



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTRUCTURA MOLECULAR Y CRISTALINA DE SALES DE  
AMONIO DE ÁCIDO TRIMÉSICO Y DE COMPUESTOS DE  
NÍQUEL(II) CON TIOSEMICARBAZONAS TRIDENTADAS.**

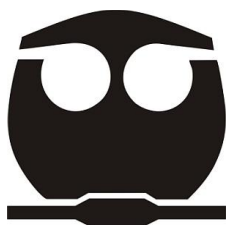
**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUIMICO**

**PRESENTA:**

**VICTOR HUGO BAUTISTA JIMÉNEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2010**



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: Profesor: DRA. NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS**

**VOCAL: Profesor: DR. GUSTAVO TAVIZON ALVARADO**

**SECRETARIO: Profesor: DR. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ**

**1ER. SUPLENTE: Profesor: MC. MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ**

**2° SUPLENTE: Profesor: DR. FERNANDO CORTES GUZMÁN**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**VICTOR HUGO BAUTISTA JIMÉNEZ**

## TABLA DE CONTENIDO

---

---

INTRODUCCIÓN.....	4
ANTECEDENTES GENERALES.....	5
Química supramolecular.....	5
Ingeniería de cristales.....	8
Interacciones Intermoleculares.....	10
Enlaces de hidrógeno.....	10
Interacciones de Van der Waals.....	12
CAPITULO 1.....	16
Compuestos de coordinación de níquel(II) con tiosemicarbazonas tridentadas.....	16
INTRODUCCIÓN.....	16
ANTECEDENTES.....	17
Las tiosemicarbazonas (TSCs).....	17
Coordinación de las tiosemicarbazonas.....	19
Actividad biológica de las tiosemicarbazonas.....	20
Coordinación del níquel(II) con tiosemicarbazonas.....	21
OBJETIVOS.....	24
PARTE EXPERIMENTAL.....	25
Reactivos y disolventes.....	25
Síntesis de las tiosemicarbazidas.....	25
Síntesis ligantes tiosemicarbazonas.....	26
Síntesis de compuestos de coordinación de níquel(II) con tiosemicarbazonas.....	27
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28

Caracterización de ligantes .....	28
Caracterización de los compuestos de coordinación .....	30
Análisis cristalográfico de la amina[2-hidroxi-1-naftaldehído-4- metiltiosemicarbazonato]níquel(II).....	32
Análisis cristalográfico del amina[2-hidroxi-1-naftaldehído-4- piperidiltiosemicarbazonato]níquel(II).....	35
CONCLUSIONES.....	37
CAPÍTULO 2.....	38
Sales de amonio del ácido trimésico con DMAN .....	38
INTRODUCCIÓN.....	38
ANTECEDENTES.....	38
Generalidades del 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN).....	39
Importancia de los ácidos carboxílicos .....	41
Ácido 1,3,5-bencentricarboxílico o Ácido trimésico (H <sub>3</sub> ATM).....	41
OBJETIVOS.....	42
PARTE EXPERIMENTAL.....	43
Reactivos y disolventes.....	43
Reactivos.....	43
Disolventes.....	43
Síntesis.....	43
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
Análisis cristalográfico de la [HDMAN <sup>+</sup> ][H <sub>2</sub> ATM <sup>-</sup> ].....	44
Análisis cristalográfico de la [2HDMAN <sup>+</sup> ][HATM <sup>2-</sup> ].....	48
CONCLUSIONES.....	51

ANEXO .....	52
REFERENCIAS .....	63

## INTRODUCCIÓN

---

La ingeniería de cristales se ocupa del diseño y construcción de sólidos cristalinos y del estudio de sus propiedades físicas y químicas. Se trata de un campo relativamente nuevo dentro de la química supramolecular por lo que aún tiene muchas preguntas fundamentales que contestar. Entre ellas está la de encontrar las condiciones bajo las cuales interacciones débiles como los enlaces de hidrógeno se pueden utilizar para diseñar materiales cristalinos tanto orgánicos como inorgánicos. En este trabajo se pretende contribuir al entendimiento fundamental de los enlaces de hidrógeno y las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en estas dos áreas de la química.

En el primer capítulo se evalúa tanto el posible efecto de un segundo anillo aromático en una tiosemicarbazona tridentada SON en el empaquetamiento cristalino de complejos de níquel(II) cuadrado plano, tanto como el efecto del hidrógeno sobre el segundo nitrógeno N (4) de la tiosemicarbazona.

En el segundo capítulo se estudia el efecto de eliminar uno o dos átomos de hidrógeno en la formación de las redes cristalinas formadas por el ácido trimésico en presencia de agua utilizando un contra-cación que no puede interactuar directamente con el carboxilato formado ni formar enlaces de hidrógeno intermoleculares.

## ANTECEDENTES GENERALES

---

### QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.

---

La química molecular se ha dedicado en desarrollar un gran cantidad de procedimientos para la formación o rompimiento de enlaces covalentes de una forma controlada y precisa para la síntesis de nuevas moléculas. Por otro lado, la química supramolecular “la química más allá de la molécula”; se interesa en el estudio de las interacciones intermoleculares, debido a las cuales se llevan a cabo las interacciones entre las macromoléculas así como la organización de las enzimas y sistemas biológicos de membrana<sup>1</sup>. La naturaleza en sí misma está llena de sistemas supramoleculares, por ejemplo, el ácido desoxirribonucleico (ADN) formado por dos hélices que a través de un auto-ensamble de enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas formando la famosa doble estructura helicoidal. Gran parte de la inspiración para el diseño de especies supramoleculares, proviene de los sistemas biológicos. La química supramolecular ha mostrado el camino para la consideración de la información molecular en química, para poder tener el control sobre las características estructurales y dinámicas de la materia, así como su complejación a partir de la autorregulación<sup>2</sup>.

El Prof. Jean-Marie Lehn, Premio Nobel de Química 1987, definió a la Química Supramolecular como la química de los enlaces intermoleculares, que estudia las estructuras y funciones de entidades formadas por dos o más especies químicas. De manera un tanto coloquial se dice que la Química Supramolecular es la química que va más allá de las moléculas, es una química intermolecular<sup>3</sup>, o bien que es la química de los enlaces no-covalentes. Esta es un rama que involucra a diferentes disciplinas, como la química orgánica e inorgánica tradicional, necesarios para la síntesis de los precursores de las supramoléculas, así como la fisicoquímica, necesaria para comprender las propiedades de los sistemas supramoleculares y los modelos computacionales necesarios para entender el complejo comportamiento supramolecular<sup>4</sup>.

La química supramolecular, a diferencia de la química molecular, se basa en las interacciones intermoleculares no covalentes bien definidas de reconocimiento molecular (enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, sitios iónicos de coordinación, etc.); así como en las propiedades energéticas y estereoquímicas de dichas fuerzas intermoleculares no covalentes, a través de las cuales puede desarrollarse una apropiada manipulación, experimentando un almacenamiento a nivel molecular, de sus características estructurales (geométrica y electrónica) de las moléculas.



Por lo que la química supramolecular busca el desarrollo de nuevos sistemas químicos complejos formados a través de fuerzas intermoleculares.

La obtención de supramoléculas funcionalizadas, podrían permitir el desarrollo de dispositivos moleculares en asociación con los ensamblajes poli-moleculares organizados y fases (capas, membranas, vesículas, cristales líquidos, etc)<sup>5</sup>(ver Figura 1).

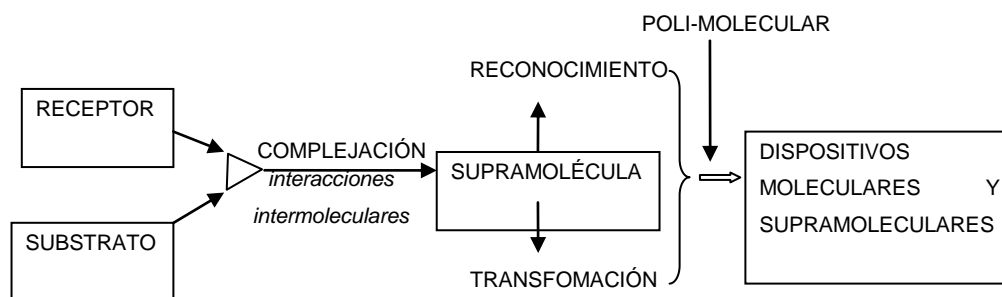


FIGURA 1. FUNCIONES BÁSICAS PARA EL DESARROLLO DE DISPOSITIVOS MOLECULARES Y SUPRAMOLECULARES.

La química supramolecular puede dividirse en dos ramas; (a) la química del anfitrión-huésped y (b) el auto-ensamble, diferenciándose por cuestión de tamaño y forma.

(a) La química del anfitrión-huésped se produce si una molécula es suficientemente grande para envolver a otra, esta se le nombra “anfitrión”, mientras que las moléculas más pequeñas que son envueltas, son llamados “huésped” (Figura 2a).

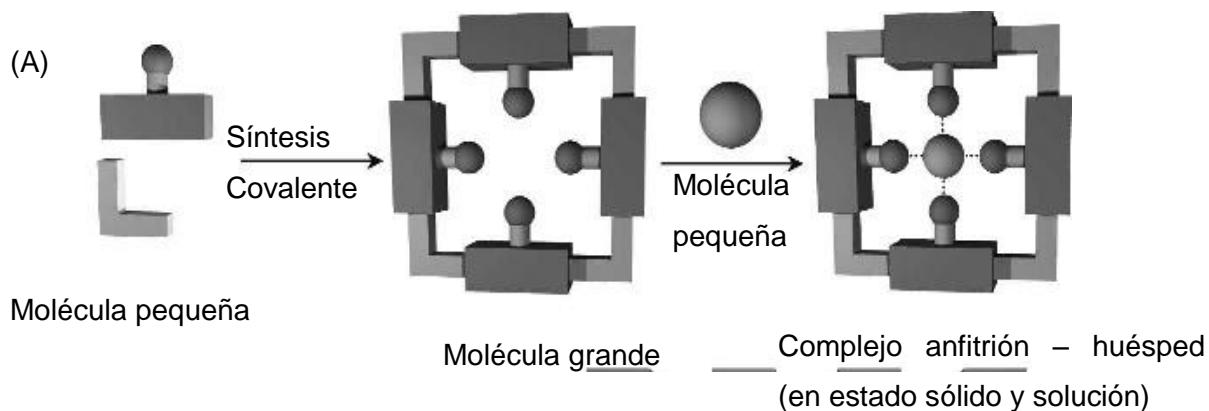


FIGURA 2. RAMAS DE LA QUIMICA SUPRAMOLECULAR,

(A) COMPLEJACIÓN ANFITRIÓN – HUÉSPED.

Los compuestos de inclusión, sólo muestran la introducción del huésped, ya que los sólidos cristalinos formados, a manera de cavidades en su estructura de redes cristalinas (caltratos) (figura 2b).

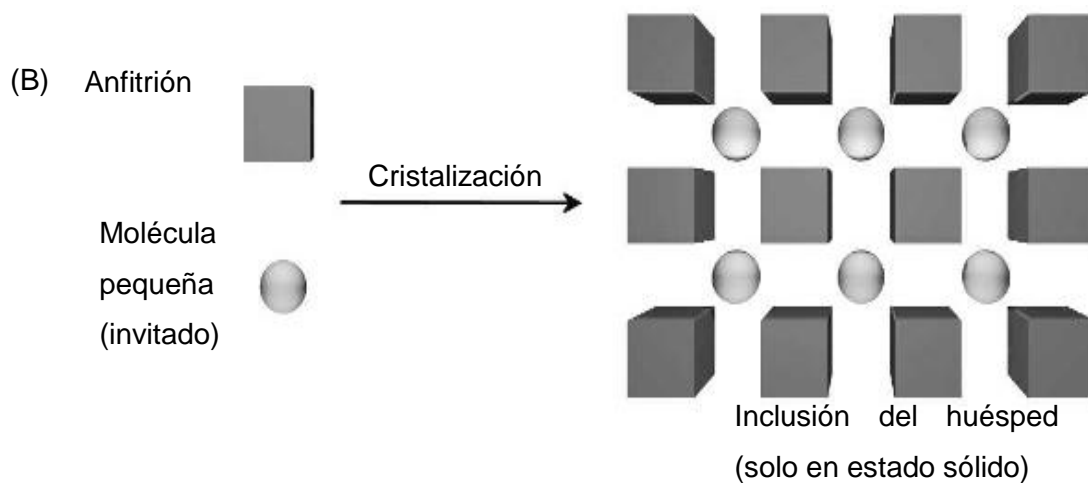


FIGURA 3. RAMAS DE LA QUIMICA SUPRAMOLECULAR,

(B) INCLUSIÓN DE HUÉSPED

(b) En la química a través del auto-ensamble molecular dirigido se pueden obtener arquitecturas altamente organizadas, por medio de componentes funcionales con la correcta mezcla y concentración en un disolvente, a cierta temperatura, etc.<sup>6</sup>

Un sistema de auto-ensamble, es aquel en el que un grupo de moléculas o fracciones de macromoléculas, interactúan con otras moléculas o fracciones de macromoléculas iguales o diferentes; en la que su interacción permite la formación de un estado final más ordenado (un cristal o macromolécula plegada) a partir de un estado menos ordenado (una solución, agregado desordenado o coloide); esto ocurre debido a un balance de las interacciones de atracción y repulsión entre las diferentes moléculas que interactúan. Estas interacciones son generalmente débiles y no covalentes (van der Waals, coulombianas, hidrofóbicas y enlaces de hidrógeno), así como los enlaces covalentes débiles (enlaces de coordinación) los cuales son reconocidos en la formación del auto-ensamble<sup>7</sup>.

El principal objetivo del auto-ensamble molecular, es el de construir estructuras que generalmente no pueden ser obtenidas por otros métodos; formando estructuras útiles e interesantes.

En estas asociaciones no-covalentes, tienen mucha importancia las atracciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno. El estudio de estas fuerzas en el ordenamiento de las moléculas es fundamental para el diseño de materiales funcionales y un cristal es un sistema ideal para la realización de este tipo de estudios, lo que ha hecho que se le considere como la supermolécula por excelencia<sup>8</sup> ya que un cristal es un auto-ensamble de millones de moléculas a través de un mutuo reconocimiento; lo que nos lleva a la Ingeniería de Cristales.

## INGENIERÍA DE CRISTALES.

---

La ingeniería de cristales, es una sub-disciplina dentro de la química supramolecular, la cual puede ser definida como “el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, y en la utilización de tal entendimiento, en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas”<sup>11</sup>, con el entendimiento de ésta, podremos crear nuevos materiales con propiedades físicas y químicas específicas, por ejemplo, con propiedades ópticas no lineales, magnéticas, catalíticas, etc.<sup>9,10,11</sup>

La ingeniería de cristales explora las interacciones dentro de los sólidos cristalinos y los intentos de aplicar los conocimientos adquiridos en el diseño de nuevos materiales sólidos cristalinos con propiedades funcionales<sup>3</sup>, en base a la aplicación del conocimiento de las interacciones intermoleculares<sup>12</sup>; por lo que ha generado un gran interés en la química actual, en virtud de sus potenciales aplicaciones, como por ejemplo, en la química anfitrión-huésped<sup>13</sup>, la catálisis<sup>14</sup>, la óptica, el magnetismo y en materiales con propiedades electrónicas<sup>15</sup>. Es un área multidisciplinaria, que tiene aplicaciones en la química de materiales, la química supramolecular, el reconocimiento molecular y en la biología<sup>16</sup>.

Las propiedades de un cristal molecular son el resultado del arreglo molecular, controlado en buena medida por las interacciones intermoleculares<sup>17,18</sup>, las cuales pueden ser de dos tipos diferentes preferentemente: los enlaces de coordinación entre centros metálicos y ligantes<sup>19</sup> y los enlaces de hidrógeno en sólidos orgánicos<sup>11,20</sup>.

Conforme se puedan realizar una predicción y control de las interacciones intermoleculares, como los enlaces de hidrógeno, las interacciones  $\pi\cdots\pi$ , fuerzas de van der Waals, etc., podremos mejorar el entendimiento de las diferentes interacciones intermoleculares para la predicción de un empaquetamiento cristalino y las propiedades de dicho material.<sup>21</sup>

Actualmente se sabe que el empaquetamiento cristalino depende de un balance entre las diferentes fuerzas intermoleculares y que el mínimo cambio del sistema en la estructura de alguna de las moléculas puede afectar significativamente la estructura cristalina resultante<sup>22</sup>.

23. Por esto, el trabajo de la ingeniería de cristales es muy amplio, al tener que entender mejor la naturaleza de las interacciones intermoleculares y el papel que éstas juegan en la construcción de las estructuras cristalinas extendidas, sus propiedades físicas y químicas; y así poder entender éstas, como actualmente se entiende a las fuerzas covalentes, y poder así predecir las estructuras cristalinas.

El reconocimiento entre sitios complementarios de interacciones intermoleculares reversibles, indispensables en la síntesis supramolecular son, las interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas de carga asistida, interacciones  $\pi$ --- $\pi$ , interacciones de transferencia de carga, interacciones metal-metal, enlaces de hidrógeno y enlaces de coordinación.

El enlace de hidrógeno, es la interacción intermolecular más utilizada, ya que comparado con la energía de las interacciones de van der Waals, las cuales son consideradas las más débiles (2-8 kJ/mol); los enlaces de hidrógeno presentan un intervalo de energía que se clasifican de débiles a fuertes (8-60 kJ/mol)<sup>24</sup>; por lo que han sido utilizados en el diseño y síntesis de diversas estructuras orgánicas e inorgánicas<sup>25</sup>.

Jeffrey<sup>26</sup> ha propuesto una clasificación de los enlaces de hidrógeno, al tratarse de interacciones aceptor-donador, de acuerdo a la distancia de la interacción en fuertes (predominantemente covalentes) de 2,2 a 2,5 Å de distancia; como medios (principalmente electrostáticos) los de 2,5 a 3,2 Å de distancia y como débiles (electrostáticos) los de 3,2 a 4,0 Å de distancia; a los cuales les corresponden energías de 60 a 120, 16 a 60 y <12 kJ/mol respectivamente; las propiedades de estas clasificaciones de los enlaces de hidrógeno son presentados a continuación en la tabla 1.

TABLA 1. CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS ENLACES DE HIDRÓGENO.

	Fuerte	Medio	Débil
Interacción D-H---A	Principalmente Covalente	Principalmente Electrostática	Electrostática
Energía de enlace (kJ/mol)	60-120	16-60	< 12
Distancia H---A (Å)	~ 1.2 - 1.5	~ 1.5 - 2.2	2.2 - 3.2
Distancia D---A (Å)	2.2 - 2.5	2.5 - 3.2	3.2 - 4.0
Ángulos de enlace (°)	175 - 180	130 - 180	90 - 150
Ejemplos	Dímeros en fase gaseosa con ácidos fuertes ó bases fuertes. Esponjas de protones. Complejos. HF	Ácidos Alcoholes Fenoles Hidratos Moléculas Biológicas	C - H --- O/N O/N - H --- $\pi$

Las interacciones intermoleculares pueden ser clasificadas como no-direccionales (isotrópicas) y direccionales (anisotrópicas), dependiendo de su direccionalidad<sup>27</sup>.

Las fuerzas no direccionales más importantes son las fuerzas de dispersión, las cuales son de naturaleza atractiva y las fuerzas de intercambio-repulsión, de naturaleza repulsiva; ambas forman a las llamadas fuerzas de van der Waals. Mientras que las fuerzas direccionales se dividen en los enlaces de hidrógeno y las fuerzas direccionales débiles.

Considerando las energías de las principales interacciones intermoleculares, es posible diseñar nuevas redes moleculares, la mayoría de los casos reportados utilizan enlaces de hidrógeno<sup>2, 6, 14, 18, 21, 28</sup>, por tratarse de una interacción relativamente fuerte y direccional, y enlaces de coordinación<sup>29</sup>.

## INTERACCIONES INTERMOLECULARES.

---

### ENLACES DE HIDRÓGENO.

---

Se considera que el enlace de hidrógeno es el vínculo más importante de las interacciones no-covalentes en el diseño de estructuras supramoleculares, debido a su fuerza y a su alto grado de direccionalidad, el enlaces D-H---A; es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre un átomo donante (D) y un átomo aceptor (A)<sup>30</sup>, de enlace de hidrógeno, los cuales tienen una electronegatividad más alta que el hidrógeno (tal como el carbono, el nitrógeno, el fósforo, el oxígeno, el azufre, el selenio, el fluor, el cloro, el bromo y el yodo<sup>25, 31</sup>, formando un enlace con el hidrógeno principalmente de naturaleza electrostática, en el que el átomo de hidrógeno presenta una carga parcial positiva  $\delta^+$  y los demás átomos una carga parcial negativa  $\delta^-$ , Figura 3.

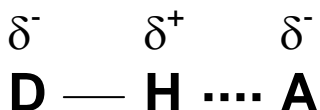


FIGURA 4. REPRESENTACIÓN DE LAS CARGAS PARCIALES ENTRE EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO (H) Y LOS ÁTOMOS DONADOR (D) Y ACEPTOR (A), EN LA FORMACIÓN DE UN ENLACE DE HIDRÓGENO.

Dependiendo de la electronegatividad de los átomos donador y aceptor, el enlace de hidrógeno puede considerarse fuerte, medio o débil.

A través de un análisis de las estructuras reportadas en la base en datos de Cambridge (CSD) Margaret Etter propuso tres reglas generales para la formación de un enlace de hidrógeno<sup>32</sup>.

1ª regla: todos los hidrógenos ácidos disponibles en una molécula pueden ser usados para la formación de enlaces de hidrógeno en la estructura cristalina este compuesto<sup>33</sup>.

2ª regla: todos los buenos aceptores serán utilizados en enlaces de hidrógeno cuando existan donadores disponibles.

3ª regla: el mejor donador formará preferentemente enlaces de hidrógeno con el mejor aceptor<sup>27, 34, 35</sup>.

Estas reglas se basan en los enlaces de hidrógeno energéticamente favorecidos, las cuales reflejan los patrones de empaquetamiento cristalino de las estructuras cristalinas orgánicas.

Un enlace de hidrógeno se describe por un criterio geométrico, entre las distancias interatómicas H---A y D---A, y el ángulo  $\theta$ ; además del ángulo  $\phi$  entre H---A---X y la planaridad entre el sistema D-H---A-X (Figura 4)<sup>15, 18</sup>.

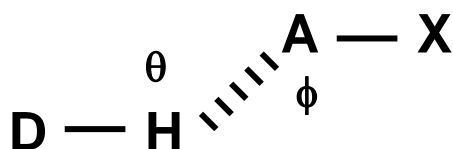


FIGURA 5. REPRESENTACIÓN DE LOS CRITERIOS GEOMÉTRICOS EN LA DETERMINACIÓN DE UN ENLACE DE HIDRÓGENO.

En la práctica, las longitudes de enlace H---A en estructuras cristalinas, rara vez superan los 3.0 Å y el ángulo entre X-H---A son mayores de 90°<sup>25</sup>.

Los valores típicos para enlaces de hidrógeno tipo H---A en N-H---O son de 1.8 a 2.0 Å y de 1.6 a 1.8 Å para los enlaces O-H---O, mientras que el ángulo  $\theta$ , se encuentra entre 150-160°<sup>15, 18</sup>.

Se han descrito diferentes geometrías para los enlaces de hidrógeno, desde estructuras lineares y dobladas; bifurcada donante, bifurcada aceptor, bifurcada con tres centros, trifurcada y bifurcada con cuatro centros (Figura 5)<sup>3, 25</sup>.

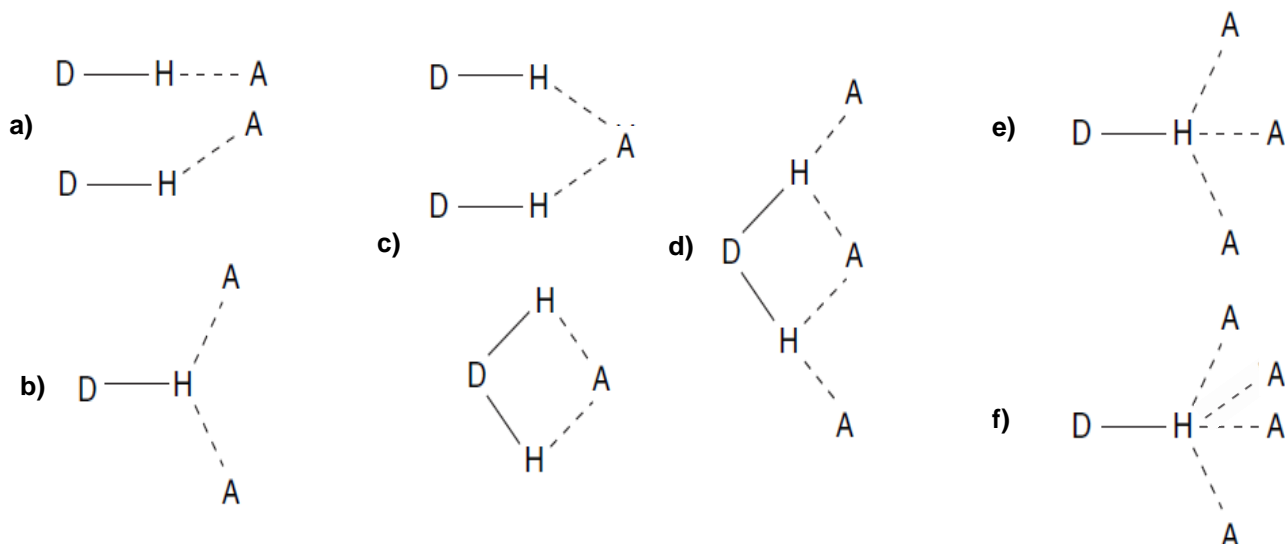


FIGURA 6. REPRESENTACIÓN DE LOS ENLACES DE HIDRÓGENO (A) LINEARES Y DOBLADAS; (B) BIFURCADA DONANTE, (C) BIFURCADA ACEPTOR, (D) BIFURCADA CON TRES CENTROS, (E) TRIFURCADA Y (F) BIFURCADA CON CUATRO CENTROS.

---

### INTERACCIONES DE VAN DER WAALS.

---

Las interacciones de Van der Waals surgen de las fluctuaciones, en la distribución de electrones entre las especies que se encuentran cercanas unos a otros; incluyendo en estas las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dipolo inducido-dipolo inducido e interacciones  $\pi\cdots\pi$ .

---

### INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO.

---

La interacción dipolo-dipolo consiste en la atracción entre el extremo positivo de una molécula polar y el negativo de otra.

Las interacciones dipolo-dipolo se basan en interacciones Coulómbicas entre cargas opuestas y dependen significativamente de la orientación de las moléculas ya que requieren que las moléculas se encuentren orientadas de tal manera que la interacción sea óptima. A pesar de ser una interacción débil, es útil para alinear las especies que interactúan, ya que la interacción requiere de una orientación específica de ambas entidades<sup>3</sup> (Figura 6).

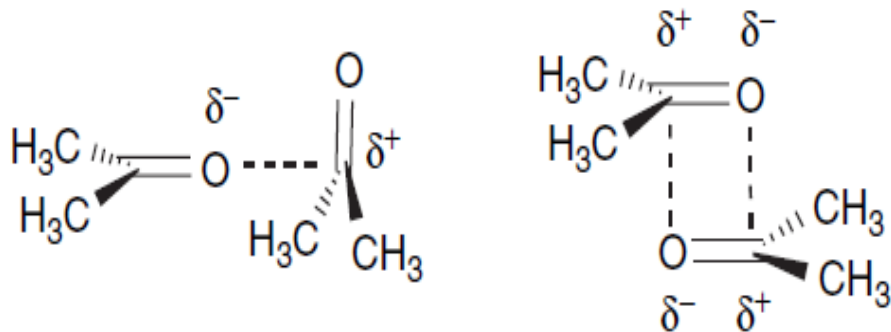


FIGURA 7. REPRESENTACIÓN DE LAS INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO EN ACETONA.

Las fuerzas electrostáticas entre dos iones disminuyen por el factor  $1/d^2$  a medida que su separación,  $d$ , aumenta, pero las fuerzas dipolo-dipolo varían según  $1/d^4$  y sólo son eficaces a distancias muy cortas; además son fuerzas más débiles que en el caso ion-ion porque  $q^+$  y  $q^-$  representan cargas parciales, las energías promedio de interacciones dipolo-dipolo son aproximadamente 4 kJ/mol de enlaces, en contraste con los valores promedio para energías características de tipo iónico y de enlace covalente ( $\sim 400$  kJ/ mol de enlaces).

#### INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO INDUCIDO.

En ciertas ocasiones, una molécula polar (dipolo), al estar próxima a otra no polar, induce en ésta un dipolo transitorio, produciendo una fuerza de atracción intermolecular llamada dipolo-dipolo inducido<sup>36</sup>. Por ejemplo, el agua cuya molécula es un dipolo, produce una pequeña polarización en la molécula no polar de oxígeno, la cual se transforma en un dipolo inducido. Esto hace que el oxígeno y el dióxido de carbono, que son moléculas no polares presenten cierta solubilidad en solventes polares, como el agua (Figura 7).

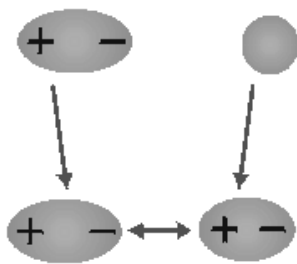


FIGURA 8 REPRESENTACIÓN DE LAS INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO INDUCIDO.

#### INTERACCIONES DIPOLO INDUCIDO-DIPOLO INDUCIDO.

Las interacciones dipolo inducido-dipolo inducido, son fuerzas intermoleculares débiles que surgen de fuerzas interactivas entre dipolos temporales en moléculas sin momento dipolar permanente<sup>36</sup>.



Este tipo de interacciones pueden ser exhibidas por moléculas no polares debido a que la densidad electrónica se mueve alrededor de la molécula de una manera probabilística. Hay una gran probabilidad de que la densidad electrónica no esté distribuida por igual en una molécula no-polar. Cuando los electrones están desigualmente distribuidos, existe un dipolo temporal. Este dipolo interactuará con otros dipolos cercanos e inducirá a las moléculas, pero sólo son una pequeña parte de la fuerza de interacción total (Figura 8).

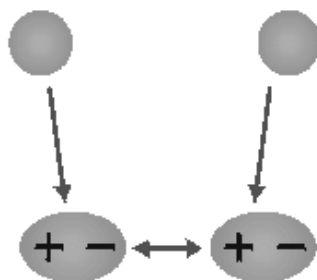


FIGURA 9 REPRESENTACIÓN DE LAS INTERACCIONES DIPOLO INDUCIDO-DIPOLO INDUCIDO.

### INTERACCIONES $\pi$ --- $\pi$

Existen dos diferentes tipos de interacciones  $\pi$  en los sistemas supramoleculares, las interacciones catión- $\pi$  y las interacciones  $\pi$ - $\pi$ ; estas últimas se encuentran de forma natural en las estructuras de la doble hélice del ADN, las cuales son estabilizadas por medio de este tipo de interacción; además de ser base de las estructuras terciarias de las proteínas<sup>37</sup>.

Estas interacciones pueden ser cara a cara entre anillos paralelos desplazados, separados por aproximadamente 3.5 Å en donde la interacción es entre el centro de un anillo y la esquina de otro anillo. También pueden darse las interacciones borde a cara, separados por la misma distancia, en el cual un átomo de hidrógeno de un anillo aromático interactúa de forma perpendicular con el centro de otro anillo<sup>3</sup> (Figura 9).

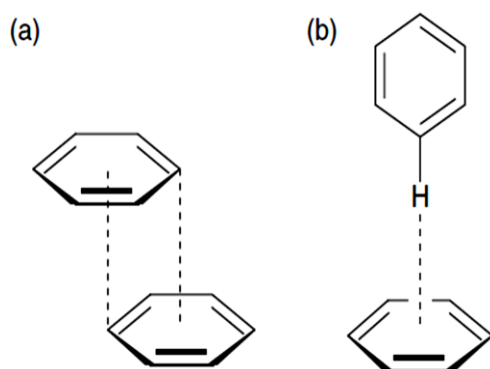


FIGURA 10. REPRESENTACIÓN DE INTERACCIONES  $\pi$ - $\pi$  (A) CARA A CARA Y (B) BORDE A CARA.

En presencia de grupos polarizantes (es decir, donadores y aceptores de electrones), las interacciones  $\pi$ - $\pi$  pueden adoptar seis posibles orientaciones (figura 10).

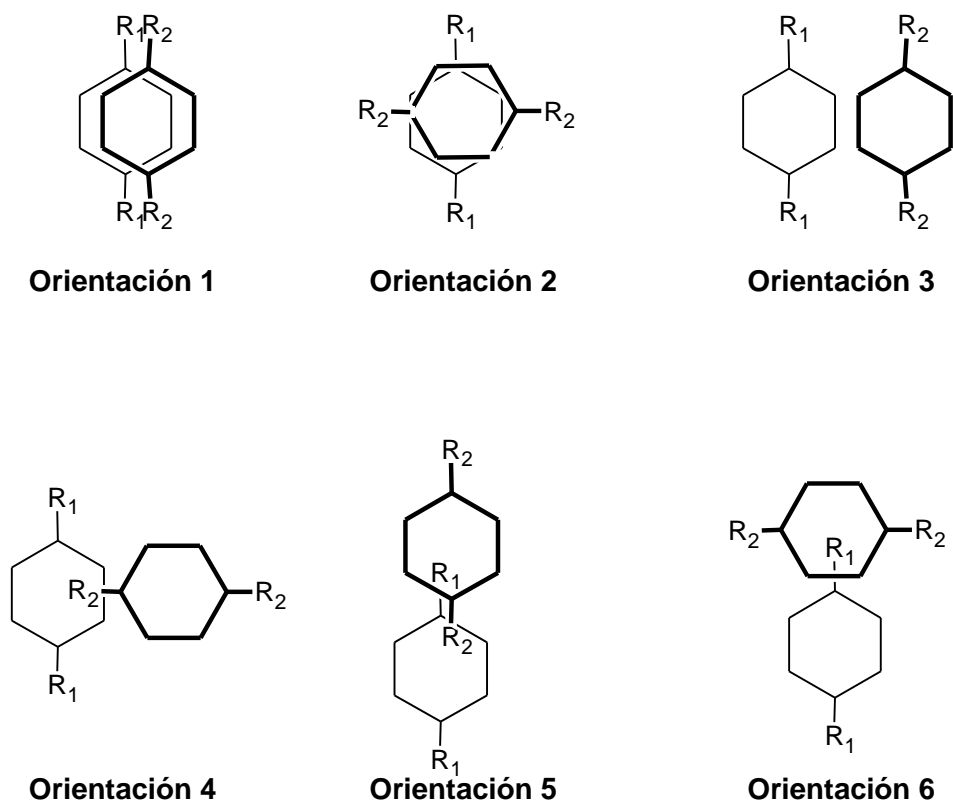


FIGURA 11. REPRESENTACIÓN DE LAS ORIENTACIONES EN LAS INTERACCIONES  $\pi$ - $\pi$  EN SISTEMAS POLARIZADOS  $\pi$ , DONDE  $R_1$  Y  $R_2$  SON GRUPOS POLARIZANTES.

En donde las orientaciones 3-6 son apilamientos atractivos y las geometrías 1 y 2 con geometrías de apilamiento cara a cara, son repulsivas.

Sin embargo, el traslape  $\pi$  puede favorecerse en casos en donde los átomos en el sitio de contacto son deficientes en electrones  $\pi$ ; por lo tanto, la orientación 2 mostrada en la figura 10 puede ser favorecida, como puede ser observado en la estructura cristalina de la tetrametil-p-benzoquinona (Figura 11)<sup>37</sup>.

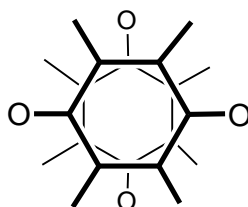


FIGURA 12. REPRESENTACIÓN DE LA INTERACCIÓN DE APILAMIENTO CARA A CARA EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE TETRAMETIL-P-BENZOQUINONA.

## CAPITULO 1.

# COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE NÍQUEL(II) CON TIOSEMICARBAZONAS TRIDENTADAS.

---

### INTRODUCCIÓN.

---

En éste capítulo se presenta un estudio de la estructura cristalina y molecular de dos compuestos de coordinación de níquel(II) con tiosemicarbazonas tridentadas ONS, derivadas del 2-hidroxi-1-naftaldehido. Este estudio forma parte de uno más amplio sobre la química supramolecular de las tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos, el cual se enfoca principalmente al uso de estos ligantes en ingeniería de cristales, el reconocimiento de aniones y la relación de la química supramolecular de las tiosemicarbazonas con su actividad biológica.

Para el presente estudio se seleccionaron tiosemicarbazonas derivadas del 2-hidroxi-1-naftaldehido con la intención de analizar la influencia de los anillos aromáticos del naftaleno en el empaquetamiento de las moléculas en el cristal. Los sustituyentes elegidos en la posición 4 de la tiosemicarbazona, metilo y piperidilo permitirán estudiar el efecto de la sustitución de uno y dos hidrógenos en el átomo de nitrógeno sobre la organización de las moléculas en el cristal.

## ANTECEDENTES.

### LAS TIOSEMICARBAZONAS (TSCS).

Las tiosemicarbazonas (TSCs), se obtienen de la adición nucleofílica de la tsemicarbazida (TSC) con un aldehído o cetona (figura 12).

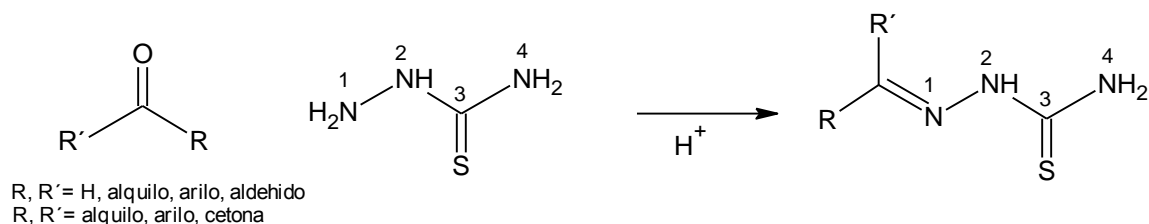


FIGURA 13. REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE TIOSEMICARBAZONAS (TSCS).

En las tiosemicarbazonas alifáticas no sustituidas en N4, el átomo de azufre se encuentra en posición *anti* al nitrógeno azometino; mientras que en las tiosemicarbazonas sustituidas, se presenta un cierto grado de deslocalización electrónica que impide la libre rotación, favoreciendo la posición *syn* del azufre y el nitrógeno azametino (N4) (figura 13).

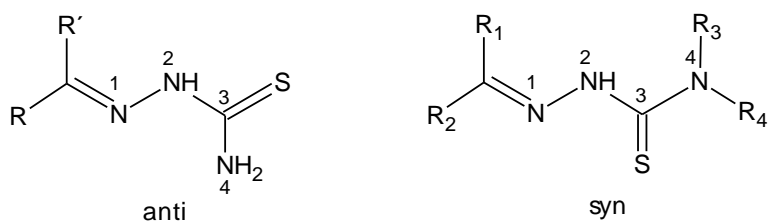


FIGURA 14. GEOMETRÍA *ANTI* Y *SYN* EN TIOSEMICARBAZONAS.

Otra de las características importantes de las TSCs, debido a la presencia de los átomos de nitrógeno y azufre con pares electrónicos susceptibles de ser donados, es la existencia de una tautomería tiol-tiona (figura14).

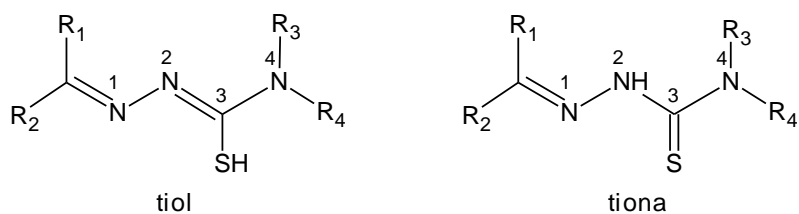


FIGURA 15. TAUTOMERÍA TIOL-TIONA EN TSCS

Si los grupos  $R_3$  y  $R_4$  son átomos de hidrógeno, además de las formas tautoméricas tiol (I) y tiona (II), es posible otra forma de tiol (III)<sup>38</sup> y las formas iónicas IIIa y IIIb<sup>39</sup> por las deslocalización de la carga en toda la molécula (Figura15).

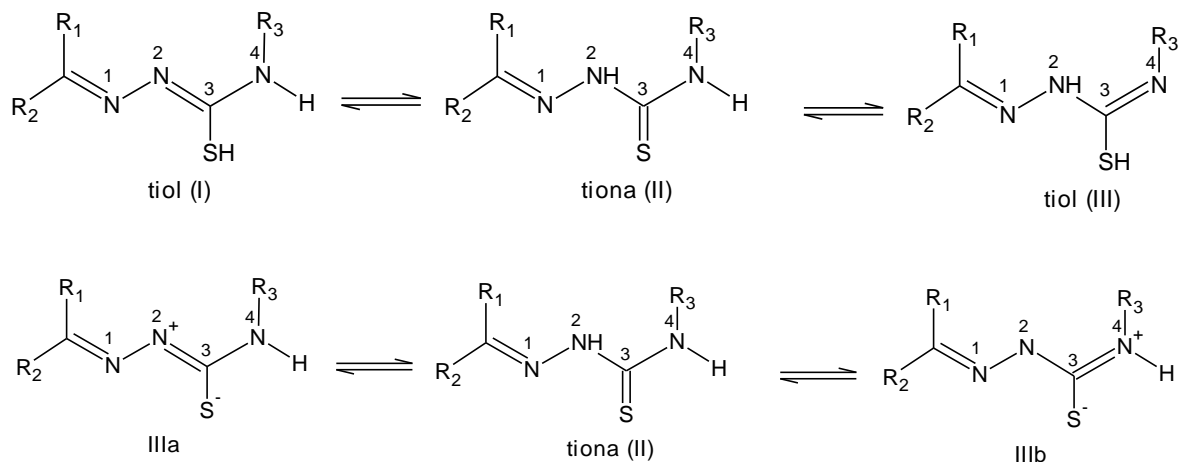


FIGURA 16. FORMAS RESONANTES DE LAS TSCS.

La estructura cristalina de tiosemicarbonas, obtenida a partir de la condensación de TSC con o-hidroxialdehidos y o-hidroxicetonas aromáticas presentan tres diferentes tipos de conformación, las cuales dependen del tipo de sustituyentes en  $R_3$  y  $R_4$ , favoreciendo la formación de enlaces de hidrógeno intra- o intermoleculares (Figura16)<sup>40</sup>.

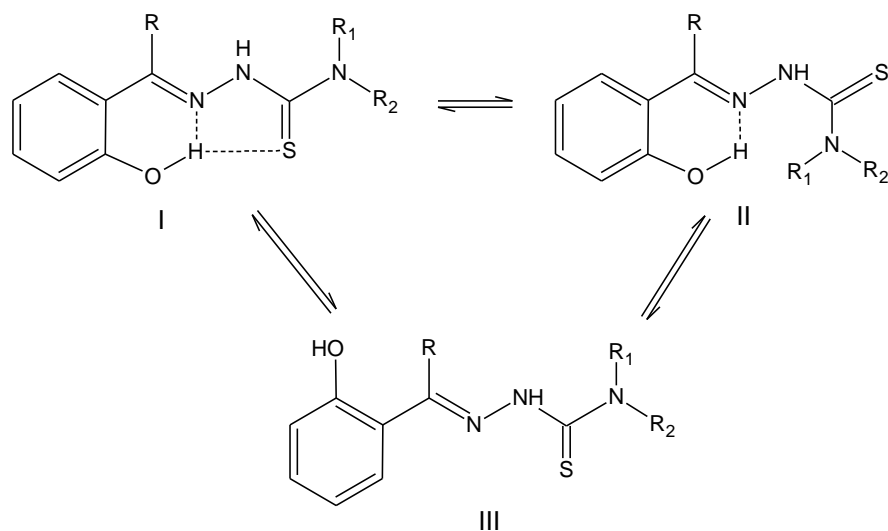


FIGURA 17. CONFORMACIÓN DE TSCS AROMÁTICAS: (I) TIOCARBONILO EN POSICIÓN SYN AL NITRÓGENO AZIDO<sup>41</sup>, (II) TIOCARBONILO EN POSICIÓN ANTI AL NITRÓGENO AZIDO <sup>42</sup>, (III) EL GRUPO OXIDRILLO NO FORMA ENLACES DE HIDRÓGENO INTERMOLECULAR <sup>35</sup>.

## COORDINACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZONAS.

Las TSCs son ligantes muy versátiles, ya que además de los centros donadores que representan el átomo de azufre tiocarbonilo y el nitrógeno imínico, que podrían dar lugar a la formación de un quelato N, S, también pueden darse otros modos de coordinación. Los principales modos de coordinación de las tiosemicarbazonas con diferentes metales (M) se muestran en la Figura 17<sup>43</sup>.

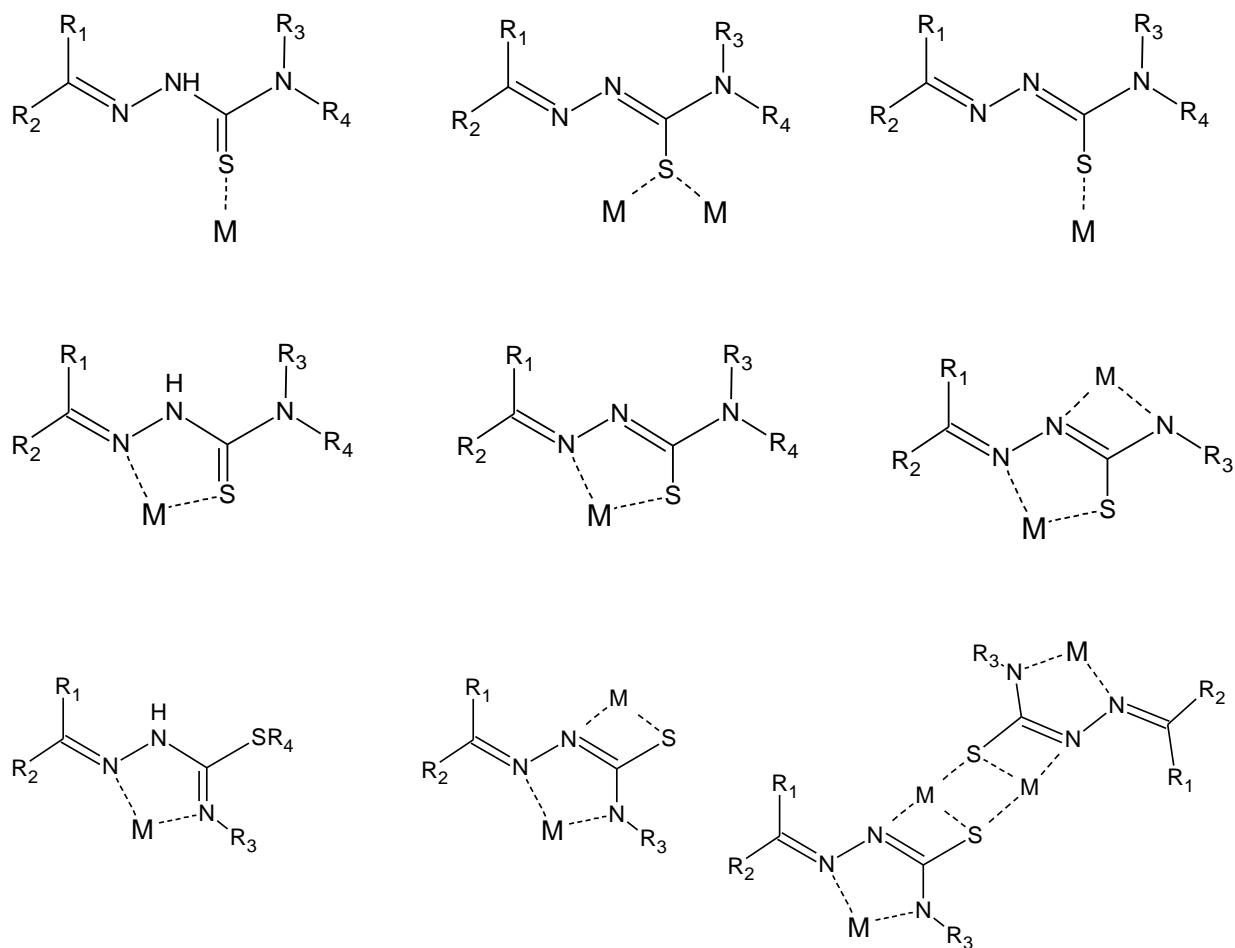


FIGURA 18. FORMAS DE COORDINACIÓN DE LAS TSCS.

Estas posibilidades de coordinación inherentes a la molécula de tiosemicarbazona se ven ampliadas, cuando la TSCs obtenida a partir de la condensación de TSC con o-hidroxialdehidos y o-hidroxicetonas aromáticas, presentan otras formas de coordinación en las que la TSCs actúa como ligantes tridentados con los átomos de S, N y O donadores de electrones<sup>42</sup>.

La coordinación de las TSCs tienen un especial interés por su versatilidad como ligantes, así como que tanto las TSCs libres y coordinados con diferentes metales presentan una amplia gama de propiedades biológicas<sup>42, 44, 45, 46</sup>.

Estudios recientes de las TSCs han mostrado que los compuestos de coordinación metálicos pueden ser mononucleares<sup>47, 48</sup>, dinucleares<sup>41, 45, 47, 49, 50</sup> y trinucleares<sup>41, 46, 51</sup>, así como con una TSCs neutra y otra dianiónica (Figura18)

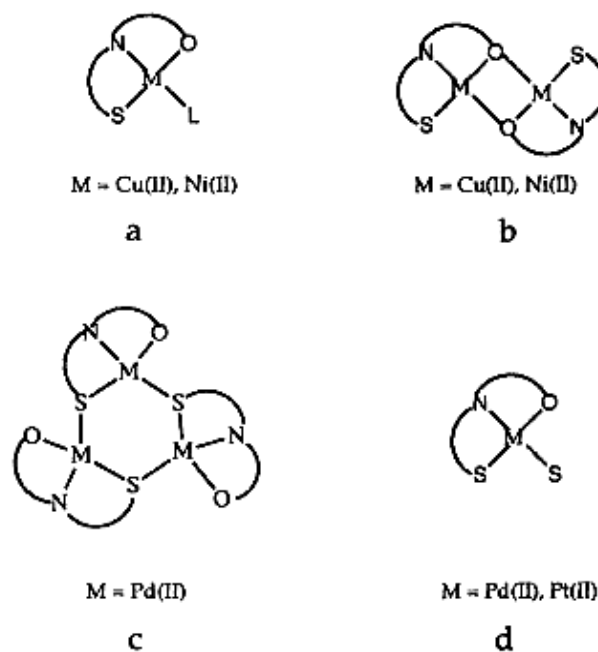


FIGURA 19. FORMAS DE COORDINACIÓN DE TSCS AROMÁTICAS: (a) MONONUCLEAR, (b) DINUCLEAR, (c) TRINUCLEAR Y (d) TSCS NEUTRA Y OTRA DIANIÓNICA.

---

### ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE LAS TIOSEMICARBAZONAS.

---

Los primeros datos sobre el uso potencial de TSCs como agentes terapéuticos fueron descritos por Dogmak et al<sup>52</sup>, los cuales descubrieron en sus estudios la existencia de TSCs activas *in vitro* frente a las bacterias *Mycobacterium tuberculosis*, lo cual sería posteriormente confirmado *in vivo*.

Los estudios sobre la actividad biológica de las TSCs ha mostrado que éstas presentan un amplio intervalo de aplicaciones, como antitumorales, antivirales, antibacterianos, antimaláricos o antifúngidas<sup>53-54</sup>. Los estudios realizados muestran que la actividad antitumoral que presentan las TSCs esta relacionada con su capacidad para formar quelatos con los metales que se encuentran en pequeñas cantidades en los organismos<sup>55</sup>. Además de

que las TSCs heterocíclicas ejercen una acción biológica en las células, inhibiendo la enzima ribonucleótido reductasa, la cual es clave en la síntesis de los precursores de ADN; aumentando su actividad biológica en los compuestos de coordinación que en aquellos de las TSCs sin coordinar.

Existen estudios de la actividad de la TSCs frente a retrovirus, por lo que se ha sometido a la Isatin  $\beta$ -tiosemicarbazona a modificaciones sistemáticas en un intento de desarrollar fármacos con propiedades contra el SIDA<sup>56</sup>.

Las actividades antivirales suelen estar asociadas a la habilidad de las TSCs para inhibir a los ribonucleótidos reductasa (ribonucleósido difosfato reductasa, RDR) empleados en la síntesis de ADN, pero también puede atribuirse a la inhibición de otras enzimas, tal como en la *Rous sarcoma virus* (RSV), en la que se inhibe la ADN polimerasa dependiente de ARN<sup>57</sup>.

---

### COORDINACIÓN DEL NÍQUEL (II) CON TIOSEMICARBAZONAS.

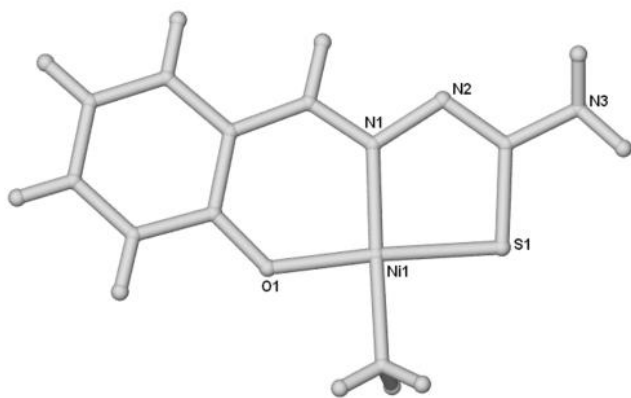
---

La importancia de poder caracterizar la estructura cristalina y molecular de diversas TSCs se debe al deseo de encontrar una correlación estructura-actividad farmacológica. El níquel se encuentra en pequeñas concentraciones en los organismos, jugando un papel importante; este elemento se encuentra en una enzima denominada ureasa, en algunas deshidrogenasas, participa en la síntesis de la acetil CoA, etc.; además de que se ha comprobado que dentro del organismo los compuestos de coordinación de níquel con las TSCs iónicas son muy estables<sup>58</sup>.

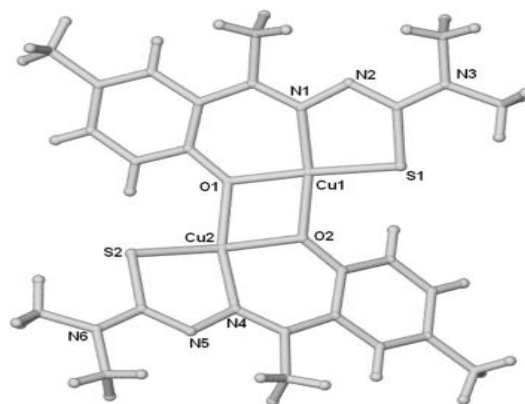
La química de coordinación del níquel se ha estudiado en términos de su estado de oxidación (de -1 hasta +4) y de su número de coordinación. Gracias a su versatilidad, este metal ofrece una amplia variedad de geometrías dependiendo del ligante al cual se enlace<sup>59</sup>.

Se han descrito diferentes compuestos de coordinación de TSCs con iones metálicos en las que se muestran geometrías cuadrado-plana: monoméricos<sup>48,60,61</sup>, dimericos<sup>49,50</sup> y triméricos<sup>62</sup> (Figura19).

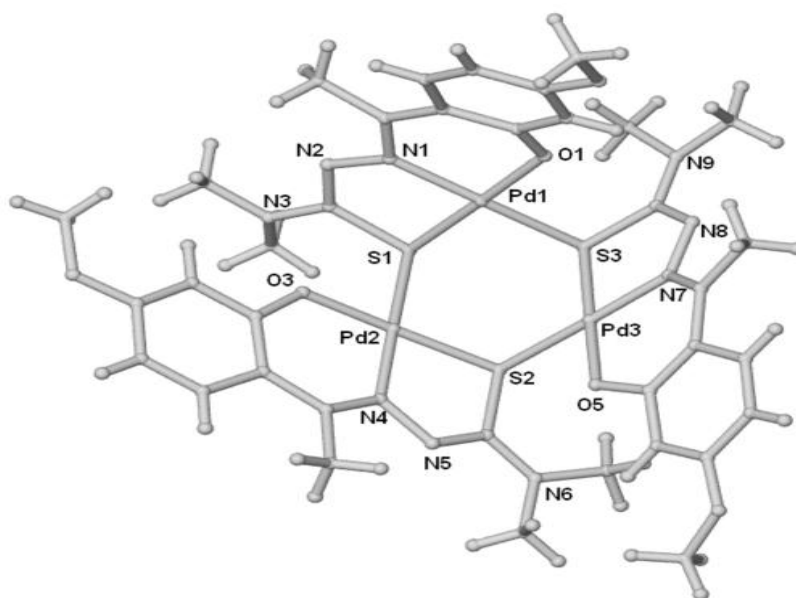




(a)



(b)



(c)

FIGURA 20. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE METALES CON TSCS CON GEOMETRÍA CUADRADO-PLANA (a) MONOMÉRICO, (b) DIMÉRICO Y (c) TRIMÉRICOS.

También se han encontrado descritas estructuras de compuestos octaédricos<sup>55</sup> (figura 20).

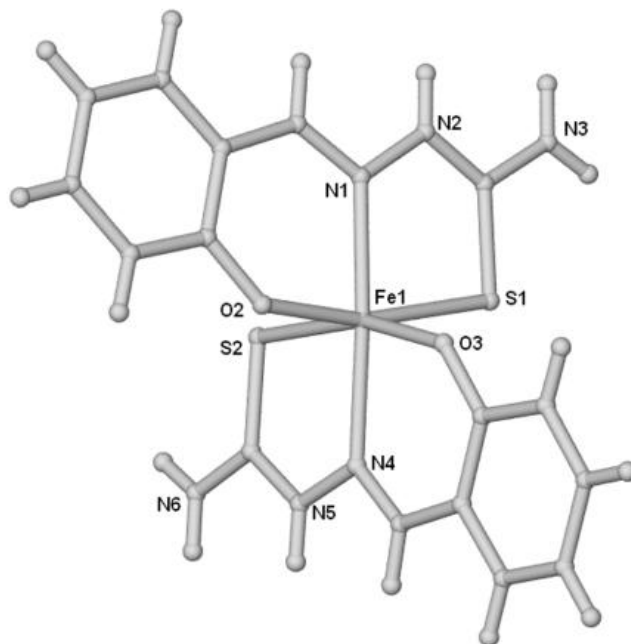


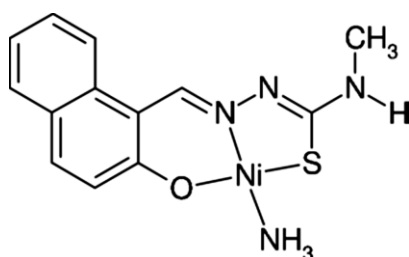
FIGURA 21. COMPUESTO DE COORDINACIÓN CON TSCS OCTAÉDRICOS.

## OBJETIVOS

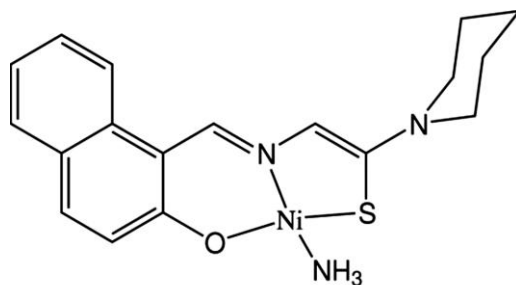
---

Sintetizar nuevos compuestos de coordinación de tiosemicarbazonas tridentadas derivadas del 2-hidroxi-1-naftaldehido y estudiar su estructura molecular y supramolecular.

La amina[2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazonato]níquel(II),(esquema 1), y la amina[2-hidroxi-1-naftaldehido-4-piperidiltiosemicarbazonato]níquel(II),(esquema 2), se sintetizaran con el fin de estudiar los enlaces de hidrógeno y las interacciones N – H en los compuestos de coordinación de las tiosemicarbazonas (TSC) y la forma en que compiten con otras posibles interacciones, en este caso, el enlace con el hidrógeno de coordinación de la molécula de amonio.



ESQUEMA 1. [2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-METILTIOSEMICARBAZONATO]NÍQUEL(II)



ESQUEMA 2: [2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-PIPERIDIL TIOSEMI CARBAZONATO] NÍQUEL(II)

## PARTE EXPERIMENTAL.

### REACTIVOS Y DISOLVENTES

#### REACTIVOS.

Se utilizaron los siguientes productos comerciales (Aldrich) tal como fueron recibidos.

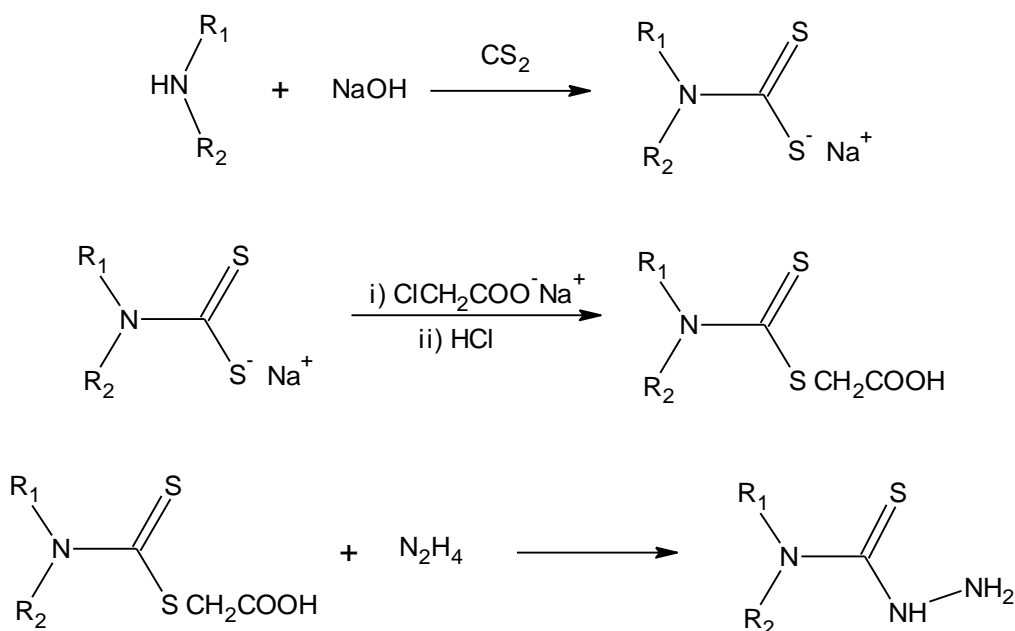
2-hidroxi-1-naftaldehido, 4-metiltiosemicarbazida, ácido Acético glacial, ácido sulfúrico, amoníaco, nitrato de níquel (II):  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{NO}_3)_2$ .

#### DISOLVENTES.

El etanol y el metanol se destilaron antes de ser utilizados.

### SÍNTESIS DE LAS TIOSEMICARBAZIDAS.

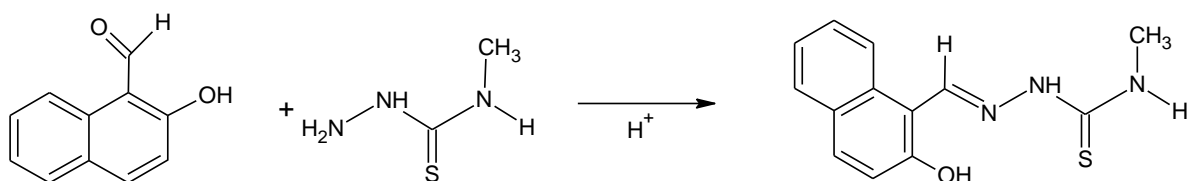
Las tiosemicarbazidas se obtuvieron utilizando el método propuesto por Scovill<sup>63</sup>; en el que el sustituyente deseado en la posición 4 de la tiosemicarbazida son la metilamina y la piperidina, obtenidas según se muestra en el Esquema 3.



ESQUEMA 3. SÍNTESIS DE TIOSEMICARBAZIDAS.

## SÍNTESIS LIGANTES TIOSEMICARBAZONAS.

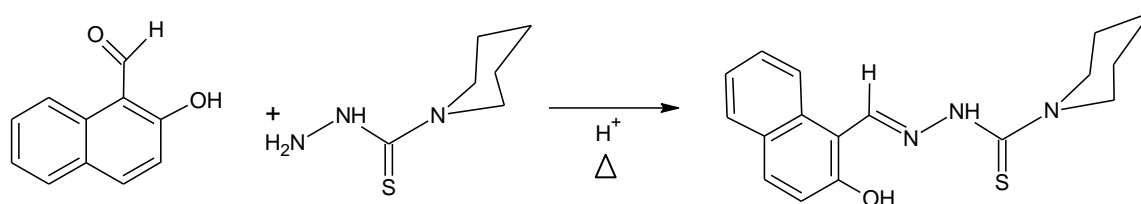
El ligante 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazona, se obtuvo a partir de la mezcla molar 1:1 de 2-hidroxi-1-naftaldehido y 4-metiltiosemicarbazida en etanol con la adición de 1mL de ácido acético; se pesaron 860 mg de 2-hidroxi-1-naftaldehido y disolvieron en etanol, manteniendo la mezcla en agitación constante y calentamiento suave; por separado se disolvieron 525 mg de 4-metiltiosemicarbazida en etanol. Una vez disueltos, se adiciono la 4-metiltiosemicarbazida a la solución de la 2-hidroxi-1-naftaldehido manteniendo el calentamiento durante 30 min. (Esquema 4).



ESQUEMA 4. SÍNTESIS DE LIGANTES 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-METILTIOSEMICARBAZONA

Transcurrido el tiempo de las reacciones, se obtiene un precipitado blanco o color amarillo pálido o amarillo intenso, se filtran, lavan, secan a vacío y se pesan; los rendimientos oscilan entre 80-95%.

La síntesis del ligante 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-piperidiltiosemicarbazona, se llevado a cabo a partir de la mezcla molar 1:1 de 2-hidroxi-1-naftaldehido y 4-piperidiltiosemicarbazida en etanol con la adición de 2-3 gotas de ácido sulfúrico concentrado, se disuelve 860 mg de 2-hidroxi-1-naftaldehido en etanol, manteniendo la mezcla en agitación constante y calentamiento suave, se agrega lentamente 795 mg de la 4-piperidiltiosemicarbazida disuelta en etanol, se mantiene el calentamiento durante 30 min. (Esquema 5)

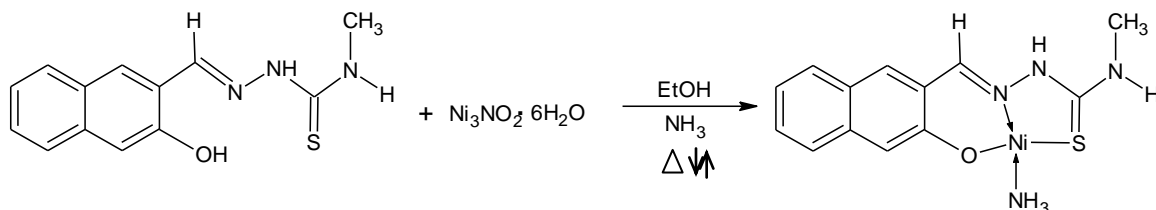


ESQUEMA 5. SÍNTESIS DE LIGANTES 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-PIPERIDILTIOSEMICARBAZONA.

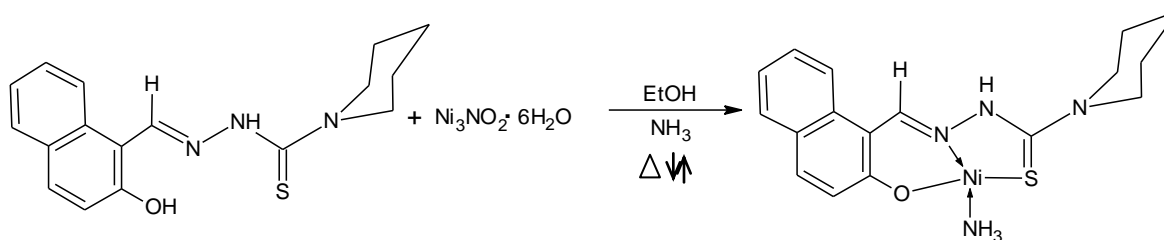
Transcurrido el tiempo de las reacciones, se obtiene un precipitado blanco o color amarillo pálido o amarillo intenso, se filtran, lavan, secan a vacío y se pesan; los rendimientos oscilan entre 80-95%.

## SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE NÍQUEL(II) CON TIOSEMICARBAZONAS.

Para la síntesis de los complejos metálicos [2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazonato]níquel(II) y [2-hidroxi-1-naftaldehido-4-piperidiltiosemicarbazonato]níquel(II), se pesaron 259 mg del ligante 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazona y 313 mg del ligante 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazona (1mmol) por separado y disolvieron en 50 mL de metanol caliente cada uno, en un matraz provisto con refrigeración y agitación; por otra parte se disolvieron 291 mg (1mmol) de la sal metálica de nitrato de níquel para la obtención de cada compuesto de coordinación en una mezcla de metanol:amoniaco 1:1. Una vez disueltos, se adiciona lentamente la sal metálica al ligante dando como resultado una solución homogénea de color café - vino; se coloca a reflujo manteniendo la agitación durante una hora, finalizado el tiempo de reacción se deja en calentamiento (35<sup>o</sup>) con el fin de disminuir el volumen de la mezcla de disolventes; posteriormente ésta se deja a concentración por evaporación lenta a temperatura ambiente, obteniéndose cristales adecuados para un análisis estructural por difracción de rayos X en monocristal. Las reacciones se describen en los siguientes esquemas:



ESQUEMA 6. SÍNTESIS DEL COMPLEJO [2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-METILTIOSEMICARBAZONATO]NÍQUE(II).



ESQUEMA 7. SÍNTESIS DEL COMPLEJO [2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-PIPERIDILTIOSEMICARBAZONATO] NÍQUE(II).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

---

### CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES.

---

Los ligantes tiosemicarbazida y tiosemicarbazona fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , así como por espectroscopia de masas por impacto electrónico.

LOS LIGANTES TIOSEMICARBAZIDA PRESENTAN EN EL ESPECTRO DE IR, BANDAS DE VIBRACIÓN PARA LOS GRUPOS N-H EN  $3180 - 3250 \text{ CM}^{-1}$ , C-H EN  $2930 - 2970 \text{ CM}^{-1}$  Y DE  $730 - 760 \text{ CM}^{-1}$  PARA EL C=S. (ANEXO 1,

ESPECTRO 1 y ESPECTRO 2).

Los ligantes fueron caracterizados por IR, espectrometría de masas y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

La espectrofotometría de IR nos sirvió como evidencia de la formación de los derivados tiosemicarbazona al presentar principalmente la desaparición de la banda de  $1670 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del carboxilo del 2-hidroxi-1-naftaldehido (anexo 1, ESPECTRO 3, ESPECTRO 4 y ESPECTRO 5).

En cuanto a la espectrofotometría de masas, este método analítico nos ayudó en la confirmación de la composición de los compuestos obtenidos, con una alta abundancia relativa, siendo estos los picos base. 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazona ( $m/z$ ) = 259 (anexo 1, ESPECTRO 6) y 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-piperidiltiosemicarbazona ( $m/z$ ) = 313 (anexo 1, ESPECTRO 7).

La espectroscopia de masas de alta resolución por alto impacto nos indica para el compuesto 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazona una masa estimada de 260.0858 ( $m/z$ ) y una observada de 260.0853 ( $m/z$ ) con una intensidad de 66.4 % y un error de -1.8 ppm y para el compuesto 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-piperidiltiosemicarbazona una masa estimada de 314.1417 ( $m/z$ ) y una observada de 314.1415 ( $m/z$ ) con una intensidad de 69.2 % y un error de +1.3 ppm.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los ligantes 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazona, muestra las señales esperadas de acuerdo a las reportadas por Visnaja y colaboradores<sup>64</sup>, y para la 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-piperidiltiosemicarbazona se observan las señales esperadas, ver

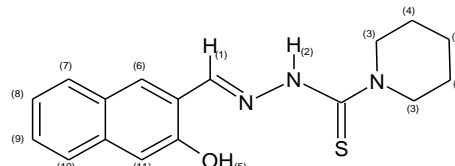
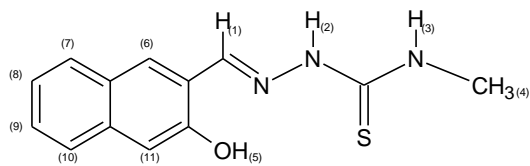


Tabla 2 y

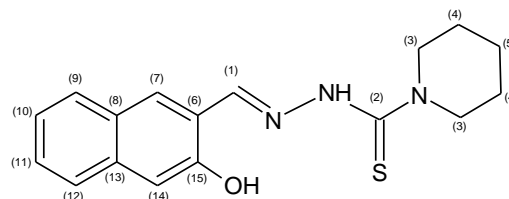
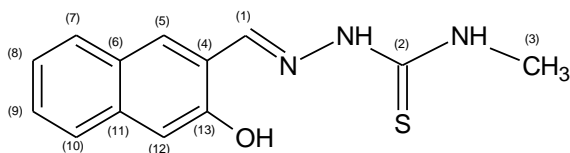


Tabla 3 y el anexo 1, ESPECTRO 8,

ESPECTRO 9, ESPECTRO 10 y ESPECTRO 11 ).

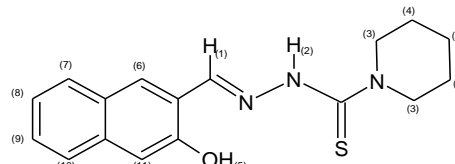
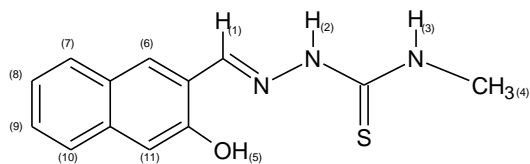


TABLA 2 DESPLAZAMIENTOS DE RMN <sup>1</sup>H EN LOS LIGANTES TIOSEMICARBAZONA.

Hidrogeno	Desplazamiento $\delta$ 2-hidroxi-1-naftaldehido-4- metiltiosemicarbazona	Desplazamiento $\delta$ 2-hidroxi-1-naftaldehido-4- piperidiltiosemicarbazona
1	9.156	9.295
2	11.342	12.829
3	8.100	3.895
4	3.363	1.641
5	10.562	11.039
6 <sup>d</sup>	8.251	7.938
7 <sup>t</sup>	7.534	7.429
8 <sup>t</sup>	7.351	7.266
9 <sup>d</sup>	7.799	7.684
10 <sup>d</sup>	7.814	7.711
11 <sup>d</sup>	7.172	7.117

d = Señales dobles, t = señales triples.



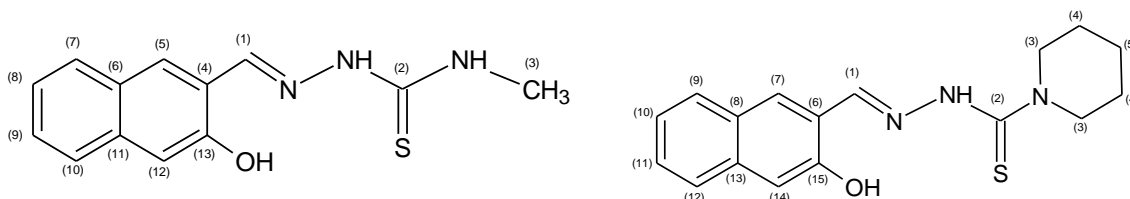


TABLA 3 DESPLAZAMIENTOS DE RMN <sup>13</sup>C EN LOS LIGANTES TIOSEMICARBAZONA.

Carbono	Desplazamiento $\delta$ 2-hidroxi-1-naftaldehido-4- metiltiosemicarbazona	Desplazamiento $\delta$ 2-hidroxi-1-naftaldehido-4- piperidiltiosemicarbazona
1	142.921	143.293
2	177.446	178.605
3	31.204	49.464 (2)
4	109.227	25.137 (2)
5	131.894	23.665
6	121.522	108.229
7	127.480	131.188
8	123.328	119.330
9	128.660	126.511
10	128.077	122.549
11	132.141	128.332
12	118.462	127.356
13	156.338	131.435
14	-	118.805
15	-	131.435

(2) Integra para dos Carbonos.

### CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION.

Se realizaron estudios por difracción de rayos-X a los cristales obtenidos de la reacción molecular de la [2-hidroxi-1-naftaldehido-4-metiltiosemicarbazonato]níquel (II) y la [2-hidroxi-1-naftaldehido-4-piperidiltiosemicarbazonato]níquel (II).

TABLA 4. DATOS CRISTALOGRAFICOS Y DE REFINAMIENTO.

Compuesto	[2-hidroxi-1-naftaldehido-4- metiltiosemicarbazonato]níquel(II)	[2-hidroxi-1-naftaldehido-4- piperidiltiosemicarbazonato]níquel(II)
Formula empírica	[Ni(C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS)(NH <sub>3</sub> )]	[Ni(C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS)(NH <sub>3</sub> )]
Masa de formula empírica	333.05	387.14
Temperatura (K)	291 (2)	291 (2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo especial	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
a (Å)	21.345 (4)	9.424 (1)
b (Å)	5.387 (1)	9.482 (1)
c (Å)	11.787 (2)	9.668 (1)
$\alpha$ , (°)	90	97.08 (1)
$\beta$ (°)	90.48 (1)	93.70 (1)

$\gamma(^{\circ})$	90	93.36 (1)
Volumen ( $\text{\AA}^3$ )	1355.3 (4)	853.61 (16)
Z	4	2
Densidad calculada ( $\text{g/cm}^3$ )	1.632	1.506
$\mu$ , $\text{mm}^{-1}$	1.59	1.27
F(000)	1737	2435
Tamaño de cristal (mm)	0.38 x 0.16 x 0.04	0.46 x 0.16 x 0.08
Intervalo de medidas de $\theta$ ( $^{\circ}$ )	1.9 – 12.2	2.9 – 12.5
Forma/ color	Prisma/ rojo oscuro	Prisma / rojo
Refl. colectada	3374	3219
Refl. independientes	2388	3018
R(int)	0.036	0.046
Transmisión min/max	0.783 / 0.940	0.770 / 0.915
R / wR	0.034 / 0.080	0.042 / 0.110
Dens. Res. Fin. ( $\text{e.\AA}^{-3}$ )	0.38 / -0.41	0.43 / -0.49

---

## ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO DE LA AMINA[2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-METILTIOSEMICARBAZONATO]NÍQUEL(II).

El compuesto cristaliza con un grupo espacial P21/c en un sistema monoclinico, donde el átomo de níquel(II) presenta un número de coordinación de 4 (figura 21). La pérdida de los átomos de hidrógeno, del oxígeno del naftol así como el del N2 de la fracción de tiosemicarbazona, produce un ligante dianiónico tridentado que se coordina a través del ligante del S del tiolato, el N del azometino y el átomo de O del naftol; donde la molécula de amonio completa la coordinación en la cuarta posición.

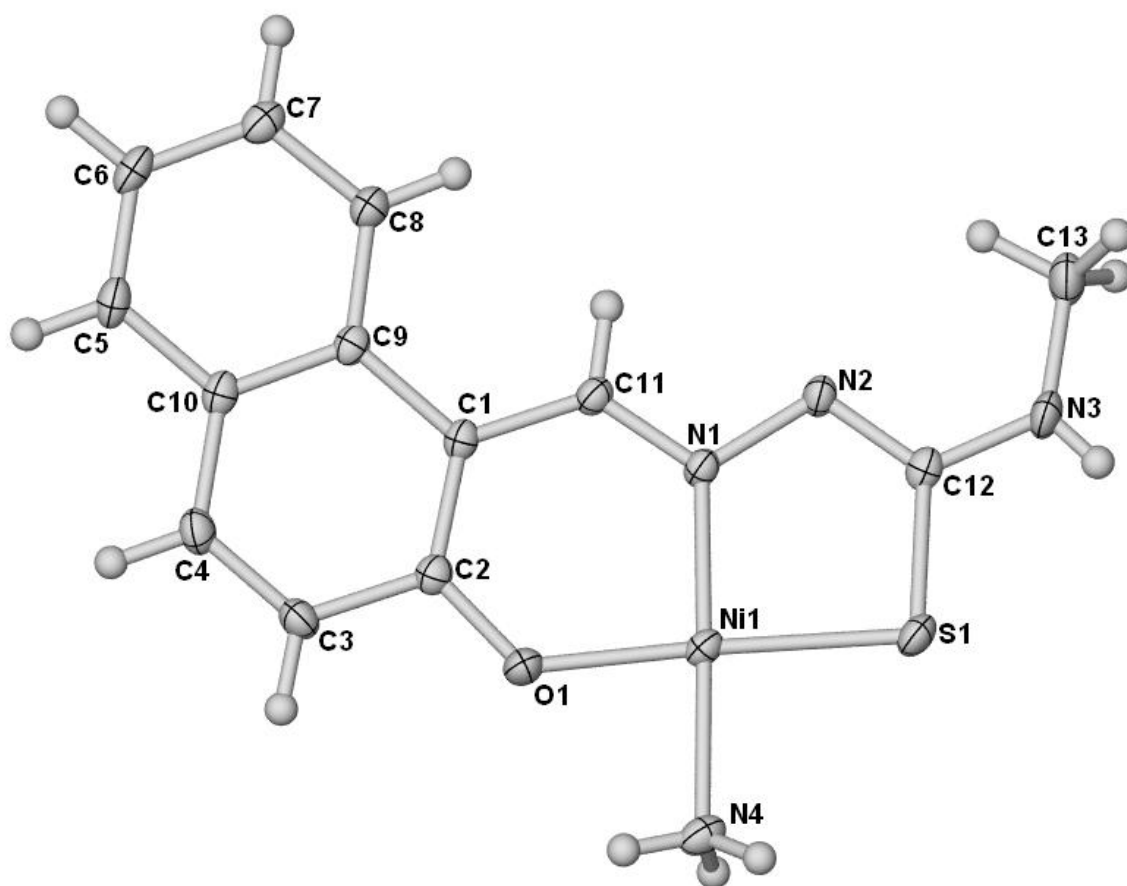


FIGURA 22. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA AMINA[2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-METILTIOSEMICARBAZONATO]NÍQUEL(II) CON UN NIVEL DE PROBABILIDAD DEL 50% DE ELIPSOIDES TÉRMICAS.

La geometría de coordinación, de acuerdo a las distancias y los ángulos en torno al ion níquel(II), es cuadrado plana distorsionada (tabla 2). La coordinación del ligante de la tiosemicarbazona es casi plana como lo indica el ángulo entre los anillos del Ni1–S1–N1–N2–

C12 y Ni1-O1-N1-C1-C2-C11 en el anillo quelato es de 4.4 (2)° los cuales son cercanos a 0°. El ángulo entre el Ni1-S1-N1-N2-C12 del anillo quelato y el plano de los anillos de naftaleno es de 10.03 (14)°. El grupo metilo (C13), esta en el mismo plano que el resto del ligando, el ángulo de torsión N2-C12-N3-C13 es de -0.7 (6)°.

TABLA 5. PARÁMETROS GEOMÉTRICOS SIGNIFICATIVOS

DISTANCIAS DE ENLACE (Å).

Ni1 – N1	1.841 (3)	O1 – C2	1.310 (5)
Ni1 – O1	1.858 (3)	N1 – C11	1.305 (4)
Ni1 – N4	1.926 (3)	N1 – N2	1.397 (4)
Ni1 – S1	2.1465 (11)	N2 – C12	1.303 (5)
S1 – C12	1.758 (3)	N3 – C12	1.365 (4)

ANGULOS DE ENLACE (°).

N1 – Ni1 – O1	95.21 (12)	N1 – Ni1 – S1	87.48 (9)
N1 – Ni1 – N4	177.42 (16)	O1 – Ni1 – S1	177.17 (9)
O1 – Ni1 – N4	84.65 (15)	N4 – Ni1 – S1	92.62 (13)

En la estructura cristalina, las moléculas interactúan a través de enlaces de hidrógeno N4 -- H ...N2 y N4 - H4 ... S1, ver Tabla 6, dando lugar a columnas que corren paralelas a lo largo del eje C, como se observa en la Figura 22.

TABLA 6. GEOMETRÍA DE PUENTES DE HIDRÓGENO SIGNIFICATIVOS (Å, °).

D – H ... A	D - H	H ... A	D ... A	D – H ... A	
N4 – H4A ... N2	0.84 (5)	2.29 (5)	3.124 (5)	170 (4)	$x, 3/2 - y, 1/2+z$
N4 – H4B ... S1	0.83 (5)	2.82 (5)	3.616 (4)	162 (4)	$x, 1+ y, z$

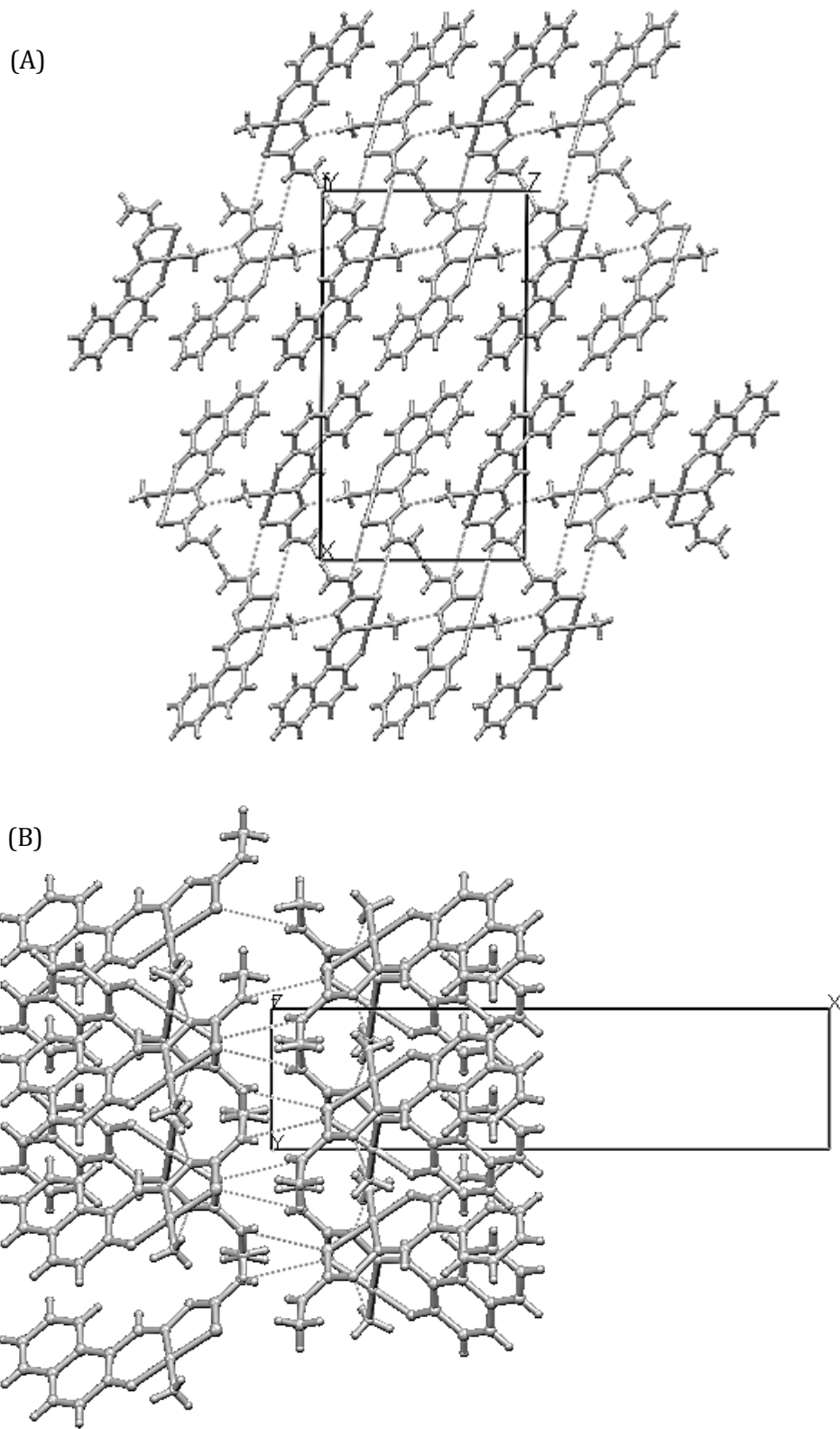


FIGURA 23. COLUMNAS FORMADAS A TRAVÉS DE ENLACES DE HIDRÓGENO CORRIENDO A LO LARGO DEL EJE C, VISTAS A LO LARGO DEL EJE A (A) Y EL EJE C (B).

Se observan dos átomos de N que pueden actuar como donadores de H, el N4 del amonio, y el N3 de la tiosemicarbazona. Podemos observar que el N2 es el mejor aceptor en la TSC. Aunque los presentes resultados demuestran que el amonio es mejor donante que el N3 de la TSC, esto no es concluyente.

### ANÁLISIS CRISTALOGRAFICO DEL AMINA[2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-PIPERIDILTIOSEMICARBAZONATO]NÍQUEL(II).

El compuesto cristaliza con un grupo espacial  $P\bar{1}$  en un sistema cristalino triclinico, el átomo de níquel(II) tiene un número de coordinación de 4 (figura 23). El ligante presenta una carga dianiónica y actúa de manera tridentada, coordinándose a través de los átomos de S del tiolato, N del azometino y el átomo de O del naftoxi. La molécula de amonio se coordina en la cuarta posición.

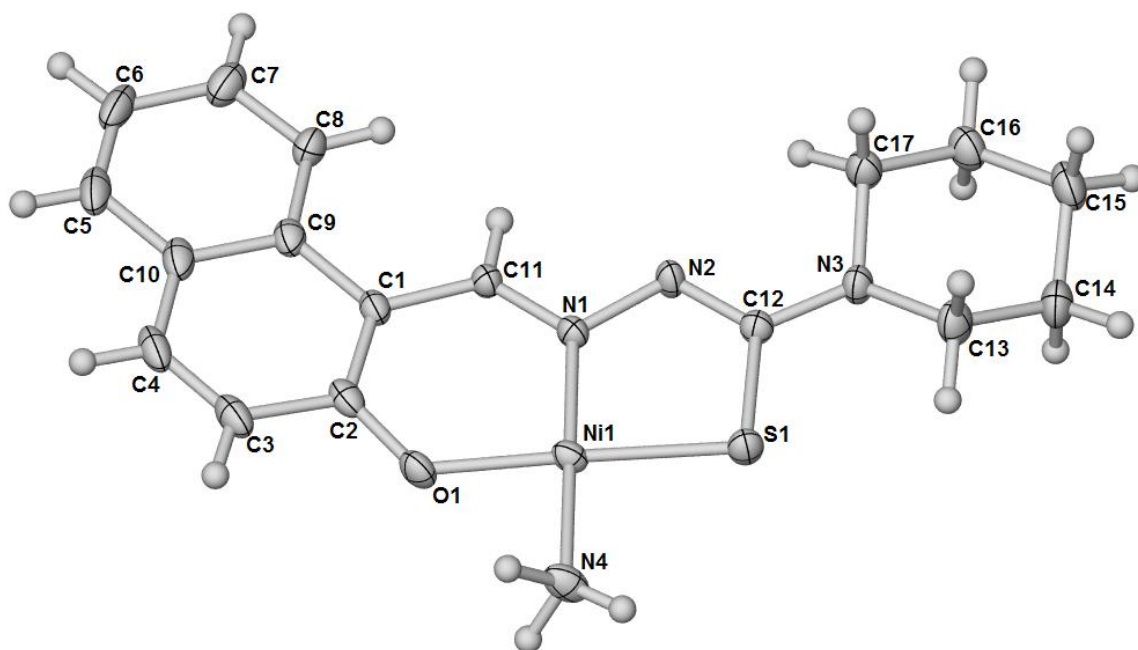


FIGURA 24. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA AMINA[2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-PIPERIDILTIOSEMICARBAZONATO] NÍQUEL(II) CON UN NIVEL DE PROBABILIDAD DEL 30% DE ELIPSOIDES TÉRMICAS.

La geometría de coordinación cuadrada plana distorsionada, indicada conforme a las distancias y los ángulos en torno al ion níquel(II) (tabla 7). La coordinación del ligante tiosemicarbazona es casi plana como lo indica el ángulo entre el Ni1-S1-N1-N2-C12 y Ni1-O1-N1-C1-C2-C11 que es de  $3.9 (1)^\circ$ . El ángulo entre el Ni1-S1-N1-N2-C12 del anillo quelato y el plano de los anillos de naftaleno es de  $9.4 (1)^\circ$ .

TABLA 7 . PARÁMETROS GEOMÉTRICOS SIGNIFICATIVOS

DISTANCIAS DE ENLACE (Å).

Ni1 – O1	1.833 (2)	O1 – C2	1.304 (4)
Ni1 – N1	1.858 (3)	N1 – C11	1.308 (4)
Ni1 – N4	1.940 (3)	N1 – N2	1.411 (4)
Ni1 – S1	2.1506 (10)	N2 – C12	1.301 (4)
S1 – C12	1.751 (4)	N3 – C12	1.353 (5)

ANGULOS DE ENLACE (°).

O1 – Ni1 – N1	94.77 (11)	O1 – Ni1 – S1	177.35 (8)
O1 – Ni1 – N4	83.99 (13)	N1 – Ni1 – S1	87.88 (8)
N1 – Ni1 – N4	178.72 (14)	N4 – Ni1 – S1	93.36 (11)

El anillo del piperidil presenta una geometría de silla. En el enlace de hidrógeno del par intramolecular N-H---N, la participación del átomo de amonio H4A y el átomo de N del ligante de coordinación de la tiosemicarbazona, enlazan a las moléculas de los dímeros centrosimétricos (tabla 8).

TABLA 8 GEOMETRÍA DE PUENTES DE HIDRÓGENO SIGNIFICATIVOS (Å, °).

D – H --- A	D - H	H --- A	D --- A	D – H --- A	
N4 – H4A --- N2	0.84 (5)	2.29 (5)	3.125 (5)	169 (4)	$x, 3/2 - y, 1/2 + z$

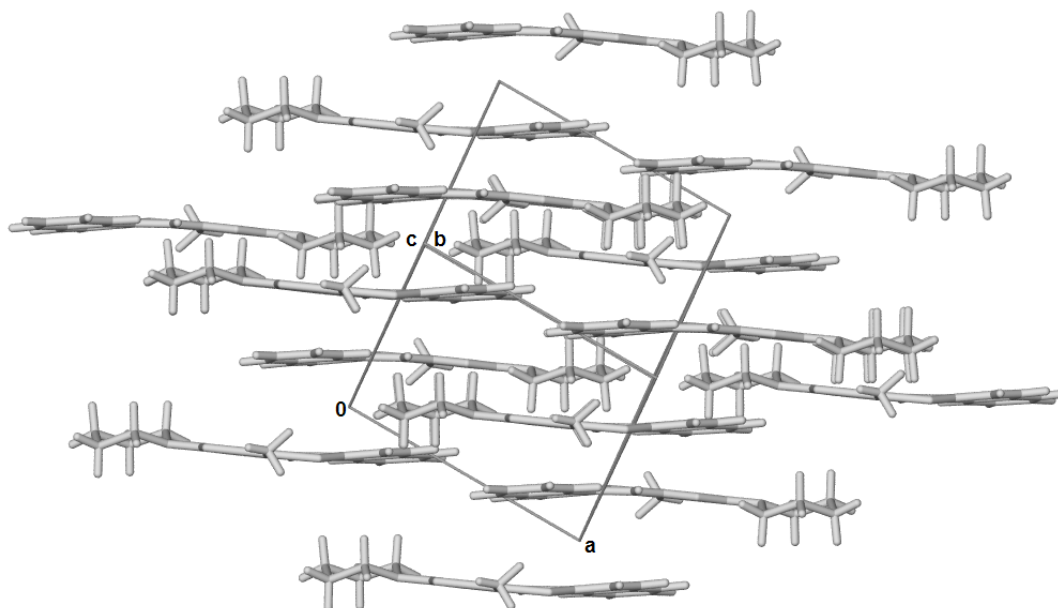


FIGURA 25. EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO.

## CONCLUSIONES.

---

De los resultados anteriores podemos concluir que en ninguna de las estructuras presentadas se observa una interacción intermolecular  $\pi-\pi$  o C-H... $\pi$  entre los anillos aromáticos de los naftalenos. Similar a lo que ocurre con los complejos derivados de salicilaldehído, por lo que estas interacciones no se pueden emplear como herramientas para el diseño de cristales de compuestos de coordinación de tiosemicarbazonas.

Las moléculas de NH<sub>3</sub> no resulta, desde el punto de vista supramolecular, relevante en la organización de las moléculas en el cristal.

En cuanto a los posibles enlaces de hidrogeno formados por las tiosemicarbazonas en el compuesto de la amina[2-hidroxi-1-naftaldehído-4-metiltiosemicarbazonato]níquel(II) presenta un átomo de hidrogeno en el N4 y este se encuentra formando enlaces de hidrogeno N-H---N y N-H---S que participan de manera activa en la organización de las moléculas. En el compuesto de la amina[2-hidroxi-1-naftaldehído-4-piperidiltiosemicarbazonato] níquel(II) no existe enlaces de H y las moléculas se organizan de una manera completamente diferente.



## CAPÍTULO 2.

### SALES DE AMONIO DEL ÁCIDO TRIMÉSICO CON DMAN

---

---

#### INTRODUCCIÓN.

---

En el presente capítulo se propuso estudiar el efecto en la estructura cristalina que produce eliminar el hidrógeno de uno o dos grupos carboxilo de un ácido policarboxílico en presencia de moléculas de agua que puedan satisfacer la necesidad de más donadores de hidrógeno en la estructura. Con la intención de eliminar la posibilidad de que el catión presente en la estructura pudieran interactuar con los aniones formados por el ácido policarboxílico se eligió como base al 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno con la hipótesis de que dada su basicidad ésta molécula puede aceptar el protón del ácido carboxílico, pero que, debido a las características estructurales del catión correspondiente, éste no va a actuar como donador o aceptor de enlaces de hidrógeno, ni va a interactuar con los carboxilatos como lo haría un ion metálico, y por lo tanto, no interferirá con las estructuras que se quieren estudiar.

#### ANTECEDENTES

---

Un sintón es un motivo intermolecular recurrente en una estructura en estado sólido que se puede utilizar para el diseño de redes supramoleculares<sup>65</sup>. Los ácidos carboxílicos tienen dos átomos de oxígeno uno de los cuales es un donador de enlace de hidrógeno y el otro un aceptor de enlaces de hidrógeno, por lo que tanto el donador como el aceptor quedan satisfechos a través de una interacción O-H...O auto complementaria pudiendo formar estructuras diméricas, Figura 25a, un segundo sintón formado por los ácidos carboxílicos es un motivo de tipo cadena, como se muestra en la figura 25b. El primero de ellos es muy predecible y se ha utilizado ampliamente como sintón para el diseño y construcción de redes de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos<sup>66</sup>. Por otro lado los oxígenos de los carboxilatos son buenos aceptores de enlaces de hidrógeno.

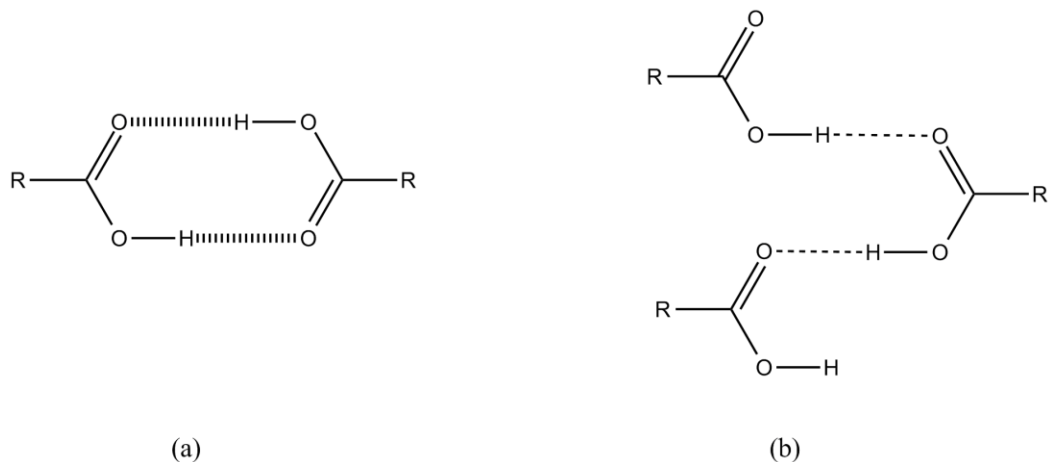


FIGURA 26. SINTONES COMUNES EN LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, (A) DÍMEROS DISCRETOS A TRAVÉS DE PARES DONADOR-ACEPTOR CENTROS SIMÉTRICOS, (B) CADENAS INFINITAS.

### GENERALIDADES DEL 1,8-BIS(DIMETILAMINO)NAFTALENO (DMAN)

La amina aromática 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, DMAN (figura 26), se conoce desde principio de lo 40's. Es especialmente notable su alta basicidad ( $pK_a = 12$ ). Alder y colaboradores<sup>67</sup> a finales de los años 60's la estudiaron ampliamente. El DMAN es conocido como el padre de las "esponjas de protones", las cuales son compuestos de gran interés debido a su alta afinidad a los protones, su baja nucleofilidad, su lenta protonación / desprotonación y sus aplicaciones en el modelado de procesos de catálisis enzimática<sup>68</sup>.

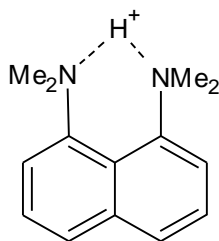


FIGURA 27. CATIÓN DEL 1,8-BIS(DIMETILAMINO)NAFTALENO (HDMAN+).

Con ácidos minerales u orgánicos, las esponjas de protones forman compuestos de coordinación iónicos muy estables con barreras intermoleculares de enlaces de hidrógeno  $[N \cdots H \cdots N]^+$  de baja energía la cual está favorecida por la tensión inducida por la cercanía de las dos aminas sustituidas en la posición peri en el anillo del naftaleno. Se ha comprobado que el enlace de hidrógeno es asimétrico a través de numerosos estudios de difracción de rayos-X e investigación con isótopos<sup>69</sup>.

La investigación de las esponjas de protones está encaminada a: la síntesis de nuevas esponjas de protones y sus compuestos de coordinación; los estudios teóricos de los factores

responsables de su mayor basicidad; estudios experimentales de sus propiedades estructurales, espectroscópicas y su aplicación en catálisis<sup>5</sup>.

Algunos ejemplos de esponjas de protones que han sido sintetizadas son la 1,8-bis(dietilamino)-2,7-dimetoxinaftaleno (figura 27a), 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (figura 27b), 4,5-bis(dimetilamino)fenantreno (figura 27c) y la quino[7,8-*h*]quinolina (figura 27d)<sup>70</sup>.

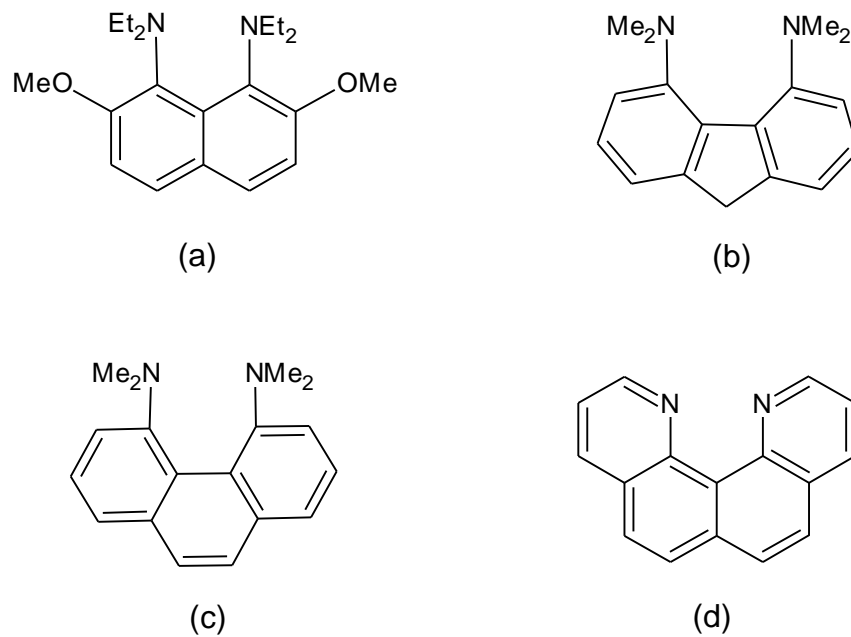


FIGURA 28. (A) 1,8-BIS(DIETILAMINO)-2,7-DIMETOXINAFTALENO, (B) 4,5-BIS(DIMETILAMINO)FLUORENO, (C) 4,5-BIS(DIMETILAMINO)FENANTRENO Y (D) QUINO[7,8-H]QUINOLINA.

Un nuevo tipo de esponjas de protones se han desarrollado a través de macrociclos como la tetraetilamina macrocíclica tipo ciclam mostrada en la figura 28, obtenida a partir de la reacción de acoplamiento de la bispiridina<sup>71</sup>.

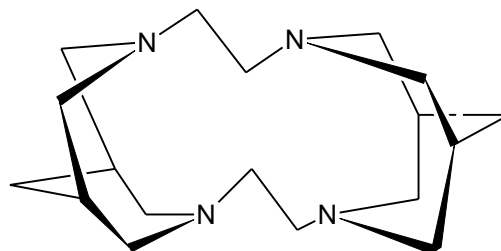


FIGURA 29. TRIETILAMINA MACROCÍCLICA.

## IMPORTANCIA DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS

---

Debido a que el desarrollo de unidades moleculares con arreglos predefinidos es un punto clave en el diseño y la síntesis de estructuras cristalinas. Las interacciones que generan direccionalidad por medio de uniones intermoleculares son los principales instrumentos en la consecución de este objetivo; en donde, el enlace de hidrógeno es actualmente el mejor instrumento<sup>72,73</sup>. Las especies orgánicas con uno o más grupos carboxílicos son interesantes para la construcción de bloques de construcción debido a su habilidad de coordinar varios centros metálicos, así como por presentar diferentes modos de coordinación generando una gran diversidad de arquitecturas moleculares. Las especies con grupos multicarboxilato han mostrado ser buenos candidatos en el desarrollo de unidades moleculares con arreglos predefinidos debido a que son donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno dependiendo del número de grupos carboxilato desprotonados<sup>74</sup>.

Los ligantes con grupos carboxilato se encuentran presentes en sistemas biológicos, un ejemplo de estos son las metaloenzimas, que tienen grupos proteínicos unidos a un metal, siendo estos los sitios donde se llevan a cabo las reacciones de dehidrogenación. También se han utilizado como ligantes en compuestos modelo y catalizadores, con la intención de obtener un mejor entendimiento de los sistemas naturales y/o hacer uso de principios biológicos para la remoción o transporte de metales<sup>75</sup>.

### ÁCIDO 1,3,5-BENCENTRICARBIXILICO O ÁCIDO TRIMÉSICO (H<sub>3</sub>ATM).

---

El ácido 1,3,5-bencentricarbixílico, ácido trimésico (H<sub>3</sub>ATM, figura 29), pertenece a la familia de los ácidos bencenopolicarboxílicos, es una de las moléculas más utilizadas en química supramolecular ya que la geometría de sus grupos carboxílicos es útil en la creación de estructuras a través tanto de enlaces de hidrógeno como de enlaces de coordinación con diversos metales presentando una enorme versatilidad<sup>76</sup>.

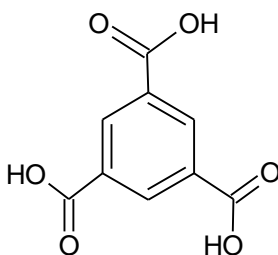


FIGURA 30. ÁCIDO 1,3,5-BENCENTRICARBIXILICO O ÁCIDO TRIMÉSICO (H<sub>3</sub>ATM).

Kolotuchin et al. describieron las estructuras hexagonales de H<sub>3</sub>ATM en las que contienen moléculas de etanol, piridina o tetrahidrofurano en los huecos de su estructura<sup>77</sup>; la formación del cristal de esta molécula, es a través de enlaces de hidrógeno con una variedad de propiedades estructurales supramoleculares como catenación, interpenetración, polimorfismo y la inclusión<sup>78</sup>.

El estudio de estas redes hexagonales ha despertado un gran interés debido a que presentan una baja densidad debido a interacciones no-covalentes, las cuales pueden ser utilizadas para el diseño de sólidos porosos con posibles aplicaciones en separaciones, catálisis y la creación de materiales de uso electrónico<sup>79</sup>. Se han reportado también estructuras entre el ATM en estado aniónico con cationes de amonio<sup>80</sup>.

## OBJETIVOS.

---

Sintetizar sales 1:1 y 1:2 del ácido trimésico con el catión del 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno y estudiar los enlaces de hidrógeno que forman en cristales crecidos en presencia de moléculas de agua.

## PARTE EXPERIMENTAL.

---

---

### REACTIVOS Y DISOLVENTES

---

#### REACTIVOS.

---

Se utilizaron los siguientes productos de Aldrich tal como fueron recibidos: ácido 1,3,5-bencentricarbixílico y 8-bis(dimetilamino)naftaleno.

---

#### DISOLVENTES.

---

Se utilizó agua destilada.

---

#### SÍNTESIS.

---

La sal  $[\text{HDMAN}^+][\text{H}_2\text{ATM}^-]$  se obtuvo a partir de una mezcla molar 1:1 del 8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN) y el ácido 1,3,5-bencentricarbixílico ( $\text{H}_3\text{ATM}$ ) en agua, de la siguiente manera: se pesaron 214 mg del DMAN y disolvieron en agua, manteniendo la mezcla en agitación constante y calentamiento suave; por separado se pesaron 210 mg de  $\text{H}_3\text{ATM}$  disuelta en agua. Una vez disueltos, se adiciono la solución de  $\text{H}_3\text{ATM}$  lentamente a la solución de DMAN manteniendo el calentamiento durante 30 min. La solución obtenida se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose cristales adecuados para un análisis estructural por difracción de rayos X en monocristal.

El compuesto  $2[\text{HDMAN}^+][\text{HATM}^{2-}]$ , se obtuvo a partir de la mezcla molar 1:2 del 8-bis(dimetilamino)naftaleno y el ácido 1,3,5-bencentricarbixílico. Se disuelven 214 mg del DMAN en agua, manteniendo la mezcla en agitación constante y calentamiento suave, se agregaron lentamente 105 mg del  $\text{H}_3\text{ATM}$  también disuelto en agua, se mantiene el calentamiento durante 30 min. Terminada la reacción, ésta se deja a concentración por evaporación lenta a temperatura ambiente, obteniéndose cristales adecuados para un análisis estructural por difracción de rayos-X en monocristal.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La estructura cristalina de los compuestos obtenidos de la reacción molecular 1:1 y 1:2 del DMAN con el H<sub>3</sub>ATM se determinó por difracción de rayos-X en monocristal

### ANÁLISIS CRISTALOGRAFICO DE LA [HDMAN<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>ATM<sup>-</sup>].

La unidad asimétrica del compuesto está constituida por un ion HDMAN<sup>+</sup> y un anión de H<sub>2</sub>ATM<sup>-</sup>, (figura 30). En la tabla 9 se presentan las distancias y ángulos de enlace, y ángulos de torsión para el anión H<sub>2</sub>ATM<sup>-</sup>. Las distancias C-O muestran claramente la presencia de dos grupos ácidos protonados y un carboxilato. En los primeros C7 y C8, se observan una distancia C-O sencilla (1.21 Å) y otra C=O doble ligadura (1.31 Å), mientras que en C9 las dos distancias C-O son de intermedias de 1.25 Å. Los grupos carboxilo se encuentran aproximadamente en el mismo plano que el anillo bencénico, como lo indican los ángulos de torsión, siendo C8 el que presenta una mayor desviación de la planaridad. En el catión HDMAN<sup>+</sup> el protón se encuentra enlazado más fuertemente a uno de los átomos de N, ver Tabla 10.

TABLA 9 DISTANCIAS (Å) ÁNGULOS(°) Y ÁNGULOS DE ENLACE (°) PARA HDMAN

C7-O2	1.211(4)	C7-O1	1.308(4)
C8-O4	1.212(4)	C8-O3	1.308(4)
C9-O5	1.249(4)	C9-O6	1.250(3)
O1-C7-O2	123.8(3)	O3-C8-O4	123.9(3)
O5-C9-O6	123.9(3)	C1-C7-O1	113.2(3)
C1-C7-O2	123.0(3)	C5-C8-O4	122.6(3)
C5-C8-O3	113.4(3)	C3-C9-O5	119.4(2)
C3-C9-O6	116.7(2)		
O1-C7-C1-C2	-6.8(4)	O2-C7-C1-C6	-5.6(5)
O3-C8-C5-C6	-12.0(4)	O4-C8-C5-C4	-14.5(5)
O5-C9-C3-C4	6.5(4)	O6-C9-C3-C2	4.0(4)

TABLA 10. ENLACES DE HIDRÓGENO (Å, °)

D - H ... A	D - H	H ... A	D ... A	D - H ... A	Operación
N1--H1A..N2	1.13(3)	1.56(3)	2.613(3)	152(2)	
O1 -- H1 .. O5	0.96(3)	1.53(3)	2.458(3)	164(3)	1/2-x, 1/2+y, z
O3 -- H3 .. O6	0.98(3)	1.60(3)	2.549(3)	165(3)	1/2-x, 1-y, -1/2+z

Los átomos de hidrógeno de los grupos carboxilo, O1-H1 y O3-H3 forman enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de los carboxilatos, O5 y O6 respectivamente, generando una estructura porosa bidimensional, como se muestra en la Figura 30. Los átomos de oxígeno O2 y O4 no actúan como aceptores de enlaces de hidrógeno.

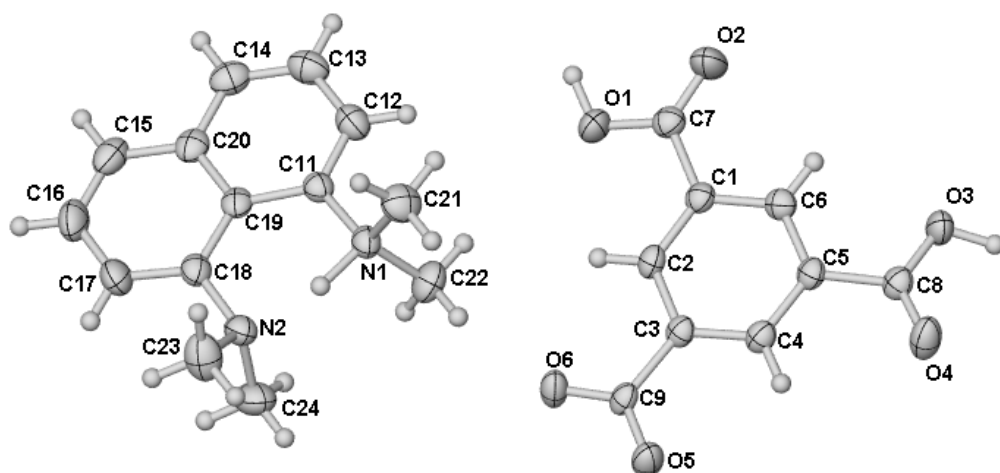


FIGURA 31. UNIDAD ASIMÉTRICA DE [HDMAN<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>ATM<sup>-</sup>]



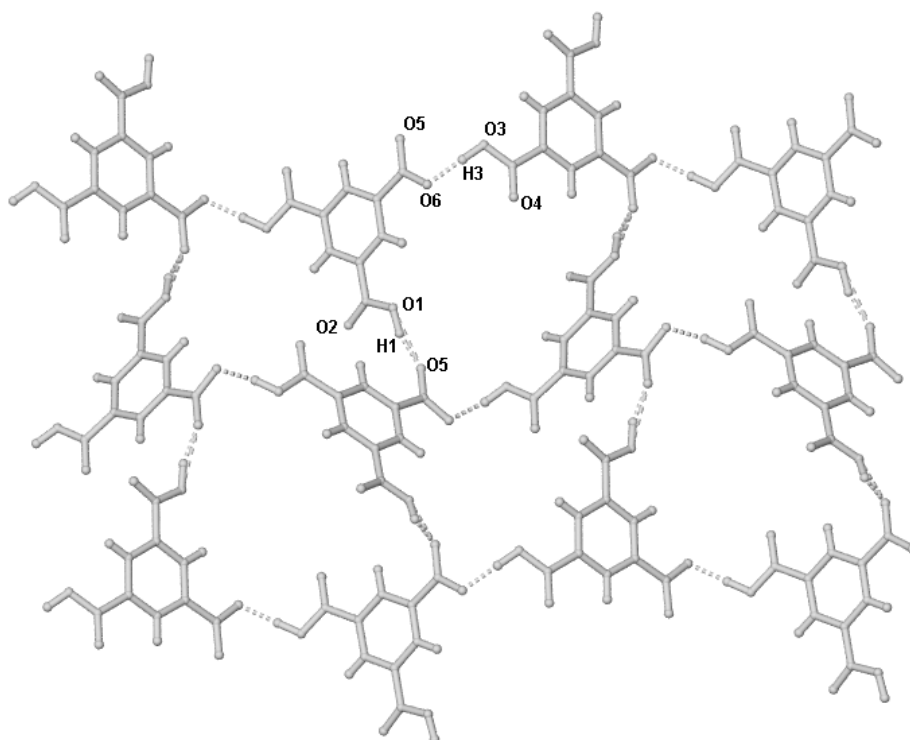


FIGURA 32. ENLACES DE HIDRÓGENO ENTRE DMAN.

Los cationes de  $\text{HDMAN}^+$  se encuentran por pares rodeados por las redes bidimensionales formadas por los aniones  $\text{H}_2\text{ATM}^-$  como se muestra en la Figura 31. Los anillos de naftaleno de los pares de cationes se encuentran paralelos entre si y presentan interacciones  $\pi-\pi$  con una distancia centroide-centroide de  $3.98 \text{ \AA}$ , ver Figura 32.

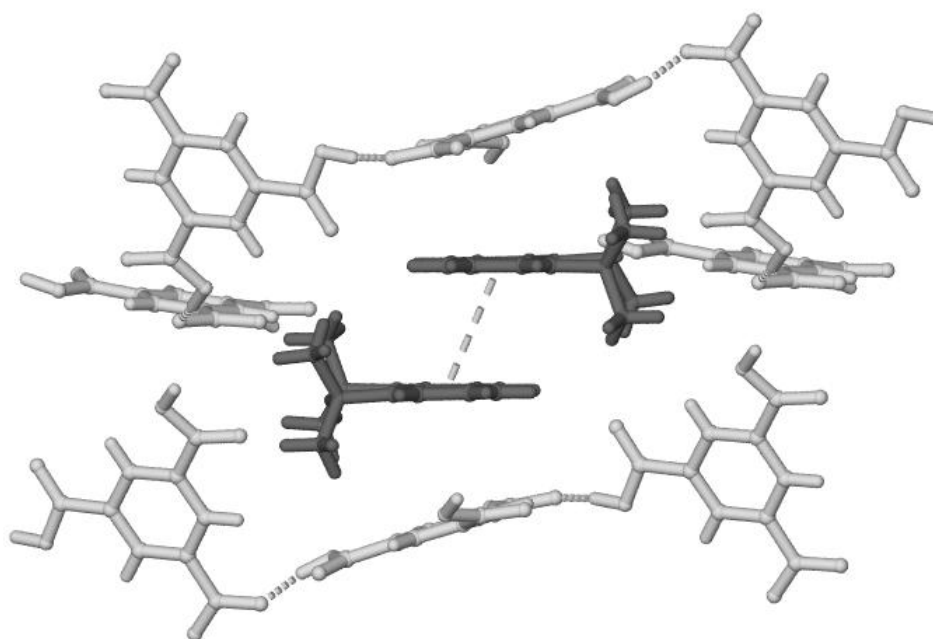


FIGURA 33. VISTA PARCIAL DE LOS DÍMEROS DE HDMAN+ RODEADOS POR LAS REDES BIDIMENSIONALES DE LOS H<sub>2</sub>ATM<sup>-</sup>.

## ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO DE LA [2HDMAN<sup>+</sup>][HATM<sup>2-</sup>].

La unidad asimétrica del compuesto con relación 2:1 está constituida por dos iones de HDMAN<sup>+</sup>, una molécula de HATM<sup>2-</sup> y dos moléculas de agua (figura 33).

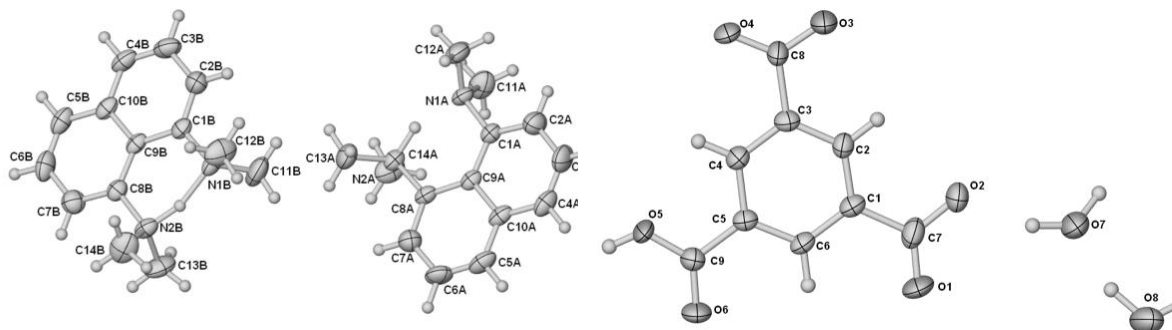


FIGURA 34 UNIDAD ASIMÉTRICA DEL 2[HDMAN<sup>+</sup>][HATM<sup>2-</sup>].

En la tabla 11 se presentan las distancias, ángulos de enlace y ángulos de torsión para el 2[HDMAN<sup>+</sup>][HATM<sup>2-</sup>]. Las distancias observadas para el C9 muestran claramente la presencia de un grupo ácido protonado, distancia C-O sencilla (1.21 Å) y un carboxilato, distancia C=O doble ligadura (1.28 Å), mientras que en C7 y C8 las distancias C-O son intermedias (entre 1.23 y 1.26). Los grupos carboxilo se encuentran aproximadamente en el mismo plano que el anillo bencénico, como lo indican los ángulos de torsión.

TABLA 11: DISTANCIAS (Å) ÁNGULOS DE ENLACE (°) Y ÁNGULOS DE TORSIÓN (°) PARA 2HDMAN<sup>+</sup> HTMA<sup>2-</sup>.

C5-C9	1.487(4)	C1-C7	1.522(5)
C3-C8	1.508(5)	C9-O6	1.207(4)
C9-O5	1.281(5)	C7-O1	1.255(4)
C7-O2	1.231(4)	C8-O3	1.256(4)
C8-O4	1.229(4)		
C5-C9-O5	113.7(3)	C5-C9-O6	123.0(3)
O6-C9-O5	123.3(3)	C1-C7-O2	117.9(3)
C1-C7-O1	118.9(3)	C3-C8-O3	117.9(3)
O2-C7-O1	123.1(3)	O3-C8-O4	124.9(3)
C3-C8-O4	117.2(3)		
C6-C5-C9-O5	-1.5(4)	O1-C7-C1-C6	2.8(4)
C2-C3-C8-O3	-3.1(4)	O4-C8-C3-C4	-3.7(4)
C4-C5-C9-O6	-0.2(5)	O2-C7-C1-C2	3.2(4)

TABLA 12: ENLACES DE HIDRÓGENO (Å, °) PRESENTES EN 2HDMAN+ HTMA<sup>2-</sup>.

D - H ... A	D - H	H ... A	D ... A	D - H ... A	Operación
N1A--H1A..N2A	1.22(3)	1.49(3)	2.642(3)	155(3)	
N1B--H1B..N2B	1.20(3)	1.44(3)	2.607(3)	162(3)	.
O7—HW7B..O3	0.90(4)	1.90(4)	2.761(4)	161(3)	2-x,y,1/2-z
O7—HW7A..O3	0.76(3)	2.02(3)	2.777(4)	173(3)	.
O5--H5..O1	0.89(4)	1.66(4)	2.526(3)	165(3)	3-x,y,1/2-z
O8--H8A..O2	0.98(4)	1.80(4)	2.776(5)	178(3)	.
O8--H8B..O7	0.91(3)	1.76(3)	2.667(5)	174(3)	.

Los aniones HTMA<sup>2-</sup> y las moléculas de agua forman una estructura bidimensional a través de dos sintones centrosimétricos, uno formado por interacciones O6–H6...O4 y otro que involucra a los oxígenos O2 y O3 y a las dos moléculas de agua, como se muestra en la Figura 34. Los átomos de oxígeno O1 y O6 no presentan interacciones de enlace de hidrógeno clásicas.

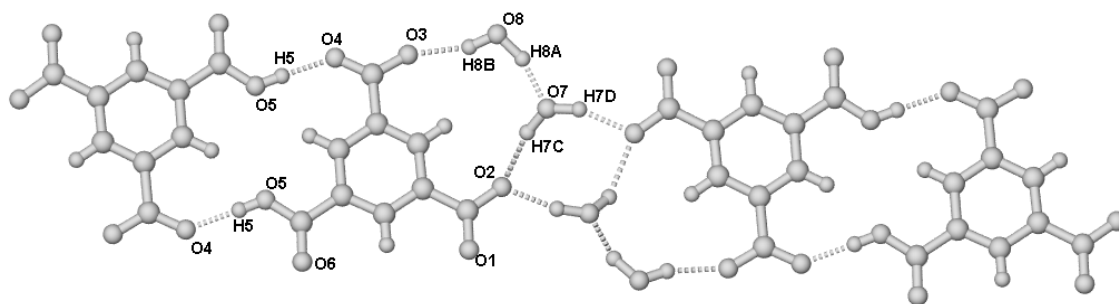


FIGURA 35. ENLACES DE HIDRÓGENO ENTRE LOS ANIONES HDMAN<sup>+</sup>  
Y LAS MOLÉCULAS DE AGUA

Los cationes forman columnas a través de interacciones C–H... $\pi$ , Figura 35. Tanto las columnas como las cadenas de aniones se desarrollan paralelas al eje a, como se muestra en la Figura 36.

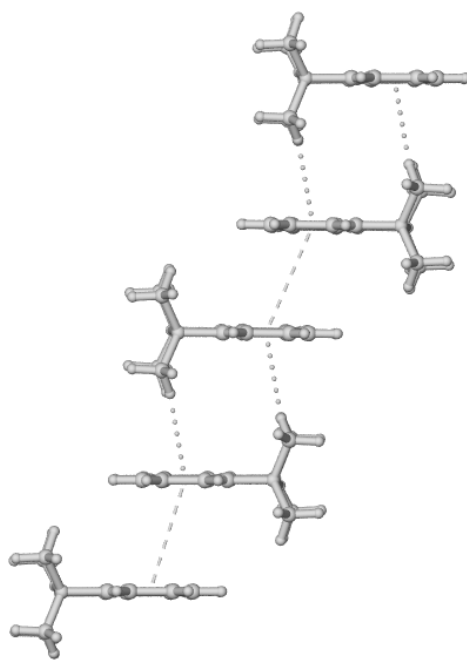


FIGURA 36. EMPAQUETAMIENTO SOBRE UN EJE DE DMAN 2ATM

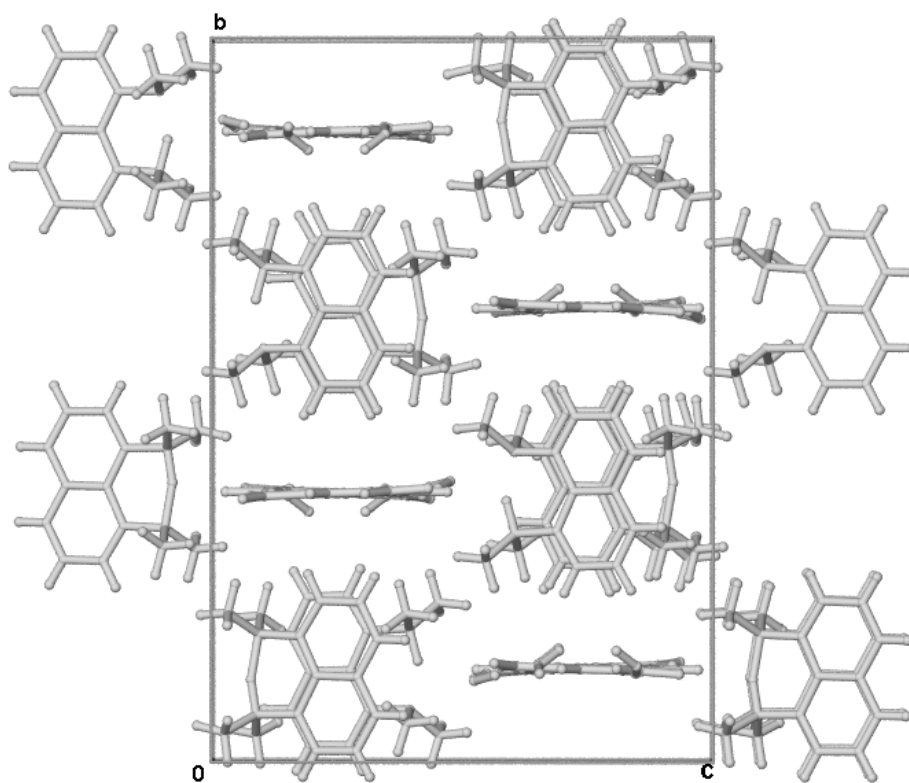


FIGURA 37. CELDA UNITARIA DMAN 2ATM SOBRE EL EJE YZ

## CONCLUSIONES.

---

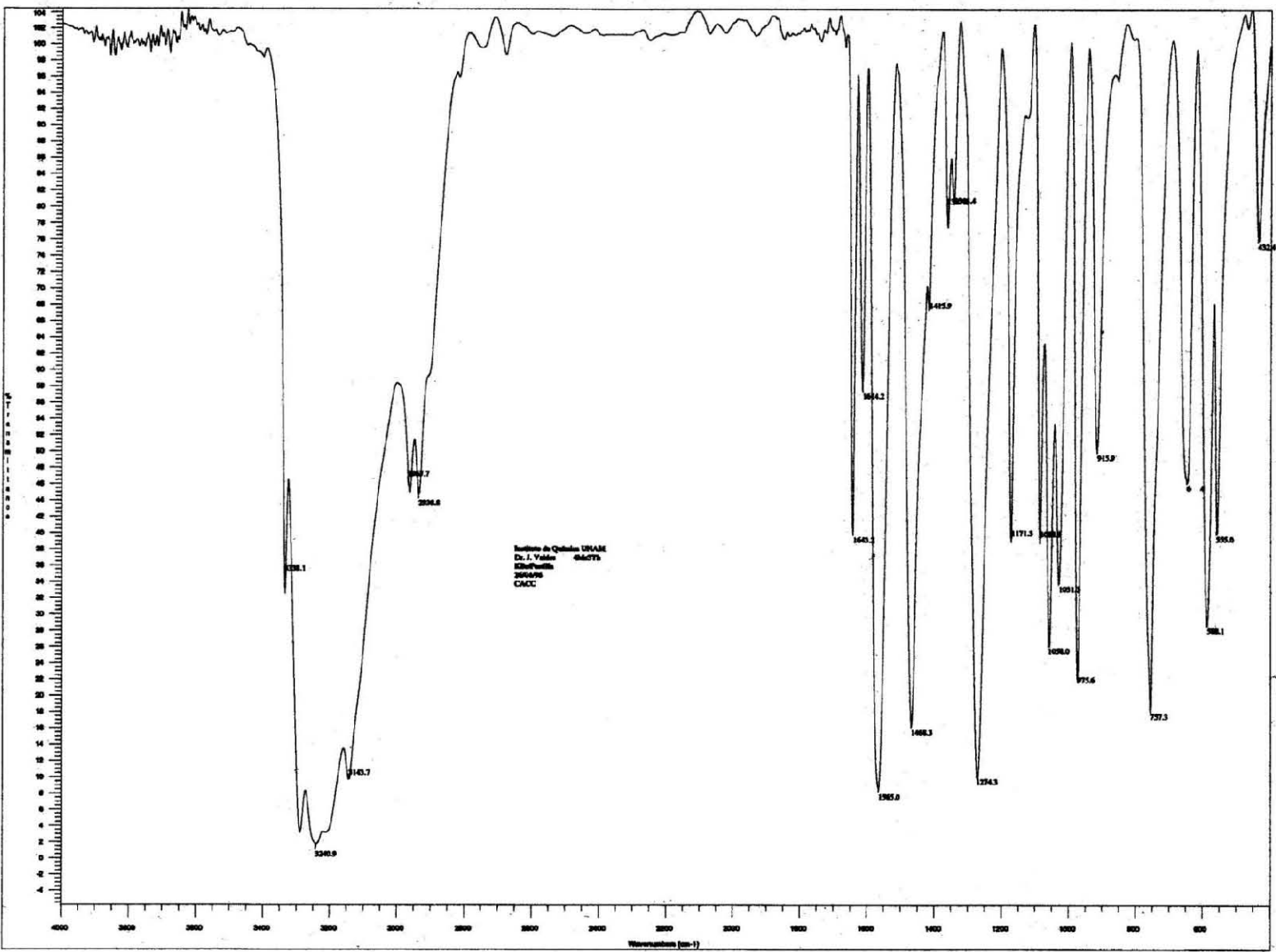
Como se esperaba los cationes  $\text{HDMAN}^+$  no participan en las redes de enlaces de hidrógeno dejando libres a los donadores y aceptores de hidrógeno para que estos interactúen entre sí.

Los anillos de naftaleno de los cationes interactúan entre sí formando en un caso dímeros a través de interacciones  $\pi-\pi$  y en el otro columnas a través de interacciones  $\text{C-H}\dots\pi$ .

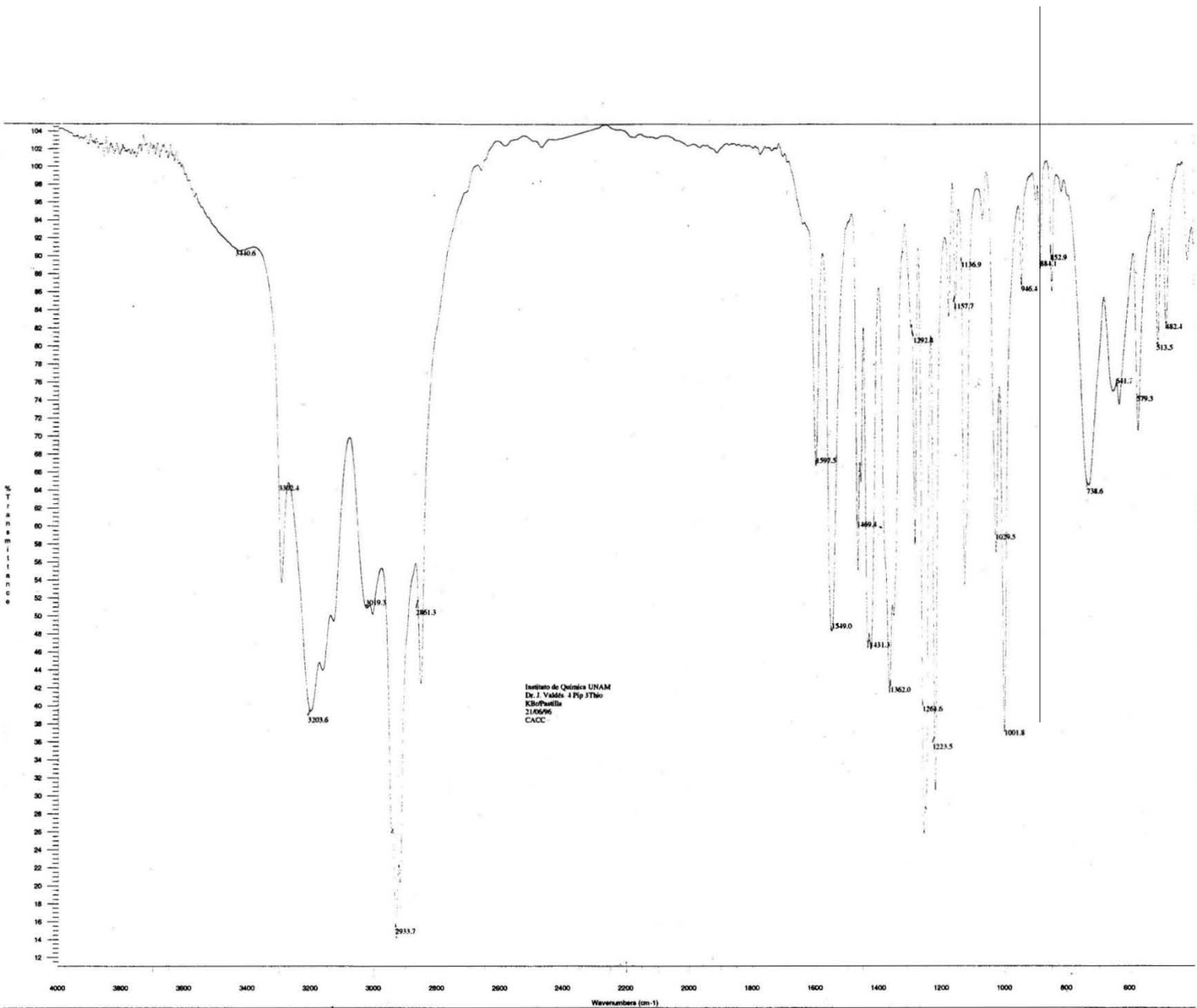
A pesar de que se eliminó un donador de enlaces de hidrógeno, el anión  $\text{H}_2\text{ATM}^-$  forma una estructura que no requiere de moléculas de agua para estabilizarse.

La eliminación de dos protones en el  $\text{H}_3\text{TMA}$  requiere de la participación de moléculas de agua para formar una red cristalina.

En ningún caso se forman los dímeros característicos de los ácidos carboxílicos.

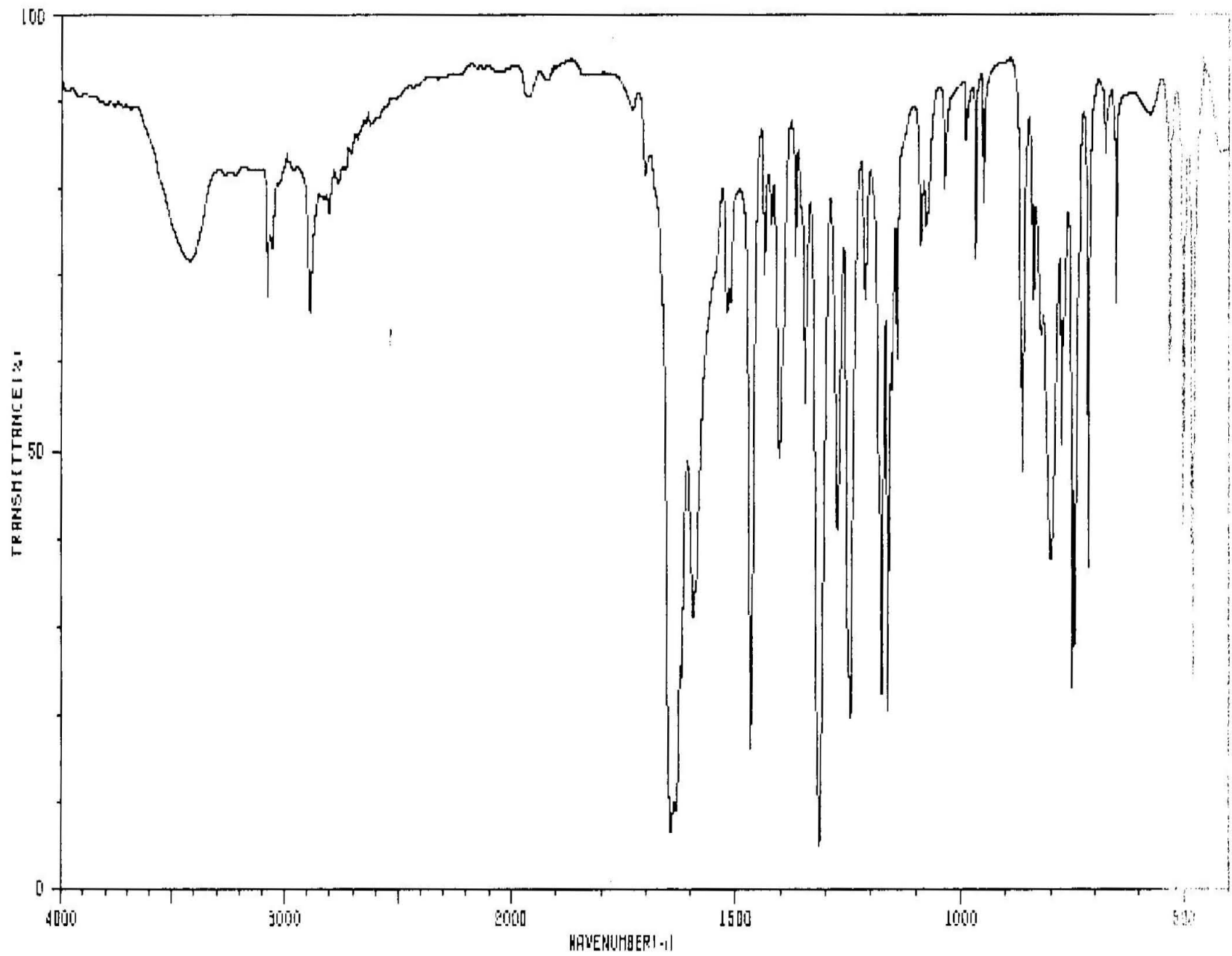


ESPECTRO 1. ESPECTRO IR DEL LIGANTE 4-METILTIOSEMICARBAZIDA.

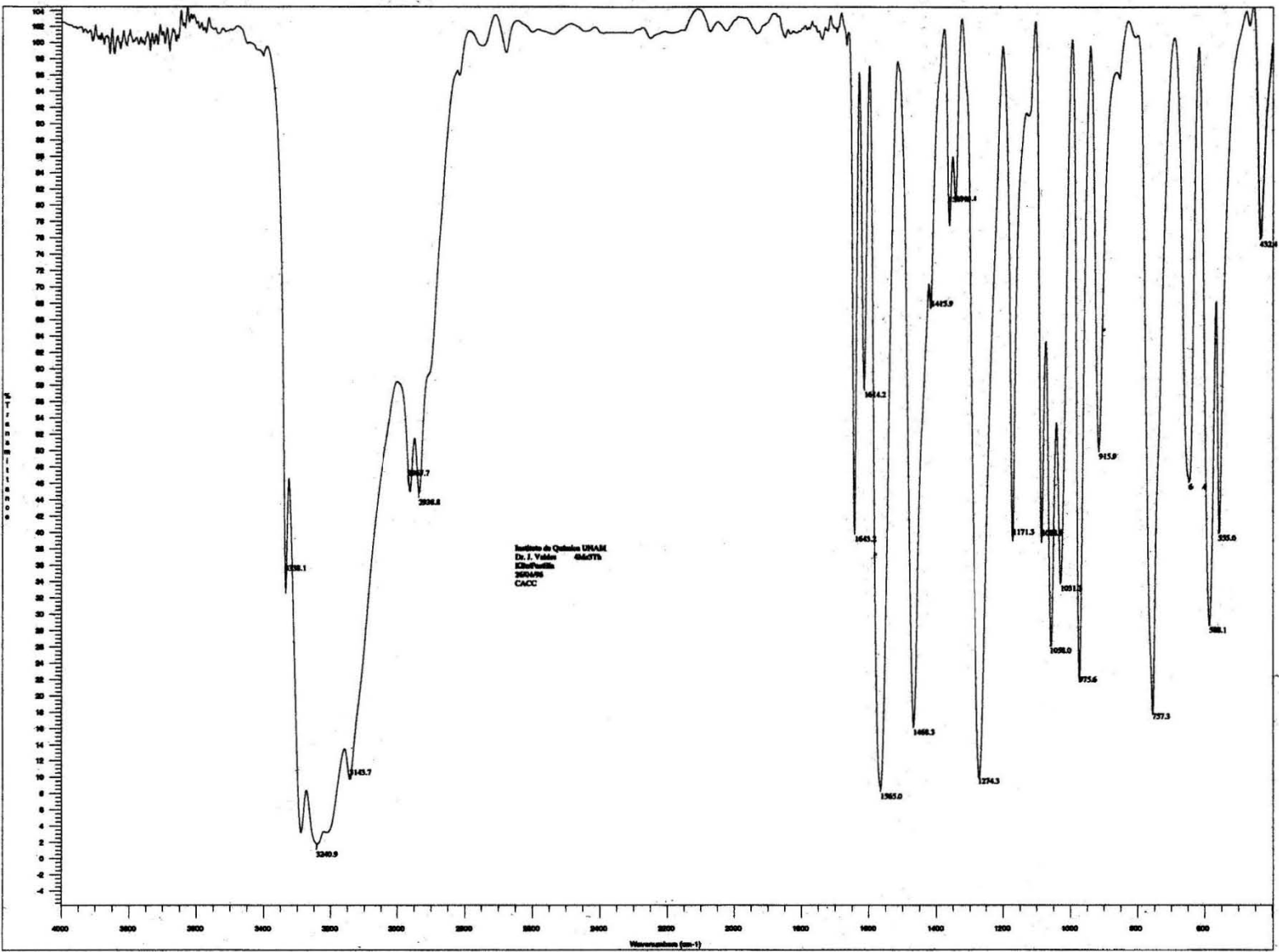


ESPECTRO 2. ESPECTRO IR DEL LIGANTE 4-PIPERIDILTIOSEMICARBAZIDA.

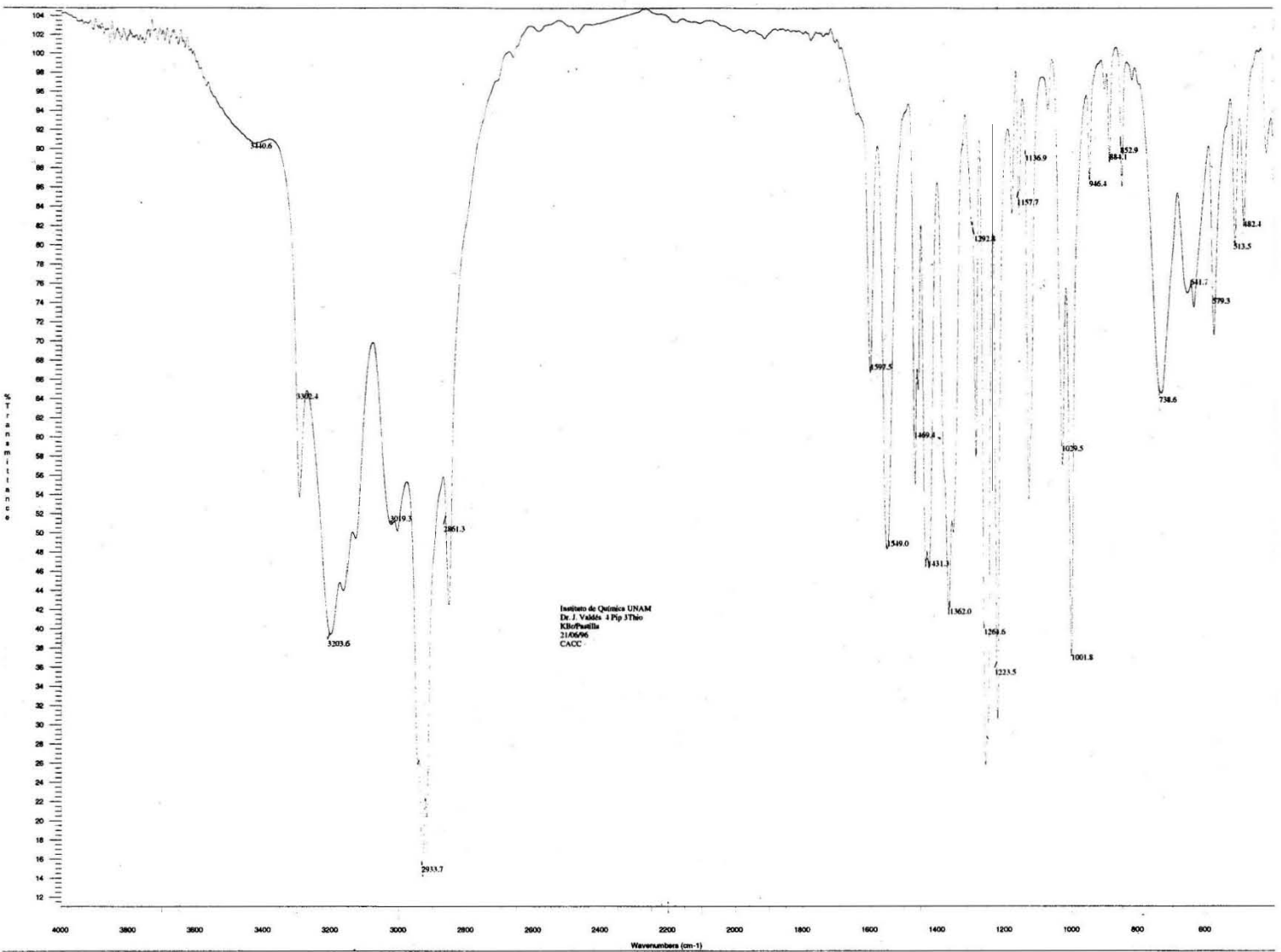




ESPECTRO 3. ESPECTRO IR DEL 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO



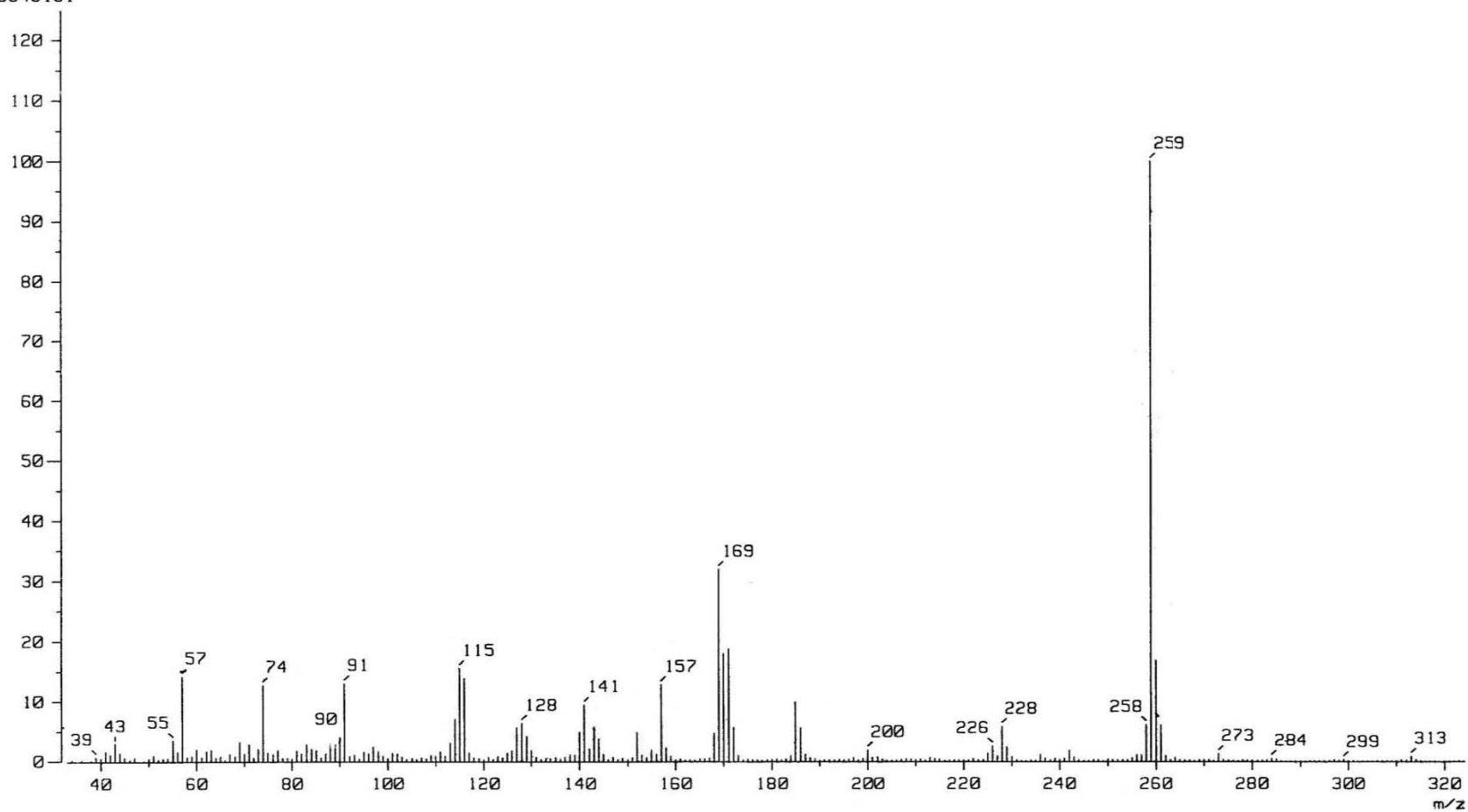
ESPECTRO 4. ESPECTRO IR DEL LIGANTE 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-METILTIOSEMICARBAZONA.



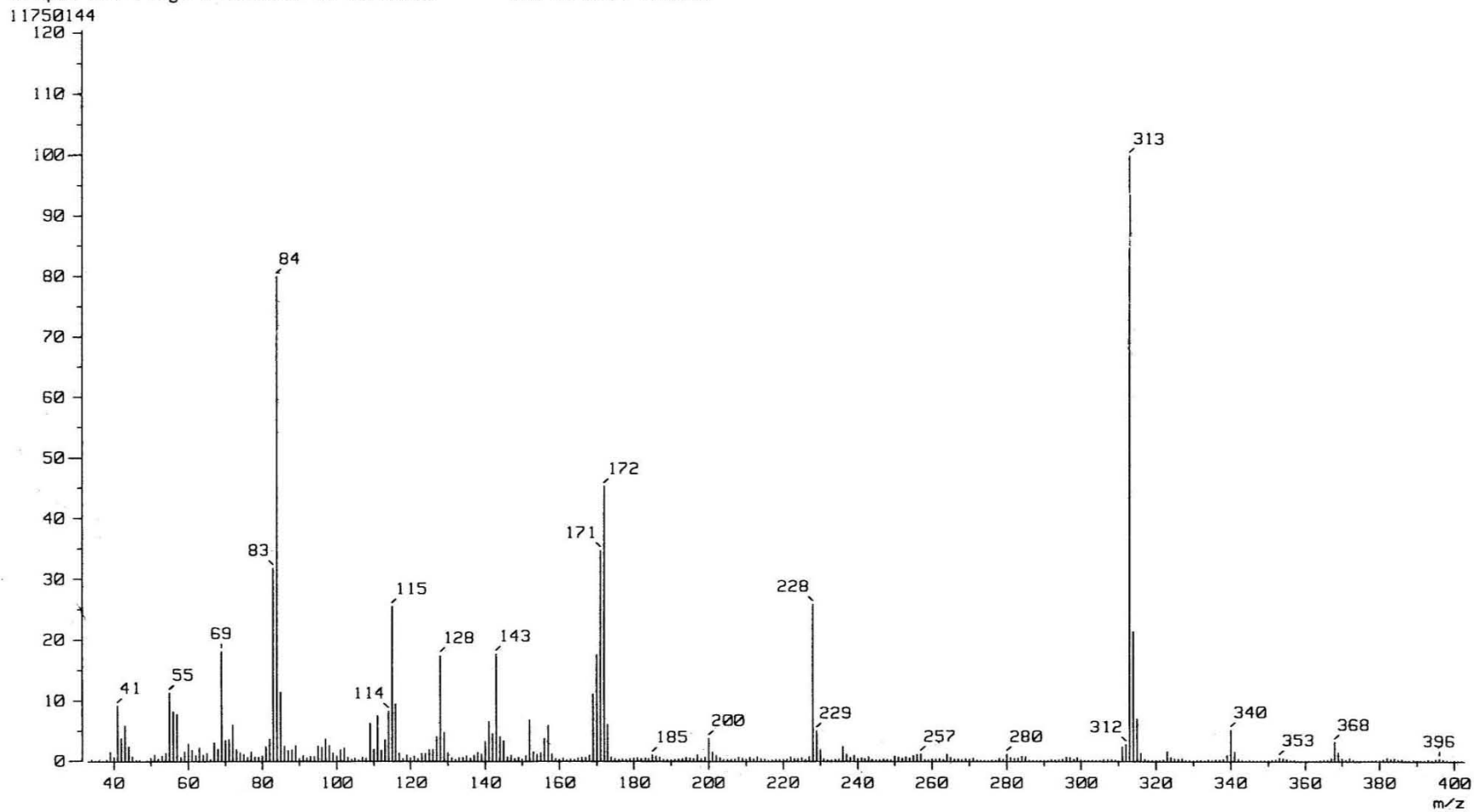
ESPECTRO 5. ESPECTRO IR DEL LIGANTE 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-PIPERIDILTIOSEMICARBAZONA.

ESPECTRO 6. ESPECTRO DE MASAS DEL LIGANTE 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-METILTIOSEMICARBAZONA.

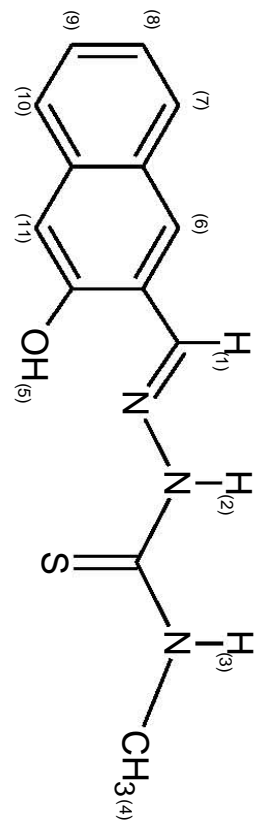
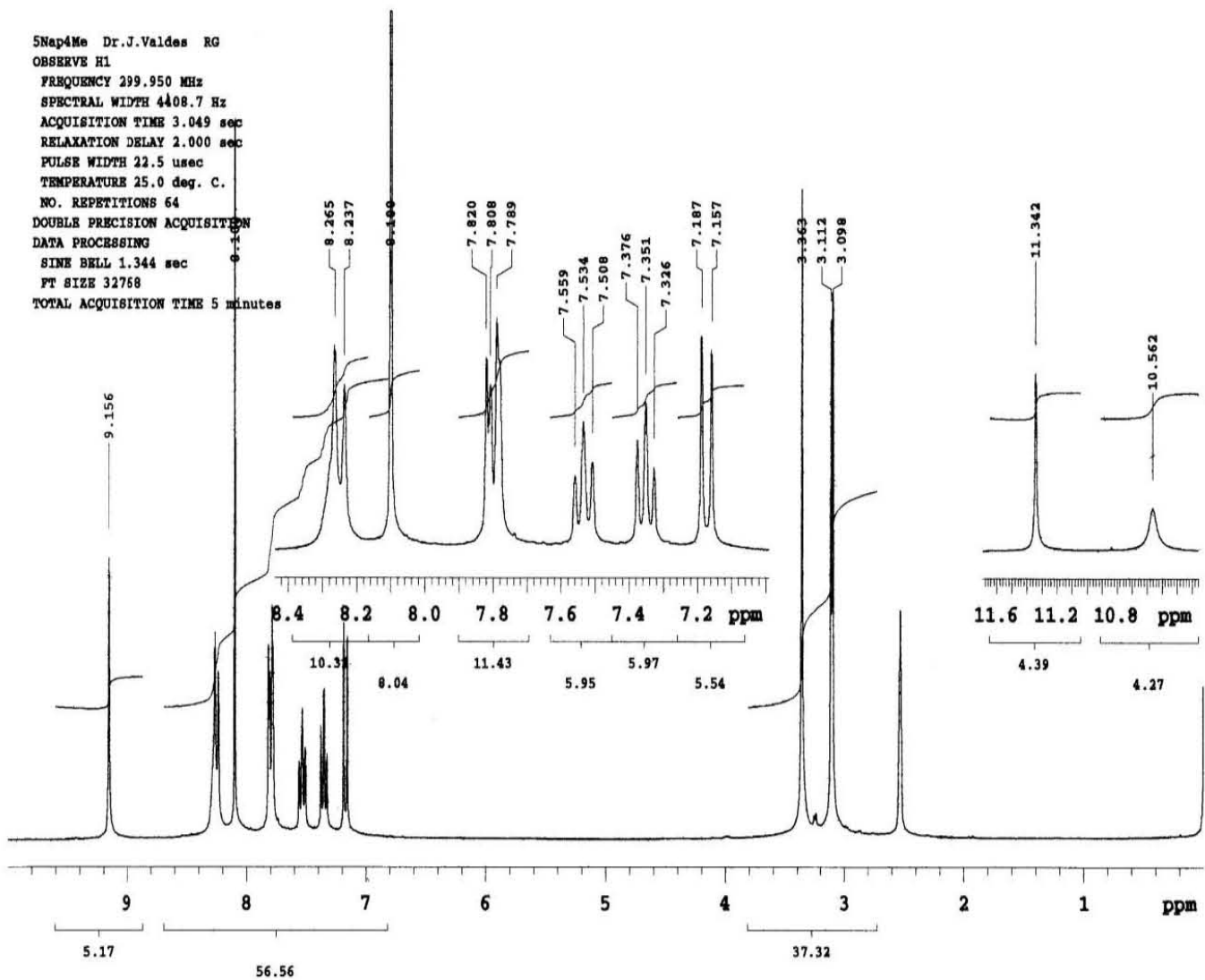
[ Mass Spectrum ]  
Data : HMe Date : 29-Jun-96 01:50  
Sample: 2,3Nap-4HMe  
Note : Dr-Jesus-Valdes-AX505  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]  
RT : 1.86 min Scan# : (47,58) Temp : 97.8 deg.C  
BP : m/z 259.0000 Int. : 1035.04  
Output m/z range : 33.0000 to 324.2900 Cut Level : 0.00 %  
13549151



[ Mass Spectrum ]  
Data : Valdes-J Date : 29-Jun-96 01:31  
Sample: 2,3Nap-4Pip  
Note : Dr-Jesus-Valdes-AX505  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]  
RT : 1.97 min Scan# : (50,61) Temp : 97.8 deg.C  
BP : m/z 313.0000 Int. : 930.85  
Output m/z range : 33.0000 to 402.7870 Cut Level.: 0.00 %

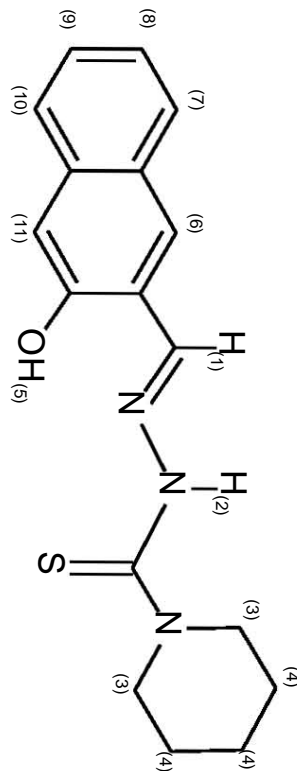
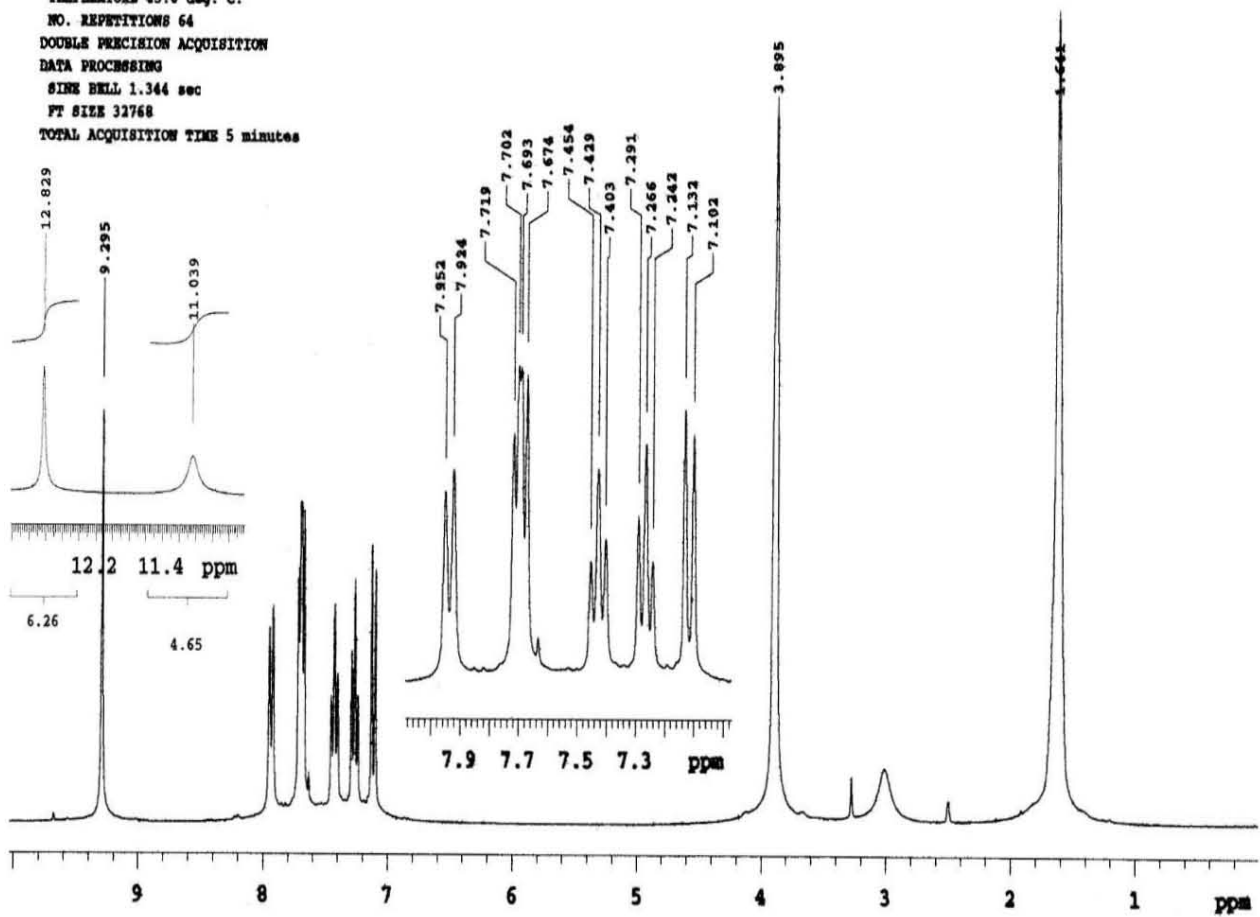


ESPECTRO 8. RMN <sup>1</sup>H DEL LIGANTE 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-METILTIOSEMICARBAZONA.

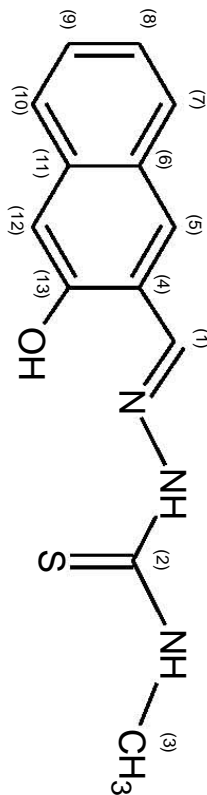
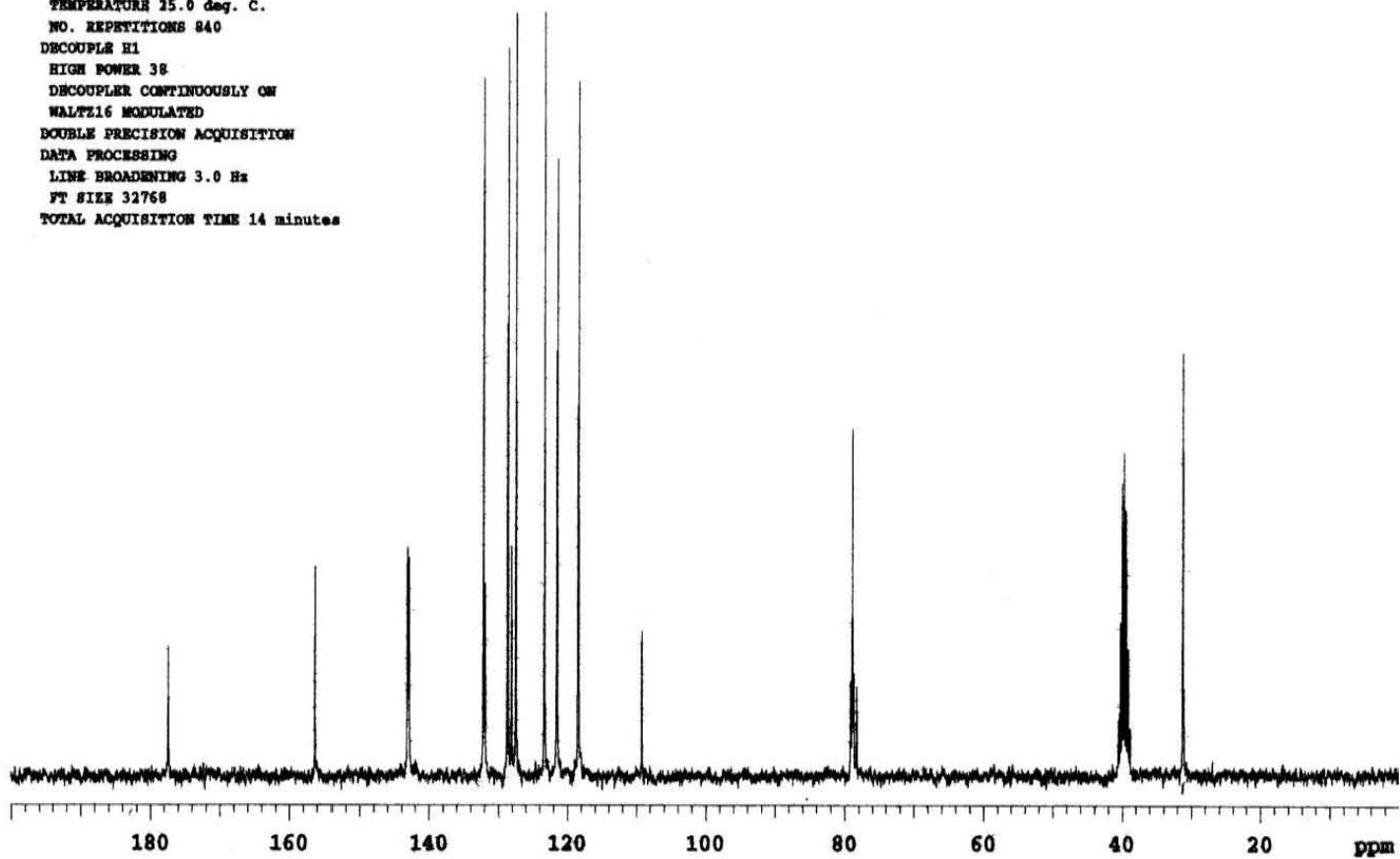


ESPECTRO 9 RMN 1H del ligante 2-hidroxi-1-naftaldehido-4-piperiditiosemicarbazona.

5Nap4p Dr.J.Valdes RG  
 OBSERVE H1  
 FREQUENCY 299.949 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 4509.6 Hz  
 ACQUISITION TIME 3.051 sec  
 RELAXATION DELAY 2.000 sec  
 PULSE WIDTH 22.5 usec  
 TEMPERATURE 45.0 deg. C.  
 NO. REPETITIONS 64  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 SINE BEAT 1.344 sec  
 FT SIZE 32768  
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



5Nap4Me Dr.J.Valdas R0  
 OBSERVE C13  
 FREQUENCY 75.429 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz  
 ACQUISITION TIME 0.400 sec  
 RELAXATION DELAY 0.500 sec  
 PULSE WIDTH 5.2 usec  
 TEMPERATURE 25.0 deg. C.  
 NO. REPTITIONS 840  
 DECOUPLE H1  
 HIGH POWER 38  
 DECOUPLER CONTINUOUSLY ON  
 WALTZ16 MODULATED  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 3.0 Hz  
 FT SIZE 32768  
 TOTAL ACQUISITION TIME 14 minutes

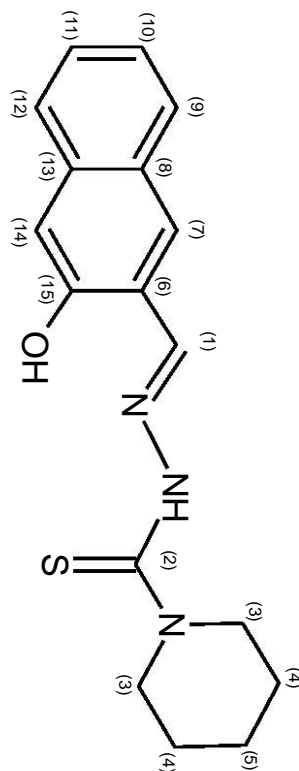
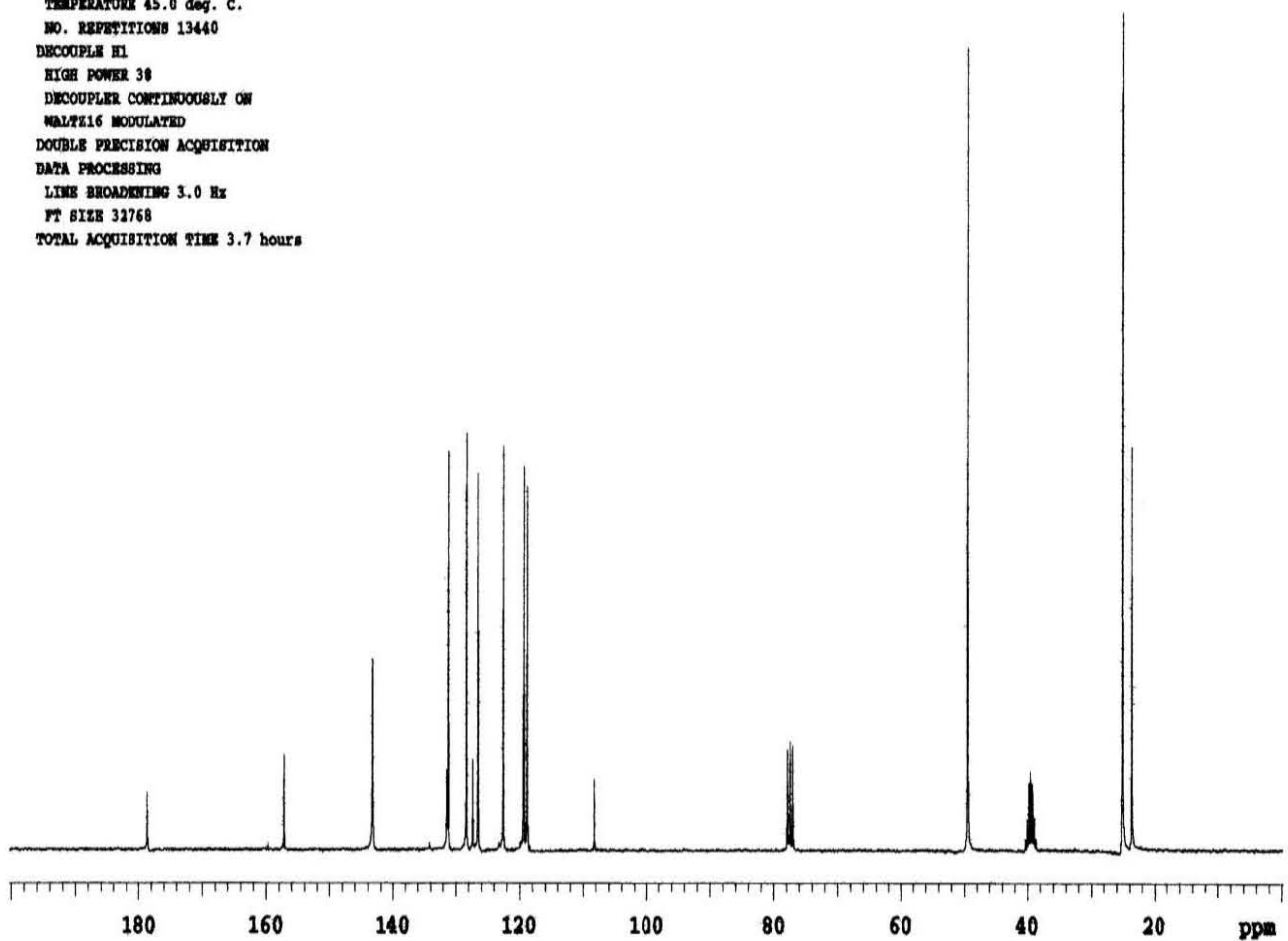




+ RMN <sup>13</sup>C DE LIGANTE 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO-4-PIPERIDILTIOSEMICARBAZONA.

ESPECTRO 11.

5Mmp4pip (CDCl3+DMSO) Dr.J.Valdes RG  
OBSERVE C13  
FREQUENCY 75.429 MHz  
SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz  
ACQUISITION TIME 0.398 sec  
RELAXATION DELAY 0.609 sec  
PULSE WIDTH 5.2 usec  
TEMPERATURE 45.0 deg. C.  
NO. REPEATITIONS 13440  
DECOUPLE H1  
HIGH POWER 38  
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON  
WALTZ16 MODULATED  
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 3.0 Hz  
FT SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME 3.7 hours



## REFERENCIAS

---

- <sup>1</sup> I. Dance, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1-2.
- <sup>2</sup> J.M. Lehn; *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 4763
- <sup>3</sup> J. M. Lehn; *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; Ed. CH: Weinheim; **1995**.
- <sup>4</sup> W. S. Jonathan, R. T. David, J. W. Karl; *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, **2007**.
- <sup>5</sup> (a) *Special Feature Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 4762; (b) *Viewpoints, Science*, **2002**, 295, 2400.
- <sup>6</sup> J.M. Lehn; VCH: Weinheim, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, **1995**.
- <sup>7</sup> (a) B. Olenyuk, J.A. Whiteford, A. Fechtenkotter, P.J. Stang, *Nature*, **1999**, 398, 796.; (b) J.M. Lehn, *NATO ASI Ser. Ser. E*, **1996**, 320, 511
- <sup>8</sup> J. D. Dunitz; *Pure Appl. Chem.*; **1991**, 63, 177.
- <sup>9</sup> G.R. Desiraju, John Wiley & Son, Ltd., *The Crystal as a Supramolecular Entity*, **1996**.
- <sup>10</sup> D.N. Reinhoudt, M.C. Calama, *Science*, **2002**, 295, 2403.
- <sup>11</sup> C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, *Aust. J. Chem.*, **2001**, 54, 409.
- <sup>12</sup> G. R. Desiraju; *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids*; Materials, Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- <sup>13</sup> M. Fujita, Y.J. Kwon, S. Washiza, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116,1151.
- <sup>14</sup> *Supramolecular Architecture* (Ed.: T. Bein): ASC Symp. Ser., **1992**, 499.
- <sup>15</sup> K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. OACI, *J. Am. Chem.*, **1996**, 118, 1803.
- <sup>16</sup> (a) K. Biradha, *Cryst. Eng. CommK*, **2003**, 5(66), 374-384; (b) G.M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
- <sup>17</sup> G.R. Desiraju, Science Publishers B.V.: Amsterdam, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, **1989**.
- <sup>18</sup> H.D. Burrows, *Structure & Bonding*, Springer-Verlag, **2004**, 108, 55-96.
- <sup>19</sup> R. Robinson, Vol. 6, (Eds.: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, New York, **1996**, 733.

- 
- <sup>20</sup> M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120.
- <sup>21</sup> G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311.
- <sup>22</sup> C.B. Aakeröy, *Acta Crystallogr.*, **1997**, B53, 569.
- <sup>23</sup> J.A.R.P. Sharma, G.R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, 2, 93.
- <sup>24</sup> M. W. Hosseini, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, 6(56), 318.
- <sup>25</sup> A.D. Burrows, S. Menzer, D.M.P., White, A.J.P., Williams, D.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1997**, 4237-4240.
- <sup>26</sup> G. A. Jeffrey; *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- <sup>27</sup> E. M. Arnet; E.J. Mitchell; *J. Am. Chem. Soc.*; **1971**; 93.
- <sup>28</sup> (a) F.W. Fowler, J.W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5991; (b) G. Brand, M.W. Hosseini, O. Félix, P. Schaeffer, R. Ruppert, in *Magnetism: a supramolecular function*, ed. O. Kahn, Kluwer, Dordrecht, **1995**, 129; (c) M. Simard, D. Su, J.D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4696; (d) G.M. Whitesides, J.P. Mathias, T. Seto, *Science*, **1991**, 254, 1312; (e) O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3747; (f) C.B. Aakeröy, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 397; (g) S. Subramanian, M.J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137, 357; (h) D.S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229; (i) J.F. Stoddart, D. Philip, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1155; (j) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, in *Comprehensive Coordinations Chemistry II*, ed. J.A. McCleverty, T.J. Meyer, **2004**, 1, 679; (k) D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 601; (l) K.T. Holman, A.M. Pivovar, J.A. Swift, M.D. Ward, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 107; (m) L. Brammer, in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, ed. G. Desiraju, Wiley, **2003**, 7, 1; (n) M.W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 240, 157.
- <sup>29</sup> (a) S.R. Batten R. Robinson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1461; (b) O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 474; (c) K. Biradha, M. Fujita, in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, ed. G. Desiraju, Wiley, Chichester, **2003**, 7, 211; (d) A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M.A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117; (e) L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 247; (f) G.F. Sewegers, T.J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483; (g) B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 162.
- <sup>30</sup> G. A. Jeffrey, *Hydrogen-Bonding: an Update*, Crystallography Reviews, 2003, Vol. 9, Nos. 2-3, pp. 135-176.
- <sup>31</sup> M.D. Joesten, L.J. Schaad; Marcel Dekker, *Hydrogen Bonding*, Inc.: New York, **1974**.
- <sup>32</sup> M.C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4601.
- <sup>33</sup> J. Donohue, *J. Phys. Chem.*, **1952**, 56, 502.

- 
- <sup>34</sup> M.C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1095.
- <sup>35</sup> M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120.
- <sup>36</sup> P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 6<sup>th</sup> Ed.; Oxford University Press, **1998**.
- <sup>37</sup> C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525.
- <sup>38</sup> B.A. Gingras, R.L. Somorjai, C.H. Bayley, *Can. J. Chem.*, **1961**, 39, 973.
- <sup>39</sup> T.S. Lobana, A. Sánchez, J.S. Casas, M.S. García-Tasende, Sordo, *J. Inorg. Chem. Acta*, **1998**, 267, 169.
- <sup>40</sup> J. Valdes-Martínez, M. Rubio, R. Cetina-Rosado, J. Salcedo-Loiza, R. Toscazo, G. Espinosa-Pérez, S. Hernández-Ortega, K. Ebert, *J. Inorg. Chem. Crystallogr.*, **1997**, 27(11), 627.
- <sup>41</sup> (a) E. Labisbal, K.D. Haslow, A. Pedrares-Sousa, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, Douglas-X West, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2831; (b) D. Kovala-Demertzi, N. Kourkouvelis-K, D. Mavroidis-A, J. Millar-R, S.C. Frampton, K.J. Swearingen, D.X. West, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, 4, 727.
- <sup>42</sup> (a) Chattopadhyay, S.K. Mazumdar, *Acta Crystallographica*, **1998**, C44, 1025-1028; (b) M. Soriano-García, J. Valdés M., R.A. Toscano, *Acta Crystallographica*, **1988**, C44, 1247-1249; (c) M. Soriano-García, J. Valdés-Martínez, R.A. Toscazo, J. Gomez-Lara, M. Villalobos-Peñaloza, *Acta Crystallographica*, **1986**, C42, 623.
- <sup>43</sup> J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Eliena, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda-Varela, *Inorganic Chem. Commun*, **2004**, 7, 1109.
- <sup>44</sup> (a) D.X. West, S.B. Padhye, P.B. Sonawane, *Struct. Bond*, **1991**, 76, 1; (b) D.X. West, A.E. Liberta, S.B. Padhye, R.C. Chikate, P.B. Sonawane, A.S. Kumbhar, R.G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 123, 49.
- <sup>45</sup> D. Kovala-Demertzi, N. Kourkouvelis, D.X. West, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **1998**, 7, 861.
- <sup>46</sup> M. Soriano-García, R.A. Toscano, J. Valdés-Martínez, J.M. Fernández, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, **1985**, C41, 498.
- <sup>47</sup> D.X. West, Y. Yang, T.L. Klein, K.I. Goldberg, A.E. Liberta, J. Valdés-Martínez, R.A. Toscano, *Polyhedron*, **1995**, 14, 12, 1681.
- <sup>48</sup> P.N. Yadav, M.A. Demertzis, D. Kovala, A. Castineiras, D.X. West, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, 332, 204.
- <sup>49</sup> D.X. West, Y. Yang, T.L. Klein, K.I. Goldberg, A.E. Liberta, J. Valdés-Martínez, R.A. Toscano, *Polyhedron*, **1995**, 14, 20-21, 3051-3060.

- 
- <sup>50</sup> Lu Zheng, White Corbet, A. Rheingold, R. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3991-3994.
- <sup>51</sup> L. Papathanasis, M.A. Demertzis, P.N. Yadav, D. Kovala-Demertzis, C. Prentjas, A. Castineiras, S. Skoilika, D.X. West, *Inorg. Chimica Acta*, **2004**, 357, 4113-4120.
- <sup>52</sup> G. Dogmak, R. Behnisch, F. Mietzsch, H. Schmidt, *Naturwissenschaften*, **1946**, 33, 315.
- <sup>53</sup> (a) G. Lunn, R. Phillips Lawrence, C. Pacula-Cox, *J. of Chromatography B.*, **1998**, 708, 217-222; (b) J. Garcia-Tojal, A. Garcia-Orad, R. Perez-Sanz, M. Ugalde, A. Alvarez Diaz, J.L. Sierra, M. Arriortua, T. Rojo, *J. of Inorg. Biochem.*, **2001**, 86, 627-633; (c) J. Garcia-Tojal, A. Garcia-Orad, M. Urtiaga, A. Alvarez Diaz, J.L. Sierra, M. Arriortua, T. Rojo, *J. of Inorg. Biochem.*, **2001**, 84, 271-278; (d) M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglia, G. Pelosia, P. Tarasconia, R. Albertini, S. Pinelli, *J. of Inorg. Biochem.*, **2001**, 87, 137-147; (e) M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglia, G. Pelosia, M. Sassi, P. Tarasconia, M. Cornia, S. Capacchi, R. Albertini, S. Pinelli, *J. of Inorg. Biochem.*, **2002**, 90, 113-126; (f) N.C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, S. Nakano, N. Shimada, C. Koumo, K. Nomiya, *J. of Inorg. Biochem.*, **2003**, 86, 298-310; (g) N.C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, N. Shimada, C. Koumo, K. Nomiya, *J. of Inorg. Biochem.*, **2001**, 84, 55-65.
- <sup>54</sup> N. Bharti, K. Husain, T. Gonzalez-Garza, Delia E. Cruz-Vega, J. Castro-Garza, Benito D. Mata-Cardenas, Fehmida Naqvi and Amir Azam, *Bioorg. & Med. Chem. Letters*, **2002**, 12, 3475-3478.
- <sup>55</sup> (a) N. Bharti, S. S. Sharma, F. Naqvi, Amir Azam, *Bioorg. & Med. Chem.*, **2003**, 11, 2923-2929; (b) P. Tarasconi, S. Capacchi, G. Pelosi, M. Cornia, R. Albertini, A. Bonati, P. P. Dall'aglio, P. Lunghi, S. Pinelli, *Bioorg. & Med. Chem.*, **2000**, 8, 157-162.
- <sup>56</sup> (a) Y. Teitz, N. Barko, M. Abramoff, D. Ronen, *Chemotherapy*, **1994**, 40, 195; (b) T.R. Bal, B. Anand, P. Yogeeswari, D. Sriram, *Bioorg. & Med. Chem. Letters*, **2005**, 15, 4451.
- <sup>57</sup> C. Kaska, C. Carrano, J. Michalowski, J. Jackson, W. Levinson, *Bioinorg. Chem.*, **1978**, 8, 225.
- <sup>58</sup> J.S. Casas, M-S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 209, 197.
- <sup>59</sup> E. Gyepes, T. Glowiak, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, **1989**, C45, 391.
- <sup>60</sup> (a) D.X. West, J.S. Ives, J. Krejci, M.M. Salberg, T.L. Zumbahlen, A.B. Bain, A.E. Leberta, J. Valdes-Martínez, S. Hernández-Ortega, R.A. Toscano, *Polyhedron*, **1995**, 14 (15-16), 2189; (b) D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M.A. Demertzi, J. Valdes-Martínez, S. Hernández-Ortega, G. Espinosa-Perez, D.X. West, M.M. Salberg, P.D. Bloom, *Polyhedron*, **1996**, 15-16, 2587; (c) A. Berkessel, G. Hermann, O-T. Rauch, M. Buchner, A. Jacobi, G. Huttner, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 1421.
- <sup>61</sup> J.R. Lancaster Jr, C.L. Coyle and Stiefel, *The coordination chemistry of nickel an introductory survey in: The Bioinorganic Chem.Ni*, UCH Pub. INC., N.Y., **1988**, 1a ed.

- 
- <sup>62</sup> M. Zimmer, G. Schulte, X-L. Luo, R.H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 2, 193-194.
- <sup>63</sup> J.P. Scovill, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1991**, 60, 15.
- <sup>64</sup> V. Vrdoljak; D. Milic; M. Cindric; D. Matkovic-Calogovic; J. Pisk; M. Markovic; P. Novak; *Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 12432.
- <sup>65</sup> J. W. Steed, D. R. Turner y K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry*, pag. 194, Wiley, England **2007**.
- <sup>66</sup> D. Braga; F. Grepioni; P. Sabatino; G. R. Desiraju; *Organometallics*, **1994**, 13, 3532-3543.
- <sup>67</sup> Alder, R., W.; Bowman, P. S.; Steele, W. R. S.; Winterman, D., R.; *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 723-724.
- <sup>68</sup> (a) J. A. Gerlt; M. M. Kreevoy; W. W. Cleland; P. A. Frey; *Chem. Biol.*, **1997**, 4, 259; (b) W. W. Cleland; M. M. Kreevoy; *Science*, **1994**, 264, 1887; (c) J. A. Gerlt; P. G. Gassman; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11 552; (d) P. A. Frey; *Science*, **1995**, 269, 104; (e) W. W. Cleland; M. M. Kreevoy; *Science*, **1995**, 269, 104; (f) O. Hur; C. Leja; M. F. Dunn; *Biochemistry*, **1996**, 35, 7378; (g) E. L. Ash; J. L. Sudmeier; E. C. D. Fabo; W. W. Bachovchin; *Science*, **1997**, 278, 1128.; (h) W. W. Cleland; P. A. Frey; J. A. Gerlt; *J. Biol. Chem.*, **1998**, 273, 25529.
- <sup>69</sup> C. L. Perrin; B. K. Ohta, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6520-6526.
- <sup>70</sup> (a) G. H. Barnett; F. Hibbert; *J. Am. Chem. Soc.*; **1984**, 106, 2080; F. Hibbert, G.R. Simpson; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*; **1987**, 243, 613, (b) H. A. Staab.; T. Saupe; C. Krieger; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1983**, 22, 731; (c) T. Saupe; C. Krieger; H. A. Staab; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1986**, 25, 451; (d) C. Krieger; I. Newsom; M. A. Zirnstein; H. A. Staab; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1989**, 28, 84.
- <sup>71</sup> Y. Miyahara; K. Goto; T. Inazu; *Tetrahedron Lett.*; **2001**, 42, 3097.
- <sup>72</sup> D. Braga, F. Grepioni; *Acc. Chem. Res.*; **2000**; 33, 601-608.
- <sup>73</sup> S. V. Kolotuchin, P.A. Thiessen, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman; "Self-assembly of 1,3,5-benzenetricarboxylic (trimesic) acid and its analogues"; *Chem. Eur. J.*; **1999**, 5, 2537-2547.
- <sup>74</sup> X-L. Wang, Ch. Qin, E-B Wang, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 439.
- <sup>75</sup> J. Reedijk, *Bioinorganic Catalysis*, **1999**, (2nd Edition).New York, NY, USA: Marcel Dekker Incorporated.
- <sup>76</sup> (a) M. J. Zaworotko; *Nature (London)*; **1997**; 386, 220-226; (b) H. D. Sophie, R. J. E. Mark, J. R. Simon, *Chem. Commun*, **2004**, 1278-1279; (c) Il. Goldberg and J. Bernstein; *Chem. Commun.*; **2007**, 132-

- 
- 134; (d) S. Chatterjee, V. R. Pedireddi, A. Ranganathan, C. N. R. Rao, *J. of Molec. Struc.*, **2000**, 520, 107-115.
- <sup>77</sup> S. V. Fenlon, E. E. Wilson, S. R. Loweth, C. J. Zimmerman, S. C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1995**, 34, 2654.
- <sup>78</sup> C. V. K. Sharma and M. J. Zaworotko; *Chem. Commun.*; **1996**, 2655.
- <sup>79</sup> Plaut, D. J., Laund, K. M. and Ward, M. D.; *Chem. Commun.*; **2000**; 769.
- <sup>80</sup> R. E. Melendez, C. V. K. Sharma, M. J. Zaworotko, C. Bauer, R. D. Rogers; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1996**; 35; 2213.