



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN CON NÍQUEL(II) COMO MODELO DE SITIO
ACTIVO DE UREASA.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

SAMARA ARENAS ROJAS



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PROFESORES

PRESIDENTE: NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS

VOCAL: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

SECRETARIO: JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA

1er. SUPLENTE: JESÚS GRACIA MORA

2° SUPLENTE: GUILLERMO DURÁN SOLARES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

LABORATORIO 214

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

SUSTENTANTE (S):

Samara Arenas Rojas

Agradecimientos

Este proyecto fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación en Innovación Tecnológica (PAPIIT), DGAPA, IN218917; al proyecto PAIP 50009036.

Agradezco al proyecto CB2012/178851 de CONACyT y al proyecto DGAPA por las IN218917 becas otorgadas.

Agradezco al personal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAII). A la Q. Maricela Gutiérrez, a la M. en C. Nayeli Balbiaux, al Q. Víctor Lemus por el procesamiento de los análisis.

A los miembros del jurado, Dra. Norah Y. Barba y Dr. Federico del Río, por la revisión y corrección de mi trabajo.

A la Dra. Silvia Castillo por la asesoría durante el desarrollo de este trabajo.

A la Bióloga Patricia Fierro por su apoyo técnico.

Agradecimientos

A mi madre.

A mis hermanos.

A mis amigos.

A mis profesores y colegas.

Contenido

ÍNDICE DE ABREVIATURAS	1
INTRODUCCIÓN.....	2
-Generalidades de níquel(II).....	2
-Química de coordinación del níquel(II).....	3
-Ureasa	5
ANTECEDENTES	9
-Propuesta de ligantes	13
JUSTIFICACIÓN	16
OBJETIVOS.....	17
Objetivo general.....	17
Objetivos particulares	17
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	17
-Reactivos y materiales	17
-Síntesis de ligantes.....	20
Ligante N-N'-bis(salciliden)-1,2-fenilendiamina, H ₂ Salfen	20
Ligante 2,2'-(oxibis(metilen))bis(1H-bencimidazol), OBB	21
Síntesis de compuestos de coordinación.....	22
Compuestos con H ₂ Salfen	22
Compuestos con OBB.....	23
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
Ligante N-N'-bis(salciliden)-1,2-fenilendiamina, H ₂ Salfen	26
Compuesto de coordinación con [H ₂ (Salfen)].....	33
-Observaciones generales	33
-Characterización analítica y espectroscópica	33
Ligante 2,2'-(oxibis(metilen))bis(1H-bencimidazol), OBB	43
Compuestos de coordinación mononucleares con OBB.....	47
-Observaciones generales	47
-Análisis Elemental, conductimetría y susceptibilidad magnética.....	48
-Espectroscopia de infrarrojo.....	49
-Espectroscopia electrónica UV-Vis-NIR.....	51

-Difracción de rayos X de monocristal	53
Ligante Dicianamida, DCA	58
Compuestos polinucleares con OBB y DCA.....	59
-Observaciones generales	59
-Análisis Elemental y conductividad.....	60
-Espectroscopia de infrarrojo.....	60
-Espectroscopia electrónica	62
-RMN y difracción de rayos X del compuesto $[Cd(OBB)(H_2O)(\mu-DCA)]_n(NO_3)_n$	63
RESUMEN DE ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	69
CONCLUSIONES	70
ANEXOS	71
-Espectros de RMN en 1 y 2 dimensiones para el ligante $[Ni(Salfen)]$	71
-Espectros de RMN en 1 dimensión para el compuesto $[Cd(OBB)(H_2O)(\mu-DCA)]_n(NO_3)_n$	73
-Espectros electrónicos para los compuestos 2 a 6.	74
-Datos cristalográficos para el cristal $Ni(Salfen)$	75
-Datos cristalográficos para el cristal $[Ni(OBB)(NO_3)(H_2O)_2]NO_3$	77
Datos cristalográficos para el cristal $[Cd(OBB)(H_2O)(\mu-DCA)]_n(NO_3)_n$	79

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

EPR	<i>Electron paramagnetic resonance</i>
ENDOR	<i>Electron nuclear double resonance</i>
ESSEEM	<i>Electron spin echo envelope modulation</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
UV-Vis-NIR	<i>Ultravioleta-Visible-Near Infrared</i>
PBC	Pirámide de Base Cuadrada
H ₂ Salfen	N-N'-bis(salciliden)-1,2-fenilendiamina
OBB	Ligante 2,2'-(oxibis(metilen))bis(1H-bencimidazol)
DCA	Dicianamida
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation spectroscopy</i>
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy</i>
ppm	Partes por millón
δ	Desplazamiento químico
MLCT	<i>Metal – to – Ligand Charge Transfer</i>
CCD	<i>Charge-coupled device</i>

INTRODUCCIÓN

La importancia de los iones metálicos en las funciones vitales de los organismos vivos es ahora muy reconocida y bien aceptada. Sin embargo, a pesar de todo el progreso logrado, aún queda mucho por entender de estos procesos. Entender y caracterizar los procesos permite mimetizarlos y usarlos en diversas aplicaciones.

La bioinorgánica es una rama multidisciplinaria que busca entender la base molecular de las posibles interacciones entre 'tejidos' biológicos y los iones metálicos para aplicar este conocimiento en medicina, biología, ciencias ambientales, catálisis y tecnología.

La química de coordinación de níquel bioinspirada ha florecido en los años recientes y con ello una cantidad importante de compuestos sintéticos modelo de sitios activos de algunas enzimas que contienen níquel, estos utilizados sobre todo en catálisis.

En este trabajo buscamos analizar las condiciones necesarias para generar compuestos sintéticos como modelo del sitio activo de la ureasa, una enzima que lleva a cabo una acción catalítica en reacciones de tipo hidrólisis.

-Generalidades de níquel(II)

El níquel es un elemento de la primera serie de transición, de la familia 10, tiene número atómico 28, peso atómico 58.69 g/mol, con configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Tiene 5 isótopos naturales, ^{58}Ni (68.3%) y ^{60}Ni (26.1%) son los más abundantes. Además, el ^{61}Ni es muy utilizado en caracterización por espectroscopia EPR pues es una especie paramagnética ($s=3/2$) y el ^{63}Ni es usado como marcador e identificador en proteínas de níquel y absorción celular por su emisión beta de larga vida media (100 años).

El níquel puede existir en estados de oxidación desde 0 hasta +4, siendo +2 y +3 los más comunes. La química de coordinación del níquel presenta una variedad de ligantes mono y polidentados, con estados de oxidación que van de 0 a +4. El estado de oxidación más común en estos compuestos, por mucho es el níquel(II).

Níquel(II) y níquel(III) son especies paramagnéticas y muy utilizadas en técnicas como EPR, ENDOR, ESSEEM para el estudio de enzimas. Algunas enzimas presentan bandas intensas en la región UV-Vis y algunas otras se han analizado por difracción de rayos X, a pesar de todos los estudios, mucha de la información sobre níquel biológico no está clarificada.¹

-Química de coordinación del níquel(II)

El níquel(II) con configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^8$, generalmente adopta geometrías octaédricas o tetragonales distorsionadas, además de estabilizar plano cuadrados (diamagnéticos), tetraédricas (alto espín) y pirámides de base cuadrada. El níquel es un ácido intermedio de Lewis, con preferencia por coordinar átomos de O, N y S. Tiene una alta afinidad por histidinas y por aminoácidos ácidos. En proteínas las activaciones redox y otros procesos catalíticos son promovidos por los cambios de estado de oxidación, geometría y estado de espín, además del carácter ácido (regulado por el ambiente) del centro metálico.

Los compuestos de coordinación con este ion metálico, presentan 'peculiares' cambios de geometría que ocurren fácilmente, las energías libres entre diferentes geometrías suelen ser más pequeñas en comparación con las de otros centros metálicos. En algunos casos se

¹ King, R. (2005). *Encyclopedia of inorganic chemistry*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH.

pueden tener dos isómeros geométricos, por ejemplo, estructuras tetraédricas y plano cuadradas pueden cristalizar en la misma celda unitaria².

En sistemas vivos, el níquel(II) con aminoácidos y oligopéptidos forma complejos con dos diferentes geometrías: especies hexacoordinadas paramagnéticas (estado basal triplete) y plano cuadrados diamagnéticos (estado basal singulete).

Del diagrama desdoblamiento de campo cristalino, se esperan tres transiciones electrónicas permitidas por espín para un ion metálico d^8 , y en el caso del níquel(II) se pueden asignar, generalmente, tres bandas como: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$. En disolución, los coeficientes de absorción molar (ϵ) asociados a estas bandas de los espectros electrónicos de níquel(II) oscilan en un intervalo de 1 a 10. El momento magnético de compuestos informados oscila de 2.9 a 3.4 MB, indicando dos electrones desapareados, tanto en el diagrama de energía de orbitales moleculares como en el de desdoblamiento de campo cristalino (figura 1)³.

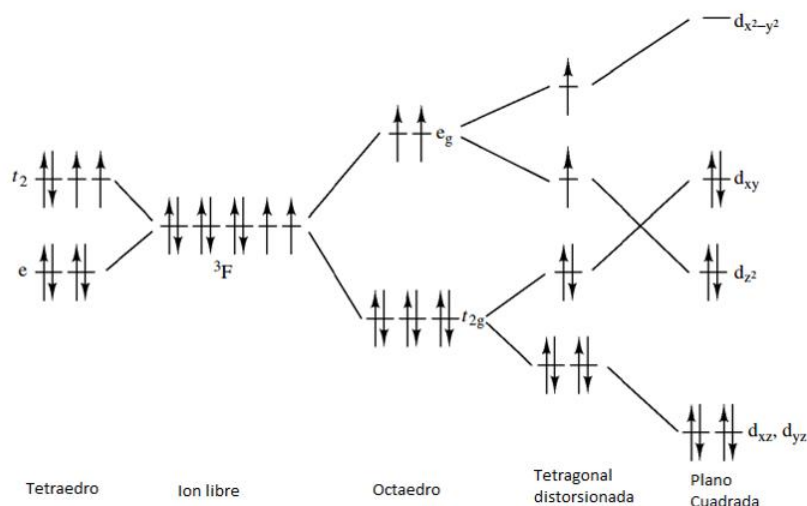


Figura 1. Diagrama de desdoblamiento de campo cristalino para un átomo metálico con configuración d^8 .

² Nicholls, D. (1975). *The chemistry of iron, cobalt and nickel*. Oxford, England: Pergamon Press, p.1125.

³ Sigel, A., Sigel, H. and Sigel, R. (2007). *Nickel and Its Surprising Impact in Nature: Metal Ions in Life Sciences*, V2. 1st ed. England: John Wiley & Sons, p.2.

Para la gran mayoría de los compuestos tetracoordinados de níquel(II), la geometría plana cuadrada es favorecida, siendo una consecuencia natural de la configuración d^8 . La geometría plana cuadrada causa que el orbital $d_{x^2-y^2}$ esté a una muy alta energía, provocando que los ocho electrones deban aparearse (la energía de apareamiento es menor que la energía de desdoblamiento del campo cristalino) dejando este orbital libre y aumentando su carácter antienlazante. Los compuestos plano cuadrados de níquel son diamagnéticos. Generalmente son rojos, amarillos o cafés³. El espectro electrónico consiste en una banda de mediana intensidad alrededor de 400 a 650 nm ($\epsilon=50-500$), con una segunda banda poco intensa 370 a 600 nm. La primera banda se asigna a la transición $(d_{x^2-y^2})^2 \leftarrow (d_{xy})^2$. La mayor diferencia entre un espectro electrónico de un compuesto cuadrado y uno octaédrico es la ausencia de bandas de absorción por arriba de 1000 nm en los compuestos cuadrados⁴.

-Ureasa

A partir de la década de 1970 comenzó una etapa importante en el descubrimiento de la dependencia de los sistemas biológicos y el níquel, con el aislamiento de la primera enzima cuyo centro metálico incluye este metal, la ureasa aislada de *Canavalia ensiformis* o frijoles Jack Beans⁵.

La ureasa (urea aminohidrolasa) es una enzima importante encontrada en una amplia variedad de organismos, incluyendo plantas, algas, hongos y algunos procariontes. Está involucrada en el ciclo natural del nitrógeno y en la descomposición de la urea. La catálisis

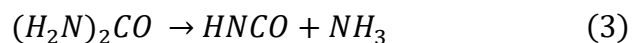
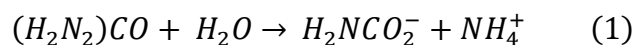
⁴ Nicholls, D. (1975). *The chemistry of iron, cobalt and nickel*. Oxford, England: Pergamon Press, p.1156

⁵ Hausinger, R. (2013). *Biochemistry of nickel*. New York: Springer-Verlag, p.31.

de la ureasa causa un incremento en el pH que tiene consecuencias graves en la salud humana y en la agricultura. De hecho, la ureasa es el principal factor de virulencia de patógenos humanos como *Helicobacter*, *Proteus*, *Klebsiella*, *Pseudomonas* y *Mycobacterium* spp. En el contexto de la agricultura la ureasa del suelo causa un decremento en la eficiencia de la fertilización del suelo debido a la volatilización de amoníaco y daño a raíces por incremento del pH del suelo⁶.

Su función en general es proveer a los organismos con la fuente de nitrógeno necesaria para crecer. En las plantas forma parte del metabolismo de los compuestos que contienen nitrógeno. Además, cumple un rol importante como defensa de patógenos de plantas, por un mecanismo no relacionado con su actividad catalítica. Como consecuencia el diseño y la investigación de modelos que mimeticen las características del sitio activo de la enzima está recibiendo particular atención.

La ureasa cataliza la reacción de hidrólisis de urea a amoníaco y carbamato (ec.1) que se degrada espontáneamente in vivo para dar una mol extra de amoníaco y bicarbonato (ec.2), que contrasta con la degradación de urea en medio acuoso no catalizada donde se forma amoníaco y ácido ciánico (ec. 3)⁷.



⁶ Zamble, D., Rowińska-Żyrek, M. and Kozłowski, H. (2017). *The Biological Chemistry of Nickel*. 1st ed. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, p.61.

⁷ Halcrow, M. and Christou, G. (1994). Biomimetic Chemistry of Nickel. *Chemical Reviews*, **94**(8), pp.2421-2481.

La ureasa lleva a cabo esta hidrólisis al menos 10^{14} veces más rápido que la hidrólisis espontánea de la urea en disolución acuosa a pH entre 2 y 12.⁸

La disponibilidad de una estructura tridimensional de la ureasa, obtenida a partir del análisis cristalográfico sirvió como punto de partida para la caracterización de ésta. Se ha llegado al consenso sobre la estructura del sitio activo y el ambiente de coordinación del níquel(II) en ureasas aisladas de diferentes especies. Las estructuras del sitio activo de las diferentes ureasas son similares entre sí (figura 2), cambiando las cadenas proteicas y la cantidad de subunidades en cada una de las enzimas aisladas.⁹

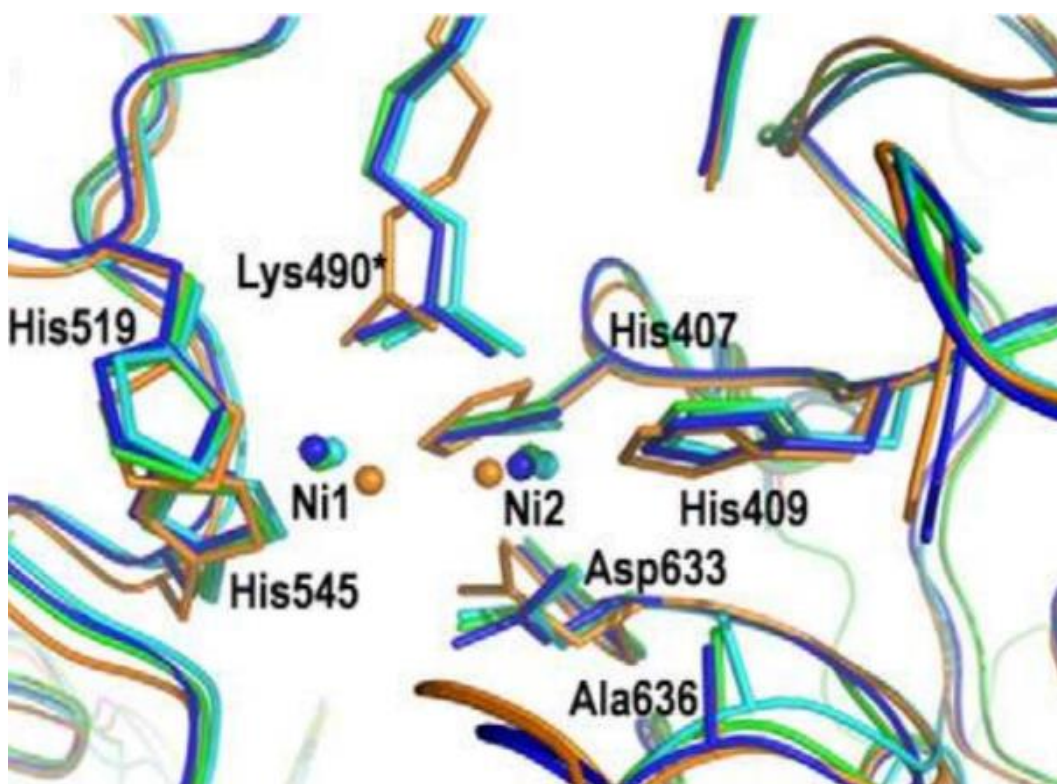


Figura 2. Superposición de centros activos de ureasas aisladas de distintas especies. Cada color corresponde a una especie distinta. Aquí se pueden ver las similitudes entre centros activos. Adaptada de Balasubramanian [2010]⁹.

⁸ Blakeley, R., Treston, A., Andrews, R. and Zerner, B. (1982). Nickel(II)-promoted ethanolysis and hydrolysis of N-(2-pyridylmethyl)urea. A model for urease. *Journal of the American Chemical Society*, **104**(2), pp.612-614.

⁹ Balasubramanian, A. and Ponnuraj, K. (2010). Crystal Structure of the First Plant Urease from Jack Bean: 83 Years of Journey from Its First Crystal to Molecular Structure. *Journal of Molecular Biology*, **400**(3), pp.274-283.

De hecho, todas las estructuras determinadas hasta el momento indican la presencia de un centro dinuclear de níquel(II), con los iones metálicos separados de 3.5 a 3.7 Å, puenteados por átomos de oxígeno provenientes de un residuo de lisina-carbamato, una molécula hidroxopuente(WB) y cada uno coordinado a dos residuos de histidina (figura 3).

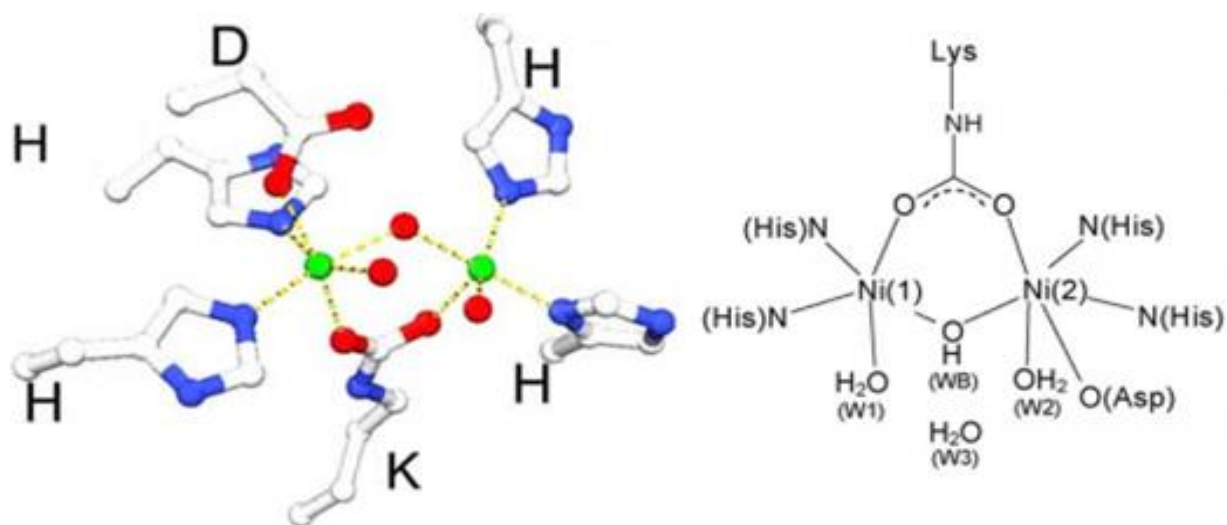


Figura 3. Representación de centro activo de la ureasa.

El primer átomo de níquel tiene una geometría pirámide de base cuadrada, completando un lugar de coordinación con una molécula de agua (W1). El segundo átomo de níquel tiene una geometría octaédrica, coordinado una molécula de agua (W2) y a un oxígeno carbonílico de un residuo de aspartato⁷. Este sistema de coordinación nos dice que el níquel pentacoordinado tiene un ambiente dado por un sistema N_2O_3 mientras que el centro octaédrico se encuentra en un ambiente N_2O_4 .¹⁰

¹⁰ Greatti, A., de Brito, M., Bortoluzzi, A. and Ceccato, A. (2004). Synthesis, characterization and structure of a new dinickel(II) complex as model for urease. *Journal of Molecular Structure*, **688**(1-3), pp.185-190.

Es importante resaltar que la acción catalítica de la enzima solo se lleva a cabo si ambos átomos de níquel están presentes.

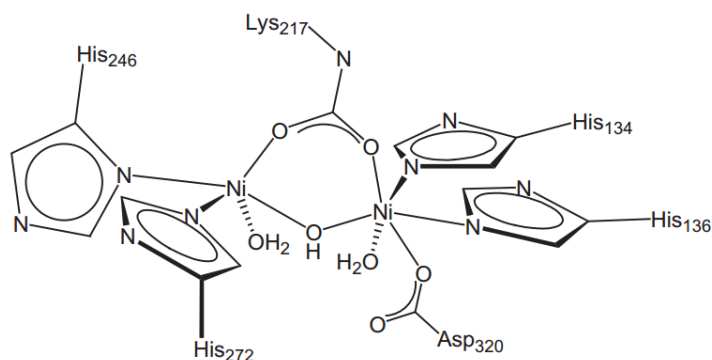


Figura 4. Estructura del centro activo de la ureasa *aerogenes urease*. Tomada de Seals [2016] ¹¹.

ANTECEDENTES

Se han informado numerosos compuestos dinucleares de níquel como modelos de ureasa, sin embargo, no todos estos tienen una actividad catalítica cercana a la mostrada por la enzima.

La búsqueda de las características de los ligantes que promuevan la formación de un compuesto modelo funcional aún está en progreso, y el estudio de modelos estructurales permite entender la química que rodea el mecanismo de reacción de la enzima. Para estos fines, en la síntesis de compuestos modelo de ureasa se han utilizado ligantes donadores por átomos de oxígeno y nitrógeno, destacando las bases de Schiff, ligantes derivados de

¹¹ Seals, W., Arman, H., Batha, S. and Musie, G. (2016). The synthesis and characterization of new nickel complexes with unusual coordination modes. *Inorganica Chimica Acta*, **448**, pp.16-25.

imidazoles o triazoles y algunos sustratos aromáticos. Como ligantes puente se han utilizado acetatos, ácidos dicarboxílicos de cadena corta y la misma urea.

La tarea fundamental en el diseño o elección de estos ligantes radica en escoger cuidadosamente el ambiente que se quiere alrededor del centro metálico y consideraciones acerca de la estereoquímica y el tipo de interacciones que pueden establecer con el metal.

Las bases de Schiff son muy útiles en la síntesis de compuestos modelo pues son fáciles de sintetizar y presentan una diversidad estructural interesante. Las bases de Schiff derivadas de N-diaminas sustituidas con aldehídos ha dado buenos resultados en la formación de compuestos dinucleares de níquel.

La condensación de N,N-dimetildipropilenetriamina con salicilaldehído, forma un ligante tetradentado donador tipo N₃O. Este ligante en presencia de níquel(II) y azida de sodio formaron un compuesto neutro, dimérico, unido por dos puentes de azida. En este compuesto ambos centros metálicos presentan geometría octaédrica (figura 5).¹²

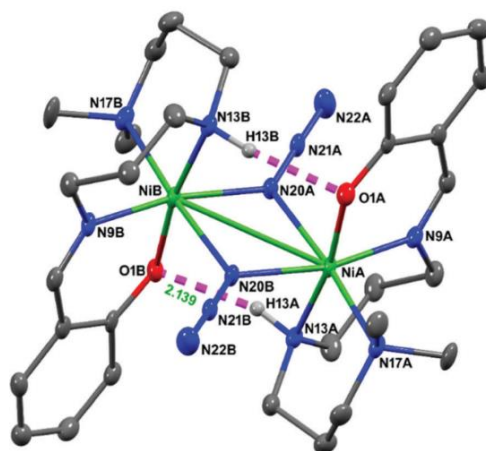


Figura 5. Estructura cristalina del compuesto C₃₀H₄₈N₁₂Ni₂O₂, dinuclear de níquel con puentes tipo azida. Elipsoides al 50% de probabilidad.

¹² Panja, A., Jana, N., Adak, S., Brandão, P., Dlháň, L., Titiš, J. and Boča, R. (2017). The structure and magnetism of mono- and di-nuclear Ni(II) complexes derived from {N₃O}-donor Schiff base ligands. *New Journal of Chemistry*, **41**(8), pp.3143-3153.

Otro ligante que utiliza un sitio de coordinación de tipo NO₃, es el N,N'-bis[2-carboxibenzometil]-N,N'-bis[carboximetil]-1,3-diaminopropan-2-ol [H₅ccdp]¹³, en éste existen dos huecos que pueden coordinar a dos centros metálicos próximos, es flexible y tiene una buena reactividad frente a níquel(II) a diferentes condiciones de reacción. Usando este ligante fue posible obtener un compuesto dinuclear de níquel(II) donde el centro de níquel tiene un ambiente de coordinación no simétrico, dado por el ligante, una molécula de agua, acetilacetato y carbonato en la esfera de coordinación (figura 6).

La distancia entre los átomos de níquel en este compuesto es 3.75 Å, comparable a la distancia que se encuentra en el sitio activo de la ureasa. Además, las moléculas de agua coordinadas pueden funcionar como grupos salientes para poder intercambiarse con un sustrato y/o la protonación del sustrato en el proceso de hidrólisis.

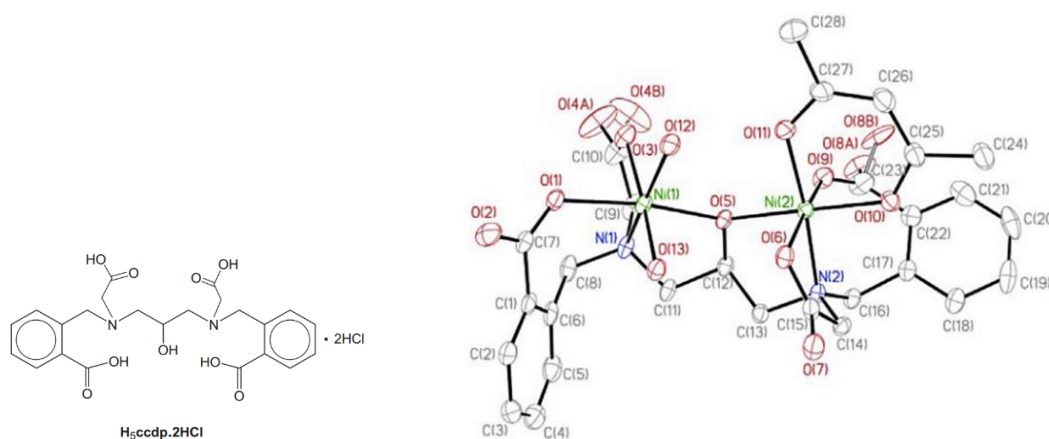


Figura 6. Compuesto dinuclear de níquel K₂[Ni₂(ccdp)(acac)(H₂O)₂].

Otro ligante que ha sido revisado recientemente por la capacidad de dejar un sitio de coordinación vacantes en un centro de níquel para que se ocupado por un buen grupo saliente o un sustituyente lábil es el 2-[[bis(2-piridilmetil)amino]metil]-4-metil-6-[[2-

¹³ Seals, W., Arman, H., Batha, S. and Musie, G. (2016). The synthesis and characterization of new nickel complexes with unusual coordination modes. *Inorganica Chimica Acta*, **448**, pp.16-25.

piridilmetil)amino]metil}fenol, [HL]¹⁴. Con este ligante se obtiene un compuesto dinuclear de níquel, con geometrías pseudooctaédricas, puentes por un oxígeno de fenolato y dos acetatos puente (figura 7). El ambiente de un níquel es N₃O₃ mientras que el otro presenta una esfera de coordinación del tipo N₂O₄. La distancia entre los centros metálicos en este compuesto es 3.5 Å, una distancia similar a la encontrada en los centros activos de la ureasa.

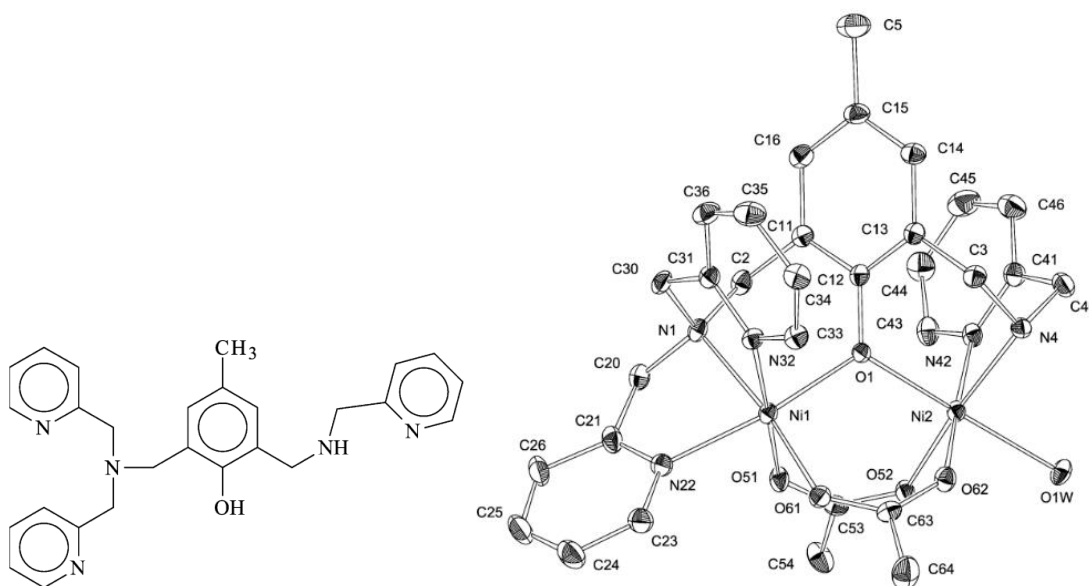


Figura 7. Estructura del compuesto dinuclear [Ni₂(L)(μ-OAc)₂(OH₂)]

Con ejemplos como los anteriores, podemos obtener unas líneas generales sobre las características que pudieran favorecer la formación de compuestos dinucleares con níquel:

En resumen, se han utilizado ligantes polidentados donadores por nitrógeno y oxígeno (tri y tetradentados), con uno o más posibles sitios de coordinación, o bien que sean flexibles para que otros ligantes puedan entrar a la esfera de coordinación o bien, que dejen sitios

¹⁴ Greatti, A., de Brito, M., Bortoluzzi, A. and Ceccato, A. (2004). Synthesis, characterization and structure of a new dinickel(II) complex as model for urease. *Journal of Molecular Structure*, **688**(1-3), pp.185-190.

de coordinación vacantes que puedan permitir que buenos grupos salientes se coordinen a los centros metálicos. Los ligantes puente pueden ser donadores por N y O y se prefiere sean cadenas cortas para que la distancia internuclear esté por debajo de los 4 Å.

-Propuesta de ligantes

Siguiendo las pautas anteriores se propone el uso de bases de Schiff de fácil síntesis, que además, se conozcan ampliamente y se hayan trabajado en nuestro grupo de trabajo, y por si solas tengan actividad biológica conocida.

Se elige como ligante inicial el N,N'-bissaliciliden-1,2-fenilenediamina, comúnmente denominado H₂Salfen. Es un ligante ya sintetizado previamente¹⁵, potencialmente tetradentado, que proveería un ambiente de coordinación N₂O₂ (figura 8). Presumiblemente tiene un lugar de coordinación y una densidad electrónica alta que le da la cualidad de cromóforo. Dado su carácter de tetradentado, podría dar lugar a compuestos octaédricos de níquel(II), dejando dos sitios de coordinación vacantes.

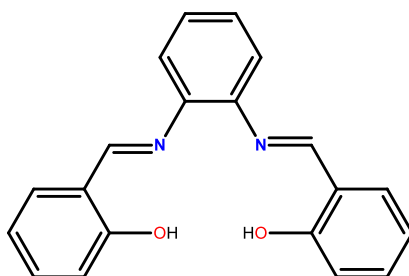


Figura 8. Estructura del ligante H₂Salfen

Por otro lado, en la química de coordinación y sobre todo en la bioinorgánica, los bencimidazoles son muy usados en la síntesis de compuestos modelos de sitios activos de

¹⁵ Khandar, A., Shaabani, B., Belaj, F. and Bakhtiari, A. (2007). Synthesis, characterization, electrochemical and spectroscopic investigation of cobalt(III) schiff base complexes with axial amine ligands: The layered crystal structure of [Co^{III}(salophen)(4-picoline)₂]ClO₄·CH₂Cl₂. *Inorganica Chimica Acta*, **360**(10), pp.3255-3264.

metaloproteínas. Estos ligantes tienen además una estructura privilegiada, similar a los residuos de histidina encontrados en las proteínas y enzimas. Éstos también presentan actividad biológica por sí solos como antihelmínticos, antivirales y antihistamínicos.¹⁶

Los bisbenzimidazoles son ligantes tipo quelato, donadores por el nitrógeno del C=N del anillo, además como un ligante polidentado, pueden ser capaces de formar polímeros metálicos¹⁷.

El 2,2'-(oxibis(metilen))bis(1H-benzimidazol) es un ligante potencialmente tridentado, donador de tipo N₂O, flexible y pequeño (figura 9). Tiene una buena reactividad frente a níquel(II) y podría formar compuestos tetra o hexacoordinados, pudiendo dejar libres 3 posiciones de coordinación, en posiciones *cis* o *trans*, lo que permitiría incluir ligantes puente u otras moléculas pequeñas en su esfera de coordinación.

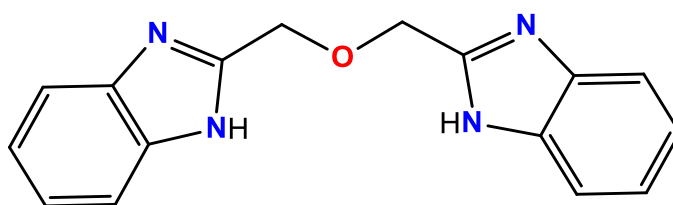


Figura 9. Estructura del ligante OBB.

Como ligante puente se propone el uso de dicianamida de sodio. La dicianamida (DCA) ha tenido interés como ligante puente en los últimos años por la capacidad de generar

¹⁶ Wu, H., Sun, T., Liu, B., Li, K., Jia, F., Yuan, J. and Kou, F. (2011). Synthesis, characterization, and DNA-Binding of the manganese(II) complex based on tridentate 1,3-Bis(benzimidazol-2-yl)-2-oxopropane ligand. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **41**(6), pp.577-582.

¹⁷ Tavman, A., Çınarlı, A., Gürbüz, D., Tan, A., Öksüzömer, M., Tüysüz, M., Gürkaynak, M. and Yalçın, B. (2014). Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of some transition metal complexes of 1,3-Bis(1H-benzimidazol-2-yl)-2-oxopropane. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **61**(12), pp.1377-1387.

compuestos polinucleares con diferentes centros metálicos de la primera serie de transición, además de presentar tres modos de coordinación diferentes: como ligante terminal, modo puente coordinado por nitrilos y modo puente por nitrógeno y nitrilo. (figura 10).

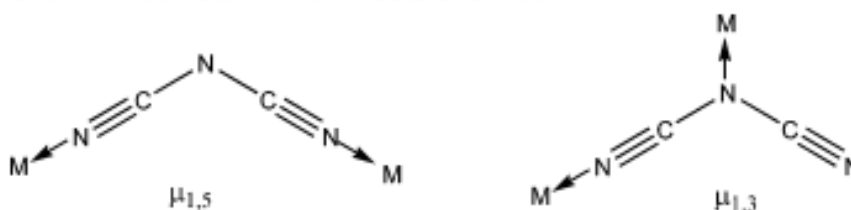


Figura 10. Modos de coordinación de DCA. Tomada de ¹⁸

Se han informado ejemplos de compuestos polinucleares de níquel, utilizando DCA como ligante puente y bases de Schiff completando la esfera de coordinación. La utilización de bases de Schiff se debe a su relativa facilidad de síntesis, a que poseen denticidad variada y al hecho de que con ellas se puede modular la nuclearidad y el número de coordinación de los compuestos por efectos estéricos o electrónicos. En conjunto con la versatilidad de la DCA y sus distintos modos de coordinación se puede conseguir compuestos polinucleares.

Como ejemplo se tiene compuestos polinucleares de níquel(II) y cobre(II) obtenido a partir del N,N-(bis-(piridin-2-il)benciliden)-1,2-etanodiamina como base Schiff y DCA como ligante puente.¹⁹

¹⁸ Colacio, E., Maimoun, I., Lloret, F. and Suárez-Varela, J. (2005). [Ni(cyclam)($\mu_{1,3}$ -dca)₂Cu($\mu_{1,5}$ -dca)₂]: A genuine 3D bimetallic coordination polymer containing both $\mu_{1,3}$ - and $\mu_{1,5}$ -bidentate dicyanamide bridges and a ferromagnetic interaction between copper(II) and nickel(II) ions. *Inorganic Chemistry*, **44**(11), pp.3771-3773.

¹⁹ Bhar, K., Chattopadhyay, S., Khan, S., Kumar, R., Maji, T., Ribas, J. and Ghosh, B. (2011). Syntheses, structures and magnetic properties of $\mu_{1,5}$ dicyanamide bridged coordination polymers of copper(II) and nickel(II) containing a tetradentate N-donor Schiff base. *Inorganica Chimica Acta*, **370**(1), pp.492-498.

También se ha conseguido la formación de estructuras dinucleares con níquel(II), tal es el caso de los compuestos $[\text{Ni}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{dca})(\text{dpt})]_2$ y $[\text{Ni}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{dca})(\text{medpt})]_2$ donde los ligantes utilizados fueron dpt: bis(3-aminopropil)amina y medpt: bis(3-aminopropil)metilamina]²⁰. En este compuesto existen dos puentes de DCA en modo $\mu_{1,5}$ (figura 11).

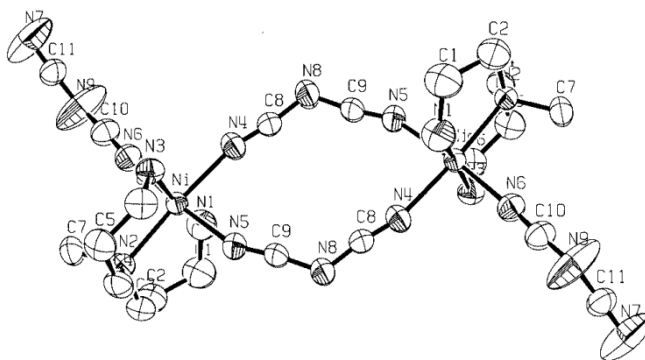


Figura 11. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Ni}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{dca})(\text{medpt})]_2$

JUSTIFICACIÓN

La modelación de sitios activos de proteínas permite el estudio de los mecanismos de acción y la posible explotación de sus funciones mediante mimetización, además de proporcionar comprensión sobre la función a nivel biológico.

En particular el uso de catalizadores bioinspirados puede ser una alternativa menos costosa que la biología molecular para la obtención de enzimas.

²⁰ Ghoshal, D., Bialas, H., Escuer, A., Font-Bardía, M., Maji, T., Ribas, J., Solans, X., Vicente, R., Zangrando, E. and Chaudhuri, N. (2003). Syntheses, structure and magnetic properties of the first $\mu_{1,5}$ -Dicyanamido-bridged dinuclear compounds $[\text{Ni}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{dca})(\text{dpt})]_2$ and $[\text{Ni}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{dca})(\text{medpt})]_2$. *European Journal of Inorganic Chemistry* **21**, pp.3929-3933.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar compuestos con níquel(II) usando ligantes polifuncionales (donadores por oxígeno y nitrógeno) con objeto de modelar estructuralmente sitios activos de ureasa y en su caso hacer la descripción espectroscópica de éstos.

Objetivos particulares

- Sintetizar una base de Schiff y un ligante tipo imidazólico susceptibles de formar compuestos dinucleares de níquel.
- Caracterizar mediante técnicas espectroscópicas los ligantes y los compuestos obtenidos.
- Comparar estructuralmente los compuestos obtenidos a partir de diferentes sales de níquel(II).
- Proponer las condiciones de una ruta sintética que favorezcan la formación de compuestos dinucleares que modelen el sitio activo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

-Reactivos y materiales

Los reactivos empleados para la síntesis de los ligantes, la síntesis de los compuestos de coordinación, así como los disolventes empleados se enlistan en la tabla 1. Todos los reactivos fueron utilizados directamente del recipiente del proveedor, sin ninguna purificación previa.

Tabla 1. Reactivos utilizados para la síntesis de compuestos descritos en este trabajo.

Nombre	Fórmula mínima	Marca	Pureza (%)
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	> 94.5
Cloruro de níquel(II) hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Baker Analyzed	> 98.7
Bromuro de níquel(II) anhidro	NiBr_2	Merck Schuchardt	> 98.0
Acetato de níquel(II) tetrahidratado	$\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Baker Analyzed	> 97.0
Nitrato de cadmio(II) tetrahidratado	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	> 99
Dicianamida de sodio	$\text{NaN}(\text{CN})_2$	Sigma Aldrich	>99.0
Ortofenilendiamina	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	Sigma Aldrich	> 99.5
Ácido diglicólico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	Sigma Aldrich	> 98
Salicilaldehído	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Sigma Aldrich	98
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	J.T. Baker	>99.9
Metanol	CH_3OH	J.T. Baker	>99.9
Cloroformo	CHCl_3	Sigma Aldrich	99.8

Los equipos utilizados para la caracterización de los compuestos de coordinación y los ligantes son los siguientes:

- Análisis elemental: Instrumental EA 1108 (CHNS-O) *Fisons Instruments*, con estándar de cistina, USAII, Facultad de Química, Edificio Mario Molina.

- Espectroscopia de infrarrojo: *Perkin Elmer* FTIR 1605 en una ventana de 4000 a 400 cm^{-1} , por Reflectancia Difusa Total Atenuada. USAII, Facultad de Química, Edificio Mario Molina.
- Resonancia magnética nuclear: VNMRS *Varian* de 400 MHz a temperatura ambiente. USAII, Facultad de Química, Edificio Mario Molina.
- Espectroscopia electrónica (UV-Vis) en disolución: *HP Agilent* 8453 de diodos equipados con control de temperatura Peltier HP 89090, en una ventana de 200 a 800 nm. Laboratorio 214, Facultad de Química, Edificio B.
- Espectroscopia electrónica (Uv-Vis-NIR) en estado sólido: Espectrofotómetro Cary 5000i UV-Vis-NIR *Varian*, por Reflectancia Difusa con una ventana de 5 000 a 40 000 cm^{-1} . Laboratorio 211, Facultad de Química, Edificio B.
- Conductividad eléctrica: Conductímetro *OAKTON* PC 2700, en disolución a temperatura ambiente. Laboratorio 214, Facultad de Química, Edificio B.
- Susceptibilidad magnética: balanza magnética *Johnson Matthey MSB* MKII 13094-3002, temperatura ambiente, por método de Gouy Laboratorio 211, Facultad de Química, Edificio B.
- Difracción de Rayos X de monocristal: Difractómetro Bruker Smart Apex, equipado con radiación de Mo ($K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$), detector bidimensional CCD. Usando los programas SHELXS-2012 y SHELXL-2014/7 para refinamiento de las estructuras. Laboratorio de difracción de Rayos X, Instituto de Química.

-Síntesis de ligantes

Ligante N-N'-bis(salciliden)-1,2-fenilendiamina, H₂Salfen

La preparación de este ligante se hizo como lo informado en la literatura²¹, de acuerdo al siguiente método:

10 mmol de *o*-fenilendiamina se disolvieron en 20 mL de etanol, esta disolución se agregó sobre otra de 20 mmol de salicilaldehído en 10 mL de etanol, con agitación vigorosa. Una vez mezcladas, la disolución se calentó a reflujo durante 2 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y el precipitado obtenido se filtró. Se recristalizó con etanol caliente, se filtró y se secó con vacío.

El producto obtenido son cristales amarillos en forma de aguja, caracterizados por RMN, espectroscopia de infrarrojo y análisis elemental. Rendimiento 90%.

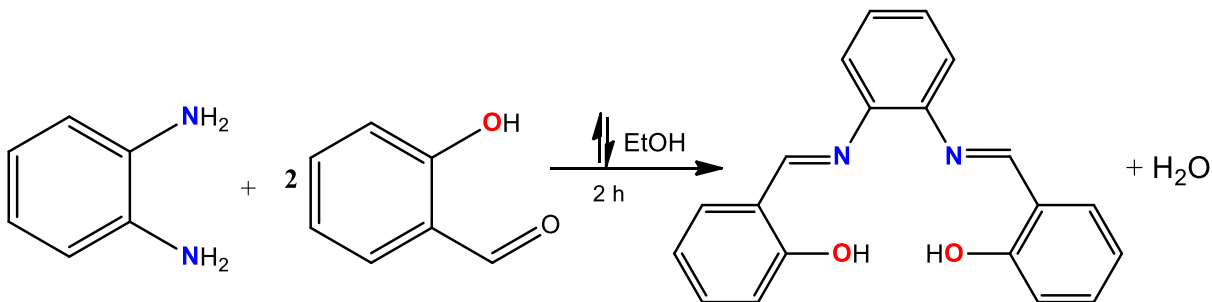


Figura 12. Esquema de reacción para la síntesis del ligante H₂Salfen

²¹ Khandar, A., Shaabani, B., Belaj, F. and Bakhtiari, A. (2007). Synthesis, characterization, electrochemical and spectroscopic investigation of cobalt(III) Schiff base complexes with axial amine ligands: The layered crystal structure of [Co^{III}(salophen)(4-picoline)₂]ClO₄·CH₂Cl₂. *Inorganica Chimica Acta*, **360**(10), pp.3255-3264.

Ligante 2,2'-(oxibis(metilen))bis(1H-bencimidazol), OBB

El ligante OBB fue sintetizado con el método siguiente, como se informa en la literatura²² siguiendo el método descrito a continuación:

En un matraz se colocaron 25 mL de HCL 5N, en el que se disolvieron 20 mmol de ácido diglicólico. Una vez disuelto, se agregaron 40 mmol de *o*-fenilendiamina. La mezcla se calentó a reflujo durante 14 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, el precipitado formado se filtró y disolvió en 300 mL de agua destilada caliente. Se neutralizó la disolución con NH₄OH y se formó un sólido esponjoso blanco. El sólido se filtró y se redisolvió en metanol caliente, se trató con una punta de espátula de carbón activado para remover el color de la disolución, se filtró en caliente y se dejó cristalizar.

El producto resultante son agujas finas blancas, caracterizadas por RMN, espectroscopia de IR y análisis elemental. Rendimiento 60%.

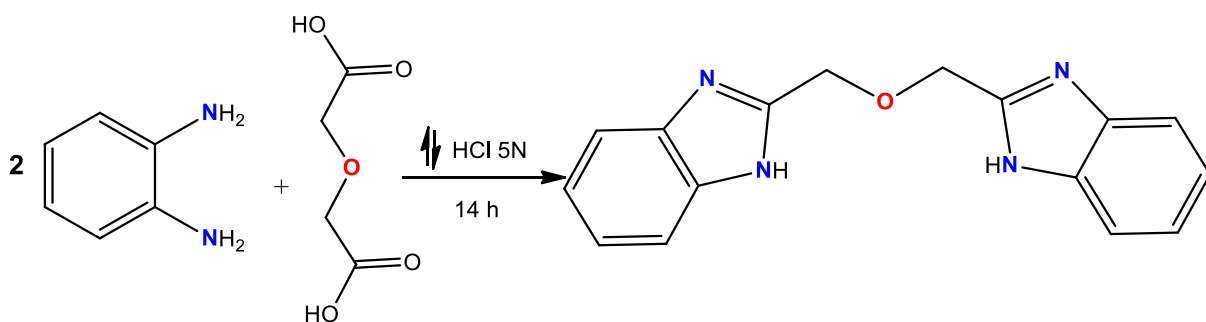


Figura 13. Esquema de reacción para síntesis del ligante OBB

²² Tavman, A., Çınarlı, A., Gürbüz, D., Tan, A., Öksüzömer, M., Tüysüz, M., Gürkaynak, M. and Yalçın, B. (2014). Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of some transition metal Complexes of 1,3-Bis(1H-benzimidazol-2-yl)-2-oxapropane. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **61**(12), pp.1377-1387

Síntesis de compuestos de coordinación

Para la síntesis de compuestos de coordinación se utilizaron 2 ligantes con 4 sales de níquel(II) con cada uno, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiBr_2 y $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Para todas las reacciones de una serie, se sigue el mismo método, varía ligeramente el tiempo de solubilización de las sales. Además, se utilizó dicianamida (DCA) como ligante puente.

También se sintetizaron compuestos de coordinación con cadmio(II) y el ligante OBB para comparación estructural. Se utilizó $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando DCA como ligante puente.

Compuestos con H₂Salfen

Se disolvieron 0.5 mmol de la sal de níquel correspondiente en 5 mL de etanol. Se disolvieron 0.5 mmol de H₂Salfen en 15 mL de etanol caliente, sobre esta se agregó gota a gota la disolución de níquel. Se dejó en agitación vigorosa durante 2 horas. El precipitado formado se filtró y se lavó con etanol tibio (3 x 5 mL).

Para la formación de cristales, se disolvió una cantidad suficiente de compuesto para saturar 5 mL de cloroformo. Se formaron por evaporación lenta del disolvente. El producto fueron cristales finos en forma aguja color vino o rojo intenso.

No se obtuvieron compuestos distintos a partir de las diferentes sales de níquel utilizadas.

El rendimiento promedio de todas las reacciones es del 92%.

El producto de esta reacción, es inerte a las condiciones seleccionadas para la formación de puentes con dicianamida de sodio (1 equivalente de dicianamida por equivalente de compuesto, a reflujo en una mezcla EtOH/H₂O pH=4).

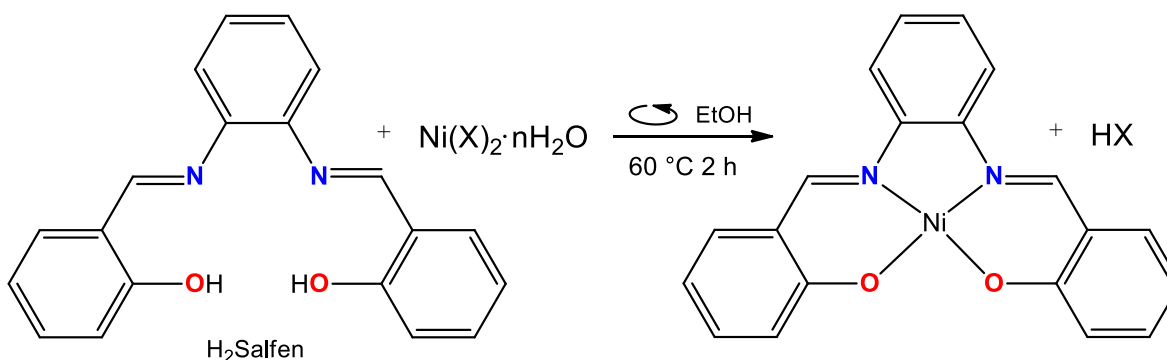


Figura 14. Esquema de reacción para la síntesis de compuesto [Ni(Salfen)].

Compuestos con OBB

Se disolvieron 0.5 mmol de sal de níquel en 5 mL de etanol. Se disolvieron 0.5 mmol del ligante en 15 mL de etanol caliente y agitación vigorosa. Se agregó a esta la disolución de níquel, se calentó a reflujo durante 2 horas.

Los productos a partir de acetato y cloruro de níquel formaron un precipitado, que se filtró cuando la reacción llegó a temperatura ambiente. Se lavaron con etanol tibio (3 x 5 mL). Se dejaron secar al vacío durante 24 h.

El producto con iones cloruro es un polvo fino amarillo (rendimiento 93%). Este producto fue soluble en metanol, formando una disolución verde. Los cristales formados en la recrystalización fueron prismas de color verde-azul claro. Cuando el metanol se evaporó por completo y los cristales se secaron, volvieron al color amarillo.

El producto obtenido a partir de sal acetato fue un polvo verde pastel, se recrystalizó de metanol. Se formaron cristales color verde pastel. Rendimiento 86%

Los productos a partir de bromuro y nitrato fueron solubles en etanol, se dejaron enfriar las mezclas de reacción, se filtraron algunas partículas suspendidas y la disolución

restante se llevó a la mitad del volumen con ayuda del rotavapor. La disolución se dejó en evaporación lenta a temperatura ambiente, donde se formaron cristales.

El producto obtenido con nitratos fueron cristales azul-verde en forma de prisma.

Rendimiento 94%.

El producto a partir de bromuro fueron cristales verde-azul claro en forma de prisma.

Rendimiento 88%.

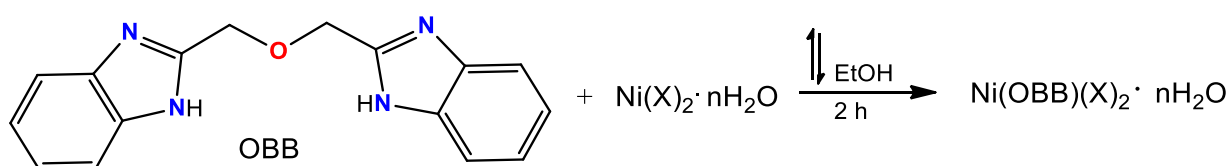


Figura 15. Esquema general de reacción para los compuestos de Ni(II) y OBB

Para la síntesis de compuestos dinucleares se disolvieron 0.5 mmol de las diferentes sales de níquel en 5 mL de etanol. Se preparó una disolución con 0.5 mmol de DCA y 1 mL de agua. En un matraz se disolvieron 0.5 mmol de OBB en 5 mL de etanol tibio, sobre el cual se agregó la disolución con la sal correspondiente, se dejó en agitación vigorosa durante 30 minutos, a esta mezcla se adicionaron 7 mL de buffer de fosfatos 0.5 M, pH=4 y posteriormente se adicionó la disolución de dicianamida. Se dejó a reflujo durante 12 horas. El precipitado formado se filtró y se lavó con agua fría hasta que el pH de la disolución que sale por el embudo fuese neutro, posteriormente el sólido recuperado se dejó secar a vacío.

De todas las reacciones con diferentes sales de níquel, se obtuvo un precipitado verde.

Para la síntesis del compuesto con cadmio(II) se disolvieron 0.5 mmol de la sal del metal en 5 mL de agua. Se preparó una disolución con 0.5 mmol de DCA y 1 mL de agua. En un

matraz se disolvieron 0.5 mmol de OBB en 5 mL de etanol tibio, sobre el cual se agregó la disolución con la sal de cadmio, se dejó en agitación vigorosa durante 30 minutos, a esta mezcla se adicionaron 7 mL de buffer de fosfatos 0.5 M, pH=4 y posteriormente se adicionó la disolución de dicianamida. Se dejó a reflujo durante 12 horas. El precipitado formado se lavó con agua fría hasta que el pH de la disolución que sale por el embudo fuese neutro, posteriormente el sólido se dejó secar a vacío.

El producto obtenido se recrystalizó en metanol, el resultado fueron cristales incoloros en forma de prisma.

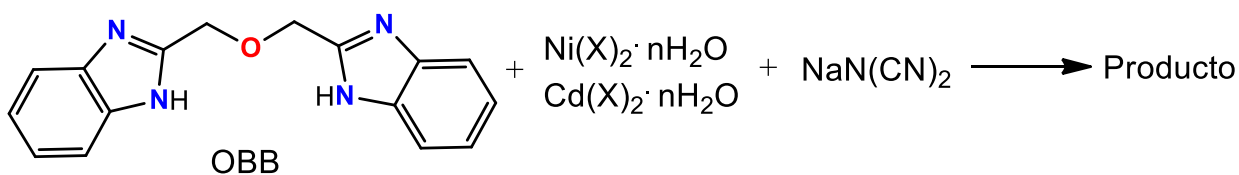


Figura 16. Esquema general de compuestos polinucleares con OBB

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La discusión de resultados se llevará a cabo describiendo el ligante y en seguida los compuestos de coordinación de cada uno. El ligante H₂Salfen y el compuesto [Ni(Salfen)] se analizan primero, cada uno con las técnicas analíticas y espectroscópicas correspondientes. El ligante OBB se analiza primero, en seguida los compuestos mononucleares comparando todas las técnicas utilizadas y finalmente con los compuestos polinucleares también comparados por técnicas.

Ligante N-N'-bis(salciliden)-1,2-fenilendiamina, H₂Salfen

El ligante H₂Salfen (C₂₀H₁₆O₂N₂) fue sintetizado según la literatura. Se obtuvieron cristales amarillos medianamente solubles en etanol caliente. El rendimiento de la reacción mejora cuando se utiliza etanol anhidro (directo de fabricante) para su síntesis, debido a que el mecanismo de la reacción se lleva a cabo mediante una adición nucleofílica seguida por la pérdida de agua, siendo este un paso reversible. El producto fue caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y RMN unidimensionales (¹H y ¹³C) y bidimensionales (COSY, HSQC y HMBC) en DMSO-d₆ a 400 MHz.

El resultado de análisis elemental comprueba la fórmula mínima propuesta (tabla 2).

Tabla 2. Análisis elemental para el ligante H₂Salfen

Fórmula mínima	%C (calc/exp)	%H (calc/exp)	%N (calc/exp)
C ₂₀ H ₁₆ O ₂ N ₂	75.92 / 75.90	5.10/4.84	8.86/9.05

En el espectro de infrarrojo se puede ver una banda ancha y de baja intensidad ($\nu(\text{O-H})$, 3060 cm^{-1}) característica de los enlaces O-H de alcohol. Además, una banda intensa y fina ($\nu(\text{C=N})$, 1610 cm^{-1}) correspondiente al enlace imina presente en las bases de Schiff. Por último, asignamos una banda fina de intensidad media ($\nu(\text{C-O})$, 1190 cm^{-1}) correspondiente al enlace C-O, oxígeno del alcohol, que nos interesará seguir para ver el efecto de la coordinación con el centro metálico (figura 17).

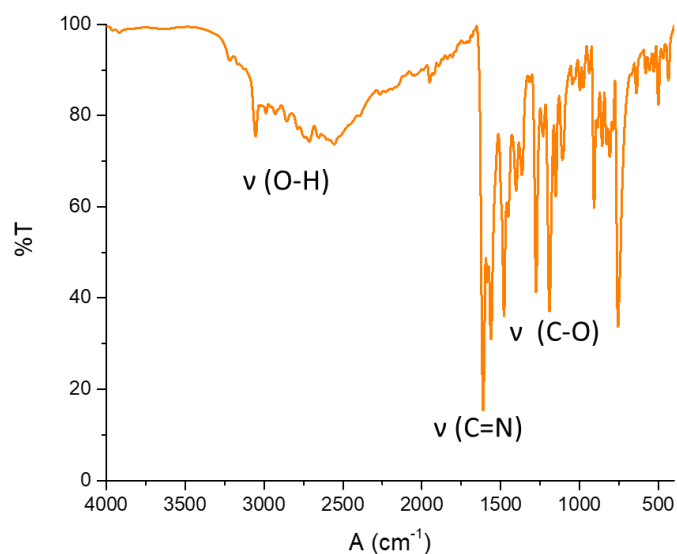


Figura 17. Espectro de IR del ligante H_2Salfen

Para el análisis de los espectros de RMN se recurrió a los espectros bidimensionales para corroborar que las señales presentes en los espectros unidimensionales fueron asignadas correctamente. Se discuten las señales mostradas en el espectro de derecha a izquierda, de menor a mayor desplazamiento químico.

Debido a la simetría que presenta la molécula solo se asignan la mitad de los carbonos y protones presentes. Los números en verde corresponden a átomos asignados en los espectros mostrados, mientras que los rojos son los átomos simétricos cuyas señales

serían correspondientes a las asignadas. Los hidrógenos se encuentran numerados igual que el átomo al que están enlazados (figura 18).

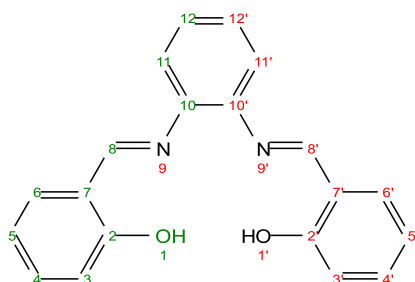


Figura 18. Estructura de ligante H₂Salfen y numeración de los átomos utilizada para describir RMN.

En el espectro de ¹H se pueden observar 5 grupos de señales (figura 19). De inicio se observa un grupo de señales (multiplete) de 6.96 a 7.00 ppm, con integración para 2 protones correspondientes al H3 y H5 del anillo de tipo fenol.

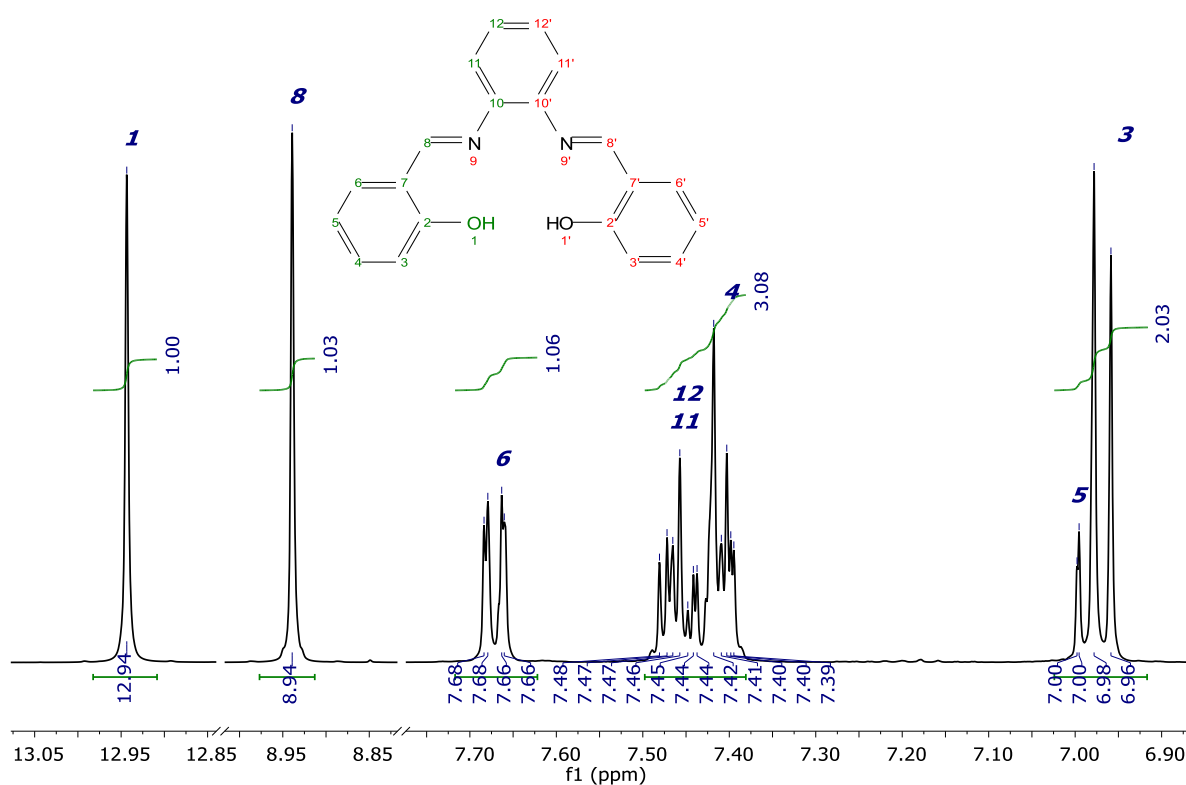


Figura 19. Espectro de RMN de ¹H en DMSO a 400 MHz para el ligante H₂Salfen

En seguida se encuentra un multiplete de 7.39-7.48 ppm, integra para 3 protones, correspondientes a los protones H11 (se espera un doblete) y H12 (se espera un triplete) del anillo aromático y el protón H4 (se espera un triplete) del anillo fenólico, el carácter de multiplete (11 picos) se puede deber a un traslape de las señales de cada uno, debido a que presentan un desplazamiento químico similar y acoplamiento de segundo orden para cada señal. Posteriormente se encuentra un doblete de 7.66 a 7.68 ppm ($J = 8, 1.95$ Hz), correspondiente al protón H6 en posición meta al hidroxilo del anillo fenólico, esta señal se encuentra desdoblada pues este protón se acopla con el protón vecino H5 y el contiguo H4. La siguiente señal es un singulete en 8.94 ppm, del protón H8, del carbono de imina presente en la molécula. Finalmente, un singulete a 12.94 ppm del protón ácido del anillo tipo fenol.

El espectro bidimensional COSY (figura 20) permite observar que existen acoplamientos entre los protones del anillo fenólico, y también en el anillo aromático.

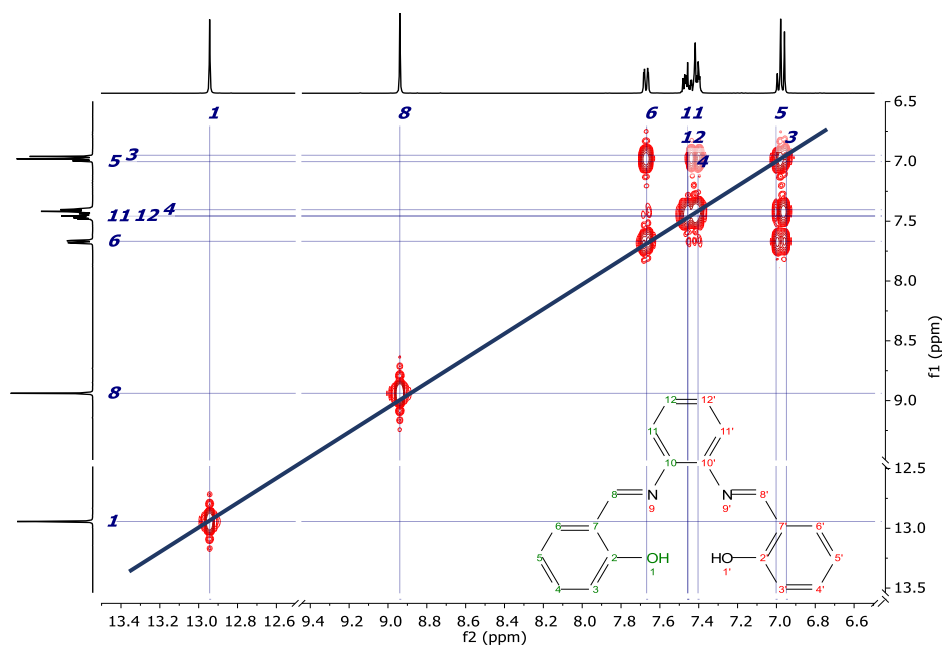


Figura 20. Espectro bidimensional COSY en DMSO a 400 MHz para el ligante H₂Salfen

En un acercamiento a la zona de aromáticos (figura 21) se observan acoplamientos entre el H6 con H5 y con H4(recuadro verde); el H3 con H4 y H5(recuadro morado).

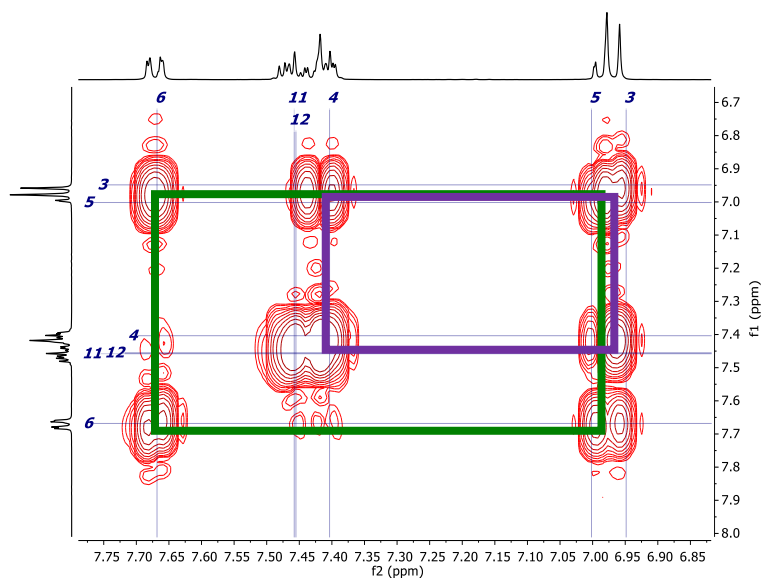


Figura 21. Acercamiento a la zona de protones aromáticos del espectro COSY del ligante H₂Salfen

En el espectro HSQC (figura 22) se puede observar que el protón H1 no tiene una señal asociada de ¹³C. Los carbonos C2, C7 y C10 tampoco presentan una señal asociada de ¹H, como se esperaría.

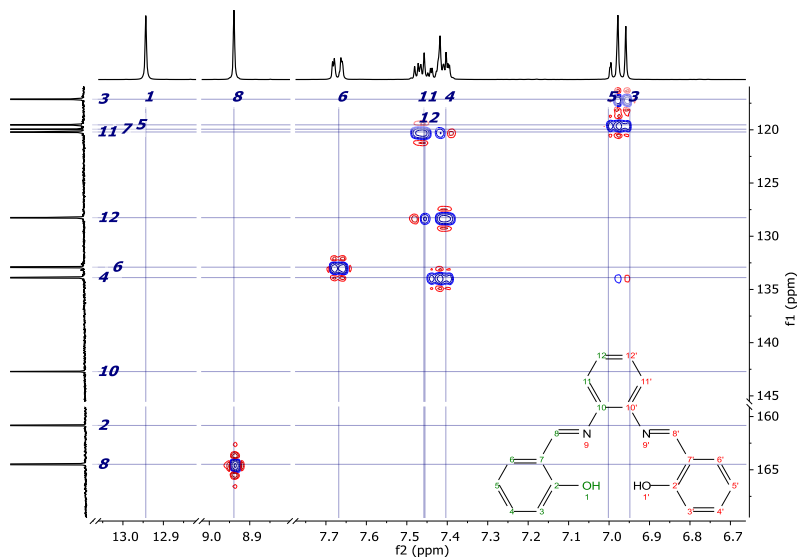


Figura 22. Espectro HSQC en DMSO a 400 MHz para el ligante H₂Salfen

El espectro de ^{13}C presenta 10 señales (figura 23), correspondientes a los 10 tipos de carbono presentes en la molécula, todas de ellas por arriba de 115 ppm como se espera de carbonos aromáticos, además 2 de ellas se encuentran a desplazamiento mayor que 160 ppm correspondientes a los carbonos unidos a heteroátomos.

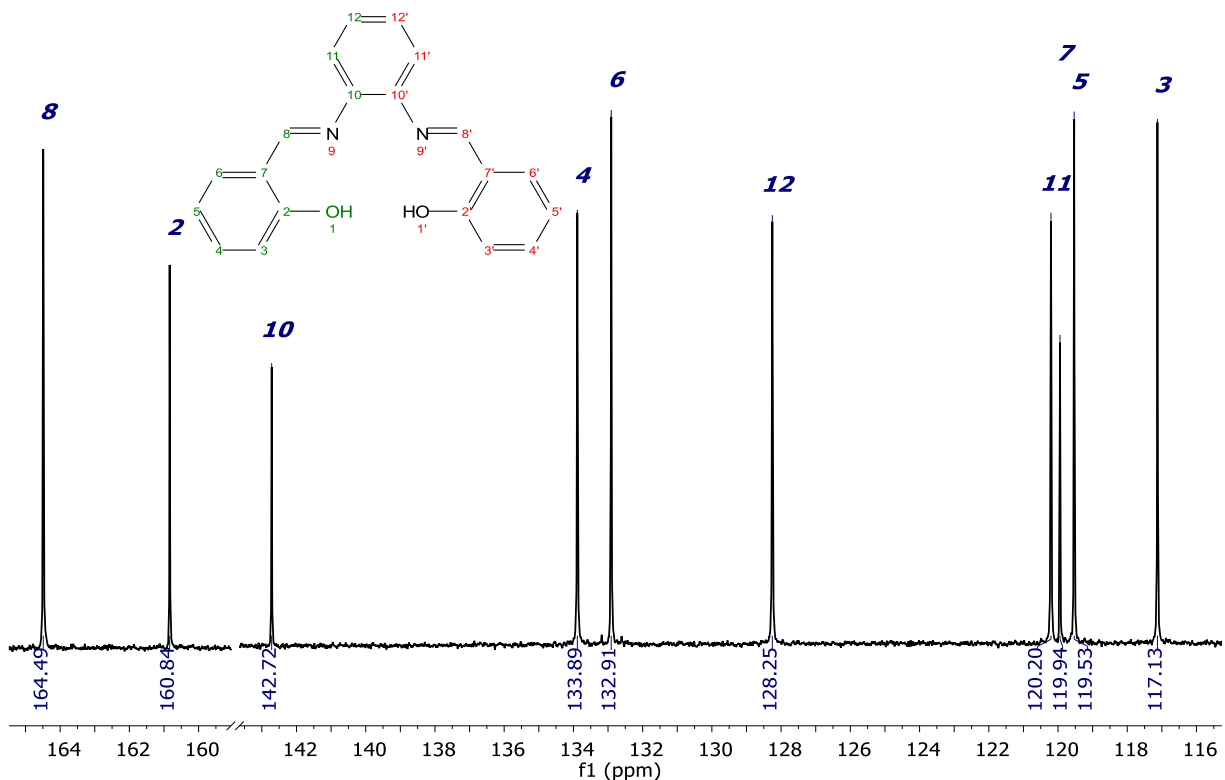


Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C para el ligante H₂Salfen

Las señales asignadas a los carbonos C2, C7 y C10 tienen una menor intensidad respecto a las demás pues son de carbonos cuaternarios. El C7 tiene el menor desplazamiento de los 3 (119.94 ppm), pues es un carbono aromático sustituido con un carbono de imina, mientras que el carbono C10 (142.72 ppm) está unido directamente al N del mismo grupo funcional. El C2 se encuentra a mayor desplazamiento químico (160.84 ppm) pues está unido directamente al oxígeno del anillo fenólico. En el espectro HMBC (figura 24) se

puede observar que C7 se acopla con los protones H5 y H8; el C10 con los protones H11, H12 y H8; y el C2 con H4, H6, H8 y H1. A menor desplazamiento se encuentran los carbonos C3, C5 y C11(117.13, 119.53 y 120.20 respectivamente), carbonos aromáticos del anillo fenólico. El carbono C4 tiene señales en el espectro HMBC mostrando acoplamiento con los protones H5, H6. El carbono C3 muestra acoplamiento con H1 y H5, como se espera. El carbono C5 presente acoplamiento con H4 y H3.

El carbono C11, presenta una señal en 120.2 ppm, y únicamente presenta acoplamiento con el H12, del carbono vecino. El carbono C6, se encuentra con una señal de 132.91 ppm, se acopla con los protones H4, H5, H8, del anillo fenólico y la imina sustituida en el anillo. El carbono 4 del anillo aromático tiene una señal asociada en 133.89 ppm y sólo presenta acoplamiento con el H6. Por último, podemos observar a 164.49 ppm al C8, cuyo desplazamiento se explica por estar unido mediante un doble enlace a nitrógeno y sólo presenta una señal en el espectro HMBC, acoplado con el protón H6, en posición orto al grupo imina.

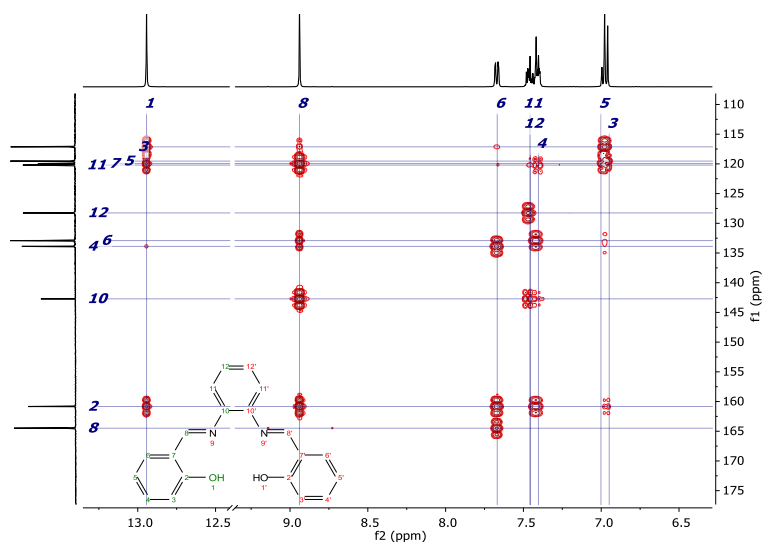


Figura 24. Espectro HMBC para el ligante H₂Salfen

Compuesto de coordinación con [H₂(Salfen)]

-Observaciones generales

Este producto se obtuvo en todas las reacciones realizadas, sin importar el contraión de la sal de níquel utilizada (NO³⁻, Cl⁻, Br⁻ y AcO⁻) pues el ligante favorece la formación de un compuesto estabilizando la carga del metal y sin que los contraiones participen en la esfera de coordinación, pues el níquel favorece geometrías plano cuadradas.

Como se comentó en la sección experimental, este compuesto no reacciona con otras especies en disolución. Se utilizó oxalato de sodio, acetato de sodio, dicianamida de sodio y etilendiamina como posibles ligantes puentes y no se obtuvo ningún producto de estas reacciones.

-Caracterización analítica y espectroscópica

El análisis elemental confirma la fórmula mínima propuesta que corresponde con [Ni(Salfen)] es decir NiC₂₀H₁₄O₂N₂. En el espectro de IR (figura 25) se pueden apreciar desplazamientos en las bandas seleccionadas: la banda correspondiente al enlace O-H desaparece del espectro pues el ligante se desprotona durante la reacción y las bandas de los enlaces C=N y C-O se desplazan 7cm⁻¹, como consecuencia de la coordinación del metal. Con estos resultados se propone que el centro de níquel se coordina en el compartimiento interno del ligante.

Tabla 3. Análisis elemental para el compuesto Ni(Salfen).

Fórmula mínima	%C (calc/exp)	%H (calc/exp)	%N (calc/exp)
NiC ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂	64.40/64.47	3.78/3.38	7.51/7.89

Tabla 4. Bandas asignadas en el espectro de infrarrojo para el ligante H₂Salfen y el compuesto Ni(Salfen). Los valores se encuentran en cm⁻¹

Compuesto	ν (C=N)	ν (C-O)	ν (O-H)
H ₂ Salfen	1610	1190	3060
Ni(Salfen)	1602	1195	-----

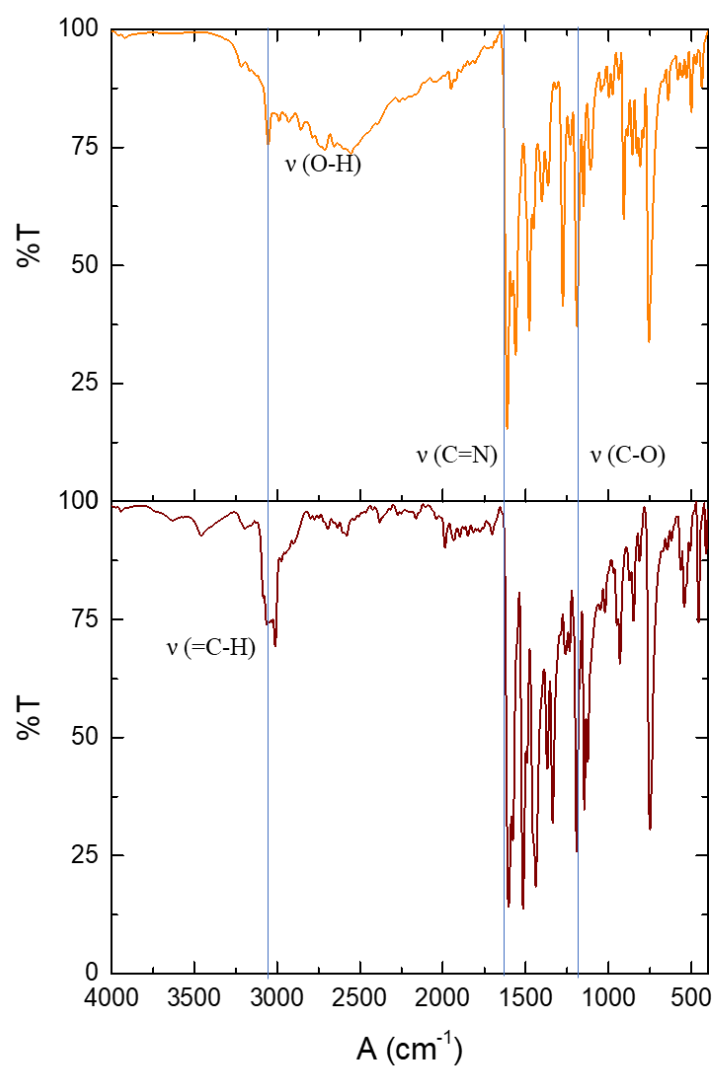


Figura 25. Comparación de los espectros de IR para el compuesto Ni(salfen) (en rojo) y el ligante libre (amarillo).

El espectro electrónico en disolución (figura 26) presenta una única transición d-d como se esperaría de un compuesto cuadrado plano, además de bandas de transferencia de carga. La transición que se observa en 481 nm es asignada a la transición $\nu_1: {}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ o bien $\nu_1: (d_{x^2-y^2})^2 \leftarrow (d_{xy})^2$ correspondiente al desdoblamiento del campo cristalino de un plano cuadrado. En este caso se utilizó espectroscopia electrónica UV-Vis en disolución para poder observar transiciones finas, que en estado sólido no se aprecian por la banda ancha de transferencia de carga metal ligante.

El máximo de absorción de ν_1 está en 481 nm, región del visible correspondiente al azul-violeta, por lo que el compuesto presenta un color rojo granate intenso.

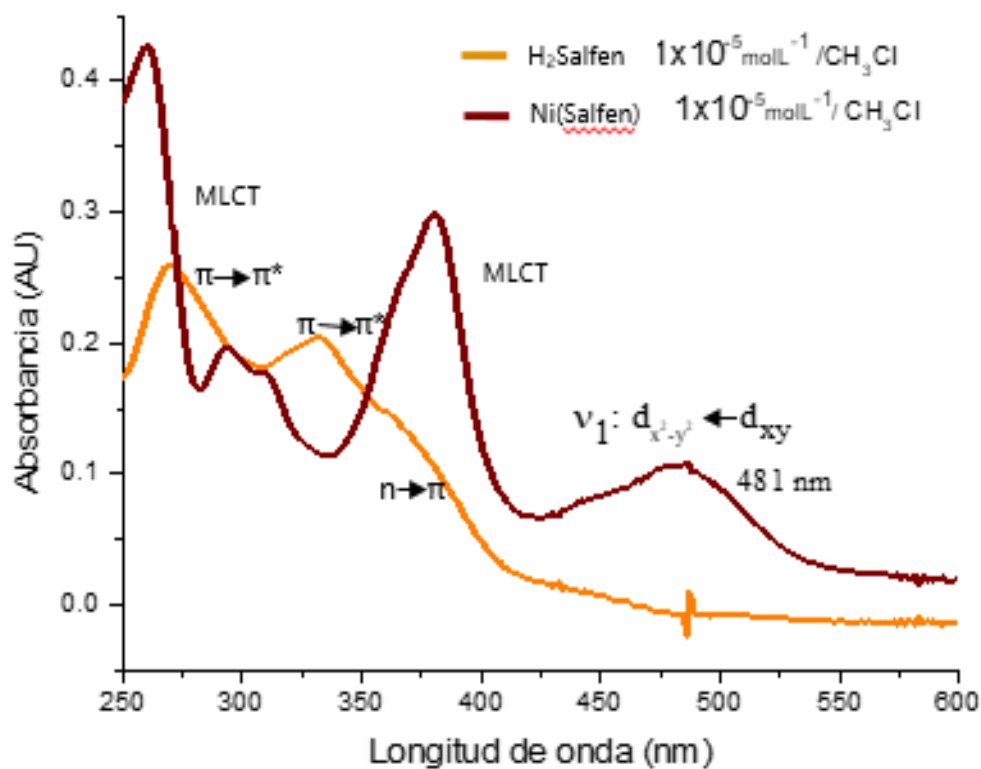


Figura 26. Espectro electrónico UV-Vis en disolución para el compuesto Ni(Salfen) y su ligante.

Este compuesto es diamagnético, lo que permitió caracterizar y confirmar la estructura (figura 27) con ayuda de RMN, al igual que el ligante utilizado.

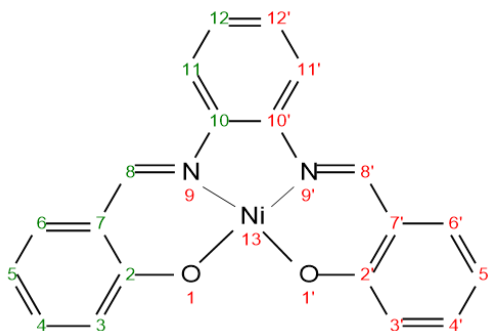


Figura 27. Estructura del compuesto Ni(Salfen) y la numeración de los átomos utilizada para la asignación en RMN

El principal efecto de la coordinación del metal es la desaparición de la señal correspondiente al H1 pues el ligante se desprotona para coordinarse con el metal. Otro efecto es la separación de todas las señales, lo que permite ver los acoplamientos de los protones H11 y H12, H3 y H4, H4 y H5, H5 y H6.

El protón que está más desplazado es el H11, en posición *orto*- al nitrógeno que participa en el enlace de coordinación. Un comportamiento similar tiene el protón H3, en posición *orto*- oxígeno del fenol cuya señal también se desplaza respecto a la señal del ligante. En el espectro de ^{13}C , el mayor desplazamiento en comparación con el ligante son los carbonos C2 y C8, que están enlazados directamente a los heteroátomos de la coordinación. Como ejemplo se muestra el espectro COSY (figura 28) y los demás resultados se encuentran resumidos en la tabla 5. Los espectros pueden encontrarse en la sección de anexos.

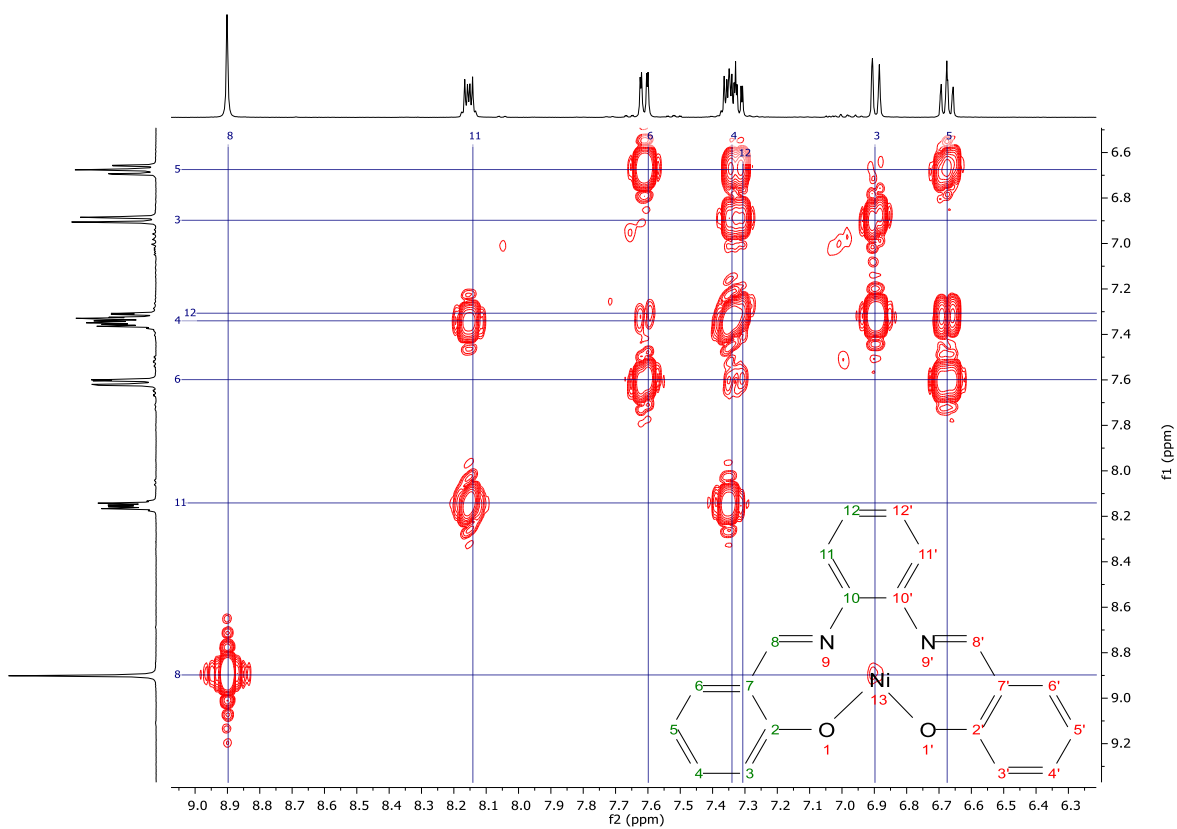


Figura 28. Espectro COSY para el compuesto Ni(Salfen).

Tabla 5. Descripción de las señales del espectro de RMN de ^1H en DMSO a 400 MHz para el compuesto Ni(Salfen)

Protón	H5	H3	H12, H4	H6	H11	H8
Integración	1	1	2	1	1	1
Desplazamiento (ppm)	6.66-6.69	6.87-6.90	7.30-7.36	7.59-7.62	8.12-8.17	8.89
Multiplicidad	td	d	m	dd	dt	s
J (Hz)	7.5, 1.3	8.6	---	8.17, 2.04	9.6, 3.6	---

De este compuesto se pudieron obtener cristales con calidad suficiente para difracción de rayos X de monocristal, a partir de la recrystalización del compuesto en cloroformo. La estructura de rayos X confirma los resultados de los análisis obtenidos anteriormente.

Del diagrama en representación ORTEP de la molécula podemos apreciar que es un plano cuadrado poco distorsionado. Los ángulos formados por los átomos de N y O en posición *trans* son cercanos a 180° ($\angle N9\ Ni1\ O1a = 178.9^\circ$ y $\angle N9a\ Ni1\ O1 = 179.04^\circ$). Las distancias del centro metálico a los 4 átomos donadores son similares, en este caso la estructura del ligante obliga que las distancias sean similares a pesar que los átomos donadores son diferentes, las distancias Ni-O podemos considerarlas ligeramente más cortas (distancias de Ni-N9 = 1.858 Å, Ni-N9a = 1.864 Å, Ni-O1 = 1.851 Å y Ni-O1a = 1.842 Å) (figura 29). Los datos cristalográficos pueden consultarse en la sección de anexos.

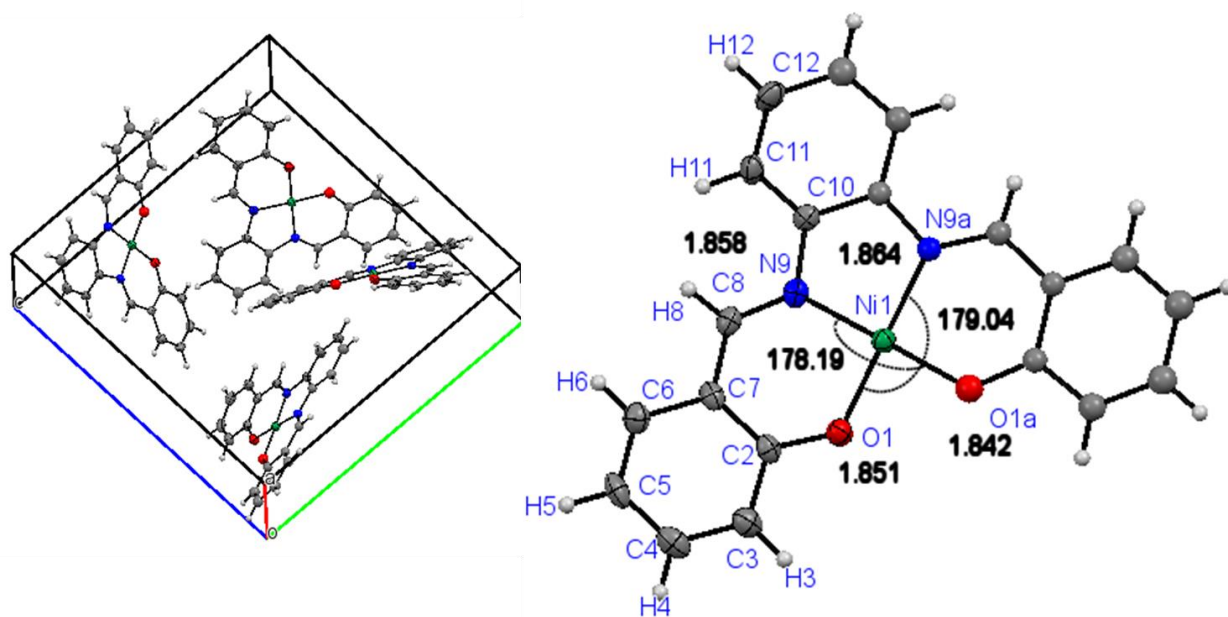


Figura 29. Celda unitaria y estructura cristalina para el compuesto H₂Salfen. En el diagrama mostrado los elipsoides son al 50% de probabilidad.

Sin embargo, la molécula no es totalmente plana, uno de los anillos tipo fenolato se encuentra fuera del plano generado por los demás átomos de la molécula. El plano A (rojo) incluye el anillo aromático, un anillo tipo fenolato, el centro de níquel y los átomos coordinados al metal. El plano B (naranja) incluye a los 6 carbonos del otro anillo fenolato y el carbono de la imina, el plano b sobresale del plano a con una diferencia de 10.80° (Figura 30).

Figura 30. Uno de los anillos tipo fenolato (sobre el plano B en naranja) se encuentra flexionado por arriba del plano generado por el resto de la molécula (plano A en rojo).

El empaquetamiento muestra 4 moléculas en la celda unitaria. Respecto al arreglo que presenta el cristal, podemos observar que sobre el eje b se genera un arreglo del tipo hoja plegada y sobre el eje c hay un apilamiento en paralelo 1 a 1, de cada molécula en la celda unitaria. Para hacer una mejor descripción solo se presenta el ejemplo del apilamiento de una de las moléculas de la celda (Figura 31 y 32).

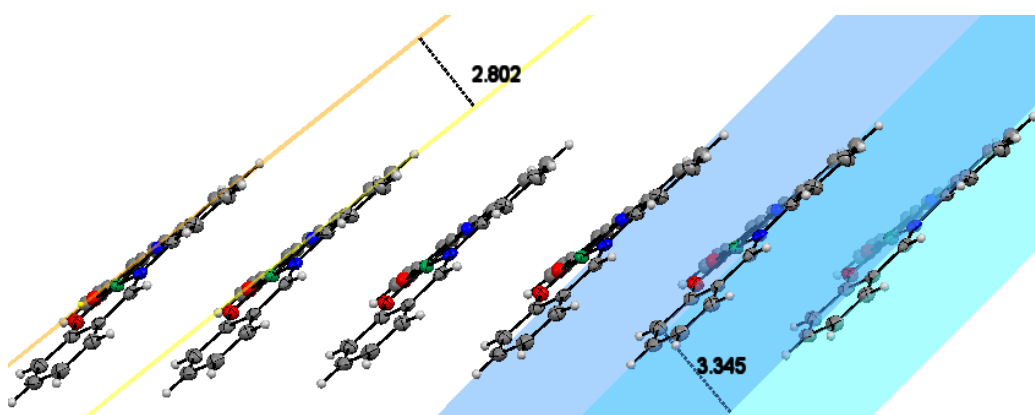


Figura 31. Se muestran los planos de apilamiento de las moléculas del cristal. Los planos en azul son los planos paralelos que incluyen al centro metálico. Los planos naranjas son los que corresponden al anillo flexionado tipo fenolato.

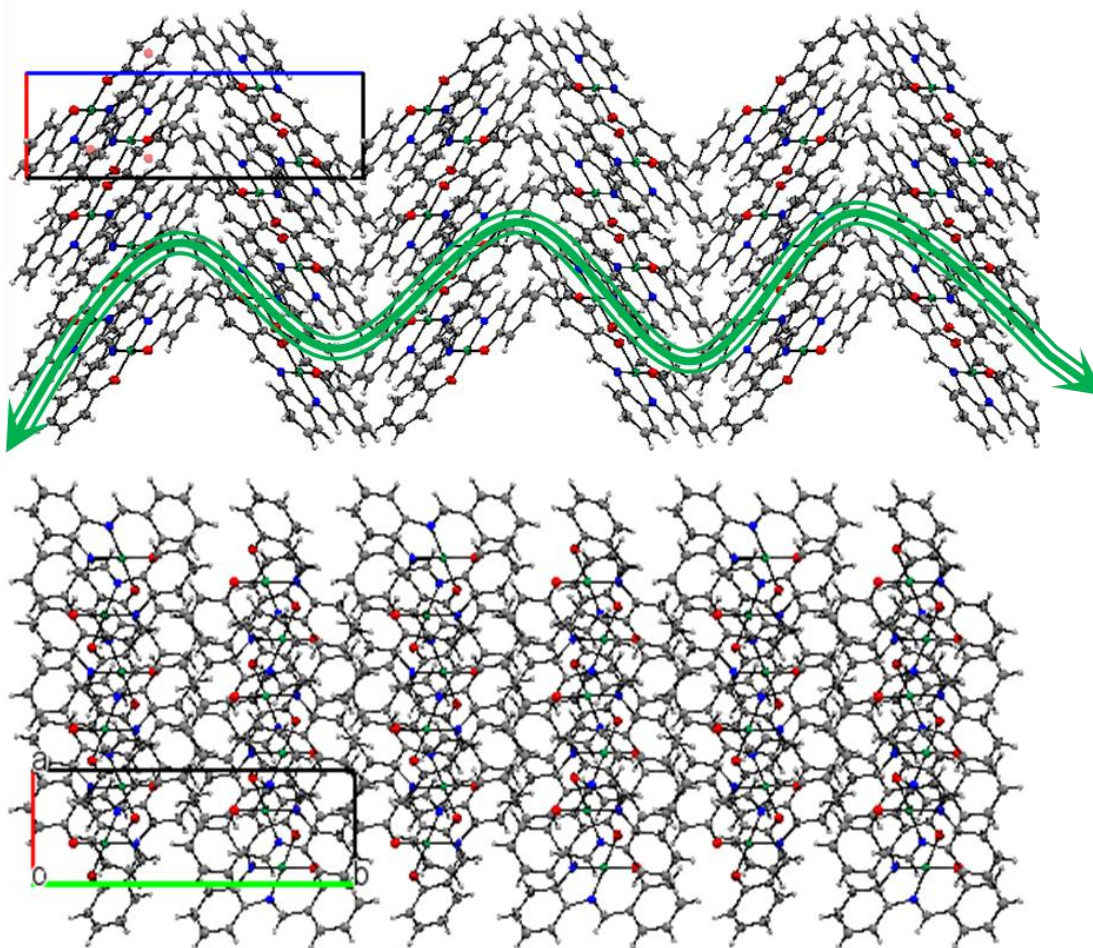


Figura 32. Arreglos cristalinos que presenta el compuesto Ni(Salfen). En la parte superior se muestra el arreglo tipo hoja plegada que se genera sobre el eje b. En la parte inferior se puede ver el apilamiento de las moléculas sobre el eje c.

Cómo se describió antes, se pueden generar dos planos principales en la molécula: el plano A y el plano B, por lo cual existen dos distancias interplanares que describen el apilamiento, una de 3.345 y 2.802 Å respectivamente. La distancia entre dos centros metálicos es de 5.386 Å. A pesar de la distancia interplanar entre moléculas, éstas no tienen interacciones tipo $\pi\cdots\pi$, pues la distancia entre centroides de los anillos aromáticos es muy grande (4.207 y 5.386 Å), estas interacciones se pueden ver en la figura 33.

En cuanto a las interacciones tipo puente de hidrógeno, éstas tienen una direccionalidad adecuada, sin embargo, las distancias son muy grandes incluso para interacciones muy débiles y no convencionales, pues se establecen entre los protones de un anillo aromático y los oxígenos de coordinación de la molécula vecina.

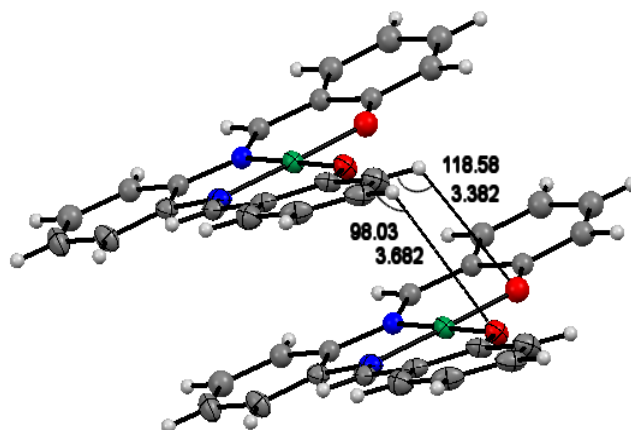


Figura 33. Interacciones tipo puente de hidrógeno entre dos moléculas paralelas.

Como comentarios finales de este compuesto, se pudo observar que presenta una alta estabilidad ante la sustitución de ligantes o el aumento en el número de coordinación. Esta estabilidad se puede deber a varios factores: el efecto quelato del ligante, el impedimento estérico, la formación de un complejo cuadrado con una energía de estabilización importante y la estabilización de la carga del metal por el mismo ligante.

El mayor número de coordinación que presenta el níquel(II) es 6, por lo que solo quedan vacantes las posiciones axiales, pudiendo formar un compuesto tipo PBC u octaédricos, ambas estructuras son menos estables dado el tipo de ligante. La posible de formación de un puente entre centros metálicos del orden de la distancia encontrada en la ureasa también se ve poco favorecida dada la alta densidad electrónica de la molécula. Del análisis

del cristal pudimos observar que, aunque las moléculas se encuentran cerca ($\sim 3.8 \text{ \AA}$), la distancia entre centros metálicos es mayor a 5 \AA .

Con estas observaciones se propone utilizar un ligante más flexible, de preferencia neutro, con menos impedimento estérico y que estabilice estructuras octaédricas, con otros ligantes lábiles que puedan ser sustituidos fácilmente por los que se desean como puentes.

Ligante 2,2'-(oxibis(metilen))bis(1H-bencimidazol), OBB

El ligante OBB ($C_{16}H_{14}N_4O$) fue sintetizado según la literatura. Se obtuvieron cristales blancos solubles en metanol caliente. El producto fue caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y RMN unidimensionales (1H y ^{13}C) y bidimensionales (COSY) en DMSO- d_6 a 400 MHz.

El resultado de análisis elemental corresponde a la fórmula mínima propuesta (tabla 6).

Tabla 6. Análisis elemental para el ligante OBB

Fórmula mínima	%C (calc/exp)	%H (calc/exp)	%N (calc/exp)
$C_{16}H_{14}N_4O$	69.05/68.63	5.17/5.23	20.13/19.98

En el espectro de infrarrojo (figura 34) se puede ver una banda ancha y de mediana intensidad ($\nu(N-H)$, 3100 cm^{-1}) característica de los enlaces N-H del anillo bencimidazólico. Además, una banda intensa y fina ($\nu(C=N)$, 1428) del mismo anillo. Por último, asignamos una banda fina intensa ($\nu(C-O-C)$, 1190 cm^{-1}) correspondiente al enlace C-O-C tipo éter, que nos interesará seguir para ver el efecto de la coordinación con el centro metálico.

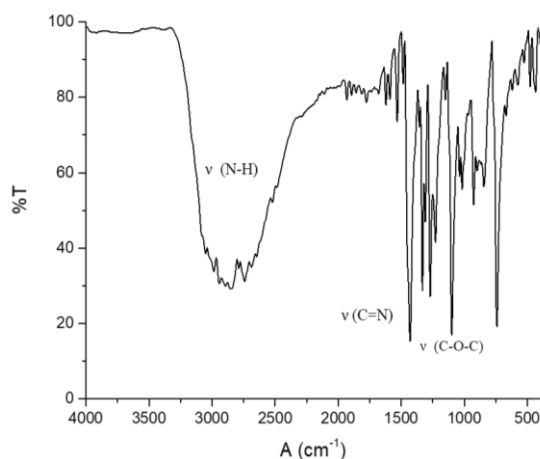


Figura 34. Espectro de IR para el ligante OBB con las principales bandas asignadas.

Para la caracterización por RMN, se asignaron los espectros en una dimensión con ayuda del espectro HSQC y la comparación con los datos de la literatura. Debido a la simetría que presenta la molécula solo se asignan la mitad de los carbonos y protones presentes, siguiendo la numeración que se presenta en la figura 35, los números en verde corresponden a átomos asignados en los espectros mostrados, mientras que los rojos son los átomos simétricos cuyas señales serían correspondientes a las asignadas. Los hidrógenos se encuentran numerados igual que el átomo al que están enlazados.

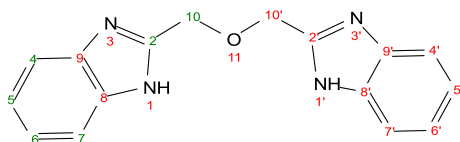


Figura 35. Estructura del ligante OBB y numeración de los átomos utilizada para RMN.

En el espectro de ^1H , se observan 3 señales (figura 36). A menor desplazamiento se encuentra la señal correspondiente a los dos protones H10 del metileno unido al oxígeno de éter (singlete, 4.86 ppm, integración para 2 protones), esta señal es un singlete pues ambos protones son indistinguibles y no tienen átomos vecinos con protones.

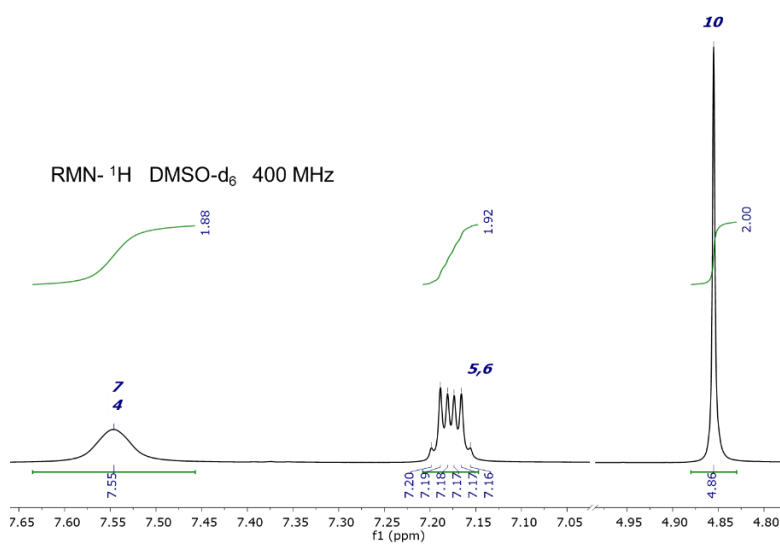


Figura 36. Espectro de RMN de ^1H para el ligante OBB.

La siguiente señal es un doble de triples de 7.16 a 7.20 ppm con integración para dos protones ($J = 7.1, 3.14$ Hz) que corresponden a los protones H5 y H6 del anillo de benceno. En el caso del protón H5, tiene como primeros vecinos a los protones H4 y H6, y como segundo vecino al protón H7. El protón H6, tiene como primeros vecinos a los protones H5 y H7, y como segundo vecino al protón H4, por lo tanto, al tener dos constantes de acoplamiento diferentes la señal que se observa es un doble de triples.

Por último, se ve una señal centrada en 7.55 ppm, con integración para dos protones, asignados a los protones H4 y H7 pues éstos son protones aromáticos y tendrán un mayor desplazamiento químico por el efecto en posición meta de los nitrógenos del imidazol; sin embargo, la multiplicidad de la señal no es la esperada (doble de dobles), posible efecto del tiempo de relajación de la molécula. Al igual la señal esperada para el protón ácido del anillo imidazólico no se observa, pues es posible que este se haya intercambiado por 2D , dado el contenido de D_2O en el disolvente.

En el espectro de ^{13}C se observan 4 señales distintas (figura 37), de las 5 esperadas dados los 5 tipos de carbono presentes en la molécula. A menor desplazamiento (66.46 ppm) se encuentra el C_{sp^3} , del metileno unido a oxígeno tipo éter. A continuación, se observa la señal para los carbonos C4 y C7 (111.97 ppm) con un desplazamiento adecuado para carbonos tipo sp^2 , esta señal tiene una intensidad muy baja. A 122.21 ppm se encuentra la señal para los C5 y C6 (asignada con ayuda del espectro HSQC). Y finalmente a 151.30 ppm se encuentra el C2, con el mayor desplazamiento químico pues está unido directamente a dos heteroátomos.

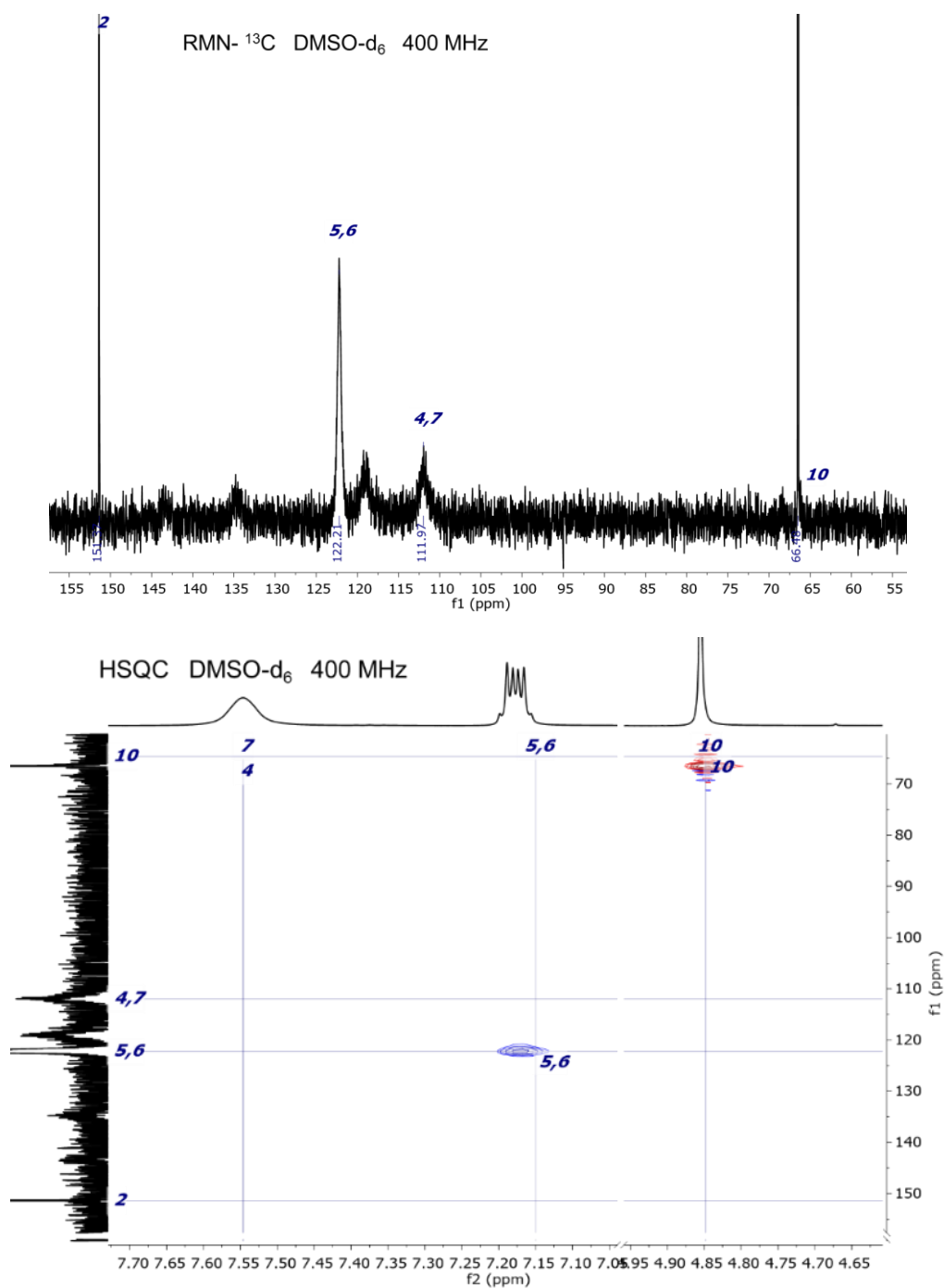


Figura 37. Espectro de ^{13}C (superior) y HSQC (inferior) para el ligante OBB

El C10, C5 y C6 tienen asociada la señal de protón que soportan en el espectro HSQC (figura 39). Para el C2, no se espera una señal en este espectro y no se ve. Sin embargo, la señal asociada a los protones H4 y H7 no se logra apreciar en el espectro.

La señal para los carbonos C8 y C9 no se ven en el espectro, dado que son carbonos cuaternarios y requieren de un mayor tiempo de adquisición de los datos. Este mismo problema puede explicar la intensidad de la señal asociada a los carbonos C4 y C7 y por qué no se ve acoplamiento con los protones H4 y H7 en el espectro HSQC.

Compuestos de coordinación mononucleares con OBB.

Se obtuvieron 4 compuestos de coordinación mononucleares con níquel y OBB. Se proponen que los 4 compuestos son isoestructurales, todos caracterizados mediante las mismas técnicas. Solo se presentan como ejemplo de análisis, los resultados obtenidos para el compuesto $[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$, todos los demás para efecto de comparación se encuentran en tablas.

-Observaciones generales

Los productos obtenidos con las sales de acetato y cloruro de níquel, son insolubles en metanol y precipitan. Los compuestos con nitrato y bromuro son solubles en etanol. El rendimiento es menor para las reacciones en las que se utilizó bromuro y acetato.

Se obtuvieron 4 compuestos, todos ellos verdes y azules claros, característicos de los compuestos octaédricos de níquel. Sin embargo, a partir de la sal de cloruro se obtiene un compuesto amarillo, que pasa a color verde cuando se recristaliza, como todos los demás de la serie. Estos dos compuestos se caracterizaron por separado en la medida de lo posible. Estos datos se resumen en la tabla 7.

Tabla 7. Compuestos mononucleares obtenidos con OBB y diferentes sales de níquel(II).

Compuesto	Color	Rendimiento	Clave
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$	Azul verde	94%	1
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$	Verde azul claro	88%	2
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcO})$	Verde pastel	86%	3
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{Cl})_2(\text{EtOH})]$	Amarillo pastel	93%	4
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	Verde azul claro	----	5

-Análisis Elemental, conductimetría y susceptibilidad magnética.

Se obtuvieron los resultados de análisis elemental para los compuestos de coordinación. En todos los casos los porcentajes obtenidos corresponden con los calculados para la fórmula mínima propuesta (tabla 8). Adicionalmente, se llevaron a cabo mediciones de conductividad eléctrica, obteniendo como resultado que todos los compuestos son electrolitos 1:1, salvo para el compuesto 4, que al disolverse en metanol da lugar a otro compuesto por sustitución del ligante y, por tanto, no se puede determinar su conductividad eléctrica.

Tabla 8. Fórmulas mínimas propuestas y análisis elemental de los compuestos mononucleares obtenidos.

Compuesto	Fórmula mínima	%C	%H	%N
		(calc/exp)	(calc/exp)	(calc/exp)
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$	$\text{NiC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_9$	38.71/39.14	3.66/3.87	16.94/17.09
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$	$\text{NiC}_{16}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_3$	36.23/36.42	3.42/3.98	10.57/10.62
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcO})$	$\text{NiC}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$	48.97/49.02	4.94/4.35	11.43/11.76
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{Cl})_2(\text{EtOH})]$	$\text{NiC}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$	47.78/47.62	4.46/4.36	12.39/12.04
$[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	$\text{NiC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$	43.44/	4.10/	12.67/

En las mediciones de susceptibilidad magnética se obtuvieron momentos magnéticos efectivos similares, todos dentro del intervalo 2.9 – 3.2 MB correspondientes a 2 electrones desapareados, como se espera para un Ni(II) octaédrico.

Tabla 9. Características de los compuestos mononucleares obtenidos.

Compuesto	Peso molecular	Solubilidad	electrolito	μ_{ef} (MB)
[Ni(OBB)(NO ₃)(H ₂ O) ₂]NO ₃	496.05 g/mol	Etanol	1:1	3.1
[Ni(OBB)(Br)(H ₂ O) ₂]Br	529.91 g/mol	Etanol	1:1	3.1
[Ni(OBB)(AcO)(H ₂ O) ₂](AcO)	490.09 g/mol	Metanol	1:1	2.9
[Ni(OBB)(Cl) ₂ (EtOH)]	452.03 g/mol	Metanol	-----	3.2
[Ni(OBB)(Cl)(H ₂ O) ₂]Cl	442.01 g/mol	Metanol	1:1	-----

-Espectroscopia de infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de cada compuesto de coordinación y se compararon con el espectro IR del ligante correspondiente. Se presenta un resumen de las vibraciones indicativas de la coordinación, observadas en los espectros de cada compuesto (tabla 10). Como ejemplo la comparación de los espectros del ligante y el compuesto **1** (Figura 38).

Tabla 10. Comparación de las bandas principales de los espectros de IR para los compuestos mononucleares de níquel(II). Los valores se encuentran en cm⁻¹

Compuesto	ν (C=N)	ν (C-O-C)	ν (N-H)	$\nu_{\text{a,5}}$ (NO ₂)	ν (C=O)
OBB	1428	1099	3000		
1	1452	1129	3175	1473/1320	
2	1442	1103	3100		
3	1450	1097	3095		1543
4	1451	1107	3064 / 3256		
5	---	---	-----		

Se observa un desplazamiento de las bandas a mayor energía, efecto de la coordinación del centro de níquel. Para todos los compuestos la banda característica de los enlaces N-H, se desplaza a mayor energía y la banda se hace ancha, efecto de la coordinación de molécula de agua al centro metálico. Este no es el caso para el compuesto amarillo **4** obtenido a partir de sal de cloruro, donde la banda mantiene la forma característica, pero presenta dos máximos bien definidos (desdoblamiento), pudiendo ser que el O-H del etanol coordinado a la molécula genere el otro máximo, quedando las dos bandas traslapadas.

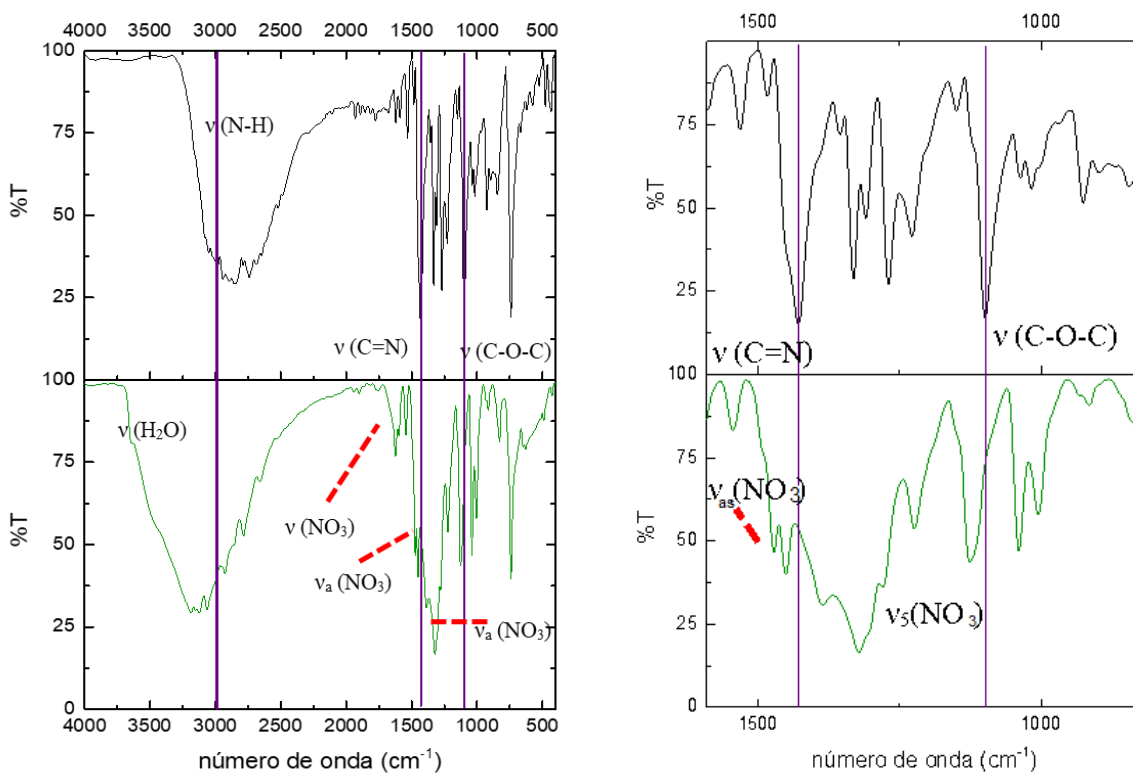


Figura 38. Derecha | Comparación de los espectros de infrarrojo para el compuesto 1 (en verde) y el ligante OBB (en negro). Izquierda | Acercamiento a la zona 1000-1500 cm^{-1} donde aparecen las bandas características de iones nitrato.

En algunos casos aparecen bandas que son características de los contraiones asociados a cada molécula. En el caso del compuesto **3**, $[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AcO})$ se puede

observar la banda correspondiente a acetato ν_{as} (C=O) en 1543 cm^{-1} . En el caso del compuesto **1**, con contraión de nitrato $[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ se pueden observar las bandas características de este ligante, como se puede ver en la figura 38. La banda correspondiente $\nu_{as}(\text{NO}_3)$ se encuentra en 1473 cm^{-1} , y la banda $\nu_5(\text{NO}_3)$ en 1320 cm^{-1} . La diferencia de número de onda de éstas dos bandas ($\Delta\nu_{as,5} = 153\text{ cm}^{-1}$) es indicativo de un nitrato de tipo monodentado en la esfera de coordinación²³. Además se observa una banda de intensidad débil en 1620 cm^{-1} y otra cerca de 1500 cm^{-1} que se encuentra traslapada con la del ligante, correspondiente a un nitrato iónico²⁴.

-Espectroscopia electrónica UV-Vis-NIR

Se obtuvieron los espectros electrónicos en estado sólido para los 5 compuestos. Todos presentan 3 transiciones, características de compuestos octaédricos de níquel²⁵. Todos los espectros son similares y tienen bandas centradas en los mismos números de onda, salvo el compuesto 4, donde se observan las 3 transiciones esperadas desplazadas hacia menor energía teniendo más efecto en la tercera transición.

Las transiciones electrónicas asignadas para todos los compuestos corresponden a: $\nu_1: {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$, $\nu_2: {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y $\nu_3: {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ a los números de onda correspondientes a cada compuesto. Estos resultados se resumen en la tabla 11.

²³ Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A*. 6th ed. Hoboken, N.J.: Wiley.

²⁴ Miller, F. and Wilkins, C. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Analytical Chemistry*, 24(8), pp.1253-1294.

²⁵ Solomon, E. and Lever, A. (2006). *Inorganic electronic structure and spectroscopy*. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.

Tabla 11. Número de onda de las transiciones 1, 2 y 3 para los compuestos de Ni(II) obtenidos.

Clave	Compuesto	ν_3 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_1 (cm ⁻¹)
1	[Ni(OBB)(NO ₃)(H ₂ O) ₂]NO ₃	25398	15666	7831
2	[Ni(OBB)(Br)(H ₂ O) ₂]Br	25013	15315	8825
3	[Ni(OBB)(AcO)(H ₂ O) ₂](AcO)	24711	15315	8584
4	[Ni(OBB)(Cl) ₂ (EtOH)]	22383	12836	6923
5	[Ni(OBB)(Cl)(H ₂ O) ₂]Cl	25314	15800	8151

El compuesto 4, tiene color amarillo poco común en compuestos octaédricos de níquel(II). Este color se debe principalmente a que ν_3 , tiene un máximo de absorción en el azul (22 383 cm⁻¹) y la banda se extiende en toda la zona violeta-azul del espectro visible, mientras que las otras bandas tienen poca contribución pues los máximos se encuentran en el infrarrojo. Los demás compuestos presentan diferentes tonos de verde, pues la mayor contribución al color es por parte de ν_2 , con un máximo de absorción en el rojo (15 666 cm⁻¹) y extendiéndose en toda la zona rojo-naranja del espectro (figura 39).

El compuesto 4 al ser disuelto en metanol cambia de color y da lugar a una disolución verde. Los cristales obtenidos a partir de esta disolución son color verde y al evaporarse por completo el disolvente, se opacan y regresan a color amarillo. Esas observaciones se pueden explicar por un cambio en la esfera de coordinación del metal. Estos intercambios además pueden estar favorecidos pues el cloruro es un buen grupo saliente y la cinética de sustitución de níquel(II) es relativamente rápida.

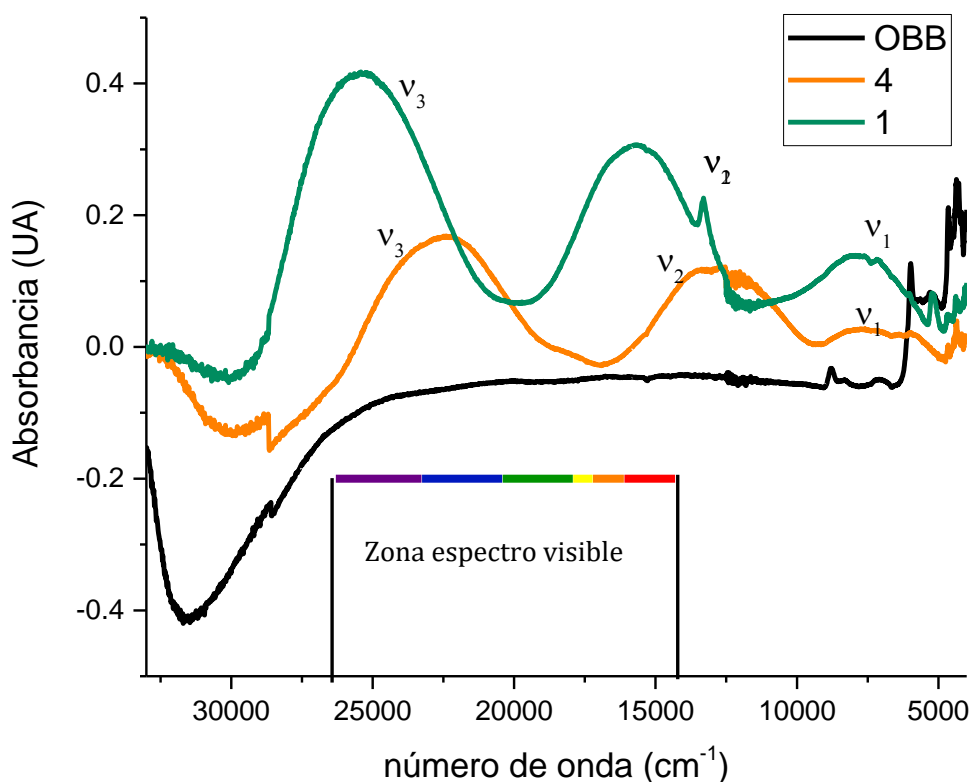


Figura 39. Espectro electrónico UV-Vis-NIR en estado sólido de los compuestos 1, 4 y el ligante OBB. Se pueden observar las transiciones ν_1 , ν_2 y ν_3 .

-Difracción de rayos X de monocristal

Del compuesto **1** $[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ se pudieron obtener cristales con calidad suficiente para difracción de rayos X de monocristal, a partir de la recristalización del compuesto en etanol. La estructura de rayos X confirma los resultados de los análisis obtenidos anteriormente.

Del diagrama en representación ORTEP de la molécula (figura 40) podemos apreciar que es un octaedro distorsionado, condicionado por la geometría del ligante. Los ángulos formados por los átomos posición trans son menores a 180° ($\angle \text{O11 Ni1 O20} = 169.3^\circ$, $\angle \text{O19 Ni1 O12} = 173.41^\circ$ y $\angle \text{N3 Ni1 N3}' = 153.11^\circ$). Las distancias del centro metálico a los

6 átomos donadores son ligeramente diferentes, siendo las más largas la del oxígeno tipo éter del ligante y la del oxígeno del nitrato coordinado (distancias de Ni-N3 = 2.052 Å, Ni-N3' = 2.041 Å, Ni-O11 = 2.141 Å, Ni-O12 = 2.184 Å, Ni-O19 = 2.088 Å y Ni-O20 = 2.049 Å).

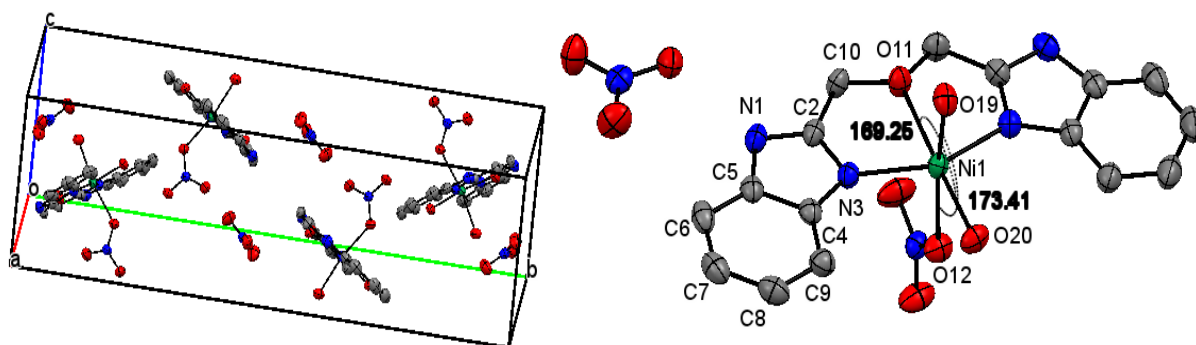


Figura 40. Celda unitaria y estructura cristalina del compuesto 1. En el diagrama ORTEP los elipsoides se encuentran al 50% de probabilidad.

El empaquetamiento muestra 4 moléculas en la celda unitaria. Con relación al arreglo que presenta el cristal, podemos observar que sobre el eje a se forma un canal en forma de zigzag debido a los nitratos que estabilizan la carga del compuesto. En el eje c las moléculas se acomodan 2 a 2, de manera antiparalela. Además, se puede observar un apilamiento visto desde una rotación sobre el eje a (figura 41).

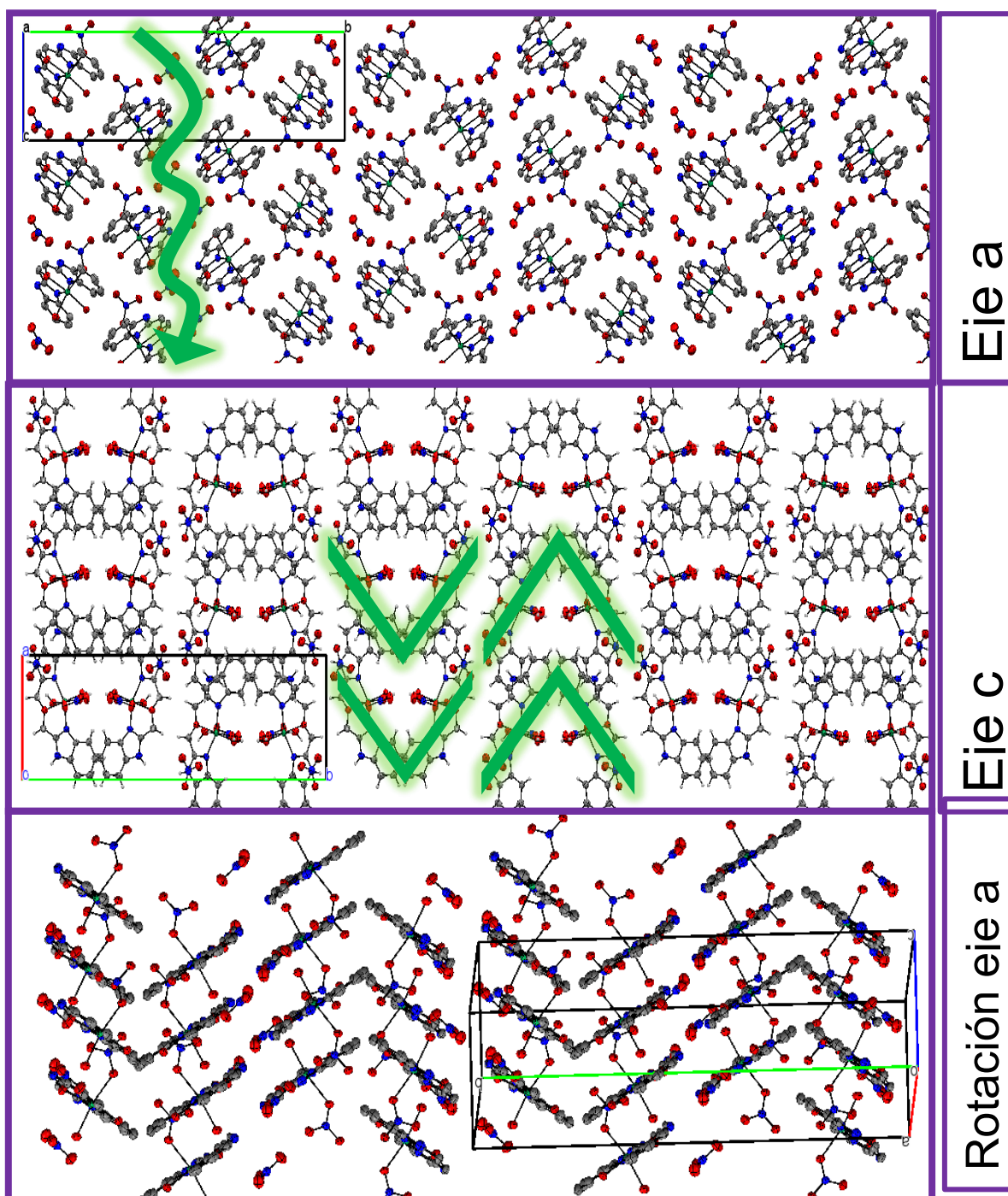


Figura 41. Arreglos supramoleculares del cristal del compuesto 1.

El arreglo sobre el eje a está favorecido por interacciones tipo puente de hidrógeno, tanto intramoleculares como intermoleculares. El puente de hidrógeno intramolecular es de tipo débil ($d = 2.581 \text{ \AA}$ y $\angle = 93.26^\circ$) entre un oxígeno de un nitrato coordinado y una

molécula en posición *cis* a éste. Este mismo nitrato, a través de dos oxígenos establece una interacción puente de hidrógeno con las dos moléculas de agua coordinadas a la molécula vecina paralela (2.052 Å, 170.42° y 2.066 Å, 165.40°) y otro más a través de oxígeno con una molécula de agua de la molécula vecina perpendicular (2.022 Å y 171.66°)(figura 42).

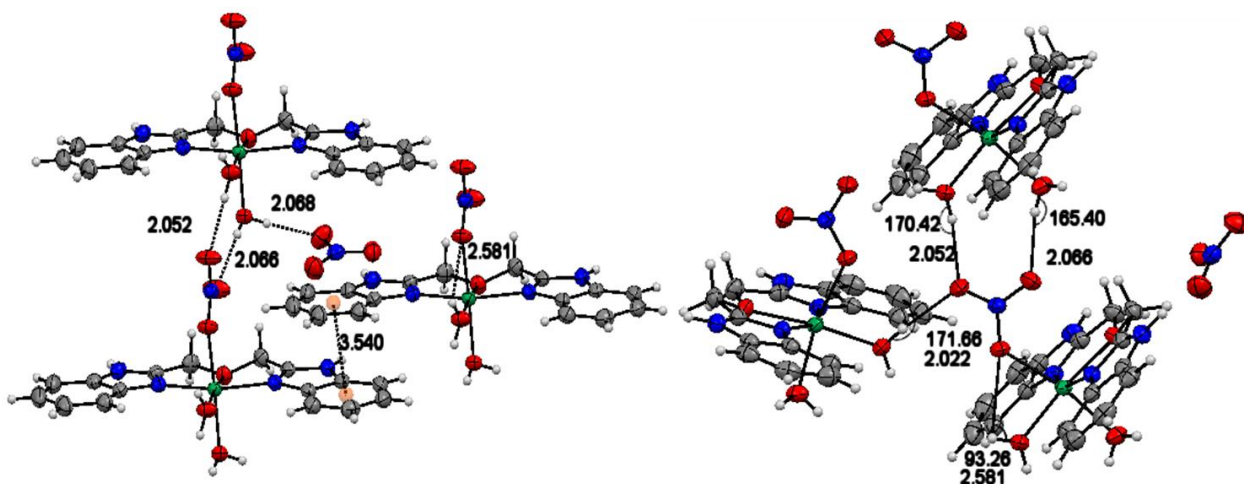


Figura 42. Interacciones puente de hidrógeno presentes en el cristal del compuesto 1.

Los nitratos que funcionan como contraiones establecen un puente de hidrógeno con la molécula de agua coordinada en posición *trans* al nitrato. Todas las interacciones tipo puente de hidrógeno son del tipo fuertes²⁶

Tabla 12. Ángulos y distancias característicos de interacciones tipo puente de hidrógeno, donde D es el átomo enlazado con el hidrógeno y X es el átomo con el que interacciona.²⁶

Parámetros	Muy Fuerte	Fuerte	Débil
Distancia D- X (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.0-4.0
Distancia H-X(Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.0-3.0
Ángulo DHX (°)	175-180	130-180	90-180

²⁶ Desiraju, G. and Steiner, T. (2006). *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*. Oxford: Oxford Univ. Press, p.13.

El apilamiento que se puede observar en el cristal está dado por interacciones tipo $\pi\cdots\pi$ cara-cara entre los bencenos del anillo imidazólico (3.54 Å). La distancia interplanar entre los planos generados por la molécula es de 3.484 Å (figura 43).

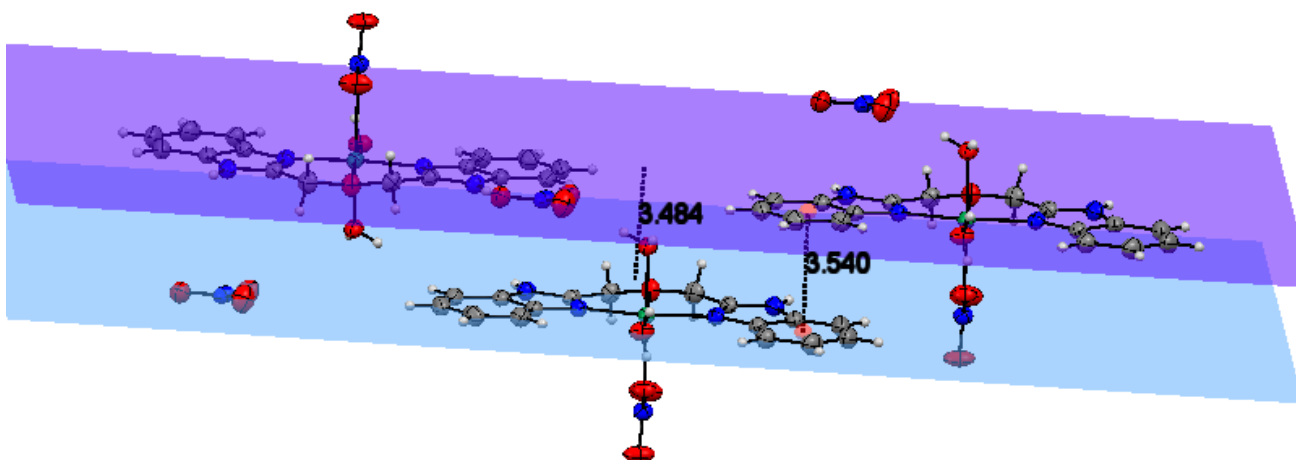


Figura 43. Interacciones tipo $\pi\cdots\pi$ presentes en el cristal del compuesto **1**

Como comentarios finales de estos compuestos se puede observar que los centros de níquel están en un ambiente de coordinación de tipo N_2O_4 , como en la ureasa. Además, de que los nitrógenos provenientes de bencimidazoles, tienen carácter similar a las histidinas encontradas en la ureasa. El ligante favorece que dos posiciones en *cis* se puedan sustituir por ligantes puente, ya que éstas están ocupadas por el agua.

Para sustituir el agua se eligió un ligante puente más coordinante, dicianamida de sodio (DCA) donador por nitrógenos de nitrilo. Se han tenido buenos resultados en la obtención de compuestos poli y dinucleares usando este ligante.

Ligante Dicianamida, DCA

Este ligante se usó directamente del proveedor (dicianamida de sodio), por lo que se supone puro y no es necesario reportar el análisis elemental. En la espectroscopia de infrarrojo se puede una banda ancha e intensa en 2163 cm^{-1} y una fina e intensa en 2285 cm^{-1} , producto de los nitrilos conjugados de la molécula, además se puede ver una banda intensa asociada a enlace tipo C-N de la molécula en 1336 cm^{-1} (figura 44).

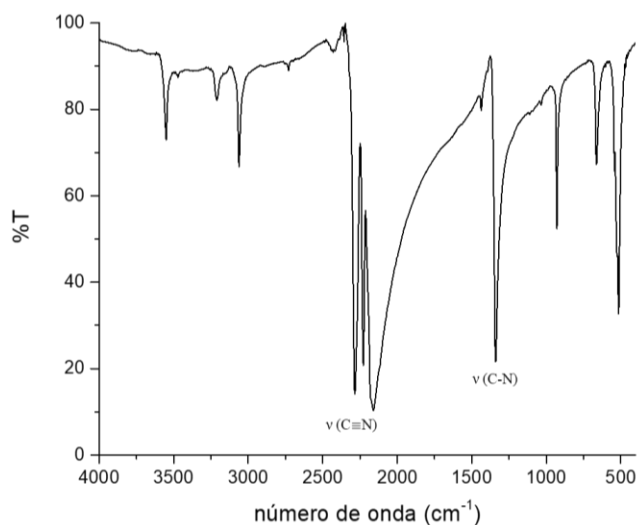


Figura 44. Espectro de IR para el ligante DCA

También se caracterizó por RMN ^{13}C (figura 45), dando como resultado una sola señal de para el C1, pues solo hay un tipo de carbono en la molécula, el desplazamiento químico $\delta = 119.13\text{ ppm}$ corresponde a un carbono de nitrilo.

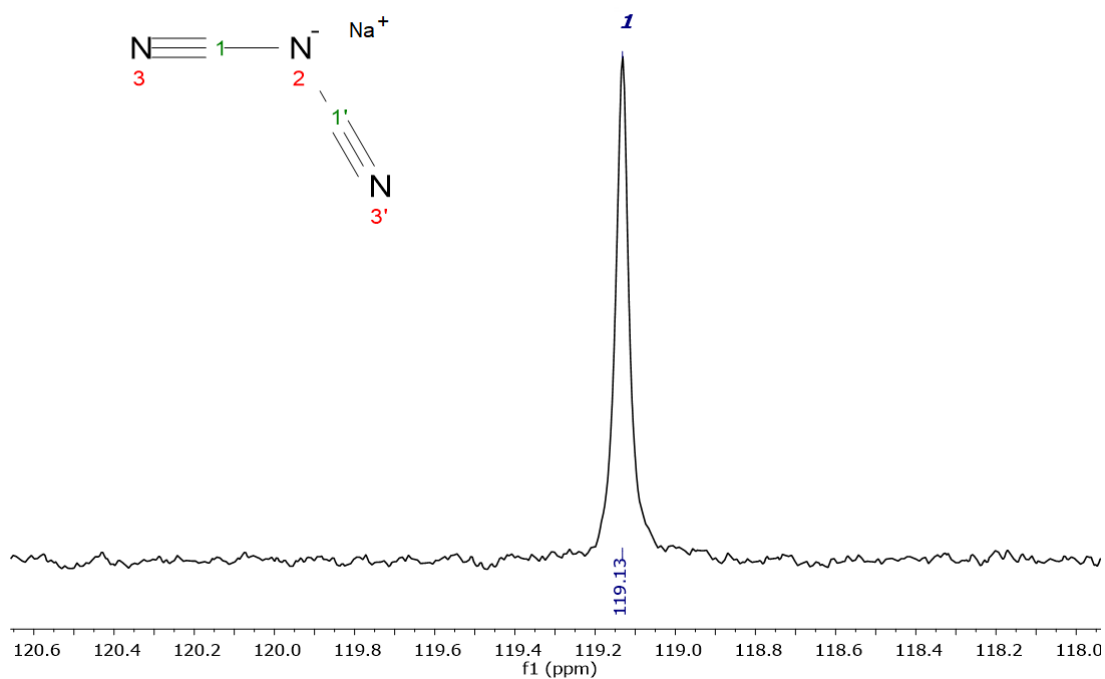


Figura 45. Espectro de RMN de ^{13}C para el ligante DCA

Compuestos polinucleares con OBB y DCA

-Observaciones generales

Todos los compuestos obtenidos con las diferentes sales de níquel y OBB, utilizando DCA, dan como producto un polvo fino de color verde, insoluble y electrostático. Se caracterizó por medio de análisis elemental, espectroscopia electrónica UV-Vis-NIR en estado sólido, espectroscopia de IR y susceptibilidad magnética. Para efectos de comparación se sintetizó un compuesto en las mismas condiciones de reacción utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, pues el cadmio puede formar compuestos con un número de coordinación mayor a 4, generalmente solubles y se pueden caracterizar por RMN. Si bien este metal tiene un carácter menos ácido y más blando que níquel, brinda la oportunidad de comparar el resultado y el comportamiento de los ligantes utilizados.

-Análisis Elemental y conductividad

Por medio de análisis elemental se confirma la fórmula mínima propuesta para los compuestos polinucleares (tabla 13). Adicionalmente, para los compuestos níquel se hicieron mediciones de conductividad eléctrica en DMF, todos tienen una conductividad cercana a cero, por lo que son no electrolitos. En el caso del compuesto de cadmio la conductividad eléctrica en metanol se encuentra en el intervalo para electrolitos 1:1.

Tabla 13. Análisis elemental para compuestos polinucleares utilizando OBB y DCA. La fórmula mínima correspondiente a los ligantes es OBB: C₁₆H₁₄N₄O y DCA: C₂N₃

#	Compuesto	%C (calc/exp)	%H (calc/exp)	%N (calc/exp)
6	[Ni ₂ (OBB) ₂ (NO ₃) ₂ (μ-DCA) ₂]	46.54/46.20	3.04/3.11	24.14/23.83
7	[Ni ₂ (OBB) ₂ (Cl) ₂ (μ-DCA) ₂]	49.42/49.98	3.22/3.01	22.42/22.02
8	[Ni ₂ (OBB) ₂ (Br) ₂ (μ-DCA) ₂]	44.90/44.68	2.93/2.93	20.38/20.43
9	[Ni ₂ (OBB) ₂ (AcO) ₂ (μ-DCA) ₂]	52.05/52.08	3.71/3.15	21.26/21.90
10	[Cd(OBB)(H ₂ O)(μ-DCA)] _n (NO ₃) _n	40.14/40.11	2.99/2.53	20.82/20.51

-Espectroscopia de infrarrojo

En la espectroscopia de infrarrojo se puede ver un desplazamiento en las bandas de ambos ligantes, además de las bandas de los contraiones correspondientes para cada compuesto. Los resultados se resumen en la tabla 14.

Como ejemplo se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto **6** (figura 46), donde se ve un desplazamiento de las bandas correspondientes al C=N y C-O-C, además que la señal correspondiente al enlace N-H se hace más fina y también se ve desplazada hacia mayor energía, consecuencia de la pérdida del tautomerismo en el anillo de imidazol.

Tabla 14. Número de onda de las bandas de los compuestos de coordinación y los ligantes utilizados. Los valores se encuentran en cm^{-1} .

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_{\text{as,5}}(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
OBB	1428	1099	3000	-----	-----	-----	-----
DCA	-----	-----	-----	2285/2163	1336	-----	-----
6	1420	1110	3241	2916	1327	1479/1300	-----
7	1455	1104	3183	2158/2289	1330	-----	-----
8	1454	1117	3157	2145/2281	1328	-----	-----
9	1453	1115	3199	2166/2287	1378	-----	-----
10	1464	1141	3240	2198/2325	1335	1474/1329	-----

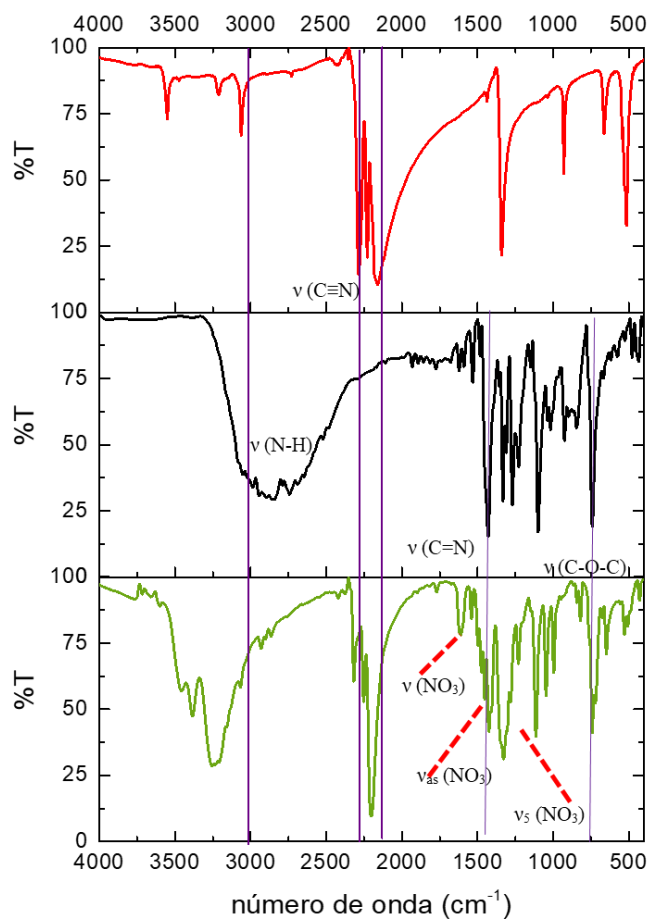


Figura 46. Comparación de espectros de infrarrojo del compuesto **6** (en verde) con los ligantes utilizados OBB (en negro) y DCA (en rojo).

-Espectroscopia electrónica

En los espectros electrónicos en estado sólido (figura 47) se observan 3 transiciones, típicas de compuestos octaédricos de níquel(II). La similitud entre el número de onda donde se centran las bandas puede deberse a la isoestructuralidad de los compuestos y los ligeros desplazamientos debidos al contraíón coordinado en cada uno de ellos.

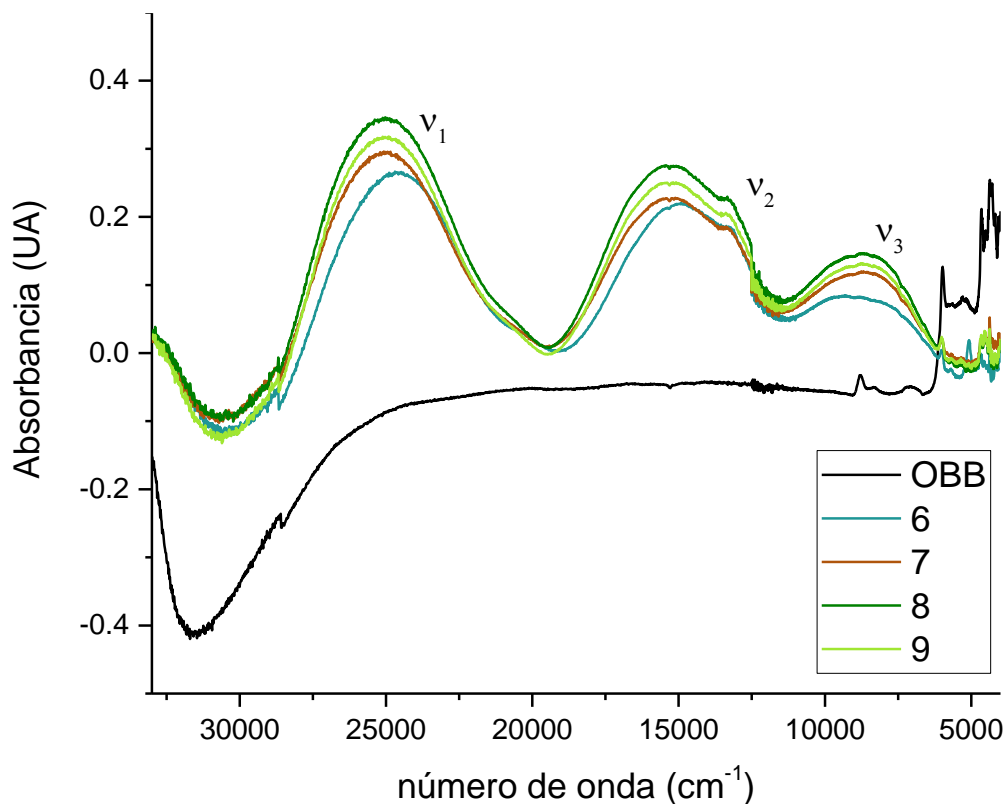


Figura 47. Espectros electrónicos de los compuestos polinucleares con níquel.

El compuesto con cadmio no presenta transiciones electrónicas, pues es un ion de configuración electrónica d^{10} . Las transiciones electrónicas asignadas para los compuestos de níquel(II) corresponden a: $\nu_1: {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$, $\nu_2: {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y $\nu_3: {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ a los números de onda correspondientes a cada compuesto, que se presentan en la tabla 15.

Tabla 15. Número de onda de las transiciones 1, 2 y 3 para los compuestos polinucleares de Ni(II) obtenidos, todas las transiciones son en cm^{-1} .

Clave	ν_3	ν_2	ν_1
6	25164	15315	8782
7	24929	15348	8640
8	25080	15164	8513
9	25348	14929	9478

-RMN y difracción de rayos X del compuesto $[\text{Cd}(\text{OBB})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-DCA})]_n(\text{NO}_3)_n$

Para ver el comportamiento de los ligantes coordinados se utilizó RMN de ^1H y de ^{13}C del compuesto 10 (estructura en la figura 48), pues el centro metálico de cadmio(II) es diamagnético. Se comparó con los ligantes OBB y DCA.

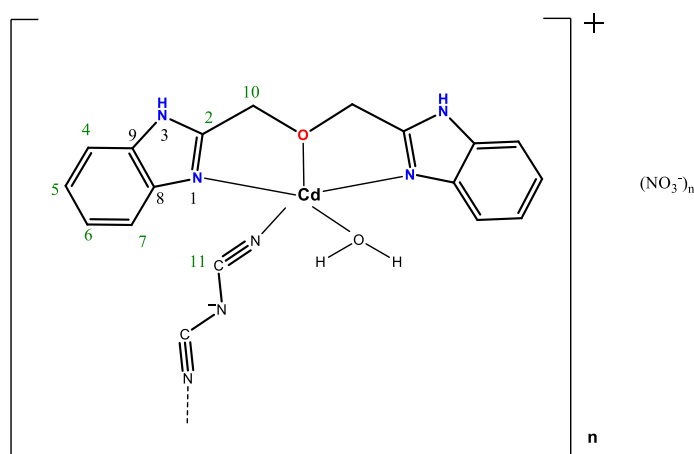


Figura 48. Estructura del compuesto 10 y la numeración correspondiente usada en RMN.

Para el compuesto $[\text{Cd}(\text{OBB})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-DCA})]_n(\text{NO}_3)_n$, las señales se ven desplazadas hacia menor frecuencia por efecto de la coordinación del ligante (figura 49). Además, se observa que la señal correspondiente a los protones H4 y H7, se define y se puede ver la multiplicidad esperada (7.61-7.65 ppm, dd, $J = 9.03, 2.57$ Hz, integración para dos

protones). La señal para los protones H5 y H6 también es un doble de dobles ($J = 6.80, 2.1$ Hz) con integración para dos protones y se encuentra de 7.24 a 7.28 ppm. Por último, el singulete en 5.17 ppm corresponde a los dos protones H10, del metileno unido a oxígeno de éter. Al igual que en el ligante, los protones ácidos del anillo imidazólico no se observan en el espectro.

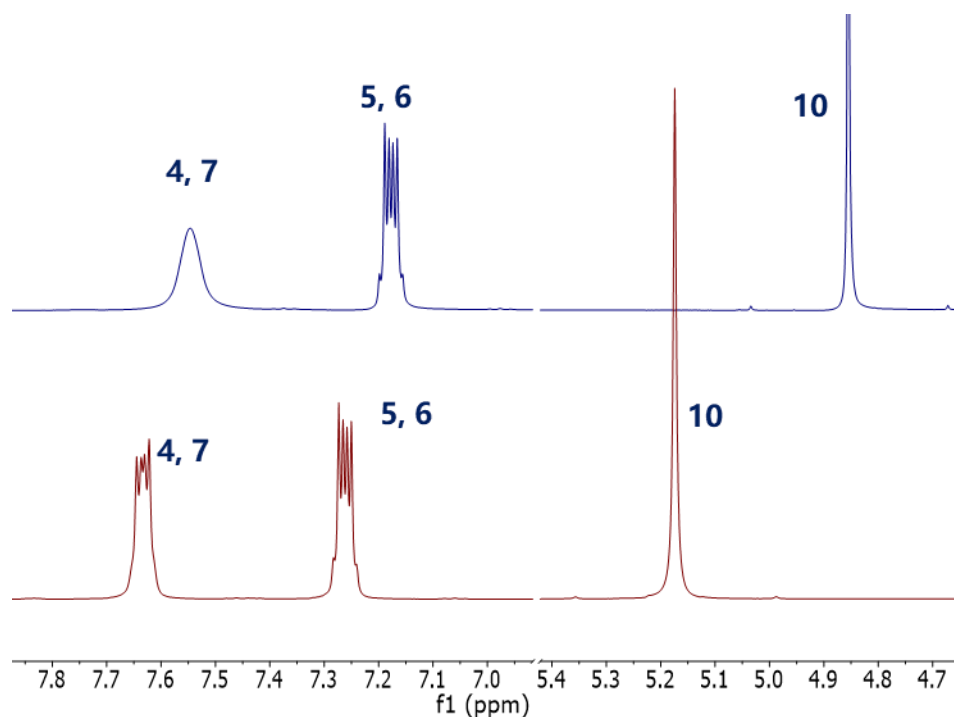


Figura 49. Espectros de RMN de ^1H en DMSO a 400 MHz del compuesto **10** (en rojo) y el ligante OBB (en azul).

En el espectro de ^{13}C (figura 50), podemos observar 4 señales diferentes: 3 que provienen de carbonos del ligante y una más de los carbonos de la dicianamida. Es importante resaltar que los carbonos de la dicianamida no están diferenciados pues la dicianamida funciona como ligante puente y ambas terminaciones de nitrilo se encuentran coordinadas a un centro de cadmio.

El C2 se encuentra a mayor desplazamiento (151.18 ppm) y en una posición similar a la del ligante libre. En 122.39 ppm se encuentran los C5 y C6, desplazados a menor frecuencia respecto del ligante. La señal en 118.20 ppm corresponde al C11 de la dicianamida. A menor desplazamiento, 64.57 ppm se encuentra el C10, de los metilenos unidos a oxígeno tipo éter.

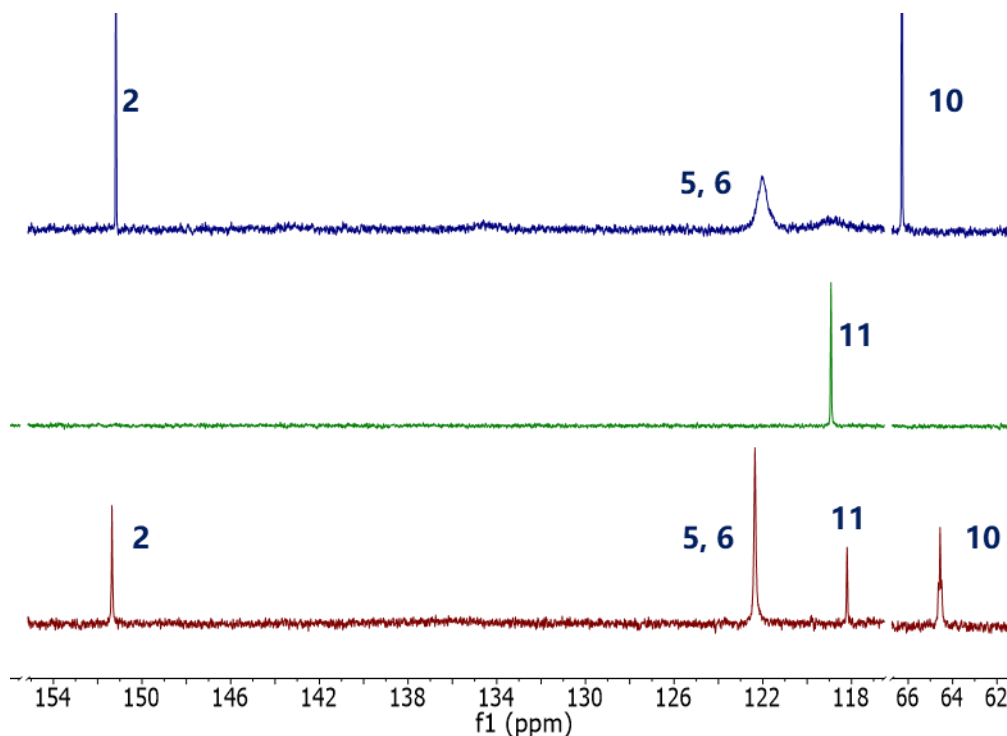


Figura 50. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 10 (rojo), el ligante DCA (verde) y el ligante OBB (azul).

De este compuesto se obtuvieron cristales con una calidad suficiente para difracción. La unidad asimétrica de la estructura cristalina es un monómero de cadmio(II), pentacoordinado, con un ligante OBB, un ion dicianamida y una molécula de agua coordinada, además de un nitrato iónico que permite estabilizar la carga (figura 51). Sin embargo, este compuesto tiene estructura polimérica donde cada ion metálico interacciona con otros dos centros por medio de dos iones dicianamida, haciendo que el cadmio(II) tenga un ambiente octaédrico (figura 52).

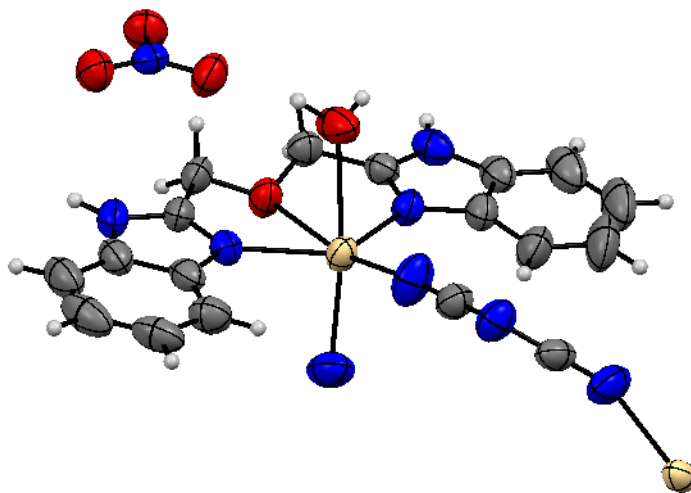


Figura 51. Unidad asimétrica del polímero de cadmio(II) (en beige). Se puede ver cómo se une a otro centro por medio de un puente de dicianamida. El nitrógeno (en azul) en posición axial, corresponde al nitrógeno de otra dicianamida.

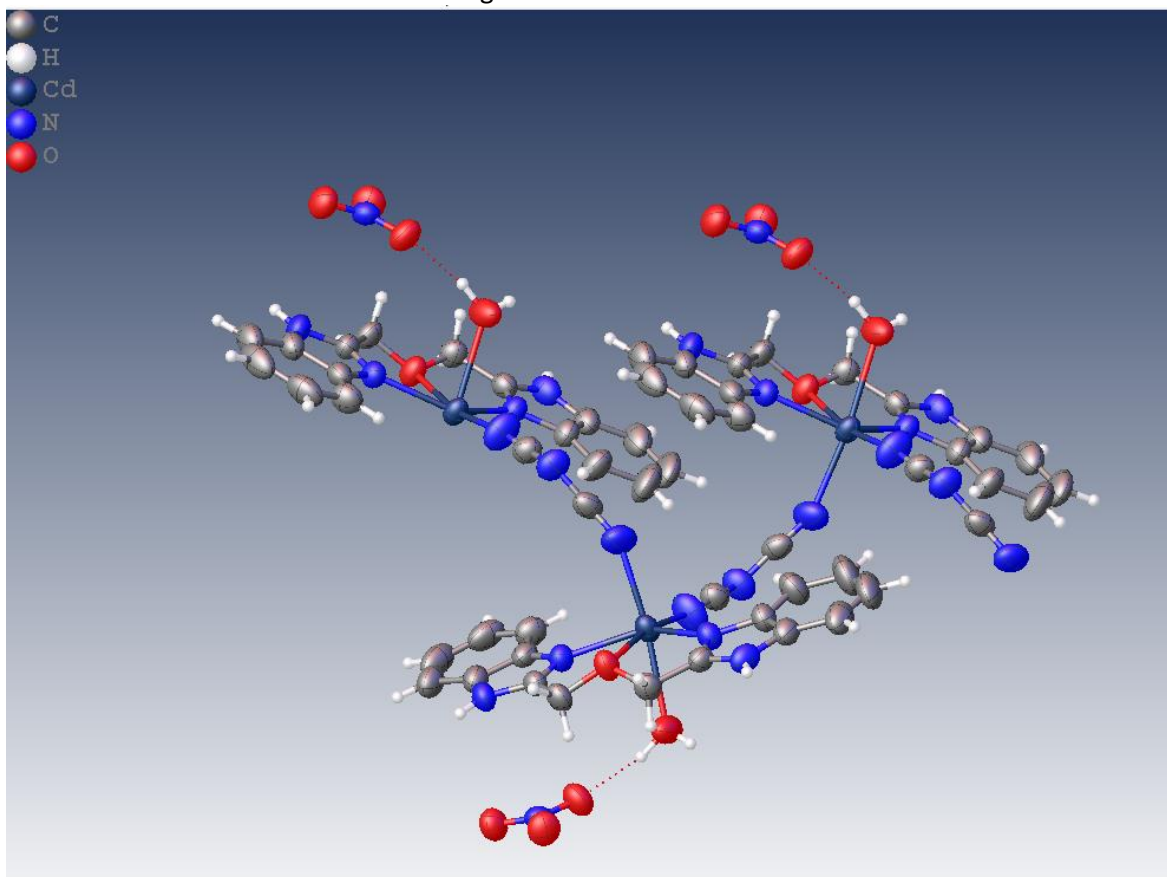


Figura 52. Una vuelta de hélice del polímero de cadmio. En esta imagen se puede observar como un centro está unido a otros dos centros por medio de un puente dicianamida, el código de colores utilizado se muestra en la parte superior izquierda.

El polímero es de una dimensión en forma de hélice, en ésta las moléculas se acomodan paralelamente dos a dos, estableciendo una interacción con los anillos aromáticos. Los nitratos no coordinados quedan por fuera de la hélice (figura 53). Cada hélice del cristal interactúa con otras por medio de los nitratos que las rodean.

En este caso no se hace una descripción de las interacciones presentes en el polímero pues la calidad del cristal solo permite describir de la conectividad ($R^2 = 6.87\%$).

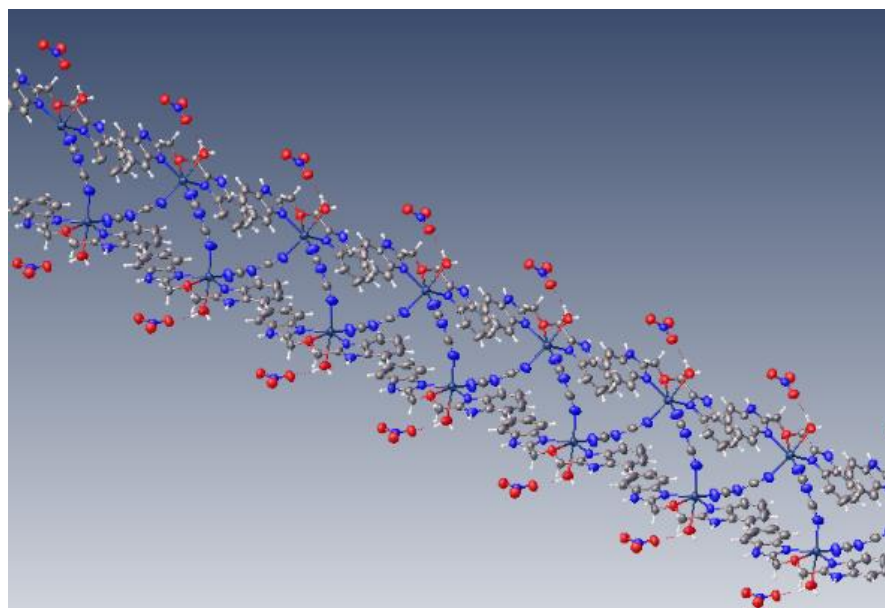


Figura 53. Polímero 1D de cadmio en forma de hélice. En este polímero las moléculas se acomodan paralelamente 2 a 2.

La obtención de un compuesto con cadmio(II) permite conocer el comportamiento del ligante OBB en presencia de dicianamida. La RMN y la estructura por difracción de rayos X obtenida, muestra que la dicianamida a pesar de tener un nitrógeno tipo amiduro, no desprotona al ligante OBB, además que ambos nitrilos de la molécula se pueden coordinar, prefiriendo el modo de coordinación tipo puente y no terminal.

Con base en los resultados obtenidos de toda la caracterización los compuestos obtenidos con níquel se proponen como dímeros puenteados por dicianamida (podrían ser polímeros, al igual que el compuesto de cadmio(II)). Se sugiere que las dos moléculas de agua coordinadas en los compuestos mononucleares se sustituyen por dicianamida y que se formen dos puentes entre los dos átomos de níquel, la última posición la ocupa un ion proveniente de la sal metálica de la síntesis (nitrato, acetato, cloruro o bromuro), por lo que los compuestos son neutros.

Los compuestos son poco solubles en DMF únicamente, esto se explica por ser neutros y dado el caso ser poliméricos o dinucleares. Los polímeros neutros incrementarían la insolubilidad pues son cadenas largas (o hélices) que establecen interacciones de apilamiento entre los anillos aromáticos de ligante OBB, como se puede observar en las estructuras cristalinas (figura 54).

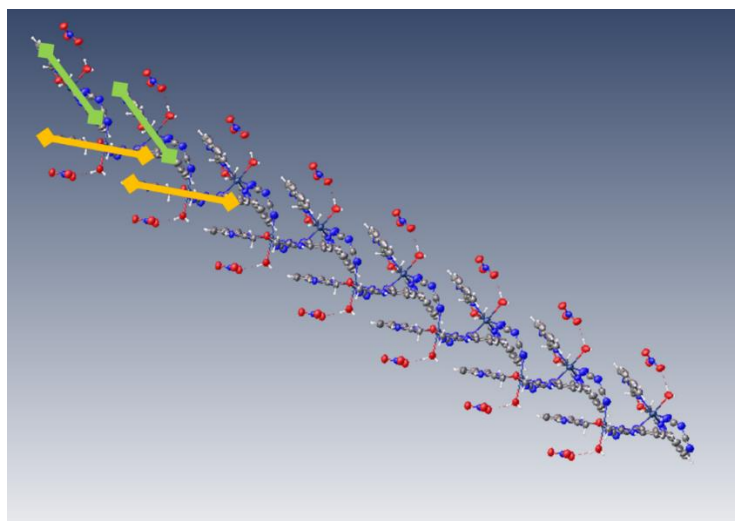
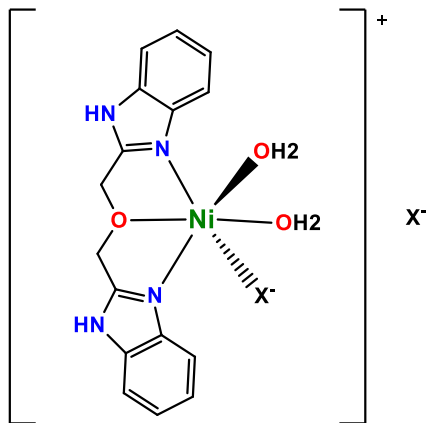
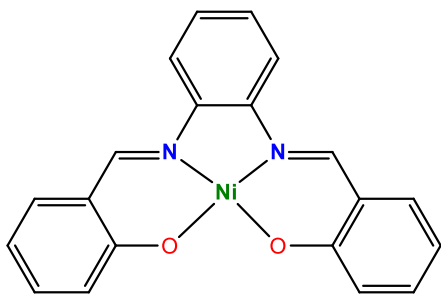


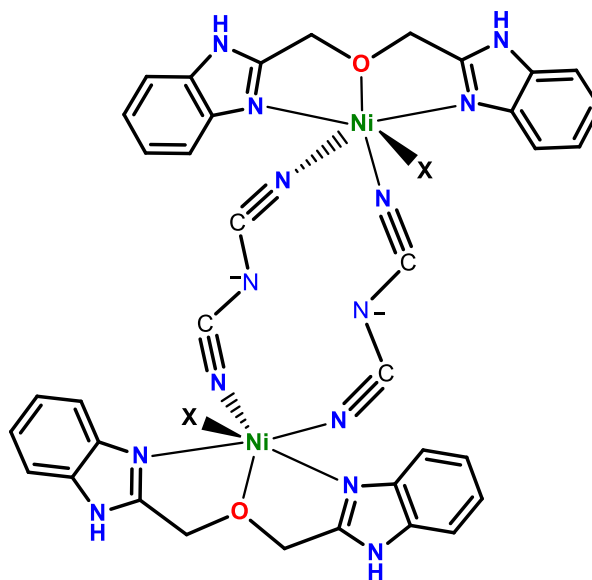
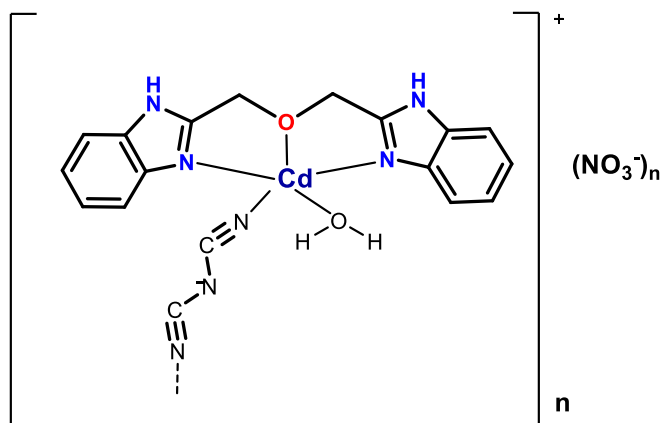
Figura 54. Polímero de cadmio(II). En esta vista puede verse como las moléculas en la hélice se acomodan alternadamente, y 2 a 2 son paralelas.

En el caso del polímero de cadmio, éste presenta una buena solubilidad en metanol pues es un compuesto iónico, rodeado de nitratos, que ayudan en el proceso de solvatación.

RESUMEN DE ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS



X: NO_3^- , Cl^- , Br^- , AcO^-



X: Cl^- , Br^- , NO_3^- , AcO^-

CONCLUSIONES

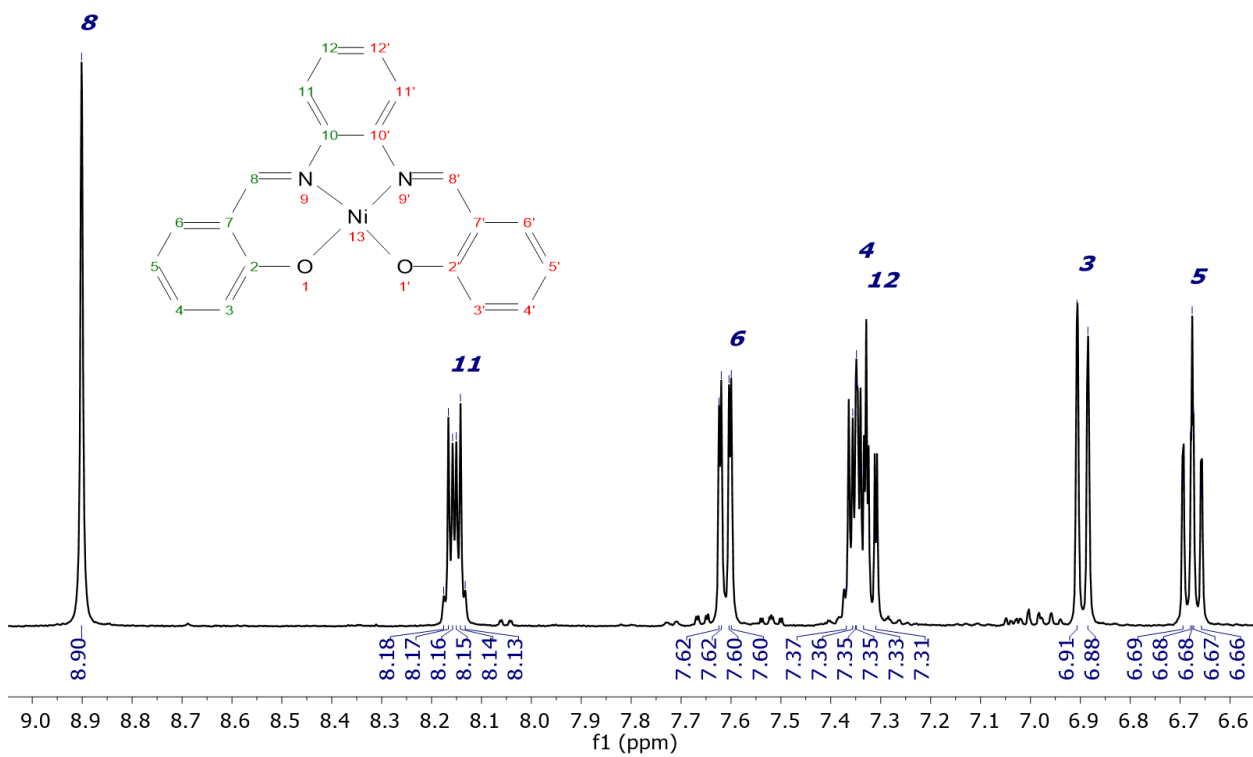
- Se sintetizaron 2 ligantes con distintas funcionalidades, una base de Schiff ($H_2Salfen$) y un bis-bencimidazol (OBB). El OBB fue una mejor opción para la síntesis de compuestos con buenos grupos salientes susceptibles de intercambiarse por DCA (ligante puente) y formar compuestos dinucleares.
- Se sintetizaron 10 compuestos de coordinación con níquel(II):
 - ❖ Un compuesto presentó geometría plano cuadrada, $Ni(Salfen)$. Este compuesto es estable e inerte en las condiciones de reacción estudiadas, e impide la formación de puentes entre centros de níquel.
 - ❖ Cinco compuestos presentaron geometría octaédrica y son mononucleares. Cuatro son isoestructurales con fórmula mínima $[Ni(OBB)(X)(H_2O)_2]X$ donde X: Cl^- , Br^- , NO_3^- y AcO^- . Además, un compuesto no es isoestructural $[Ni(OBB)(Cl)_2(EtOH)]$
 - ❖ Cuatro compuestos presentaron geometría octaédrica y se propone son compuestos dinucleares, isoestructurales con fórmula mínima $[Ni_2(OBB)_2(X)_2(\mu-DCA)_2]$ donde X: Cl^- , Br^- , NO_3^- y AcO^- .
- Se sintetizó un compuesto polimérico de cadmio, con fórmula mínima $[Cd(OBB)(NO_3)(\mu-DCA)]_n$
- La dicianamida funciona como ligante puente dada su flexibilidad y es posible obtener compuestos poliméricos con ésta.
- Para la síntesis de compuestos dinucleares de níquel, la mejor estrategia consistió en llevar a cabo reacciones de sustitución de ligantes.

ANEXOS

-Espectros de RMN en 1 y 2 dimensiones para el ligante [Ni(Salfen)]

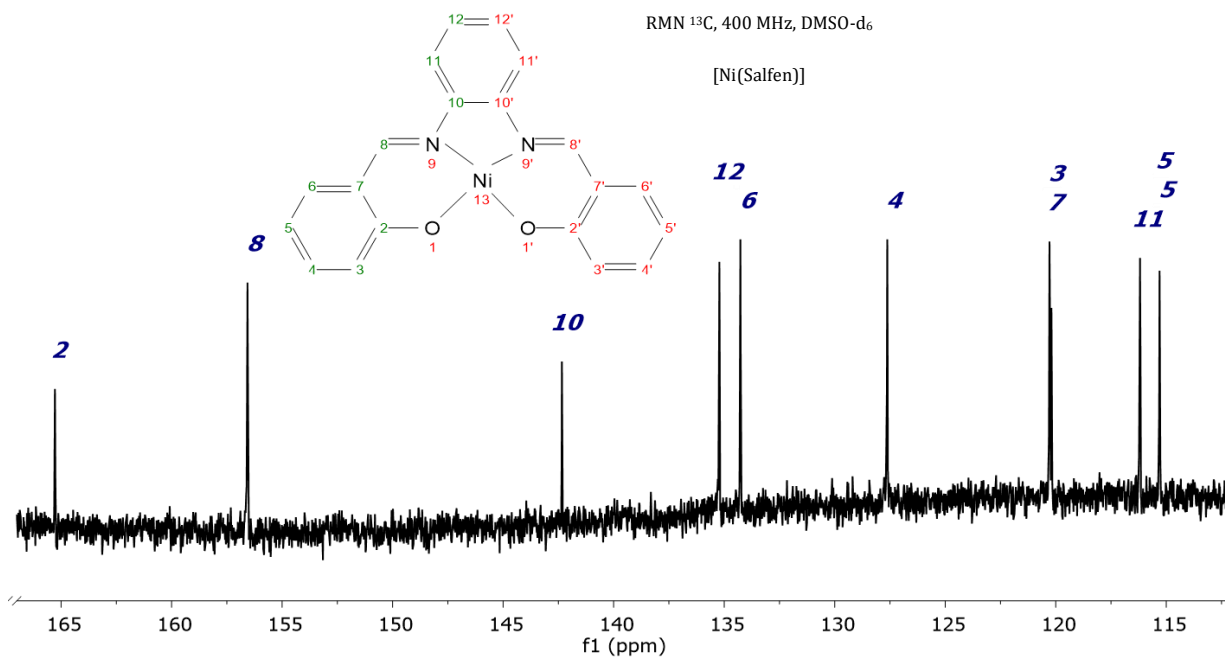
RMN ¹H, 400 MHz, DMSO-d₆

[Ni(Salfen)]



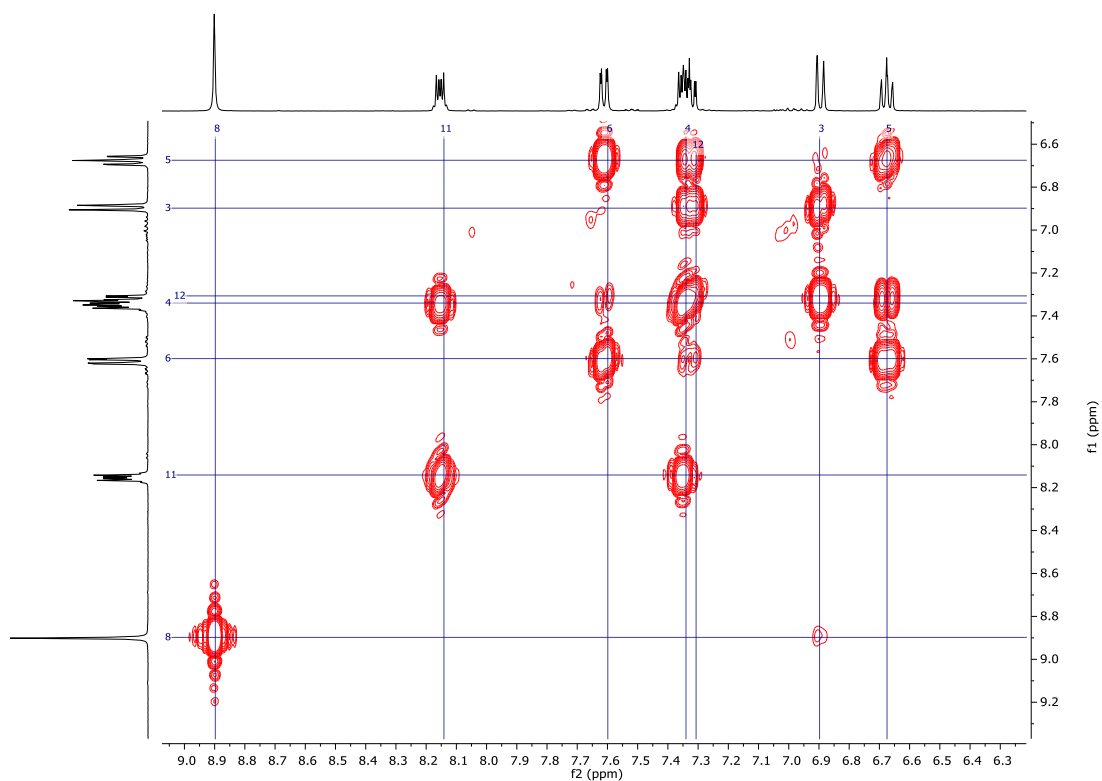
RMN ¹³C, 400 MHz, DMSO-d₆

[Ni(Salfen)]



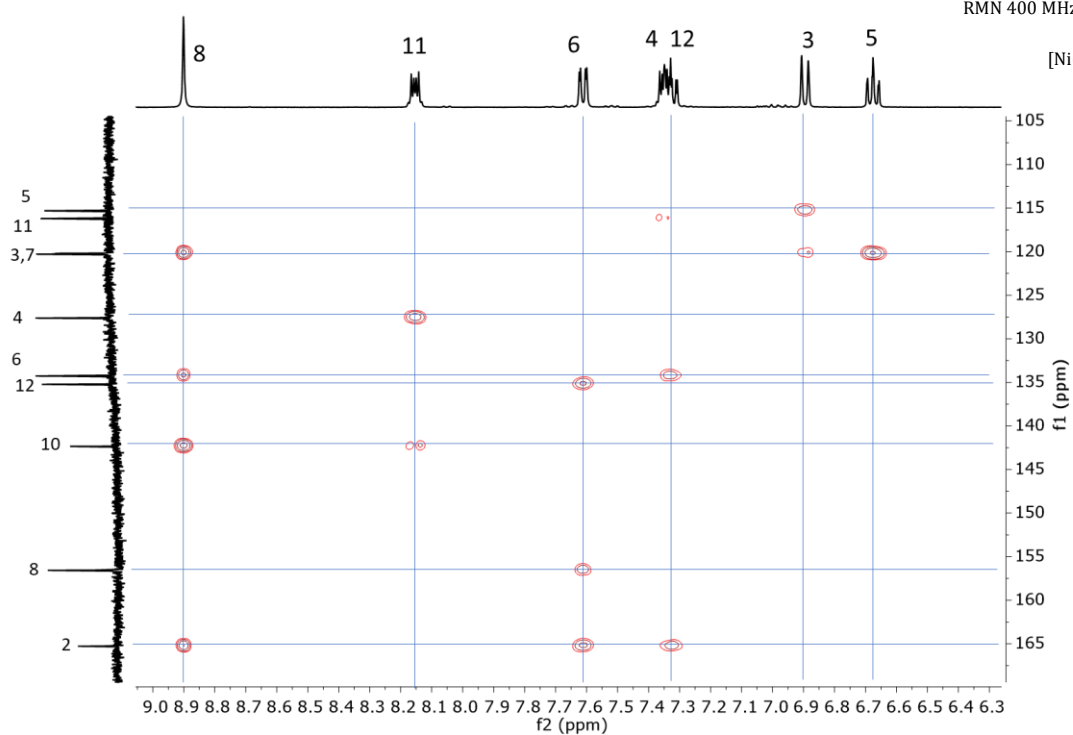
RMN 400 MHz, DMSO-d₆, COSY

[Ni(Salfen)]

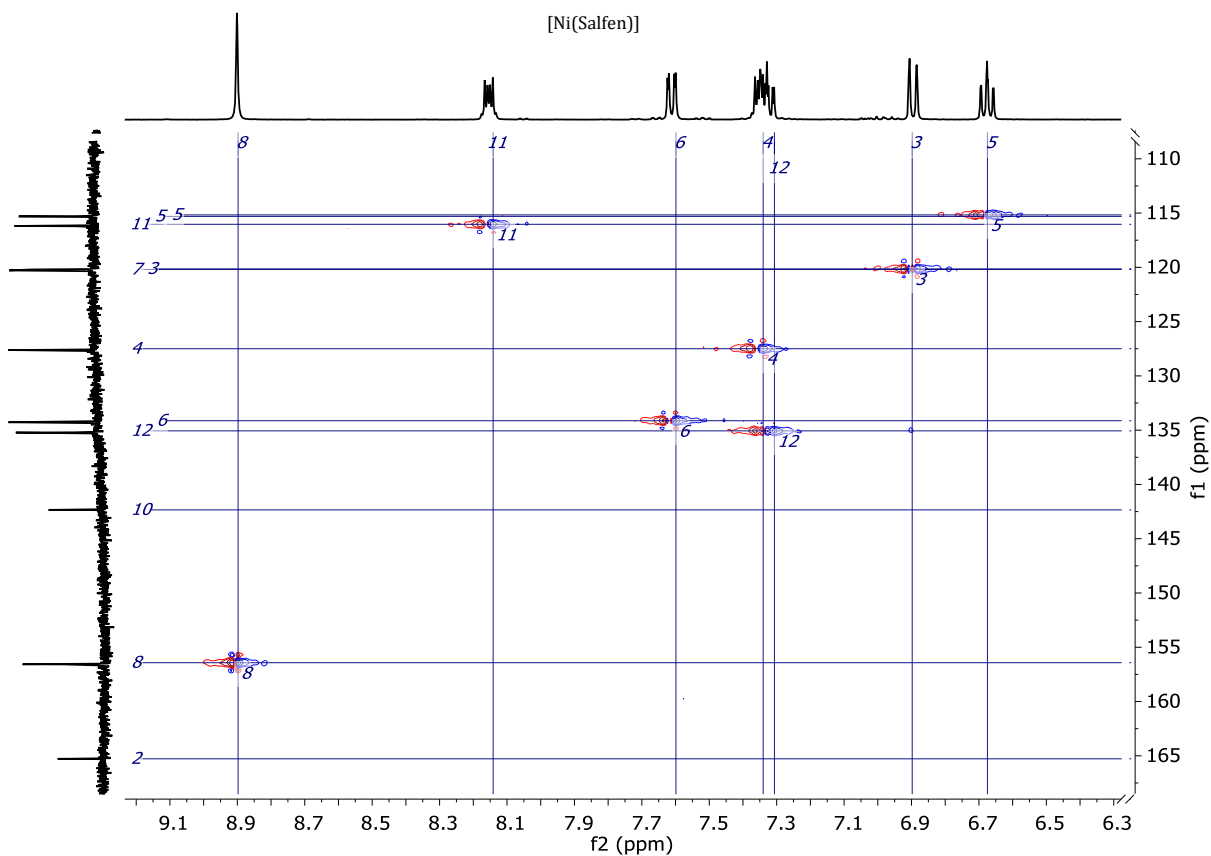


RMN 400 MHz, DMSO-d₆, HMBC

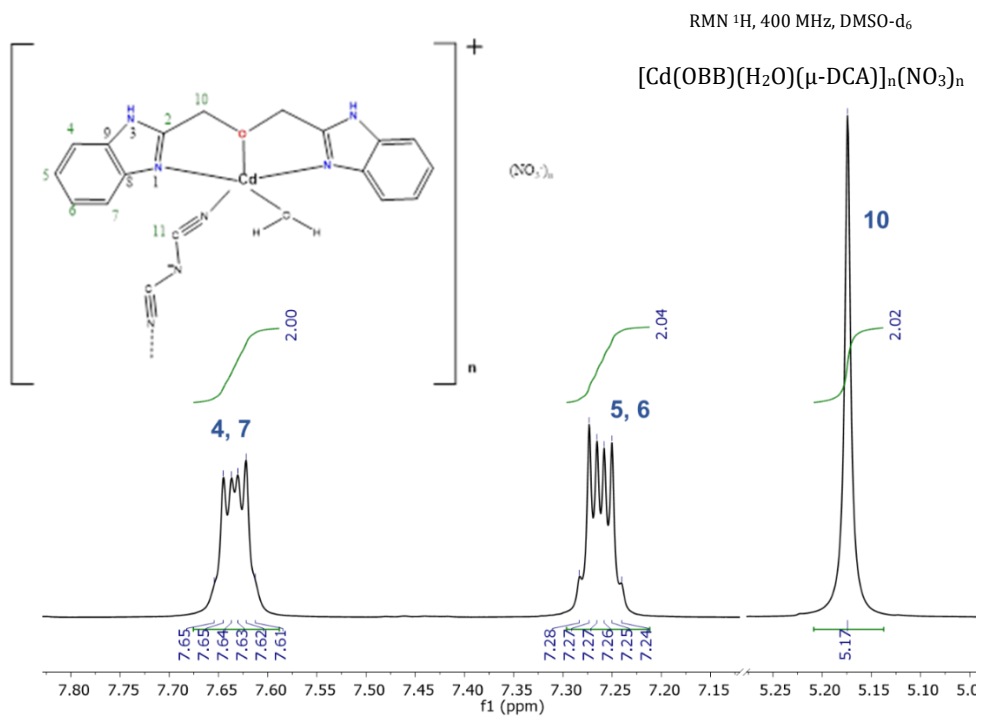
[Ni(Salfen)]

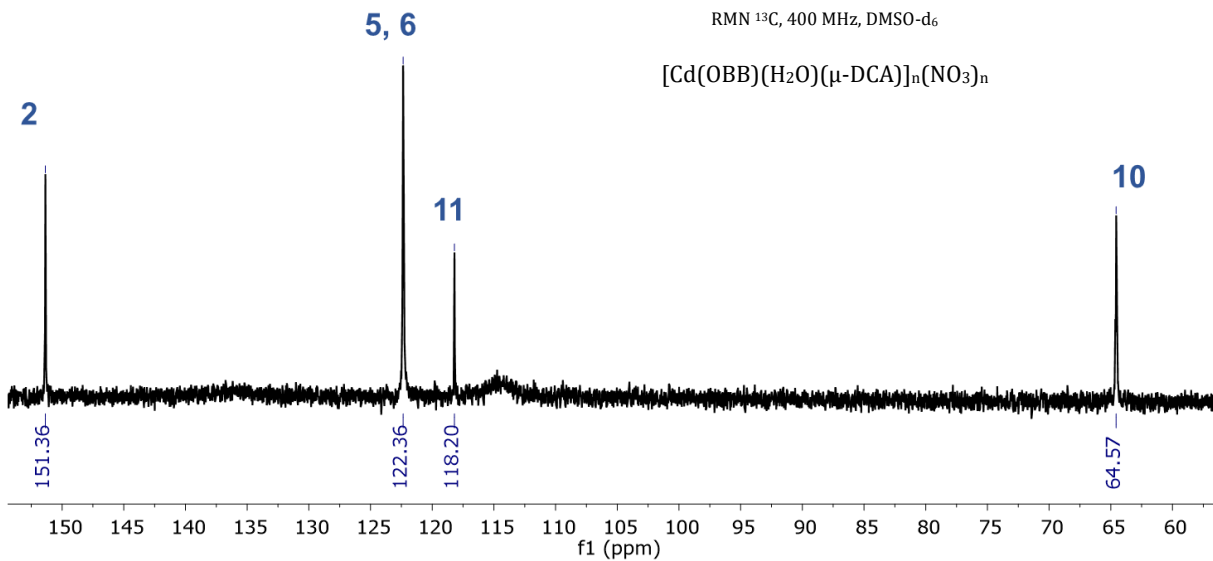


RMN 400 MHz, DMSO-d₆. HSQC

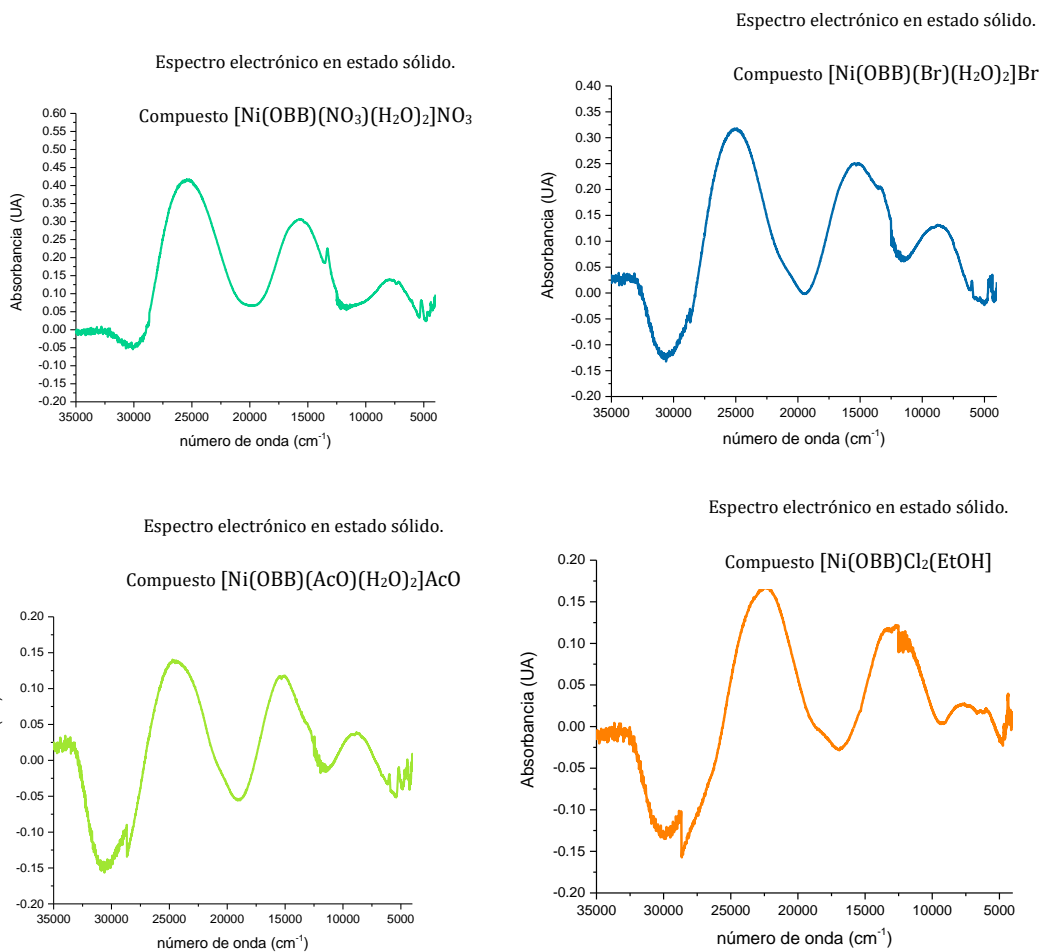


-Espectros de RMN en 1 dimensión para el compuesto [Cd(OBB)(H₂O)(μ-DCA)]_n(NO₃)_n



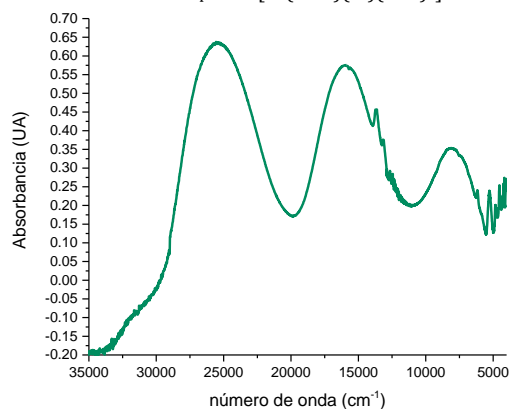


-Espectros electrónicos para los compuestos 2 a 6.



Espectro electrónico en estado sólido.

Compuesto $[\text{Ni}(\text{OBB})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$



-Datos cristalográficos para el cristal Ni(Salfen)

Fórmula química	$\text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{Ni O}_2$	
Peso Fórmula	373.04	
Temperatura	150(2) K	
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	
Grupo Espacial	$P2_12_12_1$	
Parámetros de celda	$a = 5.3862(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.669(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 17.250(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1548.8(6) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Tamaño cristal / color / forma	0.476 x 0.076 x 0.032 mm / rojo / aguja	
R^2	4.70%	

-Longitudes de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para Ni(Salfen)

Ni(1)-O(24)	1.842(3)	C(8)-N(9)	1.305(6)
Ni(1)-O(1)	1.851(3)	C(8)-H(8)	0.9500
Ni(1)-N(9)	1.858(4)	N(9)-C(10)	1.424(6)
Ni(1)-N(16)	1.864(4)	C(10)-C(11)	1.392(6)
O(1)-C(2)	1.309(5)	C(10)-C(10a)	1.395(6)
C(2)-C(3)	1.412(6)	C(11)-C(12)	1.382(7)
C(2)-C(7)	1.417(6)	C(11)-H(11)	0.9500
C(3)-C(4)	1.379(7)	C(12)-C(12a)	1.383(7)
C(3)-H(3)	0.9500	C(12)-H(12)	0.9500
C(4)-C(5)	1.395(7)	C(12a)-C(11a)	1.389(6)
C(4)-H(4)	0.9500	C(12a)-H(12a)	0.9500
C(5)-C(6)	1.376(7)	C(11a)-C(10a)	1.400(6)
C(5)-H(5)	0.9500	C(11a)-H(11a)	0.9500
C(6)-C(7)	1.421(6)	C(10a)-N(9a)	1.424(5)
C(6)-H(6)	0.9500	N(9a)-C(8a)	1.313(5)
C(7)-C(8)	1.422(6)	C(8a)-C(7a)	1.415(6)

C(8a)-H(8a)	0.9500	C(5a)-H(5a)	0.9500
C(7a)-C(6a)	1.404(6)	C(4a)-C(3a)	1.373(6)
C(7a)-C(2a)	1.425(6)	C(4a)-H(4a)	0.9500
C(6a)-C(5a)	1.372(6)	C(3a)-C(2a)	1.415(6)
C(6a)-H(6a)	0.9500	C(3a)-H(3a)	0.9500
C(5a)-C(21)	1.396(7)	C(2a)-O(1a)	1.301(5)
O(1a)-Ni(1)-O(1)	84.42(14)	C(7a)-C(8a)-H(8a)	117.1
O(1a)-Ni(1)-N(9)	178.17(16)	C(6a)-C(7a)-C(8a)	119.3(4)
O(1)-Ni(1)-N(9)	94.53(16)	C(6a)-C(7a)-C(2a)	119.3(4)
O(1a)-Ni(1)-N(9a)	94.92(15)	C(8a)-C(7a)-C(2a)	121.4(4)
O(1)-Ni(1)-N(9a)	179.06(16)	C(20)-C(6a)-C(7a)	122.0(5)
N(9)-Ni(1)-N(9a)	86.15(17)	C(20)-C(6a)-H(6a)	119.0
C(2)-O(1)-Ni(1)	128.0(3)	C(7a)-C(6a)-H(6a)	119.0
O(1)-C(2)-C(3)	118.2(4)	C(6a)-C(5a)-C(4a)	118.9(5)
O(1)-C(2)-C(7)	123.4(4)	C(6a)-C(5a)-H(5a)	120.5
C(3)-C(2)-C(7)	118.3(4)	C(4a)-C(5a)-H(5a)	120.5
C(4)-C(3)-C(2)	120.6(5)	C(3a)-C(4a)-C(5a)	120.9(4)
C(4)-C(3)-H(3)	119.7	C(3a)-C(4a)-H(4a)	119.6
C(2)-C(3)-H(3)	119.7	C(5a)-C(4a)-H(4a)	119.6
C(3)-C(4)-C(5)	121.3(5)	C(4a)-C(3a)-C(2a)	121.5(5)
C(3)-C(4)-H(4)	119.3	C(4a)-C(3a)-H(3a)	119.2
C(5)-C(4)-H(4)	119.3	C(2a)-C(3a)-H(3a)	119.2
C(6)-C(5)-C(4)	119.3(5)	O(1a)-C(2a)-C(3a)	118.7(4)
C(6)-C(5)-H(5)	120.3	O(1a)-C(2a)-C(18)	123.9(4)
C(4)-C(5)-H(5)	120.3	C(3a)-C(2a)-C(18)	117.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(5)	C(2a)-O(24)-Ni(1)	128.2(3)
C(5)-C(6)-H(6)	119.5		
C(7)-C(6)-H(6)	119.5		
C(2)-C(7)-C(6)	119.4(4)		
C(2)-C(7)-C(8)	122.0(4)		
C(6)-C(7)-C(8)	118.6(4)		
N(9)-C(8)-C(7)	125.2(4)		
N(9)-C(8)-H(8)	117.4		
C(7)-C(8)-H(8)	117.4		
C(8)-N(9)-C(10)	120.6(4)		
C(8)-N(9)-Ni(1)	126.1(3)		
C(10)-N(9)-Ni(1)	113.1(3)		
C(11)-C(10)-C(10a)	119.7(4)		
C(11)-C(10)-N(9)	126.5(4)		
C(10a)-C(10)-N(9)	113.8(4)		
C(12)-C(11)-C(10)	119.9(5)		
C(12)-C(11)-H(11)	120.0		
C(10)-C(11)-H(11)	120.0		
C(11)-C(12)-C(12a)	120.1(5)		
C(11)-C(12)-H(12)	119.9		
C(12a)-C(12)-H(12)	119.9		
C(12)-C(12a)-C(11a)	121.2(5)		
C(12)-C(12a)-H(12a)	119.4		
C(11a)-C(12a)-H(12a)	119.4		
C(12a)-C(11a)-C(10a)	118.5(4)		
C(12a)-C(11a)-H(11a)	120.7		
C(10a)-C(11a)-H(11a)	120.7		
C(10)-C(10a)-C(11a)	120.5(4)		
C(10)-C(10a)-N(9a)	113.7(4)		
C(11a)-C(10a)-N(9a)	125.8(4)		
C(8a)-N(9a)-C(10a)	121.3(4)		
C(8a)-N(9a)-Ni(1)	125.5(3)		
C(10a)-N(9a)-Ni(1)	113.1(3)		
N(9a)-C(8a)-C(7a)	125.8(4)		
N(9a)-C(8a)-H(8a)	117.1		

-Datos cristalográficos para el cristal [Ni(OBB)(NO₃)(H₂O)₂]NO₃

Fórmula química	C ₁₆ H ₁₈ N ₆ NiO ₉
Peso fórmula	497.05
Temperatura	298.15 K
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a(Å)	9.6455(2)
b(Å)	28.2816(5)
c(Å)	7.6059(1)
α/°	90
β/°	107.793(1)
γ/°	90
Volumen/Å ³	1975.57(6)
Z	4
Tamaño /color/ forma	0.394 x 0.192 x 0.06 mm/verde/ placa prisma
R ²	3.05%

-Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para [Ni(OBB)(NO₃)(H₂O)₂]NO₃

Átomo	Átomo	Distancia/Å	Átomo	Átomo	Distancia/Å
N1'	C2'	1.3415(19)	C2	N3	1.3209(18)
N1'	C5'	1.381(2)	C2	C10	1.491(2)
N1	C2	1.3431(19)	N3'	C4'	1.3979(18)
N1	C5	1.379(2)	N3	C4	1.3923(19)
Ni1	O19	2.0880(12)	C4'	C5'	1.404(2)
Ni1	O12	2.1838(11)	C4'	C9'	1.389(2)
Ni1	N3'	2.0409(12)	C4	C5	1.401(2)
Ni1	N3	2.0520(12)	C4	C9	1.396(2)
Ni1	O20	2.0489(11)	C5'	C6'	1.390(2)
Ni1	O11	2.1409(10)	C5	C6	1.391(2)
O18	N15	1.2400(18)	C6'	C7'	1.375(3)
O17	N15	1.2444(18)	C6	C7	1.377(3)
O16	N15	1.2521(18)	C7'	C8'	1.391(3)

014	N12	1.2314(16)	C7	C8	1.400(3)
013	N12	1.2487(16)	C8	C9	1.381(2)
012	N12	1.2527(15)	C8'	C9'	1.385(2)
C2'	N3'	1.3212(19)	C10	O11	1.4177(18)
C2'	C10'	1.489(2)	C10'	O11	1.4187(18)

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo/°
C5'	N1'	C2'	107.34(13)	C4'	N3'	Ni1	139.19(10)
C5	N1	C2	107.03(12)	C4'	N3'	C2'	105.45(12)
O12	Ni1	O19	169.25(5)	C2	N3	Ni1	115.40(10)
N3'	Ni1	O19	92.53(5)	C4	N3	Ni1	139.06(10)
N3'	Ni1	O12	89.90(5)	C4	N3	C2	105.35(12)
N3	Ni1	O19	89.96(5)	C5'	C4'	N3'	108.37(13)
N3	Ni1	O12	92.61(5)	C9'	C4'	N3'	131.08(14)
N3	Ni1	N3'	153.11(5)	C9'	C4'	C5'	120.54(14)
O20	Ni1	O19	88.47(5)	C5	C4	N3	108.57(13)
O20	Ni1	O12	80.78(5)	C9	C4	N3	130.65(14)
O20	Ni1	N3'	103.82(5)	C9	C4	C5	120.78(14)
O20	Ni1	N3	103.01(5)	C4'	C5'	N1'	105.82(13)
O11	Ni1	O19	84.97(5)	C6'	C5'	N1'	131.88(16)
O11	Ni1	O12	105.78(4)	C6'	C5'	C4'	122.30(16)
O11	Ni1	N3'	77.18(4)	C4	C5	N1	105.93(13)
O11	Ni1	N3	76.38(4)	C6	C5	N1	131.81(15)
O11	Ni1	O20	173.41(5)	C6	C5	C4	122.25(15)
O17	N15	O18	120.47(15)	C7'	C6'	C5'	116.52(17)
O16	N15	O18	119.36(14)	C7	C6	C5	116.31(15)

O16	N15	O17	120.16(14)	C8'	C7'	C6'	121.58(16)
N12	O12	Ni1	125.29(9)	C8	C7	C6	121.97(15)
O13	N12	O14	120.38(13)	C9	C8	C7	121.86(16)
O12	N12	O14	120.38(13)	C9'	C8'	C7'	122.34(18)
O12	N12	O13	119.24(12)	C8	C9	C4	116.83(15)
N3'	C2'	N1'	113.02(14)	C8'	C9'	C4'	116.71(17)
C10'	C2'	N1'	123.79(13)	O11	C10	C2	104.55(11)
C10'	C2'	N3'	123.18(13)	O11	C10'	C2'	105.45(12)
N3	C2	N1	113.10(14)	C10	O11	Ni1	117.46(9)
C10	C2	N1	124.27(13)	C10'	O11	Ni1	117.71(9)
C10	C2	N3	122.62(13)	C10'	O11	C10	117.42(11)
C2'	N3'	Ni1	115.36(10)				

Enlaces de hidrógeno

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N1	H1	O16	0.8600	2.0376(18)	2.8788(18)	165.70(5)
O19	H19a	O17 ¹	0.82(3)	2.07(3)	2.8847(19)	174(3)
O19	H19b	O14 ²	0.78(2)	2.06(2)	2.8312(18)	166(2)
O20	H20a	O13 ³	0.80(2)	2.02(2)	2.8147(17)	172(2)
O20	H20b	O13 ²	0.83(2)	2.05(2)	2.8766(16)	171(2)

Datos cristalográficos para el cristal [Cd(OBB)(H₂O)(μ-DCA)]_n(NO₃)_n

Formula química	C ₁₈ H ₁₆ Cd N ₈ O ₅
Peso fórmula	536.79
Temperatura	303(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de Celda	a = 15.7090(19) Å α = 90°

	$b = 9.5742(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90.133(4)^\circ$
	$c = 28.671(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	4312.2(8) \AA^3	
Z	8	
R ²	6.43%	
Tamaño / color / forma	0.418 x 0.358 x 0.242 mm / incoloro / prisma	

Distancias de enlace [\AA] y ángulos[$^\circ$]

Cd(01)-N(21)	2.198(6)	N(11)-C(15)	1.372(9)
Cd(01)-N(3)	2.209(4)	N(11)-H(11)	0.8600
Cd(01)-N(13)	2.218(4)	C(12)-N(13)	1.320(7)
Cd(01)-N(25)#1	2.295(5)	C(12)-C(20)	1.485(8)
Cd(01)-O(30)	2.514(5)	N(13)-C(14)	1.393(7)
Cd(01)-O(1)	2.631(4)	C(14)-C(19)	1.389(9)
O(1)-C(20)	1.406(6)	C(14)-C(15)	1.392(7)
O(1)-C(10)	1.410(6)	C(15)-C(16)	1.396(9)
N(1)-C(2)	1.334(7)	C(16)-C(17)	1.367(12)
N(1)-C(5)	1.380(7)	C(16)-H(16)	0.9300
N(1)-H(1)	0.8600	C(17)-C(18)	1.385(11)
C(2)-N(3)	1.315(7)	C(17)-H(17)	0.9300
C(2)-C(10)	1.498(7)	C(18)-C(19)	1.381(9)
N(3)-C(4)	1.397(6)	C(18)-H(18)	0.9300
C(4)-C(5)	1.386(8)	C(19)-H(19)	0.9300
C(4)-C(9)	1.398(9)	C(20)-H(20A)	0.9700
C(5)-C(6)	1.385(8)	C(20)-H(20B)	0.9700
C(8)-C(9)	1.378(9)	N(21)-C(22)	1.141(8)
C(8)-C(7)	1.402(14)	C(22)-N(23)	1.289(8)
C(8)-H(8)	0.9300	N(23)-C(24)	1.301(7)
C(7)-C(6)	1.357(13)	C(24)-N(25)	1.141(7)
C(7)-H(7)	0.9300	N(25)-Cd(01)#2	2.295(5)
C(6)-H(6)	0.9300	N(26)-O(29)	1.236(6)
C(9)-H(9)	0.9300	N(26)-O(28)	1.243(6)
C(10)-H(10A)	0.9700	N(26)-O(27)	1.245(7)
C(10)-H(10B)	0.9700	O(30)-H(30B)	0.91(9)
N(11)-C(12)	1.341(6)	O(30)-H(30A)	0.71(11)

N(21)-Cd(01)-N(3)	108.0(2)	C(6)-C(7)-H(7)	119.1
N(21)-Cd(01)-N(13)	115.5(2)	C(8)-C(7)-H(7)	119.1
N(3)-Cd(01)-N(13)	133.29(15)	C(7)-C(6)-C(5)	116.7(8)
N(21)-Cd(01)-N(25)#1	95.5(2)	C(7)-C(6)-H(6)	121.6
N(3)-Cd(01)-N(25)#1	100.37(18)	C(5)-C(6)-H(6)	121.6
N(13)-Cd(01)-N(25)#1	91.93(18)	C(8)-C(9)-C(4)	115.7(8)
N(21)-Cd(01)-O(30)	89.5(2)	C(8)-C(9)-H(9)	122.1
N(3)-Cd(01)-O(30)	82.36(16)	C(4)-C(9)-H(9)	122.1
N(13)-Cd(01)-O(30)	81.74(16)	O(1)-C(10)-C(2)	107.1(4)
N(25)#1-Cd(01)-O(30)	173.2(2)	O(1)-C(10)-H(10A)	110.3
N(21)-Cd(01)-O(1)	169.0(2)	C(2)-C(10)-H(10A)	110.3
N(3)-Cd(01)-O(1)	66.89(13)	O(1)-C(10)-H(10B)	110.3
N(13)-Cd(01)-O(1)	67.24(14)	C(2)-C(10)-H(10B)	110.3
N(25)#1-Cd(01)-O(1)	95.02(19)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.5
O(30)-Cd(01)-O(1)	80.25(18)	C(12)-N(11)-C(15)	108.0(5)
C(20)-O(1)-C(10)	116.6(4)	C(12)-N(11)-H(11)	126.0
C(20)-O(1)-Cd(01)	113.2(3)	C(15)-N(11)-H(11)	126.0
C(10)-O(1)-Cd(01)	112.6(3)	N(13)-C(12)-N(11)	111.7(5)
C(2)-N(1)-C(5)	108.1(5)	N(13)-C(12)-C(20)	125.0(4)
C(2)-N(1)-H(1)	125.9	N(11)-C(12)-C(20)	123.3(5)
C(5)-N(1)-H(1)	125.9	C(12)-N(13)-C(14)	106.2(4)
N(3)-C(2)-N(1)	112.4(5)	C(12)-N(13)-Cd(01)	122.9(3)
N(3)-C(2)-C(10)	123.8(4)	C(14)-N(13)-Cd(01)	130.8(4)
N(1)-C(2)-C(10)	123.8(5)	C(19)-C(14)-C(15)	121.7(5)
C(2)-N(3)-C(4)	105.3(4)	C(19)-C(14)-N(13)	130.2(5)
C(2)-N(3)-Cd(01)	123.9(3)	C(15)-C(14)-N(13)	108.1(5)
C(4)-N(3)-Cd(01)	130.8(4)	N(11)-C(15)-C(14)	106.0(5)
C(5)-C(4)-N(3)	109.1(5)	N(11)-C(15)-C(16)	133.2(6)
C(5)-C(4)-C(9)	121.5(5)	C(14)-C(15)-C(16)	120.9(7)
N(3)-C(4)-C(9)	129.4(6)	C(17)-C(16)-C(15)	117.3(7)
N(1)-C(5)-C(6)	132.9(6)	C(17)-C(16)-H(16)	121.3
N(1)-C(5)-C(4)	105.0(4)	C(15)-C(16)-H(16)	121.3
C(6)-C(5)-C(4)	122.0(6)	C(16)-C(17)-C(18)	121.5(6)
C(9)-C(8)-C(7)	122.1(8)	C(16)-C(17)-H(17)	119.2
C(9)-C(8)-H(8)	119.0	C(18)-C(17)-H(17)	119.2
C(7)-C(8)-H(8)	119.0	C(19)-C(18)-C(17)	122.3(7)
C(6)-C(7)-C(8)	121.9(6)	C(19)-C(18)-H(18)	118.9

C(17)-C(18)-H(18)	118.9	N(21)-C(22)-N(23)	170.9(7)
C(18)-C(19)-C(14)	116.3(6)	C(22)-N(23)-C(24)	122.1(6)
C(18)-C(19)-H(19)	121.9	N(25)-C(24)-N(23)	171.6(7)
C(14)-C(19)-H(19)	121.9	C(24)-N(25)-Cd(01)#2	150.4(5)
O(1)-C(20)-C(12)	107.8(4)	O(29)-N(26)-O(28)	120.2(5)
O(1)-C(20)-H(20A)	110.2	O(29)-N(26)-O(27)	119.5(5)
C(12)-C(20)-H(20A)	110.2	O(28)-N(26)-O(27)	120.3(5)
O(1)-C(20)-H(20B)	110.2	Cd(01)-O(30)-H(30B)	126(5)
C(12)-C(20)-H(20B)	110.2	Cd(01)-O(30)-H(30A)	127(10)
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.5	H(30B)-O(30)-H(30A)	104(10)
C(22)-N(21)-Cd(01)	168.4(6)		