

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS DE COORDINACION CON
LIGANTES DERIVADOS DE
TIOSEMICARBAZONAS.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN QUIMICA, PRESENTA:
JESUS VALDES MARTINEZ.

MEXICO, D.F.

1985.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo se realizó en el
Instituto de Química de la UNAM
bajo la dirección del
Dr. Jacobo Gómez Lara.

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer patente mi agradecimiento a las siguientes personas por su ayuda directa en la realización de este trabajo. En primer lugar al Dr. Jacobo Gómez Lara, bajo cuya dirección se realizó esta investigación. Al Dr. Manuel Soriano y al Quím. Ruben Alfredo Toscano por las determinaciones estructurales por difracción de Rayos X. Al Dr. Manuel Rubio por su dirección en la realización de los cálculos teóricos. Al Dr. Juan M. Fernandez por su apoyo incondicional. Al Ing. Salvador Carranza y al Sr. Marco Antonio Vazquez por su ayuda en el trabajo experimental.

A MIS PADRES

RESUMEN

Se describe la estructura cristalina y molecular, determinada por difracción de Rayos X, de la 4-feniltiosemicarbazona del 5-metoxysalicilaldehído $\{(2\text{-HO})(5\text{-MeO})\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CH=N-NH-C(S)-NH(Ph)}\}$. Se presentan los datos preliminares obtenidos para la determinación de la estructura de la 4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído $\{(2\text{-HO})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-NH-C(S)-NH(Ph)}\}$, (PHSNO), y se estudian los cambios conformacionales que esta última sufre al coordinarse.

Se presenta un estudio teórico de las densidades electrónicas e índices de enlace, así como el análisis conformacional de la tiosemicarbazida $\{\text{NH}_2\text{-NH-C(S)-NH}_2\}$, (TSC), PHSNO y de las tiosemicarbazonas de la acetona $\{(\text{CH}_3)_2\text{C=N-NH-C(S)-NH}_2\}$, (ACTSC), y del salicilaldehído $[(2\text{-HO})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH=N-NH-C(S)-NH}_2]$, (SNO). Este estudio se trata de relacionar con la capacidad que estos compuestos tienen para coordinarse a iones metálicos.

Se describe la estructura molecular y cristalina de un compuesto cuadrado plano de níquel(II) con el ligante PHSNO, $[\text{Ni}(\text{PHSNO-2H})\text{NH}_3]$, en el cual este último actúa como bivalente, así como la de un complejo octaédrico de Cr(III) con SNO, $[\text{Cr}(\text{SNO-H})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en la que el ligante actúa como monovalente. En ambos casos los ligantes se unen al ión metálico como tridentados, coordinándose por los átomos de azufre, oxígeno y por el nitrógeno de tipo imina.

Se estudia la reacción de condensación entre el complejo $[\text{Ni}(\text{TSC-H})_2]$ y la acetona. Se describe la estructura molecular del compuesto cuadrado plano obtenido, en la cual se observa que la TSC se ha condensado con la acetona y el ligante ahora coordinado al ión metálico es la ACTSC. El ligante se coordina como bidentado monovalente por los átomos de azufre y nitrógeno de tipo imina, quedando los átomos de azufre, y consecuentemente los de nitrógeno, en posición cis. Se discute y se propone una explicación para este último hecho, el cual resulta inesperado dada el impedimento estérico de la ACTSC y que se ha propuesto que el complejo de partida tiene una estructura trans.

INDICE

Introducción.....	1
Capítulo 1. Estructura cristalina y molecular de los ligantes 4-feniltiosemicarbazona del 5-metoxysalicilaldehído y 4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído.....	4
Capítulo 2. Cálculos teóricos	17
Capítulo 3. Estructura cristalina y molecular de los compuestos $[\text{Ni}(\text{PHSNO}-2\text{H})\text{NH}_3]$ y $[\text{Cr}(\text{SNO}-\text{H})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	36
Capítulo 4. Reactividad de la tiosemicarbazida coordinada.....	52
Capítulo 5. Parte experimental.....	69
Conclusiones.....	81
Comentario final.....	84
Bibliografía.....	85
Glosario.....	91

INTRODUCCION.

La tiosemicarbazida ($\text{NH}_2\text{-NH-C(S)-NH}_2$, TSC)* y sus derivados las tiosemicarbazonas (TSCS)* ($\text{R-CH=N-NH-C(S)-NH}_2$, TSCS), actúan generalmente como ligantes bidentados, coordinándose a los iones metálicos por los átomos de S y N de tipo hidrazínico, N(1). Dado que el H sobre el N(2) es ácido, los ligantes pueden actuar como neutros o como monovalentes.

Dependiendo del tipo de aldehído o cetona con que se condense la TSC para formar una TSCS, se pueden obtener ligantes con más de dos átomos donadores; así por ejemplo, si se utiliza salicilaldehído se obtiene la tiosemicarbazona del salicilaldehído, (PHSNO), ver figura 1, que es un ligante potencialmente polidentado con tres átomos donadores diferentes S, N y O.

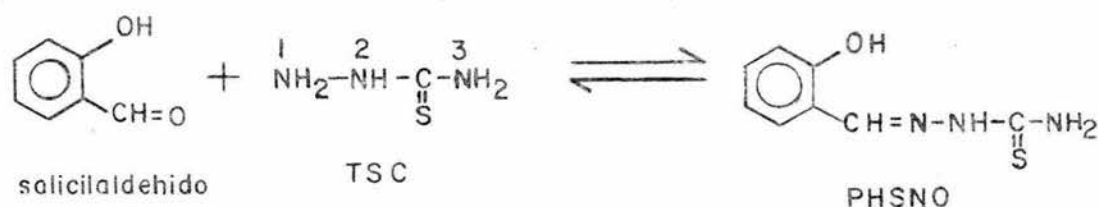


Figura 1. Reacción de condensación entre salicilaldehído y TSC.

*Para la estructura de los compuestos, abreviaturas y numeración atómica utilizados ver el glosario.

A partir de que en 1946 Domak descubrió que las TSCS presentaban actividad biológica (1), se inicia una gran cantidad de estudios de tipo farmacológico. En la actualidad, como producto de estos estudios, se ha podido determinar que estos compuestos presentan una actividad biológica muy variada actuando como agentes contra la tuberculosis (1), viruela y vaccinia (2), hongos (3), influenza (4) y contra algunos tumores (5,6).

Algunos años después, French (7) propuso que la actividad que presentan las TSCS contra algunos tumores, estaba relacionada con su capacidad para formar quelatos con metales que se encuentran en pequeñas cantidades en el organismo. Esto despertó el interés de algunos químicos inorgánicos y, como consecuencia, se ha sintetizado un gran número de compuestos de coordinación tanto de TSC como de TSCS (8-10).

Las teorías que se han propuesto para explicar la actividad biológica de estos compuestos, especialmente como agentes antineoplásicos, son diversas, pero en todos los casos los derivados metálicos que estos compuestos puedan formar dentro del organismo juegan un papel importante en estas teorías (5,6). Incluso se ha observado que algunos complejos metálicos, son más activos que los mismos ligantes y que la actividad de ciertos fármacos depende de la presencia de cobre en la dieta de los organismos a los que se

aplican (5).

A pesar de que se han sintetizado y caracterizado muchos derivados metálicos, tanto de la TSC como de TSCS (8-10) y que se ha determinado la actividad biológica de algunos de ellos, existen interesantes campos de estudio para el químico, que están poco desarrollados. Así por ejemplo, sólo en algunas ocasiones se ha determinado la estructura molecular de compuestos de coordinación con TSCS, o bien, la estructura electrónica tanto de los compuestos orgánicos como de sus derivados metálicos se ha calculado únicamente en dos o tres ocasiones y, prácticamente no existen estudios de reactividad de la TSC ó de TSCS coordinadas (8).

Con la intención de contribuir al estudio de la química de las TSCS y sus complejos metálicos, en el presente trabajo se discute la determinación de la estructura molecular y electrónica de varias TSCS, y se presenta la estructura molecular de algunos complejos de Cr(III) y Ni(II) y finalmente se estudia la reacción de condensación entre la TSC coordinada a un ión Ni(II) con la acetona.

CAPITULO 1

ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DE LOS LIGANTES 4-FENILTIOSEMI-CARBAZONA DEL 5-METOXISALICILALDEHIDO Y 4-FENILTIOSEMICARBAZONA DEL SALICILALDEHIDO

INTRODUCCION.

En diversas ocasiones se ha determinado la estructura cristalina y molecular de algunas TSCS con la intención de encontrar alguna correlación estructura-actividad farmacológica. G. J. Palenik ha determinado la estructura, tanto de TSCS activas farmacológicamente como de TSCS inactivas y ha llegado a la conclusión de que la naturaleza plana, mononegativa y tridentada de la tiosemicarbazona de la 5-hidroxi-2-formilpiridina son factores importantes en la actividad biológica de la misma y que la deslocalización electrónica a lo largo de toda molécula, que se observa en compuestos con un grupo arilo, puede ser un factor importante en el cambio de las propiedades de óxido-reducción de las TSCS. Todo esto parece influir en la capacidad que estas tienen para inhibir algunas enzimas (11).

Agrawal (12, 13) al comparar las estructuras moleculares de compuestos activos y no activos, no pudo encontrar ningún parámetro estructural, que pudiera estar relacionado con la actividad de los ligantes y considera que la importancia de factores estéricos y electrónicos en la actividad biológica de las TSCS es aún un a-

sunto debatible.

Desde el punto de vista geométrico dos de los rasgos comunes en todas las TSCS cuya estructura ha sido determinada son: 1) En el estado sólido, el átomo de S y el N hidrazínico, N(1), se encuentran en posición anti, uno respecto al otro, mientras que al coordinarse a un ión metálico, estos dos átomos cambian a una conformación eclípsada (8) y 2) Las distancias de enlace en la zona del residuo tiourea, son intermedias entre enlaces simples y dobles. Esto se debe a la deslocalización electrónica que existe en esta zona, que en algunos casos se extiende a lo largo de toda la molécula. En la tabla 3, se muestran algunas distancias y ángulos interatómicos de TSCS a las que se les ha determinado su estructura por difracción de Rayos X.

Con la intención de estudiar su geometría molecular, las fuerzas que estabilizan las moléculas, y examinar las diferencias conformacionales que sufren estos compuesto al coordinarse a un ión metálico, se decidió determinar la estructura molecular y cristalina de algunas TSCS.

En el presente trabajo se presentan la estructura cristalina y molecular de la 4-feniltiosemicarbazona del 5-metoxisalicilaldehído (MeOPHSNO), así como los resultados preliminares obtenidos para la 4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído (PHSNO).

RESULTADOS Y DISCUSION.

4-feniltiosemicarbazona del 5-metoxisalicilaldehido.(73)

En la figura 1 se muestra la numeración de los átomos y la estructura del compuesto obtenido según se describe en la parte experimental correspondiente. Las distancias y ángulos interatómicos, se encuentran en la tabla 1 (algunas de estas distancias se muestran en la figura 2 y, en la tabla 2 se presentan los datos cristalin_{os}.

La estructura del compuesto fue determinada colocándolo dentro de un tubo capilar, que posteriormente fue sellado, ya que los cristales se desmoronaban al estar en contacto con el aire. Al determinar la estructura se encontró que existía una molécula de MeOH estabilizando la red cristalina.

Como puede verse en la figura 1, el átomo de S se encuentra en posición anti respecto a N(1), siendo el ángulo de torsión S-C(8)-N(2)-N(1) de $-172.0(5)$, tal y como sucede en la TSC y las TSCS cuya estructura ha sido reportada con anterioridad.

Los fenilos C(1)-C(6) y C(9)-C(14) no son coplanares siendo el ángulo diedro entre ellos de $72.0(11)^\circ$ y, formando con el fragmento de tiosemicarbazona ángulos diedros de $10.4(11)$ y $61.8(11)^\circ$ respectivamente.

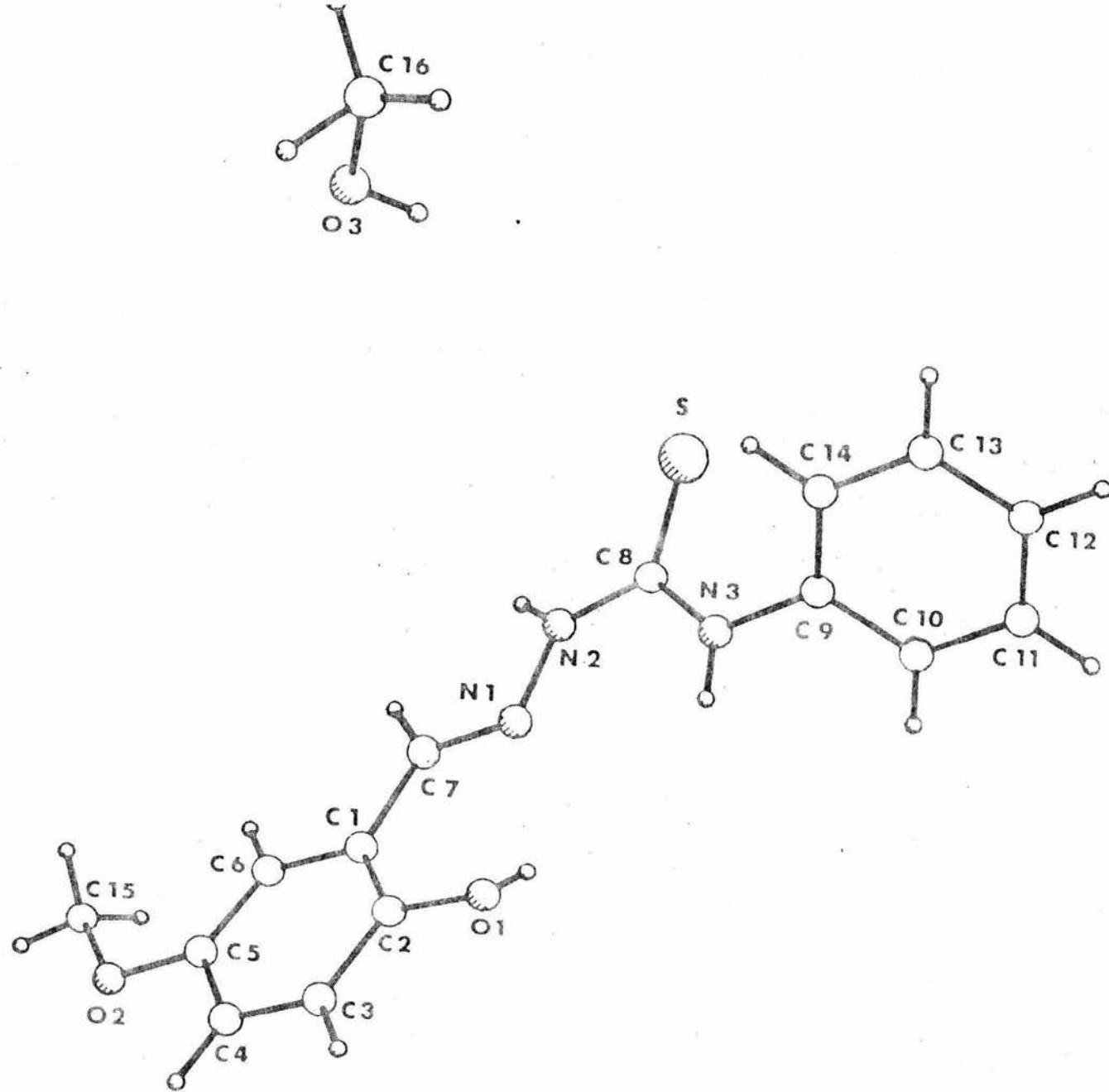


Figura 1. Estructura molecular del compuesto MeOPHSNO.

Tabla 1. Distancias de enlace (Å) y ángulos(°) del compuesto MEDPHSNO, con desviación estándar entre paréntesis.

S-C(8)	1.689(7)	N(1)-N(2)	1.388(9)
N(1)-C(7)	1.267(9)	N(2)-C(8)	1.339(10)
N(3)-C(8)	1.333(9)	N(3)-C(9)	1.413(10)
O(1)-C(2)	1.355(9)	O(2)-C(5)	1.356(10)
O(2)-C(15)	1.402(13)	O(3)-C(16)	1.470(13)
C(1)-C(2)	1.393(9)	C(1)-C(6)	1.399(10)
C(1)-C(7)	1.437(10)	C(2)-C(3)	1.388(11)
C(3)-C(4)	1.371(11)	C(4)-C(5)	1.395(10)
C(5)-C(6)	1.374(11)	C(9)-C(10)	1.380(11)
C(9)-C(14)	1.375(10)	C(10)-C(11)	1.378(12)
C(11)-C(12)	1.382(13)	C(12)-C(13)	1.363(14)
C(13)-C(14)	1.378(13)		
N(2)-N(1)-C(7)	116.8(6)	N(1)-N(2)-C(8)	123.8(6)
C(8)-N(3)-C(9)	125.5(7)	C(5)-O(2)-C(15)	117.9(8)
C(2)-C(1)-C(6)	117.8(6)	C(2)-C(1)-C(7)	124.0(6)
C(6)-C(1)-C(7)	118.1(6)	O(1)-C(2)-C(1)	122.4(7)
O(1)-C(2)-C(3)	116.7(6)	C(1)-C(2)-C(3)	120.8(6)
C(2)-C(3)-C(4)	120.1(7)	C(3)-C(4)-C(5)	120.4(7)
O(2)-C(5)-C(4)	114.8(7)	O(2)-C(5)-C(6)	126.0(6)
C(4)-C(5)-C(6)	119.2(7)	C(1)-C(6)-C(5)	121.7(6)
N(1)-C(7)-C(1)	124.4(6)	S-C(8)-N(2)	118.3(5)
S-C(8)-N(3)	124.5(6)	N(2)-C(8)-N(3)	117.2(7)
N(3)-C(9)-C(10)	119.5(7)	N(3)-C(9)-C(14)	121.3(7)
C(10)-C(9)-C(14)	119.2(7)	C(9)-C(10)-C(11)	121.4(8)
C(10)-C(11)-C(12)	118.3(8)	C(11)-C(12)-C(13)	120.8(9)
C(12)-C(13)-C(14)	120.5(9)	C(9)-C(14)-C(13)	119.7(8)

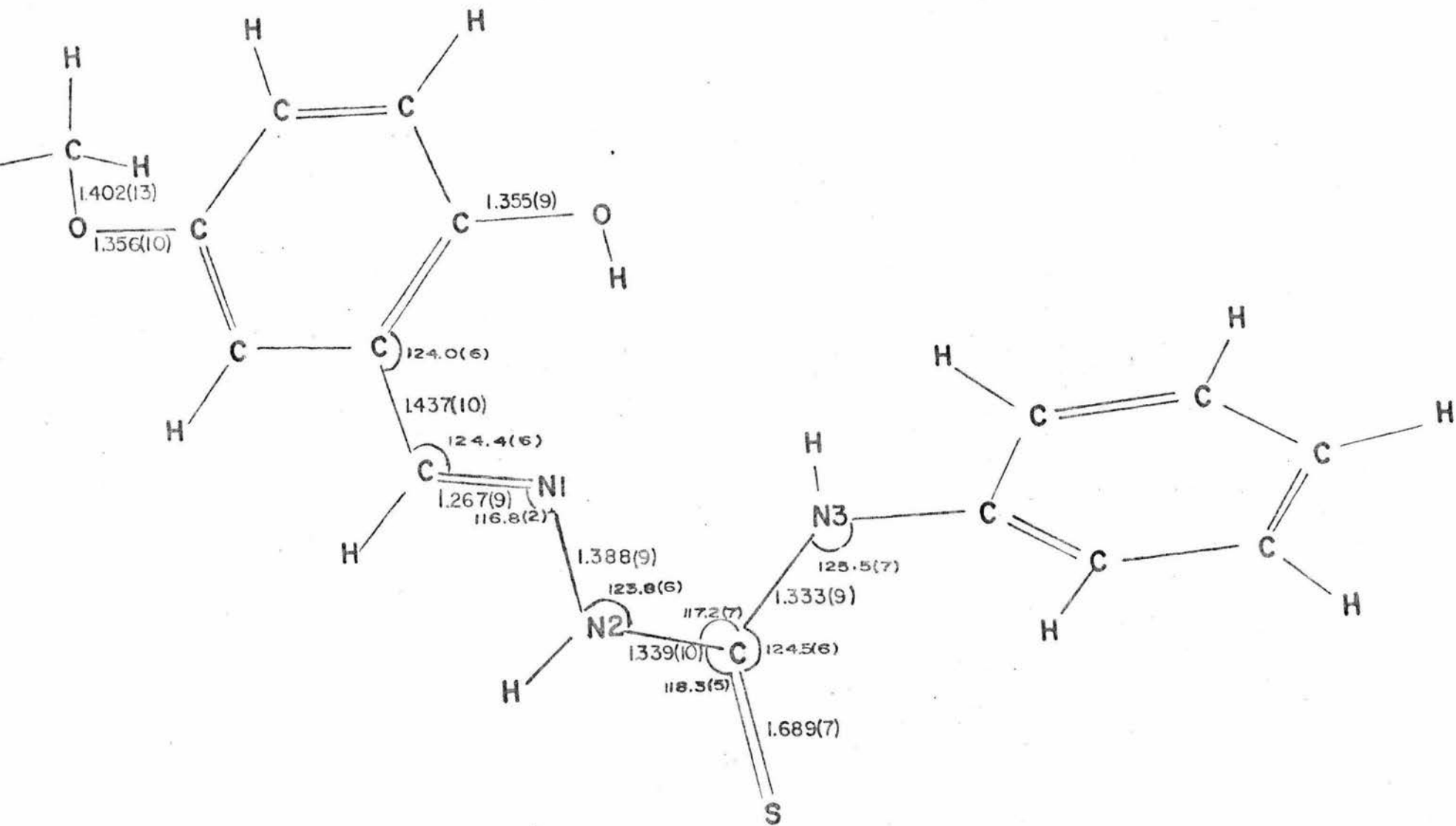


Figura 2. Algunas distancias y ángulos interatómicos del ligante MeOPHSNO.

Tabla 2. Datos cristalinos del compuesto MeOPHSNO.

Sistema cristalino	MeOPHSNO monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /C
a (Å)	10.543(2)
b	9.863(4)
c	17.977(6)
α (°)	
β	103.38(2)
γ	
V (Å ³)	1818.6(6)
Z	4
Dx(mg/m ³)	1.22
F(000)	704
R final	0.089
Reflexiones	1696

La distribución de longitudes de enlace en el fragmento de la tiosemicarbazona indica que existe una deslocalización electrónica, ya que las distancias interatómicas son intermedias entre enlaces dobles y sencillos, este fragmento no es plano siendo las mayores desviaciones 0.113(11), 0.077(10) y -0.022(10) Å para los átomos C(7), N(1) y N(2) respectivamente.

La deslocalización electrónica es muy marcada en la zona del

grupo tiourea. La distancia C-S de $1.687(7)\overset{\circ}{\text{Å}}$ es similar a la de la tiourea $1.70(1)\overset{\circ}{\text{Å}}$ (15) y del mismo orden que se ha reportado para otras TSCS, que como puede verse en la tabla 3 van de 1.678 a $1.722\overset{\circ}{\text{Å}}$. Aparentemente el aldehído con el que se forma la TSCS es determinante en la longitud de este enlace.

El empaquetamiento cristalino de las moléculas del MeOPHSNO se muestra en la figura 3. La posición alternada de los fenilos respecto al grupo tiourea, ayuda a estabilizar el cristal. En ambos compuestos las moléculas están conectadas por enlaces de hidrógeno intermoleculares, N(2)-H...S, entre dos moléculas, generándose un centro de inversión, e intramoleculares O-H ... N(1) y N(3)-H...N(1) que dan estabilidad conformacional a las moléculas en el cristal. Las unidades diméricas formadas a través de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, se encuentran unidas entre sí por enlaces de hidrógeno a través de una molécula de metanol.

4-feniltiosemicarbazona del salicilaldehído.

A continuación presentamos los resultados preliminares obtenidos para la determinación de la estructura del compuesto PHSNO.

Siguiendo la técnica reportada en la parte experimental, en una primera aproximación, se afinó la estructura del compuesto suponiendo que existía un centro de simetría entre dos moléculas, con un grupo espacial $\bar{P}1$, esto permitió afinar la misma hasta un

Tabla 3. Distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos de la TSC y algunas TSCS.

COMPUESTO	C-S	N3-C	C-N2	N2-N3	C=N1	N3-C-S	S-C-N2	C-N2-N1	REFERENCIA
TSC	1.685(5)	1.313(6)	1.337(6)	1.399(6)		119.7(3)	121.5(3)	122.5(4)	14
TSC	1.713(5)	1.331(6)	1.334(5)	1.415(6)		122.1(3)	118.9(3)	120.8(4)	15
TSC	1.707(2)	1.316(3)	1.326(2)	1.411(2)		122.0(1)	119.2(2)	121.1(2)	16
TSC.HCL	1.692(3)	1.314(3)	1.363(3)	1.418(3)		124.5(2)	121.0(2)	119.2(2)	17
TCH	1.724(10)	1.335(9) 1.315(11)	1.404(9) 1.407(14)						18
ACTSC	1.690(5)	1.334(6)	1.342(6)	1.398(6)	1.286(7)	122.8	119.3	117.6	19
5H2FPTSC	1.706(6)	1.307(7)	1.336(7)	1.379(6)	1.270(7)	122.5	118.2	118.7	19
4FPTSC	1.678(2)	1.329(3)	1.354(3)	1.365(3)	1.275(3)	123.6	119.8	118.8	20
2FTTSC	1.721(3)	1.306(4)	1.343(4)	1.369(4)	1.282(4)	123.0(2)	118.8(2)	119.4(3)	21
2F4FTSC	1.675	1.345	1.340	1.372	1.276	123.7	119.4	120.2	12
2F4MPTSC	1.687	1.318	1.349	1.369	1.274	123.7	118.7	120.6	13
KTS	1.688(4)	1.310(6)	1.353	1.372	1.292	124.0(3)	118.0(5)	119.4(3)	22
MS4TSC	1.697(13) 1.716(9)	1.310(17) 1.305(12)	1.364(12) 1.352(11)	1.377(15) 1.380(11)		125.2 122.9	116.9 118.0	121.1 119.2	23

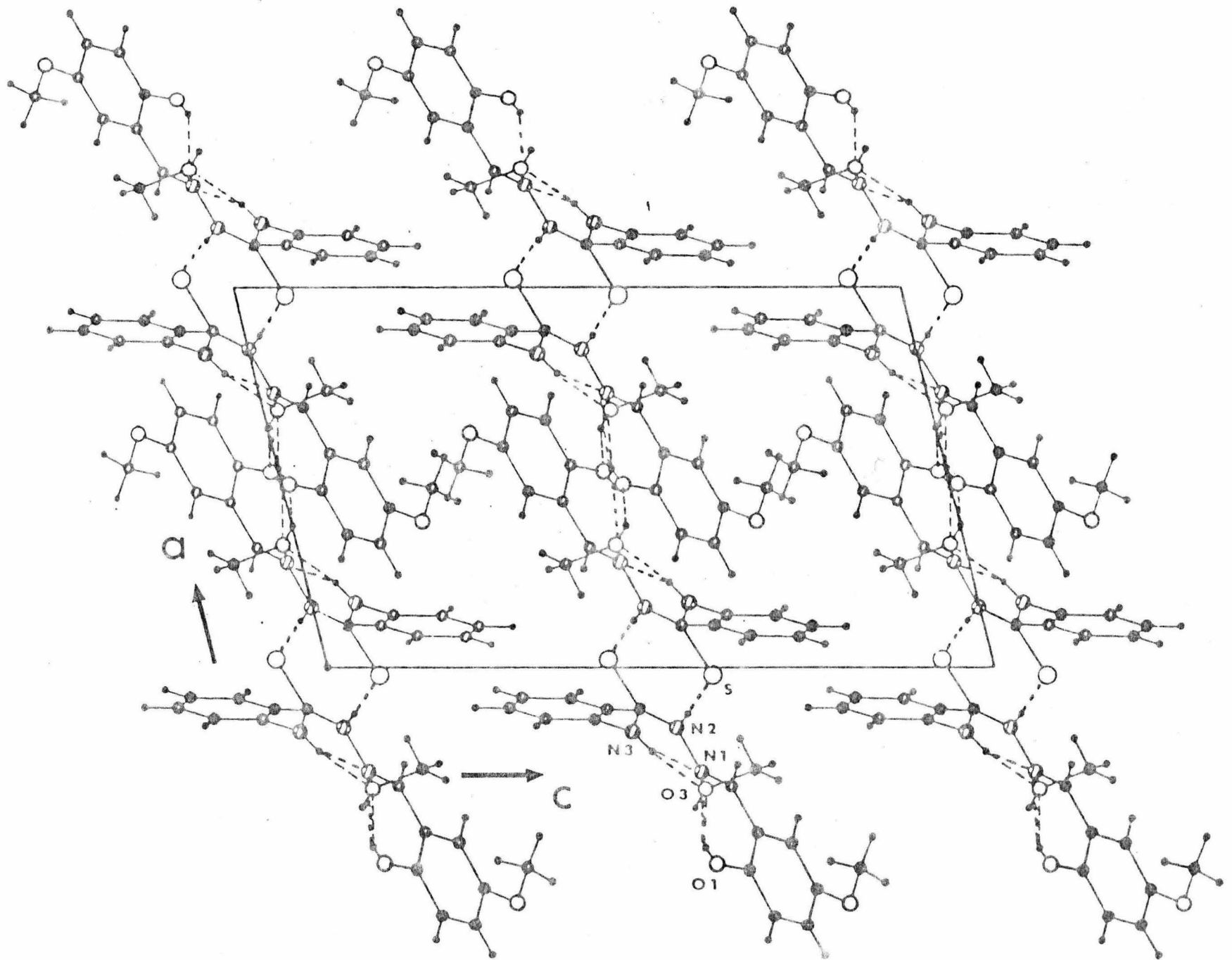


Figura 3. Estructura cristalina MeOPHSNO.

valor de $R = 0.099$. Los datos obtenidos mostraban al ligante con el S y el N(3) en posición anti, con el átomo de S en forma de tiona y puentes de hidrógeno intermoleculares $N(2)-H \cdots S$, que generaban el citado centro de inversión, ver figura 4.

Debido al desorden térmico que se observaba en el fenilo C(9)-C(14) y, ante la posibilidad de que se encontrara en más de una posición y que como consecuencia de esto se rompiera la simetría del cristal. Se probó la otra alternativa esto es P_1 , tratándose cada molécula independientemente. Esto dió como resultado el que se pudiera reducir el error en la determinación, llegándose a un valor de $R = 0.070$. Como puede verse en la figura 5, en el cristal se encuentran presentes tanto la forma tiona como la tiol de la tiosemicarbazona, siendo este el primer caso reportado para TSCS, en el que coexisten ambos tantómeros en el estado sólido.

A pesar de que se ha logrado mejorar el porcentaje de error en la determinación y que ya no existen densidades electrónicas residuales que se puedan asignar a algún átomo, ni es posible reducir más la simetría del cristal, las distancias y ángulos aún muestran una desviación estandar grande, como puede verse en la tabla 3.

Para los cálculos teóricos del ligante PHSNO se utilizaron los datos con $R = 0.099$.

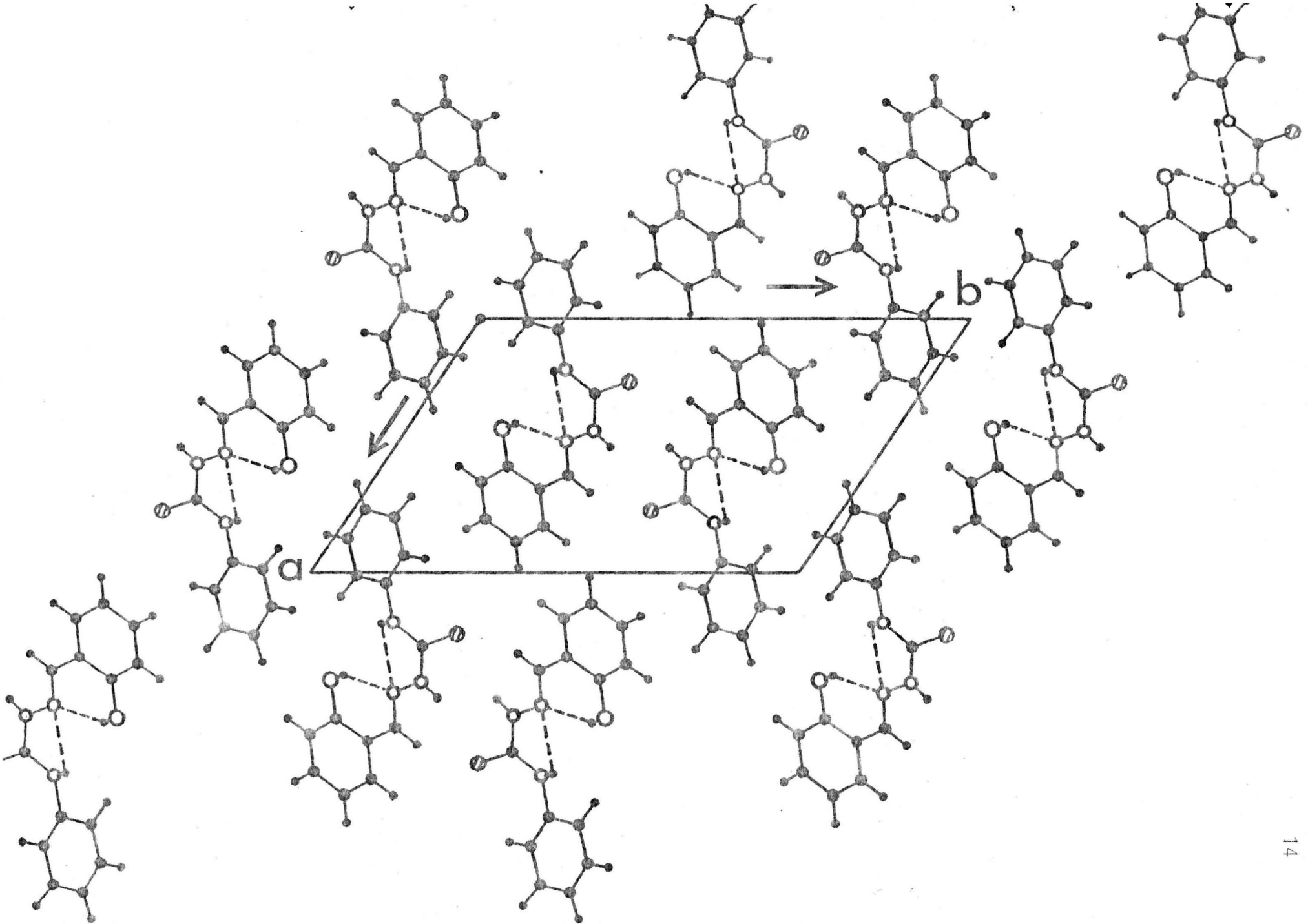


Figura 4 Estructura cristalina DHSMO

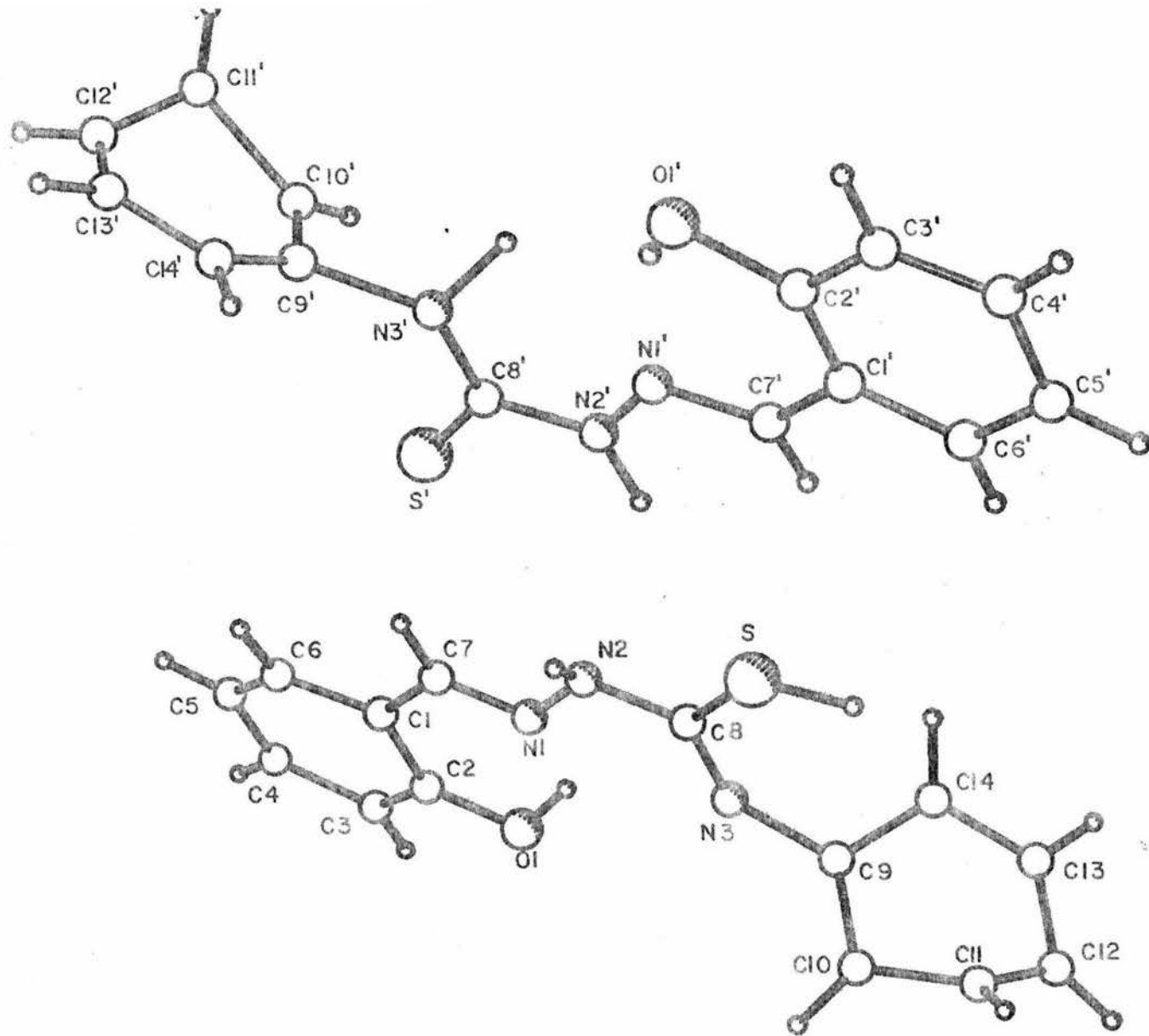


Figura 5. Estructura molecular del complejo PHSNO ($R=0.070$).

Tabla 3. Algunas distancias (Å) para el ligante PHSNO

	PHSNO ⁽¹⁾	TIONA ⁽²⁾	TIOL ⁽³⁾
C(1)-N(1)	1.288(9)	1.329(14)	1.235(13)
N(1)-N(2)	1.359(11)	1.337(19)	1.390(19)
N(2)-C(8)	1.354(10)	1.391(16)	1.345(15)
C(8)-S	1.645(10)	1.622(16)	1.645(12)
C(8)-N(3)	1.334(10)	1.441(14)	1.262(14)
N(3)-C(9)	1.341(11)	1.558(17)	1.429(14)
C(2)-O	1.361(10)	1.426(14)	1.316(14)
C(1)-C(2)	1.407(10)	1.373(14)	1.440(12)
C(2)-C(3)	1.352(16)	1.357(20)	1.372(24)
C(3)-C(4)	1.374(13)	1.329(19)	1.431(17)
C(4)-C(5)	1.358(11)	1.449(18)	1.334(15)
C(5)-C(6)	1.381(15)	1.485(24)	1.279(19)
C(1)-C(6)	1.403(10)	1.362(15)	1.399(12)
C(1)-C(7)	1.416(13)	1.391(17)	1.498(16)
C(9)-C(10)	1.310(23)	1.339(18)	1.345(22)
C(10)-C(11)	1.373(19)	1.348(17)	1.417(21)
C(11)-C(12)	1.249(24)	1.392(27)	1.324(22)
C(12)-C(13)	1.254(19)	1.310(32)	1.265(21)
C(13)-C(14)	1.403(15)	1.650(16)	1.408(20)
C(9)-C(14)	1.206(18)	1.143(18)	1.371(18)
C(2)-O	1.361(10)	1.426(14)	1.316(14)

(1) Forma tiona con R=0.099.

(2) Forma tiona con R=0.070.

(3) Forma tiol con R=0.070.

CAPITULO 2

CALCULOS TEORICOS

Actualmente los estudios teóricos de la estructura electrónica de la TSC y sus derivados son escasos (26-28), no obstante el interés que se tiene en conocer la influencia de los factores electrónicos sobre la actividad farmacológica que presentan estos compuestos. En algunos trabajos teóricos de este tipo, los autores han tratado de relacionar la estructura electrónica de los compuestos precitados con su capacidad para formar complejos metálicos, así por ejemplo, S. Manogaran y sus colaboradores (26) calcularon la estructura electrónica y efectuaron el análisis conformacional de la TSC y de la forma N-protonada de la misma, con los métodos CNDOM, EHT y *ab initio*. Los autores dedujeron de los cálculos realizados que tanto el átomo de S como el N hidrazínico son buenos donadores y consideraron que por ello, estos átomos formaban fuertes enlaces con metales de transición. En un estudio posterior, realizaron cálculos similares con la tiocarbhidrazida ($\text{NH}_2\text{-NH-C(S)-NH-NH}_2$) y su forma diprotonada (27).

M. Bossa y sus colaboradores (28), calcularon las barreras rotacionales de algunas TSCS y concluyeron que en solución, los diferentes conformeros debían encontrarse en equilibrio.

En este capítulo se presenta el análisis conformacional y la

estructura electrónica de los compuestos TSC, ACTSC, SNO y PHSNO realizada con los métodos semi-empíricos SOLVDPCILO (29) y CNDOM (30). El objetivo fundamental de este estudio son de: a) determinar la estructura electrónica, b) buscar la relación que esta pueda tener con la capacidad que presentan estos compuestos como ligantes, c) estimar la magnitud de algunas barreras rotacionales, en especial las relacionadas con los cambios conformacionales que sufre el ligante para coordinarse y d) comparar la estabilidad relativa de algunos conformeros en disolución.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Las geometrías iniciales utilizadas, se obtuvieron de los datos de difracción de Rayos X (16,19). En el caso del PHSNO debido al desorden que el grupo fenilo presenta en el cristal, los parámetros geométricos de este grupo fueron tomados de la literatura (71). Para el ligante SNO se utilizaron los datos del PHSNO, sustituyendo el fenilo en la posición 4 de la tiosemicarbazona por un H.

A partir de los datos de Rayos X se buscó la geometría de menor energía. Exceptuando el caso del compuesto PHSNO en el cual fue necesario determinar la posición del fenilo antes mencionado, la geometría de mínima energía coincidió en los demás compuestos con la reportada para el estado sólido.

En la tabla 1 se presenta la energía mínima calculada por los

métodos SOLVDPCILO y CNDOM, así como el momento dipolar obtenido por este último método.

El momento dipolar para la TSC en dioxano es de 5.36D(31), por lo que el valor calculado de 5.65D, concuerda razonablemente bien con el experimental, desafortunadamente para los otros compuestos no se han reportado mediciones experimentales del momento dipolar.

Tabla 1. Energía total mínima y momento dipolar calculados.

	SOLVDPCILO ¹	CNDOM ¹	Momento dipolar ²
TSC	-35,486.24	-35,342.78	5.65
ACTSC	-50,869.22	-50,646.55	6.77
SNO	-79,975.23	-79,727.35	4.90
PHSNO	-108,296.94	-108,087.00	4.68

¹ Kcal/mol

² Debyes

INDICES DE ENLACE Y DENSIDADES ELECTRONICAS.

En las figuras 1-4 se presentan los índices de enlace para los ligantes estudiados y en las figuras 5-8 se muestran las densidades electrónicas calculadas, ambas obtenidas por el método CNDOM.

A pesar de que el método CNDOM obtiene los índices de enlace tanto de Wiberg como de Mulliken, en las figuras antes mencionadas así como en la discusión que a continuación se presenta, se utilizan los valores de Wiberg por ser los más confiables (32).

Como puede verse en las figuras 5-8, existe una clara deslocalización electrónica en la zona de la tioamida para todos los ligantes, deslocalización que en realidad puede considerarse que existe a lo largo de toda la molécula, a pesar de que en algunos casos estas se desvían de la planaridad (16,19).

Si se comparan los ligantes PHSNO y SNO se puede ver que el efecto electroatrayente del fenilo ocasiona una disminución de la población electrónica en el enlace C(3)-N(4) en el PHSNO, y que como consecuencia de ello el enlace C=S se vuelve más fuerte. El efecto se limita prácticamente a esta zona de la molécula, no habiendo diferencias significativas en algún otro enlace. Esta influencia también se refleja en las densidades electrónicas sobre los átomos que intervienen en los enlaces mencionados, como puede verse en

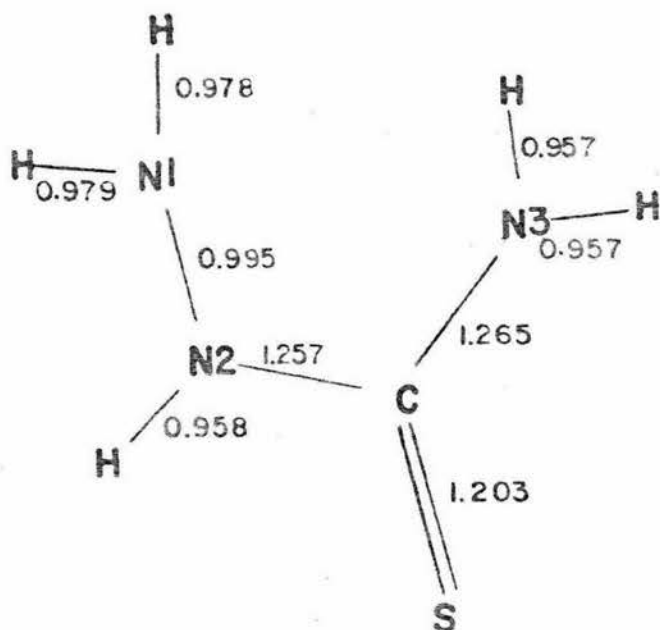


Figura 1. Indices de enlace calculados para la TSC.

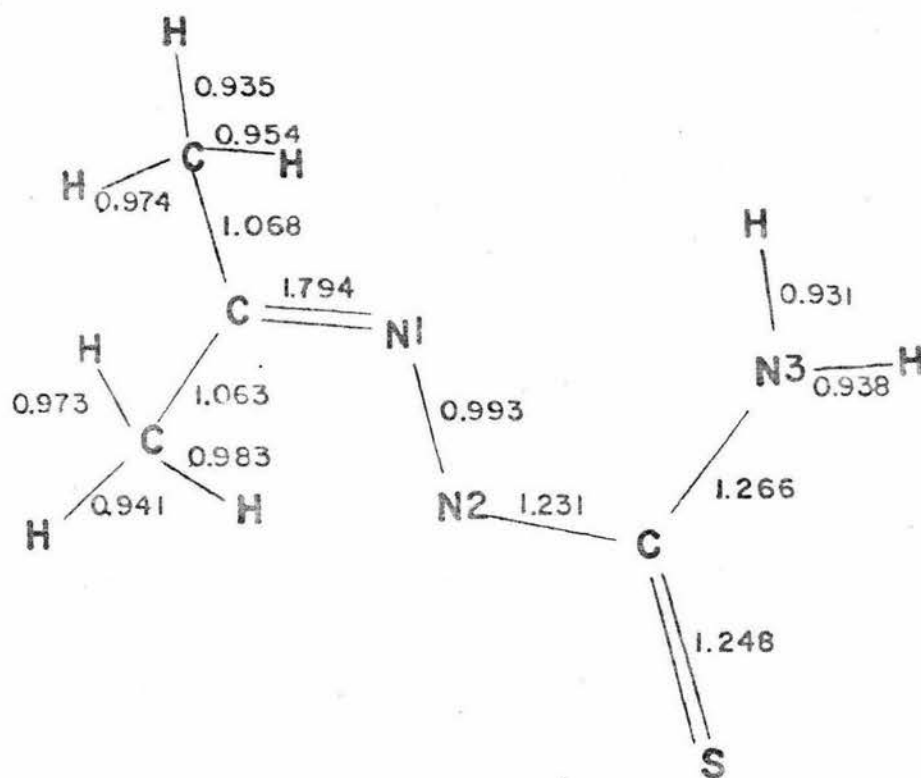


Figura 2. Indices de enlace calculados para la ACTSC.

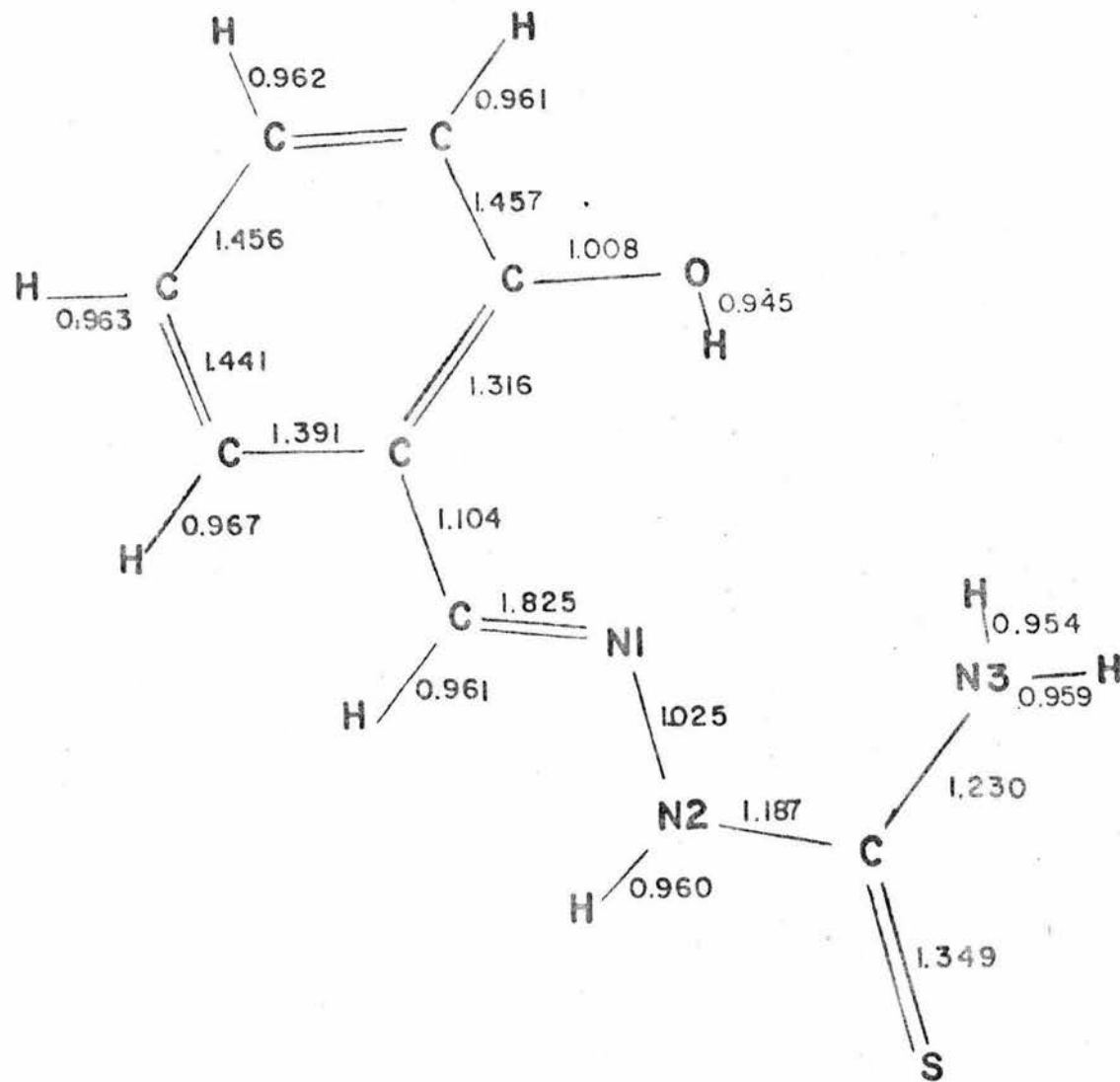


Figura 3. Indices de enlace calculados para el compuesto SNO.

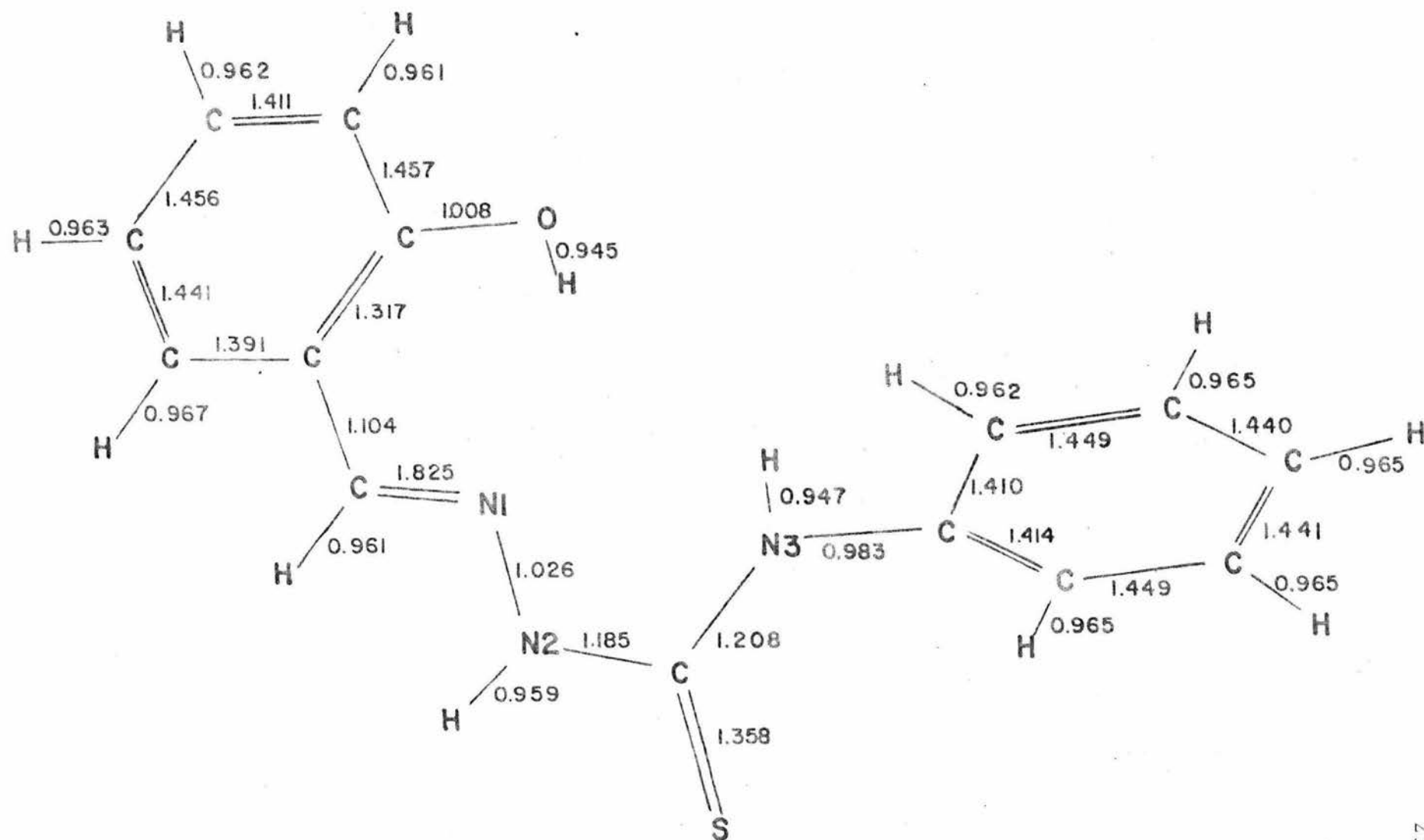


Figura 4. Indices de enlace para el compuesto PHSNO.

las figuras 7 y 8.

En todos los ligantes los átomos de S con los que poseen la mayor densidad electrónica. Esto está de acuerdo con el hecho de que no existen ejemplos en la literatura de complejos de TSCS en las que el átomo de S no se encuentre coordinado. Por otro lado, se ha observado que este átomo es el que forma el enlace más fuerte con los iones metálicos (8).

En los ligantes PHSNO y SNO el segundo átomo con mayor densidad electrónica es el oxígeno.

Es interesante hacer notar que de todos los átomos de nitrógeno, es el N(3) el que posee la mayor densidad electrónica, por lo que la razón por la que no suele coordinarse puede ser más bien de tipo geométrico que electrónico, ya que si se coordinan el S y el N(3) se formarían anillos de cuatro miembros, los cuales serían relativamente poco estables. Sin embargo, en aquellos ligantes en los que se ha metilado el átomo de S, con lo cual se disminuye la capacidad coordinante de ese átomo, es el N(3) y no el S el átomo que se coordina (33). La coordinación de N(1) se ve favorecida tanto por su densidad electrónica, como por la posibilidad de formar anillos estables de cinco miembros. En los ligantes SNO y PHSNO la presencia del O puede favorecer aún más la coordinación de N(1), ya que si el S y el O están enlazados, la coordinación de N(1) se ve favorecida

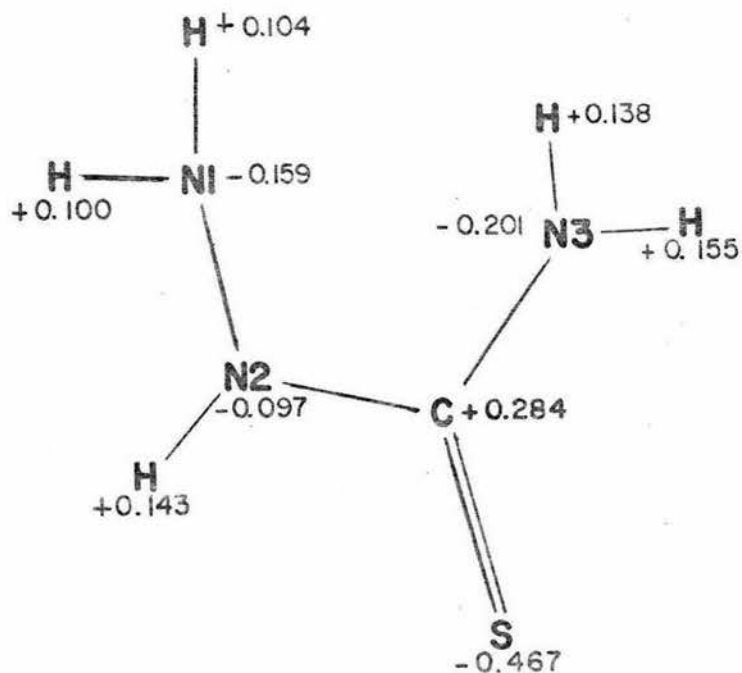


Figura 5. Densidades electrónicas calculadas para la TSC.

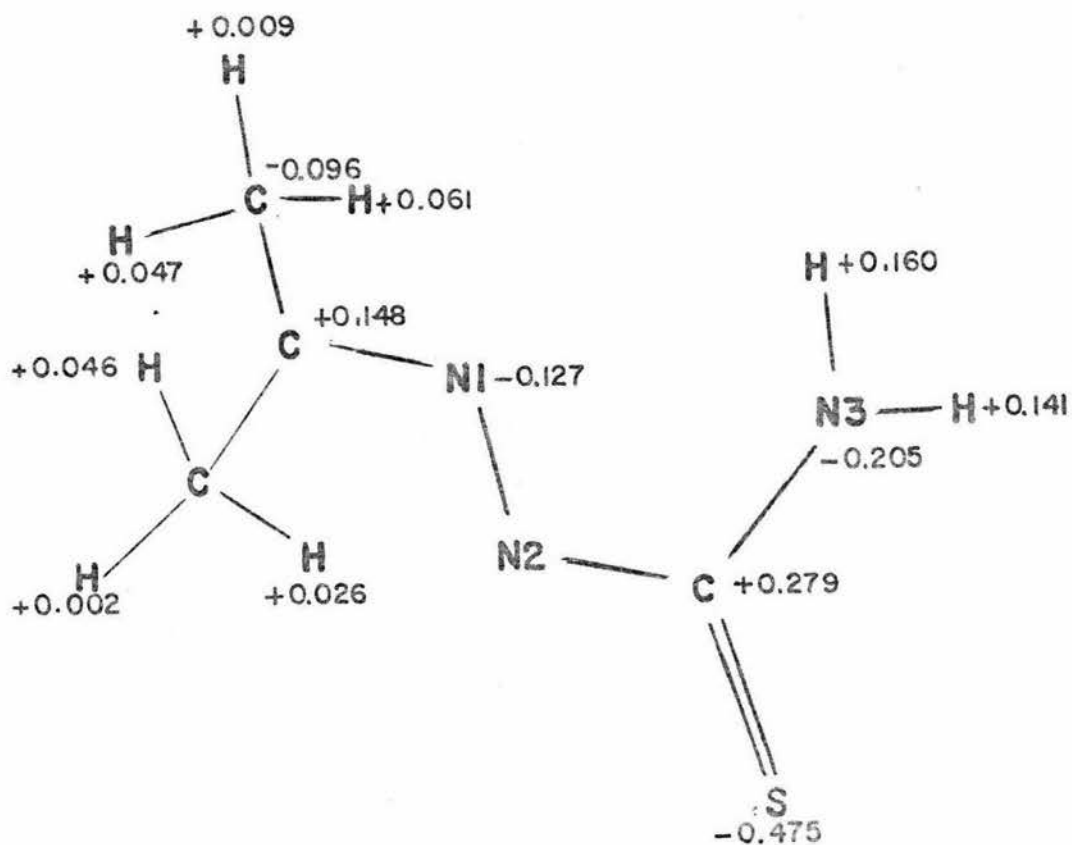


Figura 6. Densidades electrónicas calculadas para la ACTSC.

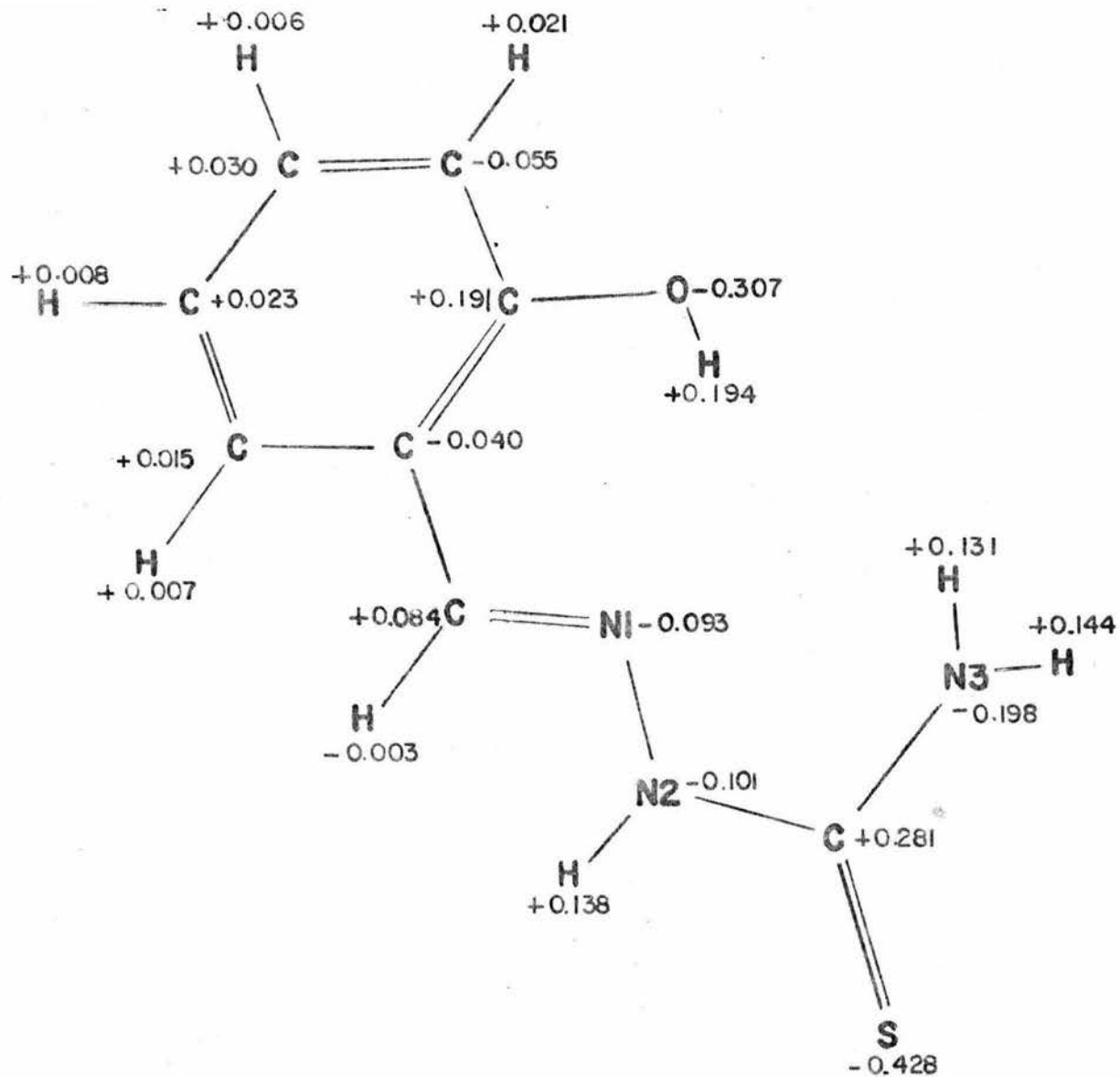


Figura 7. Densidades electrónicas para el compuesto SNO.

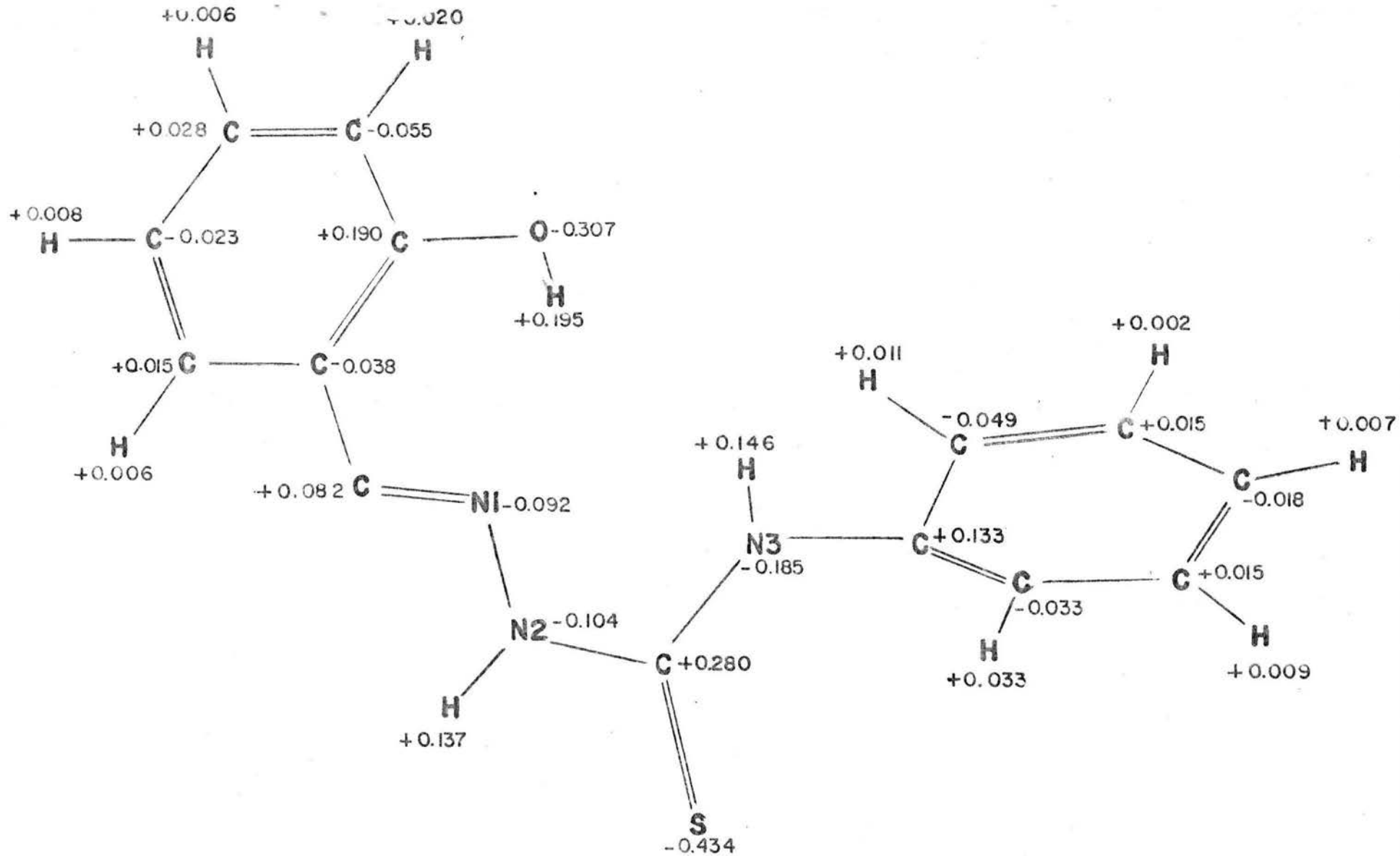


Figura 8. Densidades electrónicas para el compuesto PHSNO.

por razones estructurales.

En contra de lo que sucede generalmente, el efecto de los metilos en la ACTSC es de tipo electroatrayente y no inductivo, este efecto se ve tanto en las cargas ligeramente negativas de los átomos de C de los metilos como en los índices de enlace $\text{CH}_3\text{-C}$ superiores a la unidad, esto puede deberse a un efecto de hiperconjugación.

ANALISIS CONFORMACIONAL.

Las barreras rotacionales calculadas se presentan en la tabla 2. Los cálculos de las mismas se realizaron con el método SOLVDPCILO. En los casos en los que existía algún impedimento estérico, este se evitó realizando otra rotación que lo redujera.

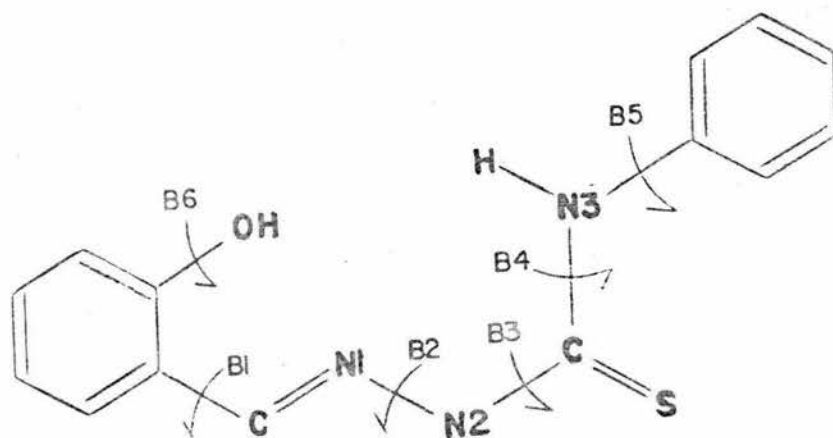


Figura 9. Nomenclatura utilizada para las rotaciones calculadas.

Tabla 2. Barreras rotacionales calculadas. Los resultados se dan en (Kcal/mol) (ángulo de rotación).

	B1	B2	B3	B4	B5	B6
TSC		6.19	27.94	25.88		
ACTSC		40.21 ²	26.37	25.08		
SNO	6.16	36.58 ¹	22.68	23.38		3.35
PHSNO	6.21	36.76 ¹	21.76	17.73 ¹	4.71	3.47

¹ Con un giro de 180° sobre B3.

² Con giro de 90° sobre B3.

Las rotaciones sobre los diferentes enlaces se nombraron de a cuerdo con la nomenclatura mostrada en la figura 9.

ROTACIONES SOBRE B1.

La tendencia de los valores de energía contra ángulo de giro presenta una forma similar, tanto para el compuesto PHSNO como para el SNO, con máximos en 90 y 270°, los cuales pueden relacionarse con la ruptura en la deslocalización electrónica entre el anillo aromático y el resto de la molécula. La altura de la barrera es similar para ambos compuestos.

ROTACIONES SOBRE B2.

Para la TSC esta barrera es muy pequeña y presenta máximos en 90 y 240° debido a la repulsión entre los átomos de H de los grupos NH₂.

Para los otros tres ligantes, fue necesario concertar un giro de 180° sobre B3, para evitar el impedimento estérico a la rotación. Sin embargo, esto no fue suficiente en el caso de la ACTSC, ya que, a pesar de que el correspondiente índice de enlace N(1)-N(2) es parecido al de la TSC, ver figuras 5 y 6, la ACTSC presenta la mayor barrera a la rotación de los cuatro estudiados (40.21 Kcal/mol).

Los ligantes SNO y PHSNO presentan máximos en 180°.

ROTACIONES SOBRE B3.

El giro a través de B3 es similar para los cuatro compuestos. En todos los casos se observa un máximo en 90 y 270° debido a la ruptura en la deslocalización electrónica que existe en el enlace entre el N(2) y el C(3). En los cuatro compuestos la altura de la barrera es similar, y siguen el mismo orden que los índices de enlace N(2)-C(3), es decir: TSC > ACTSC > SNO > PHSNO.

Esta es sin duda la rotación más interesante desde el punto de vista de la coordinación de los ligantes, ya que un giro de 180°

coloca al compuesto en una conformación similar a la que presentan al formar un complejo metálico como se ejemplifica en la figura 10 con la TSC. La altura de las barreras no es grande y en 180° se encuentra un mínimo tal como puede verse en la figura 11, por lo que es muy probable que a temperatura ambiente los conformeros se encuentren en equilibrio.

Dado que las reacciones químicas con estos compuestos se han realizado en solución, resulta interesante poder valorar la influencia que el disolvente pueda tener en la conformación de los mismos. El método SOLVDPCILO (29) simula el efecto del disolvente a) colocando sobre cada átomo un solvatón con una carga contraria a la carga que el átomo posea (la cual puede calcularse con el método CNDOM) y b) suponiendo que el disolvente forma un medio continuo, el cual se estima con la constante dieléctrica.

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos al calcular la diferencia de energía entre el ligante solvatado en su estructura de mínima energía $B3 = 0$ y aquella en la que se ha realizado un giro de 180° por sobre B3.

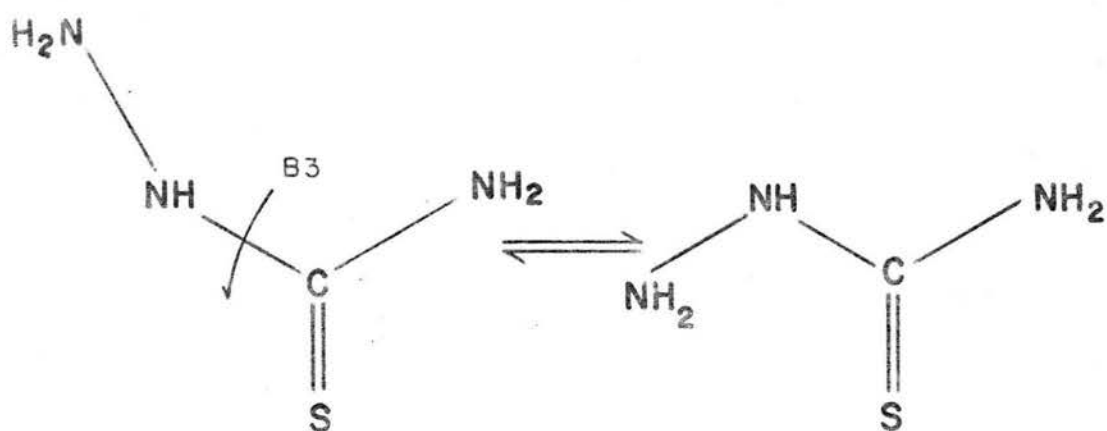


Figura 10. Giro de 180° sobre B3.

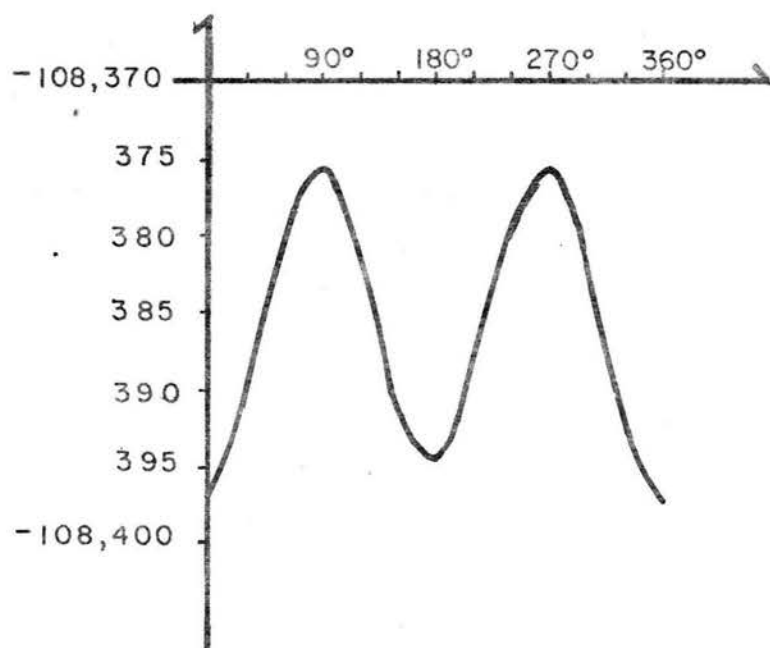


Figura 11. Gráfica de la barrera rotacional sobre B3 para el compuesto PHSNO.

Tabla 3. Diferencias de energías en Kcal/mol, entre la conformación con $B_3 = 0^\circ$ y $B_3 = 180^\circ$.

	CHCl	EtOH	MeOH	DMSO
TSC	-8.85	-9.31	-9.39	-9.48
ACTSC	-19.89	-19.13	-19.19	-19.05
SNO	2.98	2.47	2.33	2.36
PHSNO	61.30	66.45	75.82	78.06

Uno de los resultados más notables, es que para la TSC y la ACTSC la conformación con $B_3=0$ sigue siendo la más estable, mientras que para PHSNO y SNO lo es aquella en la que se ha realizado el giro de 180° por B_3 , por lo que en estos dos últimos ligantes, se encontrarían en solución en la conformación adecuada para coordinarse.

Los resultados para el compuesto PHSNO muestran muy favorecida a la estructura con $B_3=180^\circ$ por lo que estos valores deben tomarse en forma más bien cualitativa que cuantitativa. Sin embargo, es importante hacer notar que desde un punto de vista cualitativo, la velocidad de la reacción de formación de los complejos metálicos, sigue el orden $PHSNO > SNO > TSC \sim ACTSC$, lo cual puede estar relacionado con el hecho de que los ligantes PHSNO y SNO se encuentren en la conformación adecuada para coordinarse.

ROTACIONES SOBRE B4.

En los cuatro casos estudiados, las gráficas de las barreras rotacionales tienen la misma forma, presentando máximos en 90 y 270° debido a la ruptura en la deslocalización a lo largo del enlace.

El cálculo para el ligante PHSNO se realizó con una rotación concertada de 180° sobre B3, ya que presentaba impedimento estérico.

Para la TSC esta barrera fue determinada experimentalmente por medio de RMN protónica, obteniéndose un valor de 19.4 Kcal/mol (26), los mismos autores obtuvieron utilizando el método CNDO/2 28.59 Kcal/mol y 28.00 Kcal/mol con un método *ab initio*, por lo que el valor calculado (25.88 Kcal/mol) con SOLVDPCILO resulta ser más cercano al experimental.

ROTACIONES SOBRE B5.

Para el PHSNO la barrera rotacional sobre B5 es muy pequeña, 4.71 Kcal/mol, por lo que a temperatura ambiente este grupo debe encontrarse rotando libremente. De hecho este grupo presenta un desorden importante en el cristal

Tanto para el SNO como para el PHSNO, las rotaciones son de aproximadamente 3.4 Kcal/mol. Esta barrera puede considerarse como una medida de la energía del enlace de hidrógeno entre el O del fenol y el N de tipo imina ya que en el proceso de rotación este enlace se rompe.

CAPITULO 3

ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DE LOS COMPUESTOS [Ni(PhSNO-2H) NH₃] y [Cr(SNO-H)₂] ClO₄ · 3H₂O (32,33)

Especialmente debido a su actividad antineoplásica, se ha realizado un extenso estudio de la actividad farmacológica de las tiosemicarbazonas de carboxialdehidos de α -N-heterociclos. Palenik y sus colaboradores (19), han propuesto que su capacidad para actuar como ligantes monovalentes tridentados es un factor importante en la actividad biológica de los mismos. Esta naturaleza monovalente tridentada fue comprobada por el propio Palenik (34), quien determino la estructura de un derivado de níquel con un ligante de este tipo.

Las tiosemicarbazonas del salicilaldehido se comportan también como ligantes tridentados, y además de la importancia biológica que puedan tener, resultan ser ligantes interesantes; tanto por poseer tres átomos diferentes (S, N y O) potencialmente donadores dentro de una misma estructura, como por las características que presentan sus derivados metálicos (9-10).

Se han reportado series de complejos octaédricos de Cr, Fe y Co (111) (35-36), en los que, dependiendo del pH, se encuentran coordinados al metal dos ligantes que pueden estar actuando ya sea como monovalentes o como bivalentes, o bien uno como monovalenu

te y el otro como bivalente.

Estos autores han realizado un extenso estudio de las propiedades magnéticas de derivados de Fe (37-38), y han observado que estas dependen, tanto de la naturaleza de los sustituyentes en el ligante, como del tipo de catión que se encuentra presente. Se han reportado tres tipos diferentes de comportamiento magnético, compuestos de alto y bajo espín así como algunos con propiedades magnéticas anómalas, que cambian de alto a bajo espín al disminuir la temperatura. A través de estudios de difracción de Rayos X a dos temperaturas diferentes (39), se ha podido determinar que los compuestos con propiedades magnéticas anómalas, son los únicos que presentan cambios claros, tanto en distancias como en ángulos, al bajar la temperatura a la que se determina la estructura de los mismos.

En este trabajo se presenta la estructura cristalina y molecular de los complejos $[\text{Ni}(\text{PHSNO-2H})\text{NH}_3]$ y $[\text{Cr}(\text{SNO-H})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Existe un reporte de la estructura molecular de un compuesto de Ni con el ligante SNO con composición y estructura similar a la que aquí se reporta. La única diferencia entre ambos compuestos es la presencia en el complejo $[\text{Ni}(\text{PHSNO-2H})\text{NH}_3]$ de un fenilo en la posición 4 de la tiosemicarbazona. Por comparación se puede establecer la influencia de este sustituyente en las propiedades estructurales del complejo. Por ejemplo, se ha observado que, tanto en

compuestos de Fe como de Cu, los sustituyentes en el ligante tiene una influencia importante en las propiedades magnéticas de estos complejos (9,10,37,38).

La estructura molecular y cristalina del compuesto de cromo que aquí se presenta, es el primer caso reportado de un complejo en el que una tiosemicarbazona del salicilaldehído actúa como ligante tridentado monovalente.

ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $[\text{Ni}(\text{PHSNO})\text{NH}_3]$

La estructura de la molécula determinada según se describe en la parte experimental correspondiente, así como la numeración atómica se muestra en la figura 1. Las coordenadas fraccionarias se encuentran en la tabla 1 y, las distancias y ángulos de enlace se presentan en la tabla 2.

El compuesto muestra una estructura cuadrado plana con los átomos de S, N de tipo imina, y O del ligante PHSNO, coordinados al ión central. La cuarta posición de coordinación se encuentra ocupada por una molécula de amoníaco. Los átomos unidos al metal presentan una distorsión tetraédrica respecto al plano medio de coordinación de $0.011(9)\text{Å}$. Los ángulos S-Ni-N(1), S-Ni+N(4), O-Ni-N(1) y O-Ni-N(4) son de $87.7(2)$, $91.5(2)$, $96.2(3)$ y $84.6(3)$ respectivamente, siendo los dos primeros cercanos a 90° .

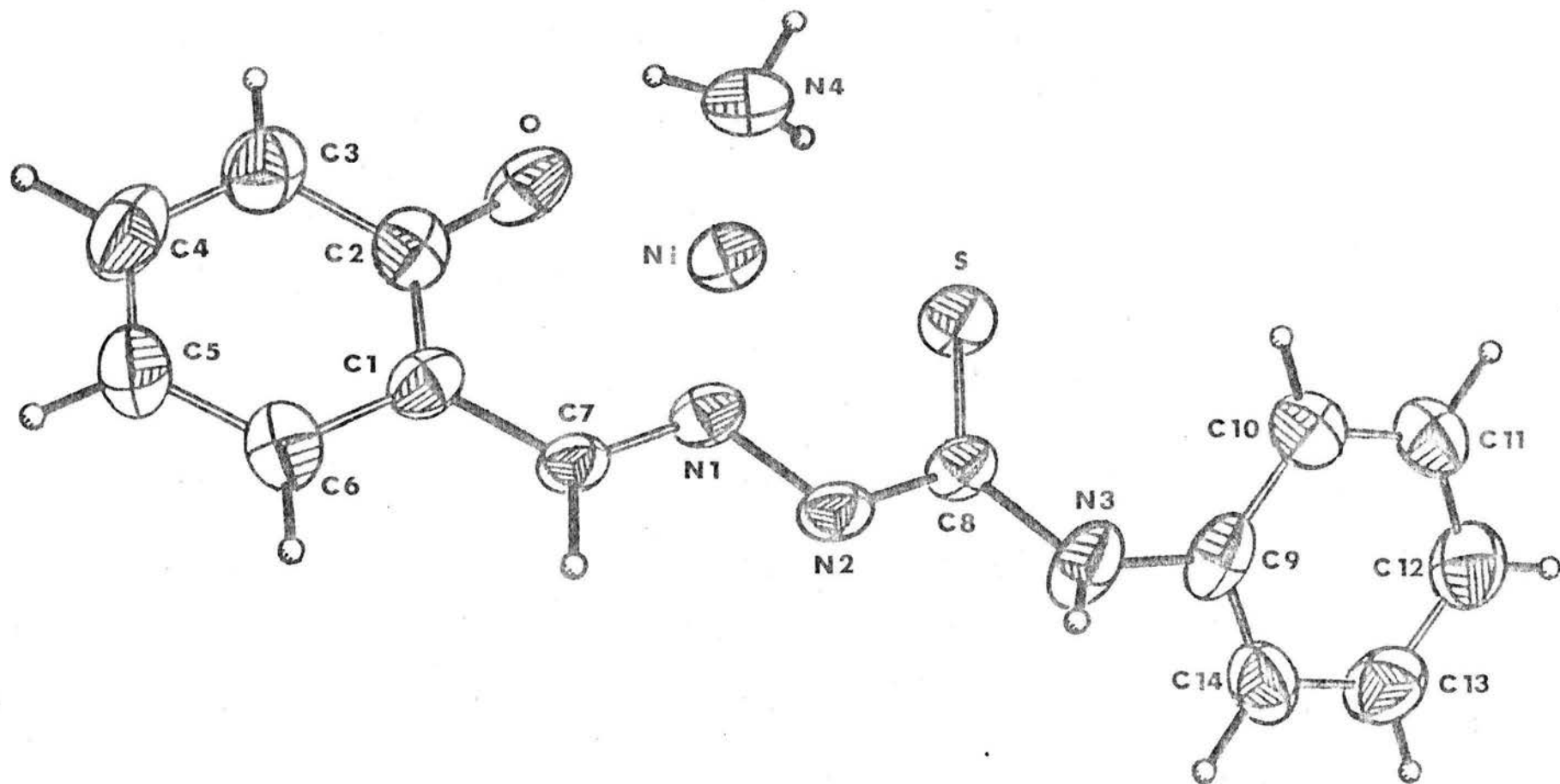


Figura 1. Estructura molecular del complejo $\text{Ni}(\text{PHSNO-2H})\text{NH}_3$

Tabla 1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$), para el compuesto $[\text{Ni}(\text{PHSNO}-2\text{H})\text{NH}_3]$.

$$U_{\text{eq}} = (U_{11} \times U_{22} \times U_{33})^{1/3}$$

	x	y	z	U_{eq}
Ni	5063(2)	5712(1)	2710(1)	37(1)
S	4199(4)	5004(1)	2165(3)	45(1)
N(1)	2778(10)	5750(2)	3777(7)	36(2)
N(2)	1497(9)	5372(2)	3917(8)	38(2)
N(3)	790(11)	4632(2)	3179(9)	52(3)
N(4)	7415(11)	5666(2)	1568(8)	49(3)
O	5980(9)	6311(2)	3125(7)	52(2)
C(1)	3157(12)	6552(3)	4515(9)	39(3)
C(2)	5040(14)	6631(3)	3906(10)	43(3)
C(3)	6067(14)	7061(3)	4196(11)	53(3)
C(4)	5138(15)	7402(3)	5032(11)	59(4)
C(5)	3267(15)	7329(3)	5594(12)	59(4)
C(6)	2301(15)	6914(3)	5337(11)	50(3)
C(7)	2105(12)	6125(2)	4400(9)	35(3)
C(8)	2084(12)	5000(3)	3180(9)	35(3)
C(9)	878(15)	4209(3)	2330(10)	43(3)
C(10)	2665(15)	3940(3)	2504(10)	47(3)
C(11)	2569(15)	3526(3)	1689(11)	56(4)
C(12)	693(16)	3873(3)	715(12)	60(4)
C(13)	-1103(15)	3634(3)	537(11)	59(4)
C(14)	-998(15)	4047(3)	1353(11)	52(4)

Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para el compuesto $[\text{Ni}(\text{PHSNO}-2\text{H})\text{NH}_3]$, con desviación estándar entre paréntesis.

Ni-S	2.166(2)	Ni-N(1)	1.844(7)
Ni-N(4)	1.921(7)	Ni-O	1.858(6)
S-C(8)	1.717(9)	N(1)-N(2)	1.393(9)
N(1)-C(7)	1.316(10)	N(2)-C(8)	1.333(10)
N(3)-C(8)	1.357(10)	N(3)-C(9)	1.423(10)
O-C(2)	1.339(11)	C(1)-C(2)	1.407(12)
C(1)-C(6)	1.418(12)	C(1)-C(7)	1.414(10)
C(2)-C(3)	1.415(12)	C(3)-C(4)	1.404(13)
C(4)-C(5)	1.378(14)	C(5)-C(6)	1.358(12)
C(9)-C(10)	1.368(13)	C(9)-C(14)	1.378(12)
C(10)-C(11)	1.377(12)	C(11)-C(12)	1.369(13)
C(12)-C(13)	1.360(14)	C(13)-C(14)	1.375(12)
S-Ni-N(1)	87.7(2)	S-Ni-N(4)	91.5(2)
N(1)-Ni-N(4)	179.0(3)	S-Ni-O	176.0(2)
N(1)-Ni-O	96.2(3)	N(4)-Ni-O	84.6(3)
Ni-S-C(8)	95.9(3)	Ni-N(1)-N(2)	121.5(5)
Ni-N(1)-C(7)	125.5(5)	N(2)-N(1)-C(7)	112.9(6)
N(1)-N(2)-C(8)	113.0(6)	C(8)-N(3)-C(9)	127.4(8)
Ni-O-C(2)	126.3(6)	C(2)-C(1)-C(6)	116.7(7)
C(2)-C(1)-C(7)	123.4(7)	C(6)-C(1)-C(7)	117.9(8)
O-C(2)-C(1)	123.2(7)	O-C(2)-C(3)	117.6(8)
C(1)-C(2)-C(3)	119.2(8)	C(2)-C(3)-C(4)	119.0(9)
C(3)-C(4)-C(5)	121.8(8)	C(4)-C(5)-C(6)	119.1(9)
C(1)-C(6)-C(5)	122.2(9)	N(1)-C(7)-C(1)	125.1(7)
S-C(8)-N(2)	121.9(6)	S-C(8)-N(3)	122.9(6)
N(2)-C(8)-N(3)	115.0(7)	N(3)-C(9)-C(10)	124.2(7)
N(3)-C(9)-C(14)	117.5(8)	C(10)-C(9)-C(14)	118.1(8)
C(9)-C(10)-C(11)	120.1(8)	C(10)-C(11)-C(12)	120.9(9)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(9)	C(10)-C(11)-C(12)	120.9(9)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(9)	C(12)-C(13)-C(14)	119.0(8)
C(9)-C(14)-C(13)	122.0(9)		

Curtis (40) ha reportado que las distancias Ni-N dependen entre otros factores, de la naturaleza del átomo donador, siendo menor para N sp^2 que para aquellos sp^3 . Las distancias Ni-N(1), N(1)- sp^2 , de $1.844(7)\overset{\circ}{\text{Å}}$ y de $1.921(7)\overset{\circ}{\text{Å}}$ para el enlace Ni-N(4), N(4)- sp^3 , concuerdan con los propuesto por este autor.

El anillo de fenilo C(9)-C(14), es plano dentro de los límites del error experimental; mientras que el anillo de la salicilaldimina se desvía considerablemente de la planaridad, siendo las desviaciones máximas de $-0.025(9)\overset{\circ}{\text{Å}}$ para los átomos C(2) y C(6). Dado que en el ligante PHSNO no se presenta esta desviación, la no-planaridad del anillo puede ser consecuencia de la coordinación del ligante al metal.

Las distancias en el anillo quelato que se forma con el grupo de la tiosemicarbazona, reflejan una completa deslocalización electrónica. La distancia de enlace C(8)-N(2) que en el ligante era mayor que la existente entre C(8)-N(3) $1.354(10)$ y $1.334(10)\overset{\circ}{\text{Å}}$, es menor en el complejo $1.333(10)$ y $1.357(10)\overset{\circ}{\text{Å}}$; lo cual indica que la deslocalización electrónica se centra en el anillo quelato, esto mismo sucede, como se verá posteriormente, en el complejo [Ni(ACTSC-H)], y parece ser un hecho común en aquellos complejos en los que el ligante ha perdido el H sobre N(2).

La distancia C(8)-S de $1.717(9)\overset{\circ}{\text{Å}}$ aunque es significativamente mayor que en el ligante ($1.645(10)\overset{\circ}{\text{Å}}$), se encuentra entre los valores para un enlace sencillo ($1.82\overset{\circ}{\text{Å}}$) y uno doble ($1.56\overset{\circ}{\text{Å}}$) (41).

La influencia del fenilo en el N(3) se observa en las distancias C(8)-S, Ni-S y en el ángulo S-C(8)-N(4) en los que existen diferencias mayores que tres veces la desviación estandar, respecto al compuesto Ni(SNO-2H)NH como puede verse en la tabla 3.

Estos resultados concuerdan con los cálculos teóricos, en los cuales se observó que la influencia del sustituyente en el ligante se limitaba a la zona del residuo tiourea.

Los anillos fenilo C(1)-C(6) y C(9)-C(14) forman ángulos de $37.(9)$ y $130.4(9)\overset{\circ}{\text{Å}}$, respectivamente, con el plano del anillo quelato, siendo el ángulo dihedro entre ellos de $133.1(10)^\circ$.

El empaquetamiento de las moléculas en la celda unitaria se muestra en la figura 2. La estructura cristalina consiste de hileras de moléculas a lo largo del eje b. Existe un contacto corto N-H \cdots N, de $3.01(1)\overset{\circ}{\text{Å}}$, entre un N(3) y un N(2) de una molécula adyacente (-x, 1-y, 1-z). La distancia H(3A) \cdots N(2) de $2.37\overset{\circ}{\text{Å}}$ junto con el ángulo N(3)-H(3A) \cdots N(2) de 157.8° sugiere que puede existir un débil enlace intermolecular N-H \cdots N. Además de estas interacciones, las moléculas de diferentes filas se encuentran unidas

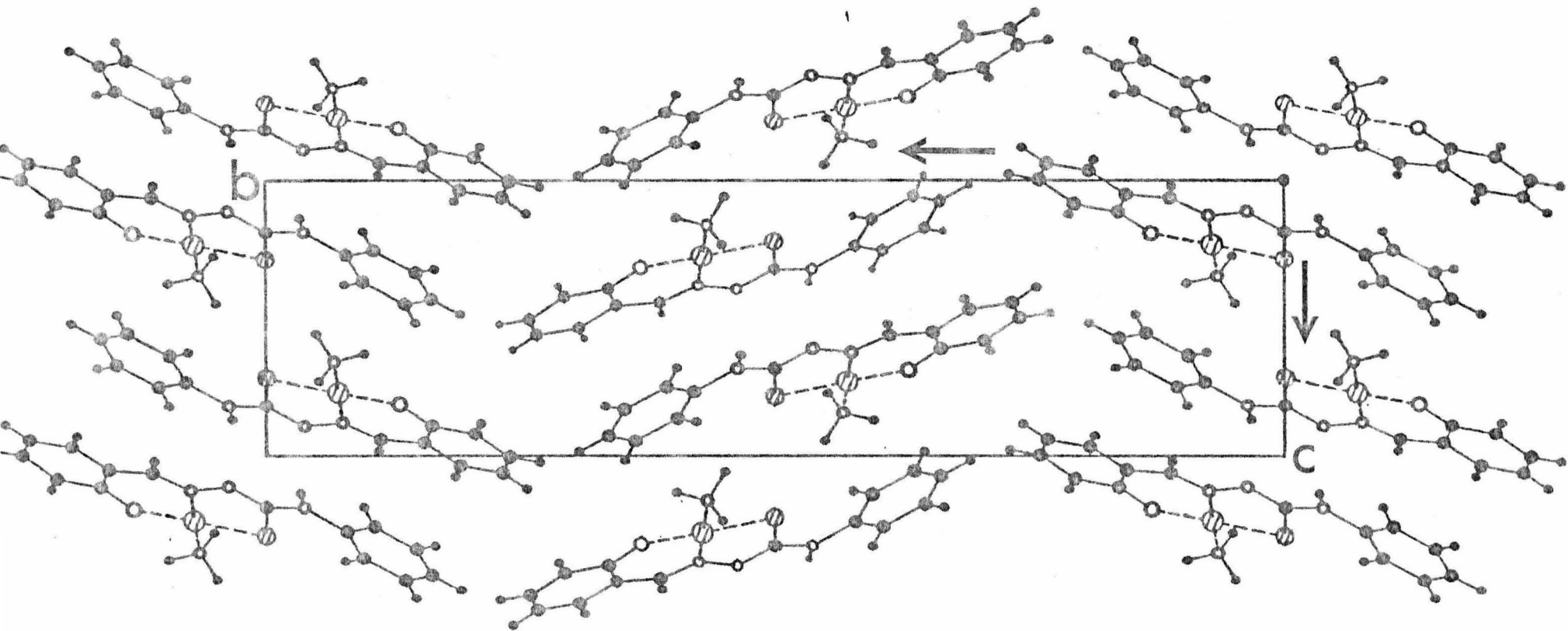


Figura 2. Estructura cristalina del compuesto $\text{Ni}(\text{PHSNO}-2\text{H})\text{NH}_3$

en el cristal por fuerzas de Van der Waals y de empaquetamiento cristalino.

ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $[\text{Cr}(\text{SNO-H})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En la figura 3 se muestra la estructura de una de las moléculas del compuesto, así como la numeración atómica correspondiente; las distancias de enlace y los ángulos para los átomos diferentes a H se encuentran en la Tabla 4. Las coordenadas atómicas finales se encuentran en la tabla 5.

La estructura cristalina del compuesto consiste de un complejo metálico catiónico con una estructura aproximadamente octaédrica, un anión perclorato y tres moléculas de agua, todas ellas unidas entre sí por una extensa cadena de enlaces de hidrógeno.

La entidad catiónica está formada por un átomo de cromo central, al cual están unidas en una configuración meridional dos ligantes SNO, A y B, que actúan como tridentados, coordinándose al metal a través de los átomos de S, N de tipo imina y O, con los átomos de S y O en posición cis y los nitrógenos trans.

La distancia C-S de 1.702(5) y 1.707(5)Å, para los ligantes A y B respectivamente, aunque es del mismo orden que el compuesto $[\text{Ni}(\text{PHSNO-2H})\text{NH}_3]$ (1.717(9)Å), es la menor reportada para ligantes tridentados derivados de la TSC. Esta longitud de enlace es significativamente menor que el valor reportado para otros compuestos,

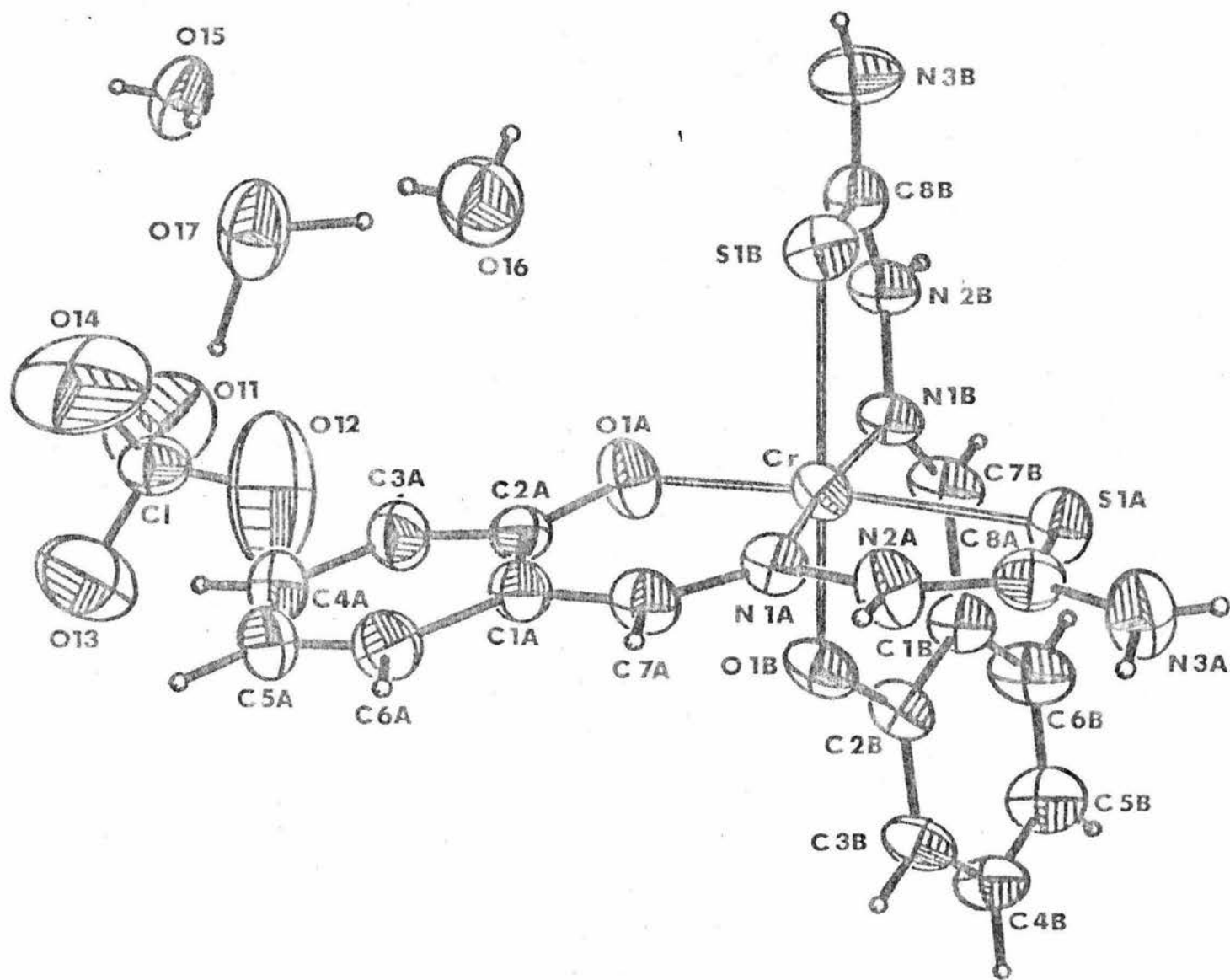


Figura 3. Estructura molecular del compuesto $[\text{Cr}(\text{SNO-H})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tabla 4. Distancias de enlace (Å) y ángulos(°) para el compuesto $[\text{Cr}(\text{SNO}-\text{H})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, con desviación estándar entre paréntesis.

Cr-S(1A)	2.407(1)	Cr-S(1B)	2.425(1)
Cr-N(1A)	2.034(4)	Cr-N(1B)	2.041(4)
Cr-O(1A)	1.947(3)	Cr-O(1B)	1.927(3)
C1-O(11)	1.414(6)	C1-O(12)	1.352(6)
C1-O(13)	1.411(7)	C1-O(14)	1.387(5)
S(1A)-C(8A)	1.702(5)	S(1B)-C(8B)	1.707(5)
N(1A)-N(2A)	1.393(5)	N(1A)-C(7A)	1.307(6)
N(2A)-C(8A)	1.336(6)	N(3A)-C(8A)	1.311(6)
N(1B)-N(2B)	1.388(6)	N(1B)-C(7B)	1.288(5)
N(2B)-C(8B)	1.344(5)	N(3B)-C(8B)	1.307(7)
O(1A)-C(2A)	1.324(6)	O(1B)-C(2B)	1.332(5)
C(1A)-C(2A)	1.419(6)	C(1A)-C(6A)	1.423(7)
C(1A)-C(7A)	1.422(6)	C(2A)-C(3A)	1.404(7)
C(3A)-C(4A)	1.382(8)	C(4A)-C(5A)	1.371(8)
C(5A)-C(6A)	1.358(8)	C(1B)-C(2B)	1.421(7)
C(1B)-C(6B)	1.406(6)	C(1B)-C(7B)	1.433(7)
C(2B)-C(3B)	1.398(7)	C(3B)-C(4B)	1.376(6)
C(4B)-C(5B)	1.389(8)	C(5B)-C(6B)	1.363(8)

S(1A)-Cr-S(1B)	93.1(1)	S(1A)-Cr-N(1A)	82.0(1)
S(1B)-Cr-N(1A)	95.7(1)	S(1A)-Cr-N(1B)	90.4(1)
S(1B)-Cr-N(1B)	81.5(1)	N(1A)-Cr-N(1B)	171.8(1)
S(1A)-Cr-O(1A)	171.2(1)	S(1B)-Cr-O(1A)	89.0(1)
N(1A)-Cr-O(1A)	89.3(1)	N(1B)-Cr-O(1A)	98.3(1)
S(1A)-Cr-O(1B)	91.1(1)	S(1B)-Cr-O(1B)	169.4(1)
N(1A)-Cr-O(1B)	94.6(1)	N(1B)-Cr-O(1B)	88.7(1)
O(1A)-Cr-O(1B)	88.4(1)	O(11)-C1-O(12)	109.9(4)
O(11)-C1-O(13)	106.4(4)	O(12)-C1-O(13)	109.4(5)
O(11)-C1-O(14)	109.8(4)	O(12)-C1-O(14)	116.3(5)
O(13)-C1-O(14)	104.6(4)	Cr-S(1A)-C(8A)	97.5(2)
Cr-S(1B)-C(8B)	97.0(2)	Cr-N(1A)-N(2A)	118.7(3)
Cr-N(1A)-C(7A)	126.8(3)	N(2A)-N(1A)-C(7A)	114.4(4)
N(1A)-N(2A)-C(8A)	120.6(3)	Cr-N(1B)-N(2B)	119.0(2)
Cr-N(1B)-C(7B)	124.8(4)	N(2B)-N(1B)-C(7B)	116.0(4)
N(1B)-N(2B)-C(8B)	120.2(4)	Cr-O(1A)-C(2A)	129.6(3)
Cr-O(1B)-C(2B)	127.3(3)	C(2A)-C(1A)-C(6A)	118.5(4)
C(2A)-C(1A)-C(7A)	124.5(4)	C(6A)-C(1A)-C(7A)	117.0(4)
O(1A)-C(2A)-C(1A)	122.8(4)	O(1A)-C(2A)-C(3A)	119.6(4)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	117.6(4)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	121.3(5)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	121.4(5)	C(4A)-C(5A)-C(6A)	119.0(5)
C(1A)-C(6A)-C(5A)	122.2(5)	N(1A)-C(7A)-C(1A)	124.9(4)
S(1A)-C(8A)-N(2A)	120.6(3)	S(1A)-C(8A)-N(3A)	121.9(4)
N(2A)-C(8A)-N(3A)	117.5(4)	C(2B)-C(1B)-C(6B)	119.2(5)
C(2B)-C(1B)-C(7B)	122.6(4)	C(6B)-C(1B)-C(7B)	118.1(5)
O(1B)-C(2B)-C(1B)	122.7(4)	O(1B)-C(2B)-C(3B)	120.0(4)
C(1B)-C(2B)-C(3B)	117.2(4)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	122.0(5)
C(3B)-C(4B)-C(5B)	120.8(5)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	118.7(4)
C(1B)-C(6B)-C(5B)	122.2(5)	N(1B)-C(7B)-C(1B)	126.1(5)
S(1B)-C(8B)-N(2B)	120.8(4)	S(1B)-C(8B)-N(3B)	121.6(3)
N(2B)-C(8B)-N(3B)	117.4(4)		

Tabla 5. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$), para el compuesto $[\text{Cr}(\text{SNO}-\text{H})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$$U_{eq} = (U_{11} \times U_{22} \times U_{33})^{1/3}$$

	x	y	z	U_{eq}
Cr	2517(1)	6087(1)	4002(1)	31(1)
Cl	2858(1)	703(1)	4105(1)	52(1)
S(1A)	2555(1)	7721(1)	4220(1)	41(1)
S(1B)	2409(1)	6190(1)	2162(1)	41(1)
N(1A)	897(3)	6284(2)	3777(3)	32(1)
N(2A)	503(3)	7175(3)	3722(3)	39(1)
N(3A)	767(4)	8699(3)	3953(4)	50(2)
N(1B)	4146(3)	6083(3)	4167(3)	33(1)
N(2B)	4485(3)	5968(3)	3282(3)	40(1)
N(3B)	4131(3)	5933(3)	1514(3)	56(2)
O(1A)	2254(2)	4778(2)	3825(3)	46(1)
O(1B)	2866(2)	5911(2)	5496(2)	41(1)
O(11)	3853(4)	248(4)	4202(5)	127(3)
O(12)	3050(6)	1594(4)	4363(7)	172(4)
O(13)	2400(5)	279(4)	4822(4)	122(3)
O(14)	2125(5)	523(6)	3126(4)	165(4)
O(15)	3300(3)	927(3)	1281(3)	60(2)
O(16)	1604(3)	4047(3)	1495(3)	75(2)
O(17)	1811(3)	2202(3)	1779(3)	76(2)
C(1A)	370(3)	4695(3)	3776(3)	35(2)
C(2A)	1397(4)	4294(3)	3864(3)	36(2)
C(3A)	1480(4)	3339(3)	3954(4)	46(2)
C(4A)	587(4)	2806(4)	3932(4)	54(2)
C(5A)	-409(4)	3189(4)	3845(4)	52(2)
C(6A)	-517(4)	4111(4)	3766(4)	46(2)
C(7A)	162(3)	5651(3)	3714(3)	36(2)
C(8A)	1189(4)	7883(3)	3953(3)	36(2)
C(1B)	4758(4)	6369(3)	6043(4)	39(2)
C(2B)	3747(3)	6206(3)	6237(3)	35(2)
C(3B)	3719(4)	6315(3)	7268(4)	44(2)
C(4B)	4626(4)	6572(4)	8068(4)	49(2)
C(5B)	5614(4)	6729(4)	7878(4)	59(2)
C(6B)	5669(4)	6625(4)	6882(4)	57(2)
C(7B)	4904(4)	6245(3)	5031(4)	43(2)
C(8B)	3760(4)	6017(3)	2319(4)	39(2)

Tabla 6. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) para los enlaces de hidrógeno, compuesto $[\text{Cr}(\text{SNO}-\text{H})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	Posición del átomo donador	D...A	D-H	H...A	$\angle \text{D-H...A}$
N(2A)-H(2A)...O(17)	-x, 0.5+y, 0.5-z	2.848(6)	0.80	2.05	176.4
N(3A)-H(13A)...O(16)	-x, 0.5+y, 0.5-z	2.971(6)	1.00	2.00	165.4
N(2B)-H(2B)...O(15)	1-x, 0.5+y, 0.5-z	2.732(7)	0.95	1.79	170.7
O(15)-H(15A)...O(1B)	x, 0.5-y, -0.5+z	2.879(7)	0.69	2.26	152.8
O(16)-H(16A)...O(13)	x, 0.5-y, -0.5+z	2.899(7)	0.74	2.20	152.1

con este mismo ligante, en los que actúa como tridentado bivalente, como puede verse en la tabla 3.

Las distancias M-S, M-O y M-N son del mismo orden que las reportadas para compuestos octaédricos con ligantes similares, ver tabla 3.

La desviación de la simetría octaédrica de la unidad $\text{Cr}(\text{SNO-H})_2$, se refleja tanto en las distancias de enlace como en los ángulos interatómicos e interplanares. Las distancias metal ligante no son iguales, siendo los valores promedio de $1.937\overset{\circ}{\text{Å}}$ para el enlace Cr-O, $2.416\overset{\circ}{\text{Å}}$ para Cr-S y $2.038\overset{\circ}{\text{Å}}$ para Cr-N. Los ángulos O(1A)-Cr-S(1A), O(1B)-Cr-S(1B) y N(1A)-Cr-N(1B) se desvían del valor de 180° para un octaedro ideal ($171.2(1)$, $169.4(1)$ y $171.8(1)^\circ$, respectivamente).

Los 12 ángulos que en un octaedro son de 90° , se encuentran en el intervalo de $81.5(1)$ a $98.3(1)^\circ$.

El grupo salicilaldimina y el fragmento de tiosemicarbazona, son en ambos ligantes esencialmente planos, pero se encuentran girados entre sí formando un ángulo de $12.3(6)$ y $22.9(7)^\circ$ para los ligantes A y B, respectivamente.

Las interacciones por enlace de hidrógeno entre el complejo

Tabla 3. Distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos para complejos con TSCS tridentadas.

COMPUESTO	C-S	C-N3	N2-C	N1-N2	N-S	N-N	N-O	C-O	REF.
Ni(PHSNO)NH3	1.717(9)	1.357(10)	1.333(10)	1.393(9)	2.166(2)	1.844(7)	1.858(6)	1.339(11)	
Ni(SNO)NH3	1.745(7)	1.366(9)	1.299(8)	1.399(7)	2.146(2)	1.853(5)	1.851(4)	1.311(8)	42
Cr(SNO-H)2	1.702(5)	1.311(6)	1.336(6)	1.393(5)	2.407(1)	2.034(4)	1.947(3)	1.324(6)	
Cs[Fe(SNO)2]	1.743(14) 1.775(17)	1.344(21) 1.370(21)	1.337(20) 1.262(21)	1.393(18) 1.412(18)	2.457(4) 2.429(5)	2.124(11) 2.125(12)	1.936(10) 1.986(11)	1.320(16) 1.307(20)	39
Ni(ISO)TC12	1.719 1.735	1.345 1.350	1.331 1.328	1.357 1.356	2.424(2) 2.412(2)	2.026 2.013			34
PHSNO	1.645(10)	1.334(10)	1.354(10)	1.359(11)				1.361(10)	

COMPUESTO	M-N1-N2	N1-N2-C	N2-C-S	C-S-M	N1-M-S	O-M-N1	S-C-N4
Ni(PHSNO)NH3	121.5(5)	113.0(6)	121.9(6)	95.9(3)	87.7(2)	96.2(3)	122.9(6)
Ni(SNO)NH3	121.4(4)	112.9(5)	122.2(5)	95.7(2)	87.8(2)	96.1(2)	117.8(5)
Cr(SNO-H)2	118.7(3) 119.0(2)	120.2(4) 120.6(3)	120.6(3) 120.8(4)	97.5(2) 97.0(2)	82.0(1) 81.5(1)	89.3(1) 88.7(1)	121.9(4) 121.6(3)
Cs[Fe(SNO)2]	124(1) 122.8(9)	116(1) 115(1)	123(1) 125(1)	98.2(5) 96.8(6)	78.4	86.2	119(1) 116(1)
Ni(ISO)TC12	124.3(4) 125.1(4)	112.9(5) 112.8(5)	127.3(5) 126.7(5)	93.7(2) 93.2(2)	100.6(2) 100.4(2)		118.0(5) 117.9(5)
PHSNO		122.4(6)	121.3(5)				124.9(7)

catiónico, el ión perclorato y las moléculas de agua, se encuentran en la tabla 6. De los seis átomos de H de las aminas, tres de ellos se encuentran unidos a tres moléculas de agua diferentes, mientras que uno de los átomos de O coordinados se une a un H de una molécula de agua. El perclorato se encuentra unido a un catión a través de una molécula de agua.

CAPITULO 4
REACTIVIDAD DE LA TIOSEMICARBAZIDA COORDINADA

INTRODUCCION.

Se ha reportado que la actividad biológica de las TSCS está relacionada con su capacidad para quelatar iones metálicos que se encuentran en pequeñas cantidades en el organismo (trace metals) (5). French y Frunlander (43) sugirieron que su acción era la de eliminar iones metálicos esenciales de sitios críticos para el crecimiento de tumores. Petering demostró que en el caso de ciertos derivados de cobre, era el complejo metálico la entidad citotóxica en vivo (44). Este mismo autor sugirió que: en un caso límite en el que ligantes activos se usan conjuntamente con iones metálicos, el complejo metálico puede ser un vehículo para la activación del ligante como principal entidad citotóxica. Esta activación del ligante, podría verse reflejada en la reactividad del ligante una vez coordinado, por lo que resulta interesante estudiar la reactividad de la TSC y TSCS coordinadas.

La tiosemicarbazida presenta tres centros potencialmente reactivos: el N hidrazinico, N(1), el S y aunque en menor grado el N de tipo tioamida N(3). Mientras que en las TSCS serían fundamentalmente el S y en menor grado el N(3).

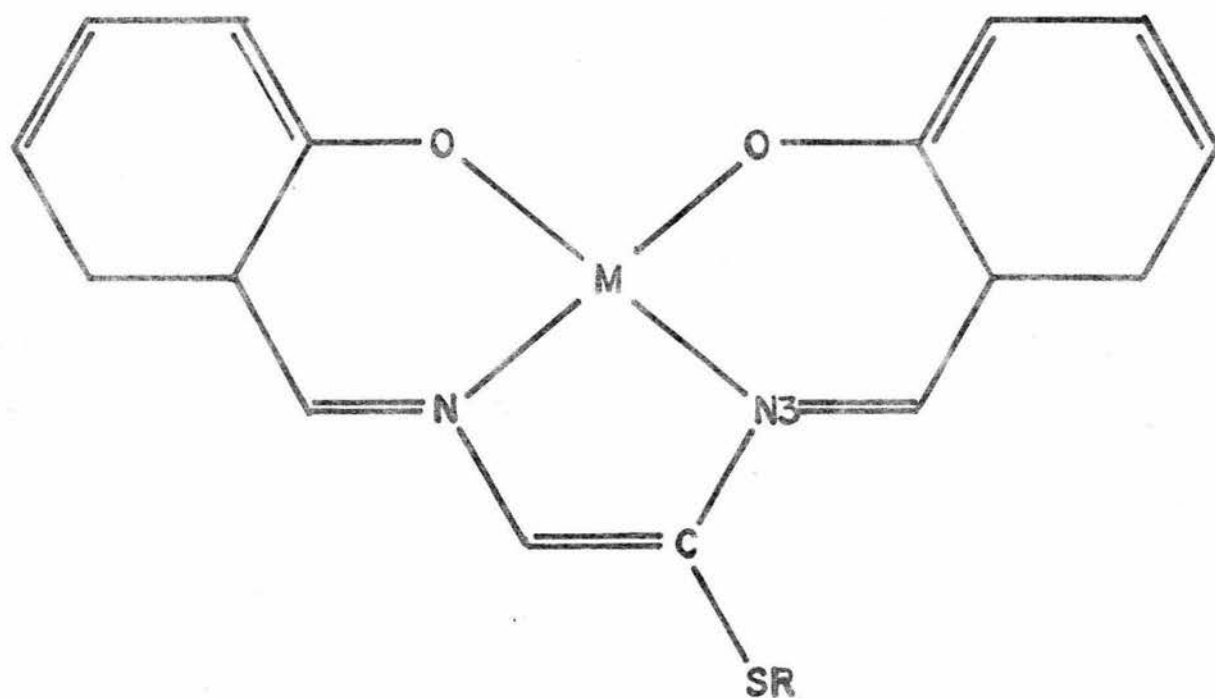
N. V. Gerbeleu y sus colaboradores (45) han estudiado la síntesis formada de complejos con la tiosemicarbazona del salicilaldehído, logrando condensaciones entre el N(3) y otra molécula de salicilaldehído. Esto da lugar a un ligante tetradentado que se coordina por los átomos de O y N, como se muestra en la figura 1.

Por otro lado, existen dos informes de estudios de reactividad sobre los S de TSCS coordinadas. S. Chandra y colaboradores reportaron la S-alquilación (46) y S-acilación (47) de complejos de níquel, desafortunadamente no presentan en el segundo caso evidencias experimentales convincentes.

En este trabajo se presenta la reacción entre el complejo de níquel $[\text{Ni}(\text{TSC-H})_2]$ y la dimetilcetona, se discute la estructura del producto obtenido y se compara con la del compuesto de partida.

RESULTADOS Y DISCUSION.

El producto de la reacción entre el complejo $[\text{Ni}(\text{TSC-H})_2]$ y dimetilcetona en un medio básico, fue un compuesto café, diamagnético, que presenta un espectro de IR exactamente igual al del complejo que se obtiene al hacer reaccionar una sal de níquel con ACTSC. Lo que sugiere que la reacción que se llevó a cabo en la parte orgánica de la molécula, fue la condensación entre el N hidrazínico y la dimetilcetona, formándose la tiosemicarbazona de la



M = VO, Ni, Cu

R = H, NH₄, Na, K

Figura 1. Complejos obtenidos por síntesis hormada, entre complejos de tipo M(II) (SNO-2II) y salicilaldehído.

acetona.

Por una evaporación lenta de las aguas madres fue posible obtener cristales adecuados para Difracción de Rayos X. El espectro de IR de estos cristales es idéntico al del polvo precipitado anteriormente.

DESCRIPCION DE LA ESTRUCTURA.

En las figuras 2 y 3 se muestra la estructura del compuesto obtenido así como la numeración atómica correspondiente y en la tabla 1 se presentan las distancias de enlace y los ángulos entre los átomos. Las coordenadas fraccionarias y factores isotrópicos tanto para los átomos pesados como los de hidrógeno se encuentran en las tablas 2-3.

El compuesto tiene una estructura cuadrado plana distorsionada, con dos ACTSC unidas al átomo central de níquel, a través del S y del N hidrazínico, formando anillos de cinco miembros; con los átomos de S (y consecuentemente los de N) en posición cis.

Los átomos unidos al metal presentan una distorsión tetragonal importante quedando S(1) y N(4) arriba y S(2) y N(1) abajo del plano ideal formado por el Ni y los átomos de S y N unidos a él. Los grupos aminos no unidos al metal se encuentran 1.16 (N(3)) y

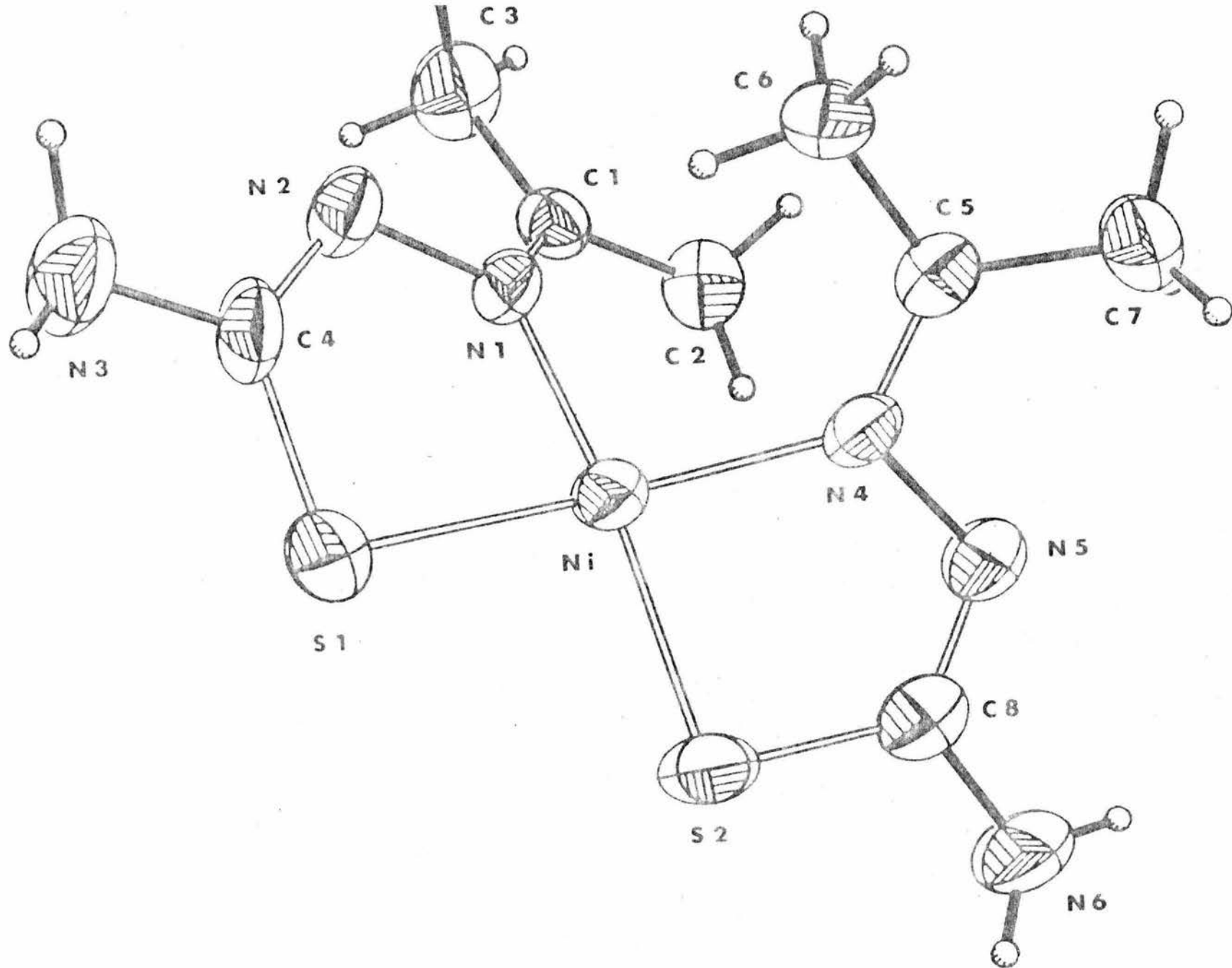


Figura 2. Estructura molecular del compuesto $\text{Ni}(\text{ACTSC-H})_2$.

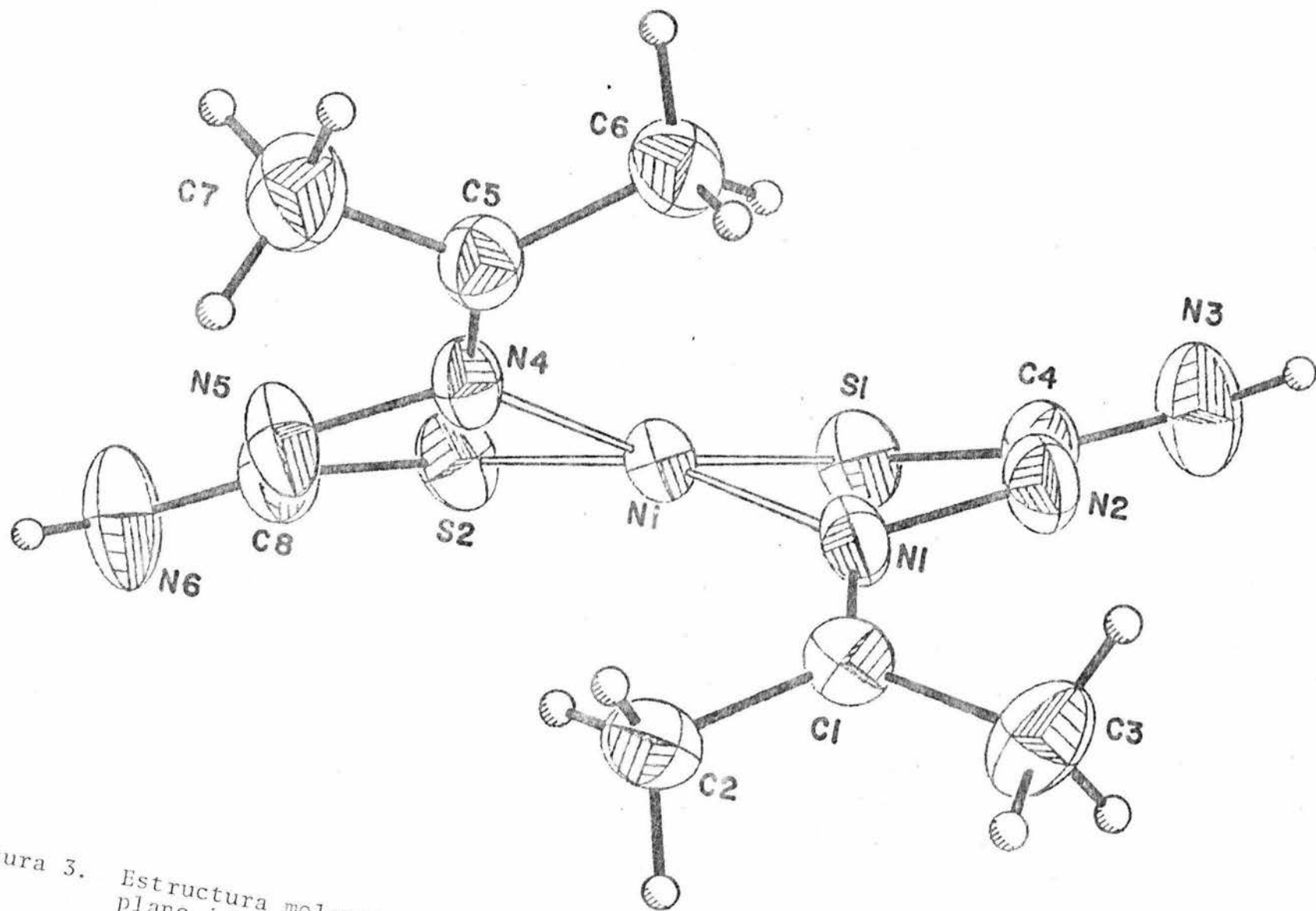


Figura 3. Estructura molecular del complejo Ni(ACTSC-H)₂ visto a lo largo del plano ideal Ni-S1-N1-S2-N4.

TABLA 1. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo [Ni(ACTSC-H)₂], con desviación estándar entre paréntesis.

Ni-S(1)	2.166(2)	Ni-S(2)	2.162(2)
Ni-N(1)	1.921(6)	Ni-N(4)	1.934(5)
S(1)-C(4)	1.760(9)	S(2)-C(8)	1.734(7)
N(1)-N(2)	1.417(7)	N(1)-C(1)	1.290(8)
N(2)-C(4)	1.277(10)	N(3)-C(4)	1.369(9)
N(4)-N(5)	1.433(7)	N(4)-C(5)	1.281(8)
N(5)-C(8)	1.309(10)	N(6)-C(8)	1.373(10)
C(1)-C(2)	1.484(8)	C(1)-C(3)	1.497(11)
C(5)-C(6)	1.489(9)	C(5)-C(7)	1.493(9)

S(1)-Ni-S(2)	93.8(1)	S(1)-Ni-N(1)	85.4(1)
S(2)-Ni-N(1)	163.1(2)	S(1)-Ni-N(4)	163.0(2)
S(2)-Ni-N(4)	86.0(2)	N(1)-Ni-N(4)	99.7(2)
Ni-S(1)-C(4)	93.5(2)	Ni-S(2)-C(8)	94.6(3)
Ni-N(1)-N(2)	118.1(4)	Ni-N(1)-C(1)	126.6(4)
N(2)-N(1)-C(1)	115.0(6)	N(1)-N(2)-C(4)	110.4(6)
Ni-N(4)-N(5)	116.6(4)	Ni-N(4)-C(5)	128.7(4)
N(5)-N(4)-C(5)	114.3(5)	N(4)-N(5)-C(8)	111.0(5)
N(1)-C(1)-C(2)	121.9(6)	N(1)-C(1)-C(3)	121.7(5)
C(2)-C(1)-C(3)	116.3(6)	S(1)-C(4)-N(2)	124.7(5)
S(1)-C(4)-N(3)	116.5(6)	N(2)-C(4)-N(3)	118.8(8)
N(4)-C(5)-C(6)	120.7(5)	N(4)-C(5)-C(7)	121.9(6)
C(6)-C(5)-C(7)	117.4(5)	S(2)-C(8)-N(5)	124.1(5)
S(2)-C(8)-N(6)	119.5(6)	N(5)-C(8)-N(6)	116.4(6)

TABLA 2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para los átomos pesados.

$$U_{eq} = (U_{11} \times U_{22} \times U_{33})^{1/3}$$

	x	y	z	U_{eq}
Ni	6970	6982(1)	5336	35(1)
S(1)	7971(1)	8376(3)	6636(2)	49(1)
S(2)	5992(1)	8031(3)	6012(2)	51(1)
N(1)	7780(3)	6765(7)	4509(4)	36(2)
N(2)	8643(4)	6661(9)	5139(5)	50(2)
N(3)	9572(4)	7523(13)	6837(6)	76(3)
N(4)	6145(3)	5136(8)	4507(4)	37(2)
N(5)	5280(3)	5695(8)	4239(4)	46(2)
N(6)	4364(4)	7592(11)	4813(7)	72(3)
C(1)	7630(4)	6850(9)	3419(5)	40(2)
C(2)	6767(4)	7135(11)	2639(5)	48(3)
C(3)	8322(4)	6737(11)	2873(5)	54(3)
C(4)	8767(4)	7423(11)	6120(6)	51(3)
C(5)	6259(4)	3395(8)	4249(5)	37(2)
C(6)	7123(4)	2594(9)	4486(6)	47(3)
C(7)	5539(5)	2087(10)	3715(7)	57(3)
C(8)	5177(4)	7017(11)	4944(7)	47(3)

Tabla 3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores isotrópicos de temperatura equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para los átomos de hidrógeno.

$$U_{eq} = (U_{11} \times U_{22} \times U_{33})^{1/3}$$

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	9642(46)	8554(87)	7298(57)	60
H(2)	9951(42)	6913(94)	6567(56)	60
H(3)	3956(50)	7198(107)	4055(58)	60
H(4)	4344(50)	8558(106)	5126(67)	60
H(2a)	6774	8129	2101	60
H(2b)	6397	7500	3073	60
H(2c)	6570	5959	2239	60
H(3a)	8682	5670	3186	60
H(3b)	8643	7904	3016	60
H(3c)	8083	6562	2066	60
H(6a)	7519	3449	4983	60
H(6b)	7259	2458	3784	60
H(6c)	7150	1360	4844	60
H(7a)	5748	897	3511	60
H(7b)	5175	2682	3044	60
H(7c)	5229	1840	4246	60

1,31 (N(6)) por arriba y abajo del mismo plano, mientras que los grupos isopropiliden lo hacen de la misma manera formando un ángulo de 105° entre ellos, como puede verse en la figura 2.

Las distancias en los anillos quelato de cinco miembros son intermedias entre los valores usuales para enlace sencillo y doble, por lo que se esperaría que estos fueran planos, sin embargo ambos se desvían considerablemente de la planaridad, siendo las desviaciones máximas de $0.208(4)$ y $-0.205(4)$ Å para N(1) y N(4).

Los ángulos S(2)-Ni-N(4) y S(1)-Ni-N(1) son de $86.0(2)$ y $85.4(1)^\circ$ mientras que el ángulo formado por S(2)-Ni-S(1) es de $93.8(1)^\circ$ y el de N(4)-Ni-N(1) de $99.7(2)$ desviándose todos ellos de los esperados para una estructura cuadrado plana.

Dentro del cristal las moléculas se encuentran unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals y de empaquetamiento cristalino.

Este compuesto es el primero en que se reporta la estructura molecular de la ACTSC actuando como monovalente y el primero con este ligante que posea una estructura cuadrado plana con los átomos de S cis uno respecto al otro.

Las distancias Ni-S se encuentran en el intervalo de 2.1-2.3 Å reportadas para complejos cuadrado planos de Ni(II), de acuerdo

con los datos de López-Castro y Truter (48).

Como puede verse en la tabla 4 las distancias Ni-S en los complejos cuadrado planos de Ni con TSC son menores mientras que las distancias C-S son mayores para aquellos con estructura cis, esto puede deberse al mayor efecto trans del S respecta al N que permite un mejor enlace Ni-S en los compuestos cis y como consecuencia un debilitamiento de la unión C-S. Tanto para la TSC como para la ACTSC las diferencias en distancias y ángulos entre el ligante libre y coordinado son pequeñas cuando estos se encuentran actuando sin carga, mientras que cuando actúan como monovalentes, existen diferencias muy claras tal y como puede verse en la tabla 4.

Si se comparan los anillos quelato formados por estos ligantes como neutros y monovalentes se nota una diferencia significativa sobre todo en el ángulo N(1)-N(2)-C.

En el ligante ACTSC la distancia N(3)-C es menor de la distancia C-N(2) (1.334(6) y 1.342(6)) esta situación se invierte en el complejo Ni(ACTSC-H)₂, (1.369(9), 1.373(10) y 1.277(10), 1.309(10) respectivamente) lo cual indica que la deslocalización electrónica se centra en el anillo quelato; mientras que en los complejos con ligantes neutros, se conserva el mismo orden en las distancias C-N, de lo que se deduce que no hay mayor delocalización por efecto de la quelatación.

Tabla 4. Distancias (Å) interatómicas de complejos con TSC y ACTSC.

COMPUESTO	M-S	M-H	N3-C	C-S	C-N2	N1-N2	C=N1	REF.
TSC			1.316(3)	1.707(2)	1.326(2)	1.411(2)		16
Ni(TSC-H)2	2.155(3)	1.911(14)	1.436(17)	1.746(13)	1.247(15)	1.537(17)		54
Ni(TSC)-SO4 ^{T1}	2.16(1)	1.90(2)	1.29(5)	1.75(3)	1.33(5)	1.44(4)		63
Ni(TSC)-SO4 ^{T2}	2.149(1)	1.926(3)	1.323(5)	1.721(3)	1.327(5)	1.431(4)		64
Ni(TSC)-SO4 ^C	2.149(1)	1.930(3)	1.331(4)	1.731(3)	1.336(4)	1.428(4)		64
Ni(TSC)-NO3 ^T	2.185(1)	1.920(4)	1.320(6)	1.712(5)	1.321(7)	1.426(6)		65
Ni(TSC)-NO3 ^C	2.150(5)	1.945(11) 1.964(10)	1.286(19) 1.273(18)	1.771(16) 1.723(14)	1.301(18) 1.309(18)	1.436(15) 1.418(15)		65
ACTSC			1.334(6)	1.690(5)	1.342(6)	1.398(6)	1.286(7)	19
Ni(ACTSC-H)2	2.166(2) 2.162(2)	1.921(6) 1.934(5)	1.369(9) 1.373(10)	1.760(9) 1.734(7)	1.277(10) 1.309(10)	1.417(7) 1.433(7)	1.290(8) 1.281(8)	
Ni(ACTSC)Cl	2.290(2) 2.315(2)	2.131(5) 1.129(5)	1.311(9) 1.326(8)	1.710(7) 1.698(7)	1.323(9) 1.324(9)	1.384(8) 1.397(7)	1.267(9) 1.283(9)	60
Ni(ACTSC)NO3	2.337(5) 2.315(5)	2.139(12) 2.098(11)	1.313(23) 1.339(18)	1.674(18) 1.650(16)	1.344(25) 1.337(21)	1.405(18) 1.392(17)	1.319(22) 1.286(19)	61
Zn(ACTSC)Cl2	2.303(2)	2.116(4)	1.313(8)	1.712(6)	1.332(7)	1.392(7)	1.292(7)	62

^T)trans

^C)cis

Los primeros compuestos con TSC fueron sintetizados en 1934 por Jensen (49), quien obtuvo tanto compuestos "neutros" $[M(\text{TSC-H})_2]$ como "iónicos" $[M(\text{TSC})_2]^{2+}$, con $M = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}} \text{ y } \text{Pt}^{\text{II}}$. Jensen observó que podía obtener para un mismo metal dos compuestos con la misma fórmula mínima pero diferente color y propuso que se trataba de isómeros cis y trans. Posteriormente Haines y Sun estudiando estos mismos compuestos (50), encontraron que todos ellos eran diamagnéticos y que para los de tipo iónico existían diferencias claras en el IR. Los autores hicieron patrones de IR cis y trans a partir del compuesto $[\text{Ni}(\text{TSC})_2] \text{SO}_4$ para la cual se sabía por difracción de Rayos X que la llamada forma α , tenía estructura trans (51) y supusieron que la forma β cuya estructura no se conocía en aquella época, era el isómero cis. No obstante que este último es en realidad una mezcla de ambos isómeros dentro de un mismo cristal (52), las asignaciones hechas por estos autores fueron generalmente acertadas.

Jensen reportó en compuesto "neutro" de color verde-grisáceo con fórmula $[\text{Ni}(\text{TSC-H})_2]$, pero posteriormente Nardelli al tratar de obtener un cristal único de este compuesto modificando las condiciones de reacción (utilizaron $\text{NH}_3(\text{g})$ difundido lentamente en el seno de la reacción en lugar de NH_4OH) obtuvo cristales de color rojo cuya estructura determinaron por Difracción de Rayos X y resultó ser trans (53,54). La única diferencia que pudieron encontrar entre ellos, fue que el espectro de Rayos X en polvos era di-

ferente, pero consideraron que esta se debía a un distinto empaquetamiento cristalino. Haines y Sun (50), al no encontrar ninguna diferencia en el IR entre los dos compuestos $[\text{Ni}(\text{TSC-H})_2]$ y basándose en la determinación estructural de Nardelli concluyeron que ambos tenían estructura trans.

El compuesto cis- $[\text{Ni}(\text{ACTSC-H})_2]$ se sintetizó a partir del complejo $[\text{Ni}(\text{TSC-H})_2]$ verde grisáceo, por lo que resulta sorprendente que el producto obtenido sea cis, si como han afirmado los autores antes citados, se partió de uno con estructura trans.

Si se considera el impedimento estérico de los metilos del grupo isopropiliden, impedimento que no ha permitido sintetizar compuestos octaédricos con el ligante ACTSC (55), surge de manera natural la duda de que el compuesto verde grisáceo realmente tenga una estructura trans. Se pensó que la comparación de los espectros de difracción de Rayos X en polvos de los compuestos, verde grisáceo, rojo y el aquí reportado cis- $[\text{Ni}(\text{ACTSC-H})_2]$ aclararían esta duda. Sin embargo, los resultados obtenidos no permiten una proposición definitiva respecto a la estructura molecular (cis o trans), porque al ser diferentes los ligantes, los patrones de difracción, (que son todos diferentes) pueden variar por esta razón y no necesariamente por diferencias cis-trans.

Dado que los espectros de IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{ACTSC-H})_2]$

independientemente de la técnica de síntesis utilizada, siempre eran iguales (lo mismo sucede con el complejo $[\text{Ni}(\text{TSC-H})_2]$, se puede suponer que para el derivado de Ni con ACTSC, la estructura cis está favorecida. En la figura 5, se muestran las bandas del espectro de IR del compuesto sintetizado. Las asignaciones se hicieron de acuerdo con los datos reportados en la literatura (56-58).

Con la intención de buscar alguna diferencia en la estructura electrónica de los ligantes que pudiera ayudar a entender el porqué está favorecida la estructura cis en el complejo con ACTSC, se realizaron cálculos teóricos con el método CNDO para ambos ligantes sin el protón en el N(2) y con un giro de 180° sobre el enlace N(2)-C(3), con la intención de colocar a los ligantes en una posición similar a aquella en la que se coordinan. Las cargas electrónicas sobre los átomos, calculadas con el método citado, se muestran en la figura 4.

En los átomos donadores se notan algunas diferencias importantes entre los dos ligantes. Para ambos la carga en el S aumenta respecto al ligante neutro, de -0.467 a -0.733 para la TSC y de -0.475 a -0.683 para la ACTSC, mientras que en el N hidrazínico, N(1), aumenta en el caso del TSC (de -0.097 a -0.170) respecto al compuesto neutro, pero disminuye notablemente en relación al ligante ACTSC neutro (de -0.127 a -0.048). Dada la menor basicidad del N(1) de la ACTSC⁻, los átomos de S, que resultan mucho más básicos, probablemente dirigen la reacción y tienden a formar el enlace Ni-S más fuerte.

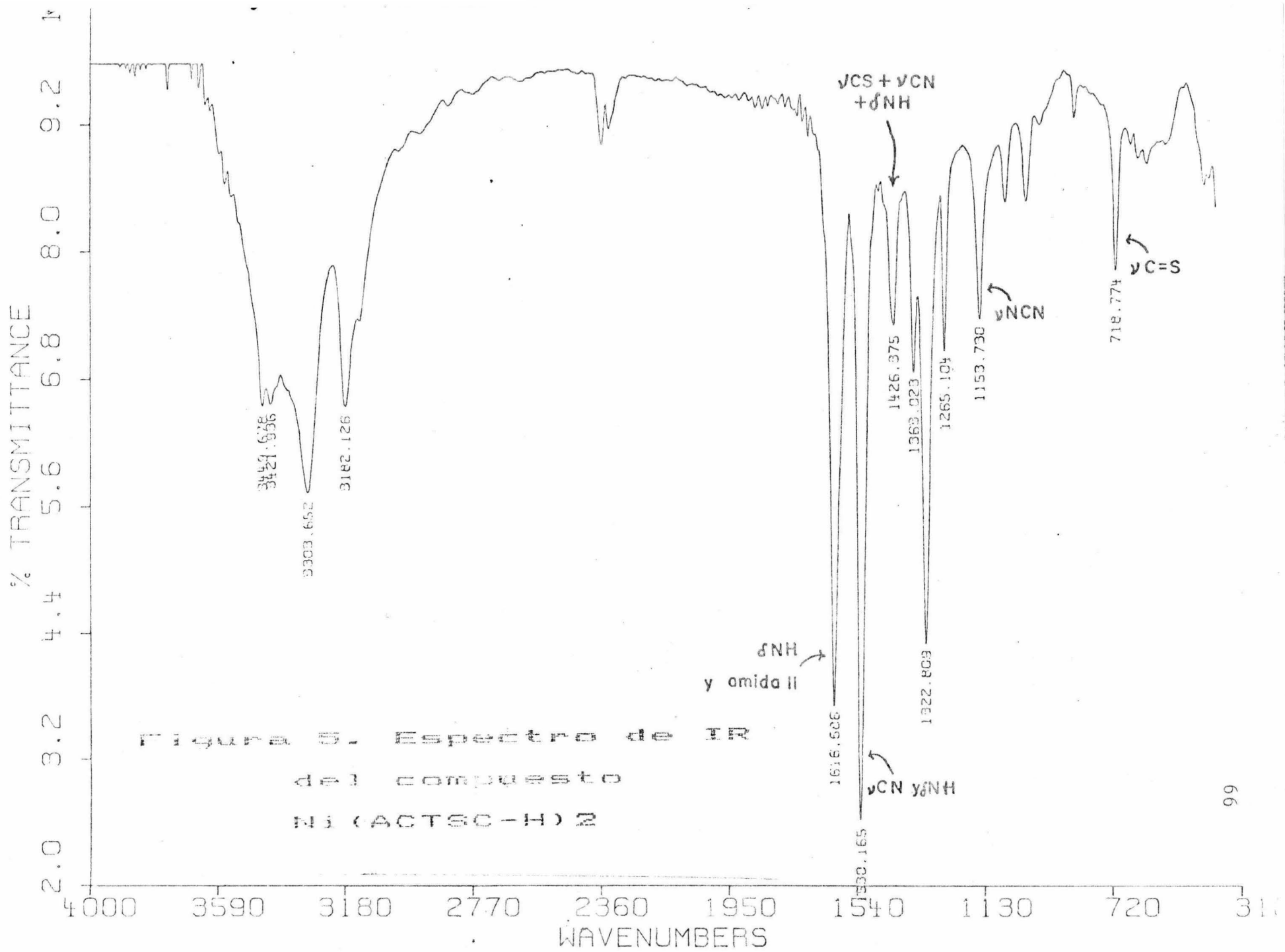


FIGURA 9. Espectro de IR
del compuesto
Ni(Actec-H)₂

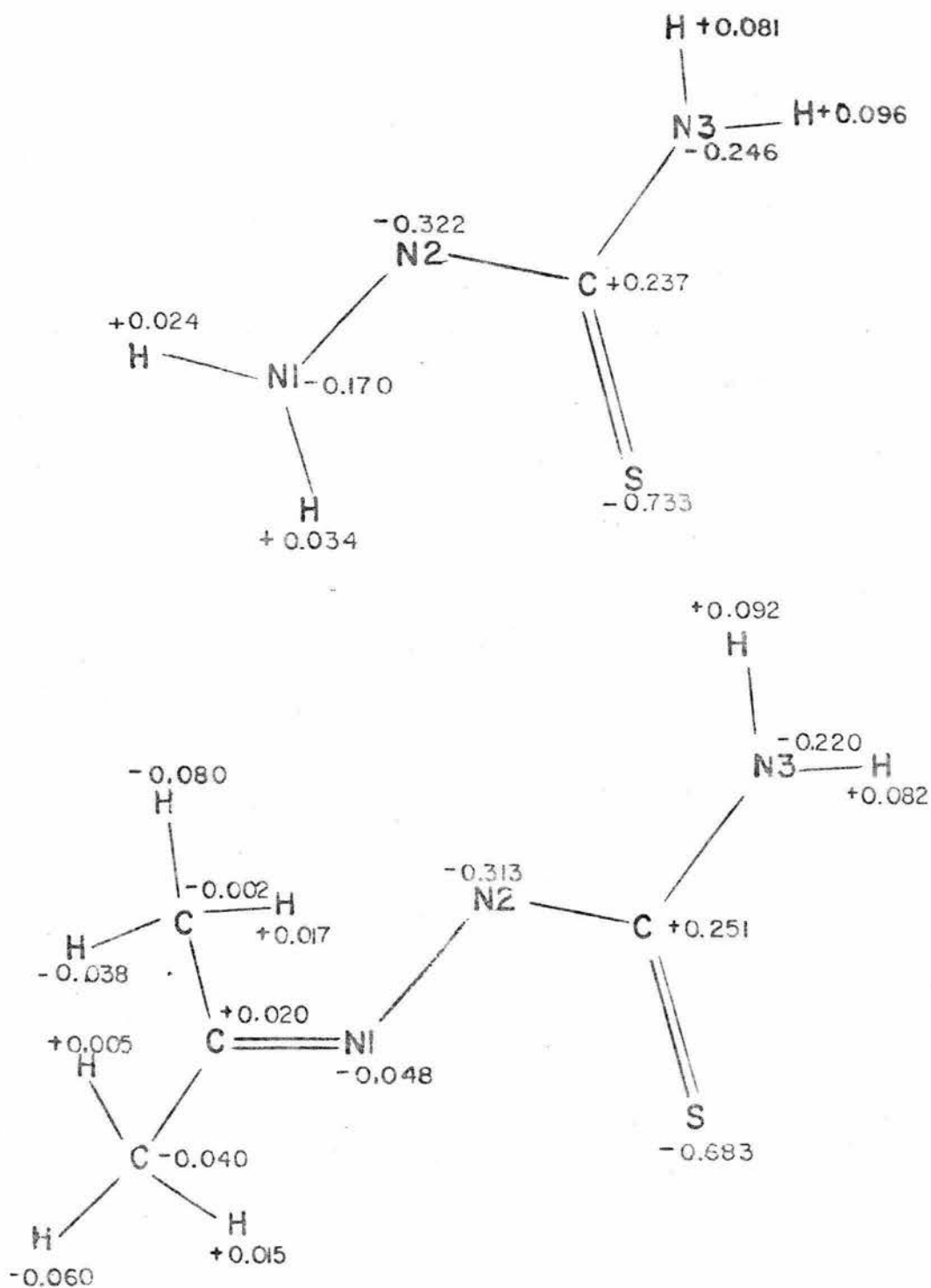


Figura 4. Cargas electrónicas sobre los átomos de los ligandos TSC y ACTSC monovalentes, con un giro de 180° sobre el enlace N2-C, calculados por el método CNDO.

Como se había comentado anteriormente, al comparar la distancia Ni-S en complejos de TSC con estructura cis y trans, se observa que esta distancia es menor en los compuestos cis, lo que indica que el enlace Ni-S es más fuerte en estos casos. Por lo anterior, parece ser que la formación del enlace Ni-S es, desde el punto de vista energético, un factor más importante que el impedimento estérico de los grupos isopropiliden. Por otro lado, el impedimento estérico puede reducirse fácilmente, dado que en la molécula existe espacio suficiente para que los grupos voluminosos se acomoden sin interferirse entre sí.

Si lo anterior fuera válido, se podría esperar que en un caso límite, en el que la basicidad del N(1) se disminuya en forma notable, el ligante se coordinaría únicamente a través del S. Este hecho ha sido reportado por Bellito y Tomlinson(59), quienes determinaron la estructura molecular, por medio de Rayos X, de un compuesto de Co(II) con la tiosemicarbazona de la acetofenona, en el cual los ligantes se encuentran coordinados únicamente por el átomo de S.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS Y DISOLVENTES.

Se utilizaron directamente los siguientes productos, de grado reactivo: Acetato de níquel (II), perclorato de cromo (III) y dicromato de amonio de Alfa Products; salicilaldehído, tiosemicarbazida, 4-feniltiosemicarbazida y tiocianato de amonio de Aldrich Chemicals.

Hidróxido de potasio de Merck.

El tetratiocianato-diamincromato (III) de amonio (sal de Reinecke) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ se sintetizó de acuerdo a técnicas reportadas en la literatura (70).

Los disolventes grado técnico fueron destilados antes de ser utilizados. El benceno anhidro se obtuvo por medio de la técnica sugerida por Jolly (66) y el etanol absoluto de J. T. Baker.

INSTRUMENTOS.

Los espectros de IR se obtuvieron en un aparato Nicolet FT-SX en pastillas de KBr.

Los espectros de masas en un instrumento Hewlett-Packard 5 98 SB a 70eV, por introducción directa a una temperatura de la cá-

mara de aprox. 240°C.

Los puntos de fusión se determinaron en un Fisher-Johns y no fueron corregidos.

Los espectros de difracción de rayos X en polvos se determinaron en un aparato Philips PW-1120/00.

Las estructuras cristalinas y moleculares se determinaron en un difractómetro Nicolet R3 de cuatro círculos acoplado a una computadora NOVA 54, utilizando un sistema de programas SHELXTL(69).

SINTESIS.

Los ligantes fueron sintetizados de acuerdo a técnicas reportadas en la literatura (67,68).

El compuesto $[\text{Ni}(\text{PHSNO})\text{NH}_3]$ se obtuvo de acuerdo a la síntesis sugerida por Gyepes (42): Se disuelven 271mg (1mmol) de PHSNO en 30 ml de metanol caliente; a esta disolución caliente se le agrega una disolución de 249 mg (1mmol) de acetato de níquel (II) en 30 ml de una disolución de amoníaco en metanol al 5%. La disolución obtenida se mantiene a reflujo durante 15 min. y se deja enfriar. El producto café-rojizo obtenido, se filtra y lava con una disolución de amoníaco en metanol al 2% y se seca en un desecador al vacío.

El compuesto $[\text{Cr}(\text{SNO})_2] \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se sintetizó siguiendo las técnicas sugeridas por Ablov (36): Se disuelven en un vaso de precipitados, 390mg (1mmol) de SNO en 30ml de metanol caliente y, se le agregan 365mg (1mmol) de perclorato de cromo (III) disuelto en 5ml de agua, se mantiene la disolución con agitación durante 15 min.

Se deja reposar hasta obtener cristales (2-3 semanas). El producto obtenido se filtra, lava con eter y seca en desecador al vacío.

Este compuesto también puede obtenerse por la siguiente técnica: Se ponen a reflujo durante 3 horas en 30ml de etanol, 390mg (2mmol) de SNO y 340mg (1mmol) de tetratiocionato-diamincromato (III) de amonio $(\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, sal de Reinecks). Después de dejar enfriar se filtra el producto obtenido, se lava con etanol y se seca al vacío.

A 500mg de este compuesto $([\text{Cr}(\text{SNO-H})(\text{SNO-2H}) \cdot \text{H}_2\text{O})$ se les agregan 3ml de una disolución 1-10 de HClO_4 en etanol. El sólido se disuelve en frío para posteriormente precipitar el compuesto deseado, este se filtra, lava con eter y seca en desecador del vacío.

Para la síntesis de los complejos $[\text{Ni}(\text{TSC-H})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{ACTSC-H})_2]$, se siguieron las técnicas sugeridas por Nardelli (53), con ligeras

modificaciones, haciendo reaccionar acetato de níquel con el ligante correspondiente en una relación molar 1:2, M:L, en agua y elevando el pH hasta que precipita el compuesto deseado. El pH se modificó de dos maneras:

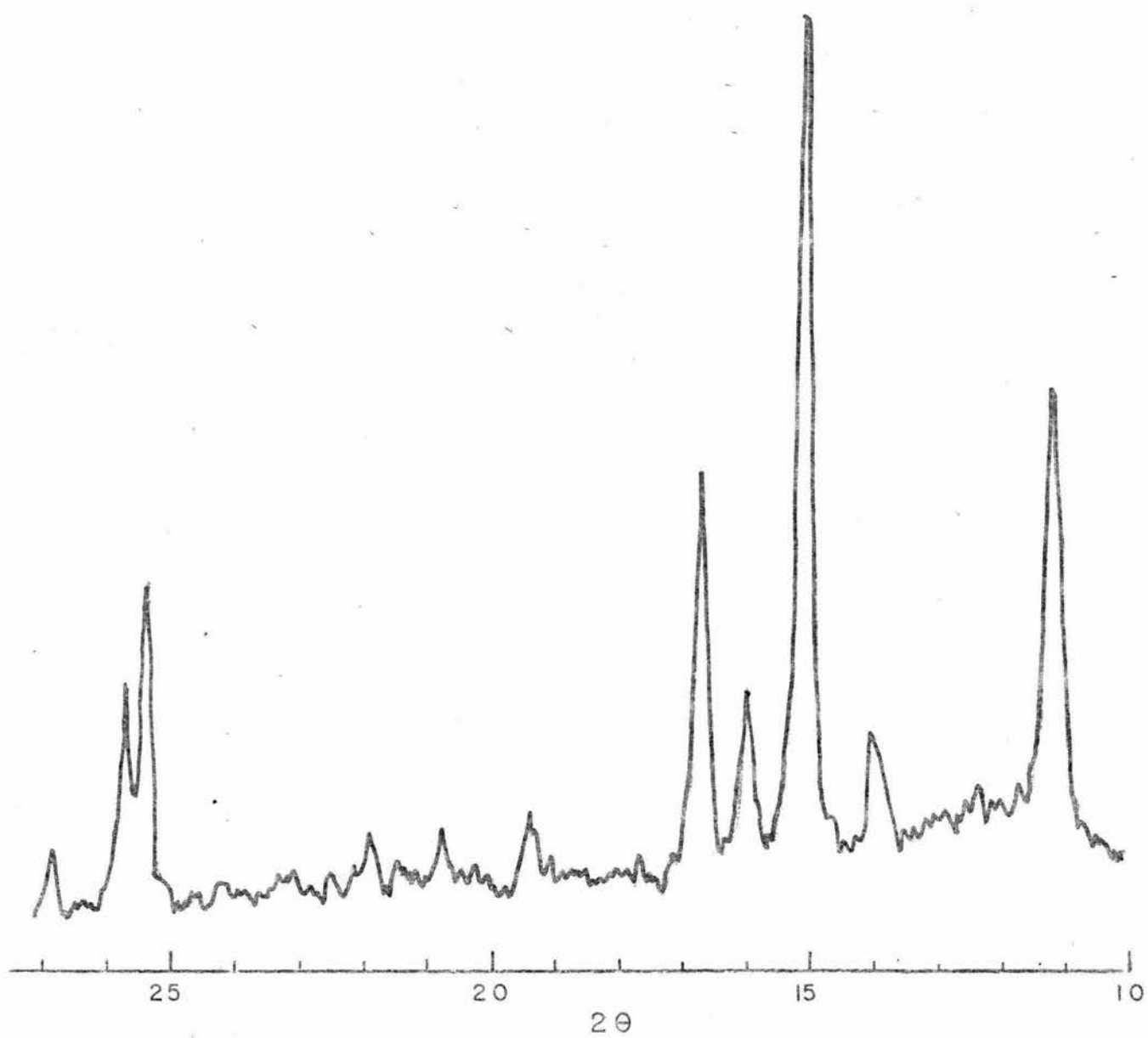
1) Agregando NH_4OH gota a gota y manteniendo el medio de reacción bajo agitación, hasta que el compuesto deseado precipitaba. Se utilizaron dos caminos; el primero con soluciones muy diluidas: 158mg (2mmol) de TSC + 249mg (1mmol) de acetato de níquel (II) en 1 lt. de agua agregando 4ml de NH_4OH en 250ml de agua y enfriando con hielo por fuera el matraz en el que se llevaba a cabo la reacción. El segundo, en disoluciones concentradas usando únicamente el agua necesaria para disolver al ligante y amoniaco concentrado.

2) Disolviendo la sal metálica y el ligante en la cantidad mínima necesaria de agua y manteniendo sobre el medio de reacción una atmósfera de NH_3/Ar , a la presión que permite un burbujeador de aceite.

Reacción entre $\text{Ni}(\text{TSC-H})_2$ y acetona.

En un matraz de bola de 250ml con agitador magnético y refrigerante, se pone a reflujo una suspensión de 262mg (2mmoles) de $\text{Ni}(\text{TSC-H})_2$ en 100ml de acetona y 2ml de una solución 1N de KOH, des

pués de que el producto cambia de un color café-verdoso a café obsuro, el reflujo se mantiene por 1 hora más se filtra, se lava abundantemente con acetona, etanol y agua, y se seca en un desecador a vacío.



Espectro de difracción de Rayos X en polvos
del compuesto Ni(ACTSC-H)₂

DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR
POR DIFRACCION DE RAYOS X

PHSNO, MeOPHSNO.

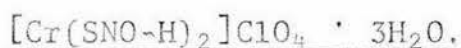
Se utilizó para el compuesto PHSNO un cristal de 0.06 x 0.04 x 0.60 mm (0.20 x 0.20 x 0.30 mm, MeOPHSNO) y radiación monocromada con un cristal de grafito de $\text{CuK}\alpha$ ($\text{MoK}\alpha$, MeOPHSNO). Los parámetros de la red se obtuvieron de 25 reflexiones centradas por la máquina con $6.5 < 2\theta < 28.9^\circ$ ($7.9 < 2\theta < 20.4^\circ$, MeOPHSNO). Se recolectaron 1817 reflexiones no equivalentes con $3 < 2\theta < 115^\circ$ para cuatro octantes (2715 reflexiones no equivalentes con $3 < 2\theta < 45^\circ$ para 2 octantes, MeOPHSNO), de las cuales 1323 (1696, MeOPHSNO) tenían $I > 2.5\sigma(I)$ y se usaron para el afinamiento. Los límites de los índices de reflexión fueron: $h \pm 11$, $k \pm 18$, $l 0 \rightarrow 5$ ($h \pm 11$, $k 0 \rightarrow 10$, $l 0 \rightarrow 19$, MeOPHSNO). En la toma de datos se utilizó la técnica de barrido en el ángulo ω , la velocidad de barrido fue variable y la amplitud de barrido de 1.0° (θ). Dos reflexiones standard ($1 \bar{1} 1$; $\bar{2} 3 0$) ($3 0 \bar{2}$; $3 1 1$, MeOPHSNO) fueron verificadas cada 50 mediciones; y no presentaron variación significativa. Se hizo la corrección Lorentz-polarización, se ignoró la corrección por absorción (corrección empírica de la absorción basada en las mediciones de intensidad de las reflexiones a diferentes ángulos azimutales, transmisión máxima 0.199, mínima 0.178; MeOPHSNO). $R_{\text{int}} = 0.019$ ($R_{\text{int}} = 0.076$, MeOPHSNO). Ambas estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el paquete de

programas SHELXTL(69). El afinamiento por mínimos cuadrados para todos los átomos diferentes de H fue tratado anisotrópicamente; los átomos de H de los grupos CH y CH₃ se forzaron a permanecer unidos a los átomos de C; los átomos de H unidos a N y O se encontraron en un mapa de diferencia de Fourier en un estado avanzado del afinamiento anisotrópico y sus coordenadas fueron afinadas; todos los átomos de H tuvieron un factor isotrópico de temperatura fijo, $U=0.06\text{\AA}^2$. La $\sum \omega(\Delta F)^2$ fue minimizada con $\omega = |\sigma^2(F_o) + G(F_o)^2|^{-1}$ siendo $G = 0.00176$ (0.01032, MeOPHSNO), $(A/\sigma)_{\text{max}} = 0.020$ (0.073, MeOPHSNO); la densidad electrónica residual estuvo entre -0.580 y 0.625 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ (-0.359 a 1.022 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$, MeOPHSNO); siendo los valores finales de $R = 0.099$ y $\omega R = 0.136$ (0.089 y 0.136, MeOPHSNO). Los factores de dispersión se tomaron de las tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X, (71).

[Ni(ACTSC-H)₂]

Se utilizó un cristal de 0.12 x 0.22 x 0.30 mm, los parámetros de la red se obtuvieron de 25 reflexiones centradas por la máquina con $5.1 < 2\theta < 22.0^\circ$ (radiación MoK α , $\lambda = 0.7107\text{\AA}$). Las reflexiones en dos octantes del espacio recíproco se midieron dentro de un límite de los índices de reflexión de h 0 \rightarrow 18, k 0 \rightarrow 8 y l \pm 14. En la toma de datos se utilizó la técnica de barrido por el ángulo ω , con radiación de MoK α monocromada con un cristal de grafito, la velocidad de barrido fue variable y la amplitud de barrido de $1.0^\circ(\theta)$,

dispersión y de corrección anómala por dispersión para S, N y O se tomaron de la Tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X (71), el parámetro isotrópico de extinción fue $x = 0.00009$. El mapa de diferencia de Fourier no reveló picos mayores que aquellos asignados a átomos de H, siendo la densidad electrónica residual $\Delta\rho$ de -0.20 a 0.26 \AA^{-3} .



Se utilizó un cristal de $0.22 \times 0.22 \times 0.52$ mm y radiación de $\text{MoK}\alpha$ monocromada con un cristal de grafito. Los parámetros de la red se obtuvieron de 25 reflexiones centradas por la máquina con $4.2 < 2\theta < 16.9^\circ$. Se colectaron 3455 reflexiones con $3 < 2\theta < 45^\circ$, siendo 2568 reflexiones independientes con $I > 2.5 \sigma(I)$. $R_{\text{int}} = 0.0160$. Los límites de los índices de reflexión fueron $h -13 \rightarrow 12$, $k 0 \rightarrow 15$, $l 0 \rightarrow 14$. En la toma de datos se utilizó la técnica de barrido por el ángulo ω , con velocidad de barrido variable y amplitud de barrido de 1.0° (θ), dos reflexiones estándar ($50\bar{2}$, $10\bar{2}$) fueron verificadas cada 50 mediciones. Se hizo corrección Lorentz-polarización y, se aplicó corrección por absorción numérica (69), la estructura fue resuelta por combinación de métodos directos y expansión parcial de la estructura por un procedimiento iterativo E-Fourier usando SHELXTL (69); se hizo un refinamiento anisotrópico por mínimos cuadrados para todos los átomos diferentes a H; los átomos de H unidos a átomos de C, con $u = 0.06 \text{ \AA}^2$ isotrópico fijo; las coorde

dos reflexiones estandard (0, $\bar{1}$, $\bar{3}$; 1 1 $\bar{1}$) fueron verificadas cada 50 mediciones. Las intensidades fueron corregidas usando Lorentz, efectos de polarización y correcciones por absorción empírica basadas en mediciones de intensidad de las reflexiones a diferentes ángulos azimetales, con transmisión máxima de 0.229 y mínima de 0.188. De las 1025 reflexiones colectadas dentro del límite para 2θ de 3-45° 883 tenían valores de $|F_o|^2$ mayores que tres veces su variación estandard estimada, estas se usaron en el afinamiento final de los parámetros estructurales. Los datos se ajustaron a una escala absoluta aproximada con un valor de $U = 0.033\text{Å}^2$.

La estructura se resolvió por el método del átomo pesado, utilizando el sistema SHELXTL(69). El refinamiento por mínimos cuadrados de todos los átomos diferentes a H se trató anisotropicamente y los átomos de H de los grupos CH_3 fueron forzados a quedar unidos a átomos de C, sin embargo los átomos de H unidos a los grupos NH_2 se encontraron por un mapa de diferencia de Fourier en un estado avanzado del afinamiento anisotrópico; todos los átomos de H tuvieron un factor de temperatura isotrópico fijo de $U = 0.06\text{Å}^2$. La función minimizada fue $\sum \omega (\Delta F)^2$ con un peso estadístico de la forma $\omega = |\sigma^2 (F_o) + G(F_o)^2|^{-1}$ donde σ es la desviación standard de las amplitudes observadas, basada en un conteo estadístico de G una variable a ser ajustada después de cada ciclo, con un valor final de $G = 0.0003$. Siendo los valores finales de $R = 0.028$ y $wR = 0.031$ ($wR = [\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2]^{\frac{1}{2}}$), los factores atómicos de

**QUÍMICA**
D. E. F. G.

nadas de los átomos de H unidas a N y O (ω) fueron afinadas; $\sum \omega(F)^2$ fue minimizada con $\omega = |\sigma^2(F_0) + (F_0)^2|^{-1}$, con $\sigma(F_0)$ basada en conteo estadístico, el valor final de $G = 0.00114$; el parámetro isotrópico de extinción $X = 0.00016$; $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.07$; la densidad electrónica residual estuvo entre -0.35 y $0.73 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; siendo los valores finales de $R = 0.048$ y $\omega R = 0.062$; los factores de dispersión se tomaron de las Tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X, (71).

[Ni(PhSNO-2H)NH₃]

Se utilizó un cristal de $0.10 \times 0.18 \times 0.32 \text{ mm}$ y radiación de Mo K α monocromada con un cristal de grafito. Los parámetros de la red se obtuvieron de 25 reflexiones centradas por la máquina con $5.3 < 2\theta < 20.3^\circ$. Se colectaron 2092 reflexiones con $3 < 2\theta < 45^\circ$ para dos octantes, siendo 1452 reflexiones independientes con $I > 2.5\sigma(I)$. Los límites de los índices de reflexión fueron $h \pm 6$, $k 0 \rightarrow 10$, $l 0 \rightarrow 8$. En la toma de datos se utilizó la técnica de barrido por el ángulo ω , con velocidad de barrido variable y amplitud de barrido $1.0^\circ(\theta)$. Dos reflexiones standard fueron verificadas cada 50 mediciones; sin que presentaran variación significativa. Se hizo corrección Lorentz-polarización y la corrección por absorción fue ignorada. $R_{\text{int}} = 0.043$. La estructura fue resuelta por métodos directos usando SHELXTL (69). El afinamiento por mínimos cuadrados de todos los átomos diferentes a H fue tratado anisotrópicamente, los átomos

de H unidos a átomos de C tuvieron un factor de temperatura isotrópico fijo de $U = 0.06 \text{ \AA}^2$. $\sum \omega(\Delta F)^2$ fue minimizada con $\omega = |\sigma^2(F_o) + 0.00169(F_o)^2|^{-1}$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.04$. La densidad electrónica residual estuvo entre $\pm 0.7 e \text{ \AA}^{-3}$. El parámetro de extinción isotrópico fue $x = 0.0108$. Los valores finales de $R = 0.064$, $\omega R = 0.079$. Los factores de dispersión se tomaron de las Tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X, (71).

CONCLUSIONES

- 1) Los compuestos PHSNO y MeOPHSNO se encuentran en una conformación tal que los átomos de S y N hidrazínico están en posición anti, que es la misma que se ha observado para la TSC en el estado sólido. Esta geometría resulta ser la de menor energía en los estudios teóricos en el estado gaseoso y, aparentemente el enlace de hidrógeno N(1)...H-N(3) es un factor importante para estabilizar dicha conformación trans.
- 2) La influencia de un metóxilo en la posición 5 del salicilaldehído en un caso y de un fenilo en la posición 4 de la tiosemicarbazida en el otro, como sustituyentes en los ligantes, se manifiesta fundamentalmente sobre el átomo de S. Si este patrón se conserva para otros sustituyentes, el átomo de S y la influencia electrónica que se pueda ejercer sobre él, a través de sustituyentes, serían determinantes en las propiedades de los compuestos de coordinación (10, 72) y factores a considerar para el diseño de fármacos.

- 3) Aunque la conformación más estable no es la adecuada para la coordinación, la magnitud de la barrera rotacional que hay que vencer para que el ligante tenga la geometría adecuada es tal, que es muy probable que los conformeros se encuentren en equilibrio a temperatura ambiente, especialmente en disolución.
- 4) Existen claras diferencias en los ligantes cuando estos se coordinan actuando con carga, por pérdida del H en el N(2), o sin carga. Las distancias en los ligantes coordinados reflejan una gran deslocalización electrónica.
- 5) En los complejos de Cr y Ni cuya estructura se determinó, los ligantes SNO y PHSNO se coordinan por los átomos de S, N(1) y O, actuando en el primer caso como monovalente y como bivalente en el segundo. El estudio teórico de las correspondientes moléculas, muestran que estos átomos tienen una alta densidad electrónica.
- 6) Se pueden realizar reacciones de condensación sobre la TSC coordinada, lo cual se confirmó con la reacción de $[\text{Ni}(\text{TSC})_2]$ con la dimetilcetona.
- 7) Contrariamente a lo que sucede en los complejos con TSC de tipo $[\text{M}(\text{TSC})_2]$, para los cuales se ha propuesto una estructura

trans, el complejo $[\text{Ni}(\text{ACTSC-H})_2]$ presenta una geometría cis. El factor determinante parece ser la gran diferencia en basicidad entre el S y el N(1) que existe en la ACTSC desprotonada. Esto a su vez, permite al átomo de S más básico, buscar la formación del enlace Ni-S más fuerte, lo cual sucede cuando los átomos de S se encuentran en posición cis.

COMENTARIO FINAL

Son múltiples las interrogantes que surgen al meditar sobre el trabajo realizado, los resultados obtenidos y el conocimientos adquirido al desarrollar este tema.

Algunas de las preguntas parecen ser más interesantes que otras. ¿Qué estructura tienen los compuestos de Pt(II) y Pd(II) similares al compuesto $\text{Ni}(\text{ACTSC-H})_2$? ¿Presentan alguna actividad farmacológica los ligantes o complejos estudiados? ¿Se pueden hacer reaccionar el S y el N(3) de una tiosemicarbazona coordinada a un ión metálico? ¿Se podrán coordinar bajo condiciones adecuadas simultáneamente el S y N(3), cuáles son estas condiciones?...

Trataremos en un futuro de contestar algunas de estas preguntas. Seguramente encontraremos muchas sorpresas.

B I B L I O G R A F I A

- 1) Domagk, G., Behnisch, R., Mietzsch, F. y Schmidt, H., *Naturwissenschaften*, 33, 315 (1946).
- 2) Bauer, D.J. y Sadler, P.W. *US patent 3253991* (Cl. 167-65), *Mayo* 31 (1966) (Burroughs Wellcome & Co. (USA) Inc.); 86836 (1966).
- 3) Bennis, B. G. Gingras, B.A. y Bayley, C.H., *Appl. Microbiol.* 8, 353-356 (1960).
- 4) Orlova, N.N., Aksenova, V.A., Selidovkin, D.A. Bogdanova, N.S. y Perskin, G.N., *Russ, Pharm. Toxic.*, 348 (1968).
- 5) Petering, D.H. *Metal ions in biological systems*. Vol. 11, cap. 4 (Sigel, H. Ed.) M. Dekker, Inc., New York.
- 6) Petering, D.H., Antholine, W.E. y Saryan, L.A. *Drugs and the Pharmaceutical Sciences*. Vol. 24, Cap. 7 (Butler, G.B. Ed.) M. Dekker, Inc., New York.
- 7) French, F.A. y Blanz Jr., E.J., *Med. Chem.* 9, 585 (1966).
- 8) Campbell, M.J.M. *Cobrd. Chem. Rev.* 15, 279 (1975).
- 9) Valdés-Martínez, J. Tesis de Maestría. UNAM (1983).
- 10) Cabrera-Castillo, L. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Puebla (1984).
- 11) Palenik, G.J., Rendle, D.F. y Carter, W.S. *Acta Cryst., Sect. B30*, 2390 (1974).

- 12) Brown, J.N. y Agrawal, K.C., *Acta Cryst.* B33, 980 (1977).
- 13) Brown, J.N. y Agrawal, K.C., *Acta Cryst.* B34, 1002 (1978).
- 14) Domiano, P., Gasparri, G.F., Nardelli, M. y Sgarabotto, P., *Acta Cryst.* B25, 343 (1969).
- 15) Hansen, F. y Hazell, R.G., *Acta Chem. Scand.* 23, 1359 (1969).
- 16) Andreetti, G.D., Domiano, P., Gasparri, G.F., Nardelli, M. y Sgarabotto, *Acta Cryst.* B26, 1005 (1970).
- 17) Coghi, L., Lanfredi, A.M.M. y Tiripicchio, A., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1808 (1976).
- 18) Braibanti, A., Tiripicchio, A. y Camellini, M.T., *Acta Cryst.*, B25, 2286 (1969).
- 19) Palenik, G.J., Rendle, D.F. y Carter, W.S., *Acta Cryst.*, B30, 2390 (1974).
- 20) Restivo, R. y Palenik, G.J., *Acta Cryst.* B26, 1397 (1970).
- 21) Mathew, M. y Palenik, G.J., *Acta Cryst.*, B27, 59 (1971).
- 22) Gabe, E.J., Taylor, M.R., Glusker, J.P., Minkin, J.A. y Patterson, A.L., *Acta Cryst.*, B25, 1620 (1969).
- 23) Gors, C., Baert, F. Henichart, J.P. y Houssin, R., *J. Mol. Struct.*, 55, 223 (1979).
- 24) Manogaran, S. y Sathyanarayana, D.N., *J. Molec. Struct.* 96, 73 (1982).

- 25) Manogaran S., Sathyanarayana, D.N. y Volka, K.J. *Molec Struct.* 71, 51 (1981).
- 26) Bellito, C., Gattegno, D., Giuliani, A.M. y Bossa, M. *J. Chem. Soc. Dalton* 758 (1976).
- 27) a) Diner, S., Malrieu, J.P. y Claverie, P. *Theoret. Chim. Acta* 13, 1 (1969).
b) Germer, H.A. Jr. *Theoret. Chim. Acta* 34, 145 (1974).
- 28) QÇPE 242-CNINDO With Bond Density Calculation. Indianda University.
- 29) Mautner, H.G. y Kumler, W.D. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 97 (1956).
- 30) Cohen, I. *J. Chem. Phys.* 57, 5076 (1972).
- 31) Biyushkin, V.N., Gerasinov, V.I. y Belov, N.V. *Sov. Phys, Crystallology.* 26, 183 (1981).
- 32) Soriano-García, M., Toscano, R.A., Valdés-Martínez, J. y Fernández-G., J.M. *Acta Cryst C41*, 498 (1985).
- 33) Soriano-García, M., Valdés-Martínez, J. Toscano, R.A. y Gómez-Lara, J. *Acta Cryst. C41*, 500 (1985).
- 34) Mathew, M. y Palenik, G.J. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6310 (1969).
- 35) Ablov, A.V. y Gerbeleu, N.V., *Russ. J. Inorg. Chem.* 9, 1260 (1964).
- 36) Ablov, A.V. y Gerbeleu, N.V., *Russ. J. Inorg. Chem.* 10, 33 (1965).
- 37) Zelentzov, V.V., Ablov, A.V., Turta, K.I., Stukan, R.A., Gerbeleu, N.V., Ivanov, E.V., Bogdanov, A.P., Barba, N.A. y Bondyu, V.G., *Russ. J. Inorg. Chem.* 17, 1000 (1972).

- 38) Ablov, A.V., Stukan, R.A., Turta, K.I., Gerbeleu, N.V., Dyatlova, Ch.V. y Barba, N.A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 19, 59 (1974).
- 39) Ryabova, N.A., Pomonarev, V.I., Zelentsov, V.V. y Atovmyan, L.O. *Sov. Phys. Crystallogr.* 26, 53 (1981).
- 40) Curtis, N.F. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Nelson, G.A. Ed., pág. 219. New York. Plenum.
- 41) Sutton, L.E. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Supplement.* London. The Chemical Society (1965).
- 42) Gyepes, E., Pavelcik, F. y Beño, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.* 46, 975 (1981).
- 43) a) French, F.A. y Frunlander, B.L. *Cancer Res.* 18, 1298 (1958)
b) French, F.A. y Frunlander, B.L. *Cancer Res.* 21, 505 (1960).
- 44) Petering, H.G., Buskirk, H.H. y Crim, J.A., *Cancer Res.*, 27, 1115 (1967).
- 45) Gerbeleu, N.V. y Zhovmir, F.K. *Russ. J. Inorg. Chem.* 27, 309 (1982).
- 46) Chandra, S., Pandey, K.B. y Singh, R.P. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 11, 53 (1981).
- 47) Chandra, S., Pandeya, K.B. y Singh, R.P. *Natl. Acad. Sci. Lett. (India)* 1, 289 (1978).
- 48) López-Castro, A. y Truter, M.R. *J. Chem. Soc.* 1309 (1963).
- 49) a) Jensen, K.A. y Rancke-Madsen, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 219,

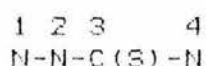
243 (1934); b) Jensen, K.A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221, 6 (1934);
c) Jensen, K.A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221, 11 (1934).

- 50) Haines, R.A. y Sun, K.K.W., *Can. J. Chem.* 46, 3241 (1968).
- 51) Gronback, R. y Rasmussen, S.E. *Acta. Chem. Scand.* 16, 2325 (1962).
- 52) Gronback, R. *Acta. Chem. Scand.* 22, 2171 (1968).
- 53) Nardelli, M. y Boldrini, P. *Gazz. Chem. Ital.* 91, 280 (1961).
- 54) Cavalca, L. Nardelli, M. y Fava, G. *Acta. Cryst.* 15, 1139 (1962).
- 55) Aktar Malik, M. y Phillips, D.J. *Aust. J. Chem.* 28, 305 (1975).
- 56) Geetharani, K. y Sathyanarayana, D.N. *Aust. J. Chem.* 30, 1617 (1977).
- 57) Beecroft, B., Campbell, M.J.M. y Grzeskowiak, R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, 55 (1974).
- 58) Campbell, M.J.M., Grzeskowiak, R. y Thomas, R. *Spectrochim. Acta* 32A, 553 (1976).
- 59) Bellito, C. y Tomlinson, A.A.G. *Inorg. Chim. Acta* 27, 269 (1978).
- 60) Mathew, M. y Palenik, G.J. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4923 (1969).
- 61) Mathew, M. Palenik, G.J. y Clark, G.R. *Inorg. Chem.* 12, 446 (1973).
- 62) Mathew, M. y Palenik, G. *Inorg. Chim. Acta* 5, 349 (1971).
- 63) Gronbaek, R. y Rasmussen, S.E. *Acta Chem. Scand.* 16, 2325 (1962).

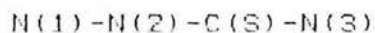
- 64) Hazell, R.G. *Acta Chem. Scand.* 22, 2171 (1968).
- 65) Hazell, R.G. *Acta Chem. Scand.* 26, 1365 (1972).
- 66) Jolly, W.L. The synthesis and characterization of inorganic compounds. Inc. Englewood Cliffs (1970).
- 67) Grammaticakis, P. *Bull. Soc. Chim. France*, 504 (1950).
- 68) Jensen, K.A., Anthoni, U., Kagi, B., Lansen, Ch. y Pedersen, C. Th., *Acta Chem. Scand.*, 22, 1 (1968).
- 69) Sheldrick, G.M. (1981). Shelxtl, revision 3. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- 70) Darkin, H.D., *Org. Syn.* coll. vol. II, 555 (1943).
- 71) International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham. Kynoch Press. (Distribuidor actual D. Reidel, Dordrecht).
- 72) Valdés-Martínez, J. Cabrera, L. y Gómez-Lara J. Afinidad (1985) en prensa.
- 73) Soriano-García, M., Valdés-Martínez J., Toscano, R.A., Gómez-Lara, J. y Villalobos-Peñalosa, M. *Acta Cryst. C.* en prensa.

GLOSARIO

La numeración usual para las diferentes posiciones en las TSC y TSCS es la siguiente:



En el presente trabajo se numeran los átomos de nitrógeno de la siguiente manera:



esta numeración para los átomos de nitrógeno se utiliza a lo largo de todo el texto. Los átomos de nitrógeno se citan de acuerdo a esta numeración y no por la posición que ocupan dentro de la TSC o TSCS.

ABREVIATURAS

TSC	tiosemicarbazida	$\text{NH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{S}) - \text{NH}_2$
TSC-H	tiosemicarbazida monovalente	
TSCS	tiosemicarbazona	$\text{RR}'\text{C}=\text{N} - \text{NH} - \text{C}(\text{S}) - \text{NR}''\text{R}''$
TSC.HCL	clorhidrato de la TSC	$\text{ClH} \cdot \text{NH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{S}) - \text{NH}_2$
TCH	tiocarbohidrazida	$\text{NH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{S}) - \text{NH} - \text{NH}_2$
ACTSC	TSCS de la acetona	ver fig.2 cap.2
ACTSC-H	ACTSC monovalente	

PHSNO	4feniltiosemicarbazona del salicilaldehido	ver fig.1 cap.1
PHSNO-H	PHSNO monovalente	
PHSNO-2H	PHSNO bivalente	
SNO	tiosemicarbazona del salicilaldehido	ver fig.3 cap. 2
SNO-H	SNO monovalente	
SNO-2H	SNO bivalente	
ISQTC	isoquinolina-1-carboxialdehido tiosemicarbazona	
5H2FPTSC	5-hidroxi-2-formilpiridina tiosemicarbazona	
4FPTSC	4-formilpiridina tiosemicarbazona	
2FTTSC	2-formiltiofeno tiosemicarbazona	
2F4FTSC	2-formil-4-fenilpiridina tiosemicarbazona	
2F4HPTSC	2-formil-4-morfolinopiridina tiosemicarbazona	
KTS	2-ceto-3-etoxibutiraldehido tiosemicarbazona	
MS4TSC	1-metil-4-saliciloil tiosemicarbazida	
Ni (PHSNO)NH ₃	[Ni (PHSNO-2H)NH ₃]	ver fig.1 cap.3
Ni (SNO)NH ₃	[Ni (SNO-2H)NH ₃]	
Ni (ISQTC)2	[Ni (ISQTC-H) ₂]	
Cr (SNO-H)2	[Cr (SNO-H) ₂]ClO ₄ .3H ₂ O	ver fig.3 cap.3
Cs [Fe (SNO)2]	Cs [Fe (SNO-2H) ₂]	
Ni (TSC-2H)2	[Ni (TSC-2H) ₂]	
Ni (TSC)-SO ₄ ^{T1}	[Ni (TSC) ₂]SO ₄ alfa	configuración trans
Ni (TSC)-SO ₄ ^{T2}	[Ni (TSC) ₂]SO ₄ beta	configuración trans
Ni (TSC)-SO ₄ ^C	[Ni (TSC) ₂]SO ₄ beta	configuración cis