

Tesis de Posgrado

Estructura de compuestos de coordinación conteniendo oxoaniones de azufre y metales de transición

Freire, Eleonora

Tesis presentada para obtener el grado de de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Freire, Eleonora. (). Estructura de compuestos de coordinación conteniendo oxoaniones de azufre y metales de transición. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3524_Freire.pdf

Cita tipo Chicago:

Freire, Eleonora. "Estructura de compuestos de coordinación conteniendo oxoaniones de azufre y metales de transición". Tesis de . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. . http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3524_Freire.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

***“Estructura de compuestos de coordinación
conteniendo oxoaniones de azufre y metales de
transición”***

Eleonora Freire

Director de tesis: Prof. Dr. Sergio Baggio

Lugar de trabajo: Centro Nacional Patagónico (CENPAT), CONICET

*Tesis para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires*

2002

A mi Padre.

RESUMEN

El objetivo original de este trabajo fue la preparación, caracterización y determinación de las estructuras cristalinas de nuevos compuestos de coordinación de metales de transición con el ion tiosulfato y moléculas orgánicas nitrogenadas como ligandos. Entre estas últimas, el estudio se centró particularmente en aquellas que actúan como ligandos polidentados a través del nitrógeno como átomo donador (bipiridina, terpiridina, fenantrolina y otros).

Los oxoaniones de azufre son buenos ligandos de metales de transición. El ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) en particular, había sido poco estudiado al momento de comenzar de este trabajo. La presencia en su estructura de átomos donores "*duros*" y "*blandos*", de acuerdo con la clasificación de Pearson, hace que pueda coordinarse a una amplia gama de iones metálicos mostrando una gran versatilidad en sus modos de coordinación. Prueba de ello es que entre los veintidós compuestos estudiados, se encontraron además de las coordinaciones más esperables (monodentado a través del azufre y bidentado por azufre y oxígeno) otras no reportadas anteriormente donde el anión se presenta como polidentado y puente, utilizando para tal fin el azufre y/o los oxígenos. En muchos casos la coordinación afecta muy significativamente los parámetros estructurales del anión (distancias y ángulos) corroborando lo encontrado en estudios anteriores.

En algunos casos particulares (Ni(II) y Mn(II) como cationes, biquinolina y terpiridina ligandos orgánicos), además de obtenerse complejos con el ión tiosulfato se produjeron reacciones colaterales tipo redox que llevaron a la formación de especies del tipo $[\text{O}_3\text{S}-(\text{S})_n-\text{SO}_3]^{2-}$ con $n = 2$ ó 3 . El estudio de este nuevo grupo de compuestos, que no es muy común en la literatura, permitió ampliar el objetivo inicial del trabajo. En todos los casos, se estudiaron las propiedades y características de los ligandos poliatómicos intervinientes en lo que hace tanto al tipo de unión como a los eventuales efectos debidos a la coordinación, aportando abundante información sobre un terreno hasta el momento poco explorado. El estudio estructural incluyó el análisis de los poliedros de coordinación, así como el de las fuerzas secundarias determinantes del empaquetamiento cristalino, tales como las uniones puente hidrógeno y las interacciones tipo van der Waals.

ABSTRACT

The original aim of the project was the synthesis, characterization and structure determination of novel transition metal coordination compounds with thiosulfate and nitrogenated bases as ligands. Among the latter, we focussed specially in the polydentate ones containing donor nitrogens (bipyridine, terpyridine, etc).

Sulfur oxoanions are good ligands for transition metals. The thiosulfate ion ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) in particular, had been scarcely studied at the beginning of this work. As it contains *hard* and *soft* donors atoms, according to Pearson classification, it is likely for the anion to coordinate to a wide range of metallic cations displaying a high versatility in its coordination modes. This property was largely confirmed throughout this work: among the twenty two compounds studied, not only the more common coordination modes were found (S-monodentate and S, O bidentate), but also a couple of new ones not already reported in the literature, where the anion acts as polydentate and bridge through sulfur and/or oxygen. In most cases the coordination largely affects the structural parameters of the anion (angles and distances), as already shown in previous works.

In the presence of either Ni(II) or Mn(II) as cations, and some of the organic ligands (biquinoline, terpiridine), in addition to the expected thiosulfate complexes, collateral redox reactions led to the formation of $[\text{O}_3\text{S}-(\text{S})_n-\text{SO}_3]^{2-}$ species with $n = 2$ or 3 . The study of these new group of compounds, scarce in the literature, allowed us to broaden the initial scope of the work. In all cases, basic knowledge about the properties and characteristics of the polyatomic ligands about bond types and possible modifications eventually introduced by coordination was obtained, contributing to a field so far basically unexplored. Besides the structural analysis of coordination polyhedra, secondary coordination forces (van der Waals interactions and hydrogen bonds) which determine the crystal lattice were studied.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Introducción.....	1
Antecedentes bibliográficos.....	6
1. Iones metálicos.....	6
2. Ligandos Inorgánicos.....	7
2.1- Ion tiosulfato.....	7
2.2. Politionatos.....	9
3. Ligandos orgánicos.....	9
Referencias Bibliográficas.....	12

CAPÍTULO 2: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Difracción de rayos X.....	16
Referencias Bibliográficas.....	26

CAPÍTULO 3: EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de los compuestos.....	27
Difracción de rayos X.....	35
1. Obtención de datos.....	35
2. Selección de monocristales.....	35
3. Medición difractométrica.....	35
Estructuras cristalinas.....	39
1. Resolución de las estructuras cristalinas por métodos de cristal único.....	39
Referencias Bibliográficas.....	48

CAPÍTULO 4: DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Tiosulfato no coordinado.....	49
1. Compuesto (1): 28bbb.....	49
Tiosulfato monodentado por azufre.....	53
1. Compuesto (2): 28bipy.....	53
2. Compuesto (3): 28fen.....	56
3. Compuesto (4): 28dmbpy.....	58
Tiosulfato bidentado por azufre y oxígeno.....	62
1. Compuesto (5): 28ff.....	62
2. Compuesto (6): 28bb.....	64
3. Compuesto (7): 28neoa.....	66
4. Compuesto (8): 28terpy2.....	69
5. Compuesto (9): 28dpyam.....	71
6. Compuesto (10): 28bbip.....	74
7. Compuesto (11): 25fenh.....	76
Tiosulfato bidentado por azufre y oxígeno y puente a través de oxígeno.....	78
1. Compuesto (12): 28neod.....	78
Tiosulfato puente a través de azufre y oxígeno.....	81
1. Compuesto (13): 25fen.....	81

2. <i>Compuesto (14): 25neo</i>	84
3. <i>Compuesto (15): 30dpyam</i>	86
Tiosulfato puente a través de azufre y monocoordinado por oxígeno	89
1. <i>Compuesto (16): 48dpyam</i>	89
Tetrationato iónico y bidentado por oxígeno	92
1. <i>Compuesto (17): 25bipy</i>	92
2. <i>Compuesto (18): 25terpy</i>	94
3. <i>Compuesto (19): sb31</i>	96
4. <i>Compuesto (20): sb32</i>	98
Pentationato no coordinado	101
1. <i>Compuesto (21): 28biqui</i>	101
2. <i>Compuesto (22): 28terpy1</i>	104
Referencias Bibliográficas	106

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Discusión y conclusiones	107
1. <i>Ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$)</i>	108
2. <i>Ion tetrationato ($S_4O_6^{2-}$) y ion pentationato ($S_5O_6^{2-}$)</i>	112
Referencias Bibliográficas	114

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El campo de la química y la biología estructural se ha desarrollado a gran velocidad a través de los años, a partir del descubrimiento de la difracción de Rayos X por Max von Laue en 1912. Dorothy Hodgkin, quien obtuvo el premio Nobel de Química en 1965 por sus trabajos estructurales de difracción de Rayos X, escribió “Una gran ventaja de los rayos X usados como herramienta de análisis estructural es su poder de mostrar una estructura, sorprendente e inesperada al mismo tiempo, con completa certeza” (Hodgkin 1965).

La cristalografía basada en la difracción de rayos X ha incrementado su importante rol en las ciencias modernas debido a su naturaleza interdisciplinaria, actuando como puente y a la vez estimulando varias disciplinas en desarrollo. En realidad, así como la química, la física, la geología, la biología, la matemática y las ciencias de los materiales han contribuido al desarrollo de nuevos intereses y técnicas cristalográficas, la cristalografía ha contribuido significativamente al avance de estas ciencias. En los años recientes se han desarrollado importantes avances dentro de la caracterización estructural con las facilidades ofrecidas por el uso de radiación de sincrotrón, aplicables en diferentes áreas como materiales microporosos de origen natural o sintético, materiales de interés farmacológico que difractan débilmente, especies inestables, etc, (Clegg 2000).

Es indiscutida la importancia de poseer datos estructurales fiables a la hora de sacar conclusiones acerca de propiedades de los compuestos en estudio. En esta área, las técnicas de difracción de monocristal y difracción de polvo han dado resultados probadamente útiles, que han permitido al investigador sacar conclusiones válidas, entender propiedades nuevas y poder apoyarse en ellos para el desarrollo de nuevos compuestos.

Entre la familia de compuestos donde la cristalografía ha tenido un rol fundamental para la comprensión de sus propiedades, figuran los compuestos de coordinación. Ellos contribuyeron al entendimiento de la química, sobre todo en temas como la estructura electrónica de los átomos y la naturaleza del enlace químico. Como los compuestos de coordinación están formados por el metal y los ligandos, y estos pueden ser tanto de origen inorgánico como orgánico, el estudio de estos compuestos excluye tan solo a unos pocos elementos y se superpone con la bioquímica y la química orgánica (Kettle 1998).

En la actualidad, la disponibilidad de información estructural utilizando cristalografía de rayos X ha revolucionado el *modus operandi* de la química de los elementos de transición. Ahora se puede determinar la forma y dimensiones de cualquier poliedro de coordinación, por más irregular que éste sea. En sus orígenes el estudio se restringía a complejos octaédricos, número de coordinación 6, y a los tetraédricos y plano cuadrados de número de coordinación 4. Esto demuestra que el advenimiento de la metodología rápida y poderosa basada en la difracción de rayos X ha tenido un enorme impacto. Uno de los mayores logros del trabajo de difracción de rayos X es simplemente descubrir la naturaleza cualitativa del producto. Por ejemplo, Müller descubrió por esta vía la naturaleza estructural de las “rudas” de polimolibdatos (Müller et al. 2000). Por otro lado, la difracción de rayos X también permitió seguir cuantitativamente los efectos de los cambios en la estructura electrónica sobre los parámetros métricos de la molécula. Un ejemplo de ello lo proveen los estudios de la dependencia de las distancias Cr-Cr de los ligandos que rodean al núcleo Cr_2^{4+} , (Cotton et al. 1984, Cotton et al. 2000).

Dado el amplio campo del conocimiento donde participan los compuestos de coordinación, en este trabajo centró el interés en la síntesis, caracterización y estructura de un grupo de compuestos que contienen ligandos inorgánicos. De esta forma se buscó responder preguntas acerca de su modo de coordinación, su dependencia con el metal al cual se unen, y las modificaciones que sobre su estructura puede producir la coordinación. En particular, el interés se centró en los oxoaniones de azufre.

El interés de éstos reside en que varios de ellos son buenos ligandos de metales de transición. El ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) en particular, con extremos "*duros*" y "*blandos*", de acuerdo con la clasificación de Pearson (1973), hace que pueda coordinarse a una amplia gama de iones metálicos, que incluye a los de tipo "*a*", "*b*" ó "*borderline*". El anión presenta una variada posibilidad de unión con estos iones, pudiendo actuar como ligando monodentado, polidentado o puente, utilizando el azufre y/o los oxígenos para tal fin. En muchos casos la coordinación afecta los parámetros estructurales de los aniones (distancias y ángulos), cuando estos se comparan con la de los iones libres, como se ha demostrado en estudios anteriores (Gasparri et al. 1969, Baggio et al. 1970a, Baggio et al. 1970b, Murdock et al. 1985, Kim et al. 1993).

Otro factor de interés radica en que el ion tiosulfato es una de las especies que participa dentro del "ciclo del azufre", el cual describe las transformaciones que le ocurren a este elemento a través del complejo sistema que involucra al suelo-plantas-animales y atmósfera. Este anión junto con los politionatos, entre otras especies, pertenece al reservorio inorgánico de este elemento que se interrelaciona con el reservorio orgánico por medio de procesos biogeoquímicos. El ion tiosulfato es una especie intermediaria clave en una variedad de procesos geoquímicos donde hay involucradas reacciones redox del azufre. Por ejemplo, la descomposición del tiosulfato se identificó como un proceso de gran importancia para el acoplamiento de caminos reductivos y oxidativos en el ciclo del azufre en ambientes sedimentarios (Jorgensen 1990). También podría ser de gran importancia como ligando en el transporte de metales preciosos en ambientes supergénicos (Benedetti et al. 1991, Anthony et al. 1994) y posiblemente en sistemas hidrotermales (Webster et al. 1987).

Además del uso de soluciones de tiosulfato de sodio como "fijador" en fotografía, por su capacidad para disolver al AgBr formando el complejo $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, en estudios recientes se ha demostrado que el tiosulfato de amonio usado junto con fertilizantes orgánicos acelera las transformaciones de fumigantes en la superficie de los suelos. Se encontró que esta sal rápidamente convierte al bromuro de metilo (CH_3Br), usado como pesticida, en productos iónicos no volátiles. (Gan et al. 1998a, Gan et al. 1998b). También se ha estudiado que varios tiosulfatos usados en fertilizantes comerciales pueden servir para reducir las emisiones de 1,3 dicloropropeno (1,3-D) (Gan et al. 1998c, 2000), la alternativa más prometedora para reemplazar al CH_3Br como pesticida (Mueller, 1995 y Trout et al. 1998, USDA. 1999). Esto es importante, pues si bien es necesario el control de plagas, estos compuestos son tóxicos y potenciales carcinogénicos y causantes de deterioro ambiental y de la salud humana.

La descomposición del ion tiosulfato, mecanismo crítico para controlar su concentración, ha sido tema de extensas investigaciones. Se sabe desde hace tiempo que este anión se descompone vía diferentes pasos:

- 1) A sulfito (SO_3^{2-}) y azufre elemental (S^0) en ácidos débiles (Lyons et al. 1968, Johnston et al. 1973).
- 2) A sulfato (SO_4^{2-}) y sulfuro (S^{2-}) en ácidos fuertes (Pryor 1962, Lyons et al. 1968), o en presencia de soluciones neutras a alcalinas bajo la catálisis de ciertas bacterias (Bark et al. 1987) o a elevada temperatura (Pryor 1960).
- 3) A hexationato ($\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$) en presencia de S^{2-} en ácidos fuertes (Pollard et al. 1963).

4) A Tetratiónato ($S_4O_6^{2-}$) en presencia de oxidantes como iodo, Au^{3+} , MnO_4^- y Fe^{3+} (Lyons et al. 1968, Schmidt 1972, Williamson 1993).

Sin embargo, la descomposición del ion tiosulfato en soluciones acuosas naturales no está bien comprendida, debido a que no ha sido bien estudiado el efecto de los minerales en la estabilidad del anión (Xu et al. 1995, 1996).

Es sabido que el azufre tiene una fuerte tendencia a formar cadenas, no solamente en los diferentes estados elementales, todos conteniendo anillos S_n de diferentes tamaños ($n = 6-12, 18$ y 20), sino también en los iones polisulfuros S_n^{2-} ($n = 3$ a 6) y en los ácidos politiónicos ($HO_3SS_nSO_3H$) y sus sales. Por otra parte, la unidad S-S se encuentra en diferentes contextos, especialmente en sistemas orgánicos y biológicos. Por ejemplo, en la mayoría de las proteínas los puentes disulfuro juegan un papel crucial (Cotton & Wilkinson 1988).

Estas cadenas de azufre se presentan en los politionatos cuyo conocimiento se remonta al siglo XIX. En 1841 el químico francés Langlois obtuvo el primero al calentar una solución de bisulfito de potasio con azufre elemental por un largo tiempo. De este modo obtuvo una sal que difería en sus propiedades de las conocidas hasta el momento. A diferencia del producto esperado (tiosulfato) esta sal no se descomponía en ácido diluido, ni precipitaba con bario. Así, Langlois obtuvo en solución el primer ácido politiónico, el tritiónico ($K_2S_3O_6$). Un año mas tarde Fordos y Gelis descubrieron el ácido tetratiónico, producto de la oxidación del ion tiosulfato con iodo, una reacción ahora muy familiar para todos los químicos. Estos dos descubrimientos abrieron la larga historia de la química de los politionatos. Los textos de química inorgánica frecuentemente relacionan a los ácidos politiónicos con la solución de Wackenroder que se obtiene de la reacción de SO_2 con H_2S (Cotton & Wilkinson 1988, Greenwood & Earnshaw 1984). La larga controversia sobre la estructura de los politionatos se aclaró con el trabajo de Foss y colaboradores (Foss et al. 1960). Sus cuidadosas determinaciones de las estructuras de varios tetratiónatos, pentatiónatos y hexatiónatos ($S_nO_6^{2-}$, con $n = 4, 5$ o 6) probaron que estos compuestos consistían en cadenas no planas ni ramificadas terminadas en grupos sulfonatos. Se ha mostrado que ácidos politiónicos superiores, $n = 5$ o más, están presentes en soluciones formadas a partir de tiosulfato concentrado y ácido clorhídrico concentrado y enfriado, aunque estas conclusiones se basaron en análisis indirectos ya que no se logró aislar a ninguno de estos ácidos (Janickis 1937 y 1968). Aniones $S_nO_6^{2-}$ con $n = 22$ o mayor pueden ser separados por cromatografía, pero solamente los miembros menores están bien caracterizados (Steudel et al. 1987). El mecanismo de reacción de la síntesis de los ácidos politiónicos es sin duda complicado. Es probable que tenga lugar a través de una serie de compuestos intermediarios importantes, entre los cuales están los ácidos sulfanomosulfónicos, esto es compuestos de composición general $H_2S_xO_3$. Varios de los ácidos politiónicos elevados fueron obtenidos a partir de estos compuestos por Schmidt 1957 y Janickis 1968. Este último logró la formación de ácidos sulfanomosulfónicos durante la descomposición del tiosulfato en soluciones ácidas (Valanciunas et al. 1962). También se pueden obtener politionatos por reducción del ion tiosulfato con SO_2 en presencia de As_2O_3 .

En lo que respecta a los metales, otro de los componentes fundamentales de los complejos metalorgánicos, varios de ellos tienen un importantísimo rol en el funcionamiento de los sistemas biológicos. Mientras que algunos de éstos son esenciales para el normal desarrollo de la vida, otros son tóxicos (Hg, etc) y su diseminación en el ambiente debe ser estrictamente controlada. Muchas de estas características están asociadas a las reacciones de estos iones con las proteínas, que son potenciales ligandos a través de los grupos funcionales $-NH_2$, $-SH$, $-OH$, etc. De hecho,

la interacción de éstos con las proteínas metalotioneínas es uno de los ejemplos que mejor ilustra el principio de ácidos y bases “duras” y “blandas” en la química bioinorgánica. Estas proteínas tienen entre un 30-35% de residuos de cisteínas, con grupos sulfhidrilos (-SH) los cuales se unen ávidamente a iones metálicos blandos como Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Tl^+ . Una de las funciones biológicas de estas metalotioneínas es proteger a las células de los efectos tóxicos de estos metales (Lippard 1994).

Puede citarse el caso del níquel como ejemplo de la presencia de alguno de los metales de nuestro interés en los sistemas biológicos. Zerner descubrió en 1975 este metal en la ureasa de la *Canavalia ensiformis*, si bien esta proteína fue cristalizada 50 años antes, se creía que no tenía ningún centro metálico en su estructura (Dixon et al. 1975, Zerner 1991). Desde allí, se han identificado otras cinco enzimas que dependen del níquel para su actividad (Ermler et al. 1998, Hausinger 1994). Las seis enzimas conocidas hasta el momento catalizan diferentes reacciones que incluyen ureasas, hidrogenasas, CO dehidrogenasa, metil coenzima M reductasa, Ni-superóxido dismutasa, Glicoxilasa Ni-dependiente. La diversidad de la química realizada por éstas enzimas resalta la versatilidad bioquímica del níquel. La comparación de las estructuras disponibles muestran que los sitios activos conteniendo centros con níquel varían ampliamente. La CO dehidrogenasa contiene un cluster $[\text{Ni-4Fe-5S}]$ (Dobbek et al. 2001). En otras enzimas que utilizan níquel, el metal está formando un complejo con tetrapirrol (Grabarse et al. 2001), un complejo dinuclear Ni-Fe (Garcin et al. 1999) y un complejo dinuclear Ni-Ni (Jabri et al. 1995, Costa et al. 1999, Pearson et al. 2000).

El Manganese, otro de los metales de nuestro interés, presenta diferentes roles en sistemas biológicos, desde actuar como un simple catalizador ácido de Lewis, hasta ser un elemento que puede acceder a varios estados de oxidación para oxidar al agua. Durante estos últimos años han ocurrido significativos avances en el entendimiento de la química biológica del manganeso gracias a los estudios realizados en la Mn catalasa (Michaud-Soret et al. 1998, Brunold et al. 1998), Mn arginasa (Kanyo et al. 1996) y el complejo que cataliza la oxidación fotosintética del agua, fotosistema II (Yocum et al. 1999, Zouni et al. 2000).

Los estudios estructurales de compuestos de coordinación utilizando moléculas relativamente simples, permiten recoger una mejor información sobre las uniones Metal-N, Metal-O y Metal-S que son necesarias para cualquier estudio ulterior sobre las propiedades de estos iones en los sistemas más complejos. Por ejemplo, algunos complejos dinucleares de Ni(II) han sido reportados como modelos para el sitio activo conteniendo níquel de la ureasa (Wages et al. 1993, Volkmer et al. 1996a, Volkmer et al. 1996b). De la misma forma también se desarrollaron modelos para la Mn catalasa (Gelasco et al. 1998). Algunos complejos de cobre surgieron de tentativas de modelar el sitio activo de la hemocianina, resultando ser uno de éstos una réplica verdadera del centro activo de la oxy-hemocianina (Lippard 1994). Estos modelos favorecen una mejor comprensión de los factores que gobiernan la geometría de los ligandos alrededor de los iones metálicos y de esta manera aportan datos que son relevantes para la elaboración de modelos de unión en sistemas más complicados, como pueden ser aquellos de interés biológico (Baran 1995).

El objetivo de este trabajo es el estudio de las estructuras de nuevos compuestos de coordinación conteniendo oxoaniones de azufre como ligando inorgánico con metales de transición, principalmente níquel(II) y manganeso(II), y coligandos conteniendo átomos donores nitrógeno que permitan aislar sólidos de baja nuclearidad. La discusión de los resultados de las estructuras, a la luz de la característica del metal y los ligandos poliatómicos utilizados, podría contribuir a una mejor comprensión de los

factores que determinan la coordinación en los mismos y las eventuales modificaciones que esta coordinación produce en la geometría.

Se ensayó la síntesis de complejos con tiosulfato de níquel(II), manganeso(II), Zinc(II), Cadmio (II) y Cobre (II) y ligandos orgánicos bidentados nitrogenados planares tales como bipyridina, fenantrolina, dimetilfenantrolina entre otros, continuando luego con otras especies que presentan distribuciones espaciales más complejas y que tienen influencia sobre la forma de coordinación del anión. Cuando se obtuvieron cristales adecuados y los resultados de la caracterización de los compuestos así lo sugirió, se abordó la resolución de las estructuras por difracción de rayos X.

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1. Iones Metálicos

El níquel de configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^23d^8$ presenta un estado de oxidación principal +2, con configuración $[\text{Ar}]3d^8$, aunque ha sido descrito en estados de oxidación mayores y menores. La ausencia de cualquier otro estado de oxidación de estabilidad comparable al +2, implica que los compuestos de Ni^{2+} son mayoritariamente inmunes a las reacciones redox normales. Su número de coordinación difícilmente supera 6 y sus principales estereoquímicas están vinculadas a la de los complejos octaédricos y planares cuadrados, con menos ejemplos de pentacoordinación o coordinación tetraédrica. Este ión, el más común de los d^8 , ha sido muy estudiado en sus complejos desde el punto de vista espectroscópico y magnético, además del cristalográfico.

Sin embargo, los complejos con índice de coordinación 6 son más estables que los de índice de coordinación 4. Los primeros se forman con ligandos neutros o combinaciones de ligandos en los que la carga total del complejo no exceda -2. Los complejos con índice de coordinación 6 muestran una conformación octaédrica en la cual el Ni^{2+} presenta una configuración electrónica tal que dos de los electrones d se encuentran desapareados presentando paramagnetismo. Los dos electrones desapareados se encuentran en los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ de idéntica energía mientras que los restantes seis electrones se ubican en los tres orbitales degenerados d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (en caso de tratarse de ligandos idénticos) manteniendo una simetría esférica en la distribución electrónica del metal.

A los complejos con índice de coordinación 5 se los puede clasificar tanto como bipirámide trigonal o pirámide cuadrada, a pesar de que las dos formas son energéticamente similares y la estereoquímica es frecuentemente impuesta por los ligandos. Pueden considerarse intermediarios entre los de alto spin, paramagnéticos y octaédricos y complejos de bajo spin diamagnéticos planos. Estos complejos pentacoordinados pueden ser tanto de alto como de bajo spin (Greenwood & Earnshaw 1986).

Por su parte, el ion Mn^{2+} de configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^5$, en lo que hace a los complejos de alto spin tienen características semejantes a los elementos del grupo XII, en el sentido de tener una energía de estabilización por campo cristalino igual a cero. Esto no le otorga ventajas a ningún tipo particular de estereoquímica, lo que le da en este aspecto una mayor variabilidad estructural cuando se la compara con la de otros iones M^{2+} .

Existe una química acuosa bien definida del ion Cu^{2+} . La configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^9$ hace que el cobre esté sujeto a la distorsión de Jahn-Teller si se lo rodea por un ambiente de simetría cúbica, (octaedro regular o tetraedro), y esto tiene un profundo efecto en toda su estereoquímica. Si el número de coordinación es 6 el octaedro está severamente distorsionado, típicamente elongándose en la dirección de un eje de orden cuatro, por lo tanto hay una distribución planar de cuatro uniones cortas y dos uniones *trans* largas. En el límite, la elongación conduce a una situación indistinguible de una coordinación cuadrada plana (Cotton & Wilkinson 1988).

Los iones Zn^{2+} y el Cd^{2+} tienen sus capas d completas y no hay efectos de estabilización de campo ligando. Por esta razón la estereoquímica de los compuestos está determinada solamente por consideraciones de tamaño, fuerzas de unión covalentes y electrostáticas.

2. Ligandos Inorgánicos

Los ligandos inorgánicos utilizados, presentan interesantes formas de coordinación. Se realizaron búsquedas en el CSD (Cambridge Structural Database, 2002) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) a fin de detectar las formas más comunes de coordinación que presentan los oxoaniones y las modificaciones que la coordinación produce sobre los mismos.

2.1. Ion tiosulfato

Este ion es uno de los más versátiles como ligando inorgánico en compuestos de coordinación. En sus compuestos iónicos, presenta una estructura tetraédrica, como lo indican los estudios estructurales realizados sobre varias de sus sales. En la Tabla 1.1, se muestran los parámetros estructurales del ion en los distintos estudios realizados hasta el presente. Las distancias se dan en Angstrom y los ángulos en grados.

Tabla 1.1 : Tiosulfato iónico					
Catión	S-S	S-O	O-S-O	S-S-O	Referencia
Magnesio	2.013	1.468	110.5	108.4	Baggio et al. (1969)
Bario	1.979	1.477	108.7	110.2	Manojlovic (1975)
Sodio	2.015	1.467	110.8	108.3	Aydin Uraz (1977)
Níquel	2.015	1.480	109.2	107.4	Elerman et al (1978)
Amonio	1.979	1.471	109.9	109	Teng et al. (1979)

Como puede observarse las distancias S-S varían entre 1.979-2.015 Å. Estos valores son menores que la suma de radios covalentes (2.08 Å, Harvey & Porter 1963), lo que es indicativo de un cierto carácter π en la unión. Las distancias S-O tienen un valor medio de 1.47 Å, con clara indicación de unión $d\pi - p\pi$. Esta especie tiene sobre los oxígenos o el azufre no central dos orbitales $p\pi$ ocupados y perpendiculares a la unión S-O (ó S-S). Suponiendo que el átomo central S, utiliza orbitales s y p para las uniones σ , quedan orbitales d disponibles para superponerse con los $p\pi$ del O (ó S) y especialmente dos de ellos: el d_z^2 y el $d_{x^2-y^2}$, son de acuerdo a su orientación especialmente adecuados para este menester (Cruickshank, 1961). Si bien en algunos aspectos se ha sugerido que los orbitales nd por su mayor energía y por que son más grandes y difusos, no estarían en condiciones de hacer una buena superposición y por lo tanto contribuir a la unión con átomos más pequeños, se mostró que cuando los átomos que lo rodean son muy electronegativos, hay un drenaje de carga desde el átomo central, que causa un significativo aumento de la carga nuclear efectiva para los orbitales d . Esto resulta en una contracción de la función de onda radial facilitando la superposición (Graig et al. 1954, Graig & Magnussen, 1958). Los ángulos muestran escasa desviación del valor tetraédrico.

Como lo muestra una búsqueda realizada en la base de datos Cambridge Structural Database, la situación es diferente cuando el ion tiosulfato se coordina a metales de transición con respecto a los compuestos iónicos antes mencionados. En este análisis no hemos considerado aquellos complejos mixtos, puramente inorgánicos, que también incluyen cationes de metales alcalinos, los cuales frecuentemente presentan esquemas de interacción complicados debido a las interacciones coulombicas de largo alcance. El anión puede actuar como ligando monodentado, polidentado y puente,

conforme a siete modos diferentes de coordinación con efectos asociados en la geometría del anión.

En la Tabla 1.2 se listan algunos complejos del ion tiosulfato, cuyas estructuras eran conocidas al comienzo de este trabajo, indicándose su forma de coordinación. Como puede observarse, los estudios de complejos del ion tiosulfato con los metales níquel y manganeso son escasos, existiendo sólo un trabajo publicado con níquel y ninguno con manganeso.

Tabla 1.2		
Compuesto	Modos de coordinación del ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).	Referencia
$[Zn(tu)_3 S_2O_3]$	Monodentado (S)	Andretti et al.1968
$[Co(NH_3)_5 S_2O_3]^+$	Monodentado (S)	Baggio 1970a
$[Pd(en)_2][Pd(en) (S_2O_3)_2]$	Monodentado (S)	Baggio et al. 1970b
cis $[Co(en)_2NO_2.S_2O_3]$	Monodentado (S)	Murdock et al. 1985
$[Pt(S_2N_2H) S_2O_3(PPh_3)]^-$	Monodentado (S)	Hursthouse et al. 1988
$[Co(en)_2 (SO_3)S_2O_3]^+$	Monodentado (S)	Kastner et al. 1989
$[Os(o)_2 (S_2O_3)_2]^{2-}$	Monodentado (S)	Edwards et al. 1990
$[Os(dmpphos)_3 (S_2O_3)_2H_2O]^+$	Monodentado (S)	Edwards et al. 1992
cis y trans $[Co(en)_2NCS.S_2O_3]$	Monodentado (S)	Tang et al. 1993
$Zn_2(phen)_3 (S_2O_3)_2.3H_2O$	Monodentado (S)	Baggio et al.1996a
$[Cu_n(S_2O_3)_{2n}]^{3n-}$	Puente (S)	Ferrari et al. 1966
$[(Mo)_2(\mu-S_2)-(\mu-S) (S_2O_3)]$	Puente (S)	Brunner et al 1987
$[Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4]^{2-}$	Puente (S)	Glidewell et al. 1989
$Ru_2(CO)_4(Cp)_2(S_2O_3)$	Puente (S)	Kubat-Martin et al. 1989
$[(Mo)_2 (\mu-S_2)-(\mu-S) (Cp)_2 (S_2O_3)]$	Puente (S)	Kubas et al. 1989
$[(Cu)_2 (\mu-S_2)-(\mu-S) (Cp)_2 (S_2O_3)]$	Puente (S)	Toupadarkis et al. 1992
$[Co_2(N(C_2H_4NH_2)_3)_2(\mu-O_2)(S_2O_3)]^{2+}$	Puente (S)	Yamanari et al. 1994
$Cu_4(S_2O_3)_2(tioacetamid)_{11}$	Puente (S)	Stocker et al. 1996
$Ni(tu)_4 S_2O_3.H_2O$	Bidentado (S, O)	Gasparri et al. 1969
$Mo(Cp)_2S_2O_3$	Bidentado (S, O)	Kubas et al. 1984
$[Co(en)_2 S_2O_3]^+$	Bidentado (S, O)	Murdock et al. 1985
$[(Cp)Mo(O)-(\mu-S)_2Mo(O)S_2O_3]^-$	Bidentado (S, O)	Kim et al. 1993
$Zn(etu)_2 S_2O_3$	Puente (S, O)	Baggio et al. 1974
$Na(OH)Zn_2(dmph)_2 (S_2O_3)_2(H_2O)_3.1.35(H_2O) 0.85(CH_3OH)$	Puente (S, O)	Baggio et al.1997a
$Cd(bpy)S_2O_3$	Puente (S) y monodentado (O)	Baggio et al.1997b
$Cd(phen) S_2O_3.2H_2O$	Puente (S) y monodentado (O)	Baggio et al.1998a
$Cd(dmph)_2 S_2O_3$	Puente (S) y bidentado (S, O)	Baggio et al.1996b
$CdS_2O_3.2H_2O$	Puente(S) y monodentado (O, O)	Baggio et al.1997c

Con respecto a las características espectroscópicas del ion tiosulfato libre ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; simetría puntual C_{3v}), se esperan obtener seis frecuencias vibracionales fundamentales ($3\text{A}_1 + 3\text{E}$), activas en Raman e Infrarrojo. En un sólido cristalino se espera un gran número de bandas debido a una simetría inferior o a efectos de acoplamientos vibracionales en la celda unitaria (factor de simetría de grupo) (Ross, 1972 y Müller, 1976).

Para el ion libre $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ las frecuencias fundamentales son en cm^{-1} (Siebert, 1966): $\nu(\text{S-S})$ (ν_1 , A_1), 447; $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$ (ν_2 , A_1), 1004; $\delta_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$ (ν_3 , A_1), 670; $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ (ν_4 , E), 1106; $\delta_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ (ν_5 , E), 538; $\rho(\text{SO}_3)$ (ν_6 , E), 339.

Para el ion tiosulfato coordinado en forma monodentado (S), las frecuencias vibracionales de estiramiento de las uniones S-O se deben correr a frecuencias más altas, mientras que las de la unión S-S se deben desplazar a frecuencias menores (Siebert, 1966, Costamagna & Levitus, 1966). Como hemos visto el anión se coordina en una variedad de modos. La frecuencia más útil para diagnosticar la estructura es $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ cercana a 1130 cm^{-1} según Freedman & Straugham, 1971. Los autores proponen que si esta frecuencia es: $> 1175 \text{ cm}^{-1}$ es puente (S); entre $1175\text{-}1130 \text{ cm}^{-1}$ es monodentado (S), $\approx 1130 \text{ cm}^{-1}$ es iónico; $< 1130 \text{ cm}^{-1}$ es monocoordinado (O). Para la asignación de señales se utilizó además de la bibliografía antes mencionada, la siguiente: Schilt 1959, Inskeep 1962, Previtali & Baggio 1976, Nakamoto 1986 y Lin-Vien 1991.

2.2. Politionatos

Es escasa la información estructural sobre los iones tetratationato y pentationato en compuestos de coordinación. En la Tabla 1.3 se listan algunos complejos conteniendo ambos iones, cuyas estructuras eran conocidas al comienzo de este trabajo.

Tabla 1.3		
Ion Tetratationato		
Compuesto	Modos de coordinación del ion tetratationato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)	Referencia
$[\text{Cu}(\text{bpy})_2]\text{S}_4\text{O}_6$	semicoordinado	Harrison et al. 1978
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Br}]\text{S}_4\text{O}_6$	iónico	Bernal et al. 1993
$[\text{Co}(\text{COO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{S}_4\text{O}_6$	iónico	Bernal et al. 1996
Ion Pentationato		
Compuesto	Modos de coordinación del ion pentationato ($\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$)	Referencia
$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{H}_2\text{O}]\text{S}_5\text{O}_6$	iónico	Harrison et al. 1979

3. Ligandos Orgánicos

En las primeras etapas del trabajo, las bases utilizadas fueron la biperidina, fenantrolina y 1,10-dimetil fenantrolina o neocuproína (Figura 1.2).

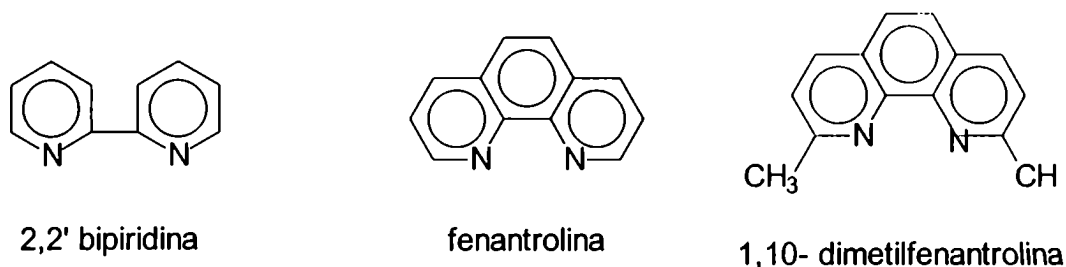


Figura 1.2: Estructuras de la bipyridina, fenantrolina y neocuproína

Los tres ligandos orgánicos elegidos actúan siempre como ligandos bidentados en compuestos de coordinación. Las estructuras de las bases libres se encuentran citadas en la literatura. La estructura de la fenantrolina fue determinada por Nishigaki, Yoshioka y Nakatsu (1978), la de la neocuproína por Britton, Thompson y Holz (1991) y Baggio, Baggio y Mombrú (1998b) y la de la bipyridina por Merritt y Schroeder (1956), correspondiendo esta última a la estructura de la forma *trans*, la más estable cuando la molécula no está coordinada. Por las fechas en las que fueron realizados los estudios, hay claras diferencias en la precisión de los resultados obtenidos. Mientras que los autores de la estructura de la forma *trans* de la 2,2' bipyridina informan que la molécula es planar, las estructuras de la fenantrolina y dimetilfenantrolina, si bien son prácticamente planares, podrían describirse mejor como teniendo una forma de bote casi plano, con ángulos del orden de 1 ° entre los anillos C₆.

Hay un gran número de compuestos de coordinación que contienen estos ligandos en la esfera de coordinación. En general, las distancias y ángulos de las moléculas muestran muy poca variación cuando se la compara con el ligando libre.

Además de los tres ligandos (bpy, phen, dmph) con los que se logró la obtención de un buen número de complejos cristalizables, se probó con otra serie de reactivos a los cuales se tuvo acceso al promediar este trabajo y que incluyeron: 2,2'-biquinolina, 4,4'-dimetil 2,2'-dipiridil, 2,6-bis-(2-bencimidazolil)-piridina, 2,2':6',2'- terpiridina y 2,2'-dipiridilamina (Figura 2.3).

Las estructuras de las bases libres se encuentran reportadas en la literatura menos la del compuesto 2,6-bis-(2-bencimidazolil)-piridina. Se ha informado la existencia de dos estructuras conteniendo a esta molécula pero en sólo una de las estructuras se encuentra coordinada a un centro metálico de Lutecio de la serie de los lantánidos.

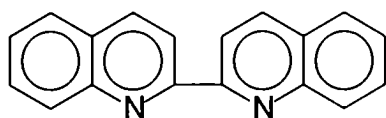
La estructura de la 2,2':6',2'-terpiridina fue determinada por Bessel, See, Jameson, Churchill y Takeuchi (1992). La distancia C-C entre los anillos piridínicos es de 1.488(8) Å y 1.493(8) Å, las distancias C-C dentro de los anillos promedia 1.378 ± 0.017 Å y su rango es de 1.349(8) - 1.398(9) Å. La molécula no es totalmente plana, los ángulos de torsión entre el anillo central y los anillos laterales, de configuración *trans*, son de 5.1 ° y 7.2 °.

La estructura de la 4,4'-dimetil 2,2'-dipiridil fue reportada por Beswick y Davies (1996) y por Lu Shuangxi, Zhang Ying y Jin Linpei (1996). Esta molécula resultó también de configuración *trans* y plana, con el ángulo de torsión N-C-C-N de -180 ° y la distancia C-C es de 1.494 Å, en un caso y de 179.98 ° y 1.498 Å en el otro respectivamente.

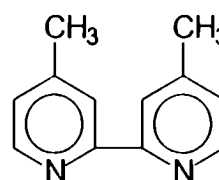
Con respecto a la 2,2'-dipiridilamina, se reportaron tres tipos de modificaciones cristalinas: una ortorrómbica, una triclínica y una monoclinica (Johnson y Jacobson

1973, Pyrka y Pinkerton 1992, Schödel et al. 1996). Una de las razones por lo que esta base es eficaz para la estabilización de compuestos de coordinación se origina en la flexibilidad de la molécula, para la cual el ángulo interplanar de los dos sustituyentes piridilos varía dentro del rango de 9 ° a 42 °.

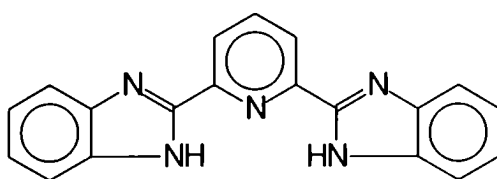
La estructura de la 2,2'-biquinolina fue determinada por Foltz y Merritt (1977). De configuración *trans*, las dos mitades de la molécula están relacionadas por un centro de simetría impuesto por el grupo espacial $P2_1/c$. La distancia C-C que une los dos anillos es de 1.492 Å, de acuerdo con la correspondiente encontrada para otros compuestos, como por ejemplo la 2,2'-bipiridina de 1.50 Å.



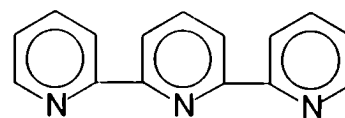
Biquinolona



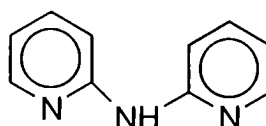
4,4' dimetil-2,2' dipiridi



2,6-bis (2-benzimidazolil) piridina



2,2':6',2'' terpiridina



2,2'-dipiridilamina

Figura 2.3: Estructuras de 2,2'-biquinolona, , 4,4'-dimetil 2,2'-dipiridil, 2,6-bis (2 bencimidazolil) piridina, 2,2'-6',2'- terpiridina y 2,2'-dipiridilamina.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andreotti, G. D., Cavalca, L., Domiano, P. & Musatti, A. (1968). *Ric. Sci.* **38**, 1100.
- Anthony, E. Y., & Williams, P. A. (1994). *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Ed. C. A. Alpers and D. W. Blowes, pp. 551. ACS.
- Aydin Uraz, A. & Armagan, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1396.
- Baggio, S. (1970a). *J. Chem. Soc. (A)*, 2384.
- Baggio, S., Amzel, L.M. & Becka, L.N. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 1698.
- Baggio, S., Baggio, R. F. & de Perazzo, P.K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2166.
- Baggio, S., Amzel, L.M. & Becka, L.N. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2650.
- Baggio S., Baggio R. Pardo M. I. & Garland M. T. (1996a). *Acta Cryst.* **C52**, 820.
- Baggio S., Baggio R. Pardo M. I. & Garland M. T. (1996b). *Acta Cryst.* **C52**, 1939.
- Baggio S., Baggio R., Pardo M. I. & Garland M. T. (1997a). *Acta Cryst.* **C53**, 551.
- Baggio S., Baggio R., Pardo M. I. & Garland M. T. (1997b). *Acta Cryst.* **C53**, 727.
- Baggio S., Baggio R., Pardo M. I. & González O. (1997c). *Acta Cryst.* **C53**, 1521.
- Baggio S., Baggio R. & Garland M. T. (1998a). *Acta Cryst.* **C54**, 1099.
- Baggio S., Baggio R.F. & Mombrú A.W. (1998b). *Acta Cryst.* **C54**, 1900.
- Baran, E.J. (1995). *"Química Bioinorgánica"*. McGraw-Hill.
- Bark, F., & Cypionka, H. (1987). *Nature* **326**, 891.
- Benedetti, M., & Boulegue, J. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 1394.
- Bernal, I., Cetrullo & Jackson W. G. (1993). *Inorg. Chem.* **32**, 4098.
- Bernal, I., Cetrullo & Somoza, F. (1996). *J. Coord. Chem.* **40**, 57.
- Bessel, C. A., See, R. F., Jameson, D. L., Churchil, M. R. & Takeuchi, K. J. (1992). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* pp. 3223.
- Beswick, M. A. & Davies, J. E. (1996). *Private Communication*.
- Britton, D., Thompson, L.C. & Holz, R. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1101.
- Brunner, H., Klement, U., Pfauntsch J. & Wachter J. (1987). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 230.
- Brunold, T. C., Gamelin, D. R., Stemmler, T. L., Mandal, S. K., Armstrong, W. A., Penner-Hahn, J. E., Solomon, E. I. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8724.
- Clegg, W. (2000). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3223.
- Costa, M. C., Mani, F., Santoro Jr, W., Espreafico, M., Larson, E. R. (1999). *J. Biol. Chem.* **274**, 15811.
- Costamagna, J. A. & Levitus, R. (1966). *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. **28**, 1116.
- Cotton, F.A. & Wilkinson, G. (1988). *"Advanced Inorganic Chemistry"*. A Wiley-Interscience Publication, 5th. Ed.
- Cotton, F. A. & Wang, W. (1984). *Nouv. J. Chim.* **8**, 331.
- Cotton, F. A., Hillard, E. A., Murillo, C. A., Zhou, H. C. (2000). **122**, 416.
- Cotton, F. A. & Walton, R. A. (1993). *"Multiple Bonds between Metal Atoms"*. Oxford University Press, Oxford, 2nd Edition.
- Coucouvanis, D., Flacker, J. P. Jr. (1967). *Inorganic Chemistry.* **6**, 2047.
- Craig, D.P., Maccoll, A., Nyhilm, R. S., Orgel, L. E., Sutton, L. E. (1954). *Journal of the Chemical Society.* pp333.
- Craig & Magnussen, (1958). *Discusión Faraday Soc.* Vol **26**, 116.
- Cruickshank, D.W.J. (1961). *J. Chem. Soc.*, pp. 5486.
- Dixon, N. E., Gazzola, C., Blakeley, R. L., Zernes, B. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4131.
- Dobbek, H., Svetlitchnyi, V., Gremer, L., Huber, R., Meyer, O., *Science* (2001). **293**, 1281.

Edward, C. F., Griffith, W. P. & Williams, D. J. (1990). *Chem. Commun.* pp. 1523.

Edward, C. F., Griffith, W. P. & Williams, D. J. (1992). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* pp. 145.

Elerman, A., Aydin Uraz, A. & Armagan, N. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3330.

Ermler, U. (1998). *Curr. Opin. Struct. Biol.* 8, 749.

Ferrari, A., Braibanti, A. & tiripicchio, A. (1966). *Acta Cryst.* B21, 605.

Folting, K. & Merrit Jr, L. L. (1977). *Acta Cryst.* B3, 3540.

Foss O. (1960). *Advance Inorganic Chem. Radiochem.* 2, 237.

Freedman, A. N. & Straughan, B. P. (1971). *Spectrochimica Acta*, 27, 1455.

Gan, J., Yates, S. R., Becker, J. O., Wang, D. (1998a). *Environ. Sci. Technol.* 32, 2438

Gan, J., Yates, S. R., Papiernik, S. K., Crowley, D. (1998b). *Environ. Sci. Technol.* 32, 3094.

Gan, J., Yates, S. R., Wang, D., Ernst F. F. (1998c). *J. Environ. Qual.* 27, 432.

Gan, J., Yates, S. R., Knuteson, J. A., Becker, J. O. (2000). *J. Environ. Qual.* 29, 1476.

Gasparri, G. F., Mangia, A., Musatti, A. & Nardelli, M. (1969). *Acta Cryst.* B25, 203.

Garcin E. (1999). *Structure Fold. Des.* 7, 557.

Gelasco, A., Pecoraro, V. L. (1998). *Inorg. Chem.* 37, 3301.

Glidewell, C., Lambert, R., Hursthouse, M. & Motevalli, M. (1989). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2061.

Grabarse W. (2001). *J. Mol. Biol.* 309, 315.

Graddon D. P. & Watson, E. C. (1960). *Nature* 187, 1021.

Greenwood, N & Earnshaw A. (1984). *"Chemistry of the Elements"* Pergamon Press.

Harrison, W. D. & Hathaway, B. J. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2843.

Harrison, W. D. & Hathaway, B. J., Kennedy, D. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2301.

Harvey, K. B. & Porter, G. B. (1963). *"Introduction to Physical Inorganic Chemistry"* Addison Wesley Publishing Co.

Hausinger R. P. (1994). *"Biochemistry of Nickel"* Kluwer Academic / Plenum Publishers.

Hodgkin, D. C. (1965). *Science.* 150, 979.

Hursthouse, M., Short, R. L., Kelly, P. F. & Woollins, J. D. (1988). *Acta Cryst.* C44, 1731.

Inskip, R. G. (1962). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 763.

Jabri, E., Carr, M. B., Hausinger, R. P., Karplus, P. A. (1995). *Science.* 298, 998.

Janickis, J. (1937). *ibid.* 234, 193.

Janickis, J. (1969). *Account of Chem. research.* 2, 316.

Johnson, J. E. & Jacobson, R. A. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1669.

Johnston, F., & McAmish, L. (1973). *J. Colloids Interface Sci.* 42, 112.

Jorgensen B. B. (1990). *Science.* 249, 152.

Kanyo, Z. F., Scolnick, L. R., Ash, D. E., Christianson, D. W. (1996). *Natur.* 383, 554.

Kastner, M. E., Smith, D. A., Kuzmission, A. G., Cooper, J. N., Tyree, T. & Yearick, M. (1989). *Inorg. Chim. Acta.* 158, 185.

Kettle, S. F. A. (1998). *"Physical Inorganic Chemistry. A coordination Chemistry Approach"* Oxford University Press.

Kim, C. G. & Coucouvanis, D. (1993). *Inorg. Chem.* 32, 1881.

Kubas, G. J. & Ryan, R. R. (1984). *Inorg. Chem.* 23, 3181.

Kubas, G. J., Ryan, R. R. & Kubat-Martin, K. A. (1989). *J. Am. Chem. Soc.* 111, 7823.

Kubat-Martin, K. A., Kubas, G. J. & Ryan, R. R. (1989). *Organometallics.* 8, 1910.

Lu Shuangxi, Zhang Ying & Jin Limpel. (1996). *Beijing Shifan Dax. Xue, Zir. Kex. (J. B. Norm. Univ).* 32, 371.

Lin-Vien, D., Colthup, N., Fateley, W., Grasselli, J. (1991). *The handbook of infrared and Raman Characteristic frequencies of organic molecules*. Academic press, Inc.

Lippard, S. J. & Berg, J. M. (1984). *"Principles of Bioinorganic Chemistry"* University Science Books.

Lyons, D., & Nickless, G. (1968). *"Inorganic Sulfur Chemistry"* Ed. G. Nickless. Elsevier Publ. Co. pp. 509.

Manojlovic-Muir, L. (1975). *Acta Cryst.* B35, 135.

Merritt, L.L. & Schroeder, E.D. (1956). *Acta Cryst.* 9, 801.

Michaud-Soret, I., Jacquamet, L., Debaecker-Petit, N., Le Pape, Barynin, W., Latour, J-M. (1998). *Inorg. Chem.* 37, 3874.

Mueller, J. P. (1995). *Proceedings of Annu. Int. Res. Conf. on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions*. 6-8 Nov 1995, San Diego, CA. Agricultural Research Consulting, Fresno, CA. pp. 28

Müller, A., Baran, J. E., Carter, R. O. (1976). *Struct. Bonding.* 26, 81.

Müller, A. & Serain, C. (2000). *Acc. Chem. Res.* 33, 2

Murdock, A.R. , Tyree, T., Otterbein, W., Kinney, L. , Carreras, M., Cooper, J.N. & Elder, R.C. (1985). *Inorg. Chem.* 24, 3674.

Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Ed., John Wiley & Sons.

Nishigaki, S., Yoshioka, H. & Nakatsu, K. (1978). *Acta Cryst.* B34, 875.

Pearson, M. A. (2000). *Biochemistry*. 39, 8575.

Pearson, G. R. (1973). *"Hard and Soft Acids and Bases"* Stroudsburg, Pennsylvania: Dowden, Hutchinson & Ross.

Pollard, F. H., Nicklen G., & Glover, R. B. (1963). *J. Chromatogr.* 15, 518.

Previtali, C. M. & Baggio, S. (1976). *Rev. Latinoamer. Quím.* 7, 54.

Pryor W. A. (1960). *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4794.

Pryor W. A. (1962). *"Mechanism of sulfur reactions"*. McGraw Hill.

Pyrka, G. J., Pikerton, A. A. (1992). *Acta Cryst.* C48, 91.

Ross, S. D. (1972). *"Inorganic Infrared and Raman spectra"*. Mc Graw Hill, London.

Schilt, A. A. & Taylor, R. C. (1959). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 211.

Schmidt, M. (1957). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 289, 175.

Schmidt, M. (1972). *"Sulfur in organic and inorganic chemistry"* Ed A. Sinning. Marcel Dekker. Vol 2, pp. 71.

Schödel, H., Näther, C., Bock, H. & Butenschön, F. (1996). *Acta Cryst.* B52, 842.

Siebert, H. (1966). *"Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie"*. Springer, Berlin.

Siegel, H. & Siegel, A. (1994). Editors. *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 23. *Nickel and its Role for Life*. New York: Marcell Dekker.

Stocker, F. B. & Troester, M. A. (1996). *Inorg. Chem.* 35, 3154.

Tang, K., Kastner, M.E., Cooper, J.N., Kanaskie, M. & Monoski, A. (1993). *Acta Cryst.* C49, 1265.

Teng, S. T., Fuess, H. & Bats, J.W. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1682.

Toupadakis, A., Kubas, G. J. & Burna, C. J. (1992). *Inorg. Chem.* 31, 3810.

Valanciunas, J., Janickis, (1962). *J. Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 145, 1052.

Volkmer, D., Hörstman, A., Griesar, K., Haase, W., Krebs, B. (1996a). *Inorg. Chem.* 35, 1132.

Volkmer, D., Hörstman, A., Griesar, K., Haase, W., Krebs, B. (1996b). *Inorg. Chem.* 35, 3792.

Wages, H. E., Taft, K. L., Lippard, S. J. (1993). *Inorg. Chem.* 32, 4985.

Webster, J. G., & Mann, A. W. (1987). *Appl. Geochem.* 2, 579.

- Williamson, M A., & Rimstidt, J. D. (1993). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 3555.
- Wulfsberg, G. (1987). "*Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*" Brooks/Cole Publishing Co.
- Xu, Y. & Schoonen, M. A. A. (1995). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**, 4605.
- Xu, Y., Schoonen, M. A. A., Strongin D. R. (1996). *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4701.
- Yamanari, K., Mori, M., Dogi, S. & Fuyuhiko, A. (1994). *Inorg. Chem.* **33**, 4807.
- Yocum, C. F., Pecoraro, V. L. (1999). *Current Opinion in Chemical Biology* **3**, 182.
- Zerner B. (1991). *Bioorg. Chem.* **19**, 116.
- Zouni, A., Witt, H-T., Kern, J., Fromme, P., Krau, N., Saenger, W., Orth, P. (2000). *Nature.* **409**, 739.

CAPÍTULO 2

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de Rayos X es un método comparable al microscopio pues también sirve para “ver” imágenes magnificadas de objetos pequeños. Es un método directo para determinar la estructura de compuestos, es decir una elucidación del arreglo tridimensional de los átomos en un cristal.

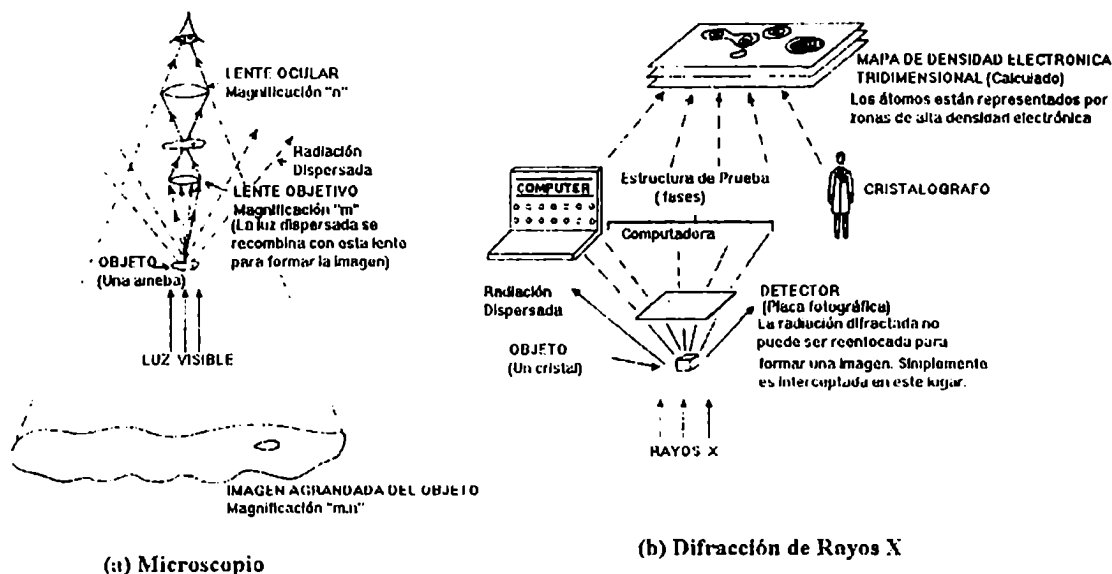


Figura 2.1

En la Figura 2.1 se comparan estos dos experimentos a) microscopía óptica y b) Difracción de Rayos X. Ambos son utilizados para “ver” objetos pequeños magnificados. En el primer caso la luz dispersada se enfoca, primero por la lente objetivo y luego por la lente ocular, formándose así la imagen magnificada. Si se quieren “ver” objetos más pequeños, como los átomos, se necesitan rayos X, cuya longitud de onda es comparable con el tamaño atómico. No existen lentes como para enfocar los haces de rayos X dispersados, por lo tanto la segunda etapa en el funcionamiento de este “microscopio” no puede ser realizada fácilmente. La estrategia utilizada para simular la acción de estas lentes consiste en usar técnicas matemáticas, con la imprescindible intervención de un cristalógrafo y como resultado se obtiene un mapa de densidad electrónica con máximos en las posiciones atómicas, tarea habitualmente denominada como “resolución estructural”.

Para llevar adelante la tarea de resolver la estructura, es necesario contar con material cristalino. Cuando un compuesto solidifica, la distribución de las moléculas pueden tener una disposición al azar, pero un arreglo ordenado es más probable debido a que se corresponde con un estado menor de energía. Esta disposición ordenada de las moléculas es llamado estado cristalino.

La propiedad distintiva del estado cristalino es la repetición regular en el espacio tridimensional de un objeto, como lo postuló al final del siglo XVIII R. J. Haüy, constituido por moléculas o grupos de moléculas, (denominado motivo), que se extiende a una distancia miles de veces mayor que las dimensiones moleculares.

La periodicidad traslacional en cristales puede ser convenientemente estudiada considerando la geometría de la repetición, más que las propiedades del motivo que se repite. Si el motivo se encuentra repetido en intervalos a , b , y c a lo largo de tres

direcciones no coplanares, la geometría de repetición puede ser completamente descripta por una secuencia periódica de puntos, separados por intervalos a , b y c a lo largo de las tres mismas direcciones. A estos puntos se los denomina nodos y al conjunto de nodos se lo llama **red**. Los vectores a , b y c definen un paralelogramo que se denomina **celda unitaria**. Hay siete tipos de celdas diferentes que caracterizan los sistemas cristalinos, pero contemplando la posibilidad de celdas no primitivas (nodos contenidos dentro de la celda unitaria) surgen las 14 redes de Bravais.

Los diferentes tipos de celdas unitarias se caracterizan determinando el número de puntos de la red que pertenecen a ésta, teniendo en cuenta que los puntos en los lados o esquinas están solamente parcialmente compartidos por una dada celda. De esto surge que las celdas pueden ser primitivas o no.

En este orden y en la periodicidad en el cristal están involucradas **operaciones de simetría**. Luego de llevar a cabo estas operaciones, las propiedades del espacio permanecen inalteradas. Los **elementos de simetría** son los puntos, ejes y planos con respecto a los cuales se realizan las operaciones de simetría. Estas operaciones de simetría pueden ser traslación, rotación, rototranslación, inversión, reflexión, rotoinversión, rotoreflexión y plano de reflexión con deslizamiento.

Un **grupo espacial** cristalográfico es un conjunto de operaciones de simetría geométricas que transforman un objeto periódico tridimensional, el cristal en nuestro caso, en sí mismo. El número total de grupos espaciales cristalográficos es de 230. Ellos fueron descriptos al final de siglo XIX por los matemáticos Fedorov (1890) y Schoenflies (1891). Como consecuencia de la presencia de elementos de simetría, pueden coexistir dentro de la celda unitaria varios objetos equivalentes. Se denomina **unidad asimétrica** a la parte más pequeña de la celda unitaria que puede generar toda la celda cuando se le aplican las operaciones de simetría. De acuerdo a la notación internacional (Herman-Mauguin), el símbolo del grupo espacial consiste en una letra que indica el tipo de red (centrada o primitiva) de la celda convencional, seguido por un conjunto de caracteres que indican los elementos de simetría más importantes.

Tres puntos no colineales de la red definen un plano cristalográfico. Se puede construir una familia de planos paralelos a este y los **índices de Miller** definen a esta familia de planos. Una familia de planos está definida por una secuencia de tres números enteros, que se los designa: **(h, k, l)**. Una simple interpretación de los tres índices es que ellos indican que los planos de la familia dividen a en h partes, b en k partes y c en l partes.

El análisis estructural de cristales está basado en el fenómeno de difracción causado por la interacción de la materia con rayos X, electrones o neutrones. Las propiedades más importantes de los rayos X fueron descriptas por Röntgen en 1896. Sin embargo con los equipos usados en esa época no se podía medir ningún efecto de interferencia, reflexión o refracción. En 1912 M. Von Laue sugirió el uso de cristales como redes naturales para difracción a partir de un artículo de Ewald, (estudiante de Sommerfeld). Este experimento fue exitosamente realizado por Friedrich y Knipping, ambos estudiantes de Röntgen. En 1913 W. L. Bragg y M. Von Laue, midiendo los patrones de difracción, dedujeron la estructura de NaCl, KCl, KBr, y KI. De esa manera, la naturaleza electromagnética de los rayos X y su utilidad en la determinación de estructuras cristalinas fue indiscutidamente demostrada.

La teoría de la difracción se describe haciendo uso de la transformada de Fourier. Solo interesa el patrón de difracción producido por las interacciones entre ondas y la materia. Estos patrones son constantes en el tiempo debido a que son producidos por un sistema de átomos, que pueden ser considerados estacionarios. Este hecho permite omitir el tiempo en las ecuaciones de onda. Si se consideran dos centros de dispersión O y O' y si

una onda plana los excita, ellos pasan a ser fuentes de ondas secundarias esféricas que interfieren mutuamente (Figura 2.2).

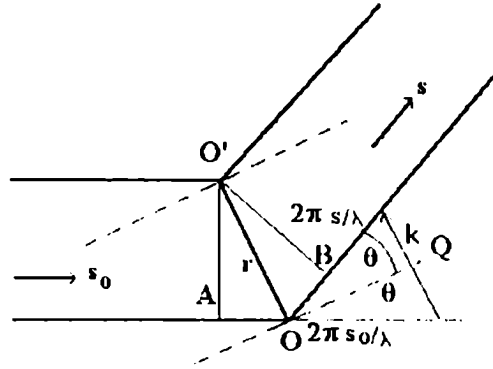


Figura 2. 2

Si s_0 es un vector unitario asociado con la dirección de propagación del haz de rayos X primario, la diferencia de fase δ entre la onda dispersada por O' en la dirección definida por el vector unitario s con respecto a la dispersada por O es:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (s - s_0) \cdot r = k \cdot r \quad (1)$$

donde:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} (s - s_0) \quad (2)$$

Si λ es mucho más grande que r no habrá diferencia de fase entre las ondas dispersadas y consecuentemente no ocurrirá el fenómeno de interferencia de manera apreciable. Como las distancias de unión interatómicas se encuentran entre 1 y 4 Å no se observa ningún efecto de interferencia utilizando ondas de luz visible.

El módulo del vector k se deriva de la figura:

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3)$$

donde 2θ es el ángulo entre la dirección de los rayos incidentes y la dirección de observación. Si delineamos dos planos normales a k pasando por O y O' (OQ en la Figura 2.1 es el que pasa por O), se puede considerar la interferencia como consecuencia de una reflexión especular con respecto a estos planos.

Si A_0 es la amplitud de la onda dispersada en el punto O , (su fase se supone cero), la onda dispersada por O' se describe como $A_0 \exp(ik \cdot r)$. Si hay N puntos dispersores a lo largo del camino de incidencia de la onda plana se tiene:

$$F(k) = \sum_{j=1}^n A_j \exp(ik \cdot r_j) \quad (4)$$

donde A_j es la amplitud de la onda dispersada por el dispersor j .

Es conveniente expresar la intensidad I dispersada por un objeto dado (por ejemplo un átomo), en términos de la intensidad dispersada por un electrón libre I_e . La relación I/I_e

es f^2 , donde f es el factor de dispersión del objeto. Para obtener la intensidad experimental es suficiente multiplicar f^2 por I_e . Por dar un ejemplo, imaginemos un cierto número de electrones concentrados en O' . En este caso $f_{O'}$ expresa el número de electrones. De acuerdo con esta convención establecida tenemos:

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (5)$$

Si los centros de dispersión constituyen un continuo, el elemento de volumen $d\mathbf{r}$ contendrá un número de electrones igual a $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ donde $\rho(\mathbf{r})$ es su densidad. La onda dispersada en el elemento $d\mathbf{r}$ está dada, en amplitud y fase, por $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$ y la amplitud total de la onda dispersada será:

$$F(\mathbf{k}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = T[\rho(\mathbf{r})] \quad (6)$$

donde T representa el operador transformada de Fourier.

En cristalografía el espacio de los vectores $\mathbf{k}$ se llama **espacio recíproco**. Esta última ecuación constituye un resultado importante: la amplitud de la onda dispersada puede ser considerada como la transformada de Fourier de la densidad de los elementos dispersantes. Si éstos son electrones, la amplitud de la onda dispersada es la transformada de Fourier de la densidad electrónica. De la teoría de las transformadas de Fourier también se sabe que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_V F(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} = T^{-1}[F(\mathbf{k})] \quad (7)$$

Por lo tanto al conocer las amplitudes de las ondas dispersadas (en módulo y fase) inequívocamente se define $\rho(\mathbf{r})$.

Para considerar la difracción producida por un cristal, se supone que la función densidad electrónica de todo el cristal $\rho_\infty(\mathbf{r})$ es la convolución (simbolizándose $*$) de la función de red $L(\mathbf{r})$ con la función de densidad electrónica en la celda unitaria $\rho(\mathbf{r})$, siendo $L(\mathbf{r})$:

$$L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{u}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{u}}) \quad (8)$$

donde la función δ es la delta de Dirac y $\mathbf{r}_{\mathbf{u}} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ es un vector genérico de la red con (u, v, w) enteros).

Entonces se tiene que:

$$\rho_\infty(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * L(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\mathbf{u}} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\mathbf{u}}) d\mathbf{r}' = \sum_{\mathbf{u}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{u}}) \quad (9)$$

Como ya se vio en la ecuación (6) la amplitud de la onda dispersada ahora para todo el cristal es $T[\rho_\infty(\mathbf{r})]$.

$$F_\infty(\mathbf{k}) = \int_V \rho_\infty(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = T[\rho_\infty(\mathbf{r})]$$

$$F_\infty(\mathbf{k}) = \int_V \sum_{\mathbf{u}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{u}}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

Utilizando las propiedades de $\rho(\mathbf{r}-\mathbf{r}_u)$ y siendo ahora $\mathbf{r}$, un vector dentro de la celda unitaria tenemos:

$$F_{\infty}(\mathbf{k}) = \int_v \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_u \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_u) d\mathbf{r} \quad (11)$$

$$F_{\infty}(\mathbf{k}) = \int_v \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \delta(\mathbf{k}-\mathbf{h}) d\mathbf{r} \quad (12)$$

Siendo $\mathbf{h} = 2\pi(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$, un vector de la red recíproca.

$$F_{\infty}(\mathbf{h}) = \int_v \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

Para un átomo localizado en la posición $\mathbf{r}_j$ su densidad electrónica será $\rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)$. Si despreciamos los efectos de la redistribución de electrones en las capas externas debido a las uniones químicas, la densidad electrónica de una molécula con N átomos o de una celda unitaria conteniendo N átomos es:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j). \quad (14)$$

entonces la ecuación (6) se transforma en:

$$F_{\infty}(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N \int_v \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \cdot \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15)$$

Si se aproxima al átomo como puntual entonces,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) = \sum_{j=1}^N f_j \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \quad (16)$$

obtenemos:

$$F_{\infty}(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{h}) \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (17)$$

que se conoce como factor de estructura y $f_j(\mathbf{h})$ es el factor de dispersión atómico. Esta función alcanza su máximo valor igual a Z , en $\sin\theta/\lambda = 0$ y decrece con el aumento de $\mathbf{h}$.

De manera más explícita puede ser escrita:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (18)$$

Si queremos puntualizar el efecto de la agitación térmica de los átomos se tiene:

$$F_{\infty}(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_{oj}(\mathbf{h}) \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j - 2B(\sin\theta/\lambda)^2) \quad (19)$$

Siendo B el factor de temperatura que puede ser isotrópico o anisotrópico si el átomo no está libre de vibrar igual en todas las direcciones. En este último caso seis parámetros definen la orientación del elipsoide térmico con respecto a los ejes cristalográficos y las longitudes de estos tres ejes.

No es posible aplicar que $\rho_{\omega}(\mathbf{r}) = T^{-1} [F_{\omega}(\mathbf{h})]$ sobre la base de la información obtenida directamente de la difracción de rayos X. En realidad se tiene que $I_h \propto |F_{\omega}(\mathbf{h})|^2$ donde I_h es la intensidad medida, consecuentemente sólo se tiene la información del módulo de $F_{\omega}(\mathbf{h})$ y se pierde la información de la fase. Esto es lo que se denomina **“problema de la fase”**: como identificar las posiciones de los átomos comenzando sólo con el módulo $|F_{\omega}(\mathbf{h})|$. No se encontró una solución general al problema, pero hay algunos métodos que se aplican con buenos resultados. En cristalografía química hay principalmente dos técnicas para resolver el problema de la fase. Estas son conocidas como, **“Síntesis de Patterson”** y **“Métodos directos”**.

La “síntesis de Patterson” provee información sobre la posición aproximada de algunos átomos en la estructura. El mayor uso de esta técnica se halla cuando hay algún átomo pesado en la estructura entre varios livianos, como en compuestos de coordinación. La función de Patterson se define como la autoconvolución de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

$$P(\mathbf{u}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) d\mathbf{r} \quad (20)$$

Esta función puede ser sencillamente interpretada a partir de una estructura idealizada de n átomos puntuales con un peso asociado igual a su número atómico. La integral se convierte en una sumatoria sobre los n puntos:

$$P(\mathbf{u}) = \sum_{j=1}^n \rho(\mathbf{r}_j) \rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{u}) \quad (21)$$

Para obtener $P(\mathbf{u})$, todos los átomos de la estructura original $\rho(\mathbf{r}_j)$ se corren en la dirección del vector fijo $\mathbf{u}$ para obtener la correspondiente $\rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{u})$, luego se realiza el producto $\rho(\mathbf{r}_j) \rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{u})$ y finalmente todas estas contribuciones se suman. El producto será distinto de cero solamente cuando $\rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{u}) \neq 0$, que sucede cuando un átomo en la estructura trasladada se superpone con un átomo en la estructura original. La condición se verifica solo cuando $\mathbf{u}$ coincide con un vector interatómico, mientras que para un $\mathbf{u}$ general todos los puntos en la región trasladada caen en regiones donde $\rho(\mathbf{r}_j) \equiv 0$.

Por otra parte, utilizando que la transformada de Fourier de la convolución de dos funciones en el espacio directo corresponde a la multiplicación de sus respectivas transformadas de Fourier se tiene,

$$T[P(\mathbf{u})] = T[\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})].T[\rho(-\mathbf{r})] = F(\mathbf{k}).F(\mathbf{k}) = |F(\mathbf{k})|^2 \quad (22)$$

y también:

$$P(\mathbf{u}) = T^{-1}[|F(\mathbf{k})|^2] = \int_V |F(\mathbf{k})|^2 \exp(-i\mathbf{k}.\mathbf{u}) d\mathbf{k} \quad (23)$$

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 \exp(-i\mathbf{h}.\mathbf{u}) \quad (24)$$

Como $|F_h| = |F_{-h}|$ se puede escribir:

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 \cos(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \quad (25)$$

entonces la función $P(\mathbf{u})$ es calculable a partir de los datos medidos experimentalmente. Por otra parte se observa que $P(\mathbf{u}) = P(-\mathbf{u})$, es decir la función de Patterson es siempre centrosimétrica aun cuando $\rho(\mathbf{r})$ no lo sea.

Dado que $|F_h|$ depende de vectores interatómicos:

$$|F_h|^2 = \sum_{j=1}^n f_j^2 + \sum_{j>k=1}^N f_j f_k \cos(\mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)) \quad (26)$$

se confirma que $P(\mathbf{u})$ contendrá información sobre estas cantidades.

La utilidad de la función de Patterson consiste en proveer un conjunto de vectores interatómicos, principalmente entre átomos pesados, y a partir de allí es posible derivar o construir un modelo estructural inicial.

Los “métodos directos” son aquellos que intentan derivar las fases del factor de estructura directamente de las amplitudes observadas a través de relaciones matemáticas. Si las amplitudes y las fases del factor de estructura fueran cantidades independientes, los métodos directos no podrían calcular las fases a partir de las amplitudes observadas. Afortunadamente, esto no es así, sino que están ligadas a través del conocimiento de la densidad electrónica. Entonces, si las fases se conocen, las magnitudes pueden ser calculadas de manera de conformar la densidad electrónica y similarmente las fases pueden ser calculadas de las magnitudes. Ni las fases, ni las magnitudes pueden ser calculadas a partir de la otra si nada se sabe de la densidad electrónica. Sin embargo, siempre algo se conoce de la densidad electrónica, de otra manera no se reconocería la respuesta correcta cuando se la obtiene.

Las características de la densidad electrónica correcta pueden ser frecuentemente expresadas como restricciones matemáticas en la función $\rho(\mathbf{r})$ que se desea determinar. Debido a que $\rho(\mathbf{r})$ está relacionado con los factores de estructura por la transformada de Fourier, las restricciones en la densidad electrónica imponen restricciones correspondientes en los factores de estructura. Dado que las amplitudes se conocen, la mayoría de las restricciones se aplican a los valores de las fases de los factores de estructura, en los casos favorables es suficiente para determinar los valores de las fases directamente.

Para hacer uso del hecho de que los átomos sean discretos se quitan los efectos de las formas atómicas de los F_h y se los convierte en factores de estructura normalizados E_h . Estos están íntimamente relacionados con los coeficientes de Fourier de una estructura de átomos puntuales. Cuando se los utiliza en varias fórmulas para determinar las fases, el efecto es reforzar las restricciones de las fases de manera que los mapas de densidad electrónica deben contener siempre picos atómicos. De esta forma, se eliminan los efectos de la disminución de la intensidad para ángulos altos debido al tamaño y vibraciones atómicas.

$$|E_h| = |F_h|^2 / \epsilon \sum_{j=1}^n f_j^2 \quad (27)$$

donde ϵ es un factor que tiene en cuenta los efectos de la simetría del grupo espacial en la intensidad observada.

La densidad electrónica correcta debe poseer siempre ciertas características, como ser picos discretos a una resolución suficientemente alta y nunca pueden tener valores negativos. Esta última condición dio lugar a las relaciones de desigualdad de Harker y Kasper (1948) y luego a las más generales de Karle y Hauptman (1950). Expresar la densidad electrónica como una suma de Fourier e imponer la restricción que $\rho(\mathbf{r}) > 0$, conduce al requerimiento que los coeficientes de Fourier, E_h , deben satisfacer que $E_h E_{-k} E_{h+k} \geq 0$, si la estructura es centrosimétrica y para un determinante de orden tres. De este tipo de relaciones no necesariamente se obtienen factores de estructura individuales, en cambio se obtienen valores de la combinación de fases.

Otra restricción propuesta por Cochran (1952) es la de que $\int_V \rho(\mathbf{r})^3 d\mathbf{r} = \text{máximo}$. Esta relación discrimina las densidades negativas y aumenta la formación de picos positivos, ambos hechos esperados para una verdadera densidad electrónica. Esto conduce directamente a las relaciones de probabilidad entre las fases (Cochran 1955) y a la fórmula de la tangente, los cuales forman la base de los métodos directos en el presente.

Para obtener la fórmula de la tangente se expresa la densidad electrónica en la integral $\int_V \rho(\mathbf{r})^3 d\mathbf{r}$ como una suma de Fourier, diferenciada con respecto a ϕ_h e igualada a cero. El resultado da:

$$\tan(\phi_h) \approx \sum_k |E_k E_{h-k}| \sin(\phi_k + \phi_{h-k}) / \sum_k |E_k E_{h-k}| \cos(\phi_k + \phi_{h-k}) \quad (28)$$

donde el símbolo $\approx$ significa, “probablemente igual”.

En una gran cantidad de cristales, los átomos pueden ser considerados como iguales. Por ejemplo, en cristales conteniendo carbono, nitrógeno, oxígeno y átomos de hidrógeno, estos últimos pueden ser ignorados y los restantes átomos son aproximadamente iguales. Esta restricción fue utilizada por Sayre (1952) para desarrollar una ecuación que diera las relaciones exactas entre los factores de estructura. Si se eleva al cuadrado la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})^2$ contendrá la misma cantidad de picos y en la misma posición que la densidad original, pero cambiará la forma de los picos. Esto se expresa como:

$$\rho(\mathbf{u}) = \int_V \rho(\mathbf{r})^2 \psi(\mathbf{u}-\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (29)$$

Esta puede ser interpretada como que la convolución del cuadrado de la densidad electrónica con la función de la forma de los picos $\psi(\mathbf{u})$ da por resultado la densidad electrónica original. La ecuación de Sayre se expresa más usualmente en el espacio recíproco como:

$$F_h = (\theta_h/V) \sum_k (F_k + F_{h-k}) \quad (30)$$

donde θ_h es la transformada de Fourier de $\psi(\mathbf{u})$.

Esta ecuación ha tenido una profunda influencia en el desarrollo de los métodos directos. Además, esta muy relacionada con las desigualdades de Karle-Hauptman y la fórmula de la tangente. Un ejemplo que puede mostrarse surge si se multiplica ambos lados de la ec. 30 por F_{-h} obteniendo:

$$|F_h|^2 = (\theta_h/V) \sum_k |F_h F_k F_{h-k}| \exp(\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}) \quad (31)$$

Para valores grandes de F_h , término de la izquierda es grande, real y positivo, entonces es muy probable que los términos más grandes de la sumatoria de la derecha también sean reales y positivos, o sea que para $|F_k|$ y $|F_{h-k}|$ grandes:

$$\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k} \approx 0 \quad (32)$$

Esta es una relación conocida de las fases, convirtiéndose en una simple relación entre signos en el caso centrosimétrico. Los tres factores de estructura están relacionados de forma que la suma de sus índices de difracción es 0, lo que hace a esta expresión un **invariante** de la estructura. Esto significa que su valor es independiente de la posición del origen, lo cual es razonable a partir de que éste no ha sido definido en la relación de las fases.

Los métodos directos para la determinación de estructuras han pasado a ser de uso común debido a que pueden ser totalmente automatizados y por lo tanto fácilmente utilizados. Existen programas de computadoras que resuelven estructuras de esta forma están disponibles y en los mismos se deben realizar las siguientes operaciones:

- 1) Calcular los E a partir de los valores de F observados. Esto permite encontrar los factores de escala absolutos de los F y produce estadísticas de las intensidades como una herramienta para la determinación del grupo espacial. Se debe tener mucho cuidado para la estimación de los E para reflexiones de bajo ángulo.
- 2) Establecer las relaciones de las fases. Estos serán términos en la fórmula de la tangente. La aplicación apropiada de la simetría de grupo espacial en las relaciones de las fases conduce a fases mejor aproximadas.
- 3) Encontrar las reflexiones que serán usadas para la determinación de la fase, las más intensas. Es necesario comenzar con un gran número de fases y se utilizan dos métodos para definir los valores de las fases extras desconocidas. Ellos son los de **adición simbólica**, donde a algunas fases se les asigna valores simbólicos y todas las otras fases se determinan como combinación de estos símbolos, es más adecuado para centrosimétricos. El otro método es llamado **multisolución**, las fases desconocidas iniciales son asignadas directamente permutando valores numéricos. Este método es más fácil de automatizar y puede incorporar los desarrollos más recientes en métodos directos. Un conjunto óptimo de fases puede definirse por medio del procedimiento de **convergencia** de Germain, Main & Woolfson (1970).
- 4) Asignar valores a las fases.
- 5) Determinación de las fases y refinamiento. Se determinan nuevas fases y un conjunto completo de fases refinadas usando la fórmula de la tangente ponderada.
- 6) Calcular las figuras de mérito. Estas pueden ser utilizadas para detectar la solución correcta y parar la determinación de fases en ese punto.
- 7) Calcular e interpretar los mapas de E . Se aplican criterios estereoquímicos a los picos hallados con el objeto de producir una molécula con sentido químico.

Los modelos estructurales que se obtienen tanto por métodos directos como por Patterson son frecuentemente incompletos, en el sentido de que no todos los átomos están localizados y en todos los casos solo representan una cruda aproximación. Por esta razón se debe operar en más de un ciclo de las síntesis de Fourier. Cada uno de estos ciclos requiere el cálculo de los factores de estructura a partir de las coordenadas de los átomos conocidos y sus fases son usadas para computar un nuevo mapa de densidad electrónica. Si el modelo inicial es correcto, cada ciclo revelará nuevos átomos hasta que se completa la estructura.

Otra manera de completar y refinar el modelo estructural es el método de síntesis de Fourier diferencia. Este se realiza con el objeto de ver cuanto se desvía el modelo inicial de la estructura real. Si se conocieran las fases reales se podría calcular la siguiente diferencia:

$$\rho_o(\mathbf{r}) - \rho_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h (F_h^o - F_h^c) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (33)$$

Lamentablemente no se conocen los valores de las fases reales, ϕ_{real} y se pueden aproximar por $\phi_{\text{real}} \approx \phi_k^c$ si se supone que el modelo es razonablemente bueno. Esta aproximación será mejor cuanto mejor sea el modelo inicial. En este caso se calcula:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_h (|F_h^o| - |F_h^c|) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} + i\phi_k^c) \quad (34)$$

que mostrará máximos en aquellas posiciones en las cuales falten considerar átomos en el modelo inicial.

Por lejos el método más utilizado para refinar estructuras es el de **cuadrados mínimos**. Esta es una de las etapas del proceso que consume más tiempo. El objetivo es encontrar la descripción de las estructuras cristalinas, en términos de parámetros numéricos, que se cree es el que mejor ajusta el patrón de difracción observado. Usualmente la estructura se describe en términos de tipos de átomos, posiciones y parámetros de desplazamientos, junto con estimadores de la precisión de estos parámetros numéricos (desviaciones estándares estimadas, esd). La elección de los parámetros y el camino exacto por el cual se ajusta con los datos experimentales, directamente afecta el resultado de la estructura total y la manera en que ésta es presentada e interpretada. En el método de cuadrados mínimos el patrón de difracción calculado correspondiente al modelo estructural parametrizado (por transformada de Fourier) se compara con el patrón de difracción observado. Debido a que el experimento provee solo amplitudes y no fases para las reflexiones, esto es lo único que se puede comparar. Alteraciones en los parámetros de la estructura modelo cambian los cálculos de las amplitudes/intensidades, pero las observadas permanecen inalteradas. El mejor ajuste se define como el que minimiza la función $\sum w(|Y_h^o| - |Y_h^c|)^2$, donde Y puede ser la intensidad (F^2) o el factor de estructura (F) de cada reflexión a la cual se le asigna un peso w que pondera la bondad de ese dato en particular. Este método es ampliamente usado para el refinamiento de estructuras cristalinas debido a que se basa en un procedimiento matemático bien conocido, estándar y confiable, además de proveer estimadores de la precisión de los parámetros.

Se puede mostrar que el refinamiento sobre intensidades conduce a un mínimo de mejor calidad que el refinamiento sobre factores de estructura.

El progreso del refinamiento está directamente monitoreado por el valor de la función de minimización, la cual debe obviamente reducirse y converger a un mínimo. Varios "factores residuales" o **índices R** son citados, ellos proveen una versión normalizada de la función de minimización. El índice más estrechamente relacionado con la minimización misma es $wR = [\sum w(Y_o - Y_c)^2 / \sum wY_o^2]^{1/2}$, el cual incorpora los pesos de las reflexiones. Históricamente, un índice no ponderado, ha sido ampliamente utilizado:

$R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, basado en los valores de $|F|$ de las reflexiones observadas. La ventaja de calcular y citar este índice, junto con wR es que permite comparar con trabajos realizados hace bastante tiempo, es generalmente más pequeño que wR para refinamientos en F^2 , una ventaja puramente cosmética y es relativamente insensible a cambios en el esquema de pesos, que pueden alterar dramáticamente a wR .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M. (1994), *"Fundamentals of Crystallography"*. IUCR/Oxford Science Publications..
- Glusker, J. P., Lewis, M., Rossi, M. (1994). *"Crystal structure analysis for chemists and biologists"*. Wiley-VCH..
- Kittel, C. (1986). *"Introduction to solid state physics"*. Wiley & sons.
- Ladd, M. F. C. & Palmer, R. A. (1994). *"Structure Determination by X-ray Crystallography"*. Plenum Press.
- Stoudt G. H. & Jensen L. H. (1968). *"X-ray structure determination"*. Macmillan Publishing C. Inc.
- Wilson, A. J. C. (1970). *"Elements of X-Ray Crystallography"*. Addison-Wesley Publishing Company.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Las síntesis de los compuestos descritos en este trabajo fueron realizadas íntegramente en los laboratorios del Centro Nacional Patagónico (CENPAT). Los reactivos y solventes empleados fueron de Aldrich Chemical Company e ICN Biomedicals Inc., y fueron utilizados sin purificación previa.

Para la obtención de cristales se utilizaron principalmente dos técnicas diferentes, dependiendo de la velocidad de precipitación.

1. Mezcla directa: Cuando la precipitación era lenta, se realizaba la mezcla de reactivos y se dejaba evaporar lentamente la solución en el recipiente.

2. Difusión: Si la precipitación era inmediata, o si no se obtenían cristales apropiados por mezcla directa, se realizaba la difusión de la solución del ligando orgánico (C) en la solución acuosa de la mezcla de sales. Las sales utilizadas fueron dos, una conteniendo al metal de transición (A) y la otra fue tiosulfato de sodio (B). Para todas las difusiones se utilizaron 4 ml de la solución del ligando orgánico ($[C] = 0.14M$) y 4 ml de la solución acuosa conteniendo disueltas ambas sales inorgánicas ($[A] = 0.14M$, $[B] = 0.42M$) en una relación estequiométrica, excepto en contados casos, de 1:3:1.

Los microanálisis de C, H, N y S fueron realizados en un equipo microanalizador elemental EA1180 de Carlo Erba Instruments. La determinación del contenido del metal se realizó por técnicas de absorción atómica.

Para corroborar la presencia del ion tiosulfato por espectroscopia infrarroja se obtuvieron espectros de la muestra en forma de pastillas de KBr utilizando un equipo Nicolet 510P en el rango 4000-400 cm^{-1} .

A continuación se detalla la síntesis de cada uno de los compuestos, los cuales son nombrados con el código que se utilizó para identificarlos durante su preparación.

1, 28bbb.

Técnica: Difusión

Concentración:

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2' bipyridina: 215 mg en 4 ml de metanol (0.345M).

Relación estequiométrica $Ni(NO_3)_2 / Na_2S_2O_3 / 2,2'$ bipyridina: (1:3:2.5).

Cristales: Se obtuvieron prismas rojos oscuros, que pudieron ser separados para su estudio por DRX.

Análisis elemental:

% Observado: C, 46.9; H, 4.9; N, 11.1; S, 8.2; Ni, 7.9

% Calculado: C, 47.07; H, 5.00; N, 10.98; O, 20.90; S, 8.38; Ni, 7.67

Caracterización por espectroscopia infrarroja: Las señales halladas en 1003 cm^{-1} $\nu_{sym}(SO_3)$ y en 1127 cm^{-1} $\nu_{asym}(SO_3)$ sugieren que el ion tiosulfato se encuentra en forma iónica. También hubo evidencia de la presencia de bipyridina coordinada por las bandas encontradas en 736 y 779 cm^{-1} .

2, 28bipy.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2' bipyridina: 86 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / 2,2' \text{ bipyridina}$: (1:3:1).

Cristales: Agujas color verde turquesas. Estas aparecieron luego de algunos días.

Análisis elemental:

% Observado: C, 28.8; H, 4.3; N, 6.8; S, 15.2; Ni, 13.9

% Calculado: C, 28.79; H, 4.35; N, 6.72; O, 30.69; S, 15.37; Ni, 14.07

Caracterización por espectroscopia infrarroja: Las señales halladas en 1001 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$, 1144 cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ sugieren que el ion tiosulfato se encuentra coordinado y posiblemente monodentado (S). Los picos en 736 y 769 cm^{-1} son indicativos de bipyridina coordinada.

3, 28fen.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

fenantrolina: 100 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{fenantrolina}$: (1:3:1).

Cristales: Luego de algunos días se formaron unos prismas de color azul claro.

Análisis elemental:

% Observado: C, 34.0; H, 3.7; N, 6.7; S, 15.0; Ni, 13.7

% Calculado: C, 34.07; H, 3.81; N, 6.62; O, 26.47; S, 15.15; Ni, 13.87

Caracterización por espectroscopia infrarroja: Las señales halladas en 980 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$, 1140 cm^{-1} y en 1161 cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ sugieren que el ion tiosulfato se encuentra coordinado y posiblemente monodentado (S). Los picos encontrados en las frecuencias 725 , 850 y 1518 cm^{-1} son indicativos de fenantrolina coordinada.

4, 28dmdpy.

Técnica: Difusión.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

4,4'-dimetil 2,2'-dipiridil: 102 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / 4,4' \text{-dimetil } 2,2' \text{-dipiridil}$: (1:3:1).

Cristales: En la interfase de las soluciones se formaron pequeños cristales de color celeste.

Análisis elemental:

% Observado: C, 36.6; H, 4.8; N, 6.7; S, 15.2; Ni, 13.8

% Calculado: C, 37.10; H, 4.76; N, 6.62; O, 22.69; S, 15.15; Ni, 13.87

5, 28ff.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50ml de agua (0.414M).

Fenantrolina: 200 mg en 5 ml de metanol (0.276M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / fenantrolina: (1:3:2).

Cristales: Luego de pocos días aparecieron prismas marrón-verdosos muy bien formados, pero que se descomponían al sacarlos de la solución. Para poder medirlos hubo que envasarlos en un capilar con sus aguas madres.

Caracterización por espectroscopia infrarroja: Las bandas encontradas en 1105 cm^{-1} y en 1144 cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ sugerían una posible coordinación del ion tiosulfato bidentada por oxígeno y azufre. Los picos en 727 , 824 y 1516 cm^{-1} revelaron fenantrolina coordinada.

6, 28bb.

Técnica: Difusión.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2' bipyridina: 172 mg en 4 ml de metanol (0.276M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / 2,2' bipyridina: (1:3:2).

Cristales: Luego de varias semanas crecieron cristales adecuados de color verde amarronados (semejantes a los del compuesto anterior **28ff**). También se descomponían al retirarlos de la solución y para poder medirlos hubo que envasarlos en un capilar con sus aguas madres.

7, 28neoa.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

Neocuproína: 115 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / neocuproína: (1:3:1).

Cristales: Se obtuvieron unas agujas de color verde turquesas que luego de unos días se redisolvieron. Sin embargo algunos cristales pudieron ser separados para su estudio por DRX.

8, 28terpy1 y 22, 28terpy2.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2':6',2'- terpiridina: 129 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / 2,2':6',2' - \text{terpiridina}$: (1:3:1).

Cristales: De la solución marrón resultante se obtuvieron dos cosechas de cristales en diferentes estadios: uno temprano, de cristales grandes verdes y oscuros correspondientes al complejo con tiosulfato (**28terpy1**) y otro tardío, correspondiente a placas más pequeñas color ámbar correspondientes al compuesto conteniendo al ion pentationato (**28terpy2**).

Análisis elemental:

28terpy1.

% Observado: C, 42.5; H, 2.6; N, 9.8; S, 18.9; Ni, 6.9

% Calculado: C, 42.61; H, 2.62; N, 9.94; O, 18.92; S, 18.96; Ni, 6.94

28terpy2.

% Observado: C, 41.7; H, 3.1; N, 10.0; S, 14.8; Ni, 13.5

% Calculado: C, 41.78; H, 3.27; N, 9.75; O, 16.70; S, 14.87; Ni, 13.61

9, 28dpyam.

Técnica: Difusión.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2'-dipiridilamina: 95 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / 2,2' - \text{dipiridilamina}$: (1:3:1).

Cristales: En la interfase, luego de un tiempo, crecieron unas agujas azules pequeñas e imperfectas, pero aptas para difracción.

Análisis elemental:

% Observado: C, 45.9; H, 3.6; N, 16.0; S, 12.2; Ni, 11.3

% Calculado: C, 46.00; H, 3.67; N, 16.09; O, 10.72; S, 12.28; Ni, 11.24

Caracterización por espectroscopia infrarroja: Las bandas encontradas en 1108cm^{-1} y en 1150cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ sugerían una posible coordinación del ion tiosulfato bidentado por oxígeno y azufre.

10, 28bbip.

Técnica: Difusión.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,6-bis-(2-bencimidazolil)-piridina: 172 mg en 4ml de dimetilformamida.
(0.138M)

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / 2,6\text{-bis-(2-bencimidazolil)-piridina}$: (1:3:1).

Cristales: Luego de varias semanas crecieron en la interfase de las dos soluciones unos prismas pequeños color verde.

Análisis elemental:

% Observado: C, 50.6; H, 3.7; N, 9.8; S, 11.2; Ni, 10.2

% Calculado: C, 50.73; H, 3.72; N, 9.86; O, 14.08; S, 11.28; Ni, 10.33

11, 25fenh y 13, 25fen.

Técnica: Mezcla directa y difusión.

Concentración:

MnCl₂·4H₂O: 1.36 g en 50 ml de agua (0.138M).

Na₂S₂O₃·5H₂O: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

Fenantrolina: 100 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica MnCl₂ / Na₂S₂O₃ / Fenantrolina: (1:3:1).

Cristales: Se obtuvieron rápidamente abundantes placas color amarillo claro de **25fen** y unos pocos prismas amarillo fuerte de **25fenh** que fueron aislados posteriormente por difusión.

Análisis elemental:

25fenh.

% Observado: C, 53.6; H, 3.5; N, 10.0; S, 11.4; Mn, 9.9

% Calculado: C, 53.67; H, 3.60; N, 10.01; O, 11.44; S, 11.46; Mn, 9.82

25fen.

% Observado: C, 37.6; H, 3.1; N, 7.1; S, 16.6; Mn, 14.2

% Calculado: C, 37.60; H, 3.16; N, 7.31; O, 20.87; S, 16.73; Mn, 14.33

Caracterización por espectroscopia infrarroja: Para el compuesto **25fen** se obtuvieron picos en 1107 cm⁻¹ y en 1142 cm⁻¹ $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ que sugieren que el ion tiosulfato se encuentra coordinado, probablemente, por oxígeno y azufre. Los picos en 729, 853 y 1518 cm⁻¹ revelaron fenantrolina coordinada.

12, 28neod.

Técnica: Difusión.

Concentración:

Ni(NO₃)₂·6H₂O: 2g en 50ml de agua (0.138M).

Na₂S₂O₃·5H₂O: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

Neocuproína: 115 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica Ni(NO₃)₂ / Na₂S₂O₃ / neocuproína: (1:3:1).

Cristales: Con el objeto de obtener las agujas que se redisolvieron del compuesto **28neo**, se intentó hacer una difusión. Al cabo de varios días se obtuvieron unas placas pequeñas de color verde, aptas para DRX.

Análisis elemental:

% Observado: C, 44.3; H, 3.0; N, 7.2; S, 16.9; Ni, 15.4

% Calculado: C, 44.36; H, 3.19; N, 7.39; O, 12.61; S, 16.91; Ni, 15.48

Caracterización por espectroscopia infrarroja: La presencia los picos en 1003 cm⁻¹ $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$ y en 1040 cm⁻¹, en 1150 cm⁻¹, en 1159 cm⁻¹ y en 1233 cm⁻¹ indicaron la presencia de tiosulfato sin que quedara claro que tipo de coordinación podría presentar.

14, 25neo.

Técnica: Difusión.

Concentración:

MnCl₂·4H₂O: 1.36 g en 50 ml de agua (0.138M).

Na₂S₂O₃·5H₂O: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

Neocuproína: 115 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica MnCl_2 / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / Neocuproína: (1:3:1).

Cristales: Luego de varios días crecieron unas pocas placas de color amarillo pálido.

Análisis elemental:

% Observado: C, 40.7; H, 3.92; N, 6.7; S, 15.6; Mn, 13.2

% Calculado: C, 40.87; H, 3.92; N, 6.81; O, 19.45; S, 15.59; Mn, 13.35

15, 30dipyam.

Técnica: Difusión.

Concentración:

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1.52 g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2'-dipiridilamina: 95 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / 2,2'-dipiridilamina: (1:3:1).

Cristales: Luego varios días, crecieron en la interfase unas placas incoloras medianas, aptas para DRX.

Análisis elemental:

% Observado: C, 39.7; H, 3.4; N, 14.0; S, 14.1; Zn, 14.5

% Calculado: C, 39.83; H, 3.45; N, 13.94; O, 14.15; S, 14.18; Zn, 14.5

Caracterización por espectroscopia infrarroja: Los picos en 995.4 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$, 1115 cm^{-1} , 1144 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} y en 1177 cm^{-1} aseguran la presencia del ion tiosulfato, aunque la complejidad del espectro en esa zona dificulta cualquier conclusión sobre la forma de coordinación del anión

16, 48dipyam.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1.88 g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2'-dipiridilamina: 95 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / 2,2'-dipiridilamina: (1:3:1).

Cristales: Los cristales demoraron bastante más en aparecer que los de cinc. Se formaron unas agujas amarillentas y pequeñas que pudieron ser estudiadas por DRX.

Análisis elemental:

% Observado: C, 28.9; H, 2.8; N, 10.1; S, 15.4; Cd, 27.2

% Calculado: C, 29.03; H, 2.67; N, 10.16; O, 15.47; S, 15.50; Cd, 27.17

Caracterización por espectroscopia infrarroja: La presencia de las bandas en 1008 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$, en 1155 cm^{-1} y en 1176 cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$ sugieren la presencia del ion tiosulfato posiblemente formando un puente a través del azufre.

17, 25bipy.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.36 g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2' bipyridina: 86 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica MnCl_2 / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / 2,2' bipyridina: (1:3:1).

Cristales: Se realizaron varios intentos infructuosos debido a que la solución se oscurecía presumiblemente como resultado de un proceso de oxidación. Por esta razón se dejó una de las preparaciones, luego de sucesivas filtraciones, sin atención por meses y se obtuvo un bloque cristalino. Por ruptura y manipuleo del mismo se pudo extraer un cristal medible por DRX.

Análisis elemental:

% Observado: C, 40.6; H, 2.6; N, 9.4; S, 21.6; Mn, 9.2

% Calculado: C, 40.61; H, 2.73; N, 9.47; O, 16.23; S, 21.69; Mn, 9.29

Caracterización por espectroscopia infrarroja: Los picos en 991.54 cm^{-1} , 1012.76 cm^{-1} , 1061 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} y 1173 cm^{-1} no permitieron sacar ninguna conclusión respecto a la presencia y/o forma de coordinación del ion tiosulfato. Los picos encontrados en 737 cm^{-1} , y en 773 cm^{-1} indicaron la presencia de bipyridina coordinada.

18, 25terpy.

Técnica: Difusión.

Concentración:

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.36 g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

2,2':6',2'- terpiridina: 129 mg en 4 ml de metanol (0.138M).

Relación estequiométrica MnCl_2 / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / 2,2':6',2'- terpiridina: (1:3:1).

Cristales: Luego de varios días se obtuvieron unas pocas placas amarillas mal formadas pero aptas para DRX.

Análisis elemental:

% Observado: C, 45.0; H, 3.3; N, 10.4; S, 15.9; Mn, 6.9

% Calculado: C, 45.05; H, 3.53; N, 10.51; S, 16.03; Mn, 6.87

19, sb31.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 500 mg en 15 ml de agua (0.133M)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 496 mg en 15 ml de agua (0.133M).

Fenantrolina: 360 mg en 10 ml de metanol (0.133M).

Relación estequiométrica CuSO_4 / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / Fenantrolina: (1:1:1).

Cristales: El color de la solución resultante fue rojo oscuro. Luego de un tiempo crecieron los cristales azules mientras que la solución viraba al naranja.

Análisis elemental:

% Observado: C, 44.4; H, 2.3; N, 8.6; S, 19.6; Cu, 9.8

% Calculado: C, 44.47; H, 2.49; N, 8.64; O, 14.81; S, 19.8; Cu, 9.80

20, sb32.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 250 mg en 15 ml de agua (0.067M)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50 ml de agua (0.414M).

Fenantrolina: 360 mg en 10 ml de metanol (0.133M)

Relación estequiométrica CuSO_4 / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / Fenantrolina: (0.5:1:1).

Cristales: Luego de dejar reposar a la solución resultante azul, aparecieron los cristales también azules del compuesto.

Análisis elemental:

% Observado: C, 46.9; H, 3.7; N, 9.0; S, 13.9; Cu, 6.9

% Calculado: C, 47.08; H, 3.73; N, 9.15; O, 19.16; S, 13.96; Cu, 6.92

21, 28biqui.

Técnica: Mezcla directa.

Concentración:

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.77 g en 50 ml de agua (0.138M).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 5.14g en 50ml de agua (0.414M).

2,2'-biquinolina: 146 mg en 4 ml de etanol (0.138M).

Relación estequiométrica $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / 2,2'-biquinolina: (1:3:1).

Cristales: Se realizaron varias pruebas utilizando mezcla directa así como difusión. Las primeras pruebas fueron con nitrato de níquel. También se probó la disolución del ligando en diferentes solventes: mezcla de alcohol metílico y acetona, cloroformo y en acetona caliente, sólo en el último caso se obtuvieron cristales, pero demasiado pequeños como para ser estudiados. En un intento con acetato de níquel y utilizando etanol como solvente para el ligando orgánico, luego de un tiempo corto, horas, se formaron placas romboédricas verdes.

Análisis elemental:

% Observado: C, 41.9; H, 4.0; N, 4.8; S, 13.9; Ni, 10.3

% Calculado: C, 41.83; H, 4.04; N, 4.88; O, 25.07; S, 13.96; Ni, 10.22

Caracterización por espectroscopia infrarroja: La presencia de las bandas alejadas de la zona esperada para el anión 1015 cm^{-1} , 1206 cm^{-1} y en 1249 cm^{-1} descartaron la presencia del mismo.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

1. *Obtención de datos.*

La selección de un cristal adecuado y su correcto montaje son factores determinantes en la resolución de la estructura de un monocristal. La aparición de individuos gemelos (dos o más monocristales con orientaciones distintas que comparten un plano cristalino común) o fracturas pueden hacer inútil todo esfuerzo de resolución, pues es muy difícil deconvolucionar la información proveniente de cada individuo aislado.

2. *Selección de monocristales:*

La selección de los cristales se realizó bajo la lupa y microscopio polarizante, utilizando una lupa Zeiss y un microscopio polarizante Zeiss. Se seleccionaron cristales de tamaño adecuado para evitar, o al menos disminuir, futuras correcciones por absorción.

La cristalinidad se evaluó al observar extinción a la luz visible en el microscopio polarizante con polarizador y analizador orientados a 90° . No se detectaron fracturas y ópticamente no aparecieron evidencias de cristales gemelos.

Los cristales seleccionados fueron cuidadosamente pegados a una varilla de vidrio con resina epoxi para su posterior montaje en una cabeza goniométrica.

Todos los cristales fueron evaluados en una cámara de precesión Charles Super que permitió obtener fotografías de difracción para evaluar la cristalinidad y determinar previamente valores aproximados de los parámetros de celda y el grupo espacial posible.

3. *Medición difractométrica:*

Las mediciones de intensidades se realizaron en diferentes difractómetros de cuatro círculos. Estos cuatro círculos permiten ubicar el cristal y el detector en la posición deseada para difracción. Uno de estos círculos (2θ) es el movimiento del detector y los otros tres permiten orientar el cristal respecto del haz incidente y dependen del tipo de difractómetro utilizado. El difractómetro de geometría euleriana tiene estas últimas tres rotaciones o círculos como los de Euler, mientras que un difractómetro de geometría "Kappa" cambia dos de estos círculos de Euler por rotaciones denominadas kappa.

La Figura 3.1 muestra el esquema de un difractómetro de geometría euleriana. Las rotaciones Ω y 2θ son alrededor de un mismo eje vertical. La rotación alrededor del detector es 2θ y Ω rota la "cuna de euler". El eje de la rotación χ se encuentra sobre un plano perpendicular al eje Ω . Dicho plano es de difracción pues sobre él se ubican el haz incidente y el difractado. La rotación ϕ permite rotar el cristal alrededor del eje de giro de la cabeza goniométrica.

El difractómetro de geometría kappa es tan popular como el anterior aunque posee una geometría algo más compleja. La ventaja sobre el primero es que disminuye la zona oscura de difracción, que en el caso de la geometría euleriana provoca el círculo χ al interrumpir el haz incidente o haz difractado.

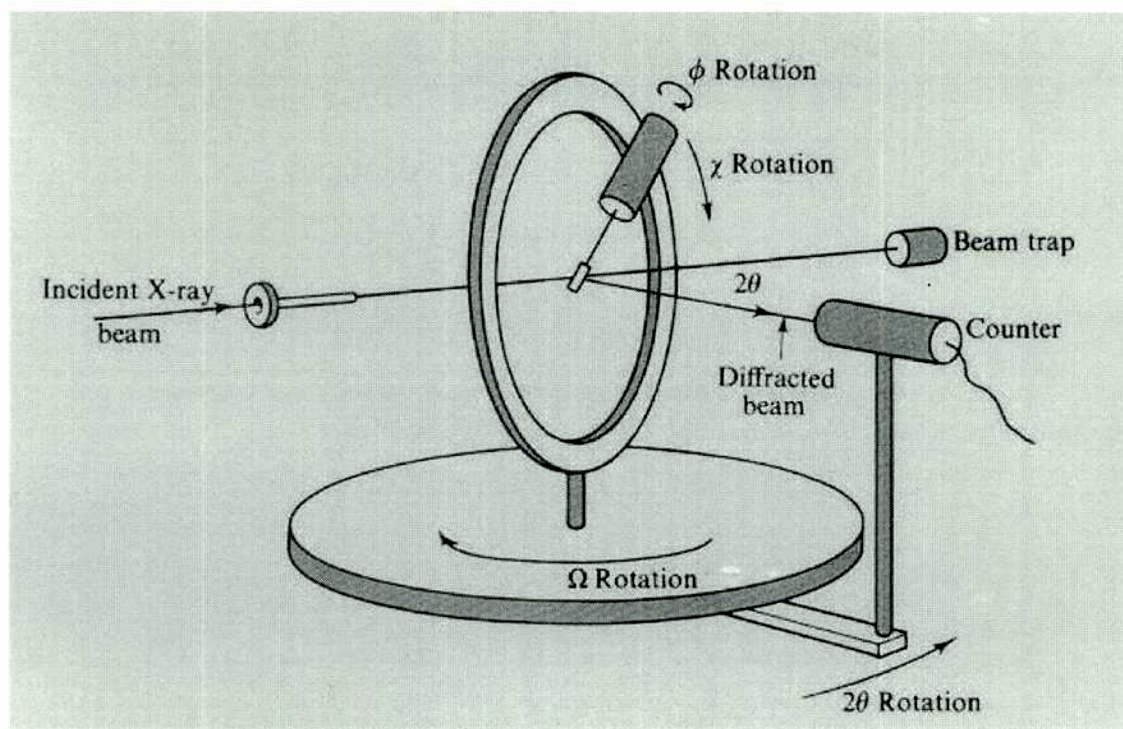


Figura 3.1: Esquema de un difractómetro de geometría euleriana.

Los dos difractómetros poseen cuatro círculos y una conversión angular permite pasar de una geometría a la otra. En este trabajo se utilizaron diferentes equipos, todos de geometría euleriana: Rigaku AFC-7S de la Universidad de la República-Uruguay, Siemens R3m de la Universidad de Chile, Bruker SMART 6000 de University of Georgia, USA, y otro de Durham University, Inglaterra.

Para poder obtener valores de los ángulos (2θ , Ω , χ , ϕ), para los cuales se detecte el haz difractado $\mathbf{h}$, son necesarios dos pasos. En primer lugar, si imaginamos un sistema de coordenadas "G" fijo a la cabeza goniométrica es posible hallar las coordenadas de cualquier vector recíproco del cristal en este sistema de coordenadas (X_G). Para ello será necesario conocer la matriz de transformación denominada "matriz de orientación" que permita hallar las coordenadas de cada nodo de la red recíproca en el sistema de coordenadas G. En segundo lugar, es necesario hallar la matriz de transformación que vincula el sistema de coordenadas fijo a la cabeza goniométrica (G) con otro fijo al difractómetro ("D"). Uno de los sistemas D más usuales es aquel en el cual el eje $\mathbf{a}_D$ apunta hacia la fuente de rayos X para $2\theta=0$, $\mathbf{b}_D$ está en el plano ecuatorial y es paralelo al vector de difracción para 2θ positivos y $\mathbf{c}_D$ completa una terna derecha (ver Figura 3. 2). Por otra parte, el sistema de coordenadas G se elige coincidente con el D cuando todos los ángulos del difractómetro son iguales a cero. En estas condiciones los dos sistemas de coordenadas se relacionan por una matriz $\mathbf{F}$ tal que $\mathbf{G}=\mathbf{F} \mathbf{D}$, siendo $\mathbf{F}=\mathbf{R}_\phi \mathbf{R}_\chi \mathbf{R}_\Omega$ las conocidas rotaciones de Euler.

Si X_G y X_D son las coordenadas del vector recíproco $\mathbf{h}$ en los sistemas G y D respectivamente, entonces $X_G=\mathbf{F} X_D$. Por construcción, $X_D=(0, |\mathbf{h}|, 0)$ por lo tanto en el sistema G: $X_G=|\mathbf{h}| (\cos\phi \sin\Omega + \sin\phi \cos\Omega \cos\chi, -\sin\phi \sin\Omega + \cos\phi \cos\Omega \cos\chi, -\sin\chi \cos\Omega)$

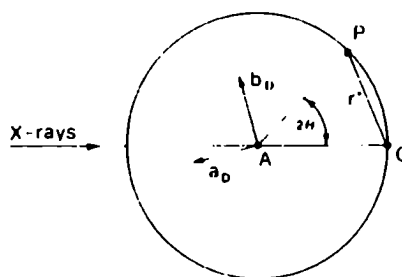


Figura 3. 2

La ecuación anterior posee un grado de libertad asociado con la rotación azimutal del cristal alrededor del vector $\mathbf{h}$, satisfaciendo la condición de reflexión de Bragg. Las soluciones de esta ecuación se ubican sobre una curva cerrada en el espacio de cuatro dimensiones (2θ , Ω , χ , ϕ) que se denomina $\Psi_{\mathbf{h}}$ para cada reflexión $\mathbf{h}$. La colección de una serie de reflexiones en función de ángulo Ψ puede ser utilizada para una corrección empírica de efectos de absorción.

La medición de intensidades se suele realizar en condición bisectante ($\Omega = 2\theta/2$). Al fijar ésta condición solo quedan cuatro soluciones de la ecuación anterior. Estas cuatro soluciones angulares, en principio totalmente equivalentes, pueden ser utilizadas para el centrado angular del instrumento y se obtienen de $X_G = |\mathbf{h}| (\sin\phi \cos\chi, \cos\phi \cos\chi, -\sin\chi)$.

En un cristal recientemente montado se realiza la búsqueda al azar de reflexiones con barridos coordinados. Al hallarse una reflexión, se la centra y se continúa con la búsqueda hasta recolectar alrededor de una docena. Con este conjunto se intenta una asignación de índices a cada reflexión a fin de hallar los parámetros de red y la correspondiente matriz de orientación. Se busca luego un conjunto de alrededor de 20 reflexiones de alto ángulo, por ser de mayor resolución, para centrar y hacer una determinación más precisa de la matriz de orientación y los parámetros de red mediante ajuste de cuadrados mínimos.

La medición completa del conjunto de reflexiones se realiza efectuando un barrido angular para cada una, en el cual el detector y el cristal son movidos. Si ambos se mueven manteniendo la condición bisectante se denomina barrido Ω - 2θ , si el detector es movido mientras el cristal se mantiene fijo en la condición de difracción, se denomina barrido 2θ y si el cristal se mueve a detector fijo, se denomina barrido Ω .

La intensidad integrada es afectada por la condición de barrido escogida, por este motivo se aplica la corrección de Lorentz que tiene en cuenta la geometría de barrido utilizada.

Tanto el tiempo como el ancho de barrido dependerán de cada reflexión. En general el ancho se incrementa como $\tan \theta$ y el tiempo de barrido se aumenta para mejorar la estadística en la reflexiones débiles.

Se seleccionan un conjunto de dos o tres reflexiones intensas de monitoreo, que serán medidas en forma periódica para determinar problemas de descentrado del cristal, decaimiento por descomposición, daños por radiación o por cualquier otro defecto durante la medida.

Al finalizar la recolección de datos, la información recogida incluye índices de cada reflexión, intensidad integrada y error estadístico, valor de fondo a ambos lados de cada reflexión, tiempo transcurrido desde el comienzo de la medición, tiempo de irradiación de la muestra, etc. Con este archivo se realiza la denominada reducción de datos donde se aplican todas las correcciones. Si la evolución de las reflexiones de muestreo presenta decaimiento entonces es necesaria una corrección extra según el tiempo para cada reflexión.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS

1. Resolución de las estructuras cristalinas por métodos de cristal único

Los parámetros cristalográficos finales determinados con difracción se listan en la Tabla 3.1. Estos valores surgieron luego de aplicar un proceso de cuadrados mínimos a un conjunto de entre 15-20 reflexiones medidas para alcanzar los parámetros finales.

Se registraron las intensidades de todos los compuestos sintetizados. Las fórmulas de los compuestos y los grupos espaciales surgieron de la resolución de las estructuras.

Tabla 3.1: Datos cristalinos.

código	28bbb	28bipy	28fen
fórmula	$C_{30}H_{38}N_6NiO_{10}S_2$	$C_{10}H_{18}N_2NiO_8S_2$	$C_{12}H_{16}N_2NiO_7S_2$
sistema crist.	monoclínico	monoclínico	triclínico
grupo espacial	$C_{2/c}$	Pc	P-1
Mr	765.49	417.09	423.10
a (Å)	22.934(5)	12.377(3)	8.4340(17)
b (Å)	13.481(3)	6.9740(14)	8.7820(18)
c (Å)	24.904(5)	19.822(4)	11.344(2)
α (°)	90.00	90	90.47(3)
β (°)	115.65(3)	102.82(3)	91.28(3)
γ (°)	90.00	90	104.23(3)
V (Å) ³	6941(2)	1668.3(6)	814.2(3)
Z	8	4	2
Dc (g/cm ³)	1.465	1.661	1.726
Nº reflexiones	4723	3610	3566
μ (mm ⁻¹) (MoK α)	0.743	1.453	1.486

código	28dmdpy	28ff	28bb
fórmula	$C_{13}H_{20}N_2NiO_6S_2$	$C_{50.8}H_{46.9}N_8Ni_2O_{10.6}S_4$	$C_{20.55}H_{22.19}N_4NiO_{5.55}S_2$
sistema crist.	triclínico	triclínico	monoclínico
grupo espacial	P-1	P-1	$C_{2/c}$
Mr	423.14	1185.32	536.84
a (Å)	8.157(2)	12.613(2)	20.754(4)
b (Å)	9.685(2)	18.855(3)	20.895(4)
c (Å)	11.726(2)	11.3048(19)	14.402(3)
α (°)	76.73(3)	90.467(18)	90.00
β (°)	73.56(3)	100.365(15)	132.919(12)
γ (°)	78.23(3)	87.202(13)	90.00
V (Å) ³	855.1(3)	2641.4(7)	4573.7(17)
Z	2	2	8
Dc (g/cm ³)	1.643	1.490	1.559
Nº reflexiones	5515	7271	2159
μ (mm ⁻¹) (MoK α)	1.410	0.938	1.074

código	28Neoa	28terpy2	28dpyam
fórmula	$C_{15}H_{19}N_2NiO_6S_2$	$C_{15}H_{14}N_3NiO_{4.5}S_2$	$C_{20}H_{19}N_6NiO_{3.5}S_2$
sistema crist.	monoclínico	monoclínico	ortorrómbico
grupo espacial	$C_{2/c}$	$C_{2/c}$	Iba2
Mr	446.15	431.12	522.24
a (Å)	26.269(5)	27.866(6)	12.9860(10)
b (Å)	7.641(3)	9.274(2)	19.4790(10)
c (Å)	18.381(3)	14.216(3)	16.8210(10)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	97.00(2)	114.24(3)	90.00
γ (°)	90.00	90.00	90.00
V (Å)³	3662.0(17)	3349.9(12)	4254.9(5)
Z	8	8	8
Dc (g/cm³)	1,618	1.710	1.630
Nº reflexiones	2211	5690	3946
μ (mm⁻¹) (MoKα)	1.322	1.438	1.148

código	28bbip	25fenh	28Neod
fórmula	$C_{24}H_{21}N_4NiO_5S_2$	$C_{25}H_{20}N_4MnO_4S_2$	$C_{14}H_{12}N_2NiO_3S_2$
sistema crist.	triclínico	monoclínico	monoclínico
grupo espacial	P-1	P2(1)/n	P2 _{1/n}
Mr	568.28	559.51	379.09
a (Å)	9.3815(8)	12.924(3)	11,1079(15)
b (Å)	9.4096(8)	11.412(2)	10.9445(8)
c (Å)	15.1968(13)	17.084(3)	11.6656(7)
α (°)	72.1240(10)	90.00	90.00
β (°)	83.169(2)	109.18(3)	103.320(8)
γ (°)	67.4230(10)	90.00	90.00
V (Å)³	1178.91(17)	2379.8(8)	1380.0(2)
Z	2	4	4
Dc (g/cm³)	1.601	1.562	1.825
Nº reflexiones	3451	2874	2497
μ (mm⁻¹) (MoKα)	1.046	0.772	1.721

código	25fen	25neo	30dipyam
fórmula	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ MnO ₅ S ₂	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ MnO ₅ S ₂	C ₃₀ H ₃₁ N ₉ Zn ₂ O ₈ S ₄
sistema crist.	monoclínico	Ortorrómbico	triclínico
grupo espacial	P2 ₁	Pbca	P-1
Mr	383.30	411.35	904.62
a (Å)	10.371(2)	15.3800(12)	10.170(3)
b (Å)	7.1020(14)	7.0779(5)	12.821(3)
c (Å)	20.446(4)	30.148(2)	14.899(3)
α (°)	90.00	90.00	108.33(2)
β (°)	94.07(3)	90.00	90.34(2)
γ (°)	90.00	90.00	109.02(2)
V (Å)³	1502.1(5)	3281.9(4)	1730.7(7)
Z	4	8	2
Dc (g/cm³)	1.695	1.665	1.736
Nº reflexiones	3935	2203	6379
μ (mm⁻¹) (MoKα)	1.180	1.086	1.693

código	48dipyam	25bipy	25terpy
fórmula	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ CdO ₄ S ₂	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ MnO ₆ S ₄	C ₃₀ H ₂₈ N ₆ MnO ₉ S ₄
sistema crist.	monoclínico	Ortorrómbico	monoclínico
grupo espacial	P2 ₁ /c	Pbcn	P2 ₁ /c
Mr	413.74	591.55	799.76
a (Å)	9.897(2)	15.330(3)	8.783(3)
b (Å)	19.235(4)	9.889(2)	18.594(7)
c (Å)	7.2050(14)	16.061(3)	21.556(12)
α (°)	90.00	90	90.00
β (°)	101.48(3)	90	94.05(4)
γ (°)	90.00	90	90.00
V (Å)³	1344.2(5)	2434.8(8)	3512(3)
Z	4	4	4
Dc (g/cm³)	2.044	1.614	1.513
Nº reflexiones	2494	1247	3567
μ (mm⁻¹) (MoKα)	1.951	0.930	0.674

código	sb31	sb32	28biqui
fórmula	$C_{12}H_8N_2Cu_{0.50}O_3S_2$	$C_{36}H_{34}N_6CuO_{11}S_4$	$C_{20}H_{23}N_2NiO_9S_{2.5}$
sistema crist.	Ortorrómbico	triclínico	monoclínico
grupo espacial	Pbcn	P-1	$C_{2/c}$
Mr	324.09	918.47	574.26
a (Å)	11.2530(10)	11.232(4)	21.5628(4)
b (Å)	13.0330(10)	13.569(6)	11.3354(2)
c (Å)	17.563(2)	14.654(6)	20.2873(4)
α (°)	90.00	99.67	90.00
β (°)	90.00	99.44	92.4330(10)
γ (°)	90.00	109.750(10)	90.00
V (Å)³	2575.8(4)	2012.6(14)	4954.21(16)
Z	8	2	8
Dc (g/cm³)	1.671	1.516	1.540
Nº reflexiones	1470	3597	3444
μ (mm⁻¹) (MoKα)	1.222	0.817	3.565

código	28terpy1
fórmula	$C_{60}H_{44}N_{12}Ni_2O_{20}S_{10}$
sistema crist.	triclínico
grupo espacial	P-1
Mr	1691.09
a (Å)	12.461(2)
b (Å)	12.781(3)
c (Å)	23.542(5)
α (°)	80.25(3)
β (°)	79.71(3)
γ (°)	88.68(3)
V (Å)³	3635.7(13)
Z	2
Dc (g/cm³)	1.545
Nº reflexiones	7067
μ (mm⁻¹) (MoKα)	4.005

Para la recolección de datos de intensidades se utilizaron los programas *MSC/AFC Diffractometer Control Software* (Molecular Structure Corporation). Para la resolución las estructuras cristalinas de todos los compuestos se trabajó con los paquetes de programas de G. Sheldrick (Sheldrick 1986, 1991, 1993, 1997). Para completar las tablas de las uniones puente de hidrógeno se utilizó el programa *Parst* (Nardelli 1983).

Como las estructuras contienen un átomo pesado, se utilizó para resolverlas el método de Patterson así como también métodos directos y se completó con ciclos de Fourier de diferencia. El refinamiento de todas las estructuras se realizó por cuadrados

mínimos, hasta la convergencia, refinando sobre los F^2 , utilizando el conjunto completo de datos. En la Tabla 3.2 se listan datos relevantes de la obtención de intensidades y refinamiento. Para los átomos distintos de hidrógeno, se refinaron posiciones y factores de temperatura anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono, fueron incluidos en sus posiciones esperadas (C-H 0.96 Å), permitiéndoseles “cabalgar” sobre sus átomos huéspedes y con un factor de temperatura de 1.2 veces el de estos. Aquellos correspondientes a las moléculas de agua fueron encontrados en los ciclos de Fourier de diferencia. En la mayoría de los casos las distancias O-H y H-H (0.85 Å y 1.66 veces la distancia O-H) fueron restringidas, pero a la vez refinadas, de manera de mantener la geometría esperada para la molécula de agua.

Tabla 3.2: Datos de obtención de intensidades y refinamiento.

código	28bbb	28bipy	28fen
# reflexiones	9294	4008	3982
rango angular	2.02 – 27.50	2.11 – 27.51	2.39 – 27.49
rango de h k l	-29 < h < 1 -17 < k < 1 -29 < l < 32	0 < h < 16 0 < k < 9 -25 < l < 25	-10 < h < 10 0 < k < 11 -14 < l < 14
# reflex. indep.	7963	4008	3738
# reflex. obs.	4723	3610	3566
criterio obs.	$I > 2\sigma$	$I > 2\sigma$	$I > 2\sigma$
parámetros ref.	482	496	249
$R_{\text{obs.}}$ (%)	5.95	3.58	2.50
$\omega R^2_{\text{obs.}}$ (%)	17.36	9.62	7.06
GooF _{obs.}	1.061	1.076	1.087
Pesos:A	0.1178	0.0468	0.0353
B	6.8062	2.1971	0.4605
Corr. Absorción	1	1	1

código	28dmdpy	28ff	28bb
# reflexiones	12664	12469	3914
rango angular	1.84 – 33.17	2.01 – 27.51	1.66 – 25.00
rango de h k l	-12 < h < 12 -14 < k < 14 -17 < l < 17	0 < h < 15 -24 < k < 24 -14 < l < 14	-24 < h < 18 0 < k < 24 0 < l < 17
# reflex. indep.	6509	11915	3914
# reflex. obs.	5515	7271	2159
criterio obs.	$I > 2\sigma$	$I > 2\sigma$	$I > 2\sigma$
parámetros ref.	232	737	325
$R_{\text{obs.}}$ (%)	3.43	4.17	6.35
$\omega R^2_{\text{obs.}}$ (%)	11.67	12.63	14.45
GooF _{obs.}	1.156	0.954	0.971
Pesos:A	0.0823	0.0893	0.0848
B	0.0137	2.5718	8.0289
Corr. Absorción	1	1	1

código	28Neoa	28terpy2	28dpyam
# reflexiones	4264	13609	20562
rango angular	2.23 – 27.50	1.60 – 34.98	1.88 – 26.37
rango de h k l	0 < h < 34 0 < k < 9 -23 < l < 23	-44 < h < 44 -14 < k < 14 -22 < l < 22	-16 < h < 15 -24 < k < 24 -21 < l < 21
# reflex. indep.	4177	7367	4335
# reflex. obs.	2211	5690	3946
criterio obs.	I > 2 σ	I > 2 σ	I > 2 σ
parámetros ref.	245	236	305
R_{obs.} (%)	4.72	3.42	3.99
ωR^2 obs. (%)	13.00	9.25	9.22
GooF_{obs.}	1.025	1.034	1.089
Pesos:A	0.0808	0.0551	0.0378
B	0.0000	1.2161	14.6999
Corr. Absorción	1	1	1

código	28bbip	25fenh	28Neod
# reflexiones	5890	10241	3175
rango angular	1.41 – 27.89	1.73 – 23.25	2.28 – 27.49
rango de h k l	-5 < h < 11 -12 < k < 12 -19 < l < 19	-8 < h < 14 -12 < k < 12 -18 < l < 17	-14 < h < 14 0 < k < 14 0 < l < 15
# reflex. indep.	4977	3410	3175
# reflex. obs.	3451	2874	2497
criterio obs.	I > 2 σ	I > 2 σ	I > 2 σ
parámetros ref.	335	345	201
R_{obs.} (%)	5.25	3.82	3.41
ωR^2 obs. (%)	13.02	10.92	9.01
GooF_{obs.}	0.973	1.073	1.008
Pesos:A	0.0736	0.0736	0.0440
B	0.0000	0.0000	0.4056
Corr. Absorción	1	1	1

código	25fen	25neo	30dipyam
# reflexiones	4255	3226	9042
rango angular	2 – 27.46	1.35 – 26.00	2.13 – 27.49
rango de h k l	-13 < h < 13 -1 < k < 9 0 < l < 26	0 < h < 18 0 < k < 8 0 < l < 36	-13 < h < 12 -3 < k < 16 -19 < l < 18
# reflex. indep.	4255	3226	7945
# reflex. obs.	3935	2203	6379
criterio obs.	$I > 2\sigma$	$I > 2\sigma$	$I > 2\sigma$
parámetros ref.	402	235	494
R_{obs.} (%)	6.15	3.99	3.06
ωR^2 obs. (%)	18.69	7.66	8.28
GooF_{obs.}	1.180	0.886	1.022
Pesos:A	0,0652	0.0342	0.0355
B	9.6504	0.0000	1.1256
Corr. Absorción	1	1	1

código	48dipyam	25bipy	25terpy
# reflexiones	4013	2804	6187
rango angular	2.10 – 27.49	2.45 – 27.51	1.89 – 25.00
rango de h k l	-12 < h < 12 -24 < k < 1 -1 < l < 9	0 < h < 19 0 < k < 12 0 < l < 20	-10 < h < 10 0 < k < 22 0 < l < 25
# reflex. indep.	3077	2804	6187
# reflex. obs.	2494	1247	3567
criterio obs.	$I > 2\sigma$	$I > 2\sigma$	$I > 2\sigma$
parámetros ref.	193	159	467
R_{obs.} (%)	3.23	5.29	5.29
ωR^2 obs. (%)	8.35	15.76	9.79
GooF_{obs.}	1.071	0.885	1.003
Pesos:A	0.0435	0.1347	0.0451
B	1.0616	0.7468	0.9020
Corr. Absorción	1	1	1

código	sb31	sb32	28biqui
# reflexiones	2279	5267	21038
rango angular	2. 32 – 25.04	1.64 – 24.85	4.10 – 63.13
rango de h k l	0 < h < 13 0 < k < 15 0 < l < 20	-12 < h < 11 -15 < k < 14 0 < l < 15	-23 < h < 22 -14 < k < 13 -22 < l < 23
# reflex. indep.	2279	5267	3909
# reflex. obs.	1470	3597	3444
criterio obs.	I > 2σ	I > 2σ	I > 2σ
parámetros ref.	185	555	499
R_{obs.} (%)	6.70	5.57	4.24
ωR² obs. (%)	17.00	12.73	13.50
GooF_{obs.}	0.961	1.023	0.941
Pesos:A	0.1035	0.0692	0.1332
B	10.3894	2.2470	0.0000
Corr. Absorción	1	1	1

código	28terpyl
# reflexiones	10689
rango angular	1.93 – 62.96
rango de h k l	-14 < h < 14 -14 < k < 14 0 < l < 26
# reflex. indep.	10689
# reflex. obs.	7067
criterio obs.	I > 2σ
parámetros ref.	937
R_{obs.} (%)	6.23
ωR² obs. (%)	16.93
GooF_{obs.}	0.980
Pesos:A	0.1037
B	0.0000
Corr. Absorción	1

Corrección por absorción:(1) Ψ-scan (Difractometer Software).

Esquema de pesos utilizado: $\omega = 1 / [s^2 \cdot F_0^2 + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]$; donde $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$, donde A y B son variables a refinar.

En el Apéndice 1 (CD) se encuentran depositados las intensidades medidas para cada uno de los compuestos. Se trata de archivos de texto (.hkl) identificados con el código asignado al compuesto. También utilizando el mismo código se incluyen los archivos que surgieron de la resolución de las estructuras (.lst). Todos los archivos pueden ser observados con editor de texto tipo wordpad o equivalente.

A continuación se mencionan características particulares de los refinamientos de algunas de las estructuras, que presentan desorden.

1, 28bbb

Sólo cuatro de las siete moléculas de agua aparecieron bien definidas y en sitios completamente ocupados. Las restantes tres (O5w a O11w) se distribuyeron en siete sitios desordenados. Por esto fueron refinadas isotrópicamente. Como no se pudieron localizar los átomos de hidrógeno, éstos fueron ignorados.

5, 28ff y 6, 28bb

Las moléculas de solvente en ambos compuestos (agua y metanol) fueron difíciles de encontrar y refinar, un hecho que se refleja en los factores R. La gran inestabilidad de los compuestos fuera de sus aguas madres se corrobora con el hecho de que la mayoría de los sitios correspondientes al solvente aparecen con desorden y solo parcialmente ocupados.

9, 28dpyam

Se encontró que el grupo tiosulfato y la molécula de agua de hidratación (ubicada en una posición especial) estaban desordenadas en dos posiciones. La ocupación del componente principal fue de 0.93321. Sólo se encontró el átomo de hidrógeno del componente principal de la molécula de agua en la Fourier de diferencia.

11, 25fenh

Este compuesto contenía una molécula de metanol como solvato, la cual estaba desordenada en dos posiciones. El mayor factor de ocupación, para la componente principal, fue de 0.75368. Los correspondientes átomos de hidrógeno no fueron incluidos en el modelo.

15, 30dipyam

El sitio de la molécula de hidratación tiene un factor de ocupación menor a 0.5 y sus átomos de hidrógeno no pudieron ser hallados.

18, 25terpy

Las distancias S-O y O-O del grupo tetratiónato fueron restringidas, pero a la vez refinadas, de manera de mantener la geometría esperada para dicha molécula.

19, sb32 y 20, sb32

Todos los grupos terminales (S_2O_3) del grupo tetratiónato exhibieron desorden rotacional alrededor de la unión S-S. Por esta razón fueron impuestas restricciones similares en las distancias S-O y O-O para asegurar la geometría del anión. Los factores de ocupación para este modelo conteniendo dos sitios rotados para cada grupo terminal se encontraron cerca 0.5 en ambas moléculas. Un segundo problema de desorden se encontró en sb32 para dos de las siete moléculas de agua de solvatación. No se pudo encontrar ninguno de los átomos de hidrógeno en la Fourier de diferencia.

21, 28biqui

En este compuesto el mayor problema fue el ion pentatiónato altamente desordenado. Se necesitaron cuatro unidades diferentes con un factor de ocupación de 0.25 cada uno a causa de que el grupo pentatiónato era bisectado por un eje 2 de simetría. Este modelo dio un buen resultado a pesar de que los factores de temperatura para algunos oxígenos terminales sugerían la existencia de un desorden residual. También fueron impuestas restricciones similares en las distancias S-S, S-O y O-O para asegurar la geometría del anión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Molecular Structure Corporation. (1988). *MSC/AFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest drive, The Woodlands, TX 77381. USA
- Nardelli, M. (1983). *Comp. Chem.* **7**, 95.
- Sheldrick, G.M.(1991). Shelxtl-Pc. Versión 4.2 Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M.(1993). Shelxl93. Program for Structure Refinement, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M.(1997). SHELXS-97. *Program for Structure Resolution*, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M.(1997). SHELXS-97. *Program for Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany.

CAPÍTULO 4

DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

TIOSULFATO NO COORDINADO.

Compuesto:

1, 28bbb. Tiosulfato de *tris*(2, 2'-dipiridil-N, N') níquel (II) heptahidrato.

1. Compuesto (1): 28bbb (C2/c)

En la presente estructura el anión tiosulfato no se coordina directamente al catión octaédrico $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$, corroborando lo sugerido por el análisis de espectroscopía infrarroja, sino que actúa como contraión estando involucrado en numerosas uniones puente de hidrógeno que conducen a una red aniónica (Figura 4.1).

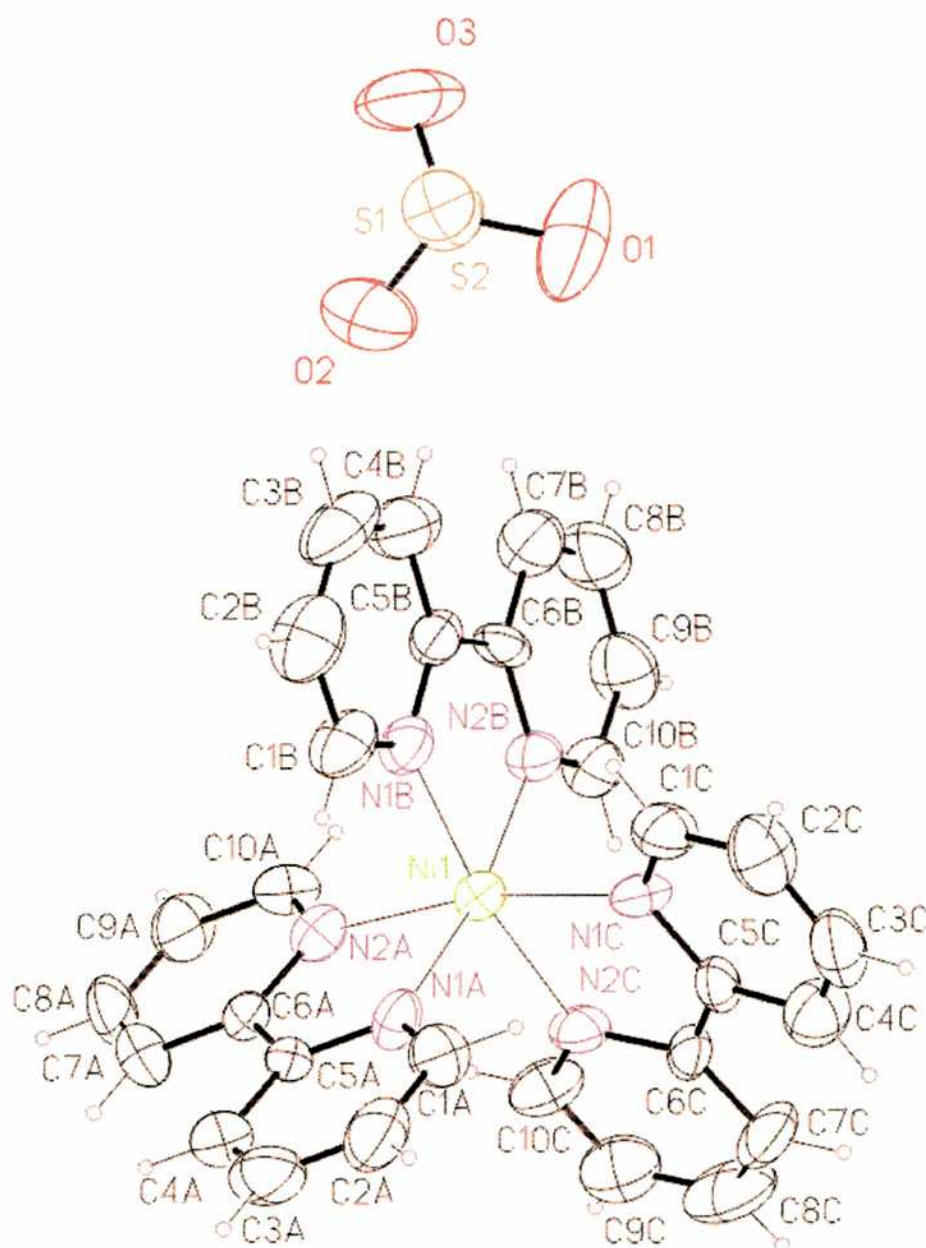


Figura 4.1: 28bbb

El ion tiosulfato presenta una geometría regular, con una leve dispersión en parámetros homólogos, el rango de las distancias S-O es de 1.439(5) a 1.453(5) Å. El rango de los ángulos S-S-O es de 108.1(3) a 109.2(3) °. Estos valores, así como las longitudes de unión S-S de 1.969(3) Å, están de acuerdo con lo reportado anteriormente en otras unidades iónicas (Teng et al. (1984), Baggio et al. (1997c)).

El catión Ni^{2+} , situado en una posición general del grupo espacial $C_{2/c}$, está unido a tres unidades bipyridinas independientes, generando un octaedro distorsionado. Del grupo $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$ hay abundante información en la literatura. Un análisis sistemático de este grupo, revela un patrón de estructura bastante rígido para el poliedro de coordinación del níquel, con distancias y ángulos de unión que se encuentran en un rango restringido: Ni-N 2.066-2.138 Å y N1-Ni-N2 78.14-79.80 °. Los valores en la presente estructura están dentro de ese rango y son de 2.086(3)-2.101(3) Å y 78.36(12)-78.63(14) ° (Tabla 4.1).

Tabla 4.1: Distancias y ángulos de unión (en Å y °).

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni1-N1A	2.090(3)	Ni1-N2C	2.086(3)
Ni1-N2A	2.095(3)	S1-S2	1.969(3)
Ni1-N1B	2.097(3)	S2-O1	1.445(5)
Ni1-N2B	2.096(3)	S2-O2	1.439(5)
Ni1-N1C	2.101(3)	S2-O3	1.453(5)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N1A-Ni1-N2A	78.36(13)	N1A-Ni1-N1C	94.57(13)
N2B-Ni1-N1B	78.55(13)	N2A-Ni1-N1C	170.86(12)
N2C-Ni1-N1C	78.63(13)	N2B-Ni1-N1C	92.54(13)
N2C-Ni1-N2B	94.39(13)	N1B-Ni1-N1C	92.31(13)
N1A-Ni1-N2B	170.45(13)	O2-S2-O1	111.5(3)
N2A-Ni1-N2B	95.16(13)	O2-S2-O3	109.2(4)
N2C-Ni1-N1B	168.34(13)	O1-S2-O3	110.2(4)
N1A-Ni1-N1B	94.78(12)	O1-S2-S1	108.1(3)
N2A-Ni1-N1B	94.04(12)	O2-S2-S1	108.7(3)
N2C-Ni1-N2A	95.85(13)	O3-S2-S1	109.2(3)
N2C-Ni1-N1A	93.26(13)		

Las uniones interatómicas y los ángulos en las unidades del ligando bipyridina se encuentran dentro de lo esperado. Los seis grupos heterocíclicos individuales son prácticamente planos y con una máxima desviación de los planos medios de 0.0113 Å para el átomo C3B. Sin embargo, ninguna de las tres bipyridinas es plana como un todo, sino que presentan una variedad de ángulos de torsión alrededor de los carbonos C5 y C6. Estos se encuentran entre 4.5(1) °, para la bipyridina A y 11.3(1) ° para la bipyridina B.

La estructura se completa con siete aguas de hidratación, tres de las cuales presentan desorden y se encuentran distribuidas en siete posiciones diferentes (O5W a O11W). La suma de los factores de ocupación de estos siete oxígenos es de tres. Esta característica impidió que se encontraran todos los hidrógenos y, por lo tanto, poder hacer un análisis preciso de las interacciones puente de hidrógeno. Sin embargo, la inspección del diagrama de la celda unitaria permite una descripción simple del empaquetamiento (Figura 4.2). Las moléculas de agua de hidratación forman una angosta nube normal al eje c a la altura de $c = 0$ y $c = 0.5$. Más aún, los grupos tiosulfatos se agrupan interactuando en forma opuesta, de a pares ($\text{O}_3\text{S-S} \dots (\text{S-SO}_3)$), vinculados por el eje C_2 (2-x, y, 3/2-z), donde los átomos de azufre se encuentran

apartados uno del otro $3.250(3)$ Å, una distancia bastante más corta que la suma de los radios aceptados de Van der Waals, [3.60 Å de acuerdo a Taylor et al. (1982) y 3.70 Å de acuerdo con Pauling (1960)]. Una búsqueda en la base de datos CSD (Cambridge Structural Database) muestra que los contactos intermoleculares S...S reportados se encuentran dentro de un rango de 2.51 - 3.75 Å, sólo cerca del 2% muestra valores menores a 3.25 Å. Esta línea de tiosulfatos enfrentados, con su centro en $c = 0.25$ y $c = 0.75$, es normal al plano de las aguas, y actúa como puente entre ellos. A través de una compleja trama de uniones puente de hidrógeno, se forma una red aniónica que involucra a los átomos de oxígenos del ion tiosulfato y a todos los hidrógenos de las moléculas de agua de hidratación (Tabla 4.2). Los huecos resultantes son ocupados por los cationes $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$. La interacción de éste con la red aniónica se realiza mayoritariamente a través de débiles interacciones C-O...O.

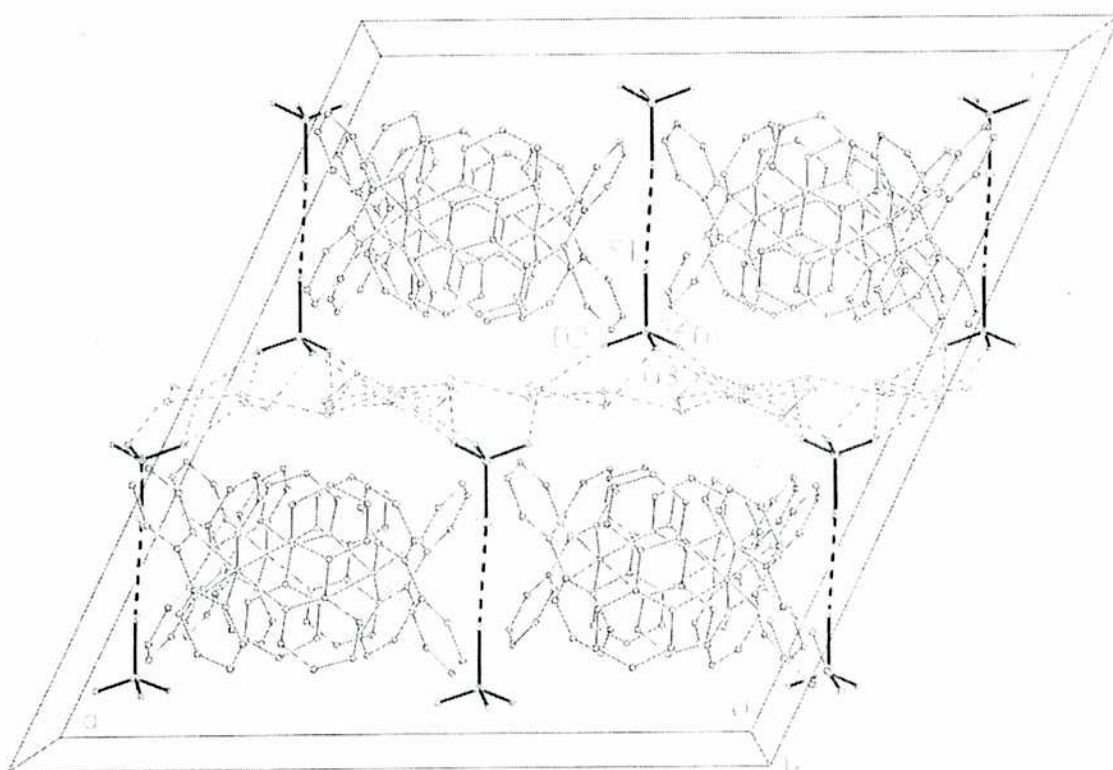


Figura 4.2: Empaquetamiento de 28bbb

Una disposición similar ha sido encontrada en dos compuestos, los cuales tienen una estructura semejante a la aquí presentada, el homólogo tiosulfato de tris(2,2'-bipiridil) zinc(II) heptahidrato (Baggio et al. 1997c) y el sulfato de tris(2,2'-bipiridil) níquel(II) hidrato (Wada et al. 1976). La primera estructura presenta interacciones entre iones tiosulfatos similares, a pesar de ser algo más débiles (S.....S 3.36 Å). La segunda presenta una pequeña modificación, el acoplamiento entre aniones opuestos compromete a una molécula de agua, la cual está a 2.63 Å de cada uno de los átomos de oxígeno más internos.

Tabla 4.2: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA
O1W-H1WA...O1	0.89(5)	1.87(5)	2.744(8)	166(4)
O1W-H1WB...O1 ⁱ	0.91(9)	1.94(9)	2.834(11)	169(7)
O2W-H2WA...O2	0.88(7)	1.91(7)	2.783(10)	168(5)
O2W-H2WB...O1W ⁱ	0.89(9)	2.13(8)	2.905(9)	145(7)
O3W-H3WA...O6W ⁱⁱ	0.90(4)	1.95(5)	2.821(11)	161(4)
O3W-H3WA...O10W ⁱⁱ	0.90(4)	1.97(6)	2.79(3)	150(4)
O3W-H3WB...O2W ⁱⁱⁱ	0.90(4)	1.86(4)	2.753(8)	170(3)
O4W-H4WA...O1W	0.89(9)	2.10(7)	2.931(12)	154(7)
O4W-H4WB...O9W	0.90(7)	1.87(9)	2.72(3)	156(6)
O5W ---- O6W	----	----	2.72(1)	----
O5W ---- O9W		----	2.55(2)	----
O5W ---- O10W		----	2.13(3)	
O6W ---- O8W		----	2.74(1)	
O6W ---- O9W			2.21(3)	
O7W ---- O9W			2.45(3)	
O8W ---- O11W			2.67(3)	
O9W ---- O10W			2.64(4)	
O5W ---- O4W ^{iv}			2.82(1)	
O7W ---- O8W ^v			2.89(2)	

Códigos de simetría:

i) 2-x, 1-y, 2-z; ii) x-1/2, 1/2-y, z-1/2; iii) 2-x, y-1, 3/2-z; iv) 5/2-x, 1/2-y, 2-z; ; v) 5/2-x, 3/2-y, 2-z.

TIOSULFATO MONODENTADO POR AZUFRE.

Compuestos:

2, 28bipy. Tiosulfato-S triacuo (2, 2'-dipiridil-N, N') níquel (II) dihidrato.

3, 28fen. Tiosulfato-S triacuo (1,10-fenantrolina-N, N') níquel (II) monohidrato.

4, 28dmdipy. Tiosulfato-S triacuo metanol (4,4' - dimetil-2,2'-dipiridil-N, N') níquel (II) monohidrato.

En los siguientes compuestos, el catión Ni^{2+} presenta una coordinación octaédrica involucrando a un azufre del ion tiosulfato, dos nitrógenos del ligando orgánico y tres oxígenos de moléculas de agua, excepto en el último caso donde una de ellas es reemplazada por una molécula de metanol. El ion tiosulfato es bastante regular, en contraste con otros compuestos similares que contienen al ion tiosulfato coordinado por el azufre (Edwards et al. 1990, Edwards et al. 1992). Se confirmó el modo de coordinación sugerido por el análisis de espectroscopia infrarroja para el ion tiosulfato en los compuestos **2 (28bipy)** y **3 (28fen)**.

1. Compuesto (2): 28bipy (Pc)

Este compuesto tiene dos moléculas independientes en la unidad asimétrica, (grupo espacial, Pc). En la Figura 4.3 se muestra una proyección de las dos moléculas que se encuentran en dicha unidad asimétrica. El compuesto es monomérico.

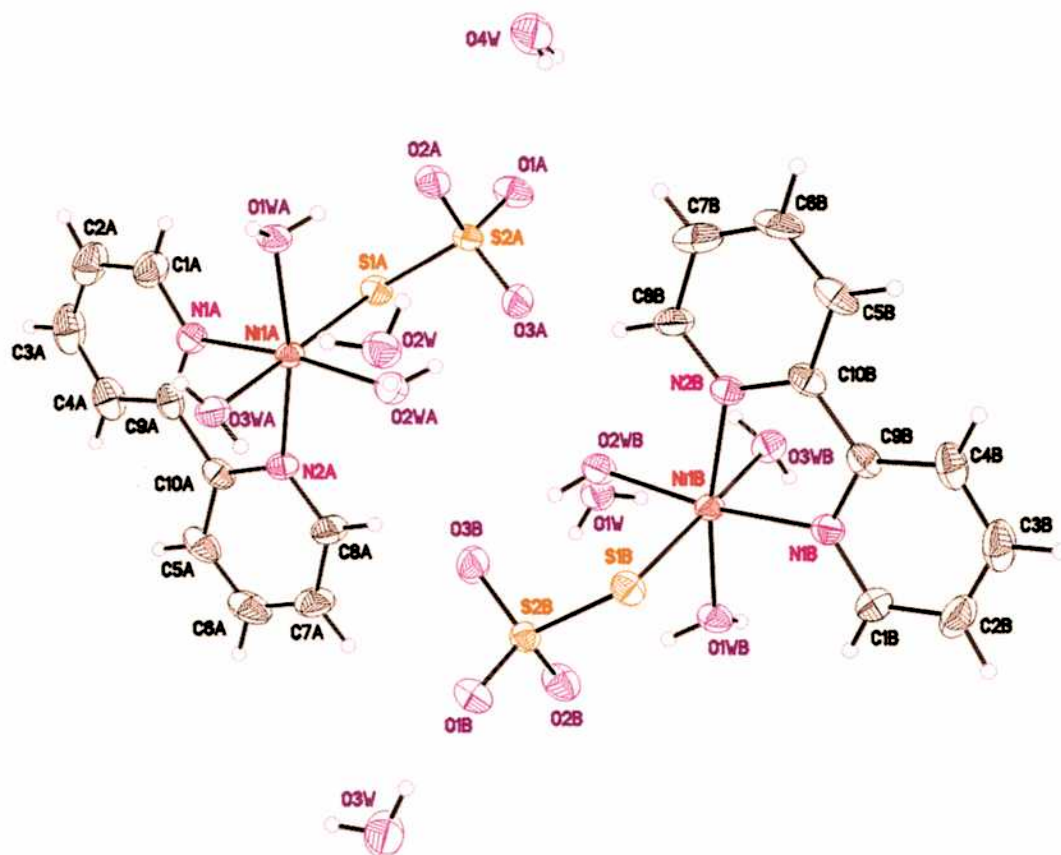


Figura 4.3: 28Bipy

Como ya se mencionó, las posiciones de coordinación están ocupadas por el átomo de azufre del grupo tiosulfato, dos átomos de nitrógeno del ligando bidentado orgánico, los cuales forman el menor ángulo de coordinación al catión y finalmente, tres oxígenos de moléculas de agua. El compuesto presenta alrededor del ion Ni^{2+} un ambiente octaédrico distorsionado. El rango de desviación con respecto a los valores ideales, (90° y 180°), es de 0.3° - 11.2° y el promedio de: 4.79° (Tabla 4.3).

Tabla 4.3: Ángulos de unión (en $^\circ$).

<i>Unidad A</i>			
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N(1A)-Ni(1A)-O(2WA)	173.1(2)	O(2WA)-Ni(1A)-O(3WA)	85.8(2)
N(1A)-Ni(1A)-O(1WA)	92.4(2)	O(1WA)-Ni(1A)-O(3WA)	90.33(19)
O(2WA)-Ni(1A)-O(1WA)	94.0(2)	N(2A)-Ni(1A)-O(3WA)	84.5(2)
N(1A)-Ni(1A)-N(2A)	78.8(2)	N(1A)-Ni(1A)-S(1A)	90.27(16)
O(2WA)-Ni(1A)-N(2A)	94.6(2)	S2A-S1A-Ni1A	104.13(7)
O(1WA)-Ni(1A)-N(2A)	169.7(2)	O1A-S2A-O3A	112.0(3)
N(1A)-Ni(1A)-O(3WA)	91.4(2)	O3A-S2A-O2A	110.4(3)
O(3WA)-Ni(1A)-S(1A)	177.65(14)	O1A-S2A-O2A	110.4(3)
N(2A)-Ni(1A)-S(1A)	97.44(15)	O1A-S2A-S1A	108.3(2)
O(1WA)-Ni(1A)-S(1A)	87.94(16)	O2A-S2A-S1A	107.7(2)
O(2WA)-Ni(1A)-S(1A)	92.71(15)	O3A-S2A-S1A	107.9(2)

<i>Unidad B</i>			
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N(1B)-Ni(1B)-O(2WB)	172.3(2)	N(2B)-Ni(1B)-O(3WB)	84.34(19)
N(1B)-Ni(1B)-N(2B)	79.3(2)	O(1WB)-Ni(1B)-O(3WB)	99.92(18)
O(2WB)-Ni(1B)-N(2B)	93.3(2)	N(1B)-Ni(1B)-S(1B)	91.19(16)
N(1B)-Ni(1B)-O(1WB)	92.9(2)	O(2WB)-Ni(1B)-S(1B)	92.16(15)
O(2WB)-Ni(1B)-O(1WB)	94.2(2)	S2B-S1B-Ni1B	103.76(8)
N(2B)-Ni(1B)-O(1WB)	170.1(2)	O1B-S2B-O2B	111.2(3)
N(1B)-Ni(1B)-O(3WB)	91.6(2)	O3B-S2B-O2B	110.9(3)
O(2WB)-Ni(1B)-O(3WB)	85.3(2)	O3B-S2B-O1B	110.7(3)
O(3WB)-Ni(1B)-S(1B)	176.44(14)	O1B-S2B-S1B	107.7(2)
O(1WB)-Ni(1B)-S(1B)	87.74(14)	O2B-S2B-S1B	108.0(2)
N(2B)-Ni(1B)-S(1B)	98.35(15)	O3B-S2B-S1B	108.1(2)

Este compuesto presenta, ambas moléculas relacionadas entre sí por un pseudo centro de simetría no cristalográfico. La posición de este “centro” ubicado en las coordenadas: $x = 0.000$; $y = 0.6874$; $z = 0.000$, (claramente incompatible con cualquier grupo espacial de mayor simetría) son pruebas del carácter “pseudo” de la operación, así como también la distribución de las moléculas de hidratación (fuertemente fuera del patrón centrosimétrico). Sin embargo, las relaciones que unen a los dos son sorprendentemente buenas, como puede verse por la desviación media de $0.036(4) \text{ \AA}$ que surge de la superposición por cuadrados mínimos de las dos unidades. Los mayores desvíos ($0.06 \text{ \AA}$) se encuentran para algunos átomos de oxígeno del ion tiosulfato.

Como resultado de esta relación, las dos moléculas independientes muestran longitudes de unión y ángulos alrededor del átomo central semejantes. Las distancias de unión Ni-S son de $2.4773(18) \text{ \AA}$ y $2.4914(18) \text{ \AA}$. El rango de distancias Ni-N es de $2.042(6) \text{ \AA}$ a $2.071(5) \text{ \AA}$, los cuales son valores típicos para complejos octaédricos de Ni(II). Las distancias Ni-O se dividen en dos grupos bien diferenciados, aquellos que son *cis* al anión tiosulfato, más cortas, valor medio $2.067(5) \text{ \AA}$ y aquellas que son *trans*, significativamente más largas, valor medio $2.122(5) \text{ \AA}$ (Tabla 4.4).

Tabla 4.4: Distancias de unión (en Å).

<i>Unidad A</i>		<i>Unidad B</i>	
Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni(1A)-N(1A)	2.051(6)	Ni(1B)-N(1B)	2.042(6)
Ni(1A)-N(2A)	2.071(5)	Ni(1B)-N(2B)	2.065(5)
Ni(1A)-O(1WA)	2.069(4)	Ni(1B)-O(2WB)	2.064(5)
Ni(1A)-O(2WA)	2.062(5)	Ni(1B)-O(1WB)	2.074(4)
Ni(1A)-O(3WA)	2.110(5)	Ni(1B)-O(3WB)	2.134(5)
Ni(1A)-S(1A)	2.4773(18)	Ni(1B)-S(1B)	2.4914(18)
S(1A)-S(2A)	2.028(2)	S(1B)-S(2B)	2.030(2)
S(2A)-O(1A)	1.454(5)	S(2B)-O(1B)	1.463(5)
S(2A)-O(2A)	1.468(5)	S(2B)-O(2B)	1.468(5)
S(2A)-O(3A)	1.464(5)	S(2B)-O(3B)	1.459(5)

El ion tiosulfato también presenta sus distancias de unión comparables en las dos unidades. La distancias de unión S-S (2.028(2) Å y 2.030(2) Å) son levemente más largas que las encontradas para la especie no coordinada (1.979 a 2.015 Å). Todas las distancias S-O toman valores semejantes con un promedio de 1.46 Å, siendo levemente menor al promedio encontrado para las mismas uniones en los compuestos donde el anión no se coordina (1.47 Å).

Las moléculas están fuertemente interconectadas unas con otras a través de un esquema complejo de uniones puente de hidrógeno (Figura 4.4). El resultado es una red donde todas las moléculas de agua presentes en la estructura, (excepto O4W), actúan doblemente como donoras y aceptoras. Los átomos de oxígeno del ion tiosulfato, en cambio, actúan como aceptores. Las fuerzas de las interacciones van desde normales a débiles, con distancias H...O mayores a 1.80 Å (Tabla 4.5).

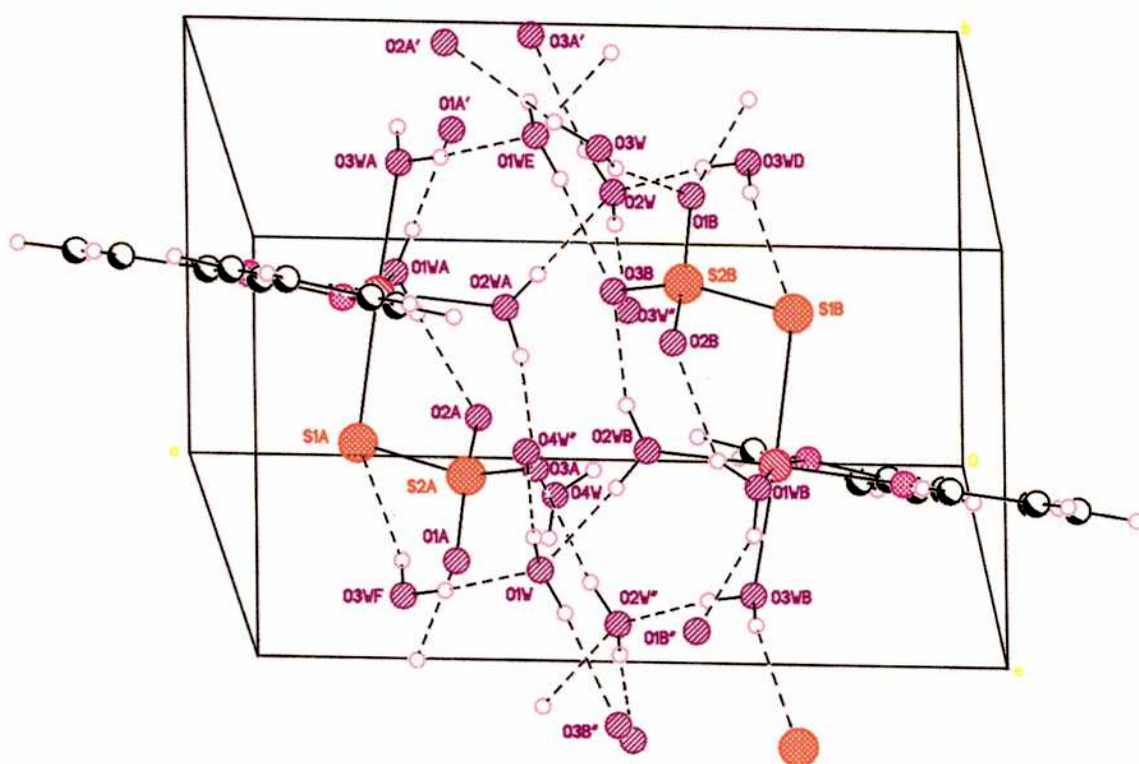


Figura 4.4: Empaquetamiento de 28Bipy

Tabla 4.5: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å, °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
O1WA-H1A1...O1A ⁱ	0.80(4)	1.88(4)	2.676(7)	178(6)
O1WA-H1A2...O2A	0.80(4)	1.95(5)	2.735(7)	165(11)
O2WA-H2A1...O2W	0.79(4)	2.02(4)	2.795(7)	171(9)
O2WA-H2A2...O3A	0.84(4)	1.94(4)	2.761(7)	168(11)
O3WA-H3A1...O1W ⁱ	0.80(4)	1.95(4)	2.751(7)	174(9)
O3WA-H3A2...S1A ⁱ	0.82(4)	2.49(5)	3.284(5)	164(9)
O1WB-H1B1...O2B	0.84(4)	2.02(8)	2.725(7)	142(11)
O1WB-H1B2...O1B ⁱⁱ	0.83(4)	1.94(8)	2.716(7)	157(14)
O2WB-H2B1...O3B	0.84(4)	1.94(4)	2.758(7)	163(7)
O2WB-H2B2...O1W	0.81(4)	2.00(5)	2.807(8)	171(12)
O3WB-H3B1...S1B ⁱⁱ	0.80(4)	2.52(4)	3.279(5)	160(7)
O3WB-H3B2...O2W ⁱⁱ	0.81(4)	1.99(4)	2.772(7)	164(9)
O1W-H11...O4W ⁱⁱⁱ	0.78(4)	1.88(4)	2.656(9)	174(14)
O1W-H12...O3B ⁱⁱ	0.81(4)	2.09(4)	2.894(8)	173(10)
O2W-H21...O3A ⁱ	0.83(4)	2.09(4)	2.911(8)	172(12)
O2W-H22...O3W ^{iv}	0.80(4)	1.92(4)	2.710(8)	171(6)
O3W-H31...O1B	0.83(4)	2.08(4)	2.874(8)	162(7)
O3W-H32...O2A ^v	0.83(4)	2.12(4)	2.941(9)	173(11)

Códigos de simetría:

i) x, y+1, z; ii) x, y-1, z; iii) x, 1-y, z-1/2; iv) x, 2-y, 1/2+z; v) x, 2-y, z-1/2.

2. Compuesto (3): 28fen (P-1)

En la Figura 4.5 se muestra una proyección de la estructura. La misma tiene características semejantes al compuesto **2 (28bipy)** conteniendo la misma esfera de coordinación. También presenta un ambiente octaédrico distorsionado alrededor del metal, debido a la tensión que genera el carácter quelante de la fenantrolina, cuyo ángulo de coordinación es de 80.63(6)°.

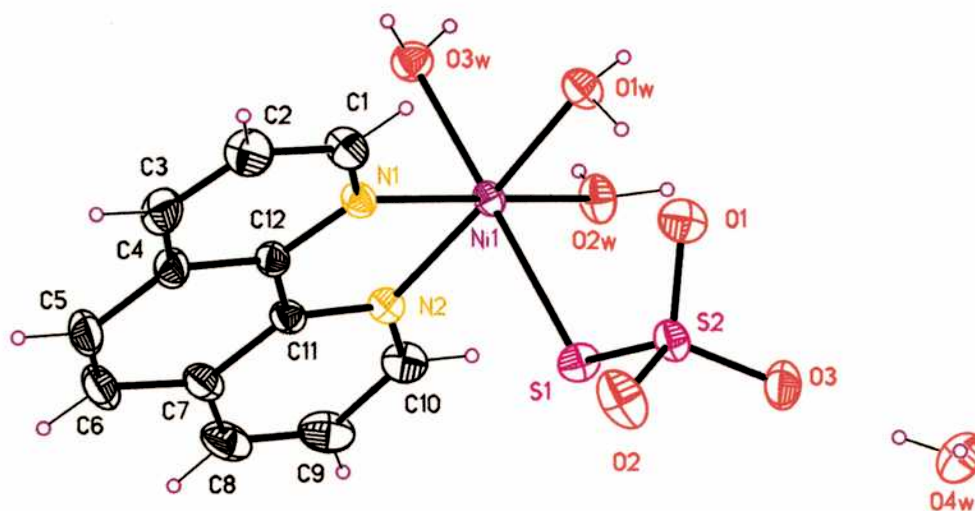


Figura 4.5: 28Fen

El ion tiosulfato presenta ángulos dentro de los valores normales. Es marcadamente visible que uno de los ángulos entre dos oxígenos y el azufre es menor, (O3-S2-O1 108.55(9) ° vs. 110.66(10) ° y 110.87(10) °), debido a que estos dos oxígenos están doblemente involucrados en uniones puente de hidrógeno. Los ángulos S1-S2-Ox, oscilan desde 107.34(8) ° a 110.08(6) °. El promedio de las distancias S-O coincide con el encontrado para la unidad iónica libre (1.47 Å). Estas se presentan con una leve dispersión alrededor de este valor, posiblemente por las interacciones puente de hidrógeno en las que están involucradas (Tabla 4.6).

También se observa en este compuesto el mismo efecto de diferenciación de las distancias Ni-O entre dos grupos como fue mencionado para el compuesto **2 (28bipy)**. La distancia Ni-O *trans* al tiosulfato es de 2.1125(15)Å a diferencia un promedio de 2.0717(14)Å para las distancias *cis*.

Tabla 4.6: Distancias y ángulos de unión de unión (en Å y en °).

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni(1)-N(2)	2.0658(15)	Ni(1)-S(1)	2.4488(10)
Ni(1)-N(1)	2.0695(14)	S(1)-S(2)	2.0031(9)
Ni(1)-O(1W)	2.0634(14)	S(2)-O(1)	1.4865(15)
Ni(1)-O(2W)	2.0800(14)	S(2)-O(2)	1.4570(14)
Ni(1)-O(3W)	2.1125(15)	S(2)-O(3)	1.4757(15)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
O1W-Ni1-N2	175.69(5)	O3W-Ni1-S1	177.69(4)
O1W-Ni1-N1	95.18(6)	O2W-Ni1-S1	90.23(5)
N2-Ni1-N1	80.63(6)	N1-Ni1-S1	95.52(5)
O1W-Ni1-O2W	93.02(6)	N2-Ni1-S1	86.29(5)
N2-Ni1-O2W	91.03(6)	S2-S1-Ni1	116.33(3)
N1-Ni1-O2W	169.51(6)	O2-S2-O1	110.87(10)
O1W-Ni1-O3W	86.59(6)	O2-S2-O3	110.66(10)
N2-Ni1-O3W	92.06(6)	O3-S2-O1	108.55(9)
N1-Ni1-O3W	85.79(6)	O1-S2-S1	110.08(6)
O2W-Ni1-O3W	88.19(6)	O2-S2-S1	109.27(7)
O1W-Ni1-S1	95.18(5)	O3-S2-S1	107.34(8)

Las moléculas también están fuertemente interconectadas unas con otras a través de una red de uniones puente de hidrógeno (Figura 4.6). Aquí también las moléculas de agua presentes en la estructura actúan doblemente como donoras y aceptoras. Los átomos de oxígeno del ion tiosulfato, así como el O4W de una molécula de agua de hidratación, en cambio, actúan como aceptores (Tabla 4.7).

Tabla 4.7: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
O1W-H1WA...O3 ⁱ	0.76(3)	2.02(3)	2.783(2)	176(3)
O1W-H1WB...O1	0.86(3)	1.82(3)	2.679(2)	171(3)
O2W-H2WB...O2 ⁱⁱ	0.80(3)	1.92(3)	2.714(2)	169(3)
O2W-H2WA...O1 ⁱ	0.86(3)	2.02(3)	2.880(2)	170(3)
O3W-H3WB...O4W ⁱ	0.78(3)	2.05(3)	2.816(2)	164(3)
O3W-H3WA...O4W ⁱⁱⁱ	0.81(3)	1.99(3)	2.795(2)	170(3)
O4W-H4WB...O3	0.84(3)	1.90(3)	2.723(2)	165(3)
O4W-H4WA...O1 ^{iv}	0.82(3)	2.06(3)	2.869(2)	167(3)

Códigos de simetría:

i) 1-x, 1-y, 1-z; ii) x-1, y, z; iii) x-1, y-1, z; iv) 2-x, 1-y, 1-z.

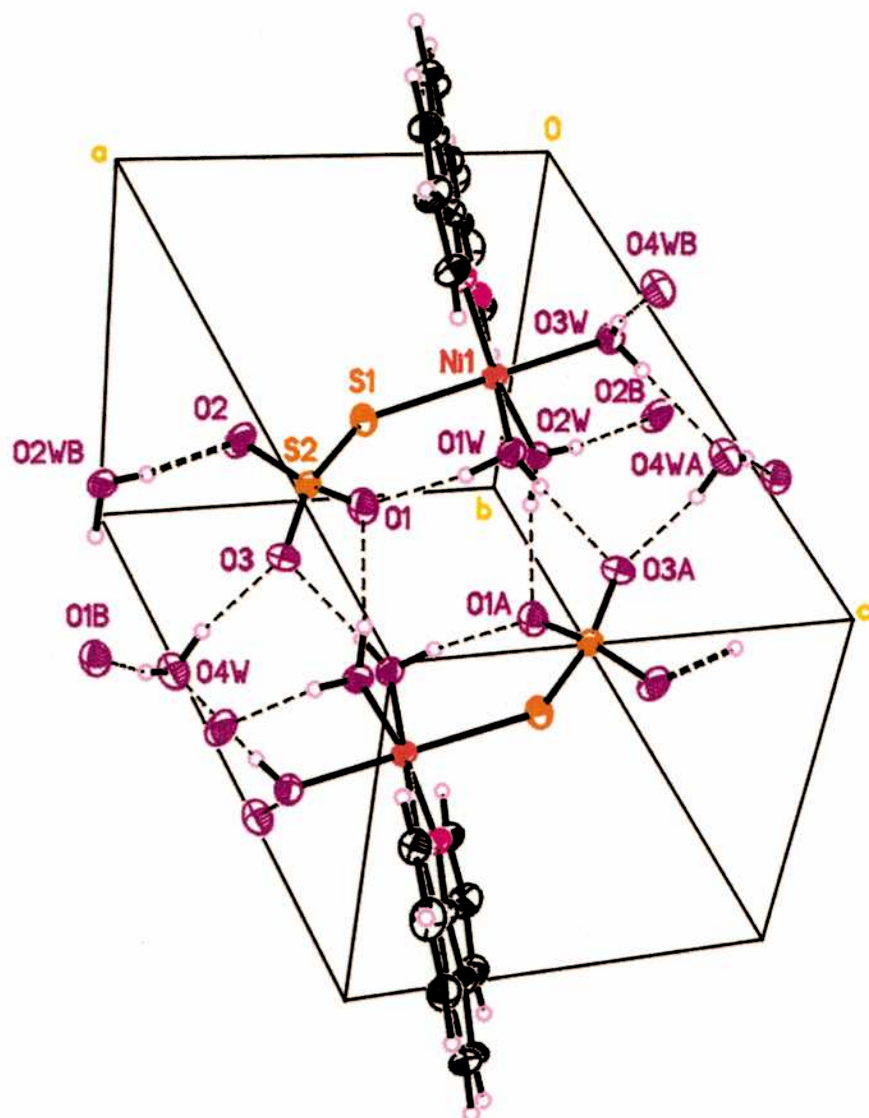


Figura 4.6: Empaquetamiento de 28Fen

3. Compuesto (4): 28dmbpy (P-1)

La estructura de este compuesto está formada por monómeros, con el catión Ni^{2+} unido a la base orgánica a través de dos nitrógenos, a dos moléculas de agua y a una de metanol por átomos de oxígeno y al anión tiosulfato a través del azufre (Figura 4.7). La geometría general del poliedro es bastante regular excepto para el ángulo N1-Ni-N2 de $79.45(7)^\circ$ exigido por el carácter quelante de la 4,4'-dimetil 2,2'-dipiridil, que se abreviará *dmbpy*. Esta regularidad también se puede observar en la pequeña dispersión de las uniones similares Ni-N: 2.0542(15) Å y 2.0607(16) Å, Ni-O: 2.0796(15) Å, 2.0866(14) Å y 2.1255(14) Å. Los ángulos esperables de 90° están comprendidos dentro del rango de $79.45(7)^\circ$ a $97.81(5)^\circ$, mientras que los ángulos esperables de 180° se presentan en el rango de $171.94(5)^\circ$ a $173.26(5)^\circ$ (Tabla 4.8).

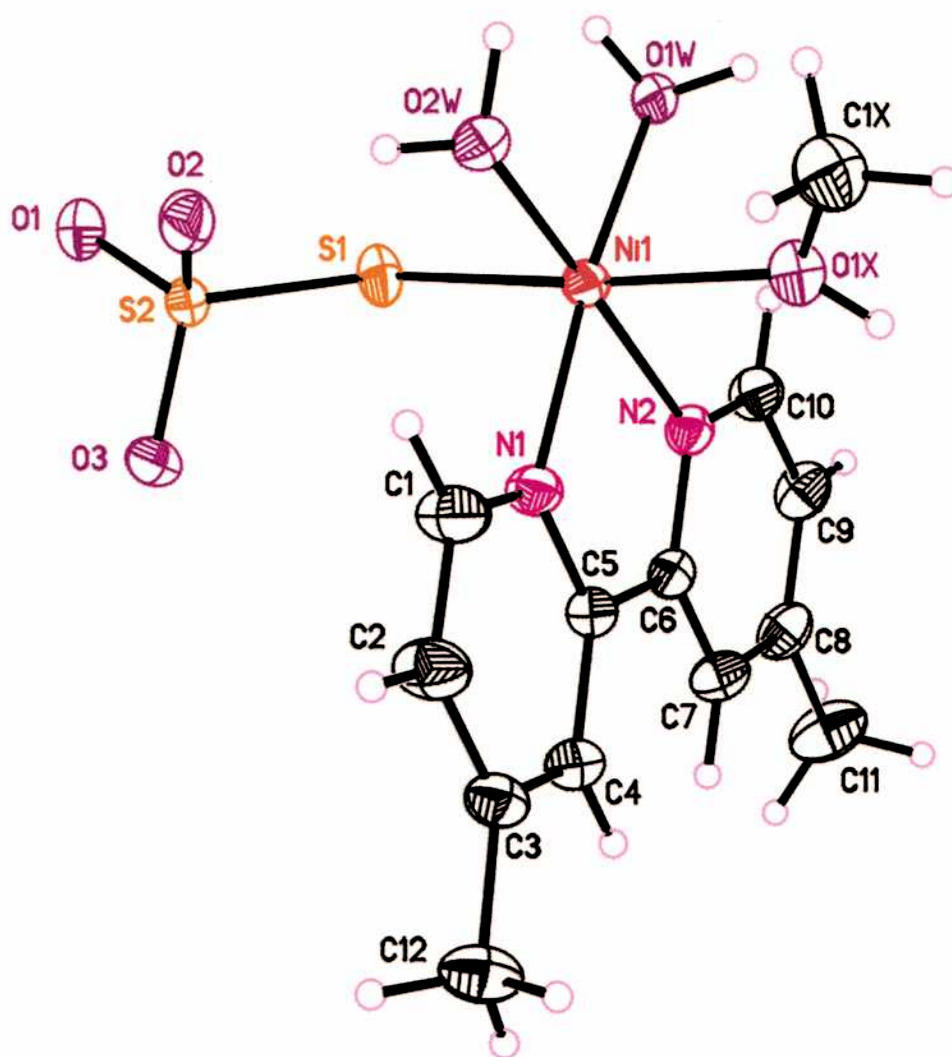


Figura 4.7: 28dmbpy

Tabla 4.8: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °).

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni1-N2	2.0607(16)	Ni1-S1	2.4337(8)
Ni1-N1	2.0542(16)	S2-S1	2.0050(9)
Ni1-O2W	2.0796(15)	S2-O1	1.4756(15)
Ni1-O1W	2.0866(14)	S2-O2	1.4752(15)
Ni1-O1X	2.1255(14)	S2-O3	1.4640(14)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N2-Ni1-N1	79.45(7)	N1-Ni1-S1	97.81(5)
N2-Ni1-O2W	93.95(6)	O2W-Ni1-S1	94.41(5)
N1-Ni1-O2W	171.94(5)	O1W-Ni1-S1	84.15(4)
N2-Ni1-O1W	173.26(5)	O1X-Ni1-S1	172.64(4)
N1-Ni1-O1W	94.10(6)	O1-S2-O2	109.09(9)
O2W-Ni1-O1W	92.32(6)	O1-S2-O3	111.02(9)
N2-Ni1-O1X	86.89(6)	O3-S2-O2	110.47(10)
N1-Ni1-O1X	88.78(6)	O1-S2-S1	106.12(7)
O2W-Ni1-O1X	88.35(6)	O2-S2-S1	109.35(6)
O1W-Ni1-O1X	88.93(5)	O3-S2-S1	110.67(7)
N2-Ni1-S1	91.09(5)		

La base *dmbpy* presenta una leve desviación de la regularidad que merece ser mencionada, correspondiente a una pequeña rotación de 7.9° de los dos anillos planos alrededor de la unión entre los átomos C5-C6. Por otro lado, su carácter quelante fuerza a disminuir los ángulos N(1,2)-C5-C6 con respecto a lo esperado. Fuera de estas desviaciones la geometría está dentro de lo normal. El grupo se coordina al catión casi sin sesgarse. El plano de coordinación N1-Ni-N2, y el plano medio de la *dmbpy* forman un ángulo diedro de 3.5° .

El grupo tiosulfato, como siempre que se coordina por el azufre, presenta uniones S-O y ángulos S-S-O bastante regulares (rango: $1.4640(15)$ Å a $1.4757(15)$ Å y $106.12(7)^\circ$ a $110.67(7)^\circ$, respectivamente).

Los monómeros se organizan en cadenas dobles o "tiras" paralelas a la dirección $\langle 100 \rangle$, a través de una red fuertemente tejida de interacciones puente de hidrógeno. Todos los oxidrilos disponibles en la estructura actúan como donores, y todos los oxígenos de los iones tiosulfatos, como aceptores. Las conexiones entre las cadenas dobles se realizan por medio de contactos más débiles C-H...O. La Figura 4.8 muestra una imagen detallada de la forma en que se arman estas interacciones. La Tabla 4.9 provee la información numérica correspondiente.

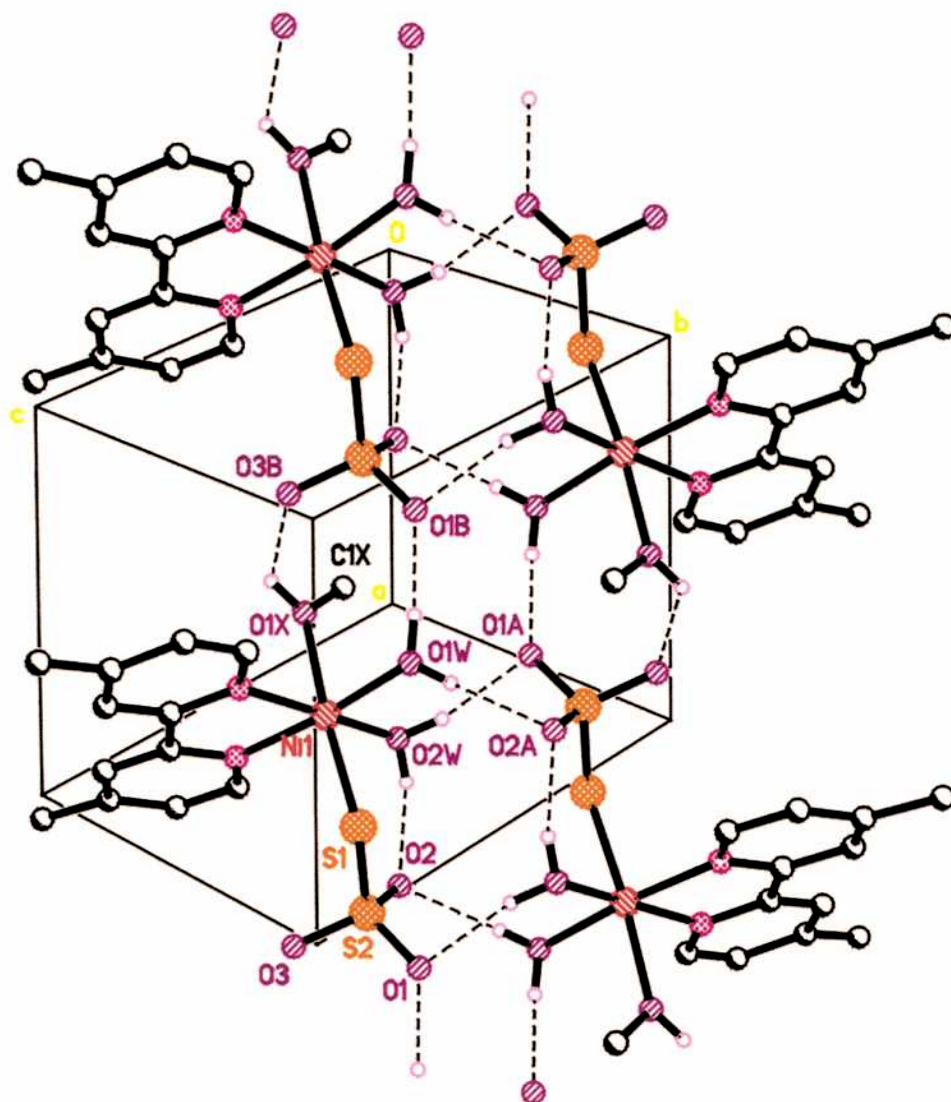


Figura 4.8: Empaquetamiento de 28dmbpy

Tabla 4.9: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA
O1W-H1WA...O2 ⁱ	0.82	2.03	2.852(2)	175.5
O1W-H1WB...O1 ⁱⁱ	0.86	1.89	2.7364(19)	172.4
O2W-H2WA...O2	0.82	1.93	2.722(2)	161.4
O2W-H2WB...O1 ⁱ	0.89	2.01	2.878(2)	162.0
O1X-H1X...O3 ⁱⁱ	0.86	2.10	2.670(2)	123.5

Códigos de simetría:

i) 1-x, 2-y, -z; ii) x-1, y, z.

TIOSULFATO BIDENTADO POR AZUFRE Y OXÍGENO.

Compuestos:

- 5, 28ff.** (Tiosulfato-S, O) *bis*(1, 10-fenantrolina-N, N') níquel (II)hidrato metanol solvato.
- 6, 28bb.** (Tiosulfato-S, O) *bis*(2, 2'-dipiridil-N, N') níquel (II) hidrato metanol solvato.
- 7, 28neoa.** (Tiosulfato-S, O) monoacuo (2,9 - dimetil-1,10 fenantrolina-N, N') níquel (II) hidrato metanol solvato.
- 8, 28terpy1.** (Tiosulfato-S, O) monoacuo (2, 2':6',2''-terpiridina-N, N', N'') níquel (II) hemihidrato.
- 9, 28dpyam.** (Tiosulfato-S, O) *bis*(dipiridilamina-N, N') níquel (II) hemihidrato.
- 10, 28bbip.** (Tiosulfato-S, O) dimetilformamida (2, 6-*bis*(2-bencimidazolil) piridina-N, N', N'') níquel (II) monohidrato.
- 11, 25fenh.** (Tiosulfato-S, O) *bis*(1,10-fenantrolina-N, N') manganeso (II) metanol solvato.

Se confirmó la coordinación bidentada para el ión tiosulfato sugerida por el análisis de espectroscopia infrarroja en los compuestos **5 (28ff)** y **9 (28dpyam)**. A pesar que los compuestos **5 (28ff)**, **6 (28bb)**, **9 (28dpyam)** y **11 (25fenh)** no son isoestructurales, ellos tienen en común que son monoméricos y que todos los ligandos actúan como bidentados. En estos compuestos, las esferas de coordinación del níquel y del manganeso son similares, presentando una coordinación octaédrica distorsionada del tipo (Ni/Mn)N₄SO. El compuesto **7 (28neoa)** es el primer complejo conteniendo tiosulfato y níquel pentacoordinado descrito hasta ahora. Los compuestos **8 (28terpy1)** y **10 (28bbip)** también presentan al catión Ni²⁺ involucrado en una esfera de coordinación octaédrica, con dos posiciones ocupadas por un átomo de azufre y otro de oxígeno del tiosulfato, tres nitrógenos del ligando orgánico, y finalmente, un oxígeno de una molécula de agua o de una molécula de dimetilformamida en cada caso.

1. Compuesto (5): 28ff (P-1)

Estos cristales son altamente inestables fuera de sus aguas madres. Son estabilizados en solución por un número no totalmente determinado de moléculas de solvatación de agua y metanol. Además, contienen dos moléculas en la unidad asimétrica, ocupando posiciones generales del grupo espacial P-1 (Figura 4.9). Aquí también se presenta el hecho curioso de un pseudo-centro no cristalográfico de simetría en $x=0.252(4)$, $y=0.487(2)$ y $z=0.255(2)$, el cual relaciona a las dos unidades. El nivel de esta pseudosimetría puede ser evaluado por un acuerdo de cuadrados mínimos. Para esto se tomaron los átomos de una de las dos moléculas y las posiciones invertidas de los átomos de la otra. La desviación media encontrada en el acuerdo de los pares es de 0.0719 Å. Existe un mayor desvío para el grupo tiosulfato, (0.113 Å para O1A-O1B, 0.159 Å para O2A-O2B y de 0.237 Å para O3A-O3B), y una mayor concordancia para los grupos planares de la fenantrolina (Rango: 0.132 Å C2A-C2B y 0.014 Å C2D-C2C). Este acuerdo, empeora notablemente cuando se incluyen las moléculas de solvente y esto podría estar indicando la causa de por qué la estructura no cristaliza en un grupo espacial con mayor simetría, (monoclínico con una sola molécula en la unidad asimétrica). Como resultado de esta pseudosimetría, ambos átomos de níquel tienen

entornos casi idénticos, con las cuatro distancias Ni-N (entre 2.071(3) Å y 2.094(3) Å) normales para un catión de níquel hexacoordinado (Tabla 4.10). Estas distancias son levemente más largas que aquellas observadas en los compuestos **2** (**28bipy**), **3** (**28fen**) y **4** (**28dmbpy**) donde el ion tiosulfato se coordina al níquel por intermedio del azufre (entre 2.042(6) Å y 2.071(14) Å).

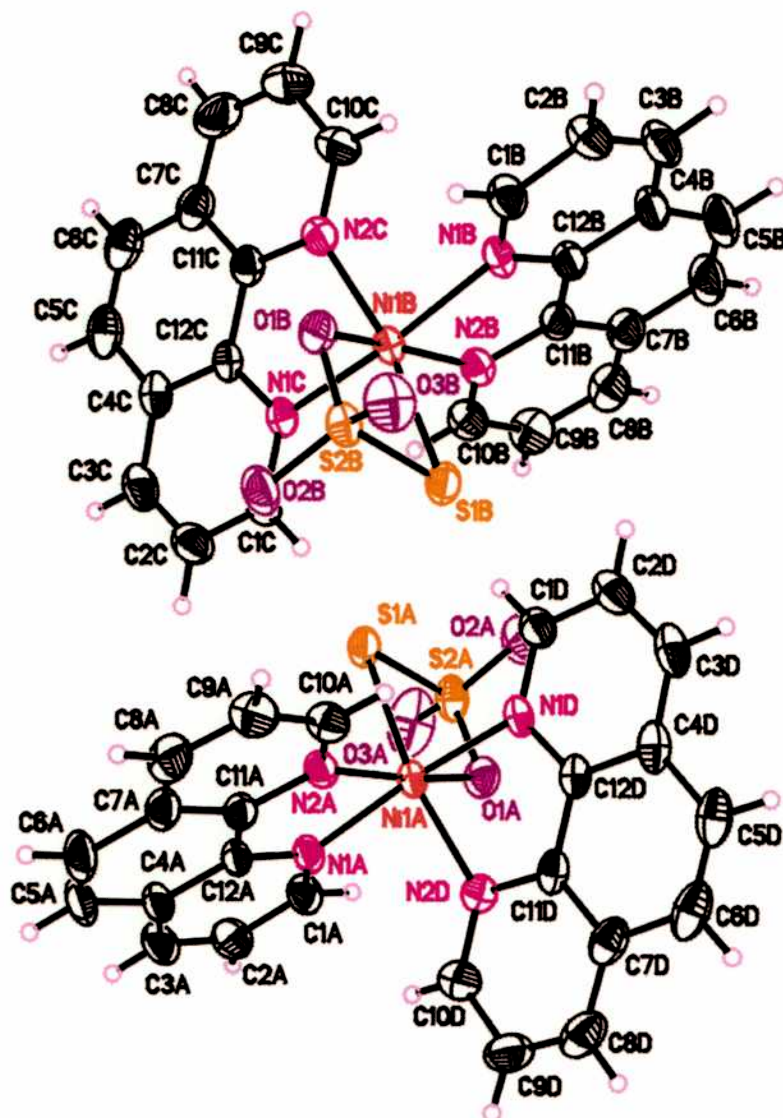


Figura 4.9: 28ff

La esfera de coordinación se completa con un ion tiosulfato bidentado a través de azufre y de oxígeno de manera similar al complejo conteniendo tiourea de Gasparri et al. 1969. El promedio de las distancias Ni-S, 2.4618(11) Å, se compara bien con los valores provenientes de complejos reportados donde se presentan uniones Ni-S.

Un hecho relevante observado en el anión es el alargamiento considerable observado en la unión S-O involucrando al átomo de oxígeno que se coordina al metal, al compararlo con los no coordinados. Las distancias S-O_{coord} son de 1.494(3) Å y 1.492(3) Å y las distancias promedio S-O_{nocoord} son de 1.447(3) Å y de 1.451(3) Å para las moléculas (A) y (B) respectivamente. Se observan ángulos S-S-O más pequeños. Los ángulos S-S-O_{coord} son de 102.59(11) ° y 102.64(11) ° mientras que el promedio para S-S-O_{nocoord} es de 110.12(16) ° y 109.75(14) ° para las moléculas (A) y (B)

respectivamente (Tabla 4.10). Efectos similares han sido reportados en la literatura. (Kubas & Ryan 1984, Murdock et al. 1985, Kim & Coucouvanis 1993, Gasparri et al. 1969).

Tabla 4.10: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °).

<i>Unidad A</i>		<i>Unidad B</i>	
Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni1A-N1A	2.086(3)	Ni1B-N1C	2.087(3)
Ni1A-N2A	2.071(3)	Ni1B-N2C	2.092(3)
Ni1A-N1D	2.092(3)	Ni1B-N1B	2.082(3)
Ni1A-N2D	2.094(3)	Ni1B-N2B	2.076(3)
Ni1A-O1A	2.093(3)	Ni1B-O1B	2.110(3)
Ni1A-S1A	2.4613(11)	Ni1B-S1B	2.4624(11)
S1A-S2A	2.0249(14)	S1B-S2B	2.0260(13)
S2A-O1A	1.494(3)	S2B-O1B	1.492(3)
S2A-O2A	1.445(3)	S2B-O2B	1.450(3)
S2A-O3A	1.449(3)	S2B-O3B	1.452(3)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
S2A-S1A-Ni1A	78.56(5)	S2B-S1B-Ni1B	78.69(4)
O2A-S2A-O1A	110.50(18)	O2B-S2B-O1B	111.26(16)
O2A-S2A-O3A	113.8(2)	O2B-S2B-O3B	111.89(18)
O3A-S2A-O1A	109.2(2)	O3B-S2B-O1B	111.15(17)
O1A-S2A-S1A	102.59(11)	O1B-S2B-S1B	102.64(11)
O2A-S2A-S1A	110.09(15)	O2B-S2B-S1B	110.24(13)
O3A-S2A-S1A	110.15(16)	O3B-S2B-S1B	109.26(14)

Las moléculas de fenantrolina son básicamente planas, con las desviaciones de los planos medios de 0.0184 Å, 0.0252 Å, 0.0154 Å, 0.0197 Å, (para los grupos fenantrolina A, B, C, D). Las mismas son casi perpendiculares entre ellas en cada octaedro (85.1 ° entre A y D y 83.6 ° entre B y C) . Los ángulos formados entre el plano medio que definen los átomos Ni1-O1-S1-S2, para el ion tiosulfato, y las moléculas de fenantrolinas son de 89.2 °, 91.7 °, 92.2 ° y 85.4 ° para A, D, C y B respectivamente.

La calidad de los resultados obtenidos no permite un análisis detallado del esquema de uniones puente de hidrógeno. Sin embargo un gran número de protones disponibles para dichas interacciones, así como también la evidencia de varios contactos O...O menores a 3 Å, permite hablar de un sistema algo complejo de red de uniones puente de hidrógeno que interconectan los monómeros. Lamentablemente, los hidrógenos involucrados no pudieron ser encontrados directamente. Más aún, el hecho que la pérdida de las moléculas de solvente que tiene lugar en condiciones atmosféricas destruye prácticamente al cristal, es otra evidencia del rol estabilizante de estas interacciones.

2. Compuesto (6):28bb (C2/c)

Como se observa en la Figura 4.10, los cuatro átomos de nitrógeno de la coordinación son provistos por dos grupos bidentados de bipyridina.

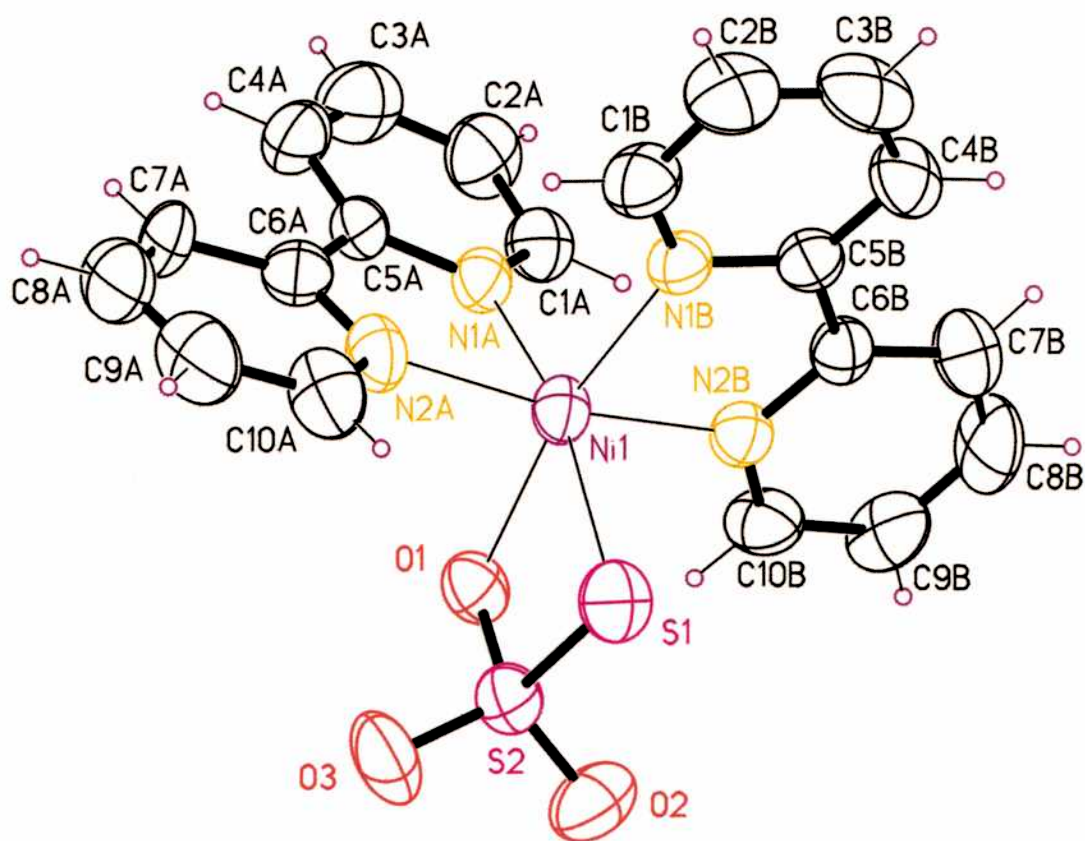


Figura 4.10: 28bb

En este compuesto el rango de las distancias Ni-N es de 2.060(5) Å a 2.095(6) Å y los ángulos de coordinación de 79.1(2) ° y 78.2(2) °. En el ion tiosulfato se observa la misma tendencia que en el compuesto anterior referido a las distancias y ángulos. Hay un estiramiento de la unión S-O_{coord} y una disminución en el ángulo S-S-O_{coord}. Corresponde al ion tiosulfato el menor ángulo de coordinación de 73.81(15)° (Tabla 4.11).

Tabla 4.11: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni1-N1B	2.076(5)	Ni1-S1	2.465(2)
Ni1-N2B	2.060(5)	S1-S2	2.024(3)
Ni1-N1A	2.078(6)	S2-O1	1.485(5)
Ni1-N2A	2.095(6)	S2-O2	1.457(5)
Ni1-O1	2.125(5)	S2-O3	1.456(5)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N2B-Ni1-N1B	79.1(2)	N1A-Ni1-S1	166.88(16)
N2B-Ni1-N1A	93.6(2)	N2A-Ni1-S1	97.49(19)
N1B-Ni1-N1A	95.6(2)	O1-Ni1-S1	73.81(15)
N2B-Ni1-N2A	170.6(2)	N1B-Ni1-S1	97.27(17)
N1B-Ni1-N2A	96.9(2)	O2-S2-O1	110.6(3)
N1A-Ni1-N2A	78.2(2)	O3-S2-O2	111.7(4)
N2B-Ni1-O1	92.9(2)	O3-S2-O1	110.4(3)
N1B-Ni1-O1	168.0(2)	O1-S2-S1	103.2(2)
N1A-Ni1-O1	93.8(2)	O2-S2-S1	110.6(2)
N2A-Ni1-O1	92.3(2)	O3-S2-S1	110.2(3)
N2B-Ni1-S1	91.50(17)		

Las moléculas de bipyridina A y B presentan una notable torsión de 4.4° y 6.8° entre los grupos piridínicos individuales a lo largo de la unión C5-C6. Entre ellas presentan un ángulo de 99.7° . Ambas moléculas son casi perpendiculares con respecto al plano de coordinación del grupo tiosulfato, siendo los ángulos de 91.3° y 89.4° para A y B respectivamente.

Aquí, como en el caso anterior, los cristales son altamente inestables y tampoco es posible discutir las uniones puente de hidrógeno, pues para varias de las moléculas de solvatación no se encontraron los átomos de hidrógeno. Pero también se deduce que es muy importante la estabilización del cristal por estas moléculas de solvente que no pudieron ser determinadas completamente.

3. Compuesto (7): 28neoa (C2/c)

Este compuesto es monomérico, el catión Ni^{2+} se presenta pentacoordinado, siendo el primer caso reportado para un complejo de níquel y el ion tiosulfato (Figura 4.11). Este último actúa de forma bidentada a través de azufre y de oxígeno.

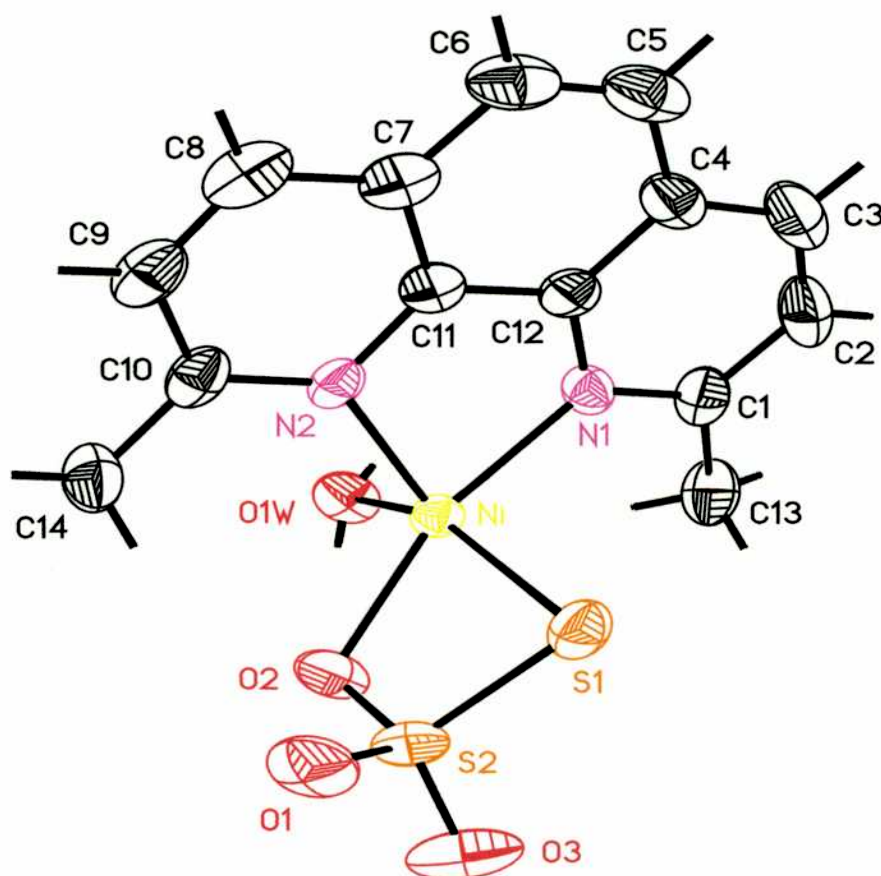


Figura 4.11: 28neoa

Completan el entorno del catión Ni^{2+} el ligando orgánico, neocuproína, que utiliza los dos átomos de nitrógeno y finalmente una molécula de agua. La geometría de la esfera de coordinación es cercana a la pirámide cuadrada, donde la posición apical esta ocupada por el átomo N2 de la molécula de neocuproína. Los átomos S1, O2, O1W y N1 definen la base cuadrada algo distorsionada. La mayor desviación del plano medio de esta base es de 0.102 Å y corresponde al átomo O1W. El alejamiento del níquel es de 0.34 Å hacia el sitio apical y la línea Ni-N2 se encuentra a 15.9 ° de la normal al plano.

Los tres tipos diferentes de unión al níquel, (Ni-O, Ni-S y Ni-N), son significativamente más cortos que aquellas encontradas para complejos octaédricos (Tabla 4.12). Este comportamiento es esperable para mantener la valencia de unión del catión Ni^{2+} utilizando este número de coordinación menor (Brown & Altermatt, 1985).

Las distancias S-O en el ion tiosulfato no difieren de las encontradas en los otros compuestos presentados. La coordinación de éste anión al níquel no parece afectar la longitud de la unión S-S, sin embargo se nota una pequeña diferencia en ésta distancia que es levemente más corta que el promedio para las estructuras presentadas (2.0005 Å a diferencia de un promedio de 2.0220 Å). Por el contrario se nota una fuerte influencia en la longitud de la unión S-O cuando el oxígeno está involucrado en la coordinación. La distancia S-O_{coord} es de 1.485(4) Å mientras que las distancias S-O_{nocoord} son de 1.444(4) Å y 1.448(3) Å. Se observa la misma tendencia en los ángulos S-S-O y O_x-S-O_x, siendo siempre menores los que contienen al oxígeno coordinado.

Tabla 4.12: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni-N1	2.033(4)	S1-S2	2.0005(19)
Ni-N2	2.025(4)	S2-O1	1.448(4)
Ni-O1W	2.003(4)	S2-O2	1.485(4)
Ni-O2	2.051(3)	S2-O3	1.444(4)
Ni-S1	2.3605(15)		
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
O1W-Ni-N1	97.86(16)	O2-Ni-S1	75.88(10)
O1W-Ni-N2	101.09(16)	S2-S1-Ni	79.01(6)
N2-Ni-N1	82.03(16)	O1-S2-O2	110.8(3)
O1W-Ni-O2	86.41(14)	O3-S2-O2	110.1(2)
N2-Ni-O2	112.60(16)	O3-S2-O1	112.3(3)
N1-Ni-O2	163.81(15)	O1-S2-S1	110.1(2)
O1W-Ni-S1	152.32(13)	O2-S2-S1	101.75(14)
N2-Ni-S1	105.27(11)	O3-S2-S1	111.4(2)
N1-Ni-S1	94.01(12)		

Los monómeros están relacionados a través de uniones puente de hidrógenos que involucran moléculas de agua (Figura 4.12). Una de las moléculas de agua actúa de manera de conectar unidades a lo largo de la dirección <010>, es decir del eje **b**, a través de los contactos (O(1W)-H(1WB)...O(1)) formando cadenas. La otra molécula de agua de hidratación conecta de a pares estas cadenas a través de la interacción (O(2w)-H(2w)...O(3)). Las moléculas de metanol desordenadas están unidas a la estructura principal a través de contactos del tipo (O(1W)-H(1WB)...O(1M)) (Tabla 4.13).

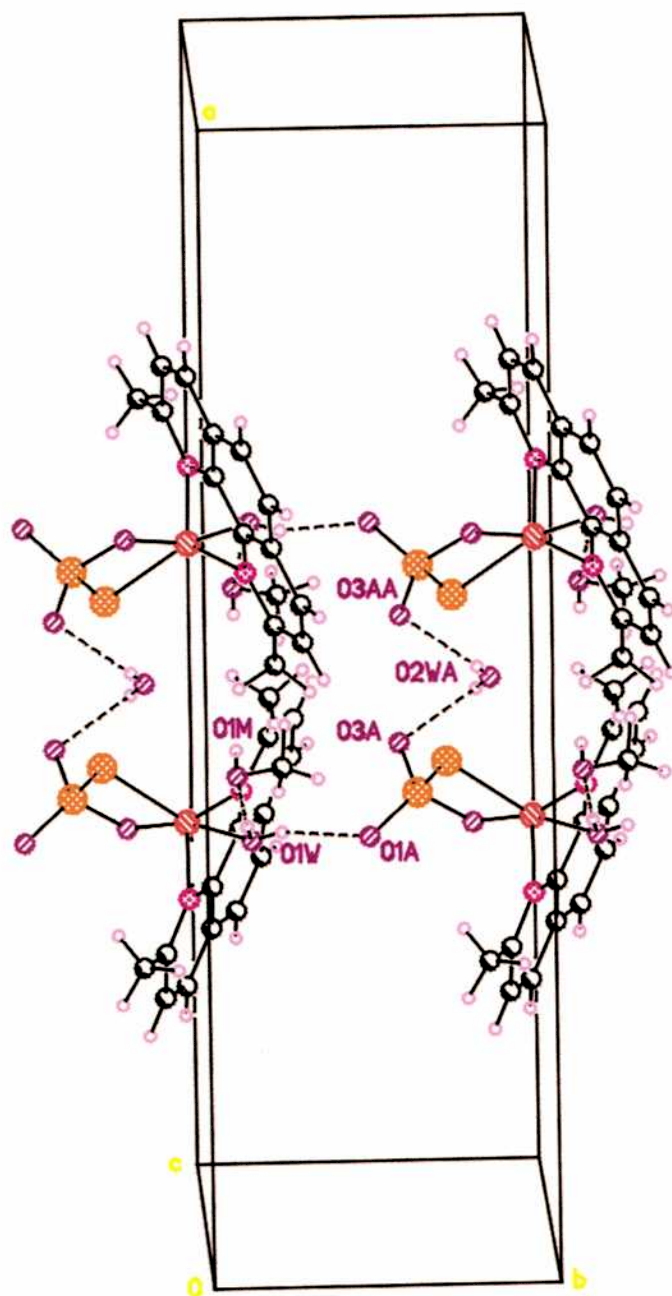


Figura 4.12: Empaquetamiento de 28neoa

Tabla 4.13: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA
O1W-H1WB...O1M	0.831	1.882	2.697	166.45
O1W-H1WA...O1 ⁱ	0.714	2.005	2.693	161.70
O2W-H2W...O3 ⁱⁱ	0.681	2.267	2.870	148.49

Códigos de simetría:

i) $x, y+1, z$; ii) $1-x, y, 1/2-z$.

4. Compuesto (8): 28terpy2 (C2/c)

Esta estructura consiste en monómeros, donde el níquel se encuentra en el centro de un entorno octaédrico formado por tres átomos de nitrógeno de una molécula de terpiridina tridentada, un azufre y un oxígeno del ion tiosulfato bidentado y finalmente una molécula de agua. La estructura se completa con la mitad de una molécula de agua, debido a que ocupa una posición especial (0, y, 1/4) (Figura 4.13).

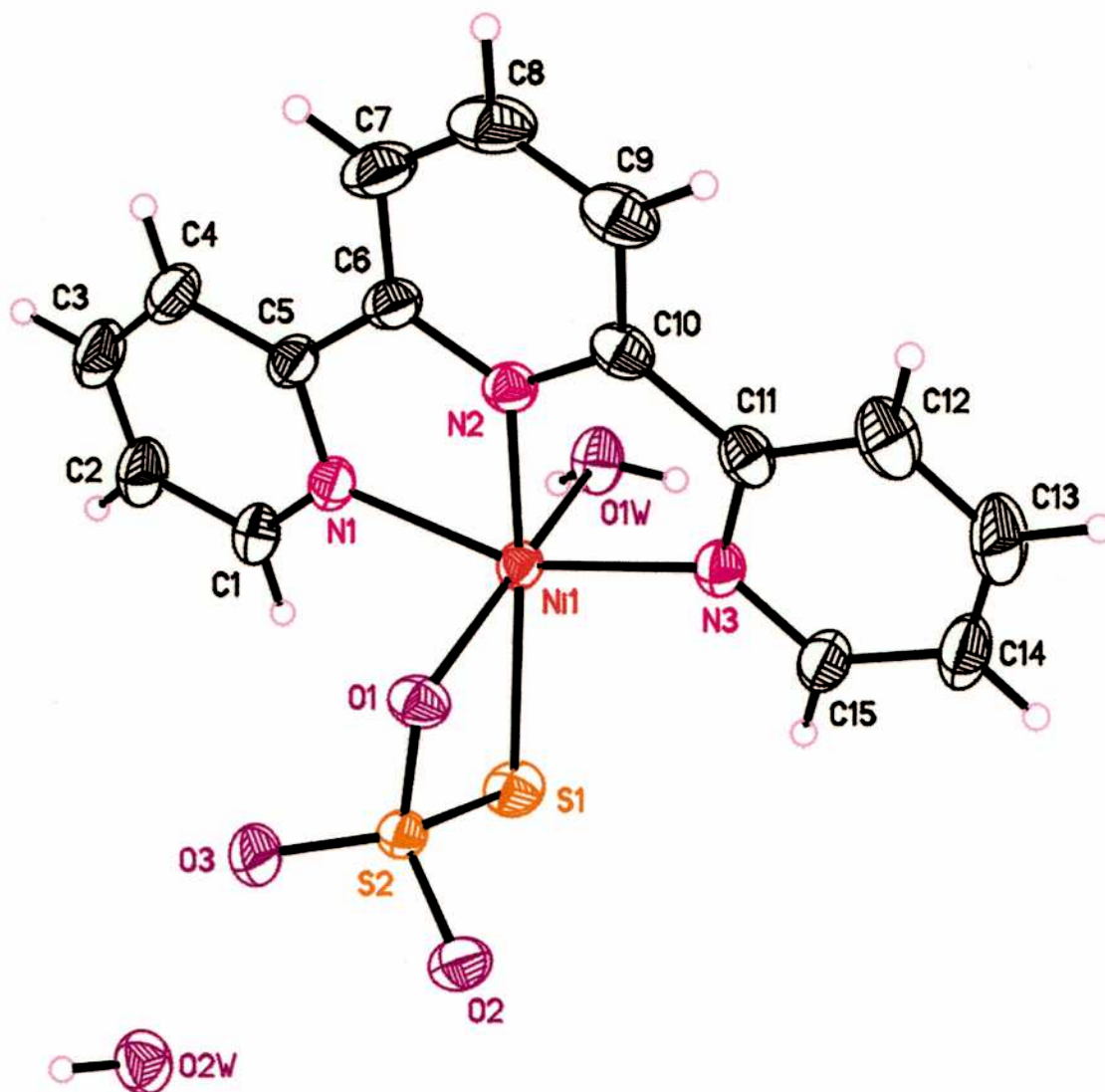


Figura 4.13: 28terpy2

Las distorsiones en la geometría de coordinación son grandes, en distancias de unión y en ángulos, como consecuencia de las restricciones que impone el carácter quelante de los ligandos (Tabla 4.14). Esto se evidencia en la imposibilidad de que las tres distancias de los nitrógenos de la terpiridina al metal sean equidistantes. Una de las tres, de 1.9981(13) Å, es significativamente más corta que las otras dos (2.0849(13) Å y 2.0968(15) Å). Además la tensión que surge de la coordinación tiende a deformar la molécula hacia una forma cónica, estando las alas laterales dobladas 3.3 ° y en 6.4 ° respectivamente con respecto al anillo central.

Tabla 4.14: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni1-N2	1.9981(13)	Ni1-S1	2.3987(6)
Ni1-O1W	2.0720(12)	S1-S2	2.0228(7)
Ni1-N1	2.0849(13)	S2-O1	1.4859(11)
Ni1-N3	2.0968(15)	S2-O2	1.4684(12)
Ni1-O1	2.1485(12)	S2-O3	1.4571(13)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N2-Ni1-O1W	92.79(5)	N1-Ni1-O1	91.62(5)
N2-Ni1-N1	78.77(6)	N3-Ni1-O1	93.39(5)
O1W-Ni1-N1	86.06(5)	N2-Ni1-S1	168.04(4)
N2-Ni1-N3	77.96(5)	O1W-Ni1-S1	99.15(4)
O1W-Ni1-N3	91.33(5)	N1-Ni1-S1	102.54(5)
N1-Ni1-N3	156.43(5)	N3-Ni1-S1	101.01(4)
N2-Ni1-O1	93.19(5)	O1-Ni1-S1	74.93(3)
O1W-Ni1-O1	173.04(5)		

El ion tiosulfato evidencia el usual estiramiento en la unión S-O involucrada directamente en la coordinación al catión metálico, así la distancia S-O₁ de 1.4859(11) Å es sensiblemente más larga que las otras dos uniones S-O de 1.4571(13) Å y 1.4684(12) Å. Como ya se observó anteriormente, esta diferencia en esta unión también afecta el ángulo S-S-O_{coord}, siendo de 103.38(5) °, a diferencia de 110.11(7) ° y 110.43(6) °. Este hecho está de acuerdo con lo reportado previamente.

El empaquetamiento se logra mediante uniones puentes de hidrógeno que involucran a todas las moléculas de agua disponibles y a los oxígenos no coordinados del ion tiosulfato. Las primeras como donoras y los últimos como aceptores. El resultado de estas interacciones es un entretejido de cadenas dobles paralelas a la dirección <001>, donde las voluminosas terpiridinas salen hacia afuera intercalándose en los espacios libres de las cadenas vecinas, con las cuales interactúan por medio de contactos mucho más débiles C-H...O. La molécula de agua O2w actúa como un agente adherente entre cadenas (Figura 4.14 y Tabla 4.15).

Tabla 4.15: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA
O1W-H1WA...O2W ⁱⁱ	0.886	1.941	2.825	176.07
O1W-H1WB...O2 ⁱ	0.820	1.965	2.738	156.82
O2W-H2WA...O3 ⁱⁱⁱ	0.866	1.962	2.776	156.18

Códigos de simetría:

i) x, 2-y, z+1/2; ii) -x, 2-y, -z; iii) -x, y, -z-1/2.

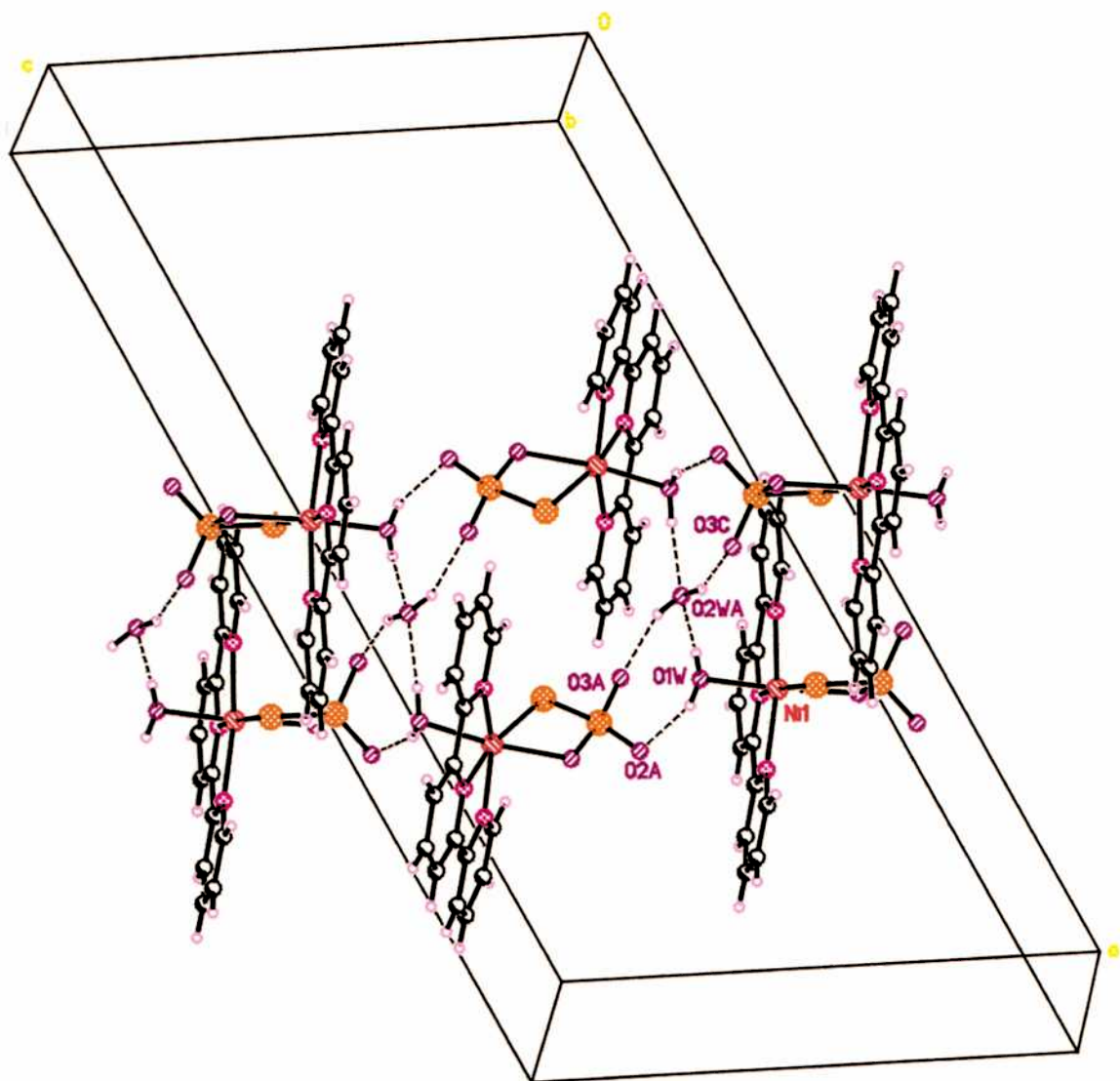


Figura 4.14: Empaquetamiento de 28terpy2

5. Compuesto (9): 28dpyam (Iba2)

En esta estructura, la esfera de coordinación octaédrica está formada por cuatro átomos de nitrógeno provenientes de dos dipiridilaminas bidentadas, y un átomo de azufre y otro de oxígeno, aportados por el ion tiosulfato (Figura 4.15).

Lamentablemente el grupo $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, se encuentra desordenado a través de un eje de orden dos en torno al “bisector” del ángulo O2-S2-O3. Esta operación intercambiaría a los átomos S1 y O1. Este desorden impide un análisis preciso de los parámetros estructurales del anión. Sin embargo, la geometría de la componente principal (factor de ocupación de 0.88) recuerda a las anteriores. Se observa también el alargamiento de la unión S-O involucrada en la coordinación (S2-O1A 1.485(3) Å, S2-O2 1.478(3) Å y S2-O3 1.465(3) Å) y la disminución del ángulo S-S-O_{coord} con respecto a los otros dos (O1A-S2-S1A 103.34(13)°, O2-S2-S1A 110.01(14)° y O3-S2-S1A 108.87(13)°).

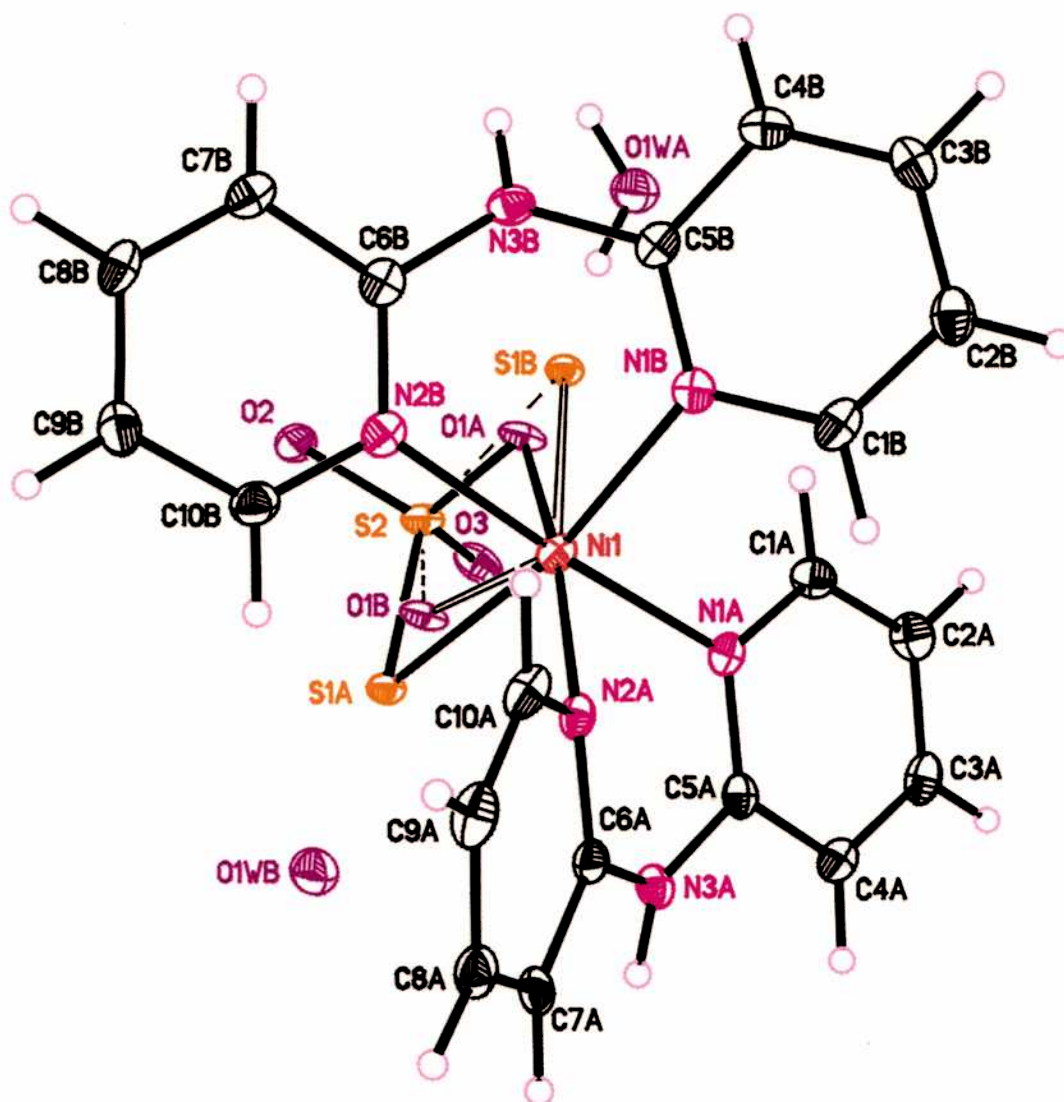


Figura 4.15: 28dpyam

La mayor apertura y flexibilidad de la geometría de la dipiridilamina se refleja en el aumento del ángulo de coordinación de ésta, $(85.87(14)^\circ$ y $84.47(14)^\circ$ para A y B), así como también en la disminución del rango de las distancias de unión Ni-N ($2.058(4) \text{ \AA}$ a $2.084(3) \text{ \AA}$).

La dipiridilamina se aproxima al catión de manera oblicua. El anillo de seis átomos que se construye en torno a la coordinación, Ni-N1-C5-N3-C6-N2 (A, B), tiene forma de “sofá”, con un ápice en el Ni. Los cinco átomos pertenecientes a la dipiridilamina definen una secuencia casi planar, N1-C5-N3-C6-N2, que se llamará “parte central”. La misma, presenta una desviación media de $0.0655 \text{ \AA}$ del plano medio para ambos anillos A y B. Una medida de la oblicuidad de la aproximación de los grupos al catión, está dada por el ángulo formado entre la “parte central” y el correspondiente plano de coordinación N1-Ni-N2, cuyos valores son de 40.2° y 41.9° respectivamente para A y B. Los grupos flexibles de la dipiridilamina están forzados a alejarse de la planaridad debido a las demandas estéricas de la coordinación. Una manera de analizar este efecto es a partir de los ángulos diedros formados por los grupos laterales piridínicos y la “parte central” ya definida. Los valores encontrados son de 20.2° y 24.2° para la molécula A y 13.2° y 20.5° para la molécula B.

Las unidades son monoméricas y se organizan formando una cadena unidimensional unidas por puentes de hidrógenos (Figura 4.16). Nuevamente todos los oxígenos del tiosulfato actúan como aceptores. Los oxígenos O2 y O3 interactúan con los dos hidrógenos de los dos grupos amino y el átomo O1 con el único hidrógeno independiente de la molécula de agua que se encuentra sobre el eje 2 de rotación, en la posición especial ($\frac{1}{2}$, 0, z) (Tabla 4.16). Esta molécula también está desordenada, siguiendo el mismo patrón que el tiosulfato al cual está unida, sin embargo, el esquema básico de puentes de hidrógeno no está alterado por el desorden.

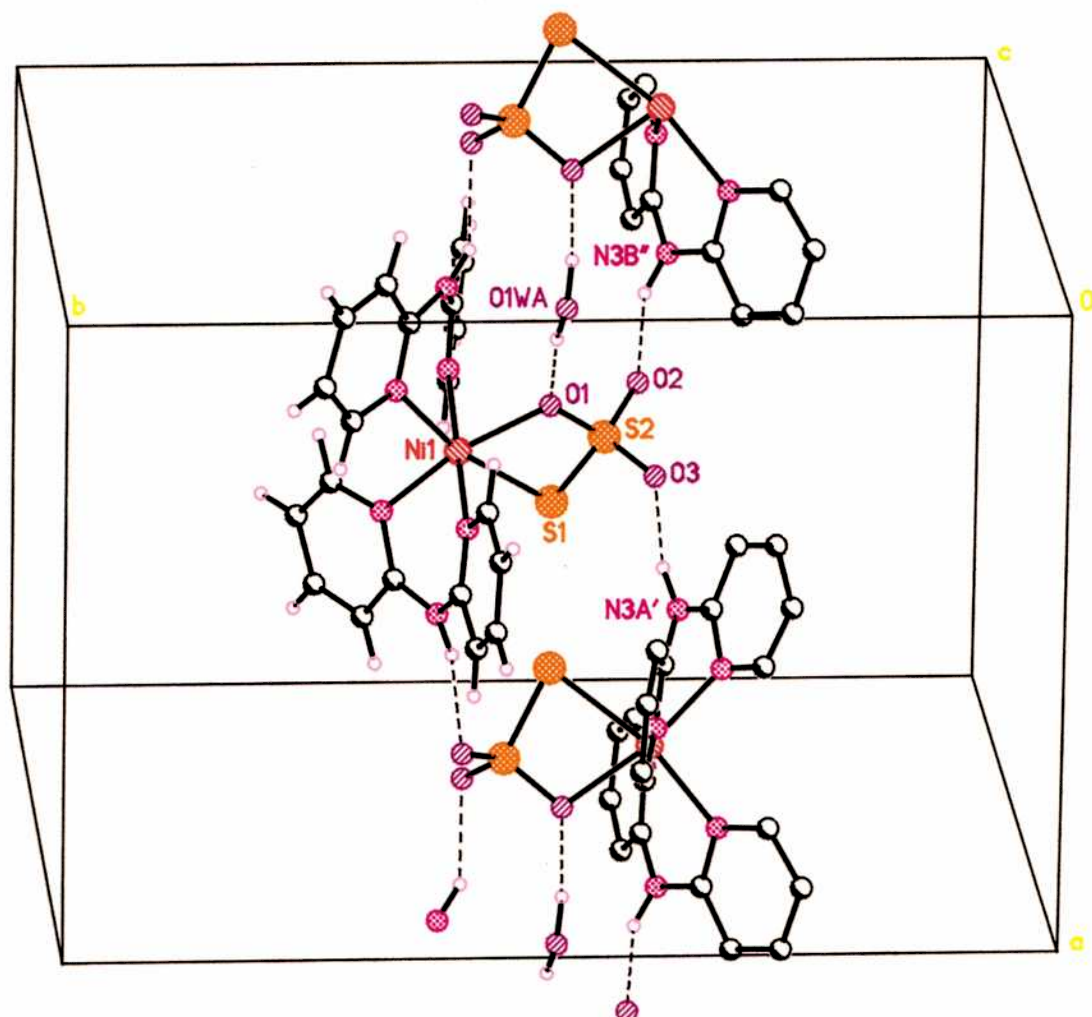


Figura 4.16: Empaquetamiento de 28dpyam

Tabla 4.16: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA
O1WA-H1WA...O1A	0.855	1.885	2.736	173.30
N3A-H2AA...O3 ⁱ	0.900	1.970	2.847	164.16
N3B-H2BA...O2 ⁱⁱ	0.900	2.079	2.871	146.20

Códigos de simetría:

2-x, -y, z; ii) 1-x, -y, z.

6. Compuesto (10): 28bbip (P-1)

La presente estructura consiste en monómeros donde el níquel se presenta en un entorno octaédrico formado por tres nitrógenos del ligando orgánico, 2,6 bis (2-bencimidazolil) piridina, un oxígeno de una molécula de dimetilformamida, y un átomo de oxígeno y un átomo de azufre del anión tiosulfato coordinado. La estructura se completa con una molécula de agua de hidratación (Figura 4.17).

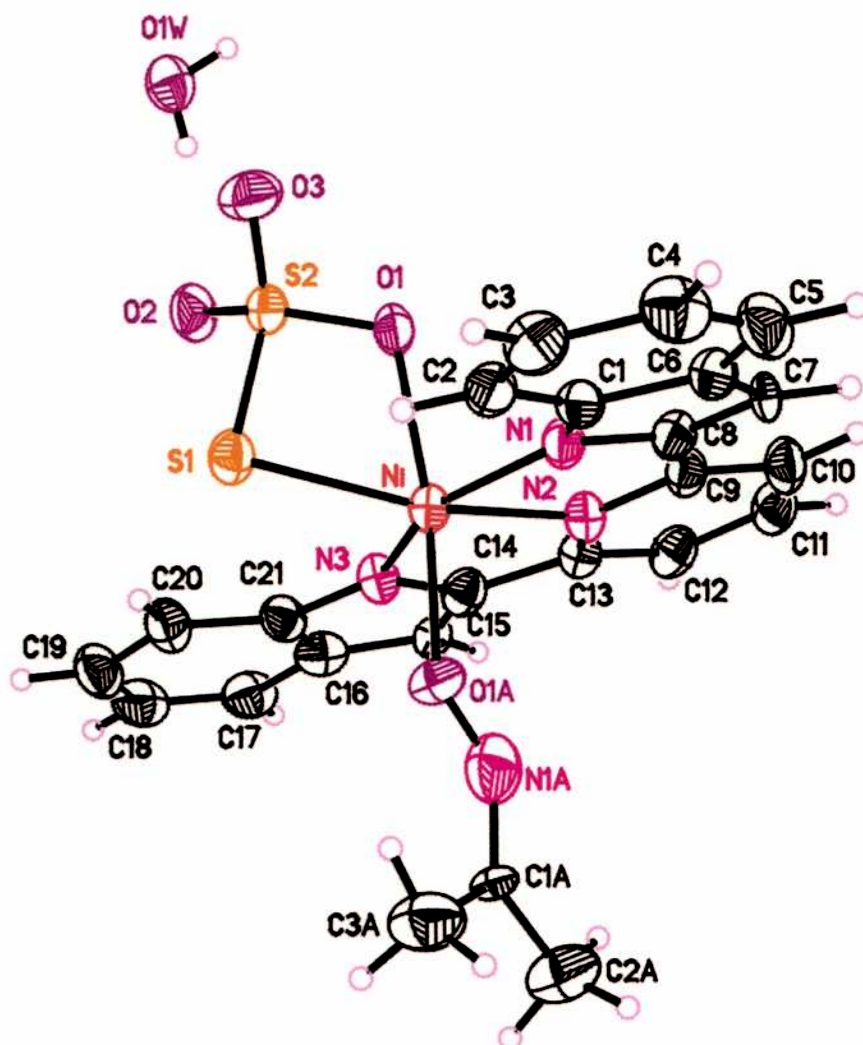


Figura 4.17: 28bbip

Las distorsiones en la geometría son grandes, tanto en distancias de unión como en ángulos, a causa de las restricciones estéricas que impone el ligando. Esto se pone en evidencia en las diferentes distancias a los nitrógenos N1, N2 y N3, (2.125(3) Å, 2.055(3) Å y 2.108(3) Å), y en las importantes desviaciones de los ángulos de coordinación con respecto a los ideales (N2-Ni-N1 76.68(13) ° ideal 90 ° y N3-Ni-N1 153.60(13)° ideal 180 °). La geometría del ligando tridentado es normal, excepto por la torsión de las dos alas del ligando con respecto al anillo central alrededor las uniones C8-C9 de 6.6 ° y C13-C14 de 6.0 °. El ion tiosulfato presenta el usual estiramiento de la unión S-O_{coord} (1.498(3) Å a diferencia de un promedio para las uniones S-O_{nocoord} de 1.456 Å) y disminución del ángulo O_{coord}-S2-S1 (102.59(12) ° a diferencia de un promedio de 110.94 °) (Tabla 4.17).

Tabla 4.17: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni-N1	2.125(3)	Ni-S1	2.4032(12)
Ni-N2	2.055(3)	S1-S2	2.0147(15)
Ni-N3	2.108(3)	S2-O1	1.498(3)
Ni-O1A	2.073(3)	S2-O2	1.474(3)
Ni-O1	2.140(3)	S2-O3	1.437(3)

Átomos	ángulos (°)	Átomos	ángulos (°)
N2-Ni-N1	76.68(13)	O1A-Ni-S1	94.46(9)
N2-Ni-N3	77.00(13)	N3-Ni-S1	100.50(10)
N3-Ni-N1	153.60(13)	N1-Ni-S1	105.66(9)
O1-Ni-S1	74.57(8)	O1A-Ni-N3	92.26(12)
O1A-Ni-N	189.31(12)	S2-S1-Ni	79.99(5)
N2-Ni-O1A	97.88(13)	O3-S2-O2	111.23(19)
N2-Ni-O1	93.20(12)	O3-S2-O1	112.03(19)
O1A-Ni-O1	168.61(12)	O2-S2-O1	108.76(18)
N3-Ni-O1	92.77(12)	O3-S2-S1	111.34(16)
N1-Ni-O1	90.72(11)	O2-S2-S1	110.55(13)
N2-Ni-S1	167.48(10)	O1-S2-S1	102.59(12)

En la Figura 4.18 se muestra una vista del empaquetamiento de la estructura donde se observa la orientación paralela de los quelatos planos. Estabilizan la estructura las uniones puente de hidrógeno formadas por la molécula de agua de hidratación con los oxígenos O1 y O2 del ion tiosulfato (Tabla 4.18).

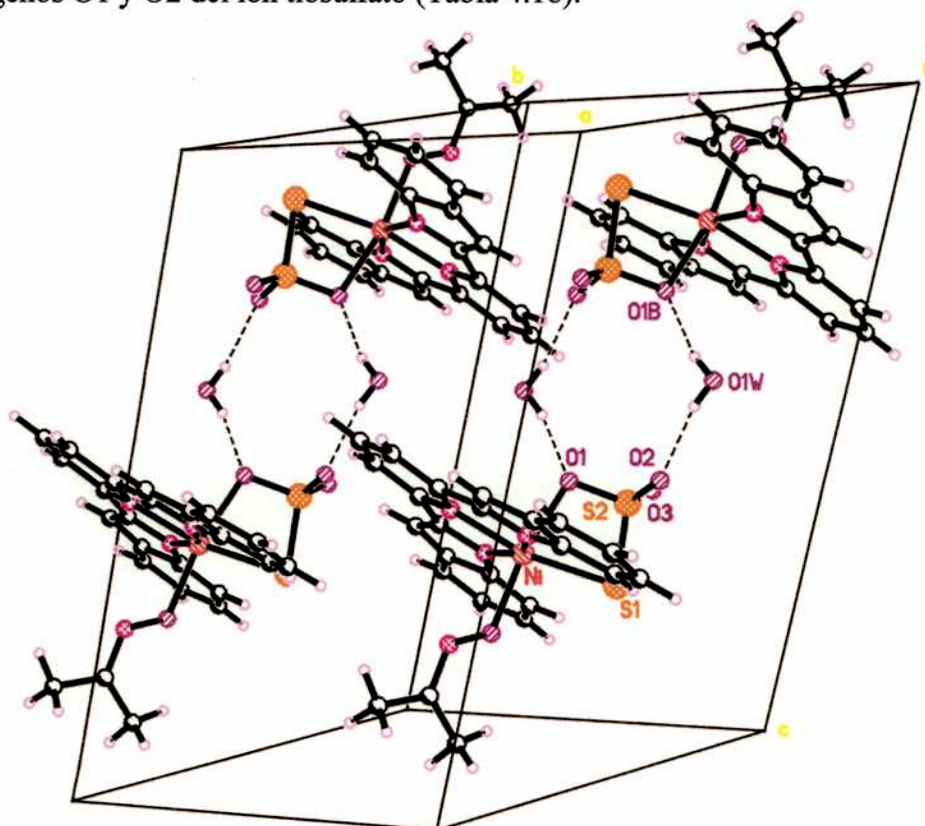


Figura 4.18: Empaquetamiento de 28bbip

Tabla 4.18: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
O1W-H1WA...O2	0.812	2.066	2.866	168.40
O1W-H1WB...O1	0.805	1.968	2.757	166.58

Códigos de simetría:

i) $-x+1, -y+2, -z$.

7. Compuesto (11): 25fenh ($P2_1/n$)

La estructura consiste en monómeros en el cual el átomo de manganeso está octaédricamente coordinado a cuatro átomos de nitrógenos de dos fenantrolinas bidentadas (Figura 4.19).

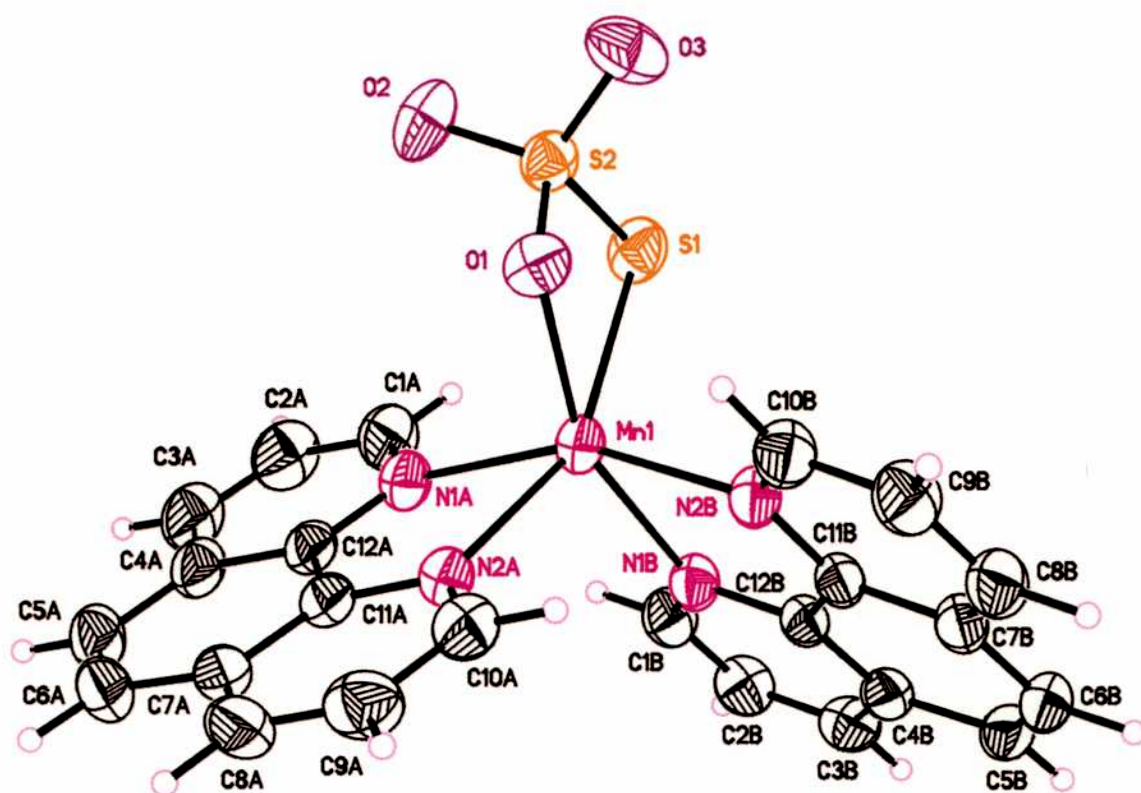


Figura 4.19: 25fenh

El rango de distancias Mn-N es de 2.243(2) a 2.302(2) Å. Completan la esfera de coordinación un átomo de oxígeno y otro de azufre de un ion tiosulfato bidentado. La distancia Mn-O es de 2.165(2) Å y la de Mn-S es de 2.6123(10) Å. Como siempre, resulta una coordinación octaédrica al metal, algo distorsionada. Debido a la restricción impuesta por el carácter quelante de todos los ligandos, el octaedro se aleja algo de la idealidad, más notablemente en los ángulos: N2A-Mn1-S1 de 155.95(6) ° (teórico 180 °) y O1-Mn1-S1 de 70.46(6) ° (teórico 90 °) (Tabla 4.19).

El ion tiosulfato presenta el usual estiramiento de la unión S-O correspondiente al oxígeno coordinado en alrededor del 3% de su longitud total. La distancia S-O_{coord} es de 1.489(2) Å, a diferencia de un promedio para la S-O_{nocoord} de 1.4475 Å. También se observa la disminución del correspondiente ángulo S-S-O_{coord} en alrededor del 6%. Se

tiene para la secuencia S-S-O_{coord} un ángulo de 103.86(9)° a diferencia de un promedio para S-S-O_{nocoord} de 110.33°. Por otro lado, la distancia S-S de 2.0174(11) Å es la esperada para el ion tiosulfato actuando de manera bidentada.

Tabla 4.19: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Mn1-N1A	2.260(2)	Mn1-S2	2.6123(10)
Mn1-N2A	2.302(2)	S1-S2	2.0174(11)
Mn1-N1B	2.264(2)	S1-O1	1.489(2)
Mn1-N2B	2.243(2)	S1-O2	1.447(2)
Mn1-O1	2.165(2)	S1-O3	1.448(2)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N1A-Mn1-N2A	72.82(9)	N1A-Mn1-S1	93.40(7)
N2B-Mn1-N1B	73.94(8)	N1B-Mn1-S1	96.41(6)
O1-Mn1-S1	70.46(6)	N2A-Mn1-S1	155.95(6)
O1-Mn1-N1B	157.68(8)	S2-S1-Mn1	77.71(3)
O1-Mn1-N2B	92.74(8)	N2B-Mn1-S1	108.47(6)
N1A-Mn1-N1B	94.48(9)	O2-S2-O1	110.04(13)
O1-Mn1-N2A	93.37(8)	O2-S2-O3	111.84(15)
N2B-Mn1-N2A	89.44(9)	O3-S2-O1	110.14(13)
O1-Mn1-N1A	104.02(9)	O1-S2-S1	103.86(9)
N1B-Mn1-N2A	104.10(9)	O2-S2-S1	110.34(10)
N2B-Mn1-N1A	156.04(9)	O3-S2-S1	110.32(12)

Los ligandos fenantrolina son básicamente planares con las desviaciones de los planos promedios de 0.0090 Å y 0.0276 Å para los grupos fenantrolina A y B. Sus distancias de unión y ángulos se encuentran dentro de lo esperado. Las fenantrolinas no son perpendiculares entre ellas, forman un ángulo de 67.9°. Los ángulos formados entre el plano medio calculado para la coordinación del tiosulfato, (Mn1-O1-S1-S2), y el plano conteniendo a las moléculas de fenantrolina, son de 84.2° y 109.4° para A y B respectivamente.

La estructura está estabilizada por la presencia de un metanol desordenado como solvato, (distribuido en dos sitios con una relación de ocupación de 2:1); además de interacciones Van der Waals, formándose un curioso arreglo en zig-zag de los anillos a lo largo de c (Figura 4.20).

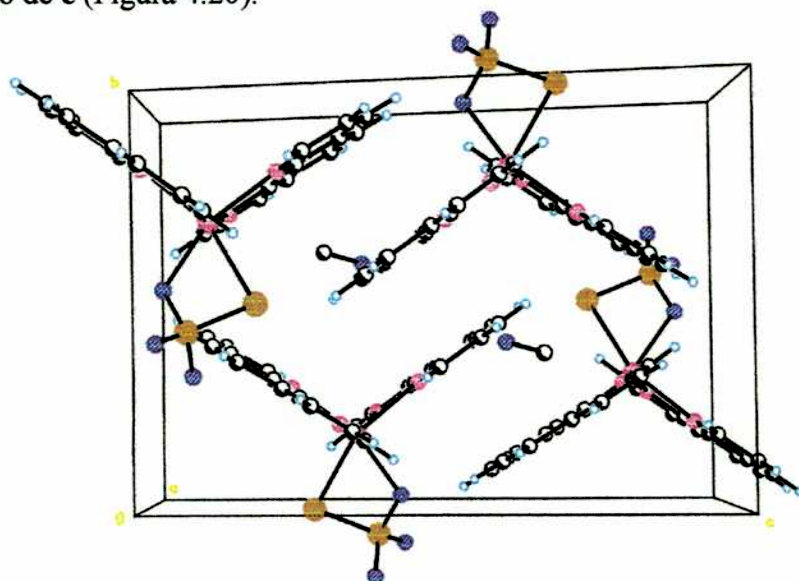


Figura 4.20: Empaquetamiento de 25fenh

TIOSULFATO BIDENTADO POR AZUFRE Y OXÍGENO Y PUENTE A TRAVÉS DE OXÍGENO.

Compuesto:

12, Neod. *Bis*(μ -tiosulfato)-1 κ O, 1 κ S, 1:2 κ^2 O; 2 κ O, 2 κ S, 2:1 κ^2 O- bis(2, 9-dimetil-1, 10-fenantrolina-N,N') níquel(II).

Este compuesto presenta un modo de coordinación del ion tiosulfato que no había sido reportado hasta el momento en la literatura. Este compuesto es hexacoordinado en el cual el anión despliega un modo singular de coordinación, puente a través de oxígeno y monodentado a través de azufre y oxígeno, conectando dos centros metálicos. La complejidad del modo de coordinación está de acuerdo con la dificultad en la interpretación del espectro IR.

1. *Compuesto (12): 28neod* ($P2_1/n$)

Este compuesto se puede pensar como que deriva del contacto cercano de dos moléculas del compuesto (7, **28neoa**). Esto, si el contacto es tal como para unir a los átomos O(1) y O(2) con el catión Ni^{2+} vecinos, con la remoción simultánea de las moléculas de agua coordinadas. De esta forma resulta una estructura dimérica, construida alrededor de un centro de simetría que está formada por dos cationes Ni^{2+} relacionados por este centro de simetría (Figura 4.21).

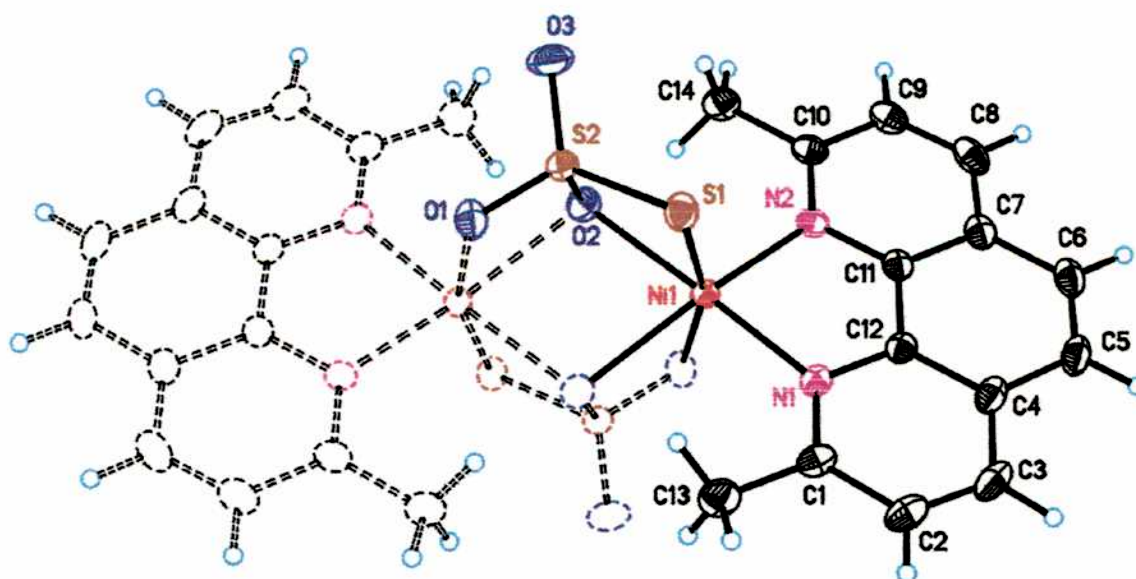


Figura 4.21: 28neod

La molécula de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina bidentada (neocuproína) y un grupo tiosulfato tetracoordinado determinan el poliedro de coordinación. El anión se coordina a través de los átomos S(1) y O(2) al catión níquel, y de los átomos O(1) y O(2), a su imagen relacionada por el centro de simetría. Resulta así que este anión actúa doblemente como puente, a través del átomo O(2) y de la secuencia S(1)-S(2)-O(1), y

como ligando bidentado utiliza a los átomos S(1) y O(2). Tanto la base bidentada como el ion tiosulfato, unido cuatro veces al metal, están altamente tensionados, dando como se esperaría un octaedro algo distorsionado, poco fácil de describir en forma sencilla.

La distancia Ni(1)-S(1) de 2.4086(8) Å es algo más corta que aquellas que se encuentran en otros complejos octaédricos con uniones al azufre y en los compuestos bidentados reportados en la literatura (2 (28bipy), 3 (28fen), 4 (28dmbpy) y Gasparri et al. 1969). Las distancias metal nitrógeno son normales para compuestos octaédricos (Tabla 4.20). La distancia con el oxígeno O1 coordinado de 2.134(2) Å es levemente más larga que las presentadas para tiosulfatos bidentados (promedio: 2.1044 Å). Las dos uniones puente del oxígeno son significativamente diferentes 2.1498(18) Å y 2.2692(19) Å. Este hecho también se observa en las uniones Ni-S cuando el tiosulfato actúa como puente a través del azufre (Baggio et al. 1996b). El carácter puente del ion tiosulfato utilizando oxígeno es inusual y no ha sido reportado previamente.

La coordinación del ion tiosulfato al níquel no parece afectar la longitud S-S, como se ha observado en casi todas las estructuras mencionadas en la literatura, esta distancia está siempre cerca de los 2.00 Å. Sin embargo existe una clara influencia en la unión S-O cuando el oxígeno se involucra en la coordinación. En este caso se observa un gradual estiramiento según si el oxígeno participa en ninguna, una, o dos uniones, siendo éstas de 1.436(2) Å, 1.4863(19) Å y 1.5178(19) Å respectivamente.

Tabla 4.20: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni1-N1	2.052(2)	Ni1-S1	2.4086(8)
Ni1-N2	2.067(2)	S1-S2	2.0056(9)
Ni1'-O1	2.134(2)	S2-O1	1.4863(19)
Ni1-O2	2.1498(18)	S2-O2	1.5178(19)
Ni1'-O2	2.2692(19)	S2-O3	1.436(2)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N1-Ni1-N2	82.20(8)	O2-Ni1-S1	74.59(5)
N1-Ni1-O1 ⁱ	93.88(8)	O2'-Ni1-S1	98.03(5)
N2-Ni1-O1 ⁱ	91.28(8)	S2-S1-Ni1	80.36(3)
N1-Ni1-O2	168.82(8)	O3-S2-O1	112.92(13)
N2-Ni1-O2	104.88(8)	O3-S2-O2	113.05(12)
O1'-Ni1-O2	94.58(7)	O1-S2-O2	104.04(11)
N1-Ni1-O2 ⁱ	102.56(7)	O3-S2-S1	112.53(10)
N2-Ni1-O2 ⁱ	155.90(7)	O1-S2-S1	110.79(8)
O1'-Ni1-O2 ⁱ	64.98(7)	O2-S2-S1	102.76(8)
O2-Ni1-O2 ⁱ	74.59(8)	S2-O2-Ni1	101.32(9)
N1-Ni1-S1	95.36(6)	S2-O2-Ni1'	92.25(9)
N2-Ni1-S1	105.08(6)	O1'-Ni1-S1	162.14(6)

Códigos de simetría:

i) $3/2+x$, $1/2-y$, $1/2+z$

A pesar que esté presente un cuádruplo puente, la distancia Ni...Ni observada de 3.516 Å está cerca del límite superior del rango encontrado en la Cambridge Structural Database para puentes dobles (o mayores) de pares Ni Ni de 2.3 Å a 3.95 Å

Los dímeros no interactúan entre ellos salvo por fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, ellos están dispuestos de forma peculiar, con todos los grupos de la base plana neocuproína paralelos al plano cristalográfico (102) (Figura 4.22).

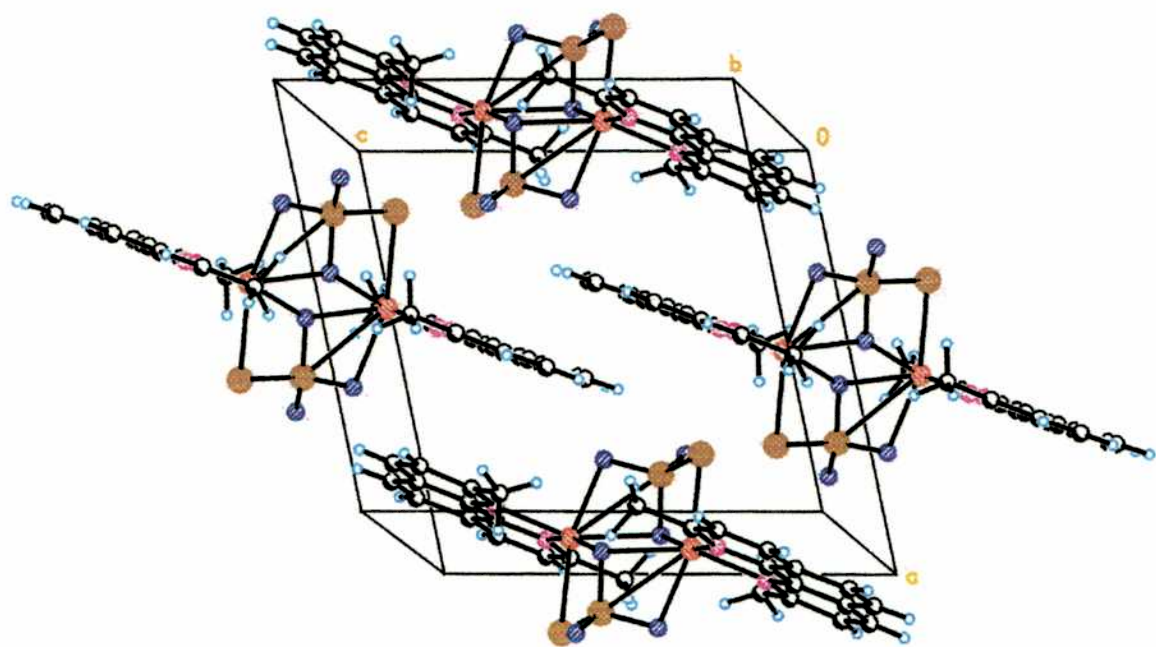


Figura 4.22: Empaquetamiento de 28neod

TIOSULFATO PUENTE A TRAVÉS DE AZUFRE Y OXÍGENO.

Compuestos:

13, 25fen. *Catena*-Poly[μ -(tiosulfato-O:S) [diacuo (1,10-fenantrolina-N,N') manganeso(II)]]].

14, 25neo. *Catena*-Poly-[μ -(tiosulfato-O:S) [diacuo (2, 9-dimetil-1, 10-fenantrolina-N, N') manganeso(II)]]].

15, 30dipyam. (tiosulfato-S) (2,2'-dipiridilamina-N, N') zinc (II)-(μ_2 -tiosulfato-S,O) acuo (2,2'-dipiridilamina-N, N') zinc (II).

Las estructuras de los compuestos **13 (25fen)** y **14 (25neo)** consisten en pares de cadenas poliméricas formadas por poliedros de manganeso que están unidos por puentes formados por el anión tiosulfato bidentado (S, O). El compuesto **15 (30dipyam)** es dinuclear siendo uno de los centros de zinc octaédrico y el otro tetraédrico. Se corroboró, como lo sugería el análisis por espectroscopia infrarroja, la presencia del ion tiosulfato en los compuestos **13 (25fen)**, **15 (30dipyam)**. Se confirmó, como también lo sugería este análisis, el modo de coordinación que el anión presentaba en el compuesto **13 (25fen)**.

1. Compuesto (13): 25fen ($P2_1$)

La estructura de este compuesto incluye dos iones independientes Mn^{2+} , asignados como A y B en la Figura 4.23.

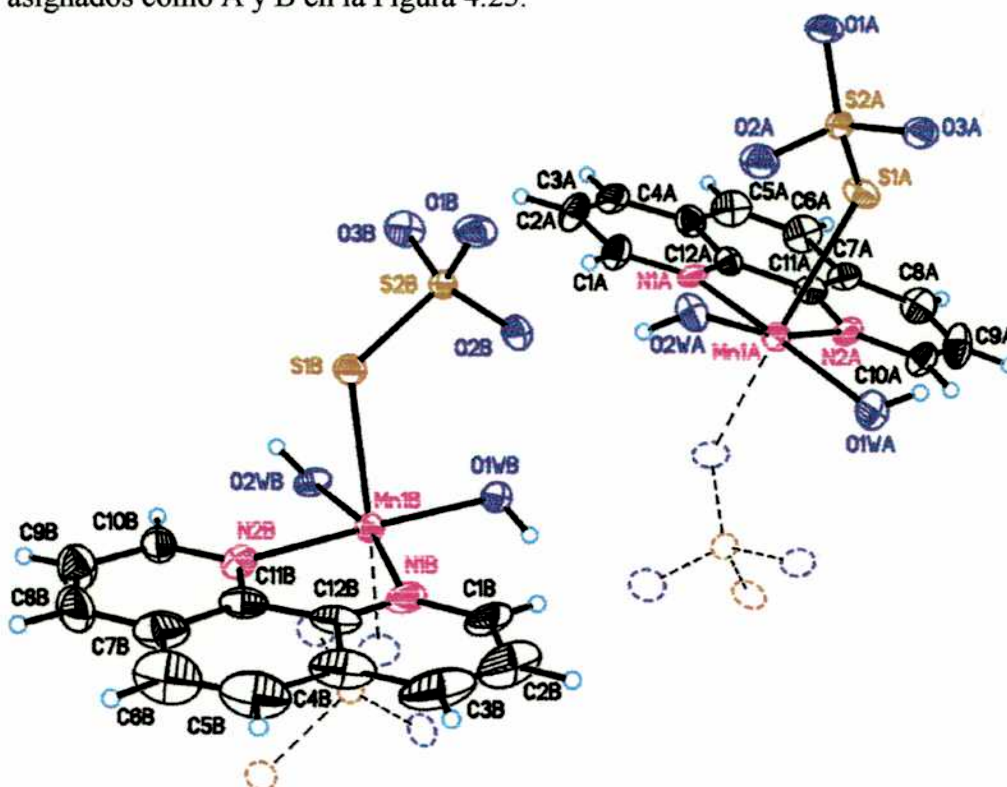


Figura 4.23: 25fen

Estos iones presentan esferas de coordinación muy semejantes, ellos están octaédricamente rodeados por una fenantrolina bidentada, dos aguas coordinadas, y un azufre y un oxígeno de dos iones tiosulfatos relacionados por una unidad de translación a lo largo del eje **b**. El rango de las distancias Mn-N es de 2.268(7) Å a 2.291(6) Å, el de las distancias Mn-OW es de 2.121(6) Å a 2.170(6) Å y el de las distancias Mn-S de 2.642(3) Å y de 2.657(3) Å. Las distancias Mn-O son iguales en las dos unidades (2.177(8) Å) (Tabla 4.21).

Ambos poliedros de coordinación están distorsionados, por las restricciones impuestas por el carácter quelante de los ligandos, siendo los más notables alejamientos de los valores ideales de los ángulos (90 ° y 180 °) los correspondientes a: N1A-Mn1A-N2A de 73.4(2) °, O2WA-Mn1A-N2A de 166.1(3) °, N2B-Mn1B-N1B de 73.5(3) ° y O2WB-Mn1B-N1B de 167.1(3) °.

Tabla 4.21: Distancias y ángulos de unión (en Å y °).

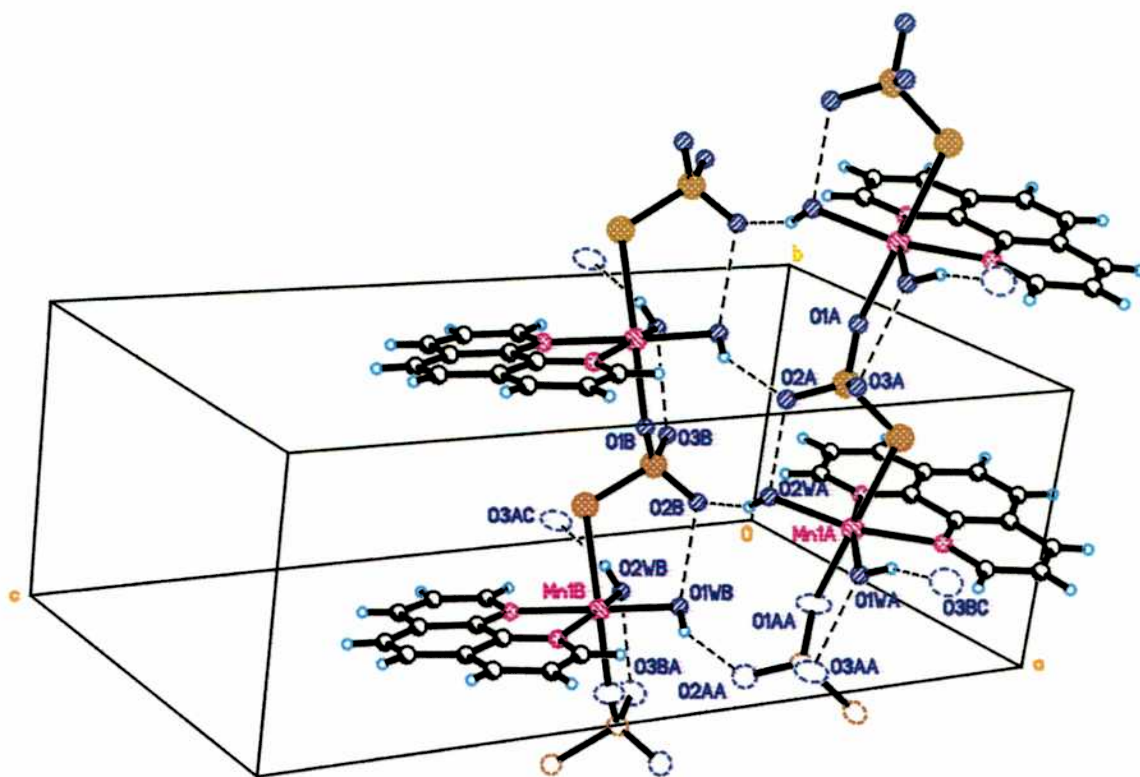
<i>Unidad A</i>		<i>Unidad B</i>	
Átomos	distancia	átomos	distancia
Mn1A-O1WA	2.148(6)	Mn1B-O1WB	2.121(6)
Mn1A-O2WA	2.147(6)	Mn1B-O2WB	2.170(6)
Mn1A-N1A	2.291(6)	Mn1B-N1B	2.268(7)
Mn1A-N2A	2.270(7)	Mn1B-N2B	2.271(8)
Mn1A-O1A ⁱ	2.177(8)	Mn1B-O1B ⁱ	2.177(8)
Mn1A-S1A	2.642(3)	Mn1B-S1B	2.657(3)
S1A-S2A	2.007(3)	S1B-S2B	2.005(3)
S2A-O1A	1.495(7)	S2B-O1B	1.473(8)
S2A-O2A	1.465(7)	S2B-O2B	1.467(7)
S2A-O3A	1.466(6)	S2B-O3B	1.471(6)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
O1WA-Mn1A-O2WA	96.5(3)	O1WB-Mn1B-O2WB	94.6(3)
O1WA-Mn1A-O1A ⁱ	85.7(3)	O1WB-Mn1B-O1B ⁱ	90.4(3)
O2WA-Mn1A-O1A ⁱ	87.9(3)	O2WB-Mn1B-O1B ⁱ	87.2(3)
O1WA-Mn1A-N1A	167.6(3)	O1WB-Mn1B-N1B	97.2(3)
O2WA-Mn1A-N1A	95.4(3)	O2WB-Mn1B-N1B	167.1(3)
O1A ⁱ -Mn1A-N1A	91.1(3)	O1B ⁱ -Mn1B-N1B	87.4(3)
O1WA-Mn1A-N2A	95.4(3)	O1WB-Mn1B-N2B	169.9(3)
O2WA-Mn1A-N2A	166.1(3)	O2WB-Mn1B-N2B	95.1(3)
O1A ⁱ -Mn1A-N2A	100.2(3)	O1B ⁱ -Mn1B-N2B	93.1(3)
N1A-Mn1A-N2A	73.4(2)	N1B-Mn1B-N2B	73.5(3)
O1WA-Mn1A-S1A	92.1(3)	O1WB-Mn1B-S1B	91.3(2)
O2WA-Mn1A-S1A	91.5(2)	O2WB-Mn1B-S1B	90.2(2)
O1A ⁱ -Mn1A-S1A	177.61(19)	O1B ⁱ -Mn1B-S1B	177.1(2)
N1A-Mn1A-S1A	91.3(2)	N1B-Mn1B-S1B	94.8(3)
N2A-Mn1A-S1A	80.8(2)	N2B-Mn1B-S1B	85.7(2)
S2A-S1A-Mn1A	115.73(12)	S2B-S1B-Mn1B	114.68(12)
O2A-S2A-O1A	109.6(4)	O2B-S2B-O1B	107.3(5)
O2A-S2A-O3A	109.6(4)	O2B-S2B-O3B	110.9(4)
O3A-S2A-O1A	110.1(4)	O3B-S2B-O1B	110.8(5)
O1A-S2A-S1A	109.2(3)	O1B-S2B-S1B	109.2(4)
O2A-S2A-S1A	110.1(3)	O2B-S2B-S1B	109.7(3)
O3A-S2A-S1A	108.1(3)	O3B-S2B-S1B	108.9(3)

Códigos de simetría:

i) x, y-1, z

La estructura incluye dos tipos diferentes de cadenas lineales paralelas entre ellas y al eje **b**. Este arreglo lineal, a la vez, está muy estrechamente relacionado uno con otro a través de un pseudo eje de simetría 2_1 ubicado en $a = 0.506(12)$, $b = 0$, $c = 0.248(6)$ que traslada a lo largo del eje **b** 0.53. La aplicación de dicha pseudo operación hace coincidir dichas cadenas con una desviación promedio de 0.27 Å y una máxima desviación de aproximadamente 0.56 Å para los C5 y C6 de las moléculas de fenantrolina.

A pesar que los datos cristalográficos impiden la ubicación de todos los átomos de hidrógeno, existe un número de contactos $O_w \cdots O_{\text{tiosulfato}}$ cortos ($< 3.00 \text{ \AA}$), claramente atribuibles a contactos puente de hidrógeno. Algunos son de tipo intracadena, aquellos que involucran a los pares $O1WA \cdots O3A^{\text{iii}}$, $O2WA \cdots O2A$, $O1WB \cdots O2B$ y $O2WB \cdots O3B^{\text{iii}}$, los cuales definen el arreglo espacial del ion tiosulfato. Los restantes, dan estabilidad gracias a unir a las diferentes cadenas en una estructura tridimensional (Figura 4.24 y Tabla 4.22).



83

Tabla 4.22: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA
O1WA-H1WC...O3B ⁱ	0.820	2.077	2.765	141.40
O2WA-H2WE...O2B	0.820	1.961	2.749	161.07
O2WB-H2WL...O3A ⁱⁱ	0.820	2.036	2.810	157.33
O1WA ---- O3A ⁱⁱⁱ	----	----	2.658	----
O2WA ---- O2A	----	----	2.690	----
O1WB ---- O2B	----	----	2.654	----
O1WB ---- O2A ⁱⁱⁱ	----	----	2.748	----
O2WB ---- O3B ⁱⁱⁱ	----	----	2.760	----
O1WA ---- O1A ⁱⁱⁱ	----	----	2.937	----
O2WA ---- O1A ⁱⁱⁱ	----	----	3.002	----

Códigos de simetría:

i) $x+1, y, z$; ii) $x-1, y-1, z$; iii) $x, y-1, z$.

2. Compuesto (14): 25neo (Pbca)

La estructura de este compuesto es semejante a la del compuesto anterior. Consiste en un catión Mn^{2+} rodeado por dos nitrógenos de la molécula de neocuproína bidentada, dos oxígenos de dos aguas coordinadas y un azufre y un oxígeno de diferentes iones tiosulfatos relacionados por una unidad de translación a lo largo del eje b (Figura 4.25).

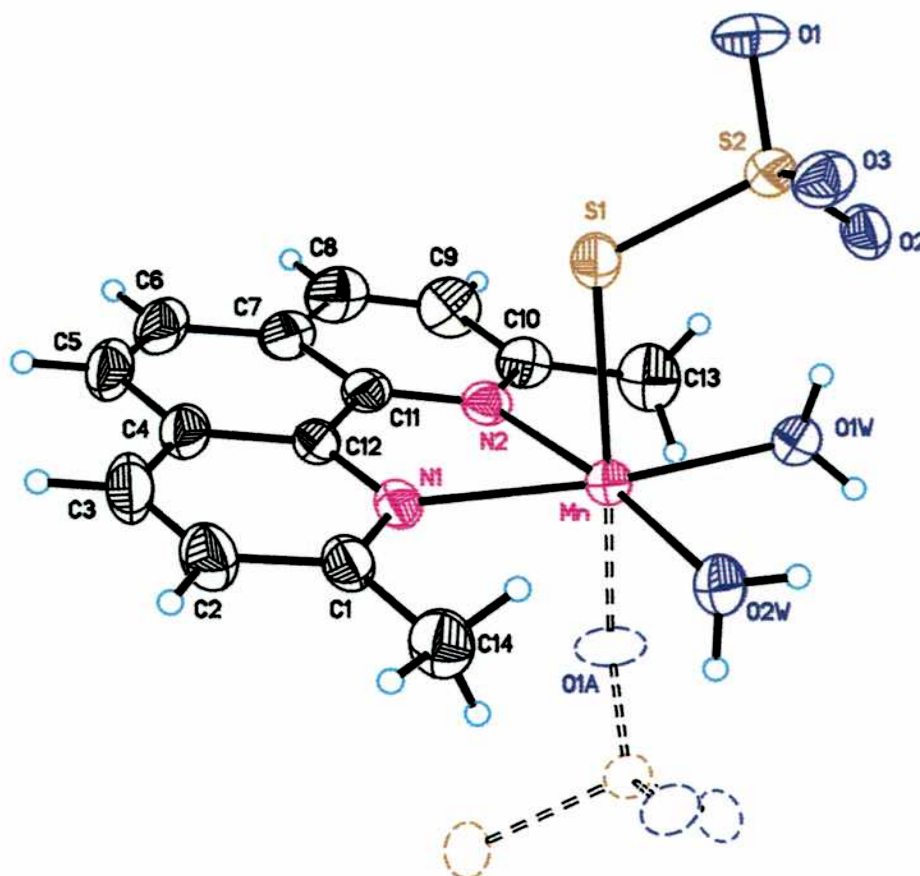


Figura 4.25: 25neo

Las distancias Mn-O(1,2)W de 2.184(2) Å y 2.205(2) Å, son las que más se diferencian con las encontradas para el mismo tipo de unión en el compuesto anterior, promedio de 2.146 Å. En las distancias Mn-N, Mn-S y Mn-O no se encuentran diferencias importantes. El poliedro de coordinación está distorsionado por las restricciones impuestas por el carácter quelante del ligando neocuproína. Los alejamientos más notables de los valores ideales de los ángulos, (90 ° y 180 °), son los correspondientes a: N2-Mn-N1 de 74.19(9) °, O2W-Mn-N2 de 173.25(10) ° (Tabla 4.23).

Los iones tiosulfatos actúan como ligandos puentes entre cationes vecinos a través de átomos de azufre y oxígeno, de una forma referido anteriormente para el compuesto tiosulfato de bis(etilenotiourea)zinc(II) (Baggio et al. 1974) y en el compuesto **12 (25fen)**. La distancia S-O_{coord} es levemente más larga (S2-O_{coord} de 1.476(2) Å a diferencia de S2-O_{nocoord} de 1.465(2) Å y 1.466(2) Å). Los ángulos O-S-S están dentro de los valores normales (promedio 109.86(10)°). Estos valores se ajustan aproximadamente bien a los reportados donde el ion tiosulfato presenta una coordinación similar, así como también a los presentados en la estructura **12 (25fen)**; excepto quizás por un pequeño acortamiento en la unión S1-S2. (Tabla 4.23).

Tabla 4.23: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Mn-O1W	2.184(2)	Mn-S1	2.6306(10)
Mn-O2W	2.205(2)	S1-S2	1.9717(11)
Mn-N1	2.296(2)	S2-O1	1.476(2)
Mn-N2	2.279(2)	S2-O2	1.466(2)
Mn-O1 ⁱ	2.166(2)	S2-O3	1.465(2)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
O1 ⁱ -Mn-O1W	89.76(10)	O1W-Mn-S1	90.63(8)
O1 ⁱ -Mn-O2W	87.11(9)	O2W-Mn-S1	97.09(8)
O1W-Mn-O2W	83.60(10)	N2-Mn-S1	86.52(6)
O1 ⁱ -Mn-N2	89.31(8)	N1-Mn-S1	83.77(6)
O1W-Mn-N2	102.13(9)	S2-S1-Mn	115.37(4)
O2W-Mn-N2	173.25(10)	O2-S2-O1	109.90(13)
O1 ⁱ -Mn-N1	95.58(8)	O3-S2-O2	109.59(12)
O1W-Mn-N1	173.43(10)	O3-S2-O1	110.13(12)
O2W-Mn-N1	100.45(9)	O1-S2-S1	107.48(10)
N2-Mn-N1	74.19(9)	O2-S2-S1	109.85(9)
O1 ⁱ -Mn-S1	175.80(6)	O3-S2-S1	109.87(10)
O1-S2-S1	107.48(10)		

Códigos de simetría:

i) x, y-1, z.

Existe un número de contactos puente de hidrógeno (Figura 4.26). Algunos son de tipo “intra-cadena”, aquellos que involucran a los pares O2W.... O3ⁱⁱ, O1W....O2. Los restantes involucran átomos de distintas cadenas, O1W... O2ⁱ y O2W... O3ⁱ. Queda de esta forma definido el arreglo espacial del ion tiosulfato y estabilizada la estructura gracias a unir las diferentes cadenas en una estructura tridimensional (Tabla 4.24).

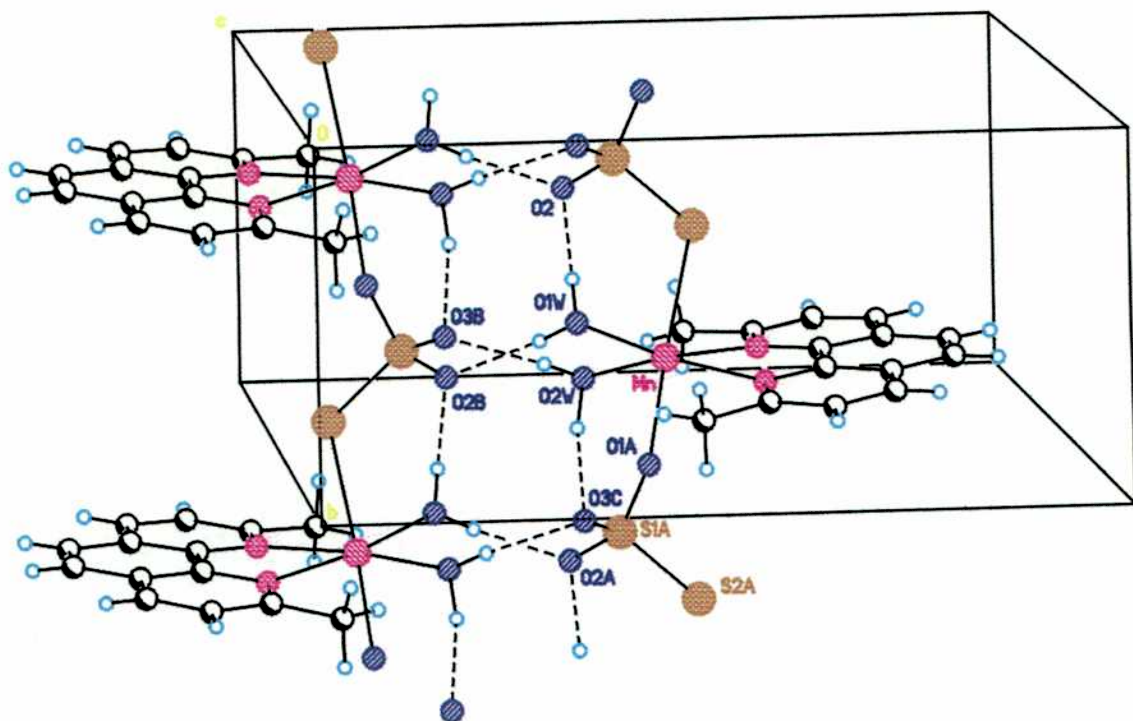


Figura 4.26: Empaquetamiento de 25neo

Tabla 4.24: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
O2W-H2WB...O3 ⁱ	0.789	1.963	2.747	172.39
O2W-H2WA...O3 ⁱⁱ	0.925	1.814	2.715	164.17
O1W-H1WB...O2 ⁱ	0.822	1.932	2.752	174.59
O1W-H1WA...O2	0.848	1.816	2.662	175.09

Códigos de simetría:

i) $3/2-x, y-1/2, z$; ii) $x, y-1, z$.

3. Compuesto (15): 30dipyam (P-1)

Esta estructura consiste en unidades dinucleares formadas por dos átomos de zinc, tres moléculas de dipiridilamina, dos iones tiosulfatos y una molécula de agua de hidratación (Figura 4.27).

Uno de los centros octaédricos, (Zn1A), está formado por la coordinación de cuatro nitrógenos, (N1A, N2A, N1B, N2B), de dos unidades diferentes de dipiridilamina, (A y B), y dos oxígenos, (O1w y O3), de una molécula de agua y de un ion tiosulfato. Este anión actúa como puente entre dos centros coordinándose a un segundo átomo de zinc, (Zn1B), a través de su azufre terminal (S1B). El segundo ion tiosulfato también se coordina a través de azufre, (S1A), y se completa la esfera de coordinación tetraédrica con dos nitrógenos, (N1C y N2C), de una tercera molécula de dipiridilamina. En la química del zinc son poco comunes las estructuras conteniendo varios centros metálicos con diferentes números de coordinación (Baggio et al. 1996a).

Como se espera, ambos poliedros de coordinación, son mucho menos distorsionados que aquellos presentados por los homólogos bipyridina, fenatrolina o dimetilfenantrolina. Las mayores desviaciones en los ángulos de coordinación se encuentran para el tetraedro, (92.9 °-120.4 °, ideal 109.7 °), y se observan valores mucho más regulares para el octaedro (172.0 °-174.6 °, ideal 180°; 83.8 °-95.3 °, ideal 90 °).

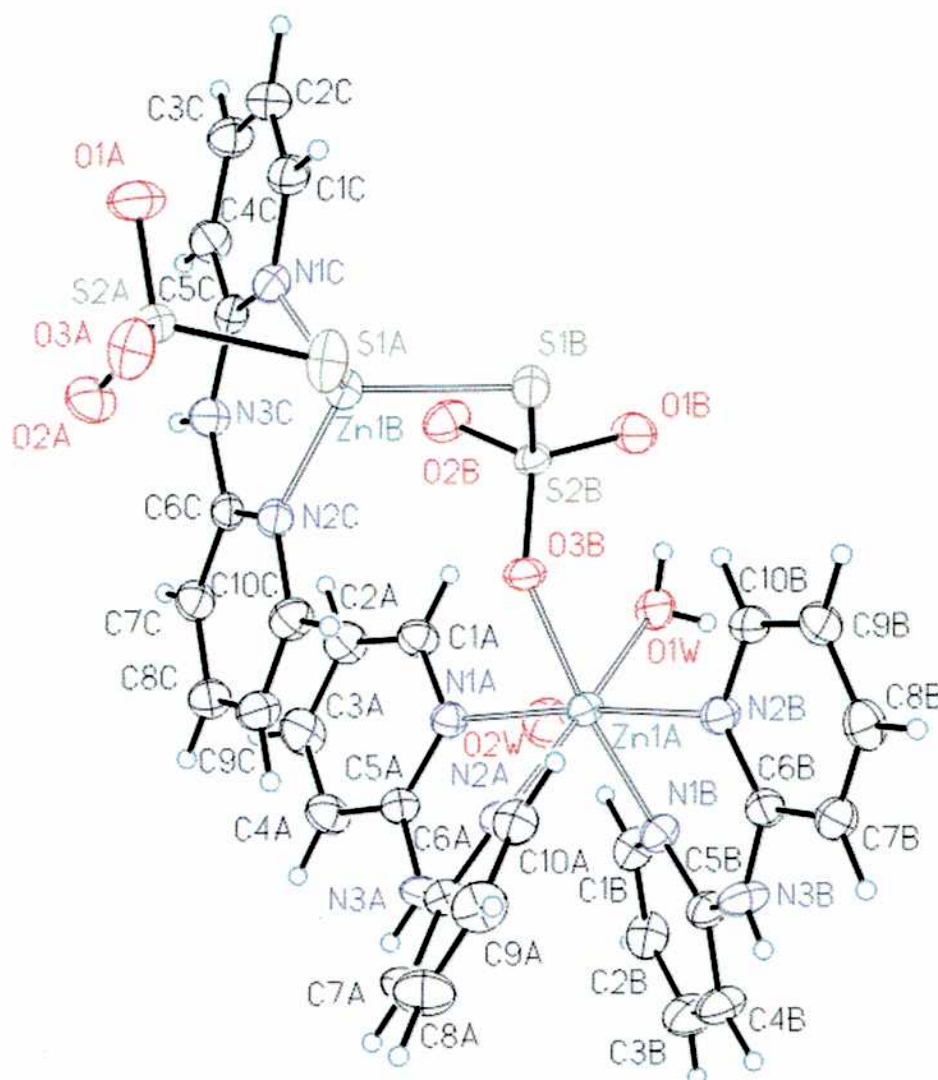


Figura 4.27: 30dipyam

La estructura resultante se asemeja a la del compuesto (1,10 fenentrolina-N, N') bis(tiosulfato-S) zincato(II) de cis-diaquabis(1,10-fenantrolina-N, N') zinc(II) (**I**) (Baggio et al. 1996a). Si en el presente compuesto, **30dipyam**, se cambia la unión Zn1A-O3B por una unión Zn-O_{agua} resultarían en ese caso dos unidades iónicas, como es la estructura reportada (**I**). Cuando se comparan las esferas de coordinación alrededor de los centros metálicos en ambos compuestos, parecen ser bastante similares, a pesar de la tendencia del compuesto **30dipyam** de presentar distancias Zn-N más cortas y Zn-O y Zn-S más largas. Los valores promedios “octaédricos” son respectivamente para **30dipyam** y para (**I**) los siguientes: Zn-N de 2.154(21) Å y de 2.172(26) Å y Zn-O de 2.125(37) Å y de 2.090(14) Å. Al hacer la misma comparación para los valores “tetraédricos” se obtiene para la distancia Zn-N 2.021(2) Å y 2.067(13) Å y para la distancia Zn-S 2.302(17) Å y 2.264(16) Å (Tabla 4.25).

El ion tiosulfato presenta su usual distorsión, un alargamiento de la distancia S-X (X = O, S) cuando se la compara con la unidad iónica, cuando X está coordinado al catión.

Tabla 4.25: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Zn1A-N1A	2.145(2)	Zn1B-S1B	2.3137(9)
Zn1A-N2A	2.182(2)	S1A-S2A	2.0416(10)
Zn1A-N1B	2.134(2)	S2A-O1A	1.4511(19)
Zn1A-N2B	2.156(2)	S2A-O2A	1.4553(18)
Zn1A-O1W	2.157(2)	S2A-O3A	1.4700(19)
Zn1A-O3B	2.0922(17)	S1B-S2B	2.0417(10)
Zn1B-N1C	2.022(2)	S2B-O1B	1.4640(19)
Zn1B-N2C	2.019(2)	S2B-O2B	1.4474(19)
Zn1B-S1A	2.2898(11)	S2B-O3B	1.4814(17)

Átomos	ángulos	átomos	ángulos
O3B-Zn1A-N1B	173.99(8)	N2C-Zn1B-S1B	111.56(6)
O3B-Zn1A-N1A	88.92(7)	N1C-Zn1B-S1B	110.36(6)
N1B-Zn1A-N1A	95.26(8)	S1A-Zn1B-S1B	102.99(3)
O3B-Zn1A-N2B	92.69(8)	S2A-S1A-Zn1B	105.29(4)
N1B-Zn1A-N2B	83.76(8)	O1A-S2A-O2A	111.90(11)
N1A-Zn1A-N2B	172.02(8)	O2A-S2A-O3A	111.37(12)
O3B-Zn1A-N2A	94.57(7)	O1A-S2A-O3A	111.92(12)
N1B-Zn1A-N2A	90.30(8)	O1A-S2A-S1A	108.92(10)
O3B-Zn1A-O1W	86.99(8)	O2A-S2A-S1A	108.65(9)
N1B-Zn1A-O1W	88.48(8)	O3A-S2A-S1A	103.69(8)
N1A-Zn1A-O1W	92.94(8)	S2B-S1B-Zn1B	100.54(4)
N2B-Zn1A-O1W	94.95(8)	O2B-S2B-O1B	113.58(12)
N1A-Zn1A-N2A	81.89(8)	O2B-S2B-O3B	111.36(11)
N2B-Zn1A-N2A	90.19(8)	O1B-S2B-O3B	110.86(10)
O1W-Zn1A-N2A	174.56(8)	O1B-S2B-S1B	105.87(9)
N2C-Zn1B-N1C	92.92(8)	O2B-S2B-S1B	108.65(8)
N2C-Zn1B-S1A	120.42(6)	O3B-S2B-S1B	106.07(8)
N1C-Zn1B-S1A	118.66(6)		

Están involucradas como donoras en las uniones puente de hidrógeno, la molécula de agua coordinada, dos grupos aminos y la molécula de agua de hidratación (esta última interacción está sólo sugerida a través de dos distancias cortas O...O, debido a que los átomos de hidrógeno no se pudieron encontrar). Como aceptores se encuentran los oxígenos del ion tiosulfato, se forma así una red tridimensional (Tabla 4.26).

Tabla 4.26: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
O1W-H1WA...O3A ⁱ	0.81(3)	2.00(4)	2.801(3)	171(4)
O1W-H1WB...O1B	0.82(5)	2.02(4)	2.778(3)	153(4)
O2W ---- O2A ⁱ	----	----	3.065(5)	----
O2W ---- O2B ⁱⁱ	----	----	2.877(6)	----
N3A-H3AN...O1A ⁱⁱⁱ	0.83(3)	2.10(3)	2.931(4)	173(3)
O3C-H3CN...O2A ^{iv}	0.85(3)	1.99(3)	2.834(4)	176(3)

Códigos de simetría:

i) 1+x, 1+y, z; ii) 2-x, 3-y, 1-z; iii) x, y+1, z; iv) 1-x, 2-y, 1-z.

TIOSULFATO PUENTE A TRAVÉS DE AZUFRE Y MONOCOORDINADO POR OXÍGENO.

Compuesto:

16, 48dipyam. (μ_3 -tiosulfato-S:S:O) acuo (2,2' dipiridilamina-N, N') cadmio(II).

La estructura obtenida para el compuesto de cadmio **16 (48dipyam)** resultó polimérica. Se confirmó, como sugería el análisis de espectroscopia infrarroja, la presencia del ion tiosulfato.

1. *Compuesto (16): 48dipyam* ($P2_1/c$)

Este complejo de cadmio es octaédrico con dos nitrógenos, (N1 y N2), de una dipiridilamina bidentada, (*dpyam*), dos oxígenos, uno molécula de agua (O1w) y el otro de un ion tiosulfato, (O1, generado por la operación de traslación en c [0, 0, 1]). Completan la esfera de coordinación dos átomos de azufre (S1 y S1 en $[x, -y+0.5, z+0.5]$ generado por el plano c , Figura 4.28).

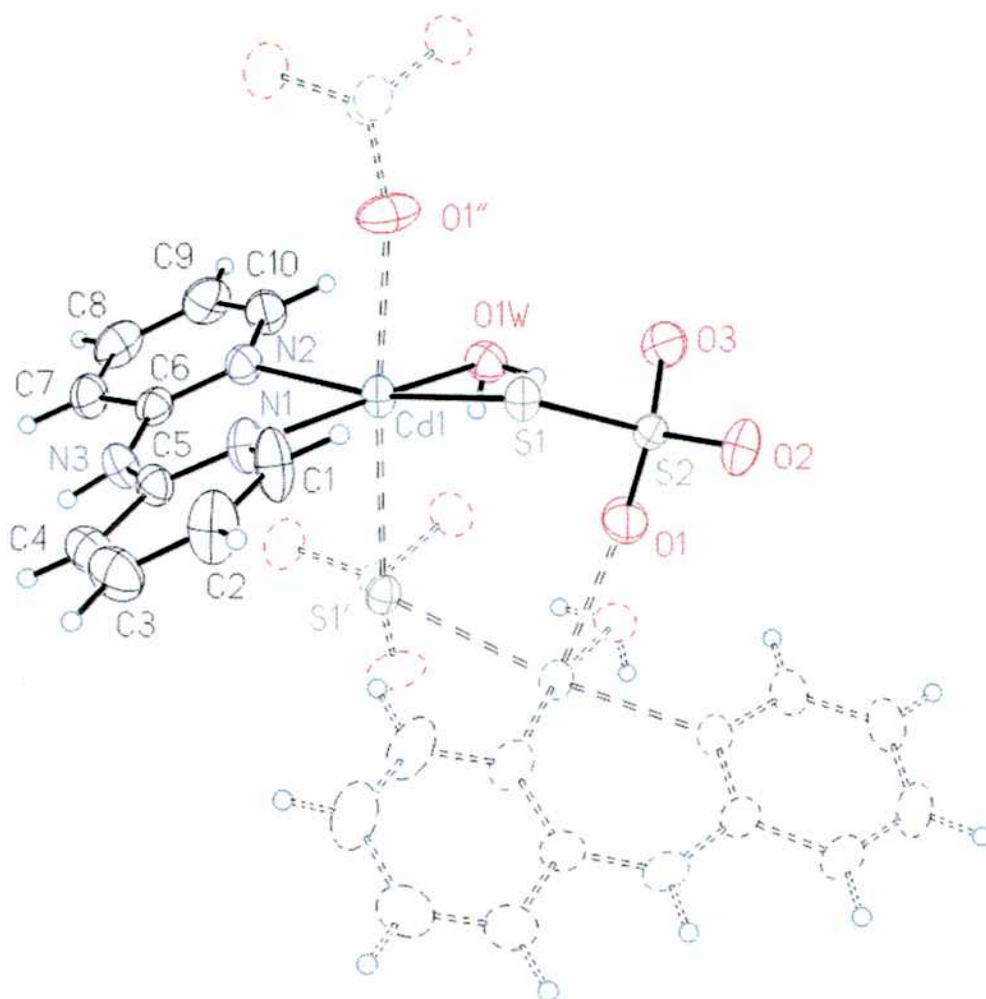


Figura 4.28: 48dipyam

El anión $S_2O_3^{2-}$ forma puentes con tres centros metálicos diferentes generando una estructura polimérica. Otras formas complejas de coordinación del ion tiosulfato se han observado en otros complejos de cadmio: el octaédrico Monoacuo (1,10-fenantroline-N, N') (μ_3 -tiosulfato-S:S:O) cadmio(II) hidrato (**I**) (Baggio et al. 1998) y el pentacoordinado (2,2'-dipyridyl-N, N') (μ_3 -tiosulfato-S:S:O) cadmio(II). (**II**) (Baggio et al. 1997b). Si se comparan las longitudes de unión de la coordinación con las de (**I**), las distancias Cd-N y Cd-O_{ti} son más cortas mientras que la distancia Cd-S y Cd-O_w son más largas, lo que parece ser un delicado balance que mantendría sin cambios a la valencia sobre el cadmio. No se observan diferencias significativas entre las distancias S-O en el grupo tiosulfato en el este compuesto (Tabla 4.27). Se observó un comportamiento similar en (**I**), en contraste con el del pentacoordinado (**II**) donde hay un claro alargamiento de la distancia S-O_{coord}. La distancia S-S es más larga que la del anión libre como era de esperar debido a la coordinación.

Tabla 4.27: Distancias y ángulos de unión (en Å y °).

Átomos	distancia	átomos	distancia
Cd1-N1	2.291(3)	Cd1-S1 ⁱⁱ	2.6008(10)
Cd1-N2	2.331(3)	S1-S2	2.0613(13)
Cd1-O1W	2.356(3)	S2-O1	1.453(3)
Cd1-O1 ⁱ	2.383(3)	S2-O2	1.445(3)
Cd1-S1	2.8126(11)	S2-O3	1.464(3)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N1-Cd1-N2	80.95(11)	O1W-Cd1-S1	86.83(8)
N1-Cd1-O1W	91.57(11)	O1 ⁱ -Cd1-S1	162.91(8)
N2-Cd1-O1W	170.61(11)	S1 ⁱⁱ -Cd1-S1	101.21(2)
N1-Cd1-O1 ⁱ	82.48(11)	S2-S1-Cd1 ⁱⁱⁱ	101.84(4)
N2-Cd1-O1 ⁱ	106.77(12)	S2-S1-Cd1	105.57(5)
O1W-Cd1-O1 ⁱ	77.64(11)	Cd1 ⁱⁱⁱ -S1-Cd1	112.70(3)
N1-Cd1-S1 ⁱⁱ	165.85(8)	O2-S2-O1	114.0(2)
N2-Cd1-S1 ⁱⁱ	92.29(8)	O2-S2-O3	112.47(17)
O1W-Cd1-S1 ⁱⁱ	96.22(8)	O1-S2-O3	109.23(19)
O1 ⁱ -Cd1-S1 ⁱⁱ	87.66(8)	O2-S2-S1	106.18(13)
N1-Cd1-S1	90.97(8)	O1-S2-S1	107.17(13)
N2-Cd1-S1	87.62(9)	O3-S2-S1	107.43(12)

Códigos de simetría:

i) x, y, z+1; ii) x, ½-y, z+½; iii) x, ½-y, z-½.

La similitud entre este compuesto y (**I**) también se refleja en el empaquetamiento, al menos desde un punto de vista topológico. En ambos se forman pares infinitos de cadenas ...Cd-S1-S2-O1-Cd.... que corren paralelas al eje **b**, uniéndose una con la otra por la unión Cd-S. Este empaquetamiento está descrito en la Figura 4.29. En ambas estructuras las moléculas de agua coordinadas ayudan a la cohesión interna de las bandas a través de fuertes enlaces puente de hidrógeno. La más obvia de las diferencias es que esta estructura carece de aguas de hidratación, que en el otro compuesto toman parte activa en el esquema de cohesión entre cadenas. Este rol se completa en este compuesto con los átomos de hidrógenos de los grupos amino. El resultado es un empaquetamiento donde el pico de una de las moléculas voluminosas de *dipyam* se intercala en el hueco que deja la siguiente unidad, con una separación entre capas compatible con los valores normales de van der Waals. En la Tabla 4.28 se dan las interacciones puente de hidrógeno encontradas.

Tabla 4.28: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °).

D-H	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O1W-H1WB-S2	0.86(5)	3.599(3)	2.83(5)	148(4)
O1W-H1WB-O3	0.86(5)	2.719(4)	1.86(3)	174(5)
N3-H3-O2 ⁱ	0.83(5)	2.976(5)	2.15(4)	169(4)

Códigos de simetría:

i) 2-x, -y, 1-z.

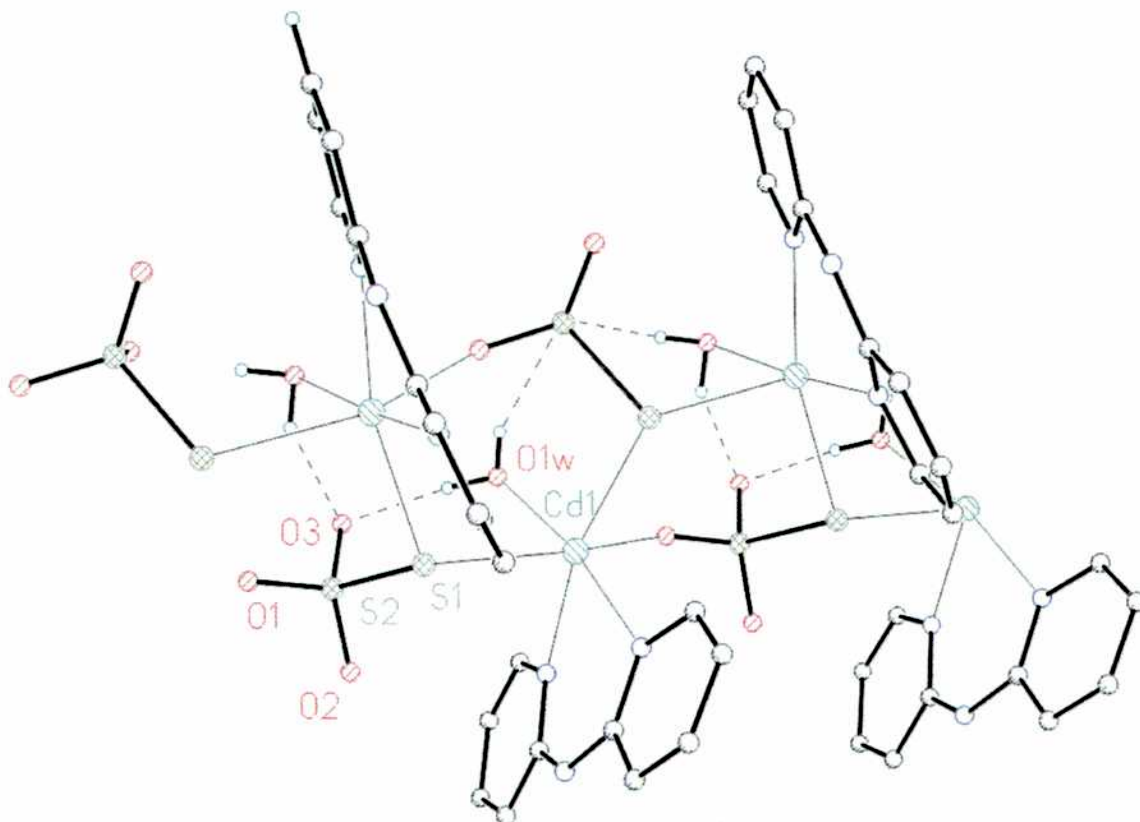


Figura 4.29: Empaquetamiento de 48dipyam

En las dos últimas estructuras, **15 (30dipyam)** y **16 (48dipyam)**, los grupos *dipyam* se apartan significativamente de la planaridad, presentando una conformación tipo “mariposa” con una variedad de ángulos diedros entre las alas. Así en la estructura **30dipyam** los grupos presentan los siguientes valores: 38.5° en la unidad A altamente deformada, 19.0° en B y solo 6.1° en C; mientras que en la estructura **48dipyam** la única unidad independiente forma un ángulo de 11.8°. Este es un resultado de la alta flexibilidad molecular del ligando hacia los requerimientos de la coordinación. Las distancias y ángulos interatómicos, en vez, permanecen estables y similares a los reportados.

TETRATIONATO NO COORDINADO Y COORDINADO POR OXÍGENO.

Compuestos:

17, 25bipy. Tetrionato-O *bis*(2,2'-dipiridilamina-N, N') manganeso (II).

18, 25terpy. Tetrionato de *bis*(2, 2'':6'', 2''-terpiridin- N, N', N'') manganeso (II) trihidrato.

19, sb31. Tetrionato de *bis*(1, 10-fenantrolina-N, N') cobre (II).

20, sb32. Tetrionato de *tris*(1, 10-fenantrolina-N, N') -cobre (II)- pentahidrato.

La estructura del compuesto **17 (25bipy)** consiste en monómeros en los cuales el manganeso presenta un entorno octaédrico típico, formado por dos moléculas del ligando orgánico, bipyridina y un ion tetrionato bidentado. Las estructura del compuesto **18 (25terpy)** consiste en unidades monoméricas de $[\text{Mn}(\text{terpy})_2]^{2+}$ embebidas en una compleja red aniónica basada en iones tetrionato y moléculas de agua de hidratación, conectadas por un complejo esquema de uniones puente de hidrógeno. En los compuestos de cobre y fenantrolina **19 (sb31)** y **20 (sb32)** el anión tetrionato se encuentra en el primer caso semicoordinado y en el segundo caso se encuentra en la red.

1. Compuesto (17): 25bipy (Pbcn)

La estructura consiste en monómeros en el cual el átomo de manganeso está octaédricamente coordinado a cuatro átomos de nitrógeno de dos bipyridinas bidentadas y dos átomos de oxígeno de un tetrionato también bidentado (Mn-N1: 2.250(4) Å, Mn-N2: 2.251(4) Å y Mn-O3: 2.122(4) Å). Sin embargo, solamente la mitad de la molécula es independiente, debido a que un eje 2 de rotación bisecta la unión S2-S2 (vinculado por el eje 2 paralelo a **b** (-x, y, 1/2-z)) (Figura 4.30).

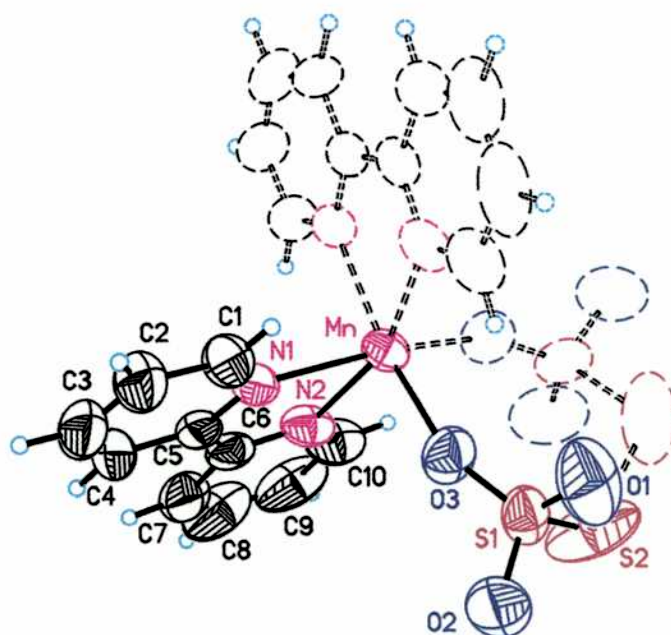


Figura 4.30: 25bipy

Como resultado de la restricción impuesta por el carácter quelante de los ligantes, el octaedro del manganeso se aleja algo de la idealidad, más notablemente en los ángulos: N2-Mn-N1 de 72.17(17) ° y N2-Mn-N2 (-x, y, ½-z) de 160.9(3) ° (Tabla 4.29). Los grupos piridínicos son estrictamente planares dentro de la resolución, están rotados alrededor de la unión C5-C6 en 1.6 °.

Tabla 4.29: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Mn-O3	2.122(4)	S1-O1	1.381(6)
Mn-O3 ⁱ	2.122(4)	S1-O2	1.430(5)
Mn-N1	2.251(4)	S1-O3	1.465(4)
Mn-N1 ⁱ	2.251(4)	S1-S2	2.090(3)
Mn-N2	2.250(4)	S2 S2 ⁱ	1.979(6)
Mn-N2 ⁱ	2.250(4)		
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
O3-Mn-O3 ⁱ	93.3(2)	O3-Mn-N1 ⁱ	166.15(17)
O3 ⁱ -Mn-N2 ⁱ	99.08(16)	N2 ⁱ -Mn-N1 ⁱ	72.17(17)
O3-Mn-N2 ⁱ	93.98(18)	N2-Mn-N1 ⁱ	94.42(15)
O3 ⁱ -Mn-N2	93.98(18)	N1-Mn-N1 ⁱ	92.4(2)
O3-Mn-N2	99.08(16)	O1-S1-O2	113.1(4)
N2 ⁱ -Mn-N2	160.9(3)	O2-S1-O3	113.0(3)
O3 ⁱ -Mn-N1	166.15(17)	O1-S1-O3	114.1(4)
O3-Mn-N1	88.80(15)	O1-S1-S2	108.1(3)
N2 ⁱ -Mn-N1	94.42(15)	O2-S1-S2	100.2(3)
N2-Mn-N1	72.17(17)	O3-S1-S2	107.0(2)
O3 ⁱ -Mn-N1 ⁱ	88.80(15)		

Códigos de simetría:

i) -x, y, 1/2-z.

Los monómeros interactúan entre ellos vía un número de contactos O...H-C, los cuales están distribuidos más o menos uniformemente en el espacio sin ninguna orientación preferida obvia (Tabla 4.30). Estas interacciones se correlacionan relativamente bien con las longitudes de unión S-O en el oxoanión, en el sentido en que cuanto más fuerte la interacción en la cual toma parte el oxígeno, más larga es la longitud de unión al azufre observada.

Tabla 4.30: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
C1-H1A...O1 ⁱ	0.960	2.484	3.243	138.2
C10-H10A...O1 ⁱⁱ	0.930	2.691	3.567	157.25
C4-H4A...O2 ⁱⁱⁱ	0.930	2.430	3.256	147.87
C8-H8A...O2 ^{iv}	0.930	2.350	3.136	142.10

Códigos de simetría:

i) ½-x, y +½, z; ii) -x, y, ½-z; iii) -x, 1-y, 1-z; iv) x-½, ½-y, 1-z.

La presente estructura es la única que contiene al grupo tetrationato quelante. Una búsqueda en la base de datos de la Cambridge Structural Database muestra sólo cinco estructuras conteniendo al anión, en tres de las cuales éste no se coordina en absoluto al centro metálico, actuando sencillamente como un contraión (Bernal et al.

1993, Bernal et al. 1996 y el compuesto **20** (sb32)). En las restantes dos estructuras, (Harrison & Hathaway 1978 y el compuesto **19** (sb31)) que son casi isoestructurales, el anión actúa débilmente como puente entre dos cationes adyacentes, para definir un polímero unidimensional infinito.

La comparación de los iones tetrionato aquí presentados con aquellos encontrados en la literatura muestran que las longitudes de unión se aproximan al extremo menor de los rangos encontrados para las estructuras reportadas: S1-S2 2.090(3) Å (Rango reportado: 2.09 Å - 2.13 Å); S2-S2' 1.979(6) Å (Rango reportado: 1.98 Å - 2.02 Å). Estas diferencias, sin embargo pueden no ser demasiado significativas debido al carácter levemente desordenado de S2.

2. Compuesto (18): 25terpy ($P2_1/c$)

Este compuesto consiste en cationes $[\text{Mn}(\text{terpy})_2]^{2+}$, como contraión se encuentra el grupo tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). También presenta tres moléculas de agua de hidratación independientes (Figura 4.31).

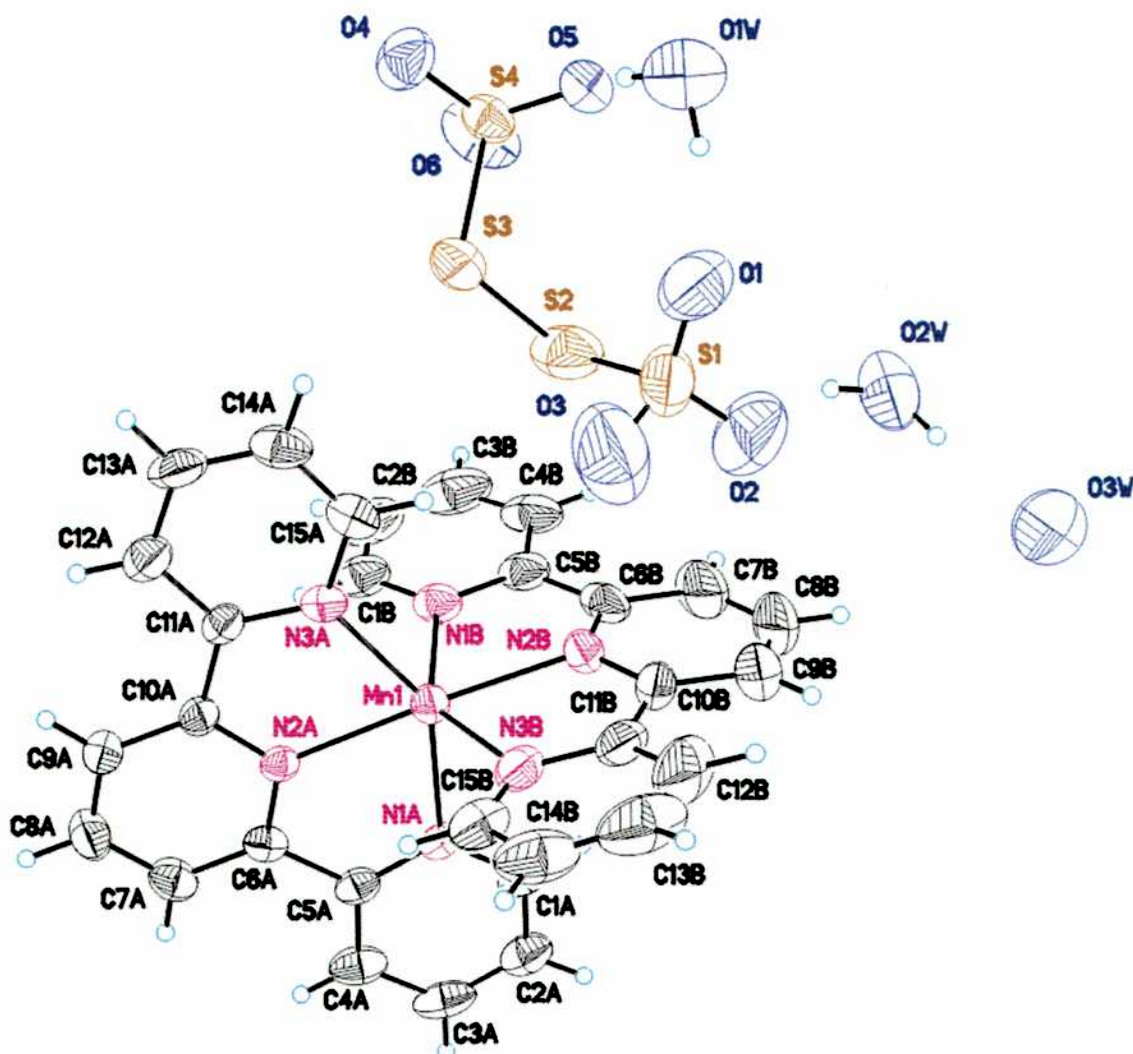


Figura 4.31: 25terpy

El núcleo MnN_6 presenta una deformación significativa debida a la presencia de los dos ligandos tridentados altamente tensionados, identificados como A y B. Los ángulos esperados de 90° se encuentran en el rango de $71.62(16)^\circ$ a $115.00(13)^\circ$ y los esperados de 180° en el rango de $144.35(14)^\circ$ a $168.07(13)^\circ$ (Tabla 4.31). La tensión a la que están sometidas las dos moléculas de terpiridina las lleva a salirse del plano que las contendría, las mismas presentan una forma cónica. Este alejamiento de la planaridad es mayor para la unidad B, donde las normales a los anillos de la piridina forman un ángulo grande de 15.4° entre uno y otro. La unidad A está menos deformada, con una desviación máxima de alrededor de 4.1° . A pesar de estas distorsiones, los dos planos medios de la terpiridina son casi perpendiculares uno con el otro (91.9°).

El grupo catiónico $[Mn(terpy)_2]^{2+}$ ha sido referido solamente una vez anteriormente, (II) (Bhula & Weatherburn 1991). Comparando las estructuras se observa que son muy similares, con una desviación media de $0.23 \text{ \AA}$ del acuerdo para los átomos homólogos realizado por cuadrados mínimos. Las semejanzas también se revelan en los valores de las distancias de coordinación homólogas, y se puede apreciar en los siguientes valores medios, mencionados en el orden 25terpy/(II): distancias más largas Mn-N $2.249(4) \text{ \AA}$ / $2.249(7) \text{ \AA}$ y distancias más cortas Mn-N $2.186(3) \text{ \AA}$ / $2.186(6) \text{ \AA}$.

Tabla 4.31: Distancias y ángulos de unión (en $\text{\AA}$ y en $^\circ$)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Mn1-N2A	2.181(3)	S4-O4	1.432(3)
Mn1-N2B	2.191(3)	S4-S3	2.1247(19)
Mn1-N3A	2.236(3)	S3-S2	1.988(2)
Mn1-N3B	2.239(4)	S2-S1	2.107(3)
Mn1-N1A	2.251(3)	S1-O1	1.387(4)
Mn1-N1B	2.269(4)	S1-O2	1.424(4)
S4-O5	1.417(3)	S1-O3	1.452(5)
S4-O6	1.420(3)		
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N2A-Mn1-N2B	168.07(13)	O1-S1-O2	114.5(3)
N2A-Mn1-N3A	72.80(11)	O2-S1-O3	109.4(4)
N2B-Mn1-N3A	116.04(12)	O1-S1-O3	113.8(4)
N2A-Mn1-N3B	115.00(13)	O1-S1-S2	110.0(3)
N2B-Mn1-N3B	72.96(16)	O2-S1-S2	103.3(3)
N3A-Mn1-N3B	97.78(12)	O3-S1-S2	104.9(3)
N2A-Mn1-N1A	72.16(11)	O5-S4-O4	114.7(2)
N2B-Mn1-N1A	99.06(12)	O5-S4-O6	113.5(2)
N3A-Mn1-N1A	144.84(11)	O6-S4-O4	114.0(3)
N3B-Mn1-N1A	94.21(12)	O4-S4-S3	99.56(16)
N2A-Mn1-N1B	100.61(12)	O5-S4-S3	107.44(16)
N2B-Mn1-N1B	71.62(16)	O6-S4-S3	106.06(17)
N3A-Mn1-N1B	94.07(12)	S3-S2-S1	103.56(10)
N3B-Mn1-N1B	144.35(14)	S2-S3-S4	104.49(9)
N1A-Mn1-N1B	95.12(12)		

El anión tetrationato no se presenta desordenado como en las estructuras de los compuestos 19 (sb31) y 20 (sb32) ya que no presenta ningún hecho inusual en lo referente a distancias y ángulos. Esto incluye el hecho, presente también en otros iones tetrationato reportados, que de los tres ángulos terminales O-S-S, aquel asociado con el ángulo de torsión O-S-S-S cercano a 180° es significativamente más pequeño que los otros dos. En el compuesto aquí presentado, O4-S4-S3 es de $99.56(16)^\circ$ y el ángulo de

torsión O4-S4-S3-S2 es de $-179.82(18)^\circ$. Este comportamiento ha sido observado en otros sistemas $O_3-S-X-X$ ($X = S$ u O) y es discutido por Harvey et al. 2001.

La red iónica está unida por puentes de hidrógeno, en las cuales están involucrados todos los átomos de hidrógeno de las aguas y varios de los oxígenos del ion tetrationato (Tabla 4.32). Los cationes embebidos en esta red interactúan por débiles contactos C-H...O.

Tabla 4.32: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å, y en $^\circ$)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
O1W-H1WA...O5	0.944	2.141	2.955	143.75
O1W-H1WB...O1	0.942	2.024	2.719	129.18
O2W-H2WA...O2	0.931	2.111	2.946	148.66
O2W-H2WB...O3W	0.951	2.167	3.110	170.99
O2W.....O3 ⁱ	----	----	3.171	----

Códigos de simetría:

i) $2-x, 2-y, 2-z$.

3. Compuesto (19): sb31 (*Pbcn*)

La estructura de este compuesto consiste en infinitas cadenas paralelas al eje cristalográfico más corto *a*, estas se construyeron a partir de la conexión de unidades $[Cu(phen)_2]^{2+}$ y unidades $S_4O_6^{2-}$.

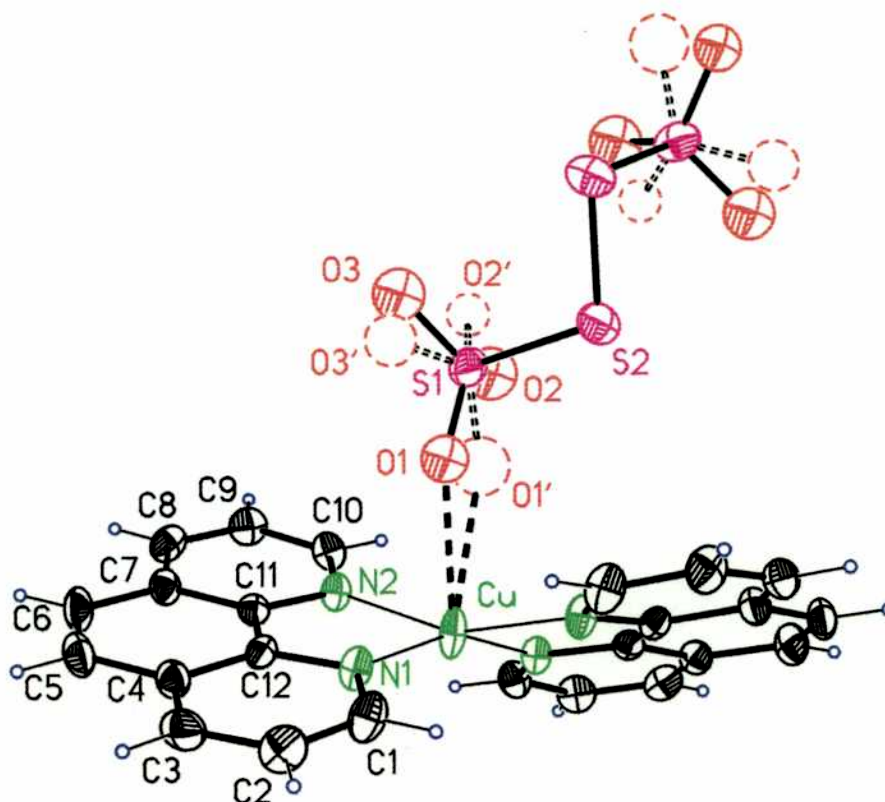


Figura 4.32: sb31

El átomo de cobre se encuentra en una posición especial (0, y, 1/4) consecuentemente, ambos grupos fenantrolina son bisectados por un eje dos.

Debido a la presencia de desorden en el grupo terminal SO₃ no se puede hacer una descripción precisa del esquema de unión apical del átomo de Cu. Existen dos lugares diferentes de ocupación compartiendo el rol de O1 y O1'. Sin embargo, las distancias similares de ambos átomos al cobre (2.457 Å y 2.444 Å) son consideradas evidencias convincentes de la presencia de semi-coordinación. Lo cual resulta en un típico arreglo con cuatro átomos coordinados, (N1, N2, N1'' y N2'') y dos semi-coordinados (O1 y O1'') alrededor del centro metálico. En este caso, los átomos con doble prima se generan por aplicación de la operación de simetría que involucra al eje 2 paralelo al eje **b**, (-x, y, 1/2-z). Esta situación no es inusual en la química del cobre, y un número de estructuras con distancias apicales Cu---O_{apical} comparables se encuentran en la literatura (Birker et al. 1977 y Castro et al. 1992).

Tabla 4.33: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Cu-N1	2.003(5)	S1-O3	1.442(3)
Cu-N1 ⁱⁱ	2.003(5)	S1-O1'	1.438(3)
Cu-N2	2.000(5)	S1-O2'	1.455(3)
Cu-N ⁱⁱ	2.000(5)	S1-O3'	1.428(3)
S1-O1	1.454(3)	S1-S2	2.116(3)
S1-O2	1.425(3)	S2 ⁱ -S2	2.021(4)
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N2-Cu-N2 ⁱⁱ	100.6(3)	O3'-S1-O2'	112.9(4)
N2-Cu-N1 ⁱⁱ	156.6(2)	O3'-S1-O1'	116.4(4)
N2-Cu-N1	82.7(2)	O1-S1-S2	103.6(3)
N2 ⁱⁱ -Cu-N1 ⁱⁱ	82.7(2)	O2-S1-S2	105.8(3)
N2 ⁱⁱ -Cu-N1	156.6(2)	O3-S1-S2	104.7(3)
N1 ⁱⁱ -Cu-N1	103.5(3)	O1'-S1-S2	104.6(3)
O2-S1-O1	114.3(4)	O2'-S1-S2	104.0(3)
O2-S1-O3	115.5(4)	O3'-S1-S2	105.6(3)
O3-S1-O1	111.5(4)	S2 ⁱ -S2-S1	104.07(14)
O1'-S1-O2'	111.9(4))		

Códigos de simetría:

i) -1-x, y, 1/2-z; ii) -x, y, 1/2-z.

El poliedro de coordinación se muestra en la Figura 4.32. El ion Cu²⁺ se encuentra en un eje de simetría, el grupo basal CuN₄ es un tetraedro “achataado” con un ángulo de 40.6(3) ° entre las dos moléculas planas de fenantrolina. Las dos distancias independientes C-N son de 2.003(5) Å y de 2.000(5) Å, respectivamente (Tabla 4.33). Los valores son casi iguales a aquellos reportados en el compuesto isomorfo [Cu(bpy)₂(S₂O₆)] (Harrison & Hathaway 1978).

Debido a la naturaleza desordenada del oxoanión, no se pudo estudiar el efecto que podría haber tenido la semi-coordinación de O1 y O1' en las correspondientes distancias S—O (S—O').

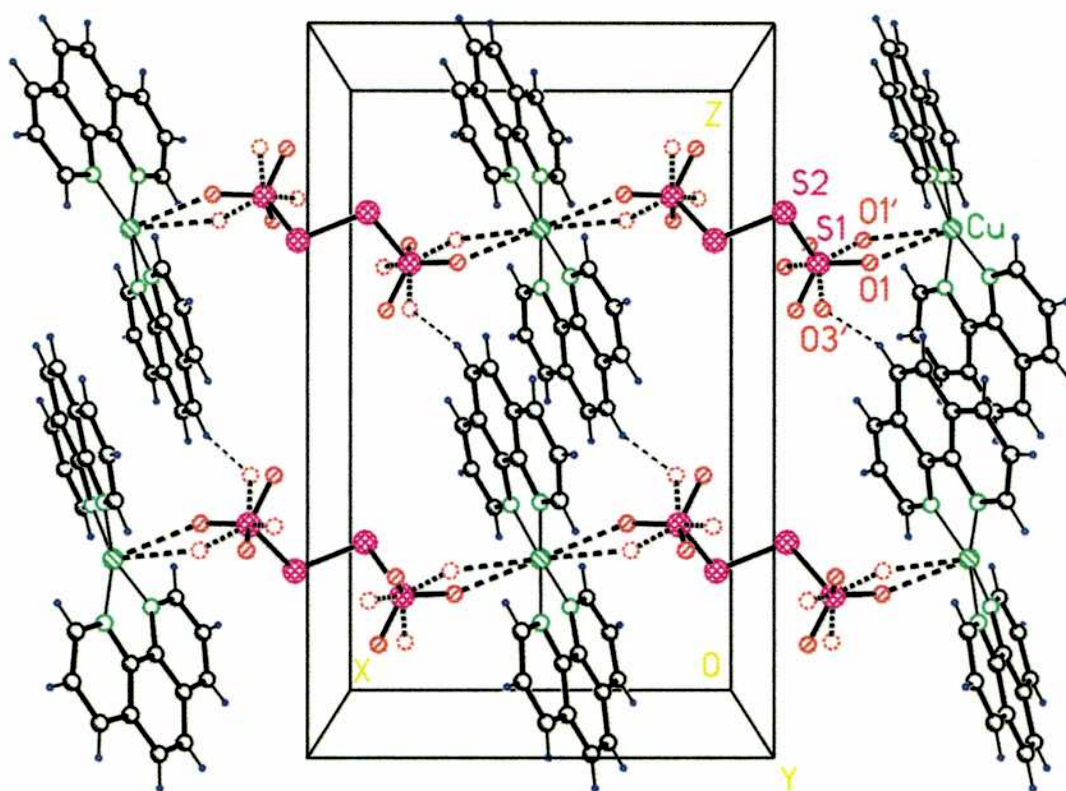


Figura 4.33: Empaquetamiento de sb31

4. Compuesto (20): sb32 (P-1)

La estructura consiste en cationes $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ y aniones $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, sin evidencia de ninguna interacción directa de los iones tetrationato con los cationes Cu^{2+} (Figura 4.34).

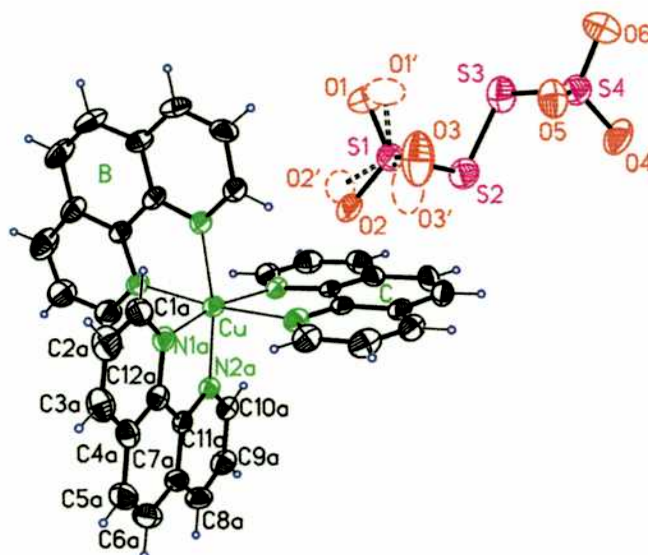


Figura 4.34: sb32

Este último forma parte de la unidad CuN_6 con el metal unido a tres moléculas de fenantrolina. El resultado es una coordinación octaédrica distorsionada por Jahn-Teller. Presenta cuatro distancias similares (promedio: 2.056(3) Å) definiendo el plano ecuatorial, los dos nitrógenos restantes ocupan los sitios apicales a una distancia significativamente más larga (promedio: 2.311(13) Å) (Tabla 4.34).

En la base de datos Cambridge Structural Database se encontraron solamente dos estructuras conteniendo al anión $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$. Una de ellas, muestra también los dos mismos tipos de unión que en este compuesto, con una dispersión similar (2.04(3) Å y 2.33(1) Å) (Bencini et al. 1989). En la otra, las distancias Cu-N se dispersan casi uniformemente entre los límites, (2.09(4) Å y 2.23(6) Å) (Anderson 1973).

Tabla 4.34: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Cu-N1A	2.055(5)	S1-O3	1.425(5)
Cu-N2A	2.060(4)	S1-S2	2.134(3)
Cu-N1B	2.051(5)	S2-S3	1.980(3)
Cu-N2B	2.300(5)	S3-S4	2.086(3)
Cu-N1C	2.059(5)	S4-O4	1.429(4)
Cu-N2C	2.319(5)	S4-O5	1.437(4)
S1-O1	1.425(5)	S4-O6	1.457(4)
S1-O2	1.441(5)		
Átomos	ángulos	átomos	ángulos
N1B-Cu-N1A	95.82(19)	O1-S1-O2	113.7(4)
N1B-Cu-N1C	92.20(18)	O3-S1-O2	114.0(4)
N1A-Cu-N1C	164.28(18)	O3-S1-O1	114.7(4)
N1B-Cu-N2A	168.37(18)	O1-S1-S2	105.1(3)
N1A-Cu-N2A	80.88(19)	O2-S1-S2	102.7(3)
N1C-Cu-N2A	93.74(18)	O3-S1-S2	104.8(3)
N1B-Cu-N2B	77.09(18)	S3-S2-S1	105.21(11)
N1A-Cu-N2B	93.18(19)	S2-S3-S4	102.84(13)
N1C-Cu-N2B	101.80(19)	O4-S4-O5	113.6(3)
N2A-Cu-N2B	91.90(18)	O5-S4-O6	112.9(3)
N1B-Cu-N2C	97.01(18)	O4-S4-O6	112.8(3)
N1A-Cu-N2C	88.85(19)	O4-S4-S3	106.8(2)
N1C-Cu-N2C	76.74(19)	O5-S4-S3	106.9(2)
N2A-Cu-N2C	94.08(17)	O6-S4-S3	102.8(2)

Uno de los extremos S_2O_3 presenta desorden rotacional alrededor de la unión S-S, un hecho que parece ser distintivo para este grupo terminal. Las distancias de unión y ángulos son comparables a aquellos reportados para el anión libre (Foss & Hendrick 1958) a pesar del restringido refinamiento.

Los grupos fenantrolina no muestran ningún hecho inusual referido a sus distancias y ángulos en ninguno de los dos compuestos de cobre estudiados, comparados con la molécula libre (Nishigaki et al. 1978). Sin embargo, ellas exhiben desviaciones significativas de la planaridad, originadas por el ángulo diedro entre los grupos piridínicos opuestos [3.3(2) ° en sb31 y 3.3(2) °, 3.5(2) ° y 2.0(2)° en sb32].

Una inspección del empaquetamiento de la estructura a lo largo del eje *a* revela una distribución espacial de los cationes $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ en forma de vastas láminas paralelas al plano (0, 1, -1). El espacio entre las láminas es ocupado por el anión $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, así como por moléculas de agua de hidratación (Figura 4.35). Las últimas aparentemente participan en uniones puente de hidrógeno, como se sugiere por las interacciones cortas intermoleculares O...O presentes en la estructura [O1W....O3W

2.810 Å, O1W....O2W 2.825 Å, O4....O3W 2.859 Å, O6....O3W (-x+1, -y-1, -z) 2.699(2) Å, O1W....O2W(-x, -y-1, -z) 2.793 Å]. Sin embargo, no se pudo hacer un análisis detallado de las interacciones puente de hidrógeno, ya que no se encontraron los correspondientes átomos de hidrógeno.

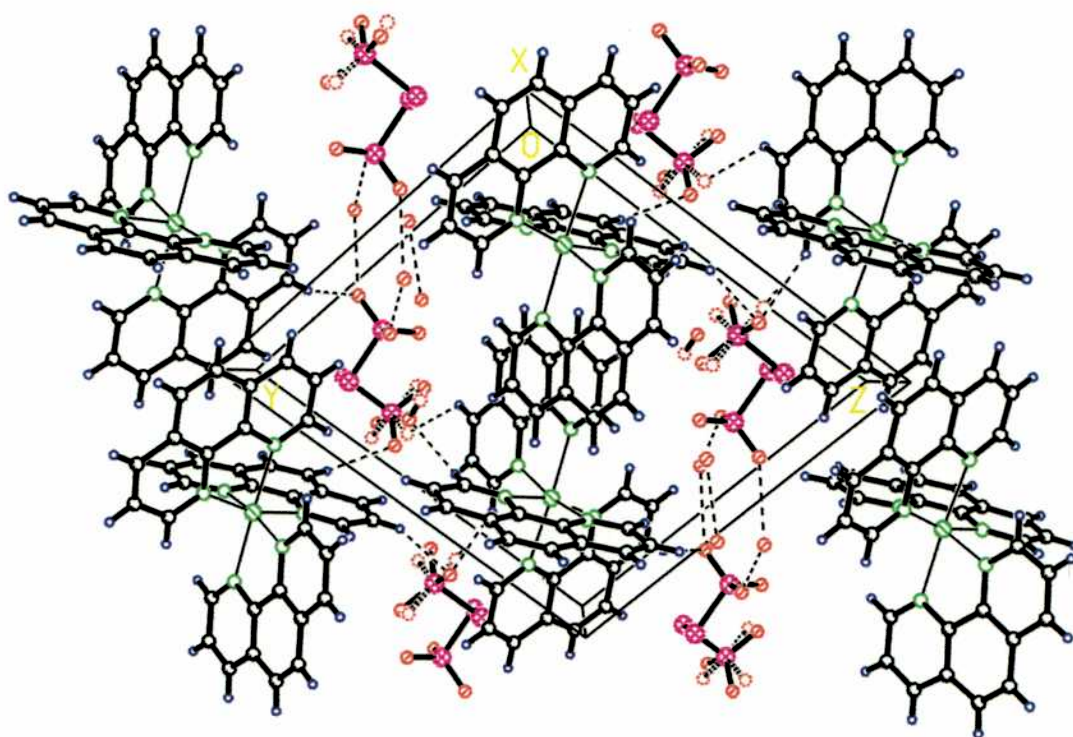


Figura 4.35: Empaquetamiento de sb32

PENTATIONATO NO COORDINADO.

Compuestos:

21, 28biqui. Pentationato de di[acetato-O, O' diacuo (2, 2'biquinolina-N,N') níquel(II)] tetraihidrato.

22, 28terpy1. Pentationato de (2,2':6',2- terpiridina-N, N', N'')-níquel (II) tetrahidrato.

Ambos compuestos contienen al anión pentationato que se encuentra no coordinado.

1. *Compuesto (21): 28biqui (C2/c)*

La estructura consiste en monómeros donde el catión Ni^{2+} está unido a dos átomos de nitrógeno de la base biquinolina, dos oxígenos del ion acetato y dos oxígenos de dos moléculas de agua (Figura 4.26).

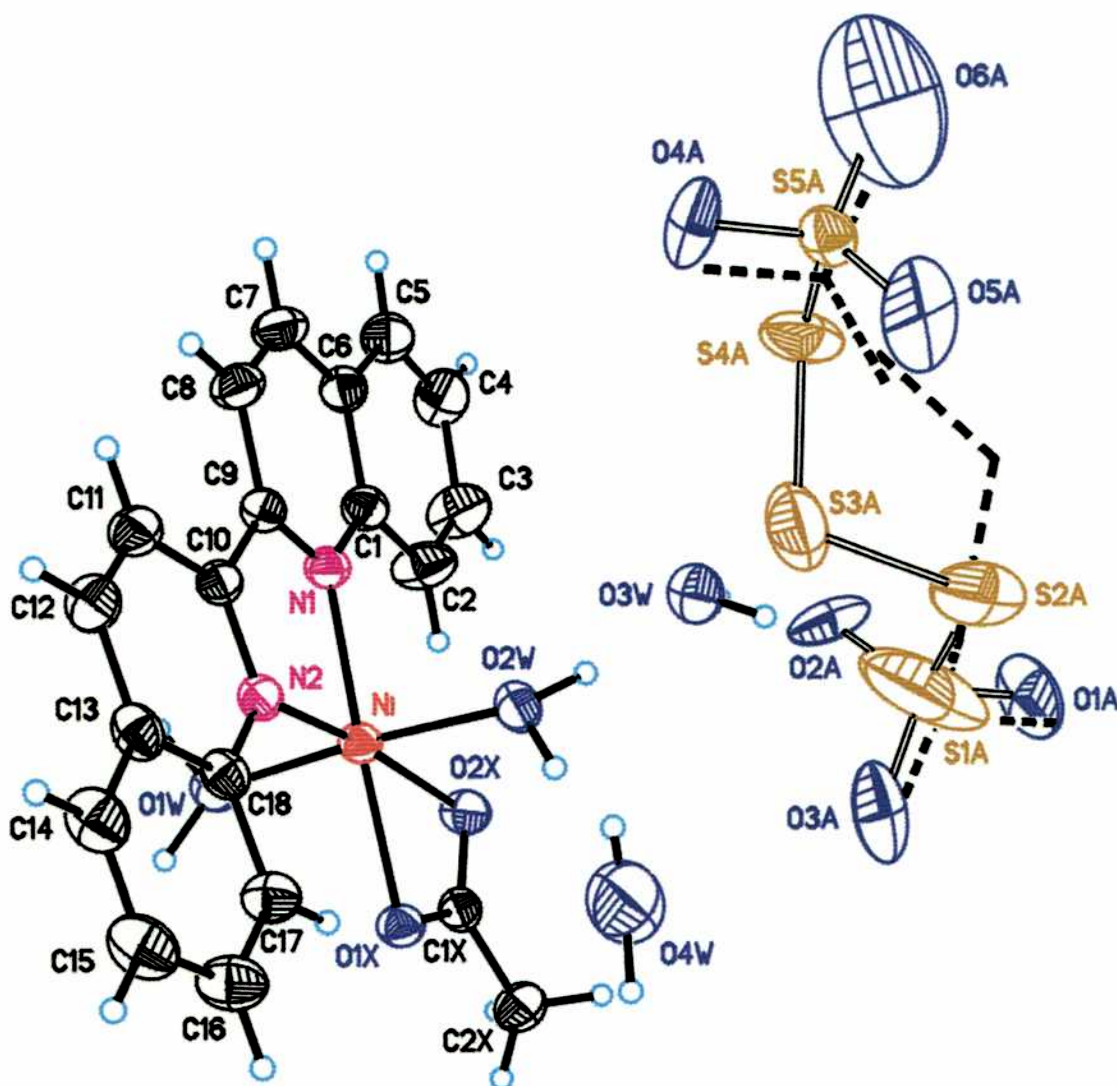


Figura 4.36: 28biqui

La relación entre el catión y el ion pentationato es de 2:1, además hay dos moléculas de agua de hidratación en el monómero. El anión ($\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$) se encuentra altamente desordenado y debido a esto se utilizaron algunas restricciones estéricas cuando fue necesario para poder refinarlo satisfactoriamente. Este hecho impide una discusión detallada de los parámetros métricos. Lo que está fuera de duda es, sin embargo, que la conformación es claramente *trans*, con los ángulos de torsión S1-S2-S3-S4 y S2-S3-S4-S5 del mismo signo y aproximadamente del mismo orden de magnitud, $-109.9(10)^\circ$, $-94.5(10)^\circ$ para la unidad A y $105.6(9)^\circ$, $73.7(12)^\circ$ para la unidad B). Esto está de acuerdo con las otras dos estructuras conocidas conteniendo a este anión, pentationato de monoacuo bis(2,2'-bipyridil) cobre(II) y pentationato de di((bis(2,2'-bipyridil) monoclora cobre(II)) (Harrison et al. 1979). Una situación completamente diferente se encuentra en la sal de pentationato de bario, donde el anión se coordina a través de todos los oxígenos disponibles y adopta una clara conformación *cis*, como lo definen los ángulos de torsión S(1)-S(4) y S(2)-S(5) que tienen casi la misma magnitud pero signo opuesto ($107.6(1)^\circ$, $-106.7(1)^\circ$ y $101.1(1)^\circ$, $-101.1(1)^\circ$) (Foss et al. 1954, Foss et al. 1955, Foss et al. 1956). En la siguiente tabla se listan las distancias de unión encontradas.

Tabla 4.35: Distancias de unión (en Å)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni-O1W	2.0480(19)	S5A-O4A	1.423(7)
Ni-O2W	2.0563(19)	S5A-O5A	1.395(7)
Ni-N1	2.074(2)	S5A-O6A	1.403(8)
Ni-N2	2.084(2)	S1B-O1B	1.404(7)
Ni-O1X	2.1263(17)	S1B-O2B	1.395(7)
Ni-O2X	2.1570(19)	S1B-O3B	1.413(7)
S1A-O1A	1.409(8)	S1B-S2B	2.124(7)
S1A-O2A	1.407(8)	S2B-S3B	1.940(8)
S1A-O3A	1.407(8)	S3B-S4B	1.951(8)
S1A-S2A	2.113(8)	S4B-S5B	2.094(7)
S2A-S3A	1.951(8)	S5B-O4B	1.425(7)
S3A-S4A	1.943(8)	S5B-O5B	1.402(7)
S4A-S5A	2.121(7)	S5B-O6B	1.414(8)

La esfera de coordinación del níquel es octaédrica, el plano basal está definido por los dos ligandos planos, donde se encuentran las mayores desviaciones para los ángulos de coordinación del níquel con respecto a los valores ideales (N(1)-Ni-N(2): $80.08(8)^\circ$; O(1X)-Ni-O(2X): $60.95(7)^\circ$). Las geometrías de los dos ligandos bidentados son normales, sin desviarse demasiado de los valores aceptados, excepto por la torsión de 7.2° de las dos alas de la biquinolina alrededor de la unión C(9)-C(10).

La Figura 4.37 muestra una vista del empaquetamiento de la estructura donde se observa la orientación paralela de los quelatos planos (groseramente a lo largo de la dirección $\langle 11-2 \rangle$). El esquema de uniones puente de hidrógeno que estabiliza la estructura involucra a los átomos de hidrógenos de las moléculas de agua (Tabla 4.36).

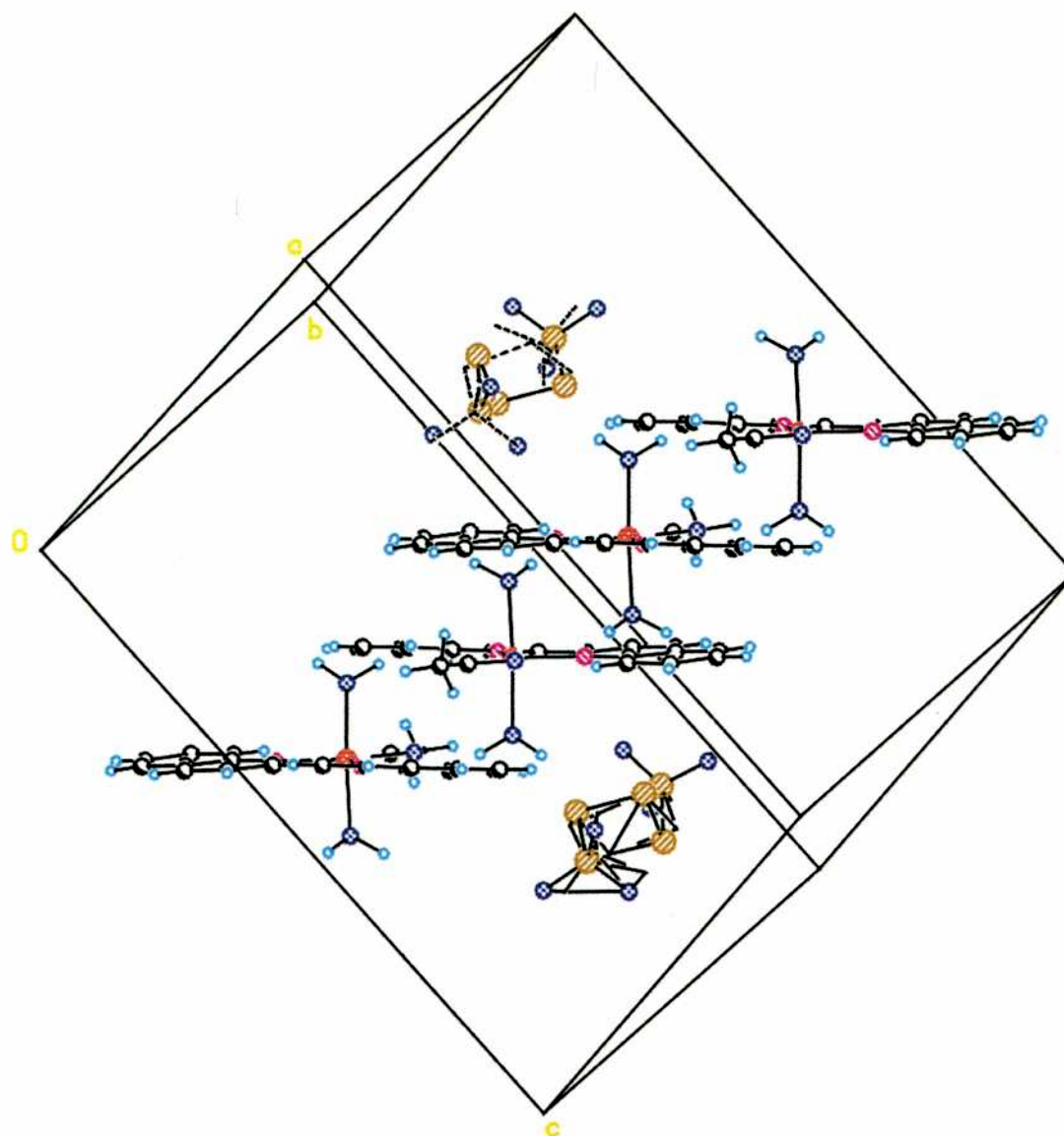


Figura 4.37: Empaquetamiento de 28biqui

Tabla 4.36: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
O1W-H1WA...O4B ⁱ	1.02(3)	1.70(3)	2.73(2)	179(3)
O1W-H1WA...O4A ⁱ	1.02(3)	1.79(3)	2.78(2)	161(3)
O1W-H1WA...O3B ⁱⁱ	1.02(3)	1.97(4)	2.89(3)	148(2)
O1W-H1WA...O3A ⁱⁱ	1.02(3)	1.90(3)	2.89(3)	163(3)
O1W-H1WB...O1X ⁱⁱⁱ	1.02(2)	1.73(2)	2.74(1)	165(2)
O3W-H3WA...O2X ⁱⁱⁱ	1.02(5)	1.81(4)	2.82(1)	165(4)
O3W-H3WB...O5A ^{iv}	1.02(2)	1.83(2)	2.73(1)	146(2)
O3W-H3WB...O5B ^{iv}	1.02(2)	2.30(3)	3.07(2)	131(2)
O2W-H2WA...O4W	1.02(3)	1.76(3)	2.75(1)	162(2)
O2W-H2WB...O3W	1.02(2)	1.70(2)	2.71(1)	167(2)
O3W-H3WB...O2A	1.02(2)	1.87(3)	2.78(2)	146(2)
O3W-H3WB...O2B	1.02(2)	1.75(2)	2.74(2)	162(2)

Códigos de simetría:

i) -x, 1-y, 1-z; ii) x, 1-y, z+1/2; iii) -x-1/2, -y+1/2, 1-z; iv) -x, y, -z+1/2

2. Compuesto (22): 28terpy1 (P-1)

Estos cristales contienen dos moléculas en la unidad asimétrica, ocupando posiciones generales del grupo espacial P-1. Cada una de las moléculas está formada por un catión $[\text{Ni}(\text{Terpy})_2]^{2+}$, un ion pentationato y cuatro moléculas de agua, que no se muestran en la Figura 4.38 con el fin de simplificar el dibujo.

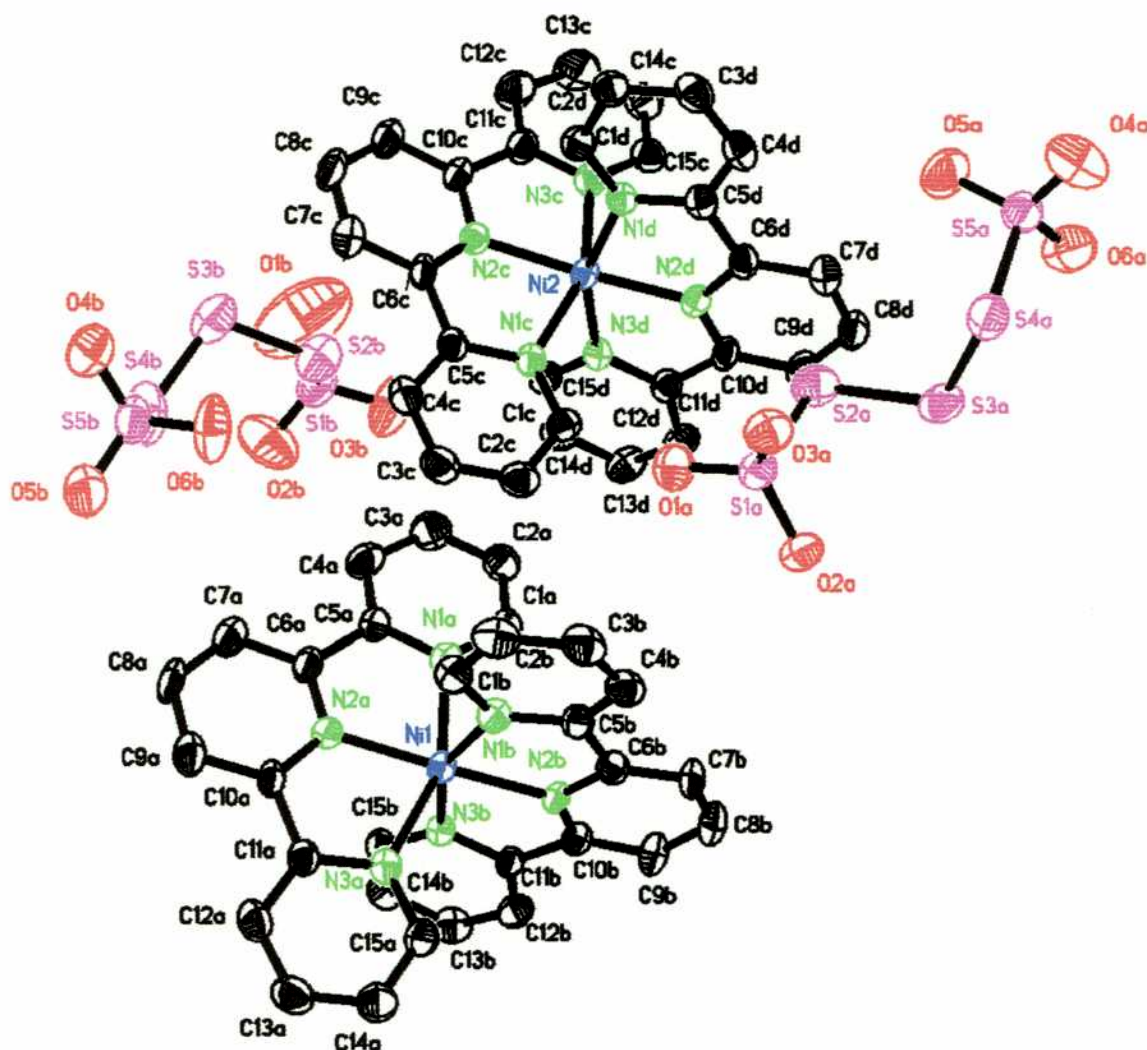


Figura 4.38: 28terpy1

El grupo catiónico formado por las dos moléculas de terpiridina tridentadas que se coordinan al metal utilizando tres átomos de nitrógeno, no parece ser muy común, y ha sido mencionado una vez en el compuesto hexafluorofosfato de bis (2, 2', 2''-terpiridil) níquel(II) (**I**) (Arriortua et al. 1982). Al comparar ambos compuestos, (**I**) y (**28terpy1**), se observa que la geometría es muy similar, con los dos grupos del ligando casi perfectamente perpendiculares uno con otro, además de presentar poca variación en la distancia Ni-N. Los valores para (**I**) son de 91.3 °, 2.010 Å -2.137 Å y los valores para las dos unidades del compuesto **22 (28terpy1)** son de 90.3 °, 1.988(4) Å-2.120(4) Å(A) y de 91.8 °, 1.990(4) Å-2.107(4) Å(B), (Tabla 4.37). El ion pentationato se ajusta a una geometría similar a la discutida anteriormente, sin presentar distancias y ángulos

inusuales. La conformación también es claramente *trans*, con los ángulos relevantes de torsión siendo de -90.5 °, -90.2 ° para la unidad A y de 83.6°, 98.3 ° para la unidad B.

Tabla 4.37: Distancias y ángulos de unión (en Å y en °)

Átomos	distancia	átomos	distancia
Ni1-N1A	2.116(4)	S2A-S3A	2.034(3)
Ni1-N2A	1.988(4)	S3A-S4A	2.039(3)
Ni1-N3A	2.120(4)	S4A-S5A	2.118(2)
Ni1-N1B	2.107(4)	S5A-O4A	1.404(6)
Ni1-N2B	1.990(4)	S5A-O5A	1.402(5)
Ni1-N3B	2.101(4)	S5A-O6A	1.423(5)
Ni2-N1C	2.128(4)	S1B-O1B	1.421(6)
Ni2-N2C	1.995(4)	S1B-O2B	1.390(6)
Ni2-N3C	2.108(4)	S1B-O3B	1.424(6)
Ni2-N1D	2.110(4)	S1B-S2B	2.089(3)
Ni2-N2D	1.975(4)	S2B-S3B	1.978(3)
Ni2-N3D	2.111(4)	S3B-S4B	2.050(4)
S1A-O1A	1.421(4)	S4B-S5B	2.096(4)
S1A-O2A	1.445(4)	S5B-O4B	1.395(6)
S1A-O3A	1.438(4)	S5B-O5B	1.426(6)
S1A-S2A	2.120(2)	S5B-O6B	1.415(5)

Hay un número de moléculas de hidratación disponibles para uniones puente hidrógeno pero no es posible hacer una discusión detallada debido a la dificultad en hallar los átomos de hidrógeno. En la Tabla 4.38 se listan un número de contactos cortos Ow...Ow y Ow...O_{pent} ($3.00\text{\AA} \geq$), que surgen posiblemente de uniones hidrógeno.

Tabla 4.38: Geometría de las uniones puente de hidrógeno (en Å y en °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D..A)	<DHA
O1W.....O2B	----	----	2.820	----
O2W.....O7W ⁱ			2.781	
O2W.....O3A			2.796	
O2W.....O5W ⁱⁱ			2.866	
O3W.....O6A			2.855	
O3W.....O6W ⁱⁱⁱ			2.888	
O4W.....O4B ^{iv}			2.829	
O4W.....O8W ^v			2.829	
O5W.....O2A			2.899	
O5W.....O6W			2.852	
O7W.....O5B			2.745	

Códigos de simetría:

i) -x, 1-y, -z; ii) -x, -y, 1-z; iii) -x-1, -y, 1-z; iv) -x, -y, -z; v) 1+x, y, z.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson O. P. (1973). *J. chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1237.
- Arriortua M. I, Rojo T., Amigo J.M., Germain G. Declercq J. P. (1982). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **91**, 337.
- Baggio, S., Baggio, R. F. & de Perazzo, P.K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2166.
- Baggio S., Baggio R. Pardo M. I. & Garland M. T. (1996a). *Acta Cryst.* **C52**, 820.
- Baggio S., Baggio R. Pardo M. I. & Garland M. T. (1996b). *Acta Cryst.* **C52**, 1939.
- Baggio S., Baggio R., Pardo M. I., & Garland M. T. (1997a). *Acta Cryst.* **C53**, 551.
- Baggio S., Baggio R., Pardo M. I., & Garland M. T. (1997b). *Acta Cryst.* **C53**, 727.
- Baggio S., Baggio R., Pardo M. I., & Garland M. T. (1997c). *Acta Cryst.* **C53**, 1570.
- Baggio S., Baggio R., & Garland M. T. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1099.
- Bencini A., Midollini S. & Zanchini C. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 1963.
- Bernal, I, Cetrullo & Jackson W. G. (1993). *Inorg. Chem.* **32**, 4098.
- Bernal, I, Cetrullo & Somoza, F (1996). *J. Coord.Chem.* **40**, 57.
- Birker P.J.M. W. L., Crisp, P. T. & Moore C. J. (1977). *Acta Cryst.*, **B33**, 3194.
- Brown, I. D. & Altermatt, D.(1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244.
- Brown, I. D., & Shanon, R. D. (1972). *Acta Cryst.* **A29**, 266.
- Bhula, R. & Weatherburn, D. C. (1991). *Aust. J. Chem.* **44**, 303.
- Castro I., Faus J., Julve M. & Philoche-Levisalles M. (1992). *Transition Met. Chem.* **17**, 263.
- Edwards, C. F., Griffith, W. P. & Williams, D. J. (1990). *Chem. Commun.* pp. 1523.
- Edwards, C. F., Griffith, W. P. & Williams, D. J., (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 145.
- Flack H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876.
- Foss O. & Hendrik A. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1700.
- Foss O. & Zachariassen W. H. (1954). *Acta Chem. Scand.* **8**, 473.
- Foss O. & Tjomsland O. (1955). *Acta Chem. Scand.* **9**, 1096.
- Foss O. & Tjomsland O. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 288.
- Foss O. & Johnson K. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2207.
- Gasparri, G. F., Mangia, A., Musati, A. & Nardelli, M. (1969). *Acta Cryst* **B25**, 203.
- Harrison W. D., Hathaway B. J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2843.
- Harrison W. D., Hathaway B. J., Kennedy D. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2301.
- Harvey, M. A., Baggio, S., Garland M. T., Baggio, R. (2001). *Aust. J. Chem.* **54**, 711.
- Kim, C.G. & Coucouvanis, D.(1993). *Inorg. Chem.* **32**, 1881.
- Kubas, G.J. & Ryan, R. R.(1984). *Inorg. Chem.* **23**, 3181.
- Murdock, A.R. , Tyree, T., Otterbein, W., Kinney, L. , Carreras, M., Cooper, J.N. & Elder, R.C. (1985). *Inorg. Chem.* **24**, 3674.
- Nishigaki, S., Yoshioka, H. & Nakatsu, K. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 875.
- Pauling L. (1960). *"The nature of chemical bond"*. Ithaca: Cornell University Press. 3rd Ed.
- Taylor R., & Kennard O. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5063.
- Teng, S. T., Fuess, H. & Bats, J.W. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1785.
- Wada A., Sakabe N., & Tanaka J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1121.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El objetivo central del presente trabajo ha sido el estudio de compuestos de coordinación conteniendo oxoaniones de azufre con metales de transición, en particular tiosulfato. Además, se obtuvieron otros complejos conteniendo a los iones tetrationato y pentationato, estos últimos producto de reacciones redox del anión $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

En la Figura 5.1 se muestran siete modos diferentes de coordinación descritos en la bibliografía y encontrados en este trabajo en los compuestos **2** (28bipy), **3** (28fen), **4** (28dmdpy), **5** (28ff), **6** (28bb), **7** (28neoa), **8** (28terpy2), **9** (28dpyam), **10** (28bbip), **11** (25fenh), **13** (25fen), **14** (25neo), **15** (30dpyam), **16** (48dpyam).

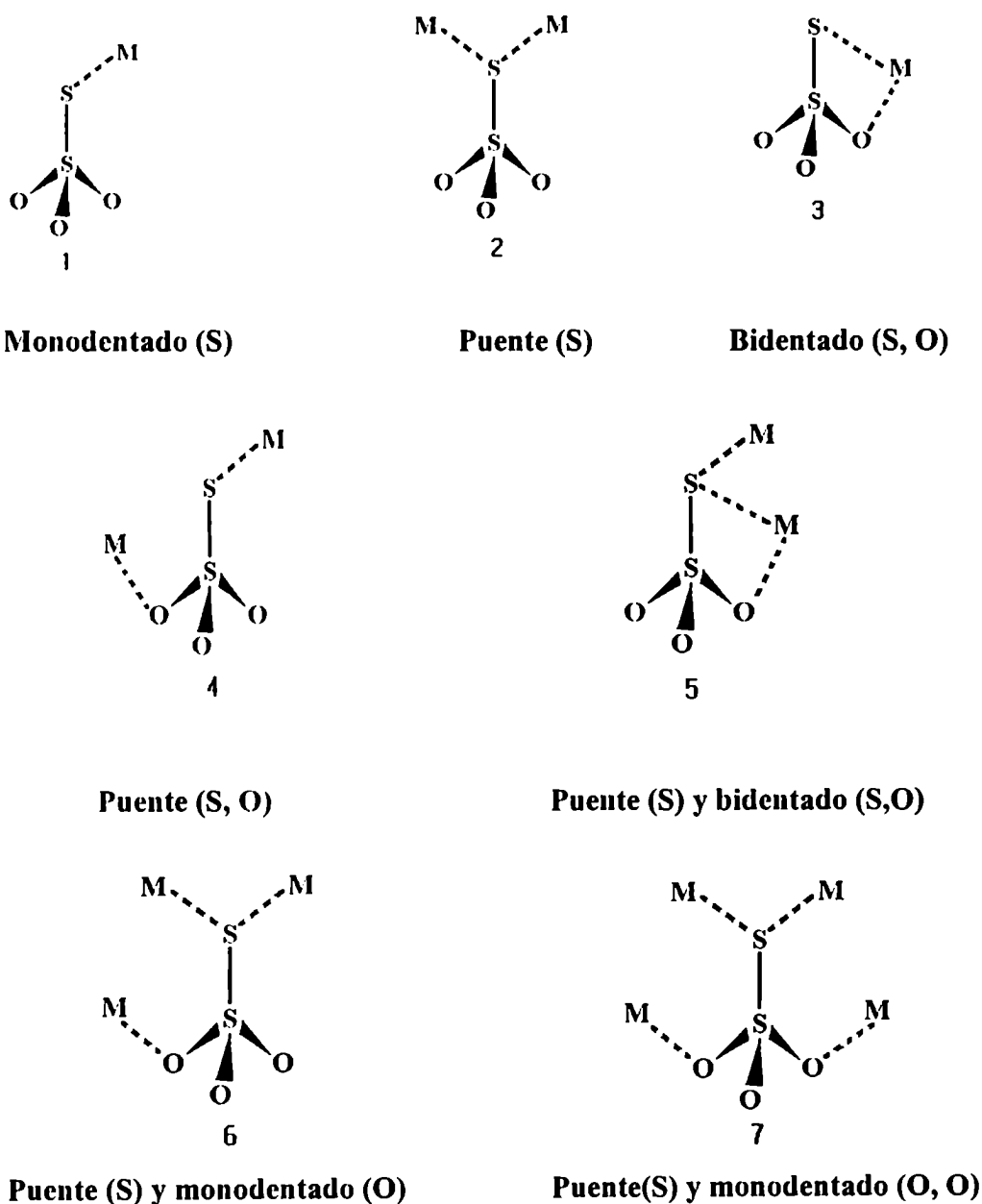


Figura 5.1: Modos de coordinación del ion tiosulfato.

En lo que respecta a los iones tetrionato y pentionato existen estructuras con aniones que se encuentran en la red y sólo en el caso del primero ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) se encontraron estructuras donde el anión se coordina al centro metálico. La variedad de situaciones encontradas merece comparaciones y comentarios, no sólo entre los compuestos descriptos sino también con los existentes en la bibliografía. Esta discusión se hará para cada una de las geometrías de los aniones en cada uno de los modos de coordinación obtenidos.

1. Ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$):

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos para los diferentes modos de coordinación del ion tiosulfato en este trabajo.

Tabla 5.1							
Distancias y ángulos interatómicos obtenidos para el ion tiosulfato en los modos 1, 3, 4 y 6.							
1- Monodentado (S)							
	S-S (Å)	S-O (Å)	O-S-O (°)	S-S-O (°)			
Promedio (Å)	2.017	1.468	110.589	108.211			
Desviación del promedio	0.013	0.007	1.300	0.791			
M = Ni.							
3- Bidentado (S, O)							
	S-S (Å)	S-O _{coord} (Å)	S-O (Å)	O-S-O _{coord} (°)	O-S-O (°)	S-S-O _{coord} (°)	S-S-O (°)
Promedio (Å)	2.018	1.490	1.455	110.596	111.901	102.919	110.364
Desviación del promedio	0.007	0.004	0.009	0.648	0.574	0.526	0.505
M = Ni y Mn.							
4- Puente (S, O)							
	S-S (Å)	S-O _{coord} (Å)	S-O (Å)	O-S-O _{coord} (°)	O-S-O (°)	S-S-O _{coord} (°)	S-S-O (°)
Promedio (Å)	2.006	1.481	1.464	110.006	110.918	108.145	108.88
Desviación del promedio	0.018	0.007	0.004	0.805	1.331	1.055	1.005
M = Zn y Mn.							
6- Puente (S) y monodentado (O)							
	S-S (Å)	S-O _{coord} (Å)	S-O (Å)	O-S-O _{coord} (°)	O-S-O (°)	S-S-O _{coord} (°)	S-S-O (°)
48dpyam	2.061	1.454	1.453	111.615	112.47	107.17	106.805
M = Cd .							

Los resultados que se presentan para el modo de coordinación 1, muestran que los valores medios de las longitudes de las uniones S-S y S-O son prácticamente los mismos que los reportados para la especie no coordinada (ver Tabla 1.1). Esto se relaciona probablemente con el carácter débil de las uniones Ni-S, (valencia de unión media de 0.336), cuyas longitudes se encuentran en el extremo más largo del rango normal, siendo algo mayores que la suma de los radios covalentes.

Para este modo de coordinación 1, así como también para el modo 2, surge de los antecedentes bibliográficos, que la coordinación afecta significativamente las dimensiones del ion tiosulfato, siendo lo más marcado el alargamiento de la unión S-S en los iones tiosulfatos S-coordinados ó S-puentes. En la Figura 5.2 se muestra la relación entre la valencia de la unión M-S y la distancia de la unión S-S, de acuerdo con los datos extraídos de la bibliografía para tiosulfatos S-coordinados con $R < 0.075$. La valencia de unión caracteriza la "fuerza" de la unión y se la define como: $s = (r/r_0)^{-N}$, siendo r_0 y N parámetros determinados empíricamente, (Brown & Altermatt 1985).

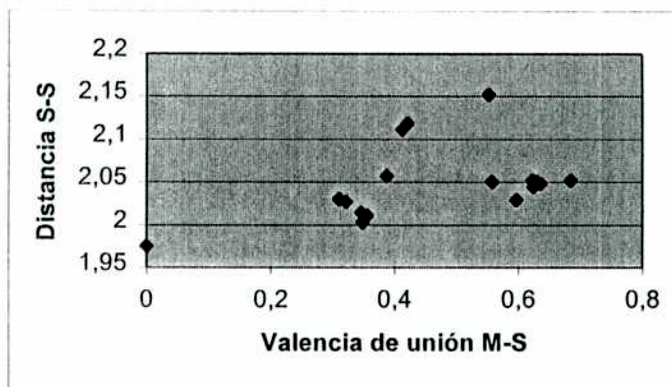


Figura 5. 2

Si bien el gráfico muestra una alta dispersión, se observa que cuanto más fuerte es la unión M-S, más larga es la unión S-S.

Como una consecuencia de este estiramiento de la unión S-S se produce un aumento de la valencia de unión S-O, que se refleja en un acortamiento de estas distancias, en complejos que contienen como ion metálico Co, Pd, Mo, Os, Cu, Ru, Fe, Zn o Pt. El espectro IR de estos compuestos refleja esta característica y las frecuencias asociadas al estiramiento simétrico y antisimétrico (S-O) se corren a valores más altos (Costamagna & Levitus, 1966).

Los resultados que se presentan también permiten establecer que en los complejos de níquel con el ion tiosulfato coordinado en forma bidentada, (modos 3 y 4), hay un sensible estiramiento de la unión S-O involucrada en la unión Ni-O y una disminución en los ángulos S-S-O_{coord} y Ni-O-S. Esto sugiere que el oxígeno utiliza orbitales sp^3 , lo cual debilitaría su contribución $p_{\pi}-d_{\pi}$ a la unión entre azufre y oxígeno. Sin embargo se han observado modificaciones muy pequeñas en la unión S-S, cuando se las compara con el anión libre, y que las uniones S-O son sensibles a la existencia de fuertes interacciones a través de puentes de hidrógeno.

El teorema de la distorsión, que establece que si se mantiene constante la suma de las valencias de unión, cualquier desviación de las longitudes de unión de su valor promedio aumentará el promedio de las longitudes de unión, surge de la no linealidad de la curva de correlación entre la valencia de unión y la longitud de unión (Brown & Shanon 1972, Burgi & Dunitz 1994). Este comportamiento puede ser fácilmente observado en las distancias de unión S-O, con una importante elongación de aquellas uniones que involucran a los oxígenos que participan en la coordinación, y una pequeña contracción en las que no participan.

Las diferencias en los ángulos pueden explicarse por el efecto predominante de repulsión de pares libres sobre los átomos de oxígeno, discutida por McDonald & Cruikshank (1967), cuando analizaron las distorsiones tetraédricas en sulfatos.

En los antecedentes bibliográficos se observa que sólo un complejo de tiosulfato de níquel había sido estudiado desde el punto de vista estructural por Gasparri et al. (1969), y en el mismo el anión actuaba como ligando bidentado, uniéndose al mismo centro metálico a través del azufre y uno de los oxígenos. Este modo de coordinación (3-Bidentado (S,O)) poco usual hasta la realización de este trabajo, (sólo se habían encontrado cuatro en la búsqueda realizada en CSD, 1998) aparece como algo relativamente común para complejos de Ni^{2+} .

En los pocos complejos del ion tiosulfato reportados anteriormente a este trabajo, donde actúa como ligando bidentado a través del azufre y el oxígeno, existe un aumento en la distancia S-O cuando el oxígeno participa en la coordinación. Este hecho se presenta en los modos de coordinación 3 a 7.

Como se mencionó anteriormente se caracterizó un modo de coordinación novedoso del anión en el compuesto **12 (28neod)** que no había sido reportado con anterioridad (Figura 5. 3). El anión se une al metal a través de un azufre y un oxígeno en forma monodentada, y con un segundo oxígeno participando de un puente Ni-O-Ni, que da lugar a la formación de un ciclo de cuatro átomos Ni_2O_2 (Ver Figura 4.21).

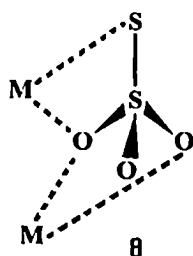


Figura 5. 3: Modo 8 de coordinación del ion tiosulfato.

Como en el caso donde el ion tiosulfato actúa como quelante (S, O) aquí también se observa el estiramiento de la unión S-O conteniendo al oxígeno coordinado. Más aún, éste efecto se ve incrementado cuando el oxígeno actúa como puente, formando uniones S-O aún más largas. Los tres átomos de oxígeno tienen un grado de compromiso diferente, desde la no participación en la coordinación hasta formar el puente entre los dos centros metálicos. Como consecuencia de ello se produce un debilitamiento creciente de la unión S-O que varía entre 1.436 a 1.518 Å.

El cálculo de la suma de las valencias de unión alrededor del átomo azufre central para los compuestos obtenidos da valores razonablemente constantes, con una mayor desviación con respecto a 6 en el compuesto **28Neod**, lo que muestra que el reajuste en las distancias de unión tiende a mantener este valor constante (Tabla 5. 2).

Tabla 5. 2								
Compuesto	28bbb	28bipy	28fen	28dmdipy	28ff	28bb	28neoa	28terpy2
Valencia total para el S central	6.14	5.74 5.72	5.68	5.69	5.86 5.83	5.81	6.05	5.77
Compuesto	28dpyam	28bbip	25fenh	28Neod	25fen	25neo	30dpyam	48dpyam
Valencia total para el S central	5.72	5.81	5.91	5.86	5.64 5.71	5.83	5.74 5.67	5.75

Cabe destacar que a pesar de la bien conocida capacidad del ion tiosulfato de actuar como puente, una característica que condujo a formar una gran variedad de estructuras poliméricas con diferentes especies catiónicas (Cd, Zn, Co, Hg), no se ha reportado un sólo complejo de tiosulfato de níquel polimérico. También en este trabajo todas las estructuras que contienen níquel, son monoméricas y una sola dimérica.

Todos los complejos de Ni(II) son hexacoordinados excepto uno (compuesto **7 (28neoa)**), el que es pentacoordinado. Este número de coordinación es bastante menos común que el 6 y el 4. En lo que respecta a los compuestos de Mn(II) todos resultaron ser octaédricos mientras que la comparación entre los compuestos de Zn(II) y de Cd(II) (compuestos **15 (30dpyam)** y **16 (48dpyam)**), obtenidos bajo las mismas condiciones de síntesis, muestra la preferencia del cadmio por las estructuras octaédricas, lo que puede atribuirse a su mayor radio iónico. El zinc forma un dímero donde uno de los centros es tetraédrico conteniendo una molécula bidentada del ligando orgánico y dos iones tiosulfatos coordinados a través de azufre. El otro centro es octaédrico y lo forman dos moléculas bidentadas de ligando orgánico, dos moléculas de agua y un oxígeno del ion tiosulfato puente entre ambos átomos de zinc.

El ion Mn(II) es ácido de acuerdo con la clasificación de Pearson y se espera que se una preferentemente a bases duras cuando existen varios sitios posibles de coordinación. En el presente trabajo hay ejemplos de tiosulfatos de Mn(II) donde el catión se comporta como un ácido intermedio, uniéndose simultáneamente a un extremo duro y a otro blando (O, S). Un comportamiento similar se presenta para el Zn(II), en el compuesto **15 (30dpyam)**, éste se coordina tanto a un átomo de oxígeno como a uno de azufre del ion tiosulfato, en distintos centros metálicos con diferentes números de coordinación cada uno.

Se observó que pequeñas variaciones en los ligandos involucrados, como en las condiciones de síntesis, pueden conducir a diferencias estructurales importantes. En algunos casos las diferencias residen directamente en la esfera de coordinación del metal, por ejemplo comparando los compuestos **11 (25fenh)** y **14 (25neo)**, o en el caso donde la vecindad del metal es similar, en la forma en la cual estas entidades se empaquetan. Un ejemplo claro se encuentra en la comparación de las estructuras **14 (25neo)** y el análogo **13 (25fen)**. A pesar que ambas estructuras forman cadenas casi indistinguibles, los empaquetamientos resultantes muestran diferencias significativas. En el último compuesto por ejemplo, las moléculas de fenantrolina no están paralelas ni presentan superposición.

Con respecto a los ligandos orgánicos planos polidentados utilizados, se han mencionado las deformaciones que ellos producen comúnmente en los poliedros de coordinación. En este sentido es clara la desviación del ángulo L-M-L, opuesto al ángulo de coordinación de la molécula del ligando orgánico (N-M-N) ambos contenidos en el plano de la molécula. Se observa que dichos ángulos toman valores superiores a 90 ° para compensar el valor menor a 90° que imponen éstas moléculas para el ángulo N-M-N. Presentan ese comportamiento los compuestos **2 (28bipyA y 28bipyB)**, **3 (28fen)**, **4 (28dmdpy)**, **13 (25fenA y 25fenB)** (ángulos de 94.0(2) °, 94.2(2) °, 93.02(6)°, 92.32(6) °, 96.5(3) °, 94.6(3) °). Las excepciones son para los compuestos **14 (25neo)** y **16 (48dpyam)**, ambos poliméricos donde los grupos L están muy comprometidos en las uniones utilizadas para formar la red tridimensional. La planaridad de estos ligandos y su rigidez hace que la forma de coordinación no cambie apreciablemente de un complejo a otro, siendo la distancia M-N, y en consecuencia el ángulo N-M-N, el único parámetro que puede variar apreciablemente según el tipo del metal.

Promedio Ni-N: 2.071(20) Å
Promedio N-Ni-N, bipy: 78.91(50) °
Promedio N-Ni-N, fen, neo: 80.87(90) °
Promedio N-Ni-N, terpy: 78.27(50) °
Promedio N-Ni-N, dipyam: 85.18(50)

Promedio Mn-N: 2.262(25) Å
Promedio N-Mn-N, bipy: 72.17(20) °
Promedio N-Mn-N, fen, neo: 73.67(20) °
Promedio N-Mn-N, terpy: 72.39(20) °

Promedio Zn-N: 2.154(25) Å
Promedio N-Zn-N, dipyam: 82.83(90) °

Promedio Cd-N: 2.311(20) Å
Promedio N-Ni-N, dipyam: 80.95(20) °

Se observa para un dado ligando orgánico que a medida que aumenta la distancia M-N, disminuye el ángulo N-M-N.

2. Ion tetrionato ($S_4O_6^{2-}$) y ion pentionato ($S_5O_6^{2-}$):

Los números de las estructuras obtenidas conteniendo a estos dos aniones son muy bajos y dificulta la obtención de conclusiones. En las Tablas 5. 3. se listan los promedios de las distancias y ángulos encontrados para los compuestos que contienen a estos dos aniones presentados en este trabajo.

Tabla 5. 3							
Distancias y ángulos interatómicos obtenidas para los iones tetrationato y pentationato.							
Ion tetrationato.							
	S-S _{interna} (Å)	S-S _{externa} (Å)	S-O (Å)	O-S-O (°)	S-S-O (°)	S-S-S (°)	
Promedio (Å)	1,996	2,114	1,433	113,532	104,926	104,04	
Desviación del promedio	0,016	0,012	0,013	1,131	1,588	0,56	
M = Cu, Mn.							
Ion pentationato iónico.							
	S-S _{interna} (Å)	S-S _{externa} (Å)	S-O (Å)	O-S-O (°)	S-S-O (°)	S-S-S _{externa} (°)	S _{int} -S-S _{int} (°)
Promedio (Å)	1,999	2,110	1,414	112,856	105,573	101,09	107,807
Desviación del promedio	0,042	0,011	0,012	2,189	3,011	2,463	1,222

Los resultados obtenidos para el ion tetrionato concuerdan con los mencionados en la bibliografía. En los compuestos considerados en la tabla el anión se presenta en la red o semicoordinado, uniéndose débilmente mediante oxígenos opuestos a cationes adyacentes, actuando como puente. Se debe resaltar que se obtuvo la primera estructura reportada con este anión coordinado en forma bidentada (O, O), (17, 25bipy).

Como es esperable a partir de lo ya discutido, la unión S-O involucrada en la coordinación es algo más larga que las otras dos y que la distancia S-O promedio obtenida para los no coordinados.

Son pocas las estructuras mencionadas en la bibliografía que contienen al ión pentationato como para permitir generalizaciones acerca de sus propiedades como ligando. No obstante, los resultados aquí presentados concuerdan con los provenientes de la bibliografía, en el sentido que el anión se comporta invariablemente como contraión, un hecho que sugiere que posee un potencial muy débil como ligando.

Sobre la base de todo lo expuesto surge que los distintos modos de coordinación de cada anión resultan de la conjunción de diferentes factores: la estabilización por campo cristalino, la acidez / basicidad del metal según la clasificación de Pearson las formas de los ligandos y las fuerzas intermoleculares como las de van der Waals y puente de hidrógeno.

En conclusión, se han obtenido estructuras conteniendo al ion tiosulfato coordinado en diferentes modos, tanto conocidos como nuevos. La versatilidad que presenta este anión comprende, desde estructuras mayoritariamente monoméricas y bidentadas, esta última frecuente con níquel, algo poco común hasta el presente trabajo, hasta poliméricas, como las obtenidas con cadmio, zinc y manganeso, gracias a la capacidad del anión de actuar como puente. Esta versatilidad justifica continuar estudiando sus posibilidades de coordinación en condiciones más restringidas, por ejemplo, por interacción con ligandos orgánicos polidentados con cuatro o más sitios donores de unión al metal quedando sólo uno o dos sitios libres para una posible unión con el anión. También parecería de interés estudiar su interacción con otros metales que, o no han sido estudiados en absoluto, o sólo unas pocas estructuras fueron determinadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* B41, 244.
- Brown, I. D. & Shanon, R. D. (1972). *Acta Cryst.* A29, 266.
- Bürgi, H. B. & Dunitz, J. D. (1994). "Structure Correlation." Vol 2. VCH
- Contamagna, J. A. & Levitus, R. (1966). *J.Inorg.Nucl.Chem.* Vol.28, 1116.
- Cotton, F. A. (1983). *Teoría de grupos aplicada a la química*. Ed. Limusa.
- Gasparri, G. F., Mangia, A., Musatti, A. & Nardelli, M. (1969). *Acta Cryst.* B25, 203.
- Harvey, K. B. & Porter, G. B. (1963). "Introduction to Physical Inorganic Chemistry"
Addison Wesley Publishing Co.
- Hornillosa, C., Healy, S., Stephen, T. (1993). *Bond Valence Calculator. Version 2.00*.
Distribuido por Brown, I. D.
- McDonald, W. S. & Cruikshank, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* 22, 37.
- Pearson, G. R. (1973). "Hard and Soft Acids and Bases" Stroudsburg, Pennsylvania:
Dowden, Hutchinson & Ross.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer...

A mi director *Sergio Baggio*, no sólo por haberme guiado en esta etapa de mi carrera y apoyarme en la elección de futuros proyectos, sino también por la libertad que me dio para trabajar y el clima agradable que implantó en el trabajo.

A mi “director postizo”, *Ricardo Baggio*, por lo que me enseñó, aconsejó, ayudó y por su constante apoyo durante este largo camino.

A quienes hicieron posible las medidas difractométricas, a pesar de que no a todos los conozco personalmente:

Maria Teresa Garland de la Universidad de Chile.

Leopoldo Suescun, Alvaro Mombrú, Raúl Mariezcurrena y *Juan Carlos Muñoz* de la Universidad de la República-Uruguay.

Andrés Goeta de Durham University (Reino Unido).

Bram Schierbeek de la compañía Nonius (Holanda).

Charles Campana de la compañía Bruker (Estados Unidos).

A los integrantes del *Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, UBA*, que apoyaron la realización de esta tesis.

Al *Centro Nacional Patagónico, CENPAT*, y a la *Universidad Nacional de la Patagonia, UNPSJB*, por posibilitar que mi trabajo tenga lugar.

Al *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET*, por su apoyo económico a través de becas para doctorado y subsidios para la investigación.

A la *Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA*, por facilitarme espacio físico para realizar pasantías en la Ciudad de Buenos Aires.

Al *CSIC*, de España por proveernos de una licencia gratuita para el uso de la base de datos, *CSD, Cambridge Structural Database*.

A mi *Madre* y a *Marina* por su incondicional apoyo.

A *Fede* por todo.

A quienes tuve la suerte de conocer por este trabajo y ahora son amigos, a *Karin Gutkowsky* por su afecto y por hacer gratas mis estadías en Bs As, a *Francisco Parisi* por hacer que entienda lo imposible y por estar siempre presente, a *Ruben Weht* por brindarme su optimismo y “buena onda”.

A mis compañeros de trabajo en la *UNPSJB*, *Enriqueta Díaz de Vivar, Eduardo Cañavate* y *Javier Klaich* por contar con ellos para cualquier modificación de cronograma en caso de ausentarme por este trabajo, además de brindarme sus palabras de aliento.

A mis compañeros de trabajo en el CENPAT, *Nilda Weiler y Marcelo Bertelloti*, por corregir parte del manuscrito y por su constante apoyo; *a Miguel Haller, a María del Carmen Vizconti* y a los *integrantes* del servicio de computación, por su ayuda para la confección e impresión del manuscrito.

Finalmente, a todos los amigos y colegas, (larga sería la lista), que siempre me brindaron su apoyo y palabras de aliento.

El presente trabajo dio lugar a las siguientes publicaciones:

- 1- E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, M. Garland. "Bis(1,10-phenanthroline) - copper(II) tetrathionate and tris (1,10 - phenanthroline) - copper(II) tetrathionate, hydrate". *Acta Cryst.* (1998). Sección C. Vol **54**, 464-468.
- 2- E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, L. Suescun. "Triaqua(2,2'-bipyridil-N,N')(Thiosulfato-S)-nickel(II)dihydrate and Triaqua(1,10 phenanthroline-N,N')(thiosulfato-S)-nickel(II) monohydrate". *Acta Cryst.* (1999). Sección C. Vol **55**, 1780-84.
- 3- E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, A. Mombru. "Tris(2,2'-Bipyridil)- Nickel(II) Thiosulfate, Heptahydrate", cuyo empaquetamiento salió en la tapa de dicha publicación. *Acta Cryst.* (2000). Sección C. Vol **56**, 541-43.
- 4- E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, R. Mariezcurrena. "Bis(1,10-phenanthroline-N,N')(Thiosulfato-O,S)níquel(II)-water-methanol(1/0.92/1.4) and bis(2,2'-bipyridyl-N,N')(thiosulfato-O,S)-nickel (II)-water-methanol(1/2/0.55)". *Acta Cryst.* (2000). Sección C. Vol **56**, 926-929.
- 5- E. Freire, S. Baggio, L. Suescun, R. Baggio. "X-ray study of two novel nickel(II) thiosulfate compounds". *Australian J. of Chem.* (2000). **53**, 785-790.
- 6- E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, A. Mombru. "Catena-poly[[diaqua(1,10-phenanthroline-N,N')manganese(II)- μ -(Thiosulfato-O,S)] and bis(2,2'-bipyridyl-N,N) (tetrathionato-O,O') manganese(II)". *Acta Cryst.* (2001). Sección C. Vol **57**, 14-17.
- 7- E. Freire, S. Baggio, M. T. Garland, R. Baggio. "Bis(2,2':6',2"-Terpyridine κ^3N)-manganese(ii) tetrathionate trihydrate". *Acta Cryst.* (2001). Sección C. Vol **57**, 1403-1404.
- 8- E. Freire, S. Baggio, R. Baggio. "X-ray study of two novel nickel complexes stabilized by the pentathionate anion". *Australian J. of Chem.* (2001). **54**, 131-134.
- 9- E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, A. Mombrú. "X-ray study of two Zn(II) and Cd(II) 2,2'-Dipyridylamine Thiosulfate Compounds". *Australian J. of Chem.* (2001). **54**, 193-197.
- 10- E. Freire, S. Baggio, A. Goeta, R. Baggio. "X-ray structural study of three new nickel(II) thiosulfate complexes". *Australian J. of Chem.* (2001). **54**, 329-333.
- 11- E. Freire, S. Baggio, J. C. Muñoz, R. Baggio. "Bis(1,10-phenanthroline) (Thiosulfato)manganese(II) methanol solvate and Catena-poly[[diaqua(2, 9-dimethyl-1,10-phenanthroline)manganese(II)]- μ -Thiosulfato-]". *Acta Cryst.* (2002). Sección C. Vol **58**.