



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS
TRINUCLEARES DE Ni(II) A PARTIR DEL LIGANTE ACIDO
(1S,2S) MONOTIOSULFATO-1-FENIL-2-(METILAMONIO)
PROPANO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

ARLETTE VIOLETA RICHAUD TORRES



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	DRA. NORÁH BARBA BEHRENS
VOCAL	DR. HUGO TORRENS MIQUEL
SECRETARIO	DR. PLINIO SOSA FERNANDEZ
1er. SUPLENTE	DRA. SILVIA E. CASILLO BLUM
2º. SUPLENTE	DRA. MARTHA SOSA TORRES

Sitio donde se desarrolló el tema: Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
División de Estudios de Postgrado, Facultad de Química U.N.A.M.

Asesor del tema:



DRA. NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS

Sustentante:



ARLETTE VIOLETA RICHAUD TORRES

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Arlette Violeta
Richaud Torres
FECHA: 15/Nov/04
FIRMA: Arlette

A la memoria de

Abelardo Herrera García (†)

Agradecimientos

Resumir todos los apoyos recibidos para conseguir esta primera gran meta no es sencillo, pero a todos aquellos que han sido testigos del camino que hasta hoy he recorrido... GRACIAS.

Quiero agradecer de manera muy especial a la Dra. Noráh Barba Behrens el haberme iniciado y guiarme por el camino de la investigación, la realización profesional y la complementación humana.

A la UNAM, mi segunda casa, por la oportunidad de ser parte de la mejor Universidad de América Latina.

A mis padres, por la oportunidad de vivir y todo lo brindado. Mil gracias.

A mis hermanas, porque son motivo de vida y lucha continua, gracias por TODO y tanto amor.

A las familias Herrera Velázquez, Alejos García, García González, García Sandoval, García Pérez, Ing. Pacheco y Velásquez. Gracias por su apoyo y los bellos momentos que compartimos.

A mis amigos, Claudia, Idania, Horacio, Edgar O., Edmundo, Edgar M., Horacio, Alex, Enrique, Hiram, Yadis y todos los que faltan(¡en realidad son muchos!), gracias por el apoyo en todo momento.

A la Q. Maricela Gutiérrez por los espectros de infrarrojo.

A la Biol.. Patricia Fierro el apoyo recibido en todo momento.

Mercedes Barba y Grupo CreSer, Anita y su equipo, gracias por ser guías, su paciencia, enseñanzas y apoyo .

Agradezco a CONACYT (41128-Q), a DGAPA-UNAM (IN-211803) y nuevamente a la Dra. Noráh Barba B., por las becas otorgadas.

A todos aquellos que siempre creyeron en mí...

MI ETERNO AGRADECIMIENTO.
Arlette Violeta Richaud Torres.

AGRADECIMIENTOS i
ABREVIATURAS ii
RESUMEN 1
Capítulo I INTRODUCCIÓN	
1.1 Química Bioinorgánica 2
1.2 Metales de transición en sistemas biológicos 2
1.3 Funciones de los metales en metaloproteínas 3
1.4 Funciones de las metaloenzimas 5
1.5 Níquel 7
1.6 Sistemas enzimáticos Ni-S 10
Capítulo II ANTECEDENTES	
2.1 Efedrina y pseudoefedrina 17
2.2 Obtención y caracterización del ligante ácido (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)-1-monotiosulfato -1-fenil-2- metilaminopropano (tpmp) 21
2.3 Síntesis y caracterización de compuestos trinucleares de Níquel(II) con el ligante(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)tpmp 24
Capítulo III OBJETIVOS 28
Capítulo IV DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Síntesis del ácido (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)-1-monotiosulfato-1- fenil-2-metilaminopropano (tpmp) 30

Síntesis de $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$	30
Síntesis de $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$	31
Síntesis de $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$	31
Síntesis de $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{NO}_3)$	32

Capítulo V RESULTADOS

5.1 Resultados	33
5.2 Análisis comparativo de las estructuras de los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (2), $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (3) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (4)	44
5.3 Conclusiones	62

BIBLIOGRAFIA	65
---------------------	----

ANEXOS

Anexo 1. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\cdot\text{NO}_3$	71
Anexo 1.1 Coordinadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\text{NO}_3$.	72
Anexo 1.2 Longitudes de enlace y ángulos de enlace del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\text{NO}_3$.	74
Anexo 1.3 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\text{NO}_3$.	75

Anexo 2.1 Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)tpmp	76
Anexo 2.2 Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico del compuesto (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)tpmp	77
Anexo 2.3 Longitudes de enlace y ángulos del compuesto (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)tpmp	78
Anexo 2.4 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) del compuesto (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)tpmp,	79

Resumen

El presente trabajo ilustra el ejercicio de la química de coordinación en la búsqueda de respuestas en torno a la función de los sistemas biológicos.

La importancia de la naturaleza de los sistemas enzimáticos con centros activos de níquel y azufre, han atraído el interés de los investigadores para conocer su funcionamiento. Los estudios han sido realizados a través de la obtención de compuestos de coordinación que modelen los centros activos de interés.

En este trabajo se analiza un compuesto trinuclear de níquel(II) obtenido a partir de precursores sintetizados con un ligante azufrado derivado de la *pseudoefedrina*.

Las aportaciones más importantes de base a los compuestos informados en este trabajo, son la reacción de obtención del cúmulo Ni_3S_4 a partir de un ligante azufrado quiral de mayor tamaño en comparación a los usados en publicaciones recientes, el uso de disolventes polares y la formación de una cavidad que permite interacciones de tipo puente de hidrógeno para alojar en su interior moléculas o átomos que actúen como aniones.

Introducción

1.1 Química Bioinorgánica

La química bioinorgánica constituye la interfase en donde convergen la química inorgánica y la biología; aún cuando la biología se asocia generalmente con la química orgánica, los elementos inorgánicos también son esenciales para el proceso de la vida. La química bioinorgánica estudia estas especies inorgánicas haciendo especial énfasis en como funcionan *in vivo*.

1.2 Metales de transición en sistemas biológicos

Entre los elementos que tienen relevancia para los sistemas biológicos se encuentran los siguientes metales de transición:

V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Mo W

Todos ellos son elementos esenciales, ya que son absolutamente necesarios para que ciertos procesos se lleven a cabo en los seres vivos.²

A continuación, se describen algunos de los aspectos del papel de los iones metálicos en los seres vivos.

1.3 Función de los metales en metaloproteínas

Los metales se encuentran, de manera natural, en las metaloproteínas, así la naturaleza aprovecha las propiedades de los iones metálicos para llevar a cabo una gran variedad de funciones específicas asociadas con los procesos vitales.

A) Proteínas transportadoras de oxígeno

Se conocen tres clases de proteínas transportadoras de oxígeno: la familia de la hemoglobina-mioglobina, las hemocianinas y las hemirritinas (figura 1.1). En estas proteínas, la molécula de oxígeno se enlaza al centro de hierro o cobre llevando a cabo un proceso de transporte de oxígeno.

B) Transferencia de electrones en proteínas

Una de las principales reacciones químicas que involucran transferencia electrónica, ocurre en aquellas proteínas que llevan a cabo procesos redox. Estas proteínas transportadoras pasan sus electrones hacia enzimas que requieren llevar a cabo una reacción redox como por ejemplo en la fijación del nitrógeno.

C) El papel de los iones metálicos en la estructura de proteínas

Algunas proteínas que son capaces de regular la expresión genética contienen el ión Zn^{2+} , como es el caso del factor de transcripción IIIA (TFIIIA) en el cual, el ión metálico juega un papel estructural formando el núcleo central de pequeños grupos de ácidos nucleicos, que se conocen como los dedos de zinc.

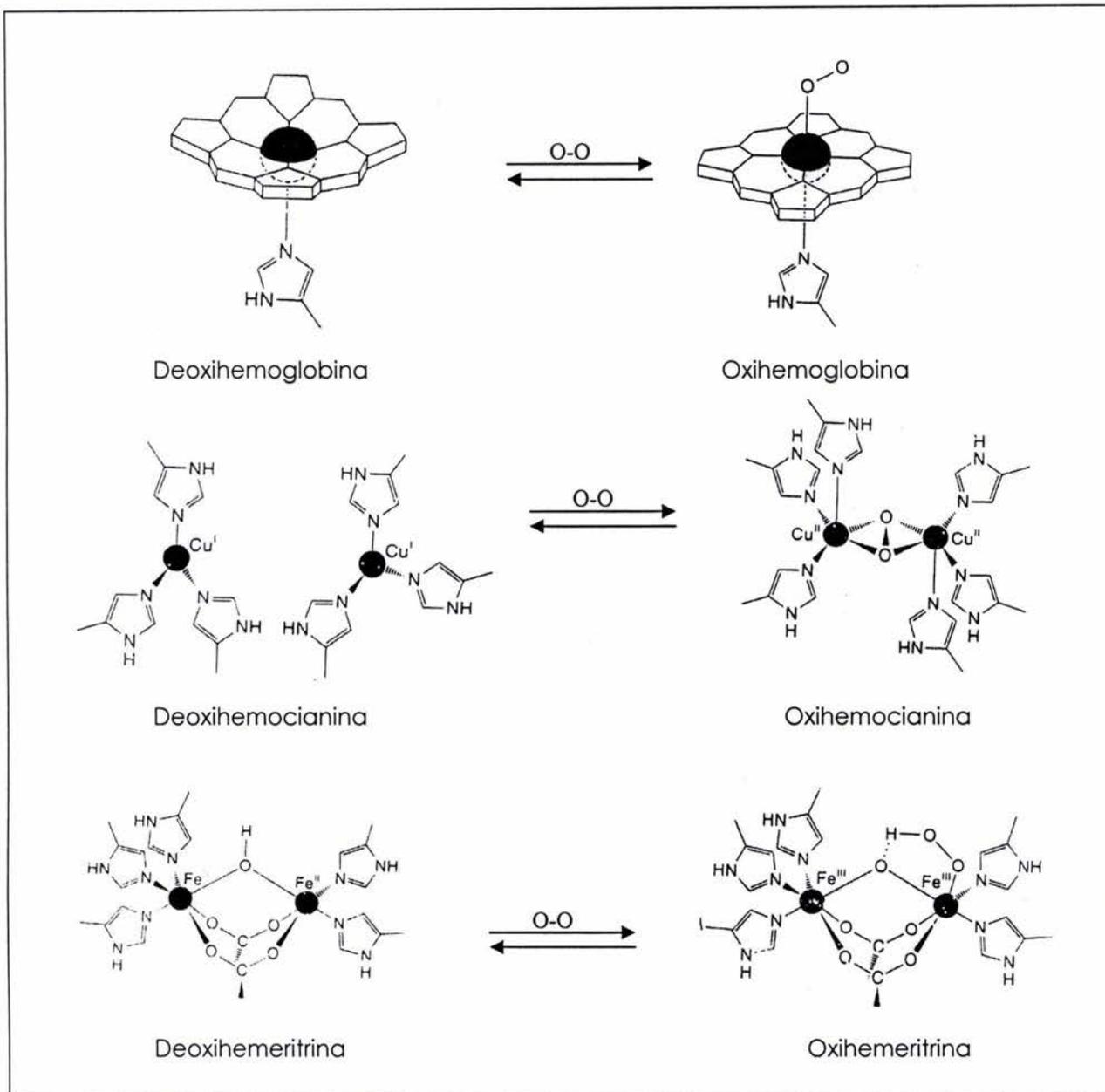


Figura 1.1 Unidades funcionales de las tres clases de proteínas enlazantes de oxígeno.

1.4 Funciones de las metaloenzimas

Las metaloproteínas que llevan a cabo funciones catalíticas, reciben el nombre de metaloenzimas, éstas catalizan una transformación química en el sustrato. Las metaloenzimas se clasifican de acuerdo a su función.

Dentro de cada categoría, hay diversas clases de centros metálicos que son el centro catalítico.

- A) Enzimas hidrolíticas. Estas proteínas llevan a cabo reacciones de hidrólisis. Algunos ejemplos son la anhidrasa carbónica, la cual promueve la hidrólisis de CO_2 ; las peptidasas y esterasas, las cuales hidrolizan catalíticamente compuestos. En un gran número de enzimas hidrolíticas el sitio activo contiene al ión Zn^{2+} .
- B) Enzimas redox de dos electrones. Algunas de las metaloenzimas que catalizan reacciones, involucran la oxidación o reducción del sustrato a través de la transferencia de dos electrones. Un ejemplo importante es la oxidación de hidrocarburos a alcoholes, proceso catalizado por el centro hierro-porfirina en los citocromos de la enzima P-450. La deshidrogenación constituye otra clase de proceso redox de dos electrones. En este proceso, el quitar dos electrones y dos protones es equivalente a la pérdida de una molécula de dihidrógeno, por ejemplo, en la alcohol deshidrogenasa del hígado, la cual contiene al ión Zn^{2+} mismo que cataliza la formación del acetaldehído a partir de etanol. Algunas enzimas son capaces de generar o consumir

dihidrógeno por sí mismas. Estas hidrogenasas son sistemas complejos, algunos de los cuales contienen cúmulos hierro-azufre y en algunos casos también níquel.

C) Enzimas redox multielectrónicas. Las reacciones multielectrónicas que involucran pares redox, son de gran importancia en distintas rutas bioquímicas. Por ejemplo, uno de los procesos claves en el metabolismo del oxígeno, en la respiración, involucra la interconversión de cuatro electrones de dos moléculas de agua y una molécula de dióxígeno. Este tipo de procesos es fundamental en el metabolismo del nitrógeno, sobre todo para las plantas que contienen nitrogenasas, ya que fijan el nitrógeno a través de los procesos realizados por las bacterias que se encuentran en sus raíces, llevando a cabo la reducción de nitrógeno en amoníaco.

D) Transferencia de grupos. Algunas transformaciones biológicas no involucran cambios en el estado de oxidación del sustrato. Tal es el caso de la coenzima B-12 cuyas reacciones, se llevan a cabo vía radicales libres, iniciando o catalizando la ruptura homolítica de un enlace Co-C.

Otros papeles de los iones metálicos se observa en las magnetobacterias las cuales, usan magnetita (Fe_3O_4) como una guía interna para su orientación¹. Así como la interacción de iones metálicos con los ácidos nucleicos para la estabilización de estructuras.

Con el objeto de investigar el papel de los iones metálicos en las metaloenzimas, la química bioinorgánica contempla el arreglo geométrico del metal en la metaloenzima así como su comportamiento magnético e incluso el de oxido-reducción, ya que el metal influye en el funcionamiento y en la activación o inhibición de ciertas rutas metabólicas.

En años recientes, se han llevado a cabo estudios de enzimas con centros activos de Cu^{3-7} , Ni-Fe^{8-10} , Ni-Fe-Se^{11} , y $\text{Ni-Ni-Fe}^{12,13,14}$ en el intento de elucidar el mecanismo de reacción de oxido-reducción asistido por estos centros metálicos.

1.5 Níquel.

Desde el punto de vista biológico, el níquel es un nutrimento esencial para organismos superiores encontrándose en mayores concentraciones en los pulmones, riñones y tejidos productores de hormonas.

Se ha propuesto que el níquel es un elemento común en sistemas muy primitivos y que en condiciones de vida primitiva, éste elemento tendría su mayor utilidad en metabolismos basados en especies químicas como el metano y el hidrógeno molecular¹⁵. En los organismos superiores, la actividad del níquel se encuentra aparentemente limitada a la enzima ureasa, aunque las bacterias simbióticas anaerobias de algunos organismos superiores, aún usen níquel en algunas reacciones para obtener hidrógeno molecular. Ciertas bacterias anaerobias, en especial las metanogénicas, han conservado a través de la evolución las hidrogenasas de níquel y otras enzimas de níquel como parte esencial en

sus procesos metabólicos. Sin embargo, las bacterias metanogénicas pertenecen a una clase especial de bacterias (*archaeobacteria*)¹⁶, la mayor parte de las cuales han sido relegadas en nichos anaerobios dentro del mundo geoquímico. Se piensa que dichas bacterias, constituyen vestigios ancestrales usando igualmente cofactores únicos incluyendo un quelato de níquel, o F430. Debido a esto, el estudio de las hidrogenasas nos puede ayudar a comprender algunos procesos evolutivos en especial, para las archeobacterias.

Desde el punto de vista químico, el níquel es uno de los metales de la primera serie de transición y de éstos, es el séptimo de mayor abundancia. Se estima que en la corteza terrestre su abundancia es de 8.4×10^1 miligramos por kilogramo y en océanos de 5.6×10^{-4} miligramos por litro. Formando compuestos, es común se presente como catión Ni(II) d^8 sin embargo, también adquiere estados de oxidación I, III o IV .

Los iones de níquel pueden estabilizar geometrías tetraédricas, cuadradas, de bipirámide trigonal, pirámide de base cuadrada u octaédricas, en sus diferentes estados de oxidación.¹⁷

La configuración d^8 está particularmente dispuesta a formar compuestos de coordinación cuadrados diamagnéticos, especialmente con ligantes de campo fuerte o cuando existe fuerte impedimento estérico al estar coordinado a más de cuatro ligantes. Típicamente, los compuestos cuadrados presentan una sola banda en el espectro electrónico que puede verse entre 18,000 a 25,000 cm^{-1} , y con frecuencia presentan coloración amarilla, naranja o roja¹⁸. Una banda más intensa puede observarse entre 23,000 y 30,000 cm^{-1} la que frecuentemente se origina por transferencias de carga.

Este comportamiento se puede comprender mejor por medio del diagrama de desdoblamiento de campo cristalino (fig. 1.2). El arreglo electrónico justifica el comportamiento diamagnético de compuestos con iones Ni^{2+} cuadrados.

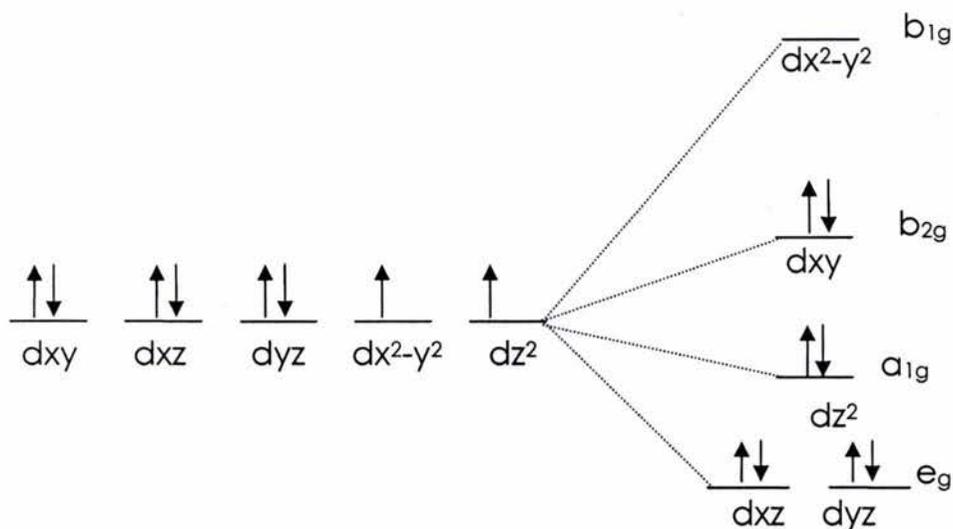


Fig. 1.2 Desdoblamiento de campo cristalino para Ni^{2+} : d^8 cuadrado plano.

En la figura 1.3, se muestra el diagrama de orbitales moleculares para un ión Ni(II) con geometría cuadrada, así como la transición $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$, que se observa en el espectro electrónico.

Dado el comportamiento diamagnético de compuestos con Ni(II) , éstos pueden ser estudiados mediante la técnica de RMN, la cual da información acerca de la estructura y el entorno de los átomos de mayor interés en el compuesto.

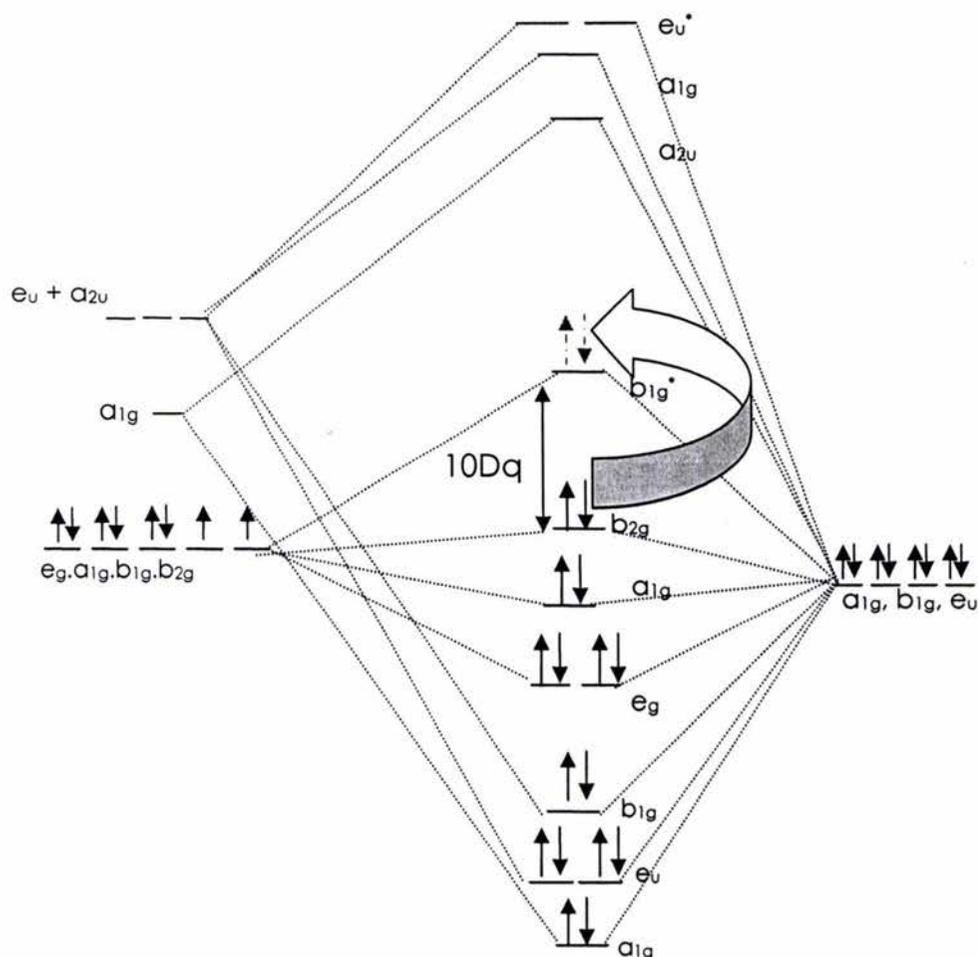


Fig 1.3 Diagrama de orbitales moleculares para el ión Ni(II) con geometría cuadrada. Transición electrónica $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$

1.6. Sistemas enzimáticos Ni-S

Se sabe que el níquel puede activar o inhibir un número de enzimas que generalmente contienen otros elementos metálicos y que están rodeados de átomos de azufre¹⁹. También la producción o acción de algunas hormonas (como la adrenalina) responde a variaciones de la concentración de níquel.

El níquel presenta gran afinidad por estructuras celulares como los cromosomas y canales iónicos pero, en condiciones fisiológicas, su influencia no es conocida. Es difícil inducir deficiencia de níquel debido a sus variadas fuentes y la baja demanda de éste en el organismo (100 mg / día en los humanos). La baja concentración de níquel, está ligada al bajo nivel de glucosa en la sangre, crecimiento óseo anormal, alteración del metabolismo del calcio, vitamina B12 y nutrientes energéticos²⁰. Además, Kirchgessner y colaboradores, han demostrado que la deficiencia de níquel ocasiona una disminución de la actividad de ciertas deshidrogenasas hepáticas y en algunas bacterias, provoca desorganización estructural así como alteraciones en las propiedades de las membranas celulares²¹.

Los complejos de níquel con esferas de coordinación de azufre, han captado la atención dado su uso como compuestos modelo de sitios activos de enzimas de níquel. Recientemente, se han informado varios compuestos de coordinación de níquel con átomos de azufre, los cuales poseen características interesantes como es una conductividad similar a la de los metales fuera de un ambiente protéico²² o la capacidad de reaccionar de manera reversible con olefinas a través de un par redox, lo que conduce a la separación de olefinas en el área de la petroquímica²³.

Los tiolatos metálicos incluyendo los tiolatos de níquel, son una clase importante de compuestos, ya que la coordinación de los iones metálicos con aminoácidos que contienen azufre en su estructura le confieren propiedades estructurales y químicas de gran interés. El estudio de estos compuestos se ha incrementado por su uso como modelos sintéticos relacionados con la catálisis metal-azufre ²⁴.

Desde 1995, la biología estructural de proteínas de níquel se ha expandido enormemente permitiendo la elucidación de estructuras de enzima como son la ureasa²⁵, hidrogenasas NiFe⁹, y Metil CoM reductasa²⁶. Algunas de las reacciones enzimáticas que se llevan a cabo en estos centros, se deben básicamente a la actividad redox de los átomos de níquel en el sitio activo de la enzima (Tabla 1.1) .

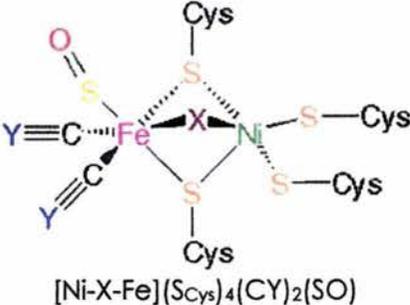
Estudios realizados por la técnica EPR, revelaron la existencia del sitio Ni-Ni[Fe₄S₄] y se pudieron observar los cambios de estado de oxidación de los átomos de níquel. Otros estudios revelaron que estos átomos de níquel pueden ser intercambiados por átomos de Cu²⁺ o Zn²⁺ ¹².

De hecho, las propuestas de los mecanismos de las hidrogenasas NiFe²⁷, Metil-CoM reductasa^{28,29} y NiSOD^{30,31}, informan la oxidación de (Ni⁰, Ni^{III}) y de la reducción de (Ni^{III}) (Esquema 1.1). Para el caso de la Metil-CoM reductasa y las hidrogenasas NiFe (figura 1.4), se ha propuesto un ciclo Ni(III)-Ni(II)-Ni(I) como parte del ciclo enzimático^{32,33}.

Es importante resaltar que en general, los sitios de níquel en enzimas redox están protegidos por ligantes de cisteínas donde el sitio de níquel no está reducido, las enzimas hidrolíticas y las proteínas de transporte, están controladas por ligantes con átomos de O o N como principales donadores de electrones.

Tabla 1.1- Enzimas de níquel (sitios activos, reacciones y distribución biológica).

Enzima	Centro de Níquel	Reacción y distribución
Ureasa		$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{HNCO}$ Bacterias y plantas
Hidrogenasa NiFe*		$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ Bacteria
Metil-CoM reductasa*		$\text{MetilCoM} + \text{HS-HTP(CoB)} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2\text{S-S-HTP(CoB)}$ Bacteria Metanogénica
CO deshidrogenasa		$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ Bacteria fotosintética
Acetil CoA		$\text{CO}_2 + [\text{CH}_3]\text{-Cobalamina(III)} + \text{SCoA} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)SCoA} + \text{Cobalamina(I)}$ Bacterias metanogénicas y acetogénicas
Superóxido Dismutasa de Níquel*		$2\text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ <i>Streptomyces</i>

Grupo prostético	Estados formales de oxidación
 <p data-bbox="252 598 566 630">[Ni-X-Fe](SCys)₄(CY)₂(SO)</p> <p data-bbox="252 661 566 693">X = S ó O; Y = O ó N</p>	<p data-bbox="638 346 997 378">A (sin oxidar): Ni^{III}-Fe^{II} (S=1/2);</p> <p data-bbox="638 388 933 420">B ('lista'): Ni^I-Fe^{II} (S=1/2);</p> <p data-bbox="638 430 1013 462">C ('activa'): Ni^I-H⁻-Fe^{II} (S=1/2);</p> <p data-bbox="638 472 1212 546">R ('completamente reducida'): Ni^I-H⁻-Fe^I ó H⁻-Ni^I-H⁻-Fe^{III} ó H⁻-Ni^{II}-H⁻-Fe^{II} (S=0);</p> <p data-bbox="638 556 1316 619">SI ('activa, oxidada'): Ni^I-Fe^I ó Ni^I-H⁻-Fe^{III} ó Ni^{II}-H⁻-Fe^{II} (S=0);</p> <p data-bbox="638 630 1189 661">SU ('parcialmente reducida'): Ni^{II}-Fe^{II} (S=0)</p>

Esquema 1.1 Cúmulo NiFe mostrando los diferentes estados de oxidación de los átomos metálicos y en el sitio activo para una hidrogenasa.

Es difícil seguir estos ciclos redox Ni^(III)-Ni^(II)-Ni^(I) en moléculas pequeñas, por lo que la química de coordinación ha conseguido simular entornos donde se observa que la estabilización de Ni⁺ es muy diferente a aquellos entornos donde se estabiliza al Ni^(III) 13,34,35 .

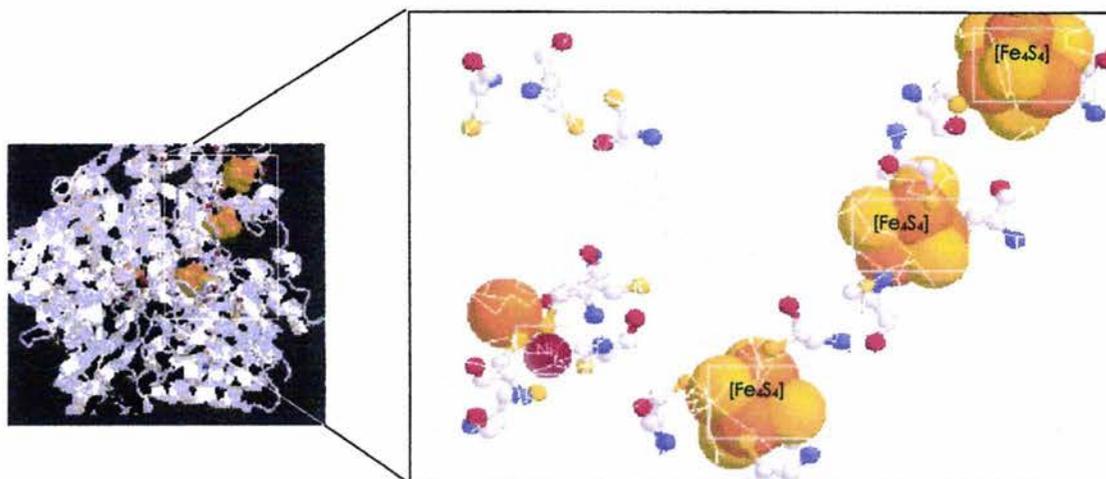


Fig. 1.4 Sitio activo en *Desulfovibrio gigas*, donde se muestra el sitio activo Ni-Fe, así como los cúmulos [Fe₄S₄] que interactúan con el sitio activo.

Los centros de níquel con pares reversibles $\text{Ni}^{(II)}/\text{Ni}^{(I)}$ y $\text{Ni}^{(III)}/\text{Ni}^{(II)}$ y los bajos potenciales $\text{Ni}^{(III)}/\text{Ni}^{(II)}$ son cruciales para la actividad redox de estos átomos de níquel; estas características han conducido a un aumento en el interés de la síntesis de complejos de $\text{Ni}^{(II)}$ con ligantes que presenten átomos de N y S para emplearlos como modelos estructurales, espectroscópicos y redox de los sitios activos de ciertas enzimas, un ejemplo lo constituyen los compuestos $[\text{Ni}(\text{L})(\text{Fe}_4\text{S}_4)_2](\text{L})\text{Ni}$ y $[\text{Ni}(\text{L})\text{Fe}_4\text{S}_4]_3$ ^{36,37,38}.

Las hidrogenasas se encuentran principalmente en bacterias que realizan la oxidación de hidrógeno. Entre el grupo de bacterias que contienen hidrogenasas encontramos especies de diferentes géneros de las cuales algunos ejemplos son las *Hydrogenomonas*, *Pseudomonas* y *Alcaligenes*¹³.

Las hidrogenasas se dividen en tres tipos dependiendo del grupo metálico encontrado en el sitio activo: hidrogenasas $[\text{NiFe}]$, hidrogenasas $[\text{NiFeSe}]$, hidrogenasas $\text{Ni-Ni}[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ y las que solamente contienen hierro¹¹.



Esquema 1.2 Oxidación reversible de hidrógeno.

Estos sistemas enzimáticos, contribuyen a nivel de la fosforilación oxidativa ya que los electrones procedentes de la oxidación del hidrógeno se transportan por la cadena respiratoria hasta el oxígeno, que actúa como aceptor final, permitiendo la obtención de moléculas energéticas ATP.

Todos estos descubrimientos, sugieren que el níquel representa un papel importante en el metabolismo intermediario de los seres vivos, captando gran interés en la elucidación de su comportamiento en los entornos protéicos.

Antecedentes

2.1 Efedrina y pseudoefedrina

La efedrina, conocida por los chinos desde tiempos remotos, era extraída de la planta llamada efedra.

Tanto la efedrina como algunos de sus derivados sintetizados, son compuestos capaces de estimular el sistema nervioso central, dilatar los bronquios, aumentar la presión arterial y también la frecuencia cardiaca. Por estas propiedades, son usados en el tratamiento del asma, congestión nasal y obesidad. Dado que también acelera el metabolismo, es empleado en suplementos nutricionales y en preparaciones para bebidas que fortalezcan actividades de tipo deportivo.

La efedrina tiene dos centros quirales y por tanto presenta cuatro isómeros (figura 2.1) que tienen efectos directos e indirectos sobre los receptores adrenérgicos α y β .

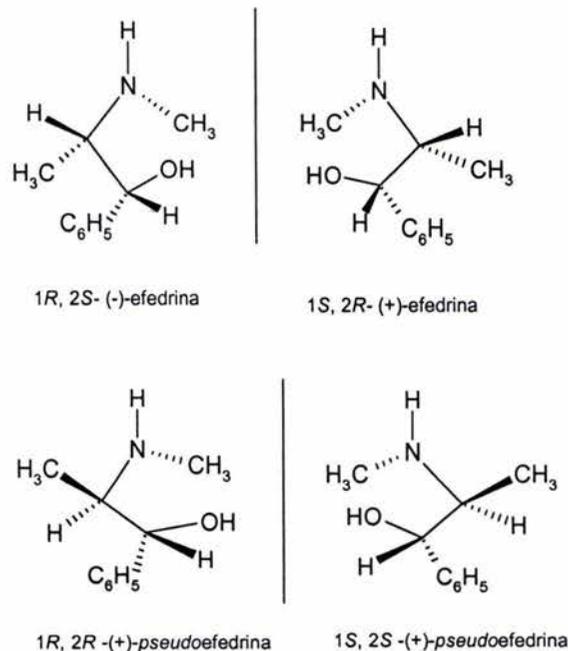


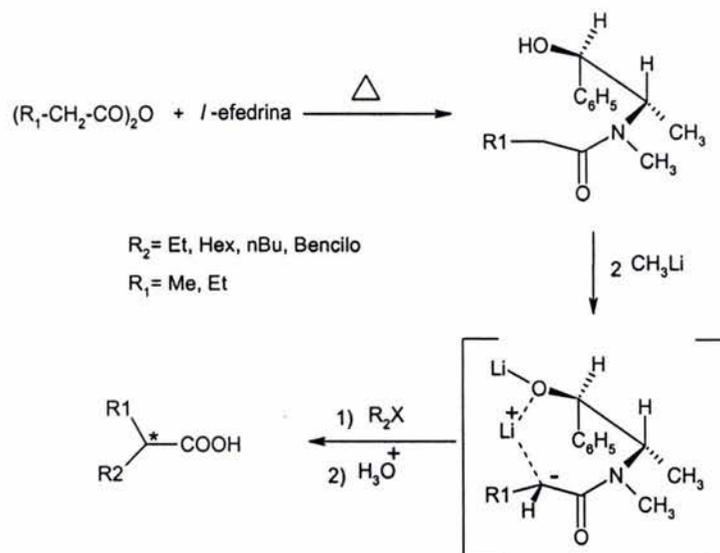
Figura 2.1 Isómeros de la efedrina

Estudios recientes, indican que los isómeros de la efedrina son inactivos como antagonistas y que el isómero (1R,2S) de la efedrina es mucho más potente que el isómero (1S,2R) como un antagonista de la lipólisis inducida por catecolaminas³⁹.

Otros estudios han mostrado que la diferencia estereoselectiva hace que existan diferentes efectos según el isómero de la efedrina que se suministre, concluyendo que el isómero más potente de los cuatro es el (1R,2S). En la química sintética, la disponibilidad de los isómeros ópticamente activos de la efedrina ha contribuido a su uso en diversas reacciones de catálisis estereoselectiva^{40,41}.

La Dra. R. Contreras y colaboradores, han investigado efedrinas utilizadas en síntesis asimétrica para la formación de enlaces C-C y

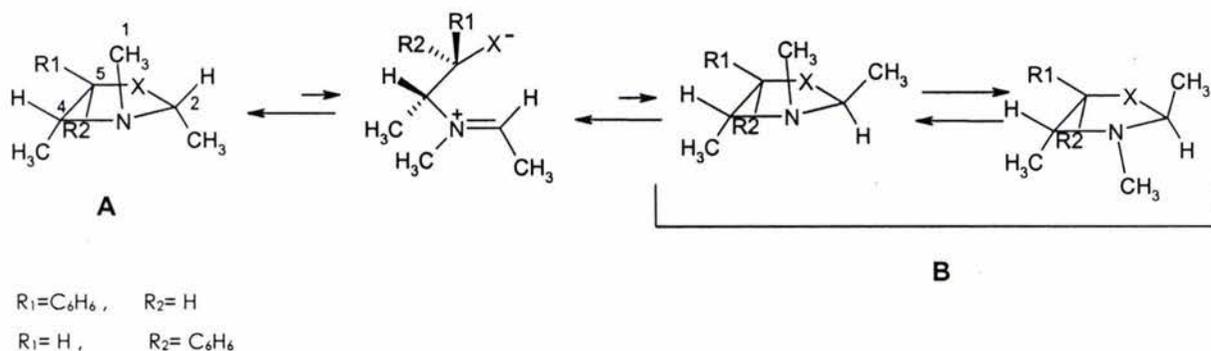
generación de nuevos centros estereogénicos^{42,43}. Por ejemplo, la efedrina se ha usado para alquilar estereoselectivamente ácidos carboxílicos, haciendo reaccionar las amidas de efedrina con un amiduro de litio y posteriormente con un haluro de alquilo (esquema 2.1). Se ha observado que la adición de magnesio metálico aumenta la estereoselectividad de la síntesis al generar exclusivamente un solo diastereómero (I).



Esquema 2.1 Reacción de α -alquilación de cetonas.

La efedrina y la *pseudoefedrina* también se han usado en la hidrogenación del bencilo, catalizada por *bis*(dimetilglioximato)cobalto(II)-amina, aunque con baja enantioselectividad^{44,45}.

Algunos heterociclos derivados de aminoalcoholes, se han usado como inductores quirales en síntesis asimétrica^{46,47}. La Dra. Flores y colaboradores, han observado que las 1,3-oxazolidinas que poseen un sustituyente en C(2) (R_1 o R_2) existen como dos epímeros en equilibrio⁴⁸. La isomerización tiene lugar vía un intermediario acíclico zwitteriónico (esquema 2.2).



Esquema 2.2 Isomerización de 1,3-oxazolidinas.

Los estudios del grupo de trabajo de la Dra. Contreras respecto a las oxazolidinas derivadas de efedrina y *pseudoefedrina*, han mostrado que la configuración del carbono C(4) del metilo, determina la conformación preferente *trans* en el átomo de nitrógeno vecino, y este a su vez determina la configuración del carbono C(2), cuyo metilo orienta *trans* al N del metilo por lo tanto, el isómero preferente es el **A** en donde el N-metilo, está orientado *anti* a los dos C-metilos, los conformeros **B** están presentes en cantidades muy pequeñas, por lo que la interacción estérica juega un papel muy importante en la estabilización de los isómeros⁴⁹.

Hasta la fecha, se han obtenido compuestos polimetálicos de níquel-azufre a partir de aminas, tiolatos y tioésteres⁵⁰⁻⁵⁵ sin embargo, en nuestro grupo de investigación, nos interesa estudiar los tipos de interacciones que pueden presentar los compuestos trinucleares $Ni_3S_4N_3$ obtenidos a partir del uso de aminoalcoholes.

2.2 Obtención y caracterización del ligante ácido (1S, 2S)-1-monotiosulfato -1-fenil-2- metilaminopropano (tpmp)⁵⁶

Como se mencionó anteriormente, en nuestro grupo de investigación han sido sintetizados los derivados azufrados de la efedrina y *pseudoefedrina*, los cuales se obtuvieron a partir de reacciones en las que la formación de una aziridina permite la obtención del enlace S-S que se presenta en el ligante ácido (1S, 2S)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano (tpmp) (figura 2.2).

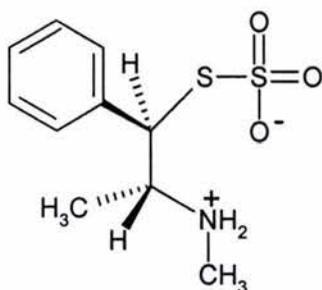
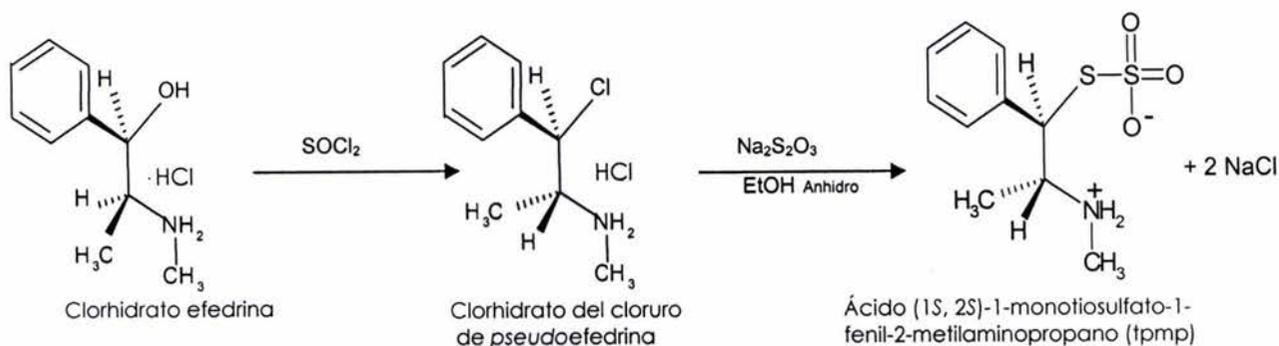


Figura 2.2 Estructura del ligante tpmp

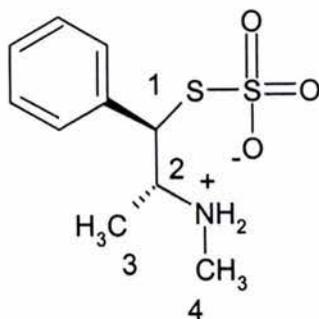
Este ligante es obtenido a partir de la reacción que se describe en el esquema 2.3.



Esquema 2.3 Secuencia sintética para la obtención del ligante ácido (1*S*, 2*S*)-1-monotiosulfato-1-fenil-2-metilaminopropano (tpmp).

En esta secuencia sintética, se observa que el producto obtenido es el isómero (*S,S*) puro, esto resulta de emplear disolventes anhidros y atmósfera inerte (N_2) ya que de no respetar dichas condiciones de reacción o partiendo de la mezcla racémica del clorhidrato de efedrina, se obtiene la mezcla enantiomérica la cual, es difícil de separar. La obtención del isómero (*S,S*) se corroboró a través del estudio de rotación óptica $[\alpha]^{19} = -146.3^\circ$ ($c = 0.5$, H_2O).

En el espectro de infrarrojo del ligante tpmp, se observan bandas características para la vibración $\nu_s(\text{S-O})$ del grupo tiosulfato en 1026 cm^{-1} y 1228 cm^{-1} , también se presentan bandas en 2482 cm^{-1} asignadas a la vibración del grupo amino $\nu(\text{N-H})$ y en 636 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace S-S.



Esquema del ligante tpmp identificando los carbonos que soportan a los hidrógenos vistos en los espectros de RMN ^1H y ^{13}C

El espectro de RMN- ^1H realizado en CD_3Cl muestra las siguientes bandas:

Compuesto	H1	H2	H4	N-CH ₃	C ₆ H ₅
tpmp.	1.06(d) J = 6.5 Hz	3.81(m)	4.42(d) J = 8.7 Hz	2.34	7.26-7.35

Para el espectro de RMN ^{13}C empleando como disolvente CD_3Cl se observaron los siguientes desplazamientos químicos:

Compuesto	C1	C2	C3	C4	Aromáticos
tpmp	13.9	59.0	31.1	54.7	C _i =138.8 C _o =128.6 C _m =129.2 C _p =128.2

A partir de esta caracterización, se realizará el estudio comparativo del producto de las reacciones propuestas para la obtención de compuestos trinucleares de níquel con aminas simpaticomiméticas.

2.3 Síntesis y caracterización de compuestos trinucleares de níquel con el ligante(1*S*,2*S*)tpmp.

Los compuestos trinucleares de níquel(II), han sido estudiados con anterioridad en nuestro grupo de trabajo. Es a partir de estos estudios que se sintetizaron y caracterizaron los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (**2**), $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**)⁵⁶.

Durante la reacción de síntesis de los compuestos trinucleares, el ácido (1*S*,2*S*)monotiosulfato-1-fenil-2-(metilamonio)propano (tpmp) presenta la ruptura del grupo tiosulfato (S-SO_3^-) dando lugar a la formación del sulfato de alquilo correspondiente al alcohol empleado como disolvente en la reacción, RO-SO_3^- ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$). El ligante resultante de la ruptura del grupo tiosulfato, (1*S*,2*S*)sulfuro-1-fenil-2-(metilamonio)propano (pmp) da lugar a la formación del compuesto trinuclear de Ni(II). Al mismo tiempo se obtiene el sulfato de alquilo correspondiente al alcohol empleado como disolvente en la reacción de síntesis. El RO-SO_3^- se aloja en la cavidad formada por el compuesto trinuclear de Ni(II).

Dado que los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (**2**), $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**) presentan gran semejanza en las bandas características para los grupos R-OSO_3^- , se muestra únicamente el espectro infrarrojo para uno de ellos, resaltando en éste las bandas más significativas.

Como se observa, tomando como referencia el espectro infrarrojo del ligante tpmp, la banda correspondiente a la vibración $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ que en el ligante aparece en 1026 cm^{-1} , se desplaza a 1016 cm^{-1} y la banda asignada a la vibración $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ se desplaza de 1228 cm^{-1} a 1236 cm^{-1} ⁵⁷⁻⁵⁹. El desplazamiento de estas bandas en los productos obtenidos, se debe al cambio de un átomo de S por el O dada la formación del sulfato de alquilo. La banda que se presenta en 577 cm^{-1} se asigna al enlace M-S ^{15,60-63}.

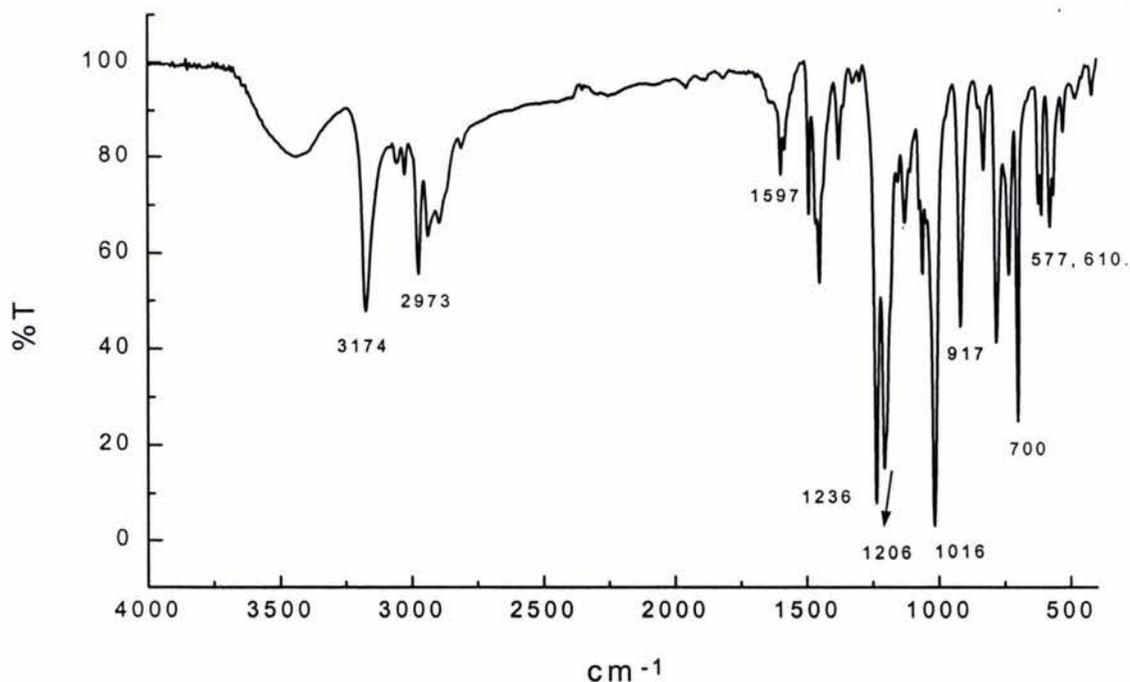


Fig. 2.4 Espectro de IR del complejo del $[\text{Ni}_3(\text{pmp-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$.

Las señales asignadas al grupo $\text{R}_2\text{-NH}_2$ que en el ligante aparecen en 1228 cm^{-1} y 2871 cm^{-1} , mismas que en el compuesto trinuclear de Ni(II), se desplazan a 1206 cm^{-1} y 2973 cm^{-1} . La posición de estas bandas supone la formación de un enlace de coordinación con el átomo metálico, en este caso de níquel(II) ⁶⁰.

En los espectros de RMN ^{15}N de los compuestos trinucleares de níquel sintetizados a partir del derivado tpm y metanol (**2**), etanol (**3**) y propanol (**4**) se presenta en -364.2, -349.5 y -363.9 ppm respectivamente, lo que indica que los átomos de nitrógeno del ligante se mantienen en forma cuaternaria^{64,65}.

La determinación del momento magnético por el método de Gouy para cada uno de los compuestos trinucleares de níquel obtenidos, da valores de $\chi_g = -0.15 \text{ E-5 MB}$ para el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $\chi_g = -0.19 \text{ E-5 MB}$ para el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**), lo que indica un comportamiento diamagnético de la muestra.

Los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**), presentan las mismas características estructurales, por lo que a continuación se dan algunos aspectos importantes de los compuestos trinucleares de níquel(II) obtenidos en nuestro grupo de investigación.

Los estudios de rayos-X de los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**), permiten observar las interacciones que se dan entre el sulfato de alquilo y la cavidad formada por los grupos fenilo y metilamonio presentes en el ligante pmp, como se puede observar en la figura 2.5.

En la figura 2.6 se muestra la red cristalina en la cual se aprecia que no hay interacciones intermoleculares significativas.

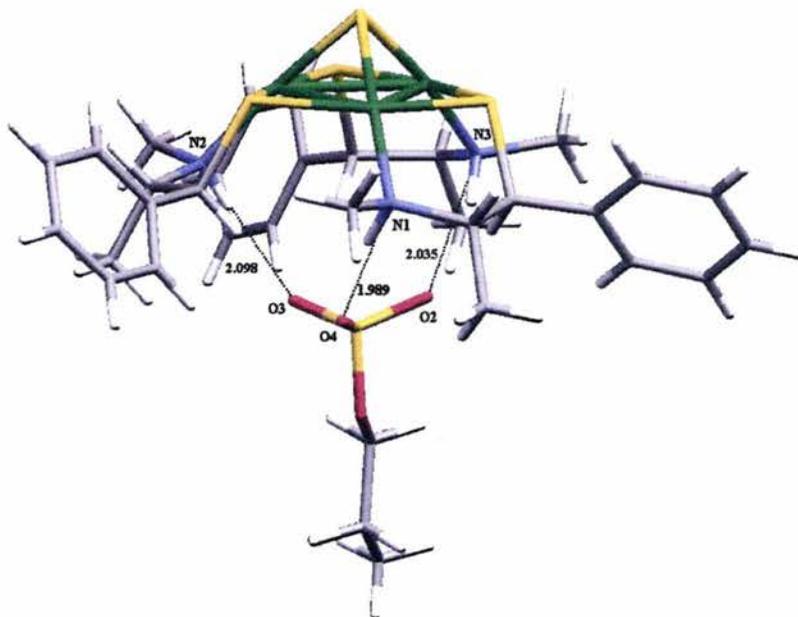


Figura 2.5 Interacciones de puente de hidrógeno del grupo RO-SO₃⁻ en el compuesto [Ni₃(pmp-S)₃S] C₃H₇OSO₃.

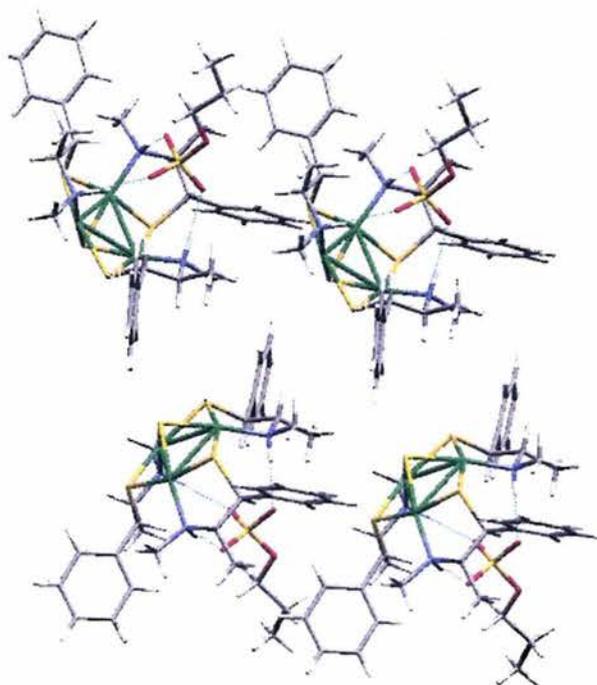


Figura 2.6 Red cristalina del compuesto [Ni₃(pmp-S)₃S] C₃H₇OSO₃.

Objetivos

En nuestro grupo de investigación, se han obtenido compuestos trinucleares de níquel(II) a partir del ligante tpmp con la formación de una cavidad en la que se aloja el alquilsulfato formado en el transcurso de la reacción.

En los compuestos trinucleares a obtener, con la estructura piramidal $Ni_3S_4N_3$, se espera que dada la disposición espacial de los átomos que en la cavidad poseen dichos compuestos, éstos sean capaces de albergar en su interior átomos o moléculas que posteriormente puedan ser intercambiados; abriendo así una posibilidad para el estudio de sistemas de intercambio aniónico.

Por lo anterior, este trabajo tiene como objetivos:

Obtener los compuestos trinucleares de níquel a partir del ligante tpmp empleando como disolvente diferentes alcoholes (MeOH, EtOH, PrOH).

Investigar el intercambio aniónico del compuesto $RO-SO_3^-$ alojado en la cavidad del compuesto trinuclear por otros aniones como son NO_3^- , PO_4^{3-} y CO_3^{2-} .

Desarrollo Experimental

Los reactivos empleados fueron adquiridos grado analítico, el etanol empleado en la reacción de obtención del ligante tpmp se secó con hidruro doble de litio y aluminio a reflujo.

Los estudios espectrofotométricos fueron realizados en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Los análisis elementales se obtuvieron empleando un equipo Fisons EA 1180 analyser. Para los espectros de infrarrojo se emplearon nuestras sólidas en pastilla de KBr en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} en un espectrómetro Perkin Elmer 599B FT-IR. Los espectros electrónicos en estado sólido de reflectancia difusa se midieron en un espectrofotómetro CARY 5E UV-Vis-NIR, en el intervalo de 250-2500 nm ($40000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$).

La difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{NO}_3)$ (**5**) se obtuvo en un difractómetro Enraf Nonius CAD4 (Cinvestav).

Síntesis del ácido (1*S*,2*S*)-1 monotiosulfato-1-fenil-2-(metilamonio) propano (tpmp) (**1**)⁴⁸

Se hizo reaccionar a reflujo por 3 horas, una solución de hidrocloruro de (1*S*,2*S*)-1-cloro-1-fenil-2-(metilamino)propano (4.49 g, 19.9 mmol) en etanol seco (40 cm³), con 3.78 g (23.9 mmol) de tiosulfato de sodio. Posterior al reflujo, la mezcla de reacción se enfrió a 0 °C, precipitando el derivado azufrado. El precipitado se filtró y lavó con etanol y agua fría. Se obtuvo un rendimiento del 75%, pf:180-182°C. I.R. ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$), 1228 ($\nu_{\text{as}} \text{RO-SO}_3^-$), 1026 ($\nu_{\text{s}} \text{RO-SO}_3^-$), 1200 ($\nu_{\text{as}} \text{R}_2\text{NH}_2^+$). C₁₀H₁₅NO₃S₂, Análisis Elemental (Exp/teórico): C: 43.80/43.95%, H: 5.45/5.42%, N: 4.80/4.81%, S:18.60/18.34%.

Síntesis de [Ni₃(pmp)₃(μ_3 -S)] (CH₃OSO₃) (**2**)⁵⁶

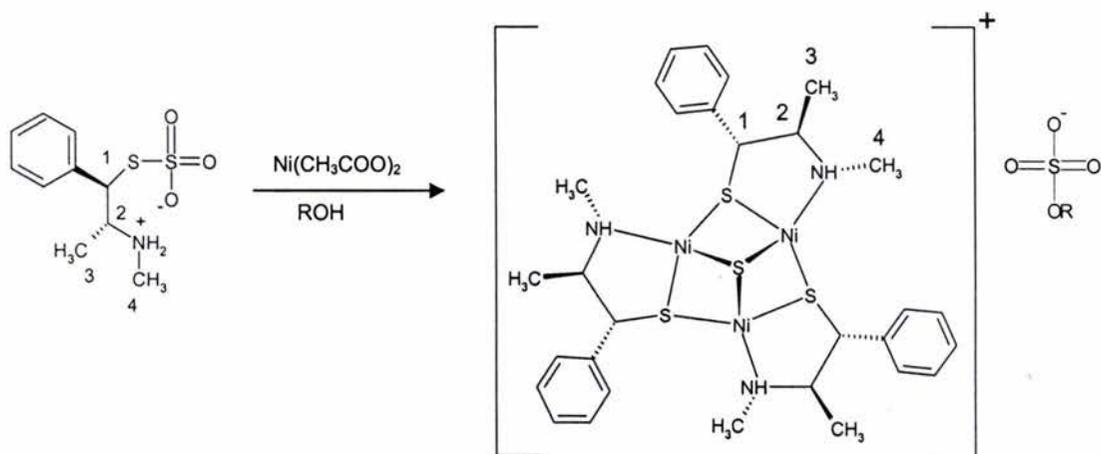
Este compuesto se preparó partiendo de una solución de tpmp (2.012g, 7.7 mmol) preparada en etanol (50 cm³), se agregó una solución de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (1.918 g, 7.7 mmol) en metanol (50 cm³). Se agitó hasta obtener una solución homogénea se dejó reposar y después de 15 días se aislaron cristales café oscuro. Rendimiento 15%. I.R. ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$), 1237 ($\nu_{\text{as}} \text{RO-SO}_3^-$), 1007 ($\nu_{\text{s}} \text{RO-SO}_3^-$), 1211 ($\nu_{\text{as}} \text{R}_2\text{NH}_2^+$) y 579 ($\nu_{\text{s}} \text{M-S}$). C₃₁H₄₅N₃Ni₃O₄S₅, Análisis Elemental (Exp/teórico): C: 43.60/43.28%, H: 5.99/5.27%, N: 4.80/4.88%, S:19.10/18.64%.

Síntesis de $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3) \text{ (3)}$ ⁵⁶

A una solución de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.266g, 1.07 mmol) en etanol (20cm³) se adicionó una solución de tpmp (0.264g, 1.07mmol) en etanol (30 cm³). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y se filtró; del filtrado se obtuvieron cristales café oscuros. Rendimiento: 15%. I.R. ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$), 1236 ($\nu_{\text{as}} \text{RO-SO}_3^-$), 1016 ($\nu_{\text{s}} \text{RO-SO}_3^-$), 1206 ($\nu_{\text{as}} \text{R}_2\text{NH}_2^+$) y 577 ($\nu_{\text{s}} \text{M-S}$). $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{Ni}_3\text{O}_4\text{S}_5$, Análisis Elemental (Exp/teórico): C: 43.80/43.95%, H: 5.45/5.42%, N: 4.80/8.60%, S:18.60/18.34%.

Síntesis de $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3) \text{ (4)}$ ⁵⁶

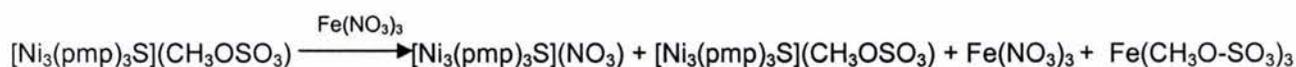
Este compuesto se obtuvo siguiendo la técnica de síntesis descrita para el compuesto anterior con la diferencia de emplear propanol como disolvente. Rendimiento: 30%. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$), 1037 ($\nu_{\text{s}} \text{RO-SO}_3^-$), 1234 ($\nu_{\text{as}} \text{RO-SO}_3^-$), 1203 ($\nu_{\text{as}} \text{R}_2\text{NH}_2^+$) y 577 ($\nu \text{M-S}$). $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{Ni}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_5$ Análisis Elemental (Exp/teórico): C: 44.50/44.6%, H: 5.50/5.55%, N: 4.70/4.75%, S: 18.20/18.10%.



Esquema 4.1 Síntesis de los compuestos trinucleares de Ni^{2+} empleando el ligante tpmp derivado de la efedrina.

Síntesis de $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{NO}_3)$ (**5**)⁶⁶

Se preparó una mezcla a partir de una solución que contenía $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (0.072 g, 84 μmol) en CHCl_3 (4.0 cm^3) y una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.080 mg, 20 μmol) en etanol (4.0 cm^3). La mezcla fue agitada a temperatura ambiente eliminando el exceso de sal metálica por filtración. A partir del filtrado se aislaron cristales cúbicos café - rojizo. Rendimiento: 18 % (lo que no fue suficiente para realizar la caracterización espectroscópica. $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Ni}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_4$. Análisis Elemental (Exp/teórico): C: 44.75/44.4%, H: 5.25/5.20%, N: 6.80/6.90%, S: 15.80/15.80%.



Esquema 4.2 Síntesis del compuesto trinuclear con intercambio de RO-SO_3^- por NO_3^- .

El presente trabajo se publicó en el artículo *Triangulo- μ_3 -sulfido-trinickel(II) cone-shaped clusters and anion traps: structural characterization Polyhedron*, 23 (2004) 1837⁶⁶.

Resultados

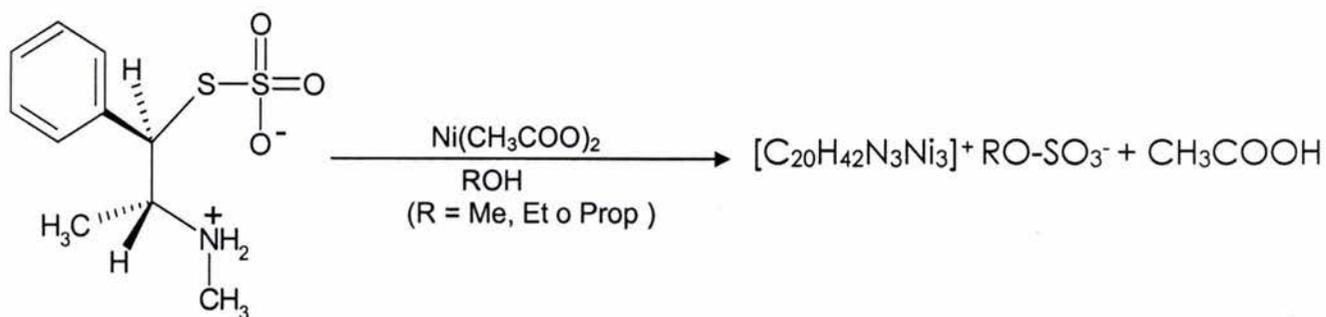
Posterior a la obtención y caracterización del ligante tpmp, se llevó a cabo la obtención de los compuestos trinucleares de níquel y éstos fueron caracterizados a través de técnicas espectroscópicas y químicas de acuerdo con lo informado por López Sandoval⁵⁶.

De las relaciones del análisis elemental experimental de los productos de reacción (tabla 5.1), se corroboró la obtención -de acuerdo con los estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación-, de los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (**2**), $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**).

Tabla 5.1 Análisis Elemental de los productos obtenidos.

Producto	Análisis Elemental (Exp/teórico)
$[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (2)	C:43.60/43.28%, H:5.99/5.27%, N:4.80/4.88%, S:19.10/18.64%
$[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (3)	C:43.80/43.95%, H:5.45/5.42%, N:4.80/8.60%, S:18.60/18.34%
$[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (4)	C:44.50/44.6%, H: 5.50/5.55%, N: 4.70/4.75%, S:18.20/18.10%
$[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{NO}_3)$ (5)	C:44.75/44.4%, H: 5.25/5.20%, N: 6.80/6.90%, S: 15.80/15.80%

A partir de esto, se propone como fórmula general $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3]\text{RO-SO}_3^-$, donde R varía en relación al alcohol empleado como disolvente en la reacción, en el siguiente esquema se muestra la reacción de síntesis:



Esquema 5.1 Síntesis de los compuestos trinucleares de Ni^{II} empleando el ligante tpmp derivado de la pseudoefedrina.

Los espectros infrarrojos de los productos obtenidos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (**2**), $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**), presentan gran semejanza en las bandas características para los grupos R-OSO_4^- , por lo que se muestra en la figura 5.1 el espectro infrarrojo para uno de ellos resaltando las bandas más significativas.

Debido al bajo rendimiento de la reacción de obtención del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{NO}_3)$ (**5**), no fue posible realizar su caracterización por técnicas espectroscópicas sin embargo, gracias a la obtención de cristales fue posible realizar su estudio mediante difracción de rayos-X.

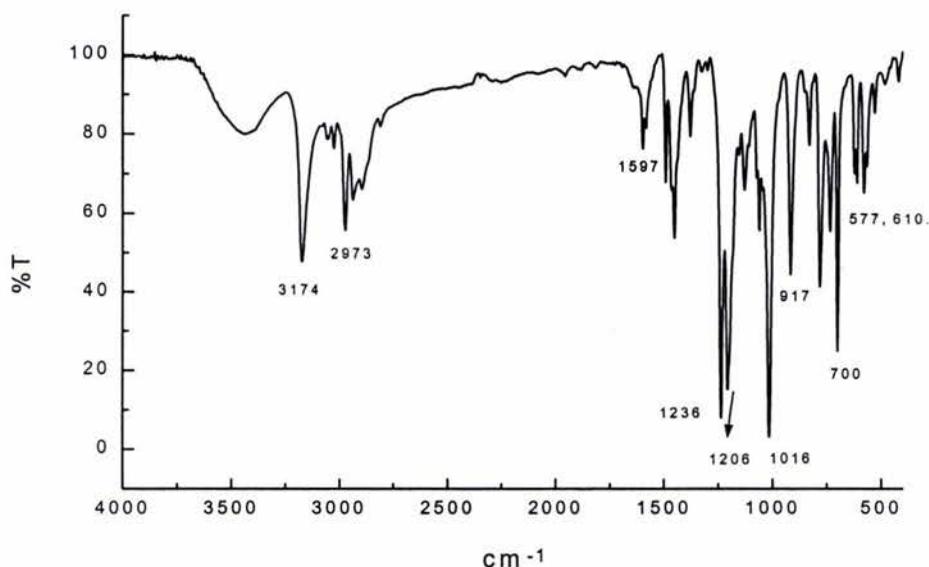


Fig. 5.1 Espectro de IR del complejo del $[\text{Ni}_3(\text{pmp-S})_3\text{S}] \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$.

Las vibraciones observadas, indican la presencia del grupo SO_3^- y los anillos aromáticos.

Como se mencionó en el capítulo II, la banda correspondiente a la vibración $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ que en el ligante aparece en 1026 cm^{-1} , se desplaza a 1016 cm^{-1} y la banda asignada a la vibración $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ se desplaza de 1228 cm^{-1} a 1236 cm^{-1} , este desplazamiento se debe a la formación del sulfato de alquilo, donde el grupo SO_3^- ahora se enlaza a un átomo de O⁵⁷⁻⁵⁹. Por otro lado, se observa una señal que se asigna al enlace M-S^{15,60-63}. Las señales asignadas al grupo $\text{R}_2\text{-NH}_2$ las cuales, en el espectro IR del ligante aparecen en 1228 cm^{-1} y 2871 cm^{-1} y se desplazan a 1206 cm^{-1} y 2973 cm^{-1} ; la posición de estas bandas supone la formación de un enlace de coordinación por parte del nitrógeno del grupo amino con el átomo de níquel(II) ^{60,63}.

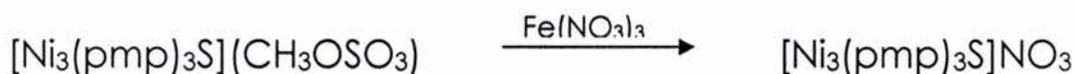
Una propuesta para la formación de los compuesto trinucleares de níquel(II) es que durante la reacción de síntesis, un átomo de níquel(II) promueva la ruptura del enlace S-S del grupo tiosulfato, coordinándose al átomo de azufre y al nitrógeno del grupo amino dando origen a un metalaciclo, como se ha observado en la obtención de las tiazolidinas ⁴⁸. El átomo de azufre del metalaciclo, actúa como puente hacia otro átomo de níquel promoviendo la formación del compuesto trinuclear. Simultáneamente, el alcohol presente en el medio lleva a cabo una reacción de solvólisis con el grupo SO_3^- , dando lugar a la formación del alquilsulfato del alcohol correspondiente. En el transcurso de la reacción también se obtiene ácido acético como producto de la reacción entre los iones acetato y los protones presentes en el medio.

El bajo rendimiento de esta reacción, indica que hay varios subproductos de ésta reacción como serían los polímeros de azufre-níquel o sulfuros de níquel como lo han propuesto algunos autores⁶⁷.

De la determinación del momento magnético de cada uno de los compuestos trinucleares de níquel obtenidos, se concluyó que el compuesto trinuclear de Ni(II) tiene comportamiento diamagnético dado que la susceptibilidad magnética fue negativa. Esto coincide con lo esperado para un níquel (II) d^8 cuadrado, cuyo desdoblamiento de campo cristalino se mostró en el capítulo II. Para corroborar la geometría del metal, se obtienen los espectros electrónicos en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa. El espectro electrónico de cada compuesto presentó una banda ancha donde se observa un hombro entre los $18,000$ y $17,750 \text{ cm}^{-1}$, en el intervalo correspondiente a la transición $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$.

Empleando una mezcla 1:1 cloroformo:etanol se obtuvieron cristales de los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**) los cuales, tienen forma de agujas finas de color café oscuro.

A partir de los productos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (**2**), $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**) obtenidos, se realizaron reacciones con nitrato y cloruro de hierro(II), nitrato, perclorato, sulfato y carbonato de níquel(II), con el objeto de intercambiar el anión. De éstas reacciones, la única que mostró un producto de reacción fue la que se muestra en el esquema 4.2. Esta reacción, al igual que las descritas anteriormente para la obtención de los compuestos trinucleares de níquel (II), es de bajo rendimiento, siendo de 13%.



Esquema 5.2 Reacción de intercambio aniónico

El producto fue aislado de una mezcla 1:1 cloroformo-etanol, como pequeños cristales cúbicos de color café-rojizo; su fórmula mínima es $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Ni}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_4$; y los subproductos de reacción a pesar de no haber sido caracterizados es probable que contengan sulfato de hierro y ácido acético. La coloración intensa del producto obtenido no permitió realizar la determinación de rotación óptica .

El análisis elemental de estos cristales permitió obtener la siguiente fórmula mínima para este compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})]\text{NO}_3$ (**5**), por lo que propone el intercambio aniónico del sulfato de metilo por nitrato.

Los cristales obtenidos al ser estudiados por difracción de rayos-X, permitieron conocer la estructura del compuesto obtenido (figura 5.2) y al analizar estos resultados, se observó la presencia de el arreglo piramidal $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$, como en el compuesto de partida, en el cual tres átomos de níquel y 4 átomos de azufre están formando una estructura Ni_3S_4 , (figura 5.3). Tres de estos átomos de azufre pertenecen al derivado de la *pseudoefedrina* (pmp) y cada uno se enlaza a un átomo de níquel formando un puente μ^2 . El cuarto átomo de azufre (S4) se ubica en la parte superior del cúmulo (S_{apical}) el cual está enlazado con los tres átomos de níquel(II) formando un puente μ^3 .

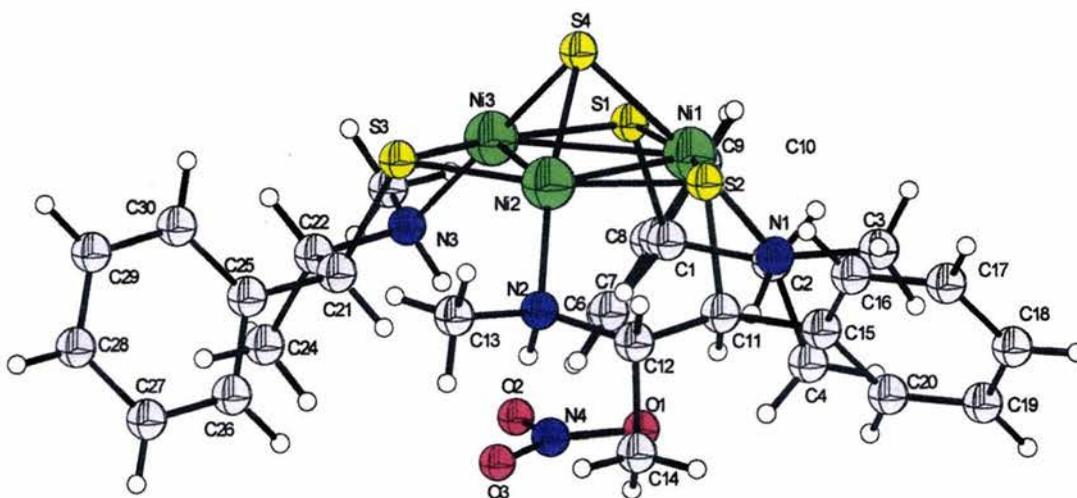


Figura 5.2 Estructura de ORTEP del compuesto **5**.

Los tres átomos de Ni(II), forman un triángulo equilátero en donde las distancias que los separan no es mayor a 2.75 Å y cuya máxima desviación

del ángulo de 60° esperado para un triángulo equilátero es únicamente de 2° . Considerando los radios covalentes de Ni(II) ($1.16 \times 2 - 1.21 \times 2 \text{ \AA}$) y la distancia de van der Waals ($1.60 \times 2 \text{ \AA}$)⁶⁸ se puede proponer la existencia de una débil interacción Ni-Ni.

El ángulo $S_{\text{apical}}\text{-Ni-X}$ ($X = S, C \text{ o } N$) es de 170° , lo que confirma la geometría cuadrada en los tres átomos de níquel(II).

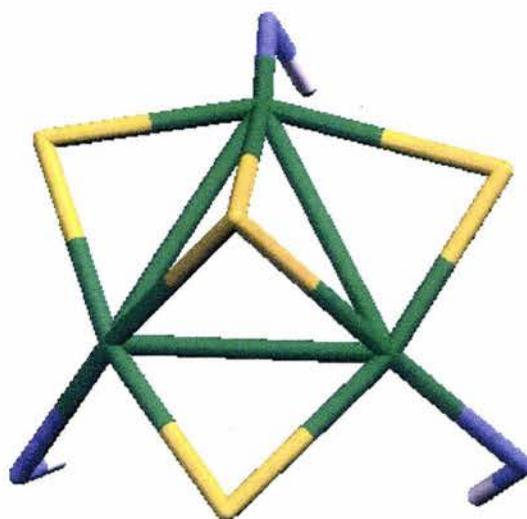


Figura 5.3 Vista de la estructura piramidal Ni₃N₃S₄

Como se observa en la figura 5.4, las distancias de los metalaciclos formados en éste compuesto no varían de 0.02 \AA , lo que indica que el ligante pmp al unirse al metal, no modifica significativamente sus distancias para llevar a cabo el enlace y arreglo adecuado dando lugar al arreglo Ni₃S₄N₃.

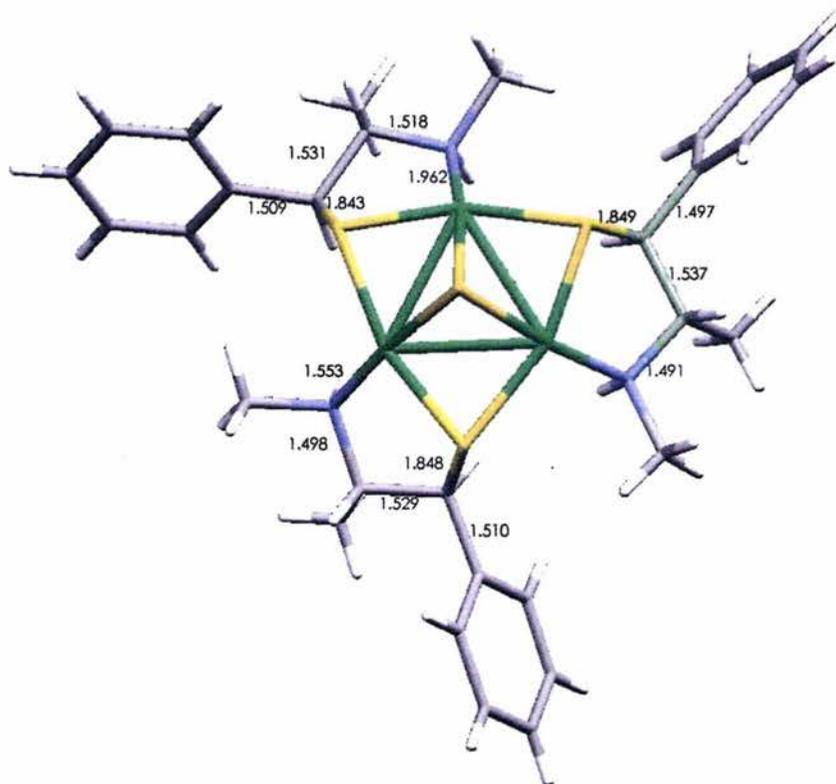


Figura 5.4 Esquema del arreglo $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$, mostrando las distancias en Å de los metalacillos que lo conforman.

El anión NO_3^- , se mantiene en el interior de la cavidad formada por el ligante, a través de interacciones de puente de hidrógeno con los protones del átomo de nitrógeno del grupo amino, como se muestra en la figura 5.4. Estos átomos de oxígeno interaccionan a su vez con el protón del carbono que soporta a cada grupo fenilo $\text{C11H}\cdots\text{O1}$ (2.370 Å), $\text{C1H}\cdots\text{O2}$ (2.443) Å y $\text{C21H}\cdots\text{H}$ (2.413 Å). Todas éstas interacciones de tipo puente de hidrógeno, son considerados de fuerza media-fuerte (1.8 a 2.2 Å).

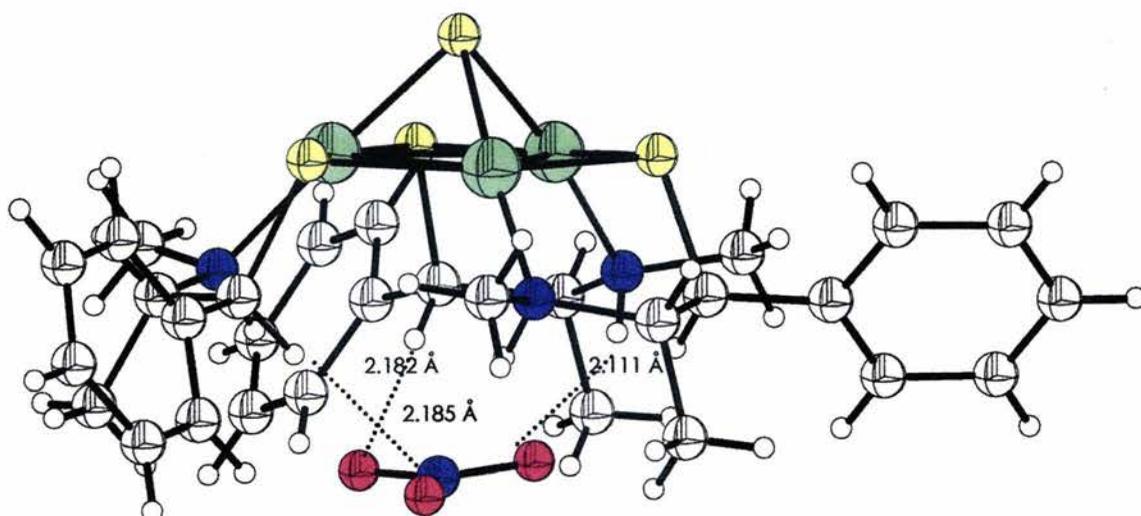


Figura 5.4 Puentes de hidrógeno entre el anión NO_3^- y los hidrógenos del grupo amino de la cavidad formada por el anión pmp.

Además de las interacciones por puente de hidrógeno descritas, el ión NO_3^- interactúa con los protones de los carbonos de los metilenos (C1, C11y C21), ya que los grupos fenilo forman un arreglo tipo propela dando lugar a la formación de la cavidad.

En la figura 5.5 se ilustra el empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})]\text{NO}_3$ (**5**). Aquí se observa que la celda unitaria contiene únicamente dos moléculas por celda y que éstas interactúan con otras moléculas a través de puentes de hidrógeno intermoleculares. Estas interacciones se llevan a cabo entre los oxígenos del grupo nitrato de una molécula con los hidrógenos del grupo fenilo y del amino de otra molécula (figura 5.6).

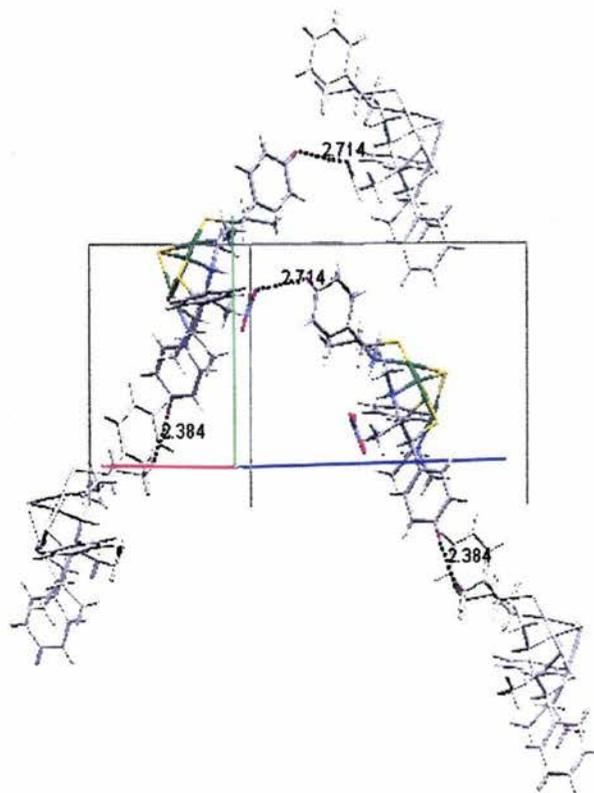


Figura 5.5 Celda unitaria del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})]\text{NO}_3$.

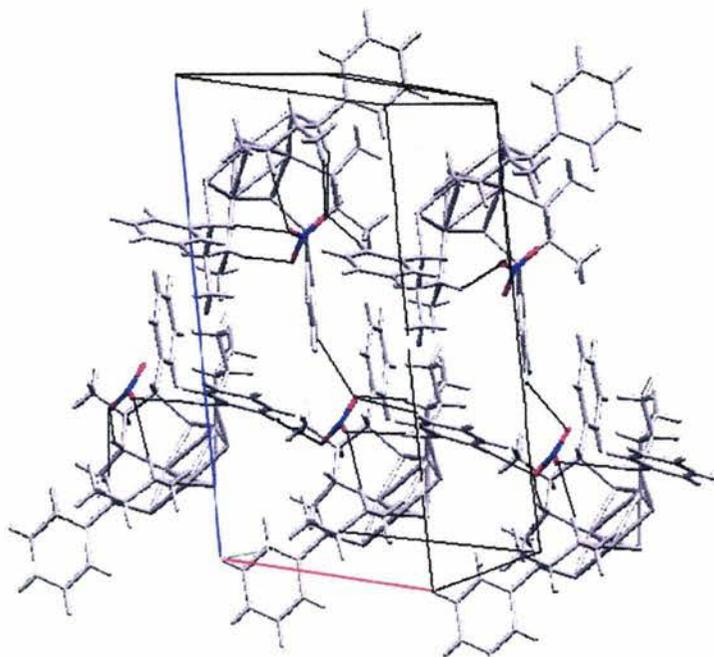


Figura 5.6 Interacciones intermoleculares del grupo nitrato en el arreglo cristalino del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})]\text{NO}_3$.

El resultado de estas interacciones intramoleculares en la celda, permiten que el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})]\text{NO}_3$ adquiera un arreglo laminar alternado como se muestra en la figura 5.7 .

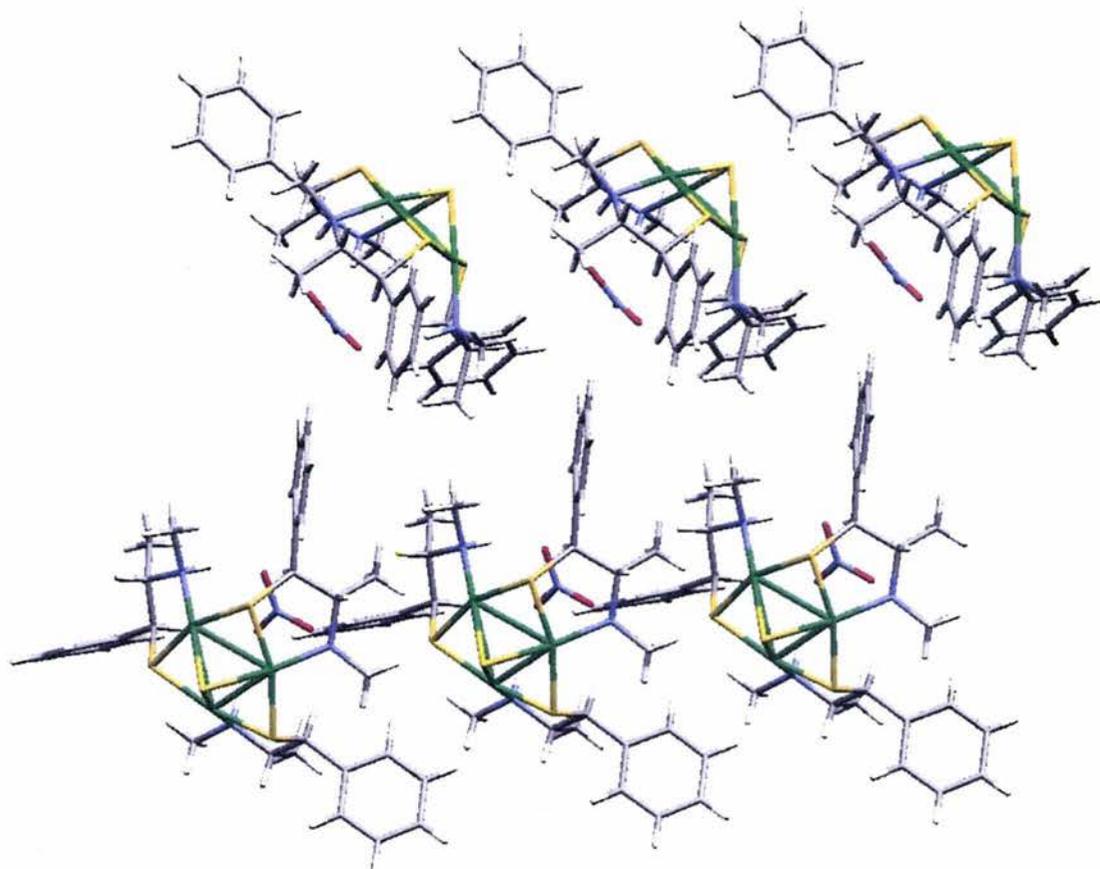


Figura 5.7 Arreglo laminar alternado del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})]\text{NO}_3$.

A través de los datos de difracción de rayos-X para el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})]\text{NO}_3$ (**5**), se comprobó que presenta el mismo cúmulo $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$ al del compuesto de partida $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (**2**), el cual se mantiene aún después del intercambio del grupo $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ por el grupo NO_3^- durante la reacción con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

5.2 Análisis comparativo de las estructuras de los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (2), $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (3) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (4)

Los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (3) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu^3\text{-S})](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (4) fueron sintetizados de acuerdo a los descritos por López Sandoval⁵⁵, y a través del análisis de los datos cristalográficos de estos compuestos se observa la presencia de la estructura piramidal $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$, cuyas características estructurales son las anteriormente descritas; también se observa el anión RO-SO_3^- , que se forma como subproducto de la reacción entre el derivado azufrado de la pseudoefedrina (tpmp) y el alcohol empleado como medio de reacción. El subproducto RO-SO_3^- , se mantiene unido a la estructura $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$ en la cavidad formada por los tres derivados de la pseudoefedrina, a través de puentes de hidrógeno cuya distancia los clasifica como interacciones medias-fuertes, con los hidrógenos de las aminas cuaternarias y de los carbonos C1.

Haciendo una comparación respecto a las distancias entre los átomos de níquel(II) y el S_{apical} (tabla 5.2), se observa que las interacciones entre éstos átomos varían más entre sí mientras menor sea el tamaño del anión localizado en la cavidad (Figura 5.8). En relación a las interacciones de los protones y los átomos de oxígeno del anión, se observa que conforme aumenta el tamaño de la cadena hidrocarbonada del anión localizado en la cavidad, aumenta el número de interacciones entre los hidrógenos aromáticos y los oxígenos del anión de las moléculas cercanas.

Todo lo anterior implica que el cúmulo Ni_3S_4 en la parte superior, sea mas regular.

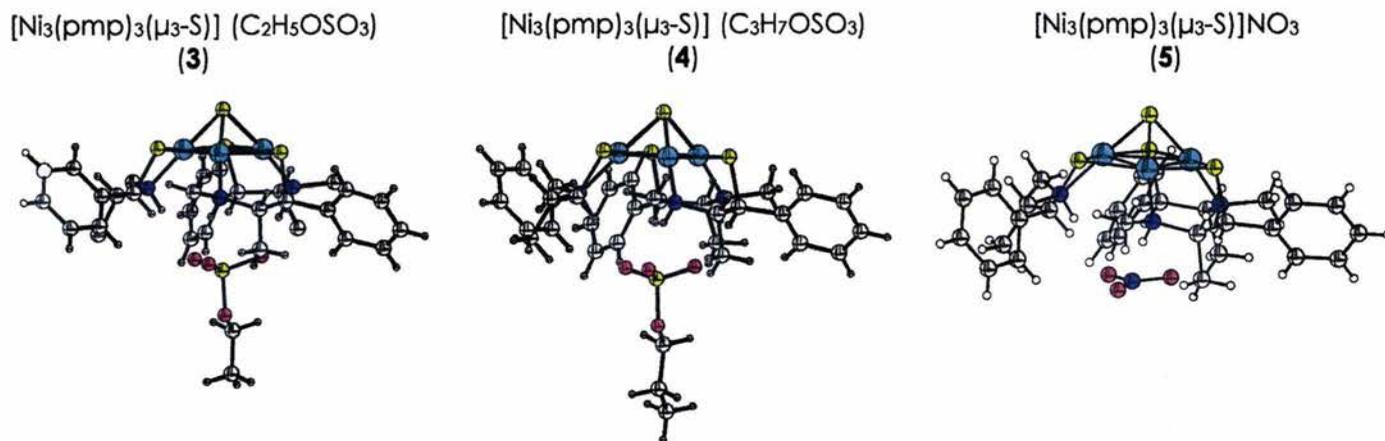


Figura 5.8 Diagramas ORTEP ilustrando las estructuras de los compuestos **3,4,5**.

Tabla 5.2 Distancias Ni-S_{apical} en los compuestos **3, 4 y 5**

	$[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ 3	$[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ 4	$[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\text{NO}_3$ 5
Ni(1)-S(4)	2.180 (3)	2.177 (3)	2.1847 (13)
Ni(2)-S(4)	2.183 (3)	2.171 (3)	2.1701 (12)
Ni(3)-S(4)	2.196 (3)	2.176 (3)	2.1661 (12)

En estos compuestos, las distancias más cortas se presentan en los anillos quelatos que se forman debido a la coordinación del ligante con el átomo de níquel (anillos a, b, c) (figura 5.9); aquí las distancias metal-azufre son en promedio 2.15 Å y las correspondientes distancias Ni-N se encuentran alrededor de 1.9 Å.

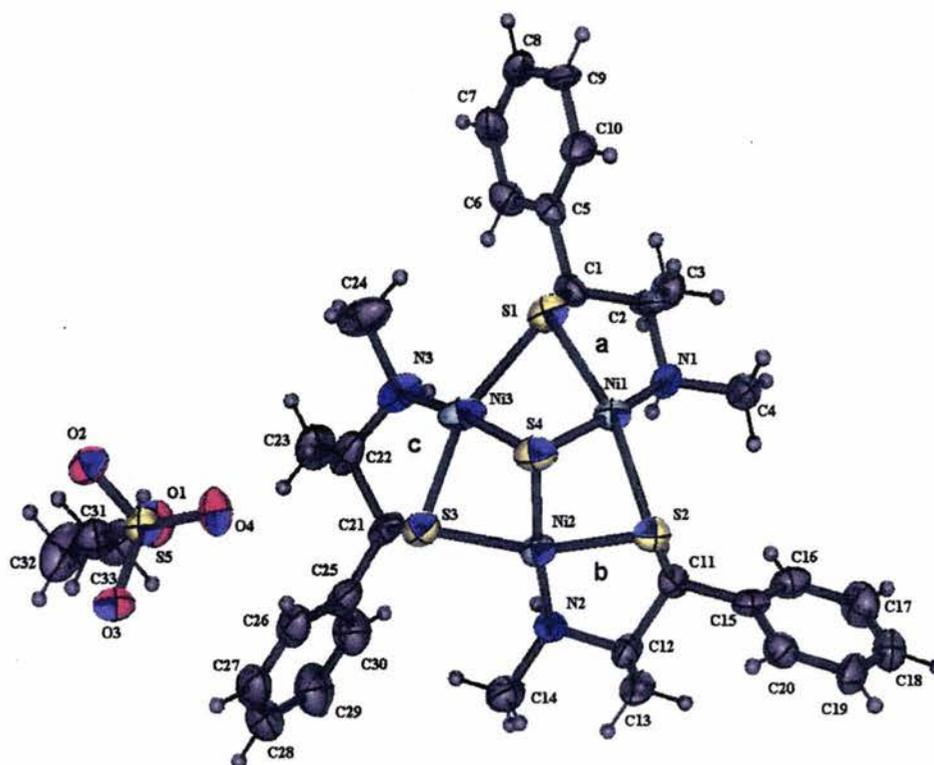


Figura 5.9 Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ **4**.

En los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3)$ (**3**), $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}](\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**) y $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\text{NO}_3$ (**5**), la distancia más larga corresponde al enlace Ni(3)-S(1) (2.39 Å). Observando los ángulos en el arreglo piramidal $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$, la suma de todos ellos para cada átomo de níquel (figura 5.10) es cercana a 360° (Ni1 358.95° , Ni2 359.15° y Ni3 359.03°), esto quiere decir que los átomos de níquel se encuentran en el plano que forman los átomos coordinados a ellos.

Al analizar las interacciones en los compuestos trinucleares, se puede observar que los grupos fenilo y metilo unidos a carbono se orientan debajo del plano que define el triángulo de níquel, dando origen a la

formación de una cavidad en la que los grupos fenilo tienen un arreglo de tipo propela (figura 5.10); es en esta cavidad donde los hidrógenos que quedan orientados a la cavidad, interaccionan con los oxígenos del sulfato de alquilo ya que éstos se encuentran orientados hacia el interior de la cavidad.

En la figura 5.11 se puede observar que el arreglo $Ni_3S_4N_3$, permite que el átomo de azufre S1 se oriente hacia una región donde el grupo más cercano es el fenilo a una distancia de 3.139 Å; para este átomo no se observa interacción alguna, lo podría ser la causa de que la distancia de enlace sea más larga y que el átomo de azufre (S1) se acomode en este sitio sin ningún impedimento.

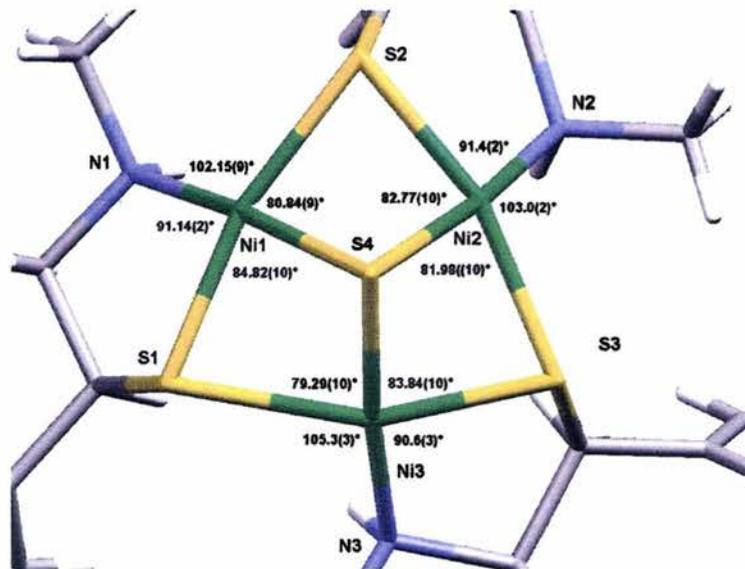


Figura 5.10 Ángulos alrededor de cada átomo de níquel del compuesto $[Ni_3(pmp-S)_3S] \cdot C_3H_7OSO_3$.

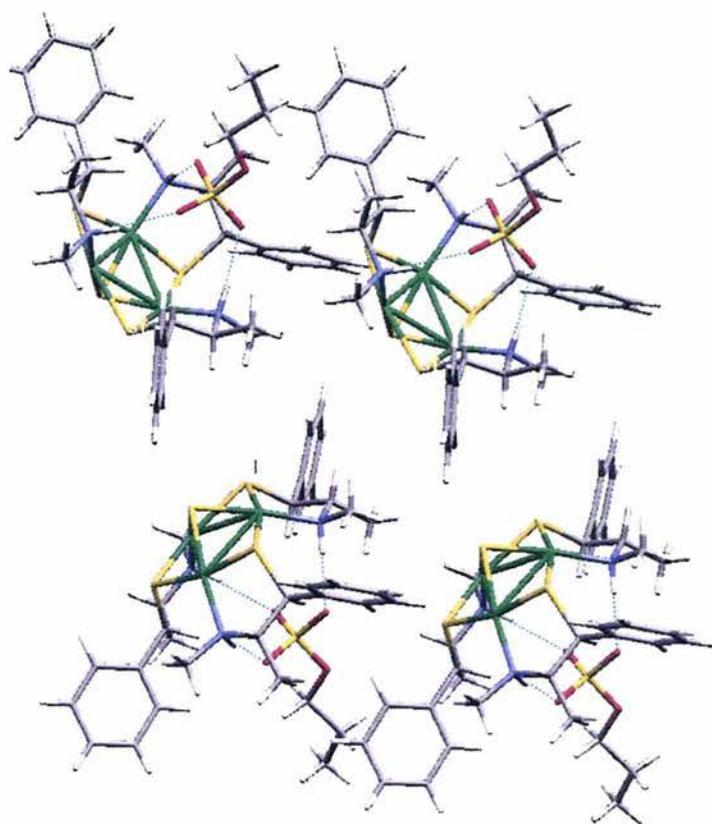


Figura 5.11 Interacciones en la red del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp-S})_3\text{S}] \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

5.2 Análisis comparativo de las estructuras Ni_3S_4

Las síntesis de compuestos trinucleares de níquel(II) aquí descritas tienen la particularidad de producir el anión RO-SO_3^- como subproducto de la reacción, el cual se forma a partir de la ruptura del enlace S-S del ligante tpm y la interacción con el disolvente (metanol, etanol o propanol), éste anión tiene la geometría y carga adecuada para poder interactuar con los protones que se ubican en la cavidad de la estructura $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$.

Las reacciones de síntesis descritas en este trabajo, son el primer caso en que se hace uso de alcoholes como disolvente y ligantes quirales obteniendo los compuestos ópticamente puros. Otra característica relevante de estas reacciones, es la obtención de un nuevo centro quiral, el cual se forma al coordinarse el nitrógeno con el átomo de níquel(II). El medio de reacción es ligeramente ácido favoreciendo que los átomos de nitrógeno permanezcan protonados, como se demostró mediante el estudio de ^{15}N RMN^{57,58}. Los átomos de nitrógeno del grupo amino al enlazarse con el metal adquieren configuración *R*. Este es el segundo ejemplo de estructuras $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$ que tiene nitrógenos quirales⁶⁹.

La quiralidad del ligante tpmp, permite la obtención del compuesto trinuclear cuando éste tiene la configuración (*1R,2R*). A lo largo de las reacciones, el ligante presenta estabilidad en su configuración (*1R,2R*) dando lugar a reacciones estereoselectivas.

En los estudios de difracción de rayos-X, se observa que las distancias y ángulos entre los átomos del arreglo trinuclear piramidal Ni_3S_4 se conservan, independientemente de que el anión alojado en la cavidad sea RO-SO_3^- o NO_3^- .

Con el objeto de hacer un análisis comparativo del tipo de ligante y el efecto del disolvente en la obtención de estructuras que contengan el arreglo piramidal Ni_3S_4 , se analizaron todas las estructuras informadas en la literatura que poseían este arreglo así como las obtenidas en nuestro grupo de investigación.

Los ángulos de enlace y distancias promedio en la estructura piramidal $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$ obtenida en los compuestos aquí descritos, no varían significativamente respecto a los seis compuestos análogos informados hasta la fecha^{67,69-74}, estos compuestos han sido obtenidos con ligantes de menor molecularidad en comparación con el ligante tpmp y con la característica de no ser quirales. Los ligantes empleados son StBu⁶⁷, NaSMe⁷⁰, NaSH⁷¹ y NaSPh^{72,73},(etdmp)⁷⁴.

Todos los compuestos con estructura Ni_3S_4 informados, mantienen la misma relación de distancias y ángulos que los compuestos con arreglo $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$ obtenidos en este trabajo, tanto para las distancias Ni-S_{apical} (2.17 – 2.20 Å), como para los ángulos del triángulo formado por los átomos de níquel, así mismo entre los S- μ^2 las distancias de enlace Ni-S μ^2 son en promedio 2.21 Å.

Uno de los compuestos reportados en la literatura es el aislado por Berkessel y colaboradores (figura 5.7), el cual presenta el arreglo Ni_3S_4 y una molécula de acetato que está como contraión en la estructura cristalina, fuera de la cavidad formada. El producto se aísla dada la obtención de cristales negros. Este compuesto es la mezcla racémica dado que se parte de la mezcla racémica del ligante.

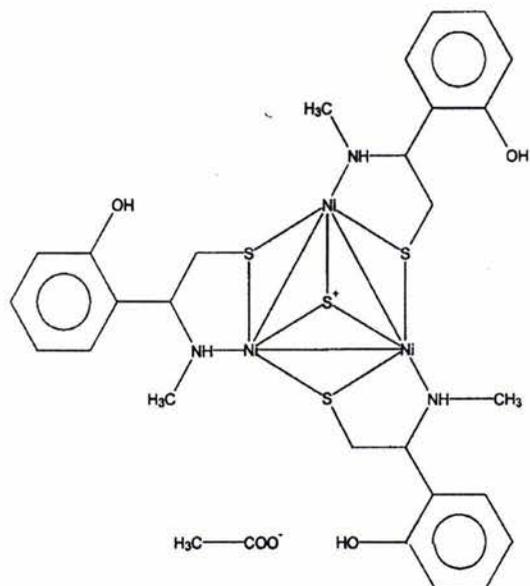


Fig. 5.7 Cúmulo $\text{Ni}_3\text{N}_3\text{S}_4$ obtenido por A. Berkessel y colaboradores⁶⁹.

A manera de ejemplo, para los tres compuestos trinucleares que forman una cavidad con un grupo fenilo se muestra a continuación una tabla comparativa con los ángulos y distancias de los compuestos $[\text{Ni}_3(\text{L-H}^+)_3\text{S}]^+\text{OAc}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ¹ y $[\text{Me}_4\text{N}]_4 [\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6][\text{Ni}(\text{SPh})_4]\cdot 3\text{MeCN}$, así como los correspondientes a los compuestos obtenidos en este trabajo.

Como se observa en la tabla 5.1, las distancias $\text{Ni-S}_{\text{apical}}$ se mantienen regulares siendo Ni1-S4 2.17(4), Ni2-S4 2.17(3) y Ni3-S4 2.17(4). Así mismo, se aprecia que el compuesto trinuclear tiene una estructura regular.

Dados nuestros resultados se reinterpreto la estructura informada por Berkessel y colaboradores observando que en la cavidad que forman los tres anillos fenólicos, se encuentra una molécula de acetato que interacciona por puentes de hidrógeno a través de los oxígenos O5 y O4, cuya distancia es de 2.81 Å para ambos puentes de hidrógeno.

Por otra parte, el grupo de investigación de K. Matsumoto , H. Nakano⁷², sintetizó un compuesto trinuclear de níquel con fórmula $[\text{Me}_4\text{N}]_4 [\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6][\text{Ni}(\text{SPh})_4] \cdot 3\text{MeCN}$, el cual cristaliza con estructura triclínica y cuyo compuesto trinuclear corresponde a la fórmula Ni_3S_7 , en donde se tienen tres átomos de níquel enlazados por un S- μ^4 ; tres moléculas del ligante empleado (fenil -sulfuro de sodio) forman un enlace sencillo con un átomo de níquel por lo que se tienen seis moléculas de fenil sulfuro en los compuestos obtenidos.

Como se observa en la tabla 5.1, las distancias Ni-S(4) no difieren en mas de 0.03 Å en este compuesto. Sin embargo, se presenta una distorsión que puede deberse a las interacciones entre moléculas vecinas, como en el caso de los compuestos trinucleares de níquel(II) aquí presentados.

En el compuesto $[\text{Me}_4\text{N}]_4 [\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6][\text{Ni}(\text{SPh})_4] \cdot 3\text{MeCN}$, al igual que en los compuestos informados en este trabajo y el producto de Berkessel⁶⁹ y colaboradores, los anillos aromáticos están orientados hacia la parte baja del cúmulo formando una cavidad en forma de propela, en donde se podría albergar una molécula y mantenerse unida con el cúmulo a través de interacciones de tipo puente de hidrógeno.

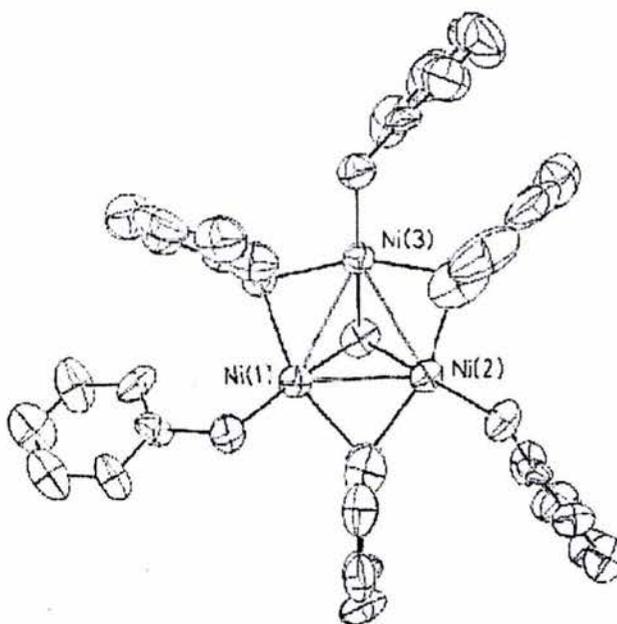


Fig. 5.8 Cúmulo del compuesto $[\text{Me}_4\text{N}]_4 [\text{Ni}_3\text{S}(\text{SPh})_6][\text{Ni}(\text{SPh})_4] \cdot 3\text{MeCN}$

Los ejemplos restantes de compuestos con estructura piramidal obtenidos a partir de ligantes como son StBu^{67} , rac-SHPh^{69} , NaSMe^{70} , NaSH^{71} , $\text{NaSPh}^{72,73}$ y $(\text{etdmp})^{74}$, no presentan gran diferencia en las distancias de enlace $\text{Ni-S}_{\text{apical}}$ o Ni-S_{μ^2} (anexo 4) de la estructura Ni_3S_4 . El análisis de las distancias de estos compuestos permitió observar que las distancias Ni-Ni-Ni son más regulares cuando se tienen ligantes con grupos aromáticos.

Esquema 5.1. Compuestos trinucleares de níquel(II) informados en la literatura.

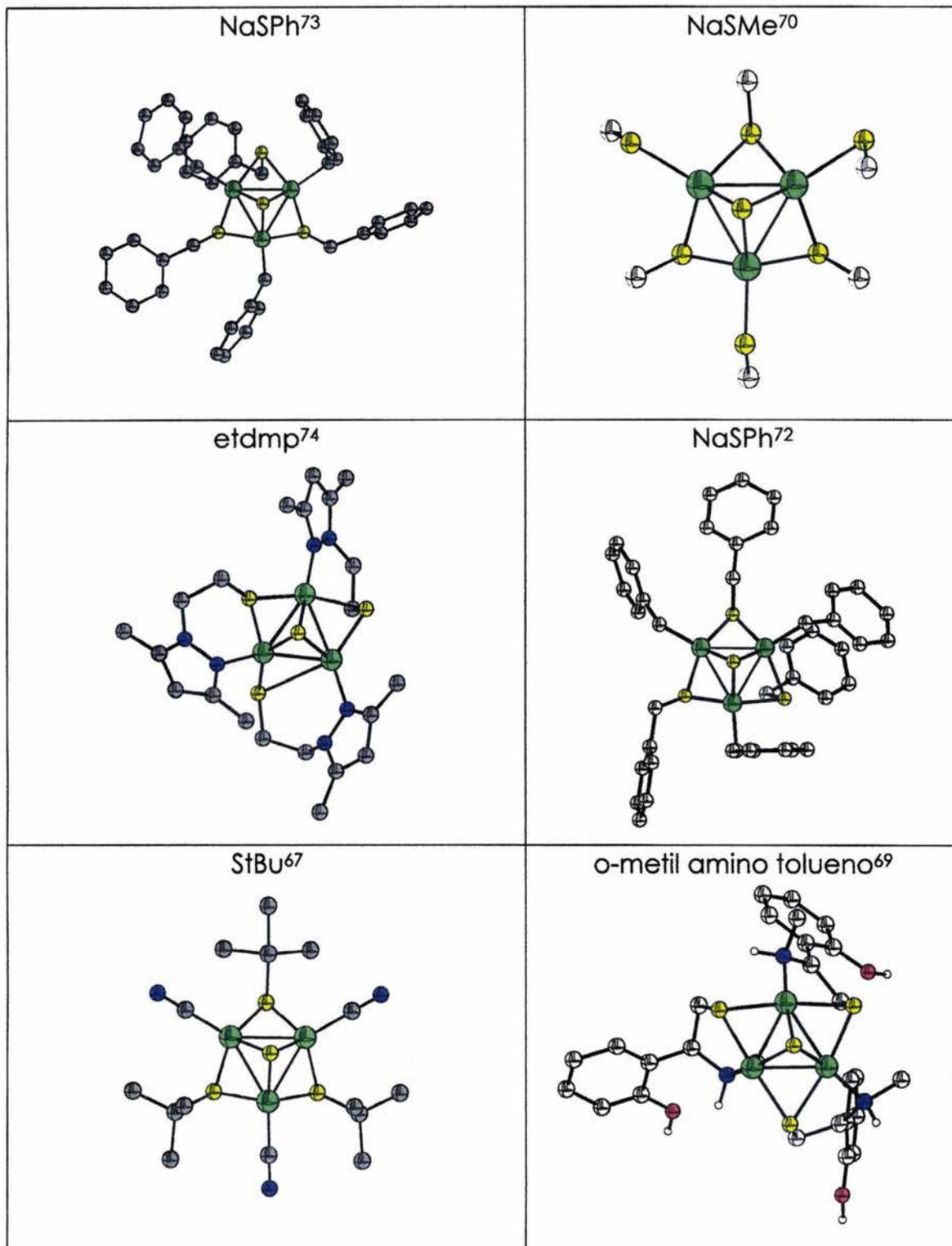


Tabla 5.1 Distancias de los compuestos informados por Berkessel⁶⁹, Matsumoto⁷² y los compuestos Ni₃N₃S₄ obtenidos⁵⁶.

	[Ni ₃ (L-H ⁺) ₃ S] ⁺ Oac ⁻ ·1/2H ₂ O ¹	[Me ₄ N] ₄ [Ni ₃ S(SPh) ₆][Ni(SPh) ₄]·3MeCN	Ni ₃ (pmp) ₃ S[(C ₂ H ₅ OSO ₃) ₃] 3	[Ni ₃ (pmp) ₃ S](C ₃ H ₇ OSO ₃) 4	[Ni ₃ (pmp) ₃ S]NO ₃ 5
Ni(1)-S(4)	2.167(3)	2.21(6)	2.180(3)	2.177(3)	2.185(1)
Ni(2)-S(4)	2.168(4)	2.20(6)	2.183(3)	2.171(3)	2.185(1)
Ni(3)-S(4)	2.173(4)	2.20(6)	2.196(3)	2.176(3)	2.170(1)
Ni(1)-S(1)	2.170(4)	2.162(4)	2.152(3)	2.150(1)	2.150(1)
Ni(1)-S(2)	2.234(4)	2.250(3)	2.228(2)	2.232(1)	2.232(1)
Ni(2)-S(2)	2.171(4)	2.172(4)	2.149(3)	2.160(1)	2.160(1)
Ni(2)-S(3)	2.219(4)	2.243(4)	2.223(3)	2.271(1)	2.271(1)
Ni(3)-S(1)	2.209(4)	2.522(4)	2.393(3)	2.243(1)	2.243(1)
Ni(3)-S(3)	2.168(4)	2.168(4)	2.155(3)	2.158(1)	2.158(1)
Ni1-X1	1.956(7)	2.206(6)	1.976(8)	1.976(6)	1.962(4)
Ni2-X2	1.95(1)	2.220(6)	1.960(9)	1.951(7)	1.969(3)
Ni3-X3	1.94(1)	2.209(7)	1.931(1)	1.977(8)	1.953(3)

L: (R,S)-2-[(2-mercapto-1-metilamino)etil]fenol Xn: N, S o C

Tabla 5.2 Ángulos de los compuestos informados por Berkessel⁶⁹, Matsumoto⁷² y los compuestos Ni₃N₃S₄ obtenidos⁵⁶.

	[Ni ₃ (L-H ⁺) ₃ Si ⁺ Oac ⁻ ·1/2H ₂ O	[Me ₄ N] ₄ [Ni ₃ S(SPh) ₆][Ni(SPh) ₄]·3MeCN	[Ni ₃ (pmp) ₃ S](C ₂ H ₅ OSO ₃) ₃	[Ni ₃ (pmp) ₃ S](C ₃ H ₇ OSO ₃) ₄	[Ni ₃ (pmp) ₃ S]NO ₃ ₅
Ni(1)-S(4)-Ni(2)	*	80.9(2)	78.52 (1)	78.53(9)	79.02(4)
Ni(2)-S(4)-Ni(3)	*	81.1(2)	79.71(1)	79.75(1)	79.93(5)
Ni(3)-S(4)-Ni(1)	*	81.1(2)	83.00(1)	80.77(9)	78.13(4)
Ni1-Ni2-Ni3	*	60.22(9)	62.79(6)	61.22(4)	59.14(3)
Ni2-Ni1-Ni3	*	59.84(9)	59.32(5)	60.00(4)	60.69(3)
Ni1-Ni3-Ni2	*	59.94(9)	57.89(6)	58.79(4)	60.16(2)
S4-Ni1-X1	*	172.2()	171.6(3)	170.8(2)	170.58(5)
S4-Ni2-X2	*	169.3(3)	173.0(3)	172.3(2)	172.86(5)
S4-Ni3-X3	*	170.6(3)	173.4(3)	172.4(2)	172.00(5)

L: (R,S)-2-[(2-mercapto-1-metilamino)etil]fenol

Xn: N, S o C

* No informados

En todos los casos, la obtención de compuestos con arreglos piramidales Ni_3S_4 produce bajos rendimientos, no mayor al 20% . En el caso de los compuestos $[Ni_3(pmp)_3(\mu_3-S)](CH_3OSO_3)$ (**2**), $[Ni_3(pmp)_3(\mu_3-S)](C_2H_5OSO_3)$ (**3**), $[Ni_3(pmp)_3(\mu_3-S)](C_3H_7OSO_3)$ (**4**) y $[Ni_3(pmp)_3(\mu_3-S)]NO_3$ (**5**) se observó que al adicionar diferentes fuentes de azufre en la reacción, no aumenta el rendimiento del compuesto con cúmulo $Ni_3N_3S_4$.

Estos compuestos, a pesar de presentarse como un "subproducto" de reacción, no se informa algún otro compuesto que permita resolver la incógnita de la formación del cúmulo Ni_3S_4 .

Basados en los resultados obtenidos, se propone que en la reacción de formación de los compuestos trinucleares de níquel con el derivado de la *pseudoefedrina* (tpmp) y alcoholes alifáticos lineales, es a través de un mecanismo S_N^2 , que conduce a la ruptura del enlace S-S y mediante la formación de un metalacido de cinco miembros en donde el átomo de níquel cierra el anillo, de manera similar a lo observado en la formación de tiazolidinas⁴⁸ (figura 5.9), lo que da lugar a la formación de la estructura piramidal $Ni_3S_4N_3$.

Los compuestos trinucleares de níquel obtenidos a partir de derivados azufrados, permiten prever reacciones estereoselectivas y podrían ser relevantes para el estudio de mecanismos de reacción de sistemas enzimáticos.

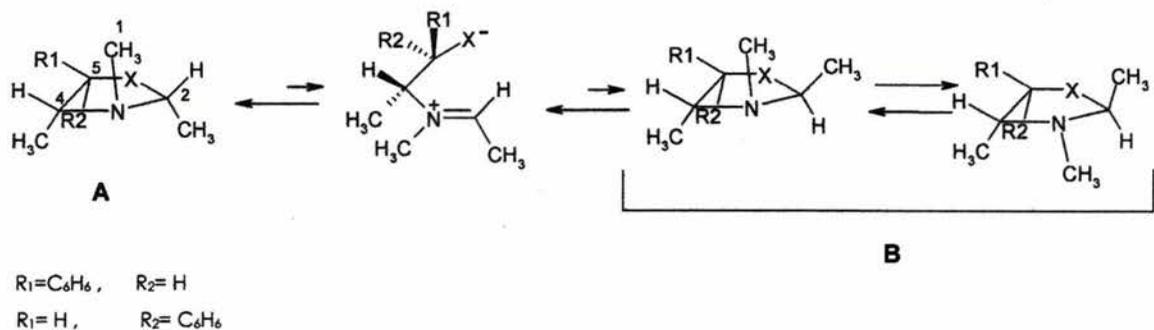
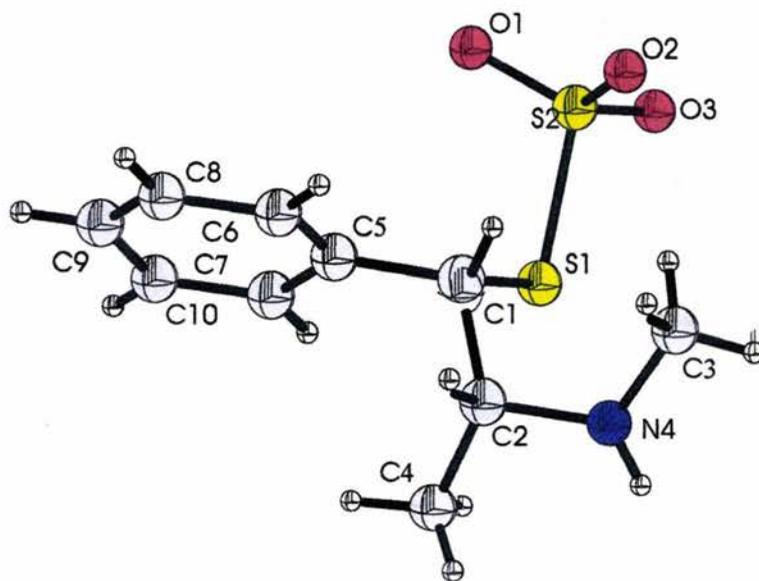


Figura 5.9 Isomerización de 1,3-oxazolidinas.

Obtención del ligante (1*R*,2*S*)tpmp

Por otro lado, al llevar a cabo reacciones de intercambio aniónico con el compuesto trinuclear obtenido de propanol (**4**), se obtuvieron cristales anaranjados ortorrómbicos, cuyo estudio de difracción de rayos-X, reveló que se trataba del ligante tpmp con configuración (1*R*,2*S*) (Esquema 5.2).



Esquema 5.2 Diagrama ORTEP del ligante (1*R*,2*S*)tpmp.

Este ligante cristaliza en el grupo puntual $P 2_12_12_1$ con un arreglo ortorrómbico y presentan cuatro moléculas del ligante (1*R*,2*S*)tpmp por celda unitaria (figura 5.9). El ligante (1*R*,2*S*)tpmp presenta un arreglo laminar en dos capas encontradas, donde la orientación de los oxígenos se ve alternada para interactuar con el protón del nitrógeno de la molécula vecina en la lámina superior.

Las distancias S-S son de 2.102 Å y presenta una estructura regular en la que no se observan distorsiones. Las distancias más relevantes se presentan en la siguiente tabla 5.3. Las distancias S-O son S2 - O1 (1.435 Å), S2 - O2 (1.459 Å) y S2 - O3 (1.448 Å)

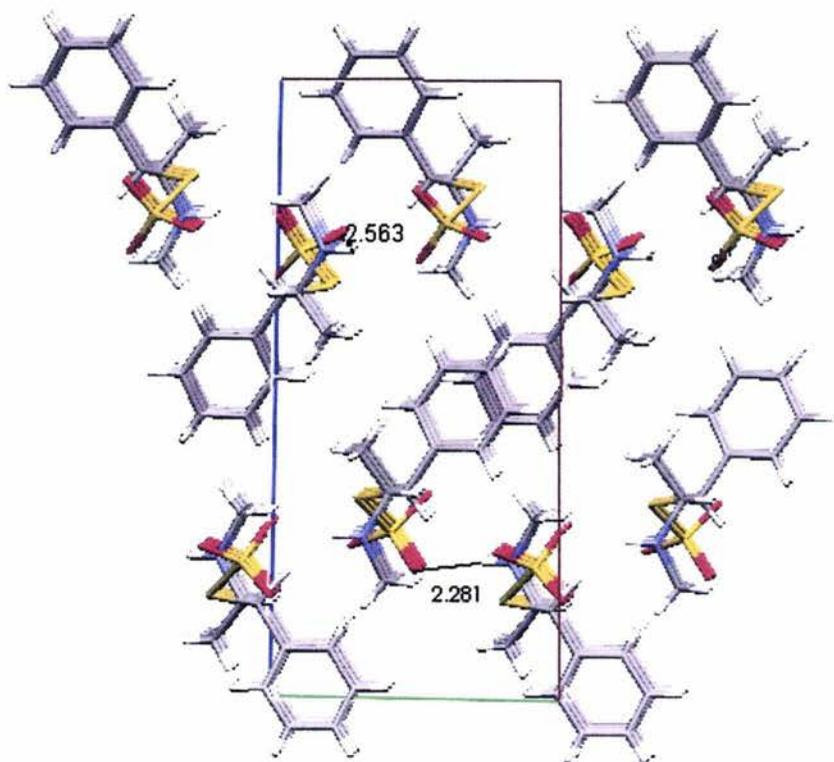


Figura 5.9 Celda unitaria del ligante (1*R*,2*S*) tpmp .

Tabla 5.3 Distancias más representativas del compuesto (1R,2S)tmp

S1 - S2	2.102(14) Å	
S2 - O1	1.435(3) Å	
S2 - O2	1.459(3) Å	
S2 - O3	1.448(3) Å	
N4 - C7	1.474(4) Å	
S1 - C9	1.840(3) Å	
N4 - C8	1.514(4) Å	

El átomo O3 forma un puente de hidrógeno intramolecular con el protón del grupo amino (2.563 Å), (fig 5.10).

Se observa la estabilización de varios puentes de hidrógeno intermoleculares del oxígeno O1 del grupo tiosulfato con el grupo amino N4H...O1 (2.596Å), un protón del anillo aromático (2.606Å) y el metileno C2H...O1 que soporta al grupo amino (2.678Å). El O2 interacciona también con el grupo amino N4H...O(2 2.281Å), así como con el protón del metileno (2.675 Å).

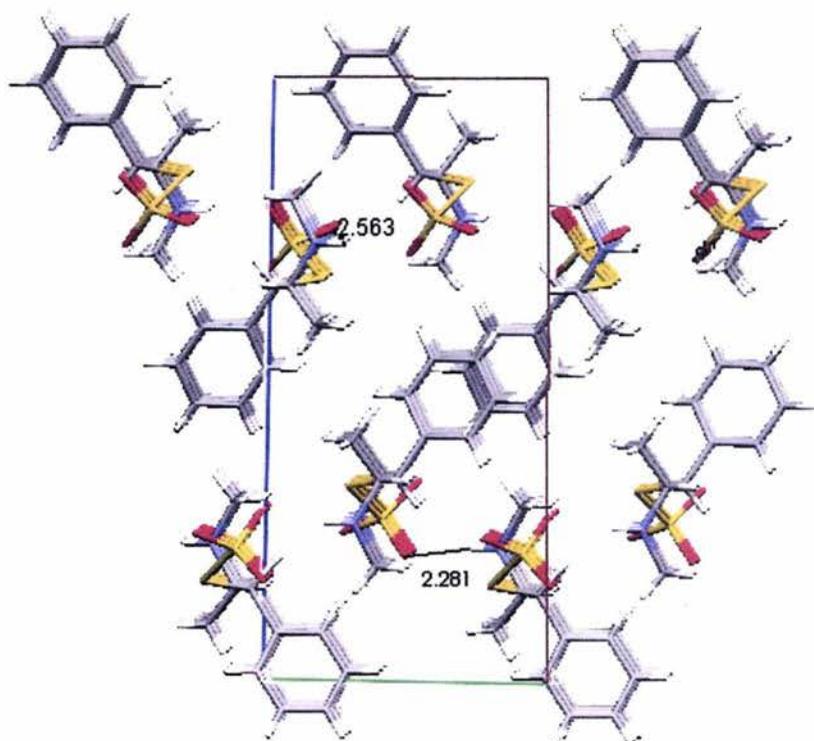


Figura 5.10 Interacciones inter e intramoleculares del ligante (1R,2S)-tpmp

En el anexo 3.1 se muestran los datos cristalográficos obtenidos para estos cristales.

Originalmente, se parte del isómero (1S,2S)tpmp para la obtención de los compuestos trinucleares, la descomposición del compuesto trinuclear da origen a la formación del ligante con una conformación (1R,2S)tpmp, una explicación para que éste cambio de conformación pueda llevarse a cabo, sería a través de la ruptura del enlace C1-S, a través de la interacción de los átomos metálicos presentes en el medio de reacción.

Conclusiones

En este trabajo se logró reproducir las reacciones de síntesis de compuestos trinucleares de níquel previamente reportados por nuestro grupo de investigación. Esto dio lugar a emplear los compuestos obtenidos en reacciones de intercambio aniónico durante las cuales, se observó que al hacer reaccionar el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{CH}_3\text{OSO}_3)$ (**2**) con nitrato de hierro(II) en relación 1:1.3, se lleva a cabo el intercambio aniónico $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ por NO_3^- originando el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{NO}_3)$ (**5**).

Mediante el análisis de los datos cristalográficos del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})](\text{NO}_3)$ (**5**), se concluye que el arreglo $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$ que se presenta en la serie de compuestos sintetizados es muy estable puesto que a pesar de la reacción de intercambio aniónico, no se observan distorsiones en dicho arreglo.

Por otra parte, en un estudio comparativo de los compuestos obtenidos en este trabajo con los compuestos que se reportan en la literatura, se observó que el arreglo Ni_3S_4 puede ser obtenido a partir de diferentes ligantes azufrados. Cabe mencionar que los compuestos aquí informados son el primer ejemplo de arreglos $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$ obtenidos a partir de ligantes quirales.

Al analizar las distancias y ángulos de las estructuras Ni_3S_4 informadas en la literatura y los aquí mostrados, observamos que dichos arreglos trinucleares de níquel(II) son muy regulares, independientemente del ligante empleado para su obtención puesto que sus distancias no varían en más de 0.02 Å y que la relación de los ángulos se mantiene para el arreglo triangular. Los átomos de Ni(II),

interaccionan débilmente entre sí, dado que la relación de radios iónicos se encuentra en la frontera de interacciones M-M.

La diferencia entre el uso de acetonitrilo como disolvente y el de emplear alcoholes alifáticos fue que estos últimos permitieron que se obtuviera como subproducto el anión RO-SO_3^- , y se alojara en la cavidad formada por el arreglo $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$.

Todas las reacciones tienen en común el uso de acetato de níquel para la obtención del compuesto trinuclear, por lo que se concluye que para la formación de dichos compuestos se requiere de condiciones ligeramente ácidas las cuales son propiciadas por la formación del ácido acético.

En todas las reacciones de obtención de compuestos trinucleares de Ni(II) se reportan bajos rendimientos, mismos que no pueden ser mejorados a través del aumento de S o Ni en alguna de sus formas, lo que conduce a investigar cuales serían las condiciones de reacción mas adecuadas para obtener los compuestos trinucleares con arreglos piramidales Ni_3S_4 , con mejores rendimientos y comprender el mecanismo de reacción para la formación del compuesto trinuclear de Ni(II).

Por otra parte, se observó que el ligante (1R,2S)tpmp puede ser obtenido a través de la descomposición del compuesto trinuclear $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})]$ ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$) (**4**) en presencia de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, lo que permite concluir que la presencia de los átomos metálicos en el medio de reacción, tiene influencia en la ruptura del arreglo trinuclear $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{N}_3$ a través de una reacción S_{Ni} (sustitución nucleofílica de inversión).

El análisis cristalográfico del ligante (1*R*,2*S*) tmpmp permitió observar que las distancias interatómicas no varían cuando éste forma parte del compuesto trinuclear $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3(\mu_3\text{-S})] (\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3)$ (**4**).

Bibliografía

1. S.J. Lippard, J.M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1994.
2. N.Barba-Behrens, *Educación Química*, 6 (1995) 12.
3. E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M.D. Lowery, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 521.
4. I. Solomon, U. M. Sundaran, T. E. Machokin, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2563.
5. R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2239.
6. W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 35 (1996) 43.
7. D. E. Fenton, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 1349.
8. A. Volbeda, M. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. Fontecilla-Camps, *Nature*, 373 (1995) 580.
9. A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem.Soc.*, 118 (1996) 12989.
- 10 Y. Nicolet, C. Caravazza and J. C. Fontecilla-Camps, *J. Inorg. Biochem.* 91 (2002) 1.
- 11 K. Mackay, R. A. Mackay, W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 5^o Ed, Thornes Education 1997.
- 12 A. Volbeda and J.C. Fontecilla-Camps, *J. Biol. Inorg. Chem*, (2004) in press.
- 13 S. J. George, S. Kurkin, R.N.F. Thorneley and and S.P.J. Albracht, *Biochem.* 43 (2004) 6808.
- 14 V. Svetlitchnyi, H. Dobbek, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101 (2004) 446.

- 15 K . A. Jensen, B. M. Dahl, P.H. Nielsen, G. Borch. *Acta Chemica Scandinavica*, 26 (1972) 2241.
- 16 S. C. Davies, D. J. Evans, D. L. Hughes and S. Longhurst, *Acta Crystallogr. Section C*, C55, (1999),1436.
- 17 <http://education.jlab.org/itselemental/ele028.html>
- 18 A. B. P. Lever, *Inorganica Electronica Spectroscopy*. 2nd ed. Elsevier 1984.
- 19 S. C. Davies, D. J. Evans, D. L. Hughes, S. Longhurst and J. R. Sanders *Chem. Commun.*, (1999) 1935.
- 20 <http://www.pharmaimport.com/cellfood1.htm>
- 21 H. Tanaka, Y.Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science* 291 (2001) 285.
- 22 K. Wang, E.I. Stiefel, *Science* 291 (2001) 106.
- 23 M. Larcheveque, E. Ignatova, T Cuvigny, *Tetrahedron Lett.* 40 (1978) 3961.
- 24 B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 769.
- 25 E. Jabri, M.B. Carr, R.P. Hausinger, P.A. Karplus, *Science* (1995) 268.
- 26 U. Ermler, W. Grabarse, S. Shima, M. Goubeaud, R.K. Thauer, *Science* 278 (1997)1457.
- 27 W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide*, Wiley, 1991, Capítulo 9,175.
- 28 B. Jaun, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 2209.
- 29 A. Berkessel, *Bioorg. Chem.* 19 (1991)101.
- 30 H.D. Youn, E.H. Kim, J.H. Roe, S.O. Kang, *Biochem J.*, 318 (1996)889.

- 31 S.B. Choudhury, J.W. Lee, G. Davidson, Y.I. Yim, K. Bose, M.L. Sharma, S.O. Kang, D.E. Cabello, M.J. Maroney, *Biochemistry* 38 (1999) 3744.
- 32 R. Cammack, K.K. Rao, J. Serra, M.J. Llama, *Biochemie* 68 (1986) 93.
- 33 R. Cammack, *Adv. Inorg. Chem.* 32 (1988) 297.
- 34 S. Sabatini, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 438.
- 35 E.K. Barefield, G.M. Freeman, D.G. Van Derveer, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 552.
- 36 G. Musie, P.J. Farmer, T. Tuntulani, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 2176.
- 37 D.C. Goodman, R.M. Buonomo, P.J. Farmer, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 4029.
- 38 F. Ohsterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 777.
- 39 Sandeep S. Vansal, Dennis R. Feller, *Biochemical Pharmacology*, 58 (1999) 807.
- 40 C.Thorey, F.Henin, J. Muzart, *Tetrahedron: Asymmetry*, 7 (1996) 975.
- 41 K. Everaere, J. F. Carpentier, A. Mortreux, M. Bulliard, *Tetrahedron: Asymmetry*, 9 (1998) 2971.
- 42 M. Larcheveque, E. Ignatova, T Cuvigny, *Tetrahedron Lett.* 40 (1978) 3961.
- 43 S. Abramson, N. Bellocq, M. Laspéras, *Topics in Catalysis*, 13 (2000) 339.
- 44 Y. Ohgo, S. Takeuchi, Y. Natori, S. Yoshimura, *Chem. Lett.* (1974) 33.
- 45 S. Bhaduri, G. K. Lahiri, P. Munshi, *J. Organomet. Chem.* 606 (2000) 151.

- 46 E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 1986.
- 47 E.G. Mamedov, *Russian J. Org. Chem.* 38 (2002) 15.
- 48 A. Cruz, A. Vazquez-Badillo, I. Ramos-García, R. Contreras, *Tetrahedron: Asymmetry*, 12 (2001) 711.
- 49 F. Santiesteban, C. Grimaldo, R. Contreras, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* (1983) 1486.
- 50 A. C. Marr, D. J. E. Spencer, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, 1055 (2001) 219.
- 51 S.A. Mirza, R.O. Day and N. Maroney, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 1992.
- 52 M. Cha, J. Sletten, S. Critchlow, J. Kovacs, *Inorg. Chim Acta*, 263 (1991) 153.
- 53 J.E. Huyett, S.B. Choudhury, D.M. Eichhorn, P.A. Bryngelson, M.J. Maroney, B.M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 1361.
- 54 C.B. Allan, G. Davidson, S.B. Choudhury, Z. Gu, K. Bose, R.O. Day, M.J. Maroney, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4166.
- 55 J.A. Verhagen, D.D. Ellis, M. Lutz, A.L. Spek and E. Bowman, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*, 2002, 1275.
- 56 López Sandoval, H. C., Tesis de Doctorado, *Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación ópticamente activos con derivados de efedrina*. Facultad de Química, UNAM, Abril 2003.
- 57 H. W. Dudley, M. A. I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 3a. ed. Mc.Graw Hill Book Company (UK) 1980.
- 58 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*. 1a ed., Alhambra, España 1980.

- 59 N.L. Alpert, W.E. Keiser, H.A. Szymanski *Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1970.
- 60 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Fourth edition a Wiley-Interscience Publication 1986.
- 61 A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed.* 20 (1981) 934.
- 62 E. Königer-Ahlborn, A. Müller, A. D. Cormier, J. D. Brown, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2009.
- 63 A. Müller, H.-H. Heinsen, G. Vandrish, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1001.
- 64 G. R. Bedford, P. J. Taylor, *Magn. Reson. Chem.* 33 (1995) 383.
- 65 D. Gudat, U. Fischbeck, F. Tabellion, M. Billen, F. Preuss, *Magn. Reson. Chem.*, 40 (2002) 139.
- 66 H. López-Sandoval, A. Richaud, N. Barba-Behrens et al, *Polyhedron*, 23 (2004) 1837.
- 67 A. Muller and G. Henkel, *Chem Commun.*, (1996) 1005
- 68 J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Harper Collins, New York, 1993 292
- 69 A. Berkessel, J.W. Bats, M. Hüber, W. Haase, T. Neumann, L. Seidel, *Chem. Ber.* 128 (1995) 125.
- 70 G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 657.
- 71 K. Matsumoto, I. Nakanishi, H. Nakano, S. Ooi, *Polyhedron* 15 (1996) 4501.
- 72 K. Matsumoto, H. Nakano, S. Ooi, *Chem. Lett.*, (1988) 823.
- 73 . W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta*, 80 (1983) L31.

74 V.E. Kaasjager, (E. Bouman).Biomimetic Models for Hydrogenases, Tesis Doctoral, Leiden University. Holanda, 2001.

Anexo 1. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\cdot\text{NO}_3$

Fórmula empírica	$\text{C}_{30} \text{H}_{42} \text{N}_3 \text{Ni}_3 \text{S}_4 \cdot \text{NO}_3$
Peso fórmula	811.05
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P2_1$
Dimensiones de la celda	$a = 8.773(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 11.827(2) \text{ \AA}$ $\beta = 103.44(3) \text{ deg.}$ $c = 17.819(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volumen	$1798.2(7) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.498 g/cm^3
Temperatura	293 K
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	1.72 mm^{-1}
F(000)	844
Dimensiones del cristal/mm	0.40 x 0.22 x 0.10
Intervalo de θ para la colección de datos.	1° a 10°
Intervalo de los índices	$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$, $-22 \leq l \leq 22$
Reflecciones colectadas	16480
Reflecciones independientes	7005 [R(int) = 0.087]
Reflecciones observadas [$F > 4\sigma(F)$]	3728
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F^2
Datos/restricciones/parámetros	7005/0/398
Goodness-of-fit sobre F^2	1.020
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.036$, $wR_2 = 0.049$
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.079$, $wR_2 = 0.085$
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	$wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

Anexo 1.1 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3$.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	0.71894(6)	0.67567(5)	0.12824(3)	0.04391(14)
Ni(2)	0.85265(6)	0.81596(5)	0.25035(3)	0.04604(15)
Ni(3)	0.58009(6)	0.87922(5)	0.14410(3)	0.04511(14)
S (1)	0.51830(13)	0.74865(9)	0.05070(6)	0.0475(2)
S (2)	0.93859(12)	0.65524(10)	0.22001(6)	0.0494(3)
S (3)	0.70161(13)	0.97317(10)	0.24399(6)	0.0506(3)
S (4)	0.81281(12)	0.84662(10)	0.12725(6)	0.0485(3)
O (1)	0.5315(5)	0.5320(4)	0.2926(3)	0.0944(13)
O (2)	0.3851(6)	0.6749(5)	0.2555(3)	0.1089(15)
O (3)	0.5651(5)	0.6849(4)	0.3604(2)	0.0896(13)
N (1)	0.6030(4)	0.5345(3)	0.13105(19)	0.0504(9)
N (2)	0.8848(5)	0.7681(4)	0.35872(18)	0.0556(9)
N (3)	0.3809(4)	0.8994(4)	0.1736(2)	0.0569(10)
N (4)	0.4940(5)	0.6304(4)	0.3042(3)	0.0626(11)
C (1)	0.3707(5)	0.6457(4)	0.0660(2)	0.0484(10)
C (2)	0.4475(5)	0.5288(4)	0.0721(2)	0.0512(10)
C (3)	0.6988(7)	0.4314(5)	0.1267(3)	0.0829(18)
C (4)	0.3390(6)	0.4392(4)	0.0916(3)	0.0733(14)
C (5)	0.2234(5)	0.6571(4)	0.0029(2)	0.0470(9)
C (6)	0.0815(5)	0.6808(5)	0.0197(3)	0.0621(12)
C (7)	-0.0495(6)	0.7004(5)	-0.0380(3)	0.0744(16)
C (8)	-0.0424(6)	0.6955(5)	-0.1138(3)	0.0694(14)
C (9)	0.0962(5)	0.6696(5)	-0.1320(2)	0.0588(11)
C(10)	0.2291(5)	0.6498(4)	-0.0744(2)	0.0517(10)
C(11)	0.9139(5)	0.5777(4)	0.3065(2)	0.0510(10)
C(12)	0.9714(6)	0.6590(5)	0.3745(2)	0.0597(12)
C(13)	0.9551(7)	0.8585(5)	0.4136(3)	0.0819(17)
C(14)	0.9541(9)	0.6046(6)	0.4509(3)	0.092(2)
C(15)	0.9990(6)	0.4670(4)	0.3156(2)	0.0562(11)
C(16)	1.1529(6)	0.4581(5)	0.3083(3)	0.0726(15)
C(17)	1.2310(8)	0.3553(6)	0.3214(4)	0.0888(19)
C(18)	1.1585(10)	0.2635(6)	0.3413(4)	0.096(2)
C(19)	1.0032(9)	0.2682(5)	0.3454(3)	0.0857(19)
	x	y	z	U(eq)

C(20)	0.9231(7)	0.3689(5)	0.3324(3)	0.0710(14)
C(21)	0.5485(5)	0.9571(4)	0.2990(3)	0.0521(10)
C(22)	0.3912(5)	0.9755(5)	0.2418(3)	0.0605(12)
C(23)	0.2523(6)	0.9349(6)	0.1078(3)	0.0855(19)
C(24)	0.2530(6)	0.9545(6)	0.2793(4)	0.0877(19)
C(25)	0.5734(6)	1.0367(5)	0.3670(3)	0.0596(12)
C(26)	0.5714(7)	0.9959(6)	0.4398(3)	0.0858(18)
C(27)	0.5831(9)	1.0680(7)	0.5011(3)	0.103(2)
C(28)	0.6007(7)	1.1821(7)	0.4929(3)	0.094(2)
C(29)	0.6070(7)	1.2261(6)	0.4216(3)	0.0806(16)
C(30)	0.5936(6)	1.1529(5)	0.3581(3)	0.0657(13)

Anexo 1.2 Longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto $[[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\cdot\text{NO}_3$.

Ni(1)-Ni(2)	2.771(9)		
Ni(2)-Ni(3)	2.785(1)		
Ni(3)-Ni(1)	2.742(8)		
Ni(1)-S(4)	2.185(1)		
Ni(2)-S(4)	2.170(1)		
Ni(3)-S(4)	2.166(1)		
Ni(1)-S(1)	2.150(1)		
Ni(1)-S(2)	2.232(1)		
Ni(2)-S(2)	2.160(1)		
Ni(2)-S(3)	2.271(1)		
Ni(3)-S(3)	2.158(1)		
Ni(3)-S(1)	2.243(1)		
Ni(1)-N(1)	1.962(4)		
Ni(2)-N(2)	1.969(3)		
Ni(3)-N(3)	1.953(3)		
Ni(1)-S(4)-Ni(3)	78.13(4)	S(2)-Ni(2)-S(3)	160.37(5)
Ni(2)-S(4)-Ni(1)	79.02(4)	S(3)-Ni(3)-S(1)	162.66(5)
Ni(3)-S(4)-Ni(2)	79.93(5)	S(1)-Ni(1)-S(4)	82.94(5)
Ni(1)-S(2)-Ni(2)	78.22(4)	S(1)-Ni(3)-S(4)	81.24(5)
Ni(2)-S(3)-Ni(3)	77.89(5)	S(2)-Ni(2)-S(4)	82.97(5)
Ni(3)-S(1)-Ni(1)	77.22(4)	S(3)-Ni(2)-S(4)	81.82(5)
Ni(1)-Ni(2)-Ni(3)	59.14(3)	S(3)-Ni(3)-S(4)	84.55(5)
Ni(2)-Ni(3)-Ni(1)	60.16(2)	S(4)-Ni(1)-N(1)	170.58(5)
Ni(3)-Ni(1)-Ni(2)	60.69(3)	S(4)-Ni(2)-N(2)	172.86(5)
S(1)-Ni(1)-S(2)	162.35(5)	S(4)-Ni(3)-N(3)	172.00(5)

Anexo 1.3 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) del compuesto $[\text{Ni}_3(\text{pmp})_3\text{S}]\cdot\text{NO}_3$, el exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ni1	0.0486(3)	0.0424(3)	0.0408(2)	0.0006(2)	0.0105(2)	0.0058(2)
Ni2	0.0466(3)	0.0457(3)	0.0464(3)	-0.0009(3)	0.0121(2)	0.0010(3)
Ni3	0.0439(3)	0.0399(3)	0.0512(3)	-0.0005(2)	0.0104(2)	0.0013(2)
S1	0.0532(6)	0.0441(6)	0.0433(5)	0.0025(4)	0.0073(4)	0.0013(5)
S2	0.0467(5)	0.0534(7)	0.0491(5)	0.0028(5)	0.0135(4)	0.0086(5)
S3	0.0489(6)	0.0470(6)	0.0585(6)	-0.0070(5)	0.0178(5)	-0.0066(5)
S4	0.0482(5)	0.0496(7)	0.0507(5)	0.0044(5)	0.0178(4)	-0.0004(5)
O1	0.082(3)	0.084(3)	0.125(3)	-0.012(3)	0.040(2)	-0.002(2)
O2	0.117(4)	0.095(4)	0.104(3)	0.011(3)	0.004(3)	-0.010(3)
O3	0.112(3)	0.094(3)	0.067(2)	-0.010(2)	0.030(2)	-0.022(3)
N1	0.066(2)	0.037(2)	0.0441(17)	-0.0031(15)	0.0036(16)	0.0034(17)
N2	0.065(2)	0.058(2)	0.0428(17)	-0.0059(17)	0.0105(17)	0.0060(19)
N3	0.0426(18)	0.049(2)	0.078(2)	-0.015(2)	0.0122(17)	-0.0004(17)
N4	0.065(3)	0.067(3)	0.064(3)	-0.001(2)	0.031(2)	-0.009(2)
C1	0.055(2)	0.048(3)	0.0430(19)	-0.0042(18)	0.0123(18)	-0.003(2)
C2	0.068(3)	0.041(2)	0.042(2)	-0.0041(19)	0.0068(19)	-0.007(2)
C3	0.097(4)	0.048(3)	0.085(4)	-0.013(3)	-0.017(3)	0.021(3)
C4	0.084(4)	0.046(3)	0.085(3)	-0.001(3)	0.012(3)	-0.011(3)
C5	0.051(2)	0.045(3)	0.0435(19)	-0.0086(19)	0.0088(17)	-0.004(2)
C6	0.063(3)	0.070(3)	0.057(2)	-0.014(2)	0.021(2)	0.000(3)
C7	0.052(3)	0.089(5)	0.081(3)	-0.020(3)	0.012(2)	0.009(3)
C8	0.057(3)	0.065(4)	0.077(3)	-0.005(3)	-0.004(2)	0.004(2)
C9	0.066(3)	0.052(3)	0.052(2)	-0.007(2)	0.001(2)	-0.009(3)
C10	0.057(2)	0.049(3)	0.050(2)	-0.007(2)	0.0141(19)	0.005(2)
C11	0.049(2)	0.053(3)	0.047(2)	0.001(2)	0.0050(18)	0.002(2)
C12	0.067(3)	0.061(3)	0.048(2)	0.003(2)	0.007(2)	0.010(3)
C13	0.102(4)	0.076(4)	0.060(3)	-0.016(3)	0.004(3)	0.004(3)
C14	0.142(6)	0.079(4)	0.050(3)	0.011(3)	0.011(3)	0.016(4)
C15	0.065(3)	0.051(3)	0.047(2)	0.004(2)	0.002(2)	0.007(2)
C16	0.060(3)	0.062(4)	0.091(4)	0.009(3)	0.006(3)	0.013(3)
C17	0.080(4)	0.067(4)	0.115(5)	0.012(4)	0.015(3)	0.027(3)
C18	0.123(6)	0.061(4)	0.092(4)	0.010(4)	0.000(4)	0.024(4)
C19	0.131(6)	0.048(3)	0.072(3)	0.007(3)	0.012(4)	-0.010(4)
C20	0.078(3)	0.067(4)	0.064(3)	0.007(3)	0.010(3)	-0.005(3)
C21	0.051(2)	0.043(2)	0.069(3)	-0.006(2)	0.028(2)	-0.001(2)
C22	0.051(3)	0.052(3)	0.081(3)	-0.023(2)	0.022(2)	0.000(2)
C23	0.051(3)	0.085(5)	0.108(4)	-0.036(4)	-0.008(3)	0.021(3)

C24	0.068(3)	0.086(4)	0.122(5)	-0.032(4)	0.049(3)	-0.004(3)
C25	0.058(3)	0.060(3)	0.065(3)	-0.005(2)	0.023(2)	0.004(2)
C26	0.101(4)	0.089(5)	0.075(3)	0.002(3)	0.036(3)	0.007(4)
C27	0.134(6)	0.114(7)	0.068(4)	-0.013(4)	0.038(4)	0.013(5)
C28	0.090(4)	0.114(6)	0.075(4)	-0.045(4)	0.015(3)	0.007(4)
C29	0.079(4)	0.072(4)	0.092(4)	-0.029(3)	0.021(3)	0.001(3)
C30	0.070(3)	0.058(3)	0.071(3)	-0.012(3)	0.020(2)	-0.001(3)

Anexo 2. Datos Cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto (1*R*,2*S*)tpmp

Fórmula empírica	C ₁₀ H ₁₅ N O ₃ S ₂
Peso fórmula	261.35
Sistema cristalino	Orthorhombic
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda	$a = 8.0731(9)$ $\alpha = 90$ deg $b = 8.6377(12)$ $\beta = 103.44(3)$ deg $c = 17.9936(19)$ $\gamma = 90$ deg
Volumen	1254.7(3) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.383 g.cm ⁻³
Temperatura	296 (1) K
Radiación	$\lambda = 0.71073$ Å
μ (Mo-K α)	0.416 mm ⁻¹
F(000)	552
Dimensiones del cristal/mm	0.55 × 0.14 × 0.10 mm ³
Intervalo de θ para la colección de datos.	4.52 – 50.00 °
Intervalo de los índices	-9 ≤ h ≤ 5, -10 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 21
Reflecciones colectadas	3598
Reflecciones independientes	1979 ($R_{int} = 2.57$ %)
Reflecciones observadas [F > 4 σ (F)]	1725
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F ²
$R_1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	$wR_2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

Anexo 2.2 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del compuesto (1R,2S)tpmp.

Atomo	X	Y	Z	U(eq)
S(1)	2290(1)	5827(1)	2752(1)	34(1)
S(2)	4242(1)	6947(1)	3306(1)	34(1)
O(1)	1319(3)	7147(2)	2517(1)	47(1)
O(2)	3050(3)	4972(2)	2141(1)	44(1)
O(3)	1457(3)	4824(3)	3268(1)	54(1)
C(1)	5643(4)	5290(3)	3439(1)	29(1)
C(2)	7456(4)	5833(3)	3409(1)	32(1)
C(3)	8008(4)	6829(4)	4053(2)	53(1)
N(4)	7825(3)	6707(2)	2700(1)	35(1)
C(5)	7445(4)	5907(4)	1994(2)	44(1)
C(6)	5315(3)	4363(3)	4142(2)	31(1)
C(7)	4740(4)	5017(4)	4793(2)	50(1)
C(8)	4563(5)	4136(5)	5430(2)	60(1)
C(9)	4934(5)	2592(5)	5420(2)	59(1)
C(10)	5473(5)	1919(5)	4776(2)	61(1)
C(11)	5675(4)	2799(3)	4138(2)	45(1)

Anexo 2.3. Longitudes [Å] y ángulos de enlace [°] del compuesto (1R,2S)-tpmp

S(1)-O(3)	1.436(2)	S(1)-O(1)	1.447(2)
S(1)-O(2)	1.459(2)	S(1)-S(2)	2.1017(10)
S(2)-C(1)	1.840(3)	C(1)-C(6)	1.520(4)
C(1)-C(2)	1.538(4)	C(2)-C(3)	1.511(4)
C(2)-N(4)	1.512(3)	N(4)-C(5)	1.478(4)
C(6)-C(7)	1.381(4)	C(6)-C(11)	1.382(4)
C(7)-C(8)	1.383(4)	C(8)-C(9)	1.367(5)
C(9)-C(10)	1.366(5)	C(10)-C(11)	1.387(5)
O(3)-S(1)-O(1)	114.25(14)	O(3)-S(1)-O(2)	112.26(14)
O(1)-S(1)-O(2)	113.95(13)	O(3)-S(1)-S(2)	108.80(11)
O(1)-S(1)-S(2)	100.47(9)	O(2)-S(1)-S(2)	105.95(9)
C(1)-S(2)-S(1)	99.47(9)	C(6)-C(1)-C(2)	110.9(2)
C(6)-C(1)-S(2)	114.3(2)	C(2)-C(1)-S(2)	110.08(18)
C(3)-C(2)-N(4)	107.8(2)	C(3)-C(2)-C(1)	115.2(2)
N(4)-C(2)-C(1)	111.7(2)	C(5)-N(4)-C(2)	116.8(2)
C(7)-C(6)-C(11)	118.4(3)	C(7)-C(6)-C(1)	123.3(3)
C(11)-C(6)-C(1)	118.3(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.8(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(4)	C(10)-C(9)-C(8)	119.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.4(4)	C(6)-C(11)-C(10)	120.4(3)

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Anexo 2.4 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) del compuesto (1*R*,2*S*) tpmp, el exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	21(1)	31(1)	51(1)	6(1)	-4(1)	-2(1)
S(2)	25(1)	29(1)	49(1)	-1(1)	-5(1)	3(1)
O(1)	28(1)	37(1)	75(2)	8(1)	-10(1)	4(1)
O(2)	41(1)	41(1)	49(1)	-9(1)	-4(1)	1(1)
O(3)	36(1)	54(1)	73(1)	20(1)	9(1)	-13(1)
C(1)	22(2)	29(1)	35(2)	-2(1)	-4(1)	0(1)
C(2)	24(2)	32(1)	40(2)	5(1)	-2(1)	5(2)
C(3)	41(2)	62(2)	55(2)	-5(2)	-12(2)	-15(2)
N(4)	21(1)	31(1)	53(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(5)	42(2)	48(2)	42(2)	-1(2)	7(2)	-6(2)
C(6)	21(2)	35(2)	37(2)	2(1)	-4(1)	-1(1)
C(7)	58(3)	48(2)	44(2)	1(2)	7(2)	7(2)
C(8)	57(3)	83(3)	41(2)	10(2)	4(2)	0(3)
C(9)	45(2)	77(3)	54(2)	29(2)	-5(2)	-7(2)
C(10)	50(3)	47(2)	84(3)	24(2)	1(2)	4(2)
C(11)	40(2)	41(2)	54(2)	2(2)	5(2)	2(2)

El exponente del desplazamiento anisotrópico toma la forma:
 $2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$