



Universidad de Jaén

Facultad de Ciencias
Experimentales

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE UNA SERIE DE COMPLEJOS DE Ni(II) CON UN DERIVADO DE URACILO

Autor: Julio León Muñoz Esteban

Grado: Química

Fecha: 07/06/2024



CREA

RESUMEN

En esta memoria se muestran los resultados de la síntesis y caracterización del compuesto H₂TSDO, que deriva de la condensación 1:1 de 6-amino-5-formil-1,3-dimetiluracilo con la tiosemicarbazida, y los complejos obtenidos al reaccionar este ligando con diferentes sales de Ni(II) y trifenilfosfina. La determinación estructural se realizó mediante análisis elemental, espectroscopia infrarroja y RMN. Además, se utilizó difracción de rayos X en el caso de uno de los complejos obtenidos. Tras analizar los resultados, se observa que los complejos de Ni(II) presentan una geometría plano cuadrada donde el ligando se coordina tridentadamente, estando la última posición ocupada por un átomo de fósforo de una molécula de trifenilfosfina.

ABSTRACT

In this report the results of the synthesis and characterization of the compound H₂TSDO, which derives from the 1:1 condensation of 6-amine-5-formyl-1,3-dimethyluracil and thiosemicarbazide, and the complexes obtained by reacting this ligand with different Ni(II) salts and triphenylphosphine are presented. The structural determination was carried out by elemental analysis, infrared spectroscopy and NMR. In addition, X-ray diffraction was used for one complex. Subsequent to the analyzed results, it is observed that the Ni(II) complexes present square-planar geometry, with the ligand tridentally coordinated and the last position occupied by a phosphorus atom from a triphenylphosphine molecule.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 Propiedades generales de las tiosemicarbazonas.....	4
1.2 Estudios estructurales con H²TSDO y complejos metálicos derivados.....	5
1.3 Complejos de Ni(II) con ligandos derivados de tiosemicarbazona y trifenilfosfina.....	6
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	9
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	10
3.1. Instrumentación utilizada.....	10
3.2. Materiales utilizados.....	10
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
4.1. Síntesis y caracterización del ligando.....	12
4.1.1. <i>Síntesis.....</i>	12
4.1.2. <i>Espectrometría de masas.....</i>	14
4.1.3. <i>Espectroscopía infrarroja</i>	14
4.1.4. <i>Espectroscopía de RMN.....</i>	16
4.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos.....	20
4.2.1. <i>Procedimiento de síntesis de los complejos.....</i>	20
4.2.2. <i>Estructura cristalina de [Ni(PPh₃)(HTSDO)]·ClO₄.....</i>	21
4.2.3. <i>Espectroscopía infrarroja.....</i>	24
4.2.4. <i>Espectroscopía de RMN.....</i>	26
5. CONCLUSIONES.....	28
6. BIBLIOGRAFÍA.....	29
7. APÉNDICE.....	32

1. INTRODUCCIÓN

En el presente Trabajo Fin de Grado se muestran los resultados obtenidos del estudio y la caracterización estructural de diferentes complejos de níquel(II) con el ligando del 6-amino-5-formil-1,3-dimetiluracilo-tiosemicarbazona, abreviado como H₂TSDO.

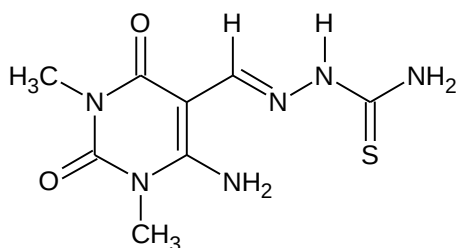


Figura 1.1. Estructura molecular del ligando del 6-amino-5-formil-1,3-dimetiluracilo-tiosemicarbazona (H₂TSDO).

Con motivo de justificar dicho estudio, se exponen a continuación tanto los precedentes bibliográficos relativos a las características de este tipo de compuestos, así como los que hacen alusión a la actividad biológica de los mismos.

1.1. Propiedades generales de las tiosemicarbazonas

Una tiosemicarbazona se define como una semicarbazona en la que el carbono terciario forma doble enlace con un átomo de azufre en lugar de realizarlo con un átomo de oxígeno. En la figura 1.2 se puede apreciar su estructura.

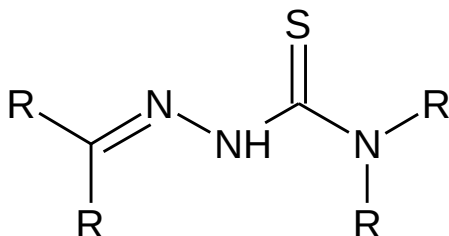


Figura 1.2. Estructura de la tiosemicarbazona.

Las tiosemicarbazonas, o las N-imino tiourea, son bases de Schiff donde se pueden modificar las diferentes propiedades añadiendo otros grupos funcionales (G. Bienvenu *et al.*, 2019; M. Serda *et al.*, 2012).

Dado que se tratan de ligandos de quelación y reaccionan con metales, son capaces de formar compuestos con valor farmacológico (P. Munín *et al.*, 2016). Los átomos de nitrógeno y de azufre presentes en la tiosemicarbazona actúan como átomos dadores para la unión con los átomos metálicos (S. Mukherjee *et al.*, 2016).

Durante varias décadas, la tiosemicarbazona y sus derivados han sido compuestos con gran importancia biológica y médica. Así, se han publicado datos sobre su actividad antibacteriana, antifúngica, antidiabética, antitumoral, antiproliferativa, anticancerígena, herbicida, antineoplástica, antiinflamatoria, antileucémica, antituberculosa, antimalarial, anti-VIH, antiprotozoaria, antileishmánica, anticonvulsionante, antiviral, etc. (V. Singh *et al.*, 2023).

Las tiosemicarbazonas ofrecen gran tendencia a la coordinación y mayor selectividad al unirse a iones metálicos. Muestran isomería ceto-enólica (en este caso, tiol-enol) debido al grupo funcional -NH-C=S en disolución (A. Gaber *et al.*, 2021).

1.2 Estudios estructurales con H₂TSDO y complejos metálicos derivados

Con el objeto de sintetizar nuevos derivados de la tiosemicarbazida se llevó a cabo la condensación 1:1 con 1,3-dimetil-5-formiluracilo, obteniendo el ligando que se denominó H₂TSDO. A partir de este, se sintetizó y caracterizó el complejo tetramérico [Pd₄(TSDO)₄·4H₂O·2DMF (F. Hueso-Ureña *et al.*, 1999).

Como se puede observar en la figura 1.3, el metal está coordinado a dos átomos de nitrógeno (N(6) y N(51)) y dos átomos de azufre (S(52) y un átomo de azufre de una unidad adyacente, S(52')) en posición *cis*, originando una geometría plano cuadrada. Cada ligando H₂TSDO actúa tridentadamente a través del átomo de nitrógeno azometínico (N51), el grupo amino desprotonado (N6) y el átomo de azufre del grupo tiona (S52). Además, para mantener la electroneutralidad del compuesto, el grupo de la hidrazona N52-H también se desprotona.

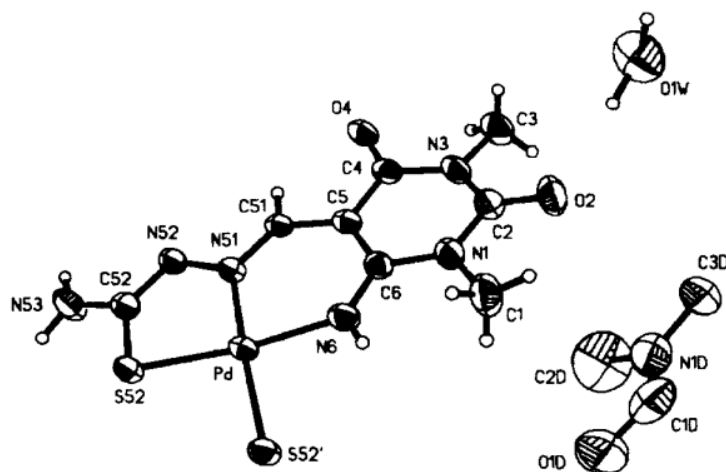


Figura 1.3. Porción monomérica del complejo $[\text{Pd}_4(\text{TSDO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$.

Esta especie tetranuclear consiste en cuatro unidades PdN_2S_2 plano cuadradas. Cada átomo de azufre actúa como ligando puente entre dos centros de paladio(II) dando lugar a un anillo de 8 miembros Pd_4S_4 (figura 1.4).

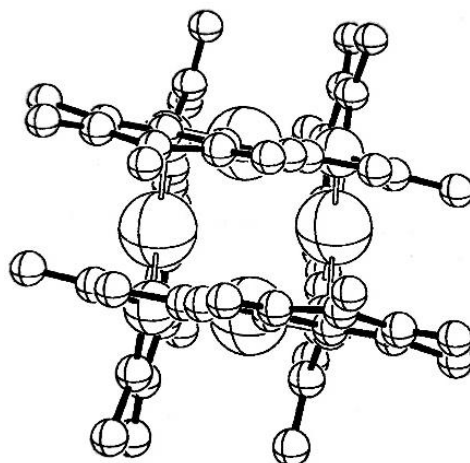


Figura 1.4. Tetrámero del complejo $[\text{Pd}_4(\text{TSDO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$.

1.3 Complejos de níquel con ligandos derivados de tiosemicarbazona y trifenilfosfina

Se ha demostrado que los compuestos basados en fosfina pueden tener una amplia aplicación a nivel farmacéutico (S. Naik *et al.*, 2018). Trabajos basados en el desarrollo de fármacos anticancerígenos han mostrado que si los complejos de Ni(II) y Pd(II) se estabilizan con ligandos voluminosos como la trifenilfosfina, se puede prevenir la formación de especies altamente reactivas y

se pueden alcanzar dianas farmacológicas como el ADN (M. Shabbir *et al.*, 2017). Además, los complejos con fosfinas terciarias de níquel, paladio y platino también tienen aplicación como catalizadores homogéneos (L.H. Pignolet *et al.*, 1983).

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica de complejos de Ni(II), PPh_3 y ligandos derivados de tiosemicarbazonas y se ha encontrado numerosas referencias. A continuación, vamos a comentar las estructuras de algunos compuestos publicados.

Así, a partir del ligando 5-bromosaliciltiosemicarbazona (SMenMeTsc), se ha descrito la estructura de varios complejos de Ni(II) con trifenilfosfina (S. Güveli *et al.*, 2016). Por ejemplo, en el complejo $[\text{Ni}(\text{SMenMeTsc})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{PPh}_3$ el ligando tiosemicarbazona está doblemente desprotonado para actuar como un ligando *NNO* tridentado, coordinado a través del átomo de oxígeno del fenolato. La geometría en torno al ion Ni(II) es plano cuadrada, como se aprecia en la figura 1.5, y se completa con el átomo de fósforo de una molécula de trifenilfosfina. Además, el compuesto cristaliza con una molécula adicional de trifenilfosfina.

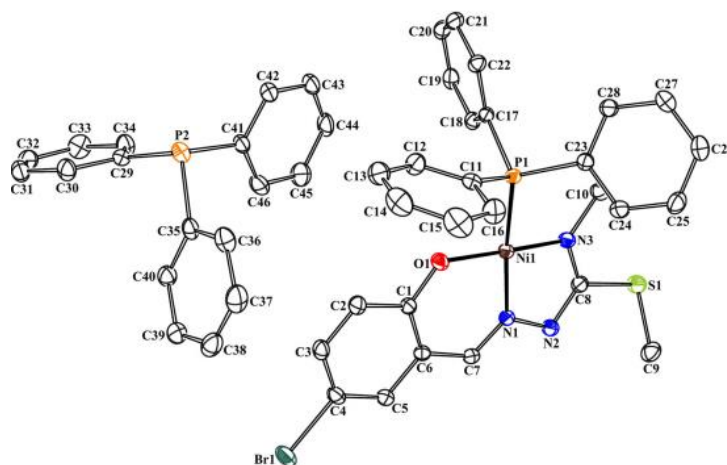


Figura 1.5. Vista de la estructura de $[\text{Ni}(\text{SMenMeTsc})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{PPh}_3$.

A partir del ligando sintetizado por condensación 1:1 de 2-hidroxibenzofenona con tiocarbohidrazida se ha sintetizado un complejo Ni(II) con trifenilfosfina. El ligando tiocarbohidrazona está doblemente desprotonado actuando como ligando *NSO* tridentado. La geometría alrededor del Ni(II) es

plano cuadrada, como se puede observar en la figura 1.6, completando su cuarto enlace con el átomo de fósforo de la molécula de trifenilfosfina (Y. Kaya *et al.*, 2019).

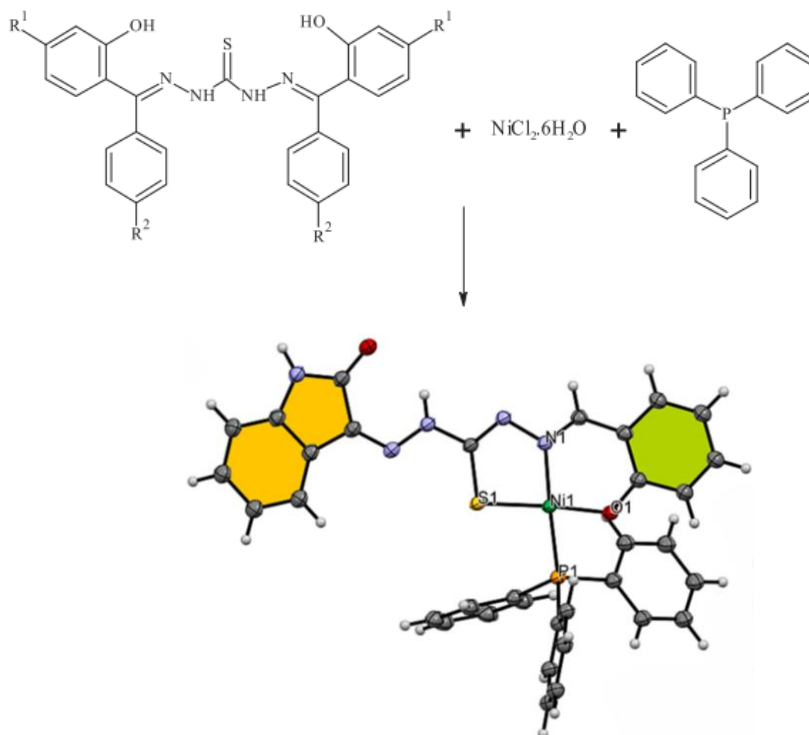


Figura 1.6. Vista de la estructura de 1,5-Bis(2-hidroxibenzofenona)tiocarbhidrazona-trifenilfosfina-niquel(II); donde R₁,R₂ = H.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Como se ha comentado anteriormente, las tiosemicarbazonas se han estudiado ampliamente debido a sus propiedades biológicas y estructurales y se usan para el desarrollo de nuevos agentes terapéuticos. Por otra parte, los compuestos basados en trifenilfosfina también presentan una gran variedad de aplicaciones farmacológicas, lo que ha motivado su uso como ligando secundario en este trabajo.

Así, los objetivos fundamentales de la presente memoria son:

- Síntesis del ligando H₂TSDO
- Caracterización estructural del compuesto:
 - Análisis Elemental
 - Espectrometría de masas

- Espectroscopia IR
- RMN (^1H , ^{13}C , DEPT, HSQC, HMBC)
- Preparación de compuestos de coordinación con sales de Ni(II) y trifenilfosfina: $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , NiBr_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Caracterización de los complejos obtenidos a través de las siguientes técnicas analíticas y espectroscópicas:
 - Análisis elemental
 - Espectroscopia infrarroja
 - ^1H -RMN y ^{13}C -RMN
 - Difracción de rayos X

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Instrumentación utilizada

Se ha empleado el Analizador Elemental THERMO FINNIGAN flash EA 1112 que dispone el Centro de Instrumentación Científico-Técnico de la Universidad de Jaén para determinar el porcentaje referente a la composición de cada compuesto aislado en carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Para la determinación de los espectros del infrarrojo se ha empleado el equipo PERKIN-ELMER mod. FT-IR Spectrometer Spectrum Two localizado en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén, llevando a cabo las medidas con KBr entre el rango 4000 y 400 cm^{-1} .

Los espectros de RMN (^1H , ^{13}C , DEPT, HSQC y HMBC) se registraron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker Avance NEO, usando DMSO-d_6 como disolvente y tetrametilsilano (TMS, 0.00 ppm) como referencia interna.

Los datos experimentales obtenidos de la determinación estructural mediante difracción de rayos X en monocristal del complejo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{HTSDO})]\text{ClO}_4$ se recogen en el apéndice. Los datos se obtuvieron a

100 K en un difractor Apex II con un monocromador de grafito Mo-K α (λ = 0.71073 Å).

3.2. Materiales utilizados

En primer lugar, se exponen los compuestos y disolventes utilizados para las síntesis del ligando, acompañado de su riqueza y de la casa comercial:

1,3-dimetilurea (98%)	Alfa Aesar
Ácido 1,2-cianoacético (98%)	Merk
Ácido metanoico (90%)	VWR Chemicals
Anhidrido acético (98%)	Riedel-de Haën
Tiosemicarbazida (99%)	ABCR
Etanol (99,5%)	VWR Chemicals
Ácido acético (100%)	VWR Chemicals

En segundo lugar, se muestran los compuestos y disolventes utilizados, en este caso, para la síntesis de los complejos metálicos:

Trifenilfosfina (99%)	Alfa Aesar
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Riedel-de Haën
NiBr ₂ (98%)	Merck
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O (99%)	Riedel-de Haën
Ni(ClO ₄)·6H ₂ O	Aldrich
NiSO ₄ (98%)	Alfa Aesar
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Riedel-de Haën

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización del ligando H₂TSDO y de los complejos de Ni(II) derivados.

4.1. El ligando

4.1.1. Síntesis

A partir de la condensación cíclica de 1,3-dimetilurea y ácido 2-cianacético en anhídrido acético mediante reflujo y posterior neutralización con NaHCO₃, se obtuvo el compuesto 6-amino-1,3-dimetilpirimidina-2,4(1*H*,3*H*)-diona, conocido como DAU. A continuación, se hizo reaccionar DAU con ácido metanoico y con anhídrido acético. Esta mezcla se calentó a 60°C y se dejó a reflujo durante 2 horas. Tras recrystalizar el producto obtenido en etanol caliente se obtuvo el 6-amino-5-formil-1,3-dimetiluracilo (denominado FDUH). Se filtró, se lavó con Et₂O y se dejó secar al aire.

A continuación, se llevó a cabo la reacción entre FDUH y la tiosemicarbazida en proporción 1:1, en etanol y a reflujo durante 20 horas. Transcurrido este tiempo, se procedió a filtrar a vacío, obteniendo un precipitado amarillo que se trata del ligando 6-amino-5-formil-1,3-dimetiluracilo-tiosemicarbazona (denominado H₂TSDO), con un rendimiento del 87%.

El resultado del análisis elemental se muestra en la tabla 4.1. mientras que el esquema general de la síntesis del ligando se observa en la figura 4.1.

Tabla 4.1. Datos del análisis elemental del ligando.

Compuesto	Fórmula	M (g/mol)	C (%)	H (%)	N (%)
H ₂ TSDO	C ₈ H ₁₂ N ₆ O ₂ S	256,28	37,46 (37,51)	4,57 (4,68)	31,96 (32,61)

*Entre paréntesis, valores calculados.

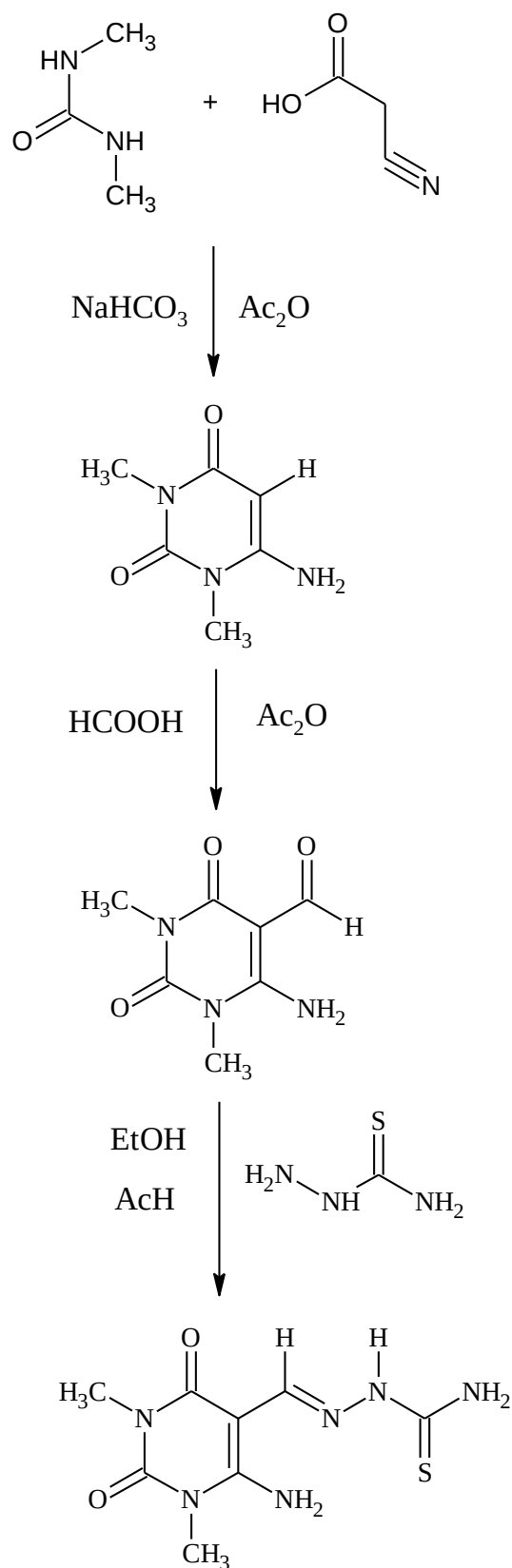


Figura 4.1. Esquema general de síntesis del ligando H₂TSDO.

4.1.2. Espectrometría de masas

La caracterización del ligando comienza con la espectrometría de masas, cuyo espectro se observa en la figura 4.2. El pico molecular se detecta débilmente a m/z de 256.

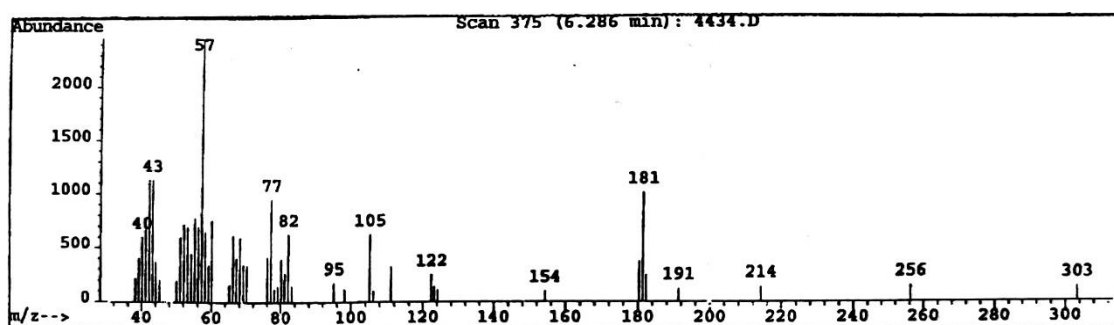


Figura 4.2. Espectro de masas del ligando H₂TSDO.

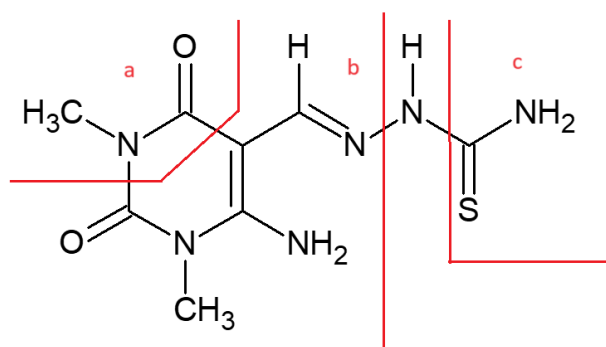


Figura 4.3. Esquema de las fragmentaciones más significativas del ligando H₂TSDO.

La eliminación de $[\text{CH}_3\text{NCO}]^+$ se produce a un valor de $m/z = 57$ (pico base), indicado en la figura 4.3. como fragmento (a). Por otro lado, a $m/z = 181$ se observa el fragmento (b), tras la ruptura a través del enlace N-N. Por otro lado, a $m/z = 60$ se observa la pérdida de $\text{NH}_2\text{-C=S}$, fragmento (c).

4.1.3. Espectroscopia infrarroja

En la figura 4.4. se observa el espectro de infrarrojo del ligando H₂TSDO en KBr. La asignación de las bandas más significativas se muestran la tabla 4.2

y se han realizado teniendo en cuenta fuentes bibliográficas (D. Lin-Vien et al., 1963, F. Hueso-Ureña et al., 1999).

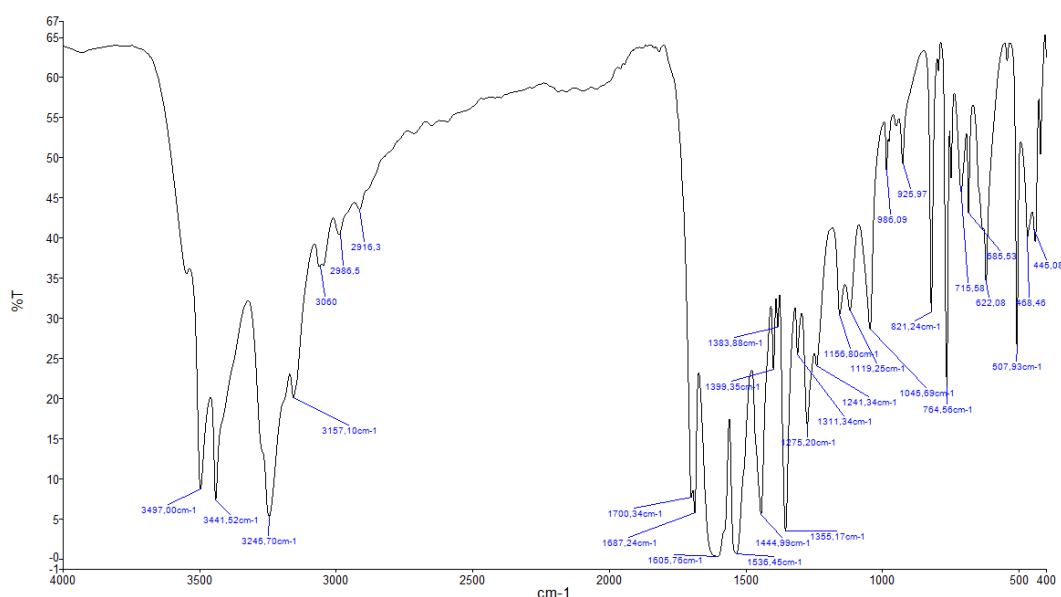


Figura 4.4. Espectro de infrarrojo del ligando H₂TSDO.

Las bandas correspondientes al modo de vibración de tensión simétrica y asimétrica del amino terminal se observan en el rango entre 3400-3200 cm⁻¹, respectivamente. Por otro lado, a menor número de onda se encuentra el modo de vibración de tensión del N-H de la hidrazona, en torno a 3157 cm⁻¹.

A continuación, aparecen las bandas debidas a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo; la primera banda (sobre 1700 cm⁻¹) corresponde mayoritariamente a $\nu(\text{C}=\text{O})$, mientras que la banda a 1687 cm⁻¹ corresponde a $\nu(\text{C}=\text{O})$. El modo de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ azometínico se observa en torno a 1605 cm⁻¹. En esta zona aparecen otros modos de vibración como $\nu(\text{C}=\text{C})$ que se acopla con $\nu(\text{C}-\text{N})$ dando lugar a bandas a 1444 y 1275 cm⁻¹, respectivamente. En último lugar, la longitud de onda correspondiente a la vibración de tensión N-N de la hidrazona se observa a 925 cm⁻¹.

Finalmente, a 1355 cm⁻¹ se observa la banda de tioamida III, que corresponde al acoplamiento de los modos de tensión y deformación de los enlaces C-S, C-N y N-H. A 1536 cm⁻¹ se observa la banda correspondiente a la tioamida I y, finalmente, la vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ se observa a 821 cm⁻¹.

Tabla 4.2. Asignación de bandas de infrarrojo para H₂TSDO.

Vibración	Banda (cm ⁻¹)
$\nu(\text{N-H})$	3441, 3245, 3157
$\nu(\text{C=O})$	1700, 1687
$\nu(\text{C=N})$	1605
Tioamida I	1536
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C-N})$	1444, 1275
Tioamida III	1355
$\nu(\text{N-N})$	925
$\nu(\text{C=S})$	821

4.1.4. Espectroscopía de RMN

Para finalizar la caracterización espectroscópica del ligando H₂TSDO, se han registrado en DMSO-d₆ los espectros de RMN de ¹H, ¹³C, ¹³C-DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*), HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*) y HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*). La asignación de señales se ha realizado a partir de datos bibliográficos (F. Hueso-Ureña *et al.*, 1999), y teniendo en cuenta la información aportada por los espectros bidimensionales. Así, el espectro HSQC correlaciona átomos de H y C directamente unidos mientras que el espectro HMBC correlaciona átomos de H con átomos de C situados a larga distancia (tres-cuatro enlaces). De la figura 4.5. a la 4.9. se muestran los espectros de RMN obtenidos.

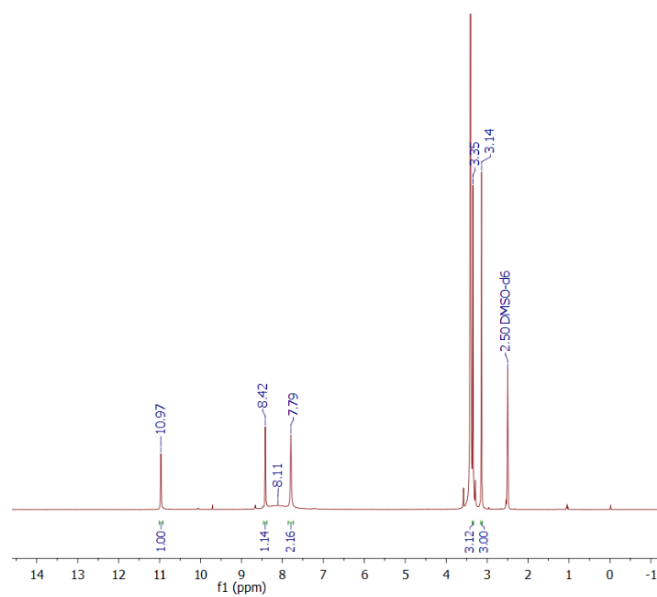


Figura 4.5. Espectro de ¹H del ligando H₂TSDO.

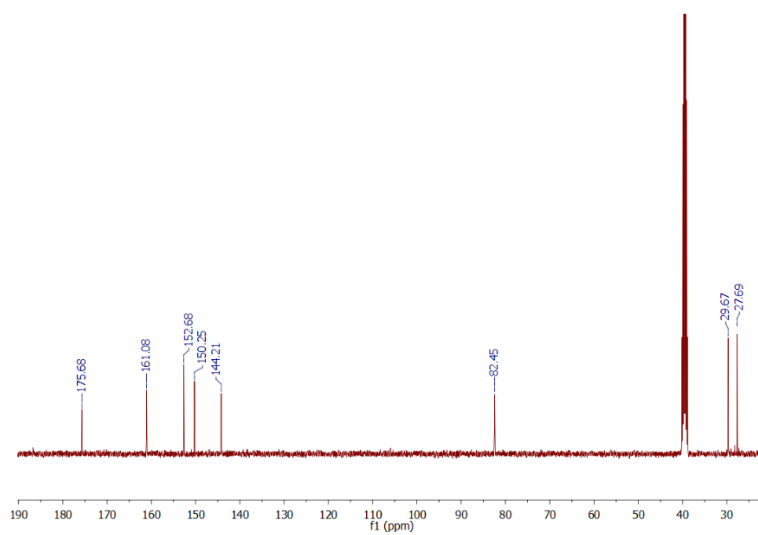


Figura 4.6. Espectro de ¹³C-RMN del ligando H₂TSDO.

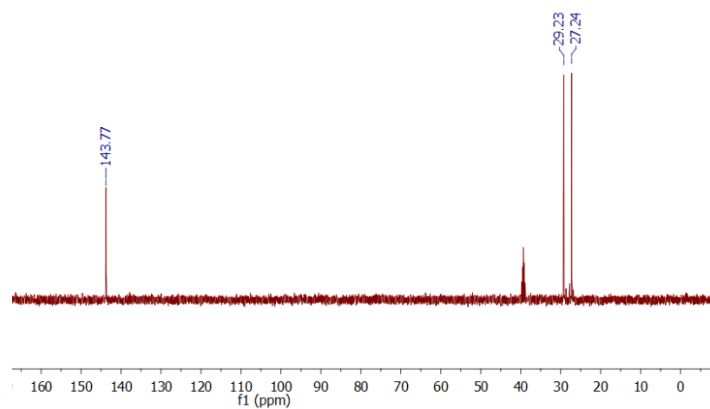


Figura 4.7. Espectro de ¹³C-DEPT del ligando H₂TSDO.

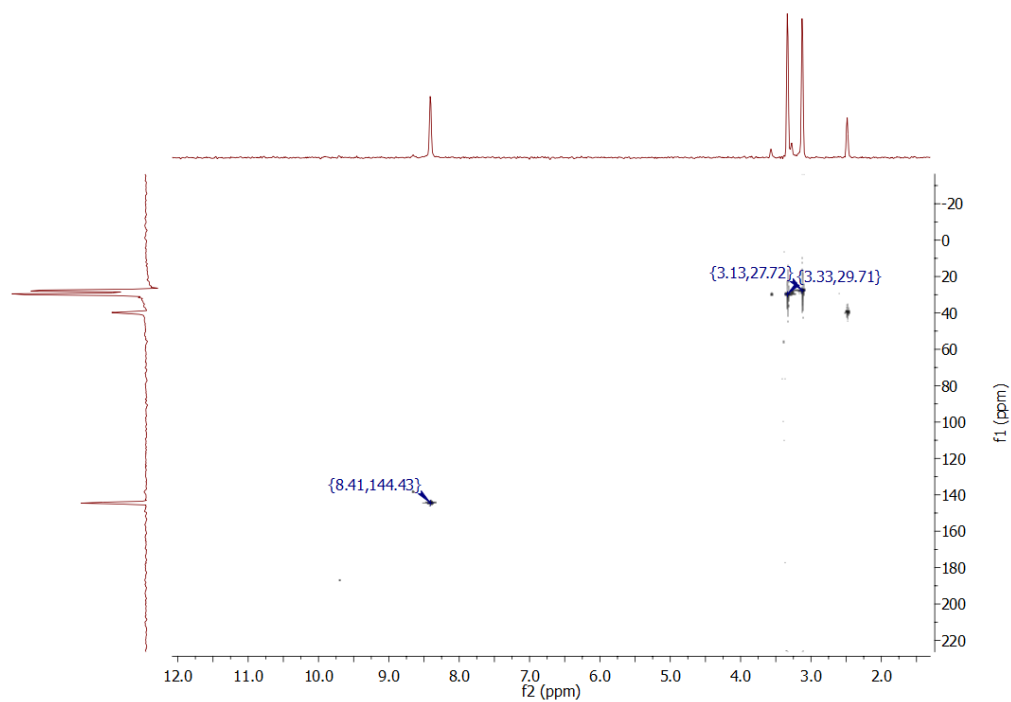


Figura 4.8. Espectro bidimensional de HSQC del ligando H₂TSDO.

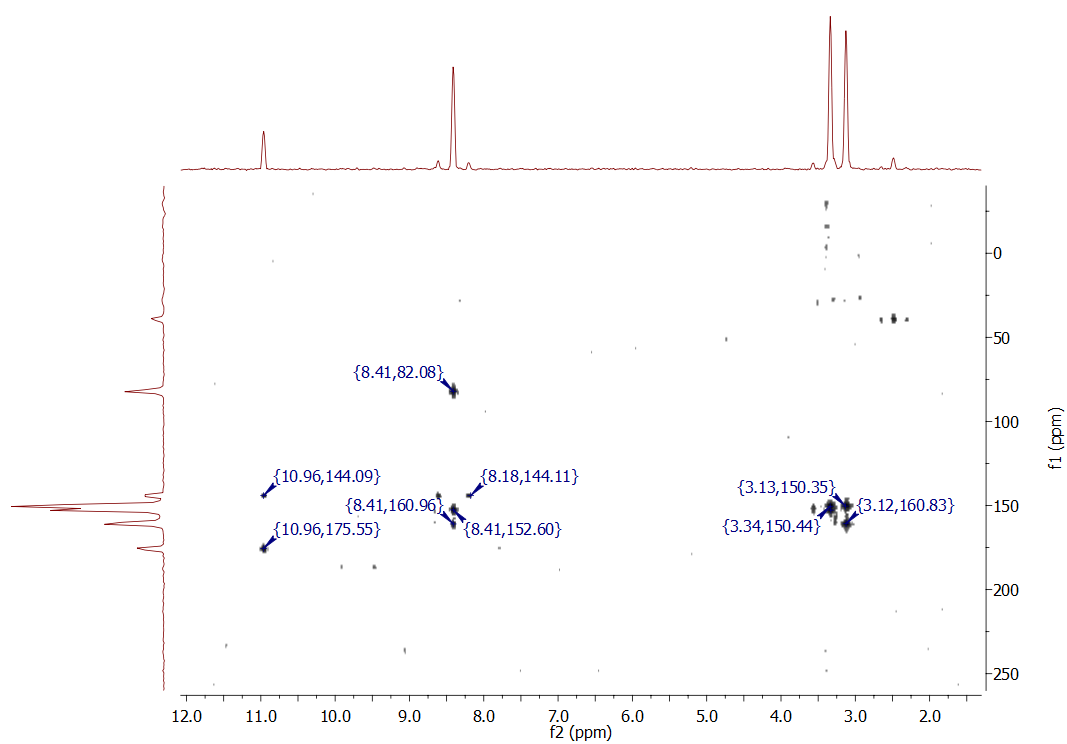


Figura 4.9. Espectro bidimensional de HMBC del ligando H₂TSDO.

En la figura 4.10 se muestra el esquema de numeración utilizado para la asignación de las señales de los espectros de RMN.

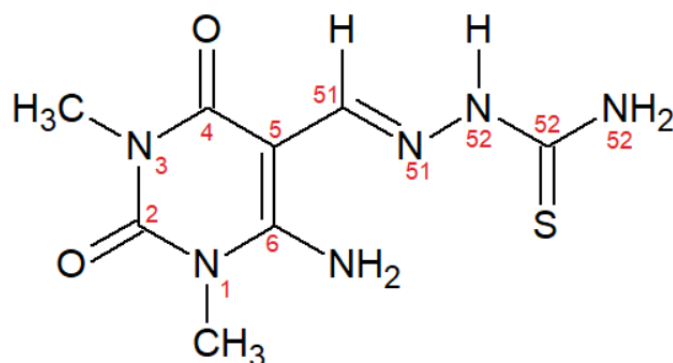


Figura 4.10. Numeración de los átomos para el ligando H₂TSDO.

En la tabla 4.3. se indican los valores de los desplazamientos químicos de ¹H-RMN.

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos de ¹H-RMN (en ppm).

N1-CH ₃	N3-CH ₃	C6-NH ₂	H51	H52	C52-NH ₂
3,14	3,35	8,11	8,42	10,97	7,79

En el espectro de ¹H-RMN, a 3,14 y 3,35 ppm se observan los dos grupos metilo. A 7,79 ppm se observa la señal del grupo amino N52 (que integra por dos hidrógenos). A 8,42 y 10,97 ppm se observan los hidrógenos H51 y H52, respectivamente. La señal a 8,11 ppm es muy ligera y difícil de interpretar, pero debido al resto de señales y a la zona en la que aparece se ha asignado al grupo amino en posición 6. Finalmente, hay dos señales más que integran un átomo de hidrógeno cada una (8,42 y 10,97 ppm), las cuales se relacionan con H51 y H52, respectivamente.

En la tabla 4.4. se muestran los valores de desplazamiento químico de ¹³C-RMN que se señalan en la figura 4.6.

Tabla 4.4. Desplazamientos químicos de ¹³C-RMN (en ppm).

C1*	C2	C3*	C4	C5	C6	C51*	C52
27,6	150,2	29,6	152,6	82,4	161,0	144,2	175,6

*Señales positivas en DEPT.

En el espectro de ^{13}C -RMN (figura 4.6.) se han obtenido las ocho señales esperables. Los carbonos primarios (C1 y C3) y el terciario (C51) proporcionan señales positivas en el espectro DEPT.

El espectro HSQC muestra la correlación directa entre un protón y el carbono al que está unido. Esto ha permitido la asignación de las señales de los átomos C1, C3 y C51.

A partir del espectro HMBC, que muestra la correlación de señales de ^1H con átomos de carbono a larga distancia, se ha podido asignar los carbonos cuaternarios. Así, el H52 (10,97 ppm) se correlaciona con C51 (143,8 ppm) a tres enlaces de distancia y con C52 (175,5 ppm) a dos enlaces. El H51 (8,42 ppm) se correlaciona con C5 (82,4 ppm) a dos enlaces de distancia y con C4 (152,6 ppm) y C6 (161,1 ppm) a tres enlaces. Por otro lado, el grupo metilo en posición 3 se (3,35 ppm) se correlaciona con C4 (152,6 ppm) y con C2 (150,1 ppm) a tres enlaces, mientras que el grupo metilo en posición 1 (3,14 ppm) se correlaciona con C2 y con C6 (161,2 ppm), ambos a tres enlaces.

4.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos

4.2.1. Procedimiento de síntesis de los complejos

- Síntesis de $[\text{Ni}(\text{TSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

El ligando H_2TSDO (0,25 mmol) y PPh_3 (0,5 mmol) se suspendieron en 15 mL de etanol. A la mezcla se añadió $\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se calentó y agitó durante una hora y media aproximadamente. Aparecieron cristales rojos que se filtraron y se dejaron secar al aire.

- Síntesis de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) y $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

El ligando H_2TSDO (0,25 mmol) y PPh_3 (0,5 mmol) se suspendieron en 20 mL de etanol. A la mezcla se le añadió la correspondiente sal de níquel en cada caso y se calentó y agitó durante dos horas. Aparecieron cristales rojos que fueron filtrados y secados al aire. La estructura de rayos X del compuesto **2** se ha podido resolver por difracción de rayos X.

- Síntesis de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Br} \cdot \text{PPh}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) y $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot 1/2 \text{PPh}_3$ (**6**)

El ligando H_2TSDO (0,25 mmol) y PPh_3 (0,5 mmol) se suspendieron en 20 mL de etanol. A la mezcla se añadió la sal metálica correspondiente, se calentó y agitó durante dos horas. Precipitaron cristales rojos que fueron filtrados y secados al aire.

En la tabla 4.5 se muestran, junto a los datos de rendimiento de reacción, los resultados del análisis elemental de los complejos obtenidos.

Tabla 4.5. Datos de análisis elemental de los complejos.

Complejo	Fórmula molecular	M (g/mol)	C (%)	H (%)	N (%)	Rendimiento (%)
1	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6$	584.25	53.08 (53.45)	4.28 (4.49)	14.71 (14.38)	46.32
2	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_6\text{Cl}$	675.70	46.87 (46.22)	2.72 (3.88)	13.03 (12.44)	63.31
3	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_7$	647.26	48.03 (48.25)	4.85 (4.20)	14.42 (15.15)	40.61
4	$\text{Ni}_2\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{O}_{10}\text{N}_{12}\text{S}_3$	1162.04	48.12 (48.62)	3.98 (4.39)	14.65 (14.17)	50.02
5	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_6\text{Br}$	954.47	55.25 (55.37)	4.84 (4.75)	8.38 (8.80)	6.92
6	$\text{NiC}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl}$	742.85	56.79 (56.59)	5.20 (4.55)	10.15 (11.31)	35.35

(Entre paréntesis, valores calculados).

4.2.2. Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$ (**2**)

Se ha determinado por difracción de rayos X la estructura del complejo $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$ (**2**). Los datos cristalográficos se recogen en el apéndice. En la tabla 4.6 se indica los datos de distancias y ángulos de enlace más significativos de este compuesto.

Tabla 4.6.- Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace de la esfera de coordinación en el compuesto de níquel caracterizado por difracción de rayos X.

[Ni(HTSDO)(PPh₃)]·ClO₄	
Ni-N(6)	1.860(3)
Ni-N(51)	1.883(3)
Ni-S(52)	2.159(1)
Ni-P	2.226(1)
O(2)-C(2)	1.216(4)
O(4)-C(4)	1.228(4)
N(6)-C(6)	1.313(6)
C(51)-N(51)	1.379(5)
S(52)-C(52)	1.723(4)
C(52)-N(52)	1.317(5)
C(52)-N(53)	1.329(5)
N(51)-N(52)	1.396(4)
N(6)-Ni-N(51)	90.9(1)
N(6)-Ni-S(52)	173.2(1)
N(51)-Ni-S(52)	87.8(1)
N(6)-Ni-P	92.0(1)
N(51)-Ni-P	175.2(1)
S(52)-Ni-P	89.8(1)

La geometría en torno a cada ion Ni(II) es plano cuadrada (figura 4.11). El ligando se desprotona a través del grupo 6-amino, átomo a través del cual se coordina al centro metálico. Además, también se une a través del átomo de nitrógeno azometínico N51 y el átomo de azufre S52, actuando como ligando tridentado. La cuarta posición de coordinación se completa con un átomo de fósforo de una molécula de trifenilfosfina. Los dos anillos quelato formados por el ligando son prácticamente planos y forman un ángulo de 7.3(1)° entre ellos presentando ángulos de torsión medios de 8.5° (Ni-S52-N51-N52-C52) y 2.8° (Ni-N6-N51-C5-C6-C51), respectivamente. El ángulo *bite* formado por los átomos N51-Ni-S52 se ve reducido ligeramente a 87° mientras que N51-Ni-N6 es de 90.7 °. El ángulo medio de torsión del anillo de uracilo es de 0.92°.

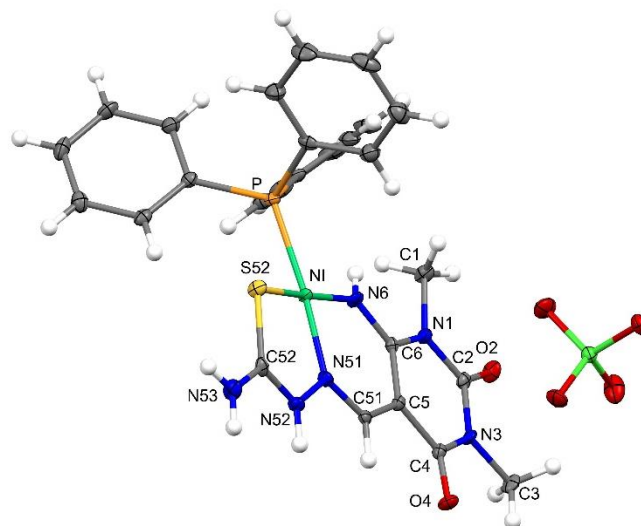


Figura 4.11.- Estructura molecular de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$.

Para estudiar los cambios que se pueden haber producido en las distancias de enlace del compuesto H_2TSDO , se ha tenido en cuenta la estructura de $[\text{Pd}_4(\text{TSDO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$ descrita anteriormente en la introducción (F. Hueso-Ureña *et al.*, 1999), donde el ligando se desprotonaba tanto en el grupo 6-amino como en el grupo N-H de la hidrazona. Así, se observa que distancias como C52-S52, C51-N51 se alargan como consecuencia de la coordinación. El acortamiento del enlace C6-N6 se debe a la desprotonación del grupo 6-amino que hace que aumente su carácter imino.

En la estructura hay un esquema de enlaces de hidrógeno que da lugar a una cadena que se extiende según la dirección (1 1 0). Cada ligando orgánico establece varios enlaces de hidrógeno con átomos de oxígeno de grupos perclorato no coordinados y con átomos de oxígeno carbonílico (O2) de unidades vecinas, como se puede observar en la figura 4.12 y se indica en la tabla 4.7.

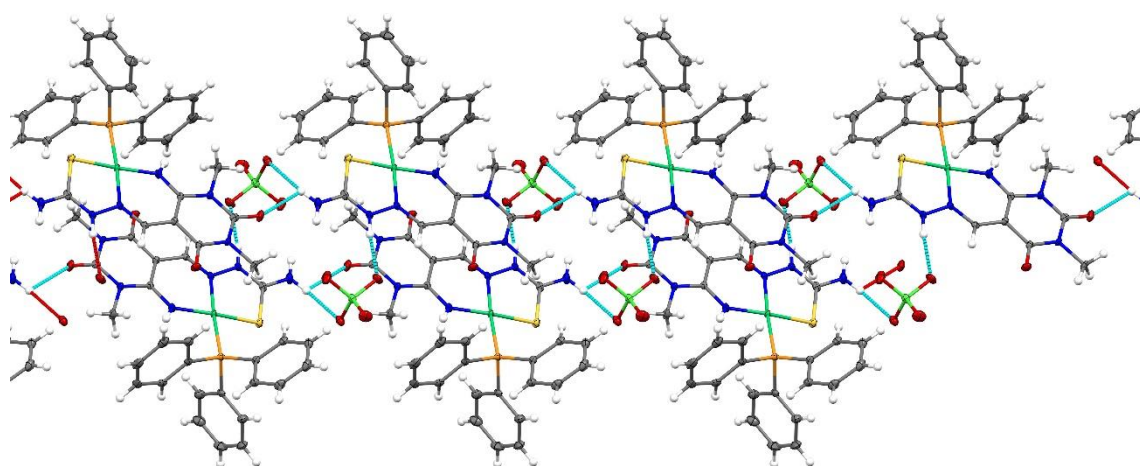


Figura 4.12.- Esquema de enlaces de hidrógeno entre unidades vecinas de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$ según la eje a.

Tabla 4.7.- Enlaces de hidrógeno del complejo $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$.

Dador-H...Aceptor	d(D...A) (Å)	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$ (°)
N(52)-H...O(2P) ^a	2.867(4)	172
N(53)-H...O(3P) ^c	2.786(7)	107
N(53)-H...O(2) ^b	2.857(4)	108

Transformaciones de simetría: ^a -x,1-y,1-z; ^b -1+x,-1+y,z; ^c x,-1+y,z

4.2.3. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los complejos de Ni(II) se encuentran en el apéndice de la presente memoria. La asignación de las bandas más relevantes se indica en la tabla 4.8. y se ha realizado por comparación con datos bibliográficos (K. Nakamoto *et al.*, 2008; F. Hueso-Ureña *et al.*, 1999).

Comparando el espectro de infrarrojo del ligando libre y coordinado se suele observar la aparición de una banda aguda y ancha en el caso de los complejos entre 3300 y 3400 cm^{-1} debida al grupo 6-amino desprotonado, sugiriendo que la coordinación al metal tiene lugar a través de este nitrógeno en posición 6, como se ha demostrado a partir de la resolución de la estructura de rayos X del compuesto $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$ (**2**).

En el compuesto (**1**), donde no hay contraión, el ligando debe desprotonarse doblemente. Según se ha indicado anteriormente para el complejo $[\text{Pd}_4(\text{TSDO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$ (F. Hueso-Ureña *et al.*, 1999), la doble desprotonación tendría lugar a partir del grupo 6-amino y el N52-H de la hidrazona. En el IR correspondiente, se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo N-H.

Tabla 4.8. Asignación de bandas de infrarrojo para los complejos de Ni(II) (cm^{-1}).

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$ + $\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{C=S})$	PPh_3
H₂TSDO	3441,3245, 3157	1687	1605	1444, 1275	925	821	3060,1399, 1045, 685
1	3378,3302	1693	1621	1498, 1313	950	747	3036,1438, 1095, 700
2^a	3412,3375, 3168	1702, 1691	1627	1437, 1317	963	766	3041,1434, 1095, 694
3^b	3413,3374, 3172	1694	1638	1412, 1268	996	758	3044,1412, 1094, 696
4^c	3462,3413, 3363	1699	1638	1435, 1260	969	852	3052,1435, 1094, 696
5	3474,3413, 3373, 3160	1699	1640	1435, 1322	930	821	2971,435, 1093, 696
6	3476,3414, 3374, 3165	1693	1640	1434, 1322	932	879	3048,1434, 1093, 695

^a $\nu(\text{Cl-O}) = 1095 \text{ cm}^{-1}$ (grupo perclorato)

^b $\nu(\text{N-O}) = 1383 \text{ cm}^{-1}$ (grupo nitrato)

^c $\nu(\text{S-O}) = 1094 \text{ cm}^{-1}$ (grupo sulfato)

La coordinación y la desprotonación del ligando son los principales responsables de las variaciones observadas entre los espectros de infrarrojo del ligando libre y coordinado. Las vibraciones de tensión correspondientes a los grupos carbonilo C2 y C4 prácticamente no varían ya que no se coordinan al centro metálico. Se observa variaciones en la vibración de tensión C=S y el

desplazamiento a mayor número de onda de la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, sugiriendo la coordinación a través de estos grupos.

Por otro lado, en el complejo **2** se observa una banda ancha e intensa correspondiente a un grupo perclorato. Para el compuesto **4**, que presenta un grupo sulfato podemos hacer la misma discusión. Finalmente, en el espectro de IR del complejo **3**, se observa una banda aguda e intensa que corresponde a un grupo nitrato libre. Además, aparecen bandas de gran intensidad relativas a trifenilfosfina a 3050, 1435, 1095, 629 cm^{-1} (K. Nakamoto *et al.*, 2008; D. Lin-Vien *et al.*, 1963).

4.2.4. Espectroscopía de R.M.N.

En el apéndice de la memoria se pueden mostrar los espectros de RMN de los complejos de Ni(II) con H_2TSDO . En las tablas 4.9 y 4.10 se muestra la asignación de las señales que aparecen en los correspondientes espectros de ^1H y ^{13}C -RMN.

Tabla 4.9. Asignación de desplazamientos químicos de ^1H -RMN en ppm.

	H₂TSDO	1	2	3	4	5	6
N1-CH₃	3.14	3.09	3.09	3.10	3.10	3.11	3.14
N3-CH₃	3.35	2.34	2.34	2.34	2.34	3.35	3.38
C6-NH₂	8.11	4.10	4.10	4.14	4.10	4.17	4.24
C52-NH₂	7.79	6.08	6.08	-	6.32	7.81	7.81
H51	8.42	8.47	8.47	8.57	8.49	8.42	8.45
H52	10.97	-	-	10.97	-	10.98	11.00
PPh₃	-	7.22- 7.82 ^m	7.24- 7.81 ^m	7.24- 7.60 ^m	7.40- 7.81 ^m	7.55- 7.63 ^m	7.23- 7.61 ^m

^m señal multiplete.

Al comparar los espectros de ^1H -RMN del ligando con el correspondiente a los complejos de Ni(I) se observa que la desprotonación del grupo 6-amino da lugar a apantallamiento del hidrógeno restante, desplazándose a 4.10 ppm. Como se ha comentado anteriormente, cuando este grupo se desprotona, la coordinación se produce a través de este átomo. Por otro lado, en todos los

casos se observa un multiplete entre 7 y 8 ppm debido a los grupos fenilo de la trifenilfosfina. En el complejo (**1**) no se observa la señal correspondiente a H52 lo que sugiere que el átomo N52 puede haberse desprotonado también. Esta señal tampoco se observa en otros complejos donde a priori debería aparecer.

Tabla 4.10. Asignación de desplazamientos químicos de ^{13}C -RMN en ppm.

	H₂TSDO	1	2	3	4	5	6
C1*	27.58	27.51	27.65	27.56	27.67	27.28	27.52
C2	150.14	149.90	149.91	150.02	149.89	150.12	149.79
C3*	29.58	26.64	26.51	29.65	26.42	29.45	29.55
C4	152.61	149.09	149.11	154.53	149.08	152.46	152.41
C5	82.45	86.66	86.64	74.43	86.61	81.69	87.08
C6	161.08	161.05	161.03	160.95	161.01	160.95	160.77
C51*	143.82	147.85	147.85	147.54	147.68	142.06	142.47
C52	175.52	166.26	-	-	-	-	-
PPh₃	-	128.01- 134.51	127.91- 134.33	129.23- 134.32	125.57- 134.41	128.51- 132.01	128.79- 133.33

*Señales positivas en DEPT.

En relación al espectro ^{13}C -RMN, se observan ligeros desplazamientos en prácticamente todas las señales, lo que puede ser debido tanto al proceso de desprotonación como coordinación al centro metálico. Se debe destacar el desplazamiento en el carbono C51 (unido al átomo N51) que en algunos casos se apantalla y en otros lo contrario. Por otro lado, se observa un apantallamiento pronunciado de la señal del átomo de carbono C52 en el complejo (**1**), en torno a 9 ppm. No se ha podido detectar esta señal en el resto de complejos de Ni(II).

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y, teniendo en cuenta los datos bibliográficos, podemos indicar que el ligando H_2TSDO al reaccionar con diferentes sales de $Ni(II)$ y trifenilfosfina, puede actuar desprotonado en una o dos posiciones. En todos los casos la geometría en torno al ion metálico es plano cuadrada y la cuarta posición de coordinación corresponde a trifenilfosfina.

- Ligando monodesprotonado

Si el compuesto H_2TSDO actúa de forma monodesprotonada, la desprotonación tiene lugar en el grupo 6-amino y se coordina tridentadamente a través de los átomos de nitrógeno $N6$ y $N51$ y del átomo de azufre $S52$ (figura 5.1). La esfera de coordinación se completaría con el átomo de fósforo de una molécula de trifenilfosfina. La resolución, por difracción de rayos X, de la estructura del compuesto $[Ni(HTSDO)(PPh_3)] \cdot ClO_4$ (**2**) corrobora dicho comportamiento. Esto ocurre para todos los complejos excepto para $[Ni(TSDO)(PPh_3)] \cdot 1/2H_2O$ (**1**).

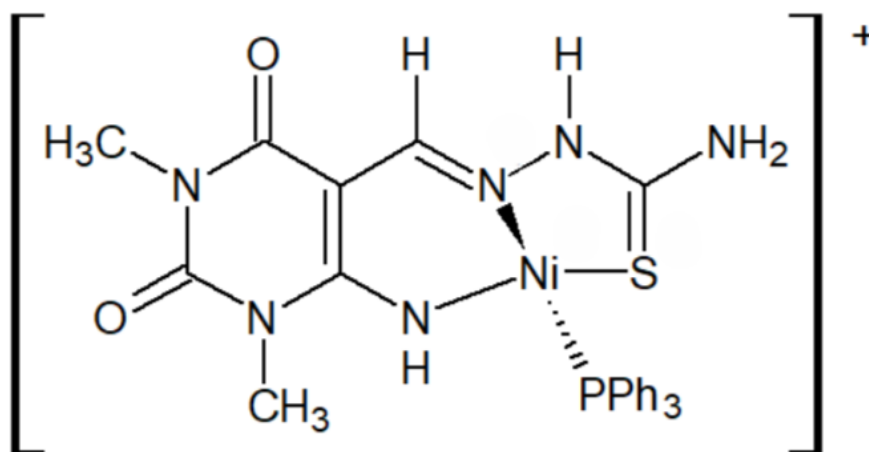


Figura 5.1. Esquema de coordinación para los complejos de $Ni(II)$ de fórmula general $[Ni(HTSDO)(PPh_3)]^+$.

- Ligando doblemente desprotonado

El complejo (**1**) no presenta contraión, lo que fuerza al ligando a desprotonarse doblemente en los átomos N6 y N52 (figura 5.2). La coordinación se produce a través de los mismos átomos indicados anteriormente. Como ejemplo encontramos el complejo $[\text{Pd}_4(\text{TSDO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$, (F. Hueso-Ureña *et al.*,1999), que ya ha sido descrito en la introducción.

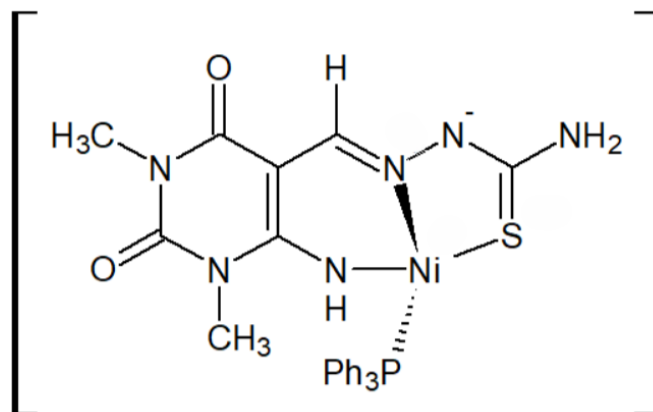


Figura 5.2. Esquema de coordinación del complejo con el ligando doblemente desprotonado (**1**).

6. BIBLIOGRAFÍA

Bienvenu, G., Sedami, M., Eleonore, Y., Hyacinthe, A.F., Salome, K.D.S., Leclerc, Q., Joelle, Q., Georges, A.C., Simeon, K.O., Jacques, P.H., Fernand, G.A. (2019). Lipophilic and structure activity relationships study of thiosemicarbazones and derivatives, *Int. J. Adv. Res. (Indore)*. 7, 29–40.

Gaber, A., Refat, M.S., Belal, A.A.M., El-Deen, I.M., Hassan, N., Zakaria, R., Alhomrani, M., Alamri, A.S., Alsanie, W.F., Saied, E.M. (2021) New mononuclear and binuclear Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) thiosemicarbazone complexes with potential biological activity: Antimicrobial and molecular docking study. *Molecules*, 26 (8), 2288. <https://doi.org/10.3390/molecules26082288>

Güveli, S., Özdemir, N., Ülküseven, B., Bal-Demirci, T. (2016). 5-bromosalicylaldehyde and triphenylphosphine: Experimental and theoretical characterization. *Polyhedron* 113, 16-24.

Hueso-Ureña, F., Illán-Cabeza, N. A., Moreno-Carretero, M.N., Peñas-Chamorro, A.L., Faure, R. (1999). Structural characterization of a novel tetranuclear palladium (II) complex containing the Pd₄S₄ core, with the N,N,S-tridentate 6-amino-5-formyl-1,3-dimethyluracil-thiosemicarbazone ligand. *Inorganic Chemistry Communications* 323,326.

Kaya, Y., Erçag, A., Koca, A. (2019). New square-planar nickel(II)-triphenylphosphine complexes containing ONS donor ligands: Synthesis, characterization, electrochemical and antioxidant properties. *J. Mol. Struct.* 1206, 127653.

Lin-Vien, D., Coltup, N.B., Fateley, W.G., Graselli, J.G. (1963). The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, *Academic Press*.

Mukherjee, S., Mukherjee, S. Role of Thiosemicarbazide and its Derivatives as N, S Donor Ligand. (2016). *The Beats of Natural Sciences, Vol.3*.

Munín, P., Lucio, F., Fernandez-Figueiras, A., Reigosa, F., Vila, J., Pereira, M., Ortigueira, J. (2016). Study, preparation and characterization of thiosemicarbazone ligands and their compounds. *MPDI AG, a051*. <https://doi.org/10.3390/ecsoc-20-a051>

Naik, S., Parameswaranaik, P., Kumarn, S., Krishnamurthy, G., Jithendra-Kumara, K.S., Somegowda, M. (2018). Synthesis, spectral and evaluation of biological activity of Ni(II) mixed ligand complex containing 2-aminothiazole and triphenylphosphine. *Int. J. Biol. Med. Res.* 9 6393-6399.

Nakamoto, K. (2008). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. John Wiley and Sons.

Novak, P., Piculjan, K., Cindric, M., Piuljan, K., Biljan, Hrenar, T., Cindri, M., Rubi, M., Mei, Z. (2007). Deuterium isotope effects in ^{13}C NMR spectra of intramolecularly hydrogen-bonded salicylaldehyde-4-phenylthiosemicarbazone antimicrobial resistance. <https://www.researchgate.net/publication/27202985>.

Pignolet, L.H. (1983). Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes, Plenum Press, New York.

Sartorelli, A.C., Agarwall, K.C., Tsiftoglou, A.S., Moore, E.C., *Adv. Enzyme Reg.* **15**, 117.

Serda, M., Anna, M.W., Jampilek, J., Pesko, M., Kralova, K., Vejsova, Musiol, R., Ratuszna, A., Polanski, J. (2012) Investigation of the biological properties of (hetero) aromatic thiosemicarbazones, *Molecules* **17** 13483–13502. <https://doi.org/10.3390/molecules171113483>.

Shabbir, M., Akhter, Z., Ashraf, A.R., Ismail, H., Habib, A., Mirza, B. (2017). Nickel(II) and palladium(II) triphenylphosphine complexes incorporating tridentate Schiff base ligands: Synthesis, characterization and biocidal activities. *J. Mol. Struct.* **1149**, 720-726.

Singh, V., Namboothiri, V., Manakkadan, V., Rasin, P., Valsan, A., Suresh, V., Sreekanth, A. (2023). Recent developments on the potential biological applications of transition metal complexes of thiosemicarbazone derivatives. *Polyhedron* **245**, 116658.

7. APÉNDICE

En este apartado se muestran los datos de IR obtenidos en el estudio experimental de los complejos sintetizados. El esquema es el siguiente:

Figura A. Espectros IR (4000-400 cm^{-1})

Figura A.1. Espectro IR de $[\text{Ni}(\text{TSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura A.2. Espectro IR de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$.

Figura A.3. Espectro IR de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura A.4. Espectro IR de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura A.5. Espectro IR de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Br} \cdot \text{PPh}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura A.6. Espectro IR de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot 1/2 \text{PPh}_3$.

Figura B. Espectros de ^1H -RMN

Figura B.1. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{TSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura B.2. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$.

Figura B.3. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura B.4. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura B.5. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Br} \cdot \text{PPh}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura B.6. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot 1/2 \text{PPh}_3$.

Figura C. Espectros de ^{13}C -RMN

Figura C.1. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{TSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura C.2. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$.

Figura C.3. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura C.4. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura C.5. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Br} \cdot \text{PPh}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura C.6. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot 1/2 \text{PPh}_3$.

Tabla A. Datos cristalográficos y de refinamiento para el complejo $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$ (**2**).

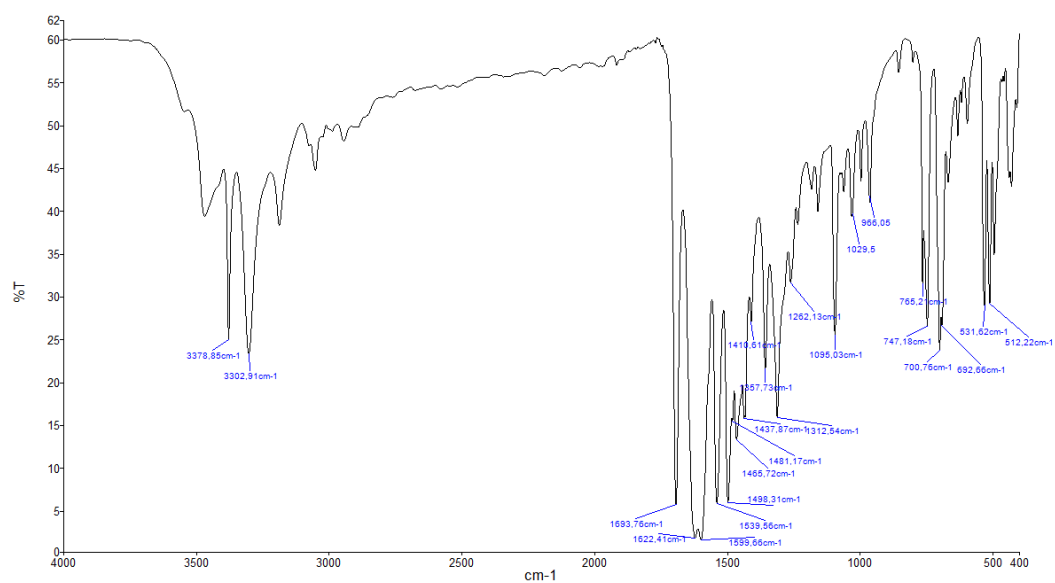


Figura A.1. Espectro IR ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) de $[\text{Ni}(\text{TSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

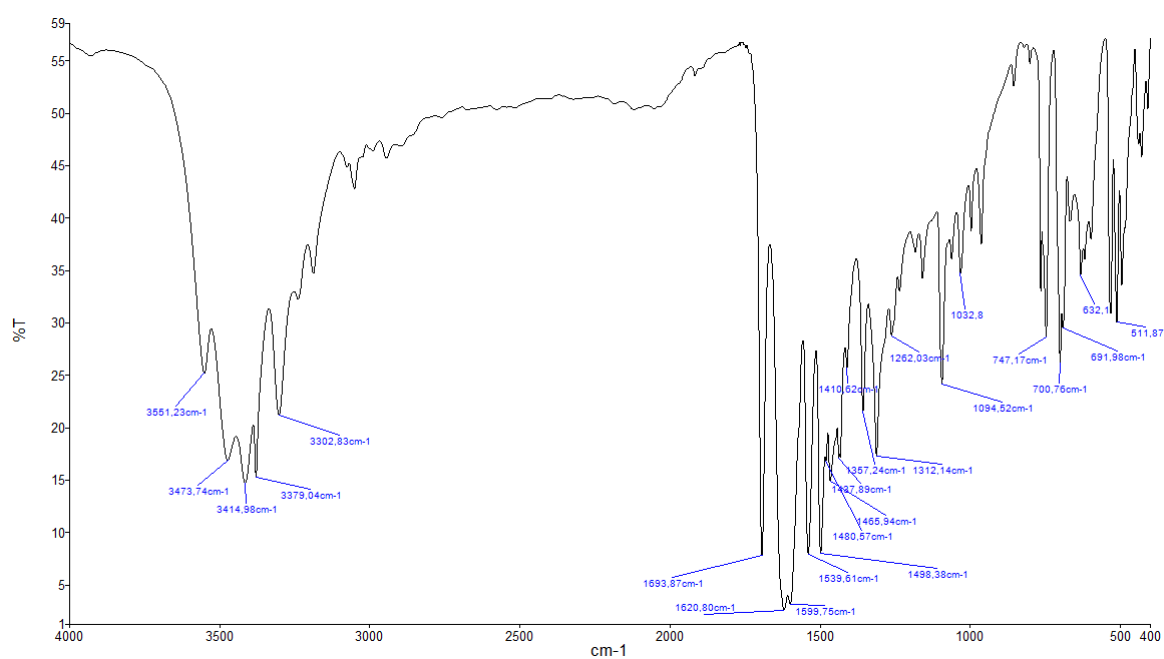


Figura A.2. Espectro IR ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$.

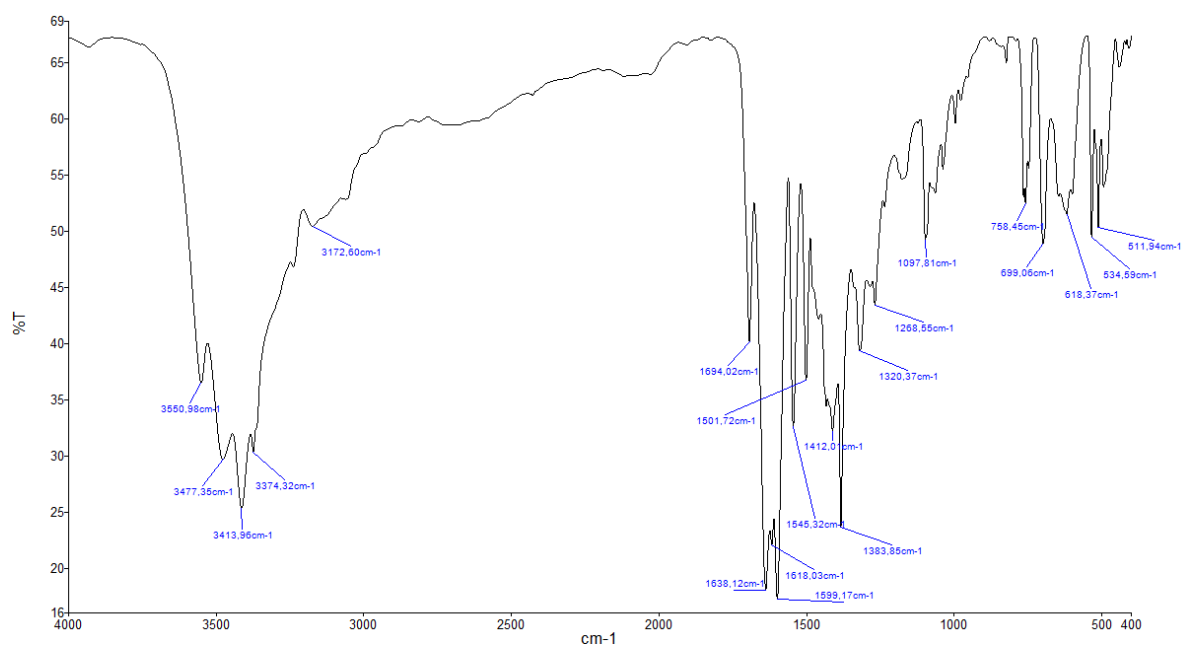


Figura A.3. Espectro IR ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

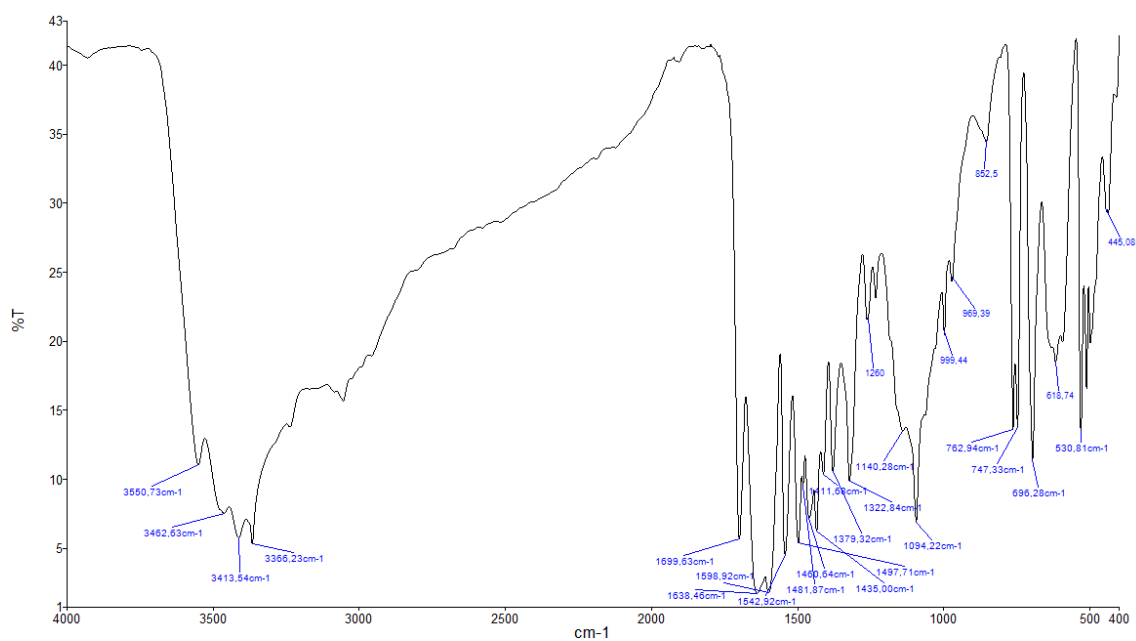


Figura A.4. Espectro IR ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

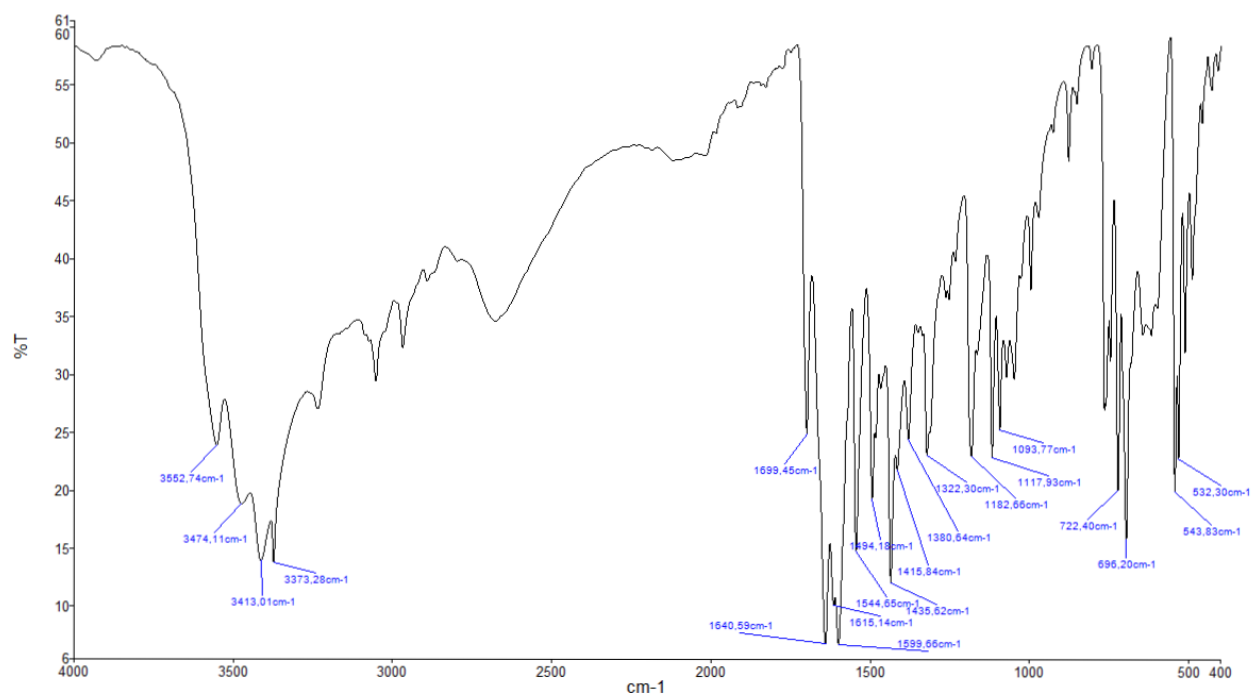


Figura A.5. Espectro IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Br} \cdot \text{PPh}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

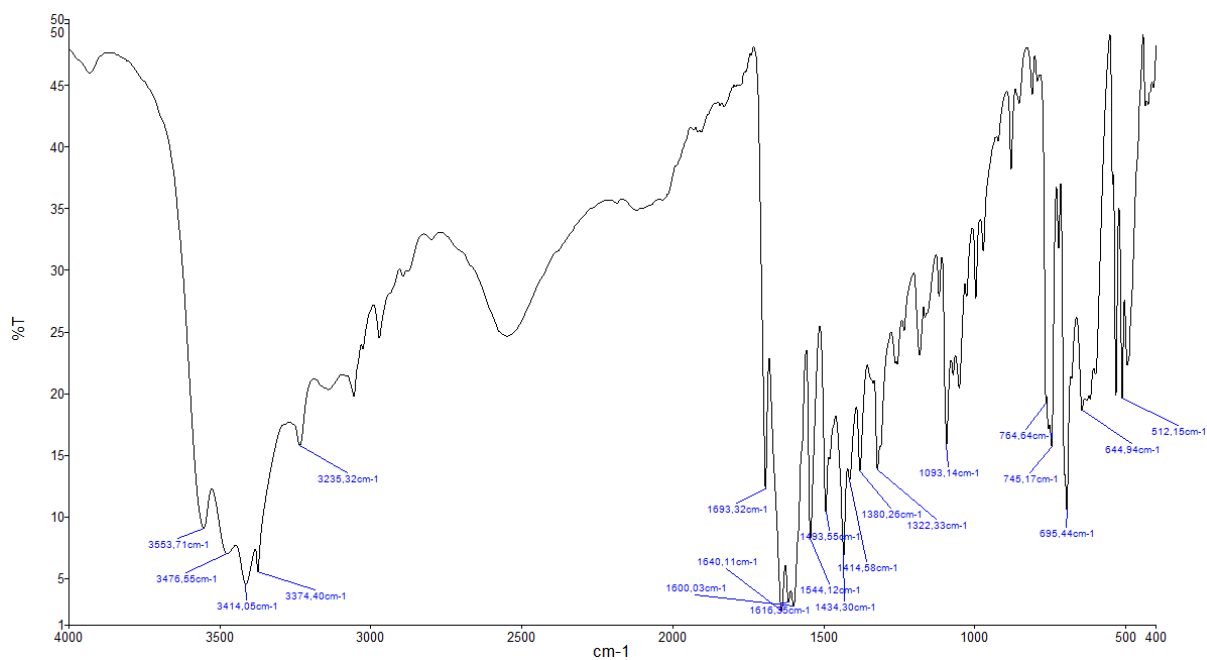


Figura A.6. Espectro IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot 1/2 \text{PPh}_3$.

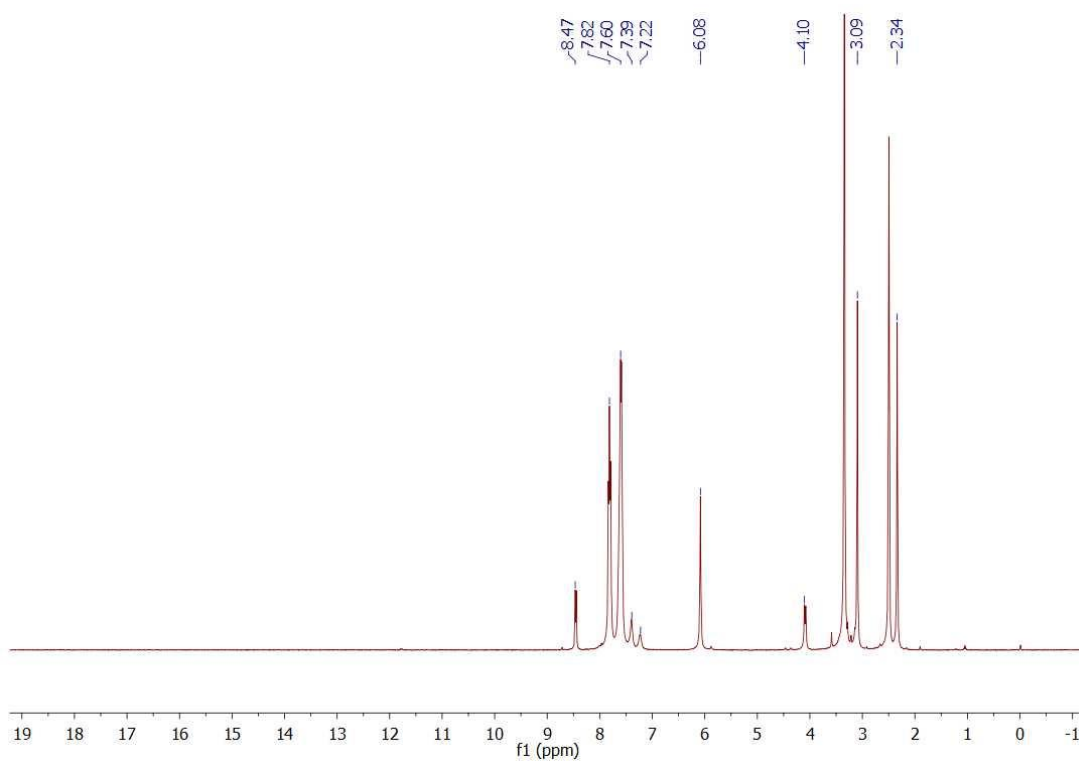


Figura B.1. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{TSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

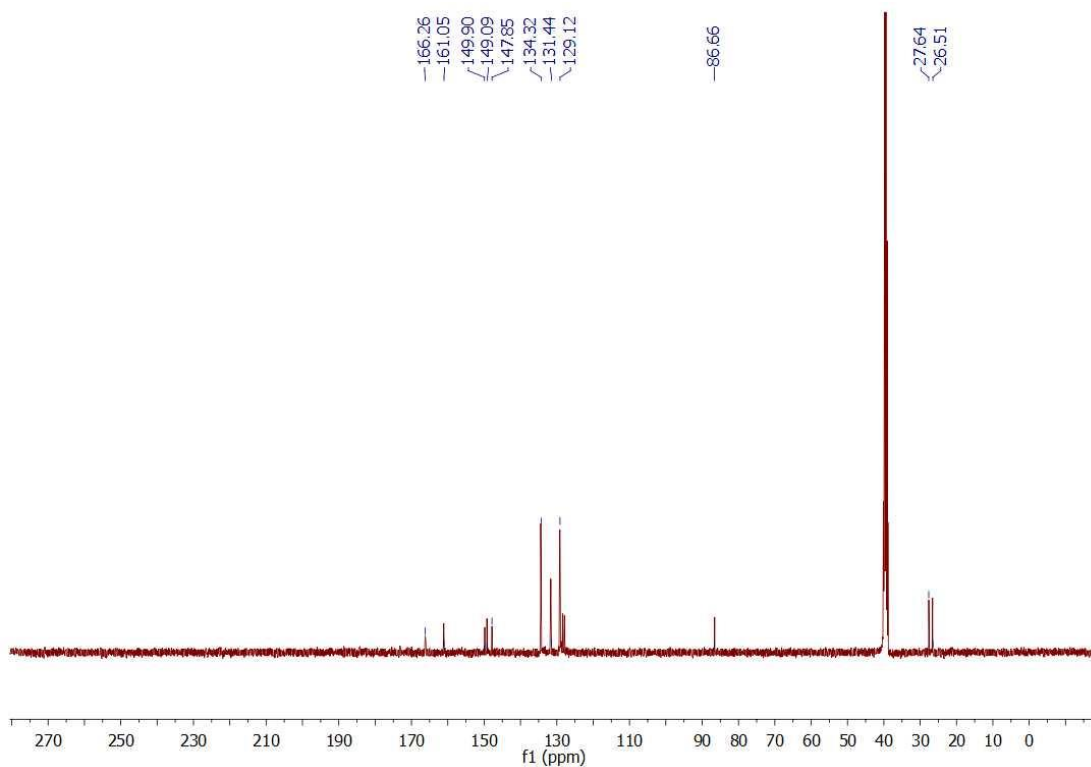


Figura C.1. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{TSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

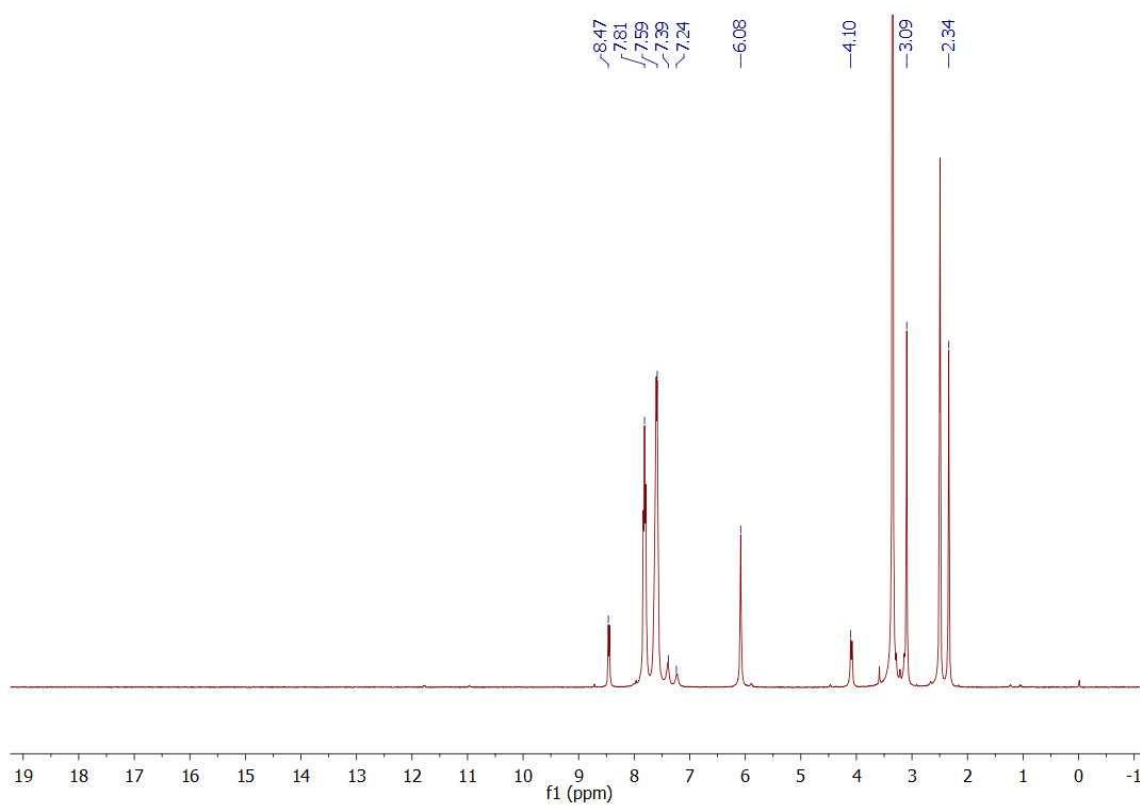


Figura B.2. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$.

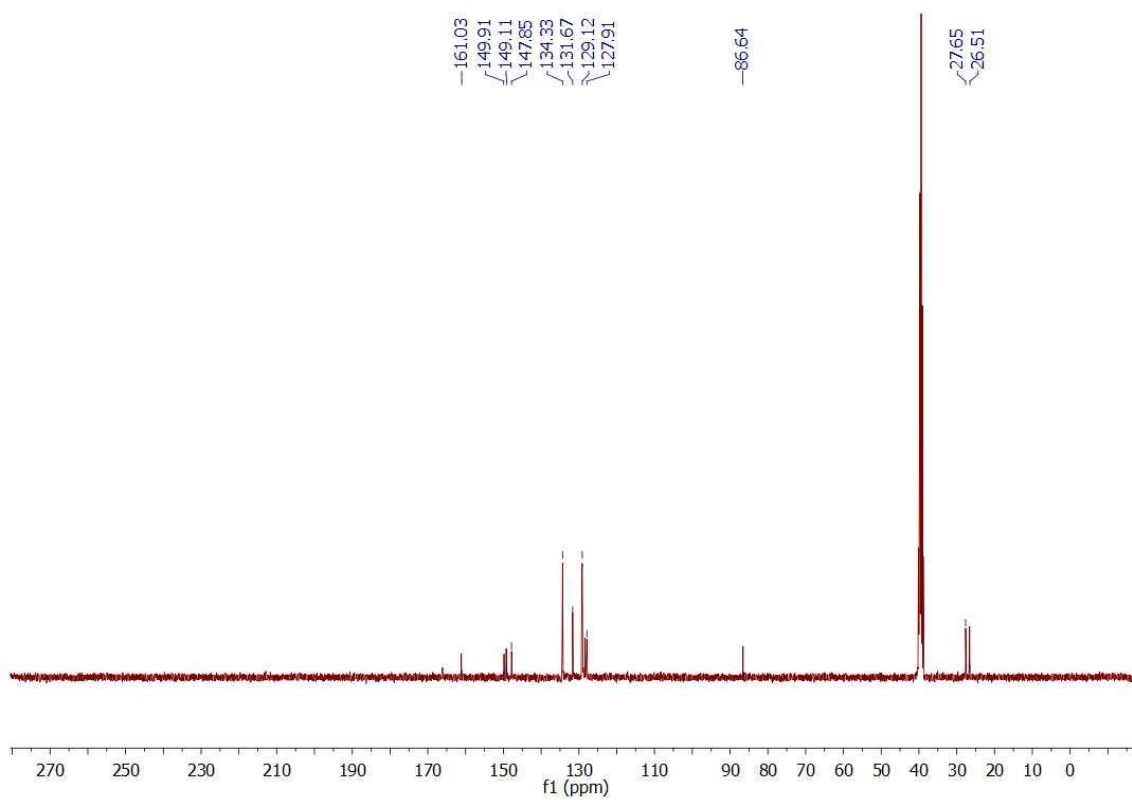


Figura C.2. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{ClO}_4$.

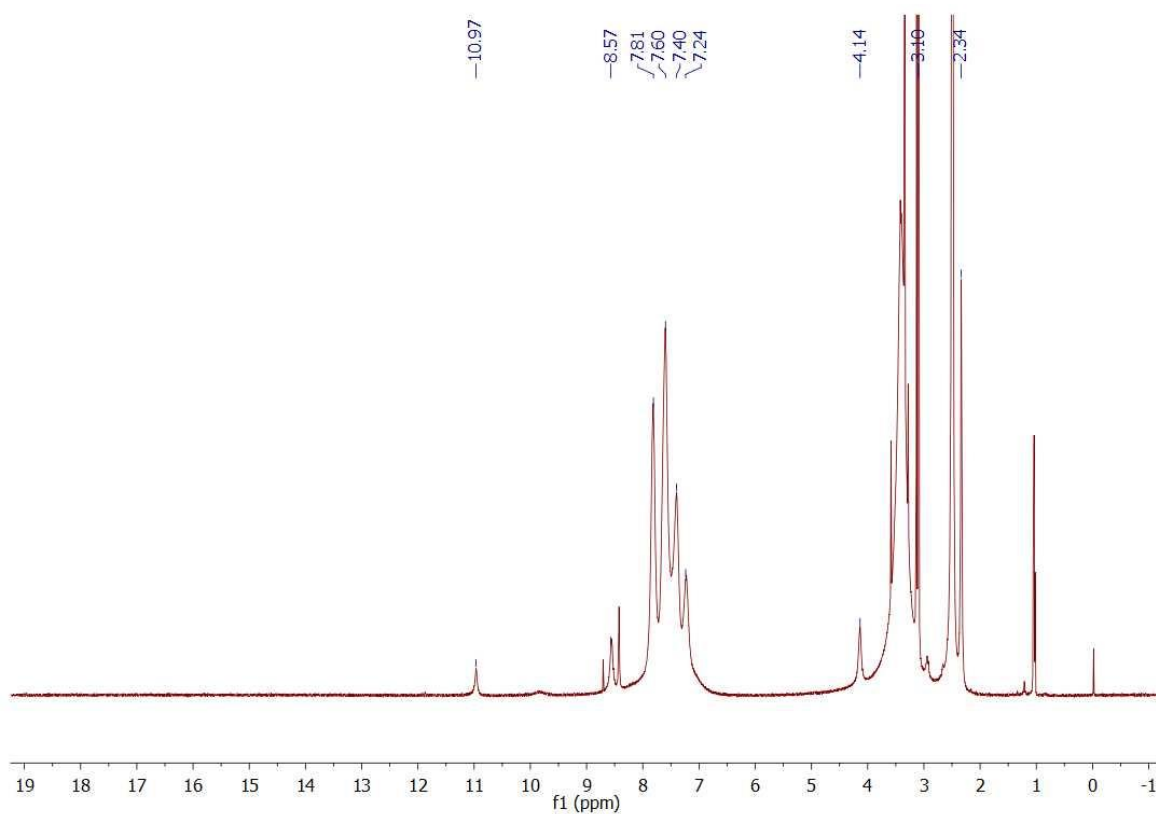


Figura B.3. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

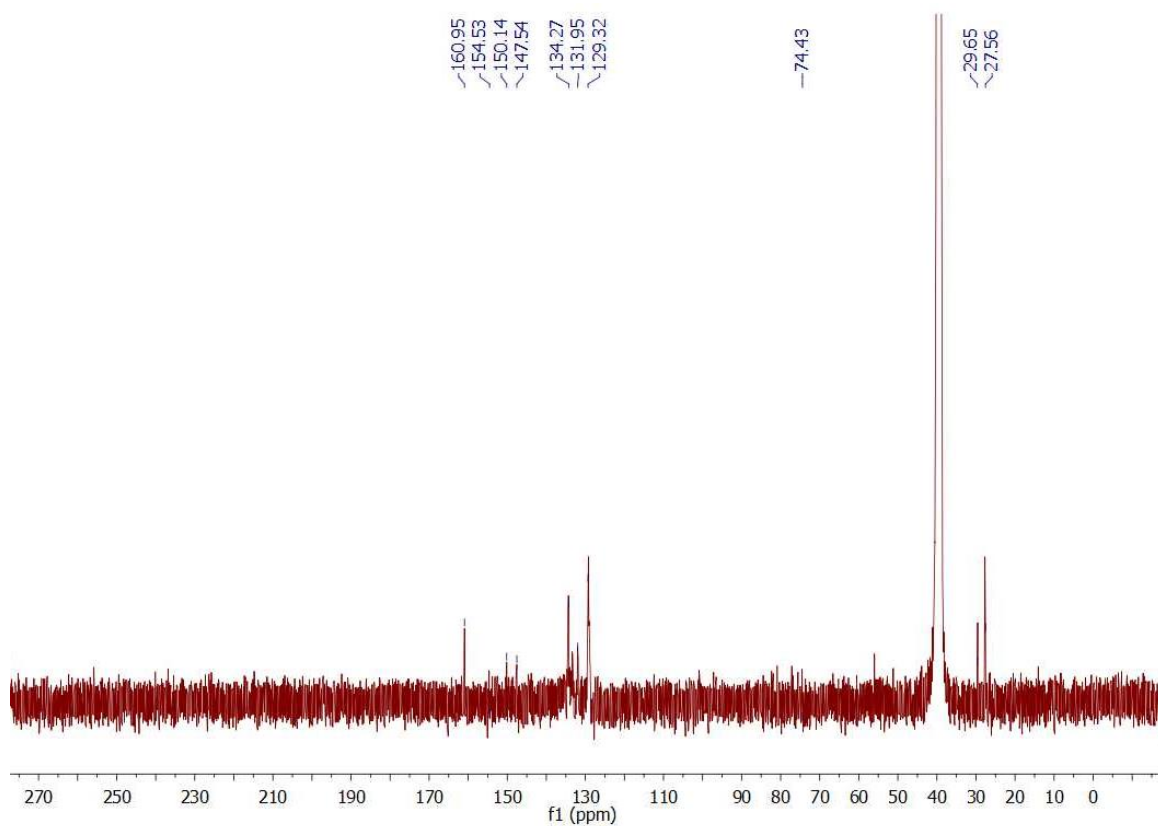


Figura C.3. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

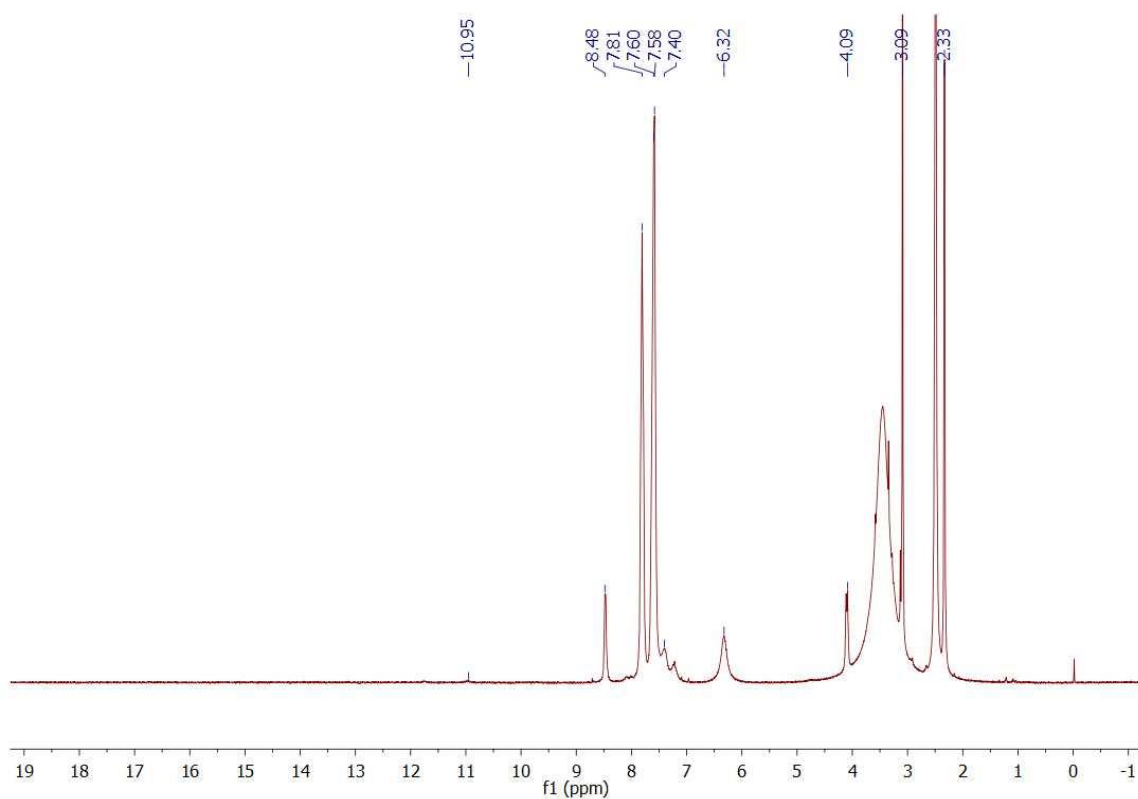


Figura B.4. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

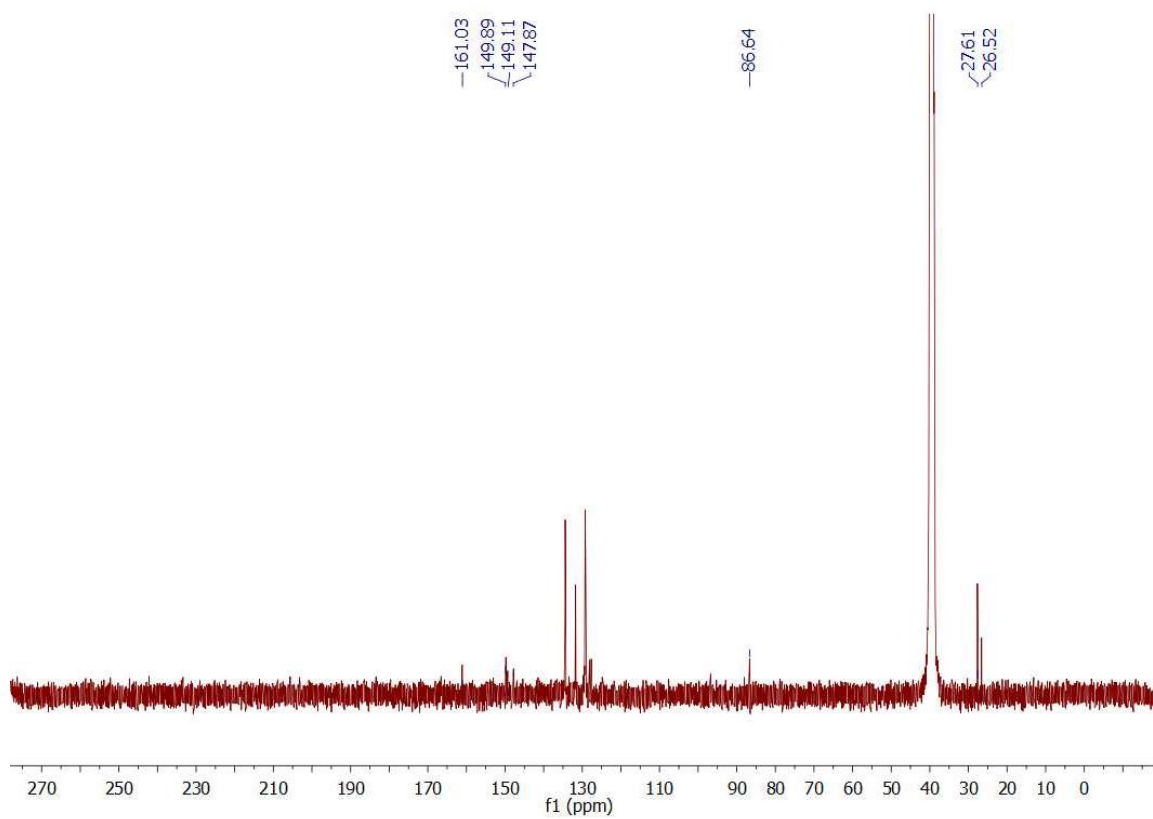


Figura C.4. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

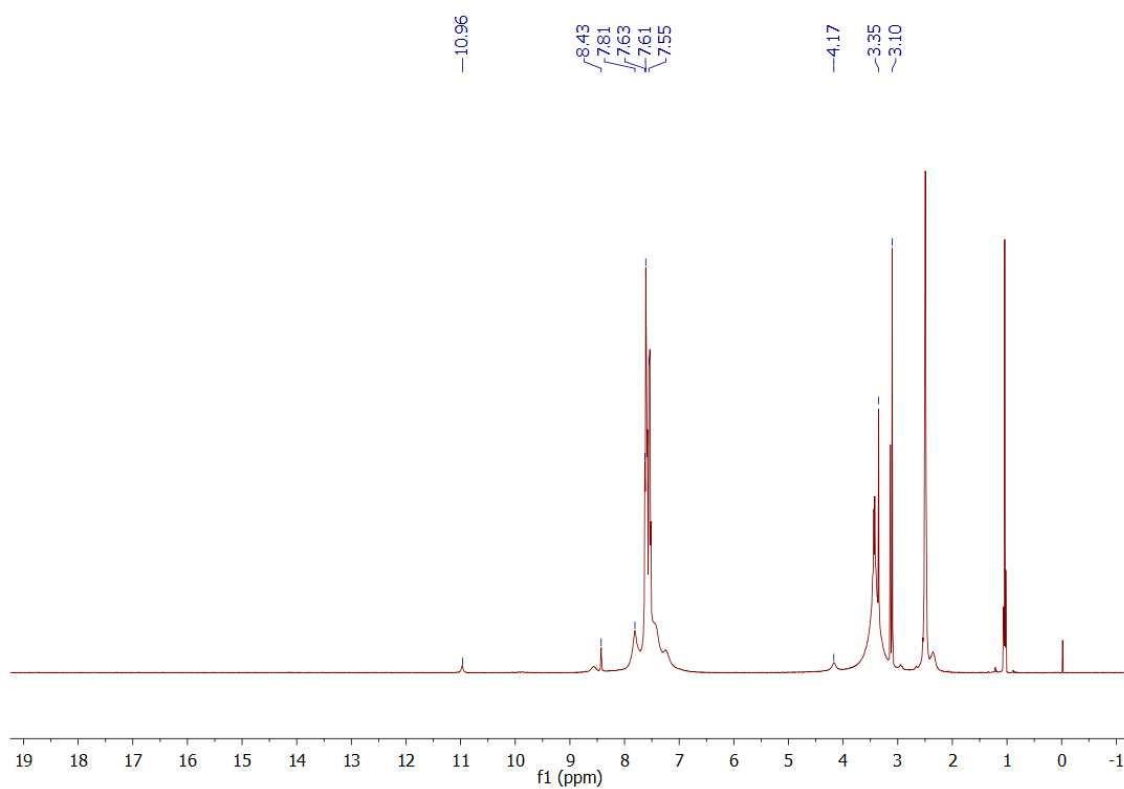


Figura B.5. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Br} \cdot (\text{PPh}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

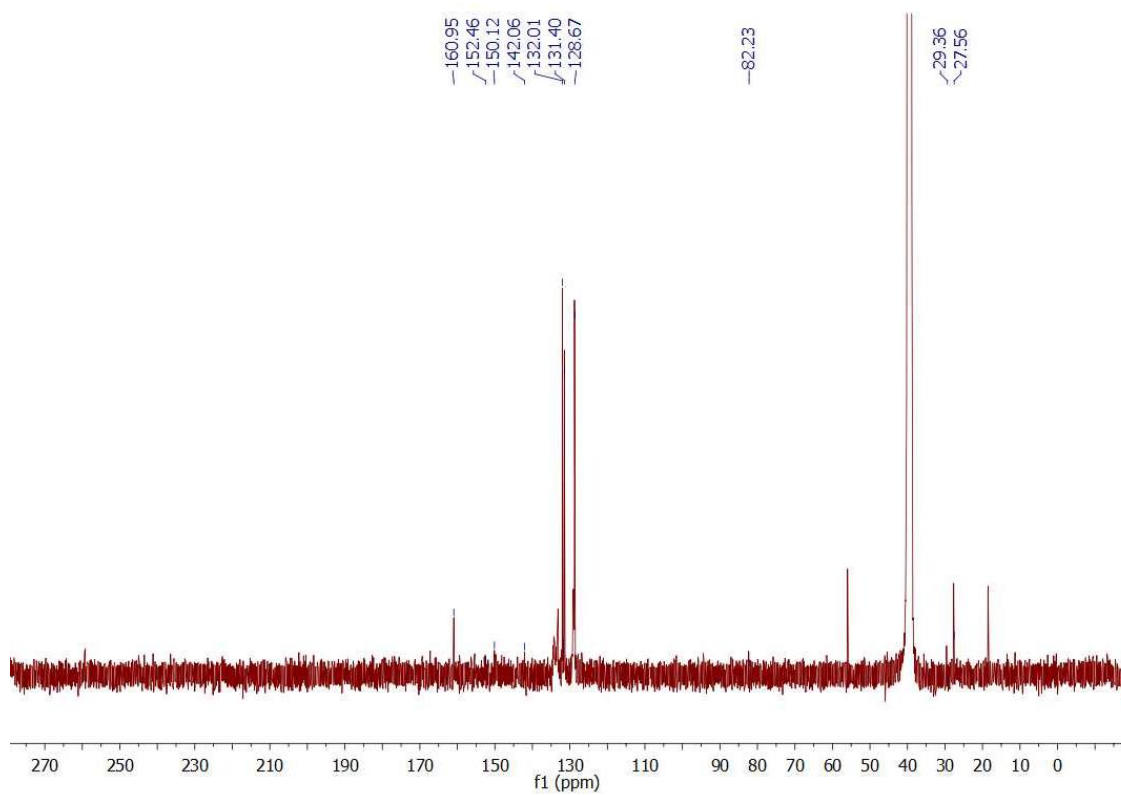


Figura C.5. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Br} \cdot (\text{PPh}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

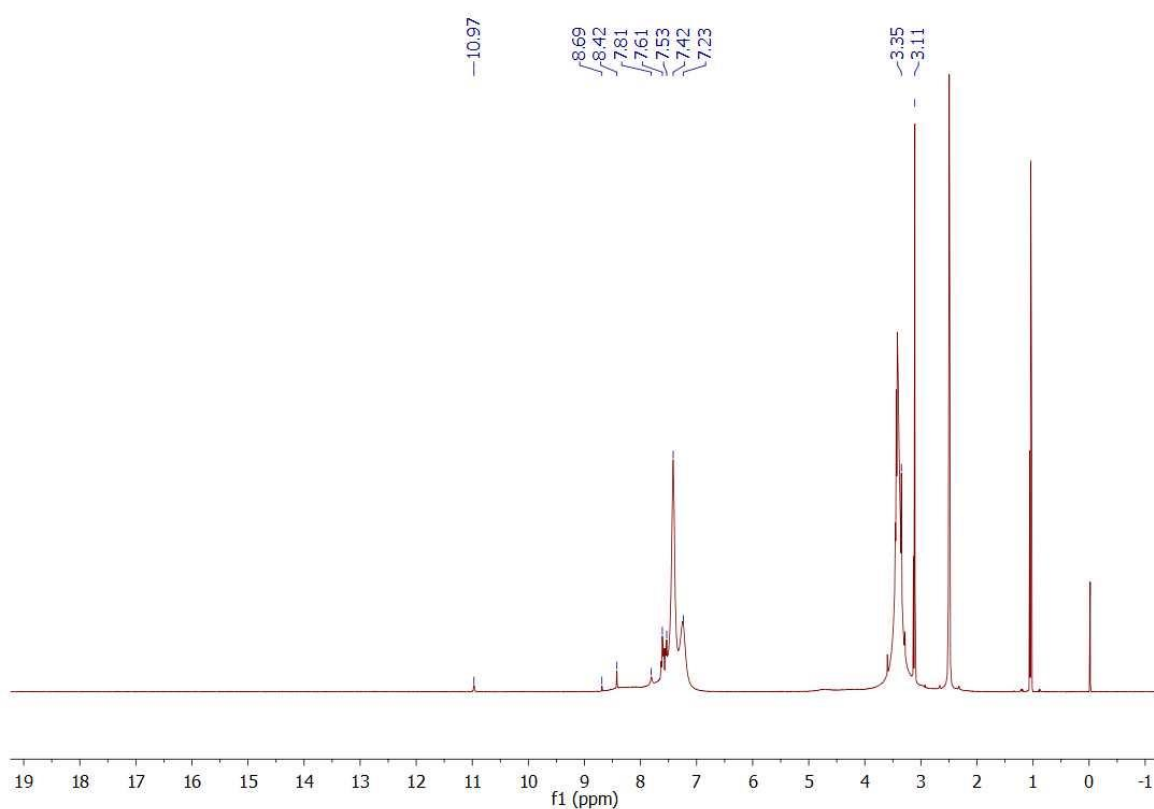


Figura B.6. Espectro ^1H -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot 1/2 \text{PPh}_3$.

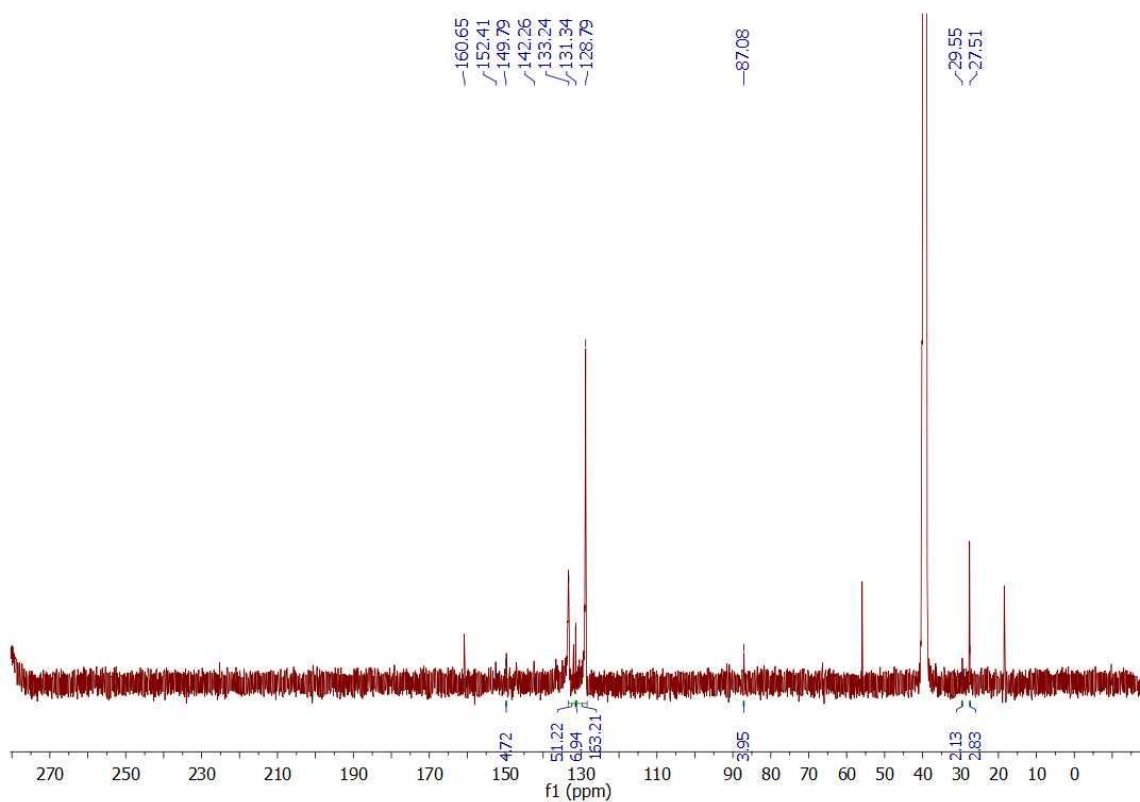


Figura C.6. Espectro ^{13}C -RMN de $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot 1/2 \text{PPh}_3$.

Tabla A. Datos cristalográficos y de refinamiento para el complejo
[Ni(HTSDO)(PPh₃)]·ClO₄ (**2**)

[Ni(HTSDO)(PPh ₃)]·ClO ₄	
Fórmula empírica	NiC ₂₆ H ₂₆ O ₆ N ₆ PSCl
Peso molecular	675.72 g/mol
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	a=7.7679(9) Å, α=91.646(4)° b=11.7544(15) Å, β=102.052(4)° c=15.624(2) Å, γ=102.346(4)°
Volumen	1358.8(3) Å ³
Z, densidad calculada	2, 1.652 mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.004 mm ⁻¹
F(000)	696
Rango	2.306 – 27.186 °
Índices	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones totales/únicas	65334 / 6020
Método de refinamiento	En F ² , por mínimos cuadrados de la matriz completa
Datos/ restricciones/ parámetros	6020 / 0 / 401
Bondad del ajuste	1.148
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1109
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1158
Máximo y mínimo pico de diferencias	0.921 y -0.701 e. Å ⁻³