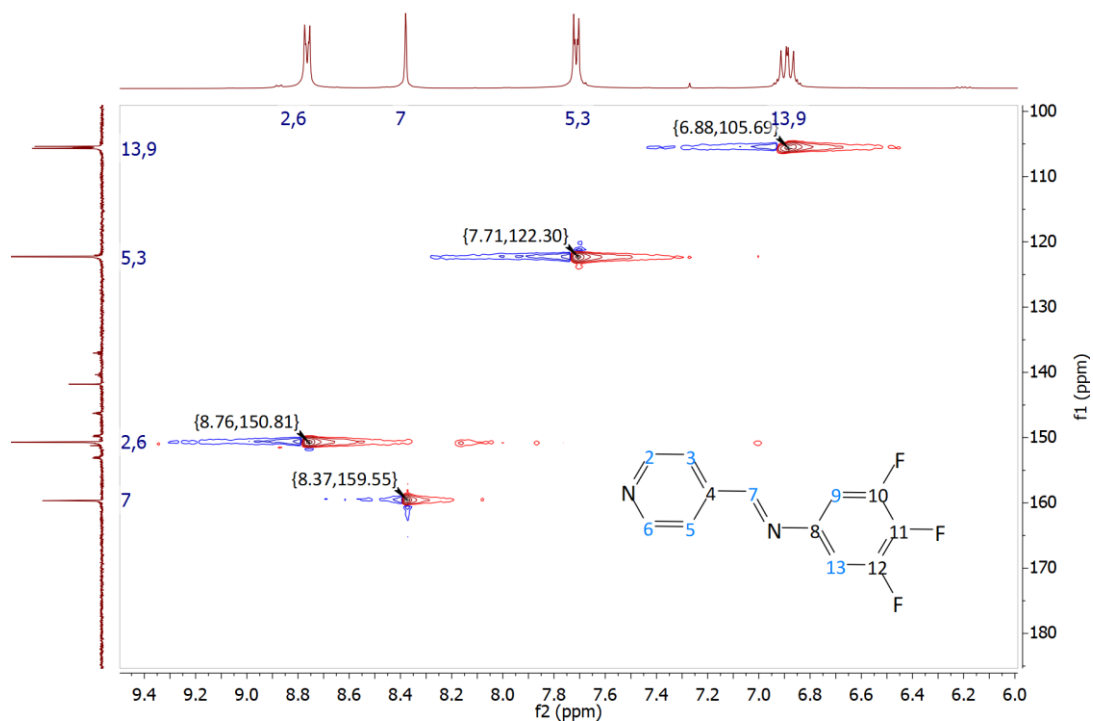


D.4.3. 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)

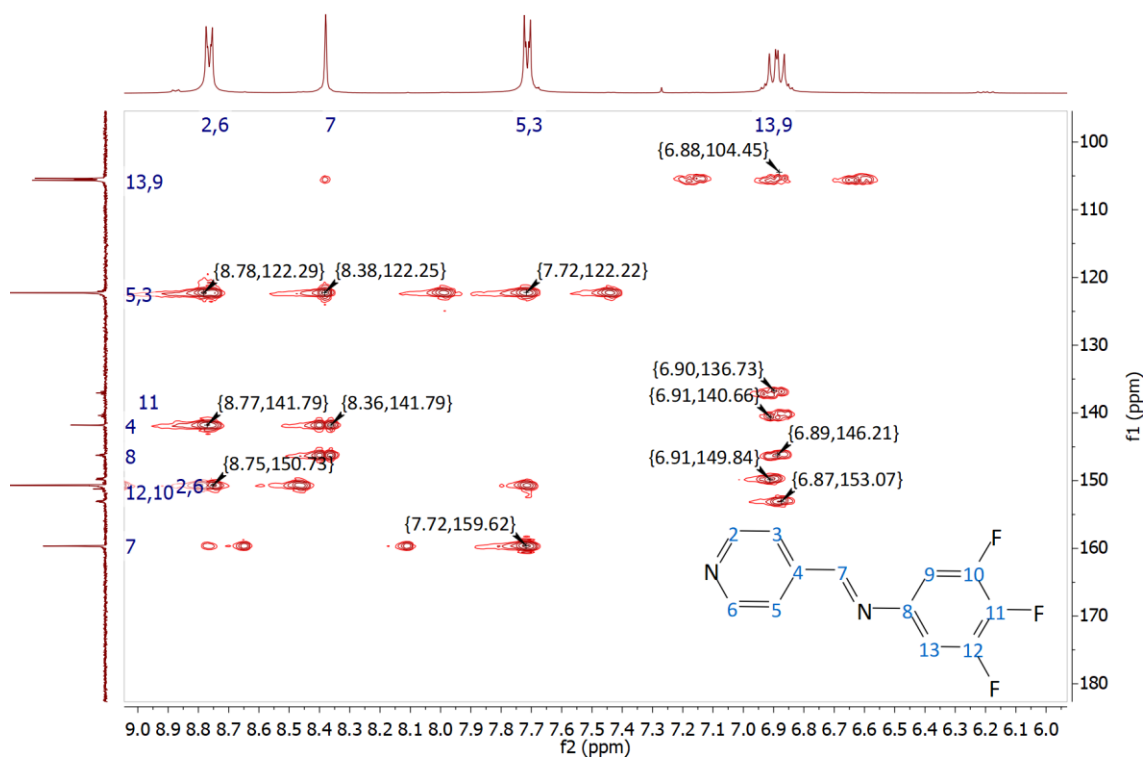


D.4.4. 3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)

(E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina

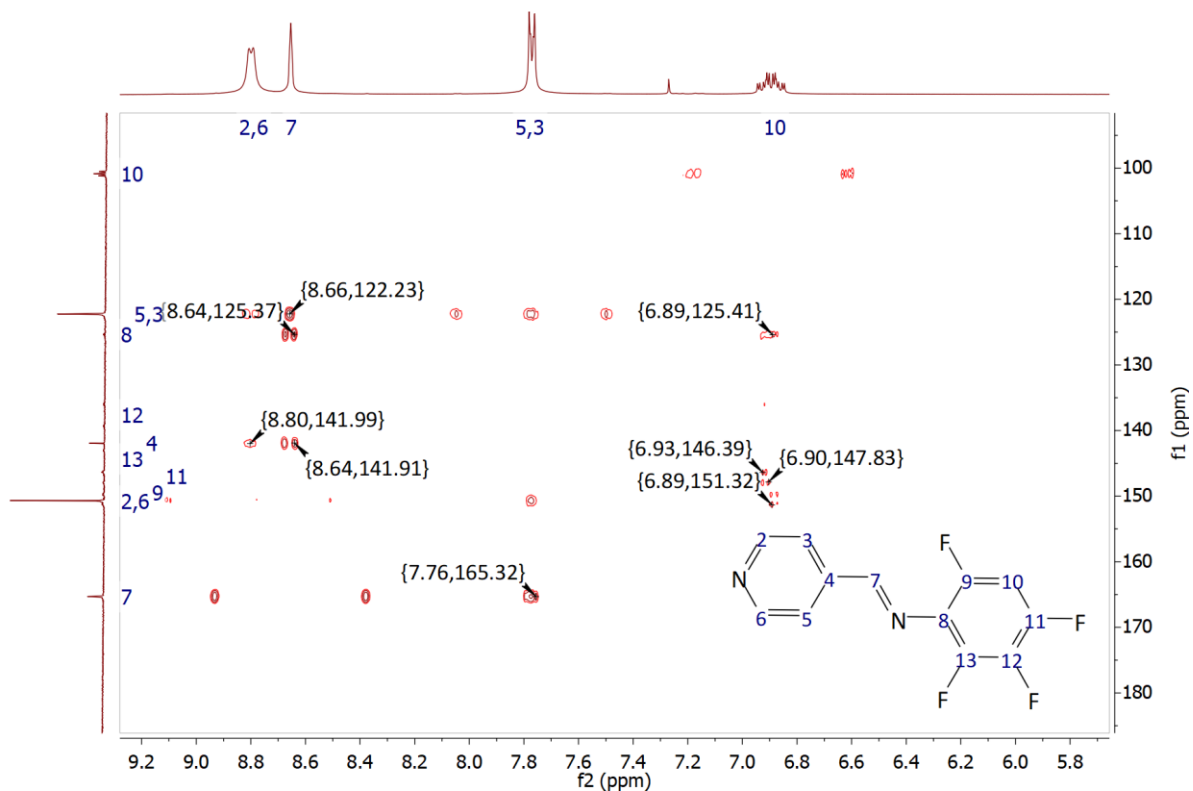


(E)-N-3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina

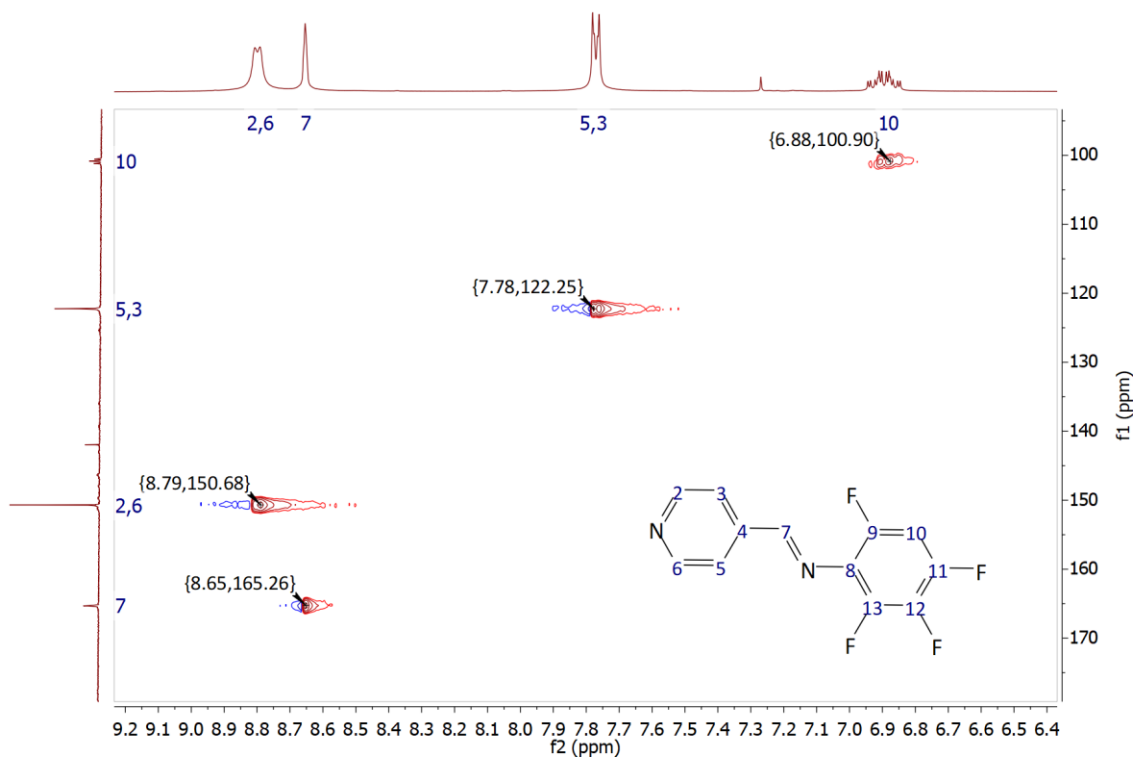


D.4.5. 2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP)

(E)-N-2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina



(E)-N-2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina



E. Rayos X de 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246DFFP)

<i>2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina</i>	
Fórmula Química	C ₁₂ H ₇ F ₃ N ₂
Masa Molar(g/mol)	236.2
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, b, c (Å)	6.19320 (10), 7.56660 (10), 22.4634 (4)
α, β, γ (°)	90, 90, 90
Volumen(Å ³)	1052.67 (3)
Z	4
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.490 mg
Dimensiones del cristal (mm)	0.362 X 0.253 X 0.242
Tipo de radiación(Å)	Cuka 1.54178
Temperatura(K)	293 (2)
<i>Refinamiento</i>	
No. de reflexiones	1923
No. de parámetros	154
No. de restricciones	0
Ajuste de refinamiento	1.145
R[>2σ(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0811
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0838

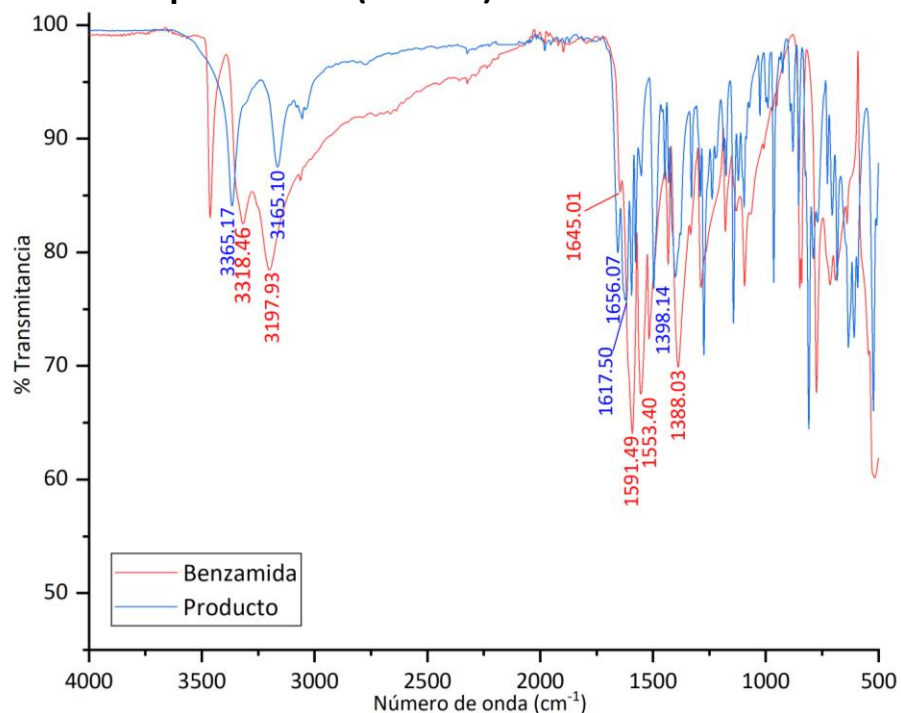
Parámetros geométricos de enlaces seleccionados de la base de Schiff.

<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>
C8-N2	1.411(3)	N2-C7	1.260(3)
N1-C2	1.327(3)	F2-C11	1.351(3)
N1-C6	1.335(3)		
F1-C9	1.348(3)		
<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>
C13-C8-N2	119.5(2)	F1-C9-C10	118.1(2)
C9-C8-N2	125.4(2)	F1-C9-C8	118.0(2)
F3-C13-C12	118.5(2)	N2-C7-C4)	121.9(2)
F3-C13-C8	117.6(2)	N2-C7-H7	119.1
C2-N1-C6	116.1(2)	F2-C11-C10	118.3(2)
C7-N2-C8	118.6(2)	F2-C11-C12	118.4(2)
N1-C2-C3	124.2(2)	N1-C6-C5	124.4(2)
N1-C2-H2	117.9	N1-C6-H6	117.8

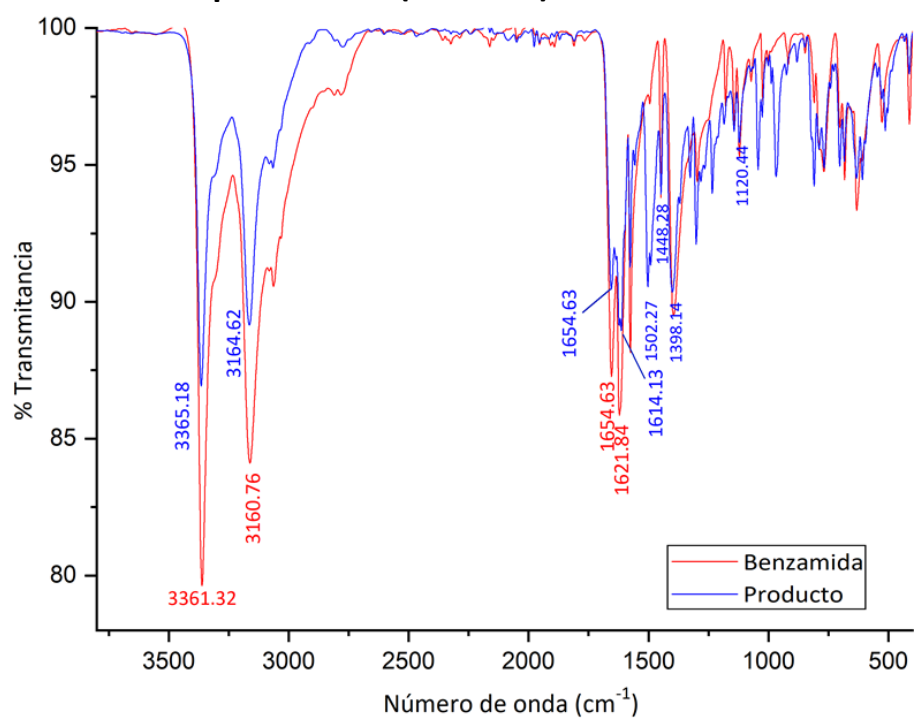
F. Espectroscopia infrarroja de los cocristales

F.1 Benzamida

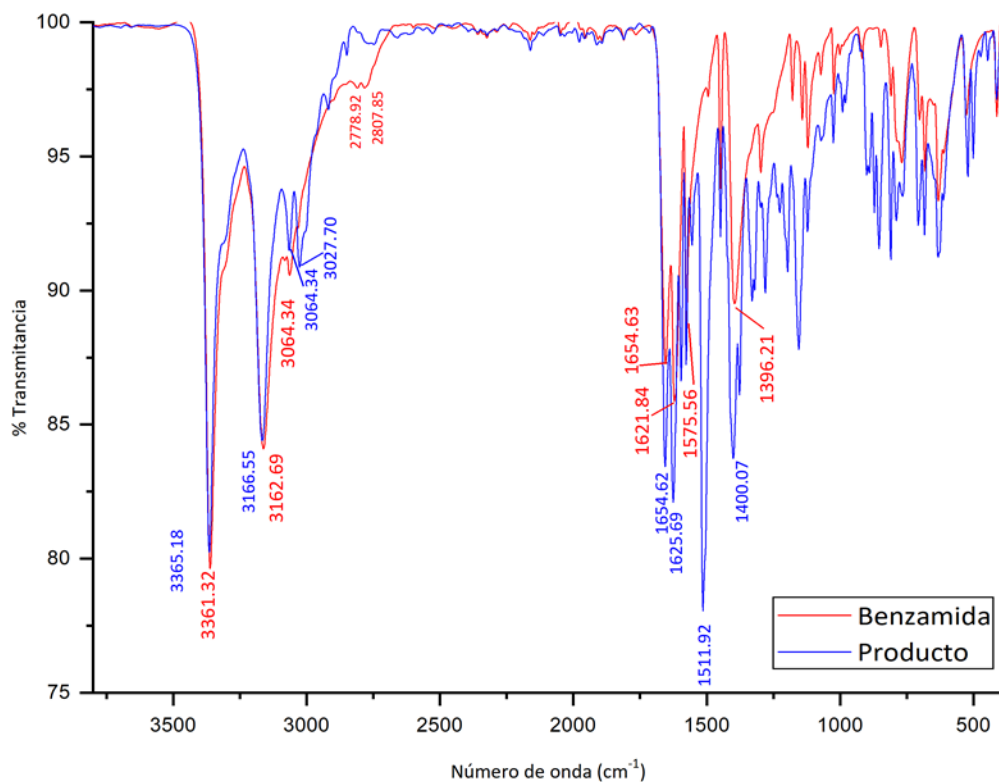
F.1.1. 2,4-difluorofenil-4'-piridilimina (24DFFP)



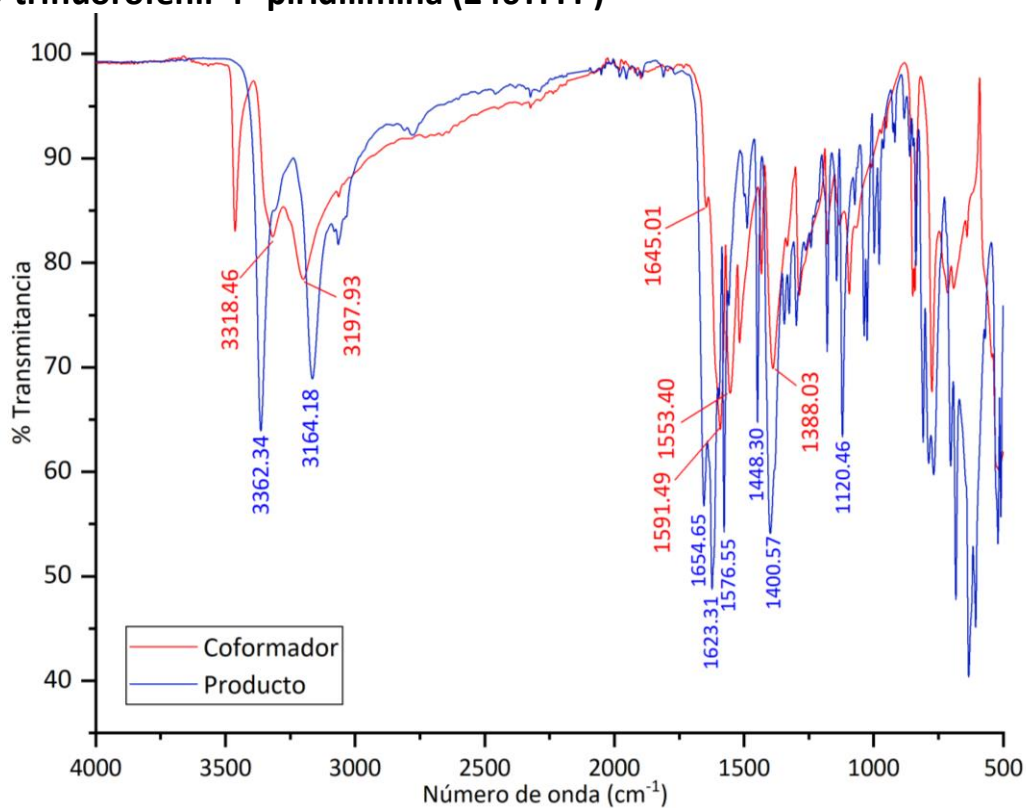
F.1.2. 2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)

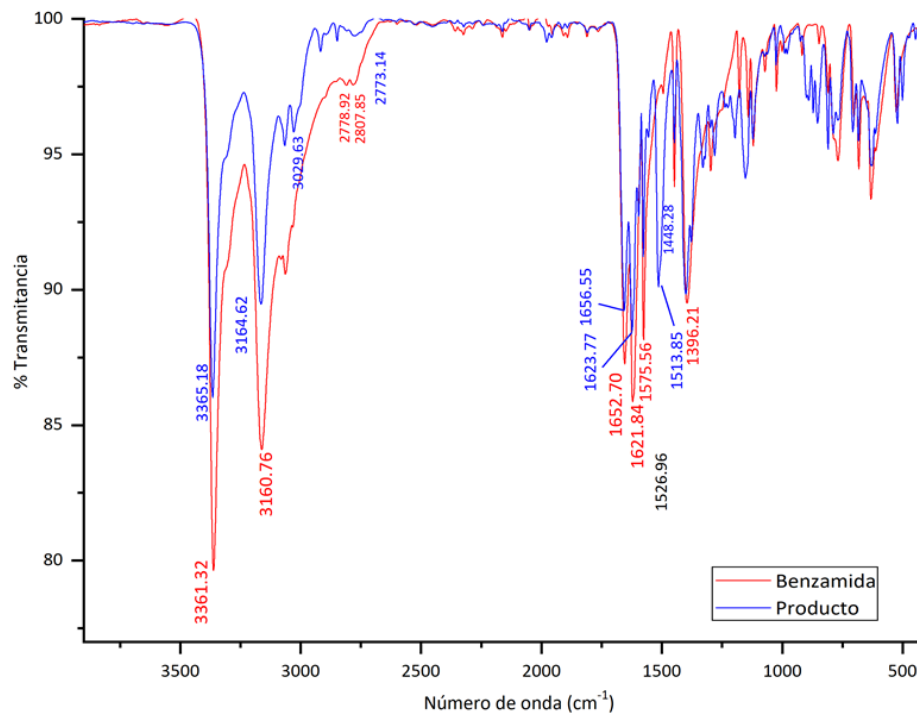
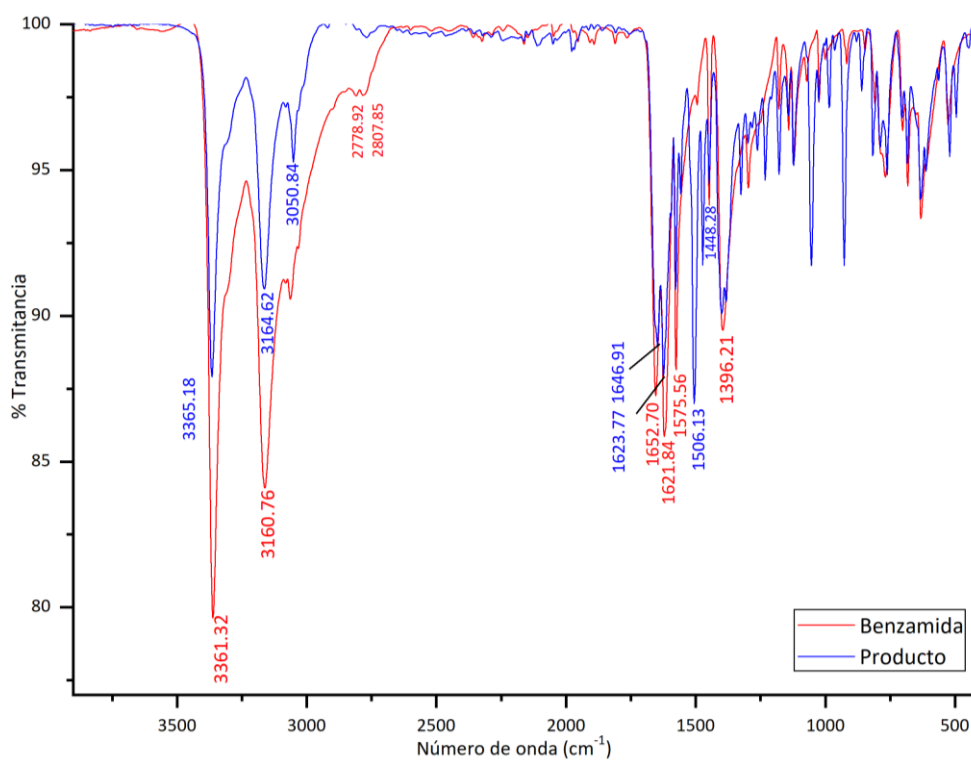


F.1.3. 2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)



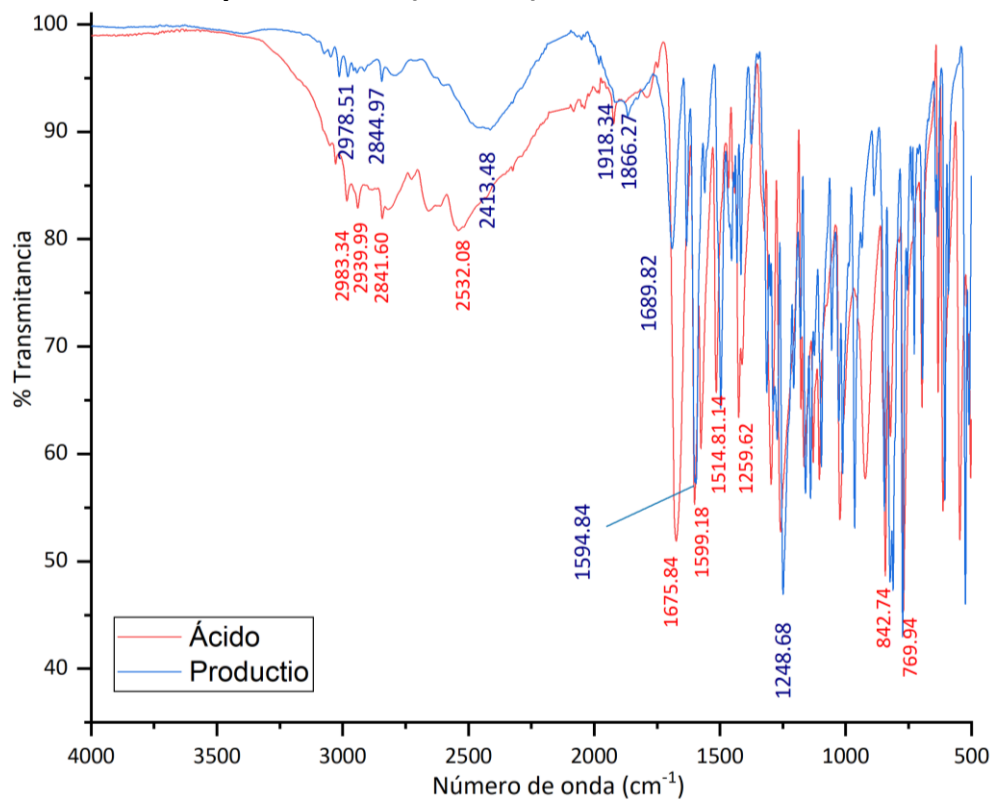
F.1.4. 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)



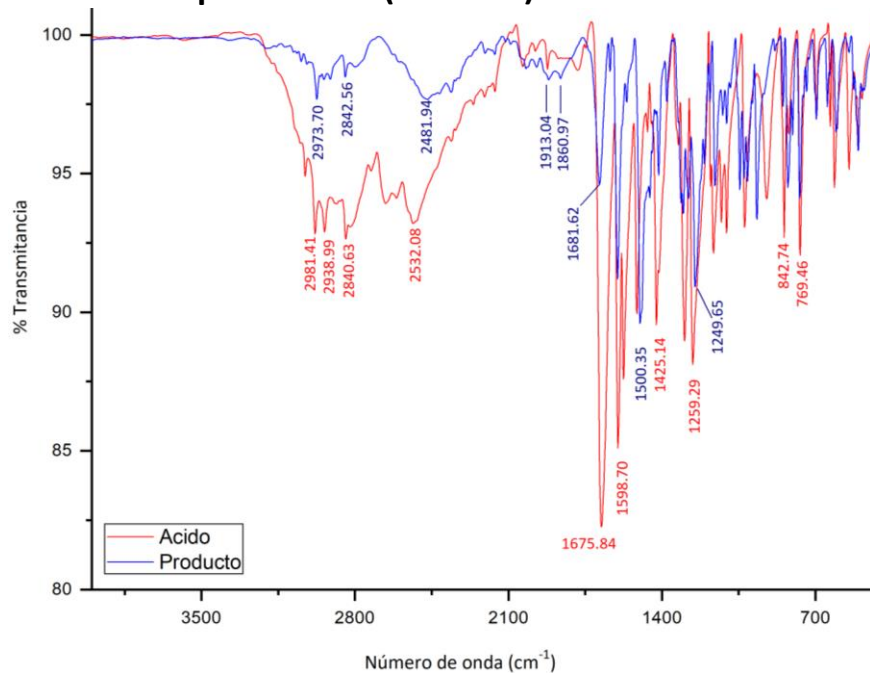
F.1.5. 3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)**F.1.6. 2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP)**

F.2 Ácido 4-metoxibenzoico

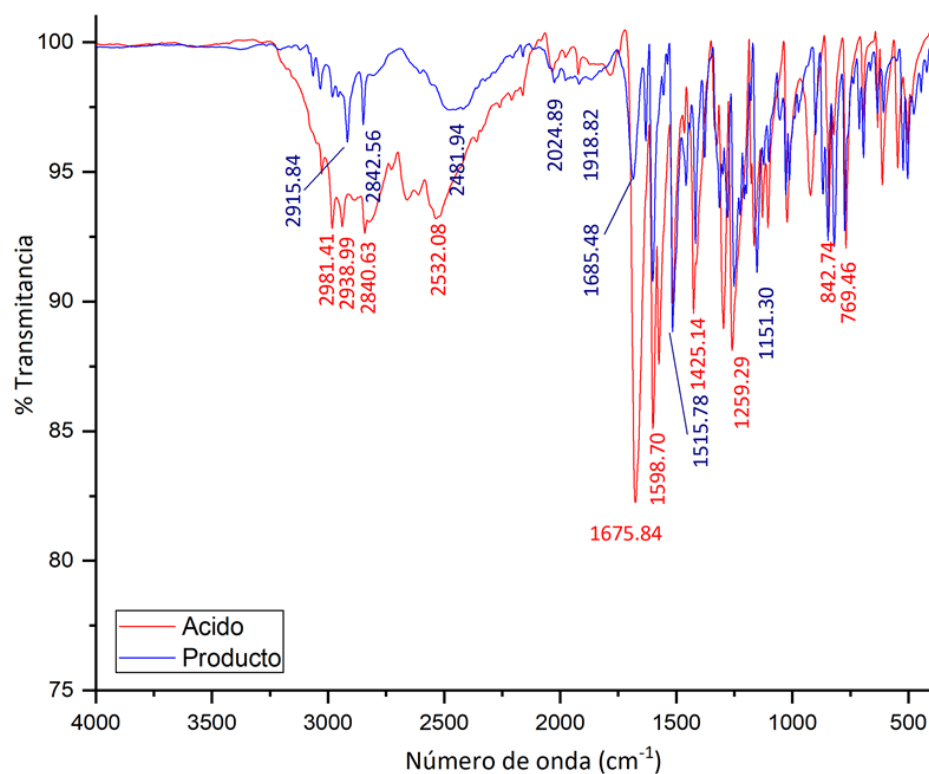
F.2.1. 2,4-difluorofenil-4'-piridilimina (24TFFP)



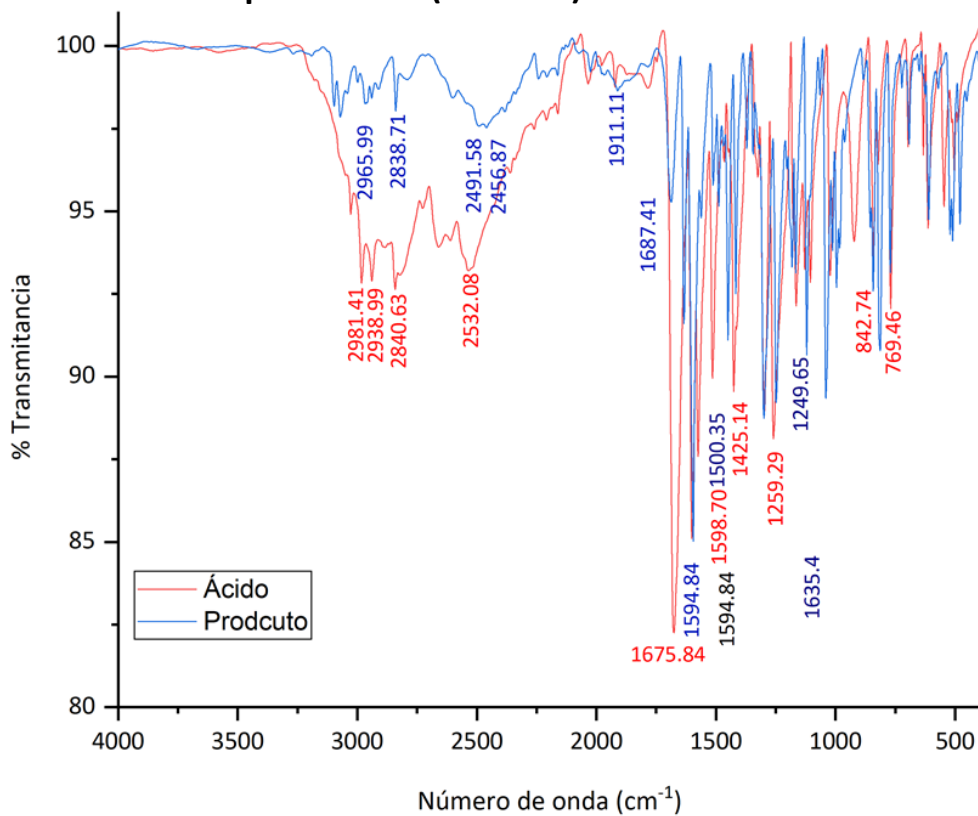
F2.2. 2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)

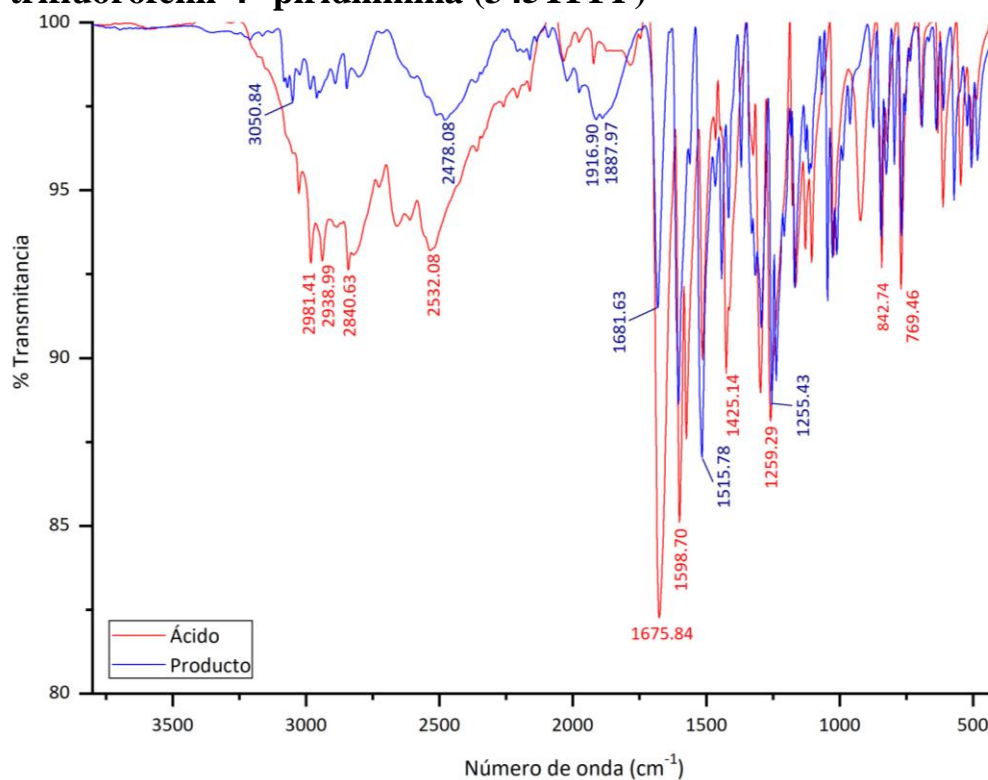
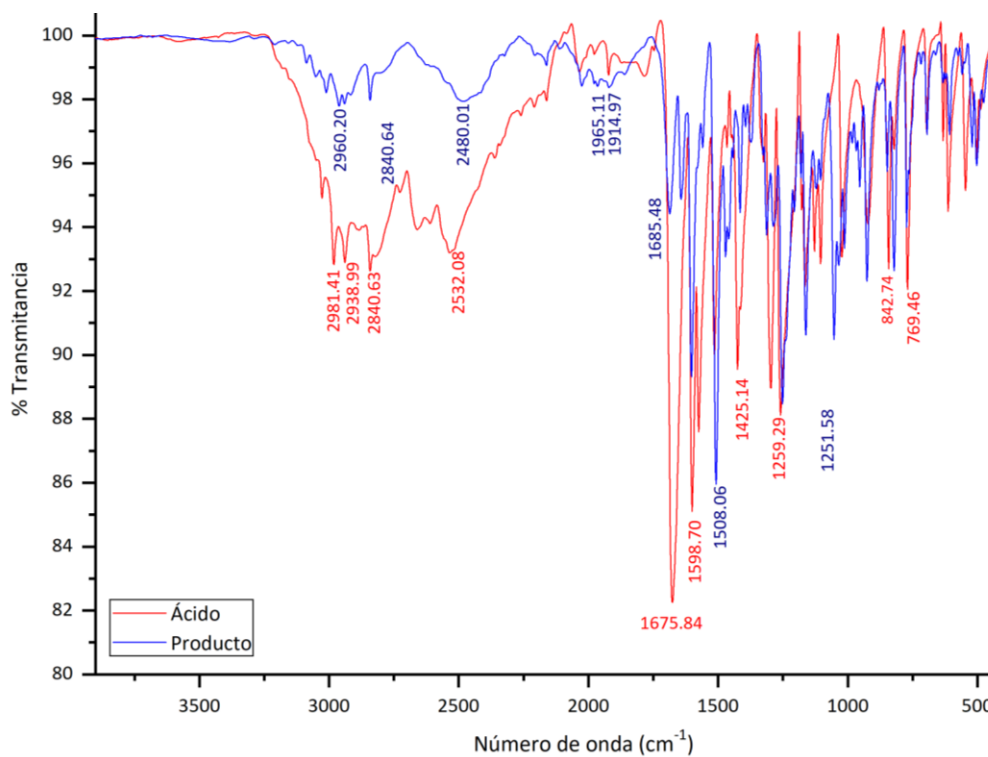


F.2.3. 2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)



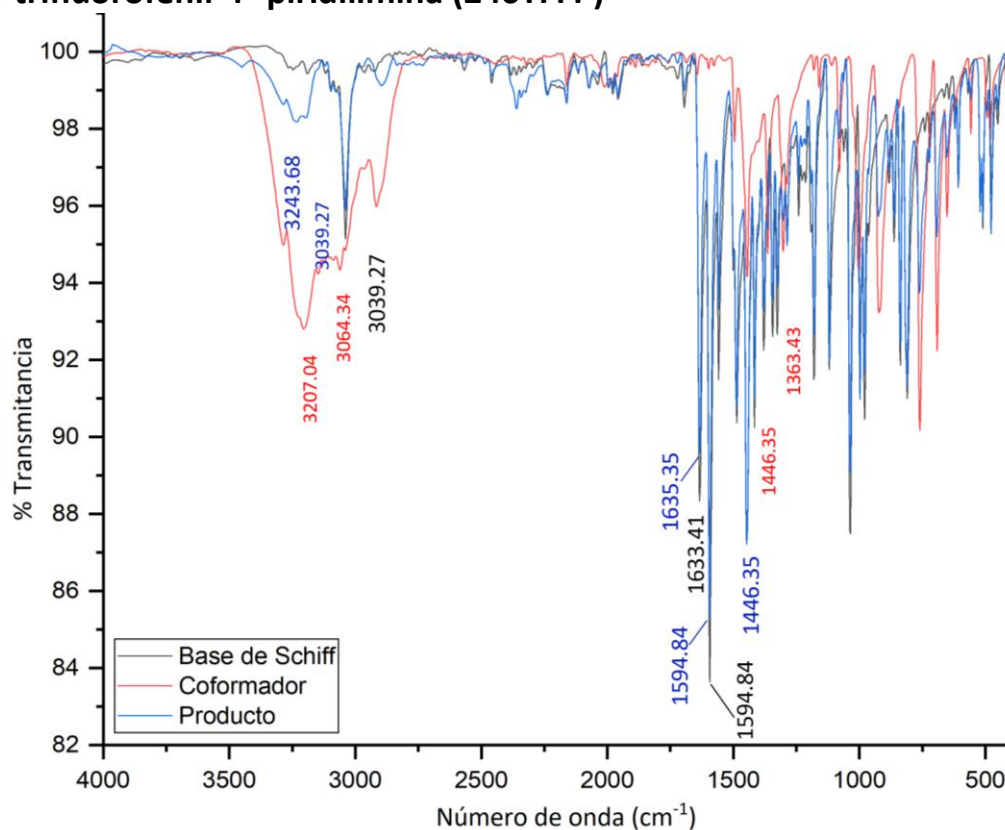
F.2.4. 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)



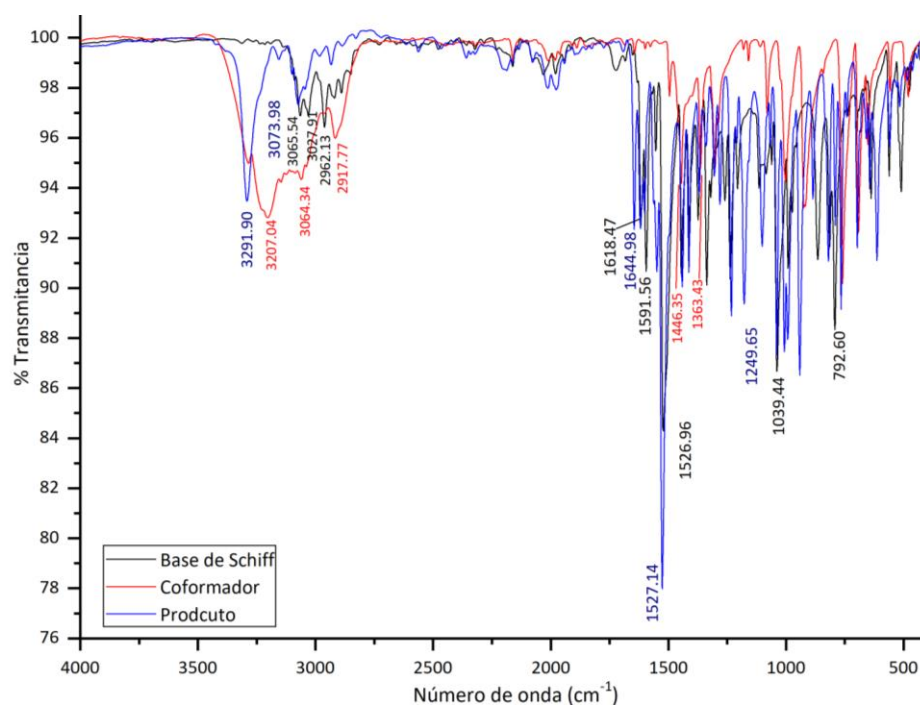
F.2.5. 3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)**F.2.6 . 2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)**

F.3 Oxima

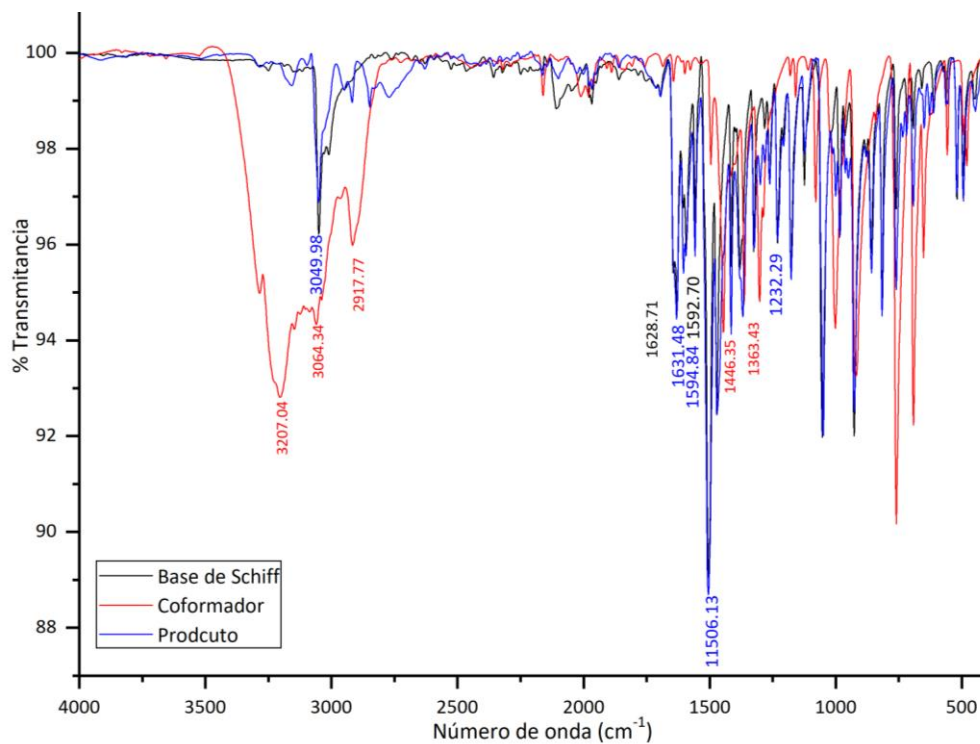
F.3.4. 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)



F.3.5. 3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)

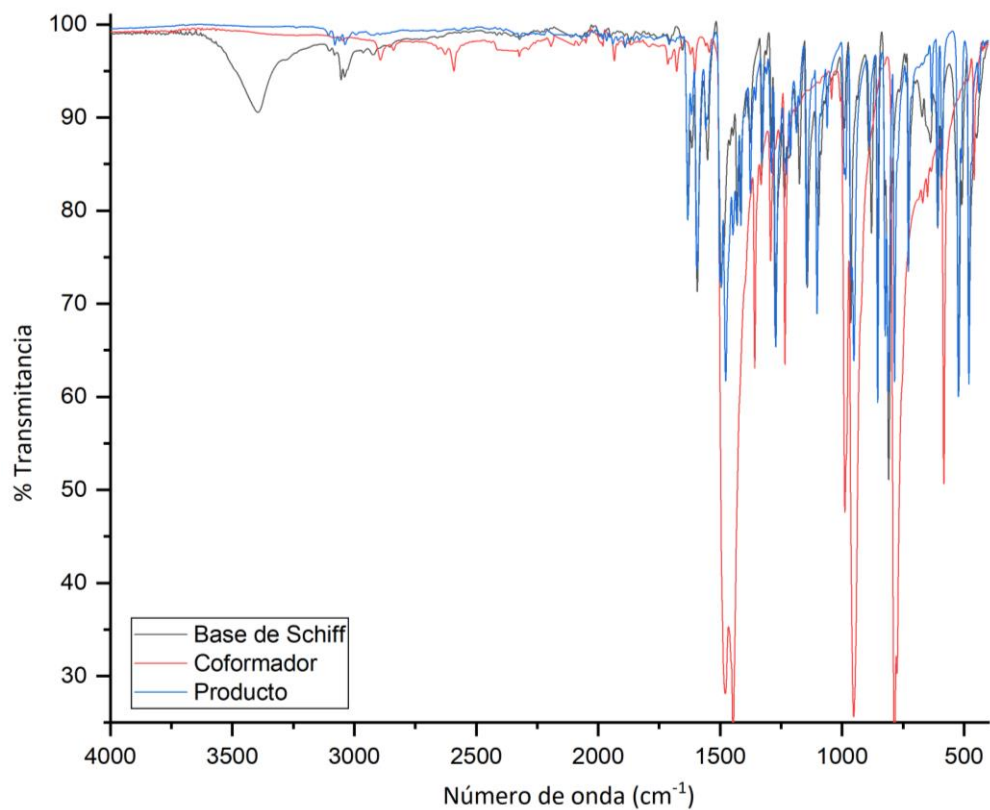


F.3.6. 2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP)

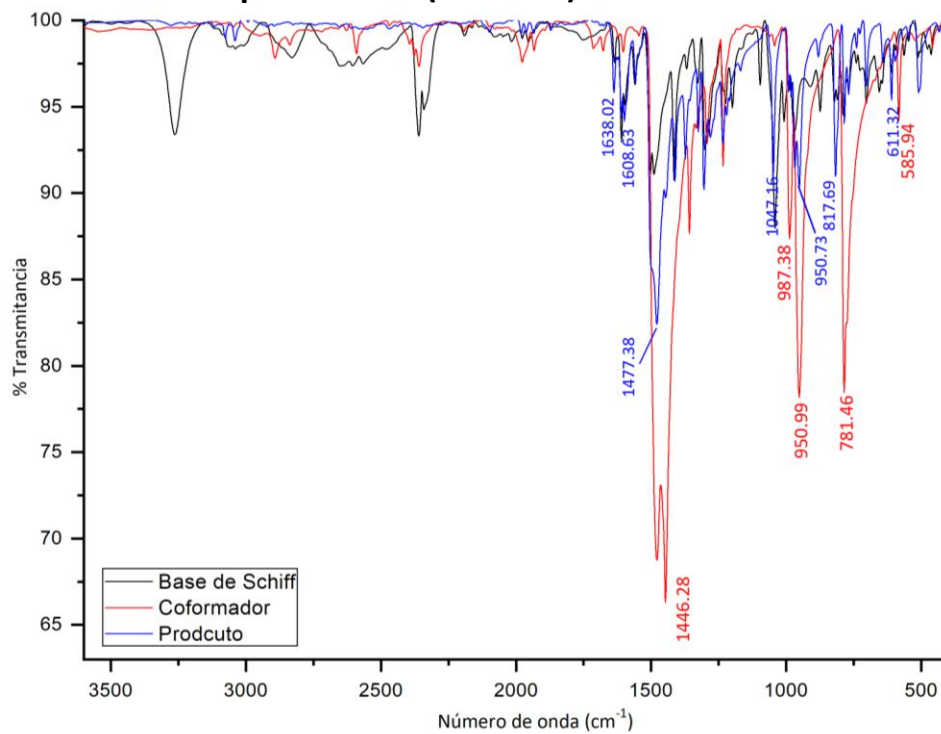


F.4. 1,4-dibromotetrafluorobenceno

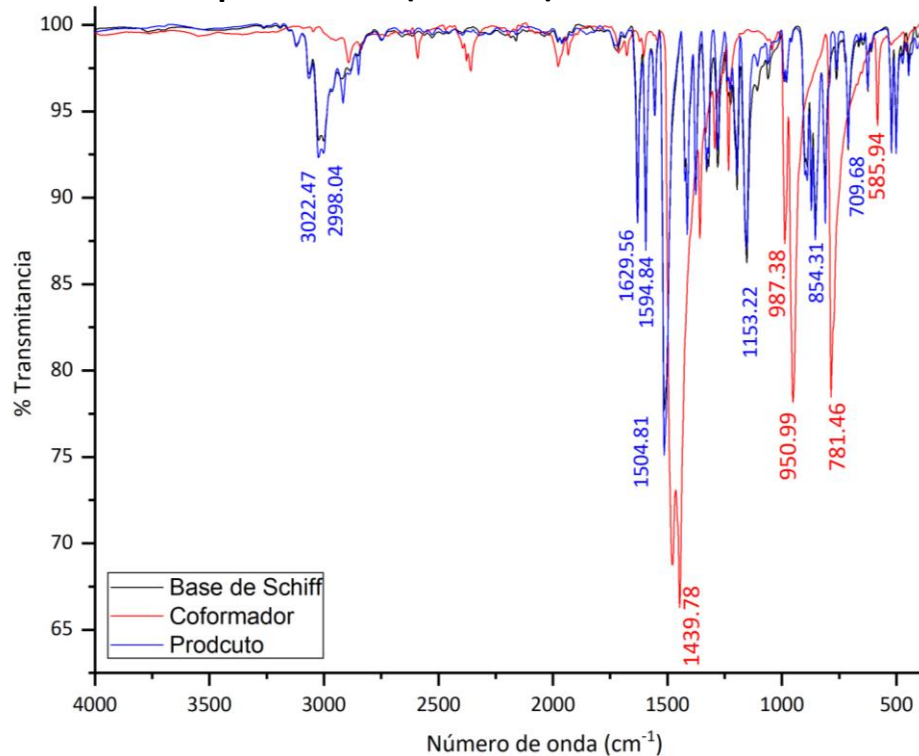
F.4.1. 2,4-difluorofenil-4'-piridilimina (24TFFP)



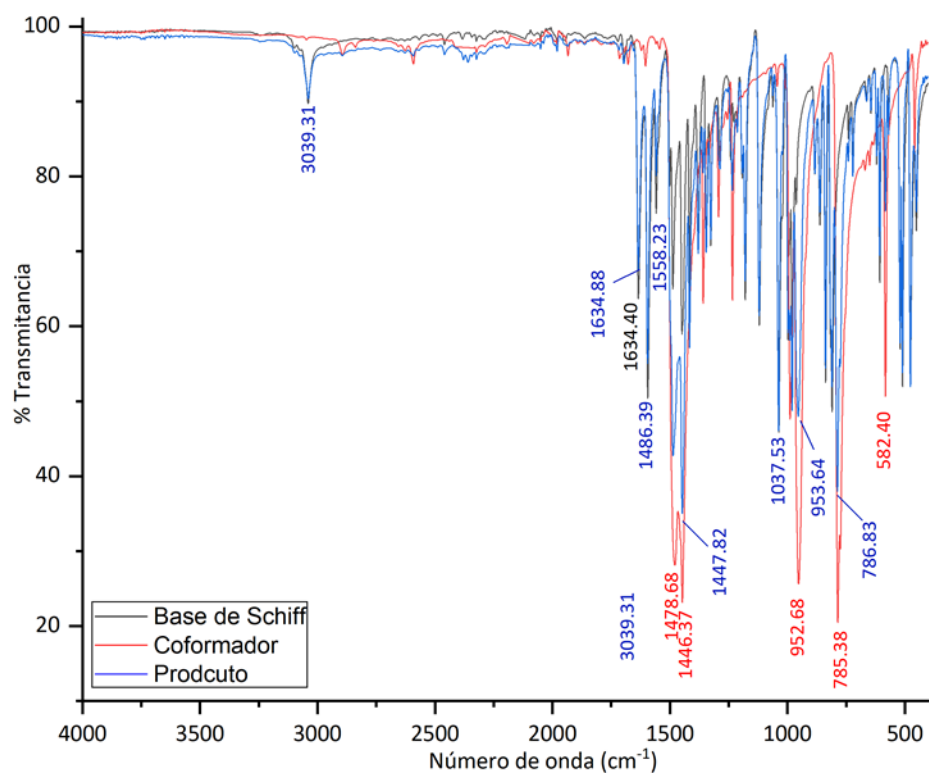
F.4.2 . 2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina (234TFFP)

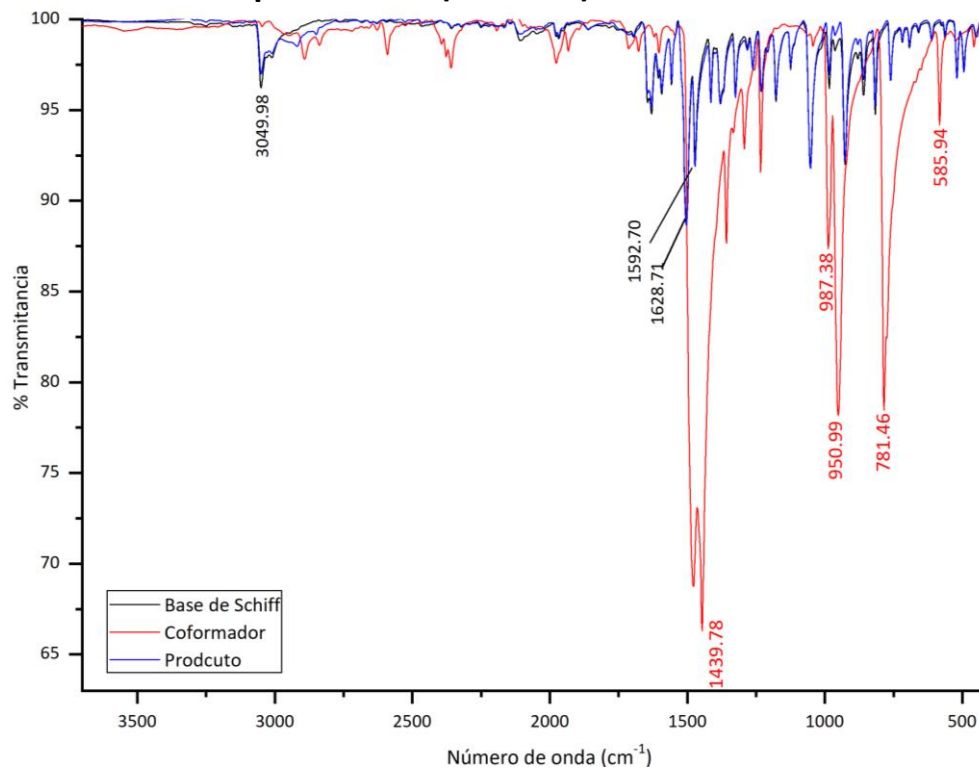
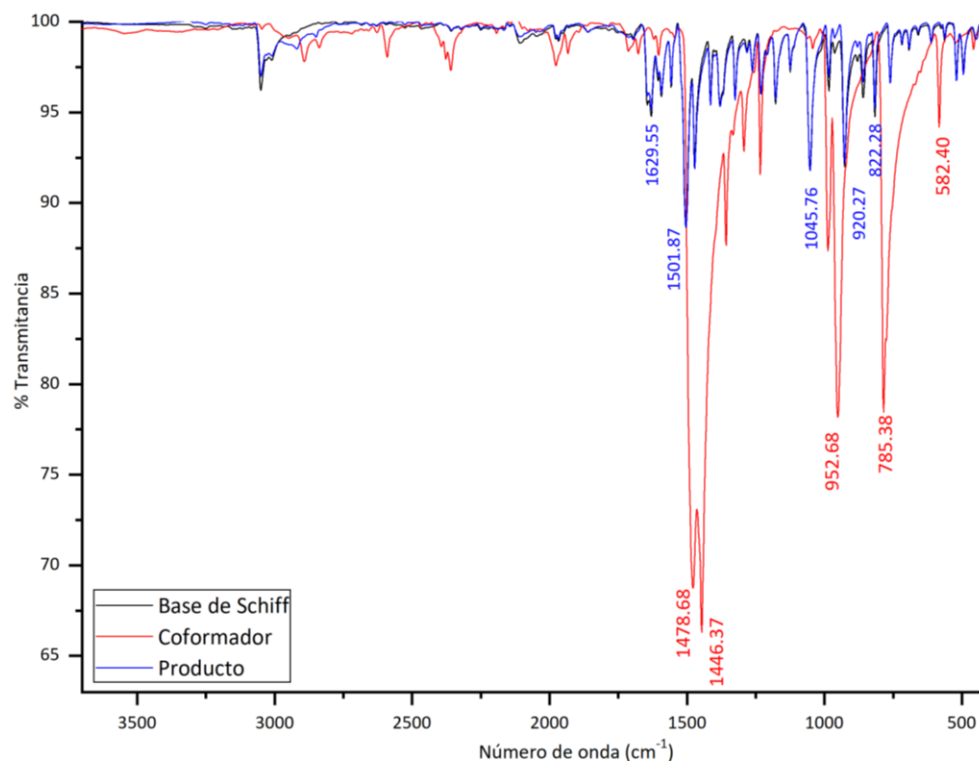


F.4.3. 2,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (245TFFP)



F.4.4. 2,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (246TFFP)



F.4.5. 3,4,5-trifluorofenil-4'-piridilimina (345TFFP)**F.4.6. 2,3,4,6-trifluorofenil-4'-piridilimina (2346TFFP)**

G. Rayos X del cocrystal

(E)-N-2,3,4-trifluorofenil-4'-piridilimina con el ácido 4-metoxibenzoico

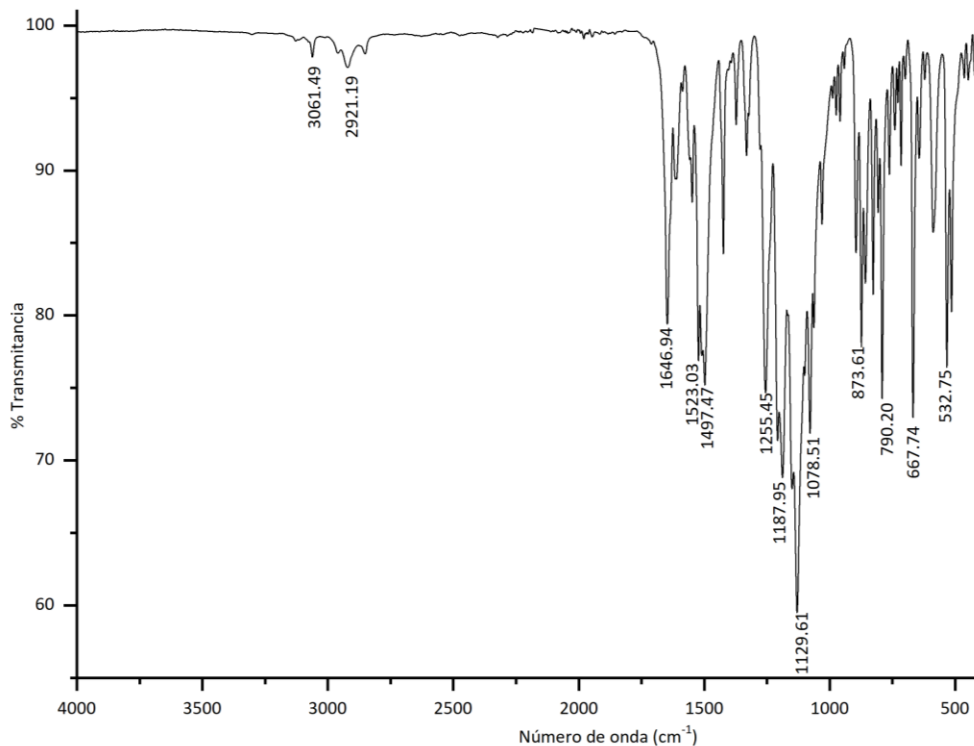
Fórmula Química	C ₂₀ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₃
Masa Molar(g/mol)	388.34
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, b, c (Å)	6.9249 (3), 9.3353 (3), 14.3405 (6)
α, β, γ (°)	105.7450 (10), 100.1310 (10), 98.8670 (10)
Volumen(Å³)	858.19
Z	2
Densidad (calculada) [mg/m³]	1.503
Dimensiones del cristal (mm)	0.464 X 0.367 X 0.154
Tipo de radiación(Å)	MoKa 0.71073
Temperatura(K)	200 (2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3134
No. de parámetros	251
No. de restricciones	1
Ajuste de refinamiento	1.028
R[>2σ(I)]	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1568
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1743

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del cocrystal.

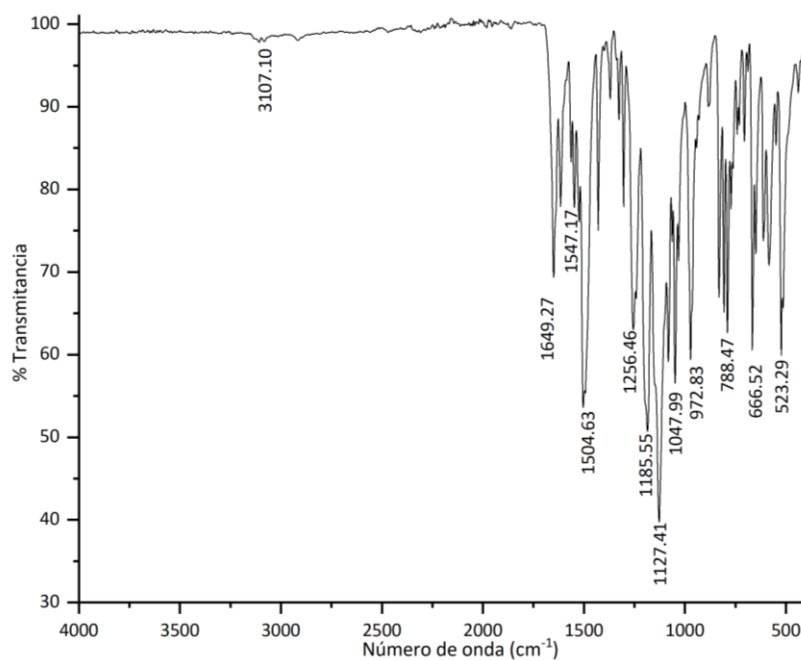
<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>
N1-C2	1.330(3)	O1-C14	1.322(3)	C13-F3	1.342(3)
N1-C6	1.340(3)	O2-C14	1.212(3)	C18-O3	1.365(3)
N2-C7	1.265(3)	C11-F1	1.351(3)	C21-O3	1.424(3)
N2-C8	1.411(3)	C12-F2	1.338(3)		
<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>
C2-N1-C6	117.8(2)	F1-C11-C10	121.4(2)	O2-C14-C15	122.6(2)
C7-N2-C8	118.6(2)	F1-C11-C12	117.6(2)	O1-C14-C15	113.8(2)
N1-C2-C3	122.7(2)	F2-C12-C13	120.7(2)	O3-C18-C17	115.8(2)
N1-C6-C5	123.1(2)	F2-C12-C11	120.3(2)	O3-C18-C19	124.1(2)
N2-C7-C4	122.4(2)	F3-C13-C12	117.2(2)	C18-O3-C21	117.5(2)
C13-C8-N2	118.1(2)	F3-C13-C8	121.0(2)		
C9-C8-N2	124.1(2)	O2-C14-O1	123.6(2)		

H. Espectroscopia infrarroja de los compuestos de coordinación

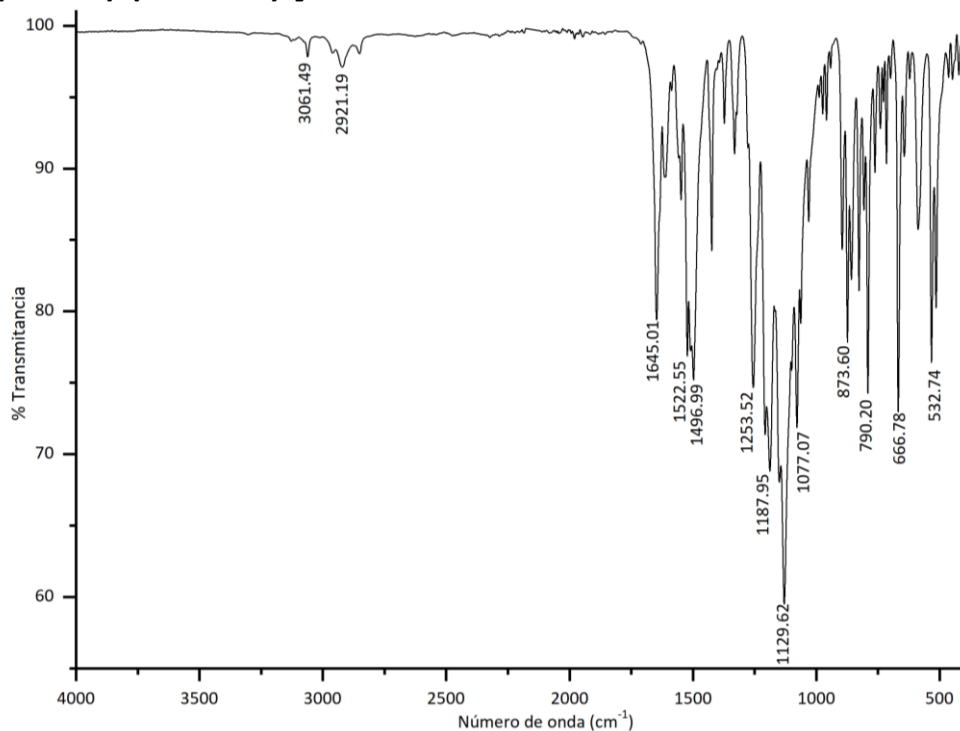
H.1. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetonato) bis(2,4-difluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) [Cu(hfacac)₂(24DFFP)₂].



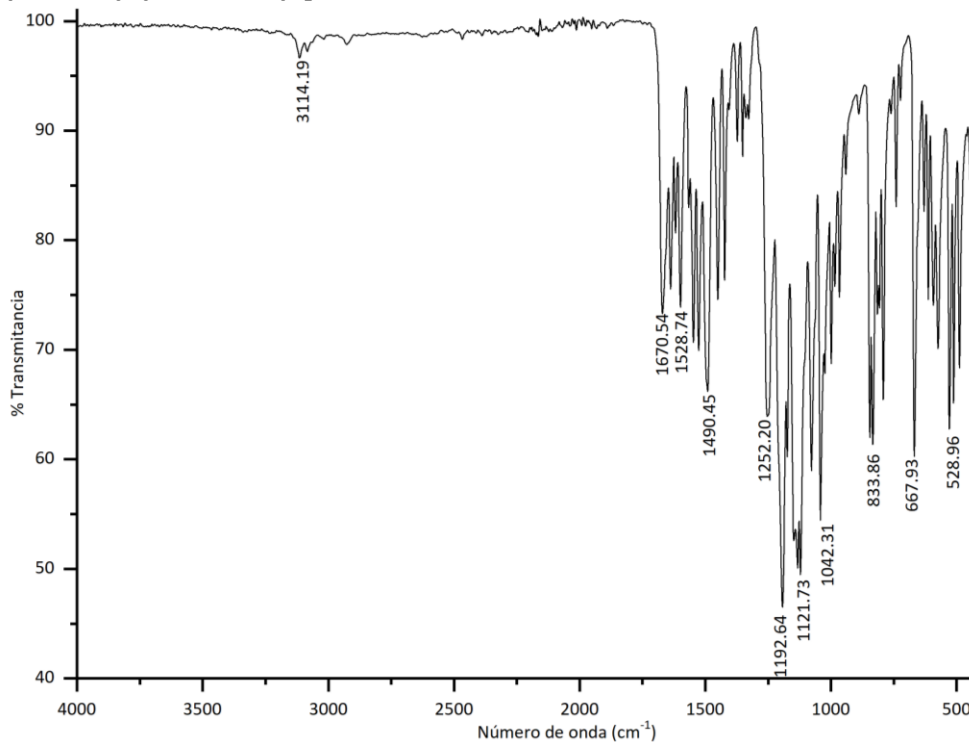
H.2. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetonato) bis(2,3,4-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) [Cu(hfacac)₂(234TFFP)₂].

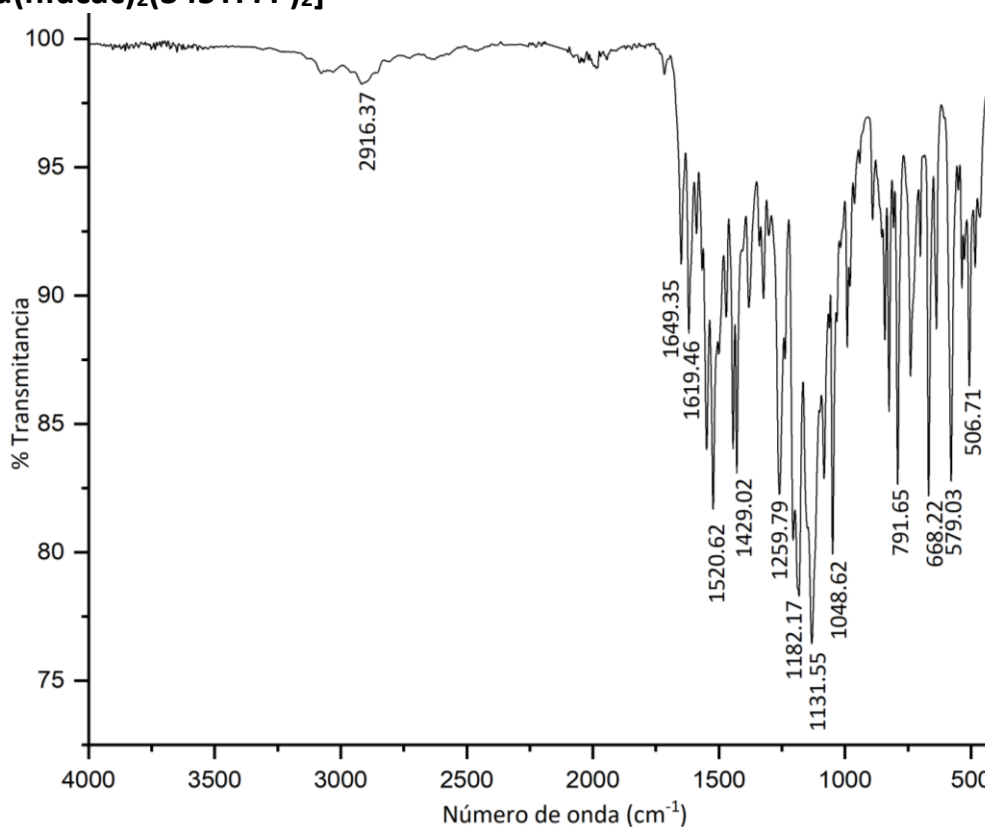
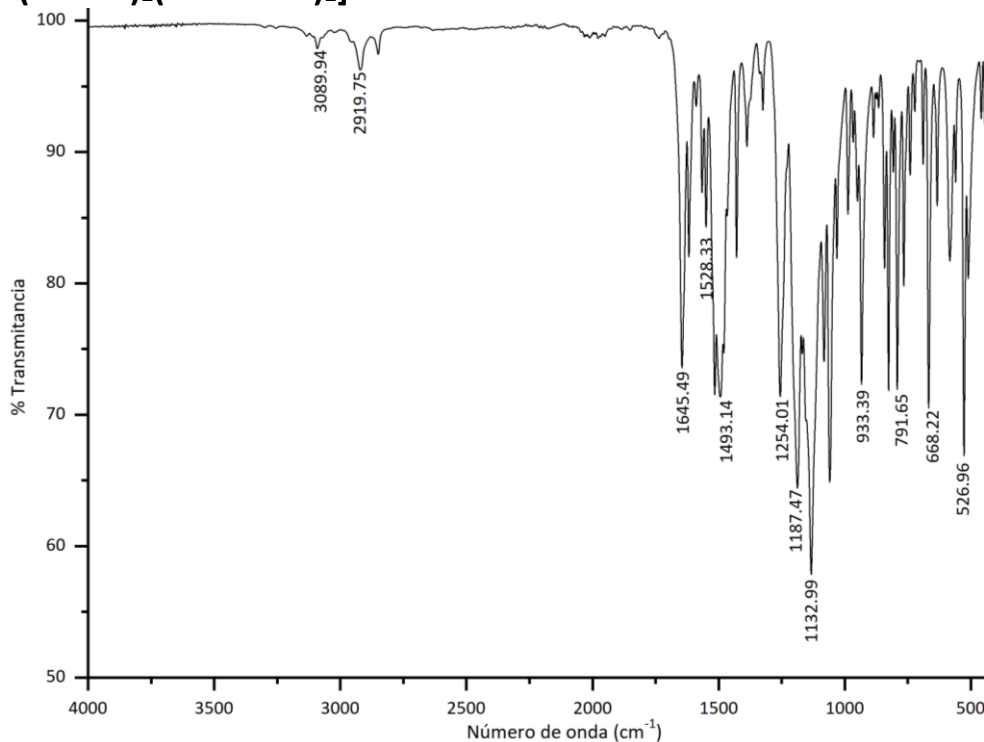


H.3. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) [Cu(hfacac)₂(245TFFP)₂].

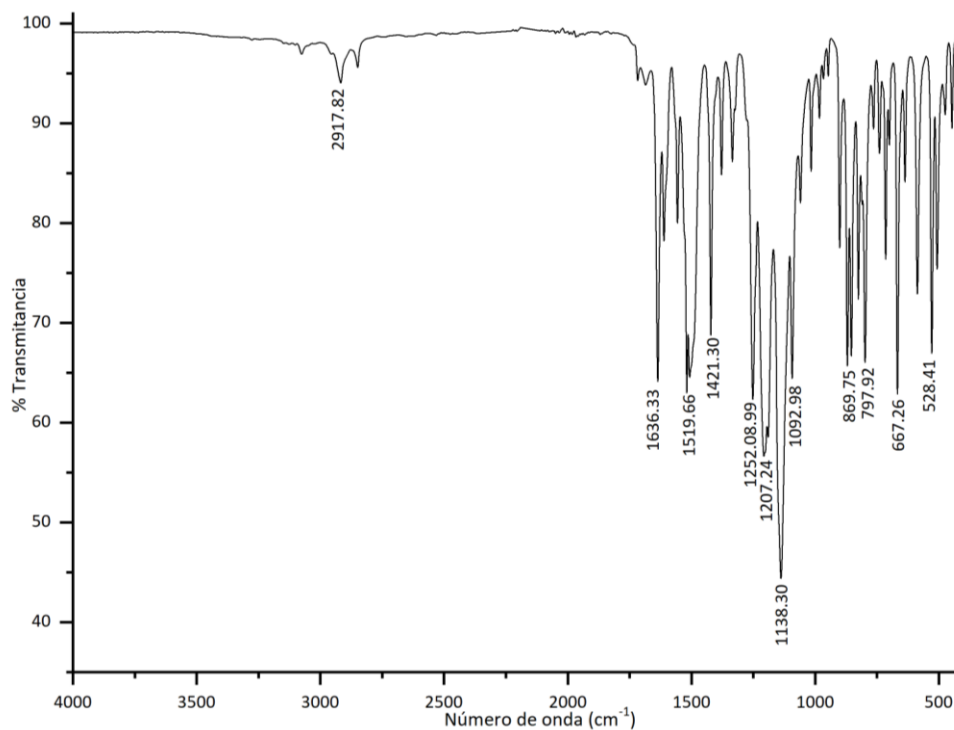


H.4. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,4,6-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) [Cu(hfacac)₂(246TFFP)₂].

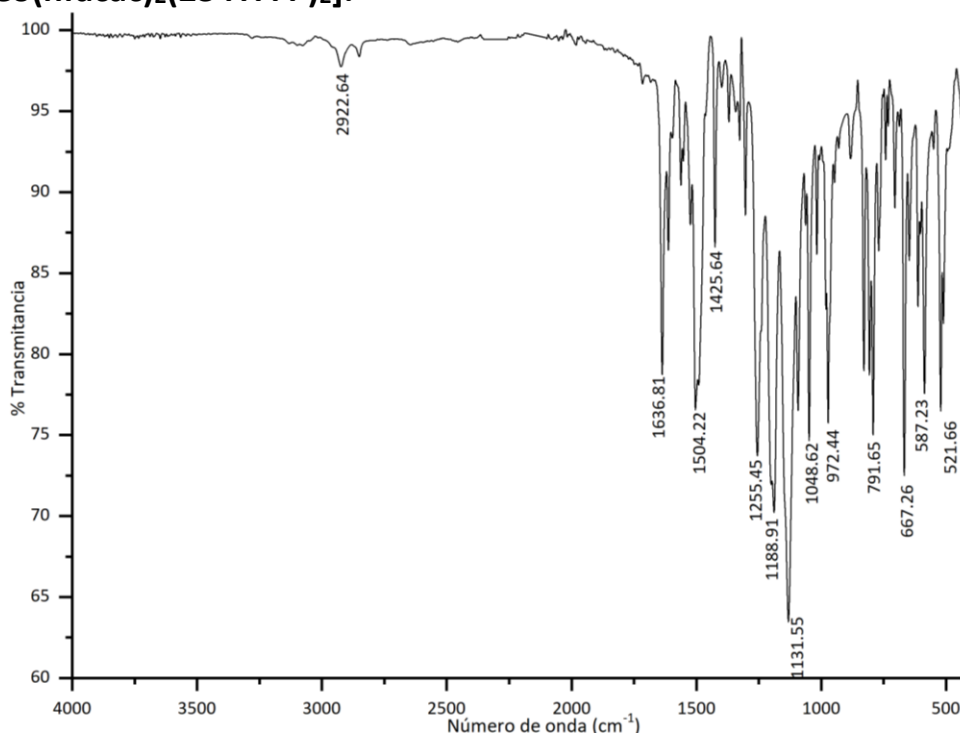


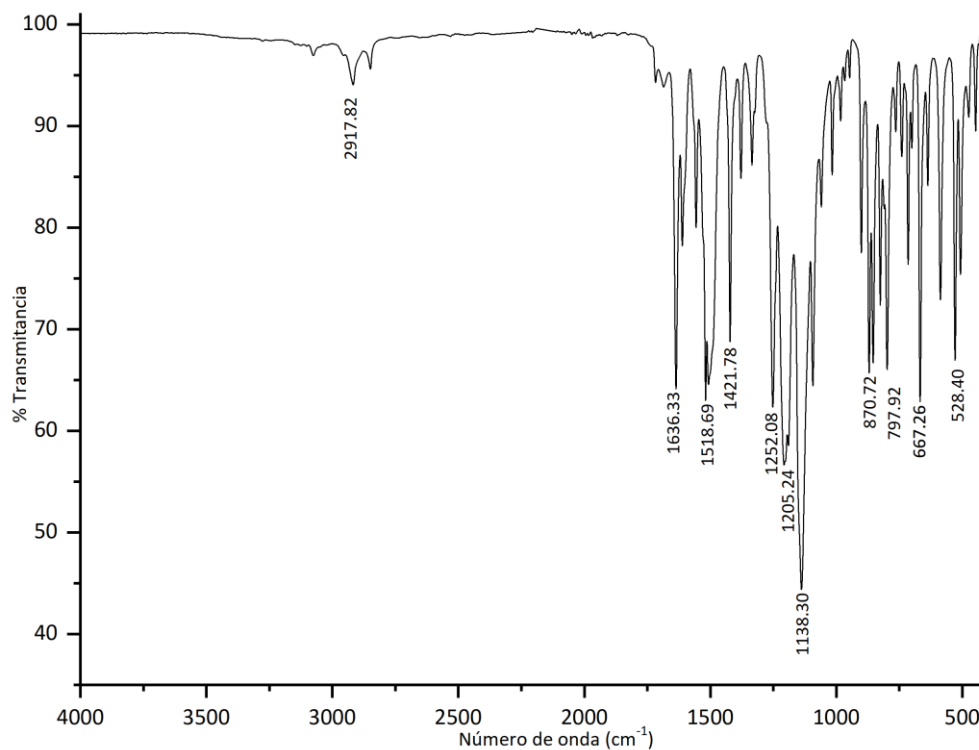
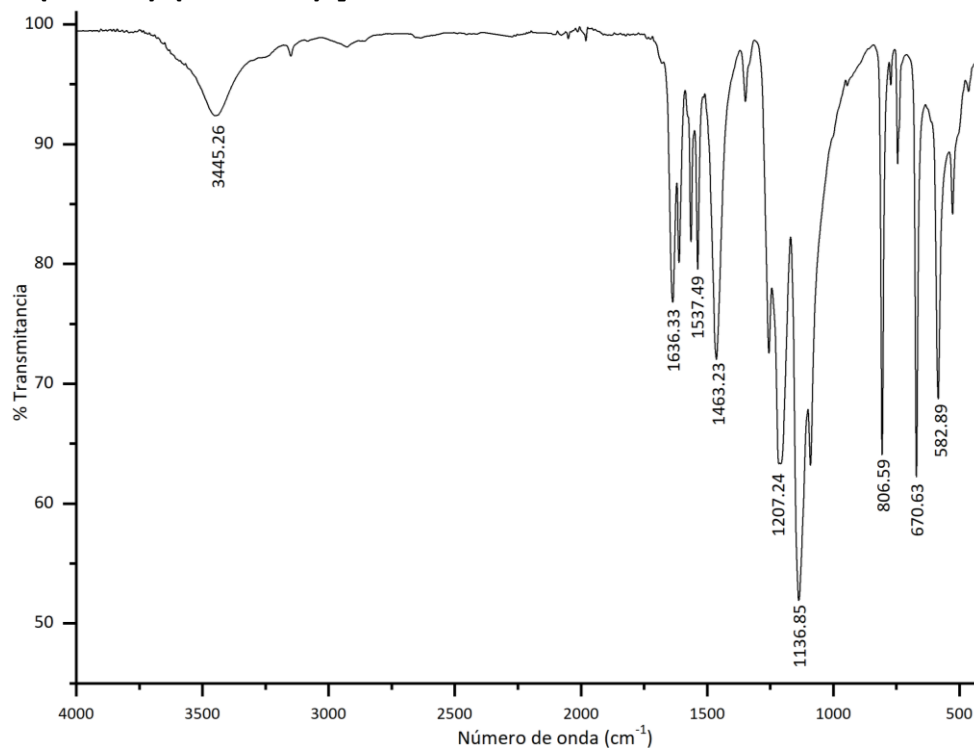
H.5. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) [Cu(hfacac)₂(345TFFP)₂]**H.6. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II) [Cu(hfacac)₂(2346TFFP)₂].**

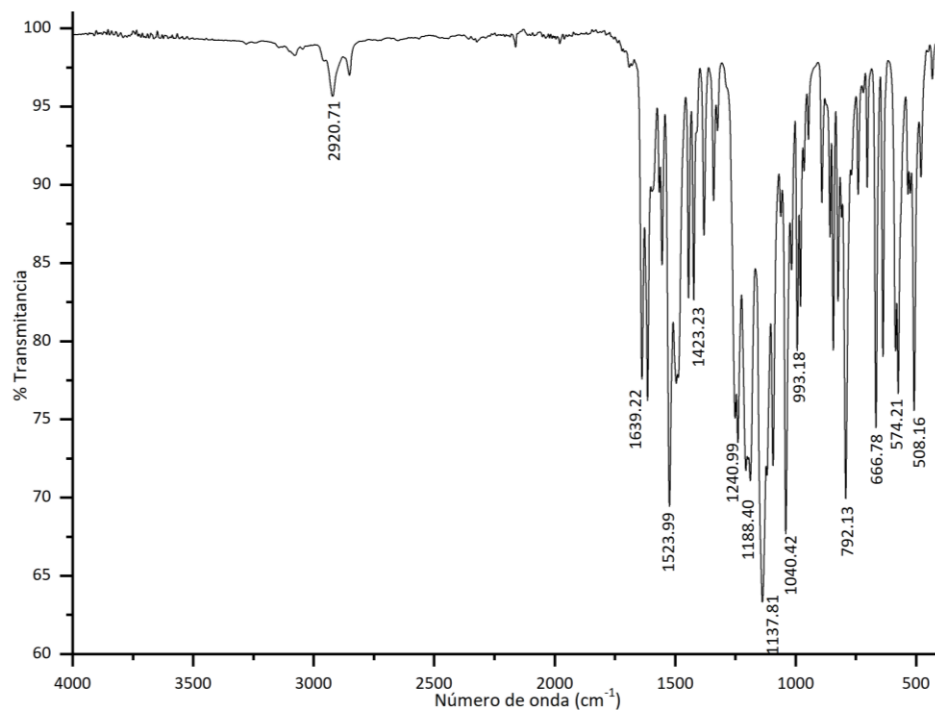
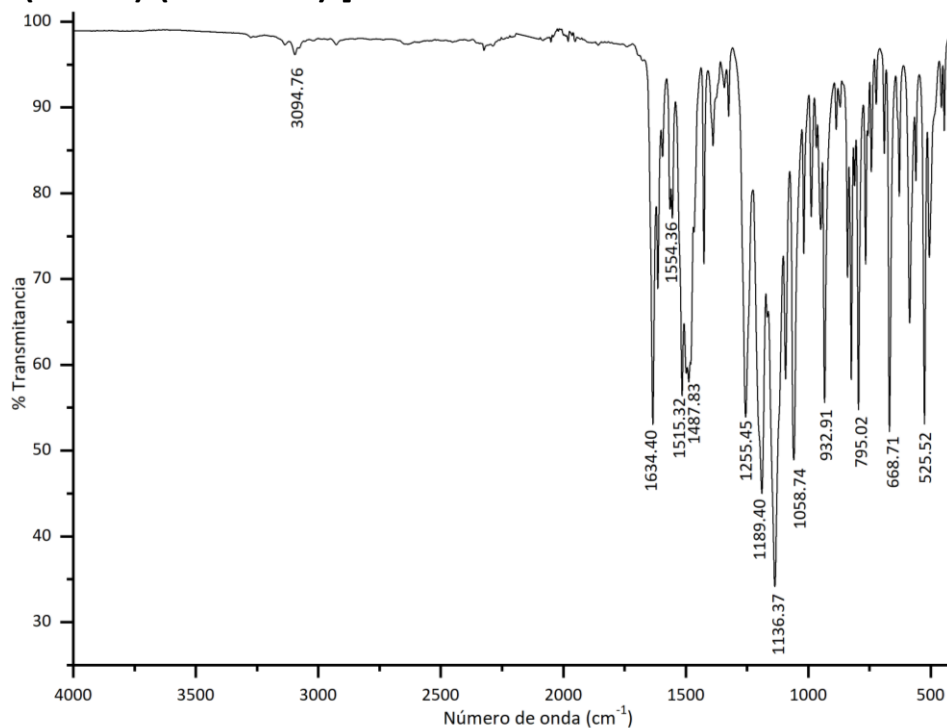
H.7. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,4-difluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II) [Co(hfacac)₂(24DFFP)₂].

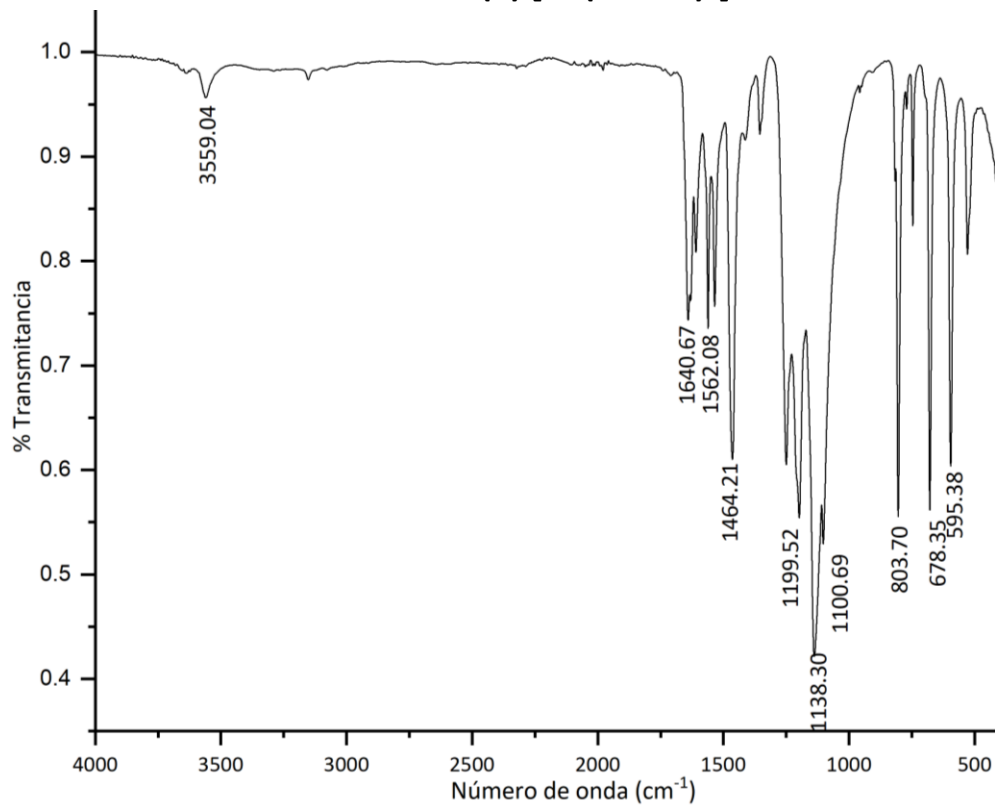
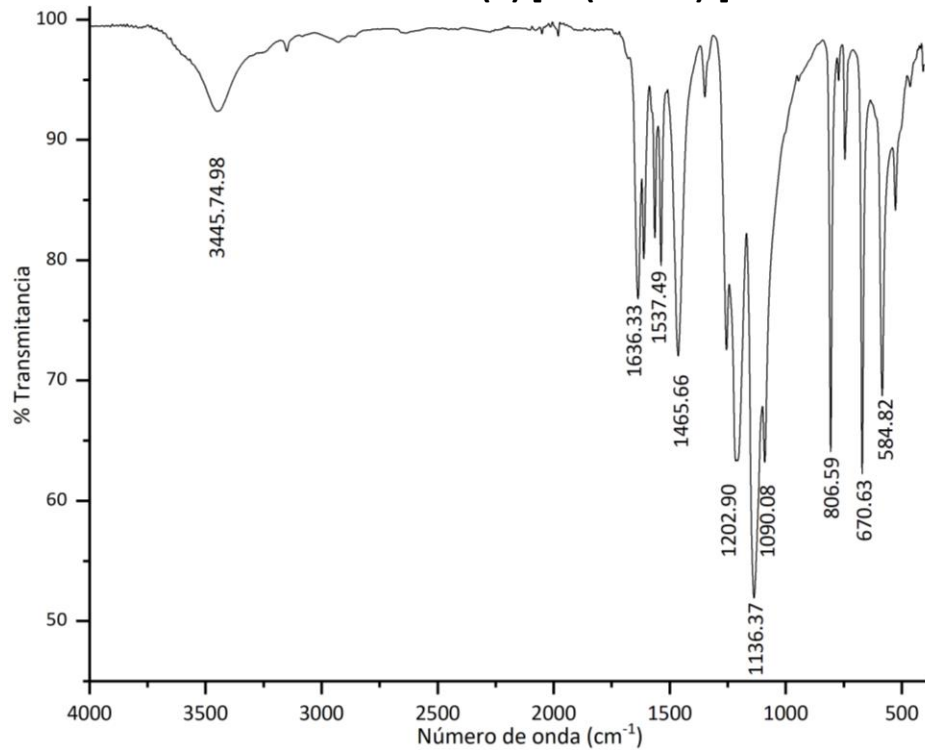


H.8. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,3,4-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II) [Co(hfacac)₂(234TFPP)₂].



H.9. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II) [Co(hfacac)₂(245TFFP)₂].**H.10. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,4,6-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II) [Co(hfacac)₂(246TFFP)₂].**

H.11 . *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II) [Co(hfacac)₂(345TFFP)₂].**H.12. *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II) [Co(hfacac)₂(2346TFFP)₂].**

H.13. Hexafluoroacetilacetonato de cobre (II) [Cu(hfacac)₂].**H.14. Hexafluoroacetilacetonato de cobalto (II) [Co(hfacac)₂].**

I. Análisis elemental de los compuestos de coordinación

I.1. Compuestos de coordinación con cobre

No. De registro	Muestra	Valor	N[%]	C[%]	H[%]	S[%]	Fecha de análisis
434	Cu(hfacac) ₂ (24TFFP) ₂	Teórico	6.13	44.68	1.98	-	20/08/2019
		Exp.	6.13	44.40	2.40	-	
235	Cu(hfacac) ₂ (234TFFP) ₂	Teórico	5.90	42.89	1.70	-	08/05/2019
		Exp.	5.73	43.84	1.56	-	
435	Cu(hfacac) ₂ (245TFFP) ₂	Teórico	5.90	42.89	1.70	-	20/08/2019
		Exp.	6.05	43.02	1.59	-	
351	Cu(hfacac) ₂ (246TFFP) ₂	Teórico	5.90	42.89	1.70	-	12/06/2019
		Exp.	6.28	43.72	1.64	-	
350	Cu(hfacac) ₂ (345TFFP) ₂	Teórico	5.90'	42.89	1.70	-	12/06/2019
		Exp.	6.30	46.21	1.70	-	
436	Cu(hfacac) ₂ (2346TFFP) ₂	Teórico	5.68	41.42	1.43	-	20/08/1019
		Exp.	5.93	41.75	1.37	-	

Para el No. de registro 351 y 350 el promedio de los valores obtenidos es: N=9.42 %, C=40.13 %, H=7.35 % y S=21.40 %. Los valores certificados son: N=9.35 %, C=40.25 %, H=7.43 % y S=21.49 %. Para el No. de registro 235 el promedio de los valores obtenidos es: N=9.23 %, C=40.20 %, H=7.50 % y S=21.56 %. Los valores certificados son: N=9.35 %, C=40.25 %, H=7.43 % y S=21.49 %. Para el No. de registro 434,435 y 436 el promedio de los valores obtenidos es: N=16.29 %, C=41.58 %, H = 4.63 % y S=18.49 %. Los valores certificados son: N=16.22 %, C=41.79 %, H=4.66 % y S=18.60 %.

I.2. Compuestos de coordinación con cobre

No. De registro	Muestra	Valor	N[%]	C[%]	H[%]	S[%]	Fecha de análisis
646	Co(hfacac) ₂ (234TFFP) ₂	Teórico	5.93	43.19	1.71	-	10/12/2019
		Exp.	5.91	43.74	1.60	-	
644	Co(hfacac) ₂ (245TFFP) ₂	Teórico	5.93	43.19	1.71	-	10/12/2019
		Exp.	5.67	43.60	1.70	-	
643	Co(hfacac) ₂ (246TFFP) ₂	Teórico	5.93	43.19	1.71	-	10/12/2019
		Exp.	5.84	43.08	2.38	-	
645	Co(hfacac) ₂ (345TFFP) ₂	Teórico	5.93	43.19	1.71	-	10/12/2019
		Exp.	5.89	43.20	1.76	-	
558	Co(hfacac) ₂ (2346TFFP) ₂	Teórico	5.71	41.61	1.44	-	18/10/2019
		Exp.	5.86	41.63	1.58	-	

Para los No. de registro 643-646 el promedio de los valores obtenidos es: N=16.29 %, C = 41.69 %, H = 4.60 % y S = 18.47 %. Los valores certificados son: N = 16.22 %, C = 41.79 %, H = 4.66 % y S=18.60 %. Para el No. de registro 558 el promedio de los valores obtenidos es: N = 16.07 %, C = 41.83 % y H = 4.65 %. Los valores certificados son: N = 16.22 %, C = 41.79 % y H = 4.66 %. 18/10/2019

Equipos: Analizador elemental, marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000. Temperatura del horno: 950 °C. Microbalanza, marca Mettler Toledo, modelo XP6.

Se utilizó el material de referencia metionina como estándar de verificación, marca Thermo Scientific con número de certificado 237031.

Responsable de los análisis y el informe de resultados: Q. María de la Paz Orta Pérez

J. Rayos X de los compuestos de coordinación

J.1. Cu(hfacac)₂(24DFFP)₂

trans-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,4-difluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II)

Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₈ CuF ₁₆ N ₄ O ₄
Masa Molar(g/mol)	914.06
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, b, c (Å)	9.3048 (3), 9.6983 (3), 10.3013 (4)
α, β, γ (°)	82.2912 (9), 84.8427 (10), 73.6510 (10)
Volumen(Å ³)	882.62 (5)
Z	1
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.7201
Dimensiones del cristal (mm)	0.448 X 0.372 X 0.292
Tipo de radiación(Å)	Moka 0.71073
Temperatura(K)	150(2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3223
No. de parámetros	314
No. de restricciones	151
Ajuste de refinamiento	1.067
R[>2σ(I)]	R1= 0.0279, wR2=0.0693
Índices R (todos los datos)	R1=0.0296, wR2=0.0705

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto de coordinación.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Cu1-O2a	1.993(1)	Cu1-O1	2.267(1)	C6-N1	1.347(2)
Cu1-O2	1.993(1)	C16-O2	1.254(2)	N2-C8	1.411(2)
Cu1-N1a	2.005(1)	C14-O1	1.235(2)	C2-N1	1.338(2)
Cu1-N1	2.005(1)	C11-F1	1.353(2)	C13-F2	1.330(3)
Cu1-O1a	2.267(1)	C7-N2	1.269(2)	C13a-F2a	1.330(3)
Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)
O2a-Cu1-O2	180.00	N1-Cu27-O1	89.5(5)	C2-N1-C6	118.4(1)
O2a-Cu1-N1a	89.70(5)	O1a-Cu27-O1	180.0	C2-N1-Cu27	122.2(1)
O2-Cu1-N1a	90.30(5)	O2-C16-C15	130.1(2)	C6-N1-Cu27	119.4(1)
O2a-Cu1-N1	90.30(5)	O2-C16-C18	111.7(1)	C14-O1-Cu27	119.8(1)
O2-Cu1-N1	89.70(5)	O1-C14-C15	129.1(2)	C13-C8-N2	119.5(2)
N1a-Cu1-N1	180.00	O1-C14-C17	113.6(1)	C13a-C8-N2	125.4(3)
O2a-Cu1-O1a	86.82(5)	C12A-C11-F1	119.0(2)	C9a-C8-N2	117.1(4)
O2-Cu1-O1a	93.18(5)	F1-C11-C12	117.9(2)	C9-C8-N2	123.3(2)
N1a-Cu1-O1a	89.53(5)	F1-C11-C10	118.8(2)	F2-C13-C12	118.9(2)
N1-Cu1-O1a	90.47(5)	F1-C11-C10a	118.1(2)	F2-C13-C8	117.4(2)
O2a-Cu1-O1	93.18(5)	N2-C7-C4	120.3(2)	F2A-C13a-C12a	118.9(3)
O2-Cu1-O1	86.82(5)	N1-C6-C5	122.8(2)	F2a-C13a-C8	116.9(3)
N1a-Cu1-O1	90.47(5)	N1-C2-C3	122.1(2)		

J.2. Cu(hfacac)₂(234TFFP)₂*trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(2,3,4-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II)

Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₆ CuF ₁₈ N ₄ O ₄
Masa Molar(g/mol)	950.05
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, b, c (Å)	9.0817 (3), 9.6550 (4), 11.2463 (4)
α, β, γ (°)	85.1955 (12), 85.4611 (14), 68.4943 (12)
Volumen(Å ³)	912.99 (6)
Z	1
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.728
Dimensiones del cristal (mm)	0.297 X 0.287 X 0.277
Tipo de radiación(Å)	Moka 0.71073
Temperatura(K)	272 (2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3346
No. de parámetros	305
No. de restricciones	90
Ajuste de refinamiento	1.107
R[I>2σ(I)]	R1 = 0.0600, wR2 = 0.1043
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0846, wR2 = 0.1160

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto de coordinación.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Cu1-N1a	2.003(3)	N1-C2	1.333(4)	C7-N2	1.260(4)
Cu1-N1	2.003(3)	N1-C6	1.349(4)	C17-F5a	1.198(8)
Cu1-O1a	2.095(2)	C18-F8	1.293(5)	C17-F5	1.216(6)
Cu1-O1	2.095(2)	C18-F10	1.311(5)	C17-F7	1.346(6)
Cu1-O2a	2.167(3)	C18-F9	1.320(5)	C17-F6	1.347(6)
Cu1-O2	2.167(3)	C13-F3	1.337(4)	C17-F7a	1.383(8)
F1-C11	1.350(5)	C12-F2	1.332(5)	C17-F6a	1.426(7)
O1-C14	1.231(4)	C8-N2	1.414(5)		
Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)
N1a-Cu1-N1	180.0	O1a-Cu1-O2	93.02(9)	F3-C13-C8	120.5(4)
N1a-Cu1-O1a	91.0(1)	O1-Cu1-O2	86.98(9)	F2-C12-C11	120.7(4)
N1-Cu1-O1a	89.0(1)	O2a-Cu1-O2	180.0	F2-C1-C13	120.5(4)
N1a-Cu1-O1	89.0(1)	C14-O1-Cu1	125.5(2)	F1-11-C10	120.4(5)
N1-Cu1-O1	91.0(1)	C2-N1-C6	117.2(3)	F1-C11-C12	117.6(5)
O1a-Cu1-O1	180.0	C2-N1-Cu1	122.3(2)	C13-C8-N2	117.0(4)
N1a-Cu1-O2a	89.1(1)	C6-N1-Cu1	120.4(3)	C9-C8-N2	124.8(4)
N1-Cu1-O2a	90.9(1)	O2-C16-C15	128.9(3)	N2-C7-C4	121.4(4)
O1a-Cu1-O2a	86.98(9)	O2-C16-C18	113.2(3)	N1-C6-C5	122.7(4)
O1-Cu1-O2a	93.02(9)	O1-C14-C15	129.7(3)	C16-O2-Cu1	124.2(2)
N1a-Cu1-O2	90.9(1)	O1-C14-C17	112.8(3)	N1-C2-C3	123.1(3)
N1-Cu1-O2	89.1(1)	F3-C13-C12	117.9(4)		

J.3. Cu(hfacac)₂(245TFFP)₂***trans-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II)***

Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₆ CuF ₁₈ N ₄ O ₄
Masa Molar(g/mol)	950.05
Sistema cristalino	<i>Triclínico</i>
Grupo espacial	<i>P-1</i>
a, b, c (Å)	9.3979 (4), 9.4453 (4), 10.8572 (5)
α, β, γ (°)	90.8480 (10), 96.8380 (19), 104.2080 (10)
Volumen(Å ³)	926.65 (7)
Z	1
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.702
Dimensiones del cristal (mm)	0.400 X 0.200 X 0.200
Tipo de radiación(Å)	Moka 0.71073
Temperatura(K)	298 (2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3411
No. de parámetros	343
No. de restricciones	207
Ajuste de refinamiento	1.112
R[I>2σ(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0988
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1034

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto de coordinación.

<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>
Cu1-O1a	2.025(2)	N1-C2	1.327(3)	C10-F3	1.344(4)
Cu1-O1	2.025(2)	N1-C6	1.339(3)	C11-F2a	1.350(1)
Cu1-N1	2.026(2)	O1-C14	1.238(3)	C11-F2	1.364(5)
Cu1-N1a	2.026(2)	O2-C16	1.225(3)	C13-F1	1.335(4)
Cu1-O2a	2.213(2)	N2-C7	1.244(3)		
Cu1-O2	2.213(2)	N2-C8	1.410(3)		
<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>
O1a-Cu1-O1	180.00	N1-Cu1-O2	89.32(8)	C9-C8-N2	125.8(2)
O1a-Cu1-N1	89.19(7)	N1a-Cu1-O2	90.68(8)	N2-C7-C4	120.8(2)
O1-Cu1-N1	90.81(7)	O2a-Cu1-O2	180.00	F3-C10-C11	118.8(3)
O1a-Cu1-N1a	90.81(7)	C2-N1-C6	117.3(2)	F3-C10-C9	120.3(3)
O1-Cu1-N1a	89.19(7)	C2-N1-Cu1	123.0(2)	F2a-C11-C10	116.(2)
N1-Cu1-N1a	180.00	C6-N1-Cu1	119.6(2)	F2a-C11-C12	118.8(2)
O1a-Cu1-O2a	87.78(7)	C14-O1-Cu1	125.9(2)	F1-C13-C8	118.6(2)
O1-Cu1-O2a	92.22(7)	C16-O2-Cu1	122.1(2)	F1-C13-C12	117.9(3)
N1-Cu1-O2a	90.68(8)	C7-N2-C8	122.6(2)	O1-C14-C15	129.9(2)
N1a-Cu1-O2a	89.32(8)	N1-C2-C3	123.0(2)	O1-C14-C17	111.3(3)
O1a-Cu1-O2	92.22(7)	N1-C6-C5	123.5(2)	O2-C16-C15	128.8(3)
O1-Cu1-O2	87.78(7)	C13-C8-N2	117.1(2)	O2-C16-C18	113.6(3)

J.4. Cu(hfacac)₂(246TFFP)₂*trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(2,4,6-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II)

Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₆ CuF ₁₈ N ₄ O ₄
Masa Molar(g/mol)	950.05
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, b, c (Å)	7.3192 (3), 9.3040 (3), 14.3451 (5)
α, β, γ (°)	74.2430 (10), 83.7080 (10), 82.1590 (10)
Volumen(Å ³)	928.67 (6)
Z	1
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.699}
Dimensiones del cristal (mm)	0.348 X 0.297 X 0.146
Tipo de radiación(Å)	Moka 0.71073
Temperatura(K)	298 (2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3396
No. de parámetros	333
No. de restricciones	180
Ajuste de refinamiento	1.126
R[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1168
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0818, wR2 = 0.1290

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto de coordinación.

<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud (Å)</i>
Cu1-O2	1.947(2)	Cu1-O1a	2.316(3)	N2-C7	1.255(5)
Cu1-O2a	1.947(2)	F1-C9	1.352(5)	N2-C8	1.411(5)
Cu1-N1a	2.065(3)	O1-C14	1.229(5)	F2-C11	1.350(5)
Cu1-N1	2.065(3)	N1-C2	1.328(5)	O2-C16	1.251(4)
Cu1-O1	2.316(3)	N1-C6	1.337(4)	F3-C13	1.340(5)
<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Ángulo(°)</i>
O2-Cu1-O2a	180.0	N1-C6-C5	123.4(3)	C9-C8-N2	126.3(4)
O2-Cu1-N1a	89.8(1)	N2-C7-C4	122.1(4)	C13-C8-N2	118.7(3)
O2a-Cu1-N1a	90.2(1)	N1a-Cu1-O1a	87.9(1)	F1-C9-C10	118.1(4)
O2-Cu1-N1	90.2(1)	N1-Cu1-O1a	92.1(1)	F1-C9-C8	118.2(4)
O2a-Cu1-N1	89.8(1)	O1-Cu1-O1a	180.0	F2-C11-C12	118.5(5)
N1a-Cu1-N1	180.0	C14-O1-Cu1	120.4(3)	F2-C11-C10	118.4(5)
O2-Cu1-O1	86.8(1)	C2-N1-C6	116.5(3)	O1-C14-C15	128.0(4)
O2a-Cu1-O1	93.1(1)	C2-N1-Cu1	121.5(2)	O1-C14-C17	115.9(4)
N1a-Cu1-O1	92.1(1)	C6-N1-Cu1	122.0(3)	O2-C16-C15	130.1(4)
N1-Cu1-O1	87.9(1)	C7-N2-C8	120.2(3)	O2-C16-C18	110.7(4)
O2-Cu1-O1a	93.1(1)	C16-O2-Cu1	129.4(3)	F3-C13-C12	118.1(4)
O2a-Cu1-O1a	86.8(1)	N1-C2-C3	123.8(4)	F3-C13-C8	118.0(4)

J.5. Cu(hfacac)₂(345TFFP)₂*trans-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II)*

Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₆ CuF ₁₈ N ₄ O ₄
Masa Molar(g/mol)	950.05
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, b, c (Å)	7.3266 (3), 9.9352 (4), 13.3184 (6)
α, β, γ (°)	92.5640 (10), 102.5880 (10), 94.3600 (10)
Volumen(Å ³)	941.55 (7)
Z	1
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.676
Dimensiones del cristal (mm)	0.409 X 0.163 X 0.152
Tipo de radiación(Å)	Moka 0.71073
Temperatura(K)	298 (2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3449
No. de parámetros	333
No. de restricciones	180
Ajuste de refinamiento	1.184
R[I>2σ(I)]	R1 = 0.0726, wR2 = 0.1075
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1010, wR2 = 0.1194

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto de coordinación.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Cu1-N1a	2.020(3)	F1-C10	1.350(5)	O2-C16	1.241(5)
Cu1-N1	2.020(3)	O1-C14	1.228(5)	N2-C7	1.248(5)
Cu1-O2a	2.111(3)	N1-C2	1.323(5)	N2-C8	1.414(5)
Cu1-O2	2.111(3)	N1-C6	1.328(5)	F3-C12	1.341(5)
Cu1-O1	2.124(3)	C2-C3	1.374(5)		
Cu1-O1a	2.125(3)	F2-C11	1.340(5)		
Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)
N1a-Cu1-N1	180.0(1)	O2-Cu1-O1a	92.38(1)	C9-C8-N2	122.6(4)
N1a-Cu1-O2a	90.6(1)	O1-Cu1-O1a	180.0	F1-C10-C11	118.5(5)
N1-Cu1-O2a	89.4(1)	C14-O1-Cu1	124.2(3)	F1-C10-C9	119.4(5)
N1a-Cu1-O2	89.4(1)	C2-N1-C6	116.6(4)	F2-C11-C12	121.5(6)
O2a-Cu1-O2	180.0	C2-N1-Cu1	123.5(3)	F2-C11-C10	119.9(6)
N1a-Cu1-O1	90.6(1)	C6-N1-Cu1	119.9(3)	F3-C12-C11	118.2(5)
N1-Cu1-O1	89.4(1)	N1-C2-C3	123.0(4)	F3-C12-C13	120.4(6)
O2a-Cu1-O1	92.4(1)	C16-O2-Cu1	124.9(3)	O1-C14-C15	129.5(4)
O2-Cu1-O1	87.6(1)	C7-N2-C8	119.8(4)	O1-C14-C17	113.6(4)
N1a-Cu1-O1a	89.4(1)	N1-C6-C5	123.9(4)	O2-C16-C15	128.8(4)
N1-Cu1-O1a	90.6(1)	N2-C7-C4	122.5(4)	O2-C16-C18	112.6(5)
O2a-Cu1-O1a	87.6(1)	C13-C8-N2	117.6(4)		

J.6. Cu(hfacac)₂(2346TFFP)₂*trans-bis(hexafluoroacetilacetonato) bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina) de cobre(II)*

Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₄ CuF ₂₀ N ₄ O ₄
Masa Molar(g/mol)	986.03
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, b, c (Å)	8.3503 (4), 10.5805 (4), 10.8262 (5)
α, β, γ (°)	94.9975 (10), 110.4138 (10), 99.6248 (11)
Volumen(Å ³)	872.79 (7)
Z	1
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.876
Dimensiones del cristal (mm)	0.386 X 0.285 X 0.281
Tipo de radiación(Å)	Moka 0.71073
Temperatura(K)	150 (2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3189
No. de parámetros	286
No. de restricciones	0
Ajuste de refinamiento	1.045
R[I>2σ(I)]	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0933
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0937

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto de coordinación.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Cu1-N1	2.014(2)	Cu1-O1a	2.143(2)	F4-C13	1.335(3)
Cu1-N1a	2.014(2)	F1-C9	1.349(3)	C7-N32	1.266(3)
Cu1-O17	2.121(2)	N1-C2	1.332(3)	C11-F2	1.350(3)
Cu1-O17a	2.121(2)	N1-C6	1.345(3)		
Cu1-O1	2.143(2)	F3-C12	1.324(3)		
Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)
N1-Cu1-N1a	180.00	O17a-Cu1-O1a	87.2(6)	F4-C13-C12	119.5(2)
N1-Cu1-O17	89.53(6)	O1-Cu1-O1a	180.0(8)	F4-C13-C8	119.0(2)
N1a-Cu1-O17	90.47(6)	C2-N1-C6	118.4(2)	F3-C12-C11	120.1(2)
N1-Cu1-O17a	90.47(6)	C2-N1-Cu1	119.3(1)	F3-C12-C13	120.3(2)
N1a-Cu1-O17a	89.53(6)	C6-N1-Cu1	122.0(1)	O17-C14-C15	129.7(2)
O17-Cu1-O17a	180.00(9)	N1-C6-C5	122.6(2)	O17-C14-C17	113.4(2)
N1-Cu1-O1	90.51(6)	N32-C7-C4	121.6(2)	O1-C16-C15	129.1(2)
N1a-Cu1-O1	89.49(6)	C13-C8-N32	120.5(2)	O1-C16-C18	113.5(2)
O17-Cu1-O1	87.16(6)	C9-C8-N32	123.4(2)	C14-O17-Cu1	122.4(1)
O17-Cu1-O1	92.84(6)	F1-C9-C10	118.1(2)	N1-C2-C3	122.4(2)
N1-Cu1-O1a	89.49(6)	F1-C9-C8	117.8(2)	C16-O1-Cu1	122.9(1)
N1a-Cu1-O1a	90.51(6)	F2-C11-C10	119.7(2)		
O17-Cu1-O1a	92.84(6)	F2-C11-C12	118.4(2)		

J.7. Co(hfacac)₂(345TFFP)₂*trans-bis*(hexafluoroacetilacetato) *bis*(3,4,5-trifluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II)

Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₆ CoF ₁₈ N ₄ O ₄
Masa Molar(g/mol)	945.44
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, b, c (Å)	6.8434 (4), 10.3141 (7), 13.2179 (9)
α, β, γ (°)	96.355 (3), 101.650 (3), 93.286 (3)
Volumen(Å ³)	905.08 (10)
Z	1
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.735
Dimensiones del cristal (mm)	0.338 X 0.272 X 0.098
Tipo de radiación(Å)	Moka 0.71073
Temperatura(K)	293 (2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3364
No. de parámetros	277
No. de restricciones	0
Ajuste de refinamiento	1.18
R[>2σ(I)]	R1 = 0.0796, wR2 = 0.1029
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1130, wR2 = 0.1187

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto de coordinación.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Co1-O2	2.053(3)	Co1-N1a	2.172(4)	F2-C11	1.351(5)
Co1-O2a	2.053(3)	N1-C6	1.337(5)	N2-C7	1.259(6)
Co1-O1	2.056(3)	N1-C2	1.344(5)	N2-C8	1.419(6)
Co1-O1a	2.056(3)	O1-C14	1.262(5)	O2-C16	1.259(5)
Co1-N1	2.172(4)	F1-C10	1.363(5)	F3-C12	1.338(5)
Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)
O2-Co1-O2a	180.0(9)	O2a-Co1-N1a	90.7(1)	N1-C6-C5	123.8(4)
O2-Co1-O1	89.3(1)	O1-Co1-N1a	90.4(1)	N2-C7-C4	121.7(4)
O2a-Co1-O1	90.7(1)	O1a-Co1-N1a	89.6(1)	C13-C8-N2	118.0(4)
O2-Co1-O1a	90.7(1)	N1-Co1-N1a	180.0	C9-C8-N2	122.9(4)
O2a-Co1-O1a	89.3(1)	C6-N1-C2	116.9(4)	C9-C10-F1	120.2(4)
O1-Co1-O1a	180.0	C6-N1-Co1	121.2(3)	F1-C10-C11	117.0(4)
O2-Co1-N1	90.7(1)	C2-N1-Co1	121.8(3)	F2-C11-C10	121.1(5)
O2a-Co1-N1	89.2(1)	C14-O1-Co1	125.0(3)	F2-C11-C12	120.4(5)
O1-Co1-N1	89.6(1)	C7-N2-C8	118.9(4)	F3-C12-C13	121.2(5)
O1a-Co1-N1	90.4(1)	C16-O2-Co1	125.2(3)	F3-C12-C11	118.4(5)
O2-Co1-N1a	89.2(1)	N1-C2-C3	123.1(4)		

J.4. Co(hfacac)₂(2346TFFP)₂***trans-bis(hexafluoroacetilacetato) bis(2,3,4,6-tetrafluorofenil-4-piridilimina) de cobalto(II)***

Fórmula Química	C ₃₄ H ₁₄ CoF ₂₀ N ₄ O ₄
Masa Molar(g/mol)	981.42
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a, b, c (Å)	8.3136 (4), 10.5800 (6), 10.9868 (6)
α, β, γ (°)	95.4465 (19), 110.5682 (16), 98.4744 (19)
Volumen(Å ³)	883.60 (8)
Z	1
Densidad (calculada) [mg/m ³]	1.844
Dimensiones del cristal (mm)	0.438 X 0.292 X 0.146
Tipo de radiación(Å)	Moka 0.71073
Temperatura(K)	150 (2)
Refinamiento	
No. de reflexiones	3245
No. de parámetros	286
No. de restricciones	0
Ajuste de refinamiento	1.072
R[I>2σ(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.0971
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1034

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto de coordinación.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Co1-O2	2.059(2)	O(1)-C(14)	1.257(3)	C12-F3	1.316(4)
Co1-O2a	2.059(2)	F(1)-C(9)	1.344(4)	C11-F2	1.353(3)
Co1-O1a	2.068(2)	N(1)-C(2)	1.341(4)	C8-N2	1.417(4)
Co1-O1	2.068(2)	N(1)-C(6)	1.345(4)	C7-N2	1.272(4)
Co1-N1a	2.149(2)	C(13)-F(4)	1.340(3)		
Co1-N1	2.149(2)	C(16)-O(2)	1.257(3)		
Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)	Enlace	Ángulo(°)
O2-Co1-Oa	180.00	O1a-Co1-N1	89.01(8)	O2-C16-C18	113.5(3)
O2-Co1-O1a	90.99(7)	O1-Co1-N1	90.99(8)	F3-C12-C11	119.7(3)
O2a-Co1-O1a	89.01(7)	N1a-Co1-N1	180.00	F3-C12-C13	121.5(3)
O2-Co1-O1	89.01(7)	C14-O1-Co1	123.6(2)	F2-C11-C10	119.9(3)
O2a-Co1-O1	90.99(7)	C2-N1-C6	117.7(2)	F2-C11-C12	118.0(3)
O1a-Co1-O1	180.00	C2-N1-Co1	119.2(2)	F1-C9-C10	118.3(3)
O2-Co1-N1a	88.58(8)	C6-N1-Co1	122.7(2)	F1-C9-C8	118.3(3)
O2a-Co1-N1a	91.42(8)	F4-C13-C8	119.3(3)	N2-C7-4	121.6(3)
O1a-Co1-N1a	90.99(8)	F4-C13-C12	118.7(3)	N1-C6-C5	123.1(3)
O1-Co1-N1a	89.01(8)	O1-C14-C15	128.5(3)	N1-C2-C3	122.6(3)
O2-Co1-N1	91.42(8)	O1-C14-C17	113.2(3)		
O2a-Co1-N1	88.58(8)	O2-C16-C15	129.1(3)		