

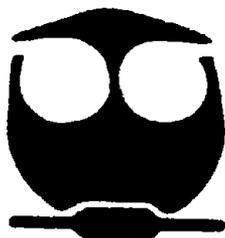


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS DE Ni(II) CON EL
LIGANTE NTB

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JUAN MANUEL GARCIA OCADIZ



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROPONIALES
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m. 340616



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DECLARACION DE RECEPCION DE LA
COPIA DE LA CANTIDAD DE INGRESOS
RECORRIDOS EN LA FECHA RECORRIDOS.

NOMBRE: Carlos Cruz
Jose Manuel
FECHA: 1-2-95
FIRMA: [Signature]

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Martha Rodríguez Pérez
Vocal	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
Secretario	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
1er sup.	Prof. Rafael Moreno Esparza
2do sup.	Prof. Jesús Gracia Mora

Sitio donde se desarrolló el tema:

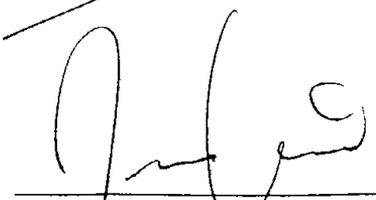
Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios de Postgrado
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesora



Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustentante



Juan Manuel García Ocadiz

En memoria de Catalina Ocañiz Bolaños...

A mi madre Yolanda

Agradecimientos

A Enrique García Ocadiz, de chico te imitaba pero han sido zapatos muy grandes que llenar. Gracias por tu amor y por siempre estar cuando te necesito.

Marisela García Ocadiz, han sido buenas nuestras aventuras, mil gracias por todo tu apoyo y por presumirme como tu sobrino.

John N. Morris, with much love and deep respect. Thanks for everything! You've been a great friend and mentor.

Mi hermano Richard D., hace 22 años me dieron un compañero con quien jugar, reír, llorar y aun mas importante, molestar! La verdad es que no pude haber tenido mejor brazo derecho. Gracias por no dejarme emprender mi viaje en esta hermosa cosa que llaman vida solo...

Kathy y Emilio: Familia! Mis primos queridos siempre en buenas y malas. Gracias por todas nuestras aventuras!

Ivan y Gabriel, hace 13 años descubrí el significado de la palabra amigo. Ustedes son los que siempre en las prosperidades acuden al ser llamados y en las adversidades sin serlo. Agradezco su amistad.

Walda. De tres maneras se entiende tu amistad: honesta, deleitable y provechosa. Gracias.

A Juan M. Ramírez y Rosa Fuentes las agradezco su cariño y el abrirme las puertas de su familia. Gracias por su apoyo.

A Silvia Castillo Blum, te agradezco la invitación a formar parte de tu grupo de trabajo, no solo encontré un proyecto de tesis, también una maravillosa amistad. Gracias por tu apoyo y enseñanzas.

A mis compañeros del 214 y 211; Xiomara, Yolia, Sandra, Hiram, Israel L., Yamilet, Francisco "Yoe", Omar, Israel A., y Horacio. No solo apoyando en trabajo, también siempre listos para un "ponchito" o un buen juego; frontón, Risk, poker y hasta "turuu...". Gracias por tantas risas y hacer este trabajo de tesis menos cansado.

A Paty Fierro, siempre llena de alegría y facilitando nuestro trabajo; muchas gracias por todo...

A Dra. Noráh Barba Behrens por sus asesorías y enseñanzas en este proyecto.

Al Dr. Sylvain Bèrnes por la resolución de la estructura cristalina.

A la Q. Marisela Gutiérrez por los espectros de IR.

A Q. Georgina Duarte por los espectros de masas.

A las QFB. Margarita Guzman y Yeni Islas por análisis elemental.

A la Q. Margarita Portilla por los análisis termogravimétricos.

Al Jurado de este proyecto de tesis por su revisión y aportaciones.

A los profesores de la FQ que han transmitido sus conocimientos para darme una excelente formación como químico.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que me a brindado un “*Alma Mater*” de mucho prestigio que portare con orgullo y “POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU...”

Y a Yessica...

Gracias por tu amor, comprensión y paciencia en esta ultima etapa; sin duda has sido mi columna. Has llenado mi vida de alegría y empuje.

“Cherchez la femme...”

...Gracias a todos!

Abreviaturas

en	etilendiamina
py	piridina
im	imidazol
ntb	ris(2-bencimidazolilmetil)amina
μ_{eff}	momento magnético efectivo
$^{\circ}\text{C}$	grados centígrados
$^{\circ}$	Grados
Abs.	Absorbancia
Å	Amstrongs
cm	centímetros
DMSO	dimetilsulfóxido
g	gramos
g/mol	gramos por mol
Gram(+)	Gram positivas
IR	infrarrojo
<i>fac</i>	facial
<i>mer</i>	meridional
J	constante de acoplamiento
M	molar (mol por litro)
MB	magnetones de Bohr
mL	mililitros
mm	milímetros
nm	nanómetros
T	transmitancia
TGA	análisis termogravimétrico
UV-Vis	ultravioleta-visible
v/v	volumen por volumen
ν	estiramiento
δ_{o}	deformación fuera del plano
μS	microsiemens
ν_i	transición electrónica

Índice

Resumen	iv
Introducción	1
Antecedentes	9
Níquel	9
ntb. El ligante trípodo	12
Síntesis del ntb	13
Propiedades	14
Antecedentes de compuestos de ntb.....	15
Objetivos	19
Sección Experimental	21
Reactivos	21
Instrumentación	22
Síntesis de compuestos de coordinación	23

Síntesis del ntb	24
Método general de síntesis de las materias primas	
$[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24
Síntesis de $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$	25
Síntesis de $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})]\text{Br}_2$	25
Síntesis de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$, $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})]\text{Br}_2$	27
Resultados y Discusión	29
Espectroscopía de infrarrojo	30
Espectroscopía de masas	31
Compuestos derivados de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34
$[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	35
$[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	41
Compuestos derivados de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br})_2]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45
$[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	46
$[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	51
$[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	55
$[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$	60
Conclusiones	68
Referencias	70

Anexo I

Desdoblamiento de campo cristalino para un octaedro (O_h) d^8 I

Anexo II

Intervalos de Λ_M para diferentes electrolitos de soluciones 10^{-3} M en varios disolventes. Valores de momento magnético efectivo para el ion Ni(II).....II

Anexo III

Datos cristalográficos del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$III

Resumen

En esta tesis se presenta la síntesis de nuevos compuestos de coordinación de Ni(II) con el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina, donde se incorporaron los ligantes piridina (**py**), imidazol (**im**) y etilendiamina (**en**) en la esfera de coordinación del metal; a partir de los complejos $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br})_2]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se sintetizaron los siguientes compuestos mononucleares de Ni^{II}: $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; y también una serie de compuestos dinucleares: $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y uno con **en** actuando como puente $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Para todos los compuestos, la caracterización se realizó por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas. Se logró resolver la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$ empleando cristalografía de rayos-X

Introducción

¿Quién se atreverá a poner límites al
ingenio de los hombres?

G. Galilei

La Química de los compuestos bencimidazólicos (fig. 1.1) data de finales del siglo XIX, pero no es hasta hace 40 años que nos ha sorprendido con un sin número de aplicaciones en la agricultura y en la medicina humana y veterinaria[1]. La industria también ha resultado beneficiada por los compuestos bencimidazólicos, por lo cual a diario, se encuentran diferentes aplicaciones novedosas[2].

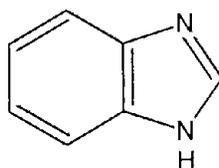


Figura 1. 1 Bencimidazol

Se sabe que el bencimidazol y su grupo imidazólico juegan un papel importante en la estructura y funcionamiento de diversas moléculas de importancia biológica; en lo general, apoyándose en su virtud de coordinarse con iones metálicos. El imidazol (fig 1.2), y por ende el bencimidazol, son anfóteros, también son bases orgánicas moderadamente fuertes con capacidad de aceptar protones en N-3, de igual manera, exhiben comportamiento de ácido débil perdiendo un protón en N-1. En soluciones neutras y cuasineutras, predomina la especie neutra que es capaz de actuar como ligante vía los electrones no apareados de N-3. El enlace a través del N-1 es altamente

improbable debido a que el par electrónico libre del nitrógeno pirrónico está deslocalizado a través del sistema π del anillo imidazólico[3].

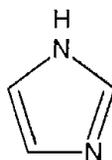


Figura 1. 2 Imidazol

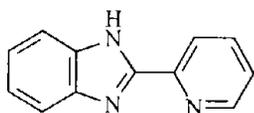
La actividad del imidazol se relaciona con la de sus derivados en su basicidad y en su capacidad como aceptor de electrones π . La fusión de un anillo de benceno en las posiciones 2 y 4 en el bencimidazol no perturba en mucho la estructuración electrónica del anillo heterocíclico; sin embargo, disminuye la basicidad a un pK_a de 5.6 comparado con el 7.1 para el imidazo[4].

La industria y los Bencimidazoles...

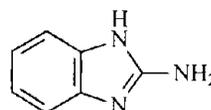
En la industria, uno de los grandes problemas en los metales y en sus aleaciones son la corrosión y el manchado, la solución se encuentra a través del tratamiento del metal con cromo[7]. La toxicidad que este método presenta junto con el alto costo lo convierte en un proceso poco viable y más si se considera el creciente número de normas ambientales por cumplir en la actualidad. La búsqueda de un método barato y amigable con nuestro medio ambiente y con nuestra salud nos lleva a buscar alternativas como la que se ha encontrado en el bencimidazol y en sus derivados.

Azoles como el benzotriazol y el bencimidazol son conocidos como inhibidores de la corrosión y el manchado en metales y aleaciones. La absorción del ligante depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas del grupo funcional, factores estéricos, aromaticidad, densidad electrónica de los átomos donadores y los

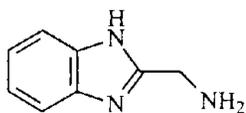
orbitales π de enlace, así como también del número de electrones donadores de la molécula orgánica[5]. Se ha informado que los bencimidazoles que tienen grupos alquílicos pueden unirse a una superficie metálica formando una delgada capa que protege al metal de la corrosión. Recientemente se observó que el bencimidazol (**bz**), 2-aminobencimidazol (**2ab**), 2-(2'-piridil)bencimidazol (**2Hpb**), 2-(aminometil)bencimidazol (**2amb**) y el 2-hidroxibencimidazol (**2Hb**) (fig. 1.3), son efectivos inhibidores de la corrosión de cobre y hierro producida por ácidos[6]. En este contexto, se ha indagado sobre las propiedades de las monocapas formadas en la interfase aire-agua y la coordinación de los derivados bencimidazólicos con iones metálicos de transición[7].



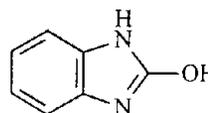
2-(2'-piridil)bencimidazol (**2Hpb**)



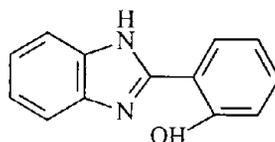
2-aminobencimidazol (**2ab**)



2-(aminometil)bencimidazol (**2amb**)



2-hidroxibencimidazol (**2Hb**)



2-(o-hidroxifenil)bencimidazol (**2Hfb**)

Figura 1.3 Algunos derivados bencimidazólicos

Bencimidazoles, una brillante innovación...

La ciencia de los materiales no está exenta de los beneficios de los bencimidazoles, los cuales, al presentar electrones π deslocalizados dan como producto materiales electroluminiscentes; como lo son el complejo de [Eu(DBM)₃HPBM] que produce una emisión de color rojo intenso, donde el HPBM es un ligante bencimidazólico (2-(2-piridil)bencimidazol) y el DBM es benzoilmetilo; y el complejo de Tb(III) que produce una emisión verde. Éstos prometen ser la próxima generación de pantallas planas a color[19,20].

El **2ab** y el **2Hfb** (fig. 1.3) presentan fluorescencia, propiedad de suma importancia en técnicas analíticas, para ensayos inmunofluorescentes e inmunofluorométricos, estudios de la conformación de proteínas, detección de compuestos en HPLC, electroforesis capilar (CE), entre otras[10,12,13]. Al funcionar como sensores de metales, son aplicables a la química ambiental, bioquímica y a la biología celular. En ambas moléculas, y en algunos de sus derivados, se han realizado estudios fotofísicos de reacciones de transferencia protónica intramolecular en el estado excitado (ESIPT)[8-14] debido a su importancia en el entendimiento de las reacciones ultrarrápidas a nivel molecular, así como a su uso, siendo estabilizadores y/o protectores de luz UV en polímeros[8,10,12,13], como “*laser dyes*”[10-13], materiales fotocromicos[10,12], detectores de radiación de alta energía y como quimiosensores[12], por mencionar algunos.

Bencimidazol... ¿Tóxico o remedio para los sistemas biológicos?

La similitud que presentan en tamaño el bencimidazol y las purinas ha atraído la atención de muchos bioquímicos y bioingenieros y, no ha sido sorpresa, que las

propiedades biológicas del bencimidazol y sus derivados se estudien extensamente en la rama de fármacos anticancerígenos.

El interés de explorar derivados de bencimidazol y sus complejos metálicos es de gran interés, siendo que es reconocido que varios de estos complejos sirven como modelos que imitan tanto estructura como reactividad de los sitios de iones metálicos en sistemas biológicos de alta complejidad [21].

La familia de las 5-amilamino-tetra-hidrobencimidazol[1,2-b]isoquinolinas (fig. 1.4) muestra actividad anticancerígena en la línea de leucemia[22].

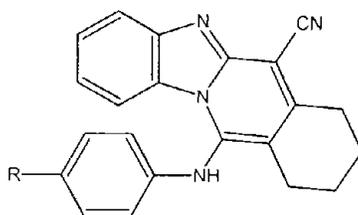


Figura 1. 4

5-amilamino-tetra-hidrobencimidazol[1,2-b]isoquinolinas

donde R = CH₃, Cl, F

Tenemos al compuesto 2,2-bis-[4'-(3''-dimetilamino-1''-propiloxi)-fenil]-5,5-bi-1H-bencimidazol que muestra actividad citotóxica hacia un amplio panel de tumores humanos, incluyendo contra el carcinoma ovárico que es resistente al *cis*-platin[23].

Hierbas, Hongos y otros organismos nocivos...

Siendo los bencimidazoles componentes activos de varios procesos biológicos, juegan un papel muy importante en el sufragio de las cosechas, ganado y de nuestra salud. Algunos son componentes de fungicidas, bactericidas y herbicidas; son

utilizados en antibióticos, antihelmínticos y en medicamentos para la amibiasis. Pueden presentar actividad antiprotozoaria, antiviral y antineoplásica e incluso son usados en el tratamiento de enfermedades parasitarias. [28-39]

La introducción formal del bencimidazol como fungicida para el control y la prevención de plagas dio frutos a mediados de los años 60. Se emplearon como fungicidas preventivos y de saneamiento. A medida que el bencimidazol fue empleado libremente, su actividad fue en decremento, ya que se informó sobre la resistencia de un número importante de patógenos al fármaco. [1]

El interés en bencimidazoles con sustituyentes hidroxilo empezó a principios de los años 60 durante una epidemia de viruela en Madras, India. Estos derivados mostraron ser los más prometedores contra los enterovirus, de donde se les atribuye la habilidad de coordinarse a iones metálicos. Por esta razón, se han sintetizado y caracterizado complejos con estos ligantes y diversos iones metálicos. [24]

El Aztemizol (1-[(4-fluorofenil)metil]-N-[1-[2-(4-metoxifenil)etil]-4-piperidinil]-1H-bencimidazol-2-amina) es un reconocido antihistamínico de uso frecuente [25] (fig. 1.5).

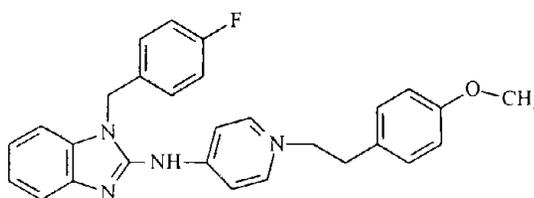


Figura 1. 5 Aztemizol

El tiabendazol (2-(4'-tiazolil)bencimidazol) es un compuesto frecuentemente utilizado como agente antihelmíntico y fungicida, además de ser altamente utilizado contra enfermedades parasitarias en humanos y animales[26,27] (fig. 1.6).

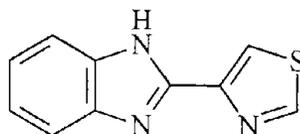


Figura 1. 6 Tiabendazol

Se ha informado que los amidinobencimidazoles (fig. 1.7) presentan actividad bactericida frente a microorganismos patógenos Gram (+)[28].

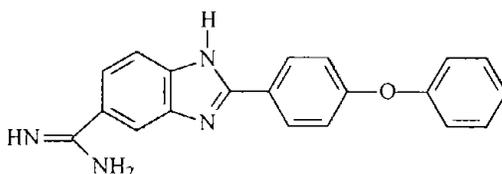


Figura 1. 7 Estructura química de un derivado del amidinobencimidazol

Los complejos metálicos de ligantes con importancia biológica son a veces más efectivos que el ligante mismo[39]. Si agregamos a esto el hecho de que varios de estos derivados bencimidazólicos son insolubles en agua, se tienen dos grandes razones para sintetizar complejos de bencimidazoles con metales “no-tóxicos”, tales como el cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel y zinc; cuyos complejos serían más solubles ya sea manteniendo o mejorando las propiedades del ligante.

Aún más alarmante que la resistencia desarrollada por hongos hacia el bencimidazol, es el creciente desarrollo de bacterias resistentes a antibióticos de toda



Introducción

clase. Para sobreponernos a este problema, existe una necesidad urgente de desarrollar nuevos agentes antibacteriales[35].

La química de coordinación ha contribuido al entendimiento del desempeño de los iones metálicos en los sistemas biológicos y, por tanto, al desarrollo de la bioinorgánica que estudia las interacciones entre los iones metálicos y los seres vivos.

Habiendo mencionado lo anterior, nuestro campo de investigación se enfoca al ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina que es un derivado del bencimidazol, y a su interacción con el ion metálico níquel y otros ligantes nitrogenados.





Antecedentes

...La ciencia es el alma de la
prosperidad de las naciones y la fuente
del progreso...

L. Pasteur

Ya mencionadas algunos de los aspectos importantes de los ligantes derivados del bencimidazol y lo significativo que es el estudio de su interacción con iones metálicos, dedicaremos esta sección al níquel, a la descripción del ligante empleado y a un resumen de compuestos antecesores a los sintetizados y caracterizados.

Níquel

El níquel puede mostrar estados de oxidación desde 1- hasta 4+, aunque sin duda el estado más común es Ni^{II} . Los estados de oxidación y estereoquímica del níquel se encuentran resumidos en la tabla 2.1. La tabla también nos revela la habilidad del níquel de formar compuestos con altos números de coordinación, aunque son raros los compuestos que alcanzan números de coordinación de 7.

Estados de oxidación -1, 0, +1

Los compuestos de Ni^{I} , los cuales son pocos, y los de Ni^{0} se preparan empleando ligantes que presentan enlace π . [54]

La mayoría de los complejos de Ni^{I} contienen a la fosfina como ligante o ligantes relacionados, y son paramagnéticos como se esperaría para una configuración



d^9 . Estos compuestos se descomponen lentamente al contacto con el aire y permanecen estables en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 2. 1 Estados de oxidación y estereoquímica del níquel [54]

Estado de oxidación	Numero de coordinación	Geometría	Compuesto
Ni^{I-}	4	?	$[Ni_2(CO)_6]^{2-}$
$Ni^0 (d^{10})$	3	Plano Cuadrado	$[Ni\{P(OC_6H_3-o-Me)_3\}_3]$
	4	Tetraedro	$[Ni(CO)_4]$
$Ni^{I+} (d^9)$	4	Tetraedro	$[NiBr(PPh_3)_3]$
	4	Tetraedro	$[NiCl_4]^{2-}$
		Plano Cuadrado	$[NiCN_4]^{2-}$
	5	Bipirámide trigonal Pirámide base cuadrada	$[Ni(PPhMe_2)_3(CN)_2]$ $[NiCN_5]^{3-}$
$Ni^{2+} (d^8)$	6	Octaedro	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$
	7	Bipirámide pentagonal	$[Ni(DAPBH)_2(H_2O)_2]^{2+}$
$Ni^{3+} (d^7)$	5	Bipirámide trigonal	$[NiBr_3(Pets)_2]$
	6	Octaedro	$[NiF_6]^{3-}$
$Ni^{4+} (d^6)$	6	Octaedro	$[NiF_6]^{2-}$

Estado de oxidación II (d^8)

Éste es sin duda alguna el estado de oxidación más común del níquel. Los complejos del Ni^{II} son muy resistentes a las reacciones redox ordinarias. El Ni^{II} forma sales con casi cualquier anión y presenta una química acuosa muy extensa basada en el catión $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, el cual se encuentra presente siempre y cuando no haya ligantes fuertemente complejantes.

El número de coordinación del Ni^{II} rara vez excede de 6, y las principales geometrías que adopta son la octaédrica, tetraédrica y la cuadrada; presentando un

número limitado de ejemplos de bipirámides trigonales, pirámides de base cuadrada y tetragonales.

Los compuestos que adoptan estereoquímica de plano cuadrado, con dos electrones apareados en el orbital d_{xy} , son diamagnéticos y comúnmente de coloraciones que van desde el rojo al amarillo. Los compuestos octaédricos y tetraédricos son paramagnéticos debido a los 2 electrones desapareados encontrados en las configuraciones $t_{2g}^6 e_g^2$ y $e^4 t_2^4$, respectivamente, y presentan coloraciones que van del verde al azul. En el anexo I podemos apreciar el desdoblamiento de campo cristalino para un octaedro, tetraedro y un plano cuadrado.

En un campo de simetría cúbica, son tres las transiciones permitidas por espín: las debidas al desdoblamiento del ion libre, al término fundamental 3F y a la presencia del término 3P . El espectro electrónico del Ni^{II} octaédrico usualmente consiste de 3 bandas que se asignan como sigue:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) = 10 Dq \\ \nu_2 &= {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) \\ \nu_3 &= {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) \end{aligned}$$

Con frecuencia se halla evidencia que pone de manifiesto transiciones de espín prohibido, por ejemplo, los complejos $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ni(DMSO)_6]^{2+}$ muestran un hombro en ν_2 en su espectro de absorción. Esto se debe a la influencia de mezclar un singulete de espín (1e_g) con el triplete ${}^3t_{1g}(F)$ (acoplamiento espín-orbital), dando así intensidad a la transición prohibida a partir de una transición permitida.

Estados de Oxidación +3 y +4

El mejor representante del estado de oxidación III es el compuesto $K_3[NiF_6]$ que es preparado por fluoración de $KCl + NiCl_2$ a presiones y temperaturas elevadas. Es un sólido cristalino de color violeta que se reduce fácilmente en agua liberando oxígeno en el proceso. La elongación del octaedro observada en el $[NiF_6]^{3-}$ se debe al efecto Jahn-Teller y se espera para una configuración $t_{1g}^6 e_g^1$. También se han caracterizado compuestos con número de coordinación 5.[54,55]

Todos los compuestos de estado de oxidación IV que han sido caracterizados son octaédricos y presentan propiedades diamagnéticas con una configuración de bajo espín t_{2g}^6 . [54]

El níquel no es un elemento esencial en los sistemas biológicos, se encuentra sólo principalmente en partes vestigiales como centros de proteínas.[56]

ntb. El ligante trípodo

El control de estructura y de propiedades de complejos de metales de transición a través del diseño de ligantes es un gran reto en la química de coordinación[21]. Complejos con geometrías distorsionadas pueden ser de sumo interés. En 1977 Laurence K. Thompson y colaboradores diseñaron el tris(2-bencimidazolilmetil)amina (**ntb**), un ligante trípodo que contiene cuatro átomos de nitrógeno activos a coordinación. Los tres anillos bencimidazólicos del **ntb** están unidos por el metileno en la posición dos al nitrógeno central, esto les permite girar fácilmente para que los tres nitrógenos bencimidazólicos puedan coordinarse ecuatorialmente al ion metálico, asimismo el nitrógeno central queda cerca del ion metálico y en la posición adecuada

para coordinarse axialmente al metal, es decir, el **ntb** se comporta como un ligante tetradentado en casi todos los casos[41,42].

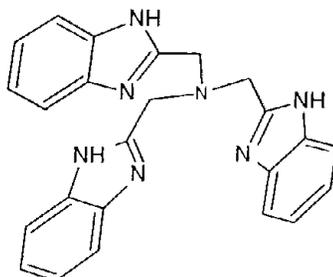


Figura 2. 1 ntb

Síntesis del ntb

Son dos las rutas informadas por Thompson y colaboradores para la obtención del **ntb**; una involucra la condensación de la ortofenilendiamina con nitrilo triacetonitrilo, y la otra es vía condensación de ortofenilendiamina con ácido nitrilo triacético (Fig. 2.2).[41]

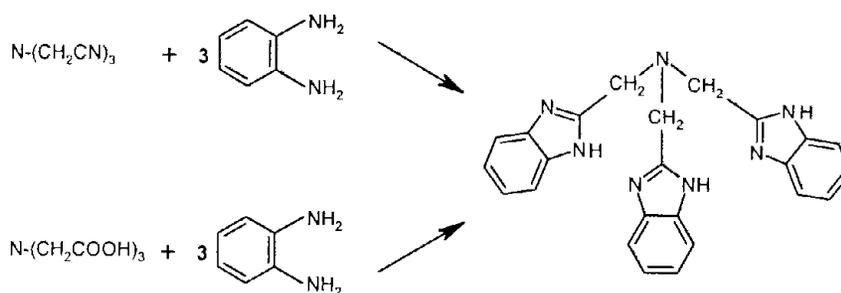


Figura 2. 2 Síntesis del ntb

Propiedades

El **ntb** es un sólido blanco con un peso molecular de 407 g/mol y un punto de fusión de 270 °C. Es soluble en dimetilsulfóxido, metanol, etanol e insoluble en agua, acetona y acetato de etilo.

El **ntb** es una molécula heterocíclica que presenta una serie de vibraciones características de los bencimidazoles, por lo que en su espectro de IR se observan bandas de grupos aromáticos, las cuales son difíciles de asignar para los diferentes anillos debido a su superposición. La tabla 2.1 contiene las vibraciones características informadas por Cordes y Walter[40] que corresponden al espectro de IR (fig. 2.3) del ligante **ntb**.

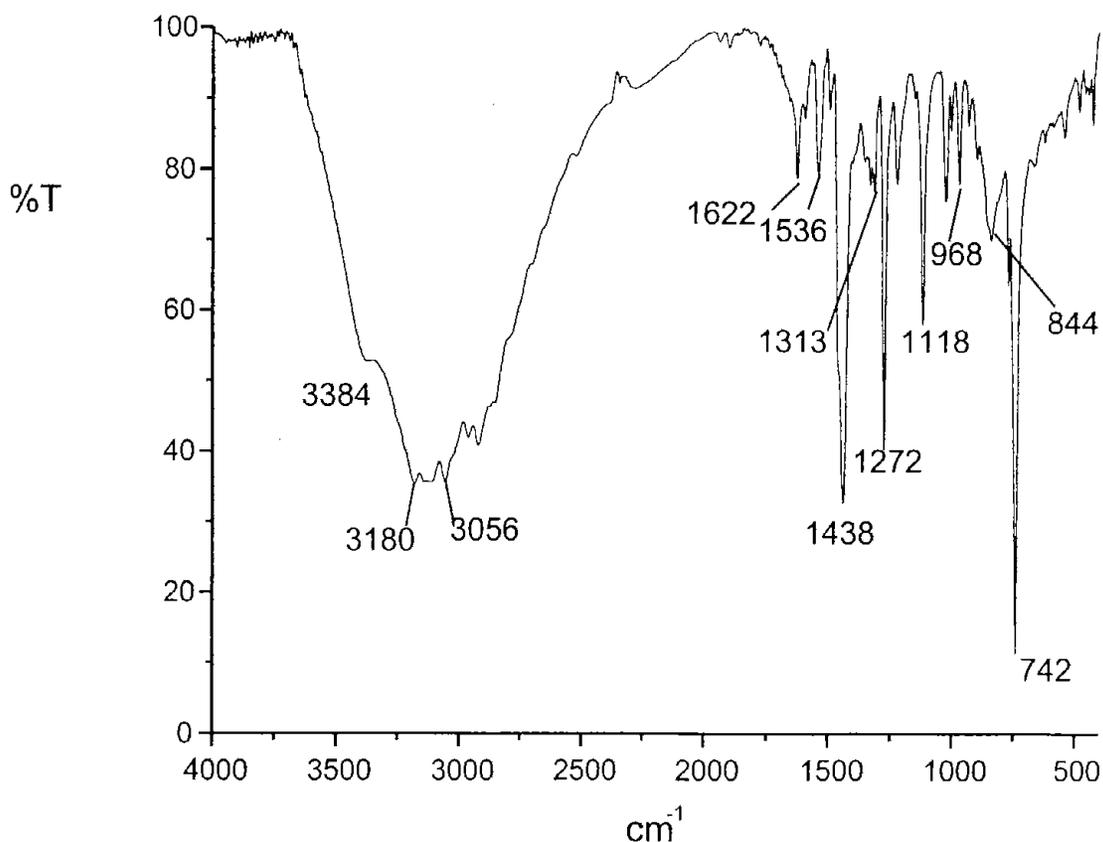


Figura 2. 3 Espectro de IR del ntb

Tabla 2. 2 Asignación de bandas en IR del ntb

Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
vNH	3384	fuerte
vCH del anillo benzénico	3180, 3056	fuerte
vNH + vC=C + estiramiento del anillo	1622	débil
vC=N + δNH	1536	débil
vC-N + δ anillo imidazólico + vCH ₂	1438	fuerte
vC=C + vC-N	1313	débil
vC=C + δCH + estiramiento del anillo	1272	fuerte
δCH + torsión del anillo benzénico	1118	media
δ anillo imidazólico	968	débil
CH fuera del plano en el anillo imidazólico + γCH	844	media
disustitución orto del anillo	742	fuerte
torsión del anillo imidazólico	668	débil
γ del anillo	544	débil
γ del anillo	420	media

Antecedentes de compuestos de ntb

Los inicios de la química de coordinación con el ligante **ntb** se dan con una serie de compuestos de metales de la primera serie de transición y contraiones que van desde sencillos y lábiles halógenos hasta compuestos voluminosos como lo son el NCS⁻, ClO₄⁻, BPh₄⁻, entre otros (tabla 2.2). Estos compuestos presentan geometrías de bipirámide trigonal distorsionada para iones metálicos, como lo son: Co^{II}, Hg^{II}, Mn^{II} y Zn^{II}, y octaédrica distorsionada para complejos de Ni^{II}, Cd^{II}, Cu^{II}, Cr^{III} y Fe^{III}; donde para todos los casos el ligante se comporta como un tetraquelato (fig. 2.4 y tabla 2.3).

Antecedentes

Tabla 2. 3 Compuestos con el ligante ntb

Compuesto	Geometría
$\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_2$ [42]	
$[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2]$ [42]	
$[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{NCS})_2]$ [42]	Octaedro
$[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ [49]	
$[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ [42]	
$[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [45]	
$\{\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})(\text{PF}_6)_2$ [46]	Octaedro
$[\text{Cr}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [29]	Octaedro
$[\text{Co}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ [49]	Octaedro
$[\text{Cu}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2]$ [41]	Octaedro
$[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ [49]	Octaedro
$[\text{Cu}(\text{ntb})(\text{CH}_3\text{COO})](\text{CH}_3\text{COO})$ [49]	Octaedro
$[\text{Cu}(\text{ntb})\text{X}]\text{X}$ [41] [49]	Pirámide base cuadrada
$[\text{Cu}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ [41]	Bipirámide trigonal
$[\text{Co}(\text{ntb})\text{X}]\text{X}$ [41]	
$[\text{Co}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ [41]	
$[\text{Co}(\text{ntb})\text{NCS}]\text{NCS}$ [44]	Bipirámide trigonal
$[\text{Co}(\text{ntb})\text{ClO}_4]\text{ClO}_4$ [41]	
$[\text{Zn}(\text{ntb})\text{X}]\text{BPh}_4$ [41]	
$[\text{Zn}(\text{ntb})\text{NCS}]\text{BPh}_4$ [41]	Bipirámide trigonal
$[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Cl}]_2[\text{ZnCl}_4]$ [43]	
$[\text{Hg}(\text{ntb})\text{Cl}]_2[\text{HgCl}_4]$ [43]	Bipirámide trigonal
$[\text{Mn}(\text{ntb})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ [41]	Bipirámide trigonal
$[\text{Cd}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ [43]	Bipirámide trigonal

*X = Cl, Br.

Antecedentes

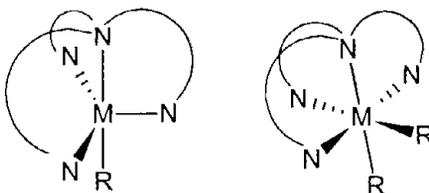


Figura 2. 4 Geometrías de complejos ntb

A pesar del gran tamaño del ligante, se han sintetizado compuestos dinucleares con diferentes grupos puente. Thompson reporta complejos sintetizados a partir de NiCl_2 y NiBr_2 que forman especies diméricas en las que dos halógenos forman puentes entre los dos iones metálicos[42] (fig. 2.5). Esto fue corroborado por M.E. Quiroz Castro al obtener monocristales del compuesto $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.375(\text{EtOH})$ [58]. Buchanan y otros investigadores informan la síntesis de un compuesto dinuclear de Fe^{III} con el ligante **ntb**, el cual contiene un puente $\mu\text{-oxo}$ [46] (fig. 2.6).

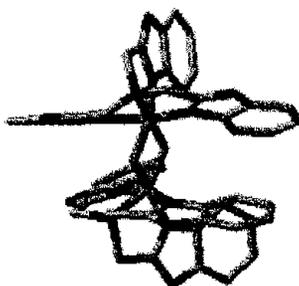


Figura 2. 5 Complejo dinuclear de ntb
 $\mu = \text{Cl, Br}$

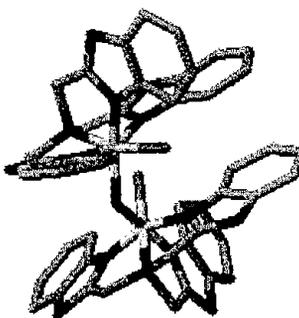


Figura 2. 6 Complejo dinuclear de ntb
 $\mu = \text{O}$

En últimas fechas ha surgido interés por los compuestos de **ntb** con metales que regularmente presentan un número de coordinación pequeño, como es el caso de la plata, que forma complejos tipo jaula en los que el ion metálico presenta números de coordinación 2 y 4 dentro de una misma molécula[47] (fig.2.7). En estos compuestos, el **ntb** se comporta como un ligante tridentado. Los complejos con lantano han evidenciado la formación de redes supramoleculares con el La^{III} encapsulado dentro del **ntb**[48].

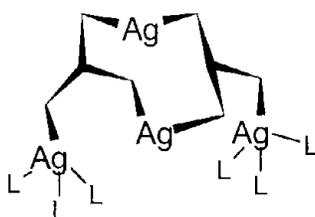


Figura 2. 7 Molécula tetranuclear $[\text{Ag}_4(\text{ntb})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El **ntb** no sólo es un ligante útil para la química supramolecular, esta clase de trípodo nos provee de octaedros distorsionados con dos sitios de coordinación *cis* vacantes. Con estas cualidades, dichos complejos pueden ser considerados como simuladores de biomoléculas para enzimas de hierro no-hemo, tales como la lipoxigenasa y la catecol dioxigenasa. [45]

Recientemente, Londoño¹ y colaboradores se encuentran investigando la actividad antimicrobiana de varios derivados bencimidazólicos dentro de los que destacan los de **ntb**.

¹ N.Y. Barba Behrens, Lab. 210, División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química, UNAM

Objetivos

...Lo último que se sabe cuando se
realiza un trabajo es por donde
empezar...

B. Pascal

Existen diferentes derivados de azoles que presentan actividad biológica. Dada la presencia e importancia de iones metálicos en los procesos metabólicos de todo ser vivo, resulta importante la investigación del **ntb** frente a iones metálicos. Los objetivos que busca cubrir el trabajo de investigación de esta tesis son:

- Sintetizar compuestos con los ligantes imidazol, piridina y etilendiamina a partir de los complejos $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Estudiar la influencia de las condiciones de reacción, así como el uso de diferentes ligantes en la síntesis de los compuestos de coordinación.
- Caracterizar los compuestos obtenidos por medio de técnicas analíticas como lo son: análisis elemental, absorción atómica y termogravimetría; así como por medio de métodos espectroscópicos.

Nuestro grupo de trabajo tiene como objetivo principal la síntesis de nuevos compuestos de **ntb** con el ion metálico Ni^{II} . La literatura menciona ya varios complejos de níquel con **ntb**, empleando contraiones y moléculas de agua en sitios de coordinación, pero son contados los intentos por incorporar otros ligantes azol en la esfera de coordinación del metal. La piridina (**py**) y el imidazol (**im**) son ligantes de



uso muy frecuente en la química de coordinación, y son muy comunes también en los procesos biológicos. La etilendiamina (**en**) es de importancia por su gran afinidad por iones metálicos siendo un ligante quelatante.

Es imprescindible el estudio de la influencia de las condiciones de reacción en la síntesis de los compuestos de coordinación con los ligantes **py**, **im** y **en**, y el efecto que pueden tener en su estabilidad y geometría. Hay controversia en la literatura con respecto a la estructura que adoptan los compuestos de níquel con **ntb**, ya sea dinuclear o mononuclear; razón por la cual, se caracterizan los compuestos obtenidos por varios métodos. Por la recopilación e interpretación de los métodos analíticos, espectroscópicos, y físicos empleados, podemos proponer estructuras razonables para los compuestos obtenidos.



Experimental

...La teoría es asesinada tarde o temprano por la experiencia...

A. Einstein

En este capítulo se describen tanto la instrumentación como los reactivos utilizados en la caracterización. Por último, se presenta el método general de síntesis para los compuestos de coordinación obtenidos.

Reactivos

NiCl ₂ ·6H ₂ O	• Baker
NiBr ₂	• Merck
Piridina	• Aldrich
Imidazol	• Aldrich
Etilendiamina	• Aldrich
Tris (2-bencimidacilmetil)amina	• Aldrich
	• M.C. Liliana Mireya Aguilar Castro ²
Acetona	• Aldrich
Dimetilsulfóxido	• Aldrich

² Departamento de Química Inorgánica, Universidad Nacional del Estado de Hidalgo.

Metanol	• Aldrich
Etanol	• Aldrich
	• Baker

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico, a excepción del **ntb** proporcionado por la M.C. Liliana Mireya Aguila Castro. Este reactivo fue tratado con carbón activado y recristalizado en etanol para eliminar impurezas coloridas. Los demás reactivos se utilizaron sin previa purificación.

Instrumentación

Para la caracterización de los compuestos de coordinación se emplearon las siguientes técnicas:

- **Espectroscopía IR:** se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605, en el intervalo de 4,000 a 400 cm^{-1} . Se emplearon pastillas de bromuro de potasio para la obtención de todos los espectros.
- **Análisis elemental:** se utilizó un equipo Fisons Instruments modelo EA1108 (CHNS-O), usando estándares de sulfanilamida.
- **Termogravimetría:** se realizó en un termo analizador Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851 con un software STAR, en una atmósfera de nitrógeno en un panel con tapa con orificio de alúmina.
- **Espectroscopía de masas:** se empleó un espectrómetro de masas JEOL modelo SX-102 A tipo Doble Sector, Geometría Inversa, utilizando una cámara de ionización y sonda para muestra a temperatura ambiente y xenón de alta

pureza para el cañón de FAB; como matriz se utilizó alcohol 3-nitrobenzílico (R.A.) marca SIGMA.

Estos equipos pertenecen a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química, UNAM.

- **Espectroscopía electrónica en estado sólido:** se determinó en un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis-NIR de Varian, utilizando la técnica de reflectancia difusa en el intervalo de 40,000 a 4,000 cm^{-1} .
- **Espectroscopía electrónica en disolución:** se realizó en un espectrofotómetro UV-Visible HP8452A en el intervalo de 200 a 1,000 nm.
- **Susceptibilidad magnética específica:** se empleó una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II.
- **Conductividad eléctrica:** se llevó a cabo a través de un conductímetro Cole-Parmer modelo 1481-40.

Estos equipos pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química, UNAM.

Síntesis de compuestos de coordinación

Esta sección del capítulo nos presenta las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las síntesis de nuevos compuestos dinucleares de níquel(II), del método general de síntesis de los compuestos ya informados y del ligante **ntb**.

Síntesis del ntb

De las dos rutas de síntesis, se eligió la misma empleada por L. M. Aguilar Castro y por M.E. Quiroz Castro[49]. Agregar en un matraz de bola el ácido nitrilo triacético y orto-fenilendiamina en una relación 1:3. Se calienta a reflujo durante una hora. El producto se recrystaliza de EtOH.

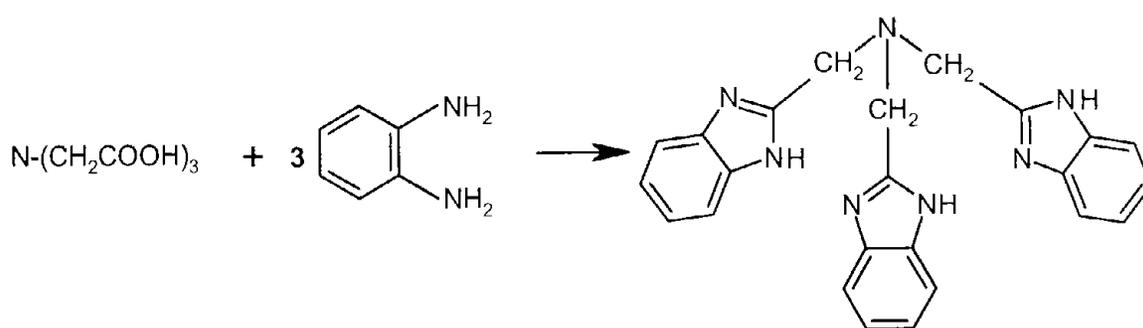


Figura 4. 1 Síntesis de ntb

Método general de síntesis de las materias primas [$\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y [$\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Respetando una estequiometría 1:1, se disolvieron la sal de níquel y el ligante **ntb** en la mínima cantidad de etanol caliente por separado. Se mezclaron ambas disoluciones manteniendo calentamiento y agitación constantes durante 15 minutos; posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente. Los compuestos se filtraron y lavaron con agua y luego con etanol frío. En ambos casos se obtiene un compuesto azul verdoso. *Anal.* Calculado para $\text{Ni}_2\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_4$: C, 50.30; H, 4.40; N, 17.11%. Encontrado: C, 50.99; H, 4.45; N, 16.81%. Rendimiento 76.69%. *Anal.* Calculado para $\text{Ni}_2\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_{14}\text{OBr}_4$: C, 44.76; H, 3.60; N, 15.22%. Encontrado: C, 44.32; H, 3.56; N, 14.48%. Rendimiento 79.31%.

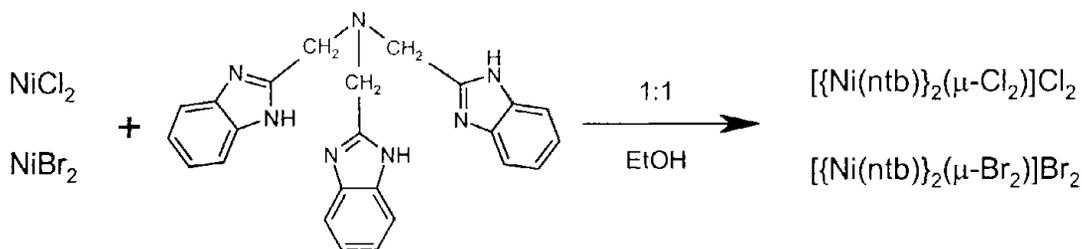


Figura 4. 2 Síntesis de complejos de Ni (II) con ntb

Síntesis de $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$

Se empleó una estequiometría 1:1 ligante a metal, se disolvieron 0.2185g de NiBr_2 en 10 mL de EtOH caliente y 0.4075g de ntb en 15 mL de EtOH caliente, ambos por separado. Se mezclaron ambas disoluciones y se puso la mezcla a reflujo con agitación constante durante 4 horas; posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente. El compuesto se filtró y lavó con agua y luego con etanol frío. Se recristalizó por el método de difusión de disolventes inmiscibles con una disolución saturada del complejo en metanol y éter como disolvente de segunda fase. Se obtuvieron cristales de color azul-verdoso aptos para difracción de Rayos-X a las 3 semanas. *Anal.* Calculado para $\text{NiC}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$: C, 42.96; H, 3.81; N, 14.81%. Encontrado: C, 41.47; H, 3.46; N, 13.56%. Rendimiento 58.81%.

Síntesis de $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br}$

Para la síntesis de los nuevos complejos dinucleares con imidazol y piridina se variaron las condiciones de reacción para encontrar las ideales, como lo son el tiempo de reacción y la relación estequiométrica metal: ligante (1:1, 1:2 y 1:4). El disolvente empleado para las reacciones fue etanol, ya que solubiliza tanto al ligante como a los

distintos complejos empleados. Además, favorece la recuperación de los compuestos obtenidos, ya que son menos solubles que en metanol y dimetilsulfóxido.

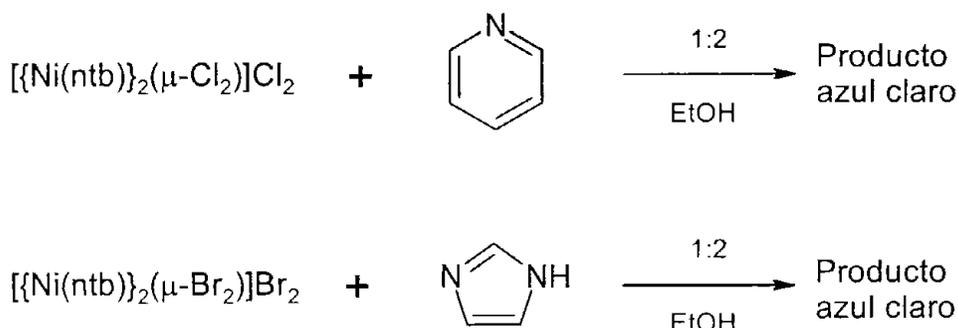


Figura 4. 3 Reacciones de síntesis con im y py

Los dos compuestos se sintetizaron bajo las mismas condiciones. Se pesó la cantidad calculada del compuesto dinuclear (0.0668g de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.0662g de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en una estequiometría 1:2 en relación con el ligante, ya sea 6.7mg de imidazol o 8.1 μL de piridina (64.3 μg). Primero, se disolvió el compuesto de coordinación en 20mL de etanol caliente con agitación para después agregar el ligante. En el caso del imidazol, se disolvió previamente en 10mL de EtOH caliente. Se montó el sistema de reflujo con agitación continua durante 4 horas. Al término, se le permitió enfriar a temperatura ambiente y se dejó a evaporación lenta.

Los productos obtenidos se filtraron al vacío y lavaron con una mezcla fría de agua-etanol (20/80 %V/V). Después se redisolvieron en la mínima cantidad de etanol para recrystalizarlos. Tanto los productos como los compuestos dinucleares empleados tienen propiedades de solubilidad muy semejantes, por lo cual, se repitió el proceso de lavado y recrystalización (crystalización fraccionada). En ambos casos se obtuvo un polvo de color azul cielo. *Anal.* Calculado para $\text{NiC}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_3\text{Cl}_4$: C, 51.97; H, 4.81; N, 16.72%. Encontrado: C, 51.77; H, 4.70; N, 15.85% Rendimiento

54.31%. *Anal.* Calculado para $\text{NiC}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_9\text{O}_3\text{Br}_4$: C, 43.35; H, 4.18; N, 16.85%.
Encontrado: C, 44.58; H, 3.35; N, 16.53% Rendimiento 65.8%.

Síntesis de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$, $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})]\text{Br}_2$

Como los compuestos de coordinación con etilendiamina presentan una constante de formación mayor a la que pueden presentar el imidazol y la piridina, las reacciones con **en** son muy favorecidas. Estas reacciones no requieren de largos tiempos de reacción ni de calentamiento, por lo que sólo se varió la estequiometría metal: ligante (1:1, 1:2 y 1:4). El disolvente empleado fue etanol.

$[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3$. Se disuelve el peso calculado del compuesto dinuclear (0.0668g de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.0662g de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en estequiometría 1:2 con **en** en 15mL de etanol caliente. Se agregan los dos equivalentes (6.7µL, 40µg) de etilendiamina y la mezcla se calienta con agitación continua por 15 minutos. Los productos obtenidos se lavaron con una mezcla fría de agua-etanol (20/80 %V/V). Se obtuvieron cristales violetas en ambos casos. *Anal.* Calculado para $\text{Ni}_2\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{N}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_4$: C, 46.66; H, 5.57; N, 18.84%. Encontrado: C, 47.36; H, 6.03; N, 20.16%. Rendimiento 78.36%. *Anal.* Calculado para $\text{Ni}_2\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{N}_{18}\text{O}_9\text{Br}_4$: C, 40.84; H, 4.97; N, 16.49; Ni, 7.65%. Encontrado: C, 42.89; H, 5.26; N, 15.76; Ni, 7.2%. Rendimiento 75.3%.

Experimental

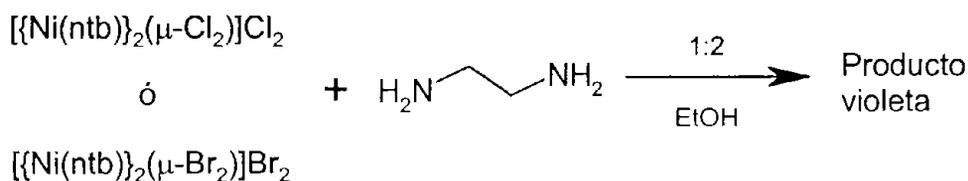


Figura 4. 4 Síntesis de $\{[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})]_2(\mu\text{-X})\}\text{X}$, donde $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$

$\{[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{Br})]_2(\mu\text{-en})\}\text{Br}_2$. Los cálculos se llevaron a cabo para una estequiometría 1:1. Se mezclaron 0.0662g de $\{[\text{Ni}(\text{ntb})]_2(\mu\text{-Br}_2)\}\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 3.3 μL (2.97 μg) del ligante **en**, calentando y con agitación durante 15 minutos. El producto se obtuvo por evaporación lenta para evitar que recristalizara materia prima que no reaccionó a la par. Se filtró al vacío y se lavó con una mezcla fría de agua-etanol (20/80 %V/V). Se obtuvieron cristales violetas. *Anal.* Calculado para $\text{Ni}_2\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{N}_{16}\text{O}_7\text{Br}_4$: C, 41.76; H, 4.49; N, 15.58; Ni, 8.16%. Encontrado: C, 40.34; H, 4.55; N, 16.26; Ni, 7.3%. Rendimiento 81%.

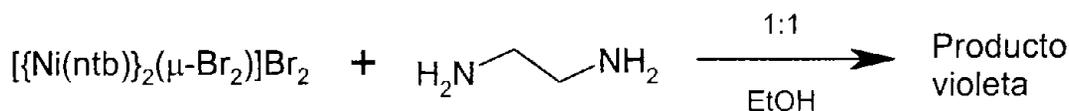


figura 4. 5 Síntesis de $\{[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{Br})]_2(\mu\text{-en})\}\text{Br}_2$

Resultados y Discusión

...A fin de alcanzar la verdad, es necesario, alguna vez en la vida, poner todo en duda hasta donde sea posible...

R. Descartes

Se sintetizaron los siguientes compuestos: $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a partir de los complejos de níquel(II) con **ntb**; $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La caracterización se realizó por diversas técnicas espectroscópicas y analíticas. En este capítulo discutiremos a fondo estos resultados. Para facilitar la discusión de los compuestos, se organizaron los resultados y su análisis por el contraión y ligante empleado; sin embargo, los compuestos presentan espectros de infrarrojo semejantes. Por esta razón, comenzaremos analizando en forma general, indicando los cambios que se observan con respecto al espectro de IR del ligante **ntb** que se mostró en la figura 2.3.

Por otra parte, los espectros de masas muestran iones positivos comunes para Ni-ntb en todos los compuestos obtenidos. Estos iones, así como la fragmentación de los mismos, se discutirán más adelante.

Espectroscopía de Infrarrojo

Los compuestos $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sintetizados por Thompson[42] y en segunda instancia por Quiroz Castro[49,58], muestran en su espectro de IR que las dos bandas asociadas a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ en 1,536 y 1,438 cm^{-1} para el ligante **ntb**, están desplazadas a 1,545 y 1,452 cm^{-1} respectivamente. Este desplazamiento a mayor energía para las dos bandas indica que el nitrógeno imidazólico N-3 se encuentra coordinado al metal. El **ntb** también presenta una banda en 1,313 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu(-\text{N}-\text{CH}_2-)$ de la amina terciaria y en los compuestos de coordinación se presenta a mayor energía en 1,334 cm^{-1} , indicativo de que la amina terciaria también se encuentra coordinada al níquel.

De forma análoga, los espectros de IR de los compuestos obtenidos en este trabajo presentaron desplazamientos similares que se encuentran resumidos en la tabla 5.1. La figura 5.1 ilustra los 3 desplazamientos que presenta el compuesto $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a mayor energía con respecto al **ntb** en sus espectros de IR.

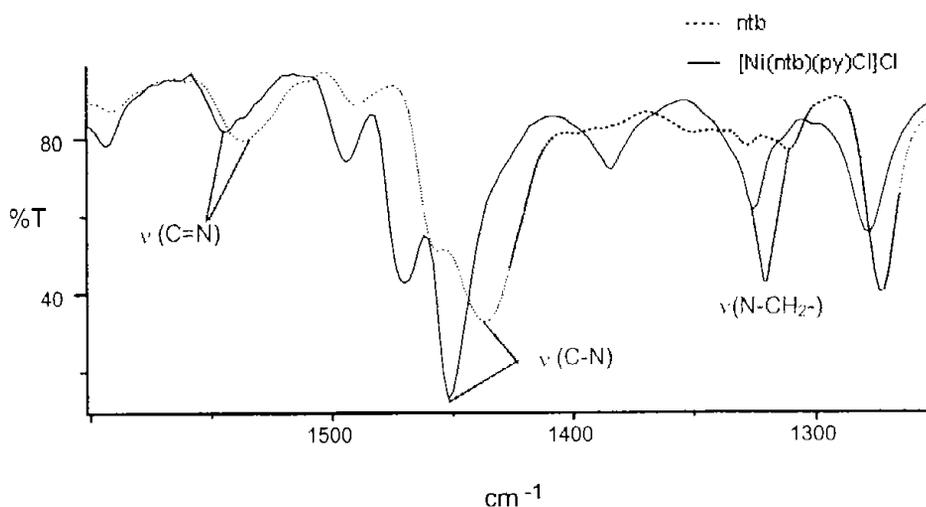


Figura 5.1 Asignación de bandas en el espectro de IR (1,600-1,200 cm^{-1}) del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y **ntb**

Tabla 5. 1 Comparación de desplazamiento entre ligante y complejos en el espectro de IR (cm⁻¹)

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{CH}_2^-)$
ntb	1,536	1,438	1,313
[Ni(ntb)(py)Cl]Cl · H ₂ O	1,544	1,452	1,326
[{Ni(ntb)(en)} ₂ (μ-Cl)]Cl ₃ · 4.5H ₂ O	1,539	1,452	1,326
[Ni(ntb)(im)Br]Br · 3H ₂ O	1,538	1,451	1,325
[{Ni(ntb)(en)} ₂ (μ-Br)]Br ₃ · 9H ₂ O	1,544	1,452	1,326
[{Ni(ntb)(Br)} ₂ (μ-en)]Br ₃ · 7H ₂ O	1,545	1,452	1,325
[Ni(ntb)(H ₂ O) ₂]Br ₂ · 1.83H ₂ O	1,549	1,452	1,325

Con esta información, se propone que el ligante **ntb** presenta 4 sitios de coordinación en todos los casos, donde tres de los sitios se encuentran en los nitrógenos bencimidazólicos y el cuarto sitio lo constituye el nitrógeno central de la amina terciaria.

Espectroscopía de masas

La espectroscopía de masas revela los cationes del dímero [Ni(ntb)Cl]₂²⁺ en 1,000 m/z y del [Ni(ntb)Br]₂²⁺ en 1,088 m/z. También se pueden ver las especies para Cl⁻ y Br⁻ en 500 y 544 m/z respectivamente. Las figuras 5.2 y 5.3 muestran los fragmentos comunes tanto del complejo [{Ni(ntb)}₂(μ-Cl)₂]Cl₂ como de todos los productos obtenidos a partir de este compuesto. El complejo de [{Ni(ntb)}₂(μ-Br)₂]Br₂ y sus productos muestran los mismos fragmentos con la misma isotopía esperada.

Resultados y Discusión

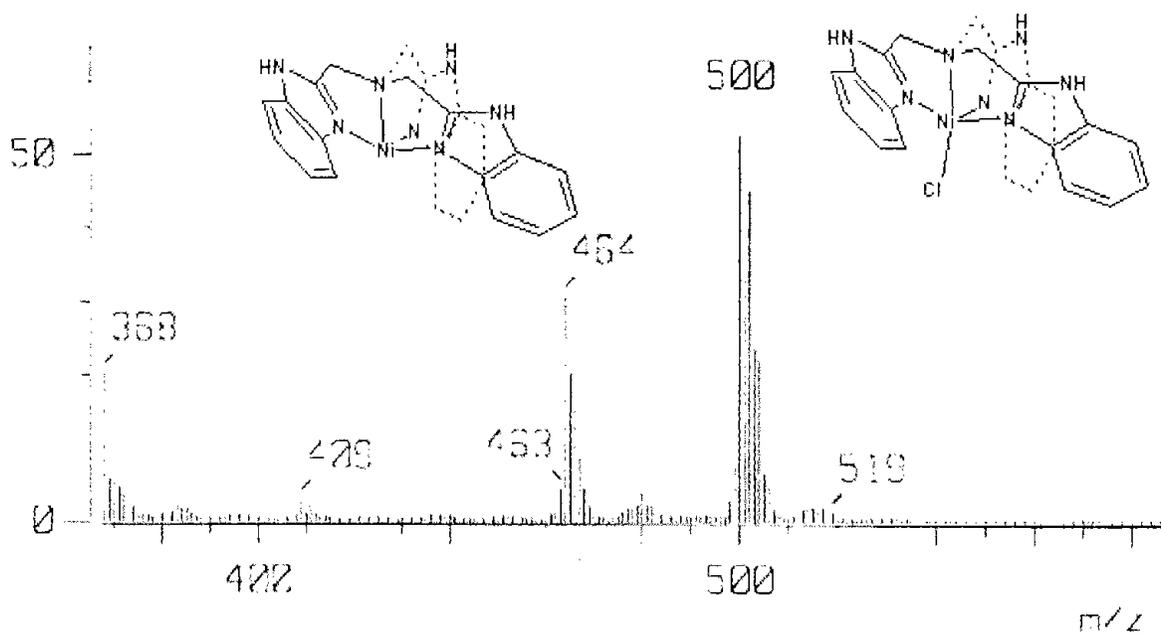


Figura 5. 2 Espectroscopía de masas: fragmentos mononucleares del complejo $[Ni(ntb)_2(m-Cl)_2]Cl_2$

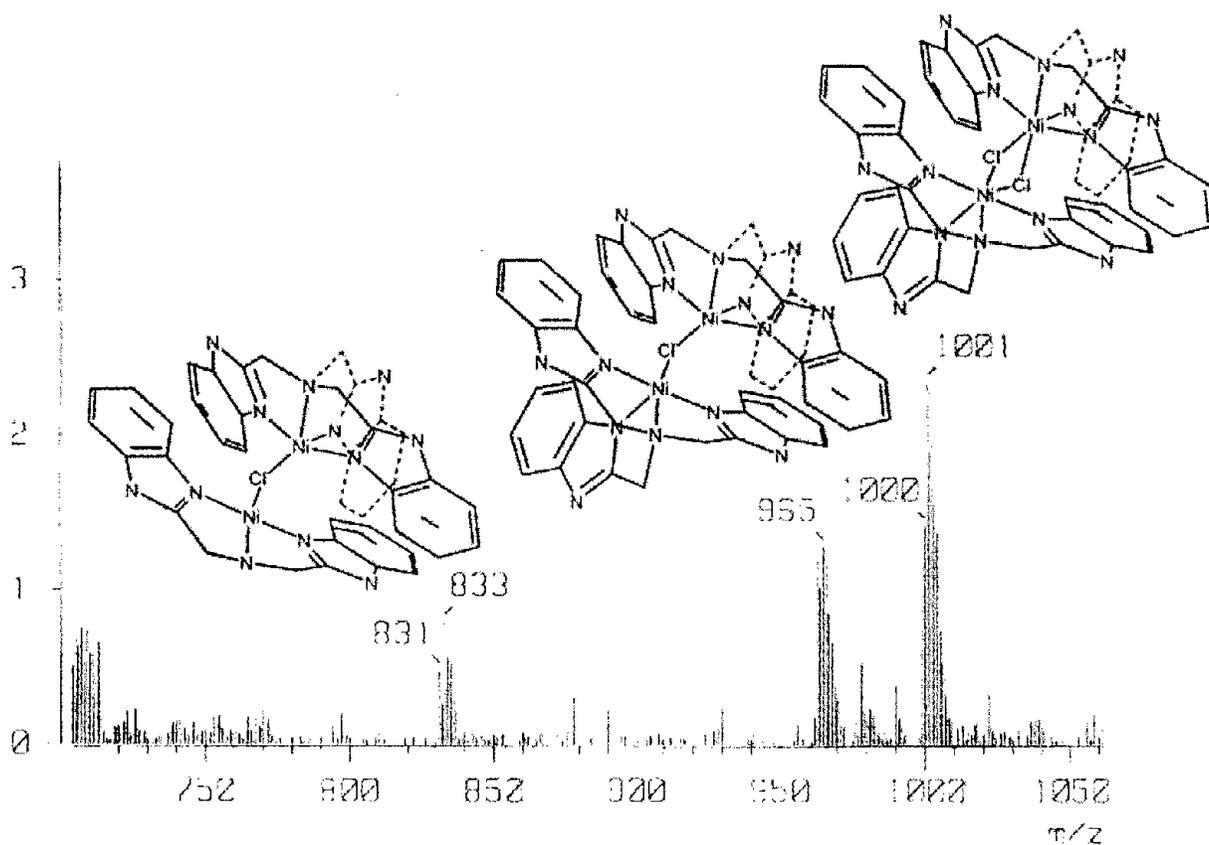


Figura 5. 3 Espectroscopía de masas: fragmentos dinucleares del complejo $[Ni(ntb)_2(m-Cl)_2]Cl_2$

Se exhiben dos fragmentaciones comunes; la primera es una ruptura heterolítica (fig. 5.5) y la segunda es una ruptura homolítica que se puede ver con detalle en la figura 5.6.

Todos los dímeros con puentes de halógeno experimentan ruptura homolítica y heterolítica para eliminar el anión puente X. (fig. 5.4)

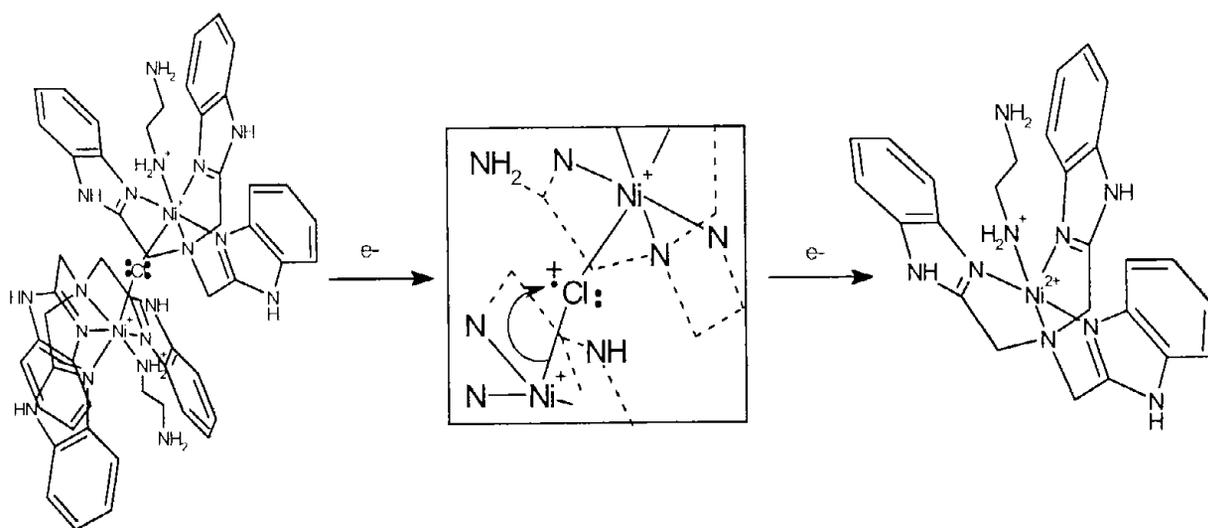


Figura 5. 4 Ruptura homolítica y heterolítica de los complejos diméricos con puentes de halogenos

Tanto en el caso de compuestos mononucleares como en el de especies monoméricas a partir de la ruptura del dímero; se exhibe la ruptura heterolítica en donde se pierde un Cl^- (fig. 5.4) o un Br^- , y la ruptura homolítica que se puede ver con detalle en la figura 5.5, donde la amina terciaria coordinada al níquel pierde un electrón que a su vez, provoca que este nitrógeno (con una electronegatividad mayor a la del carbono) adquiera el par electrónico del enlace amina-metileno.

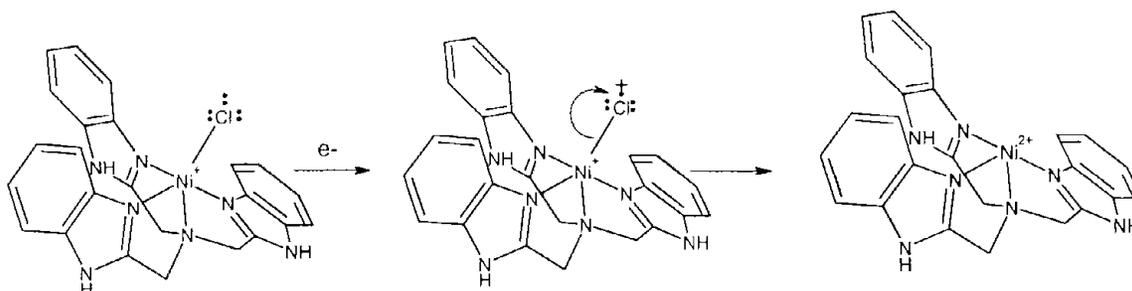


Figura 5. 5 Ruptura heterolítica de los complejos con ntb

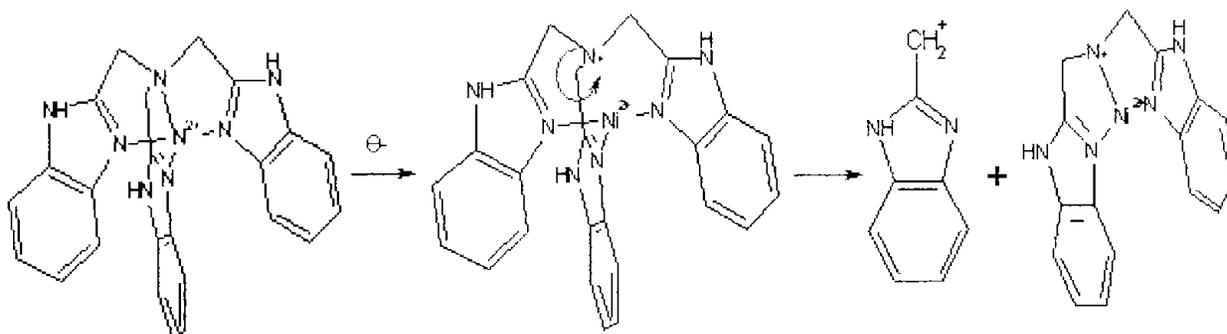


Figura 5. 6 Ruptura homolítica de los complejos con ntb

El fragmento 131 m/z del metilen-bencimidazol se observa en los espectros de todos los productos.

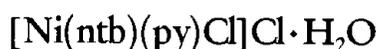
Al parecer, el ion molecular es inestable y no se puede apreciar en los espectros de los productos.

Compuestos derivados de $[\{Ni(ntb)\}_2(\mu-Cl)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$

Para las reacciones de $[\{Ni(ntb)\}_2(\mu-Cl)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ con un ligante secundario (py, im ó en), se obtuvo un compuesto para py y uno para el ligante en. A pesar de que se empleó una variación estequiométrica en la relación de complejo:ligante, no se

observó mejora en el rendimiento ni se encontró diferencia alguna en el producto final.

Donde se observó una diferencia fue en el comportamiento del ligante secundario, ya que se requirió de calentamiento y de mayor tiempo de reacción con **py**. A diferencia, la reacción con **en** se vió muy favorecida. Esto es lo esperado, considerando que el **en** presenta una constante de formación mayor a la de la **py**, en presencia de la mayoría de los cationes metálicos[50].



El espectro de reflectancia difusa del compuesto muestra las bandas de las transiciones electrónicas esperadas de un compuesto Ni^{II} con geometría octaédrica. Las tres bandas que se observan corresponden a las transiciones electrónicas:

$$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) = 10 Dq$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

El anexo I muestra el diagrama de desdoblamiento en campo cristalino para un Ni^{II}, donde también se pueden observar las transiciones permitidas. La tabla 5.2 contiene los valores de las bandas de los espectros electrónicos en estado sólido y en disolución. En disolución, se conserva la geometría octaédrica del compuesto.

Tabla 5. 2 Espectroscopía electrónica

	Transiciones Electrónicas	Estado sólido (cm ⁻¹) / (nm)	Disolución (nm)
[Ni(ntb)] ₂ (μ-Cl ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O	$v_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	9,398 / 1,064	1,018
	$v_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	15,356 / 651	628
	$v_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	24,687 / 405	399
[Ni(ntb)(py)Cl]Cl·H ₂ O	$v_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	9,290 / 1076	1,052
	$v_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	15,323 / 652	638
	$v_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	24,571 / 406	393

En la figura 5.7 tenemos la comparación del espectro electrónico en estado sólido del compuesto dinuclear empleado como materia prima y del complejo con py.

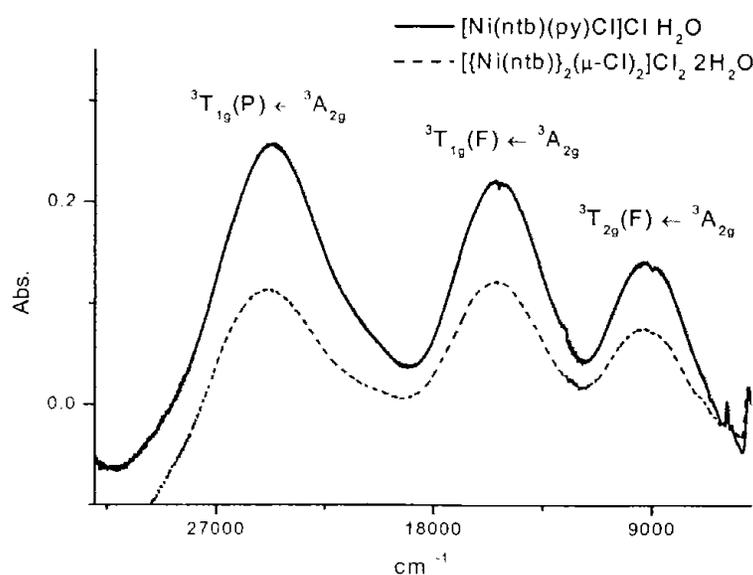


Figura 5. 7 Espectros electrónicos de reflectancia difusa del [Ni(ntb)(py)Cl]Cl·H₂O y [{Ni(ntb)}₂(μ-Cl₂)]Cl₂·2H₂O

Se observa un ligero desplazamiento hacia menor energía en el nuevo compuesto, tanto en estado sólido como en disolución, lo que es contrario a lo esperado por la sustitución de un ligante lábil como es el Cl⁻ por un ligante que propicia un mayor desdoblamiento en el 10Dq. Este comportamiento también se ha observado en los compuestos de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-NCS})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$, donde el 10Dq es de $10,200 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ para el compuesto dinuclear y también se presenta un desplazamiento hacia menor energía ($10,000 \text{ cm}^{-1}$) al romperlo y sustituir el enlace Ni-SCN de los dos puentes por uno Ni-OH₂. Una explicación a esta incongruencia es el cambio en la estructura que se lleva a cabo, ya que se parte de una estructura dinuclear y terminamos con un compuesto monomérico. Esto nos genera un cambio en la simetría por lo que son afectados los niveles energéticos en nuestro sistema. Dentro de los mismos compuestos obtenidos por Thompson, tenemos que la especie mononuclear $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{NCS})_2]$ presenta un 10Dq de $10,200 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$, en cambio, su análogo dimérico $[\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{NCS})](\text{BPh}_4)_2$ presenta un 10Dq de $9,350 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$. Este hecho nos reitera lo importante que puede ser la simetría de una molécula y su influencia en los espectros electrónicos de esta misma. El valor del momento magnético obtenido de 3.20 M.B. concuerda con lo esperado para los dos electrones desapareados del ion Ni²⁺.

Una de las diferencias encontradas en el espectro de IR del producto con py, es la presencia de los sobretonos en $1,708 \text{ cm}^{-1}$ de δCH fuera del plano que presentan las piridinas en el intervalo $2,000 \sim 1,650 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 5.8).

Resultados y Discusión

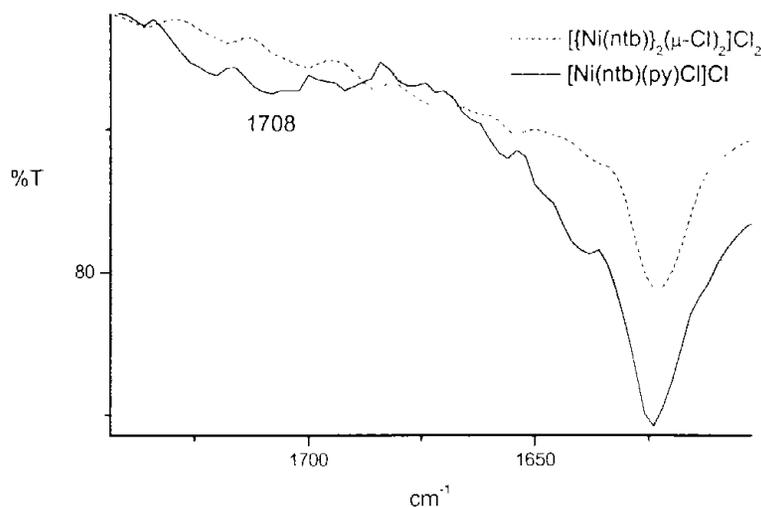


Figura 5. 8 Espectro de IR del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\{[\text{Ni}(\text{ntb})]_2(\mu\text{-Cl})_2\}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La coordinación de la piridina concuerda con los resultados obtenidos de conductividad que revelan que nuestro compuesto es un electrolito 1:1 en disoluciones 10^{-3} M de metanol ($104 \mu\text{S}$ a 20°C). El anexo II presenta una tabla con los intervalos de conductancias para diferentes tipos de electrolitos.

El análisis termogravimétrico reveló una molécula de agua de hidratación con un peso encontrado de 18.75g en el intervalo de 67 a 78°C ; también se puede presenciar la pérdida de 10 % en peso en el intervalo de 150 a 195°C , lo que equivale a 66.25 g (fig 5.9). Esta pérdida de peso se le adjudica a la **py** coordinada al metal, a pesar de que el peso molecular de ésta es de 79 g/mol. El peso encontrado de 66.25 g está muy lejano al valor del contraión Cl^- (35g/mol), y no es posible que pertenezca a los dos cloros en el compuesto, ya que uno se encuentra dentro de la esfera de coordinación, viéndose así dos pérdidas diferentes, una para el cloro coordinado y otra para el cloro contraión. Por otro lado, no pueden estar los dos cloros actuando como contraión, ya que los resultados de conductividad no concordarían con las

conductividades esperadas para una disolución iónica 1:2. El compuesto se empieza a descomponer a 378 °C

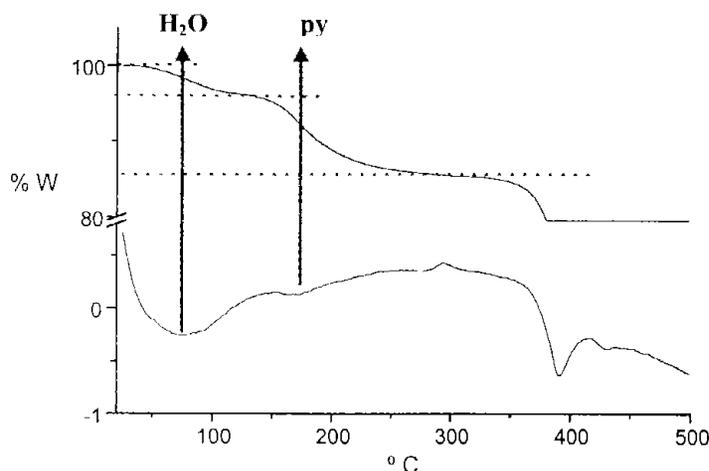


Figura 5. 9 Análisis termogravimétrico del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Los resultados que aportó la espectroscopía de masas FAB(+), reveló la presencia de iones positivos con valores de m/z que pertenecen a especies dinucleares, donde la abundancia isotópica del metal y del cloro corrobora la presencia de las señales para dos iones Ni^{2+} y dos iones Cl^- . Aún con estos resultados, debemos recordar que al ser una técnica donde se suministran enormes cantidades de energía a la muestra, varios fenómenos se pueden manifestar; entre ellos la formación de dímeros e incluso de polímeros[51]. Como se puede ver en la tabla 5.3, los pesos encontrados de algunos de estos dímeros señalan la presencia de piridina. Se realizó una comparación con los resultados obtenidos a partir de la espectroscopía de masas del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y no se encontraron estos fragmentos con py . El pico base se encuentra en 333 m/z y corresponde al catión $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_5)]^{2+}$. No se observa al ion molecular.

Tabla 5. 3 Espectroscopía de masas FAB+ del [Ni(ntb)(py)Cl]Cl·H₂O

m/z	Fragmento	Abundancia relativa (%)
716	Ni ₂ (ntb)(py) ₂ Cl	3.9
751	Ni ₂ (ntb)(py) ₂ Cl ₂	1.6
927	Ni ₂ (ntb)(C ₁₇ H ₁₆ N ₅)*(py)Cl	0.8

*(C₁₇H₁₆N₅) corresponde al ntb que ha perdido un bencimidazol

Con los resultados obtenidos, se propone una estructura octaédrica de Ni^{II}, donde la piridina y el ntb están coordinados. También se encuentra un Cl en la esfera de coordinación y uno actuando como contraión. Aunque el análisis elemental dio una fórmula mínima con tres moléculas de agua, consideramos que el complejo presenta una molécula de hidratación como lo revela termogravimetría. Es muy probable que el producto no estuviera del todo seco al realizar el análisis elemental. A continuación se propone la siguiente estructura para este compuesto. (Fig.5.10)

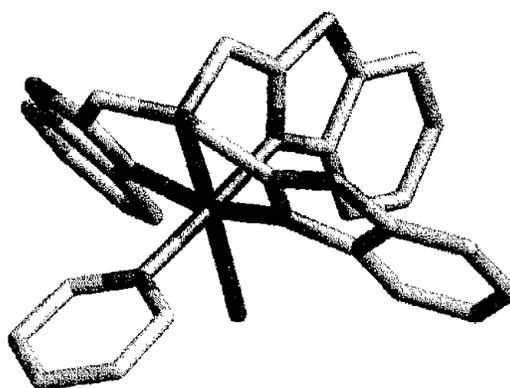
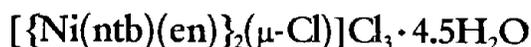


Figura 5. 10 Cation del [Ni(ntb)(py)Cl]Cl·H₂O



El cambio de color es indicador de que una reacción se llevó a cabo. Esto puede explicarse por medio de los espectros electrónicos, ya que la energía requerida para las transiciones de los electrones en los orbitales *d* de los compuestos de coordinación, corresponde a la región de luz visible del espectro electromagnético (400–700 nm). La sustitución del Cl por la etilendiamina va a generar un cambio en el 10Dq, en el que el incremento en Δ_o se ve reflejado en la absorción de radiación con una menor longitud de onda. La comparación de los espectros de reflectancia difusa del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, al igual que los espectros en disolución, muestran un desplazamiento hacia mayor energía de las bandas correspondientes a las tres transiciones permitidas para una especie d^8 con geometría octaédrica en comparación con los espectros de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tabla 5.4 y fig. 5.11).

Tabla 5. 4 Espectroscopía electrónica

	Transiciones Electrónicas	Estado sólido (cm^{-1}) / (nm)	Disolución (nm)
$[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$	9,398 / 1,064	1,018
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$	15,356 / 651	628
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$	24,687 / 405	399
$[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$	10,833 / 923[803]	944[794]
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$	17,918 / 558	555
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$	27,008 / 370	347

[] Corresponde al hombro

Resultados y Discusión

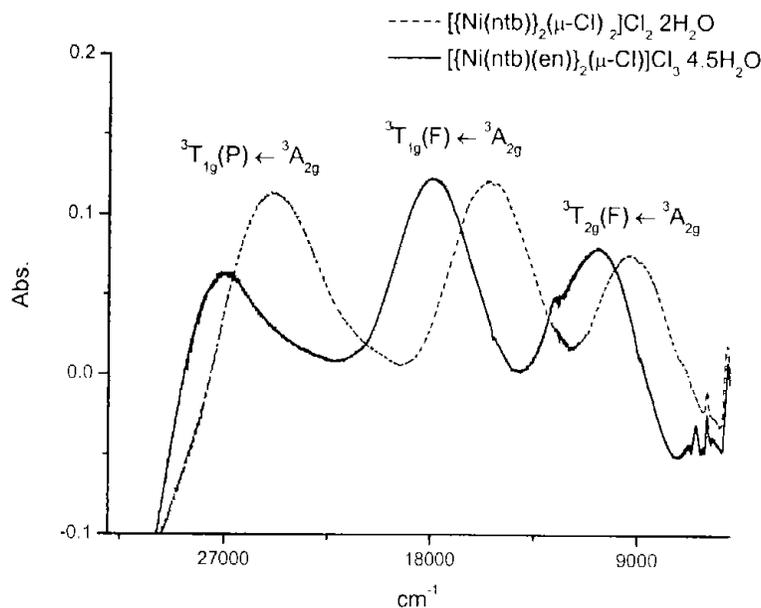


Figura 5.11 Espectros electrónicos de reflectancia difusa del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Los cambios de color azul verdoso a violeta son observados tanto en sólido como en disolución, y corresponden a la absorción de ν_2 , donde se absorbe la luz roja y anaranjada en 628 nm y la luz amarilla en 555 nm. El μ_{eff} es de 3.15 M.B., valor que concuerda para un Ni(II).

En el espectro de infrarrojo del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ no se pueden distinguir las bandas para el ligante **en**, ya que éstas se superponen con las del **ntb**. Se observa sólo un ensanchamiento para las vibraciones N-H a $3,412\text{ cm}^{-1}$ y una mayor definición de las vibraciones C-H que se encuentran de $2,800$ a $3,000\text{ cm}^{-1}$.

Para este compuesto se obtuvo una conductividad de $237\text{ }\mu\text{S}$ en una disolución 10^{-3} M de metanol a 20°C . Del anexo II, podemos ver que este valor se encuentra intermedio entre el valor de un electrolito 1:2 ($160\text{-}220\text{ }\mu\text{S}$) y el de uno 1:3 ($290\text{-}350\text{ }\mu\text{S}$), pero se ha visto que el tamaño de la molécula influye mucho en el valor

experimental de la conductividad. Por esta razón, se propone que se trata de un electrolito 1:3, donde 3 cloruros actúan como contraiones a un catión dinuclear puenteado por Cl. A la mano de esta propuesta está el hecho de que la etilendiamina actúa como un ligante monodentado, por lo que los hidrógenos de la amina no coordinada pueden tener interacciones con los iones cloruro en la disolución restringiendo la movilidad de éstos. Las aminas son grupos muy polares que forman puentes de hidrógeno fácilmente.

El análisis termogravimétrico nos dio una pérdida en peso de 82.14 g en el intervalo de 62 a 109 °C lo que corresponde a 4.5 moléculas de agua de hidratación. La pérdida de 121.51 g se atribuye a las dos moléculas de etilendiamina, las cuales pierde el compuesto en el intervalo de 236 a 272 °C y lo que indica que estas moléculas se encuentran coordinadas al níquel.

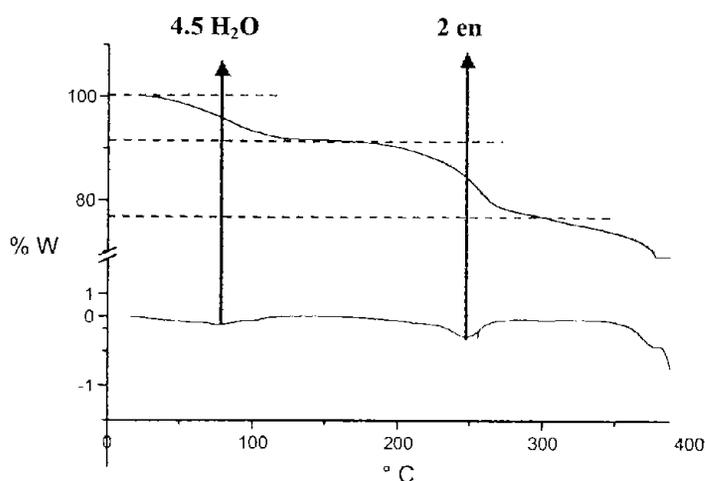


Figura 5. 12 Análisis termogravimétrico del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

La presencia de la etilendiamina en espectroscopía de masas es muy notoria, encontrándose tanto en especies dinucleares como en mononucleares. Un resumen de estas especies se encuentra en la tabla 5.5, donde se puede observar que un cloruro se

encuentra coordinado y que incluso, actúa como puente en la especie $[\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{en})\text{Cl}]^{3+}$ que se ubica en 1,025 m/z. El pico base es hallado en 465 m/z y corresponde al catión $[\text{Ni}(\text{ntb})]^{2+}$.

Tabla 5. 5 Espectroscopía de masas (FAB+) del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

m/z	Fragmento	Abundancia Relativa (%)
525	$\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})$	40
560	$\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\text{Cl}$	4
1,025	$\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{en})\text{Cl}$	0.35
1,060	$\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{en})\text{Cl}_2$	0.3
1,095	$\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{en})\text{Cl}_3$	0.22
1,120	$\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{en})_2\text{Cl}_2$	0.12
1,155	$\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{en})_2\text{Cl}_3$	0.1
1,189	$\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{en})_2\text{Cl}_4$	0.1

Se discutió anteriormente que uno de los fenómenos posibles en esta técnica es la formación de dímeros. Este no es el caso para el $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_3]$, donde el ion molecular se encuentra en 1,190 m/z. Una alternativa a la propuesta de una especie dinuclear es que la etilendiamina se comporte como un quelato, dando así compuestos mononucleares $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})]\text{Cl}_2$. De ser así, se observaría el ion molecular para esta especie mononuclear 595 m/z.

Con todo lo ya mencionado, se puede proponer que se trata de un compuesto dinuclear, donde los dos átomos de níquel presentan geometría octaédrica. Los dos centros están unidos por un puente de cloro y a cada uno de estos átomos se encuentra coordinada una molécula de etilendiamina. La etilendiamina actúa como un ligante monodentado. Tres cloruros se encuentran fuera de la esfera de coordinación

actuando como contraiones. Este compuesto presenta cuatro moléculas y media de agua de hidratación. El análisis elemental da un mayor porcentaje de agua, indicando que no estaba del todo seco al realizarse el análisis. (fig. 5.13)

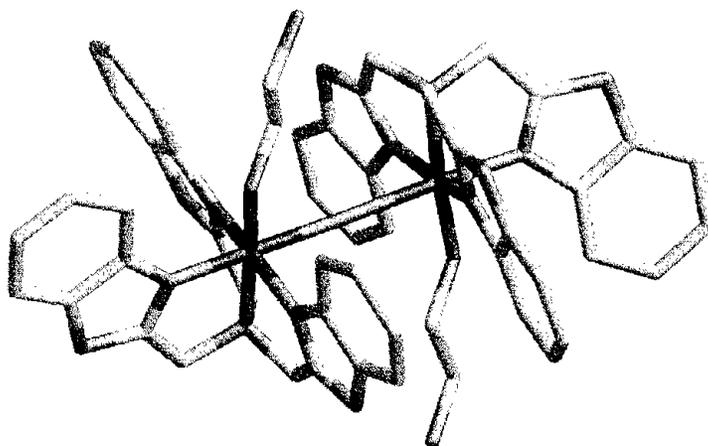


Figura 5. 13 Cati3n del $[\{Ni(ntb)(en)\}_2(\mu-Cl)]Cl_3 \cdot 4.5H_2O$

Compuestos derivados de $[\{Ni(ntb)\}_2(\mu-Br)_2]Br_2$

Para las reacciones de $[\{Ni(ntb)\}_2(\mu-Cl_2)]Cl_2 \cdot H_2O$ con un ligante secundario (**py**, **im** 3 **3 en**), se obtuvo un compuesto para **py** y dos para el ligante **en**; un dinuclear con puente de **en** y un d3mero con puente cloro. Como sucedi3 para el complejo $[Ni(ntb)(py)Cl]Cl \cdot H_2O$, aqu3 tambi3n se requiri3 de calentamiento y tiempo de reacci3n de 4 horas para hacer reaccionar $[\{Ni(ntb)\}_2(\mu-Br_2)]Br_2 \cdot H_2O$ con **py**. En cambio, para la reacci3n con **en**, el tiempo de reacci3n fue de minutos al igual que su an3logo con cloro. Los dos compuestos con **en** se obtuvieron por medio de una variaci3n estequi3mtrica en donde se emplearon diferentes relaciones de $[\{Ni(ntb)\}_2(\mu-Br_2)]Br_2 \cdot H_2O : en$ (1:1 y 1:2). Por 3ltimo, se obtuvo el compuesto $[Ni(ntb)(H_2O)]Br_2$ a partir de la reacci3n en donde no se coordin3 la **py**, del cual se obtuvo un cristal apto para an3lisis por difracci3n de rayos-X.

[Ni(ntb)(im)Br]Br · 3H₂O

En espectroscopía electrónica por la técnica de reflectancia difusa, las tres bandas de este compuesto hexacoordinado con geometría octaédrica se encuentran desplazadas hacia mayor energía por efecto del imidazol que, en la serie espectroquímica, se debe considerar como un ligante de campo fuerte. La tabla 5.6 muestra este desplazamiento de bandas en el espectro de reflectancia difusa.

Tabla 5. 6 Espectroscopía electrónica

	Transiciones Electrónicas	Estado sólido (cm ⁻¹) / (nm)	Disolución (nm)
[Ni(ntb) ₂ (μ-Br ₂)Br ₂ · H ₂ O	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	9,038 / 1,106	1,008
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	15,048 / 664	621
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	24,588 / 407	393
[Ni(ntb)(im)Br]Br · 3H ₂ O	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	9,705 / 1,030	1,008
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	16,268 / 615	621
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	25,848 / 387	393

Resultados y Discusión

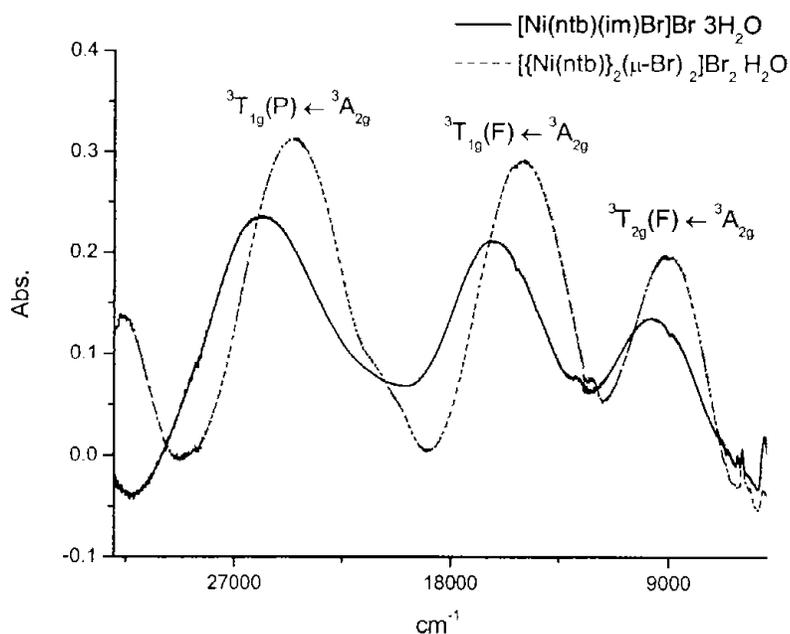


Figura 5. 14 Espectros electrónicos de reflectancia difusa del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
y $\{[\text{Ni}(\text{ntb})]_2(\mu\text{-Br})_2\}\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Los espectros electrónicos en disolución no difieren mucho uno de otro, presentando máxima absorción para las tres transiciones a la misma longitud de onda.(fig 5.15). Aun así, estos se inter cruzan indicando que son especies diferentes. Si comparamos los espectros obtenidos por las dos técnicas, se puede observar que el espectro en disolución del compuesto $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se desplaza a menor energía comparado con el espectro en estado sólido, mientras que el espectro en disolución del compuesto $\{[\text{Ni}(\text{ntb})]_2(\mu\text{-Br})_2\}\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pasa a mayor energía. Al tomar el espectro electrónico de las mismas disoluciones 5 meses después, se encontró que las bandas eran idénticas, lo que nos indica la conversión de una especie en otra.

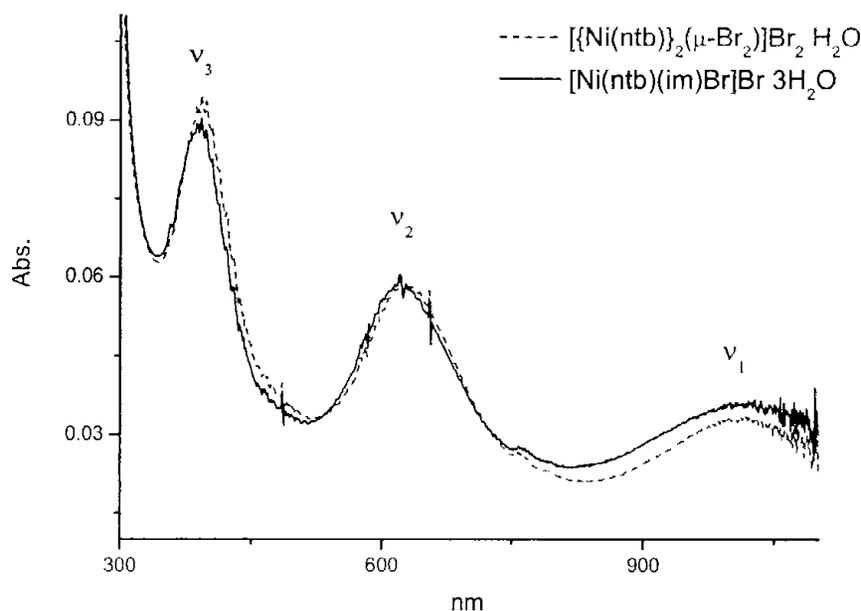


Figura 5. 15 Espectroscopía electrónica en disolución del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\{[\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

En un trabajo anterior realizado por Padilla³, se halló que el comportamiento del compuesto $[\text{Ni}(\text{2miz})_4\text{Cl}_2]$ en DMSO y H_2O , indican la descoordinación del 2miz y la coordinación del disolvente[57]. Con esta información es correcto asumir que el dímero $\{[\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ intercambia los puentes bromuros por aguas coordinadas. Una situación similar ocurre para el $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, donde se sustituyen imidazol y bromuro por H_2O . Este hecho se corrobora con el incremento en la conductividad ($146\mu\text{S}$) causada por el Br^- descoordinado, dando así un electrolito 1:2. El momento magnético es de 3.30 M.B., un valor dentro del intervalo esperado para los dos electrones desapareados del níquel.

Este compuesto resultó ser un electrolito 1:1; con una conductividad de $115\mu\text{S}$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$ en disolución 10^{-3} M de metanol, que concuerda con un compuesto

³ S.E. Castillo Blum, Lab. 214, División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química, UNAM

mononuclear que tiene un Br de contraión y uno en la esfera de coordinación del metal.

El análisis termogravimétrico (fig. 5.16) indica una pérdida en peso de 5.5 % a una temperatura de 65 a 70 °C, que se atribuye a 2.24 aguas de hidratación. También se puede ver una pérdida en el intervalo de 184 a 271 °C de 84.48 g, equivalente a un Br coordinado. La descomposición del resto del compuesto se ve a partir de los 368 °C.

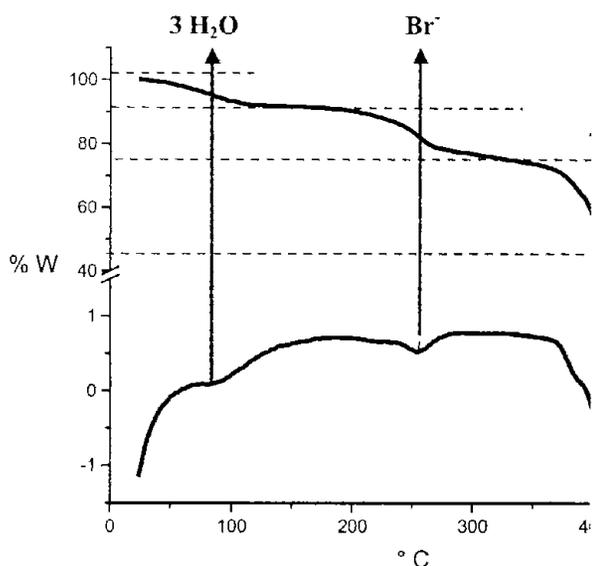


Figura 5. 16 Análisis termogravimétrico del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Éste es uno de los compuestos donde se presenta la formación de dímeros, incluso se pueden observar iones $[\text{Ni}_3(\text{ntb})_3\text{Br}_5]^{3+}$ en 1,797 m/z en el espectro de masas. El imidazol está presente en dos iones del dímero y en el ion mononuclear (tabla 5.7), fragmentos que no aparecen en el espectro del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$.



Tabla 5. 7 Espectrometría de masas del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

m/z	Fragmento	Abundancia relativa (%)
605	$\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}$	6
1,154	$\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{im})\text{Br}_2$	3
1,224	$\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\text{im})_2\text{Br}_2$	2.2

Las isotopías de los iones moleculares concuerdan con cada señal. No se apreció el ion molecular. El pico base corresponde al $[\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}]^+$ en 545 m/z.

Análogamente al compuesto $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, el $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es un compuesto mononuclear de color azul claro con geometría octaédrica. El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima propuesta donde se tienen 3 moléculas de agua de hidratación. Esto se ve por la pérdida equivalente a 2.24 moléculas de H_2O en el análisis termogravimétrico. En la figura 5.17 se muestra la estructura propuesta para este compuesto.

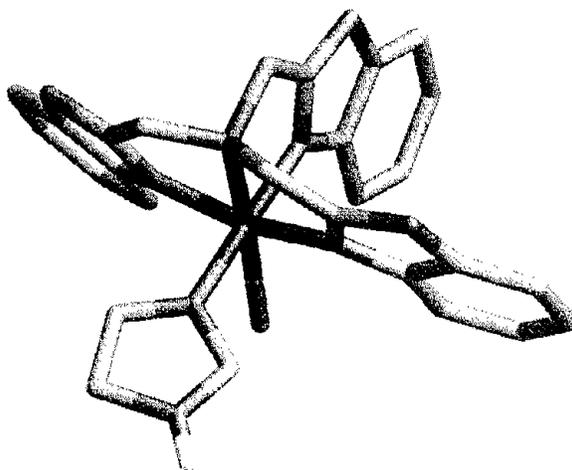


Figura 5. 17 Catión del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{im})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



[{Ni(ntb)(en)}₂(μ-Br)]Br₃·9H₂O

Este compuesto dinuclear se preparó empleando una estequiometría 1:2 con **en**. Los dos átomos de níquel mantienen su geometría octaédrica sustituyendo un Br puente en la molécula por dos **en**. Las transiciones del Ni(II) hexacoordinado se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 5. 8 Espectroscopía electrónica

	Transiciones Electrónicas	Estado sólido (cm ⁻¹) / (nm)	Disolución (nm)
[Ni(ntb)] ₂ (μ-Br) ₂ ·H ₂ O	v ₁ = ³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	9,038 / 1106	1,008
	v ₂ = ³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	15,048 / 664	621
	v ₃ = ³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F)	24,588 / 407	393
[Ni(ntb)(en)] ₂ (μ-Br)]Br ₃ ·9H ₂ O	v ₁ = ³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	10,691 / 935[799]	954
	v ₂ = ³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	17,908 / 588	553
	v ₃ = ³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F)	27,008 / 370	339

Resultados y Discusión

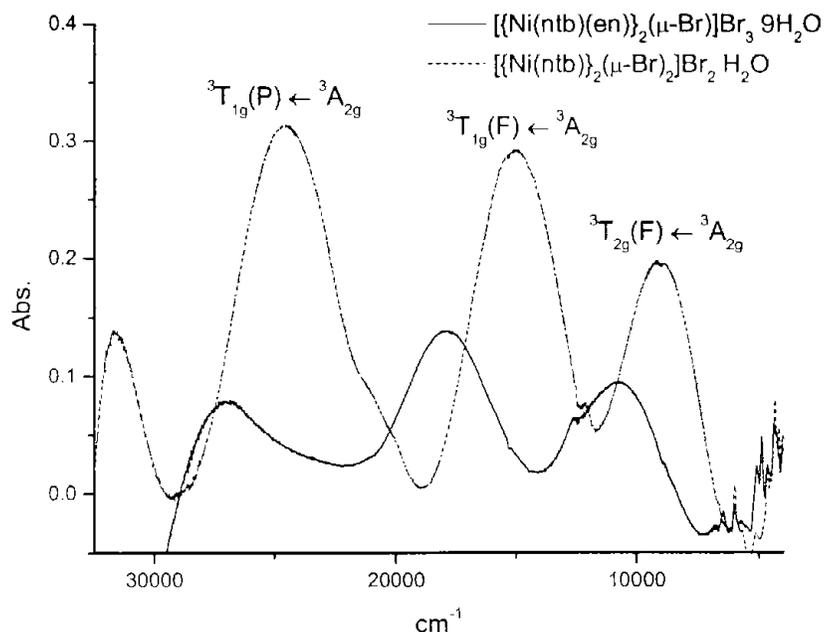


Figura 5. 18 Espectros electrónicos de reflectancia difusa del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La espectroscopía electrónica, tanto en estado sólido como en disolución, muestra que las transiciones electrónicas d-d se presentan a mayor energía para el compuesto dinuclear con etilendiamina con respecto al $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El momento magnético efectivo fue de 3.18 M.B., el cual es correcto para dos electrones desapareados.

En el espectro de infrarrojo, podemos observar una similitud a la del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, donde no se distinguen las bandas para el ligante en, ya que las del ntb están sobrepuestas. Las vibraciones N-H y C-H se definen mejor en la región de 3,300 a 2,700 cm^{-1} .

La conductividad de la disolución 10^{-3} M de $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en metanol a 20 °C resultó ser de 275 μS . Este es un valor bajo comparado con lo

informado para un electrolito 1:3 (ver anexo II), pero de forma análoga al compuesto $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, es una molécula voluminosa que presenta grupos amino de la *en* no coordinados que pueden formar puentes de hidrógeno con el disolvente y/o aniones Br^- y así restringir movilidad de los iones.

El análisis termogravimétrico concuerda con el análisis elemental, en donde se obtienen 9 moléculas de agua. Los 159.31 g perdidos al intervalo de 69 a 103 °C indican que son aguas de hidratación. La pérdida de 120.21 g se atribuye a las dos moléculas de etilendiamina, las cuales, pierde el compuesto en el intervalo 189 a 326 °C y lo que indica que se encuentran coordinadas al níquel.

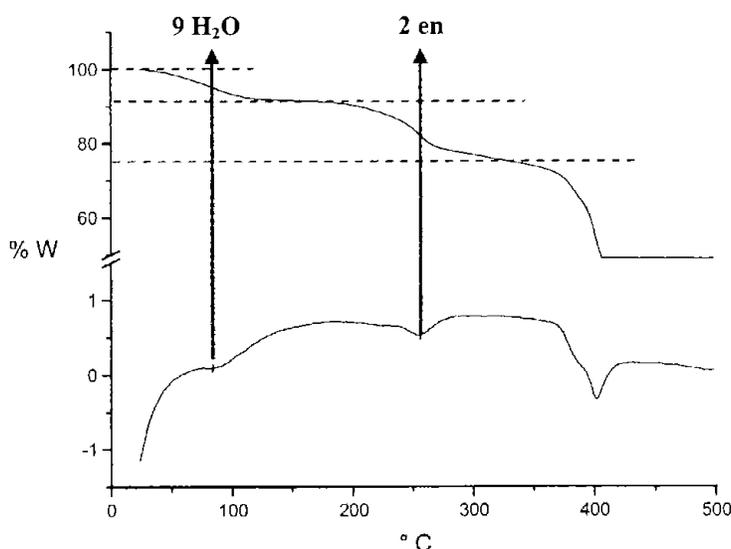


Figura 5. 19 Análisis termogravimétrico del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Para el espectro de masas del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ no se pueden apreciar especies dinucleares con etilendiamina. Al parecer el puente bromo es de las primeras rupturas que presenta la molécula, lo cual es de esperarse, siendo el Br^- un átomo con varios pares electrónicos libres. El compuesto $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ presenta los iones propios de especies dinucleares que contienen *en*, a diferencia del compuesto análogo $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. A pesar de la



similitud entre los compuestos, el hecho antes mencionado puede explicarse, puesto que siendo el bromo de mayor tamaño que el cloro, se requiere de menor energía para quitar un electrón de la capa de valencia del átomo, provocando una fácil ruptura homolítica del puente bromo en comparación con el puente cloro. El pico base corresponde al $[\text{Ni}(\text{ntb})]^{2+}$ en 545 m/z. No aparece el ion molecular.

Tabla 5. 9 Espectroscopía de masas (FAB+) del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

m/z	Fragmento	Abundancia Relativa (%)
525	$\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})$	20
604	$\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\text{Br}$	3

Con todos estos datos, proponemos que es una especie dinuclear, donde los centros de níquel presentan geometría octaédrica y están unidos por un puente de bromo. La etilendiarnina se comporta como un ligante monodentado coordinándose cada una a un centro metálico. Son 3 los Br^- que actúan de contraiones en este complejo. El producto contiene 9 aguas de hidratación. El análisis elemental concuerda con lo propuesto.

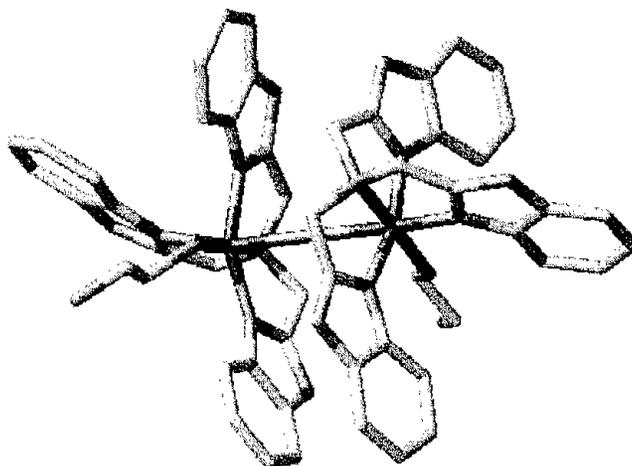


Figura 5. 20 Cation del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



[{Ni(ntb)Br}₂(μ-en)] Br₂·7H₂O

La tabla 5.10 resume los resultados espectroscópicos de [{Ni(ntb)Br}₂(μ-en)]Br₂·7H₂O, [{Ni(ntb)(en)}₂(μ-Br)]Br₃·9H₂O y la materia prima [{Ni(ntb)}₂(μ-Br₂)]Br₂·H₂O en estado sólido y disolución. En forma semejante a los compuestos con puente de bromo, el complejo dinuclear con μ-en presenta transiciones electrónicas a mayor energía. Comparando los espectros de reflectancia difusa de los dos compuestos dinucleares, el compuesto con dos en coordinadas (μ-Br) tiene un 10Dq ligeramente mayor al compuesto que sólo tiene una etilendiamina compartida entre los dos núcleos de Ni. En los espectros de disolución se observa la misma tendencia para ν₁ y ν₃.

Tabla 5. 10 Espectroscopía electrónica

	Transiciones Electrónicas	Estado sólido (cm ⁻¹) / (nm)	Disolución (nm)
{Ni(ntb)} ₂ (μ-Br ₂)]Br ₂ ·H ₂ O	ν ₁ = ³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	9,038 / 1,106	1,008
	ν ₂ = ³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	15,048 / 664	621
	ν ₃ = ³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F)	24,588 / 407	393
[Ni(ntb)Br] ₂ (μ-en)]Br ₂ ·7H ₂ O	ν ₁ = ³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	10,031 / 970	960
	ν ₂ = ³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	17,898 / 559	553
	ν ₃ = ³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F)	27,328 / 366[413]	352
[Ni(ntb)(en)] ₂ (μ-Br)]Br ₃ ·9H ₂ O	ν ₁ = ³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	10,691 / 935[799]	954
	ν ₂ = ³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	17,908 / 588	553
	ν ₃ = ³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F)	27,008 / 370	339

[] Corresponde al hombro

Además del hecho de que se trata de un compuesto d^8 octaédrico donde las transiciones se desplazaron a mayor energía con respecto a la materia prima, podemos observar un hombro en $24,213 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de reflectancia difusa.

Esto lo podemos atribuir a la geometría octaédrica distorsionada que probablemente presenta el compuesto dinuclear con puente de etilendiamina. El hecho de que no se tenga un octaedro simétrico, da indicio a que podamos observar las transiciones no permitidas por espín. Los ángulos que presenta la simulación del compuesto para los enlaces N-Ni-Br van desde 85.33 hasta 101.54° , indicando que se tiene una geometría pseudo octaédrica.⁴

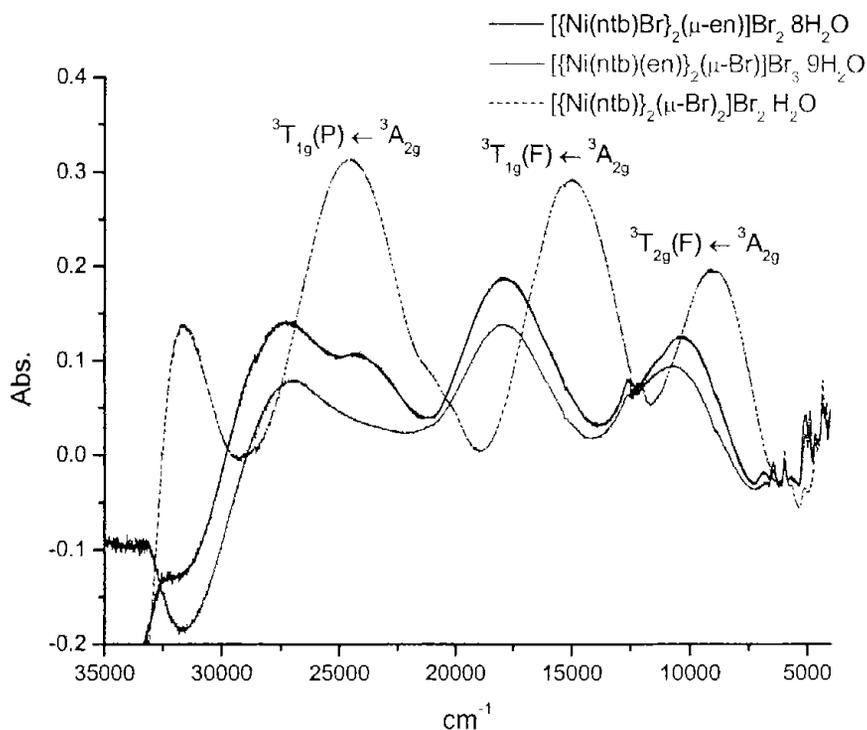


Figura 5.21 Espectros electrónicos de reflectancia difusa del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

⁴ La optimización geométrica se realizó por el método Polak-Ribiere utilizando: HyperChem 7.5 for Windows. ©2002 Hypercube, Inc.

El hombro que aparece para ν_3 desaparece en el espectro electrónico en disolución, indicando que hay un reajuste que tiende hacia un octaedro regular. Este compuesto tiene un momento magnético efectivo de 3.17 M.B.

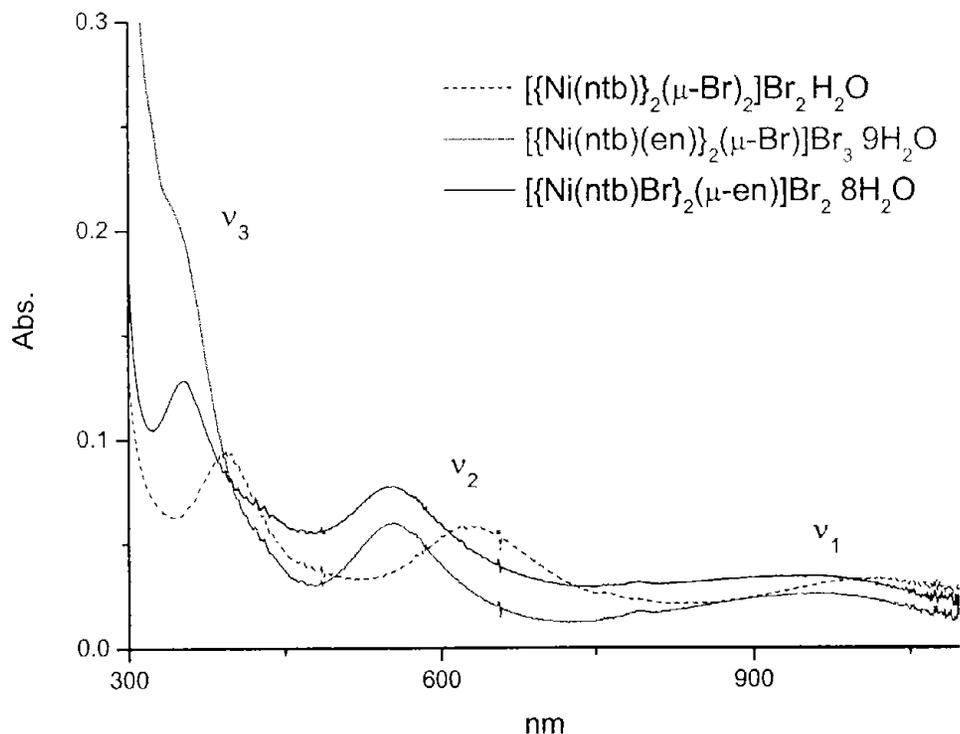


Figura 5. 22 Espectroscopía electrónica en disolución del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Br}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\}_2(\mu\text{-Br}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En el espectro de IR se aprecia el ensanchamiento de la banda correspondiente a $\nu(\text{N-H})$.

Este compuesto dinuclear presenta una conductividad de $256 \mu\text{S}$ que está entre los valores esperados para un electrolito 1:2 y 1:3 (Anexo II). El valor experimental está más cercano a los informados para el electrolito 1:2.

El termograma da una pérdida de 122g a intervalos de 31 a 64 °C que corresponde a 6.77 moléculas de agua de hidratación, lo que concuerda con el análisis elemental. Se ve la pérdida de una molécula de etilendiamina en 233 a 292 °C, correspondiente al 4 % del peso y corresponde a 55.19 g.

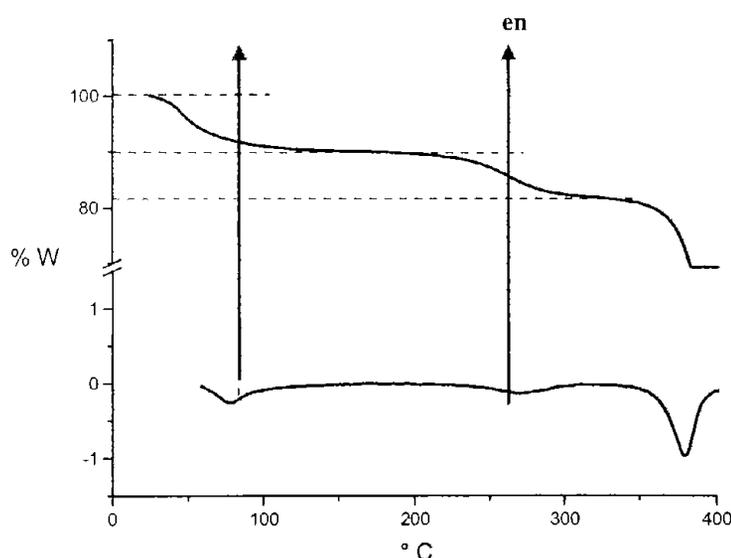


Figura 5. 23 Análisis termogravimétrico del $[\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}]_2(\mu\text{-en})\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Los iones de $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\text{Br}]^{1+}$ se presentan con una intensidad relativa menor al 5%. Los fragmentos de $\text{Ni}(\text{ntb})$ y $\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}$ aparecen por arriba del 95%, lo que indica que la etilendiamina presenta una ruptura homolítica con mucha facilidad. Una vez perdida la etilendiamina, se forman dímeros a partir del fragmento $\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}$, formando la especie $\text{Ni}_2(\text{ntb})_2\text{Br}_2$. No se observa el ion molecular y el pico base corresponde al $[\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}]^+$ en 545 m/z.

Tabla 5. 11 Espectroscopía de masas (FAB+) del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

m/z	Fragmento	Abundancia relativa (%)
525	$\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})$	10
604	$\text{Ni}(\text{ntb})(\text{en})\text{Br}$	5

La estructura propuesta para el complejo dinuclear con puente de **en** se presenta en la figura 5.24. Es una molécula con dos centros pseudo octaédricos donde cada uno coordina un Br⁻ y se unen por **en**. La carga positiva es contrarestanda por dos bromuros. Se tienen 7 aguas de hidratación. El análisis elemental concuerda con lo propuesto. La figura 5.24 muestra la estructura propuesta para este compuesto.

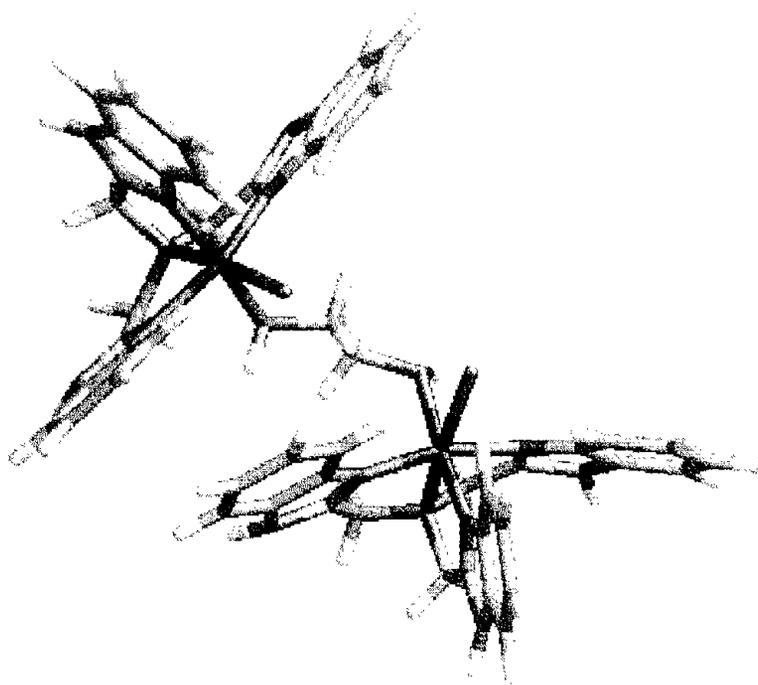


Figura 5. 24 Cation del $[\{\text{Ni}(\text{ntb})\text{Br}\}_2(\mu\text{-en})]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

[Ni(ntb)(H₂O)₂]Br₂ · 1.83H₂O

De este compuesto se obtuvieron monocristales por medio de la técnica de difusión de disolventes entre metanol y éter. Se midieron los datos de difracción mediante procedimientos estándares a 296(1) K. Los datos cristalográficos del compuesto se encuentran en el Anexo III. El monocristal obtenido corresponde a la fórmula mínima propuesta por análisis elemental. En el caso de la estructura resuelta, se trata de un compuesto octaédrico, donde el **ntb** se comporta como un tetraquelato con tres nitrógenos bencimidazólicos coordinados en posición ecuatorial y el nitrógeno de la amina terciaria en posición axial. Las quinta y sexta posiciones están ocupadas en posición *cis* por dos moléculas de agua. La geometría octaédrica alrededor del Ni^{II} está deformada, con ángulos *trans* que van desde 154.9(4) a 177.2(3) ° y ángulos *cis* que están en el orden de 78.1(3) – 101.8(4) °. El átomo de níquel queda fuera del plano formado por los tres nitrógenos bencimidazólicos y una de las aguas coordinadas. Las distancias Ni-N_{imidazólico} se encuentran en el intervalo 2.046 a 2.122 Å y para Ni-N_{aminico} es de 2.220 Å. Los enlaces Ni-O se encuentran en el intervalo de 2.046 a 2.220 Å. Al comparar estas distancias con las informadas en la literatura[56] y las que se hallaron para el [Ni(ntb)]₂(μ-Cl)₂Cl₂[58], encontramos que son las distancias esperadas para el Ni^{II}.

Tabla 5. 12 Longitudes (Å) de enlace seleccionados para [Ni(ntb)(H₂O)₂]Br₂ · 1.83H₂O

Ni(1)-N(2)	2.046(8)	Ni(1)-N(3)	2.058(9)
Ni(1)-O(1)	2.103(7)	Ni(1)-O(2)	2.117(7)
Ni(1)-N(4)	2.122(8)	Ni(1)-N(1)	2.220(9)
N(1)-C(1)	1.464(13)	N(1)-C(17)	1.494(14)
N(1)-C(9)	1.503(13)	N(2)-C(10)	1.298(13)
N(2)-C(16)	1.398(14)	N(3)-C(18)	1.330(15)
N(3)-C(24)	1.395(15)	N(4)-C(2)	1.290(13)
N(4)-C(8)	1.399(12)	N(5)-C(2)	1.322(13)
N(5)-C(3)	1.400(13)	N(6)-C(10)	1.340(13)
N(6)-C(11)	1.392(14)	N(7)-C(18)	1.372(15)

Tabla 5. 13 ángulos (°) de enlace seleccionados para $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$

N(2)-Ni(1)-N(3)	92.5(3)	N(2)-Ni(1)-O(1)	97.5(3)
N(3)-Ni(1)-O(1)	101.8(4)	N(2)-Ni(1)-O(2)	175.0(3)
N(3)-Ni(1)-O(2)	82.9(3)	O(1)-Ni(1)-O(2)	85.3(3)
N(2)-Ni(1)-N(4)	97.9(3)	N(3)-Ni(1)-N(4)	154.9(4)
O(1)-Ni(1)-N(4)	99.4(3)	O(2)-Ni(1)-N(4)	85.7(3)
N(2)-Ni(1)-N(1)	81.6(4)	N(3)-Ni(1)-N(1)	80.9(4)
O(1)-Ni(1)-N(1)	177.2(3)	O(2)-Ni(1)-N(1)	95.7(3)
N(4)-Ni(1)-N(1)	78.1(3)	C(1)-N(1)-C(17)	113.5(9)

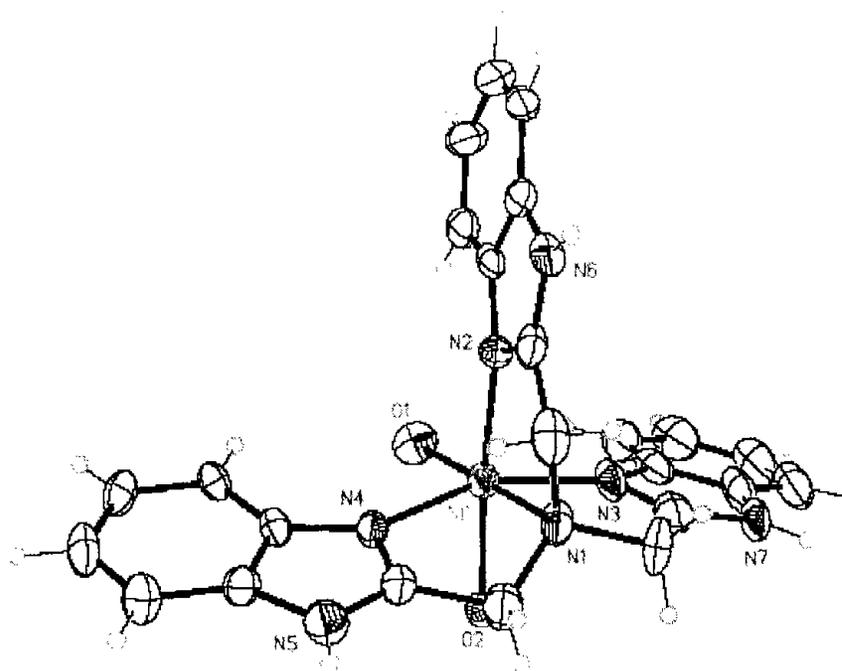


Figura 5. 25 $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Cada catión $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ cristaliza con dos bromuros como aniones. La estructura cristalina también posee moléculas de agua no coordinadas. La unidad asimétrica muestra dos moléculas químicamente idénticas, pero cristalográficamente independientes. Se observa un gran desorden para los bromuros y las moléculas de agua no coordinadas, razón por la cual, el cristal difracta poco. Este desorden también

se observa en compuestos ya informados de **ntb** [29,43,44,46], por lo que el desorden de Br⁻ y H₂O es intrínseco a estos sistemas cristalinos de **ntb**. Ésta es la razón principal debido a la cual se obtuvo un índice de refinamiento elevado ($R_1 = 13.10\%$, $wR_2 = 20.23\%$). (fig. 5.26)

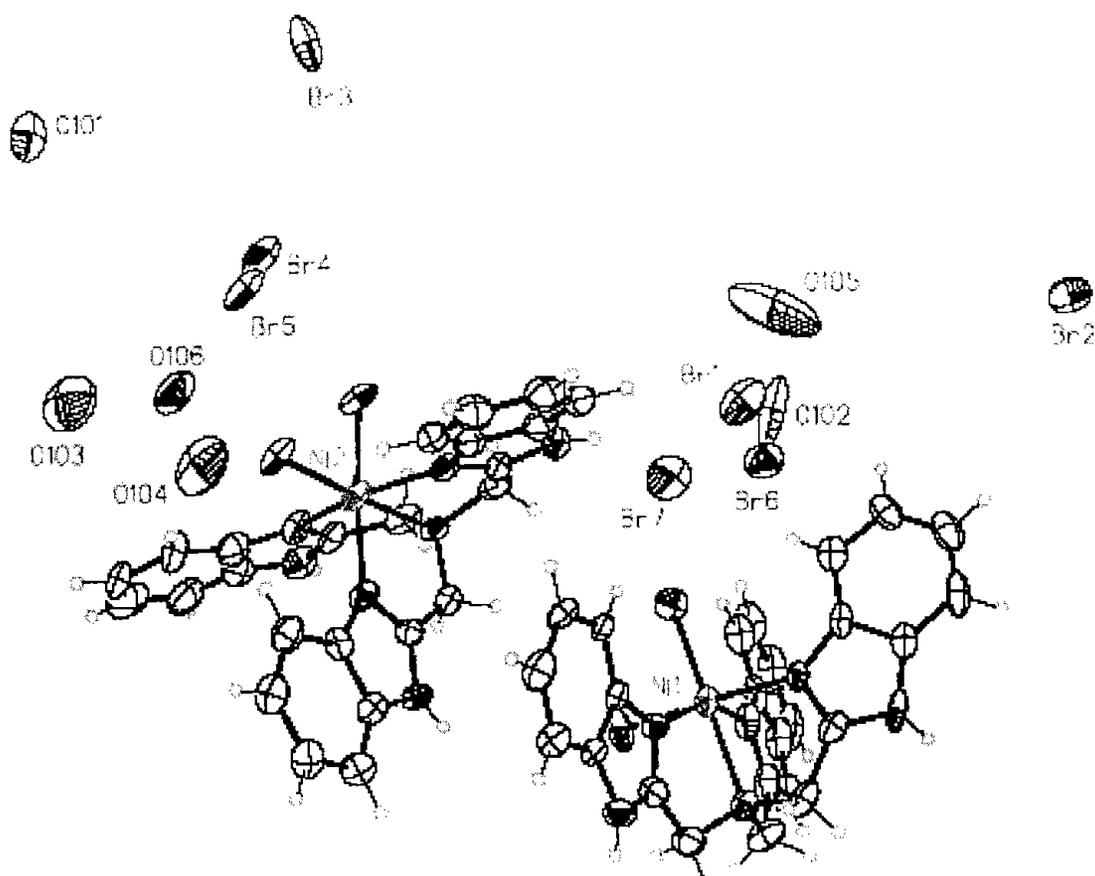


Figura 5. 26 $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$

Estos iones bromuro y estas moléculas de agua dan estabilidad al cristal, ya que forman puentes de hidrógeno. El ligante es adecuado para construir puentes de hidrógeno, en particular el N del imidazol puede funcionar como aceptor; mientras que el O del H₂O como donador o aceptor. En este sistema no se pueden apreciar

puentes de hidrógeno fuertes (1.3 – 1.8 Å), ni de fuerza media (1.8 – 2.2 Å). El agua coordinada, siendo una molécula polar, forma tres puentes de hidrógeno débiles: uno con el ion bromuro (O-H \cdots Br) a 2.769 Å y dos con las aguas de hidratación (O-H \cdots O); 2.718 y 2.637 Å (fig. 5.27). También se forman puentes de hidrógeno entre las mismas moléculas de agua de cristalización y los Br⁻ (2.734 y 2.404 Å)

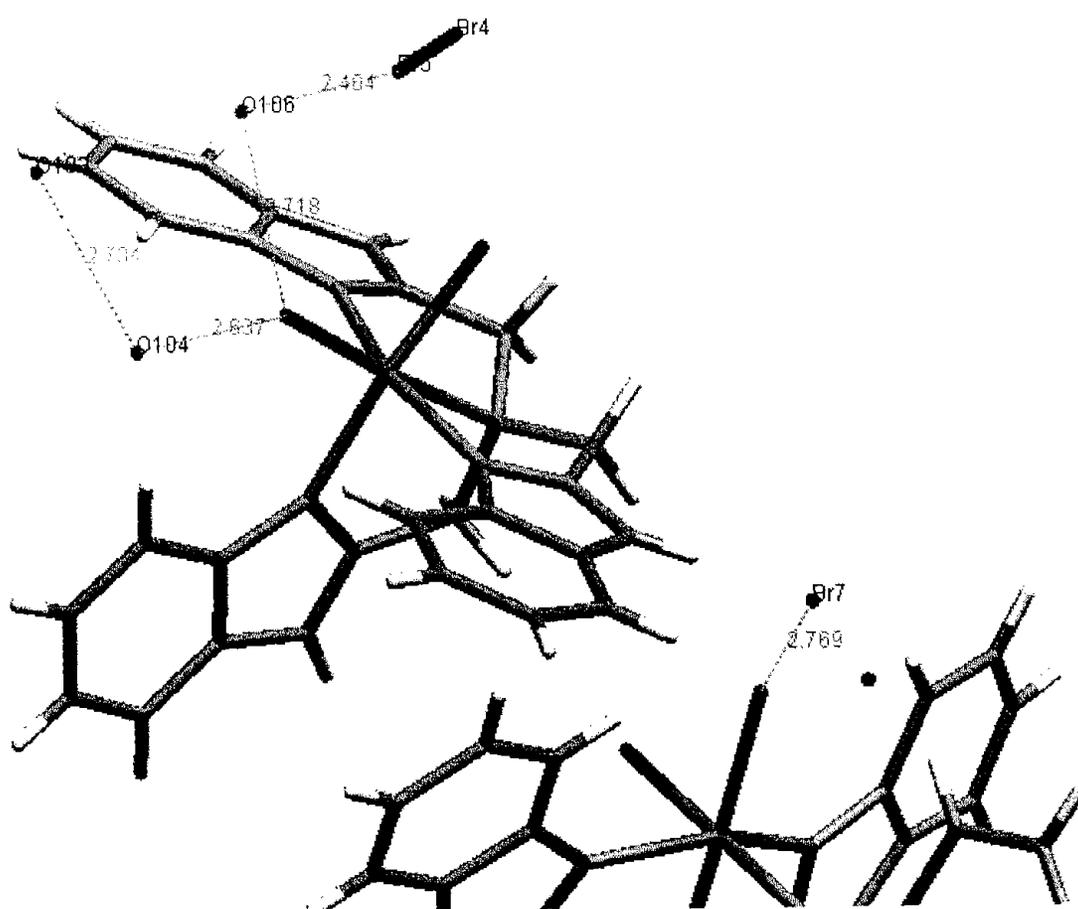


Figura 5. 27 Puentes de hidrógeno de fuerza media del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$

Dentro del sistema monoclinico en el que cristaliza se encuentran 16 moléculas del complejo en la celda unitaria. Esta celda tiene un volumen de 11,775(3) Å³, lo que cataloga a esta celda como de gran tamaño.

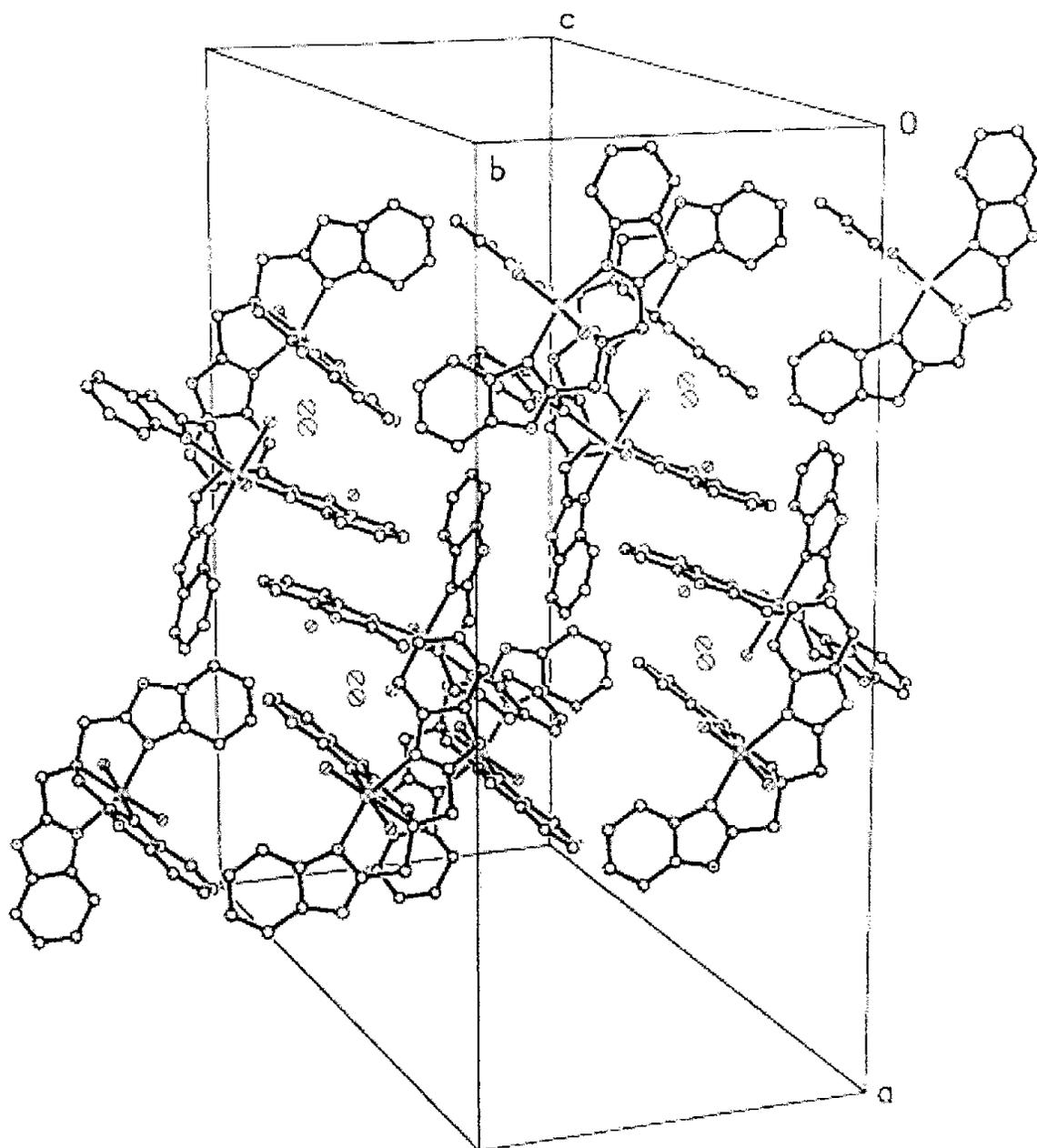


Figura 5. 28 Celda unitaria del $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$

La estructura presenta cadenas infinitas para los vectores $v_1 = (1,0,0)$; $v_2 = (0,1,0)$, y $v_3 = (0,0,1)$, por lo cual, tenemos acomodos supramoleculares en tres dimensiones.

En el empaquetamiento, las moléculas exhiben un arreglo escalonado formando hélices (fig. 5.29). Los anillos bencimidazólicos se acomodan de tal forma que quedan escalonados con una ligera pendiente, como se puede observar en la figura 5.30.

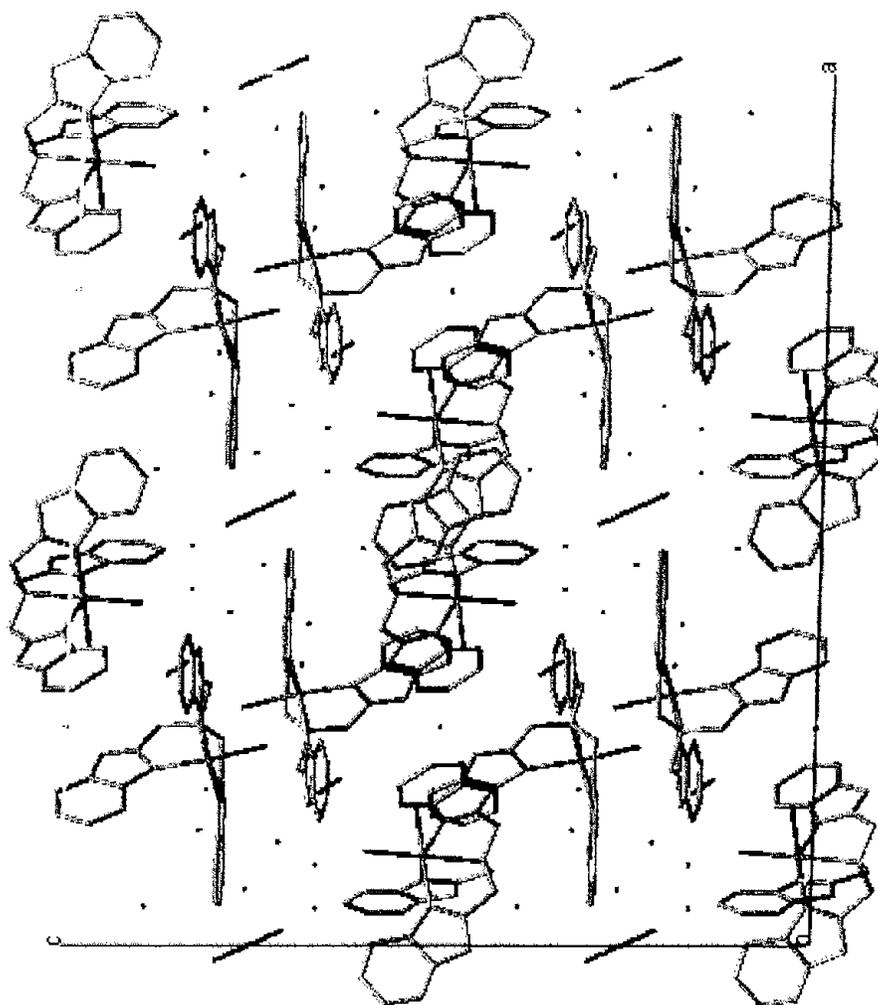


Figura 5. 29 $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$ formación de escalones

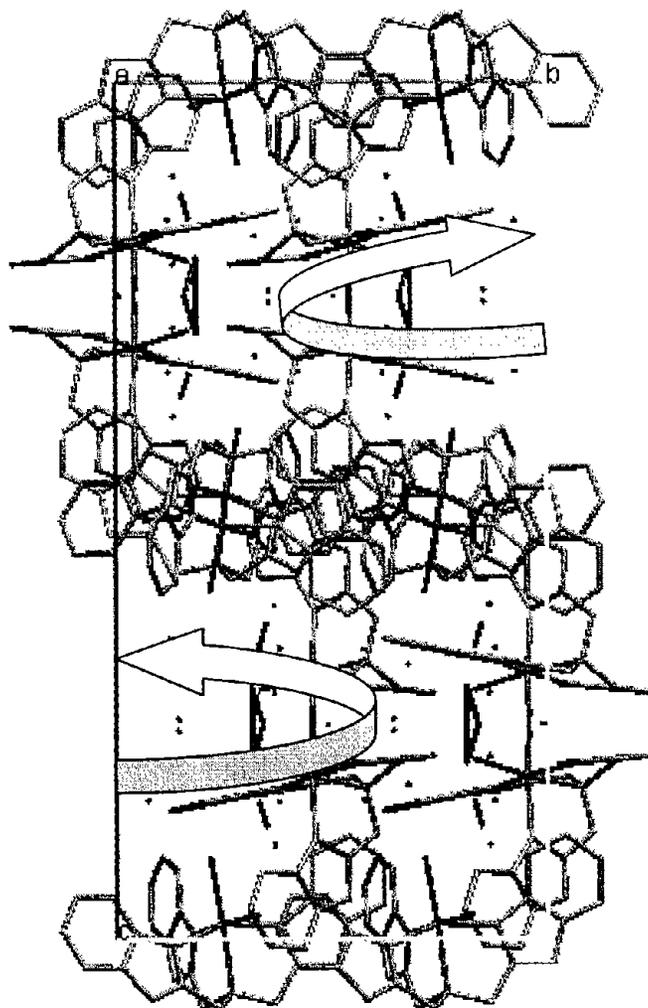


Figura 5. 30 [Ni(ntb)(H₂O)₂]Br₂·1.83H₂O formación de hélices

Dentro del arreglo, también se pueden observar canales donde se encuentran los aniones, confiriendo así estabilidad a la estructura cristalina por medio de puentes de hidrógeno. (fig. 5.31)

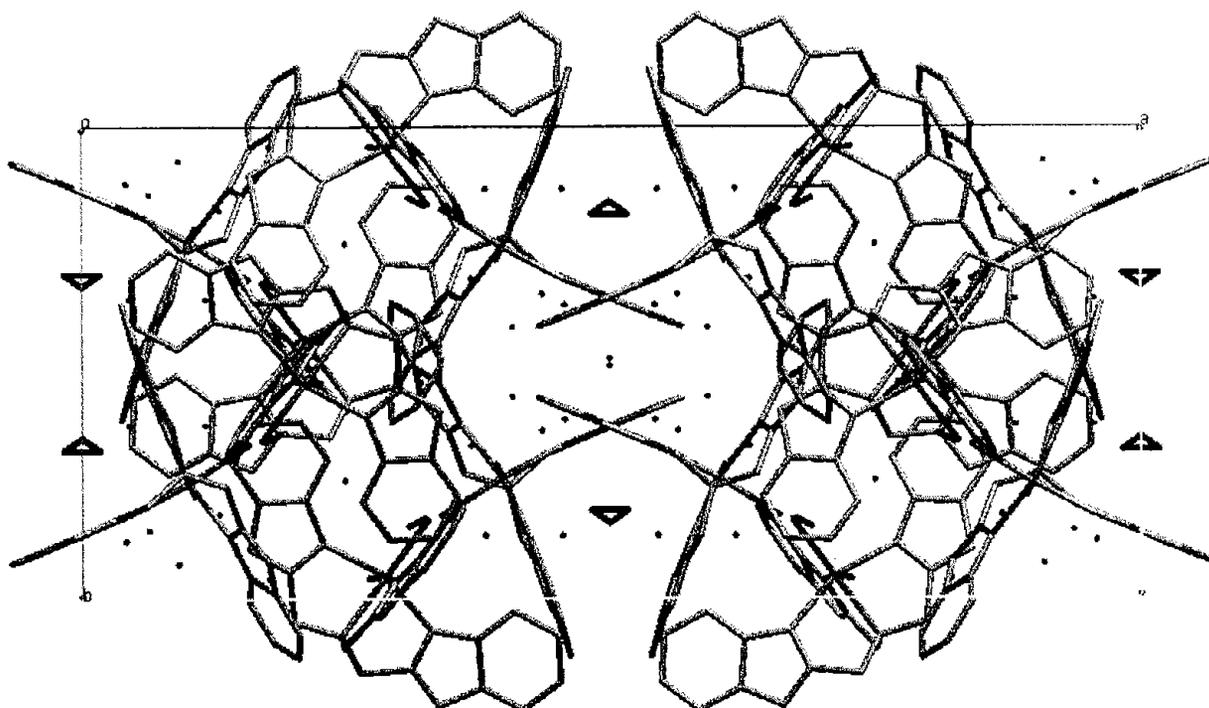


Figura 5. 31 [Ni(ntb)(H₂O)₂]Br₂ · 1.83H₂O formación de canales

Conclusiones

...Scientific progress goes "Boink"...

Calvin & Hobbes

Se obtuvieron dos tipos de compuestos a partir de la sustitución de un segundo ligante sobre los compuestos dinucleares de **ntb** con puentes de halógeno; el compuesto mononuclear azul que se utilizó para la síntesis con **py**, **im** y H_2O , y los compuestos violeta utilizados para obtener los dinucleares con **en**.

Las condiciones de reacción son las que definen si el compuesto es mononuclear o dinuclear. En primera instancia, se requieren mayores tiempos de reacción para la incorporación de **py**, **im** y H_2O . En segunda, y aún más importante, es el requerimiento de una mayor temperatura. Se observa que estas condiciones (mayor energía) propician la ruptura de los puentes de halógeno. A diferencia, en las reacciones donde no se requirió calentamiento se mantuvo una estructura dinuclear.

Al variar la estequiometría de complejo:ligante, se obtuvieron dos compuestos diferentes, donde la **en** actuaba como un ligante monocoordinado o como un puente, asumiendo la tarea de enlazar a los dos núcleos metálicos.

En todos los casos, el **ntb** se comportó como un ligante tetradentado, donde el Ni^{II} adopta una geometría octaédrica. Los tres nitrógenos bencimidazólicos se coordinan en posiciones ecuatoriales y el nitrógeno de la amina terciaria asume su posición axial.



Conclusiones

El **ntb** es un compuesto bencimidazólico que cristaliza en forma de agujas aglomeradas. Esta propiedad es transferida a los compuestos de coordinación, donde la obtención de monocristales es una tarea difícil pero apta para la difracción. El cristal de $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$ obtenido tiene un sistema monoclinico, donde los bromuros y las aguas de cristalización presentan un desorden intrínseco a estos sistemas con **ntb**.



Referencias

- 1 L.C. Davidse **Edit. C. J. Delp**, Cap. 10. United State of America, 1988, pp. 23 - 24.
- 2 F. Mansfeld; T. Smith; E.P. Parry. *Corrosion-nace* (1971) **27** (7): 289-294.
- 3 R. Curini; S. Materazzi. *Thermochimica Acta* (1990) **161**: 297-307.
- 4 C. J. Hawkins; D. D. Perrin. *Journal of Chemical Society* (1962) **1351**: 365-369
- 5 G. Bereket; E. H.; C. Ögretir. *Journal Of Molecular Structure* (2002) **578**: 79-88.
- 6 Khaled, K. F. *Electrochimica Acta* (2003) **48**: 2493-2503.
- 7 Minghua Liu; A. Kira.; H. Nakahara; K. Fukuda *Thin Solid Films* (1997) **295**: 250-254.
- 8 S. Santra; G. Krishnamoorthy; S. K. Dogra. *Journal of Molecular Structure* (2001) **559**: 25-39
- 9 S. Santra; S. K. Dogra. *Chemical Physics* (1998) **226**: 285-296





Referencias

- 10 S. Santra; S. K. Dogra. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* (1998) **115**: 249-256
- 11 N. Sarkar; A. Datta; S. Das; K. Das; K. Bhattacharyya. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* (1997) **109**: 259-265
- 12 M. M. Henary; C. J. Fahmi. *J. Phys. Chem. A* (2002) **106**: 5210-5220
- 13 P. S. Mansingh; R. R. Mohanty; S. Jena; K. C. Dash. *Indian Journal of Chemistry* (1996) **35A**: 479-482
- 14 S. K. Das; S. K. Dogra. *Journal of Colloid and Interface Science* (1998) **205**: 443-453
- 15 A. Costela; I. García-Moreno; R. Mallavia; F. Amat-Guerri; J. Barroso; R. Sastre. *Optics Communications* (1998) **152**: 89-95
- 16 S. Santra; S. K. Dogra. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* (1996) **101**: 221-227
- 17 M. G. Holler; L. F. Campo; A. Brandelli; V. Stefani. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* (2002) **149**: 217-225
- 18 A. Costela; I. García-Moreno. *Chem. Physics* (1996) **206**: 383-393
- 19 K. Wang; L. Huang; L. Gao; C. Huang; L. Jin. *Solid State Communications* (2002) **122**: 233-236



Referencias

- 20 L. Huang; K. Wang; C. Huang; L. Gao; L. Jin. *Synthetic Metals* (2002) **128**: 241-245
- 21 S. Wang; S. Yu; Q. Luo; Q. Wang; J. Shi; Q. Wu. *Trans. Met. Chem* (1994) **19**: 205-208
- 22 E. A. M. Badawey; T Kappe. *Eur. J. Med. Chem.* (1999) **34**: 663-667
- 23 C. Bailly, G. C., C. Carrasco, A. Joubert, J. Mann, W. D. Wilson S. Neidle. *Nucleic Acids Research* (2003) **31**(5): 1514-1524.
- 24 M. Maurya ; N Bharti. *Transition Met. Chem.* (1999) **24**: 389-393
- 25 D. Vourloumis; M. Takahashi; K. B. Simonsen; B. K. Ayida; S. Barluenga; G. C. Winters ; T. Hermann. *Tetrahedron Letters* (2003) **44**: 2807-2811
- 26 J. M. Grevy; F. Tellez; S. Bernés ; H. Nöth ; R : Contreras ; N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta* (2002) **339**: 532-542
- 27 M. R. Udupa; B. Krebs. *Inorg. Chim. Acta* (1979) **32**: 1-5
- 28 M. A. Weidner-Wells; K. A. Ohemeng; V. N. Nguyen; S. Fraga-Spano; M. J. Macielag; H. M. Werblood; B. D. Foleno; G. C. Webb; J. F. Barrett; D. J. Hlasta. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* (2001) **11**: 1545-1548





Referencias

- 29 A. E. Ceniceros-Gómez; N. Barba-Behrens; M. E. Quiroz-Castro; S. Bernés; H. Nöth; S. E. Castillo-Blum. *Polyhedron* (2000) **19**: 1821-1827
- 30 S. E. Castillo-Blum; N. Barba-Behrens. *Coordination Chemistry Reviews* (2000) **196**: 3-30
- 31 V. Baliharová; L. Skálová; R. F. M. Maas; G. De Vrieze; S. Bull; J. Fink-Gremmels. *Research in Veterinary Science* (2003) **75**: 61-69
- 32 P. Zieñ; M. Bretner; K. Zastapiño; R. Szyszka; D. Shugar. *Biochemical and Biophysical Research Communications* (2003) **306**: 129-133
- 33 D. Pascual; R. Girón; A. Alasua; B. Benhamú; M. L. López-Rodríguez; M. I. Martín. *European Journal of Pharmacology* (2003) **462**: 99-107
- 34 A. E. Ceniceros-Gómez; N. Barba-Behrens; S. Bernés; H. Nöth; S. E. Castillo-Blum. *Inorg. Chim. Acta* (2000) **304**: 230-236
- 35 Y. He; B. Wu; J. Yang; D. Robinson; L. Risen; R. Ranken; L. Blyn; S. Sheng; E. E. Swayze. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* (2003) **10**
- 36 N. Bharti; M. R. Maurya; F. Naqvi; A. Azam. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* (2000) **10**: 2243-2245
- 37 G. Navarrete-Vázquez; R. Cedillo; A. Hernández-Campos; L. Yépez; F. Hernández-Luis; J. Valdez; R. Morales; R. Cortés; M. Hernández; R. Castillo. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* (2001) **11**: 187-190



Referencias

- 38 C. Kowala; J. A. Wunderlich. *Inorg. Chim. Acta* (1973) 7: 2
- 39 I. Prasad; I.S. Ahuja. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* (1976) 12: 777
- 40 M.M. Cordes; J.L. Walter. *Spectrochimica Acta* (1968) 24A: 1421
- 41 L. Thompson; B. Ramaswamy; E. Seymour. *Can J. Chem.* (1977) 55: 878-888
- 42 L. Thompson; B. Ramaswamy; R. Dawe. *Can J. Chem.* (1978) 56: 1311-1318
- 43 E. Quiroz-Castro; N. Barba-Behrens; R. Contreras; S. Bernés; H. Nöth.
Polyhedron (2000) 19: 1479-1484
- 44 B. S. Hammes; M. T. Kieber-Emmons; R. Sommer; A.L. Rheingold. *Inorg. Chem.* (2002) 41: 1351-1353
- 45 M. Pascaly; C. Nazikkol; F. Schweppe; A. Weidemann; K. Zurlinder; B Krebs.
Z. Anorg. Allg. Chem. (2000) 626: 50-55
- 46 R.M. Buchanan; R.J. O'Brian; J.F. Richardson. *Inorganica Chimica Acta* (1993)
214: 33-40
- 47 C. Su; B. Kang; C Du; Q Yang; T.C.W. Mak. *Inorg. Chem.* (2000) 39: 4843-4849

- 48 R. Wietzke; M. Mazzanti; J.M. Latour; J. Pecaut. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2000) 22: 4167-4173
- 49 M. E. Quiroz Castro. "Compuestos de coordinación del tris(2-bencimidacilmetil)amina con iones metálicos: síntesis y caracterización" Tesis de licenciatura, Facultad de Química. UNAM, 1996. México D.F.
- 50 R.J. Angelici. "Síntesis and Technique in Inorganic Chemistry". 2nd ed. University Science Books, 1986. California, USA.
- 51 G. W. Swing. "Instrumental Methods of Chemical Analysis" 5ta ed. McGraw Hill, 1985. Singapore
- 52 J. E. Huheey. "Inorganic Chemistry" 4ta ed. Harper Colins, 1993. New York
- 53 N. Greenwood. "Chemistry of the Elements" Pergamon Press, 1986. Great Britain
- 54 F.A. Cotton. "Advanced Inorganic Chemistry" J. Wiley-interscience publishers, 1988. New York
- 55 S. Lippard J. Berg. "Priciples of Bioinorganic Chemistry" University Science Books, 1994. Mill Valley, California
- 56 D. Volkmer; B. Hommerich; K. Griesar; W. Haase; B. Krebs. *Inorg. Chem.* (1996) 35: 3792-3803



Referencias

- 57 S. Padilla García. “Equilibrio en disolución de compuestos de coordinación, con 2-metilimidazol. Cinéticas de formación de compuestos M-L” Tesis de licenciatura, Facultad de Química. UNAM, 1996. México D.F.
- 58 Comunicación Personal: N.Y. Barba Behrens, Lab. 210, División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química, UNAM

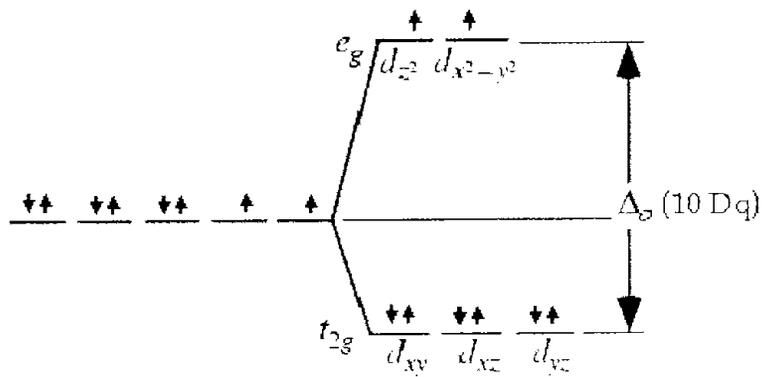


Finis

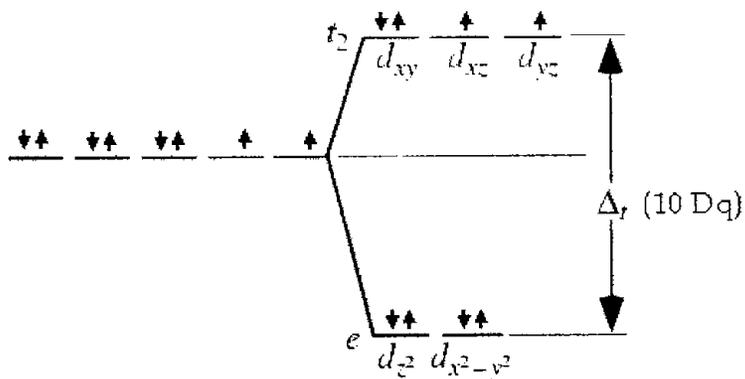




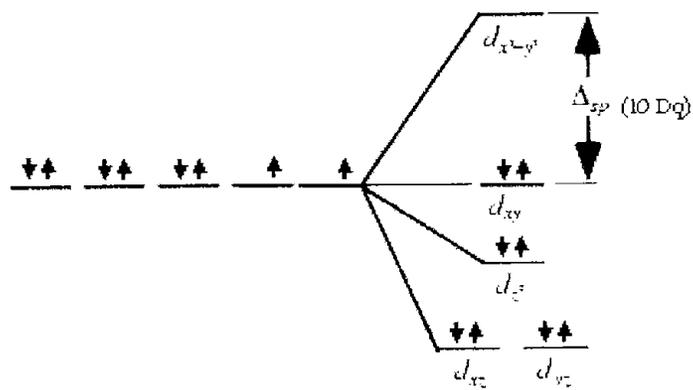
Anexo I



Desdoblamiento de campo cristalino para un octaedro (O_h) d^8



Desdoblamiento de campo cristalino para un tetraedro (T_d) d^8



Desdoblamiento de campo cristalino para un plano cuadrado d^8



Anexo II

Intervalos de Λ_M ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) para diferentes electrolitos de soluciones 10^{-3}M en varios disolventes[50]

Disolvente	Tipo de electrolito			
	1:1	1:2	1:3	1:4
Metanol	80 - 115	160 - 220	290 - 350	450 ^a
Etanol	35 - 45	70 - 90	120 ^a	160 ^a
Acetona	100 - 140	160 - 200	270 ^a	360 ^a

a: Intervalo no determinado. Tomada de Geary M. "Coordination Chemistry Reviews" (1970)

Valores de momento magnético efectivo para el ion Ni(II)[52]

	μ_{ef} (teórico)	μ_{ef} (experimental)	Electrones desapareados
Ni(II)	2.83	2.80 - 3.5	2

Anexo III

Resumen de la Determinación Estructural del Compuesto $[\text{Ni}(\text{ntb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Blvd. 14 Sur 6303, 72570, Puebla, Pue., México.
 Tel. (222)2295500 * 7297. Fax: (222)2295551

Crystal Data

Identification code	NiNTB (Dra. Silvia Castillo, FQ-UNAM)
Empirical formula	$[(\text{C}_{24} \text{H}_{21} \text{N}_7)\text{Ni}(\text{OH}_2)_2] \text{Br}_2 (\text{OH}_2)_{1.83}$
Color, habit	Blue, irregular
Crystal size	$0.6 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
Unit cell dimensions	$a = 31.433(4) \quad b = 13.745(2) \quad c = 27.265(4) \text{ \AA}$ $\beta = 91.640(9)^\circ$
Volume	$11775(3) \text{ \AA}^3$
Z, Z'	16, 2
Formula weight	695.07
Density (calc.)	1.568 g.cm^{-3}
Absorption coefficient	3.414 mm^{-1}
$F(000)$	5605

Data Collection

Diffractometer used	Bruker P4
System used	XSCAnS, release 2.21
Collected at	Centro de Química, ICUAP, Puebla
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	296(1) K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	$3.90 - 42.00^\circ$
Scan type	ω
Scan speed	Variable speed, 2.15 to 21.50 $^\circ \text{.mm}^{-1}$ in ω
Scan range (ω)	1.28° + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: $6 \bar{2} 1, \bar{2} 0 6, \bar{8} 0 0$
Correction from standards	min: 0.954, max: 1.002

Anexo

Index ranges	$-31 \leq h \leq 3, -13 \leq k \leq 1, -27 \leq l \leq 27$
Reflections collected	8021
Independent reflections ^(a)	6263 ($R_{int} = 4.05\%$)
Completeness	99.1 % to $2\theta = 42.00^\circ$
Reflections with $F_o > 4 \sigma(F_o)$	3716
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	9.72
Absorption correction	10 ψ - scans with χ close to 90°
Transmission factors	min = 0.252, max = 0.276

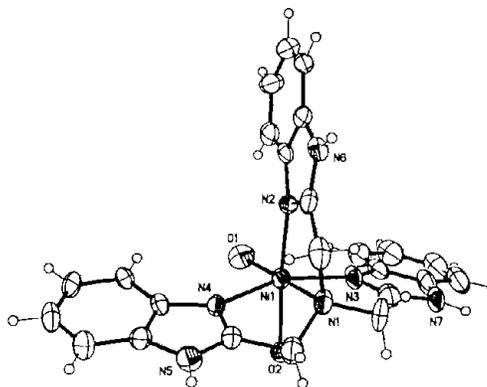
Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.10 and SHELX 97-2
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.967$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Extinction correction	Not applied
Hydrogen atoms	Idealized positions, riding model with fixed isotropic U . H atoms for water molecules have been omitted.
Restraints, constraints ^(b)	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1 P)^2]^{-1}$ where $P = (\max[F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters refined	719
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$] ^(a)	$R_1 = 7.24\%$, $wR_2 = 17.50\%$
Final R indices [all data] ^(a)	$R_1 = 13.10\%$, $wR_2 = 20.23\%$
Goodness-of-fit on F^2 ^(a)	$S = 1.178$
Largest and mean Δ/σ	0.000, 0.000
Data-to-parameters ratio	6263 / 719
Largest difference peak, hole	1.143 e.Å ⁻³ , -0.917 e.Å ⁻³
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, IC-UAP, Puebla.

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_{int} , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.



Longitudes de enlace (Å)

Ni(1)-N(2)	2.046(8)	Ni(1)-N(3)	2.058(9)
Ni(1)-O(1)	2.103(7)	Ni(1)-O(2)	2.117(7)
Ni(1)-N(4)	2.122(8)	Ni(1)-N(1)	2.220(9)
N(1)-C(1)	1.464(13)	N(1)-C(17)	1.494(14)
N(1)-C(9)	1.503(13)	N(2)-C(10)	1.298(13)
N(2)-C(16)	1.398(14)	N(3)-C(18)	1.330(15)
N(3)-C(24)	1.395(15)	N(4)-C(2)	1.290(13)
N(4)-C(8)	1.399(12)	N(5)-C(2)	1.322(13)
N(5)-C(3)	1.400(13)	N(6)-C(10)	1.340(13)
N(6)-C(11)	1.392(14)	N(7)-C(18)	1.372(15)
N(7)-C(19)	1.386(17)	C(1)-C(2)	1.510(15)
C(3)-C(4)	1.393(15)	C(3)-C(8)	1.398(14)
C(4)-C(5)	1.341(15)	C(5)-C(6)	1.402(15)
C(6)-C(7)	1.388(14)	C(7)-C(8)	1.374(13)
C(9)-C(10)	1.524(16)	C(11)-C(12)	1.376(17)
C(11)-C(16)	1.409(15)	C(12)-C(13)	1.330(17)
C(13)-C(14)	1.365(18)	C(14)-C(15)	1.367(15)
C(15)-C(16)	1.390(15)	C(17)-C(18)	1.503(17)
C(19)-C(24)	1.367(18)	C(19)-C(20)	1.39(2)
C(20)-C(21)	1.37(2)	C(21)-C(22)	1.37(2)
C(22)-C(23)	1.396(18)	C(23)-C(24)	1.376(17)
Ni(2)-N(52)	2.045(9)	Ni(2)-N(53)	2.073(9)
Ni(2)-N(54)	2.107(10)	Ni(2)-O(51)	2.117(8)
Ni(2)-O(52)	2.124(7)	Ni(2)-N(51)	2.211(8)
N(51)-C(59)	1.472(12)	N(51)-C(51)	1.500(13)
N(51)-C(67)	1.509(14)	N(52)-C(60)	1.339(12)
N(52)-C(66)	1.408(13)	N(53)-C(68)	1.299(13)
N(53)-C(74)	1.405(13)	N(54)-C(52)	1.282(14)
N(54)-C(58)	1.375(15)	N(55)-C(52)	1.348(14)
N(55)-C(53)	1.368(16)	N(56)-C(60)	1.309(12)
N(56)-C(61)	1.389(13)	N(57)-C(68)	1.349(13)
N(57)-C(69)	1.401(14)	C(51)-C(52)	1.501(16)
C(53)-C(54)	1.375(19)	C(53)-C(58)	1.439(19)
C(54)-C(55)	1.39(2)	C(55)-C(56)	1.38(2)
C(56)-C(57)	1.45(2)	C(57)-C(58)	1.380(18)
C(59)-C(60)	1.514(14)	C(61)-C(66)	1.385(14)
C(61)-C(62)	1.395(15)	C(62)-C(63)	1.377(15)
C(63)-C(64)	1.359(16)	C(64)-C(65)	1.367(15)
C(65)-C(66)	1.399(15)	C(67)-C(68)	1.492(15)
C(69)-C(70)	1.383(17)	C(69)-C(74)	1.391(15)
C(70)-C(71)	1.389(18)	C(71)-C(72)	1.360(17)
C(72)-C(73)	1.383(16)	C(73)-C(74)	1.383(15)

Ángulos de Enlace (°)

N(2)-Ni(1)-N(3)	92.5(3)	N(2)-Ni(1)-O(1)	97.5(3)
N(3)-Ni(1)-O(1)	101.8(4)	N(2)-Ni(1)-O(2)	175.0(3)
N(3)-Ni(1)-O(2)	82.9(3)	O(1)-Ni(1)-O(2)	85.3(3)
N(2)-Ni(1)-N(4)	97.9(3)	N(3)-Ni(1)-N(4)	154.9(4)
O(1)-Ni(1)-N(4)	99.4(3)	O(2)-Ni(1)-N(4)	85.7(3)
N(2)-Ni(1)-N(1)	81.6(4)	N(3)-Ni(1)-N(1)	80.9(4)
O(1)-Ni(1)-N(1)	177.2(3)	O(2)-Ni(1)-N(1)	95.7(3)
N(4)-Ni(1)-N(1)	78.1(3)	C(1)-N(1)-C(17)	113.5(9)
C(1)-N(1)-C(9)	109.9(9)	C(17)-N(1)-C(9)	111.1(9)
C(1)-N(1)-Ni(1)	105.1(6)	C(17)-N(1)-Ni(1)	110.4(7)
C(9)-N(1)-Ni(1)	106.5(7)	C(10)-N(2)-C(16)	105.0(9)
C(10)-N(2)-Ni(1)	114.8(8)	C(16)-N(2)-Ni(1)	139.6(8)
C(18)-N(3)-C(24)	105.2(11)	C(18)-N(3)-Ni(1)	112.9(9)
C(24)-N(3)-Ni(1)	141.5(11)	C(2)-N(4)-C(8)	106.2(9)
C(2)-N(4)-Ni(1)	111.4(8)	C(8)-N(4)-Ni(1)	142.4(8)
C(2)-N(5)-C(3)	106.9(9)	C(10)-N(6)-C(11)	107.0(11)
C(18)-N(7)-C(19)	105.6(13)	N(1)-C(1)-C(2)	107.8(9)
N(4)-C(2)-N(5)	114.0(10)	N(4)-C(2)-C(1)	122.5(11)
N(5)-C(2)-C(1)	123.4(12)	C(4)-C(3)-C(8)	122.9(11)
C(4)-C(3)-N(5)	131.9(12)	C(8)-C(3)-N(5)	105.1(10)
C(5)-C(4)-C(3)	116.0(11)	C(4)-C(5)-C(6)	122.4(11)
C(7)-C(6)-C(5)	121.7(10)	C(8)-C(7)-C(6)	116.6(10)
C(7)-C(8)-C(3)	120.4(10)	C(7)-C(8)-N(4)	131.8(10)
C(3)-C(8)-N(4)	107.8(10)	N(1)-C(9)-C(10)	110.7(9)
N(2)-C(10)-N(6)	114.3(11)	N(2)-C(10)-C(9)	121.6(11)
N(6)-C(10)-C(9)	124.0(12)	C(12)-C(11)-N(6)	134.5(14)
C(12)-C(11)-C(16)	120.9(14)	N(6)-C(11)-C(16)	104.6(12)
C(13)-C(12)-C(11)	119.2(14)	C(12)-C(13)-C(14)	120.6(14)
C(13)-C(14)-C(15)	123.1(14)	C(14)-C(15)-C(16)	117.2(12)
C(15)-C(16)-N(2)	132.0(11)	C(15)-C(16)-C(11)	119.0(12)
N(2)-C(16)-C(11)	109.1(12)	N(1)-C(17)-C(18)	108.8(10)
N(3)-C(18)-N(7)	112.4(13)	N(3)-C(18)-C(17)	125.4(12)
N(7)-C(18)-C(17)	122.1(15)	C(24)-C(19)-N(7)	107.5(13)
C(24)-C(19)-C(20)	122.8(18)	N(7)-C(19)-C(20)	129.8(17)
C(21)-C(20)-C(19)	114.2(16)	C(22)-C(21)-C(20)	124.8(16)
C(21)-C(22)-C(23)	119.6(16)	C(24)-C(23)-C(22)	116.7(15)
C(19)-C(24)-C(23)	121.8(15)	C(19)-C(24)-N(3)	109.4(14)
C(23)-C(24)-N(3)	128.7(14)		
N(52)-Ni(2)-N(53)	90.9(3)	N(52)-Ni(2)-N(54)	91.6(4)
N(53)-Ni(2)-N(54)	158.3(4)	N(52)-Ni(2)-O(51)	100.5(4)
N(53)-Ni(2)-O(51)	101.5(4)	N(54)-Ni(2)-O(51)	99.2(4)
N(52)-Ni(2)-O(52)	173.1(3)	N(53)-Ni(2)-O(52)	87.5(3)

Ángulos de enlace (°)

N(54)-Ni(2)-O(52)	87.4(4)	O(51)-Ni(2)-O(52)	86.4(3)
N(52)-Ni(2)-N(51)	83.5(3)	N(53)-Ni(2)-N(51)	79.3(4)
N(54)-Ni(2)-N(51)	79.6(4)	O(51)-Ni(2)-N(51)	175.9(3)
O(52)-Ni(2)-N(51)	89.6(3)	C(59)-N(51)-C(51)	112.1(9)
C(59)-N(51)-C(67)	112.1(8)	C(51)-N(51)-C(67)	113.2(9)
C(59)-N(51)-Ni(2)	107.4(6)	C(51)-N(51)-Ni(2)	104.8(6)
C(67)-N(51)-Ni(2)	106.7(6)	C(60)-N(52)-C(66)	103.9(9)
C(60)-N(52)-Ni(2)	112.6(8)	C(66)-N(52)-Ni(2)	143.4(8)
C(68)-N(53)-C(74)	106.4(9)	C(68)-N(53)-Ni(2)	113.0(8)
C(74)-N(53)-Ni(2)	140.5(9)	C(52)-N(54)-C(58)	107.5(11)
C(52)-N(54)-Ni(2)	111.5(9)	C(58)-N(54)-Ni(2)	140.1(10)
C(52)-N(55)-C(53)	104.8(12)	C(60)-N(56)-C(61)	108.6(9)
C(68)-N(57)-C(69)	107.5(10)	N(51)-C(51)-C(52)	107.0(10)
N(54)-C(52)-N(55)	114.8(11)	N(54)-C(52)-C(51)	123.1(13)
N(55)-C(52)-C(51)	122.1(13)	N(55)-C(53)-C(54)	130.3(18)
N(55)-C(53)-C(58)	107.5(13)	C(54)-C(53)-C(58)	122.2(17)
C(53)-C(54)-C(55)	116.5(17)	C(56)-C(55)-C(54)	122.9(19)
C(55)-C(56)-C(57)	121.3(17)	C(58)-C(57)-C(56)	115.6(15)
N(54)-C(58)-C(57)	133.0(14)	N(54)-C(58)-C(53)	105.4(14)
C(57)-C(58)-C(53)	121.5(15)	N(51)-C(59)-C(60)	113.9(9)
N(56)-C(60)-N(52)	113.2(10)	N(56)-C(60)-C(59)	124.4(10)
N(52)-C(60)-C(59)	122.5(10)	C(66)-C(61)-N(56)	104.8(10)
C(66)-C(61)-C(62)	121.3(12)	N(56)-C(61)-C(62)	133.8(11)
C(63)-C(62)-C(61)	115.1(11)	C(64)-C(63)-C(62)	123.9(12)
C(63)-C(64)-C(65)	121.7(12)	C(64)-C(65)-C(66)	116.2(12)
C(61)-C(66)-C(65)	121.6(12)	C(61)-C(66)-N(52)	109.5(10)
C(65)-C(66)-N(52)	128.9(11)	C(68)-C(67)-N(51)	107.5(10)
N(53)-C(68)-N(57)	112.5(10)	N(53)-C(68)-C(67)	123.8(11)
N(57)-C(68)-C(67)	123.7(12)	C(70)-C(69)-C(74)	121.1(13)
C(70)-C(69)-N(57)	133.9(15)	C(74)-C(69)-N(57)	104.9(11)
C(69)-C(70)-C(71)	117.5(13)	C(72)-C(71)-C(70)	120.5(14)
C(71)-C(72)-C(73)	123.3(13)	C(72)-C(73)-C(74)	116.2(11)
C(73)-C(74)-C(69)	121.4(12)	C(73)-C(74)-N(53)	129.9(12)
C(69)-C(74)-N(53)	108.7(11)		