



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE INTERACCIONES

**INTERMOLECULARES EN COMPLEJOS
DE NÍQUEL(II) CON TIOSEMICARBAZONAS
TRIDENTADAS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA:

ESTEFANIA ESPERANZA RODRIGUEZ JAUREGUI



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. LENA RUIZ AZUARA

VOCAL: Dr. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ

SECRETARIO: M. en C. SIMÓN HERNÁNDEZ ORTEGA

1er. SUPLENTE: M. en C. PAULINO GUILLERMO ZERÓN ESPINOSA

2do. SUPLENTE: Q. SERGIO SANTIAGO ROZENEL DOMENELLA

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:



INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM

EDIFICIO A

LABORATORIO 1-1

ASESOR:



Dr. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ

SUSTENTANTE:

ESTEFANIA ESPERANZA RODRIGUEZ JAUREGUI

Agradecimientos

Primeramente, a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química.

A mis profesores por todo el apoyo y los conocimientos brindados que enriquecieron mi formación académica.

Al Dr. Jesús Valdés Martínez por su apoyo y paciencia a lo largo del proyecto.

A la Dra. Teresa Torres-Blancas por su colaboración en el proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada como ayudante de Investigador Nacional Nivel III.

A los técnicos académicos:

Dr. Rubén Alfredo Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega (Difracción de Rayos X)

Q. María de la Paz Orta Pérez y Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (Espectroscopía Infrarroja)

Dra. María del Carmen García González, Dr. Francisco Javier González Flores e I.Q. Luis Velasco Ibarra (Espectrometría de Masas)

A los todos los miembros del jurado por su tiempo y aportaciones a este trabajo.

RESUMEN

Este proyecto pretende mejorar el entendimiento de la Química Supramolecular de las tiosemicarbazonas y sus compuestos de coordinación, enfatizando la importancia y aplicación de la Ingeniería de Cristales.

Con la intención de probar la hipótesis de que dada la similitud geométrica entre la 2-aminopiridina y el anillo quelato formado por la tiosemicarbazona coordinada, ya que en ambos casos se tiene un nitrógeno dentro de un anillo, que puede actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno, y un grupo amina que funciona como donador de enlaces de hidrógeno, en el mismo arreglo geométrico.

Para probar esta hipótesis sintetizamos tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos, compuestos con la facilidad de formar enlaces de hidrógeno, así como interacciones O, N, S con el ion metálico. Empleamos a las tiosemicarbazonas como ligantes tridentados para sintetizar compuestos de coordinación con Ni (II) como centro metálico y obtuvimos compuestos cuadrado planos distorsionados con una amina ocupando la cuarta posición de coordinación.

Las interacciones en el arreglo cristalino muestran la formación de enlaces de hidrógeno análogos a los que se encuentran en las redes cristalinas de la 2-aminopiridina y sus derivados; adicionalmente observamos en todas las estructuras interacciones entre los anillos quelato y el anillo de fenilo. Interacciones que han sido poco estudiadas por lo que estas estructuras podrían ser un medio para hacer un estudio sistemático de las mismas.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	1
ÍNDICE DE TABLAS.....	5
1. INTRODUCCIÓN	7
2.ANTECEDENTES	8
2.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	8
2.2 INGENIERÍA DE CRISTALES.....	8
2.3 INTERACCIONES INTERMOLECULARES.....	9
2.3.1 Interacciones ión – dipolo.....	10
2.3.2 Fuerzas de Van der Waals.....	11
2.3.3 Enlace de Hidrógeno.....	11
2.3.4 Interacciones aromáticas	14
2.4 Tiosemicarbazonas.....	17
2.5 Níquel.....	22
2.5.1 Coordinación de níquel (II)	23
2.6 Superficies de hirshfeld	23
2.7 Tecnicas de caracterización	25
2.7.1 Difracción de rayos X	25
2.7.2 Resonancia Magnética Nuclear	26
2.7.3 Espectroscopia infrarroja.....	27
3. HIPÓTESIS	27
4. OBJETIVOS.....	28
4.1 Objetivos particulares	28
4.2 Estrategia	28

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
5.1 SÍNTESIS DE TIOSEMICARBAZONAS DERIVADAS DE SALICILALDEHIDOS.....	31
5.1.2 TIOSEMICARBAZONAS DERIVADAS DE SALICILALDEHÍDOS.....	31
H2BrSalMe.....	31
H2Br2SalEt	32
H2BrSalEt	33
5.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS.....	34
5.2.1 COMPLEJOS DE NÍQUEL(II) CON TIOSEMICARBAZONAS	34
Ni-BrSalMe-py.....	34
Ni-2BrSalEt-py	35
Ni-BrSalEt-NH3	35
6. RESULTADOS.....	36
6.1 TIOSEMICARBAZONAS DERIVADAS DE SALICILALDEHÍDOS.....	36
H2BrSalMe.....	36
H2Br2SalEt	37
H2BrSalEt	39
6.2 COMPLEJOS DE NÍQUEL CON TIOSEMICARBAZONAS.....	41
Ni-BrSalMe-py.....	41
Ni-2BrSalEt-py	45
Ni-BrSalEt-NH3.....	51
7.DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	55
8.CONCLUSIONES	58
BIBLIOGRAFIA	59
APÉNDICES	1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. El dímero de ácido carboxílico se usa como un sintón supramolecular en dos sistemas con tectones diferentes: (a) ácido benceno-p-dicarboxílico; (b) ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico

Figura 2. Ejemplos de interacción ion – dipolo

Figura 3. Interacciones primarias de enlace de hidrógeno con diferentes geometrías: a) *lineal*, b) *doblado*, c) *donador bifurcado*, d) *aceptor bifurcado*, e) *donador trifurcado*, f) *multifurcado*.

Figura 4. a) Interacciones secundarias atractivas en un arreglo DDD---AAA. b) Interacciones secundarias repulsivas en un arreglo DAD--- ADA.

Las interacciones primarias se ilustran con líneas punteadas en negritas.

Figura 5. a) Interacción entre un catión con un sistema π . b) Distribución electrónica en un anillo de benceno.

Figura 6. Algunas de las interacciones atractivas que dan lugar a las interacciones $\pi - \pi$

Figura 7. Ejemplo de los apilamientos laminares de las interacciones tipo cara – cara

Figura 8. Empaquetamiento de espigas (borde – cara) entre moléculas adyacentes

Figura 9. Geometría de las interacciones en estructuras aromáticas

Figura 10. Síntesis general de tiosemicarbazonas.

Figura 11. Geometrías *anti* y *syn* en tiosemicarbazonas alifáticas.

Figura 12. Conformaciones derivadas de saltCSs: a) Tiocarbonilo en posición *syn* respecto al nitrógeno imínico N1; b) Tiocarbonilo en posición *anti* respecto al nitrógeno imínico N1; c) Cuando el grupo hidroxilo no forma enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Figura 13. Tautomería tiona-tiol en tiosemicarbazonas.

Figura 14. Formas resonantes de las tiosemicarbazonas.

Figura 15. Modos de coordinación de las tiosemicarbazonas.

Figura 16. Modos de coordinación de tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos o hidroxacetofenonas.

Figura 17. Representación gráfica de la ley de Bragg

Figura 18. Similitudes estructurales entre: a) 2-aminopiridina y b) complejo metálico derivado de tiosemicarbazona.

Figura 19. Enlaces de hidrógeno complementarios presentes en la 2-aminopiridina.

Figura 20. Reacción empleada para la síntesis de las tiosemicarbazonas en este trabajo.

Figura 21. 5-Bromosalicilaldehido-4-metiltiosemicarbazona

Figura 22. 3,5-Dibromosalicilaldehido-4-etiltiosemicarbazona

Figura 23. 5-Bromosalicilaldehido-4-etiltiosemicarbazona

Figura 24. Síntesis de complejos de níquel

Figura 25. Piridina(5-Bromosalicilden-4-metiltiosemicarbazonato) níquel(II)

Figura 26. Piridina(3,5-Dibromosalicilden-4-etiltiosemicarbazonato) níquel(II)

Figura 27. Piridina(5-Bromosalicilden-4-etiltiosemicarbonato) níquel

Figura 28. Ligante H₂BrSalMe

Figura 29. Ligante H₂Br₂SalEt

Figura 30. Ligante H₂BrSalEt

Figura 31. Complejo Ni-BrSalMe-py: a) Unidad asimétrica; b) Celda unitaria

Figura 32. Interacciones principales en la estructura cristalina del complejo: a) enlaces de hidrógeno tipo: N-H...N; b) superficie de Hirshfeld de dos moléculas superpuestas.

Figura 33. Interacciones entre las moléculas del cristal

Figura 34. Empaquetamiento en la estructura cristalina Ni-BrSalMe-py

Figura 35. Complejo Ni-2BrSalEt-py: a) Unidad asimétrica; b) Celda unitaria

Figura 36. Interacciones N-H ... N observadas en Ni-2BrSalEt-py.

Figura 37. Interacciones entre el anillo quelato Ni-O1-C6-C1-C7-N1 y el anillo bencénico del salicilaldehído en Ni-2BrSalEt-py

Figura 38. Moléculas que interactúan principalmente en el complejo cristalino Ni-2BrSalEt-py

Figura 39. Interacciones principales en la estructura cristalina del complejo: a) enlaces de hidrógeno tipo: N-H...N; b) superficie de Hirshfeld de dos moléculas superpuestas.

Figura 40. Empaquetamiento del compuesto sintetizado.

Figura 41. Complejo Ni-BrSalEt-NH₃: a) Unidad asimétrica; b) Celda unitaria

Figura 42. Interacción entre los anillos de los complejos

Figura 43. Energías calculadas entre las moléculas que interaccionan en el complejo cristalino Ni-BrSalEt-NH₃

Figura 44. Interacciones principales en la estructura cristalina del complejo: a) enlaces de hidrógeno tipo: N-H...N; b) superficie de Hirshfeld de dos moléculas superpuestas.

Figura 45. Empaquetamiento del complejo Ni-BrSalEt-NH₃

Figura 46. Complejos de Ni (II) sintetizados

Figura 47. Sintón supramolecular en los complejos.

Figura 48. Cadena 1D formada por las interacciones N-H...N en el compuesto Ni-BrSalEt-NH₃.

Figura 49. Cadenas 1D en la N-metilpiridin-2-amina.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Principales interacciones en Química Supramolecular

Tabla 2. Porcentajes elementales obtenidos en el A.E. para H₂BrSalMe

Tabla 3. Porcentajes elementales obtenidos en el A.E. para H₂Br₂SalEt

Tabla 4. Porcentajes elementales obtenidos en el A.E. para H₂BrSalEt

Tabla 5. Distancias y ángulos seleccionados en Ni-BrSalMe-py.

Tabla 6. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno presente en la molécula.

Tabla 7. Distancias y ángulos entre los anillos que interactúan en los complejos.

Tabla 8. Energías de interacción existentes entre las moléculas del compuesto sintetizado

Tabla 9. Distancias y ángulos seleccionados en Ni-2BrSalEt-py.

Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno presente en la molécula

Tabla 11. Distancias y ángulos entre los anillos que interactúan presentes en las tiosemicarbazonas

Tabla 12. Energías calculadas entre las moléculas que interaccionan en el complejo cristalino Ni-2BrSalEt-py

Tabla 13. Distancias (Å) y ángulos (°) entre el níquel y los ligantes en Ni-BrSalEt-NH₃.

Tabla 14. Ángulo entre los planos medios de los anillos de la molécula Ni-BrSalEt-NH₃.

Tabla 15. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno presente en la molécula.

Tabla 16. Distancias y ángulos entre los anillos que interactúan presentes en las tiosemicarbazonas

Tabla 17. Energías calculadas entre las moléculas que interaccionan en el complejo cristalino Ni-BrSalEt-NH₃.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio del comportamiento y las interacciones existentes entre los átomos de las moléculas se ha convertido en una parte esencial para la química dado que a éstas se atribuyen las propiedades físicas y químicas de los materiales. El entendimiento de estas interacciones ha permitido la innovación de los materiales mejorando su funcionalidad mediante el diseño de redes cristalinas¹. Entre las interacciones intermoleculares empleadas para el diseño y formación de redes cristalinas específicas una de las más importantes es el enlace de hidrógeno.

Las tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos han demostrado que pueden actuar como ligantes tridentados a través de sus átomos de N, O, S y también pueden desempeñarse como ligantes dianiónicos favoreciendo la formación de complejos metálicos neutros con iones metálicos M(II). Por otro lado, tienen átomos tanto aceptores como donadores de enlaces de hidrógeno (aun estando coordinada a un metal de transición). Dichas características hacen de las tiosemicarbazonas compuestos aptos para el estudio y entendimiento de las interacciones intermoleculares, así como su uso para el diseño de arreglos cristalinos, lo cual no ha sido estudiado sistemáticamente.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos y sus compuestos de coordinación con Ni (II) y se estudian las interacciones intermoleculares que forman bajo la hipótesis de que estas serán similares a las que presentan las 2-aminopiridinas.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM), análisis elemental por combustión (AE) y difracción por rayos X (RX).

2.ANTECEDENTES

2.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

La química supramolecular ha sido descrita como “la química más allá de la molécula” en ella a través del reconocimiento molecular y el autoensamble se forman supramoléculas partiendo de otras más simples a las cuales emplea como bloques constructores^{1,2}. Su principal objetivo es descubrir y crear nuevas formas complejas³.

En la química supramolecular el autoensamblaje es el proceso que hace uso de las interacciones no covalentes y cooperativas entre sí (fuerzas de Van der Waals, interacciones ión - dipolo, enlace de hidrógeno, interacciones π - π , así como interacciones de coordinación de metales) para controlar la organización de los bloques y mantenerlos unidos, formando estructuras a las que llamamos supramoléculas^{4,5}.

Por otro lado el reconocimiento molecular es la base de la química supramolecular ya que los sistemas supramoleculares involucran una combinación molecular selectiva por lo que requiere entender y dirigir estas interacciones para el diseño de receptores moleculares hechos a la medida^{4,6}.

2.2 INGENIERÍA DE CRISTALES

Es la rama de la química que busca diseñar y sintetizar estructuras moleculares en estado sólido con propiedades físicas y químicas deseadas basándose en la comprensión y la exploración de las interacciones intermoleculares⁷. Para lograrlo, requiere comprender el crecimiento de las estructuras cristalinas partiendo de las interacciones intermoleculares existentes y reconocibles dentro del arreglo cristalino orientando estas interacciones estratégicamente para la formación de arreglos moleculares particulares en el cristal, consiguiendo con esto la modificación de las características y las propiedades físicas y químicas de este, de modo tal que puede enfocarlas a una función determinada⁸.

Llamamos sintones supramoleculares a las interacciones repetitivas y reconocibles entre grupos funcionales, estos sintones supramoleculares unen entre sí tectones que son los componentes moleculares (moléculas) que forman el cristal. Es importante reconocer los sintones supramoleculares ya que nos ayuda a buscar nuevas rutas de síntesis complejas a través de una especie de retro-síntesis como la empleada en síntesis orgánica, difiriendo en el tipo de interacciones analizadas².

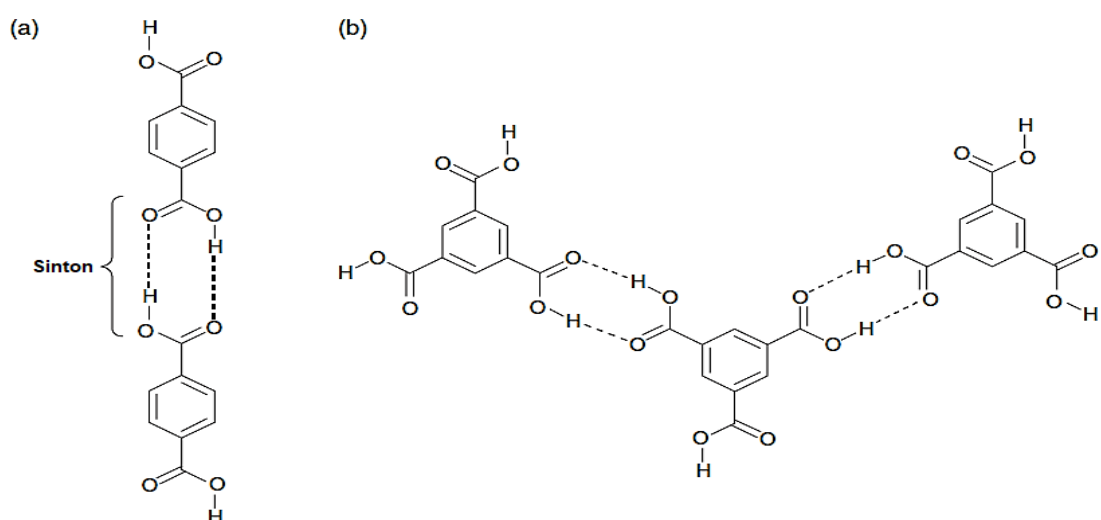


Figura1. El dímero de ácido carboxílico se usa como un sintón supramolecular en dos sistemas con tectones diferentes: (a) ácido benceno-p-dicarboxílico; (b) ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico².

2.3 INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Como se mencionó anteriormente la química supramolecular emplea interacciones de enlaces no covalentes englobando de esta manera un rango de efectos atractivos y repulsivos que analizáramos a continuación.

Tabla 1. Principales interacciones en Química Supramolecular (Adaptada del libro “Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry” de W. Steed, David R. Turner y Karl J. Wallace²)

Interacción	Energía (KJ/mol)	Especies que interaccionan
Ión - ión	200 – 300	Iones
Ión – dipolo	50 – 300	Iones y moléculas polares
Dipolo - dipolo	5 – 50	Moléculas polares
Enlace de hidrógeno	4 – 120	O, F o N con H
π - π	0 – 50	Cationes y sistemas π
Van der Waals	<5	Todas las moléculas

2.3.1 Interacciones ión – dipolo

Este tipo de interacciones atraen entre sí un ión y una molécula polar, la fuerza con la que se atraerán dependerá del momento dipolar y el tamaño de la molécula, así como del tamaño del ión y su carga;⁹ Existen tanto en estado sólido como en solución.

Los enlaces de coordinación se incluyen en este tipo de interacción y tienden a ser de naturaleza electrostática entre un catión metálico no polarizable y una o más bases duras.¹⁰

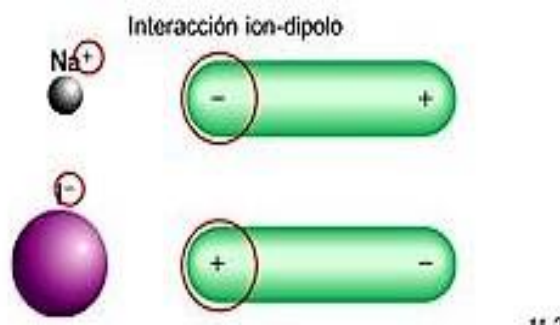


Figura 2. Ejemplos de interacción ión – dipolo⁹

2.3.2 Fuerzas de Van der Waals

Se denominan fuerzas de van Der Waals a todas aquellas fuerzas derivadas de interacciones electrostáticas como son dipolo – dipolo, dipolo - dipolo inducido y las fuerzas de dispersión de London.¹¹

- Fuerzas de dispersión de London

Son responsables de las interacciones existentes entre moléculas no polares. Se originan de la interacción de los momentos dipolares instantáneos en las moléculas, es decir por la polarización de una nube electrónica de una molécula vecina induciendo así un momento dipolar el cuál dura solo un instante y por lo mismo son interacciones muy débiles.¹⁰ Podemos decir que son el resultado de una interacción dipolo inducido - dipolo inducido.¹¹

- Interacción dipolo – dipolo inducido

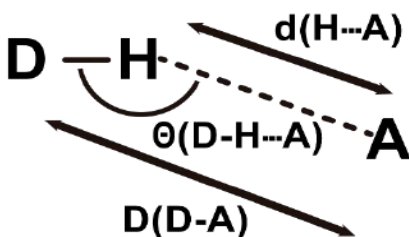
Estas interacciones se generan entre una molécula polar y un átomo o una molécula no polar. La distribución electrónica del átomo o molécula no polar se distorsionará debido a la fuerza del momento dipolar permanente de la molécula polar, dando lugar a una especie de dipolo inducido.^{9,12}

- Interacción dipolo – dipolo

Son las fuerzas de atracción que se originan entre dos moléculas polares, es decir aquellas que poseen un momento dipolar permanente dando lugar a una fuerza neta de atracción entre ellas.

2.3.3 Enlace de Hidrógeno

El enlace de hidrógeno es un tipo de interacción dipolo - dipolo particularmente fuerte entre un átomo de hidrógeno de un enlace polar (N – H, O – H o F – H) y un átomo electronegativo de O, N o F. Esta interacción se describe como:



En donde $D-H \cdots A$ es una molécula o parte de una y el átomo de hidrógeno se encuentra unido a un átomo electronegativo como N u O como donador (D), la línea punteada representa el enlace de hidrógeno y el aceptor (A) es un átomo de electronegatividad similar al donador (D) que a menudo posee al menos un par de electrones libres capaces de interactuar con el átomo de hidrógeno.^{9,10}

Los enlaces de hidrógeno se pueden dividir en 3 categorías dependiendo de su longitud, su fuerza y su geometría.

- Interacciones fuertes: Tienen un carácter similar a un enlace covalente, sin embargo, el átomo de hidrógeno se mantiene equidistante entre los átomos donador y aceptor, usualmente mantienen una geometría lineal.
- Interacciones moderadas: Se conforman de átomos donadores y aceptores neutros a través de pares de electrones libres disponibles. Este tipo de interacción se encuentra generalmente angulado, es decir, no presenta una geometría lineal.
- Interacciones débiles: Son interacciones que dan estabilidad a la estructura y cuándo existen en gran número pueden tener un impacto importante. Son poco lineales e involucran átomos aceptores y donadores poco convencionales.

Un enlace de hidrógeno lineal requiere una posición fija del átomo de hidrógeno con respecto al átomo aceptor, mientras que los enlaces de hidrógeno no lineales pueden formar una estructura cónica alrededor de la posición lineal ya que tienen muchas posiciones disponibles.

Debido a esta peculiaridad entre más largo sea el ángulo de enlace, se formará un cono más grande y habrá más posiciones posibles para la formación del enlace como se muestra en la figura 3.

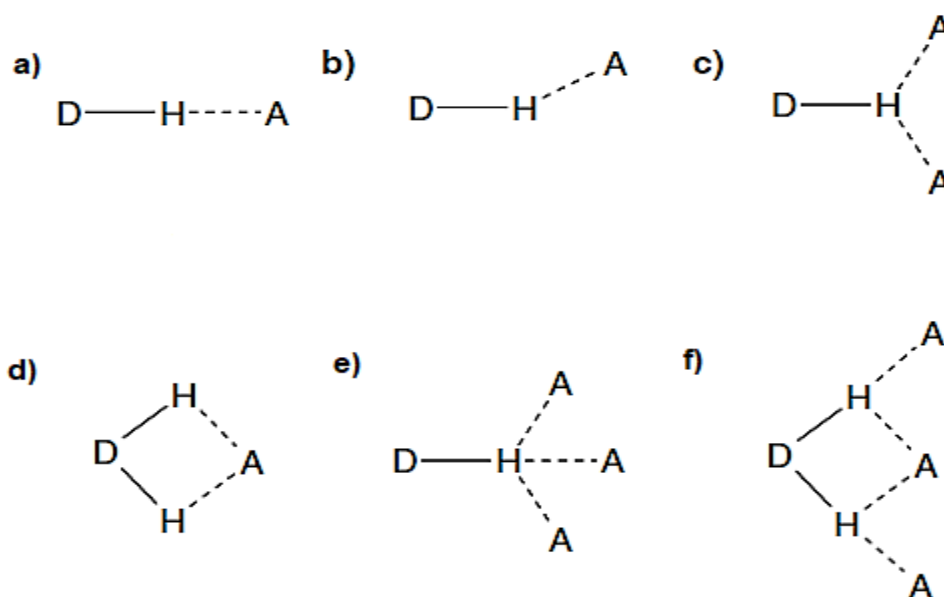


Figura 3. Interacciones de enlace de hidrógeno con diferentes geometrías: a) *lineal*, b) *doblado*, c) *donador bifurcado*, d) *aceptor bifurcado*, e) *donador trifurcado*, f) *multifurcado*.¹⁰

Los enlaces de hidrógeno más complejos pueden adoptar diversos tipos de simetría como son:

- Interacciones primarias del enlace de hidrógeno: Es aquella en la que existe una interacción directa entre grupo donador del grupo aceptor (figura 4).
- Interacciones secundarias del enlace de hidrógeno: En este tipo de interacciones las cargas de los átomos vecinos generan afinidad entre cargas opuestas o repulsión entre cargas iguales. Dicho comportamiento puede ilustrarse con la figura 4.

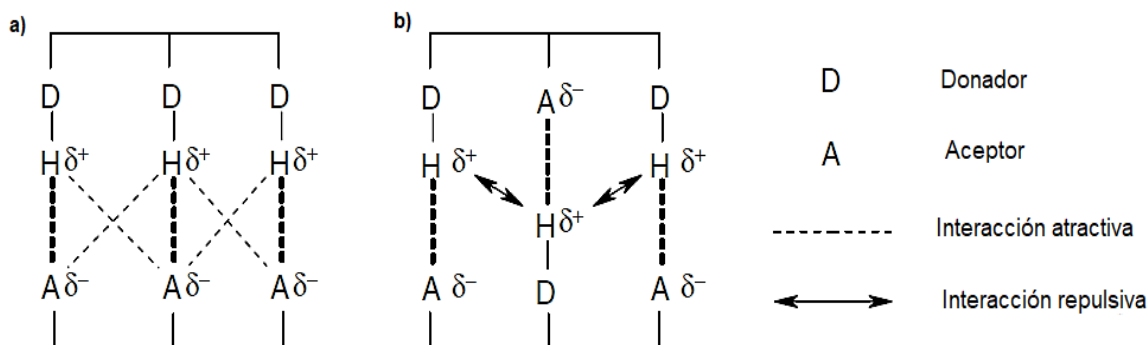


Figura 4. a) Interacciones secundarias atractivas en un arreglo DDD---AAA. b) Interacciones secundarias repulsivas en un arreglo DAD--- ADA.

Las interacciones primarias se ilustran con líneas punteadas en negritas.^{2,10}

2.3.4 Interacciones aromáticas

En sistemas supramoleculares podemos encontrar dos tipos de interacciones π , las interacciones catión - π y las interacciones $\pi - \pi$.

Las interacciones catión - π son interacciones en las cuales grupos de tipo olefinicos se enlazan a cationes metálicos u orgánicos. Para ilustrar esto tomaremos cómo ejemplo una molécula de benceno, la cual cuenta con cuatro dipolos del enlace $C^{\delta-} - H^{\delta+}$ mismos que generan una ligera carga negativa al centro del anillo aromático y una carga positiva sobre los hidrógenos que se encuentran en el borde del anillo; esta distribución electrónica facilita la atracción de los cationes hacia la cara del anillo (figura 4). Es por ello que la interacción catión - π se emplea en reconocimiento molecular catálisis química y procesos biológicos diversos.¹³

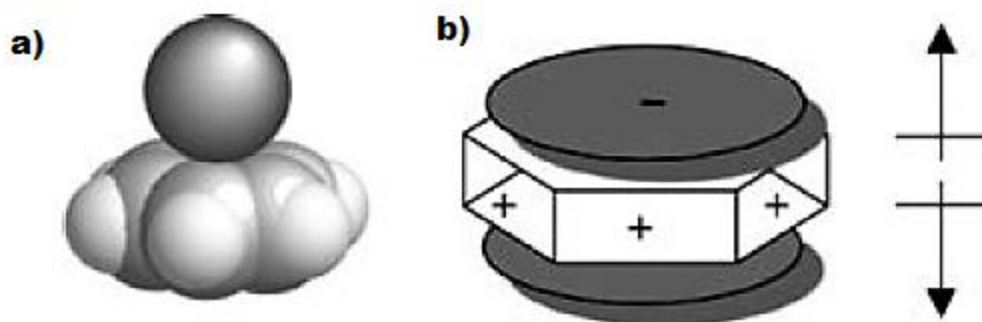
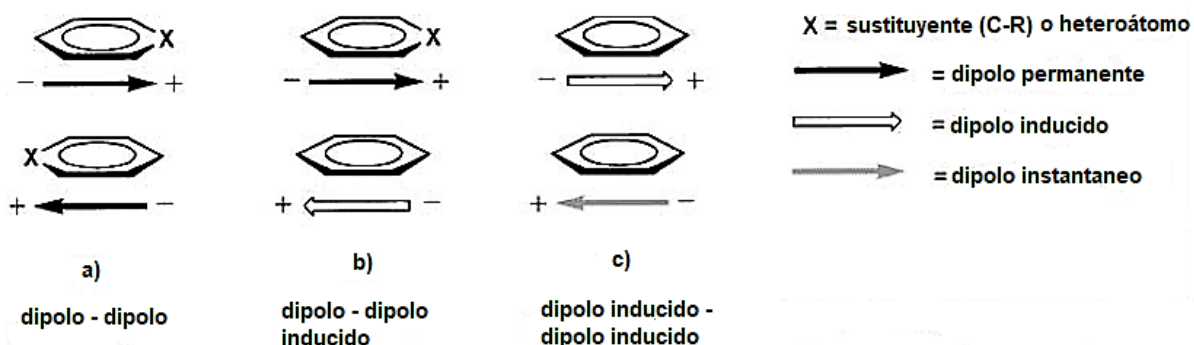


Figura 5. a) Interacción entre un catión con un sistema π . b) Distribución electrónica en un anillo de benceno.¹⁰

Las interacciones π - π ocurren entre anillos aromáticos, a menudo se generan cuando uno de los anillos es relativamente abundante en electrones mientras que el otro es un sistema carente de ellos.

Este tipo de interacciones por lo tanto son resultado de la combinación de diversas interacciones atractivas como por ejemplo dipolo inducido - dipolo inducido, dipolo - dipolo (cuando hay heteroátomos en los anillos aromáticos), transferencia de carga o por fuerzas electrostáticas.



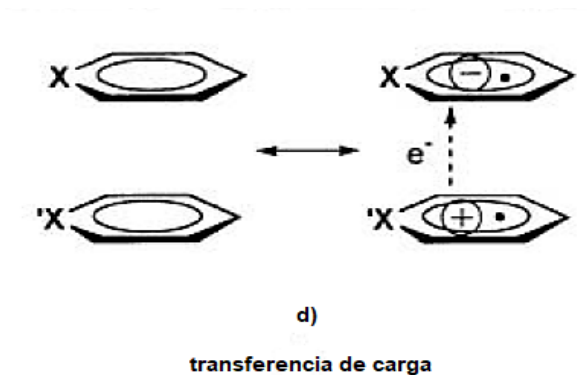


Figura 6. Algunas de las interacciones atractivas que dan lugar a las interacciones $\pi - \pi$.¹⁴

Las interacciones $\pi - \pi$ se pueden dividir en dos tipos de interacciones: interacciones cara - cara e interacciones borde - cara.

Las interacciones de tipo cara - cara implican la interacción entre dos grupos aromáticos que se encuentran apilados paralelamente, aunque desfasados; la separación entre ellos es usualmente de (3.3 a 3.8) Å°.

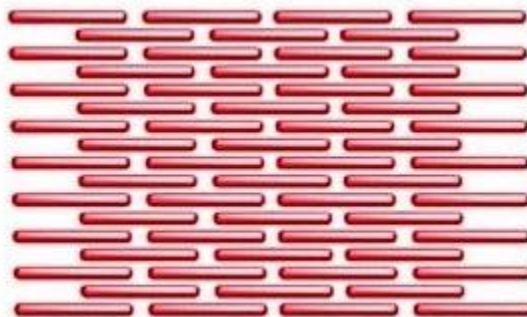


Figura 7. Ejemplo de los apilamientos laminares de las interacciones tipo cara - cara.¹⁵

Mientras que en las interacciones el tipo de borde - cara un átomo de hidrógeno de un anillo aromático interactúa perpendicularmente con el centro del otro.



Figura 8. Empaquetamiento de espigas (borde – cara) entre moléculas adyacentes.¹⁵

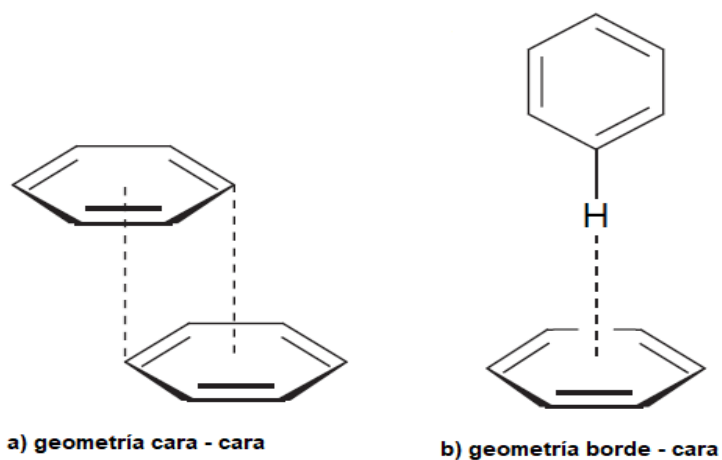


Figura 9. Geometría de las interacciones en estructuras aromáticas.²

2.4 TIOSEMICARBAZONAS

Las tiosemicarbazonas (TSCs) y sus derivados han sido empleados para uso farmacéutico debido a su actividad biológica, se ha demostrado que tiene aplicaciones: antivirales^{16,17,18,19}, antileucemicas^{20,21}, antifúngicas^{20,16,22}, antitumorales^{23,16,17,24,19}, antibacteriales^{20,23,16,24}, citotóxica^{21,22} y

antimaláricas^{23,16,24}. Incluso se han realizado estudios en un intento para desarrollar un fármaco contra el VIH, realizando modificaciones estructurales en la isatin β tiosemicarbazona debido a sus propiedades antivirales.²⁵

Muchas de estas propiedades son resultado de la facilidad de estos compuestos para formar enlaces de hidrógeno.^{26,27,28}

Las tiosemicarbazonas (TSCs) son compuestos orgánicos que se sintetizan mediante una reacción de adición nucleofílica de una tiosemicarbazida (TSC) a un aldehído o una cetona (figura 10).^{29,30}

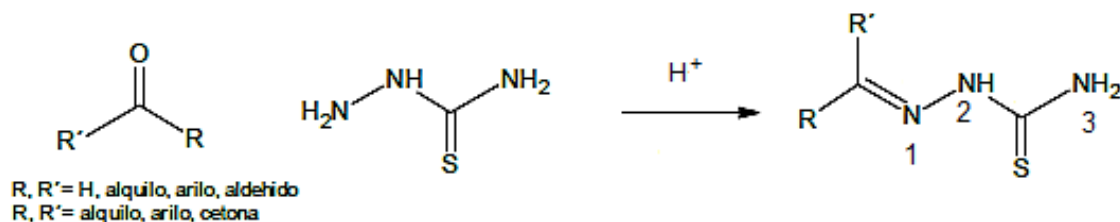


Figura 10. Síntesis general de tiosemicarbazonas

Las tiosemicarbazonas alifáticas no sustituidas en N3 usualmente optan por una conformación *anti* (E) entre el átomo de azufre y el nitrógeno imínico. En el caso de las tiosemicarbazonas que se encuentran sustituidas tienden a adquirir una conformación que sitúa al átomo de azufre en posición *syn* (Z) respecto al átomo de nitrógeno imínico(N1).³¹

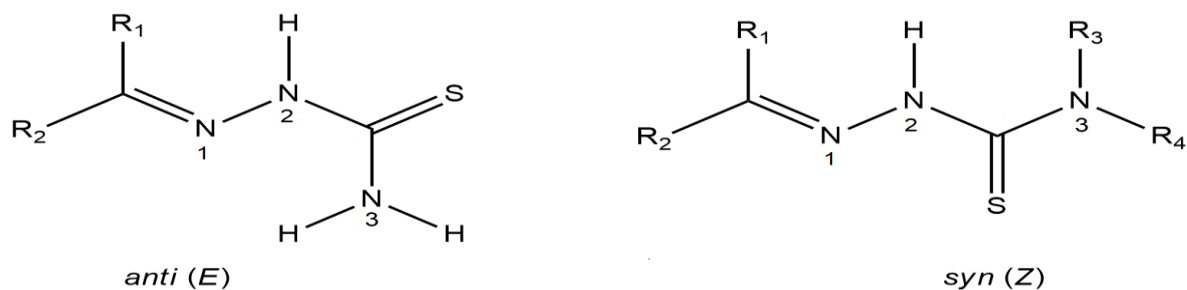


Figura11. Geometrías *anti* y *syn* en tiosemicarbazonas alifáticas.³¹

En lo referente a las TSCs derivadas de salicilaldehídos (salTSCs) o hidroxiketofenonas se obtienen conformaciones similares a las de las TSCs alifáticas, dependiendo del sustituyente pueden formar diversos puentes de hidrógeno, como pueden ser:

- Con el tiocarbonilo en posición *syn* respecto al nitrógeno imínico N1.
Esta conformación se favorece cuando el N3 se encuentra disustituido y en donde el grupo hidroxilo del salicilaldehído actúa como donador bifurcado entre los átomos de azufre y el nitrógeno imínico.
- Con el tiocarbonilo en posición *anti* respecto al nitrógeno imínico N1.
Esta conformación se ve favorecida cuando N3 tiene por lo menos un átomo de hidrógeno como sustituyente; permitiendo así que el nitrógeno imínico actúe como un aceptor bifurcado de enlace de hidrógeno.
- Cuando el grupo hidroxilo no forma enlaces de hidrógeno intramoleculares.
En este caso puede optar por cualquiera de las conformaciones (*anti* o *syn*), favoreciendo a la que le confiera mayor estabilidad.³²

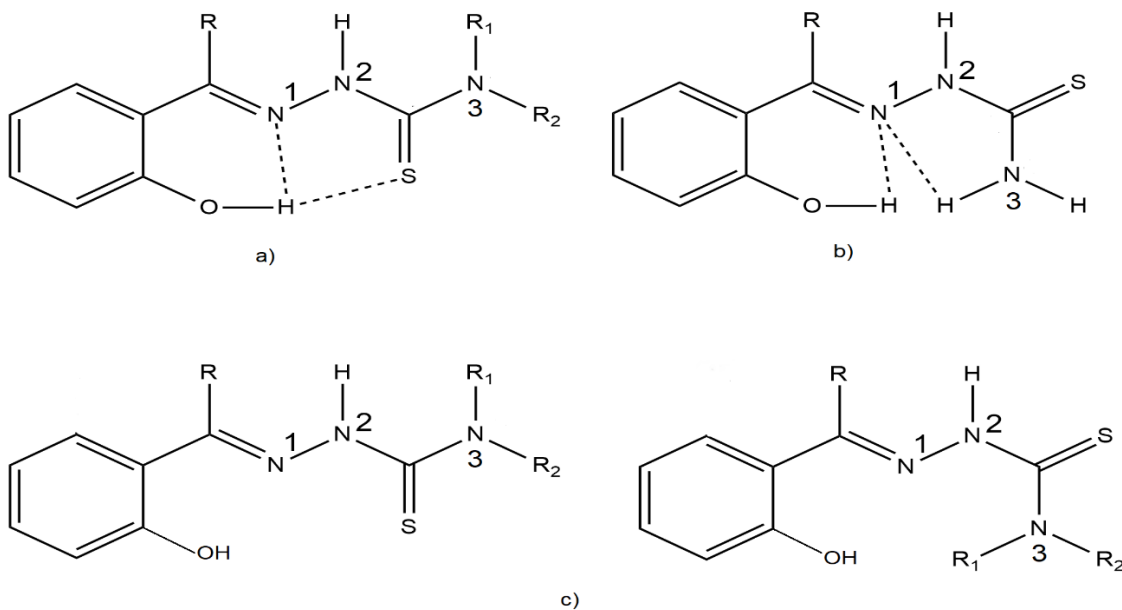


Figura12. Conformaciones derivadas de saITCSs: a) Tiocarbonilo en posición *syn* respecto al nitrógeno imínico N1; b) Tiocarbonilo en posición *anti* respecto al nitrógeno imínico N1; c) Cuando el grupo hidroxilo no forma enlaces de hidrógeno intramoleculares.²⁸

Una de las características más interesantes de las tiosemicarbazonas es la existencia de una tautomería tiona – tiol, debido a que tiene átomos con pares de electrones susceptibles de ser donados.²⁶

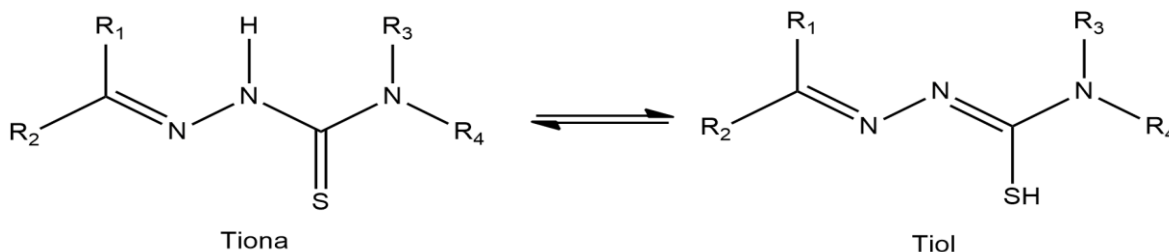


Figura 13. Tautomería tiona-tiol en tiosemicarbazonas

Cuando los sustituyentes en el nitrógeno tioamídico son átomos de H es posible encontrar además de las formas de tiona y tiol, la forma tiol (II), así como las formas iónicas: a y b.³³

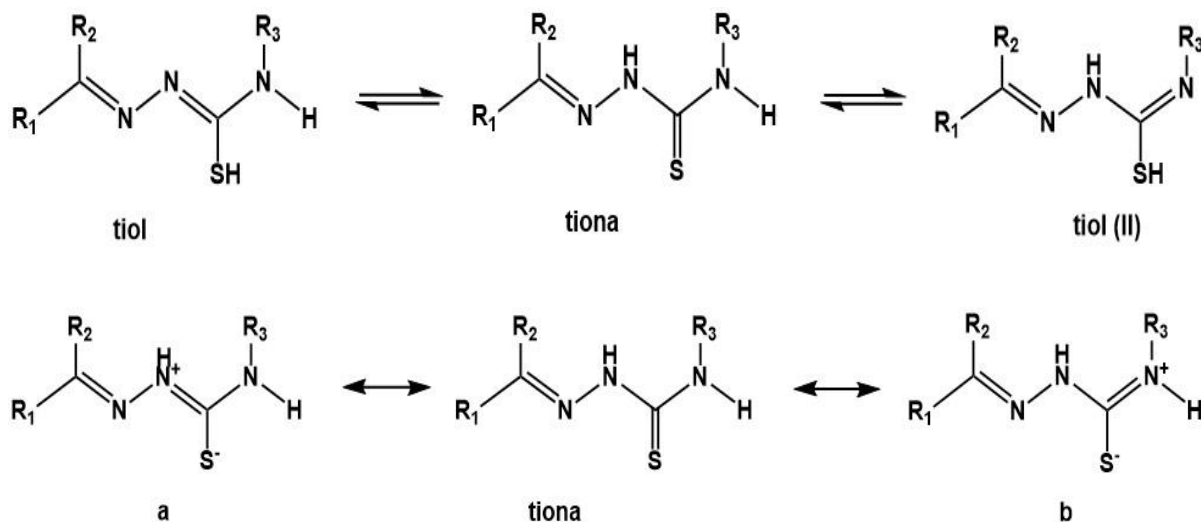


Figura 14. Formas resonantes de las tiosemicarbazonas.

Algo que resulta de estas tautomerías es que dan lugar a diferentes modos de coordinación: la forma tiona permite a la TSCs actuar como ligante neutro, mientras que la forma tiol da lugar a un ligante aniónico.³⁴

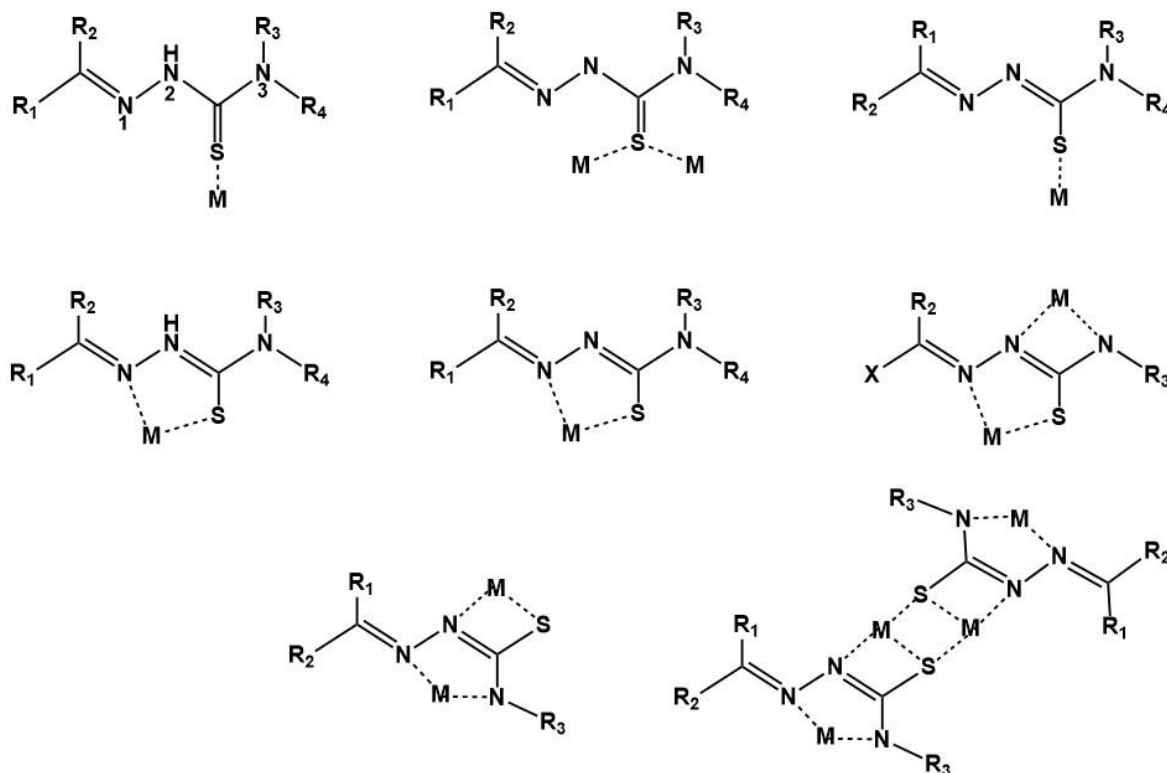


Figura 15. Modos de coordinación de las tiosemicarbazonas.

Por su parte las TSCs derivadas de salicilaldehídos o hidroxiacetofenonas amplían los posibles modos de coordinación de las TSCs que se comportan como ligantes tridentados a través de sus átomos de O, N y S, dando lugar a compuestos de coordinación que pueden ser: mononucleares, dinucleares y trinucleares.³⁵

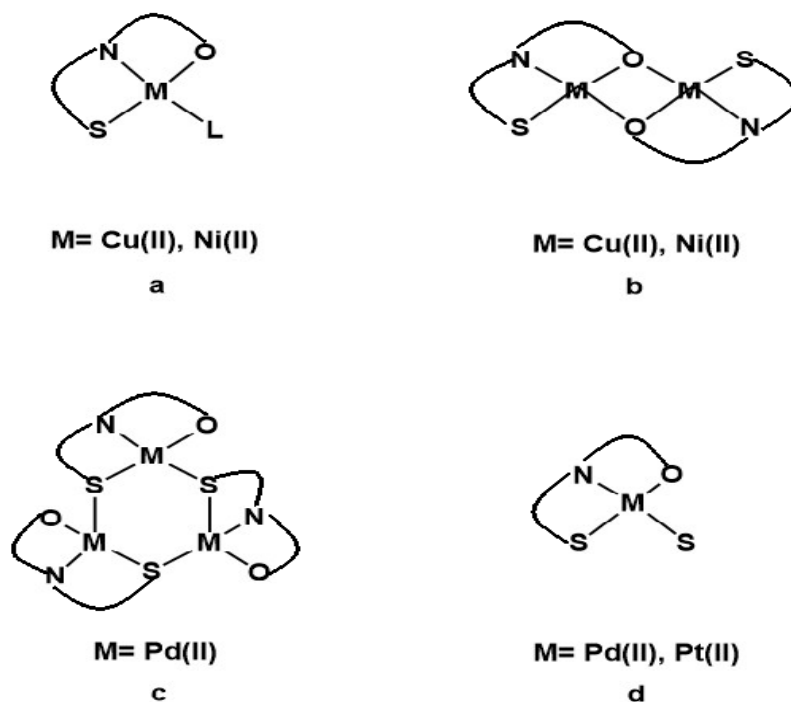


Figura 16. Modos de coordinación de tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos o hidroxietofenonas.

2.5 NÍQUEL

El níquel es considerado uno de los elementos de mayor abundancia en el universo, sin embargo, en la composición total del planeta, el níquel representa aproximadamente el 3.16% el cuál se encuentra gran parte en el núcleo del planeta compuesto mayormente de Fe con pequeñas cantidades de Ni.

En el estado de oxidación cero, el níquel tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}$, sus estados de oxidación menos comunes son I, III y IV; sin embargo, se ha logrado estabilizar complejos de Ni(I) con ligantes macrocíclicos tetraaza y complejos de Ni (III) con ligantes electronegativos que eviten su oxidación.

Este elemento tiene relevancia para diversos sistemas biológicos ya que se encuentra presente en algunas enzimas como, por ejemplo³⁶:

- Ureasa: enzima encargada de catalizar la hidrólisis de urea. Se encuentra principalmente en semillas, microorganismos e invertebrados y para activarla necesita un cofactor níquel por subunidad.³⁷
- níquel- hidrogenasa: Esta enzima se encuentra presente en gran variedad de bacterias y algas, se encarga de catalizar la oxidación de hidrógeno.
- Factor 430: Gracias a ella se descubrió que el níquel es imprescindible para bacterias metanogénicas y acetogénicas, se encarga de catalizar el último paso reductivo en la metanogénesis para formar metano a partir de metil-coenzima-M.³⁸
- Ni-CO-Deshidrogenasa: Enzima capaz de catalizar la oxidación de CO a CO₂.

2.5.1 Coordinación de níquel (II)

El estado de oxidación 2+ es el más usual para el Ni, los números de coordinación comunes para este estado de oxidación son: de cuatro, con geometrías cuadrado plana y tetraédrica; de cinco, con geometrías pirámide de base cuadrada o bipirámide pentagonal y finalmente de seis, resultando en compuestos octaédricos.

El Ni^{II} tiene una gran versatilidad para formar compuestos de coordinación con diversos ligantes y una gran capacidad para presentar equilibrios entre diferentes geometrías.³⁶

Los compuestos de coordinación entre Ni -TSCs dan como resultado polvos de un color rojo o amarillo con una absorción que usualmente se encuentra en un rango de (450- 600)nm.³⁹

2.6 SUPERFICIES DE HIRSHFELD

El análisis de superficies de Hirshfeld es una técnica para explorar, analizar y estudiar el ensamble molecular y las interacciones intermoleculares partiendo de datos de difracción de rayos x, para lo cual distribuye el espacio cristalino en fragmentos que se puedan asociar con moléculas individuales.^{40,41}

En 1977 Hirshfeld definió una función de peso $W_a(r)$ para cada átomo “a” en una molécula como:

$$W_a(r) = \frac{\rho_a^{at}(r)}{\sum_{i \in \text{molécula}} \rho_i^{at}(r)} \quad (1)$$

Donde $\rho_a^{at}(r)$ representa la densidad electrónica esférica promedio de un átomo determinado “a” de modo que se puede definir la densidad electrónica de un átomo como:

$$\rho_a(r) = W_a(r)\rho^{mol}(r) \quad (2)$$

Donde $\rho^{mol}(r)$ representa la densidad electrónica en la molécula, de la misma manera que el denominador de la ecuación 1, y se denomina promolécula.

Como es de esperarse las densidades electrónicas de los átomos son mayores cercanas al núcleo y disminuyen drásticamente lejos del mismo, por este motivo la función de peso para un átomo determinado “a” $W_a(r)$ es una función escalar en tres dimensiones con un valor máximo de 1 en el núcleo y decrece hasta cero en regiones lejanas al núcleo.

De manera análoga se definió una función de peso para una molécula “A” dentro del cristal:

$$W_a(r) = \frac{\sum_{i \in \text{molécula}} \rho_i^{at}(r)}{\sum_{i \in \text{cristal}} \rho_i^{at}(r)} = \frac{\rho_{\text{promolécula}}(r)}{\rho_{\text{procrystal}}(r)} \quad (3)$$

Donde el numerador representa la suma sobre los átomos en la molécula de interés (promolécula) y el denominador es la suma análoga en el cristal (procrystal).⁴²

Así una superficie de Hirshfeld define el volumen de una molécula y la proximidad de esta con otras moléculas en el cristal, por lo tanto, codifica información sobre interacciones intermoleculares y brinda información referente a diversas

propiedades como son: el mapeo de distancias hacia los átomos más cercanos dentro (d_i) o fuera (d_e) de la superficie. Dado que para realizar dicho mapeo no se toma en consideración el tamaño de los átomos no se puede saber si los contactos son menores o mayores que los radios de Van der Waals. Para corregir este inconveniente se lleva a cabo un mapeo sobre una superficie normalizada por los radios de Van der Waals (d_{norm}) la cual toma en cuenta las distancias d_i y d_e .⁴³

El índice de forma es otra herramienta útil para analizar interacciones intermoleculares, representa dos superficies que presentan cavidades (rojo) o protuberancias (azul) que difieren por un cambio de signo o carga y se complementan entre sí.⁴²

2.7 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.7.1 Difracción de rayos X

En 1895 Wilhelm Conrad Röntgen se encontraba experimentando con rayos catódicos, cuando un haz de electrones al incidir con el tubo de vidrio provocó accidentalmente una radiación de baja intensidad, descubriendo así los rayos X. Más tarde en 1912 Max Van Laue sugirió que los átomos en un cristal se encuentran separados por pequeñas distancias que les permiten actuar como elementos de una rendija de difracción tridimensional para los rayos X. Desarrollando así una teoría elemental de difracción de rayos X debido a una red atómica periódica en el mismo. Dicha teoría fue confirmada tiempo después por Walter Friedrich y Paul Knipping quienes sometieron un cristal de sulfato de cobre a un haz de rayos X, de modo que incidiera sobre una placa fotográfica, logrando con esto la impresión de la placa por una serie de manchas entorno a una mancha central grande generada por el haz directo de los rayos X, probando la difracción de cristales.⁴⁴

Teniendo el antecedente de la difracción de rayos X en un cristal y suponiendo que éste se compone de una red atómica periódica, William Lawrence Bragg dio una explicación sencilla para la difracción cristalina: supongamos que el haz incidente se refleja especularmente en los planos paralelos de átomos que forman el cristal

de forma tal que la radiación total se refleja en cantidades pequeñas en cada plano, considerando que cada plano se encuentra separado entre sí por una distancia “d” la diferencia en los trayectos de los rayos reflejados en los planos es $2d\sin\theta$, midiendo θ desde el plano. La interferencia de onda procedente de planos sucesivos será constructiva cuando la diferencia de los trayectos sea un número entero “n” de la longitud de onda λ de forma tal que: $2d\sin\theta=n\lambda$ conocida como la “ley de Bragg”.

Esta ley establece que teniendo una longitud de onda específica λ , y una distancia entre planos d, la difracción de los rayos se dará en un ángulo específico θ y es una consecuencia de la periodicidad de la red.⁴⁵

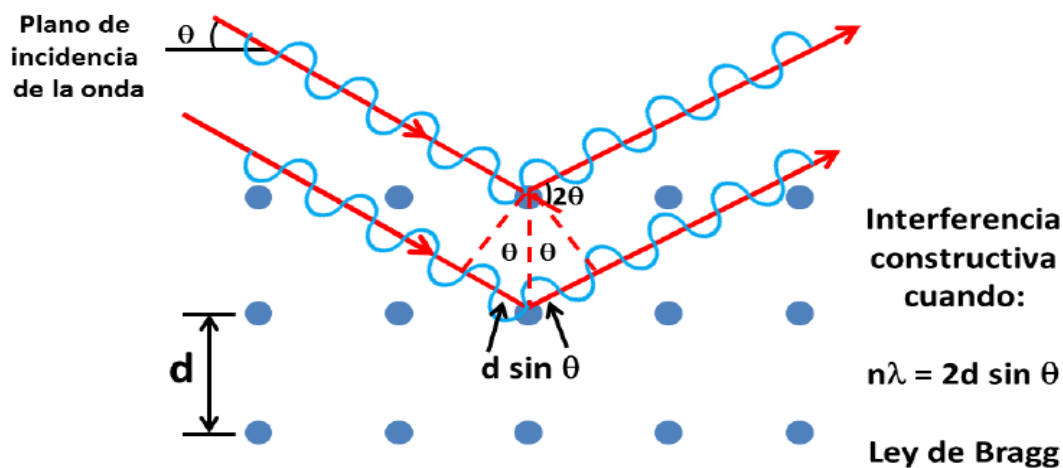


Figura 17. Representación gráfica de la ley de Bragg⁴⁶

2.7.2 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica empleada para el estudio de la materia. En 1946 Félix Bloch y Eduard Mills Purcell describieron este fenómeno físico, trabajo por el que se les otorgó el premio Nobel de Física en el año de 1952.

La RMN depende de la interacción existente entre núcleos atómicos que se encuentran bajo la influencia de un campo magnético externo y un campo electromagnético de una frecuencia determinada; nos ayuda a estudiar el comportamiento de aquellos núcleos atómicos que en presencia de un campo magnético externo poseen un momento magnético ya que el campo aplicado provoca la ruptura de la degeneración de los niveles de energía de espín nuclear.⁴⁷

2.7.3 Espectroscopia infrarroja

Es una técnica que permite la identificación de los grupos funcionales presentes en un compuesto, basándose en la medición de radiación infrarroja que es absorbida por éste, ya que cada molécula absorbe a una determinada longitud de onda presentando un espectro característico.

Es un método no destructivo que permite analizar muestras en estado sólido, líquido o gaseoso, en términos simples la muestra se expone a radiación infrarroja, provocando que los grupos funcionales en las moléculas vibren, esta vibración se encuentra asignada a una frecuencia correspondiente a una banda de absorción en la región infrarroja; esta energía absorbida es analizada y registrada por un espectrofotómetro infrarrojo que genera un gráfico de la absorbancia de luz infrarroja en función de la frecuencia o longitud de onda.⁴⁸

3. HIPÓTESIS

Los compuestos de coordinación de $-Ni^{II}$ formados por $-tiosemicarbazonas$ derivadas de salicilaldehídos, serán ligantes tridentados que producirán compuestos cuadrado planos con un ligante monodentado como la piridina la cual participará en interacciones aromáticas y en estado sólido presentarán interacciones intermoleculares similares a los que forman compuestos de 2-aminopiridina.

4. OBJETIVOS

Colaborar con el estudio de la química supramolecular de las tiosemicarbazonas como ligantes tridentados a través de sus átomos de O, N y S y sus complejos con Ni^{II} partiendo de las interacciones intermoleculares presentes en los compuestos.

4.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar y caracterizar tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos para diseñar y obtener compuestos cristalinos.
- Sintetizar y caracterizar complejos de Ni^{II} con tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos.
- Llevar a cabo experimentos de cristalización y con ello crecer cristales para determinar la estructura cristalina y molecular de los compuestos de coordinación obtenidos.
- Analizar los compuestos de coordinación de Ni^{II} con ligantes tiosemicarbazona para la extensión de redes que tengan sintones formados por las funcionalidades de las TSC.

4.2 ESTRATEGIA

Debido a la similitud estructural existente entre la 2-aminopiridina y los complejos metálicos derivados de tiosemicarbazonas, podrían presentar sintones supramoleculares análogos.

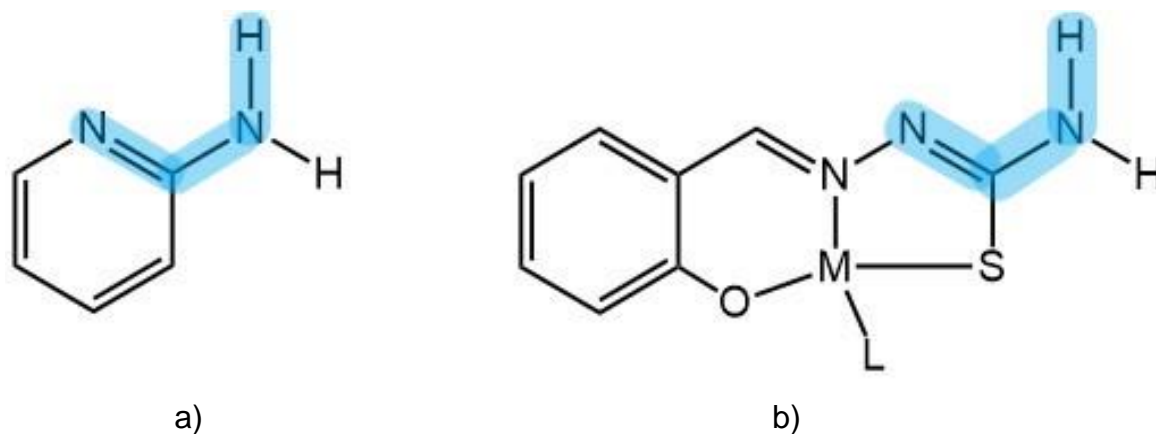


Figura 18. Similitudes estructurales entre: a) 2-aminopiridina y b) complejo metálico derivado de tiosemicarbazona.

Ambas moléculas tienen en su estructura un átomo donador y un átomo aceptor de enlace de hidrógeno: en el caso de la 2-aminopiridina tiene como átomo aceptor N1 y como átomo donador N2⁴⁹, en tanto que los complejos derivados de tiosemicarbazona tienen como átomo aceptor al nitrógeno hidrazínico (N2) y como átomo donador al nitrógeno tioamídico (N3).²⁸

Estas características compartidas nos permiten especular que en los complejos metálicos podrían presentarse enlaces de hidrógeno tipo N3-H3····N2 como sintones supramoleculares tal como ocurre con derivados de la 2-aminopiridina.



Figura 19. Enlaces de hidrógeno complementarios presentes en la 2-aminopiridina.³⁴

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron obtenidos comercialmente, se usaron sin mayor purificación. Los disolventes se destilaron antes de su uso.

Para pesar los reactivos se empleó una balanza analítica *Scientech SA120*.

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

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

La espectrometría de masas (E.M.) se realizó con un equipo *The AccuTOF JMS-T100LC*.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) se llevaron a cabo en un equipo *Bruker Fourier 300MHz*.

Los experimentos de análisis elemental por combustión (A.E.) se llevaron a cabo en un equipo *Thermo Scientific Flash 2000* y se pesaron con una microbalanza *Mettler Toledo XP6*.

Los experimentos de difracción de rayos X se llevaron a cabo en el equipo *Bruker D8 Adventure*.

El análisis de las estructuras cristalinas se llevó a cabo con los programas computacionales *Mercury 4.2.0* y *CrystalExplorer 17*.

5.1 SÍNTESIS DE TIOSEMICARBAZONAS DERIVADAS DE SALICILALDEHIDOS.

Se preparo una solución etanólica con ácido acético como catalizador y un equivalente de la tiosemicarbazida deseada; posteriormente se preparó una segunda solución etanólica en la que se disolvió un equivalente del salicilaldehído correspondiente, esta última solución se añadió a la primera por goteo manteniendo la mezcla de reacción en agitación y calentamiento. Una vez que se tiene una mezcla homogénea se pone a reflujo por un periodo de una hora para después dejarla enfriar a temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con porciones de etanol frío, después se recristalizó de etanol y por evaporación lenta se obtuvieron compuestos cristalinos.

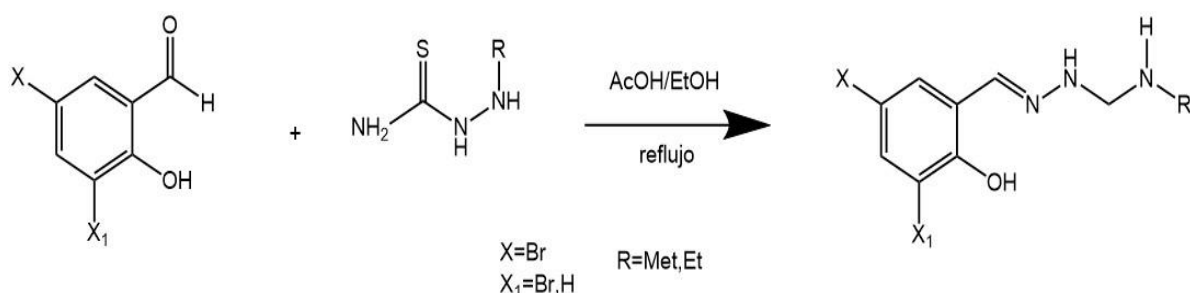


Figura 20. Reacción empleada para la síntesis de las tiosemicarbazonas en este trabajo.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por espectrometría de infrarrojo, masas por la técnica DART, resonancia magnética nuclear y análisis elemental por combustión.

5.1.2 TIOSEMICARBAZONAS DERIVADAS DE SALICILALDEHÍDOS

H2BrSalMe

Se mezclaron disoluciones de 5-Bromosalicilaldehído (1.00g/5mmol) y 4-metil-3-tiosemicarbazida (0.526g/5mmol), en las condiciones antes mencionadas. Se obtuvo un sólido amarillo claro que posteriormente se recristalizó en etanol. Rendimiento: 1.2924g (89.66%), p.f.: (97 – 99)°C, Espectrometría de masas: Dart+

288 m/z / ESI+ Alta resolución 287.98 m/z (masa calculada 288.1642 g/mol), Análisis elemental por combustión: N%=14.47 C%=37.47 H%=3.45 S%=11, IR (pastilla KBr): 3371.58 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$), 1667.58 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$), 1552.81 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$), 1479.11 cm^{-1} (νCH_3), 1266.30 cm^{-1} ($\nu\text{C=S}$), RMN: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) 3.02 ppm (d 3H -CH₃ J= 4.53), 6.83 ppm (d 1H -CH J=8.76 Hz), 7.34 ppm (dd 1H -CH J_{AB}=J_{BA}=2.54 Hz), 8.17 ppm (d 1H -CH J=2.54Hz), 8.3 ppm (s 1H -CH), 8.58ppm (q 1H -N3), 10.98ppm (s 1H N2), 11.48 ppm (s 1H -OH).

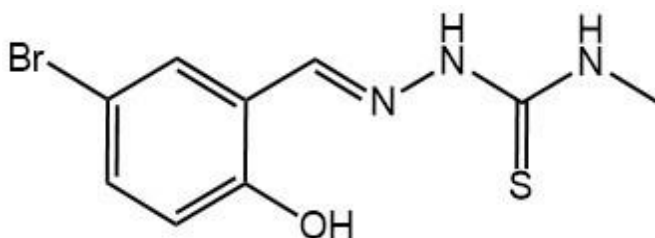


Figura 21. 5-Bromosalicilaldehído-4-metiltiosemicarbazona

H2Br2SalEt

Se mezclaron disoluciones de 3,5-Dibromosalicilaldehído (1.40g/5mmol) y 4-etil-3-tiosemicarbazida (0.592g/5mmol), en las condiciones antes mencionadas. Se obtuvo un sólido amarillo claro que posteriormente se recristalizó en etanol. Rendimiento: 1.068g (56.42%), p.f.: (207 – 209)°C, Espectrometría de masas: Dart+ 381.93 m/z / ESI+ Alta resolución 381.90 m/z (masa calculada 381.0868 g/mol), Análisis elemental por combustión: N%=10.95 C%=31.71 H%=2.89 S%=8.44 (teórico: N%=11.03 C%=31.52 H%=2.91 S%=8.41), IR (pastilla KBr): 3412.13 cm^{-1} y 3388.50 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$), 1652.78 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$), 1537.08 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$), 1440.16 cm^{-1} (νCH_3), 1238.37 cm^{-1} ($\nu\text{C=S}$), RMN: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) 1.14ppm (t 3H -CH₃), 3.58 ppm (m 2H -CH₂), 7.75 ppm (d 1H -CH J=2.41 Hz), 8.07 ppm (d 1H -CH J=2.38 Hz), 8.3 ppm (s 1H -CH), 8.70ppm (t 1H -N3), 10.06ppm (s 1H N2), 11.53 ppm (s 1H -OH).

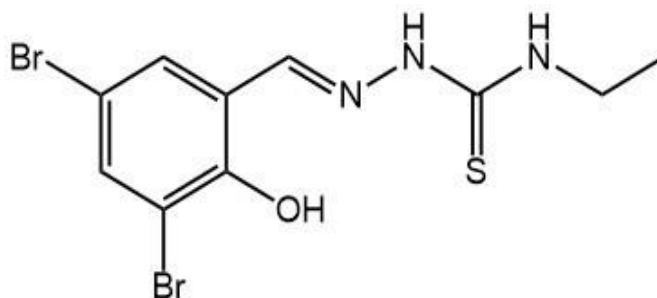


Figura 22. 3,5-Dibromosalicilaldehído-4-etiltiosemicarbazona

H2BrSaIEt

Se mezclaron disoluciones de 5-Bromosalicilaldehído (1.00g/5mmol) y 4-etil-3-tiosemicarbazida (0.597g/5mmol), en las condiciones antes mencionadas. Se obtuvo un sólido amarillo claro que posteriormente se recristalizó en etanol. Rendimiento: 1.3760g (90.78%), p.f.: (99 – 101)°C, Espectrometría de masas: Dart+ 302 m/z / ESI+ Alta resolución 301.99 m/z (masa calculada 302.1908 g/mol), Análisis elemental por combustión: N%=13.20 C%=39.81 H%=3.86 S%=10.00 (teórico: N%=13.91 C%=39.75 H%=4.00 S%=10.61), IR (pastilla KBr): 3302.05 cm^{-1} (ν N-H), 1659.09 cm^{-1} (ν C=N), 1549.97 cm^{-1} (ν N-H), 1475.08 cm^{-1} (ν CH₃), 1236.75 cm^{-1} (ν C=S), RMN: ¹H-NMR (DMSO) 1.15ppm (t 3H -CH₃), 3.59 ppm (m 2H -CH₂), 6.83 ppm (d 1H -CH J=8.75 Hz), 7.34 ppm (dd 1H -CH J_{AB}=J_{BA}=2.62 Hz), 8.16 ppm (d 1H -CH J=2.60 Hz), 8.3 ppm (s 1H -CH), 8.65ppm (t 1H -N3), 10.25ppm (s 1H N2), 11.41 ppm (s 1H -OH).

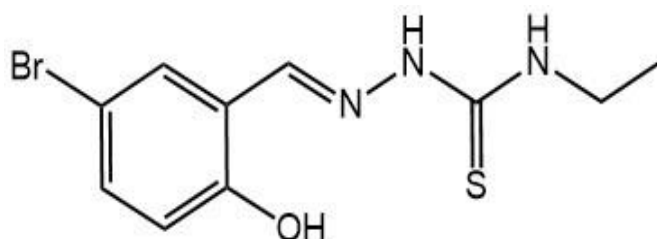


Figura 23. 5-Bromosalicilaldehído-4-etiltiosemicarbazona

5.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE TIOSEMICARBAZONAS

Se preparo una solución etanólica con 4 equivalentes de piridina o amoniaco y se disolvió en ella un equivalente de acetato de níquel tetrahidratado a la que se adicionó por goteo una solución etanólica que contenía un equivalente de la tiosemicarbazona deseada.

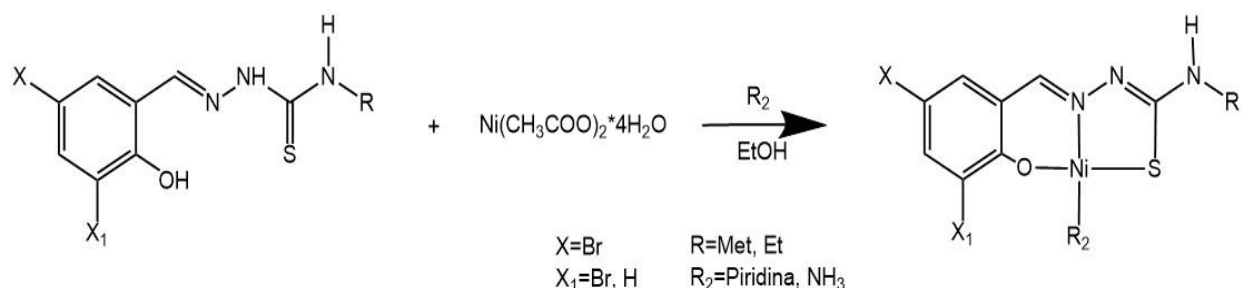


Figura 24. Síntesis de complejos de níquel

La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y calentamiento durante una hora, se dejó enfriar a temperatura ambiente y el precipitado formado se retiró filtrando por gravedad. Finalmente se obtuvieron compuestos cristalinos dejando la disolución restante en evaporación lenta por varios días.

Los compuestos se caracterizaron por análisis elemental por combustión y difracción de rayos X.

5.2.1 COMPLEJOS DE NÍQUEL(II) CON TIOSEMICARBAZONAS

Ni-BrSalMe-py

Se mezclaron disoluciones de 5-bromosalicilaldehido-4-metiltiosemicarbazona (0.2836g, 1mmol), acetato de níquel (II) tetrahidratado (0.2470g, 1mmol) y piridina (0.3228mL, 4mmol). Se retiró el sólido café-rojizo formado y tras dejar la disolución a evaporación lenta por varios días se obtuvieron cristales color vino los cuales se analizaron por difracción de rayos X.

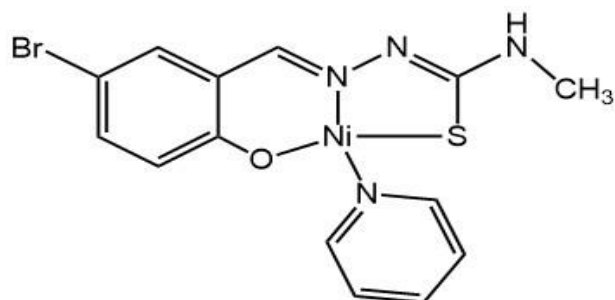


Figura 25. Piridina(5-Bromosalicilden-4-metiltiosemicarbonato) níquel(II)

Ni-2BrSalEt-py

Se mezclaron disoluciones de 3,5-Dibromosalicilaldehído-4-etiltiosemicarbazona (0.386g, 1mmol), acetato de níquel (II) tetrahidratado (0.2439g, 1mmol) y piridina (0.3228mL, 4mmol). Se retiró el sólido café-rojizo formado y tras dejar la disolución a evaporación lenta por varios días se obtuvieron cristales color vino los cuales se analizaron por difracción de rayos X

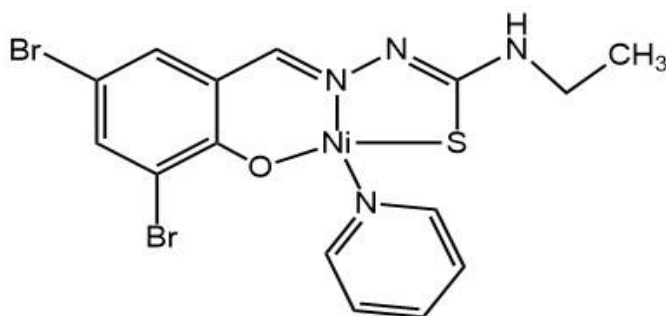


Figura 26. Piridina(3,5-Dibromosalicilden-4-etiltiosemicarbonato) níquel(II)

Ni-BrSalEt-NH3

Se mezclaron disoluciones de 5-bromosalicilaldehído-4-etiltiosemicarbazona (0.2812g, 1mmol), acetato de níquel (II) tetrahidratado (0.2415g, 1mmol) y piridina (0.3228mL, 4mmol). Se retiró el sólido café-rojizo formado y tras dejar la disolución a evaporación lenta por varios días se obtuvieron cristales color vino los cuales se analizaron por difracción de rayos X.

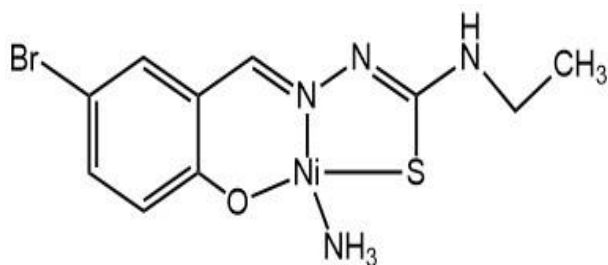


Figura 27. Piridina(5-Bromosalicilden-4-etiltiosemicarbazonato) níquel(II)

6. RESULTADOS

6.1 TIOSEMICARBAZONAS DERIVADAS DE SALICILALDEHÍDOS

H₂BrSalMe

En el análisis elemental por combustión se encontró que los valores teóricos y experimentales son muy similares (tabla 2).

Tabla 2. Porcentajes elementales obtenidos en el A.E.

Valor	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Teórico	14.58	37.51	3.50	11.13
Experimental	14.47	37.47	3.45	11.13

Se realizó un análisis por espectrometría de masas de baja y alta resolución para el compuesto H₂BrSalMe. En el espectro de alta resolución se puede observar que se obtuvo una posible fórmula molecular $^{12}\text{C}_9\text{H}_{11}^{79}\text{Br}_1\text{N}_3\text{O}_1\text{S}_1$, con una masa experimental de 287.98 m/z.

Presenta en el espectro I.R. bandas de vibración para los enlaces nitrógeno – hidrógeno ($\nu\text{N-H}$) en 3371.58 cm^{-1} y 1552.81 cm^{-1} . Los modos de vibración del estiramiento carbono – hidrógeno ($\nu\text{C-H}$) de los grupos aromáticos se observan en 3011.98 cm^{-1} y en 1605.26 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a la vibración de los enlaces carbono-carbono ($\nu\text{C=C}$) del anillo. En 1667.58 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a la vibración carbono - nitrógeno ($\nu\text{C=N}$) del

grupo imina. Se observa una banda de vibración asignada al grupo metilo (νCH_3) en 1479.11 cm^{-1} y finalmente en 1266.30 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a la vibración carbono – azufre ($\nu\text{C}=\text{S}$) del grupo tiocarbonilo.

En el espectro RMN ^1H se observa en 3.02 ppm una señal doble que integra para tres protones correspondientes a los protones del grupo metilo H15. En 6.83 ppm se observa una señal doble que integra para un protón correspondiente al protón H10, cuya constante de acoplamiento (J) es de 8.76 Hz y que interacciona con H9 el cual presenta una señal doble de dobles señales a 7.34 ppm y constante de acoplamiento $J_{\text{AB}}=J_{\text{BA}}=2.54$ Hz. En 8.17 ppm se observa una señal doble con una constante de acoplamiento $J=2.54$ Hz, que integra para un protón y corresponde al protón H7 y que interacciona con el protón H9. En 8.3 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y se asigna al protón H5. En 8.58 ppm se observa una señal múltiple para un protón asignada al protón sobre el nitrógeno tioamídico. En 10.98 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y se asigna al protón sobre el nitrógeno hidrazínico. Finalmente, en 11.48 ppm encontramos una señal simple para un protón asignada al protón del grupo oxhidrilo.

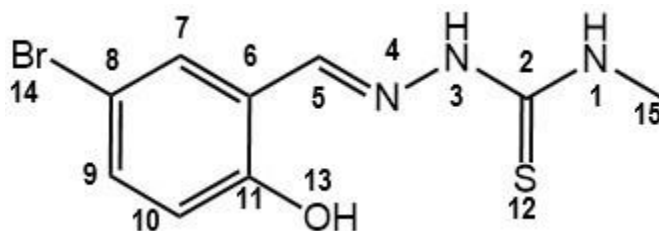


Figura 28. Ligante H2BrSalMe

H2Br2SalEt

En el análisis elemental por combustión se encontró que los valores teóricos y experimentales son muy similares (tabla 3)

Tabla 3. Porcentajes elementales obtenidos en el A.E.

Valor	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Teórico	11.03	31.52	2.91	8.41
Experimental	10.95	37.71	2.89	8.44

Se analizó el compuesto por espectrometría de masas de baja y alta resolución, en donde puede observarse que el compuesto H₂Br₂SalEt tiene una posible fórmula molecular ¹²C₁₀¹H₁₂⁷⁹Br₁⁸¹Br₁ ¹⁴N₃¹⁶O₁³²S₁ y presenta una masa experimental de 381.90 m/z.

En el espectro I.R. se pueden observar bandas de vibración para los enlaces nitrógeno – hidrogeno (νN-H) en 3388.50cm⁻¹ y en 1537.08cm⁻¹. Para el anillo aromático se observan los modos de vibración del estiramiento carbono – hidrógeno (νC- H) en 3117.58 cm⁻¹ y en 1605.20 cm⁻¹ se observa una banda correspondiente a la vibración de los enlaces carbono-carbono (νC=C). En 1652.78cm⁻¹ se observa una banda correspondiente a la vibración carbono - nitrógeno (ν C=N) del grupo imina. En 1440.16cm⁻¹ se observa una banda de vibración asignada al grupo metilo (νCH₃) y finalmente en 1238.37cm⁻¹ se observa una banda correspondiente a la vibración carbono – azufre (νC=S) del grupo tiocarbonilo.

En el espectro RMN ¹H se observa en 1.14 ppm una señal triple que integra para tres protones correspondientes a los protones sobre el C17. En 3.58 ppm se observa una señal múltiple que integra para dos protones que corresponden a los protones sobre C16. En 7.75 ppm se observa una señal doble que integra para un protón correspondiente al protón H7, cuya constante de acoplamiento J= 2.41 Hz y que interacciona con H9 el cual presenta una señal doble a 8.07 ppm que integra para un protón y una constante de acoplamiento J=2.38 Hz. En 8.3 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y se asigna al portón H5. En 8.70 ppm se observa una señal triple para un protón asignada al protón sobre el nitrógeno tioamídico. En 10.06 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y se asigna al protón sobre el nitrógeno hidrazínico. Finalmente, en 11.53 ppm

encontramos una señal simple que integra para un protón y corresponde con el protón del grupo oxhidrilo.

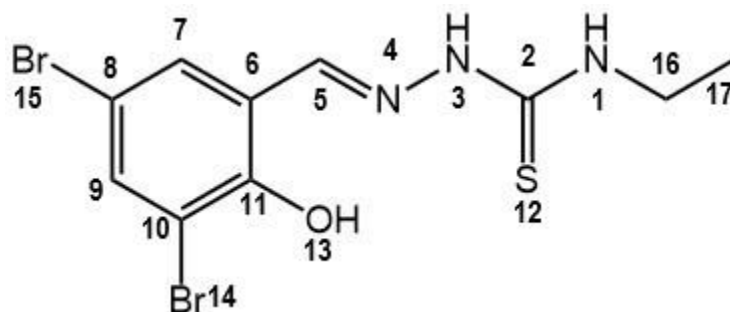


Figura 29. Ligante H2Br2SalEt

H2BrSalEt

En el análisis elemental por combustión se encontró que los valores teóricos y experimentales son muy similares (tabla 4).

Tabla 4. Porcentajes elementales obtenidos en el A.E.

Valor	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Teórico	13.91	39.75	4.00	10.61
Experimental	13.20	39.81	3.86	10.00

Se realizó un análisis por espectrometría de masas de baja y alta resolución para el compuesto H2BrSalEt, en donde se puede observar que se obtuvo una posible fórmula molecular $^{12}\text{C}_{10}^{1}\text{H}_{13}^{79}\text{Br}_1^{14}\text{N}_3^{16}\text{O}_1^{32}\text{S}_1$, con una masa experimental de 301.99 m/z.

En el espectro I.R. se pueden observar bandas de vibración para los enlaces nitrógeno – hidrogeno ($\nu\text{N-H}$) en 3302.05cm^{-1} y en 1659.09cm^{-1} . Para el anillo aromático se observan los modos de vibración del estiramiento carbono – hidrógeno ($\nu\text{C-H}$) en 3149.08cm^{-1} y en 1606.74cm^{-1} se observa una banda correspondiente a la vibración de los enlaces carbono-carbono ($\nu\text{C=C}$). Se observa una banda en 1659.09cm^{-1} correspondiente a la vibración carbono - nitrógeno ($\nu\text{C=N}$) del grupo

imina. En 1475.08cm^{-1} se observa una banda de vibración asignada al grupo metilo (νCH_3) y finalmente se observa una banda en 1236.75cm^{-1} correspondiente a la vibración carbono – azufre ($\nu\text{C}=\text{S}$) del grupo tiocarbonilo.

En el espectro RMN ^1H se observa en 1.15 ppm una señal triple que integra para tres protones correspondientes a los protones sobre el C16. En 3.59 ppm se observa una señal múltiple que integra para dos protones que corresponden a los protones sobre C15. En 6.83 ppm se observa una señal doble que integra para un protón correspondiente al protón H10, cuya constante de acoplamiento $J= 8.75\text{ Hz}$ y que interacciona con H9 el cual presenta una señal doble de dobles señales a 7.34 ppm y constante de acoplamiento $J_{\text{AB}}=J_{\text{BA}}=2.62\text{ Hz}$. En 8.16 ppm se observa una señal doble con una constante de acoplamiento $J= 2.60\text{ Hz}$, que integra para un protón y corresponde al protón H7 y que interacciona con el protón H9. En 8.30 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y se asigna al protón H5. En 8.65 ppm se observa una señal múltiple para un protón asignada al protón sobre el nitrógeno tioamídico. En 10.25 ppm se observa una señal simple que integra para un protón y se asigna al protón sobre el nitrógeno hidrazínico. Finalmente, en 11.41 ppm encontramos una señal simple para un protón asignada al protón del grupo oxhidrilo.

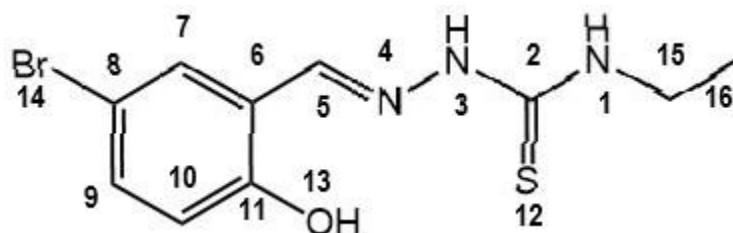


Figura 30. Ligante H₂BrSalEt

6.2 COMPLEJOS DE NÍQUEL CON TIOSEMICARBAZONAS

Ni-BrSalMe-py

Se obtuvo un sólido cristalino rojizo cuyo rendimiento fue: 79.97% y pf.: >200°C.

El compuesto cristaliza en un sistema monoclinico con grupo espacial es $P21/n$ la unidad asimétrica contiene una molécula del complejo de níquel y en la celda unitaria hay cuatro moléculas del complejo.

La molécula tiene dos ligantes: una tiosemicarbazona y una piridina unida a un átomo de níquel, en donde el ligante tiosemicarbazona actúa como ligante tridentado a través de los átomos de oxígeno del salicilaldehído, el nitrógeno imínico y el azufre.

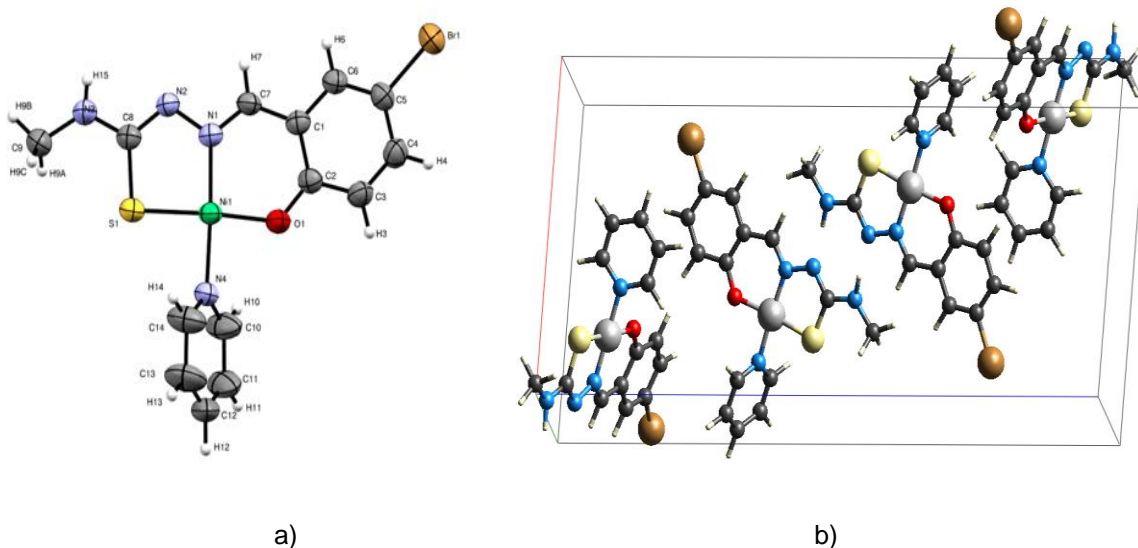


Figura 31. Complejo Ni-BrSalMe-py: a) Unidad asimétrica; b) Celda unitaria

El compuesto tiene un número de coordinación de cuatro y una geometría cuadrada plana distorsionada como lo muestran los ángulos y distancias de la tabla 5.

Tabla 5. Distancias y ángulos seleccionados en Ni-BrSalMe-py.

Átomos	Distancia (Å)
Ni1—O1	1.861(2)
Ni1—N1	1.857(2)
Ni1—S1	2.1482(9)
Ni1—N4	1.914(2)
Átomos	Ángulo (°)
N4—Ni1—S1	89.57(8)
S1—Ni1—N1	87.37(8)
O1—Ni1—N1	96.3(1)
O1—Ni1—N4	86.7(1)
N4—Ni1—N1	176.9(1)
O1—Ni1—S1	176.18(7)
Planos	Ángulo (°)
O1-C1-N1-C2-Ni1-C7-N2-C8-S1 - / N4-C10-C11-C14-C12-C13	73.96

Podemos observar también que en general la molécula es plana, con excepción del ligante piridina que se encuentra desviada al resto de la molécula como lo muestra el ángulo de 73.96 ° entre los planos medios del ligante coordinado y la piridina, figura 31.

En la red cristalina se observa que se forman dímeros a través de enlaces de hidrógeno como se muestra en la figura 32 y la Tabla 6.

Tabla 6. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno presente en la molécula.

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D—H...A</i> (°)	<i>Operaciones de simetría</i>
N3—H15...N2	0.82 (3)	2.21 (3)	3.026 (4)	178 (3)	-x+1, -y+1, -z+1

La tabla 7 muestra que la distancia entre los centroides del anillo quelato Ni1-O1-C2-C1-C7-N1 y el anillo del fenilo C1-C2-C3-C4-C5-C6 y el ángulo entre ellos que relacionan a los anillos presentes en las tiosemicarbazonas nos permiten deducir

que las moléculas interactúan entre sí paralelamente. Un análisis del índice de forma de la superficie de Hirshfield coincide con esta propuesta, como se muestra en la figura 32. En esta figura se observan los triángulos, azul y rojo, característicos de las interacciones entre anillos aromáticos.

Tabla 7. Distancias y ángulos entre los anillos que interactúan en los complejos.

Anillos	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Operaciones de simetría
Ni1-S1-C8-N2-N1— Ni1-O1-C2-C1-C7-N1	3.533(1)	3.3(1)	x,1+y,z
Ni1-O1-C2-C1-C7-N1— C1-C2-C3-C4-C5-C6	3.573(2)	1.1(1)	x,1+y,z

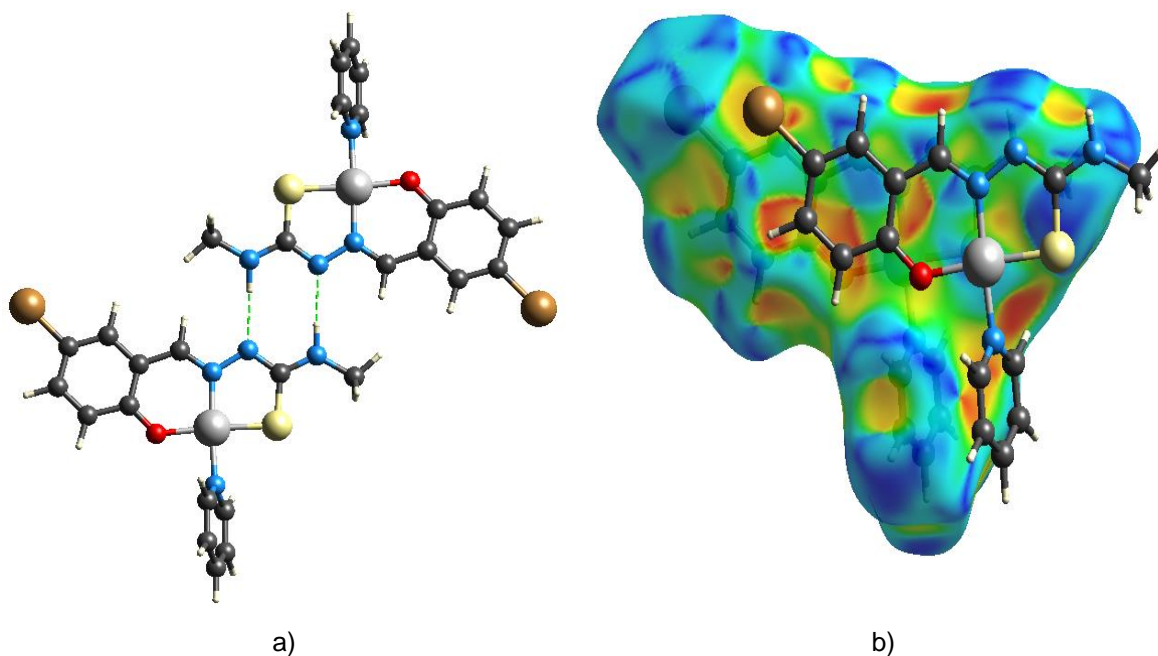







Figura 32. Interacciones principales en la estructura cristalina del complejo: a) enlaces de hidrógeno tipo: N-H...N; b) superficie de Hirshfeld de dos moléculas superpuestas.

Calculamos las energías de interacción entre las moléculas en el compuesto cristalino, con la finalidad de identificar las principales interacciones, estas se ilustran en la figura 33 y la tabla 8.

Tabla 8. Energías de interacción existentes entre las moléculas del compuesto sintetizado

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	2	x, y, z	4.58	HF/3-21G	-38.2	-13.2	-96.9	60.7	-85.5
	1	$-x, -y, -z$	9.63	HF/3-21G	-63.3	-21.1	-33.3	71.5	-50.2
	1	$-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$	7.27	HF/3-21G	-14.3	-2.6	-26.3	11.1	-30.9
	1	$-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$	9.74	HF/3-21G	-3.5	-1.6	-9.5	5.7	-8.5
	1	$-x, -y, -z$	12.31	HF/3-21G	2.4	-1.8	-19.6	9.2	-9.0

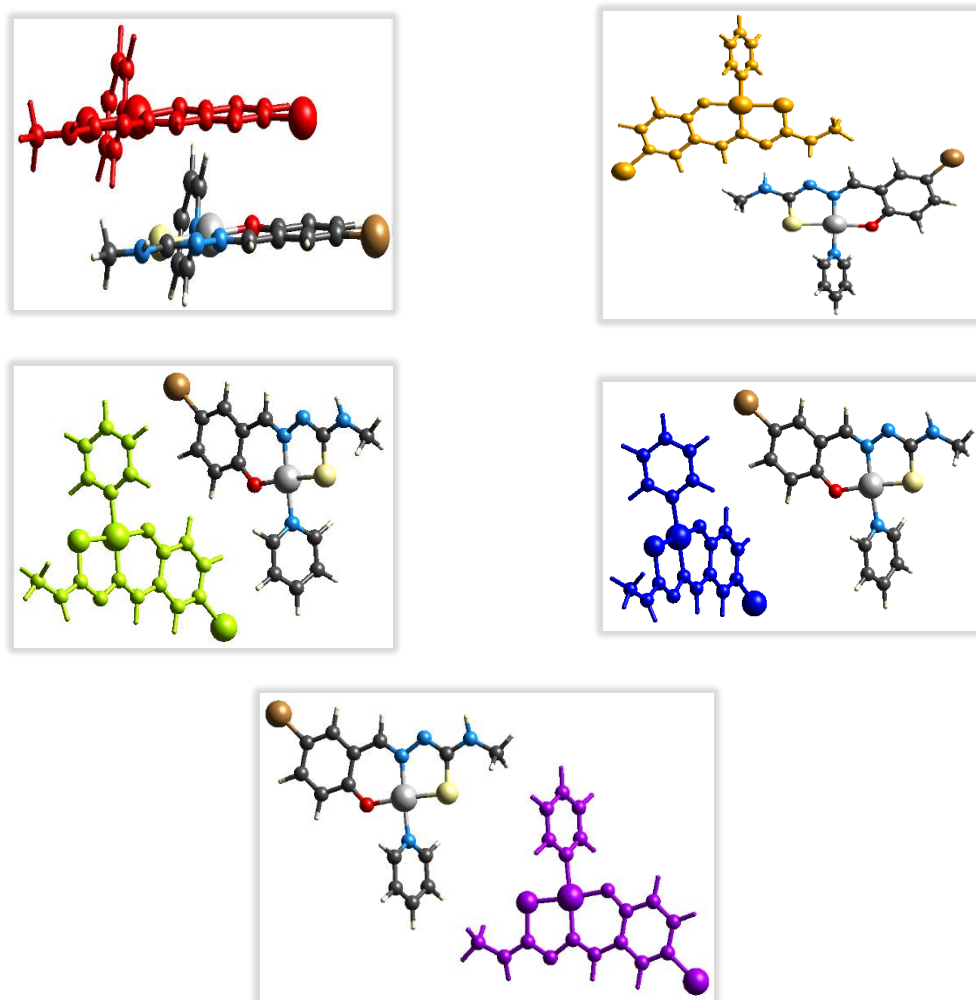


Figura 33. Interacciones entre las moléculas del cristal.

Los datos de la tabla coinciden con la propuesta de que el compuesto cristalino se mantiene unido principalmente por enlaces de hidrógeno tipo N-H...N, así como por atracciones existentes entre los anillos formados entre la tiosemicarbazona y el níquel de una molécula con el anillo de salicilaldehído de otra molécula, ya que estas son las interacciones más significativas energéticamente hablando.

Podemos observar que el enlace de hidrógeno presente en la molécula es el mismo que se encuentra presente en las moléculas de la 2-aminopiridina.

El compuesto se organiza en 3D por un empaquetamiento compacto de espiga, que se forma principalmente por la interacción entre el átomo de hidrógeno de una molécula con el átomo de bromo de otra (figura 34).

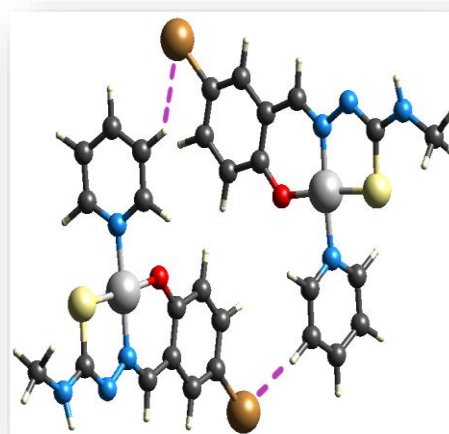
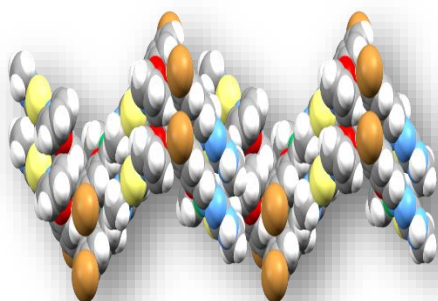


Figura 34. Empaquetamiento en la estructura cristalina.

Ni-2BrSalEt-py

Se obtuvo un sólido cristalino café-rojizo con un rendimiento de: 75.99% y pf.: >200°C.

La molécula tiene dos ligandos, una tiosemicarbazona y una piridina unida a un átomo de níquel, en donde el ligando tiosemicarbazona actúa como ligando tridentado a través de los átomos de oxígeno del salicilaldehído, el nitrógeno imínico y el

azufre. El compuesto de coordinación cristaliza en un sistema ortorrómbico y con un grupo espacial *Pna21*. La unidad asimétrica contiene una molécula del complejo de níquel y en la celda unitaria hay cuatro moléculas del complejo (figura 35).

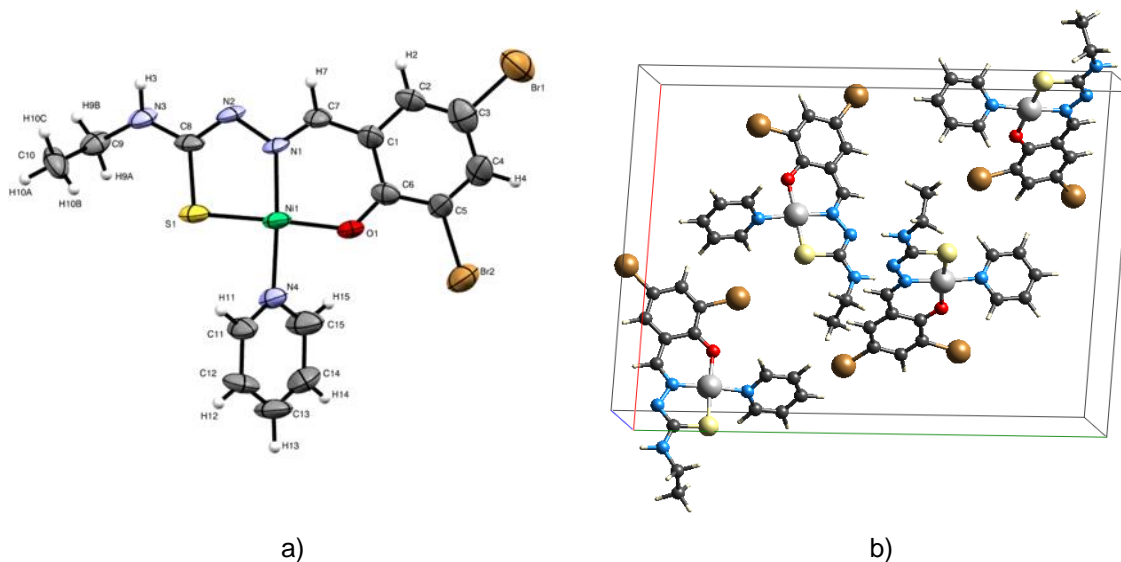


Figura 35. Complejo Ni-2BrSalEt-py: a) Unidad asimétrica; b) Celda unitaria

El complejo tiene un número de coordinación de cuatro y una geometría cuadrada plana distorsionada como lo muestran los ángulos y distancias de la tabla 9.

Tabla 9. Distancias y ángulos seleccionados en Ni-2BrSalEt-py.

Átomos	Distancia (Å)
Ni1—O1	1.85(1)
Ni1—N1	1.85(1)
Ni1—S1	2.130(6)
Ni1—N4	1.92(1)
Átomos	Ángulo (°)
N4—Ni1—S1	90.4(5)
S1—Ni1—N1	86.9(4)
O1—Ni1—N1	96.2(6)
O1—Ni1—N4	86.8(6)

Podemos observar también que en general la molécula es parcialmente plana, es claro que el ligante piridina se encuentra transversalmente a los planos trazados en la molécula, también está inclinada; por otro lado se encuentra que el grupo etilo esta fuera del plano trazado entre los anillos formados entre el Ni^{II} con el ligante tiosemicarbazona como lo muestran los ángulos de torsión y los ángulos entre planos, así como los ángulos de los anillos formados por la tiosemicarbazona y el níquel en la molécula.

En la estructura cristalina se observan interacciones N3-H3 ... N2, pero en este caso las interacciones son entre tres moléculas relacionadas por simetría como se ilustra en la figura 36, los datos correspondientes se encuentran en la Tabla 10.

Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno presente en la molécula.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H... <i>A</i> (°)	Operaciones de simetría
N3—H3...N2	0.86	2.22	2.998 (15)	151.1	-x+1, -y+1, z-1/2

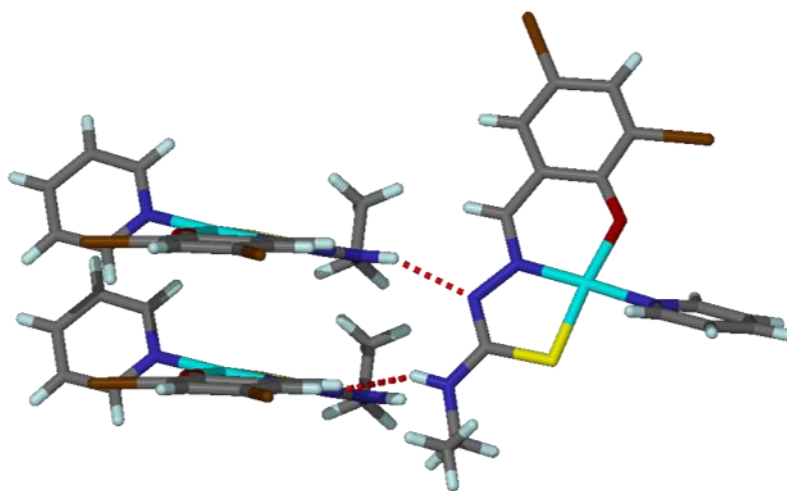


Figura 36. Interacciones N-H ... N observadas en Ni-2BrSalEt-py.

En esta molécula también se observan interacciones entre uno de los anillos de la tiosemicarbazona coordinada (Ni-O1-C6-C1-C7-N1) y el anillo bencénico del salicilaldehído, por un lado y el anillo Ni1-S1-C8-N2-N1 y el quelato Ni1-O1-C2-C1-C7-N1, como se muestra en la Figura 37 y los datos de la Tabla 11.

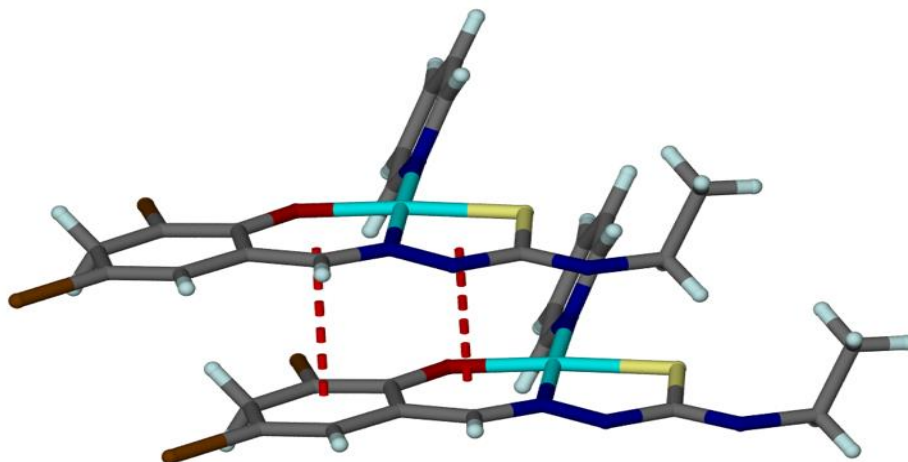


Figura 37. Interacciones entre el anillo quelato Ni-O1-C6-C1-C7-N1 y el anillo bencénico del salicilaldehído en Ni-2BrSalEt-py.

Para identificar las interacciones más importantes para la formación de cristal se calcularon diversas energías de interacción en el mismo, las cuales se muestran en la tabla 12, así como en la figura 38.

Como podemos apreciar en la tabla 11, la distancia entre los centroides y el ángulos entre los anillos presentes entre los anillos quelato que forman las tiosemicarbazonas nos permiten deducir que las moléculas interaccionan entre si paralelamente (figura 39).

Tabla 11. Distancias y ángulos entre los anillos que interactúan presentes en las tiosemicarbazona

Anillos	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Operaciones de simetría
Ni1-S1-C8-N2-N1—Ni1-O1-C2-C1-C7-N1	3.5331(13)	3.29(10)	x,1+y,z
Ni1-O1-C2-C1-C7-N1— C1-C2-C3-C4-C5-C6	3.5730(16)	1.11(13)	x,1+y,z

Tabla 12. Energías calculadas entre las moléculas que interaccionan en el complejo cristalino Ni-2BrSalEt-py

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	0	-x, -y, z+1/2	10.10	HF/3-21G	-30.6	-10.4	-25.3	33.8	-33.3
	1	x, y, z	4.25	HF/3-21G	-42.5	-13.4	-123.2	81.1	-97.2

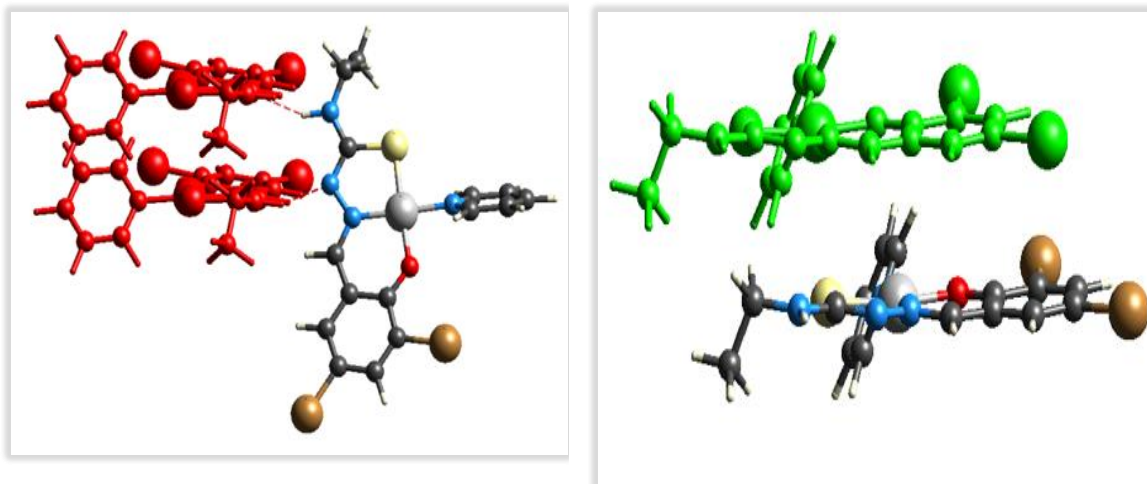


Figura 38. Moléculas que interaccionan principalmente en el complejo cristalino Ni-2BrSalEt-py

Se determinó así que las principales interacciones que mantienen unido el cristal son los enlaces de hidrógeno con nitrógeno e interacciones entre anillos de los complejos.

El compuesto tiene un empaquetamiento compacto de espiga, en este caso la piridina de una molécula interactúa con los átomos de bromo de otras dos moléculas diferentes (figura 40).

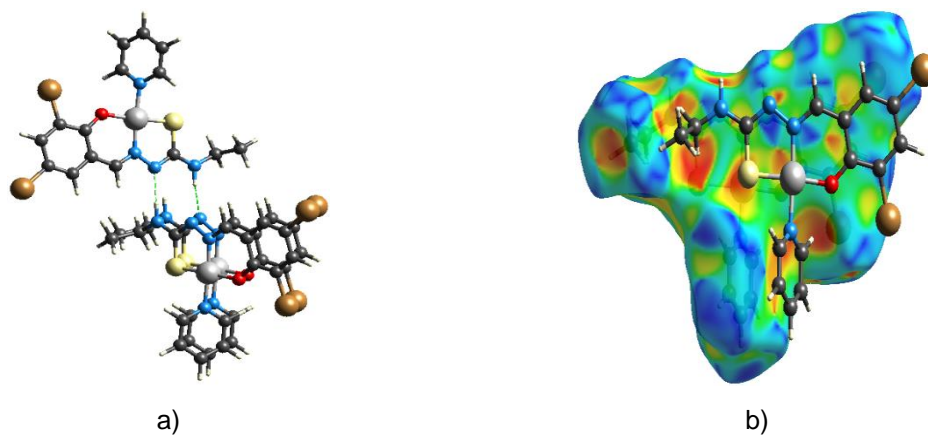


Figura 39. Interacciones principales en la estructura cristalina del complejo: a) enlaces de hidrógeno tipo: N-H...N; b) superficie de Hirshfeld de dos moléculas superpuestas.

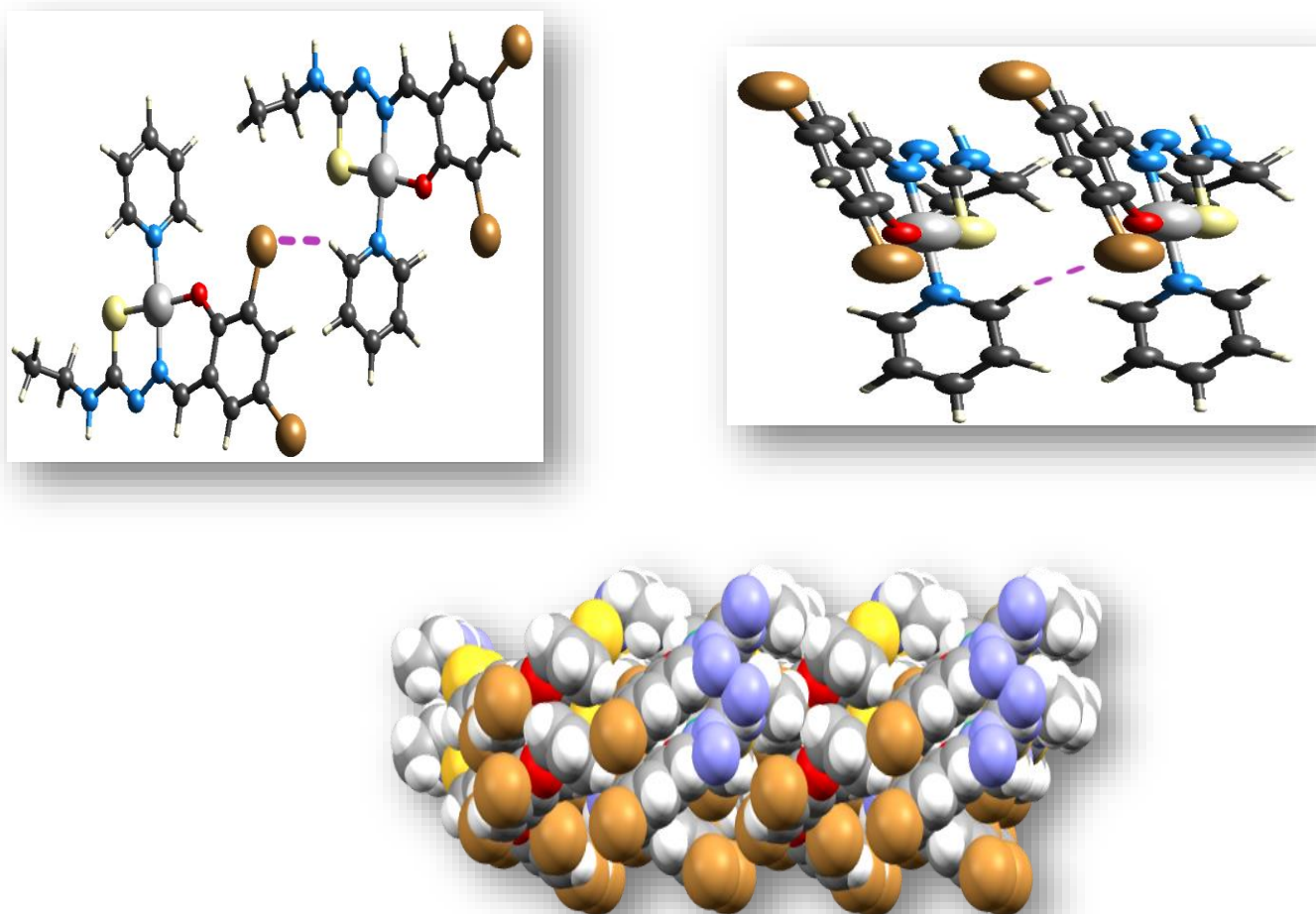


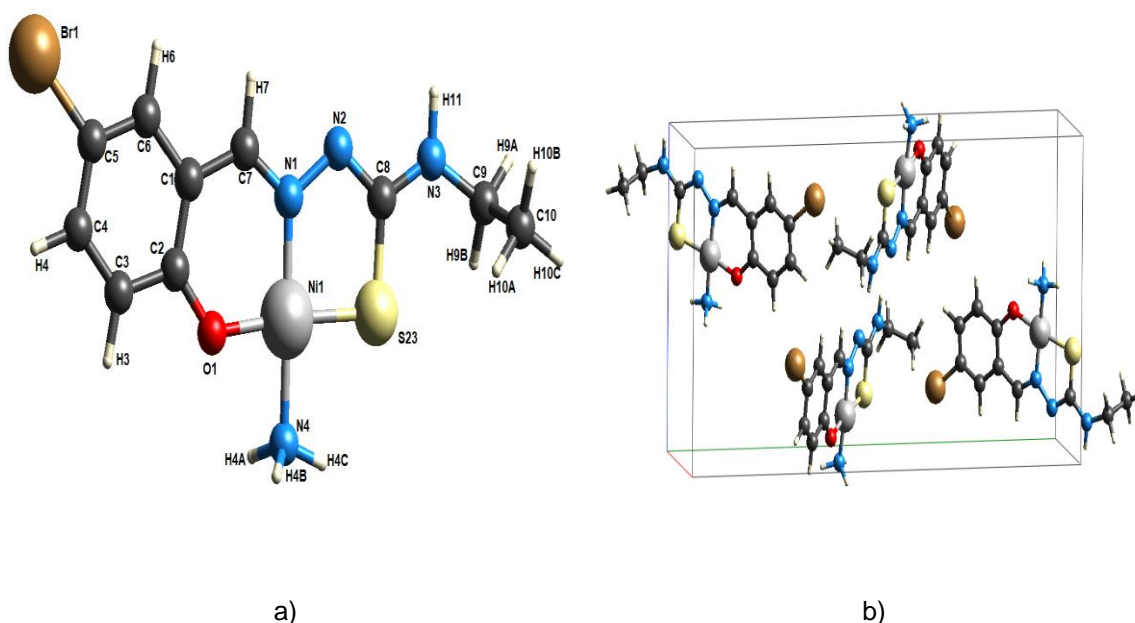
Figura 40. Empaquetamiento del compuesto sintetizado.

Ni-BrSalEt-NH3

Se obtuvo un sólido cristalino color vino cuyo rendimiento fue: 68.98% y pf.: >200°C.

La molécula tiene dos ligantes, una tiosemicarbazona y una molécula de amoníaco unidas a un átomo de níquel. El ligante tiosemicarbazona actúa como ligante tridentado a través de los átomos de oxígeno del salicilaldehído, el nitrógeno imínico y el azufre. El compuesto de coordinación cristaliza en un sistema monoclinico y grupo espacial $P21/c$. La unidad asimétrica contiene una molécula del complejo de níquel y mientras que en la celda unitaria hay cuatro moléculas del complejo como se muestra en la figura 41.

Figura 41. Complejo Ni-BrSalEt-NH3: a) Unidad asimétrica; b) Celda unitaria



El compuesto tiene un número de coordinación de cuatro y una geometría cuadrada plana distorsionada como lo muestran las distancias y ángulos de la tabla 13. La molécula es plana casi en su totalidad, ver tabla 14, únicamente el metilo del grupo etilo esta fuera del plano con un ángulo de torsión C8-N3-C9-C10 de 86.8(4)°.

Tabla 13. Distancias (Å) y ángulos (°) entre el níquel y los ligantes en Ni-BrSalEt-NH₃.

Átomos	Distancia (Å)
Ni1—O1	1.860(2)
Ni1—N1	1.860(2)
Ni1—S1	2.1497(8)
Ni1—N4	1.931(2)
Átomos	Ángulo (°)
Ni1—S23—C8	96.13(9)
S23—Ni1—N1	87.31(7)
O1—Ni1—N1	96.39(9)
O1—Ni1—N4	85.20(9)
C7—N1—Ni1	124.1(2)
N2—C8—N3	118.5(2)
C8—N2—N1	113(2)

Tabla 14. Ángulo entre los planos medios de los anillos de la molécula Ni-BrSalEt-NH₃.

Planos	Ángulo entre planos (°)
C4,C5,C2,C6,C3,C1 - O1,N1,C2,C7,C1,Ni1	2.59
O1 N1 C2 C7 C1 Ni1 - N1 S23 N2 Ni1 C8	2.14
C4 C5 C2 C6 C3 C1 - N1 S23 N2 Ni1 C8	3.86
Átomos	Ángulo (°)
C8-N3-C9-C10	86.8(4)

Las interacciones intermoleculares más importantes, son el enlace de hidrógeno N3—H11...N2, Tabla 15 y Figura 43 y una interacción entre el anillo del fenilo del salicilaldehído y anillo quelato N1-C1-Ni-O1-C2-C7. La distancia entre los centroides de estos dos anillos es de 3.57 Å y forman un ángulo de 1.11(13)°, (ver tabla 16). Mediante interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno se unen dos moléculas del complejo formando dímeros de manera similar a como lo hace la 2-amino piridina. La interacción entre los anillos apila las moléculas como se muestra en la figura 42.

Tabla 15. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno presente en la molécula.

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)	Operaciones de simetría
N3—H11...N2	0.78 (3)	2.34 (3)	3.108 (3)	173 (3)	-x, -y+1, -z+2.

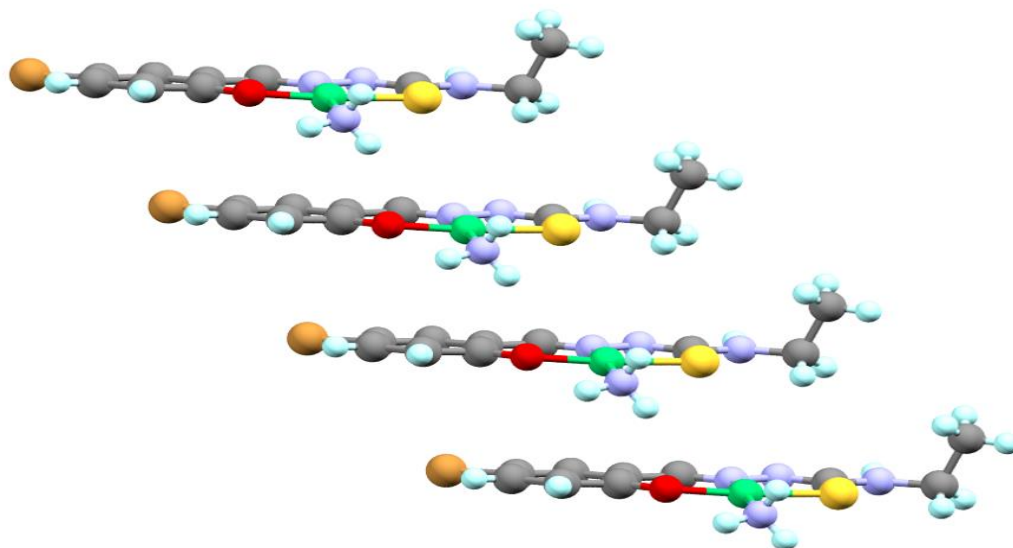


Figura 42. Interacción entre los anillos de los complejos

Tabla 16. Distancias y ángulos entre los anillos que interactúan presentes en las tiosemicarbazonas

Anillos	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Operaciones de simetría
Ni1-S1-C8-N2-N1—Ni1-O1-C2-C1-C7-N1	3.5331(13)	3.29(10)	x,1+y, z
Ni1-O1-C2-C1-C7-N1— C1-C2-C3-C4-C5-C6	3.5730(16)	1.11(13)	x,1+y, z

Para confirmar la existencia de estas interacciones realizamos un cálculo de las energías de interacción entre las moléculas del cristal. Los resultados se muestran en la tabla 17 y la figura 43.

Tabla 17. Energías calculadas entre las moléculas que interaccionan en el complejo cristalino Ni-BrSalEt-NH₃.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	0	x, y, z	4.80	HF/3-21G	-20.6	-10.3	-85.6	50.6	-63.7
	0	-x, -y, -z	8.79	HF/3-21G	-54.3	-17.4	-38.5	55.0	-56.8

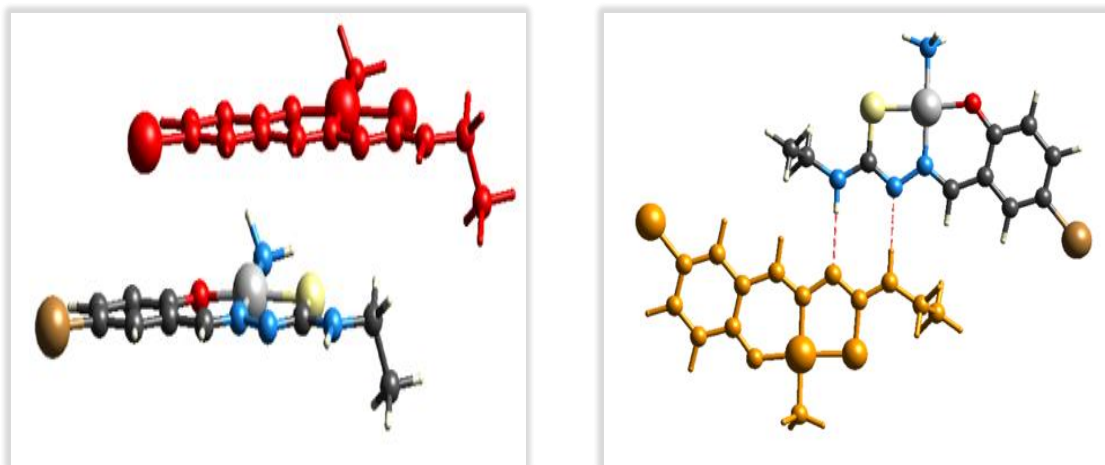


Figura 43. Moléculas que interactúan principalmente en el complejo cristalino Ni-BrSalEt-NH₃

Como se puede observar las interacciones que mantienen el cristal unido principalmente son enlaces de hidrógeno tipo N-H \cdots N y por atracciones existentes entre los anillos formados entre la tiosemicarbazona y el níquel de una molécula con el anillo de salicilaldehído de otra molécula.

Podemos observar que el enlace de hidrógeno presente en la molécula es el mismo presente en las moléculas de la 2-aminopiridina.

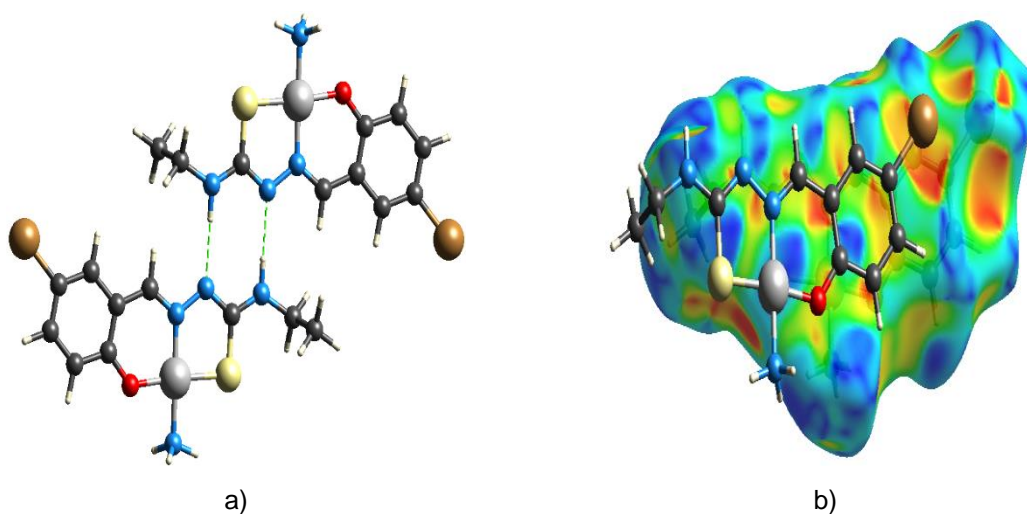


Figura 44. Interacciones principales en la estructura cristalina del complejo: a) enlaces de hidrógeno tipo: N-H \cdots N; b) superficie de Hirshfeld de dos moléculas superpuestas

Finalmente podemos observar también que el compuesto tiene un empaquetamiento compacto de espiga dada por la interacción entre el átomo de hidrógeno de una molécula con el átomo de bromo de otra (figura 45).

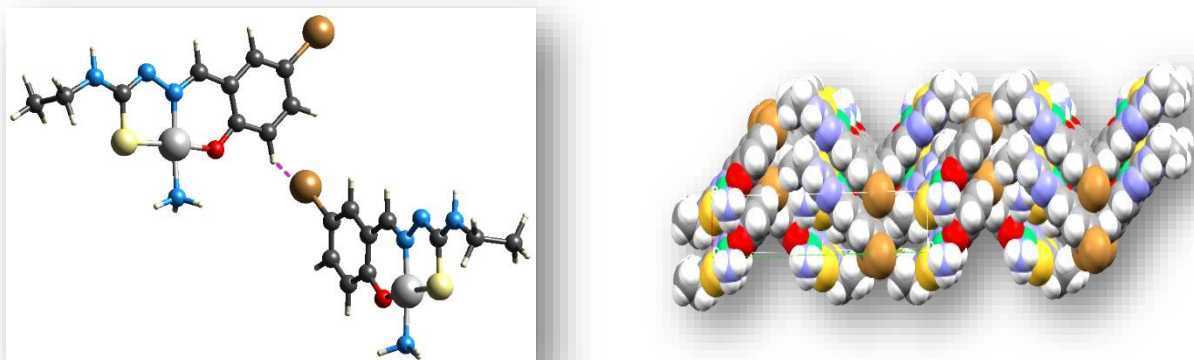


Figura 45. Empaquetamiento del compuesto sintetizado.

7.DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se sintetizaron tres tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos y se emplearon como ligantes tridentados a través de los átomos de O, S y N de la imina en la síntesis de complejos metálicos de Ni^{II}.

Los compuestos se caracterizaron por análisis elemental y espectrometría de masas los cuales coinciden con las fórmulas propuestas. Los espectros de infrarrojo son muy similares debido a que los compuestos comparten los mismos grupos funcionales. Para los espectros de resonancias magnéticas nucleares se pudieron asignar todos los picos y corresponden a cada tiosemicarbazona.

Para los complejos metálicos de Ni^{II} sintetizados se obtuvieron compuestos mononucleares neutros, con número de coordinación de cuatro, con geometría cuadrada plana distorsionada. En los tres compuestos sintetizados la unidad asimétrica contiene una molécula del complejo de níquel, mientras que en la celda unitaria hay cuatro moléculas del complejo.

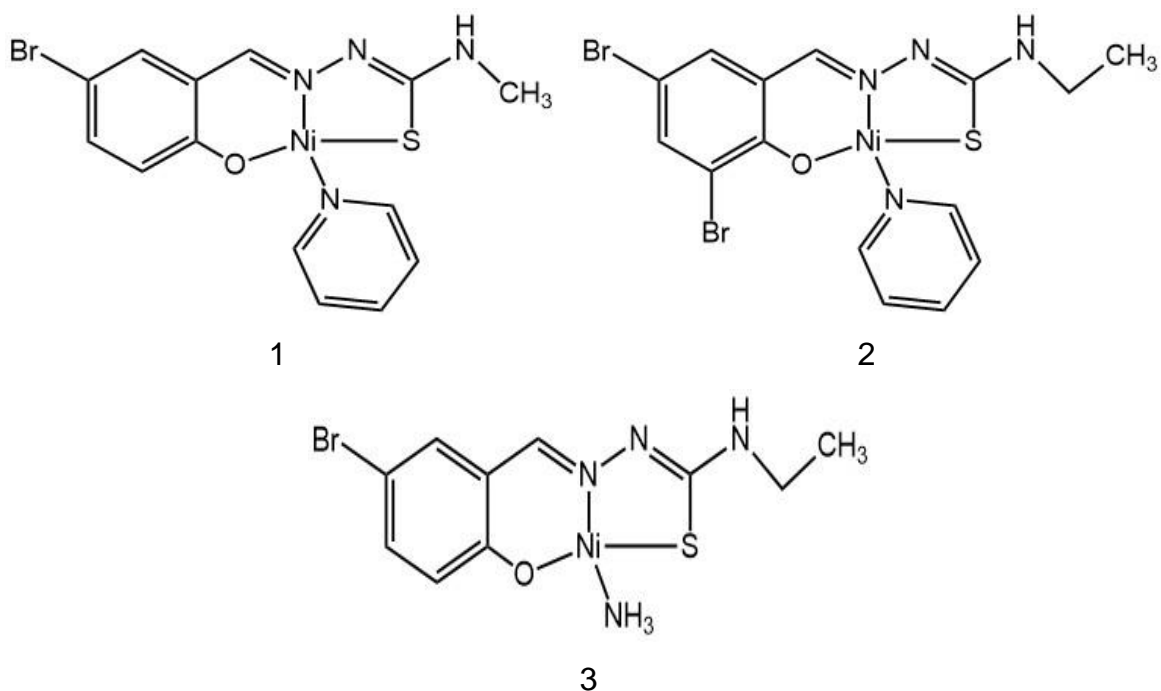


Figura 46. Complejos de Ni (II) sintetizados

Los complejos metálicos sintetizados presentaron un empaquetamiento compacto de espiga debido principalmente a la presencia de interacciones entre el átomo de hidrógeno de una molécula con el átomo de bromo de otra.

Las tres estructuras cristalinas presentan sintones dados por enlaces de hidrógeno entre los nitrógenos hidrazínico (N2) y tioamídico (N3) $N3-H \cdots N2$. Dos de ellos coinciden con lo esperado y que coincide con los encontrados en cristales derivados de la 2-aminopiridina^{50, 51, 52, 53}.

En Ni-2BrSalEt-py interactúan tres moléculas para formar una cadena como se muestra en la Figura 48. Un patrón de cadena se presenta en la estructura cristalina de la N-metilpiridin-2-amina, Figura 49⁵⁴.

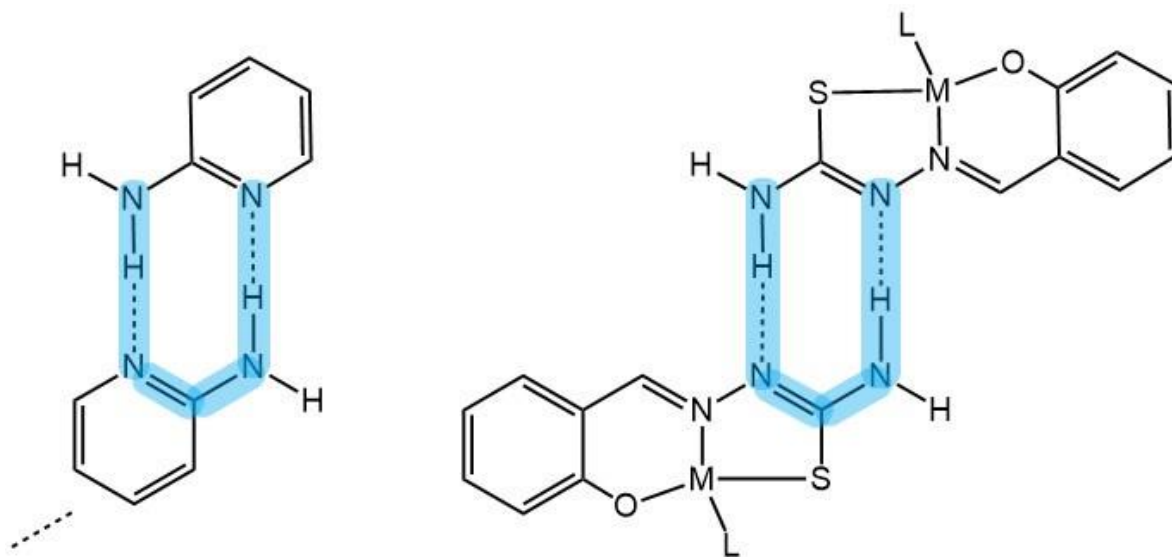


Figura 47. Sintón supramolecular en los complejos.

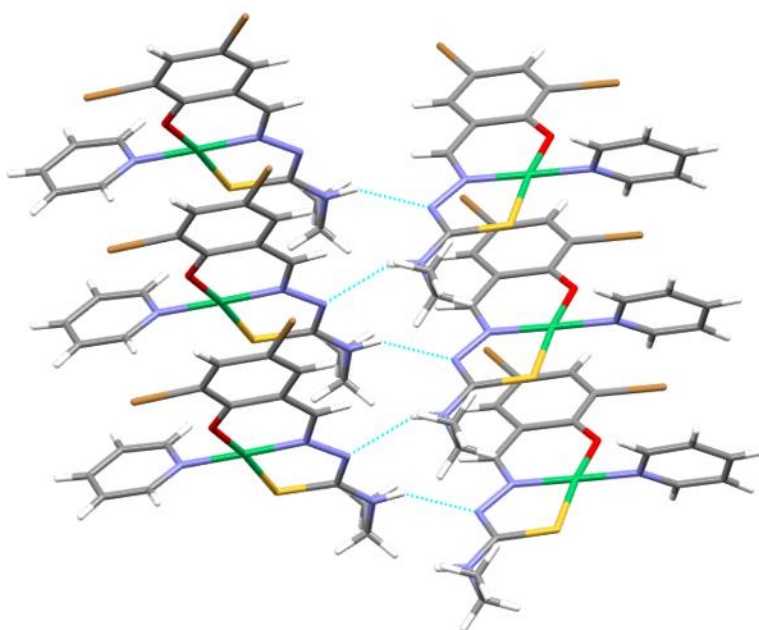


Figura 48. Cadena 1D formada por las interacciones N-H...N en el compuesto Ni-BrSalEt-NH3.

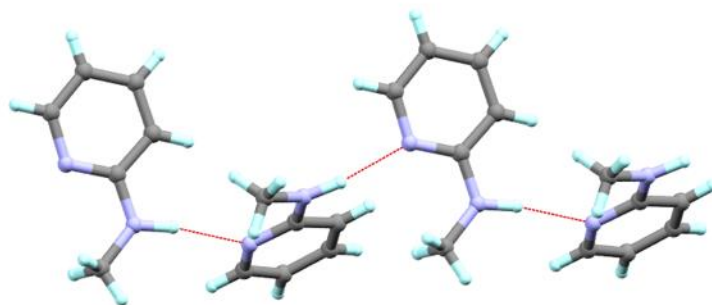


Figura 49. Cadenas 1D en la N-metilpiridin-2-amina.

La interacción más importante es la observada entre un anillo aromático y un anillo quelato. Ésta es una interacción que no esperábamos encontrar pero que está presente en las tres estructuras estabilizando la red cristalina. Estas interacciones ya han sido reportadas con anterioridad^{55,56,57,58}. Estos sistemas pueden ser utilizados para realizar un estudio sistemático de las mismas.

8.CONCLUSIONES

Se obtuvieron tres tiosemicarbazonas derivadas de salicilaldehídos, las cuales fueron caracterizadas por E.M., I.R., RMN y A.E y empleadas para la síntesis de complejos metálicos.

Igualmente se sintetizaron tres compuestos de coordinación de Ni^{II}, de los cuales se obtuvieron cristales adecuados para la caracterización de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X. La estructuras moleculares muestran que las tiosemicarbazonas actúan como ligantes dianiónicos tridentados (S, N y O); la cuarta posición la ocupa una piridina o una molécula de amoníaco. En los tres casos los compuestos presentan una geometría cuadrada plana distorsionada.

Las estructuras cristalinas de los complejos **Ni-BrSalMe-py** y **Ni-BrSalEt-NH3** presentan el sintón supramolecular de enlace de hidrógeno complementario entre N3-H3····N2, análogo al que se forma en derivados de la 2-amonipiridina.

En el complejo ***Ni-2BrSalEt-py*** se observan interacciones N-H ... N, pero en él las interacciones son entre tres moléculas, formando cadenas análogas a las que forma la N-metilpiridin-2-amina. Los resultados anteriores muestran que la hipótesis propuesta de que las tiosemicarbazonas coordinadas se iban a comportar como las 2-aminopiridina es correcta.

El análisis cristalográfico deduce que las moléculas se mantienen unidas por interacciones entre los anillos aromáticos y anillos quelato presentes en los compuestos de coordinación.

Finalmente debido a que las interacciones existentes entre los ligantes piridina son demasiado débiles y se encuentran a una distancia fuera del alcance para que sean consideradas interacciones aromáticas, podemos concluir que la hipótesis de que entre los ligantes piridina existirá apilaciones pi no se cumple.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Savyasachi, A. J.; Kotova, O.; Shanmugaraju, S.; Bradberry, S. J. *Supramolecular Chemistry: A Toolkit for Soft Functional Materials and Organic Particles*. **2017**, 764–811.
- (2) Rotello, V. M. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry* By Jonathan W. Steed (Durham University, U.K.), David R. Turner (Monash University, Australia), and Karl J. Wallace (University of Southern Mississippi). John Wiley & Sons, Ltd: Chichester. 2. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (46), 14524–14524.
- (3) Femández-González, A.; Guardia, L. Reconocimiento Molecular Mediante Materiales Biomiméticos : Impresión Molecular. *An. Quím* **2007**, 103 (2), 14–22.

- (4) Lehn, J. M. Toward Self-Organization and Complex Matter. *Science*. 2002, pp 2400–2403.
- (5) Whitesides, G. M. Self-Assembly at All Scales. *Science* (80-.). **2002**, 295 (5564), 2418–2421.
- (6) Ariga , K., & Kunitake, T. *Supramolecular Chemistry, Fundamentals and Applications*; 2009.
- (7) Bazzicalupi, C.; Bianchi, A.; García-españa, E.; Delgado-pinar, E. Inorganica Chimica Acta Metals in Supramolecular Chemistry. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, 417, 3–26.
- (8) Tiekink, E. R. T. Crystal Engineering. In *Supramolecular Chemistry*; 2012.
- (9) Chang, R.; Zugazagoitia Herranz, R.; Álvarez Manzo, R.; Ponce López, S. *Química*; McGraw-Hill Interamericana, 2010.
- (10) Atwood L. Jonathan, S. W. J. *Supramolecular Chemistry*; 2009.
- (11) Gillespie, R. J. *Química*; Reverté, 1990.
- (12) Casabó i Gispert, J. *Estructura Atómica y Enlace Químico*; Editorial Reverté, 2007.
- (13) Dougherty, D. A. The Cation- π Interaction. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (4), 885–893.
- (14) Janiak, C. A Critical Account on N-n Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, No. 21, 3885–3896.
- (15) Zhang, H.; Hu, W. High Performance N-Type and Ambipolar Small Organic Semiconductors for Organic Thin Film Transistors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (41), 22448–22457.
- (16) Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; Fostiak, L. M.; Swearingen, J. K.; West, D. X. Spectral and Structural Studies of Transition Metal Complexes of 2-Pyridineformamide N(4)-Ethylthiosemicarbazone. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2005**, 631 (4), 728–738.

- (17) Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Kovala-Demertzi, D.; Skoulika, S.; West, D. X. Palladium(II) Complexes of 4-Formylantipyrine N(3)-Substituted Thiosemicarbazones: First Example of X-Ray Crystal Structure and Description of Bonding Properties. *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *349*, 30–36.
- (18) P. J. Naik, D. V. P. and P. S. D. Anticancer Potential of Metal Thiosemicarbazone Complexes: A Review. *Der Chem. Sin.* **2015**, *6* (12), 1–11.
- (19) Barbosa, I. R.; Pinheiro, I. da S.; dos Santos, A. D. L.; Echevarria, A.; Goulart, C. M.; Guedes, G. P.; da Costa, N. A.; de Oliveira e Silva, B. M.; Riger, C. J.; Neves, A. P. Synthesis of Copper(II) and Zinc(II) Complexes with Chalcone–Thiosemicarbazone Hybrid Ligands: X-Ray Crystallography, Spectroscopy and Yeast Activity. *Transit. Met. Chem.* **2018**, No. li.
- (20) Pahontu, E.; Fala, V.; Gulea, A.; Poirier, D.; Tapcov, V.; Rosu, T. Synthesis and Characterization of Some New Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes with Salicylidene Thiosemicarbazones: Antibacterial, Antifungal and in Vitro Antileukemia Activity. *Molecules* **2013**, *18* (8), 8812–8836.
- (21) Hall, I. H.; Lackey, C. B.; Kistler, T. D.; Ives, J. S.; Beraldo, H.; Ackerman, L. J.; West, D. X. The Cytotoxicity of Symmetrical and Unsymmetrical Bis(Thiosemicarbazones) and Their Metal Complexes in Murine and Human Tumor Cells. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **2000**, *333* (4), 217–225.
- (22) Rogolino, D.; Gatti, A.; Carcelli, M.; Pelosi, G.; Bisceglie, F.; Restivo, F. M.; Degola, F.; Buschini, A.; Montalbano, S.; Feretti, D.; et al. Thiosemicarbazone Scaffold for the Design of Antifungal and Antiaflatoxigenic Agents: Evaluation of Ligands and Related Copper Complexes. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–12.
- (23) Bhagwan S. Garg, M.R.Prathapachandra Krurup, Satendra K. Jain, Y. K. B. Spectral Studies of Iron(III) Complexes of Substituted Thiosemicarbazones of 2-Acetylpyridine. *Transit. Met. Chem.* **1988**, *13* (4), 247–249.
- (24) Saswati, S.; Adão, P.; Majumder, S.; Dash, S. P.; Roy, S.; Kuznetsov, M. L.; Costa Pessoa, J.; Gomes, C. S. B.; Hardikar, M. R.; Tiekink, E. R. T.; et al.

- Synthesis, Structure, Solution Behavior, Reactivity and Biological Evaluation of Oxidovanadium(IV/V) Thiosemicarbazone Complexes. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (33), 11358–11374.
- (25) Bal, T. R.; Anand, B.; Yogeewari, P.; Sriram, D. Synthesis and Evaluation of Anti-HIV Activity of Isatin b -Thiosemicarbazone Derivatives. **2005**, *15*, 4451–4455.
- (26) Rodríguez Riobó Raúl. Complejos Metálicos Con Tiosemicarbazonas Derivadas de La 2-Pirazinaformamida., 2007.
- (27) Valdés-Martínez, J.; García-Reynaldos, P. X.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A. Chloride Complexation with Thiosemicarbazone Metal Complexes. A Solid State Study. *Supramol. Chem.* **2007**, *19* (8), 613–619.
- (28) García Reynaldos, P. X. Química Supramolecular de Tiosemicarbazonas y Sus Compuestos de Coordinación (Tesis de Doctorado), UNAM, 2013.
- (29) Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazonas. 1. A New Class of Potential Antimalarial Agents. *J. Med. Chem.* **1979**, *22* (7), 855–862.
- (30) Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. Bonding and Structure Trends of Thiosemicarbazone Derivatives of Metals-An Overview. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (7–8), 977–1055.
- (31) J.S. Casas, M.S. García-Tasende, J. S. Main Group Metal Complexes of Semicarbazonas and Thiosemicarbazonas . A Structural Review. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209* (1), 197–261.
- (32) Valdés-Martínez, J.; Rubio, M.; Cetina Rosado, R.; Salcedo-loaiza, J.; Toscano, R. A.; Espinosa-Pérez, G.; Ebert, K.; Hernández-Ortega, S. Intra- vs Intermolecular Hydrogen Bonding . The Crystal Structure of 5-Methyl-2-Hydroxyacetophenone Thiosemicarbazone Monohydrate and Salicylaldehyde-2- Methylthiosemicarbazone Monohydrate. *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, *27* (1619), 627–634.
- (33) B.A. Gingras, R. I. Somorjai, C. H. B. The Preparation of Some

- Thiosemicarbazones. *Can. J. Chem.* **1961**, 39 (5), 973–985.
- (34) León Zárate, R. Estudio de La Formación de Cristales Multicomponentes Con Complejos Metálicos Derivados de Tiosemicarbazonas (Tesis de Maestría), UNAM, 2015.
- (35) Labisbal, E.; Haslow, K. D.; Sousa-Pedrares, A.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; West, D. X. Copper(II) and Nickel(II) Complexes of 5-Methyl-2-Hydroxyacetophenone N(4)-Substituted Thiosemicarbazones. *Polyhedron* **2003**, 22 (20), 2831–2837.
- (36) Barba Behrens, N. Y. ¿Es El Níquel Un Elemento Escencial Para La Vida? *Educ. Química* **2018**, 6 (1), 12.
- (37) Vega Piqueres, J. M. *Avances En El Metabolismo Del Nitrógeno : De La Fisiología a La Biología Molecular : IV Reunión Nacional, Marbella, 1997*; Universidad de Sevilla, 1998.
- (38) Navarro García, G.; Navarro García, S. *Química Agrícola : Química Del Suelo y de Los Nutrientes Esenciales Para Las Plantas*; Mundi-Prensa, 2013.
- (39) López Cárdenas, A. Estructura Cristalina y Molecular de Compuestos de Níquel (II) Con Tiosemicarbazonas Tridentadas (Tesis de Licenciatura), UNAM, 2009.
- (40) Spackman, M. A. Molecules in Crystals. *Phys. Scr.* **2013**, 87 (4).
- (41) Hirshfeld, F. L. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. *Theor. Chim. Acta* **1977**, 44 (2), 129–138.
- (42) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld Surface Analysis. *CrystEngComm* **2009**, 11 (1), 19–32.
- (43) McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Towards Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions with Hirshfeld Surfaces. *Chem. Commun.* **2007**, No. 37, 3814–3816.
- (44) Cortes H. Fabio Hector; Martinez Yepes Pedro Nel; Valencia Hoover Albeiro. *Fundamentos de Cristalografía*.

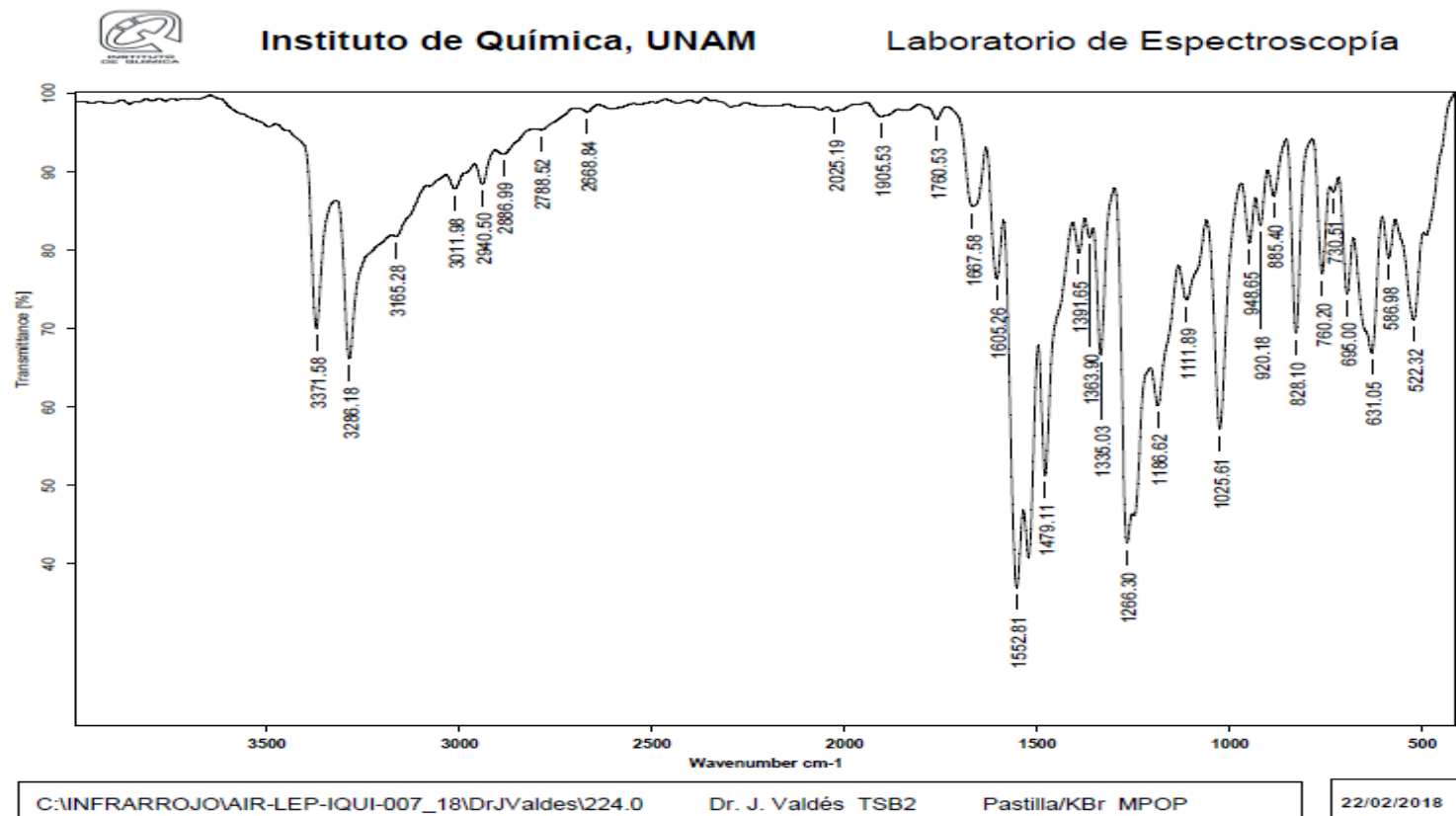
- (45) Kittel, C.; Aguilar Peris, J.; Rubia Pacheco, J. de la. *Introducción a La Física Del Estado Sólido*; Reverté, 1995.
- (46) IPICYT; LINAN. *Manual de Operación Del Difractometro de Rayos X D8 Advance, Bruker AXS*.
- (47) Mencias Javier. *Resonancia Magnética Nuclear*, 2019.
- (48) Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*; Getty Conservation Institute, 1999.
- (49) Chao, B. Y. M.; Schempp, E.; Rosenstein, R. D. *Acta Cryst.* (1975). **1975**, 8, 2922–2924.
- (50) M. Polamo, T. Repo, M. L. *Acta Chem Scand. Pdf.* 1997, pp 325–329.
- (51) Gradiski, M. V.; Tsui, B. T. H.; Lough, A. J.; Morris, R. H. PNN' & P 2 NN' Ligands via Reductive Amination with Phosphine Aldehydes: Synthesis and Base-Metal Coordination Chemistry. *Dalt. Trans.* **2019**, 48 (6), 2150–2159.
- (52) Frenking, G.; Fröhlich, N. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (2), 717–774.
- (53) Rios Yepes, Y.; Quintero, C.; Osorio Meléndez, D.; Daniliuc, C. G.; Martínez, J.; Rojas, R. S. Cyclic Carbonates from CO₂ and Epoxides Catalyzed by Tetra- and Pentacoordinate Amidinate Aluminum Complexes. *Organometallics* **2019**, 38 (2), 469–478.
- (54) Draguta, S.; Yakovenko, A. A.; Fonari, M. S.; Timofeeva, T. V. Unusual Chemical Ratio, Z" Values, and Polymorphism in Three New n-Methyl Aminopyridine-4-Nitrophenol Adducts. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14 (7), 3423–3433.
- (55) Zoran D. Tomic, Sladjana B. Novakovic, S. D. Z. Intermolecular Interactions between Chelate Rings and Phenyl Rings in Square-Planar Copper(II) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2215–2218.
- (56) Kojić-Prodić B., K. M. Towards Understanding π -Stacking Interactions between Non-Aromatic Rings. *IUCrJ* **2019**, 6 (Pe 2015), 156–166.

- (57) Tomić, Z. D.; Sredojević, D.; Zarić, S. D. Stacking Interactions between Chelate and Phenyl Rings in Square-Planar Transition Metal Complexes. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6* (1), 29–31.
- (58) Malenov, D. P.; Janjić, G. V.; Medaković, V. B.; Hall, M. B.; Zarić, S. D. Noncovalent Bonding: Stacking Interactions of Chelate Rings of Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 318–341.

APÉNDICES

A. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

A1. H2BrSalMe

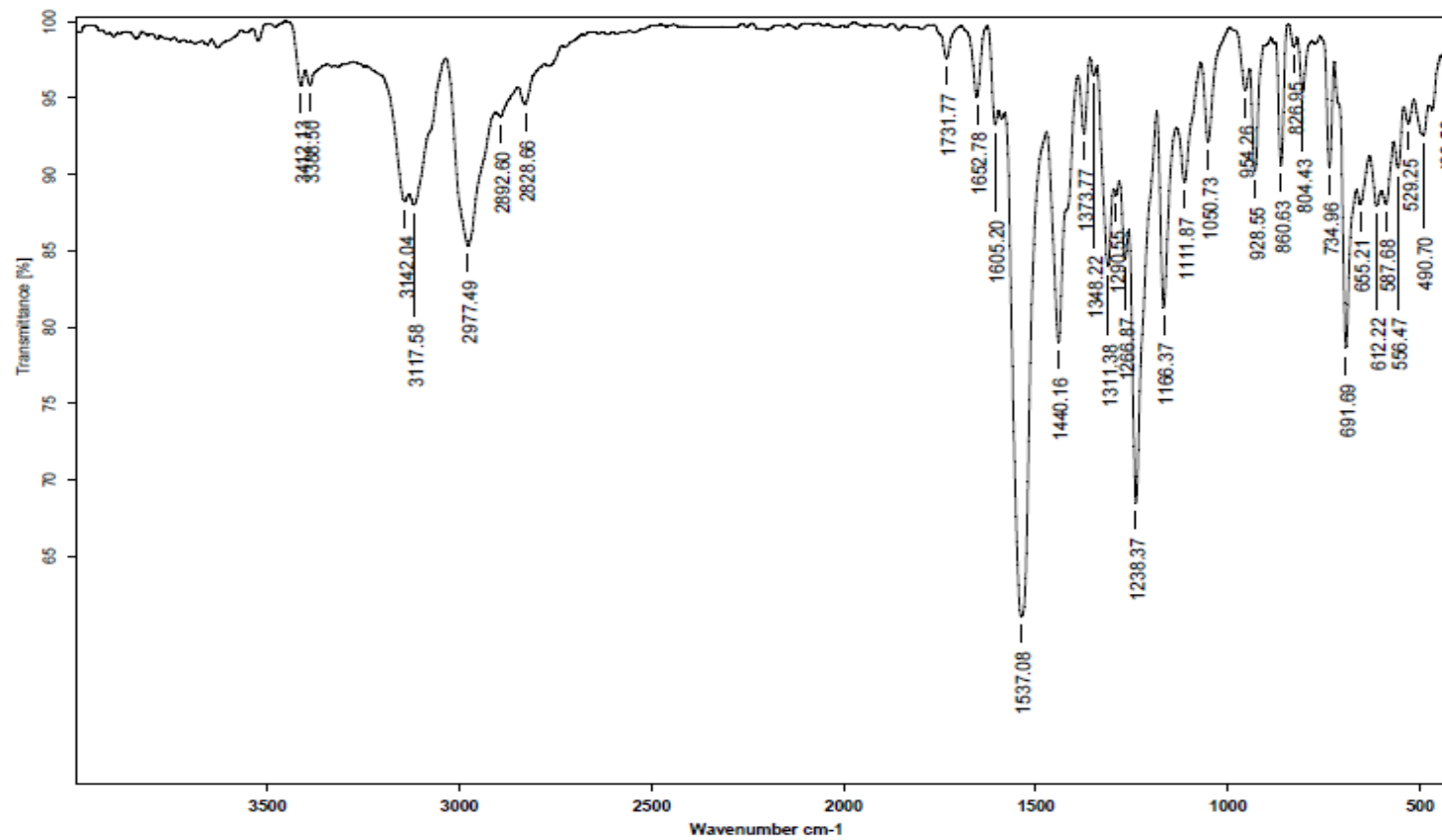


A2. H2Br2SaEt



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\INFRARROJO\AIR-LEP-IQUI-007_18\DrJValdes\653.0

Dr. J. Valdés DBT3

Pastilla/KBr MPOP

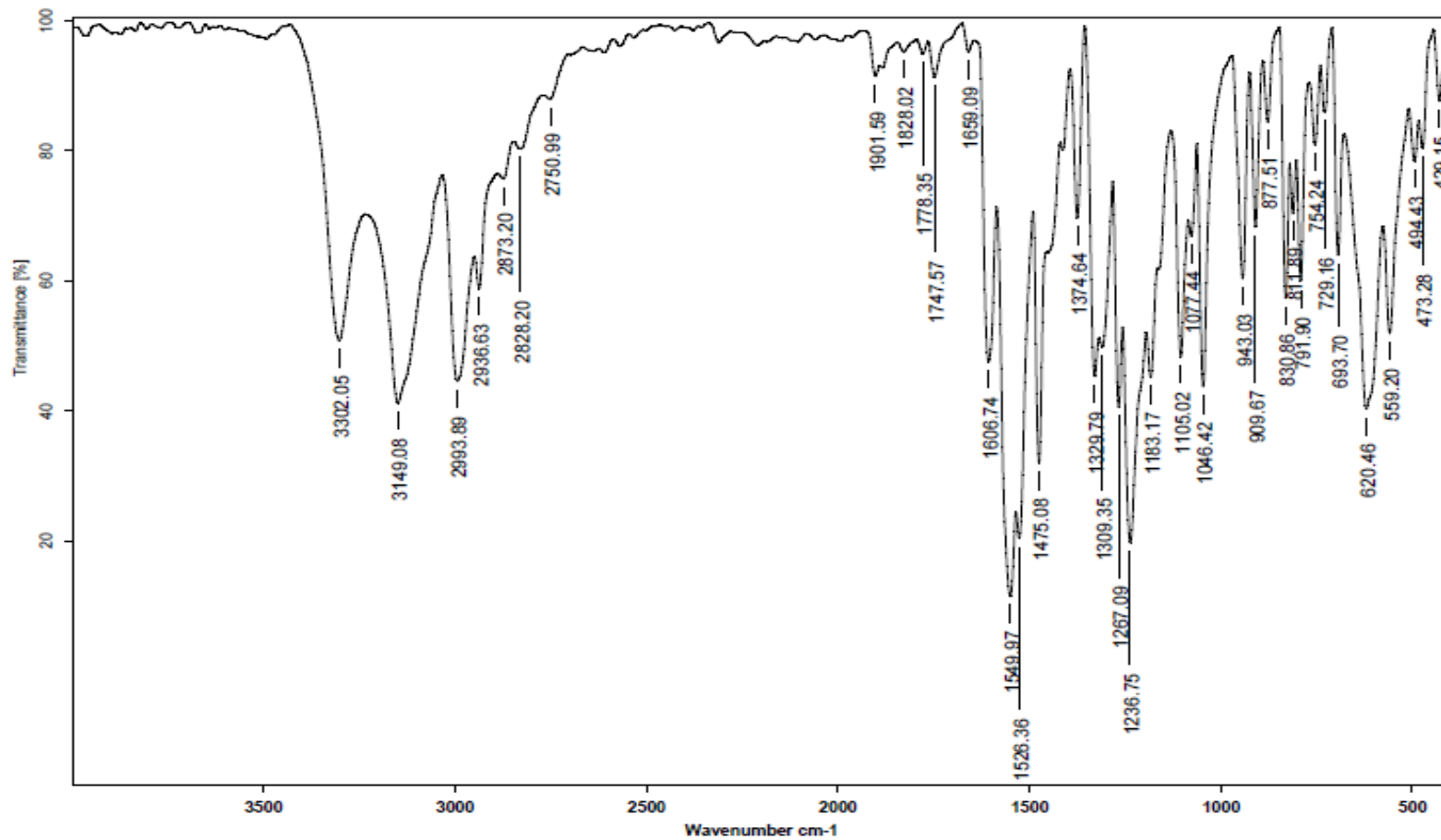
16/05/2018

A3. H2BrSalEt



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\INFRARROJO\AIR-LEP-IQUI-007_18\Dr.JValdes\783.0

Dr. J. Valdés T5B3

Pastilla/KBr MPOP

05/06/2018

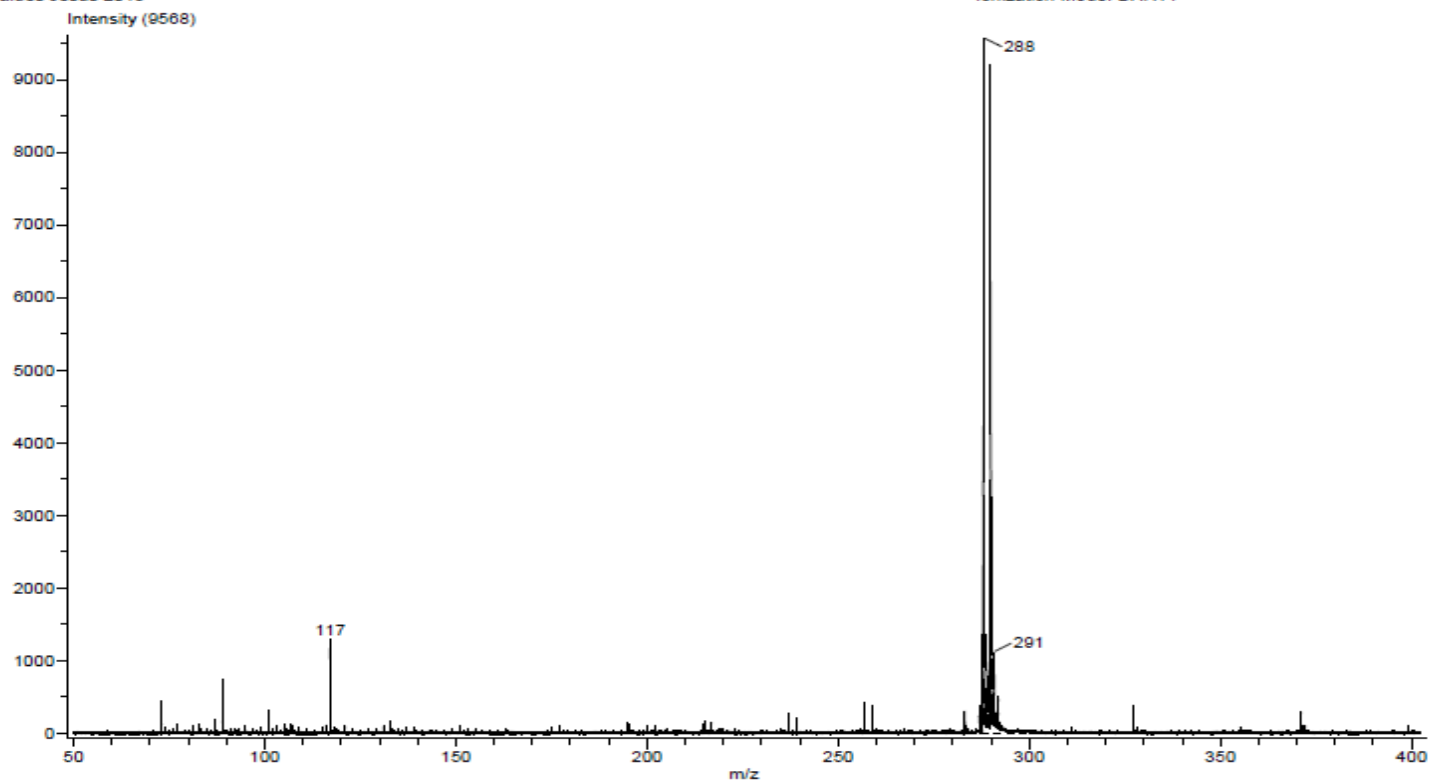
B. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

B1. H2BrSalMe

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Acq. Data Name: U-847 T5B
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1.7560..1.7930)
Valdes Jesus 2018

Experiment Date/Time: 4/24/2018 2:27:20 PM
Instrument : JEOL The AccuTOF : JMS-T100LC
Ionization Mode: DART+

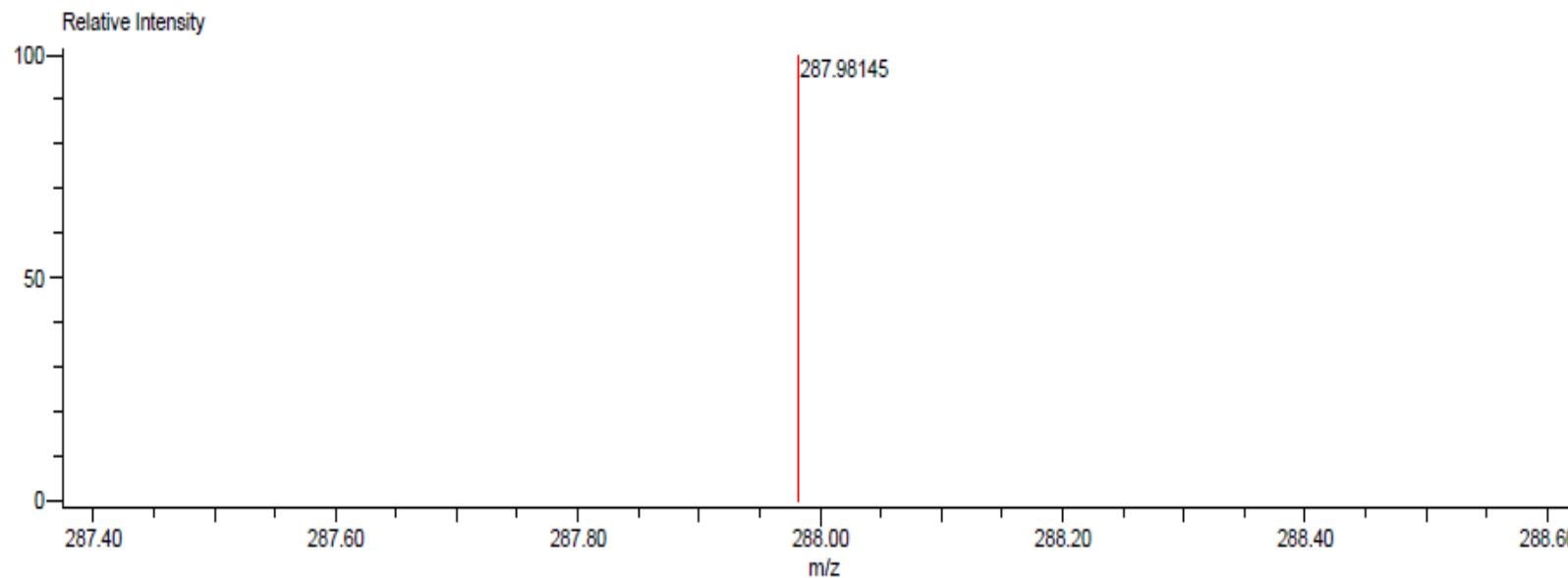


Data:U-847 T5B
 Sample Name:Valdes Jesus 2018
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[1.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 1.7...

Acquired:4/24/2018 2:27:20 PM
 Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal Peg 600
 Created:4/24/2018 2:42:39 PM
 Created by:AccuTOF

Charge number:1 Tolerance:10.00(mmu)
 Element:¹²C:0 .. 10, ¹H:0 .. 11, ⁷⁹Br:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 5, ¹⁶O:0 .. 2, ³²S:0 .. 2

Unsaturation Number:1.0 .. 40.0 (Fraction:Both)



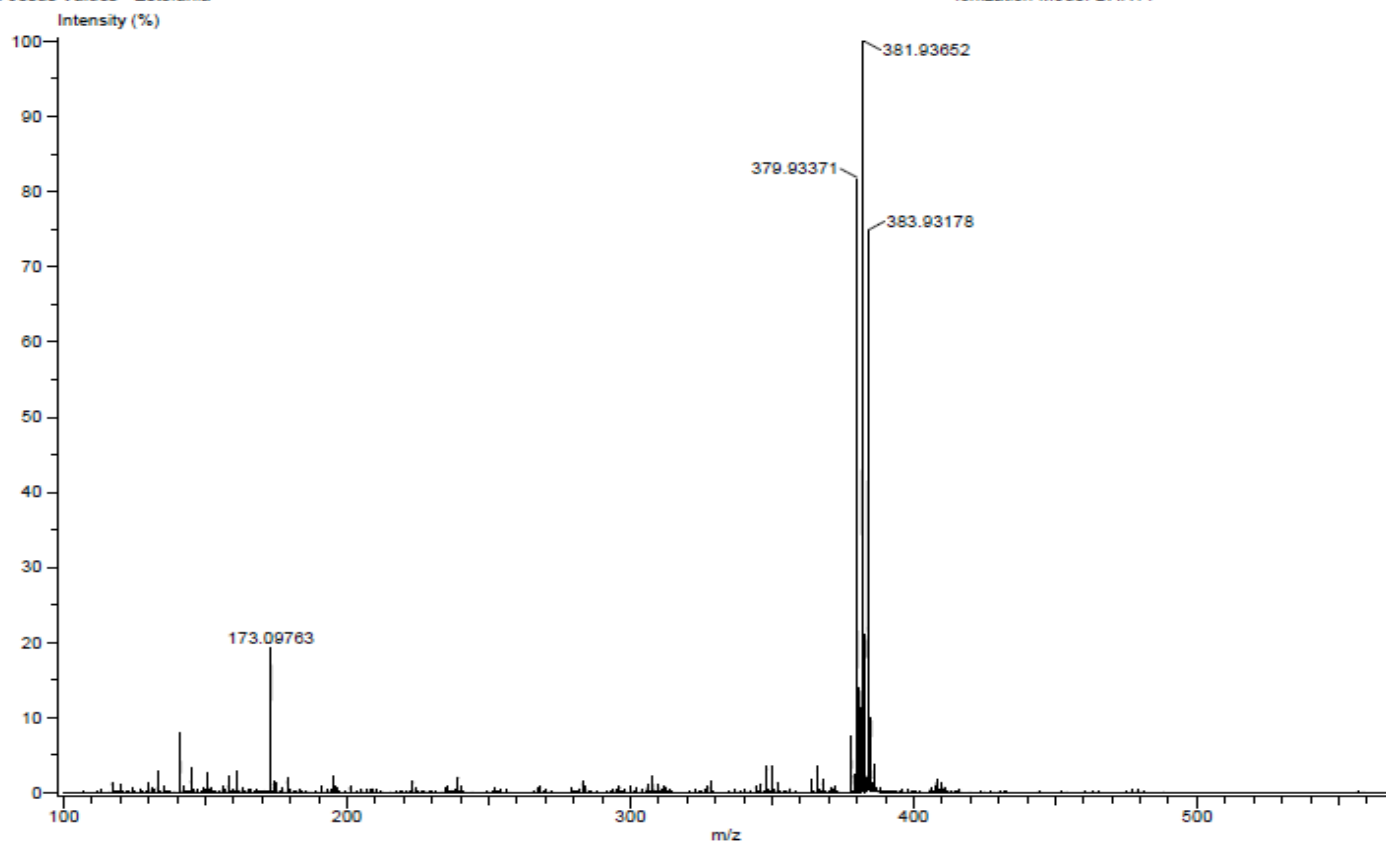
Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
287.98145	142448.50	287.98062	0.83	2.90	¹² C ₉ ¹ H ₁₁ ⁷⁹ Br ₁ ¹⁴ N ₃ ¹⁶ O ₁ ³² S ₁	6.5

B2. H2Br2SaIEt

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Acq. Data Name: U-3643 DBT3
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:2.3520..2.3620)
Dr. Jesus Valdes - Estefania

Experiment Date/Time: 9/26/2019 4:23:15 PM
Instrument : JEOL The AccuTOF : JMS-T100LC
Ionization Mode: DART+



Data:U-3643 DBT3

Sample Name:Dr. Jesus Valdes - Estefania

Description:

Ionization Mode:ESI+

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

Acquired:9/26/2019 4:23:15 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal Peg 600

Created:10/8/2019 12:31:09 PM

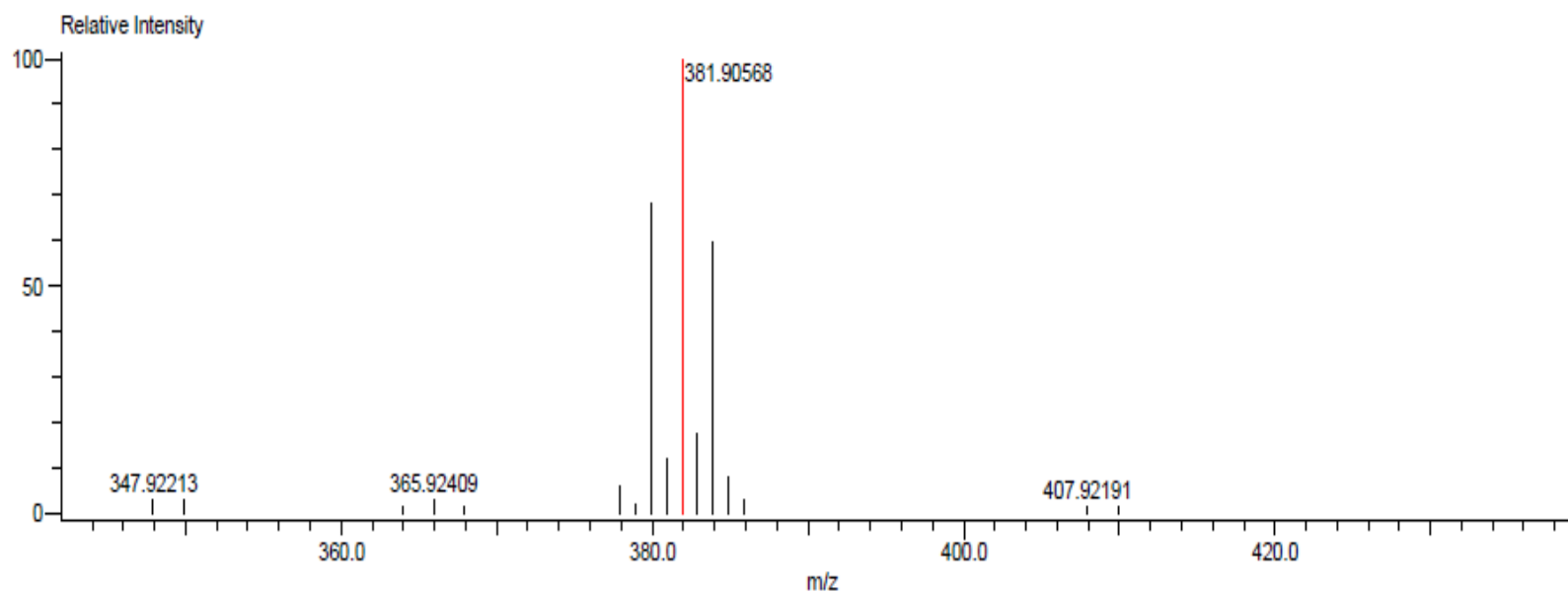
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:10.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 15.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 10, ¹H:0 .. 12, ⁷⁹Br:0 .. 2, ⁸¹Br:0 .. 2, ¹⁴N:3 .. 3, ¹⁶O:0 .. 2, ³²S:1 .. 1



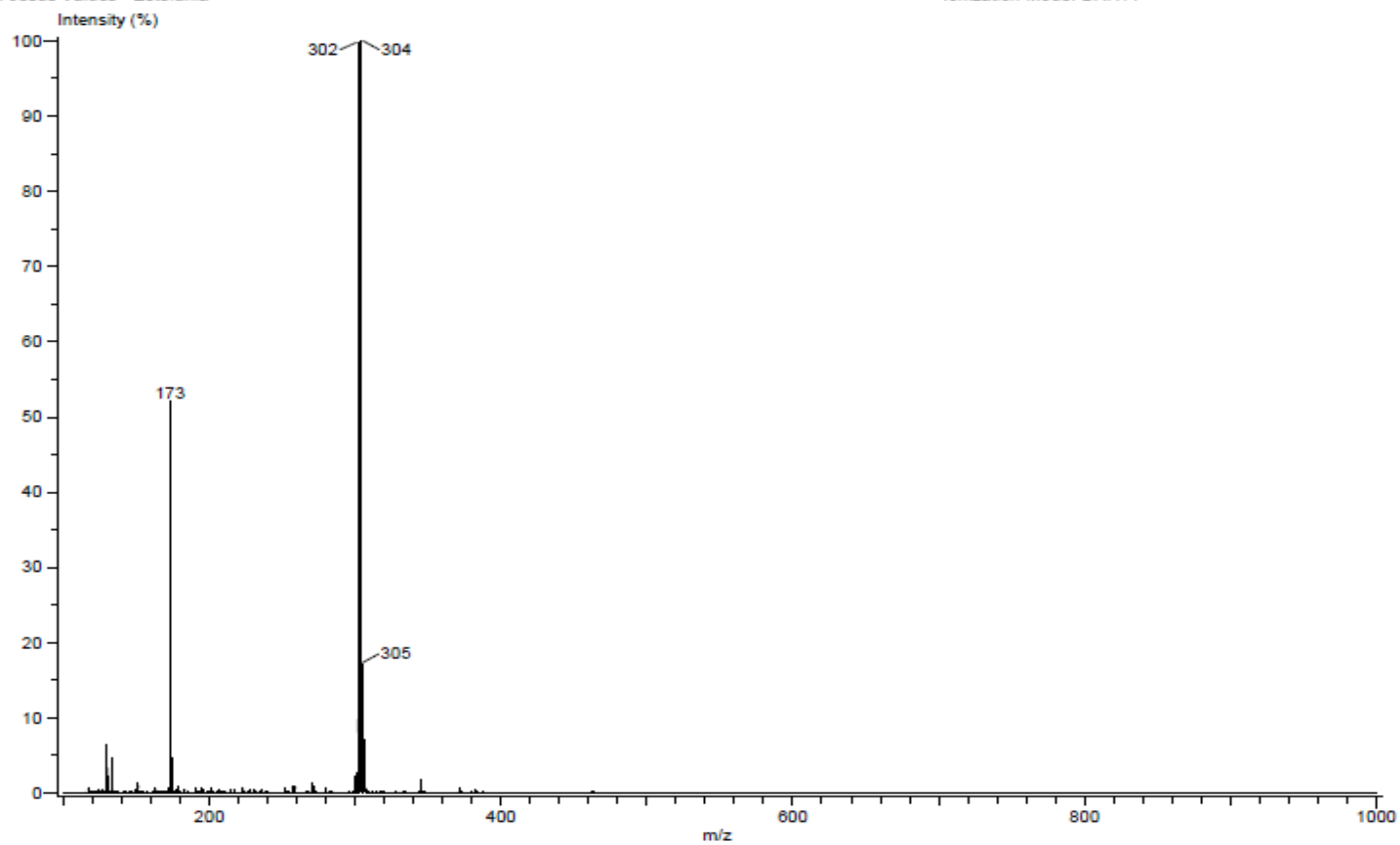
Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
381.90568	3825545.51	381.90474	0.95	2.48	¹² C ₁₀ ¹ H ₁₂ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹⁴ N ₃ ¹⁶ O ₁ ³² S ₁	6.5

B3. H2BrSalEt

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Acq. Data Name: U-3641 T5B3
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1.6500..1.6600)
Dr. Jesus Valdes - Estefania

Experiment Date/Time: 9/26/2019 4:17:27 PM
Instrument : JEOL The AccuTOF : JMS-T100LC
Ionization Mode: DART+



Data:U-3641 T5B3

Sample Name:Dr. Jesus Valdes - Estefania

Description:

Ionization Mode:ESI+

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

Acquired:9/26/2019 4:17:27 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal Peg 600

Created:9/26/2019 4:54:10 PM

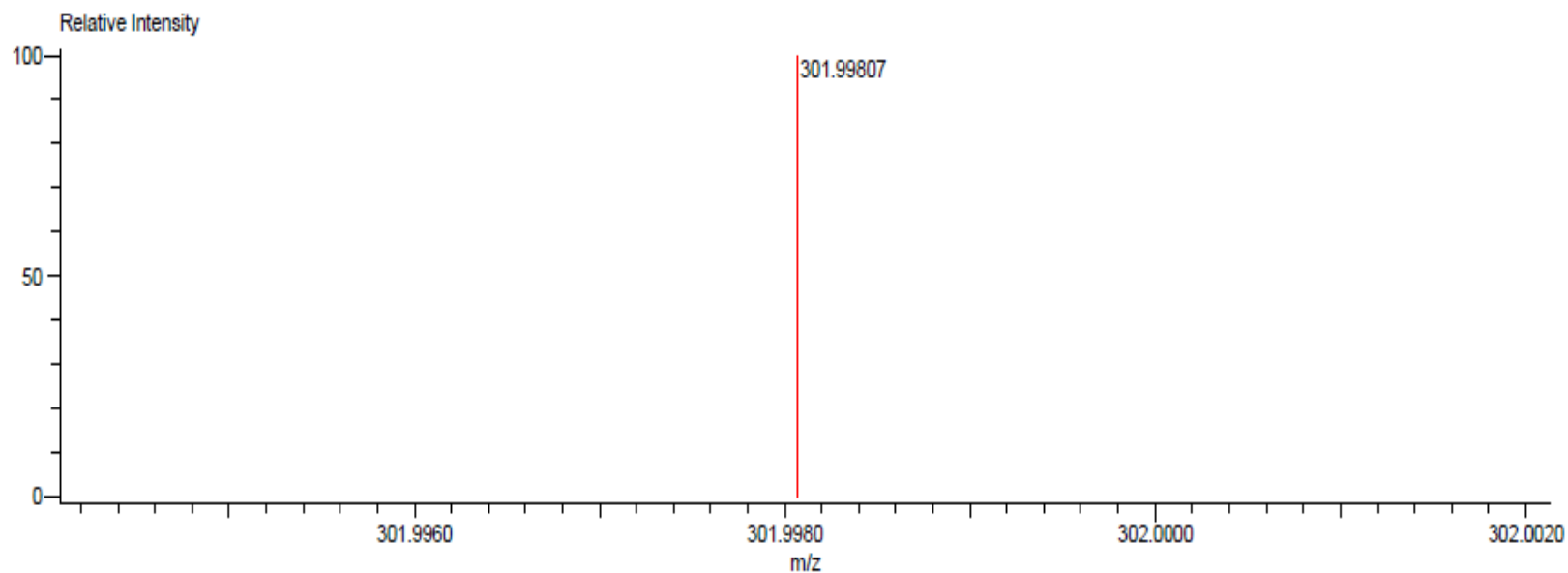
Created by:

Charge number:1

Tolerance:100.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 50.0 (Fraction:Both)

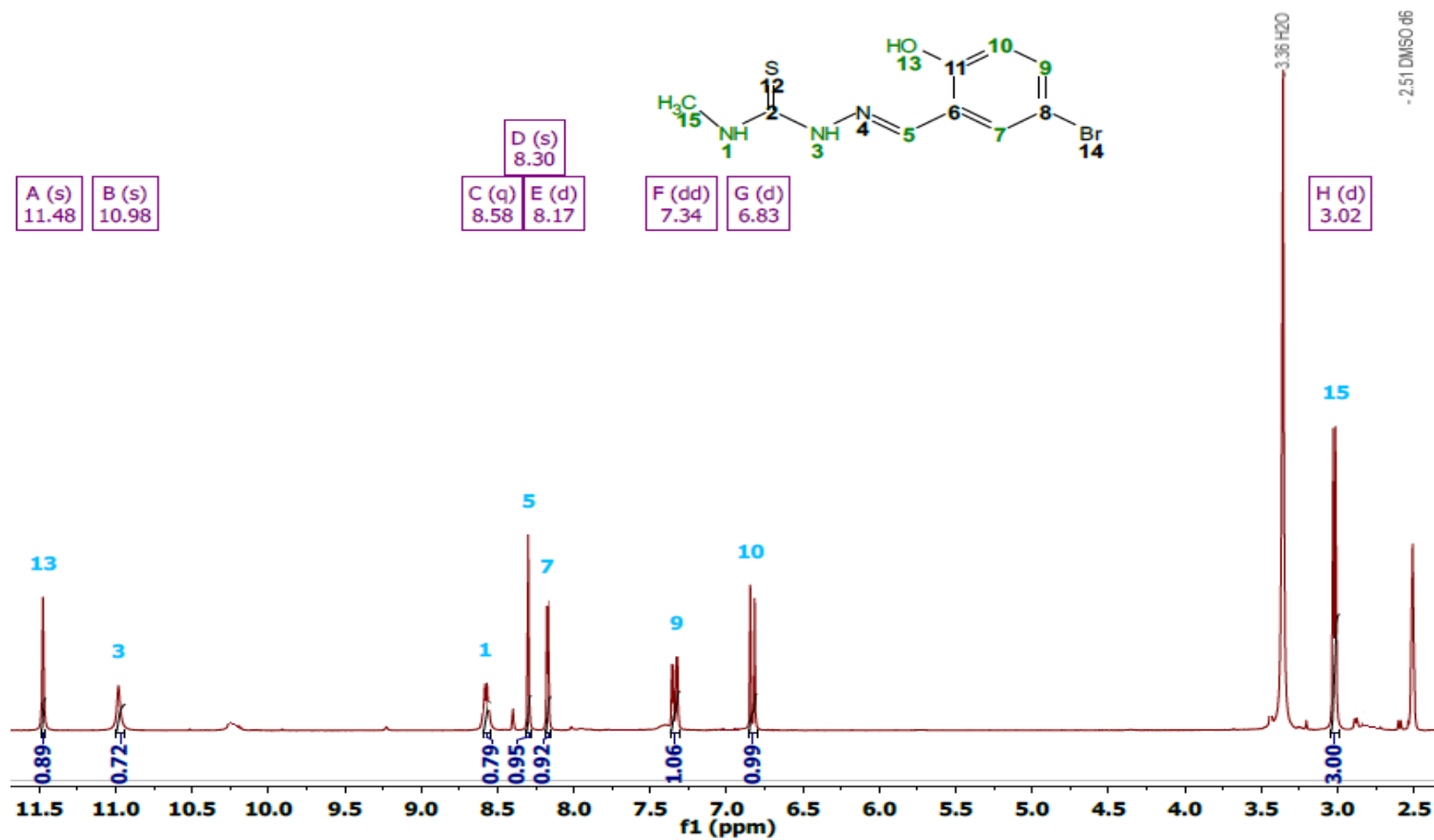
Element:¹²C:9 .. 10, ¹H:13 .. 13, ⁷⁹Br:1 .. 1, ¹⁴N:1 .. 3, ¹⁶O:1 .. 1, ³²S:1 .. 1



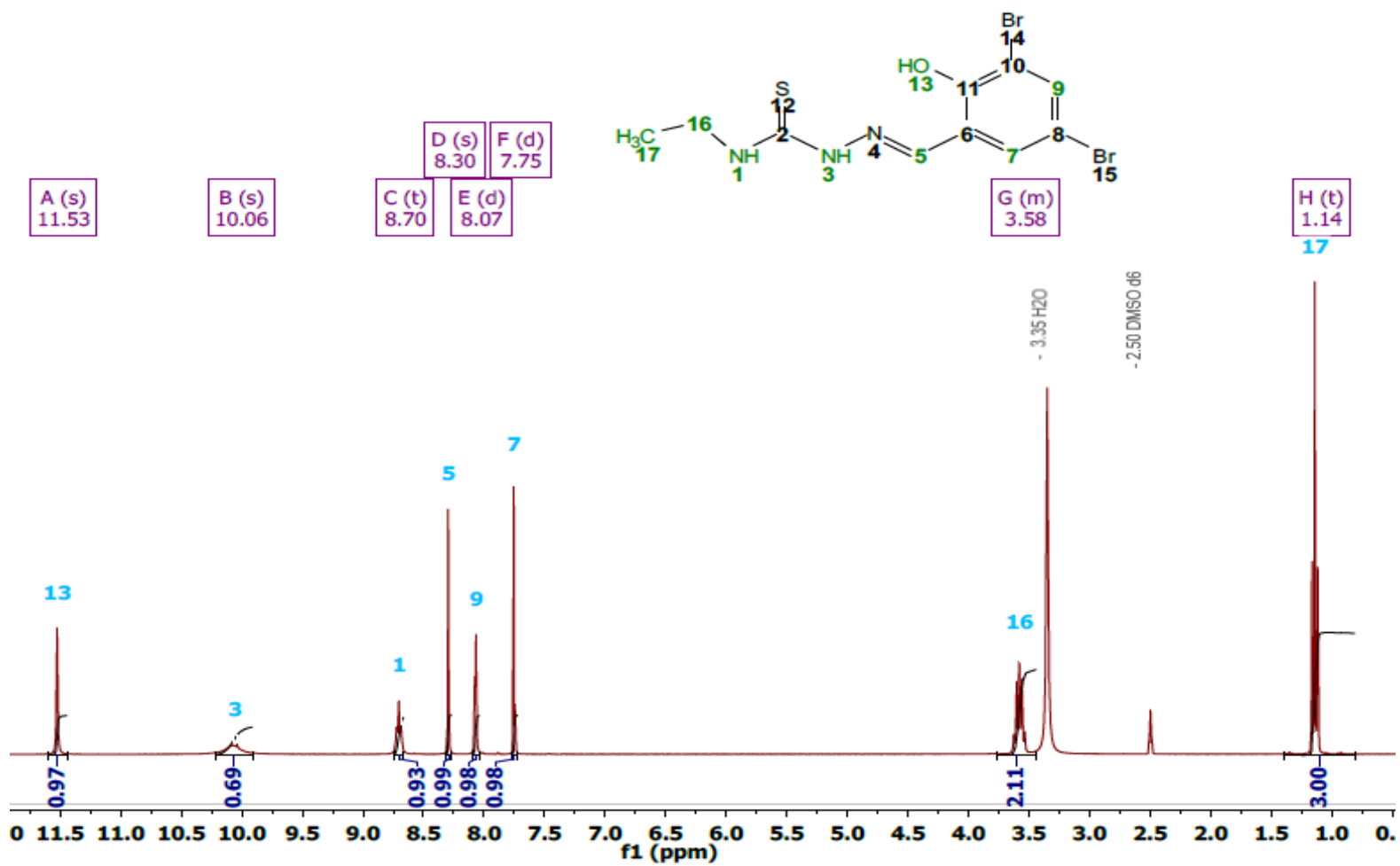
Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
301.99807	3211459.54	301.99627	1.80	5.96	¹² C ₁₀ ¹ H ₁₃ ⁷⁹ Br ₁ ¹⁴ N ₃ ¹⁶ O ₁ ³² S ₁	6.5

C. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

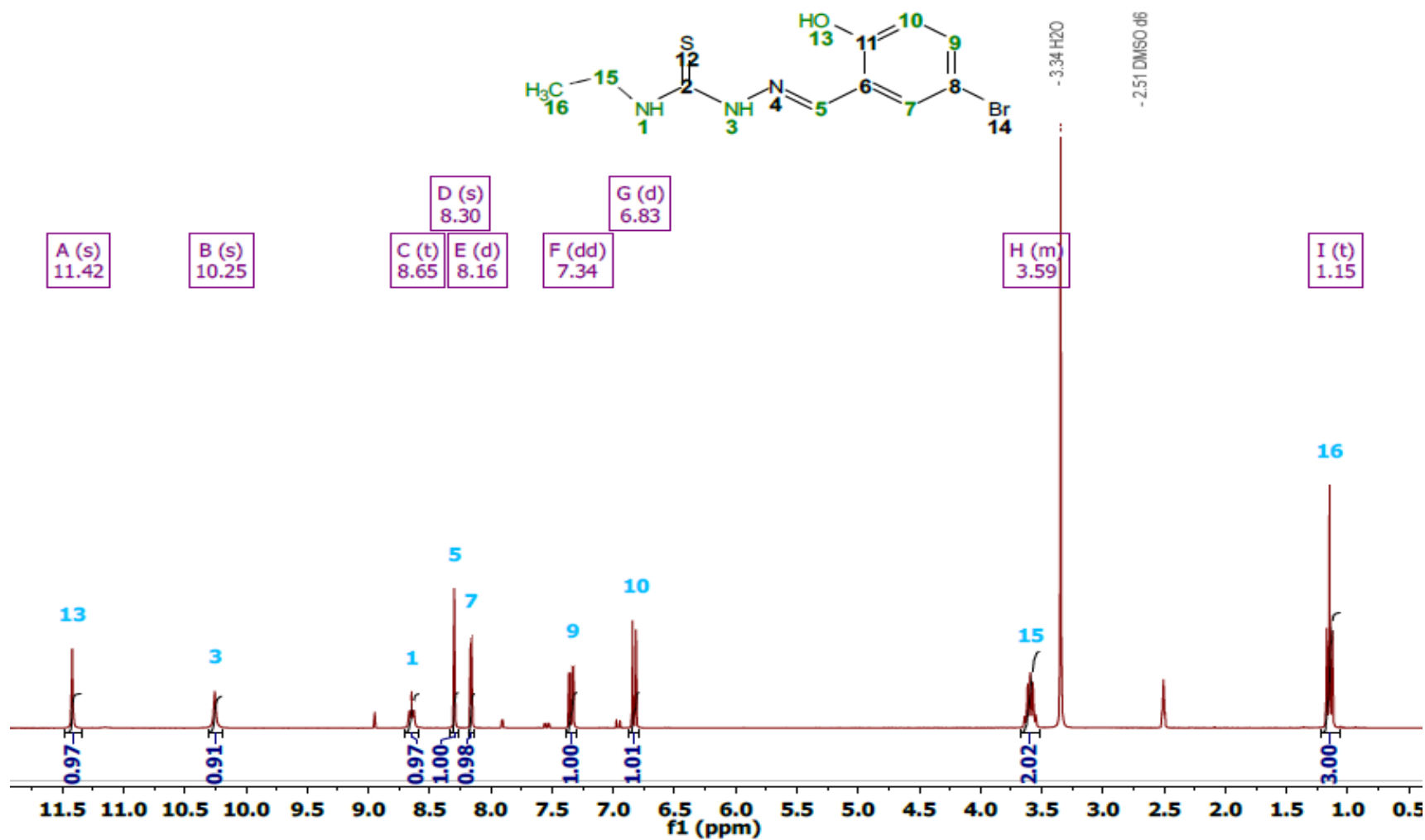
C1. H2BrSaMe



C2. H2Br2SalEt



C3. H2BrSalEt



D. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

D1. Ni-BrSalMe-py

(a) Colección de datos, solución de la estructura.

Datos del cristal	
Formula química	C ₁₄ H ₁₃ BrN ₄ NiOS
M_r	423.96
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	13.2331 (4), 4.5810 (1), 25.7341 (8)
β (°)	90.3368 (11)
V (Å ³)	1560.00 (8)
Z	4
Tipo de radiación	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3.94
Tamaño del cristal (mm)	0.25 × 0.23 × 0.03
Recopilación de datos	
Difractómetro	Bruker D8 Venture κ -geometry diffractometer 208039-01
Corrección de absorción	Multi-scan (Sheldrick, 2012)
T_{\min}, T_{\max}	0.590, 0.746
No. mediciones independientes y reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	45414, 4583, 2858
R_{int}	0.064
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.705
Refinamiento	
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], $wR(F^2)$, S	0.042, 0.096, 1.03
No. De reflexiones	4583
No. De parámetros	204
Tratamiento del átomo H	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.51, -0.35

Computer programs: *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2018).

(b) Parámetros geométricos seleccionados

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ni1—N1	1.857 (2)	N1—Ni1—O1	96.3 (1)
Ni1—O1	1.861 (2)	N1—Ni1—N4	176.9 (1)
Ni1—N4	1.914 (2)	O1—Ni1—S1	176.2 (7)
Ni1—S1	2.1483 (9)	C6—C1—C2	120.0 (3)
C1—C6	1.399 (4)	C2—C1—C7	122.1 (3)
C1—C2	1.416 (4)	C2—O1—Ni1	126.2 (1)
C1—C7	1.431 (4)	C7—N1—Ni1	124.4 (2)
O1—C2	1.305 (4)	O1—C2—C1	123.6 (3)
N1—C7	1.286 (4)	C3—C2—C1	117.1 (3)
C2—C3	1.416 (4)	C4—C3—C2	121.7 (3)
C3—C4	1.372 (5)	C3—C4—C5	119.7 (3)
C4—C5	1.390 (4)	C5—C6—C1	120.9 (3)
C6—C5	1.360 (4)	C6—C5—C4	120.5 (3)
		N1—C7—C1	126.6 (3)

(c) Parámetros seleccionados de enlace de hidrógeno

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N3—H15 \cdots N2 ⁱ	0.82 (3)	2.21 (3)	3.026 (4)	178 (3)
C9—H9A \cdots S1 ⁱⁱ	0.96	2.89	3.802 (4)	158.1
C11—H11 \cdots Br1 ⁱⁱⁱ	0.93	3.12	4.023 (5)	164.7
C14—H14 \cdots S1 ^{iv}	0.93	3.02	3.717 (4)	132.7

Códigos de simetría: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+1/2, y+3/2, -z+1/2$; (iv) $x, y-1, z$.

D2. Ni-2BrSaEt-py

(a) Colección de datos, solución de la estructura.

Datos de cristal	
Fórmula química	C ₁₅ H ₁₄ Br ₂ N ₄ NiOS
M_r	516.89
Sistema de cristal, grupo espacial	Orthorhombico, <i>Pna</i> 2 ₁
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	17.601 (2), 23.712 (3), 4.2471 (5)
V (Å ³)	1772.5 (4)
Z	4
Tipo de radiación	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	5.73
Tamaño del cristal (mm)	0.58 × 0.10 × 0.07
Recopilación de datos	
Difractómetro	Bruker D8 Venture κ -geometry diffractometer 208039-01
Corrección de absorción	Multi-scan (Sheldrick, 2012)
T_{\min}, T_{\max}	0.155, 0.715
No. De mediciones independientes y reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	6254, 3387, 1398
R_{int}	0.105
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.641
Refinamiento	
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.072, 0.166, 0.96
No. De reflexiones	3387
No. De parámetros	217
No. de restricciones	1
Tratamiento del átomo H	H-atom parameters constrained
$\Delta_{\text{max}}, \Delta_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.70, -0.97
Estructura absoluta	Flack x determined using 341 quotients [(I+)-(I-)]/[(I+)+(I-)] (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
Parametro de la estructura absoluta	0.043)

(b) Parámetros geométricos seleccionados

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ni1—N1	1.852 (10)	N1—Ni1—O1	96.2 (5)
Ni1—O1	1.853 (12)	N1—Ni1—N4	175.9 (6)
Ni1—N4	1.915 (11)	O1—Ni1—S1	172.8 (4)
Ni1—S1	2.129 (6)	C6—O1—Ni1	128.9 (10)
O1—C6	1.280 (18)	C7—N1—Ni1	122.9 (12)
N1—C7	1.32 (2)	C2—C1—C6	119.5 (17)
C1—C2	1.40 (2)	C7—C1—C6	121.3 (16)
C1—C7	1.40 (2)	C3—C2—C1	121.1 (16)
C1—C6	1.46 (2)	C2—C3—C4	121.4 (19)
C2—C3	1.35 (2)	C5—C4—C3	116.9 (18)
C3—C4	1.42 (2)	C4—C5—C6	126.6 (16)
C4—C5	1.34 (3)	O1—C6—C1	122.0 (17)
C5—C6	1.39 (2)	C5—C6—C1	114.5 (16)
		N1—C7—C1	127.8 (15)

Parámetros seleccionados de enlace de hidrógeno

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N3—H3 \cdots N2 ⁱ	0.86	2.22	2.998 (15)	151.1
C11—H11 \cdots Br2 ⁱⁱ	0.93	3.07	3.870 (19)	145.2
C15—H15 \cdots Br2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.92	3.82 (2)	164.9

Código(s) de simetría: (i) $-x+1, -y+1, z-1/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, z$; (iii) $x, y, z-1$.

D3. Ni-BrSaIEt-NH3

(a) Colección de datos, solución de la estructura.

Datos del cristal	
Formula química	C ₁₀ H ₁₃ BrN ₄ NiOS
M_r	375.92
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclinico, $P2_1/c$
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	4.7964 (1), 23.8777 (8), 11.7523 (3)
β (°)	95.7242 (11)
V (Å ³)	1339.24 (6)
Z	4
Tipo de radiación	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	4.58
Tamaño del cristal (mm)	0.41 × 0.35 × 0.23
Recopilación de datos	
Difractómetro	Bruker D8 Venture κ -geometry diffractometer 208039-01
Corrección de absorción	Multi-scan SADABS 2016/2: Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick G.M. & Stalke D., J. Appl. Cryst. 48 (2015) 3-10
T_{\min}, T_{\max}	0.462, 0.745
No. De mediciones independientes y reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	16184, 2455, 2099
R_{int}	0.036
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.603
Refinamiento	
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], $wR(F^2)$, S	0.027, 0.063, 1.07
No. De reflexiones	2455
No. De parámetros	169
Tratamiento del átomo H	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta_{\text{max}}, \Delta_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.57, -0.40

(b) Parámetros geométricos seleccionados.



Distancias (Å)		Ángulos (°)	
C5—C6	1.363 (4)	C6—C5—C4	120.6 (3)
C5—C4	1.383 (4)	C3—C4—C5	119.6 (3)
C4—C3	1.375 (4)	C4—C3—C2	121.8 (3)
N4—Ni1	1.931 (2)	C3—C2—C1	117.8 (2)
C3—C2	1.405 (4)	C2—C1—C6	119.4 (2)
C2—C1	1.409 (4)	C6—C1—C7	117.9 (2)
C1—C6	1.410 (4)	N1—Ni1—O1	96.38 (8)
C1—C7	1.426 (4)	N1—Ni1—N4	173.68 (10)
Ni1—N1	1.860 (2)	O1—Ni1—S23	173.92 (6)
Ni1—O1	1.8604 (18)	C7—N1—Ni1	124.08 (18)
Ni1—S23	2.1497 (8)	N1—C7—C1	126.7 (2)
N1—C7	1.292 (3)	C5—C6—C1	120.7 (3)

(c) Parámetros seleccionados de enlace de hidrógeno.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N4—H4A \cdots O1 ⁱ	0.89	2.65	3.387 (3)	140.9
N4—H4B \cdots Br1 ⁱⁱ	0.89	3.05	3.923 (2)	166.3
N4—H4C \cdots S23 ⁱⁱⁱ	0.89	2.79	3.577 (3)	147.6
C3—H3 \cdots Br1 ^{iv}	0.93	3.08	3.699 (3)	125.3
N3—H11 \cdots N2 ^v	0.78 (3)	2.34 (3)	3.108 (3)	173 (3)

Códigos de simetría: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x-1, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $x, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x, -y+1, -z+2$.

E. ANALISIS ELEMENTAL POR COMBUSTION

	Instituto de Química, UNAM Laboratorios de Servicios Analíticos Laboratorio de Análisis Elemental por Combustión	
---	---	---

INFORME DE ANÁLISIS

Investigador solicitante: Dr. Jesús Valdés M.

Estudiante: Estefanía Rodríguez J.

No. de registro	Clave de la muestra	Valor	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	Fecha de análisis
560	T5B3	Teórico	13.91	39.75	4.00	10.61	22-10-2019
		Exp	13.20	39.81	3.86	10.00	
561	DBT3	Teórico	11.03	31.52	2.91	8.41	22-10-2019
		Exp	10.95	31.71	2.89	8.44	
563	DBT3Py	Teórico	10.84	34.86	2.73	6.20	22-10-2019
		Exp	10.62	35.42	3.17	6.11	
564	T5B2Py	Teórico	13.22	39.66	3.09	7.56	22-10-2019
		Exp	13.10	39.59	3.07	7.57	

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 sulfanilamida como estándar de verificación, marca Thermo Scientific con número de certificado 255173. El promedio de los valores obtenidos es: N = 16.17 %, C = 41.85 %, H = 4.63 % y S = 18.63 %. Los valores certificados son: N = 16.22 %, C = 41.79 %, H = 4.66 % y S = 18.60 %.

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

Fecha de informe: 23 de octubre de 2019.



Instituto de Química, UNAM
Laboratorios de Servicios Analíticos

Laboratorio de Análisis Elemental por Combustión



INFORME DE ANÁLISIS

Investigador solicitante: Dr. Jesús Valdés M.
Estudiante: Estefanía E. Rodríguez J.

No. de registro	Clave de la muestra	Valor	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	Fecha de análisis
163	T5B2	Teórico	14.58	37.51	3.50	11.13	03-04-2019
		Exp	14.47	37.47	3.45	11.13	

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 = 9.35 %, C = 40.27 %, H = 7.45 % y S = 21.52 %. 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

Fecha de informe: 4 de abril de 2019.