



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE LAS INTERACCIONES NO
COVALENTES EN EL ARREGLO CRISTALINO DE
COMPUESTOS DEL TIPO $[Zn(fen)(SR)_2]$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A

MAGDALENA QUEZADA MIRIEL



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

VOCAL: Profesor: Armando Cabrera Ortiz

SECRETARIO: Profesor: David Morales Morales

1er. SUPLENTE: Profesor: José Manuel Méndez Stivalet

2° SUPLENTE: Profesor: Carmela Crisóstomo Lucas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 3, DEPARTAMENTO DE INORGÁNICA

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. DAVID MORALES MORALES

SUSTENTANTE:

MAGDALENA QUEZADA MIRIEL

*Resultados
preliminares
derivados de este
trabajo fueron
presentados en el
Encuentro de Química
Inorgánica 2011,
celebrado en la ciudad
de Guadalajara,
Jalisco de 29 de Junio
al 2 de Julio.*

*Y en el cuarto
congreso de
estudiantes en
ciencias celebrado en
la ciudad de
Cuernavaca, Morelos
en el Campus
Chamilpa de la UAEM
del 7 al 9 de
Septiembre de 2011.*

Agradecimientos

A mis padres *Magdalena* y *Fernando*, sabiendo que no existirá una forma de agradecer una vida de sacrificio y esfuerzo, quiero que sientan que el objetivo logrado también es de ustedes y que la fuerza que me ayudó a conseguirlo fue su apoyo. Con cariño y admiración.

A mis hermanos *Sofía* y *Fernando* porque son de esa clase de personas que todo lo comprenden y dan lo mejor de sí mismos sin esperar nada a cambio, porque saben escuchar y brindar ayuda cuando es necesario.

Al mejor compañero y amigo fiel *Rubik*

A mis amigas Wendy Talia Natalia Claudia y Hugo por su incondicional compañía y apoyo en momentos difíciles.

A Roberto González por brindarme lo mejor de sí, su amistad y compañerismo.

A los compañeros del laboratorio de Química Inorgánica 3 y al Dr. David Morales Morales por su enseñanza.

Al proyecto PAPIIT (IN201711) y a CONACyT (154732) por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

Al Dr. Rubén A. Toscano y al M. en C. Simón Hernández Ortega por su ayuda en los experimentos de difracción de rayos X. Así como al equipo técnico analítico del Instituto de Química de la UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada a través del proyecto F58692.

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones a la presente tesis, las cuales enriquecieron de manera sustancial el contenido de ésta.

Índice

Abreviaturas.....	i
Introducción.....	1
Hipótesis.....	2
Objetivos.....	3
Antecedentes.....	4
Resultados.....	27
Caracterización.....	30
Actividad biológica.....	62
Conclusiones.....	67
Referencias.....	68
Apéndice.....	69

Símbolos y Abreviaturas

Fen	1,10 fenantrolina
SR _F	Bencentiolato fluorado
Pb(SR _F) ₂	Fluorobencentiolato de plomo
TMS	Tetrametilsilano
CDCl ₃	Cloroformo deuterado

Técnicas de caracterización

RMN	Resonancia Nuclear Magnética
¹ H	Protón
¹⁹ F	Flúor desacoplado de protón
EM	Espectrometría de masas
δ	Desplazamiento químico
FAB ⁺	Bombardeo Rápido de Átomos (Fast Atomic Bombardment)
[M ⁺]	Ion molecular
PB	Pico base
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
TON	Turn Over Number

Unidades

°	Grados
°C	Grados Celsius
Å	Amstrong
g	Gramos
h	Horas
Hz	Hertz
mL	Militros
mmol	Milimol
m/z	Relación masa carga
ppm	Partes por millón

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo describe la síntesis a través de reacciones de metátesis entre la materia prima [(fen)Zn(Cl)₂] (**1**) y las sales de plomo [Pb(SR)₂] SR=SC₆F₅, SC₆F₄-4-H. Mediante este método se lograron obtener y caracterizar por diversas técnicas espectroscópicas los complejos [(fen)Zn(SC₆F₅)₂] (**2**) y [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (**3**), mientras que el análisis por difracción de rayos X de monocristal, permitió el estudio de las estructuras de estos compuestos en estado sólido y de esta manera, determinar la importancia de interacciones no covalentes básicamente de tipo π-π aromáticas y puente de hidrógeno de sus arreglos estructurales en estado sólido. Todos estos resultados se discuten en las secciones posteriores; así como también, una parte de antecedentes que resalta la relevancia de este tipo de complejos en moléculas de interés biológico y como potenciales catalizadores importantes en química verde. Las conclusiones logradas con el estudio de estos resultados se muestran en la parte final de éste trabajo, así como comentarios breves de perspectivas a futuro para el posterior desarrollo del mismo.

HIPÓTESIS

Será posible la síntesis de moléculas discretas del tipo [(fen)Zn(SR)₂] (**1**) con ligantes tiolato fluorados y el ligante bloqueador 1,10-fenantrolina. Su posterior análisis por difracción de rayos X en estado sólido de éstas especies nos permitirá determinar el efecto de la variación de contenido de flúor en el anillo aromático de los ligantes tiolatos en el arreglo estructural de éstas moléculas, así como el potencial efecto de interacciones débiles no covalentes particularmente aquellas de tipo puente de hidrogeno y π-π aromáticas, derivadas de la presencia de los ligantes seleccionados.

OBJETIVOS

Sintetizar y caracterizar derivados de zinc (II) del tipo [(fen)Zn(SR)₂] (**1**) donde SR=SC₆F₅, SC₆F₄-4-H.

Obtener cristales con las características adecuadas para su análisis por difracción de rayos X de cristal único.

Determinar el efecto de interacciones débiles no covalentes en el arreglo estructural de éstas moléculas. Así como el potencial efecto del contenido de flúor en las moléculas.

ANTECEDENTES

El zinc es un elemento de transición (Figura 1) y probablemente uno de los metales más ampliamente utilizados por los seres vivos como cofactores en las proteínas (Figura 2), esto debido no sólo a las propiedades estructurales que confieren a las proteínas sino también al papel que juegan como biocatalizadores en diversos procesos bioquímicos que mantienen el equilibrio de los seres vivos.

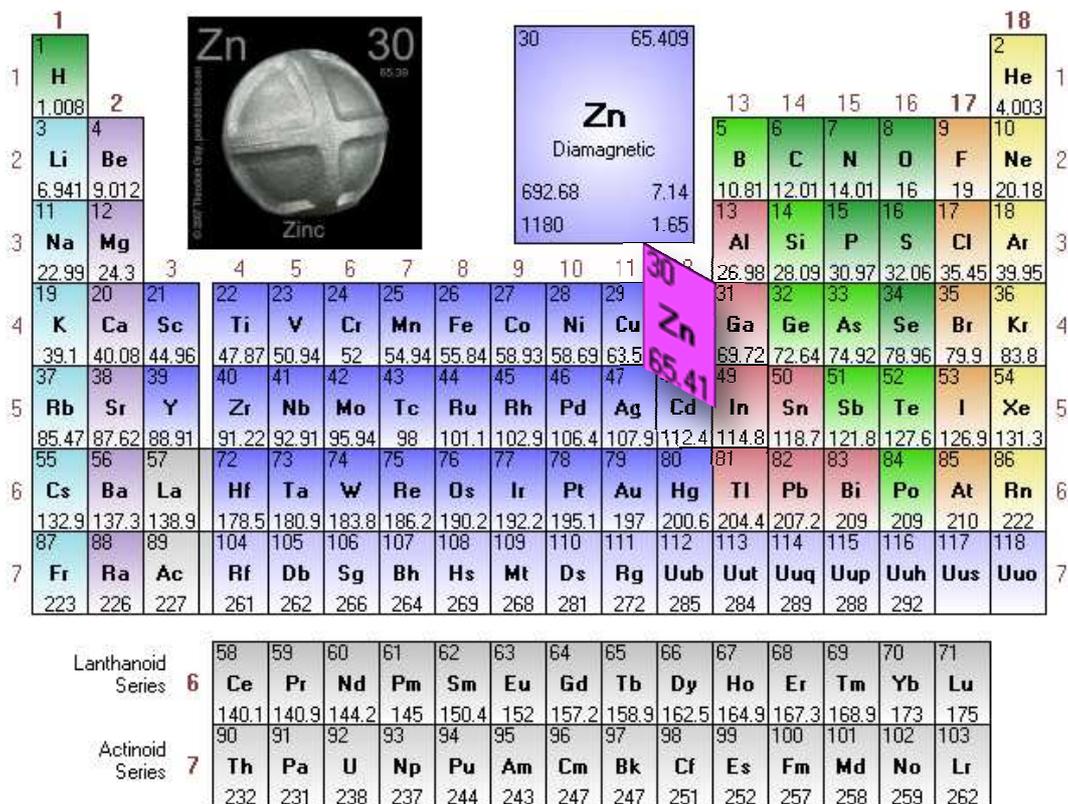


Figura 1.

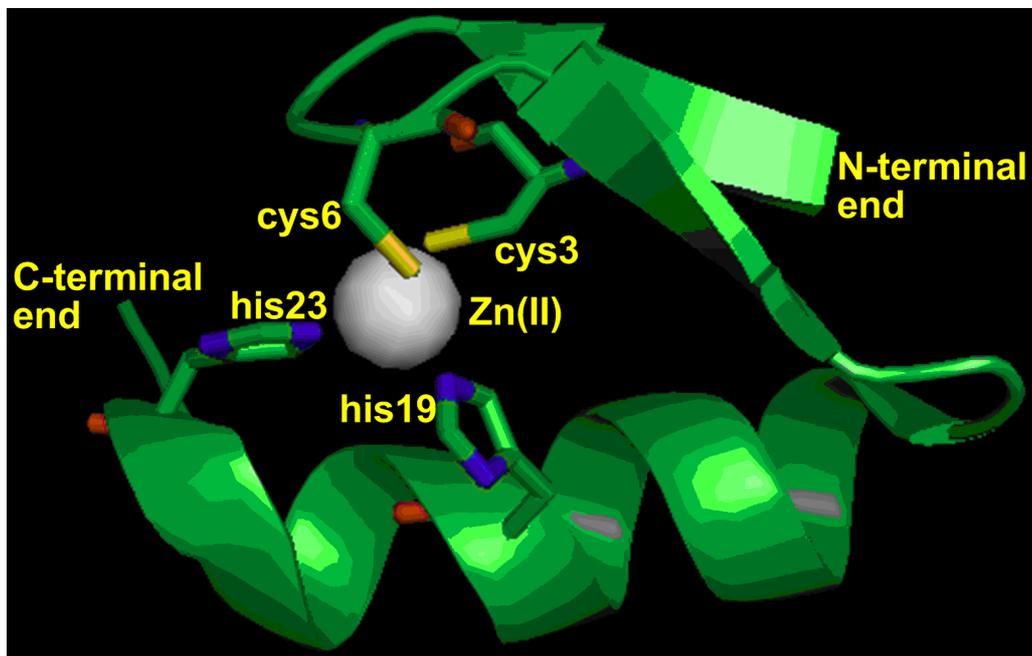


Figura 2

Muchas de éstas características, debidas a las extraordinarias propiedades redox intrínsecas de este elemento y que son potencializadas por los ligantes que constituyen la esfera de coordinación de este metal en un medio ambiente específico (Esquema 1). En la mayor parte de los casos, estos centros metálicos se encuentran rodeados por ejemplo; por fragmentos de cisteína (Figura 3) que sirven como ligantes y otras moléculas cuyos átomos donadores típicamente incluyen oxígeno, nitrógeno y azufre que a su vez facilitan los cambios conformacionales en las proteínas debido a la versatilidad en el modo de coordinación de estos ligantes en los sitios activos del zinc.

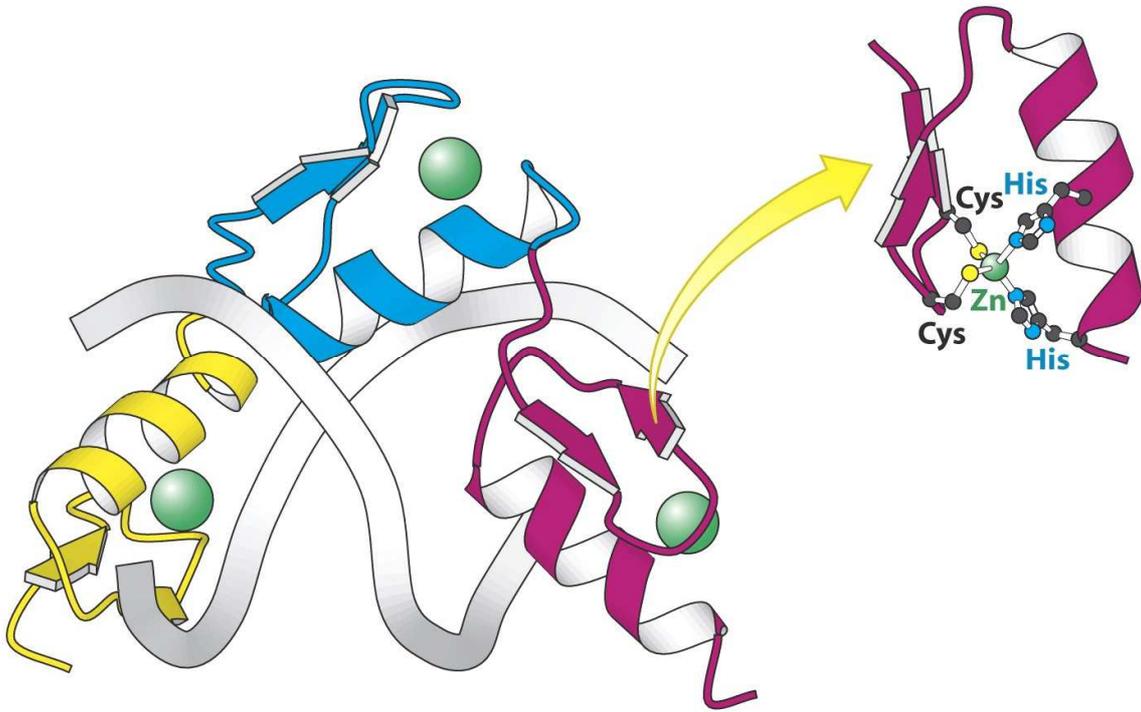
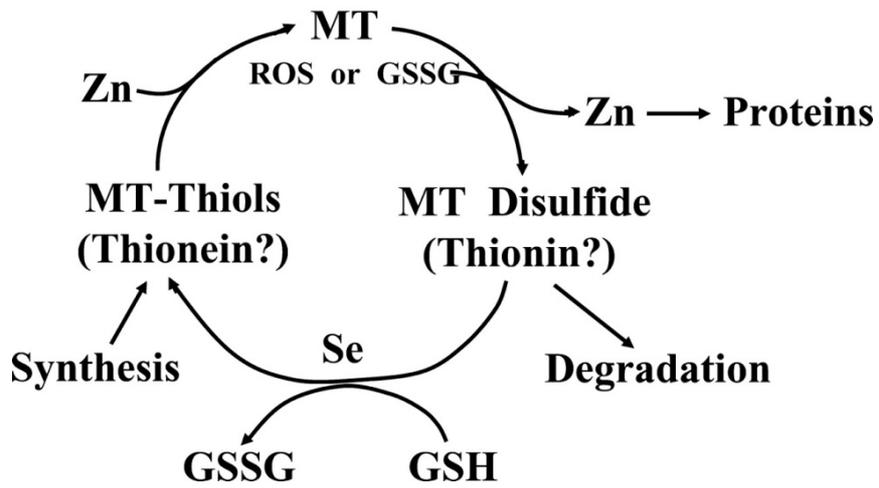


Figura 3



Esquema 1. Ciclo redox de la metalotioneina.

Todas estas propiedades han sido descubiertas en procesos de sistemas vivos y se ha notado particularmente en aquellos que involucran la generación de energía o la transformación de sustratos se llevan a cabo a través de reacciones extremadamente eficientes, catalizadas por los centros activos de zinc (Figura 4).

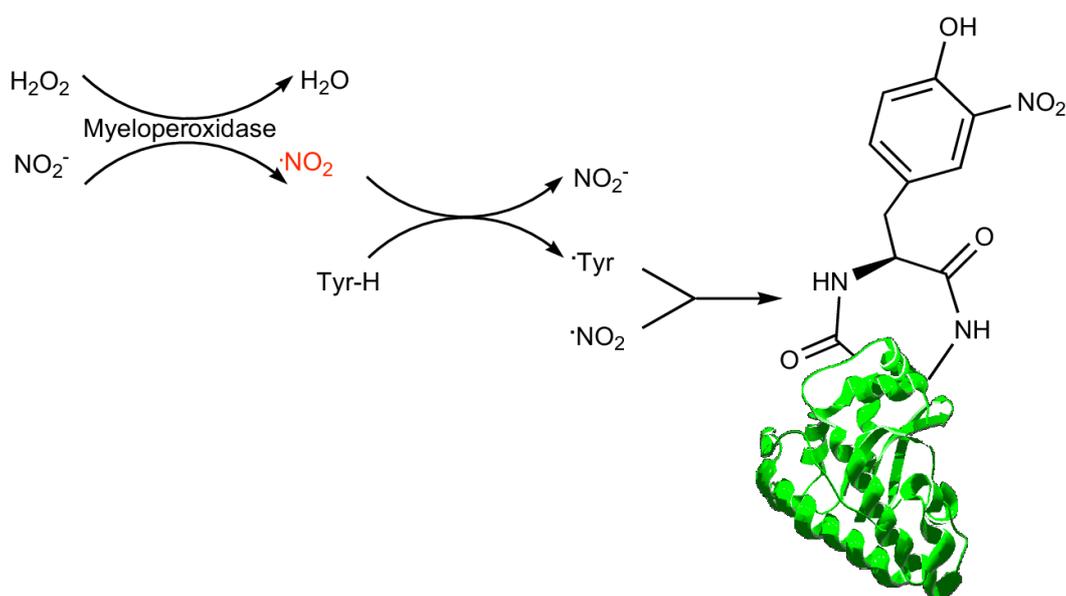


Figura 4

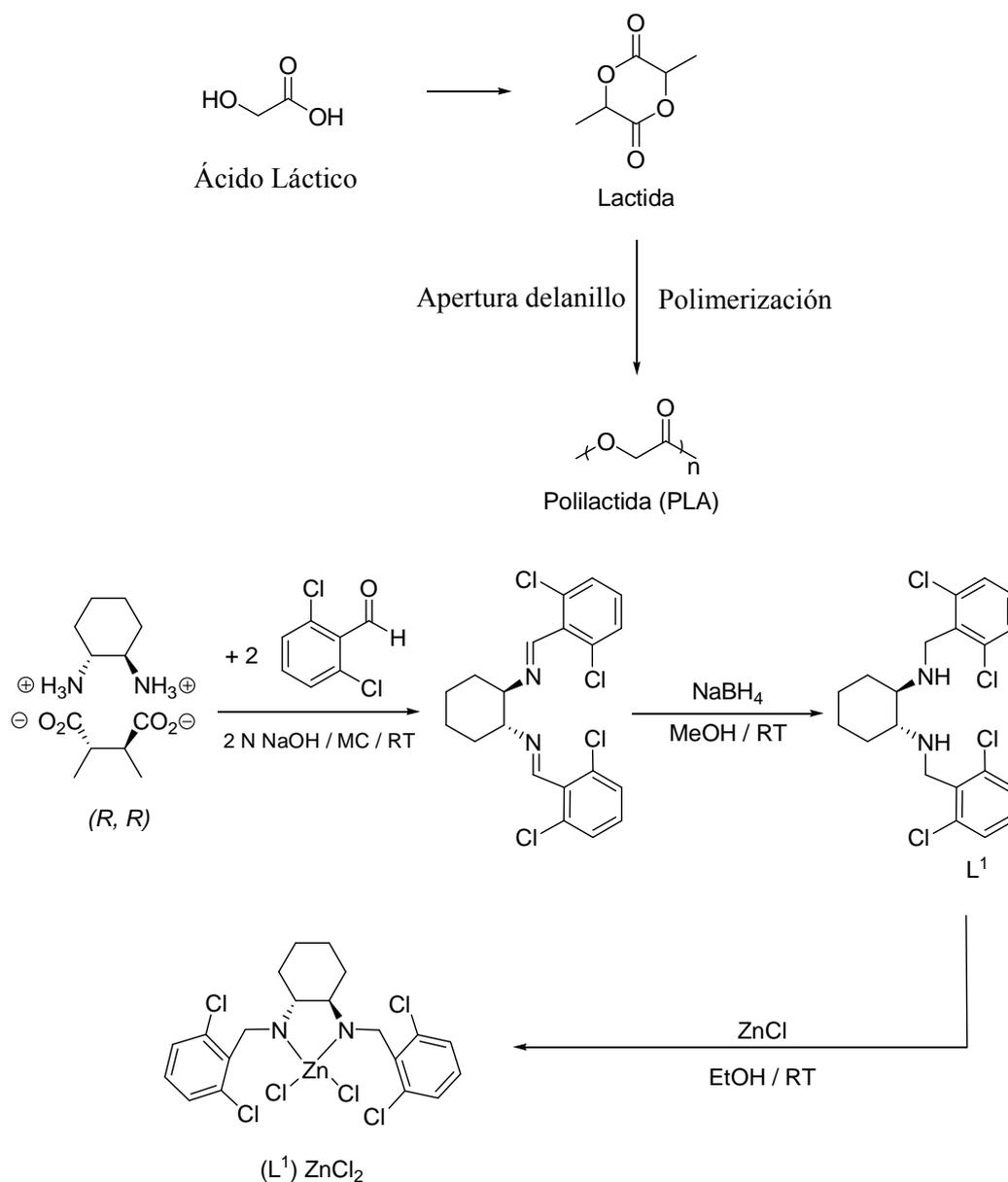
Debido a esto, en años recientes éste elemento ha pasado de ser un actor de reparto en múltiples procesos químicos que involucran por ejemplo; reacciones de transmetalación, o el zinc como agente de sacrificio en diversos procesos redox, a la participación protagónica de este elemento y sus derivados en transformaciones químicas altamente eficientes y en muchos casos catalíticas, particularmente en reacciones de formación de enlaces carbono-carbono, carbono-nitrógeno para la síntesis de 1, 2, 3-triazoles propargílicos (Esquema 2) y también en reacciones enantioselectivas como la adición de Michael (Esquema 3), como la reacción de Suzuki-Miyaura que constituye una piedra angular de la química orgánica moderna.

Si a esto se suma que el zinc es considerado un biometal, resulta evidente que es importante el estudio de éste elemento y sus derivados en diversas áreas de la química, particularmente en la catálisis y como consecuencia su repercusión potencial en química verde resulta clara (Figura 5).



Figura 5. En años recientes el ácido poliláctico ha cobrado una gran importancia debido a sus propiedades de biodegradabilidad, compatibilidad médica y la posibilidad de obtener la materia prima (monómero) de fuentes renovables. Sin embargo a la fecha sigue persistiendo el reto químico de desarrollar catalizadores altamente activos y selectivos para la obtención de ácido poliláctico isotáctico a partir de rac-láctida, la mezcla recémica de R,R- and S,S-láctida.

Debido a esto en años recientes, compuestos organometálicos y de coordinación conteniendo zinc han cobrado una importancia preponderante para su empleo como catalizadores en reacciones de polimerización para la obtención de polímeros biodegradables (Esquema 4).



Esquema 4. Ejemplo de síntesis de un derivado de Zn (II) empleado como catalizador en la reacción de polimerización de apertura de anillo de rac-lactida.

El zinc como ya se mencionó anteriormente, es un metal muy importante en sistemas biológicos y esta reactividad ha sido extrapolada a su empleo como entidades discretas en sistemas catalíticos para transformaciones orgánicas.

Es en éste último punto que el diseño de sistemas robustos que por un lado, puedan mimetizar la estructura de centros activos de proteínas a base de zinc y por otro puedan también semejar la actividad catalítica de estos sistemas resulta de un interés considerable.

Como la mayor parte de estos centros se encuentran unidos a fragmentos azufrados la comunidad científica se ha dedicado a establecer métodos simples y eficientes para la generación de compuestos azufrados de zinc, desafortunadamente la tendencia de los grupos azufrados particularmente los tiolatos, para formar puentes y de ésta manera formar polímeros de los metales de transición, ha de alguna manera impedido el pronto desarrollo y como consecuencia el estudio profundo de estas especies.

Dentro de las alternativas que los investigadores han encontrado para resolver éste problema, se cuentan la inclusión de ligantes bloqueadores con el fin de evitar la polimerización y el uso de ligantes azufrados estéricamente impedidos o con grupos altamente electroattractores, que eviten la polimerización o bien que no permitan que los pares electrónicos del azufre queden demasiado disponibles para la formación de puentes.

Estos métodos además hoy en día constituyen una parte importante del diseño racionalizado de estructuras supramoleculares y una herramienta fundamental en ingeniería de cristales (Figura 6).

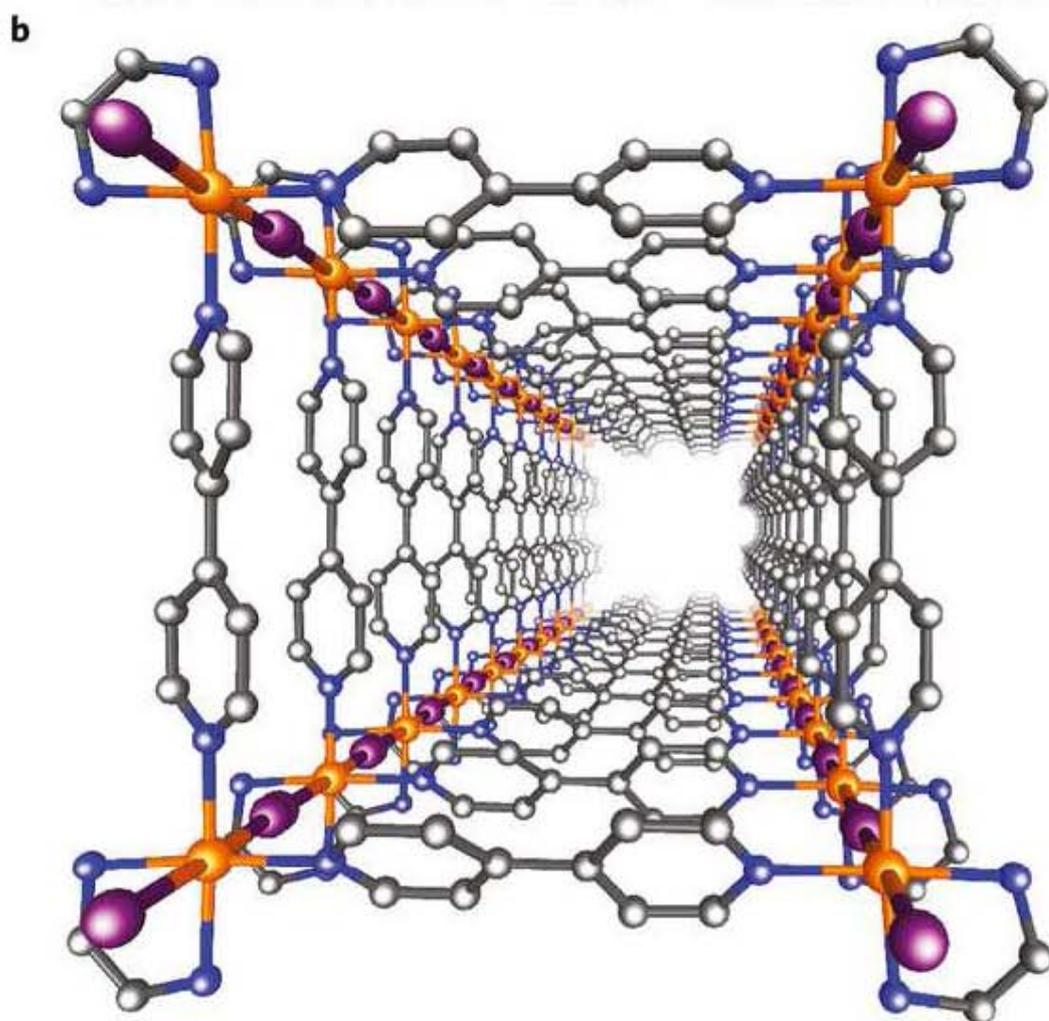
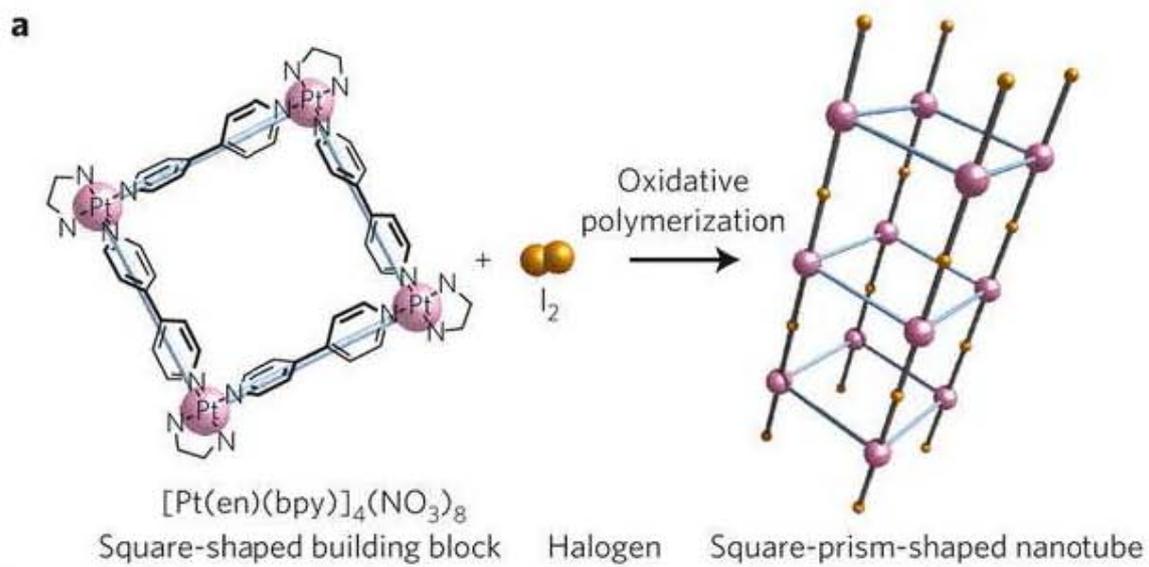


Figura 6

La ingeniería de cristales estudia la construcción de estructuras cristalinas de compuestos orgánicos e inorgánicos, utilizando principios básicos de diseño derivados del entendimiento de las interacciones intermoleculares predominantes en un sólido molecular. De manera ideal para que el diseño de un cristal tenga una función específica como por ejemplo una reactividad química en particular, propiedades ópticas o magnéticas específicas o inclusive la capacidad de absorber una molécula pequeña dentro del cristal. En resumen la ingeniería de cristales es el diseño racional de sólidos moleculares funcionales, este tema ha sido un campo de investigación activo en los últimos treinta años. Aunque los orígenes conceptuales en la ingeniería de cristales van mucho más atrás, aproximadamente a los orígenes de la técnica de cristalografía por rayos X cuando Bragg notó por primera vez similitudes entre las estructuras cristalinas del naftaleno y el antraceno.

En un contexto más moderno los conceptos de ingeniería de cristales son aplicables a cualquier tipo de ensamblado intermolecular ya sea el reconocimiento molecular en proteínas , el diseño de polímeros supramoleculares, sistemas de dosificación de drogas y el estudio de medios ordenados diferentes de los sólidos cristalinos. Se puede decir que la ingeniería de cristales es un conjunto ordenado de una gama muy amplia de investigadores o áreas de investigación de muchas disciplinas. Estas incluyen la química orgánica la química inorgánica la fisicoquímica la cristalografía de rayos X, ciencias de materiales y química computacional (Figura 7).

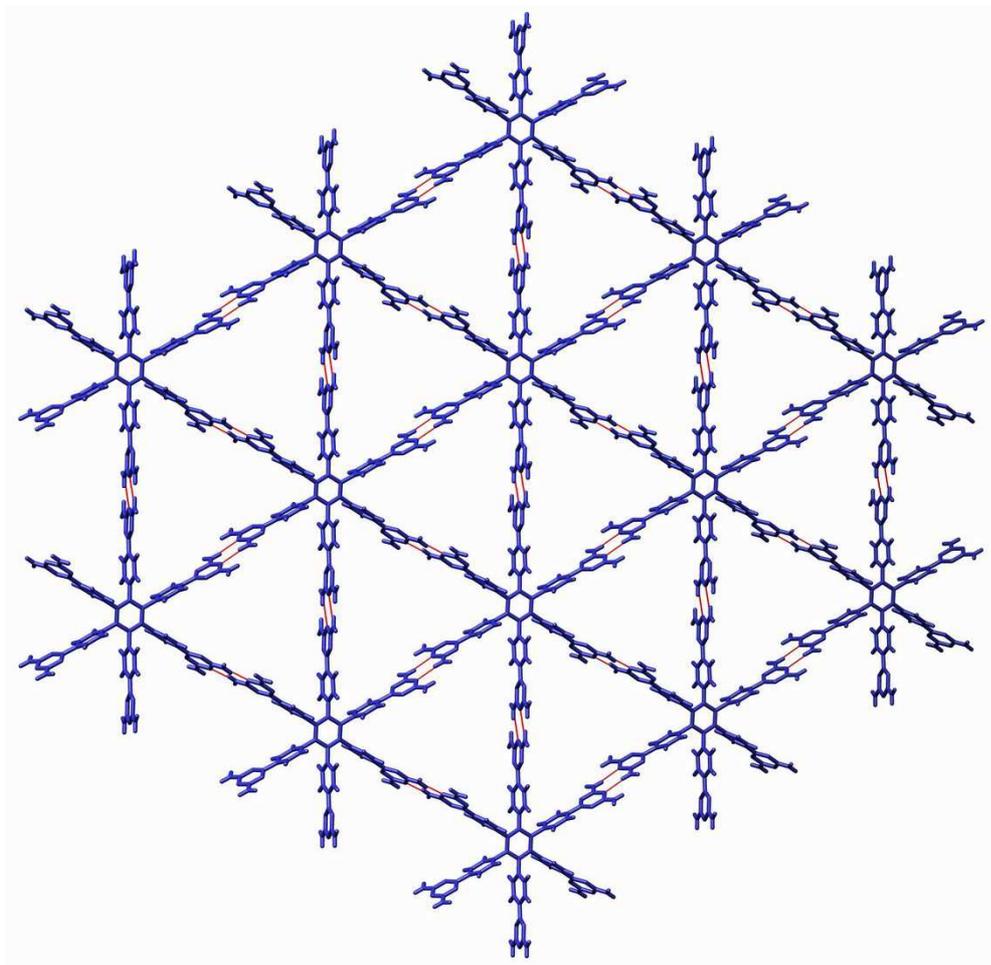


Figura 7. Un ejemplo de ingeniería de cristales usando enlaces de hidrogeno reportado por Wuest y colaboradores en *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 4306-4322

La primera fase del desarrollo de ésta área queda muy bien ejemplificada a través del trabajo de Robertson quien fue quizá el primer investigador que relacionó de manera sistemática la estructura molecular de compuestos orgánicos con su estructura cristalina. Robertson hizo la revisión de las estructuras cristalinas de un gran número de hidrocarburos aromáticos polinucleares durante las décadas de los años cuarenta y cincuenta. En aquellos días la determinación de la estructura cristalina de un compuesto era una tarea extremadamente difícil por lo que las investigaciones cristalográficas de Robertson se puede considerar prácticamente de naturaleza heroica. El dividió éstas moléculas aromáticas planas en dos categorías: en la primera el espesor molecular era comparable en tamaño a la longitud y amplitud de la molécula; en la segunda el espesor

era pequeño comparado con las otras dos dimensiones. Cada una de estas categorías fue asociada con un tipo determinado de estructura cristalina, la primera con lo que hoy en día denominaríamos el empaquetamiento herringbond mostrado por el naftaleno y la segunda con la estructura apilada ejemplificada por el coroneno. Aunque este trabajo fue realizado hace 60 años sus consecuencias siguen siendo importantes en el tema de la ingeniería de cristales aun hoy en día, debido a que la pregunta esencial de la ingeniería de cristales “dada la estructura molecular de un compuesto orgánico ¿Cuál es su estructura cristalina?” sigue siendo la misma. En otras palabras como se reconocen las moléculas durante un proceso de cristalización. Esta pregunta es fácil de hacer pero es extremadamente difícil de responder, actualmente no existe una respuesta general a esta pregunta.

De hecho esta pregunta se puede subdividir en muchas preguntas más pequeñas como se muestra en el siguiente esquema:

Una → Pocas → Muchas → Cristal

El hecho es que un cristal es un arreglo de un gran número de moléculas y este arreglo no necesariamente tiene que ser un proceso ni ordenado ni continuo en el que la estructura final del cristal sea establecida o reconocible desde las primeras etapas del ensamblaje molecular. Unas cuantas moléculas se ensamblan para formar un cúmulo; varios cúmulos se pueden ensamblar para formar entidades más grandes y estas entidades interaccionan una con otra a través de lo que conocemos como nucleación, que conduce al primer cristal. El orden y la organización local dentro de los cúmulos pequeños, posteriormente en los cúmulos más grandes conducen eventualmente a una periodicidad de largo alcance que uno asocia con el estado cristalino. Sin embargo, uno no sabe cuándo ni como ocurre esto, un cúmulo pequeño no es necesariamente un modelo adecuado para un cúmulo más grande y un cúmulo más grande es necesariamente un buen modelo para cúmulos todavía más grandes. En otras palabras puede haber imperfecciones (discontinuidades) en el proceso de formación de cúmulos que den lugar a la nucleación y

crecimiento de un cristal. Por lo tanto la observación y entendimiento de la progresión molécula a cristal es una tarea difícil y no hay respuestas sencillas. La cristalografía de rayos X genera información en la estructura final de una molécula. Hoy en día, el químico estructural se encuentra restringido al conocimiento de las estructuras de las moléculas justo al principio y al final del cristal. Uno no puede conocer a gran detalle las estructuras de las especies durante las etapas intermedias de agregación aunque ciertas líneas de investigación empiezan a dar pistas importantes en estas interesantes etapas transitorias de esta reacción supramolecular que podemos llamar cristalización.

La ingeniería de cristales sistematizada fue iniciada con las contribuciones de Schmidt en el instituto Weizmann. Las contribuciones de este grupo durante las décadas de los años cincuenta y sesenta sobre el estudio de la reactividad fotoquímica en estado sólido de ácidos trans-cinámicos y otros alquenos se encuentran en los fundamentos de esta área. Es a Schmidt a quien se le acredita la introducción del término “ingeniería de cristales” en la literatura química, aunque existe un reporte anterior de Pepinsky donde este término es mencionado por primera vez. A la muerte de Schmidt en 1972, el trabajo desarrollado en el Instituto Weizmann fue continuado por otras contribuciones de Israel por los grupos de investigación de Cohen, Herbstein, Lahab y Leiserowitz. Estos avances se llevaron a cabo de manera paralela con el trabajo de Curtin y Paul de la universidad de Illinois quienes estudiaron transiciones de fase, reacciones gas-sólido, polaridad de cristales y polimorfismo. De manera notable, también en los primeros años el trabajo del grupo de Wegner y Enkelmann sobre la polimerización de diacetileno y también contribuciones de la universidad de Cambridge en topotaxia y defectos controlados el topoquímica (Thomas y Jones). Todos estos estudios preliminares son de una importancia fundamental y han permitido que la ingeniería de cristales tenga su propia identidad atrayendo el interés de cristalógrafos, químicos y científicos de materiales. La siguiente etapa de la ingeniería de cristales se podría decir que comenzó a finales de la década de los años ochenta. Contribuciones típicas de este periodo incluyen el artículo de Ermer sobre la estructura cristalina del adamantano-1, 3, 5, 7-ácido tetracarboxílico, el análisis

novedoso del complejo empacamiento de esta molécula en el cristal, en términos de arreglos interpenetrados, es pionera de la aproximación topológica de la descripción de estructuras cristalinas de sólidos moleculares. Sobre el mismo tema, un artículo de Robson en 1990 que habla de la interpenetración en estructuras cristalinas de algunos compuestos de coordinación, es de fundamental importancia y fue el punto inicial de las investigaciones sobre polímeros de coordinación, que eventualmente llevaría a la identificación de algunos de estos compuestos como estructuras de arreglos metal-orgánicos (MOF). Hoy en día el estudio de polímeros de coordinación es muy amplio y probablemente sea una de las áreas donde existe el más grande número de grupos de investigación que en cualquier otra de las ramas de la ingeniería de cristales.

El artículo de Desiraju y Gavezzotti en 1989 titulado *“From molecular to crystal structure; polynuclear aromatic hydrocarbons”* iguala el trabajo de Robertson pero de una manera más cuantitativa e identifica la transformación molécula → cristal como el tema fundamental en la ingeniería de cristales. La aparición del libro de Desiraju en 1989 intitulado *“Crystal engineering: The design of organic solids”* mostró que el tema de la ingeniería de cristales va más allá de la química orgánica en estado sólido. Desiraju definió la ingeniería de cristales como *“el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y el empleo de este entendimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas definida”*. Esta definición aceptada actualmente incluye tres actividades distintas que forman una secuencia continua (i) el estudio de las interacciones intermoleculares; (ii) el estudio de los modos de empaquetamiento en el contexto de estas interacciones con el objetivo de diseñar una estrategia para la construcción de un cristal y; (iii) el estudio de las propiedades de los cristales. Estas tres etapas representan el qué, el cómo y el porqué de la ingeniería de cristales. El desarrollo final en la etapa inicial de la ingeniería de cristales fue la identificación de un cristal orgánico como una entidad supramolecular por excelencia por Dunitz en 1991. Dunitz basó sus argumentos en el paradigma de la química

supramolecular que fue reconocida pocos años antes en 1987 con el premio nobel a Pedersen, Cram y Lehn.

Así el objetivo fundamental de la ingeniería de cristales es hacer estructuras cristalinas particulares de moléculas en particular.

Así en los últimos tres lustros el empleo de ligantes bloqueadores ha constituido una de las formas de cubrir sitios de coordinación en un centro metálico dado, pudiendo controlar de esta manera la esfera de coordinación. Entre los ligantes bloqueadores más empleados se encuentran compuestos estéricamente impedidos, ligantes bidentados y polidentados, de entre ellos resaltan por su facilidad de empleo, síntesis y modificación estructural compuestos quelato tipo N-N de los cuales uno de los ligantes mas profusamente empleados en química de coordinación son la bipyridina y la fenantrolina (Figura 8).

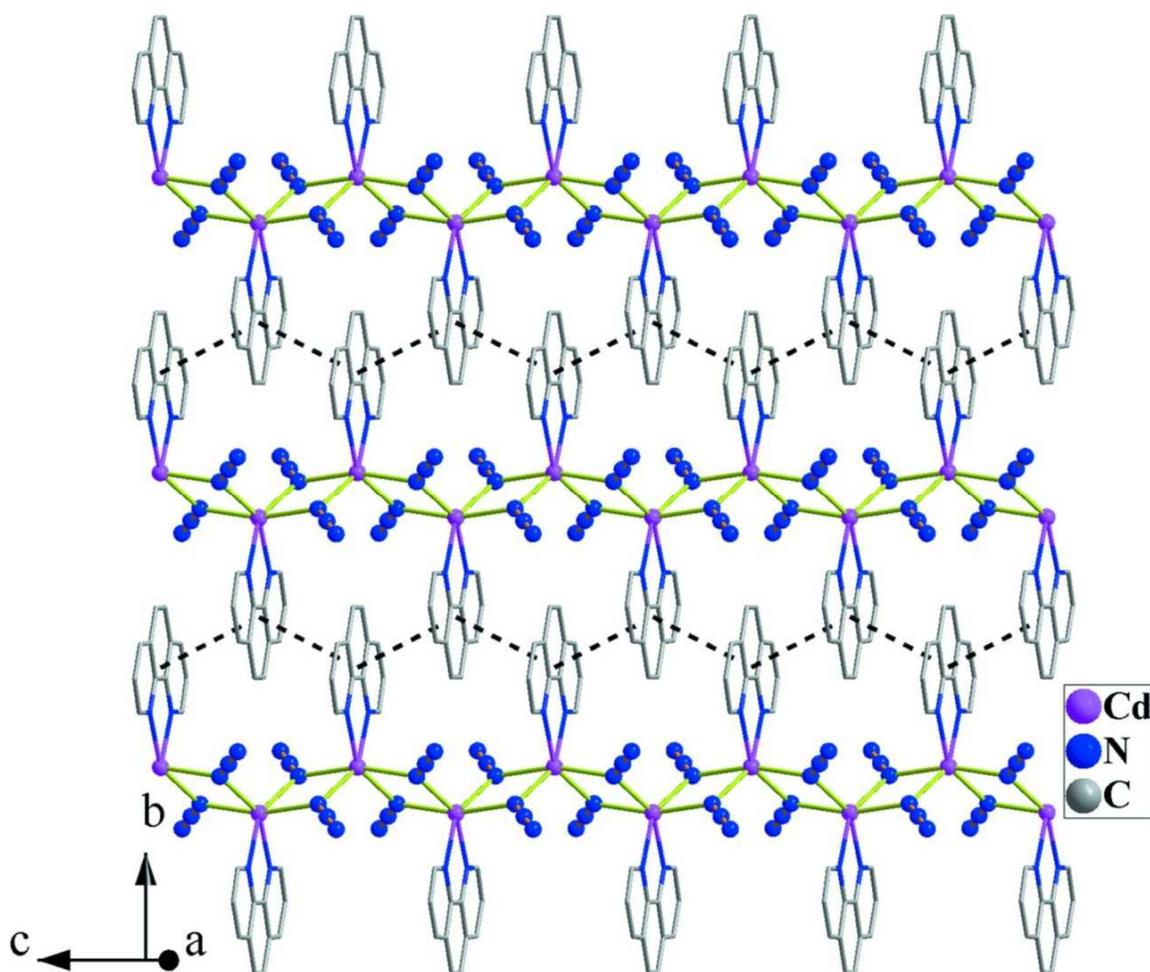


Figura 8

Mientras que para ambos ligantes se conocen una pleyade de derivados de la mayor parte de los metales de la tabla periódica, la fenantrolina resulta particularmente atractiva por el sistema aromático que la constituye, ya que la molécula es completamente plana lo que hace que su presencia en compuestos de coordinación permita o de lugar a la participación de interacciones no covalentes de tipo π - π aromáticas, de ésta manera estos ligantes no solamente cumplen la función de ligante bloqueador si no que se convierten en elementos importantes dentro del ordenamiento de las moléculas que la contienen en estado sólido (Figura 9).

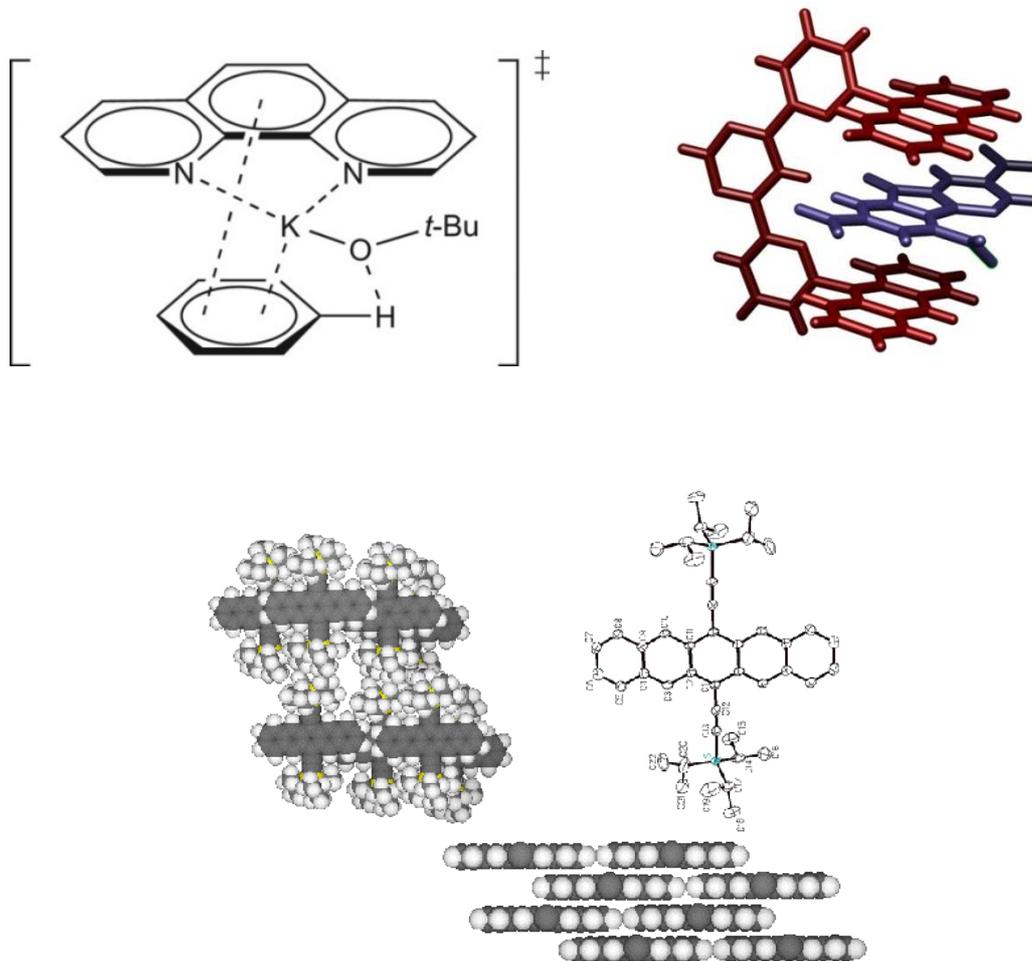


Figura 9

Una cronología de los principales hallazgos del zinc abarca al menos tres fases y muestra el progreso, inicialmente lento, en el avance del campo de lo biológico hasta las observaciones químicas.

Jules Raulin, un estudiante de Louis Pasteur, trabajó con medios de cultivo y se encontró que los iones de zinc son necesario para el crecimiento del hongo *Aspergillus niger* en el pan común. A partir de mediciones del zinc en tejido humano, llegó a la conclusión que el zinc no es un contaminante y probablemente tenga una función biológica. La primera proteína identificada que contenía zinc como cofactor fue la anhidrasa carbónica.

La anhidrasa carbónica (AC, carbonato dehidratasa: E.C. 4.2.1.1) es una enzima que pertenece a una familia de metaloenzimas (enzimas que contienen uno o más átomos metálicos como componente funcional de la enzima) y que catalizan la conversión rápida de dióxido de carbono y agua al ion bicarbonato y protones, una reacción que ocurre más lenta en ausencia del catalizador.

La anhidrasa carbónica incrementa significativamente la velocidad de reacción, donde las reacciones catalíticas típicas de las diferentes formas de esta enzima tienen valores que alternan entre 10⁴ y 10⁶ TON's por segundo. El sitio activo de la mayoría de las anhidrasas carbónicas contiene un ion de zinc (Zn) (Figura 10).

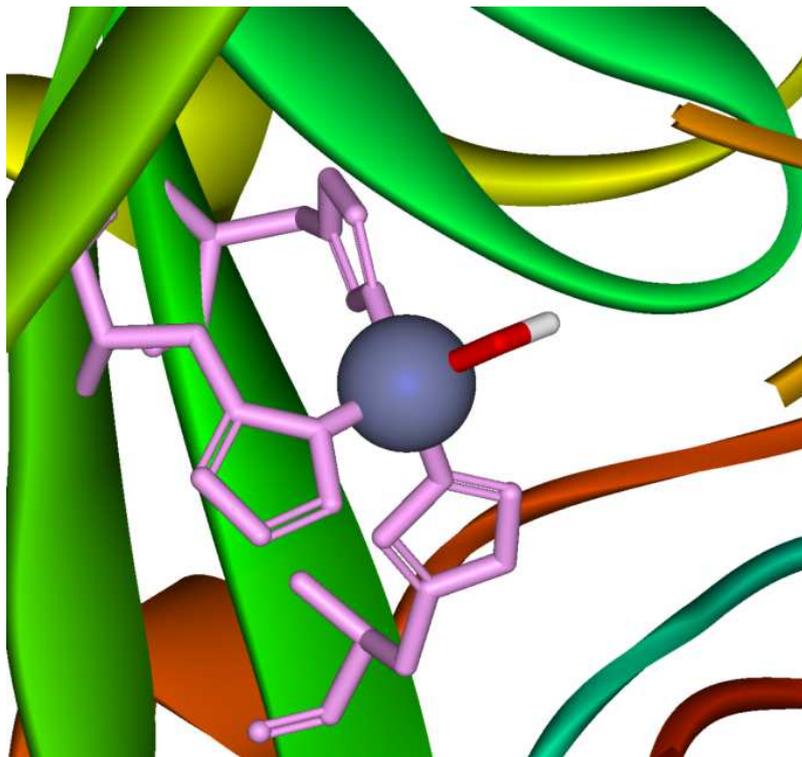


Figura 10

El inicio de la segunda fase, fue marcada por un acontecimiento en la bioquímica del zinc y se trata del descubrimiento de los *dedos de zinc*. Los denominados dedos de zinc

son elementos estructurales muy estables cuya particularidad es la coordinación de uno o más átomos de zinc a través de residuos de cisteína e histidina. Los dedos de zinc son uno de los motivos más encontrados en las proteínas, y esto es de gran relevancia ya que por medio de los mismos participan en interacciones específicas con distintas macromoléculas (proteínas y ácidos nucleicos). Teniendo en cuenta las características de estas estructuras, y la variedad de funciones que cumplen, muchos grupos de investigación se dedican hoy en día a emplear éstos motivos para estudiar interacciones entre macromoléculas o como herramientas en biología molecular (Figura 11).

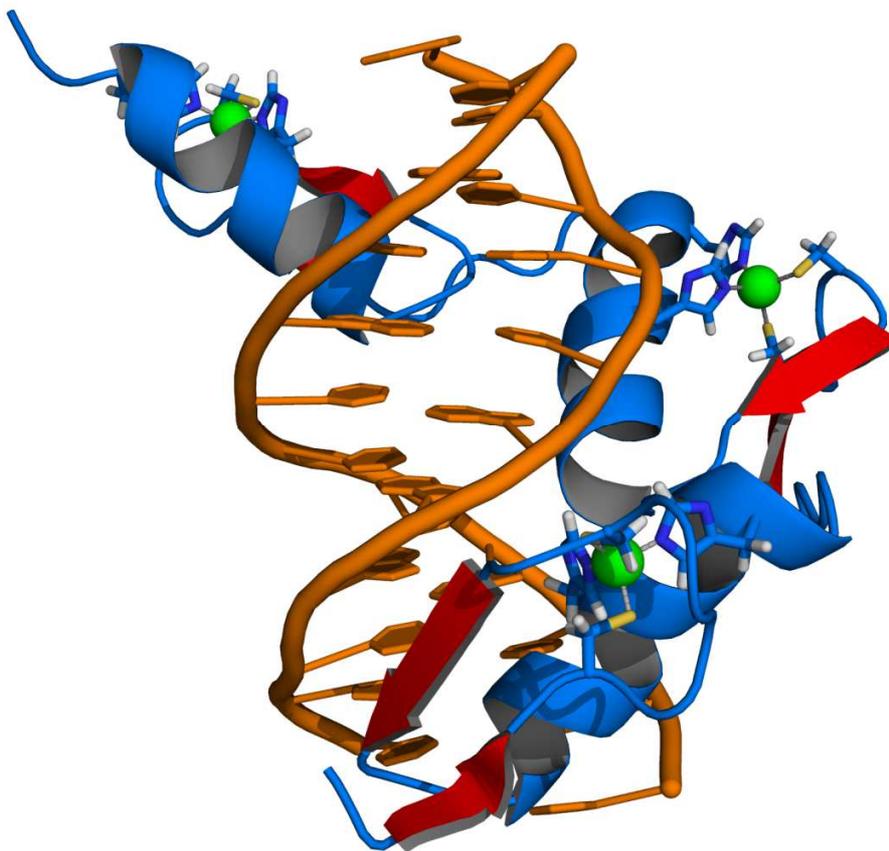


Figura 11

En química existen interacciones no covalentes entre anillos aromáticos que se consideran importantes debido a que el ADN presenta apilamiento de las bases nitrogenadas abarcando también áreas como el reconocimiento molecular de auto-ensamblaje, catálisis y transporte. La evidencia de este tipo de interacciones queda demostrado por el estudio de las geometrías del dímero de benceno, el cual presenta una separación entre centroides de 4.96 Å además presenta tres geometrías **a)** desplazadas paralelamente, **b)** en forma de T y **c)** eclipsada o tipo sándwich (Figura 12) que han sido modeladas teóricamente encontrándose que existe cierta atracción, siendo preferentes las geometrías **a** y **b**.

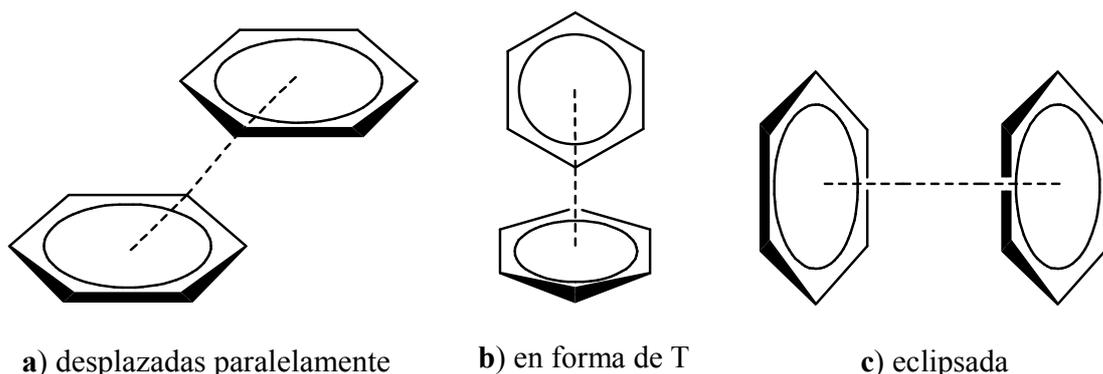


Figura 12

El apilamiento entre heterociclos aromáticos ocurre frecuentemente en la geometría eclipsada, especialmente cuando es favorable la densidad electrónica de los átomos que se superponen. Otro tipo de interacciones importantes para éste trabajo son las de tipo fenil-perfluorofenil, las cuales fueron reportadas por primera vez en 1960 por Patick y Prosser al mezclar benceno/hexafluorobenceno (B/HFB). En contraste con el benceno y el hexafluorobenceno que cristalizan en forma de T como se observa en la figura 12 inciso **a** y **b** respectivamente, los co-cristales muestran un apilamiento de las

moléculas con una secuencia alternada (Figura 13 inciso c). Este tipo de motivo ha sido observado en muchos otros compuestos de fenilo-perfluorofenilo

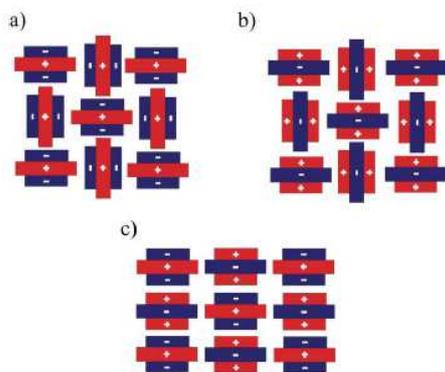


Figura 13

Durante los últimos años se ha producido un creciente interés en el estudio de moléculas cuyas propiedades físicas se pueden cambiar reversiblemente mediante el uso de una fuente de radiación. Este comportamiento particular constituye las bases de lo que se conoce como fotocromismo. El interés en estos sistemas fotocromicos viene dado principalmente por sus potenciales aplicaciones en electrónica así como en el diseño de dispositivos que puedan ser modulados mediante radiación electromagnética.

El fotocromismo se define como una transformación fotoquímica inducida mediante la absorción de radiación electromagnética entre dos especies químicas A y B que se diferencian, no sólo en su espectro de absorción sino también en sus índices de refracción, constante dieléctrica, estructura geométrica y potencial de oxidación/reducción.

En la Figura 14 se muestra el perfil de energía característico de un sistema fotocromico. La especie A, termodinámicamente más estable, se transforma mediante irradiación en la forma B. La reacción inversa puede tener lugar térmicamente, fenómeno

que se conoce como fotocromismo de tipo T, o bien fotoquímicamente, que se conoce como fotocromismo de tipo P.

a)

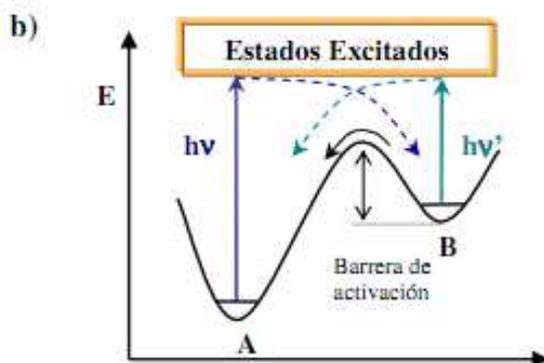
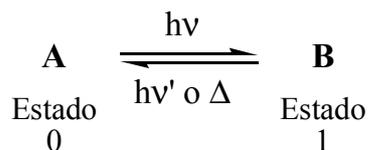


Figura 14

Además de esas características, son candidatos ideales para su uso como interruptores fotofuncionales moleculares, receptores moleculares, materiales luminiscentes y biomateriales. Una estrategia empleada para el diseño de fotointerruptores es la incorporación de unidades fotocromáticas como una parte de compuestos metálicos.

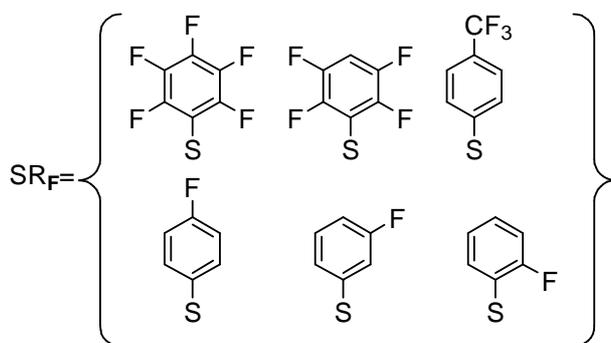
La luminiscencia es toda luz cuyo origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas, por el contrario, es una forma de "luz fría" en la que la emisión de radiación lumínica es provocada en condiciones de temperatura ambiente o baja. Para el caso específico con compuestos de zinc se ha estudiado extensamente monitoreando los efectos de sutiles cambios estructurales y variando el proceso de radiación y no radiación en cristales y sólidos.

RESULTADOS

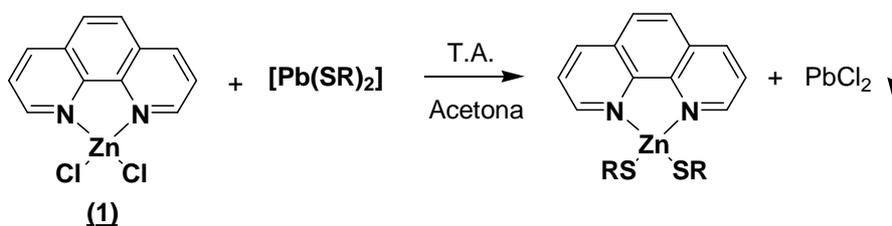
De lo mostrado en la sección de antecedentes es evidente que el interés en la química de compuestos Zn-azufre radica en la importancia que este tipo de sistemas tiene como modelos para el estudio de múltiples metaloproteínas y metaloenzimas. De hecho su importancia a nivel catalítico queda evidenciado en la estructura molecular de la enzima alcohol deshidrogenasa presente en el hígado (LADH) que incluye átomos de zinc coordinados por dos tiolatos de fragmentos de cisteína. Adicionalmente, sitios del tipo $[Zn(cys-S)_2(his)_2]$ se encuentran primordialmente en los llamados dedos de zinc involucrados en la regulación de los genes, por otro lado fuera del ámbito biológico fragmentos similares en estructura han sido modificados a nivel industrial con una variedad de ligantes tiolatos que han sido empleados como precursores para técnicas de MOCVD (metal organic chemical vapor deposition). La mayor parte del desarrollo de esta química ha sido con ligantes azufrados tipo quelato o bien con ligantes tiolato con una demanda estérica considerablemente grande con el fin de evitar la polimerización y tener las entidades monoméricas, sin embargo la química con bencentiolatos fluorados ha sido relativamente poco explorada y a pesar que se conoce un derivado de pentafluoro tiofenol éste está descrito en una patente y ni su síntesis ni su caracterización ha sido reportada. Por lo que este trabajo contribuye a enriquecer la química de compuestos Zn-S con bencentiolatos fluorados, que además a través del estudio de difracción de rayos X permitirá determinar la influencia que estos ligantes tienen en el arreglo estructural en estado sólido de estas moléculas a través de interacciones no covalentes como por ejemplo aquellas de tipo puente de hidrogeno y aromáticas pi-pi. La descripción de estos resultados se presenta a continuación.

Se exploró la reactividad de la materia prima $[(fen)Zn(Cl)_2]$ (**1**) en reacciones de metátesis frente a diversas sales de plomo de bencentiolatos fluorados. La elección de emplear sales de plomo de los compuestos azufrados permite el fácil manejo de los tioles al tener derivados sólidos y de manera particular que no presentan los fuertes olores que

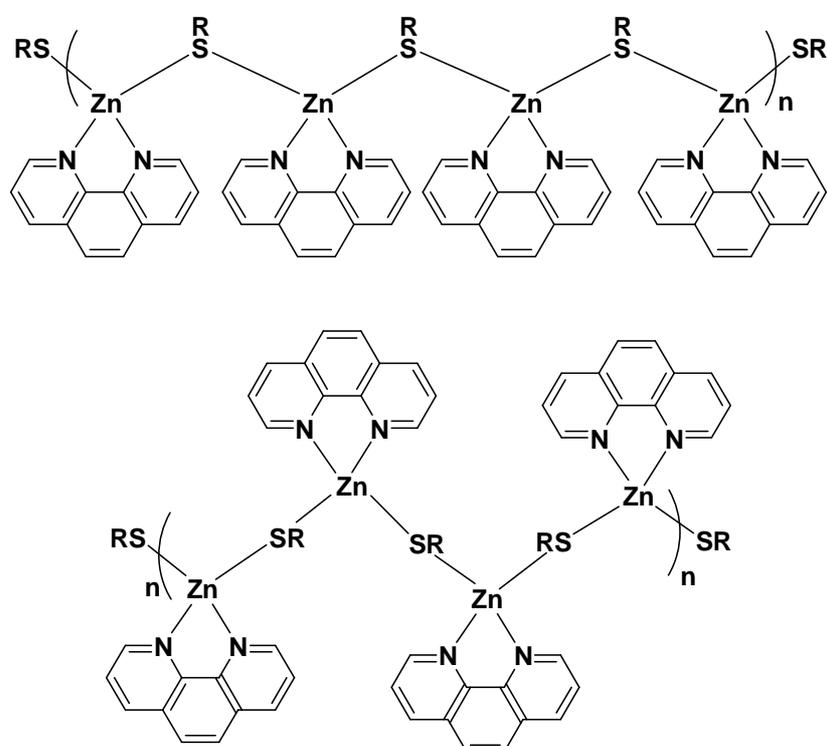
representa el trabajar con los tioles libres o bien a través de la generación de su correspondiente sal, de por ejemplo sodio a través de la reacción del tiol libre con hidruro de sodio. Adicionalmente el empleo de sales de plomo en reacciones de metátesis tiene la ventaja de poder desplazar el equilibrio hacia productos ya que se genera como subproducto PbCl_2 insoluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos comunes, a la vez que sirve de indicador para de manera visual advertir si la reacción se está llevando a cabo o no. Los tiolatos empleados en éste trabajo son los siguientes.



Así, se llevaron a cabo reacciones con las sales de plomo de los tiolatos arriba mencionados a través del siguiente esquema de reacción:

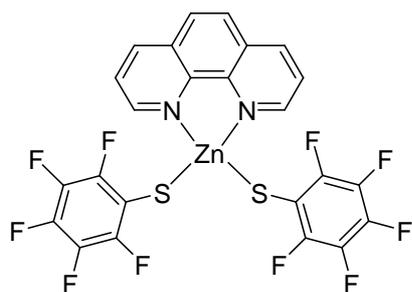


De estas reacciones aquellas con los derivados de bencentiolatos con el menor contenido de flúor dan lugar en todos los casos a compuestos insolubles muy probablemente de estructura polimérica puenteados por los ligantes azufrados. Este resultado no es extraño considerando que solo se tiene un átomo de flúor en el anillo aromático de tal forma que el efecto electrónico no es tan determinante y en principio comparable con el que se ha obtenido en otros trabajos con tiofenol.

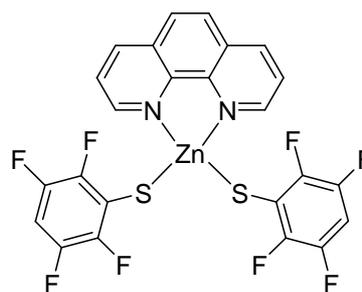


Por otro lado, reacciones similares con los derivados de pentafluorotiofenol y tetrafluorotiofenol arrojaron resultados satisfactorios dando lugar a productos solubles en el medio de reacción, siendo este un primer indicador de estructuras discretas de estos productos. A continuación se hará una descripción de la caracterización de estas especies

por diversas técnicas espectroscópicas así como por la técnica de difracción de rayos X de cristal único lo que prueba de manera inequívoca la identidad de estos compuestos.



(1)



(2)

CARACTERIZACION

Compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2)

La reacción estequiométrica de $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{Cl})_2]$ (1) con $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ da lugar al compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2) como un sólido cristalino de color blanco. El análisis por espectroscopía infrarroja (Figura 15) muestra las señales características para la presencia del ligante SC_6F_5 con señales intensas en ν 1085.12 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-F. Estos resultados son coherentes con la formulación propuesta.

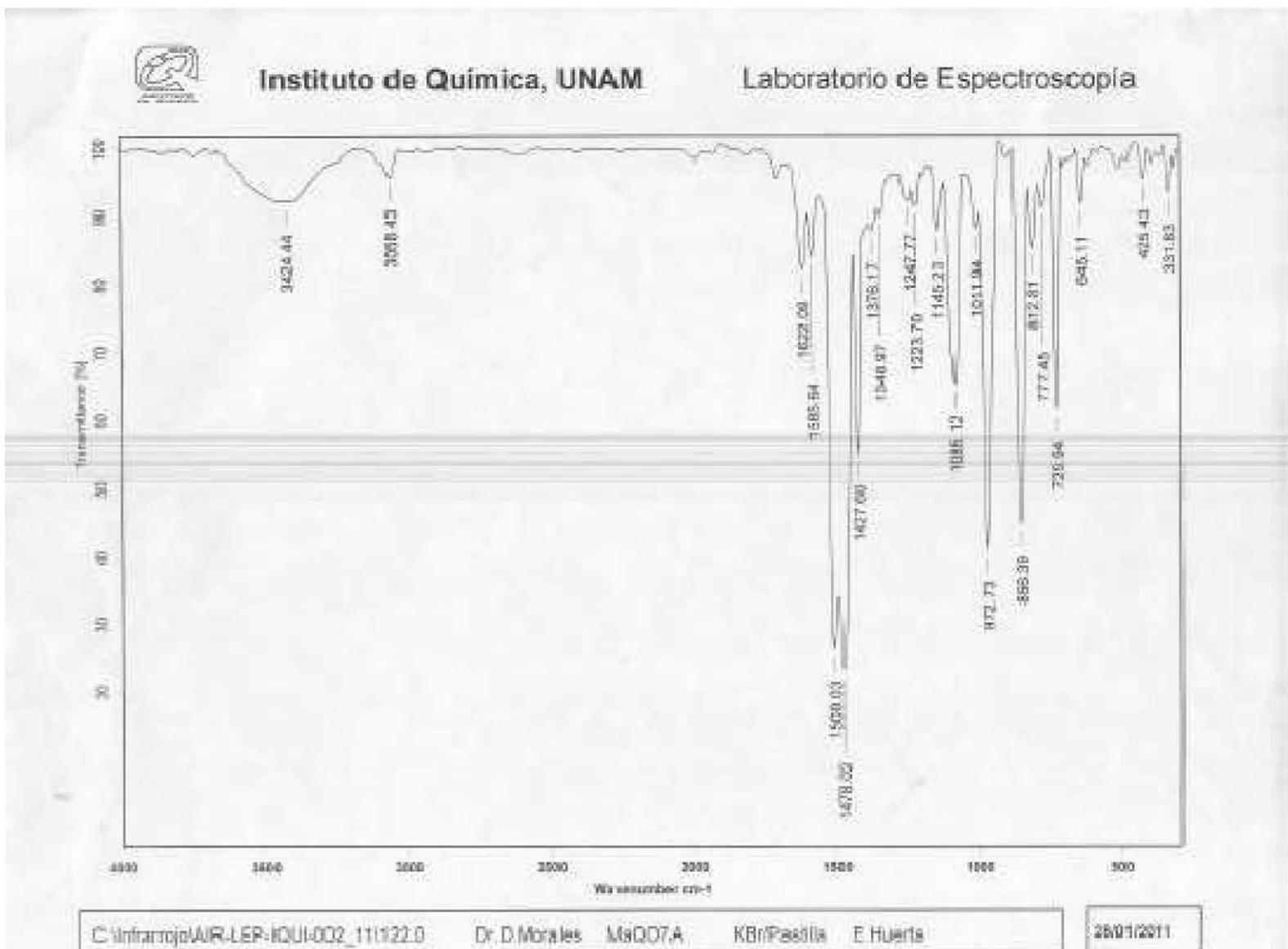


Figura 15. Espectro de IR mediante la técnica ATR (disco KBr) del compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2] (2)$

Adicionalmente se llevó a cabo el análisis por espectrometría de masas en la modalidad FAB⁺. Para este compuesto, en éste espectro (Figura 16) se observan picos de diversas intensidades donde el más relevante corresponde a la pérdida de un fragmento SC₆F₅ [M- SC₆F₅]⁺ en 443 (38%) esta información también es consistente con la estructura propuesta.

[Mass Spectrum]
Data : Dr-David-Morales-072 Date : 01-Feb-2011 14:23
Sample: 159 MaQ07A Jeol-102
Note : Luis-Velasco
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.62 min Scan# : (2,4)
BP : m/z 154.0000 Int. : 473.13
Output m/z range : 0.0000 to 504.3027 Cut Level : 0.00 %

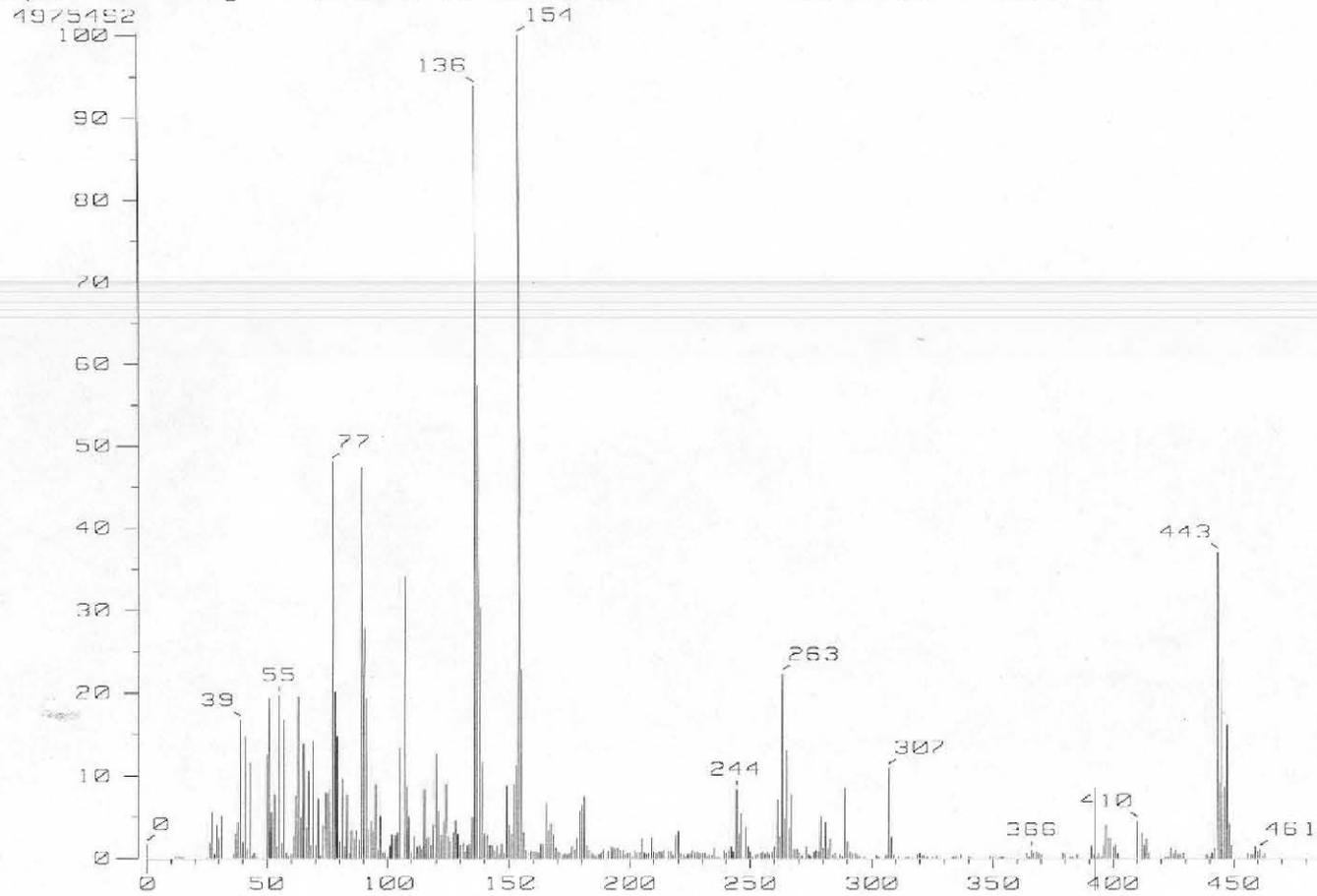


Figura 16. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₅)₂] (2)

Posteriormente del mismo modo se llevo a cabo el análisis por resonancia magnética nuclear de protón donde se puede observar de manera clara en la región de los protones aromáticos un cumulo de señales que van de δ 8.20 a 9.20 ppm y que corresponden a los protones del ligante fenantrolina en el complejo, esta información también está de acuerdo con la formulación propuesta (Figura 17).

El ^{19}F es un núcleo que también es activo en resonancia magnética nuclear con una abundancia mayor al 99% de tal manera que su identificación por dicha técnica espectroscópica resulta ser sencilla como en el caso de ^1H ofreciendo la ventaja de dar información valiosa cuando se tienen especies que contienen flúor en su estructura. Con base en esta información se decidió llevar a cabo también el análisis del compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**) por resonancia magnética de ^{19}F . El espectro obtenido (Figura 18) de este análisis exhibe tres señales correspondientes a los tres diferentes tipos de flúor en la molécula en $\delta = -131.5, -162.81, -163.72$ ppm correspondientes a los átomos de flúor en las posiciones orto, para y meta respectivamente. El hecho de que solamente se observen tres señales es indicativo que los dos ligantes SC_6F_5 son magnéticamente y químicamente equivalentes, toda esta información también es consistente con la estructura propuesta.

MaQ07-1

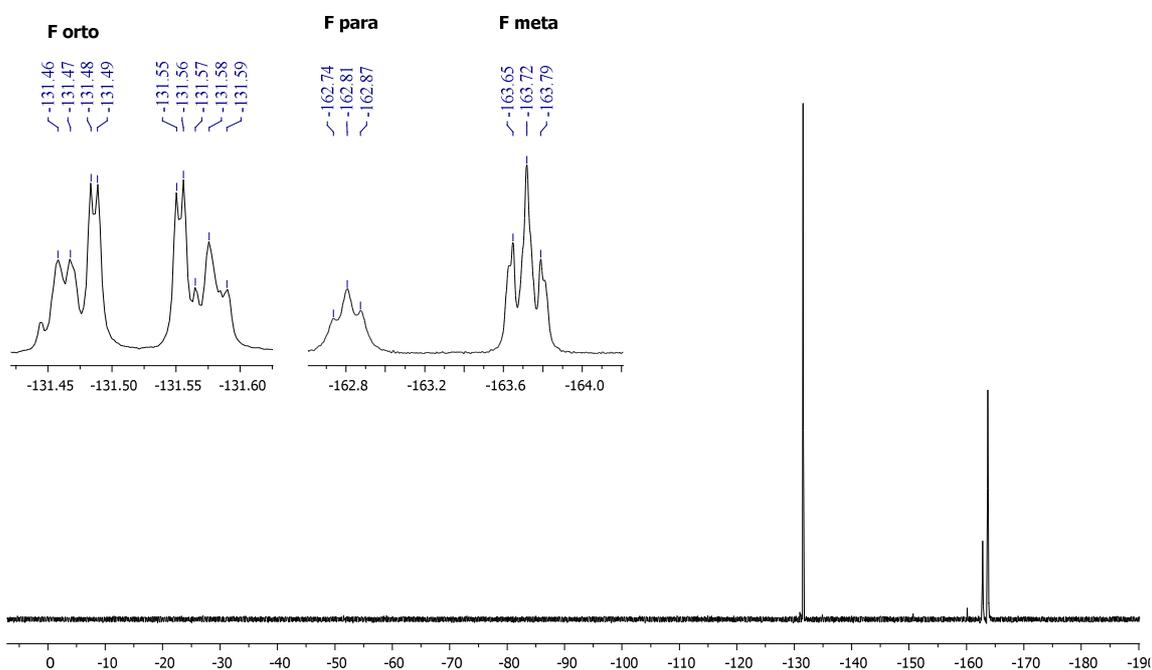


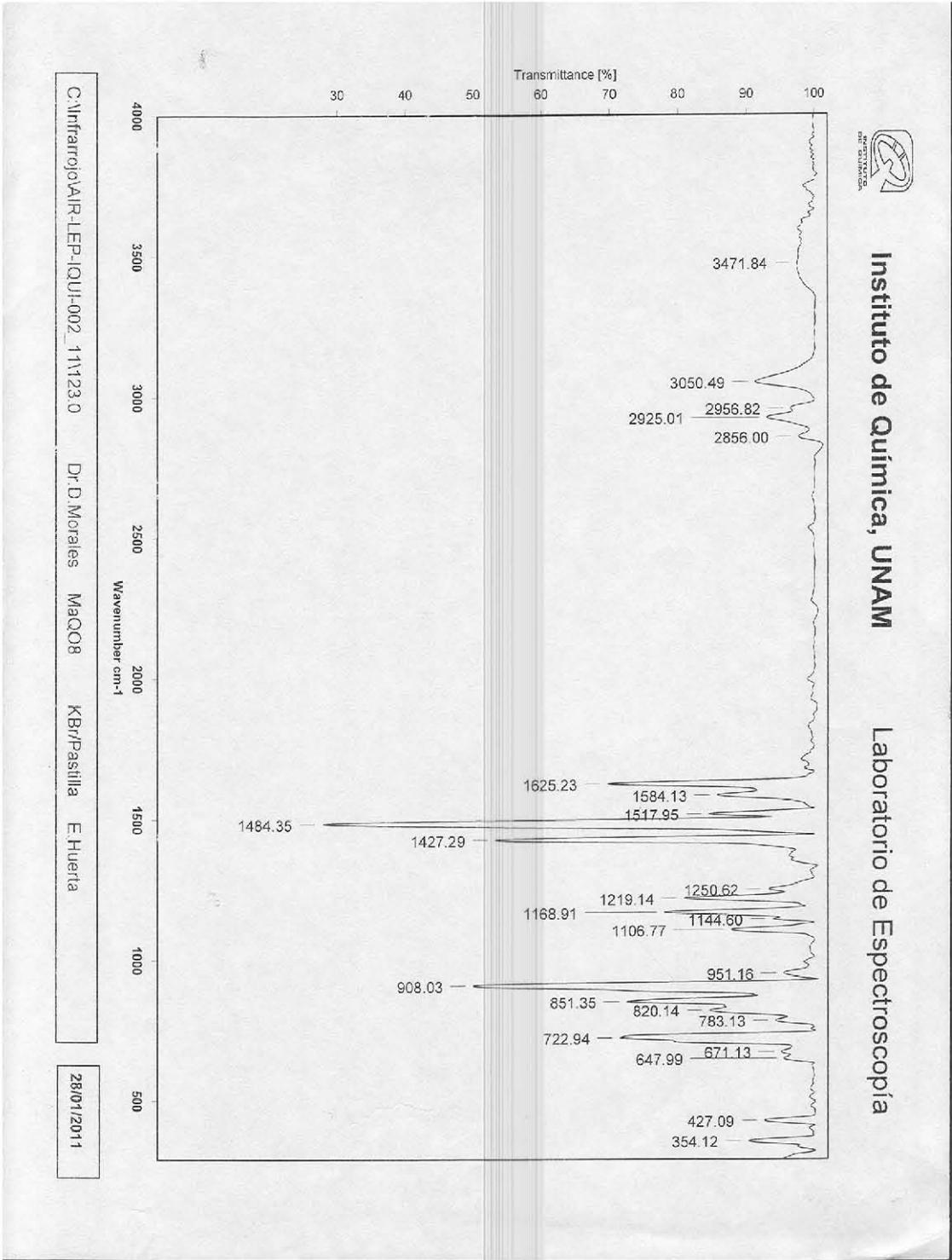
Figura 18. Espectro de RMN de ^{19}F (acetona- d_6 , 25 °C, 282 MHz) del compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**).

Finalmente se lograron obtener cristales adecuados para su análisis por técnicas de difracción de rayos X de monocristal, estos cristales fueron obtenidos de una mezcla diclorometano/metanol como cristales incoloros. Los resultados obtenidos de este análisis muestran de manera inequívoca la estructura de esta especie con el átomo de zinc en un ambiente tetraédrico ligeramente distorsionado con el ligante 1,10-fenantrolina coordinado de manera bidentada a través de los dos átomos de nitrógeno y completando la esfera de coordinación dos ligantes $^-SC_6F_5$, la discusión detallada de esta estructura así como de otras interacciones importantes en el arreglo de la red cristalina dada su relevancia en ingeniería de cristales serán discutidos de manera comparativa en una sección aparte.

Compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3)

Este compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3) se sintetizó de manera análoga al compuesto (2) a partir de la reacción estequiométrica entre [(fen)Zn(Cl)₂] (1) con [Pb(SC₆F₄-4-H)₂] dando lugar también a un compuesto microcristalino de color blanco con un punto de fusión de 249 °C comparable con el obtenido para el compuesto (2) (no funde). El compuesto (3) también fue analizado por espectroscopía infrarroja mostrando, como era de esperarse, bandas características correspondientes a las vibraciones correspondientes de C-F en ν 1484.35 cm⁻¹ que indican la presencia del ligante $^-SC_6F_4-4-H$ en el compuesto (Figura 19).

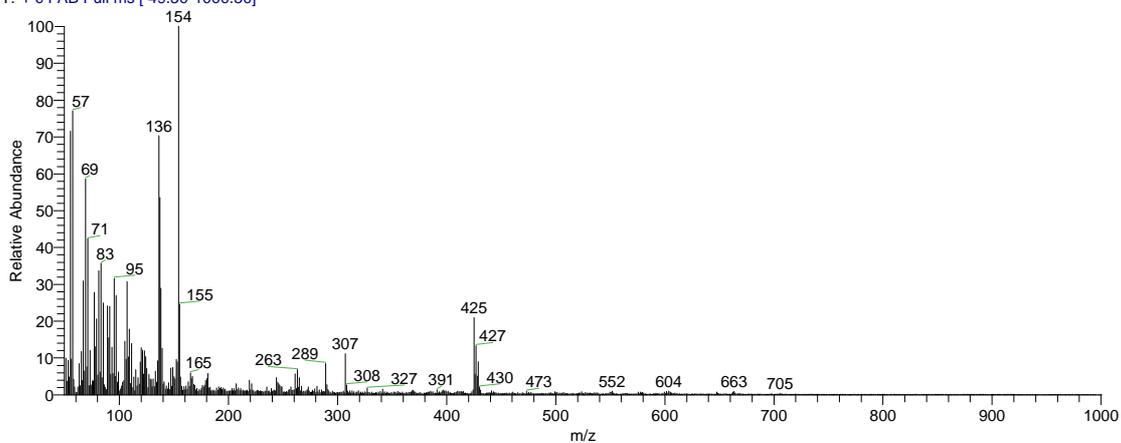
Figura 19. . Espectro de IR mediante la técnica ATR (disco KBr) del compuesto [(fen)Zn(SCF₃-4-H)₂] (3)



De manera análoga al compuesto **(2)** el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] **(3)** también fue analizado por espectrometría de masas en la modalidad FAB⁺ obteniéndose un espectro que exhibe picos que revelan un patrón de fragmentación similar al observado previamente para el compuesto **(2)**, con un pico en 605 (15 %) m/z correspondiente al ion molecular [M]⁺.

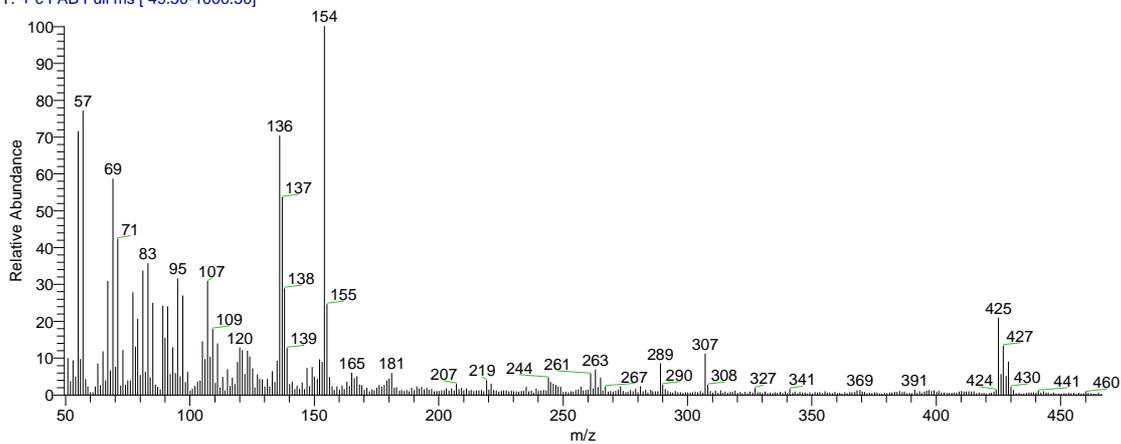
OT7194_2 #1-4 RT: 0.00-0.67 AV: 4 NL: 7.47E6

T: + c FAB Full ms [49.50-1000.50]



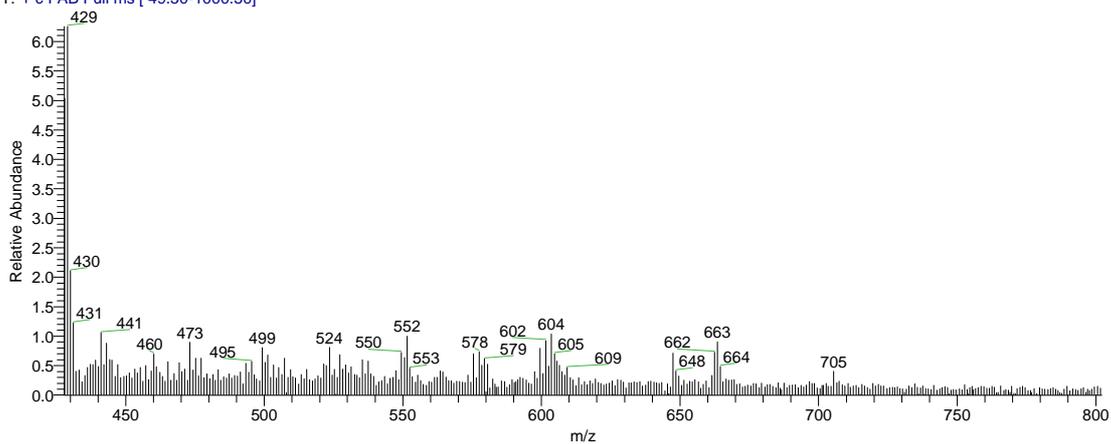
OT7194_2 #1-4 RT: 0.00-0.67 AV: 4 NL: 7.47E6

T: + c FAB Full ms [49.50-1000.50]



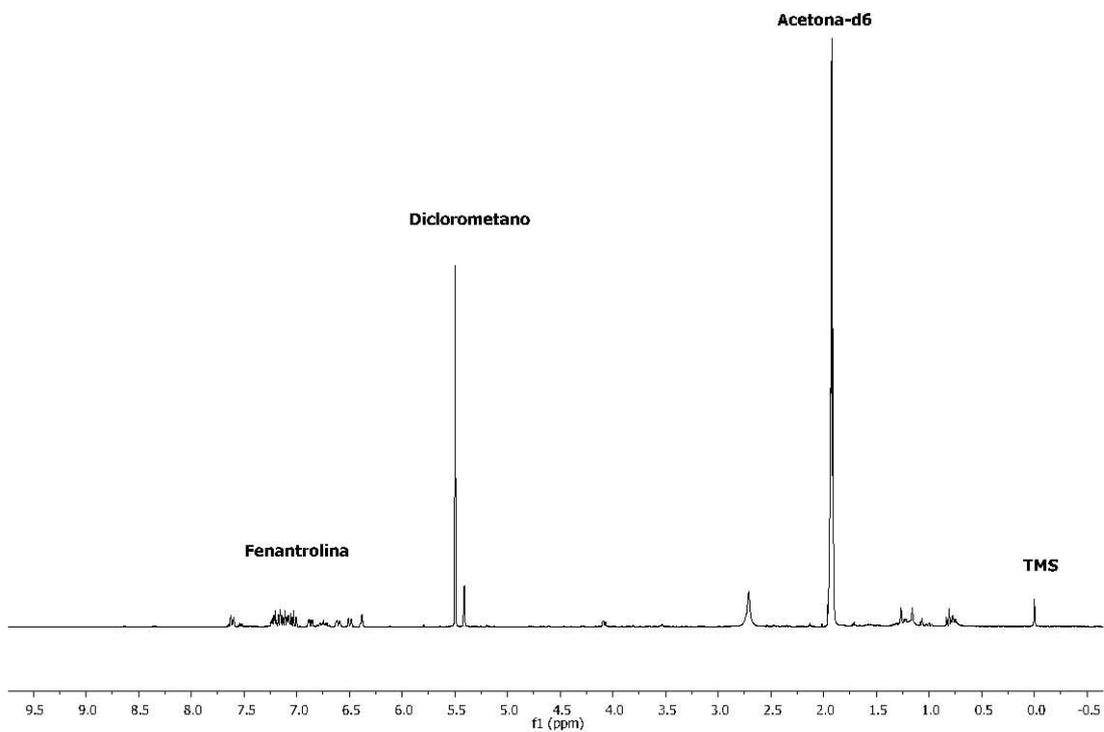
OT7194_2 #1-4 RT: 0.00-0.67 AV: 4 NL: 7.47E6

T: + c FAB Full ms [49.50-1000.50]

Figura 20. Espectro de masas para el compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3)

Así como en el caso del compuesto **(2)** el compuesto **(3)** también fue analizado por resonancia magnética nuclear de protón. De manera análoga al compuesto **(2)**, se observa un cúmulo de señales en la región típica para los protones aromáticos entre δ 8.2 y 9.3 ppm sin embargo se aprecia adicionalmente un multiplete muy bien definido en aproximadamente δ 6.42 ppm asignable a los protones de los grupos tiolato ${}^{-}\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ confirmando también de esta manera la presencia de éste ligante en la molécula.

MaQ09



MaQ093
7.63
7.62
7.61
7.60

7.23
7.22
7.21
7.20
7.17
7.16
7.15
7.14
7.13
7.12
7.11
7.10
7.09
7.09
7.08
7.06
7.03
7.00
6.88
6.88
6.86
6.85
6.78
6.77
6.74
6.72
6.71
6.62
6.61
6.60
6.59
6.51
6.48
6.38

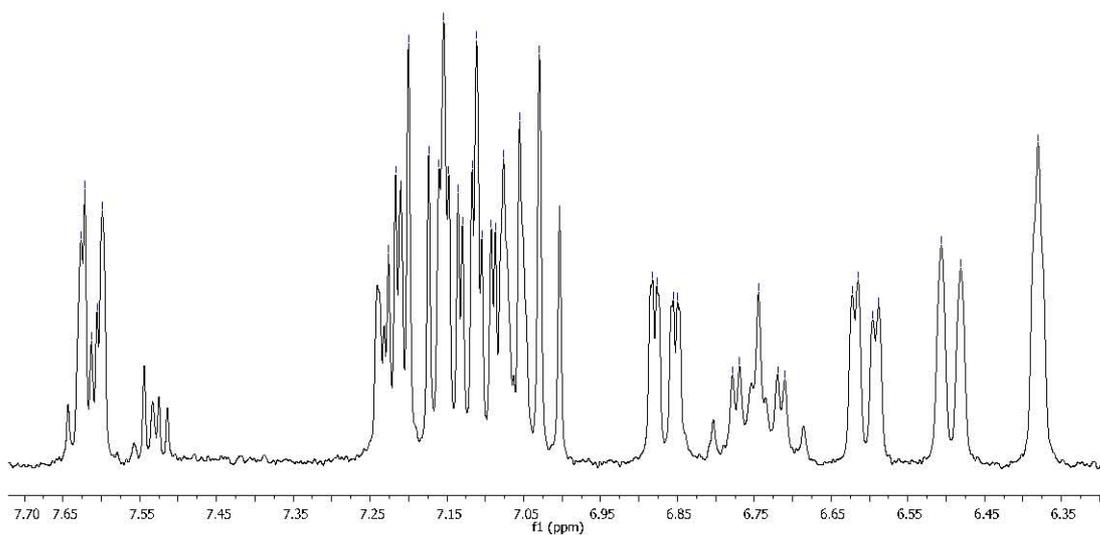


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H (acetona- d_6 , 25 $^\circ\text{C}$, 300 MHz) del compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3)

Como en el caso anterior, también se llevo a cabo el análisis por resonancia de ^{19}F para el compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**). De acuerdo a lo obtenido para el análisis del compuesto (**2**) se esperaría únicamente observar dos señales en el espectro de RMN ^{19}F ya que esta molécula solamente tiene, de acuerdo a la formulación propuesta, dos átomos de flúor con diferente ambiente electrónico. Y en efecto, en el espectro obtenido solamente se observan dos señales en δ -133.01 y -140.71 ppm correspondientes a los átomos de flúor en las posiciones orto y meta respectivamente. Esta información también es consistente con que los dos ligantes tiolatos presentes en la molécula son magnética y químicamente equivalentes.

MaQ09

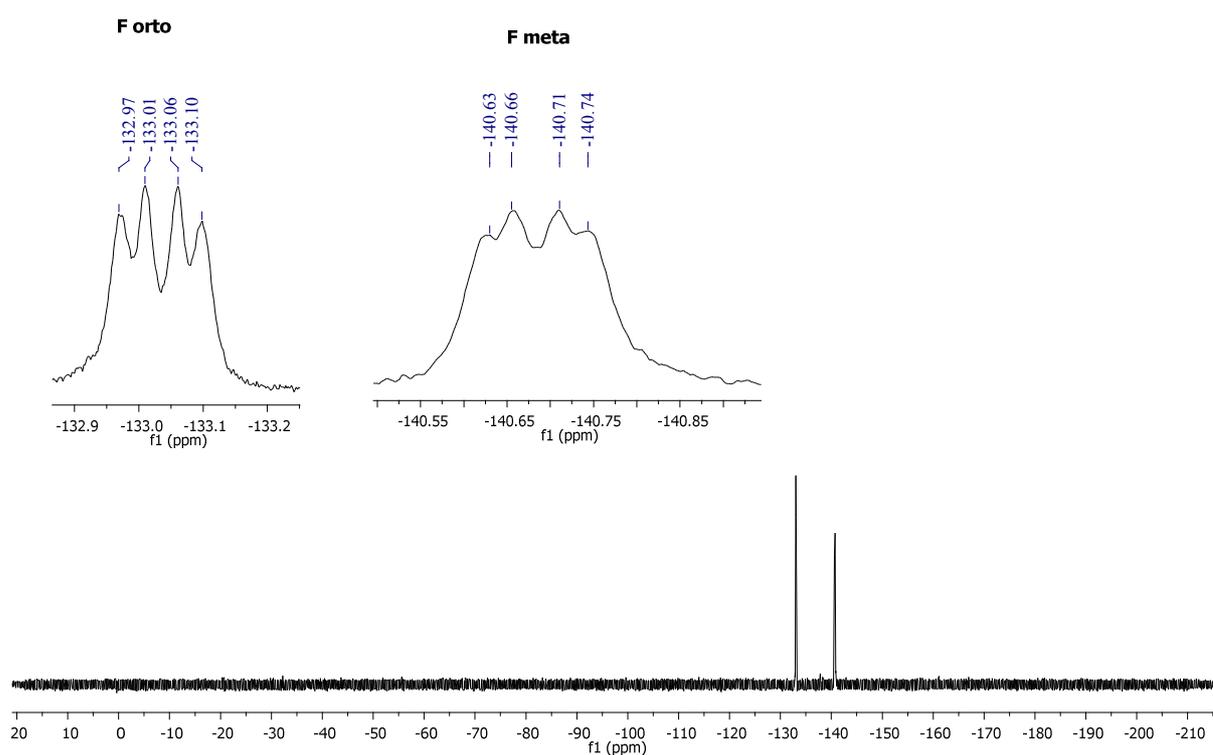
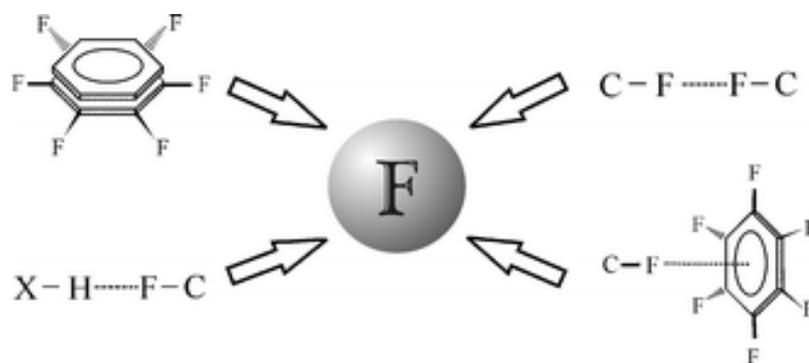


Figura 22. Espectro de RMN de ^{19}F (acetona- d_6 , 25 °C, 282 MHz) del compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**)

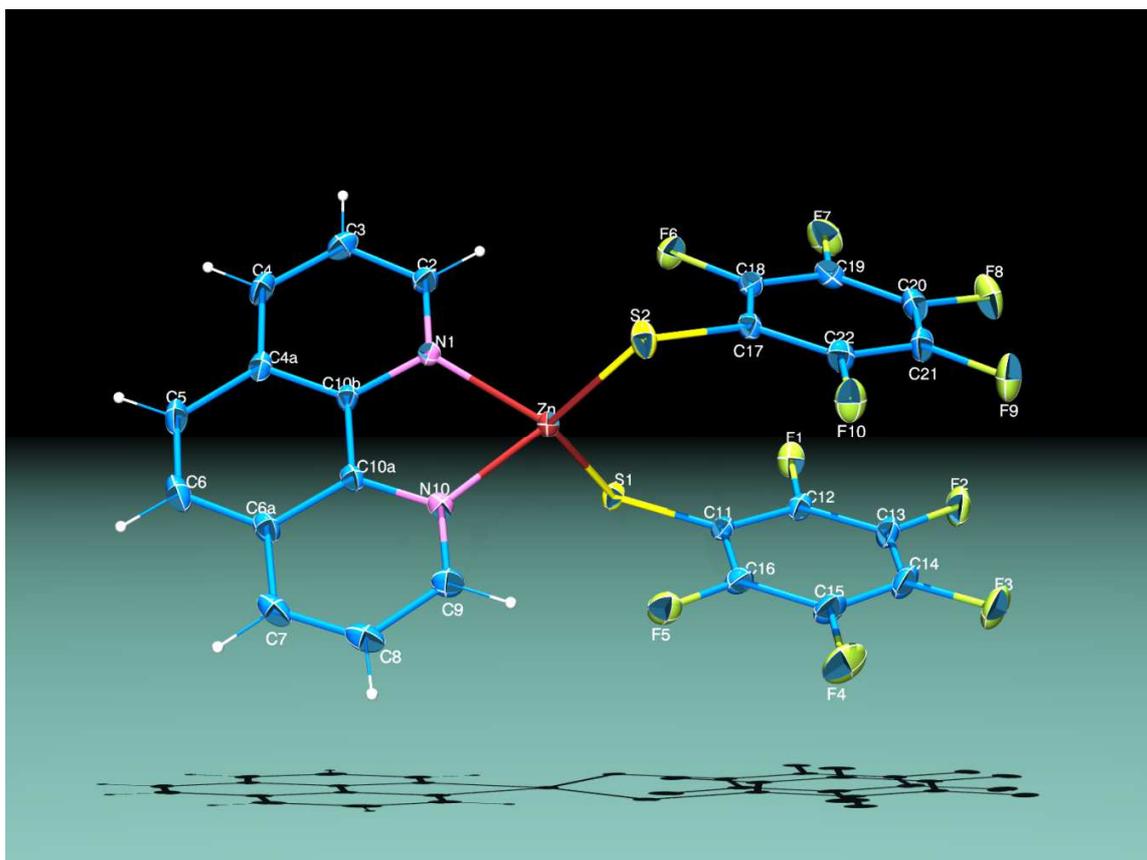
Para este compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**) también fue posible obtener cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de cristal único. Los resultados obtenidos de estos experimentos revelan una estructura análoga a la obtenida para el compuesto (**2**) con el átomo de zinc en una geometría tetraédrica, dos ligantes $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ y un ligante fenantrolina cubriendo dos sitios de coordinación como quelato coordinado a través de los átomos de nitrógeno. Como se mencionó para el caso del compuesto (**2**), el análisis cristalográfico del compuesto (**3**) se describirá en una sección a parte de este trabajo.

Análisis cristalográfico de los compuestos $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**) y $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**)

Es conocido que compuestos que poseen ariltiolatos fluorados pueden presentar interacciones $\pi\text{-}\pi_{\text{F}}$, $\pi\text{-}\pi_{\text{F}}$, $\text{CH}\cdots\pi_{\text{F}}$, y $\text{CH}\cdots\text{F}$ en estado sólido por lo tanto es de nuestro interés realizar un estudio de los efectos de la geometría del metal y la presencia de ligantes quelato en los arreglos supramoleculares de este tipo de compuestos. Como centro metálico tenemos al átomo de zinc y el ligante quelato fenantrolina, la cual posee sistemas aromáticos que puede contribuir a la formación de las interacciones $\pi\text{-}\pi$.



Durante el desarrollo de este trabajo fue posible obtener cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **(2)** y **(3)**. El compuesto **(2)** fue cristalizado por evaporación lenta de la mezcla 2:1 CH_2Cl_2 /metanol, mientras que el compuesto **(3)** cristalizó por evaporación lenta de la mezcla 1:1 CH_2Cl_2 /acetona. De la misma forma de una disolución saturada se obtuvieron cristales a través de un proceso de evaporación lenta del sistema de disolventes acetona/metanol de éste último compuesto se obtuvieron cristales mismos que resultaron ser un solvatomorfo compuesto **(3·MeOH)**. Todos los cristales fueron incoloros. Las estructuras moleculares de los compuestos **(2)**, **(3)** y **(3·MeOH)** se presentan en la figura 23, así mismo la tabla 1 muestra algunos datos de interés.



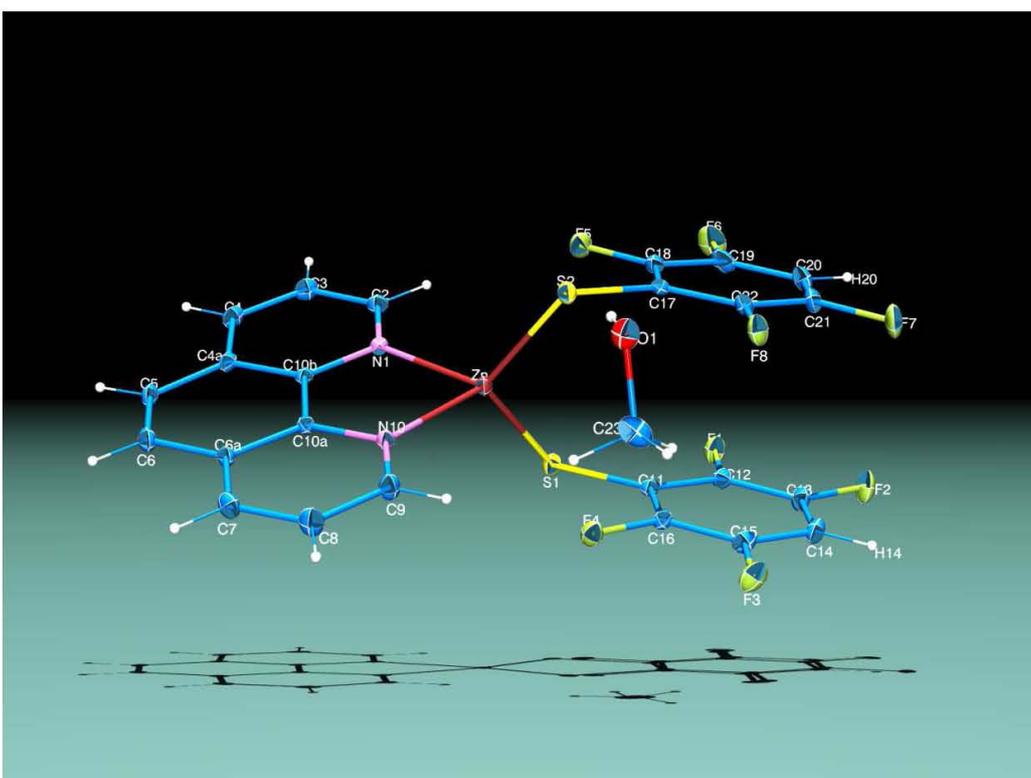
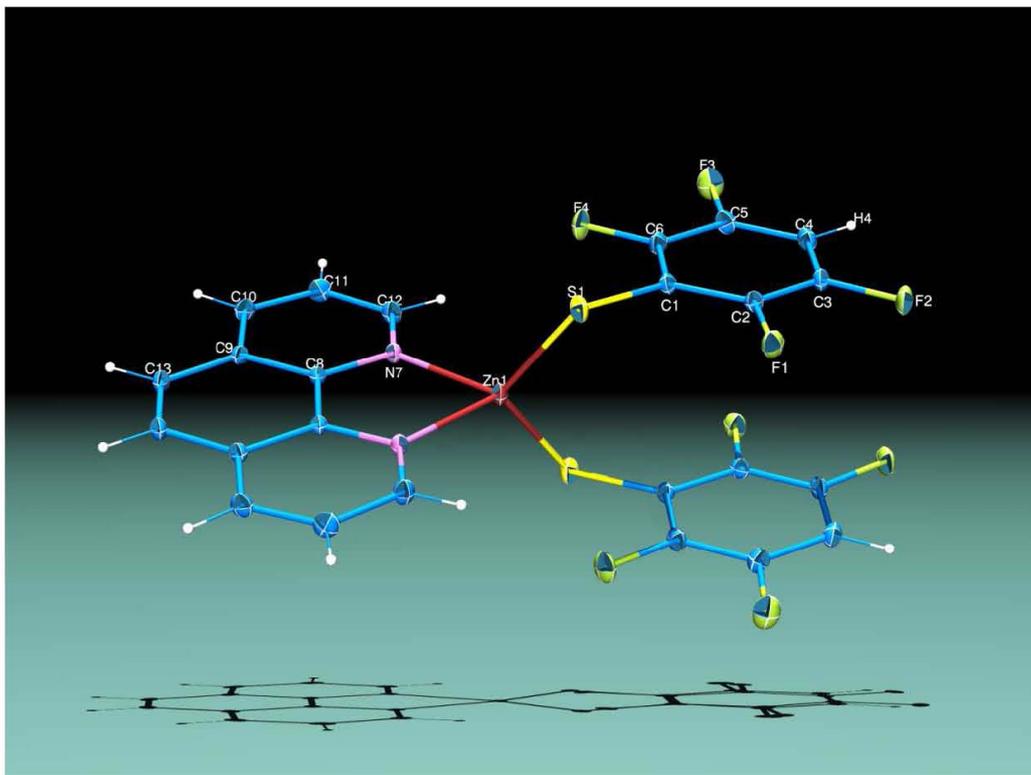


Figura 23. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad de los compuestos 2, 3 y 3-MeOH.

Tabla 1. Datos cristalográficos mas representativos de los compuestos cristalizados

	Compuesto 2	Compuesto 3	Compuesto 3·MeOH
Fórmula	C ₂₄ H ₈ F ₁ N ₂ S ₂ Zn	C ₂₄ H ₁₀ F ₈ N ₂ S ₂ Zn	C ₂₄ H ₁₀ F ₈ N ₂ S ₂ Zn, CH ₃ OH
Peso Molecular	643.81	607.83	639.87
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C 2/c	P21/c

Parámetros de celda	Compuesto 2	Compuesto 3	Compuesto 3·MeOH
a (Å)	19.7295 (16)	10.7958(7)	12.767 (1)
b (Å)	8.8118 (7)	14.2911(7)	10.4382 (8)
c (Å)	26.871 (2)	14.6186(9)	18.4618 (14)
α (°)	90	90	90
β (°)	90.374 (1)	91.21(0)	93.194 (1)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	4671.5 (6)	2254.9(2)	2456.5 (3)
Z	8	4	4
ρ (g/cm ³)	1.831	1.79034	1.730
R (%)	3.71	2.69	4.10

En las estructuras se encuentra como centro metálico, el átomo de zinc con una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, y cuya esfera de coordinación está compuesta por los dos átomos de nitrógeno provenientes de la fenantrolina y los dos átomos de azufre de los tioles fluorados correspondientes. Como era de esperarse y como se observa en la tabla 2, las geometrías de los compuestos no presentan diferencias considerables lo cual no implica que los arreglos en estado sólido sean iguales.

Tabla 2. Distancias de enlaces y ángulos seleccionados de los compuestos **2** **3** y **3·MeOH**.

	Compuesto 2	Compuesto 3	Compuesto 3·MeOH
Zn-S (Å)	2.2885(7) 2.2668(8)	2.2624(5)	2.2853(8) 2.2849(8)
Zn-N (Å)	2.074(2) 2.094(2)	2.0886(13)	2.073(2) 2.079(2)
∠SZnN (°)	114.39(6) 112.99(6)	123.55(4)	120.58(7) 122.10(6)
∠SZnS (°)	119.82(3)	118.59(3)	117.45(3)
∠NZnN (°)	80.01(8)	79.77(7)	80.71(9)

A continuación se presentan un desarrollo detallado de las interacciones que estabilizan el arreglo en estado sólido de los compuestos **2**, **3** y **3·MeOH** haciendo notar el efecto provocado por los diferentes tioles fluorados utilizados.

Compuesto [(fen)Zn(SC₆F₅)₂] (2**).**

En este compuesto tenemos como ligante fluorado al ⁻SC₆F₅, en el cual es evidente la presencia de interacciones π_F-π_F intramoleculares de los fragmentos arilfluorados, los grupos arilfluorados corresponden a anillos con cinco átomos de flúor en posiciones 2, 3, 4, 5 y 6 cuya distancia entre centroides Cg1-Cg2 es de 3.52 Å como se muestra en la Figura 24. Además podemos observar que uno de los anillos arilfluorados también forma interacciones intermoleculares π-π_F con el anillo aromático formado por los átomos C4A, C5, C6, C6A, C10A y C10B de la fenatrolina. Estas distancias concuerdan con lo ya reportado para este tipo de interacciones.

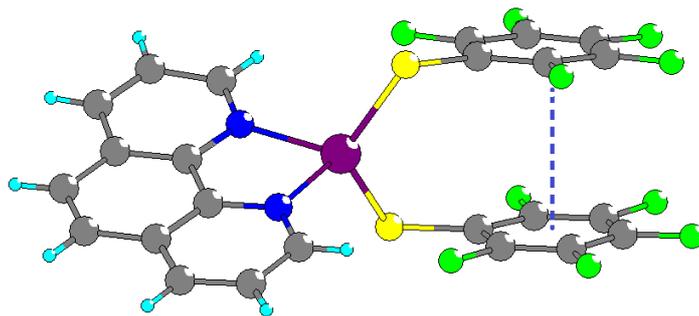


Figura 24. Representación de la interacción π - π intramolecular para el compuesto (2).

Las interacciones C-H...F son un tipo de interacciones de enlace de hidrógeno débil, en éste análisis consideramos que las distancias entre el átomo de hidrógeno y el átomo de flúor sean menores a 2.9 \AA , la asociación de los compuestos a través de estas interacciones genera arreglos cristalinos estables.

Haciendo el análisis del arreglo cristalino se observa el siguiente *motivo I* formado por las interacciones C-H...F, C-H...S y además π - π_F que son las interacciones formadas por la fenantrolina y un anillo aromático del tiol fluorado (Figura 25), este motivo genera un arreglo en una dimensión a lo largo del eje *b* como se muestra a continuación (Figura 26), el arreglo también se ve estabilizado por la interacción C9-H9...F7.

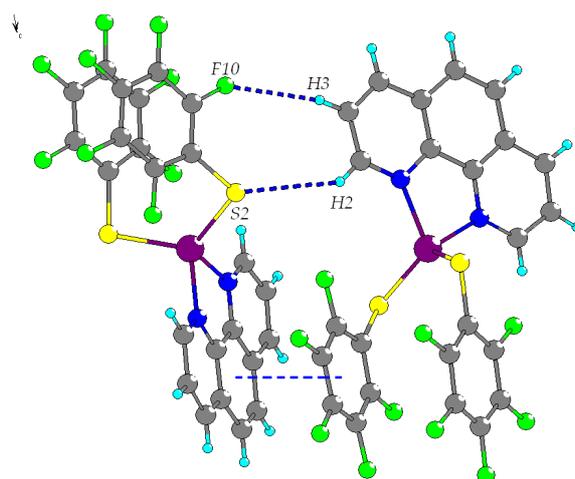


Figura 25. Las interacciones C-H...F y C-H...S y π - π_F intermoleculares que dan origen al *motivo I*.

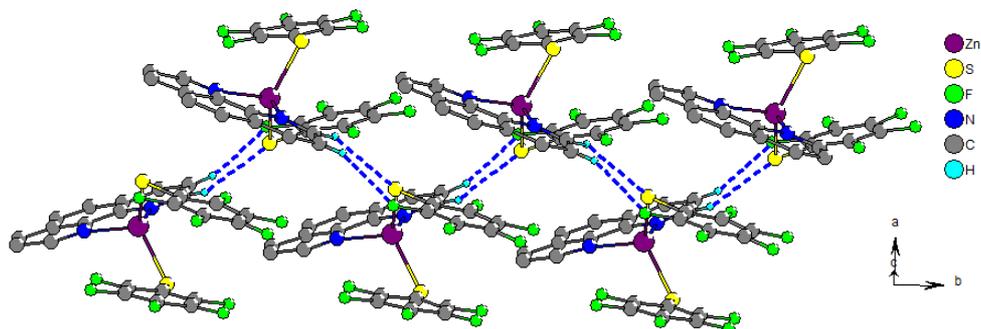


Figura 26. Arreglo en una dimensión a lo largo del eje *b* generado por el *motivo I*. Los átomos de hidrógeno son omitidos para mayor claridad

Por interacciones C-H...F forman arreglos bidimensionales como en mostrado a continuación. Este está conformado por interacciones entre los átomos H4 y F2 y una distancia 2.59 Å, y el arreglo es laminar en el plano *bc*. (Figura 27).

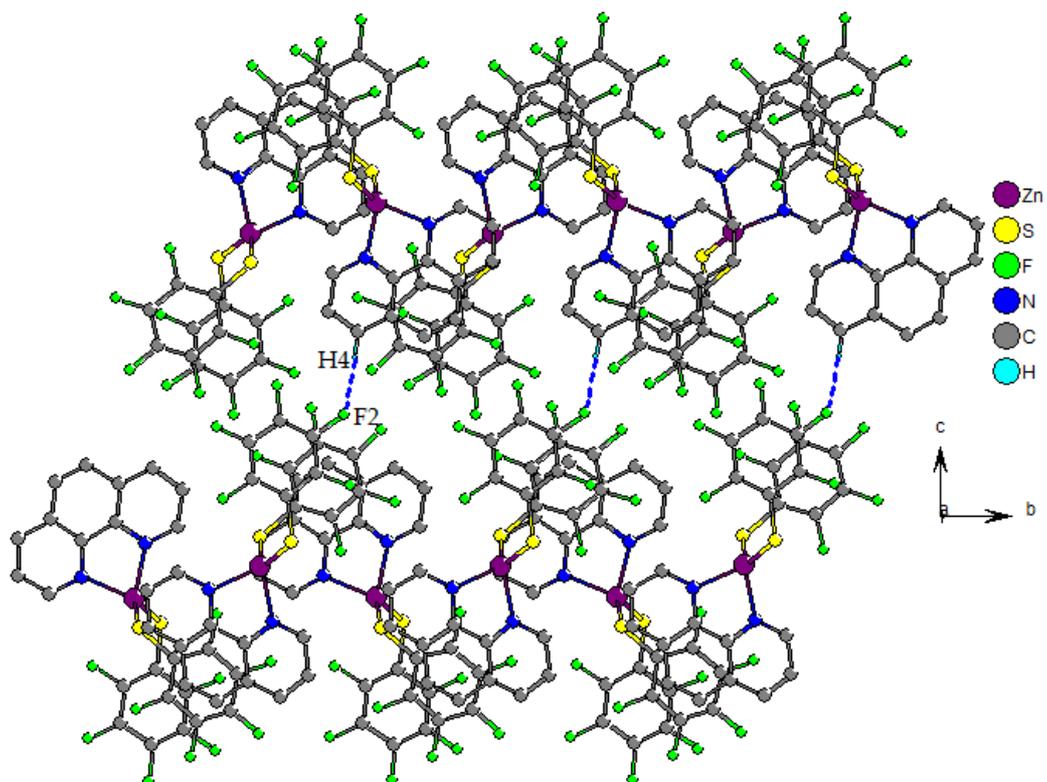


Figura 27. Arreglo laminar formado por una interacción de tipo C-H...F. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

Por otro lado, se observa el *motivo II* formado por dos interacciones C-H...F, entre los átomos C6-H6...F3 y C5-H5...F4 (Figura 28) cuyas características están descritas en la tabla 1. Al extender este motivo se presentan a lo largo del eje *c* formando una cadena con los átomos H1 y F2 (Figura 29)

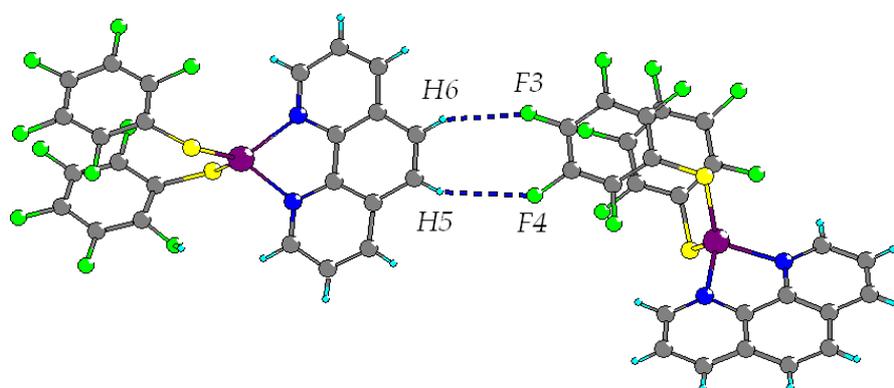


Figura 28. Las interacciones C-H...F que dan origen al *motivo II*.

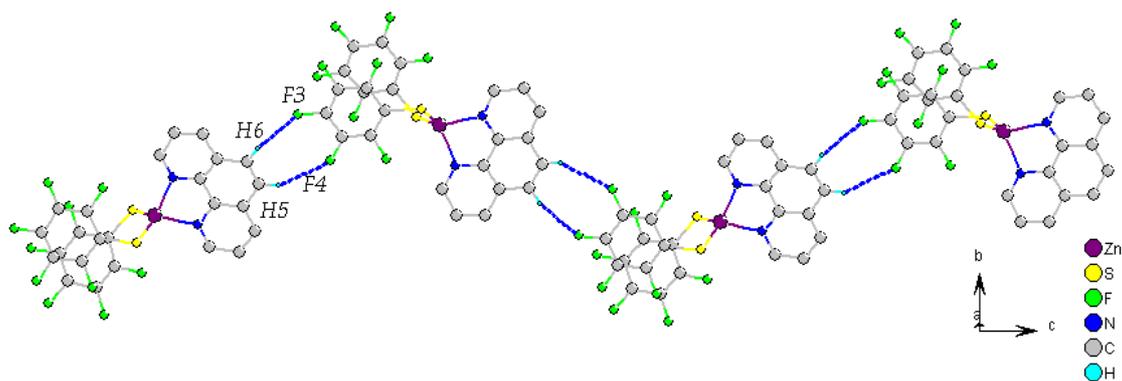


Figura 29. Arreglo en una dimensión a lo largo del eje *c* generado por el *motivo II*. Los átomos de hidrógeno son omitidos para mayor claridad

La combinación de los *motivos I y II* forman arreglos en 2D en el plano *bc*. Las geometrías de las interacciones son mostradas en la tabla 3, donde se puede observar que estos valores están de acuerdo a lo ya reportado.

Tabla 3. Valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno encontrados en los arreglos en estado sólido del compuesto 2.

	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<DHA (°)
Compuesto 2				
C2-H2...S2	0.93	2.87	3.619 (3)	139
C6-H6...F3	0.930	2.524(3)	3.351(5)	148.3(2)
C5-H5...F4	0.930	2.775(3)	3.603(4)	148.9(2)
C7-H7...F1	0.930	2.582(2)	3.330(4)	137.9(2)
C4-H4...F2	0.930	2.595(2)	3.440(4)	151.6(2)
C9-H9...F5	0.930	2.475(2)	3.164(4)	131.0(2)
C9-H9...F7	0.930	2.454(2)	3.205(4)	137.9(2)
C3-H3...F10	0.930	2.587(2)	3.458(4)	156.2(2)

Compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3)

El compuesto (3) presenta una geometría tetraédrica distorsionada alrededor del átomo de zinc. Los tioles arilfluorados corresponden al anillo bencénico con cuatro átomos de flúor en posiciones 2, 3, 5 y 6. Como se puede observar en la figura 30, los sistemas arilfluorados presentan interacciones π - π intramoleculares con distancias de 3.97 Å entre centroides Cg-Cg. El compuesto es centrosimétrico con los tioles equivalentes y un eje de simetría en la fenantrolina.

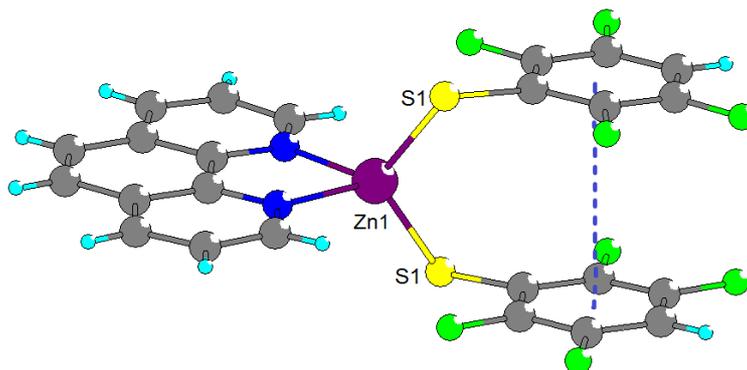


Figura 30. Interacción π - π intramolecular en el compuesto.

Se observa en este compuesto un motivo generado por interacciones C-H...F, el cual consiste de anillos de ocho miembros cuya notación es $R_2^2(8)$. Lo forman los átomos de hidrógeno H11 y H12 con los átomos de flúor F1 y F2, con distancias de 2.47 y 2.56 Å (tabla 4), respectivamente (Figura 31). Este motivo también se observa en el arreglo del compuesto (**2**) nombrado como *motivo II*. Este motivo no se observa en el compuesto **3·MeOH** solvatado, en donde una de las interacciones C-H...F está dada por el átomo de hidrogeno de posición *para*, que en este caso no forma interacciones.

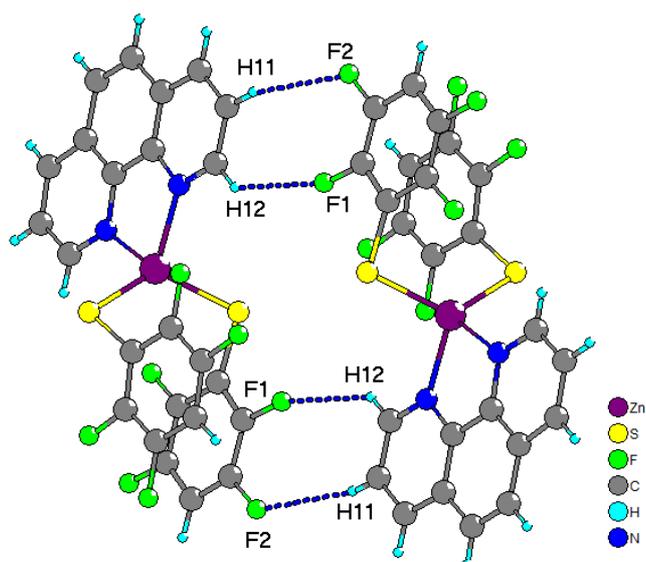


Figura 31. Las interacciones C-H...F que dan origen al *motivo II* análogo al compuesto (**2**).

Esta interacción al extenderse forma un arreglo unidimensional que crece a lo largo del eje *c*, como se muestra a continuación (Figura 32).

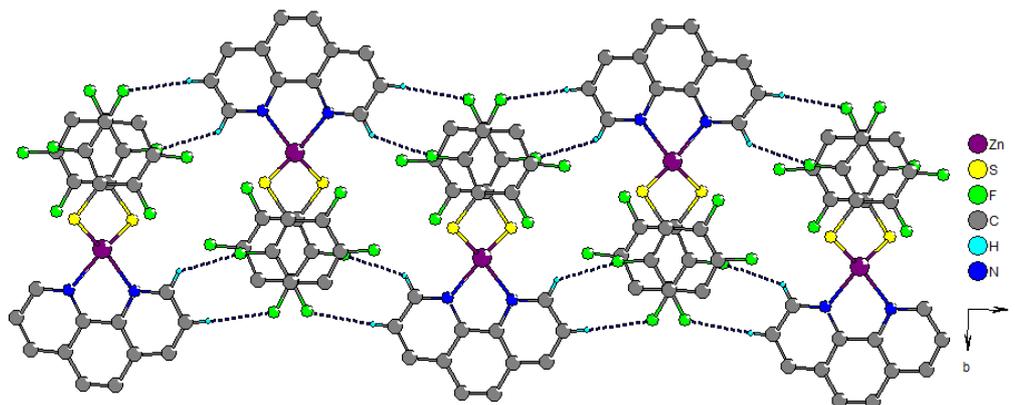


Figura 32. Arreglo en una dimensión a lo largo del eje *c* del compuesto (3), los átomos de hidrógeno son omitidos para mejor claridad.

Los sistemas arilfluorados presentan interacciones π - π con un anillo de la fenantrolina, con distancias de 3.592 Å entre el arilfluorado Cg_F (C1,C2,C3,C4,C5,C6) y uno de los anillos de la fenantrolina Cg (C8,C9,C113, C8,C9,C13,). Estas interacciones forman un arreglo en dos dimensiones en el plano *ab* (Figura 33).

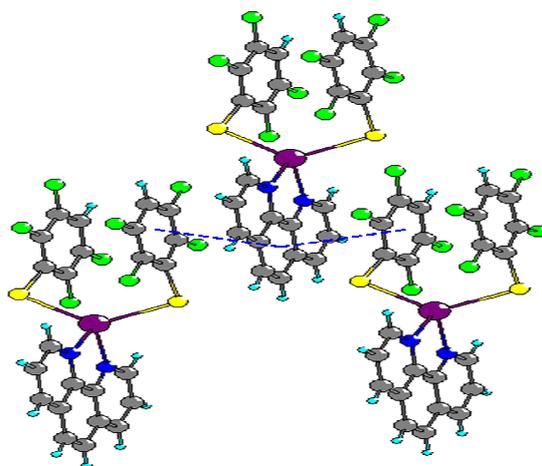


Figura 33. Motivo de las interacciones π - π entre arilfluorados y fenantrolina

Por interacciones π - π intermolecular entre el sistema aromático fluorado y los anillos de la fenantrolina se forma un arreglo en dos dimensiones en el plano ab . En el compuesto solvatado estas interacciones forman arreglos solo en una dimensión (Figura 34).

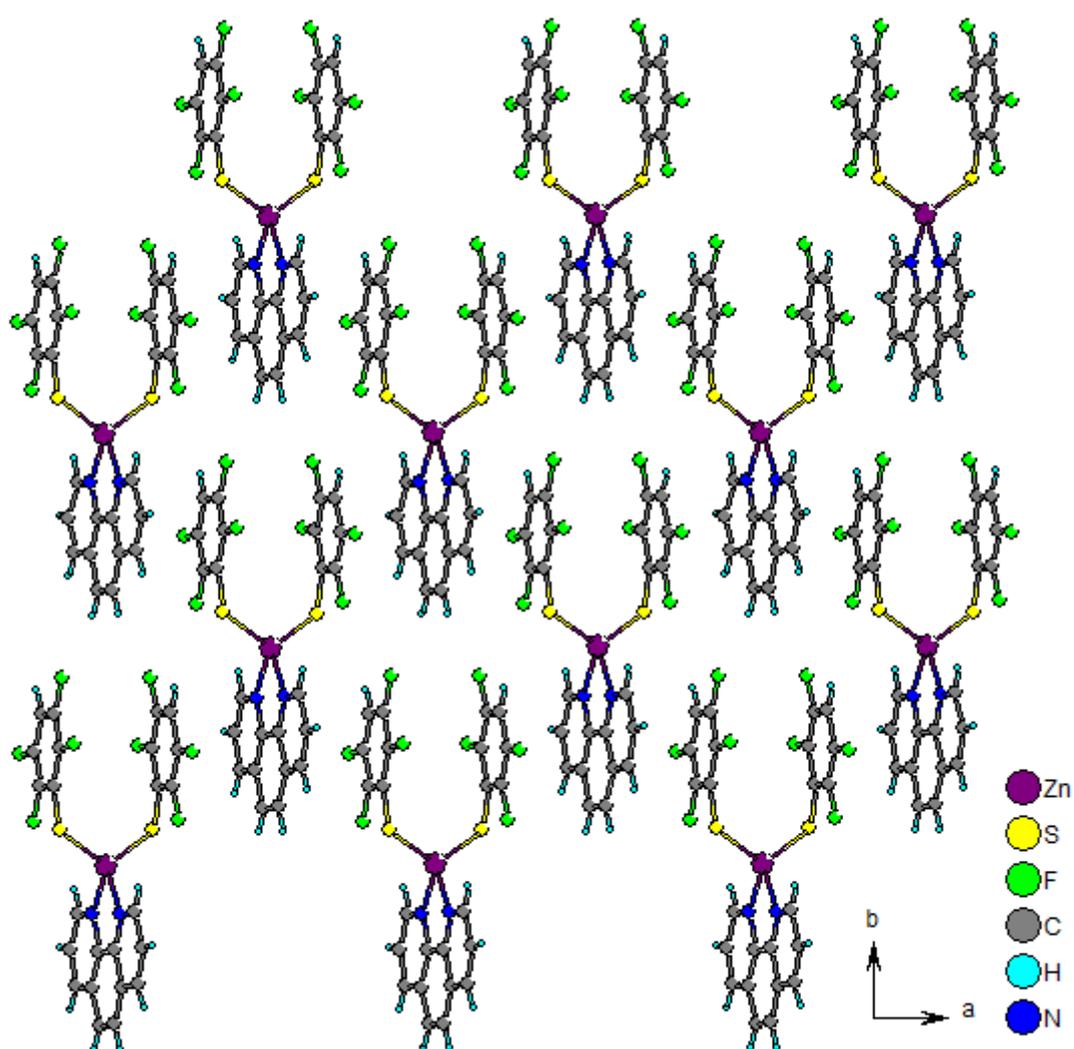


Figura 34. Arreglo bidimensional observado en el compuesto (3) por interacciones π - π .

Este arreglo laminar por interacciones π - π , interaccionan entre sí por el motivo de enlaces de hidrógeno ya mencionado para originar así el arreglo en las tres direcciones del espacio.

Las distancias son de 3.592 Å entre el arilfluorado Cg_F (C1,C2,C3,C4,C5,C6) y uno de los anillos de la fenantrolina Cg (C8,C9,C113, C8,C9,C13,).

Tabla 4. Valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno encontrados en los arreglos en estado sólido del compuesto (3)

	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<DHA (°)
Compuesto 3				
C11-H11...F2	0.930	2.563(1)	3.442(2)	157.8(1)
C12-H12...F1	0.930	2.475(1)	3.175(2)	134.1(1)

Compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂]·MeOH (3')

Este compuesto es un polimorfo del compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3), y fue obtenido de un proceso de evaporación lenta de una disolución saturada del compuesto (3) en una mezcla de disolventes diclorometano/metanol, la estructura obtenida por difracción de rayos X exhibe a la molécula también en un medio ambiente tetraédrico ligeramente distorsionado. A pesar que en este caso el sistema sigue siendo monoclinico el grupo espacial pasa de ser un C2/c para el compuesto (3) a un P21/c para el compuesto (3') donde la estructura del compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3) es centrosimétrica, siendo la gran diferencia entre estas dos moléculas la presencia de un disolvente de cristalización de metanol para el caso del compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂]·MeOH (3'). Algunas características, así como el análisis cristalográfico e interacciones no covalentes para este compuesto se muestra a continuación.

Para el compuesto (**3'**), el ligante arilfluorado corresponde al $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$, y cristalizó como un solvato, ya que en el sistema cristalino se observa en una molécula de metanol. A estos compuestos suelen llamarles también solvatomorfo, o pseudopolimorfo. Los compuestos tienen similitud en sus datos cristalográfico, como lo muestra la tabla. Ambos compuestos cristalizaron en el sistema monoclinico con grupos espaciales centrosimétricos.

Como era de esperarse, este compuesto también presenta interacciones del tipo $\pi\text{-}\pi\text{F}$ intramoleculares cuya distancia entre centroides Cg1-Cg2 es de 3.597 \AA como se muestra en la Figura 35. Ya que solo cambia el átomo de flúor en posición para por un átomo de hidrógeno.

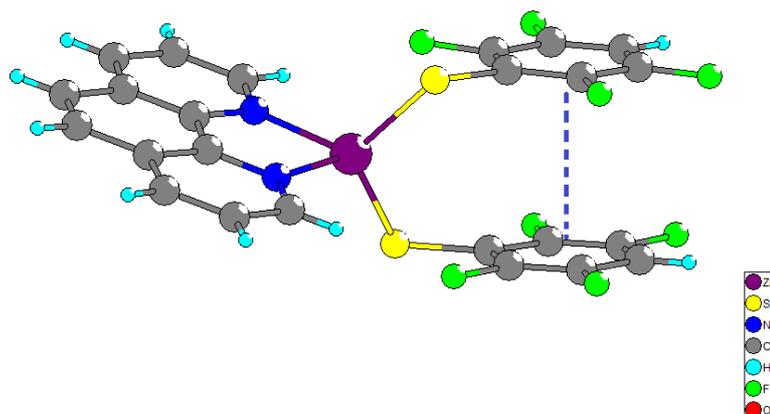


Figura 35 Representación de la interacción $\pi\text{-}\pi$ intramolecular para el compuesto (**3'**).

Otras interacciones importantes son las de tipo $\pi\text{-}\pi\text{F}$ intermoleculares que se presenta en el anillo de la fenantrolina formado, por un lado por los átomos C2-C3-C4-C10B-N1 y el tiol fluorado, con una distancia de 3.691 \AA . Y por otro lado con el anillo C6-C5-C4A-C10B-C10A-C6A y el tiol con una distancia de 3.796 \AA . Este arreglo se extiende a lo largo del eje *b*.

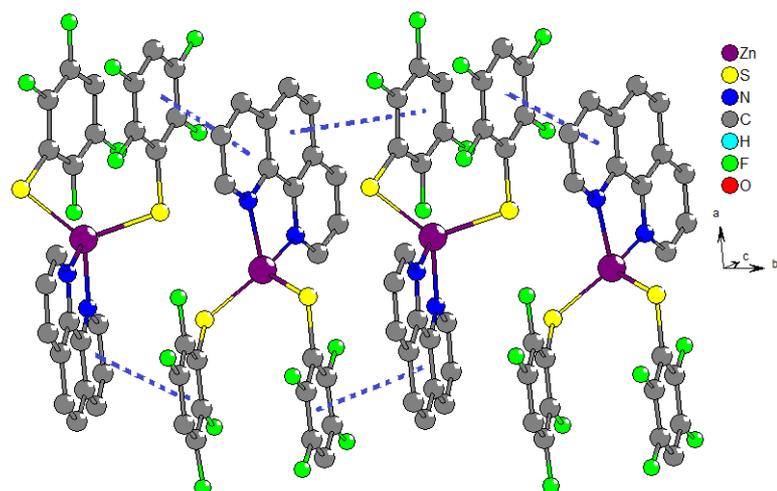


Figura 36. Interacciones π - π intermoleculares que dan origen a un arreglo en una dimensión a través del eje b . Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mejor claridad.

En el compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]\cdot\text{MeOH}$ (**3'**), a diferencia del compuesto (**3**), se observan más interacciones C-H \cdots F. Se encuentra el *motivo III* mostrado en la figura 37, que ya ha sido descrito como “synton” común en compuestos arilfluorados. Este consiste de un ciclo de 8 miembros (I) cuya notación es $R_2(8)$.

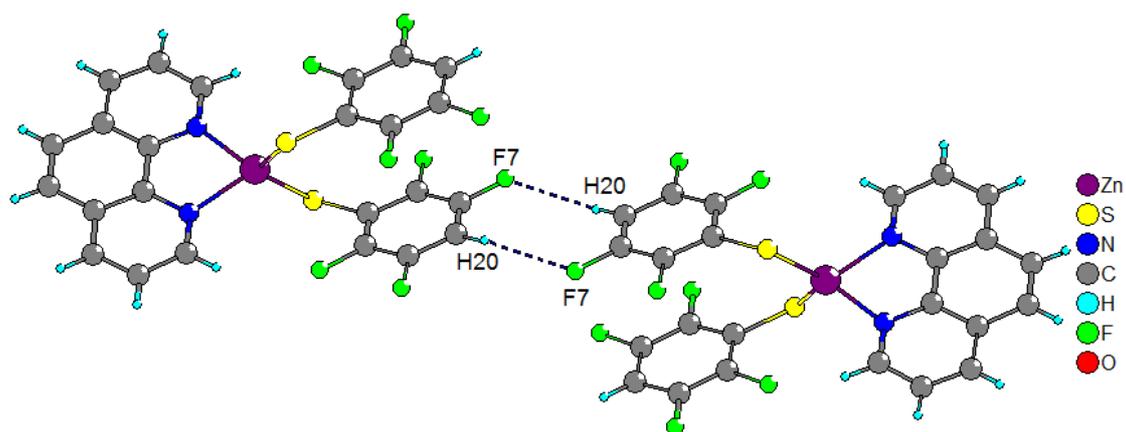


Figura 37. . Motivo III formado por las interacciones C-H \cdots F generando un ciclo de 8 miembros (I).

Otro motivo encontrado por interacciones C-H...F es un ciclo de 18 miembros formado entre dos moléculas vecinas por las interacciones de los átomos H2 y F6 con distancia de 2.587 Å.

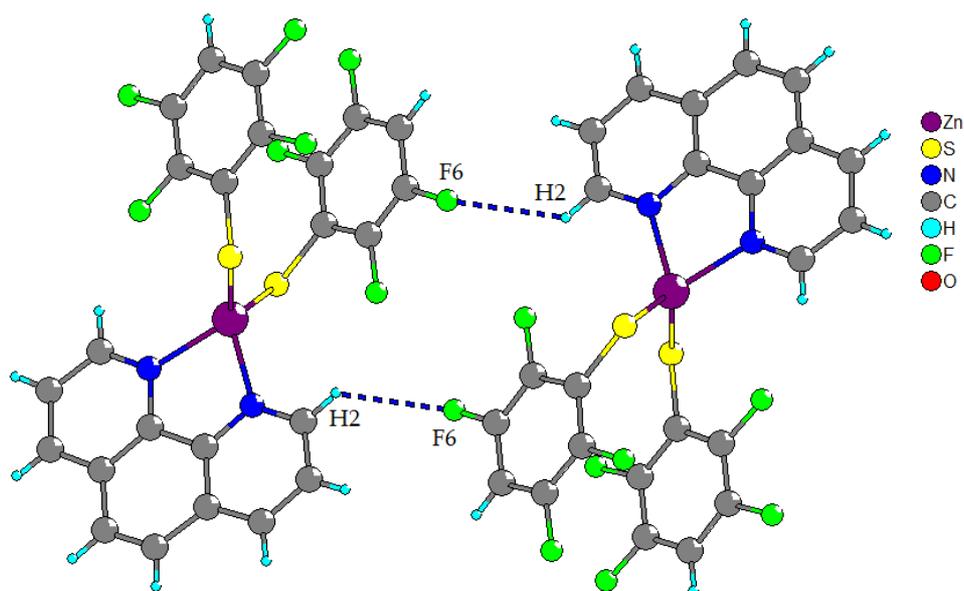


Figura 38. Motivo de un macrociclo de 18 (II) miembros formado por interacciones C-H...F.

Estos dos motivos al combinarse generan un arreglo en una dimensión que corre a lo largo del eje a . (Figura 39).

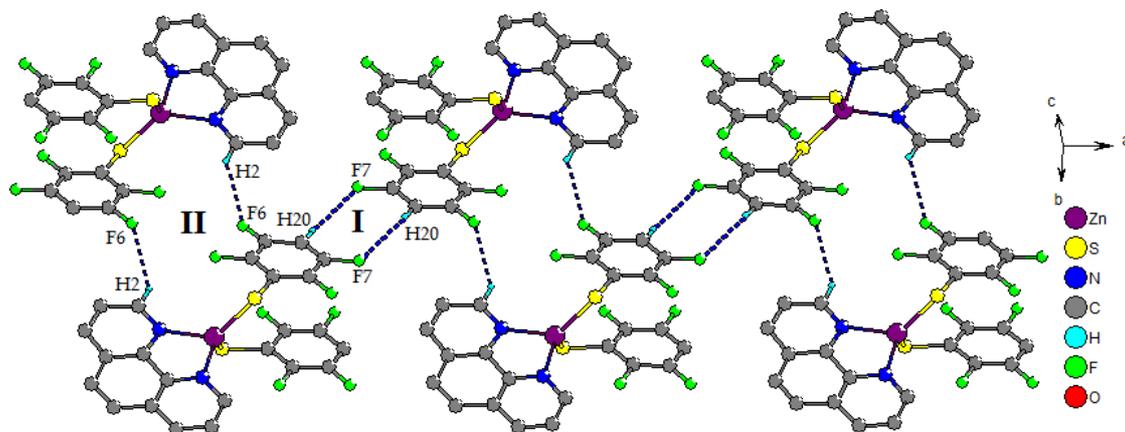


Figura 39. Arreglo en cadena en dirección del eje *a* formado por la combinación de los ciclos de 8 (I) y 18(II) miembros. Los átomos de hidrógeno son omitidos por claridad.

Al igual que en el compuesto (2), el átomo de azufre presenta interacciones débiles CH...S, la interacción que se presenta es la compuesta por los átomos S1...H8, mientras que el S2...HO interaccionando con el protón del grupo hidroxilo del disolvente utilizado. Con esto se obtiene el siguiente motivo en una dimensión a través del eje *c* (Figura 40).

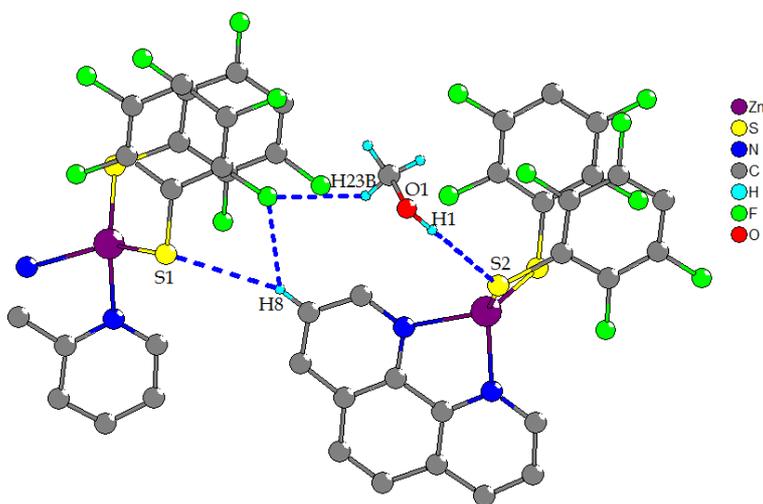


Figura 40. Interacciones del MeOH lleva al arreglo en dirección *c*.

Este motivo se extiende a través del eje *c* por una interacción C-H...F como lo muestra la figura 41, en la cual se ve que el metilo de la molécula de metanol presenta

interacciones como ya se mencionó anteriormente formando un puente con su H y el átomo de S

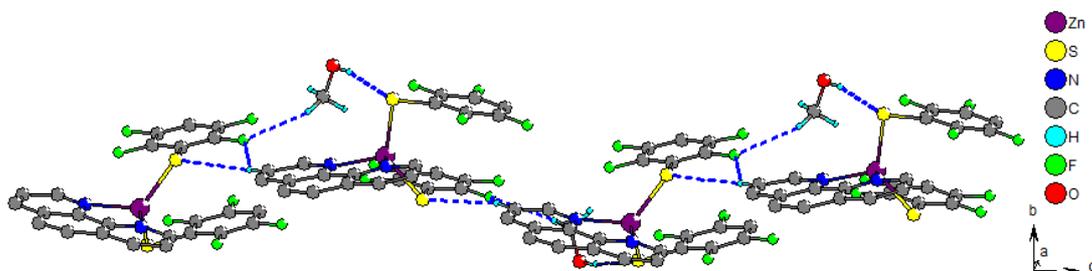


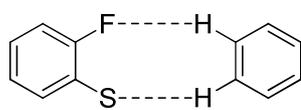
Figura 41. Interacciones de la molécula de MeOH con el compuesto X, que junto con la interacción C8-H8...F1 forman un arreglo en cadena en dirección del eje c. Los átomos de hidrógeno del compuesto X son omitidos para una mejor representación del arreglo.

Tabla 5. Valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno encontrados en los arreglos en estado sólido de los compuestos 3'.

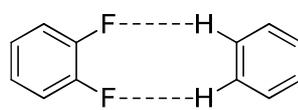
	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<DHA (°)
Compuesto 3'				
O1-H1...S2	0.85 (3)	2.51(3)	3.345(3)	171 (4)
C14-H14...O1	0.93	2.49	3.358(4)	155
C20-H20...F2	0.93	2.469(2)	3.246(4)	141.1(2)
C2-H2...F6	0.930	2.587(2)	3.270(4)	130.7(2)
C8-H8...F1	0.930	2.714(2)	3.422(4)	133.6(2)
C8-H8...S1	0.930	2.972(1)	3.854(3)	158.8(2)
C23-H23B...F1	0.960	2.620(2)	3.417(4)	140.6(2)
C7-H7...O1	0.930	2.662(3)	3.463(4)	141.1(2)

Comparando el compuesto **2**, **3** y **3'** se observó la presencia de las interacciones π - π intramoleculares e intermoleculares entre los arilfluorados y la fenantrolina, así como también los enlaces de hidrógeno donde intervienen los átomos con pares de electrones libres presentes en los compuestos. El átomo de azufre en estos compuestos está formando interacciones en los arreglos supramoleculares. En el caso del compuesto (**3**) y (**3'**), la presencia de la molécula de disolvente interviene en los arreglos supramoleculares ya que esté interacciona con átomos de la molécula.

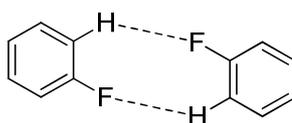
Se pueden mencionar la presencia de motivos comunes por enlaces de hidrogeno presentes en compuestos arilfluorados que se pueden encontrar en estos compuestos (Figura 42).



Motivo I



Motivo II



Motivo III

Figura 42. Motivos de C-H...F encontrados.

Actividad biológica

Actividad antiparasitaria

El agente causal de la cisticercosis humana y porcina es el metacestodo o cisticerco de la *Taenia solium*. El cisticerco es una forma intermedia o larvaria en el desarrollo de este parásito, la que sigue al embrión hexacanto (con seis ganchos), antes de convertirse en el gusano adulto o solitaria. El ciclo de vida se muestra en la figura 43.

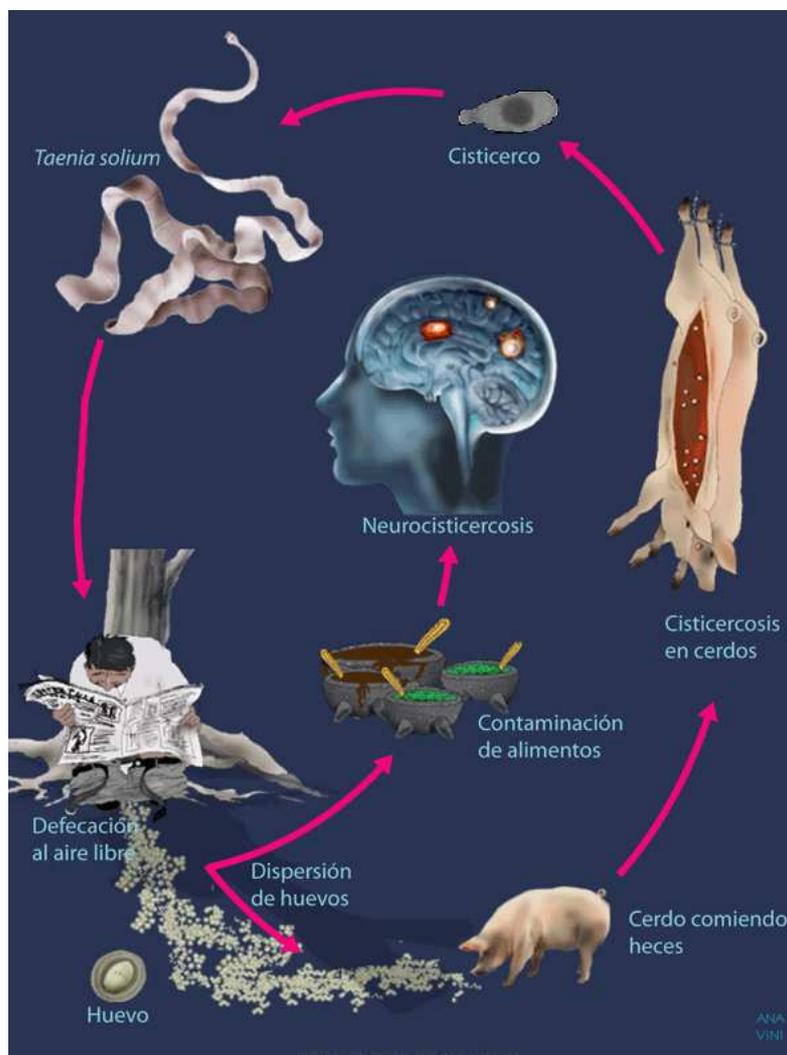


Figura 43. Ciclo de vida de la *Taenia Solium*. El parásito alterna entre el ser humano como huésped definitivo y el cerdo como principal huésped intermediario.

En el ser humano, los cisticercos se localizan con mayor frecuencia en los músculos esqueléticos, sistema nervioso, ojos, tejido graso subcutáneo y corazón. La neurocisticercosis puede adoptar distintas formas según la localización, el número y el estado biológico del parásito, el grado y tipo de inflamación del tejido del huésped y las estructuras neurales afectadas.

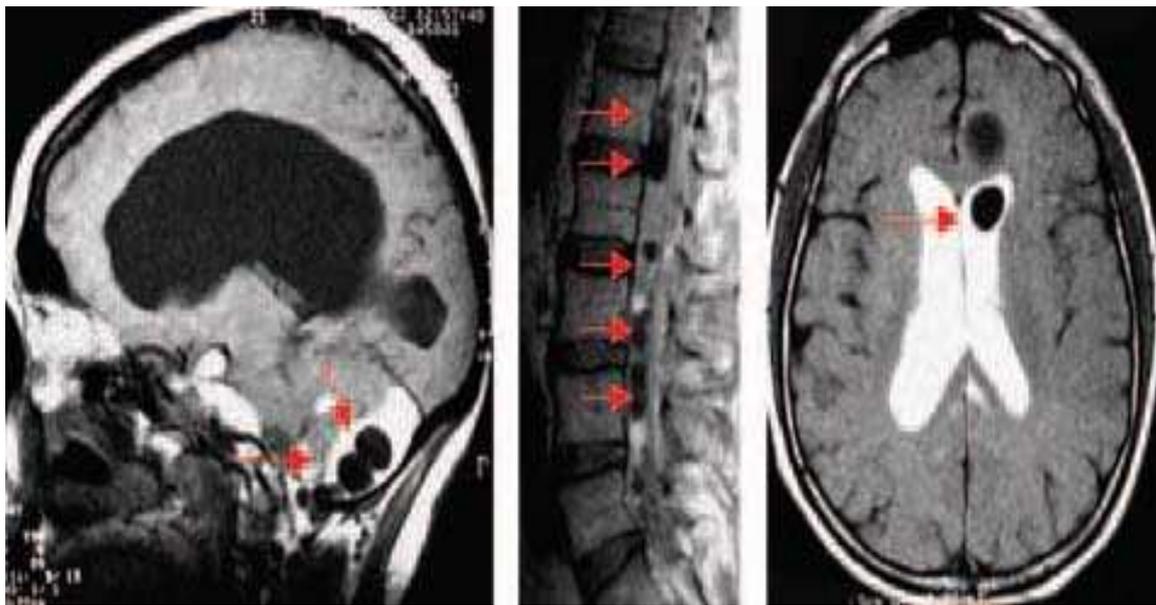


Figura 44. Cisternorresonancia en columna lumbar y base de cráneo.

La población porcina en México es de 15'128,085 animales, de éstos se calcula que alrededor del 60% son cerdos de granja, criados en condiciones altamente tecnificadas de confinamiento estricto, en espacios reducidos y sin ningún contacto con la tierra, aguas fluviales o estancadas. Los animales restantes, que se calcula entre el 30 y 40% de la cantidad total, corresponden a los llamados "cerdos de traspatio". Los cerdos de traspatio, son aquellos que, o bien viven confinados en patios o solares, con poca posibilidad de movimiento, ó los que pasan la mayor parte del día deambulando en calles y campos en las comunidades rurales del país



Figura 45. Cerdo bañándose en un charco de aguas negras.



Figura 46. Cisticercos vesiculares en lengua.

Varios autores han ensayado tratamientos con el fin de destruir a los cisticercos en el animal vivo y se ha informado de buenos resultados con varias dosis de fluobendazol, otros mencionan el tratamiento con praziquantel mientras que también se reportan tratamientos exitosos con sulfoxido de albendazol durante ocho días. Si bien estos tratamientos son efectivos porque destruyen a los cisticercos, no representan una solución al problema para el pequeño productor ya que una parte de las complicaciones que le causarían la aplicación de los medicamentos hacen falta de dos a cuatro meses para

que las larvas desaparezcan de los tejidos y con ello se restablezca el valor comercial de su animal, lo que significaría un gasto adicional para alimentarlo. Finalmente, la identificación de los elementos de la respuesta inmunológica que inducen protección pudiera servir para el desarrollo de estrategias para la prevención y el tratamiento así como para el manejo más adecuado de los pacientes".

En virtud de todo lo anterior y sabiendo de antemano que una de las enzimas más importantes para la nutrición del cisticerco en su estado de huevo es una peroxidasa cuyo centro activo está basado en un centro activo de zinc y cobre y que una peroxidasa análoga cuyo centro activo solo contiene átomos de zinc en donde ésta última enzima no permite el proceso de nutrición efectiva del embrión.

En colaboración con el doctor Abraham Landa Piedra del Laboratorio de Biología Molecular de Parásitos del departamento de microbiología y parasitología de la facultad de medicina de la UNAM se pensó en una estrategia alterna para inhibir el desarrollo y en el mejor de los casos matar al cisticerco en su etapa embrionaria a través de la adición en exceso de un contenido de zinc. Con esto en mente los compuestos presentados en este trabajo fueron empleados en un protocolo utilizando dimetilsulfóxido como disolvente a una temperatura de 37 °C en una atmósfera al 5% de dióxido de carbono utilizando como control una concentración de 200 µg/mL de albendazol. Así los compuestos **(2)** y **(3)** fueron empleados bajo las mismas condiciones en lotes de diez cisticercos por prueba. Los experimentos realizados se llevaron a cabo en concentraciones de 50, 100 y 200 µg/mL.

Observándose que de ambas especies el compuesto **[(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3)** resultó ser eficiente teniendo una tasa de mortandad de cisticercos del 100% a partir de concentraciones tan pequeñas como 100 µg/mL y cuyo incremento en la concentración a 200 µg/mL mostraba una destrucción total del lote de diez cisticercos, observándose un daño a la membrana que hacía que estos se vieran opacos, rugosos y sin movimiento aun después de la adición de bilis al caldo de cultivo, lo cual arroja como conclusión que primero; la saturación con zinc de estos compuestos causa muerte a los cisticercos en su estado embrionario y que estudios más profundos encaminados a determinar, por

ejemplo, el contenido de flúor en estas especies serán trabajo a desarrollarse en posteriores proyectos. Este trabajo se encuentra actualmente en desarrollo en nuestro grupo de investigación.

Inhibición de la peroxidación de lípidos.

En la misma línea del estudio de la potencial actividad biológica de los compuestos 2 y 3 se llevaron a cabo experimentos de inhibición de la peroxidación de lípidos en cerebro de rata estos experimentos se llevaron a cabo utilizando dimetilsulfóxido como disolvente induciendo la peroxidación con una disolución 10 μM de FeSO_4 y utilizando como buffer EDTA 2 μM . Así experimentos a concentraciones 1, 10, 100 mostraron que a bajas concentraciones en lugar de inhibir la peroxidación la promueven hasta un máximo de 84.45 % para el compuesto (3) y que a concentraciones superiores es decir 100 μM es el compuesto 3 el que presenta el máximo nivel de la peroxidación de lípidos con el 64.84% de inhibición. Estos resultados aunque preliminares son interesantes y llaman al posterior estudio de estas especies toda vez que la capacidad de inhibición de estos compuestos es indicativo directo de la inhibición en la formación de radicales libres compuestos asociados a la aparición de diversos tipos de cáncer y enfermedades cefalodegenerativas. Al igual que en el caso de la actividad parasitaria estos estudios en su forma más detallada serán motivo de trabajo a futuro.

CONCLUSIONES

Como conclusiones se puede decir que se estableció un método sencillo y eficiente para la síntesis de compuestos de Zn (II) del tipo [(fen)Zn(SR)₂] (1). A través de reacciones de metátesis utilizando sales de plomo de los tioles correspondientes y el complejo de zinc [(fen)Zn(Cl)₂] (1).

Es importante mencionar que pese a que se logró la obtención de compuestos monoméricos, correspondientes a los tioatos ⁻SC₆F₅ y ⁻SC₆F₄-4-H el procedimiento propuesto para este trabajo no funciona para el caso en el que el contenido de flúor en el anillo aromático es menor a cuatro, obteniéndose en estos casos polímeros insolubles, los cuales no fueron estudiados posteriormente.

Este resultado era esperado dado que entre menor sea el contenido de flúor sobre el anillo aromático, como se mencionó en los antecedentes, los pares electrónicos en el átomo de azufre se encuentran más disponibles y por lo tanto, sus derivados son más propensos a la formación de estructuras poliméricas.

Sin embargo, los compuestos obtenidos resultaron ser ejemplos representativos para probar la hipótesis planteada en este trabajo demostrando a través de estudios de difracción de rayos X en estado sólido que la presencia de flúor en estas especies es determinante en el arreglo estructural de estas moléculas, observándose interacciones no covalentes principalmente de tipo π-π aromática y de puente de hidrogeno F...H. Se demostró también que el cambio sutil de un átomo de flúor por un protón, de ⁻SC₆F₅ a ⁻SC₆F₄-4-H modifica de manera dramática el arreglo estructural en estado sólido.

Así mismo, el hecho de haber obtenido un solvatomorfo del derivado [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] con una molécula de metanol cuyo análisis por difracción de rayos X mostró la importancia de este tipo de disolventes polares en la formación de arreglos supramoleculares en estado sólido.

Todos estos resultados nos permiten tener un entendimiento de estos dos casos, con lo que esperamos permita la formulación de un criterio mas “predictivo” en otras estructuras similares con ligantes quelato bloqueadores diferentes de la fenantrolina, ligante que también demostró ser muy importante en los arreglos supramoleculares en estado sólido.

REFERENCIAS

- L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 4808-4842.
- K. Reichenbacher, H. I. Süss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 22-30.
- D. Chopra, T. N. Guru Row, *crystEngComm* 13 (2011) 2175-2186.
- A. Rodriguez, A. Sousa, J. A. Garcia, J. Romero, *Polyhedron* 28 (2009) 2240-2248.
- K. J. Jordan, W. F. Wacholtz, G. A. Crosby, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 4588-4593.
- T. W. Ngan, C. C. Ko, N. Zhu, V. W.W. Yam, *inorg. Chem.* 46 (2007) 1144-1152.
- V. W.W. Yam, Y. L. Pui, K.K. Cheung, *Inorg. Chem. Acta* 335 (2002) 77-84.
- K. S. Anjali, J. T. Sampanthar, J. J. Vittal, *Inorg. Chem. Acta* 295 (1999) 9-17.
- B. Das, N. Bhunia, M. Lingaiah, P. R. Reddy, *SYNTHESIS* 16 (2011) 2625-2628.
- S. K. Ray, P. K. Singh, V. K. Singh, *Org. Lett.* 13 (2011) 5812-5815.
- D. Chopra, T.N. Guru Row, *CrystEngComm*. 13 (2011) 2175-2186.
- E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1210-1250.
- L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 4808-4842.
- S. Nayab, H. Lee, J. H. Jeong, *Polyhedron*, en prensa (2011), doi:10.1016/j.poly.2011.10.035.
- J. Breistein, R.E. Davis, L. Shimoni, N. L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 1555-1573.
- A. Y. Lee, D. Erdemir, A. S. Myerson, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2 (2011) 259-80.
- G. R. Desiraju, *Crystal engineering: The design of organic solids* (Amsterdam: Elsevier) (1989).

G. R Desiraju, *Crystal engineering. Structure and function. Perspectives in supramolecular chemistry* (Chichester: Wiley) (2003).

E. R. Tiekink, J. J. Vittal, *Frontiers in crystal engineering* (Chichester: Wiley) (2005).

D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen, *Crystal engineering. From molecules to crystals to materials* (Dordrecht: Kluwer) (1999).

For some representative reviews, see: (a) Aakeröy, C. B. (1997) *Acta Crystallogr. Sect. B*, 53-569; (b) Goldberg, I. (2005). *Chem. Commun.* 1243; (c) Bishop, R. (1999). *Synlett*, 1351; (d) Biradha, K. (2003) *Cryst. Eng. Comm.* 5-374; (e) Aakeröy, C. B; Champness, N. R; Janiak, C. (2010). *Cryst. Eng. Comm.* 12-22; (f) Dastidar, P. (2008). *Chem. Soc. Ev.* 37-2699; (g) Glaser, R. (2007). *Acc. Chem. Res.* 40-9. (h) Braga, D; Grepioni, F. (2005). *Chem. Commun.* 3635; (i) Braga, D; Brammer, L; Champness, N, R. (2005). *Cryst. Eng. Comm.* 7, 1; (j) Erk, P, Hengelsberg, H, Haddow, M. F; van Gelder, R. (2004). *Cryst. Eng. Comm.* 6-474.

W. H Bragg, *Proc. Phys. Soc. (London)* (1921) 34-33.

C. V. K Sharma, *Cryst. Growth Des.* (2002). 2-465.

J. M. Robertson, *Proc. R. Soc. (London) Ser.* (1951) 207-101.

G, R. Desiraju, *Nature*(2003) 423-485, P. Ganguly, G.R. Desiraju, *Cryst. Eng. Comm.* (2010) 12-817.

R. J. Davey, G Dent, R. K Mughal, S. Parveen, *Cryst. Growth Des.* (2006) 6-1788.

R. Mondal, J. A. K. Howard, R. Banerjee, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* (2006) 6-2507.

R. Banerjee, P. M. Bhatt, M. T. Kirchner, G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005) 44-2515.

M. Gantenberg, W. Sander, *Spectrochimica Acta A* (2005) 902.

M. D. Cohen, G. M. Schmidt, *J. Chem. Soc. 1996 and the three succeeding papers.* (1964)

R. Pepinsky, *Phys. Rev.* (1955) 100-971

M. D. Cohen, *Tetrahedron* (1987) 43-1211.

F. H. Herbstein, *Crystalline molecular complexes and compounds (Oxford: OUP)*. (2005).

L. Addadi, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* (1978). 100-2838.

I. C Paul, D. Y Curtin, *Acc. Chem. Res.* (1973) 6-217, D. Y Curtin, I. C Paul, *Chem. Rev.* (1981) 81-525.

G. Wegner, *Naturforsch* (1969) 24-824.

O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* (1988) 110, 3747

(a)Eddaoudi, M; Moler, D. B; Li, H. L; Chen, B. L; Reinecke, T. M, O'Keeffe, M; Yaghi, O. M. (2001). *Acc. Chem. Res.* 34-319; (b) Natarajan, S; Mandal, S. (2004). *Angew. Chem. Int. Ed.* 43-4798; (c) Zhang, Z. P, Huang, X. C; Chen, X. M. (2009). *Chem. Soc. Rev.* 38-2385; (d) Biradha, K; Sarkar, M; Rajput, L. (2006) *Chem. Commun.* 4169; (e) Baburin, I. A; Blatov, V, A; Carlucci, L, Ciani, G. Proserpio, D. M. (2008). *Cryst. Eng. Comm.* 10-1822.

G. R Desiraju, A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 621.

G. R Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007) 46, 8342.

J, D; Dunitz, *Pure Appl. Chem.* (1991) 63-177.

Téllez Girón, E. (1989). "Tratamiento de cisticercosis con Fluobendazol", en A. Flisser y F. Malagón (comps.), *Cisticercosis humana y porcina*, Limusa-Noriega.

Flisser, A. D; González, M; Shkurovich, I; Madrazo, D; Correa, J; Rodríguez-Carbajal, S; Cohen, E; Rodríguez-del-Rosal, M. A; Collado, B; Fernández, F; Fernández, A. S. de Aluja.. *Parasitology Research* 76(3) (1990) 263.

A.Torres, A. N. M Plancarte, Villalobos, A. S; de Aluja, R; Navarro y A. Flisser.. *Parasitology Research* 78(2), (1992) 161.

Peniche C, A. J. L; Domínguez Alpízar, R; Sima Álvarez, A; Fraser, P. S; Craig, A; Rodríguez Canul y F. Argáez Rodríguez. *Veterinary Parasitology* (2002) 108-61.

Apéndice I. Datos Cristalográficos Completos

Tabla 1. Datos Cristalográficos y de refinamiento para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₅)₂] (2).

Identification code	006mmd11
Empirical formula	C ₂₄ H ₈ F ₁₀ N ₂ S ₂ Zn
Formula weight	643.81
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 19.7295(16) Å alpha = 90 deg. b = 8.8118(7) Å beta = 90.3740(10) deg. c = 26.871(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	4671.5(6) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.831 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.329 mm ⁻¹
F(000)	2544
Crystal size	0.28 x 0.20 x 0.18 mm
Theta range for data collection	2.06 to 25.35 deg.
Index ranges	-23<=h<=23, -10<=k<=10, -32<=l<=32
Reflections collected	18742
Independent reflections	4261 [R(int) = 0.1014]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.8380 and 0.6580
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4261 / 0 / 352
Goodness-of-fit on F ²	0.922
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0834
R indices (all data)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0879
Largest diff. peak and hole	0.489 and -0.296 e.Å ⁻³

Tabla 2. Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₅)₂] (2). U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij}.

	x	y	z	U(eq)
Zn	1345(1)	2574(1)	2284(1)	54(1)
S(1)	419(1)	3767(1)	1948(1)	62(1)
S(2)	2352(1)	2656(1)	1882(1)	83(1)
F(1)	418(1)	6202(2)	1178(1)	85(1)
F(2)	628(1)	5960(3)	204(1)	117(1)
F(3)	880(1)	3232(4)	-212(1)	145(1)
F(4)	917(1)	712(3)	375(1)	145(1)
F(5)	721(1)	939(2)	1353(1)	98(1)
F(6)	2021(1)	5945(2)	2076(1)	96(1)
F(7)	1875(1)	8165(2)	1405(1)	118(1)
F(8)	2028(1)	7610(2)	427(1)	125(1)
F(9)	2353(1)	4774(3)	119(1)	125(1)
F(10)	2490(1)	2536(2)	776(1)	101(1)
N(1)	1406(1)	3070(2)	3038(1)	52(1)
C(2)	1575(1)	4355(3)	3257(1)	66(1)
C(3)	1550(2)	4550(4)	3771(1)	83(1)
C(4)	1338(2)	3381(4)	4058(1)	82(1)
C(4A)	1159(1)	1993(4)	3842(1)	66(1)
C(5)	945(2)	686(5)	4115(1)	87(1)
C(6)	799(2)	-622(4)	3882(1)	90(1)
C(6A)	851(1)	-768(3)	3362(1)	69(1)
C(7)	726(1)	-2116(4)	3102(2)	83(1)
C(8)	808(2)	-2171(3)	2603(2)	84(1)
C(9)	1000(1)	-859(3)	2353(1)	73(1)
N(10)	1118(1)	440(2)	2582(1)	58(1)
C(10A)	1052(1)	493(3)	3081(1)	54(1)
C(10B)	1206(1)	1888(3)	3326(1)	51(1)
C(11)	565(1)	3582(3)	1310(1)	55(1)
C(12)	536(1)	4816(4)	993(1)	65(1)
C(13)	639(1)	4698(5)	490(1)	82(1)
C(14)	773(2)	3342(6)	281(1)	96(1)
C(15)	796(2)	2070(5)	574(1)	93(1)
C(16)	694(1)	2204(4)	1079(1)	74(1)
C(17)	2251(1)	4133(3)	1455(1)	61(1)
C(18)	2102(1)	5609(4)	1590(1)	67(1)
C(19)	2030(1)	6765(4)	1253(1)	78(1)
C(20)	2114(2)	6482(4)	756(1)	84(1)
C(21)	2275(2)	5063(4)	604(1)	79(1)
C(22)	2343(1)	3911(4)	946(1)	72(1)

Tabla 3. Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₅)₂] (2).

Zn-N(1)	2.074(2)
Zn-N(10)	2.094(2)
Zn-S(2)	2.2668(8)
Zn-S(1)	2.2885(7)
S(1)-C(11)	1.748(3)
S(2)-C(17)	1.746(3)
F(1)-C(12)	1.339(3)
F(2)-C(13)	1.352(4)
F(3)-C(14)	1.347(4)
F(4)-C(15)	1.334(4)
F(5)-C(16)	1.336(4)
F(6)-C(18)	1.347(3)
F(7)-C(19)	1.335(4)
F(8)-C(20)	1.340(4)
F(9)-C(21)	1.339(3)
F(10)-C(22)	1.328(3)
N(1)-C(2)	1.317(3)
N(1)-C(10B)	1.359(3)
C(2)-C(3)	1.395(4)
C(3)-C(4)	1.355(4)
C(4)-C(4A)	1.397(4)
C(4A)-C(10B)	1.394(4)
C(4A)-C(5)	1.430(4)
C(5)-C(6)	1.342(5)
C(6)-C(6A)	1.410(4)
C(6A)-C(7)	1.398(4)
C(6A)-C(10A)	1.402(3)
C(7)-C(8)	1.354(5)
C(8)-C(9)	1.391(4)
C(9)-N(10)	1.320(3)
N(10)-C(10A)	1.347(3)
C(10A)-C(10B)	1.427(3)
C(11)-C(12)	1.382(4)
C(11)-C(16)	1.388(4)
C(12)-C(13)	1.372(4)
C(13)-C(14)	1.347(5)
C(14)-C(15)	1.370(6)
C(15)-C(16)	1.378(5)
C(17)-C(18)	1.382(4)
C(17)-C(22)	1.396(4)
C(18)-C(19)	1.370(4)
C(19)-C(20)	1.371(5)
C(20)-C(21)	1.353(4)
C(21)-C(22)	1.374(4)
N(1)-Zn-N(10)	80.01(8)
N(1)-Zn-S(2)	114.39(6)
N(10)-Zn-S(2)	113.67(6)
N(1)-Zn-S(1)	109.22(6)
N(10)-Zn-S(1)	112.99(6)
S(2)-Zn-S(1)	119.82(3)
C(11)-S(1)-Zn	102.00(8)
C(17)-S(2)-Zn	103.91(8)

C(2)-N(1)-C(10B)	118.5(2)
C(2)-N(1)-Zn	129.02(19)
C(10B)-N(1)-Zn	112.35(17)
N(1)-C(2)-C(3)	122.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(3)
C(3)-C(4)-C(4A)	120.5(3)
C(10B)-C(4A)-C(4)	116.9(3)
C(10B)-C(4A)-C(5)	118.5(3)
C(4)-C(4A)-C(5)	124.5(3)
C(6)-C(5)-C(4A)	121.2(3)
C(5)-C(6)-C(6A)	121.5(3)
C(7)-C(6A)-C(10A)	117.0(3)
C(7)-C(6A)-C(6)	123.9(3)
C(10A)-C(6A)-C(6)	119.0(3)
C(8)-C(7)-C(6A)	120.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.0(3)
N(10)-C(9)-C(8)	122.9(3)
C(9)-N(10)-C(10A)	118.5(2)
C(9)-N(10)-Zn	129.6(2)
C(10A)-N(10)-Zn	111.84(16)
N(10)-C(10A)-C(6A)	122.5(3)
N(10)-C(10A)-C(10B)	117.9(2)
C(6A)-C(10A)-C(10B)	119.6(3)
N(1)-C(10B)-C(4A)	122.5(3)
N(1)-C(10B)-C(10A)	117.3(2)
C(4A)-C(10B)-C(10A)	120.1(2)
C(12)-C(11)-C(16)	114.8(3)
C(12)-C(11)-S(1)	121.7(2)
C(16)-C(11)-S(1)	123.5(2)
F(1)-C(12)-C(13)	117.4(3)
F(1)-C(12)-C(11)	119.7(2)
C(13)-C(12)-C(11)	122.8(3)
C(14)-C(13)-F(2)	119.7(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.6(3)
F(2)-C(13)-C(12)	119.7(3)
F(3)-C(14)-C(13)	120.4(4)
F(3)-C(14)-C(15)	120.1(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.4(3)
F(4)-C(15)-C(14)	120.5(4)
F(4)-C(15)-C(16)	120.0(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.4(3)
F(5)-C(16)-C(15)	117.7(3)
F(5)-C(16)-C(11)	119.4(3)
C(15)-C(16)-C(11)	122.9(3)
C(18)-C(17)-C(22)	114.8(3)
C(18)-C(17)-S(2)	123.5(2)
C(22)-C(17)-S(2)	121.7(2)
F(6)-C(18)-C(19)	117.6(3)
F(6)-C(18)-C(17)	119.2(3)
C(19)-C(18)-C(17)	123.2(3)
F(7)-C(19)-C(18)	120.6(3)
F(7)-C(19)-C(20)	119.6(3)
C(18)-C(19)-C(20)	119.8(3)
F(8)-C(20)-C(21)	121.1(3)
F(8)-C(20)-C(19)	119.5(3)
C(21)-C(20)-C(19)	119.4(3)
F(9)-C(21)-C(20)	119.8(3)

APÉNDICE

F(9)-C(21)-C(22)	119.9(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.3(3)
F(10)-C(22)-C(21)	117.7(3)
F(10)-C(22)-C(17)	119.7(3)
C(21)-C(22)-C(17)	122.6(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₅)₂] (2). El factor exponencial del desplazamiento anisotrópico toma la forma de: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn	59(1)	59(1)	43(1)	5(1)	2(1)	-4(1)
S(1)	55(1)	86(1)	44(1)	0(1)	6(1)	6(1)
S(2)	64(1)	110(1)	76(1)	32(1)	18(1)	24(1)
F(1)	91(1)	90(1)	75(1)	10(1)	10(1)	24(1)
F(2)	121(2)	166(2)	64(1)	38(1)	1(1)	7(1)
F(3)	171(2)	219(3)	46(1)	-26(2)	7(1)	-8(2)
F(4)	189(2)	142(2)	105(2)	-70(2)	-1(2)	3(2)
F(5)	126(2)	78(1)	91(2)	-10(1)	-9(1)	-6(1)
F(6)	108(1)	115(2)	66(1)	-16(1)	5(1)	-9(1)
F(7)	138(2)	78(1)	138(2)	-4(1)	35(1)	-7(1)
F(8)	146(2)	114(2)	116(2)	53(1)	38(1)	14(1)
F(9)	167(2)	145(2)	62(1)	13(1)	33(1)	20(2)
F(10)	125(2)	99(1)	81(2)	-4(1)	26(1)	27(1)
N(1)	52(1)	57(1)	46(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	71(2)	65(2)	61(2)	-3(2)	-3(1)	-1(1)
C(3)	93(2)	89(2)	67(2)	-22(2)	-10(2)	3(2)
C(4)	91(2)	112(3)	44(2)	-3(2)	1(2)	14(2)
C(4A)	59(2)	91(2)	49(2)	12(2)	3(1)	11(1)
C(5)	79(2)	124(3)	58(2)	35(2)	13(2)	11(2)
C(6)	76(2)	101(3)	93(3)	48(2)	17(2)	3(2)
C(6A)	49(2)	73(2)	84(2)	28(2)	8(1)	5(1)
C(7)	64(2)	60(2)	126(3)	26(2)	12(2)	-1(1)
C(8)	66(2)	54(2)	133(4)	0(2)	1(2)	-5(1)
C(9)	76(2)	59(2)	84(2)	-6(2)	-1(2)	0(2)
N(10)	58(1)	53(1)	63(2)	3(1)	4(1)	-2(1)
C(10A)	44(1)	59(2)	59(2)	15(1)	4(1)	3(1)
C(10B)	43(1)	67(2)	45(2)	11(1)	2(1)	6(1)
C(11)	44(1)	79(2)	42(1)	-3(1)	-2(1)	-1(1)
C(12)	50(1)	93(2)	51(2)	-3(2)	0(1)	7(1)
C(13)	77(2)	120(3)	47(2)	13(2)	-6(1)	2(2)
C(14)	99(2)	149(4)	42(2)	-16(2)	-3(2)	-4(2)
C(15)	99(2)	113(3)	66(2)	-37(2)	-1(2)	-7(2)
C(16)	73(2)	87(2)	61(2)	-12(2)	-6(1)	-7(2)
C(17)	41(1)	89(2)	55(2)	10(2)	7(1)	-2(1)
C(18)	56(2)	90(2)	55(2)	-4(2)	7(1)	-10(1)
C(19)	72(2)	69(2)	92(3)	2(2)	17(2)	-8(2)
C(20)	79(2)	92(2)	80(3)	27(2)	19(2)	-1(2)
C(21)	83(2)	100(2)	54(2)	9(2)	19(2)	5(2)
C(22)	64(2)	85(2)	68(2)	0(2)	16(1)	10(2)

Tabla 5. Coordenadas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico de los átomos de hidrogeno ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₅)₂] (2).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1715	5163	3060	79
H(3)	1677	5468	3915	100
H(4)	1310	3503	4401	99
H(5)	907	744	4459	104
H(6)	659	-1452	4069	108
H(7)	586	-2977	3273	100
H(8)	738	-3072	2430	101
H(9)	1047	-898	2009	88

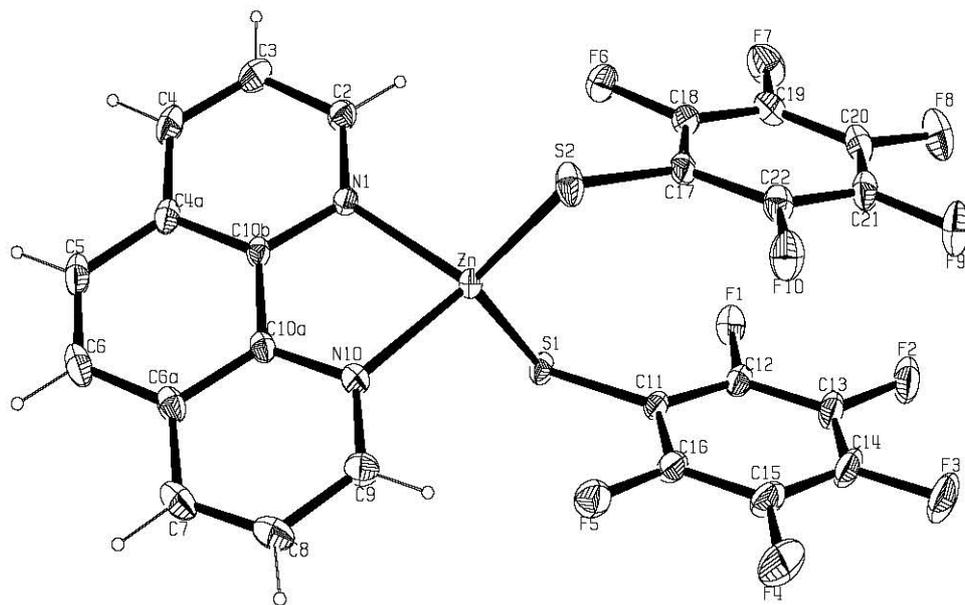
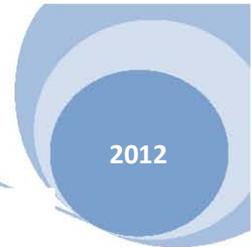


Tabla 6. Datos Cristalográficos y de refinamiento para el compuesto [(fen)Zn(SC₂F₄-4-H)₂] (3).

Identification code	372MMD11
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₀ F ₈ N ₂ S ₂ Zn
Formula weight	607.83
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 10.7958(7) Å alpha = 90 deg. b = 14.2911(7) Å beta = 91.2110(10) deg. c = 14.6186(9) Å gamma = 90 deg.
Volume	2254.9(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.790 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.358 mm ⁻¹
F(000)	1208
Crystal size	0.438 x 0.336 x 0.314 mm
Theta range for data collection	2.36 to 25.39 deg.
Index ranges	-12<=h<=13, -17<=k<=17, -17<=l<=17
Reflections collected	8968
Independent reflections	2056 [R(int) = 0.0500]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.7264 and 0.5482
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2056 / 0 / 168
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0666
R indices (all data)	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0681
Largest diff. peak and hole	0.300 and -0.196 e.Å ⁻³

Tabla 7. Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (3). $U(\text{eq})$ se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	0	8621(1)	2500	43(1)
S(1)	1425(1)	9429(1)	1707(1)	55(1)
F(1)	991(1)	11389(1)	1110(1)	64(1)
F(2)	1328(1)	12954(1)	2046(1)	74(1)
F(3)	2611(2)	11214(1)	4624(1)	86(1)
F(4)	2222(1)	9636(1)	3704(1)	71(1)
C(1)	1595(2)	10445(1)	2364(1)	42(1)
C(2)	1391(2)	11321(1)	1984(1)	45(1)
C(3)	1567(2)	12129(1)	2471(1)	50(1)
C(4)	1973(2)	12125(1)	3362(1)	55(1)
C(5)	2185(2)	11264(1)	3754(1)	55(1)
C(6)	1998(2)	10451(1)	3275(1)	49(1)
N(7)	441(1)	7499(1)	3363(1)	41(1)
C(8)	236(1)	6654(1)	2961(1)	37(1)
C(9)	467(2)	5805(1)	3411(1)	44(1)
C(10)	934(2)	5854(1)	4310(1)	55(1)
C(11)	1108(2)	6705(2)	4718(1)	60(1)
C(12)	848(2)	7513(1)	4223(1)	53(1)
C(13)	227(2)	4951(1)	2935(1)	54(1)

Tabla 8. Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3).

Zn(1)-N(7)	2.0886(13)
Zn(1)-N(7)#1	2.0887(13)
Zn(1)-S(1)#1	2.2624(5)
Zn(1)-S(1)	2.2624(5)
S(1)-C(1)	1.7474(17)
F(1)-C(2)	1.342(2)
F(2)-C(3)	1.354(2)
F(3)-C(5)	1.346(2)
F(4)-C(6)	1.3426(19)
C(1)-C(2)	1.386(2)
C(1)-C(6)	1.393(3)
C(2)-C(3)	1.368(3)
C(3)-C(4)	1.366(3)
C(4)-C(5)	1.374(3)
C(5)-C(6)	1.370(3)
N(7)-C(12)	1.323(2)
N(7)-C(8)	1.359(2)
C(8)-C(9)	1.401(2)
C(8)-C(8)#1	1.431(3)
C(9)-C(10)	1.399(3)
C(9)-C(13)	1.426(2)
C(10)-C(11)	1.365(3)
C(11)-C(12)	1.387(3)
C(13)-C(13)#1	1.354(4)
N(7)-Zn(1)-N(7)#1	79.77(7)
N(7)-Zn(1)-S(1)#1	103.36(4)
N(7)#1-Zn(1)-S(1)#1	123.55(4)
N(7)-Zn(1)-S(1)	123.55(4)
N(7)#1-Zn(1)-S(1)	103.36(4)
S(1)#1-Zn(1)-S(1)	118.59(3)
C(1)-S(1)-Zn(1)	101.99(6)
C(2)-C(1)-C(6)	114.93(16)
C(2)-C(1)-S(1)	121.12(14)
C(6)-C(1)-S(1)	123.88(13)
F(1)-C(2)-C(3)	118.20(15)
F(1)-C(2)-C(1)	119.43(16)
C(3)-C(2)-C(1)	122.37(17)
F(2)-C(3)-C(4)	119.70(17)
F(2)-C(3)-C(2)	118.25(17)
C(4)-C(3)-C(2)	122.05(17)
C(3)-C(4)-C(5)	116.69(18)
F(3)-C(5)-C(6)	118.80(17)
F(3)-C(5)-C(4)	119.49(18)
C(6)-C(5)-C(4)	121.69(18)
F(4)-C(6)-C(5)	118.31(16)
F(4)-C(6)-C(1)	119.43(16)
C(5)-C(6)-C(1)	122.26(17)
C(12)-N(7)-C(8)	118.14(15)
C(12)-N(7)-Zn(1)	129.04(12)
C(8)-N(7)-Zn(1)	112.80(10)
N(7)-C(8)-C(9)	122.77(15)
N(7)-C(8)-C(8)#1	117.31(9)
C(9)-C(8)-C(8)#1	119.92(10)

APÉNDICE

C(10)-C(9)-C(8)	117.01(16)
C(10)-C(9)-C(13)	124.06(16)
C(8)-C(9)-C(13)	118.93(16)
C(11)-C(10)-C(9)	119.90(17)
C(10)-C(11)-C(12)	119.29(17)
N(7)-C(12)-C(11)	122.84(18)
C(13)#1-C(13)-C(9)	121.16(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x,y,-z+1/2

APÉNDICE

2012

Tabla 9. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3). El factor exponencial del desplazamiento anisotrópico toma la forma de: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	56(1)	26(1)	46(1)	0	-3(1)	0
S(1)	70(1)	36(1)	58(1)	-6(1)	16(1)	-3(1)
F(1)	79(1)	56(1)	57(1)	14(1)	-8(1)	0(1)
F(2)	95(1)	33(1)	93(1)	15(1)	-4(1)	5(1)
F(3)	125(1)	79(1)	53(1)	1(1)	-15(1)	-9(1)
F(4)	105(1)	44(1)	64(1)	19(1)	-4(1)	7(1)
C(1)	43(1)	31(1)	52(1)	2(1)	10(1)	-1(1)
C(2)	44(1)	42(1)	48(1)	10(1)	3(1)	0(1)
C(3)	52(1)	29(1)	70(1)	8(1)	9(1)	1(1)
C(4)	63(1)	38(1)	64(1)	-6(1)	6(1)	-7(1)
C(5)	63(1)	53(1)	50(1)	2(1)	1(1)	-6(1)
C(6)	57(1)	36(1)	53(1)	11(1)	6(1)	2(1)
N(7)	49(1)	32(1)	41(1)	-1(1)	-5(1)	-1(1)
C(8)	36(1)	29(1)	46(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(9)	39(1)	35(1)	59(1)	9(1)	2(1)	1(1)
C(10)	56(1)	50(1)	60(1)	21(1)	-3(1)	2(1)
C(11)	70(1)	63(1)	45(1)	10(1)	-11(1)	-2(1)
C(12)	67(1)	48(1)	45(1)	-3(1)	-7(1)	-3(1)
C(13)	51(1)	30(1)	81(1)	9(1)	2(1)	2(1)

APÉNDICE

2012

Tabla 10. Coordenadas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico de los átomos de hidrogeno ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂] (3).

	x	y	z	U(eq)
H(4)	2099	12677	3688	66
H(10)	1126	5308	4629	66
H(11)	1398	6743	5320	71
H(12)	965	8088	4509	64
H(13)	384	4384	3228	65

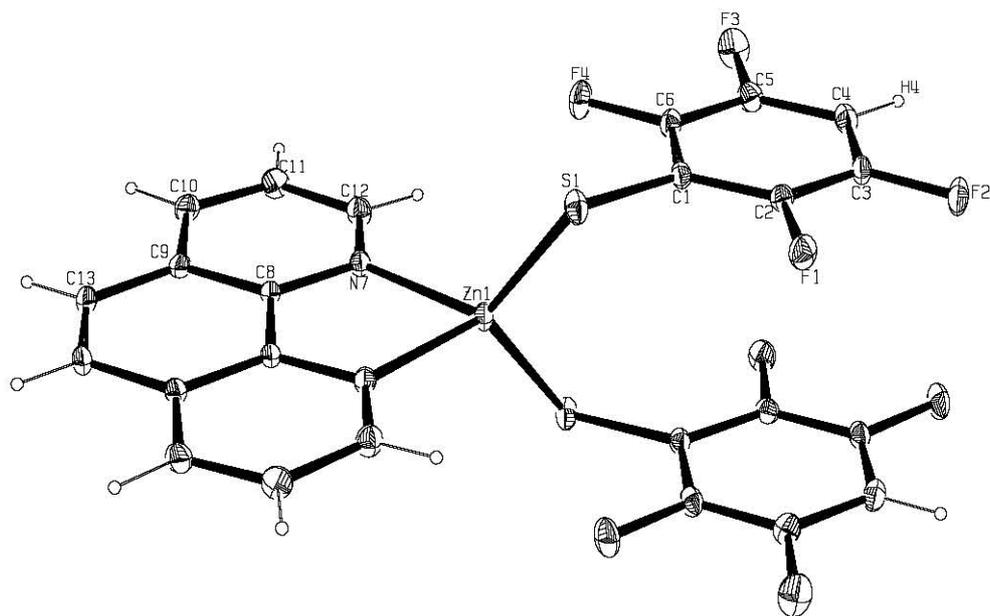


Tabla 11. Datos Cristalográficos y de refinamiento para el compuesto [(fen)Zn(SCF₃-4-H)₂].MeOH (4).

Identification code	020mmd11
Empirical formula	C ₂₅ H ₁₄ F ₈ N ₂ O S ₂ Zn
Formula weight	639.87
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 12.7670(10) Å alpha = 90 deg. b = 10.4382(8) Å beta = 93.1940(10) deg. c = 18.4618(14) Å gamma = 90 deg.
Volume	2456.5(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.730 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.254 mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal size	0.32 x 0.06 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.21 to 25.37 deg.
Index ranges	-15<=h<=15, -12<=k<=12, -22<=l<=22
Reflections collected	19913
Independent reflections	4508 [R(int) = 0.0486]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9346 and 0.7748
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4508 / 1 / 356
Goodness-of-fit on F ²	0.968
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0696
R indices (all data)	R1 = 0.0607, wR2 = 0.0746
Largest diff. peak and hole	0.457 and -0.204 e.Å ⁻³

Tabla 12. Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]\cdot\text{MeOH}$ (4). $U(\text{eq})$ se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Zn	372(1)	6380(1)	2470(1)	39(1)
S(1)	813(1)	8116(1)	3176(1)	46(1)
S(2)	1469(1)	4649(1)	2547(1)	50(1)
N(1)	-1225(2)	6217(2)	2599(1)	37(1)
C(2)	-1727(2)	6046(3)	3197(2)	47(1)
C(3)	-2814(2)	6059(3)	3206(2)	55(1)
C(4)	-3394(2)	6250(3)	2577(2)	54(1)
C(4A)	-2900(2)	6441(3)	1927(2)	42(1)
C(5)	-3434(2)	6641(3)	1235(2)	52(1)
C(6)	-2913(3)	6782(3)	634(2)	54(1)
C(6A)	-1793(2)	6761(3)	654(2)	42(1)
C(7)	-1203(3)	6901(3)	45(2)	59(1)
C(8)	-139(3)	6907(4)	121(2)	64(1)
C(9)	349(2)	6767(3)	808(2)	55(1)
C(10A)	-1237(2)	6604(2)	1325(2)	36(1)
C(10B)	-1800(2)	6419(2)	1969(2)	35(1)
C(11)	2183(2)	8138(3)	3197(2)	39(1)
C(12)	2784(2)	8316(3)	3836(2)	45(1)
C(13)	3856(2)	8377(3)	3857(2)	53(1)
C(14)	4399(2)	8262(3)	3243(2)	56(1)
C(15)	3826(3)	8086(3)	2603(2)	51(1)
C(16)	2751(2)	8022(3)	2581(2)	43(1)
C(17)	2171(2)	4938(3)	3374(2)	42(1)
C(18)	1686(2)	5104(3)	4019(2)	51(1)
C(19)	2240(3)	5335(3)	4659(2)	62(1)
C(20)	3313(3)	5408(4)	4698(2)	69(1)
C(21)	3805(2)	5227(3)	4070(2)	59(1)
C(22)	3264(2)	4995(3)	3424(2)	48(1)
N(10)	-175(2)	6616(2)	1396(1)	39(1)
F(1)	2300(1)	8441(2)	4466(1)	63(1)
F(2)	4383(1)	8529(2)	4506(1)	81(1)
F(3)	4316(1)	7987(2)	1977(1)	75(1)
F(4)	2234(1)	7872(2)	1928(1)	57(1)
F(5)	634(1)	5030(2)	4021(1)	74(1)
F(6)	1711(2)	5511(2)	5265(1)	99(1)
F(7)	4864(1)	5304(2)	4072(1)	90(1)
F(8)	3796(1)	4853(2)	2826(1)	68(1)
O(1)	3108(2)	3995(3)	1244(1)	73(1)
C(23)	3389(3)	5217(4)	1019(2)	86(1)

Tabla 13. Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para el compuesto [(fen)Zn(SC₆F₄-4-H)₂].MeOH (4).

Zn-N(1)	2.073(2)
Zn-N(10)	2.079(2)
Zn-S(2)	2.2849(8)
Zn-S(1)	2.2853(8)
S(1)-C(11)	1.748(3)
S(2)-C(17)	1.754(3)
N(1)-C(2)	1.321(3)
N(1)-C(10B)	1.356(3)
C(2)-C(3)	1.389(4)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.357(4)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(4A)	1.402(4)
C(4)-H(4)	0.9300
C(4A)-C(10B)	1.402(4)
C(4A)-C(5)	1.430(4)
C(5)-C(6)	1.334(4)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(6A)	1.429(4)
C(6)-H(6)	0.9300
C(6A)-C(7)	1.395(4)
C(6A)-C(10A)	1.401(4)
C(7)-C(8)	1.357(4)
C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(9)	1.391(4)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-N(10)	1.316(3)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10A)-N(10)	1.356(3)
C(10A)-C(10B)	1.436(4)
C(11)-C(12)	1.383(4)
C(11)-C(16)	1.388(4)
C(12)-F(1)	1.353(3)
C(12)-C(13)	1.369(4)
C(13)-F(2)	1.351(3)
C(13)-C(14)	1.366(4)
C(14)-C(15)	1.366(4)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-F(3)	1.349(3)
C(15)-C(16)	1.371(4)
C(16)-F(4)	1.351(3)
C(17)-C(18)	1.382(4)
C(17)-C(22)	1.396(4)
C(18)-F(5)	1.346(3)
C(18)-C(19)	1.365(4)
C(19)-F(6)	1.351(4)
C(19)-C(20)	1.369(5)
C(20)-C(21)	1.362(5)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-F(7)	1.355(3)
C(21)-C(22)	1.365(4)
C(22)-F(8)	1.337(3)
O(1)-C(23)	1.395(4)

O(1)-H(1)	0.851(10)
C(23)-H(23A)	0.9600
C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600
N(1)-Zn-N(10)	80.71(9)
N(1)-Zn-S(2)	122.10(6)
N(10)-Zn-S(2)	109.01(7)
N(1)-Zn-S(1)	102.22(6)
N(10)-Zn-S(1)	120.58(7)
S(2)-Zn-S(1)	117.45(3)
C(11)-S(1)-Zn	103.72(10)
C(17)-S(2)-Zn	101.53(10)
C(2)-N(1)-C(10B)	118.3(2)
C(2)-N(1)-Zn	129.3(2)
C(10B)-N(1)-Zn	112.21(18)
N(1)-C(2)-C(3)	122.7(3)
N(1)-C(2)-H(2)	118.6
C(3)-C(2)-H(2)	118.6
C(4)-C(3)-C(2)	119.3(3)
C(4)-C(3)-H(3)	120.4
C(2)-C(3)-H(3)	120.4
C(3)-C(4)-C(4A)	120.3(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.9
C(4A)-C(4)-H(4)	119.9
C(4)-C(4A)-C(10B)	116.6(3)
C(4)-C(4A)-C(5)	124.8(3)
C(10B)-C(4A)-C(5)	118.6(3)
C(6)-C(5)-C(4A)	121.6(3)
C(6)-C(5)-H(5)	119.2
C(4A)-C(5)-H(5)	119.2
C(5)-C(6)-C(6A)	121.4(3)
C(5)-C(6)-H(6)	119.3
C(6A)-C(6)-H(6)	119.3
C(7)-C(6A)-C(10A)	117.1(3)
C(7)-C(6A)-C(6)	124.1(3)
C(10A)-C(6A)-C(6)	118.8(3)
C(8)-C(7)-C(6A)	119.9(3)
C(8)-C(7)-H(7)	120.0
C(6A)-C(7)-H(7)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	119.3(3)
C(7)-C(8)-H(8)	120.4
C(9)-C(8)-H(8)	120.4
N(10)-C(9)-C(8)	122.9(3)
N(10)-C(9)-H(9)	118.6
C(8)-C(9)-H(9)	118.6
N(10)-C(10A)-C(6A)	122.7(3)
N(10)-C(10A)-C(10B)	117.7(2)
C(6A)-C(10A)-C(10B)	119.7(3)
N(1)-C(10B)-C(4A)	122.9(3)
N(1)-C(10B)-C(10A)	117.3(2)
C(4A)-C(10B)-C(10A)	119.8(3)
C(12)-C(11)-C(16)	114.9(3)
C(12)-C(11)-S(1)	121.8(2)
C(16)-C(11)-S(1)	123.3(2)
F(1)-C(12)-C(13)	118.4(3)
F(1)-C(12)-C(11)	119.2(3)

APÉNDICE

C(13)-C(12)-C(11)	122.4(3)
F(2)-C(13)-C(14)	119.7(3)
F(2)-C(13)-C(12)	118.6(3)
C(14)-C(13)-C(12)	121.7(3)
C(13)-C(14)-C(15)	117.2(3)
C(13)-C(14)-H(14)	121.4
C(15)-C(14)-H(14)	121.4
F(3)-C(15)-C(14)	119.9(3)
F(3)-C(15)-C(16)	118.8(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121.3(3)
F(4)-C(16)-C(15)	118.1(3)
F(4)-C(16)-C(11)	119.3(3)
C(15)-C(16)-C(11)	122.6(3)
C(18)-C(17)-C(22)	115.6(3)
C(18)-C(17)-S(2)	122.7(2)
C(22)-C(17)-S(2)	121.7(3)
F(5)-C(18)-C(19)	118.5(3)
F(5)-C(18)-C(17)	119.4(3)
C(19)-C(18)-C(17)	122.2(3)
F(6)-C(19)-C(18)	118.8(3)
F(6)-C(19)-C(20)	119.6(3)
C(18)-C(19)-C(20)	121.6(3)
C(21)-C(20)-C(19)	117.1(3)
C(21)-C(20)-H(20)	121.5
C(19)-C(20)-H(20)	121.5
F(7)-C(21)-C(20)	119.8(3)
F(7)-C(21)-C(22)	117.9(3)
C(20)-C(21)-C(22)	122.2(3)
F(8)-C(22)-C(21)	119.1(3)
F(8)-C(22)-C(17)	119.6(3)
C(21)-C(22)-C(17)	121.3(3)
C(9)-N(10)-C(10A)	118.2(3)
C(9)-N(10)-Zn	129.9(2)
C(10A)-N(10)-Zn	111.93(18)
C(23)-O(1)-H(1)	108(3)
O(1)-C(23)-H(23A)	109.5
O(1)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
O(1)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabla 14. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2] \cdot \text{MeOH}$ (4). El factor exponencial del desplazamiento anisotrópico toma la forma de: $-2 \pi^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn	31(1)	46(1)	39(1)	3(1)	-4(1)	-1(1)
S(1)	34(1)	48(1)	56(1)	-8(1)	0(1)	2(1)
S(2)	45(1)	45(1)	60(1)	-7(1)	-13(1)	4(1)
N(1)	35(1)	37(1)	38(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
C(2)	51(2)	47(2)	43(2)	2(2)	5(2)	-1(2)
C(3)	49(2)	61(2)	57(2)	-1(2)	19(2)	0(2)
C(4)	34(2)	50(2)	78(3)	-8(2)	12(2)	1(2)
C(4A)	35(2)	35(2)	56(2)	-7(2)	0(2)	0(1)
C(5)	32(2)	49(2)	72(3)	-8(2)	-14(2)	5(2)
C(6)	50(2)	55(2)	55(2)	-5(2)	-19(2)	2(2)
C(6A)	45(2)	39(2)	41(2)	-1(1)	-10(2)	0(1)
C(7)	67(2)	73(2)	36(2)	4(2)	-12(2)	-3(2)
C(8)	60(2)	94(3)	39(2)	6(2)	7(2)	-4(2)
C(9)	41(2)	77(3)	45(2)	5(2)	4(2)	-3(2)
C(10A)	36(2)	32(2)	39(2)	-2(1)	-4(1)	1(1)
C(10B)	33(2)	26(2)	45(2)	-4(1)	0(1)	1(1)
C(11)	37(2)	29(2)	49(2)	-2(1)	1(2)	1(1)
C(12)	44(2)	44(2)	47(2)	-5(2)	2(2)	-1(2)
C(13)	44(2)	57(2)	58(2)	-12(2)	-12(2)	-5(2)
C(14)	33(2)	56(2)	79(3)	-14(2)	1(2)	-3(2)
C(15)	48(2)	49(2)	57(2)	-7(2)	13(2)	-3(2)
C(16)	42(2)	37(2)	50(2)	-3(2)	-3(2)	-4(2)
C(17)	40(2)	31(2)	53(2)	9(1)	-7(2)	1(1)
C(18)	40(2)	56(2)	57(2)	20(2)	0(2)	-3(2)
C(19)	70(3)	74(3)	42(2)	18(2)	0(2)	7(2)
C(20)	67(3)	81(3)	57(3)	15(2)	-24(2)	5(2)
C(21)	38(2)	70(2)	67(3)	12(2)	-13(2)	8(2)
C(22)	41(2)	48(2)	54(2)	6(2)	-6(2)	8(2)
N(10)	33(1)	46(2)	38(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
F(1)	55(1)	84(1)	50(1)	-13(1)	2(1)	-5(1)
F(2)	54(1)	114(2)	73(1)	-20(1)	-19(1)	-6(1)
F(3)	57(1)	92(2)	77(2)	-16(1)	24(1)	-13(1)
F(4)	56(1)	69(1)	46(1)	-3(1)	0(1)	-8(1)
F(5)	47(1)	97(2)	78(1)	23(1)	10(1)	-7(1)
F(6)	100(2)	148(2)	50(1)	21(1)	11(1)	8(2)
F(7)	43(1)	129(2)	96(2)	8(2)	-26(1)	7(1)
F(8)	42(1)	92(2)	69(1)	-3(1)	1(1)	13(1)
O(1)	72(2)	85(2)	63(2)	-7(2)	5(1)	-2(2)
C(23)	101(3)	85(3)	72(3)	9(2)	8(2)	24(3)

Tabla 10. Coordenadas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico de los átomos de hidrogeno ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto $[(\text{fen})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2] \cdot \text{MeOH}$ (4).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-1337	5910	3631	56
H(3)	-3141	5938	3639	66
H(4)	-4123	6256	2578	64
H(5)	-4163	6674	1203	62
H(6)	-3287	6897	191	65
H(7)	-1538	6990	-413	71
H(8)	258	7004	-283	77
H(9)	1078	6781	855	66
H(14)	5127	8303	3260	67
H(20)	3689	5573	5134	83
H(1)	2700(20)	4070(40)	1589(14)	88
H(23A)	3579	5735	1436	103
H(23B)	2806	5603	750	103
H(23C)	3975	5156	717	103

