

39
2ej



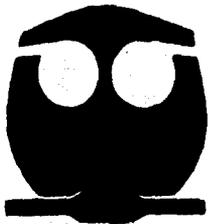
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS DE COORDINACION DEL TRIS (2-
BENCIMIDACILMETIL) AMINA CON IONES
METALICOS: SINTESIS Y CARACTERIZACION.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
MARIA ELBA QUIROZ CASTRO



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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

Presidente	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
Vocal	Prof. Rafarel Moreno Esparza
Secretario	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
1er. Suplente	Prof. Adolfo García Osuna
2do. Suplente	Prof. Ana María Sosa Reyes

Sitio donde se desarrolló el tema

Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
U.N.A.M.

Asesor:


Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Sustentante:


María Elba Quiroz Castro

DEDICATORIAS

Con agradecimiento a mis padres
José de Jesús y María del Socorro
por todo su cariño y apoyo.

A mis hermanos
José, Fernando y Claudia
por la unión que siempre ha existido entre nosotros.

A mi pequeño sobrino
Fernando Aaron
por llenar de alegría nuestra familia.

A la persona con quien comparto mi vida
José
gracias por tu ayuda, amor y paciencia.

A mi abuelo
Papá Poncho

A la memoria de mi abuela
María Elba

A mi amiga de toda la vida
Danaoe
gracias por tu ayuda en los momentos más difíciles.

AGRADECIMIENTOS

Es mi deseo agradecer de forma muy especial a la Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens por su apoyo y asesoría en este trabajo de tesis.

A la Dra. Rosalinda Contreras Theurel y al Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

Al Dr. Francisco Martínez Martínez por la realización de los análisis termogravimétricos.

A los miembros del jurado por sus aportaciones en la revisión de este trabajo.

Al proyecto IN204493 de DGAPA por la beca proporcionada durante la realización de este trabajo.

A la Q. Marisela Gutierrez Franco y a la Q.F.B. Graciela Chavez Beltrán por la obtención de los espectros de infrarrojo.

A mis compañeros del laboratorio 210 por su ayuda: América, Martha, Horacio, Lupita, Paty, Yuri, Jesús, José Antonio, Alberto, Josefina, Gina, Alito, Monica, Graciela, Maru, Nadeshda, Rosa María, Reyna y Alicia.

ÍNDICE.

	Páginas.
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Importancia de los iones metálicos en los seres vivos	1
1.2 La bioinorgánica	4
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	6
2.1 El tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB)	6
2.1.1 Síntesis y propiedades	6
2.2 Análisis espectroscópico del NTB	7
2.2.1 Espectroscopía infrarroja	8
2.2.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H	10
2.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C	12
2.2.4 Espectroscopía electrónica	14
2.3 Antecedentes de compuestos del NTB	14
2.4 Objetivos	15
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
3.1 Reactivos	17
3.2 Instrumentación	17
3.3 Método general de síntesis	19
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1 Compuestos de Cu(II)	25
4.1.1 Compuestos $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$	26

4.1.2 Compuestos $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ y $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	31
4.2 Compuestos de Ni(II)	40
4.2.1 Compuesto $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
4.2.2 Compuestos $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43
4.3 Compuestos de Co(II)	54
4.3.1 Compuestos $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	54
4.3.2. Compuesto $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$	63
4.4 Compuesto de Zn(II)	66
CONCLUSIONES	72
REFERENCIAS	76
ANEXO 1	79
ANEXO 2	80
ANEXO 3	81
ANEXO 4	82
ANEXO 5	83

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1 IMPORTANCIA DE LOS METALES EN LOS SERES VIVOS.

En los últimos años ha aumentado el conocimiento de la interacción de los iones metálicos en los seres vivos, ya que la función de los metales en varios procesos biológicos es de vital importancia. En el hombre se encuentran diferentes iones metálicos que intervienen en un gran número de procesos biológicos, tal es su importancia, que la ausencia o exceso de éstos puede causar enfermedades¹⁻⁴ (Tabla 1).

Se puede relacionar la función que desempeña el ion metálico en los sistemas vivos con el tipo de enlace que presenta, de esta manera la función del metal en los sistemas biológicos puede estar asociada con mecanismos de control y disparo, reacciones redox, sistemas ácido-base o influencias estructurales, que se explican con más detalle a continuación⁵.

a) Mecanismos de control y disparo.

Los iones que se encuentran débilmente unidos al sistema en el que actúan se pueden transportar hasta el sitio donde se requieren, por lo que su función es el transporte de carga o masa, un ejemplo es "la bomba de sodio y potasio", en la que ocurre una transferencia de iones a través de la pared celular debido a gradientes de concentración.

Tabla 1. Funciones, cantidades y enfermedades causadas por la deficiencia o exceso de algunos metales de transición en el hombre.

ELEMENTO, CANTIDAD.	FUNCIÓN	DEFICIENCIA	EXCESO
Hierro 3 - 5 g	Transporte de electrones y oxígeno. Sistema Inmunológico.	Fatiga, anemia.	Siderosis.
Cinc 2 - 3 g	Síntesis de proteínas y ácidos nucleicos. Sistema inmunológico.	Depresión, tensión nerviosa, Inhibición del crecimiento y lesiones en la piel.	Interfiere en el metabolismo de hierro y cobre.
Manganeso 1 g	Formación de urea. Metabolismo de piruvato.	Dermatitis, cambios de color en el cabello, hipocolesterolemia.	Daños neurológicos similares el mal de Parkinson.
Cobre 80 mg	Síntesis de cartilago y hueso. Elasticidad en la pared de la aorta. Procesos de óxido reducción.	Desnutrición, anemia, defectos neurológicos.	Enfermedad de Wilson.
Vanadio 15 mg	Metabolismo de lípidos. Regulación de la síntesis de colesterol. Regulador de ATP-asa.	Mortalidad perinatal, inhibición del crecimiento, desregularización del colesterol y afección en el desarrollo de huesos.	Anorexia, nauseas, hipertensión y pérdida de peso.
Níquel 10 mg	Metabolismo de lípidos. Interacción con la absorción de hierro.	Anemia.	Daños en la replicación genética.
Molibdeno 10 mg	En metaloenzimas como: xantina, oxidasas.	Defectos en el metabolismo de xantina.	Síndrome parecido a la gota.
Cobalto 1 - 5 mg	Constituyente de la vitamina B12.	Deficiencia de vitamina B12, anemia.	Daños en el corazón.

b) Influencias estructurales.

Algunos iones metálicos tienen como función producir cambios estructurales del sistema en que se encuentran, provocando la activación o desactivación de éste. El metal también puede ser parte del sitio activo del sistema, un ejemplo es la carboxipeptidasa-A en cuyo sitio activo se encuentra un ion Zn^{2+} , siendo su función la de atraer al sustrato y orientarlo para producir la descarboxilación.

c) Sistemas ácido-base.

Los iones metálicos pueden actuar como ácidos de Lewis pues tienen la capacidad de aceptar pares electrónicos, por lo que pueden presentar un comportamiento ácido-base. En este caso el enlace del ion metálico en el sistema que actúa es fuerte. Algunos de estos iones son:

Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} → en enzimas,

Co^{2+} y Cu^{2+} → transporte de O_2 .

d) Sistemas redox.

Existe una multitud de reacciones redox en los sistemas biológicos en los que intervienen al menos un ion metálico, cuya función es la transferencia de electrones, también pueden incorporarse moléculas como oxígeno. La afinidad que tiene el ion metálico por el sistema en el que actúa es mayor que en los casos anteriores. Algunos iones que presentan este comportamiento son:

Fe^{2+} → Oxidación-reducción del grupo hemo,

Co^{2+} → Formación de hemoglobina,

Cu^{2+} → Catalizador de procesos redox,

Mo^{2+} → Fijación de N_2

1.2 LA BIOINORGÁNICA.

La química inorgánica y especialmente la química de coordinación han contribuido al esclarecimiento del papel que desempeñan los iones metálicos en los sistemas biológicos y por lo tanto, al desarrollo de la bioinorgánica. La bioinorgánica estudia las interacciones entre los iones metálicos y los seres vivos. Algunas de las áreas de investigación de la bioinorgánica son:

1) El estudio de interacciones ion metálico-biomolécula (molécula que pertenece al sistema biológico).

Dentro de este campo de investigación se han realizado estudios sobre la interacción de iones metálicos con las bases purínicas de los ácidos nucleicos y una infinidad de estudios sobre la acción de los iones metálicos con diversas metaloproteínas^{6,7}.

2) El estudio de las interacciones de iones metálicos con compuestos que no forman parte del sistema biológico. De acuerdo con la función que realiza el compuesto se dividen en:

a) Compuestos que son sustitutos de alguna biomolécula, un ejemplo son los compuestos perfluorados que pueden actuar como sustitutos sanguíneos⁸.

b) Compuestos que presentan actividad farmacológica, también llamados fármacos. Existe una gran variedad de estudios sobre fármacos que se han empleado en diversos tratamientos. Entre ellos se encuentra el estudio de

compuestos del ácido nalidíxico, que es un fármaco utilizado en el tratamiento de infecciones del tracto urinario⁹.

Actualmente se conocen numerosos fármacos empleados en el tratamiento del cáncer, el primero del que se tuvo conocimiento fue el cis-diamino-dicloro-platino(II)¹⁰, a partir del cual han surgido una serie de compuestos que presentan actividad anti-tumoral, como el carboplatino y el iproplatino¹¹ que además de tener mayor actividad anticancerígena reducen los efectos colaterales, específicamente la eliminación de su toxicidad renal, pérdida del oído y disminución de náusea y vómito.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.

2.1 EI TRIS(2-BENCIMIDACILMETIL)AMINA (NTB).

El Tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB) es un ligante trípode (Fig. 1) interesante desde el punto de vista de la química de coordinación ya que posee cuatro átomos de nitrógeno potencialmente activos para coordinarse a iones metálicos.

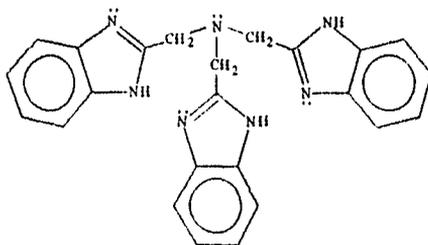


Figura 1. Tris(2-bencimidacil metil)amina (NTB).

2.1.1 PROPIEDADES Y SÍNTESIS.

El NTB es un polvo color blanco tiene un peso molecular de 407g/mol y su punto de fusión es de 270 °C. Es soluble en etanol, metanol, dimetilsulfóxido e insoluble en agua, acetato de etilo y acetona.

Thompson y sus colaboradores¹² informan la síntesis del NTB en 1977 a partir de dos rutas independientes, una involucra la condensación de la ortofenilendiamina con el nitrilo triacetonitrilo y la otra parte de la condensación de la ortofenilendiamina con el ácido nitrilo triacético (Fig. 2).

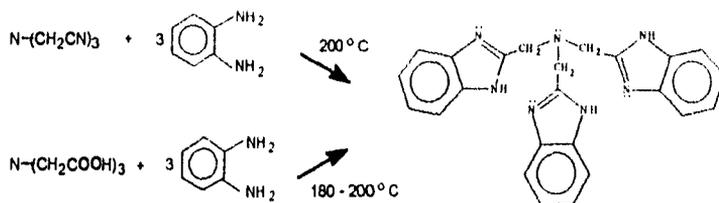


Figura 2. Síntesis del tris(2-benzimidazolil metil)amina.

El NTB utilizado en el presente estudio fue sintetizado en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. por el Dr. Rafael Tapia a partir de ortofenilendiamina y ácido nitrilotriacético. La mezcla de reacción se mantuvo en calentamiento durante tres horas a una temperatura de 200 a 220 °C, posteriormente se adicionaron 100 mL de etanol y se refluxó la disolución durante una hora. Inmediatamente se agregó 10 g de carbón activado manteniendo la mezcla de reacción en reflujo durante cinco minutos, después de filtrar y concentrar la mezcla hasta un volumen de 30 mL, el producto precipitó y se recristalizó con una mezcla etanol-agua.

2.2 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DEL NTB.

En la caracterización del ligante se empleó espectroscopía infrarrojo, espectroscopía electrónica y resonancia magnética nuclear ¹H y ¹³C, que se describen a continuación.

2.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El NTB es una molécula heterocíclica que presenta una serie de bandas de absorción características (Fig. 3 y 4), de acuerdo con las vibraciones de los átomos que la constituyen. La posición de estas bandas proporciona información en los espectros IR de los compuestos de coordinación acerca de los átomos que se coordinan al ion metálico.

Los grupos funcionales que contiene el NTB tienen diferentes modos vibracionales, generan un grupo de bandas que desafortunadamente coinciden en la misma región, por lo que es difícil la asignación para cada una de ellas, sin embargo, se consultó el trabajo reportado por Cordes y Walter¹³ donde se asignan las bandas de absorción IR para el bencimidazol.

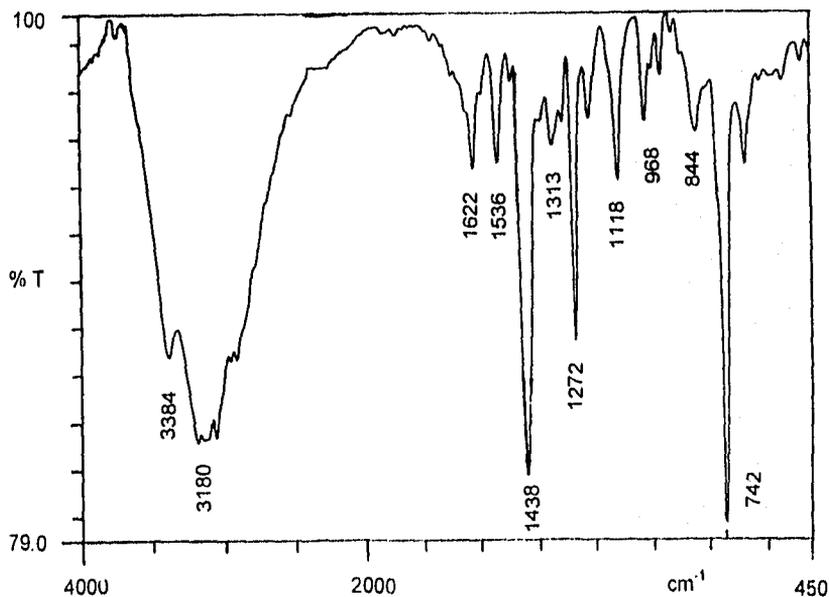


Figura 3. Espectro de infrarrojo del NTB.

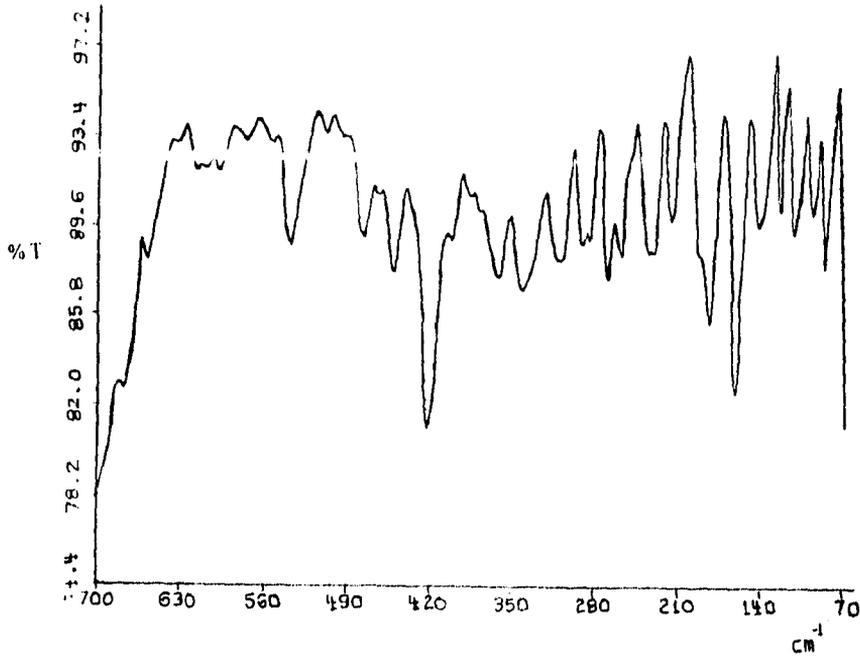


Figura 4. Espectro del NTB en infrarrojo lejano.

En la tabla 2 se presentan los datos de absorción IR para el NTB en la zona de 4000 a 420 cm^{-1} .

Tabla 2. Asignación de las principales bandas en el infrarrojo para el NTB.

VIBRACIÓN.	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	INTENSIDAD DE LA BANDA.
ν NH	3384	fuerte
ν CH del anillo bencénico.	3180, 3056	fuerte
ν NH + ν C=C + estrechamiento del anillo	1622	débil
ν C=N + δ NH	1536	débil
ν C-N + δ anillo imidazólico + ν CH ₂	1438	fuerte
ν C=C + ν C-N	1313	débil
ν C=C + δ CH + estrechamiento del anillo	1272	fuerte
ν CC + δ CH + doblez en el plano del benceno	1118	media
ν CC + δ anillo imidazólico	968	débil
ν CH fuera del plano en el anillo imidazólico + γ CH	844	media
Disustitución orto del anillo + γ CH del benceno	742	fuerte
Torsión del anillo imidazólico	668	débil
γ del anillo	544	débil
γ del anillo	420	media

2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹H.

El estudio de RMN ¹H del NTB permite asignar cada desplazamiento químico a los protones que contiene la molécula, para relacionarlos posteriormente con los correspondientes compuestos de coordinación.

En el espectro de RMN ¹H (Fig. 5) se observa que los protones del grupo -CH₂- son equivalentes y aparecen como un singulete con un desplazamiento de 4.16 ppm que integra para seis protones. Los protones aromáticos se presentan en un conjunto de picos simétricos que corresponden a

un sistema del tipo AA' BB' las señales se observan en 7.58 y 7.18 ppm, cada multiplete integra para seis protones. En 12.1 ppm se presenta un singulete que corresponde al protón del imidazol¹² (Tabla 3).

Tabla 3. Datos de RMN ¹H del NTB en DMSO.

PROTÓN	SEÑAL	DESPLAZAMIENTO QUÍMICO (ppm)
Ha y Hb	Multiplete	7.58
Hc y Hd	Multiplete	7.18
-CH ₂ -	singulete	4.16
NH	singulete	12.1

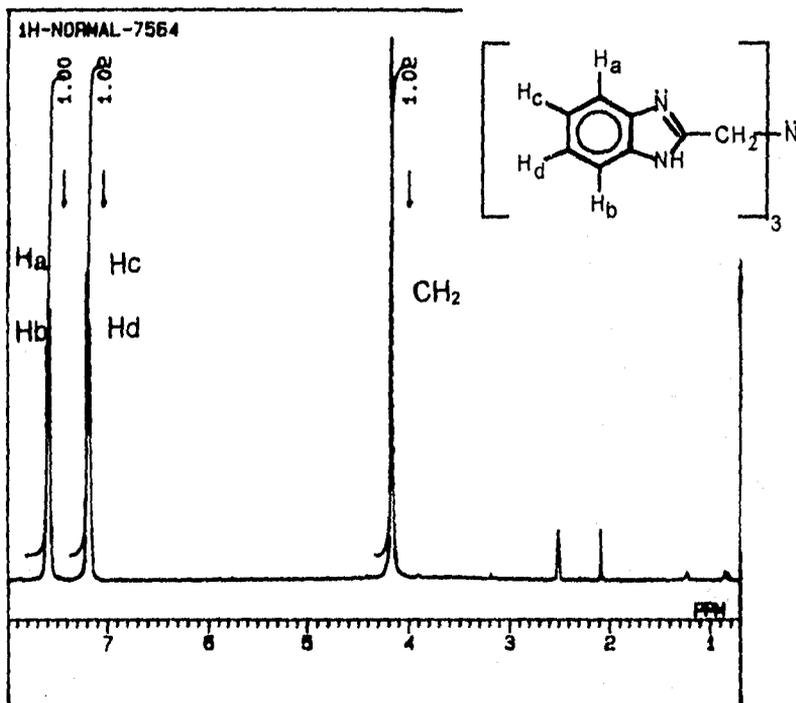


Figura 5. Espectro de RMN ¹H del NTB en DMSO.

2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C .

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del NTB (Fig. 6) permite determinar los valores de desplazamiento químico de cada carbono, para relacionarlos con los correspondientes en los compuestos de coordinación. El espectro muestra cinco señales que corresponden a los cinco tipos de carbonos no equivalentes (Tabla 4).

Debido al tautomerismo que presenta el NTB se observa que los carbonos 4 y 7, 5 y 6, 8 y 9 son equivalentes entre sí.

Tabla 4. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C del NTB en DMSO.

NÚMERO DE CARBONO	DESPLAZAMIENTO QUÍMICO (ppm)
10	51.3
2	152.1
4 y 7	114.7
5 y 6	121.5
8 y 9	139

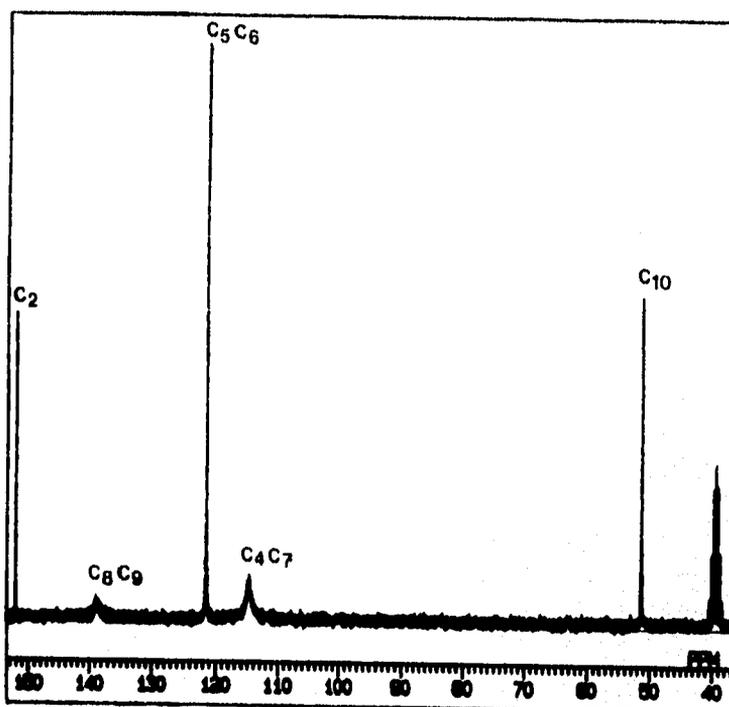
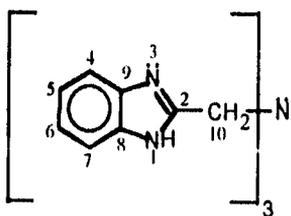


Figura 6. Espectro de RMN de ^{13}C del NTB en DMSO.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA.

La espectroscopia electrónica del NTB en estado sólido (reflectancia difusa) no presenta bandas de absorción en la región de 40000 a 4000 cm^{-1} (250 a 2500 nm).

2.3. ANTECEDENTES DE COMPUESTOS DEL NTB.

Existen estudios sobre la interacción del ligante NTB con iones metálicos^{12, 14, 26} en donde se describe la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación con los metales de transición: Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II) y Fe(III), utilizando como contraiones I^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NCS^- y ClO_4^- .

De acuerdo con los resultados obtenidos por Thompson^{12 y 14} y sus colaboradores los compuestos de coordinación de Co(II) y Zn(II) presentan una geometría de bipirámide trigonal mientras que, los compuestos de Cu(II) y Ni(II) poseen predominantemente una estructura octaédrica. En el caso de la reacción del ligante con CuCl_2 y NiCl_2 proponen compuestos diméricos con geometría octaédrica puenteado a través de cloruros. Posteriormente Reedijk¹⁶ propuso que el compuestos de cobre es un monómero con geometría de bipirámide trigonal.

Buchanan y otros investigadores²² informan la síntesis de un compuesto binuclear de Fe(III) con el ligante NTB, el cual contiene un puente μ -oxo. La geometría alrededor de cada centro metálico es octaédrica, este compuesto se

utiliza como modelo para estudiar el sitio activo de varias proteínas no-hemo de Fe(III) como la hemeritina.

Nishida^{15, 19 y 20} informa la obtención de varios compuestos de coordinación de Fe(III) y Mn(II) con ligantes tripodes, entre ellos el NTB, dichos compuestos presentan una geometría de bipirámide trigonal y se usan como modelo para investigar la relación estructura-actividad en varias enzimas.

Pandey y Mathur²³ obtuvieron una serie de compuestos de coordinación mononucleares y polinucleares de Mn(II) con NTB y el correspondiente N-etil derivado (Et-NTB). Los tres compuestos que informan tienen una estructura de bipirámide trigonal, las sales que emplearon fueron cloruros, percloratos y acetatos. Se tiene interés en estos compuestos para estudiar los sitios activos en enzimas que intervienen en el proceso de la fotosíntesis.

Gregorzik y sus colaboradores^{25, 26} sintetizaron diferentes compuestos de cinc con derivados del NTB, proponen complejos monoméricos con geometrías tetraédricas y de bipirámide trigonal.

2.4 OBJETIVOS.

Existen diferentes derivados bencimidazólicos que presentan actividad farmacológica o herbicida, algunos de éstos se utilizan como bactericidas o como fungicidas en plantas^{27 y 28}. Dada la presencia de iones metálicos de transición en los seres vivos resultó de interés investigar el comportamiento del tris(2-bencimidacil metil)amina (NTB) frente a iones metálicos.

En los estudios realizados con el ligante NTB se han propuesto compuestos de coordinación con diferentes geometrías, sin embargo existe controversia en ciertos compuestos, ya que algunos investigadores proponen dímeros con geometría octaédrica puenteados por halógenos¹², mientras que otros, sugieren complejos monoméricos con geometría de bipirámide trigonal¹⁶.

El objetivo general de la presente investigación es sintetizar compuestos de coordinación del NTB con iones metálicos, determinando el tipo de geometrías que estabiliza el ligante, así como el tipo de compuestos (monómeros o dímeros) que se forman.

Los objetivos específicos son:

- a) Estudiar la influencia de las condiciones de reacción en la síntesis de compuestos de coordinación del ligante tris(2-bencimidacil metil)amina con los iones metálicos: Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II) para ver si es posible estabilizar diferentes estructuras.
- b) Caracterizar cada uno de los compuestos obtenidos por análisis elemental, espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico, espectroscopía electrónica, resonancia magnética nuclear, momento magnético y conductividad eléctrica.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

A continuación se describen los reactivos, el equipo utilizado en la caracterización y el método general de síntesis para los compuestos de coordinación obtenidos.

3.1 REACTIVOS.

En la síntesis de los compuestos obtenidos se utilizó como ligante al tris(2-bencimidacil metil)amina, que fue sintetizado en el Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN.

Las sales metálicas empleadas fueron: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoBr_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , ZnBr_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, todas las sales y los disolventes usados son de grado analítico marca J. T. Baker.

3.2 INSTRUMENTACIÓN.

En la caracterización de los compuestos de coordinación se usaron las técnicas de espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica, momento

magnético, conductividad eléctrica, resonancia magnética nuclear, análisis elemental orgánico y análisis termogravimétrico.

Los espectros IR en la región de 4000 a 450 cm^{-1} se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 599-B, utilizando pastillas de KBr. En el IR lejano (700-70 cm^{-1}) se usó un espectrofotómetro NICOLET FT IR 740 preparando las muestras en pastillas de polietileno.

Los espectros electrónicos se determinaron en el intervalo de 40000 a 4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro Cary 05 de Varian utilizando la técnica de reflectancia difusa, colocando las muestras finamente molidas entre dos cubreobjetos sobre una placa de porcelana. En este mismo equipo se obtuvieron los espectros electrónicos en disolución en el intervalo de 40000 a 5000 cm^{-1} usando como disolvente metanol.

La medición de susceptibilidad magnética se realizó en una balanza Johnson Matthey DG8 5HJ determinándose el momento magnético por el método de Evans para muestras sólidas en polvo.

La conductividad de los compuestos se determinó en un puente de conductividad marca YSI modelo 31, utilizando como disolvente metanol.

Todo el equipo antes mencionado pertenece al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M.

Los análisis elementales orgánicos de los compuestos de coordinación se realizaron en un equipo Perkin-Elmer 240-B en el Departamento de Microanálisis del Imperial College en Londres, Inglaterra y en un microanalizador Fissons EA 1108 del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M.

Los análisis termogravimétricos se obtuvieron en un termoanalizador Dupont 2100 en el Instituto de Materiales de la U.N.A.M. y en un analizador termogravimétrico Shimadzu TGA-50 en la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del I.P.N., bajo atmósfera de nitrógeno con un incremento de 5 °C por minuto desde la temperatura ambiente hasta 350 °C.

Los espectros de RMN ^{13}C y ^1H se obtuvieron en un espectrofotómetro marca Jeol GSX-270 en el Departamento de Química del Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del I.P.N.

3.3 MÉTODO GENERAL DE SÍNTESIS.

En la síntesis de los compuestos del NTB (Fig. 7) se variaron diferentes condiciones de reacción para encontrar las condiciones ideales: disolvente, tiempo de reacción y relación estequiométrica ligante:metal (1:1, 1:2 y 1:4). El disolvente más adecuado es el etanol ya que solubiliza tanto al ligante como a las distintas sales metálicas, además los compuestos obtenidos no son muy solubles en este disolvente. También se utilizó metanol pero presenta la desventaja de que la mayoría de los productos sintetizados son solubles en él y no se favorece la formación de cristales ya que los compuestos son obtenidos hasta la evaporación total del disolvente.

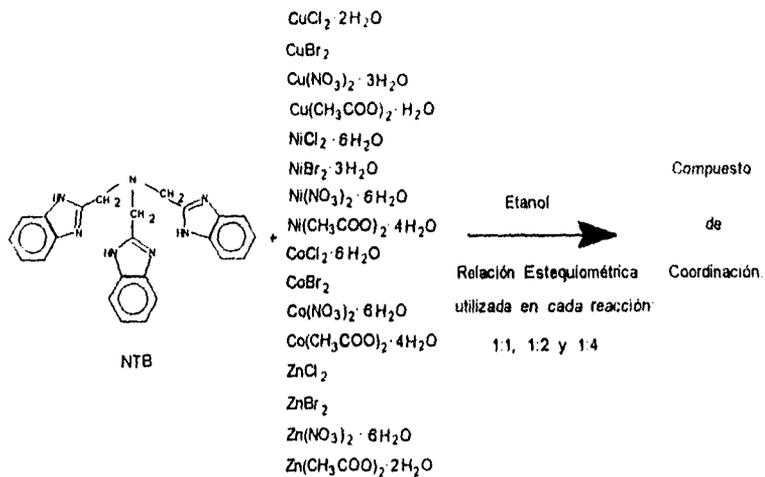


Figura 7. Reacciones de Síntesis.

El método general de síntesis se describe a continuación:

Se pesó la cantidad calculada del NTB y la sal metálica de acuerdo con la relación estequiométrica empleada en la síntesis, se disolvieron el ligante y la sal por separado en 10 mL de etanol caliente, se mezclaron ambas disoluciones manteniendo la mezcla de reacción en calentamiento y agitación constante durante 15 minutos, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. Los compuestos se filtraron y lavaron con etanol frío. En algunos casos el producto precipitó inmediatamente después de mezclar la sal y el ligante, en otros, la evaporación lenta del disolvente permitió la obtención del compuesto.

Para el compuesto obtenido a partir del NTB y CuCl_2 , (con relación estequiométrica 1:4) fue necesario mantener la mezcla de reacción en calentamiento con agitación constante durante 40 minutos.

Los resultados del análisis elemental de los compuestos obtenidos se presentan en las siguientes tablas :

Tabla 5. Análisis elemental de los compuestos de Cu(II) del NTB.

COMPUESTO, COLOR Y RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA Ligante: Metal	ANÁLISIS ELEMENTAL ENC (CAL) / % DE ERROR		
	%C	%H	%N
[Cu(NTB)Cl]Cl·2H ₂ O Amarillo 1:1, 1:2	50.48 (49.86) 1.19	4.20 (4.36) 3.81	16.91 (16.96) 0.32
[Cu(NTB)(H ₂ O)Cl]ClH ₂ O Verde 1:4	49.52 (49.86) 0.71	4.27 (4.36) 1.05	16.63 (16.96) 2.01
[Cu(NTB)Br]Br·H ₂ O Verde 1:1, 1:2	44.13 (44.22) 0.21	3.57 (3.57) 0.0	14.83 (15.11) 1.89
[Cu(NTB)(H ₂ O)NO ₃]NO ₃ Verde 1:1, 1:4	47.65 (47.02) 1.32	3.79 (3.78) 0.24	19.75 (20.56) 3.06
[Cu(NTB)CH ₃ COO]CH ₃ COO·2H ₂ O Verde bandera 1:1, 1:4	53.87 (53.79) 0.13	4.84 (4.99) 1.27	15.86 (15.68) 1.10

ENC: Encontrado. CAL: Calculado.

Tabla 6. Análisis elemental de los compuestos de Ni(II) del NTB.

COMPUESTO, COLOR Y RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA Ligante: Metal	ANÁLISIS ELEMENTAL ENC (CAL) / % DE ERROR		
	%C	%H	%N
1. [Ni(NTB)Cl]Cl·2H ₂ O Azul-verdoso 1:1	50.73 (50.27) 0.84	4.44 (4.40) 0.76	16.60 (17.10) 3.03
2. [Ni(NTB)Cl ₂]·2H ₂ O Azul-verdoso 1:2 y 1:4	50.72 (50.27) 0.83	4.33 (4.40) 1.55	16.77 (17.11) 2.01
3. [Ni(NTB)Br ₂]·H ₂ O Verde pálido 1:1 - 1:4	43.99 (44.76) 1.75	3.47 (3.60) 3.24	15.30 (15.22) 0.48
4. [Ni(NTB)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O Azul 1:1 - 1:4	48.27 (47.39) 1.60	3.67 (3.81) 3.76	20.12 (20.72) 3.01
5. [Ni(NTB)(CH ₃ COO) ₂]·3H ₂ O Azul 1:1 - 1:4	52.60 (52.68) 0.16	5.09 (5.21) 2.38	15.21 (15.36) 0.99

ENC: Encontrado. CAL: Calculado.

Tabla 7. Análisis elemental de los compuestos de Co(II) del NTB.

COMPUESTO, COLOR Y RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA Ligante: Metal	ANÁLISIS ELEMENTAL ENC (CAL) / % DE ERROR		
	%C	%H	%N
1. [Co(NTB)Cl]Cl·2H ₂ O Lila. 1:1	49.57 (50.27) 1.42	4.41 (4.39) 0.33	17.32 (17.16) 0.91
2. [Co(NTB)Br]Br·H ₂ O Lila. 1:1	44.61 (44.74) 0.30	3.62 (3.59) 0.58	14.87 (15.21) 2.35
3. [Co(NTB)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O Rosa. 1:1 - 1:4	47.00 (47.37) 0.80	3.91 (3.81) 2.54	20.67 (20.71) 0.23
4. [Co(NTB)(H ₂ O) ₂](CH ₃ COO) ₂ Morado. 1:1 - 1:4	53.57 (54.19) 1.17	4.87 (3.40) 3.40	15.60 (15.80) 1.28

ENC: Encontrado. CAL: Calculado.

Tabla 8. Análisis elemental de los compuestos de Zn(II) del NTB.

COMPUESTO, COLOR Y RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA Ligante: Metal	ANÁLISIS ELEMENTAL ENC (CAL) / % DE ERROR		
	%C	%H	%N
[Zn(NTB)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O Blanco 1:1 - 1:4	44.27 (44.28) 0.03	4.34 (4.18) 3.68	18.71 (19.36) 3.50

ENC: Encontrado. CAL: Calculado.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para facilitar la discusión de los compuestos obtenidos se organizaron de acuerdo al ion metálico y la geometría, sin embargo la mayoría de los compuestos del NTB presentan el mismo espectro de infrarrojo medio por lo que a continuación se analizará en forma general, indicando los cambios que se observan con respecto al infrarrojo del ligante (ver páginas 8 y 10).

En la zona de 3000 cm^{-1} se presenta un desplazamiento a mayor energía de 3384 a 3398 cm^{-1} para la banda asignada a la vibración $\nu(\text{N-H})$. El espectro infrarrojo del NTB muestra dos bandas asociadas a las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{C-N})$ en 1536 y 1438 cm^{-1} que se desplazan a mayor energía en los compuestos obtenidos ca. 1545 y 1452 cm^{-1} respectivamente, este comportamiento indica que un nitrógeno imidazólico de cada bencimidazol se coordina al ion metálico. En el ligante la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{N-CH}_2^-)$ de la amina terciaria se observa en 1313 cm^{-1} , en los compuestos obtenidos esta banda se presenta a mayor energía en 1334 cm^{-1} este corrimiento sugiere que el nitrógeno central se coordina también al metal. La banda correspondiente a la vibración $\delta(\text{C-H})$ del anillo bencénico en 1272 cm^{-1} sólo se desplaza 4 cm^{-1} en el NTB por lo que la coordinación del metal no la afecta significativamente. La banda asignada a la sustitución orto del anillo bencénico

únicamente presenta un desplazamiento de 4 cm^{-1} conservando su intensidad relativa (Fig. 8).

En base al análisis de la espectroscopía infrarroja se propone que el ligante se coordina al metal a través de los tres nitrógenos bencimidazólicos y el nitrógeno central es decir, el NTB es un ligante tetradentado.

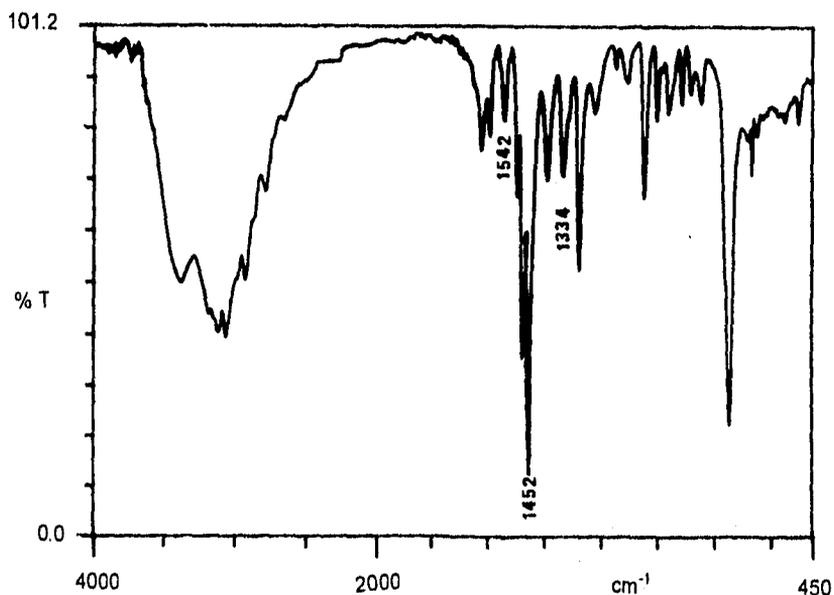


Figura 8. Espectro IR del $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.1 COMPUESTOS DE COBRE.

Al reaccionar el ligante con las diferentes sales metálicas de cobre se obtuvieron cinco compuestos de coordinación, únicamente cuando se empleó CuCl_2 se obtuvieron diferentes compuestos al variar la relación estequiométrica ligante:metal.

4.1.1 COMPUESTOS [Cu(NTB)Cl]Cl·2H₂O y [Cu(NTB)Br]Br·H₂O.

[Cu(NTB)Cl]Cl·2H₂O

En el infrarrojo lejano del compuesto [Cu(NTB)Cl]Cl·2H₂O se observa la banda asociada con la vibración metal-halógeno terminal²⁹ en 290 cm⁻¹ y la vibración metal-nitrógeno¹³ se presenta en 270 cm⁻¹ (Tabla 9).

El espectro de reflectancia difusa muestra una banda centrada en 11400 cm⁻¹ con un hombro en 10300 cm⁻¹, que es característico de un compuesto con geometría de bipirámide trigonal³¹⁻³³ (Fig. 9). En el anexo 1 se puede observar el desdoblamiento de campo cristalino en forma general para compuestos con geometría BPT. En 25400 cm⁻¹ se observa una banda de transferencia de carga de metal a ligante. El espectro electrónico de una disolución en metanol de este mismo compuesto, presenta una banda centrada en 10800 cm⁻¹, el desplazamiento de esta banda con respecto a la observada en reflectancia difusa sugiere que una molécula de disolvente o de agua se coordina al metal, cambiando la geometría de BPT a octaédrica distorsionada, además de acuerdo con los resultados de conductividad obtenidos (Tabla 9) el compuesto es un electrólito 1:1 (anexo 2).

Tabla 9. Datos de infrarrojo lejano, conductividad y momento magnético de los compuesto de Cu(II) del NTB con geometría BPT.

COMPUESTO	$\bar{\nu}(\text{Cu-X}) (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{Cu-N}) (\text{cm}^{-1})$	Λ_M^a	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})^b$
[Cu(NTB)Cl]Cl·2H ₂ O	290	270	70	1.86
[Cu(NTB)Br]Br·H ₂ O	266 y 216	270	70	1.89

X = Cl⁻ o Br⁻

a: En metanol 10⁻³ M.

b: Determinado por el método de Evans.

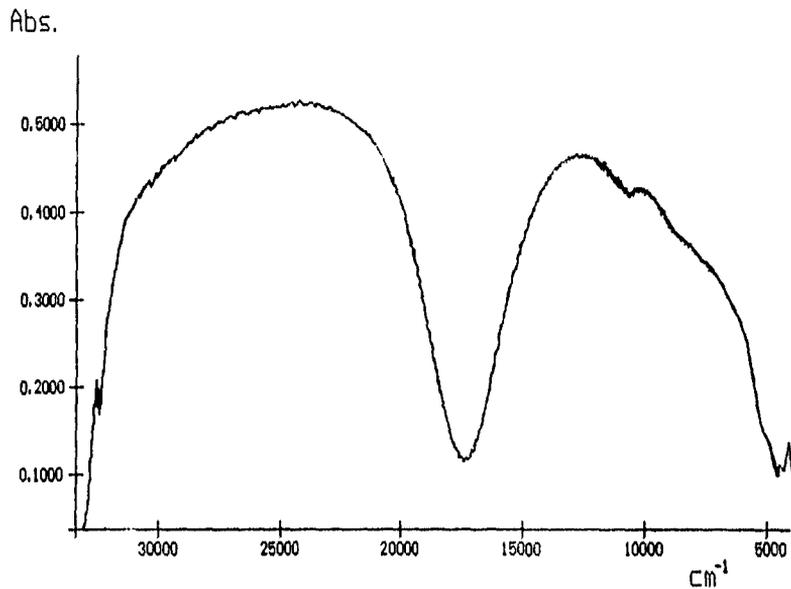


Figura 9. Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El valor del momento magnético (Tabla 9) corresponde para un electrón desapareado como es de esperarse para un complejo de $\text{Cu}(\text{II})$ (anexo 3).

El análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 10) muestra una pérdida en peso de 6.39 % desde 35 hasta 100 °C que corresponde a dos moléculas de agua de cristalización, después se observa que el compuesto es estable en un amplio intervalo de temperatura y en 260 °C se presenta el patrón de descomposición (Tabla 10).

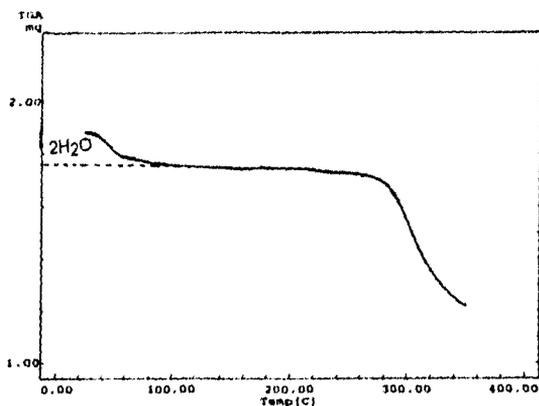


Figura 10. Análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 10. Resultados del análisis termogravimétrico.

COMPUESTO	PÉRDIDA EN PESO (%)			INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)
	PARA:	CAL.	ENC.	
$[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	6.24	6.39	35 - 100
$[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	2.79	3.01	65 - 108

CAL: Calculado. ENC: Encontrado.

$[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$

El compuesto $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta en el infrarrojo lejano las bandas asociadas a la vibración metal-halógeno terminal²⁹ en 266 y 216 cm^{-1} , la vibración metal-ligante¹³ se observa en 270 cm^{-1} (Tabla 9).

Para este compuesto se obtuvo un espectro de reflectancia difusa con una banda centrada en 11300 cm^{-1} con un hombro en 10200 cm^{-1} , por lo que se propone un compuesto pentacoordinado con geometría de bipirámide trigonal³¹⁻³³ (Fig. 11). Este espectro electrónico es similar al observado para el compuesto

análogo con cloro $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el desplazamiento observado al cambiar cloro por bromo en la esfera de coordinación es el que se esperaría. La banda en 25000 cm^{-1} se debe a una transferencia de carga metal-ligante. El espectro electrónico en una disolución de metanol muestra una banda centrada en 10600 cm^{-1} , el corrimiento de la banda con respecto a la reflectancia difusa revela que el compuesto cambia de geometría de BPT a octaédrica distorsionada coordinándose una molécula de disolvente o agua, ya que de acuerdo con los resultados de conductividad el compuesto es un electrólito 1:1 (Tabla 9). El momento magnético se encuentra dentro del intervalo esperado para un compuesto de $\text{Cu}(\text{II})$ con un electrón no apareado³⁴ (Tabla 9).

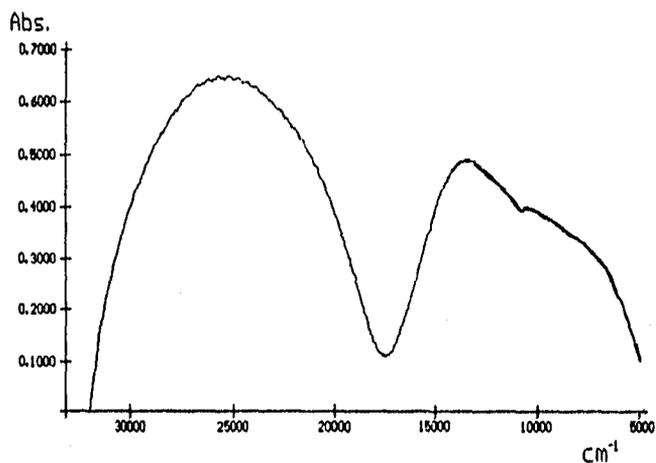


Figura 11. Espectro electrónico en estado sólido de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico (Fig. 12) permite observar en el intervalo de 65 a $108 \text{ }^\circ\text{C}$ la pérdida en peso de 3.01% que equivale a una molécula de agua de cristalización, posteriormente el compuesto es estable hasta $250 \text{ }^\circ\text{C}$ que

empieza su descomposición. Estos resultados son congruentes con la fórmula propuesta para el compuesto (Tabla 10).

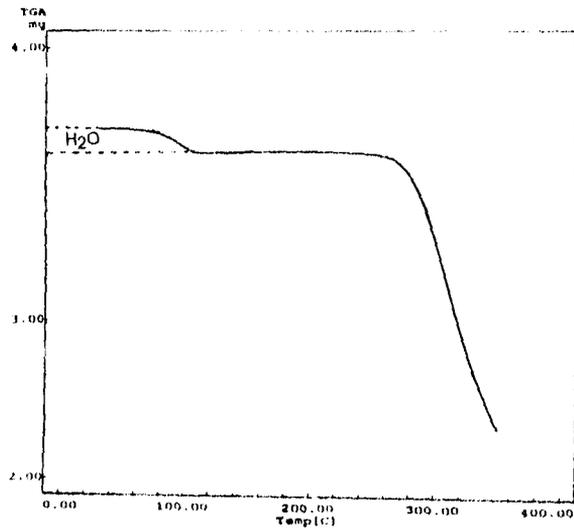


Figura 12. Termograma de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

En base a la caracterización de los compuestos se propone que ambos compuestos presentan geometría BTP y tienen un halógeno coordinado (Fig. 13).

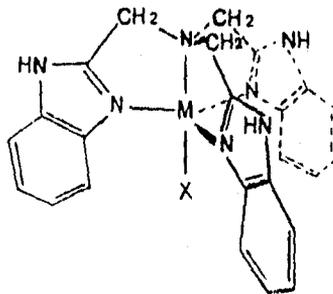


Figura 13. Estructura propuesta para los compuestos $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$, siendo $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ y $\text{X} = \text{Cl}$ o Br .

4.1.2 COMPUESTOS $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ y $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

El compuesto $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ que se obtuvo utilizando la relación estequiométrica ligante-metal 1:4 presenta en el espectro de infrarrojo lejano la banda asociada a la vibración metal-halógeno²⁹ en 286 cm^{-1} , la banda de la vibración $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ ¹³ se observa en 270 cm^{-1} . y la banda en 380 cm^{-1} se asigna a la vibración $\nu(\text{Cu}-\text{OH}_2)$ ³⁵.

En el espectro electrónico en estado sólido y en una disolución de metanol este compuesto muestra un espectro característico de una geometría octaédrica distorsionada con distorsión de Jahn-Teller^{31 · 33}, con dos máximos en 8600 y 13400 cm^{-1} (Fig. 14). Se propone que la molécula de agua y el cloro se encuentran coordinados en posición cis respectivamente, en el anexo 1 se muestra el desdoblamiento de campo cristalino para un compuesto con distorsión de Jahn-Teller. Aproximadamente en 25000 y 31000 cm^{-1} se observan bandas de transferencia de carga. Debido a que no se observa desplazamiento de los máximos de absorción en el espectro en estado sólido al de disolución, se propone que el compuesto conserva la misma geometría, esto es consistente con los resultados de conductividad ya que el compuesto es un electrólito 1:1. El momento magnético corresponde al de un complejo con un electrón desapareado (Tabla 11).

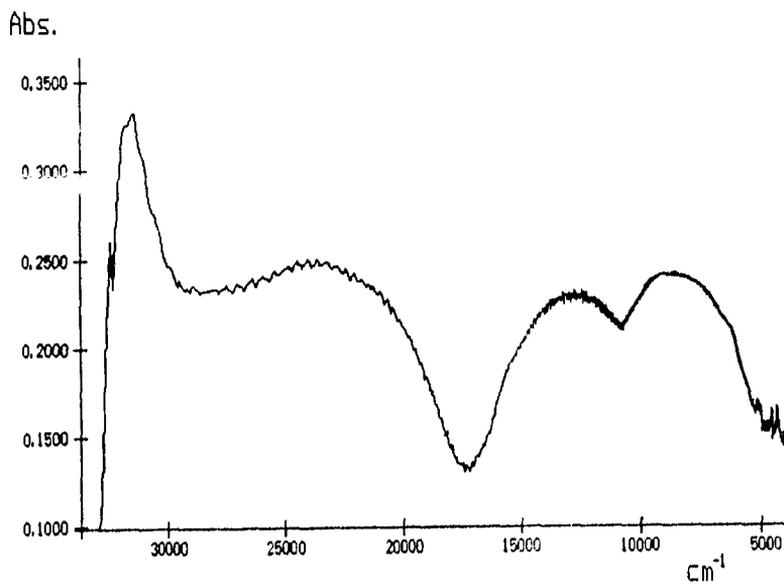


Figura 14. Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 11. Conductividad y momento magnético de los compuestos de cobre con geometría octaédrica distorsionada del NTB.

COMPUESTO	$\Lambda_M(\text{ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2)^a$	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})^b$
$[\text{Cu}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	114	2.08
$[\text{Cu}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$	88	2.04
$[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	c	2.14

^a En metanol 10^{-3} M.

^b Determinado por el método de Evans.

^c El compuesto es insoluble.

El análisis termogravimétrico permite corroborar la fórmula $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 15) para el compuesto ya que en el intervalo de 35 a 70 °C se tiene una pérdida en peso de 3.16 % atribuible a una molécula de agua

de cristalización, posteriormente se observa otra pérdida en peso de 3.21 % que inicia en 107 °C de una molécula de agua de coordinación, la descomposición del compuesto se inicia en 260 °C (Tabla 12).

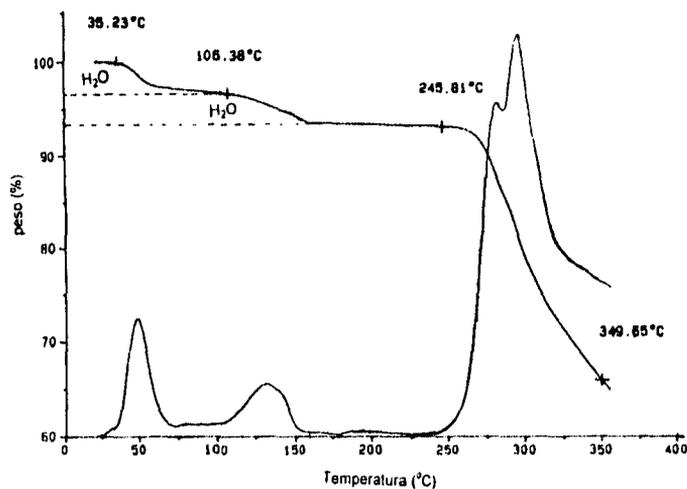


Figura 15. Análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 12. Resultados del análisis termogravimétrico.

COMPUESTO	PÉRDIDA EN PESO (%)		INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)
	PARA:	CAL. ENC.	
$[\text{Cu}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	H_2O	3.12 3.16	35 - 70
	H_2O	3.12 3.21	107 - 160
$[\text{Cu}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$	H_2O	2.93 2.86	103 - 150
$[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	5.95 6.17	30 - 123

CAL: Calculado. ENC.:Encontrado.



Cuando se utilizó nitrato en la síntesis únicamente se obtuvo un compuesto independientemente de la relación estequiométrica empleada. Este compuesto

[Cu(NTB)NO₃(H₂O)]NO₃ muestra en su espectro infrarrojo (Fig. 16) la banda asignada a la vibración asimétrica del nitrato iónico³⁰ en 1384 cm⁻¹ sin embargo, las bandas del nitrato coordinado no se lograron determinar pues se encuentran cubiertas por las bandas del ligante y del nitrato iónico que están en la misma zona. El espectro de infrarrojo lejano de [Cu(NTB)NO₃(H₂O)]NO₃ muestra una banda intensa en 400 cm⁻¹ que se asocia a la vibración $\nu(\text{Cu}-\text{OH}_2)$, las bandas en 341 y 305 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones metal-nitrato³⁵ y la banda en 274 cm⁻¹ se atribuye a la vibración metal-nitrógeno¹³.

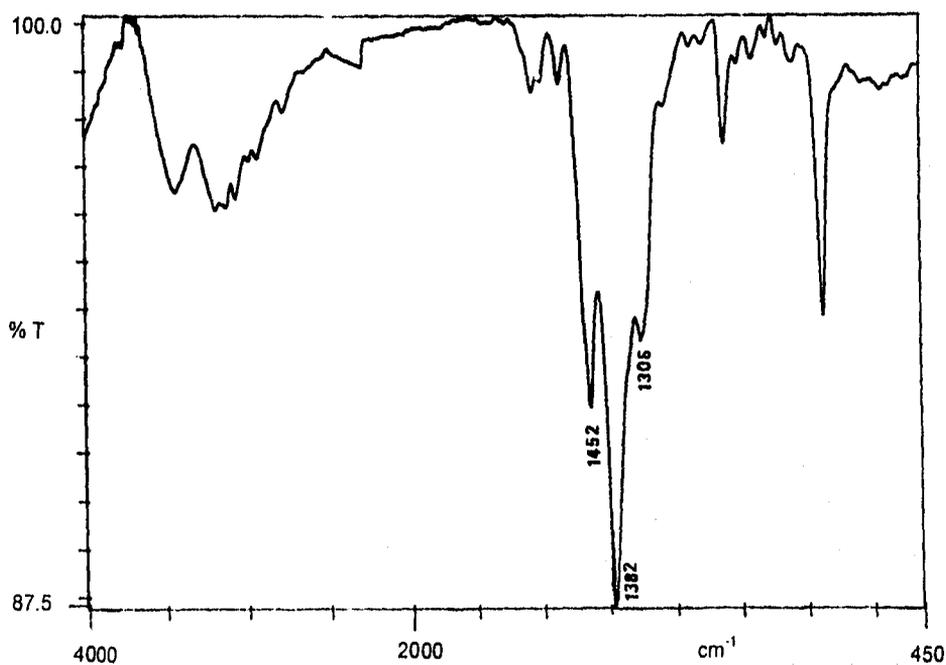


Figura 16. Espectro de infrarrojo medio de [Cu(NTB)NO₃(H₂O)]NO₃.

El espectro electrónico de reflectancia difusa muestra una banda centrada en 14600 cm⁻¹, en esta zona se encuentran los compuestos octaédricos^{18, 31 y 36}

distorsionados de Cu (II) (Fig. 17). Aproximadamente en 25000 y 31000 cm^{-1} se observan bandas de transferencia de carga. El espectro electrónico del compuesto en una disolución de metanol exhibe una banda centrada en 14500 cm^{-1} , esto indica que conserva la geometría.

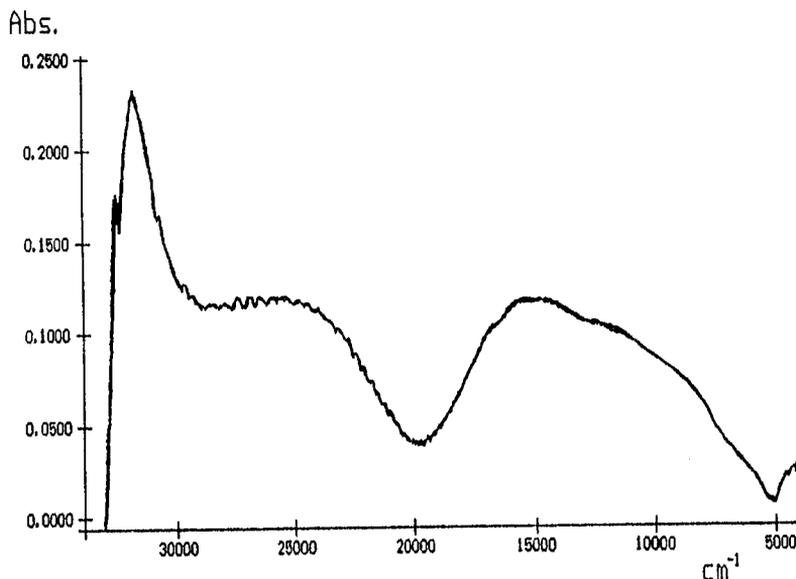


Figura 17. Espectro electrónico en estado sólido de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$.

El análisis termogravimétrico del compuesto $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (Fig. 18) muestra una pérdida en peso de 2.86 % entre 103 y 150 $^{\circ}\text{C}$ que corresponde a una molécula de agua de cristalización, después de dicha pérdida se observa que el compuesto es estable hasta una temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$ en donde se inicia la descomposición térmica del complejo (Tabla 12). El momento magnético es de 2.04 M.B. que concuerda para un compuesto de Cu(II) (Anexo 3) y su conductividad corresponde para un electrólito 1:1 (Tabla 11).

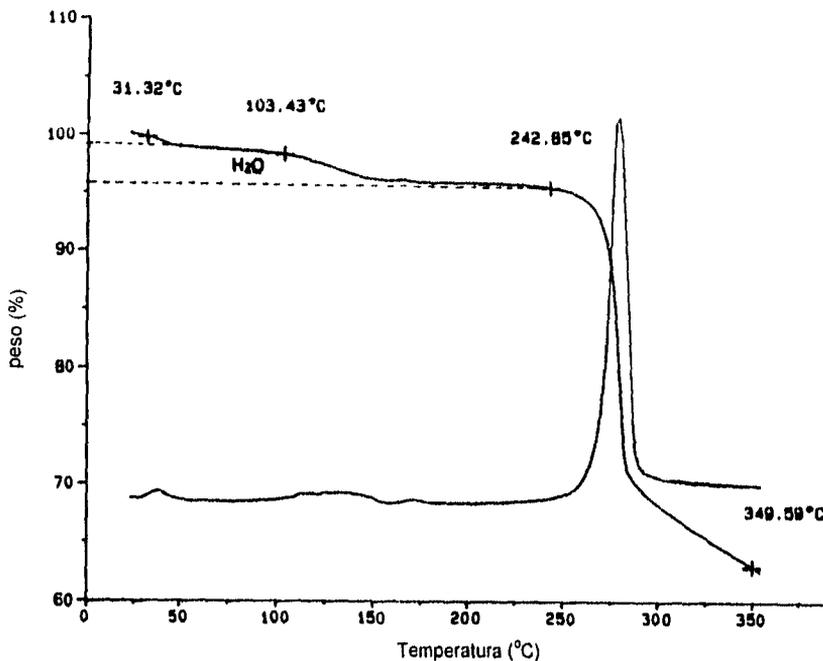
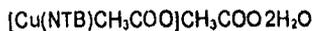


Figura 18. Análisis termogravimétrico del compuesto $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$.



En el infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}2\text{H}_2\text{O}$ la banda asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ no se observa ya que está cubierta por la banda ancha que corresponde a la vibración asimétrica del carboxilo $(\text{COO}^-)^{30}$ en 1556 cm^{-1} , la banda de la vibración simétrica del carboxilo se observa en 1410 cm^{-1} (Fig. 19). Las bandas del acetato coordinado no se lograron determinar ya que se encuentran encimadas con las del acetato iónico y del ligante. El espectro de infrarrojo lejano muestra la banda asignada a la vibración $\nu(\text{M}-\text{N})^{13}$ en 272 cm^{-1} , la

banda intensa asociada a la vibración $\nu(\text{M}-\text{O})^{35}$ del acetato se observa en 340 cm^{-1} .

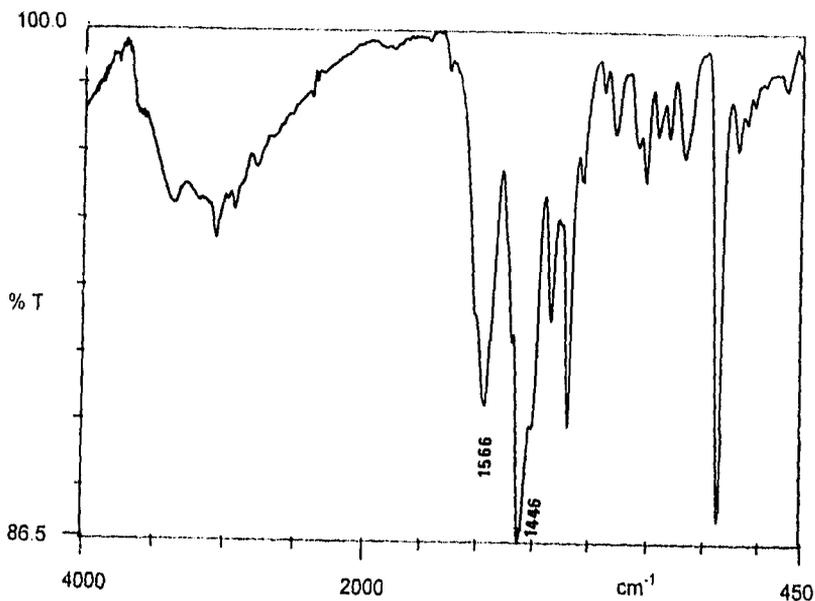


Figura 19. Espectro de IR del $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}_2]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro electrónico de reflectancia difusa (Fig. 20) muestra una banda centrada en 15000 cm^{-1} , en esta zona se encuentran los compuestos octaédricos distorsionados de $\text{Cu}(\text{II})^{16, 31 \text{ y } 38}$. La banda en 25600 cm^{-1} se debe a una transferencia de carga metal-ligante. No fue posible obtener el espectro electrónico en disolución porque el compuesto es poco soluble en los disolventes de uso común.

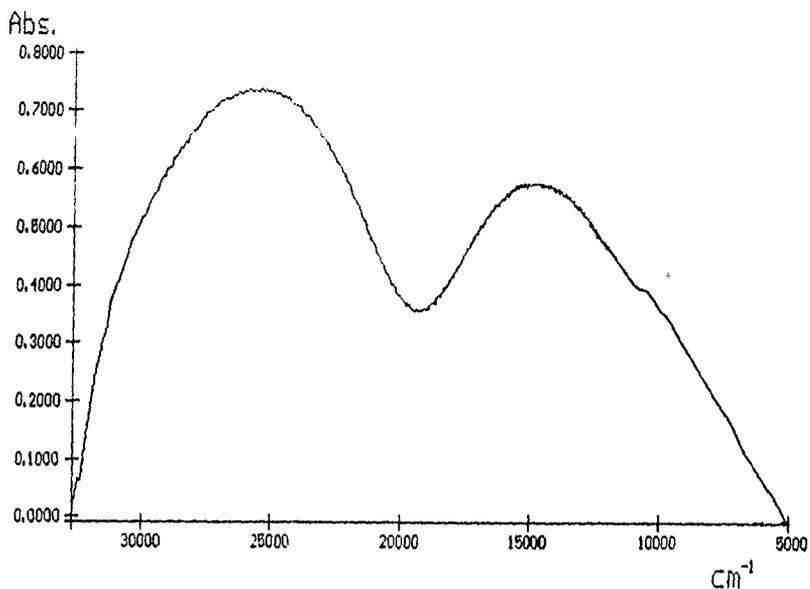


Figura 20. Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En el análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 21) se observa la pérdida en peso de 6.17 % desde temperatura ambiente hasta 123 °C, que equivale a 2 moléculas de agua de cristalización, en el intervalo de 150 a 230 °C se pierde 9.3 % en peso, que se atribuye a una molécula de acetato (Tabla 12). El momento magnético de este compuesto es de 2.14 M.B. que se encuentra dentro del valor esperado para un compuesto de Cu(II) (anexo 2).

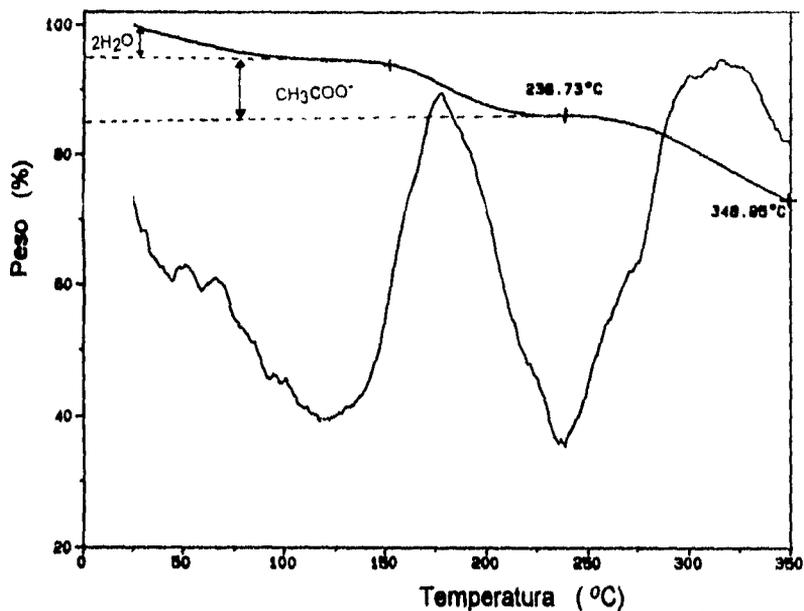


Figura 21. Análisis Termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Integrando los resultados de la caracterización se propone que los compuestos anteriores tienen geometría octaédrica distorsionada (Fig. 22).

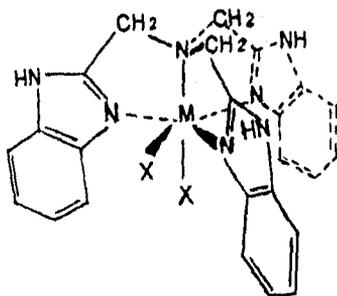


Figura 22. Estructura propuesta para los compuestos $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ y $[\text{Cu}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})](\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ y $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-$ o CH_3COO^- .

4.2 COMPUESTOS DE NÍQUEL.

Se sintetizaron seis compuestos del NTB a partir de sales de níquel, cuando se utilizó NiCl_2 se obtuvieron complejos diferentes al variar la relación estequiométrica.

4.2.1 COMPUESTO $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El complejo $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo utilizando la relación estequiométrica ligante-metal 1:1, en el infrarrojo lejano muestra la banda asociada a la vibración metal-halógeno terminal²⁹ en 252 cm^{-1} , la banda intensa en 280 cm^{-1} se asigna a la vibración metal-nitrógeno¹³.

El espectro de reflectancia difusa del compuesto muestra las bandas de transición electrónica esperadas para un compuesto pentacoordinado con geometría de bipirámide trigonal³⁶ de alto espín, la primera banda no se observa, la segunda se debe a la transición $\nu_2 = {}^3A_{1g}(F), {}^3A_{2g}(F) \leftarrow {}^3E_g(F)$ y aparece como un hombro de la tercera transición en 10700 cm^{-1} . La ν_3 se observa en 14800 cm^{-1} y corresponde a la transición electrónica $\nu_3 = {}^3A_{2g}(F) \leftarrow {}^3E_g(F)$, en 24600 cm^{-1} se presenta la cuarta transición $\nu_4 = {}^3A_{2g}(P) \leftarrow {}^3E_g(F)$ (Fig. 23). De acuerdo con la información en la literatura³⁶, la primera banda de transición es de poca intensidad y en ocasiones no se alcanza a observar o se encuentra encimada con la segunda transición y la ν_2 y ν_3 generalmente se observan como un hombro (anexos 4 y 5). El espectro electrónico en una disolución en metanol muestra que este compuesto cambia su geometría ya que se observan tres bandas centradas en 24900 , 15100 y 10000 cm^{-1} , lo que indica que una molécula de agua o disolvente se coordina al metal cambiando la geometría de BPT a octaédrica. Esto es consistente con la

estructura propuesta para el compuesto ya que en una disolución 10^{-3} M en metanol el complejo mostró ser un electrólito 1:1 ($106 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$). El momento magnético es de 3.22 M.B. por lo que se propone que es un compuesto de Ni(II) de alto spin (anexo 3).

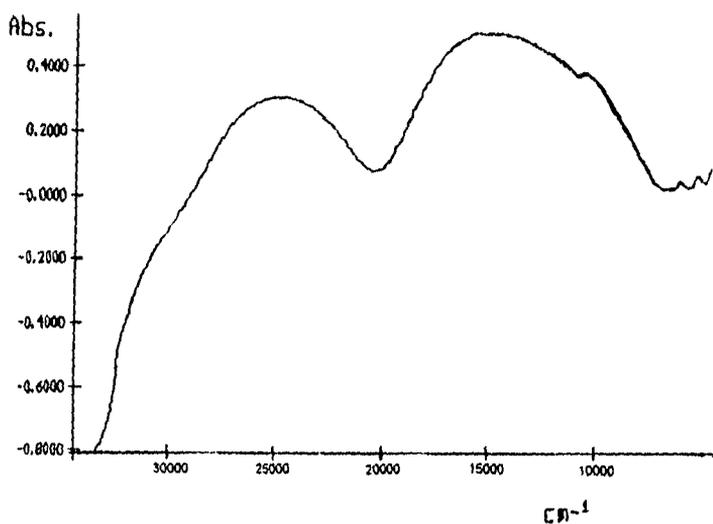


Figura 23. Espectro electrónico de reflectancia difusa de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muestra en el análisis termogravimétrico (Fig. 24) una pérdida en peso de 6.4 % desde temperatura ambiente hasta 100°C que equivale a dos moléculas de aguas de cristalización, posteriormente se observa otra pérdida en peso de 6.3 % en el intervalo de 130 a 250°C que se atribuye a la salida de un átomo de cloro, el patrón de descomposición del compuesto se presenta en 315°C (Tabla 13). También se determinó el peso molecular de este compuesto ya que se encuentra reportado como un dímero puentado por

halógenos¹⁴, sin embargo de acuerdo con el resultado obtenido (471g) se comprobó que el compuesto es un monómero.

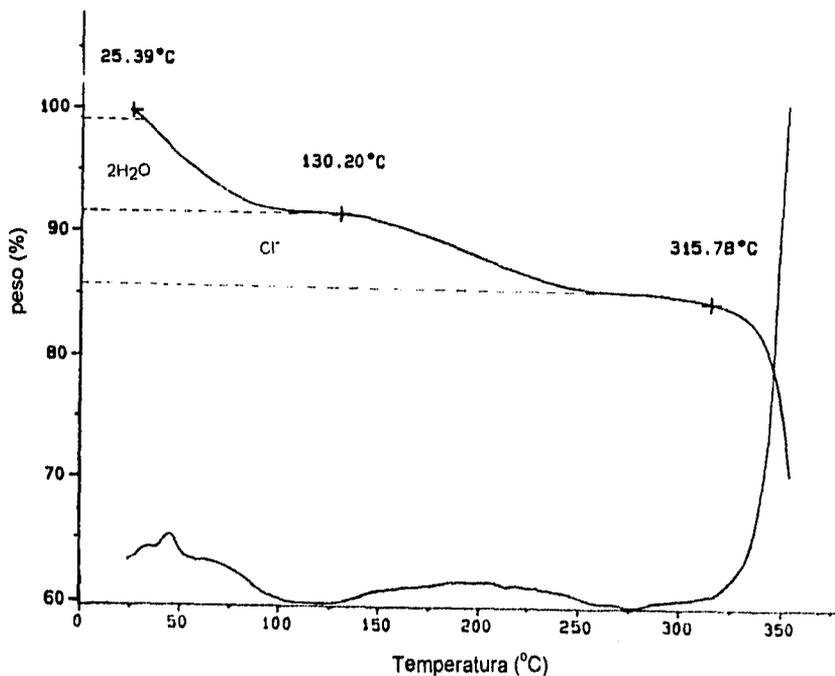


Figura 24. Análisis termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 13. Resultados del análisis termogravimétrico de los compuestos de níquel.

COMPUESTO	PÉRDIDA EN PESO (%)			INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)
	PARA:	CAL.	ENC.	
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	6.29	6.4	26 - 100
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	6.29	6.1	30 - 88
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	2.79	2.68	33 - 80
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	2.96	2.84	35 - 75
$[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_2\text{O}$	8.45	8.49	60 - 140

CAL: Calculado ENC: Encontrado.

4.2.2 COMPUESTOS $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El compuesto $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que se sintetizó utilizando la relación estequiométrica ligante-metal 1:2 y 1:4, muestra en su espectro de infrarrojo lejano las bandas correspondientes a la vibración metal-halógeno²⁹ y metal-nitrógeno¹³ (tabla 14).

Tabla 14. Bandas en infrarrojo lejano de los compuestos de Ni^{2+} con geometría octaédrica.

COMPUESTO	$\bar{\nu}(\text{M-X}) \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{M-N}) \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{M-O}) \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	252	285	---
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	233	280	---
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	---	286	327, 308
$[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	---	280	330

El espectro electrónico en estado sólido de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 25) es característico de los compuestos de $\text{Ni}(\text{II})$ con geometría octaédrica, ya que se observan las tres bandas debidas a las transiciones electrónicas: $\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, $\nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ y $\nu_3 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ (anexo 4) El espectro electrónico en una disolución del compuesto en metanol (Tabla 15) indica que la geometría del complejo se conserva sin embargo, se observa un ligero desplazamiento en las tres bandas, lo que indica que posiblemente un cloruro sale de la esfera de coordinación y se coordina una molécula de agua o disolvente, esto se encuentra apoyado por los resultados de conductividad que

revelan que el compuesto es un electrólito 1:1 en una disolución 10^{-3} M en metanol ($107 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$).

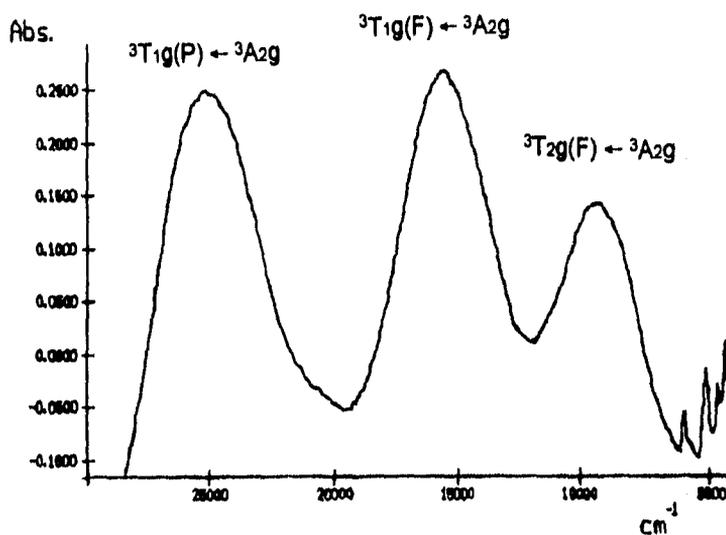


Figura 25. Espectro electrónico en estado sólido de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 15. Bandas en el espectro electrónico de los compuestos octaédricos de níquel con NTB.

COMPUESTO ^a	TRANSICIONES ELECTRÓNICAS.	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ SÓLIDO / DISOLUCIÓN
[Ni(NTB)Cl ₂] \cdot 2H ₂ O	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ $\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ $\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	9200 / 9500 10 Dq 15504 / 16025 24938 / 25250
[Ni(NTB)Br ₂] \cdot H ₂ O	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ $\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ $\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	8900 / 9400 10 Dq 15150 / 15770 24400 / 25300
[Ni(NTB)NO ₃] \cdot NO ₃ \cdot H ₂ O	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ $\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ $\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	9750 / 9750 10 Dq 16900 / 16800 24900 / 25100
[Ni(NTB)(CH ₃ COO) ₂] \cdot 3H ₂ O	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ $\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ $\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	9980 / 9900 10 Dq 16400 / 16500 25500 / 25700

a: Compuesto propuesto en estado sólido.

Para los compuestos octaédricos de Ni(II) la primera banda de transición electrónica ν_1 , corresponde al valor del 10 Dq y en la tabla anterior se observa claramente como el desdoblamiento del campo cristalino aumenta conforme aumenta la fuerza del ligante coordinado al átomo metálico.

El análisis termogravimétrico de [Ni(NTB)Cl₂] \cdot 2H₂O (Fig. 26) corrobora el compuesto propuesto, ya que muestra una pérdida en peso de 6.1 % de temperatura ambiente a 88 °C, esta pérdida es atribuible a dos moléculas de agua

de cristalización, se observa que el compuesto es muy estable ya que la descomposición de éste inicia en 330 °C (Tabla 13). Su momento magnético corresponde al de un compuesto de Ni(II) (Tabla 16).

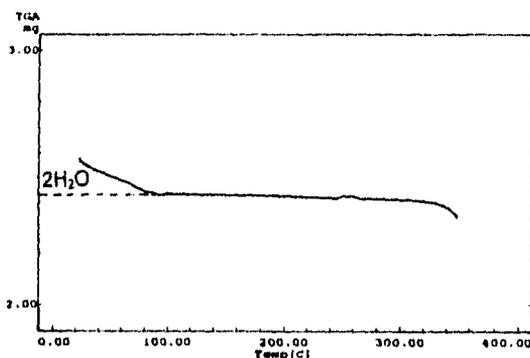


Figura 26. Análisis termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 16. Conductividad y momento magnético de los compuestos octaédricos del NTB obtenidos a partir de sales de níquel.

COMPUESTO	$\Lambda_m (\text{mho}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2)^a$	$\mu_{\text{eff}} (\text{M.B.})^b$
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	107	3.07
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	3.11
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	120	3.05
$[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60	3.12

^a En metanol 10^{-3} M.

^b Determinado por el método de Evans.

$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El compuesto $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ muestra en el infrarrojo lejano las bandas asociadas a la vibración metal-halógeno terminal²⁹ y metal-nitrógeno¹³ (Tabla 14).

En el espectro electrónico en estado sólido (Fig. 27) se observan las tres bandas características de los compuestos de Ni(II) con geometría octaédrica, sin embargo el espectro electrónico de una disolución en metanol del compuesto muestra el corrimiento de estas bandas a mayor energía, lo que sugiere el desplazamiento de un bromuro por una molécula de disolvente o agua (Tabla 15), esto es congruente con la conductividad del compuesto en una disolución 10^{-3} M en metanol, pues se observa que el $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ es un electrólito 1:1 (Tabla 16).

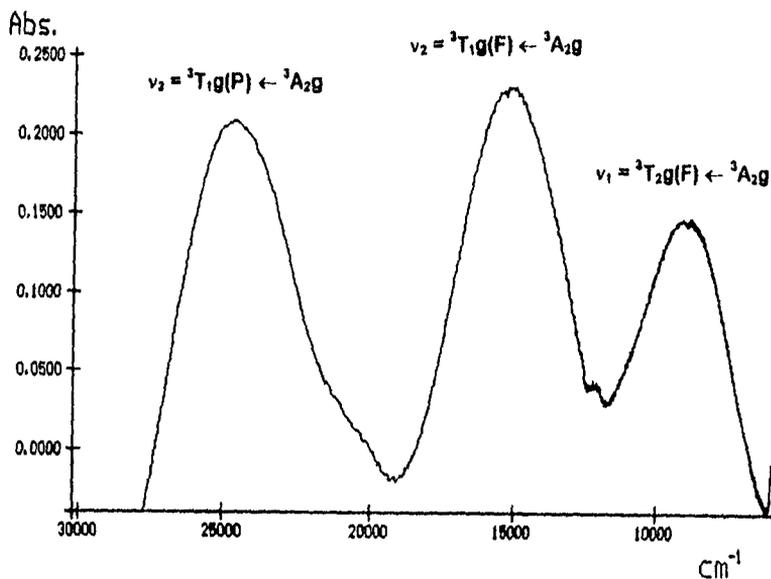


Figura 27. Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En el análisis termogravimético del compuesto $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 28) se detecta una pérdida en peso de 2.68 % de 33 a 80 °C que equivale a una molécula de agua de cristalización, después de esta pérdida el compuesto es estable en un amplio intervalo de temperatura (Tabla 13). El momento magnético

del compuesto es de 3.11 M.B. que corresponde a un compuesto de Ni(II) con dos electrones desapareados (Anexo 3)

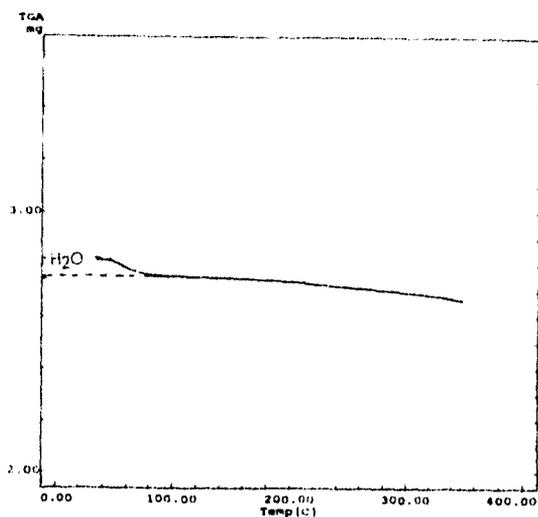


Figura 28. Análisis termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Br}_2]\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$

El compuesto $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$ presenta en su espectro infrarrojo la banda correspondiente a la vibración asimétrica del nitrato iónico³⁰ en 1384 cm^{-1} (Fig. 29), pero no fue posible asignar las bandas del nitrato coordinado ya que se encuentran encimadas con las bandas del ligante y del nitrato iónico. En el infrarrojo lejano se observan las bandas correspondientes a las vibraciones metal-nitrato³⁵ en 327 y 308 cm^{-1} y metal-nitrógeno¹³ en 286 cm^{-1} (Tabla 14)

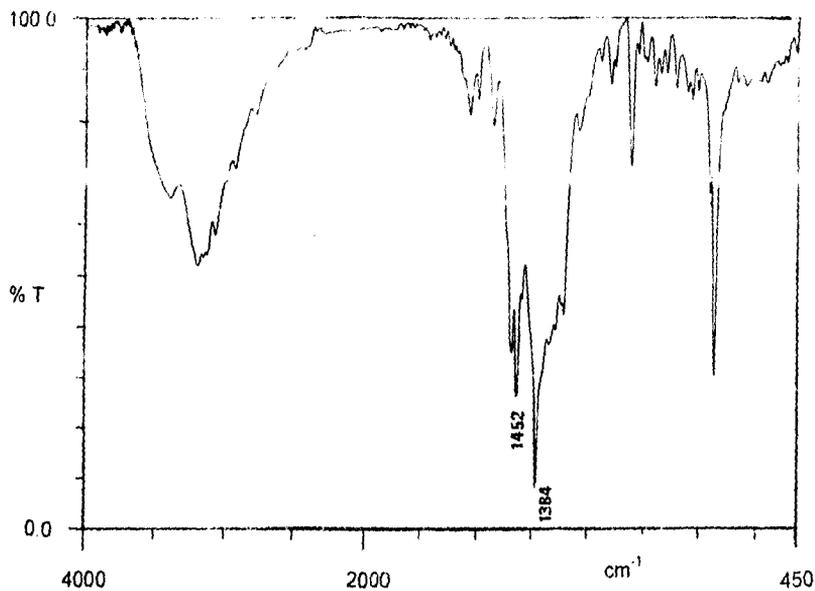


Figura 29. Espectro de infrarrojo de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros electrónicos en estado sólido y disolución (en metanol) de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 30) muestran las tres bandas de un compuesto de Ni(II) con geometría octaédrica, debido a que no se observa desplazamiento de las bandas en los espectros se propone el mismo compuesto en estado sólido y disolución (Tabla 15), esto es consistente con la conductividad observada en una disolución 10^{-3} M en metanol del compuesto que fue de $120 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ y corresponde para un electrólito 1:1.

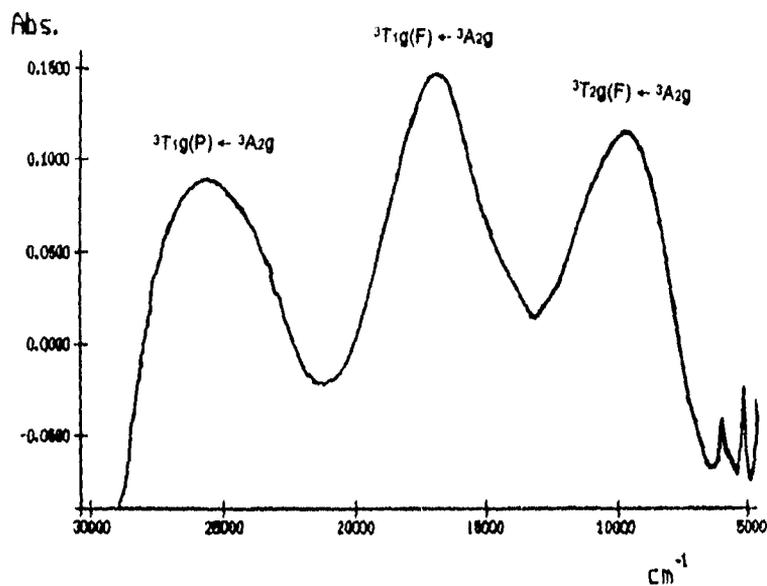


Figura 30. Espectro electrónico en estado sólido de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 31) muestra aproximadamente en $50\text{ }^\circ\text{C}$ una pérdida en peso de 2.84 % que corresponde a una molécula de agua de cristalización, posteriormente se observa un comportamiento estable en un intervalo amplio de temperatura ya que no se observa ninguna pérdida de peso y la descomposición térmica del compuesto se presenta a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 13). El momento magnético del compuesto corresponde para un compuesto de Ni(II) con dos electrones desapareados (Tabla 16). Integrando la información de todos los análisis se propone que el nitrato se encuentra coordinado en forma bidentada.

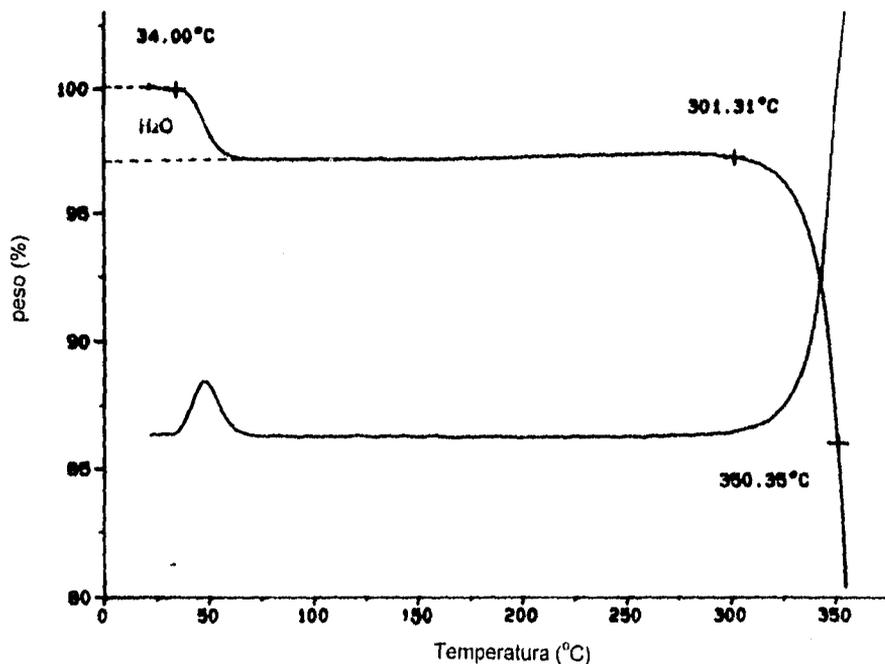
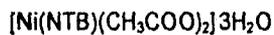


Figura 31. Análisis Termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



El espectro de infrarrojo medio del compuesto $[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 32) muestra las dos bandas asignadas a la vibración simétrica y asimétrica del carboxilo³⁰ en 1420 y 1570 cm^{-1} respectivamente, esta última cubre a la banda que corresponde a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$. En el infrarrojo lejano se observa la vibración $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ ³⁵ del acetato en 330 cm^{-1} , la banda en 280 cm^{-1} se asigna a la vibración metal-nitrógeno¹³ (Tabla 14).

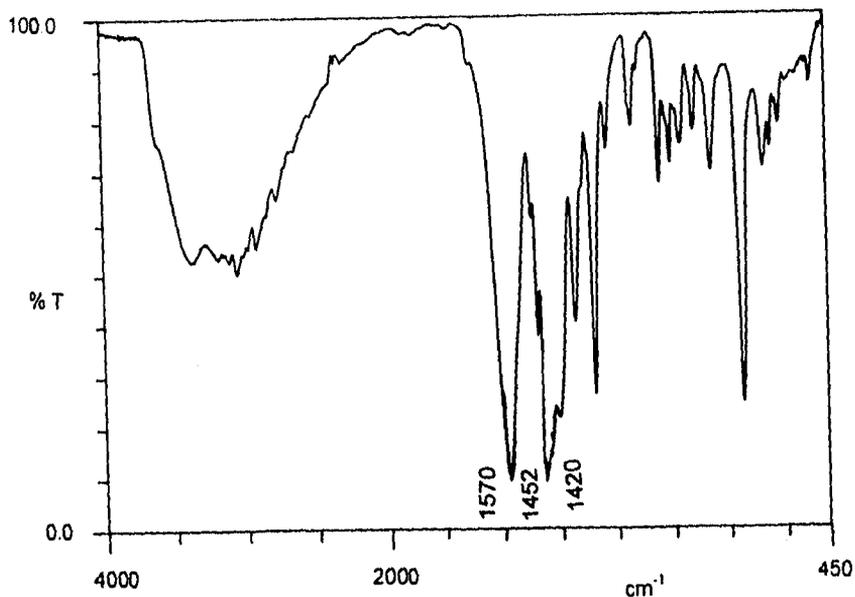


Figura 32. Espectro de infrarrojo medio de $[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de reflectancia difusa de este compuesto presenta las tres bandas de un compuesto de Ni(II) con geometría octaédrica (Fig. 33) (Anexo 4), no se observa desplazamiento de estas bandas en el espectro electrónico en disolución (metanol), lo que indica que se tiene el mismo compuesto en estado sólido y disolución (Tabla 15). La conductividad revela que el compuesto no es un electrólito (Tabla 16), esto es congruente con el compuesto propuesto.

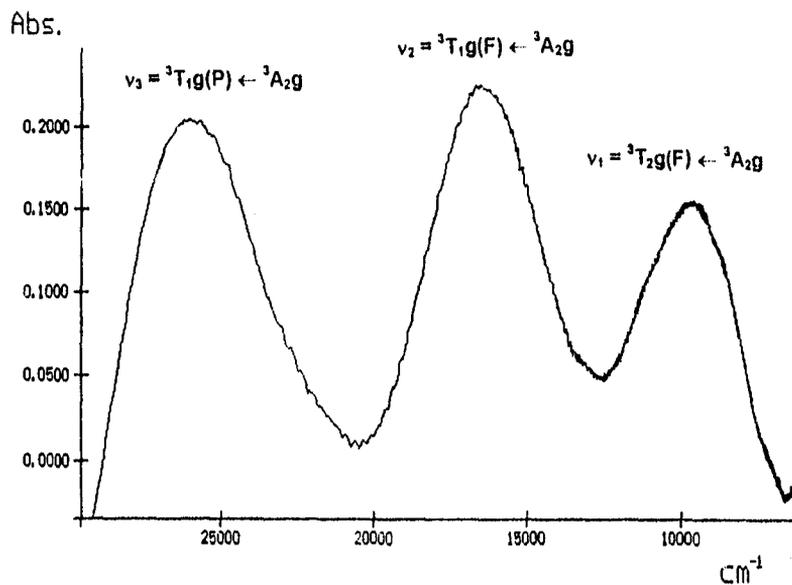


Figura 33. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En el análisis termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 34) se observa una pérdida en peso de 8.49 % desde 60 °C hasta 140 °C que se atribuye a tres moléculas de agua de cristalización, posteriormente se observa el patrón de descomposición del compuesto (Tabla 13). El momento magnético es de 3.12 M.B. como es de esperarse para un compuesto de Ni(II) con dos electrones desapareados (Anexo 3).

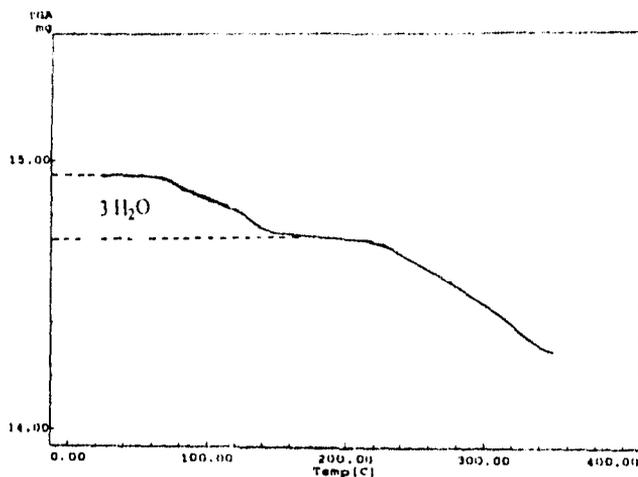


Figura 34. Análisis termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4.3 COMPUESTOS DE COBALTO.

Se sintetizaron cuatro compuestos del NTB a partir de sales de cobalto. Como ya se mencionó anteriormente, los espectros de infrarrojo medio de todos los compuestos son muy similares y su comportamiento indica que el NTB se coordina en forma tetradentada al metal, por medio del nitrógeno central y cada uno de los tres nitrógenos bencimidazólicos.

4.3.1 COMPUESTOS $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El espectro de infrarrojo lejano de $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muestra una banda en 275 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu(\text{M}-\text{N})^{13}$ y en 285 cm^{-1} se observa la banda asociada a la vibración $\nu(\text{Co}-\text{Cl})^{29}$ (Tabla 17).

Tabla 17. Datos de infrarrojo lejano de los compuestos de Co(II) del NTB con geometría de BPT.

COMPUESTO	$\bar{\nu}(\text{M-X})$ cm^{-1}	$\bar{\nu}(\text{M-N})$ cm^{-1}	Λ_M^a ($\text{ohm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$)	μ_{eff} (M.B.) ^b
[Co(NTB)Cl]Cl·2H ₂ O	285	275	75	4.50
[Co(NTB)Br]Br·2H ₂ O	224	275	80	4.48
[Co(NTB)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O	322	285	80	4.55

^a En metanol 10⁻³ M.

^b Determinado por el método de Evans.

El espectro de reflectancia difusa de [Co(NTB)Cl]Cl·2H₂O (Fig. 35) muestra las bandas esperadas para un compuesto de Co(II) con geometría de bipirámide trigonal^{36, 37} (Anexos 4 y 5), que corresponden a las siguientes transiciones electrónicas $\nu_1 = {}^4A_1''$, ${}^4A_2''(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$, $\nu_2 = {}^4E''(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$, $\nu_3 = {}^4E'(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$ y $\nu_4 = {}^4A_2'(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$. La quinta transición $\nu_5 = {}^4E''(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$ se encuentra junto con la ν_4 . En el espectro electrónico de una disolución del compuesto en metanol se observa el mismo tipo de espectro, con un pequeño desplazamiento de la segunda y tercera banda, lo que indica que la geometría del compuesto se conserva^{16, 33 y 37}, en este espectro si se observa la ν_5 en 17120 cm^{-1} pero la banda correspondiente a ν_1 no fue posible observarla porque en esta zona el disolvente absorbe intensamente y cubre la transición electrónica del compuesto (Tabla 18).

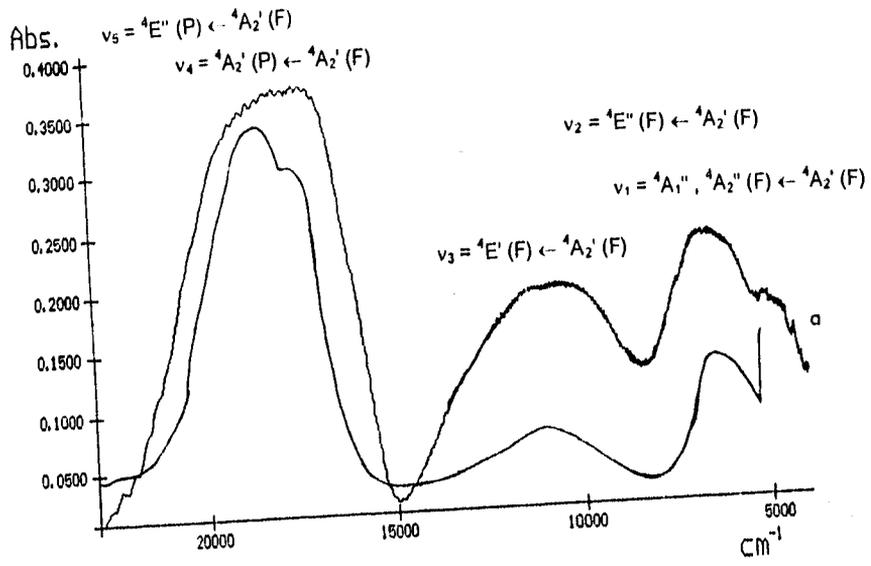


Figura 35. Espectro electrónico de $[Co(NTB)Cl]Cl \cdot 2H_2O$ a) en estado sólido y b) en disolución.

Tabla 18. Espectro electrónico de los compuestos con fórmula mínima $[\text{Co}(\text{NTB})\text{X}]\text{X}$
(donde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- ó NO_3^-).

COMPUESTO	TRANSICIONES ELECTRÓNICAS	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) SÓLIDO / DISOLUCIÓN
$[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\nu_1 = {}^4\text{A}_1''$, ${}^4\text{A}_2'' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_2 = {}^4\text{E}'' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_3 = {}^4\text{E}' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_4 = {}^4\text{A}_2' (\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$	4880 / a 6500 / 6600 10900 / 10900 18150 / 18115, 17120 ^b
$[\text{Co}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\nu_1 = {}^4\text{A}_1''$, ${}^4\text{A}_2'' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_2 = {}^4\text{E}'' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_3 = {}^4\text{E}' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_4 = {}^4\text{A}_2' (\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$	4600 / a 6350 / 6400 11200 / 11250 17600 / 17550, 16800 ^b
$[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\nu_1 = {}^4\text{A}_1''$, ${}^4\text{A}_2'' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_2 = {}^4\text{E}'' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_3 = {}^4\text{E}' (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$ $\nu_4 = {}^4\text{A}_2' (\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2' (\text{F})$	4700 / a 7150 / 7100 13000 / 13050 19300 / 19250, 18400 ^b

a = Banda no observada porque la intensa absorción del disolvente cubre la banda de transición.

b = Hombro que corresponde a la ν_5 .

El momento magnético de $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es de 4.50 M.B. que corresponde a un compuesto de $\text{Co}(\text{II})$ de alto espín con tres electrones desapareados (Anexo 3). Su termograma (Fig. 36) muestra una pérdida en peso de 5.97% desde temperatura ambiente hasta 100 °C que equivale a dos moléculas de agua de cristalización, se observa que el compuesto es estable en un intervalo amplio de temperatura (Tabla 19).

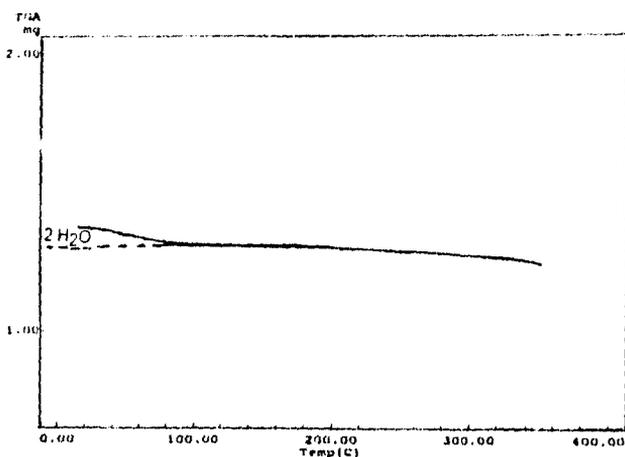


Figura 36. Análisis termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 19. Resultados del análisis termogravimétrico de los compuestos de cobalto.

COMPUESTO	PÉRDIDA EN PESO (%)		INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)
	PARA:	ENC.	
$[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	6.10 5.97	30 - 100
$[\text{Co}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	5.58 5.46	30 - 110
$[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	2.95 2.95	59 - 100
$[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$	$2\text{H}_2\text{O}$	5.80 6.04	160 - 230

ENC: Encontrado. CAL: Calculado.

$[\text{Co}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En el espectro de infrarrojo lejano del compuesto $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observan las bandas correspondientes a la vibración metal-halógeno terminal²⁸ y metal-nitrógeno¹³ (Tabla 17). El espectro electrónico de reflectancia difusa (Fig. 37) muestra las bandas características de un compuesto de $\text{Co}(\text{II})$ con geometría de bipirámide trigonal (Anexos 4 y 5), por la forma de las bandas se puede decir

que el compuesto se encuentra poco distorsionado (Tabla 18). En el espectro electrónico en disolución (metanol) se observa que la geometría del compuesto se conserva^{16, 33 y 37}. Los resultados de conductividad en una disolución 10^{-3} M del complejo en metanol muestran que el compuesto es un electrólito 1:1 (Tabla 17) lo que confirma el compuesto propuesto.

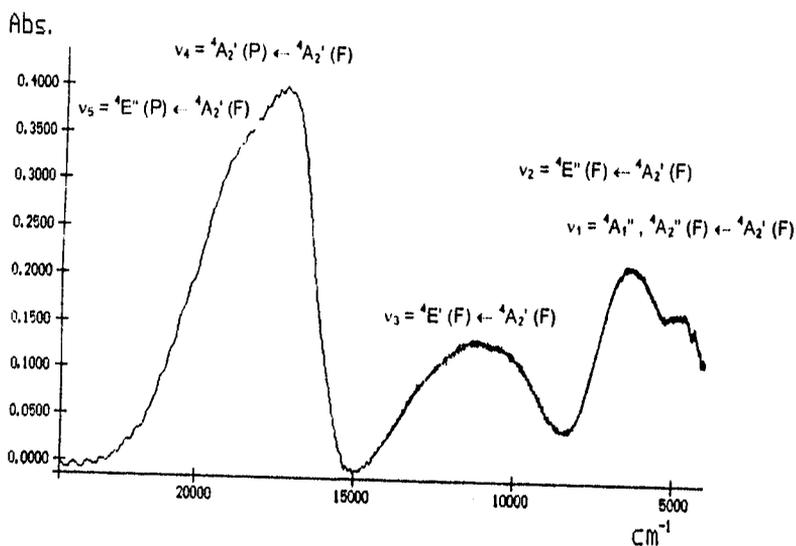


Figura 37. Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El momento magnético de este compuesto es de 4.48 M.B. (Tabla 17), por lo que se trata de un compuesto de Co(II) de alto espín con tres electrones desapareados (Anexo 3).

El termograma de $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 38) muestra una pérdida en peso de 5.4% desde 30 a 110 °C que se atribuyen a dos moléculas de agua de

crystalización, se observa que el compuesto es estable en un intervalo amplio de temperatura y en 243 °C se presenta el patrón de descomposición (Tabla 19).

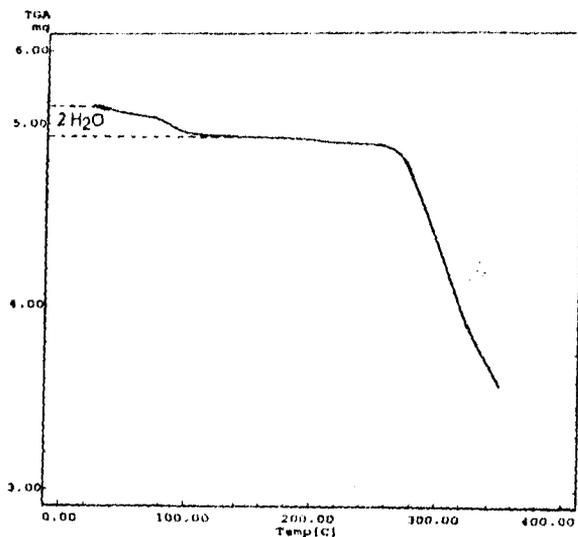


Figura 38. Análisis termogravimétrico de [Co(NTB)Br]Br·2H₂O.

[Co(NTB)NO₃]NO₃·H₂O

El compuesto [Co(NTB)NO₃]NO₃·H₂O muestra en el espectro de infrarrojo medio la banda asignada a la vibración asimétrica del nitrato iónico³⁰ en 1384 cm⁻¹, las bandas del nitrato coordinado no se observan pues seguramente se encuentran cubiertas por las bandas del nitrato iónico y del ligante. En el infrarrojo lejano (Fig. 39) se observa la banda correspondiente a la vibración metal-nitrato³⁵ en 322 cm⁻¹, la banda asignada a la vibración $\nu(\text{Co-N})$ ¹³ se observa en 285 cm⁻¹.

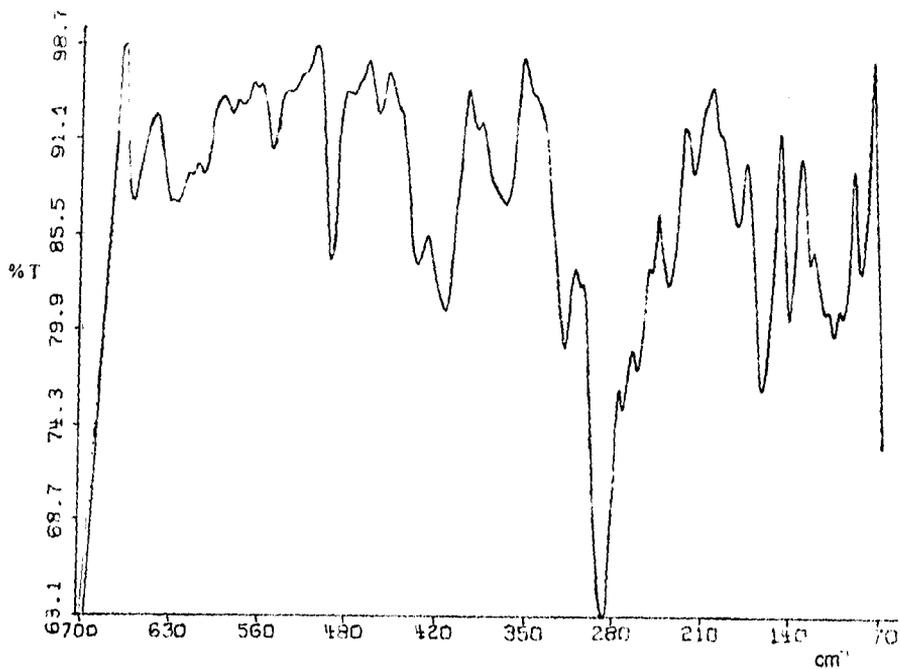


Figura 39. Espectro de infrarrojo lejano de $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El espectro de reflectancia difusa de $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 40) exhibe las bandas típicas de los compuestos de $\text{Co}(\text{II})$ con geometría de bipirámide trigonal (Tabla 18), en el espectro electrónico de una disolución en metanol del compuesto se conservan las bandas por lo que se propone la misma geometría en disolución y estado sólido, lo anterior se encuentra apoyado por los resultados de conductividad, ya que en una disolución 10^{-3} M en metanol el complejo es un electrólito 1:1 (tabla 17)

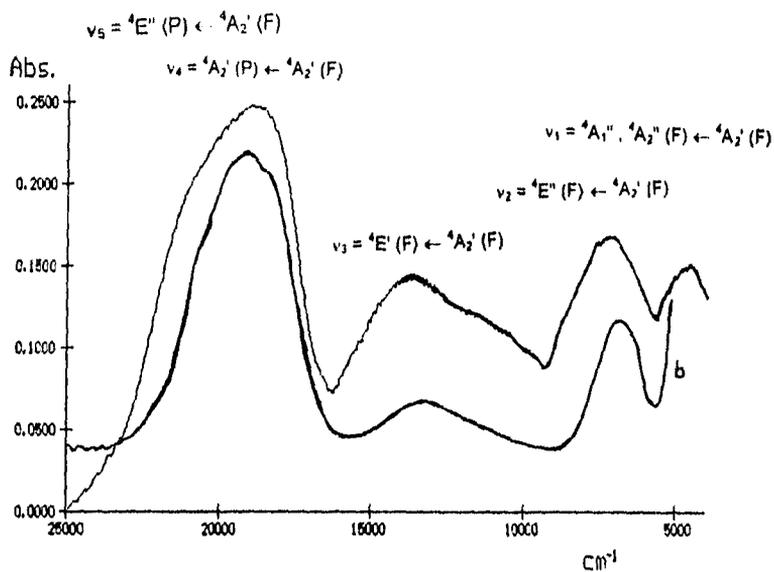


Figura 40. Espectro electrónico de $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a) en estado sólido, b) en una disolución en metanol.

El momento magnético de este compuesto es de 4.55 M.B. (Tabla 17), que indica que es un compuesto con geometría BPT de alto espín (Anexo 3).

El análisis termogravimétrico (Fig. 41) muestra una pérdida en peso de 2.01 % en el intervalo de 24 a 50 °C que se atribuye a humedad de la muestra, posteriormente se observa otra pérdida en peso desde 59 a 100 °C de 2.95 % que corresponde a una molécula de agua de cristalización. El compuesto es estable en un amplio intervalo de temperatura y su patrón de descomposición inicia en 250 °C (Tabla 19).

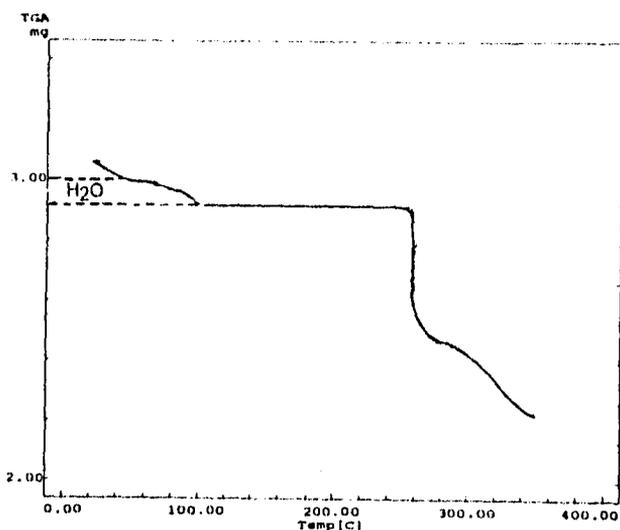


Figura 41. Termograma del compuesto $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4.3.2 COMPUESTO $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$.

El compuesto $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ muestra en su espectro de infrarrojo medio (Fig. 42) las bandas asociadas a las vibraciones asimétrica y simétrica del carboxilo³⁰ en 1570 y 1430 cm^{-1} respectivamente. En el infrarrojo lejano se observan las bandas asignadas a la vibración metal- OH_2 ³⁵ en 330 cm^{-1} y la banda que corresponde a la vibración $\nu(\text{Co}-\text{N})$ ¹³ se observa en 271 cm^{-1} .

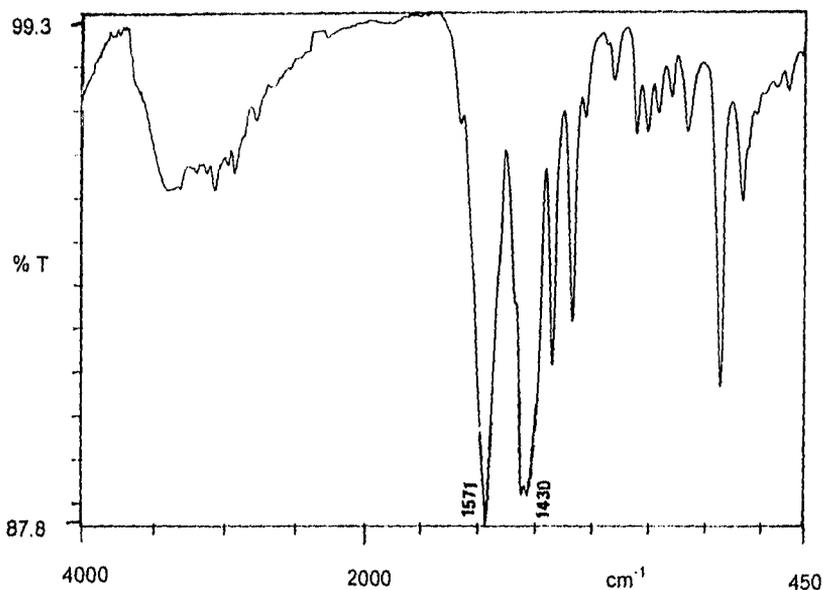


Figura 42. Espectro de infrarrojo medio de $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$.

El compuesto $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ presenta un espectro electrónico de reflectancia difusa de compuestos de $\text{Co}(\text{II})$ con geometría octaédrica^{34, 36}, la primera banda se observa en 7500 cm^{-1} y corresponde a la transición $\nu_1 = {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, la segunda banda se debe a la transición $\nu_2 = {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ y aparece como un hombro de la banda anterior, aproximadamente en 12100 cm^{-1} . La tercera transición electrónica se observa en 18300 cm^{-1} y corresponde a la transición $\nu_3 = {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ (Anexo 4), (Fig. 43). No fue posible obtener el espectro electrónico en disolución porque el compuesto es poco soluble.

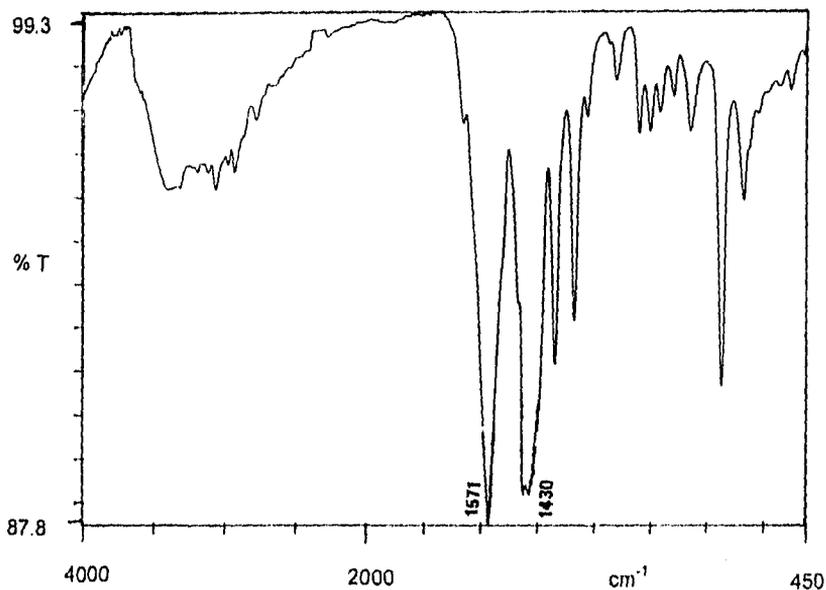


Figura 42. Espectro de infrarrojo medio de $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$.

El compuesto $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ presenta un espectro electrónico de reflectancia difusa de compuestos de $\text{Co}(\text{II})$ con geometría octaédrica^{34, 36}, la primera banda se observa en 7500 cm^{-1} y corresponde a la transición $\nu_1 = {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, la segunda banda se debe a la transición $\nu_2 = {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ y aparece como un hombro de la banda anterior, aproximadamente en 12100 cm^{-1} . La tercera transición electrónica se observa en 18300 cm^{-1} y corresponde a la transición $\nu_3 = {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ (Anexo 4), (Fig. 43). No fue posible obtener el espectro electrónico en disolución porque el compuesto es poco soluble.

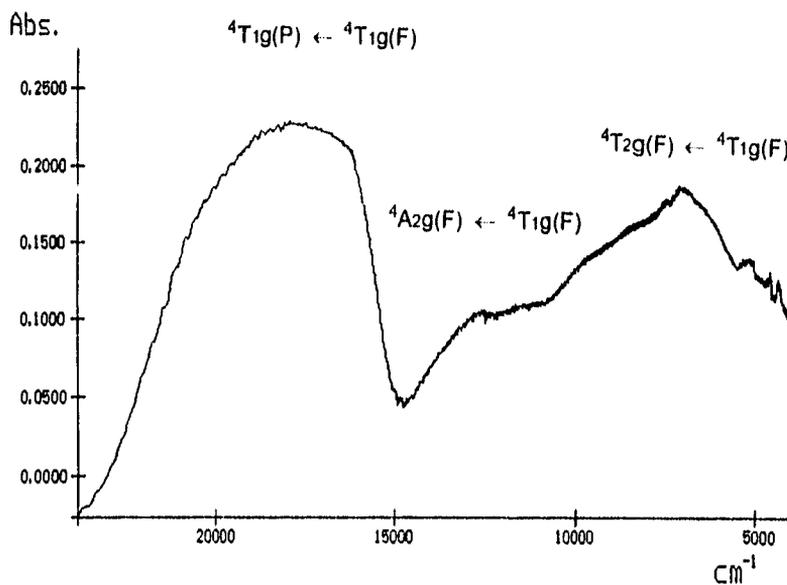


Figura 43. Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$.

El momento magnético de este compuesto es de 5.1 M.B. que se encuentra dentro del intervalo esperado para un compuesto de $\text{Co}(\text{II})$ octaédrico³⁴ (Anexo 3).

En el análisis termogravimétrico (Fig. 44) se observa una pérdida en peso de 6.04 % desde 160 a 230 °C que corresponde a dos moléculas de agua de coordinación e inmediatamente después se observa la descomposición del compuesto (Tabla 19).

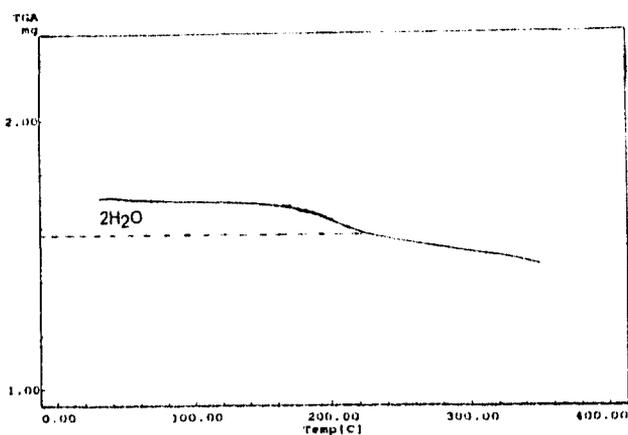
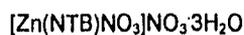


Figura 44. Termograma del compuesto $[\text{Co}(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$.

En base a la caracterización realizada para este compuesto se propone una geometría octaédrica.

4.4 COMPUESTO DE CINC.



Se obtuvo un compuesto del NTB con nitrato de Zn(II), independientemente de las relaciones estequiométricas ligante:metal empleadas en la síntesis.

El compuesto $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta el mismo comportamiento en el infrarrojo medio que ya se analizó al inicio de este capítulo y de donde se infiere que el ligante se coordina al ion metálico a través de los tres nitrógenos bencimidazólicos y el nitrógeno central. La banda correspondiente a la vibración del nitrato iónico³⁰ se presenta en 1384 cm^{-1} , las bandas del nitrato coordinado no se observan ya que posiblemente están cubiertas por las bandas del nitrato iónico

y del ligante que aparecen en la misma zona. En el infrarrojo lejano se observa la banda asociada a la vibración metal-nitrato³⁵ en 328 cm^{-1} y la banda asignada a la vibración $\nu(\text{Zn-N})^{13}$ se localiza en 285 cm^{-1} (Fig. 45).

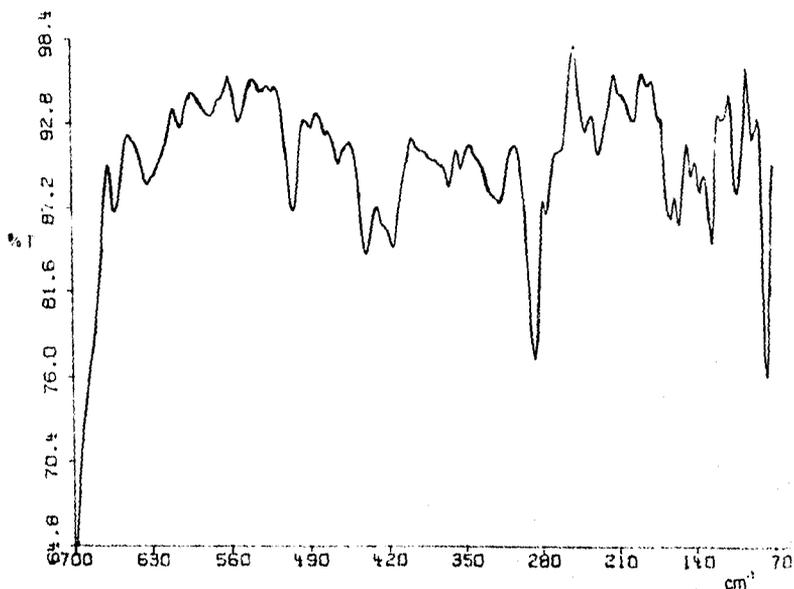


Figura 45. Espectro de infrarrojo lejano del compuesto $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En el espectro de RMN ^1H en DMSO (Fig. 46) se observa un singulete que corresponde a los protones metilénicos de los carbonos unidos al nitrógeno central, esta señal se desplaza a bajo campo con respecto al ligante, lo que sugiere la coordinación del nitrógeno central al metal. Los protones H_b y H_c no se desplazan significativamente con respecto al NTB en cambio, los protones H_a son los más desplazados a bajo campo, ya que pueden interactuar con los oxígenos del nitrato coordinado al metal (Tabla 20).

y del ligante que aparecen en la misma zona. En el infrarrojo lejano se observa la banda asociada a la vibración metal-nitrato³⁵ en 328 cm^{-1} y la banda asignada a la vibración $\nu(\text{Zn-N})^{13}$ se localiza en 285 cm^{-1} (Fig. 45).

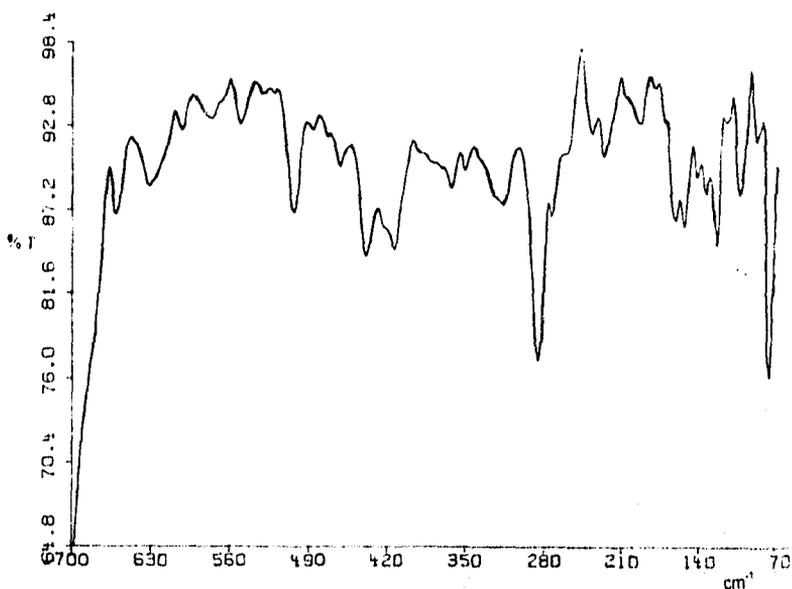


Figura 45. Espectro de infrarrojo lejano del compuesto $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En el espectro de RMN ^1H en DMSO (Fig. 46) se observa un singulete que corresponde a los protones metilénicos de los carbonos unidos al nitrógeno central, esta señal se desplaza a bajo campo con respecto al ligante, lo que sugiere la coordinación del nitrógeno central al metal. Los protones H_b y H_c no se desplazan significativamente con respecto al NTB en cambio, los protones H_a son los más desplazados a bajo campo, ya que pueden interactuar con los oxígenos del nitrato coordinado al metal (Tabla 20).

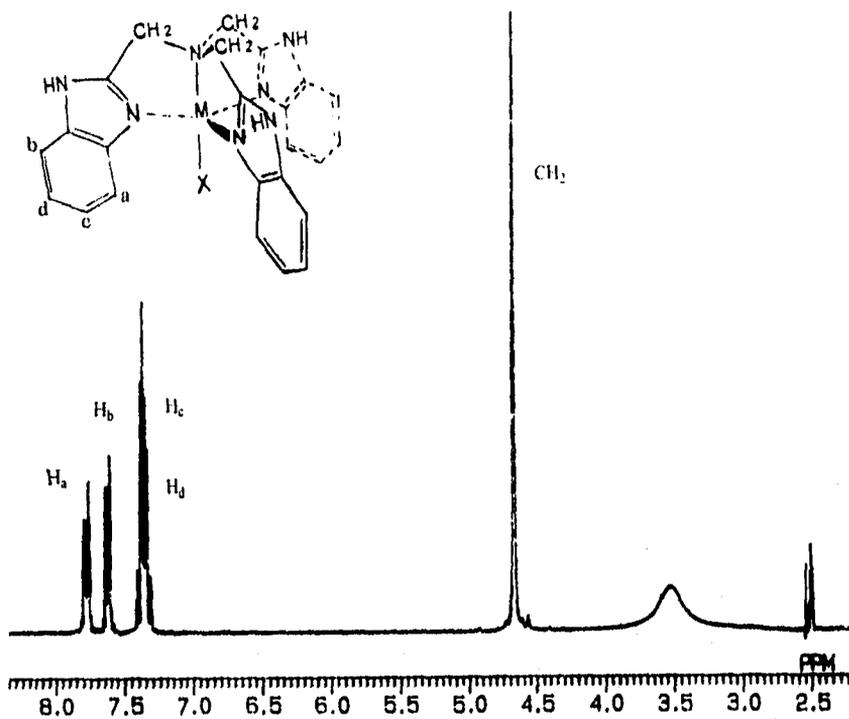


Figura 46. Espectro de RMN ^1H en DMSO de $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 20. Desplazamientos químicos en ppm de RMN ^1H a 270 Mhz en DMSO del compuesto $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

COMPUESTO	δH_a (m)	δH_b (m)	δH_c (m)	δH_d (m)	δCH_2 (s)
NTB	7.58	7.58	7.18	7.18	4.16
$[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7.72	7.59	7.30	7.30	4.60

m = multiplete s = singulete

El espectro de RMN de ^{13}C en DMSO de $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 47) muestra el desplazamiento a campo bajo de las señales correspondientes a los carbonos 2 y 10, estos carbonos están unidos directamente a los nitrógenos que se coordinan al metal, esto explica su corrimiento a bajo campo. Sin embargo, el desplazamiento de la señal del carbono 10 no es tan marcado como el del carbono 2, lo que indica que el enlace metal nitrógeno central es menos fuerte que el enlace metal nitrógeno bencimidazólico, como se ha observado en la estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{NTB})_2\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{THF}$ ²² y compuestos de zinc con derivados del NTB^{25, 26}. (Tabla 21). De acuerdo con los resultados de la espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se propone que el compuesto presenta geometría de bipirámide trigonal^{25, 26}.

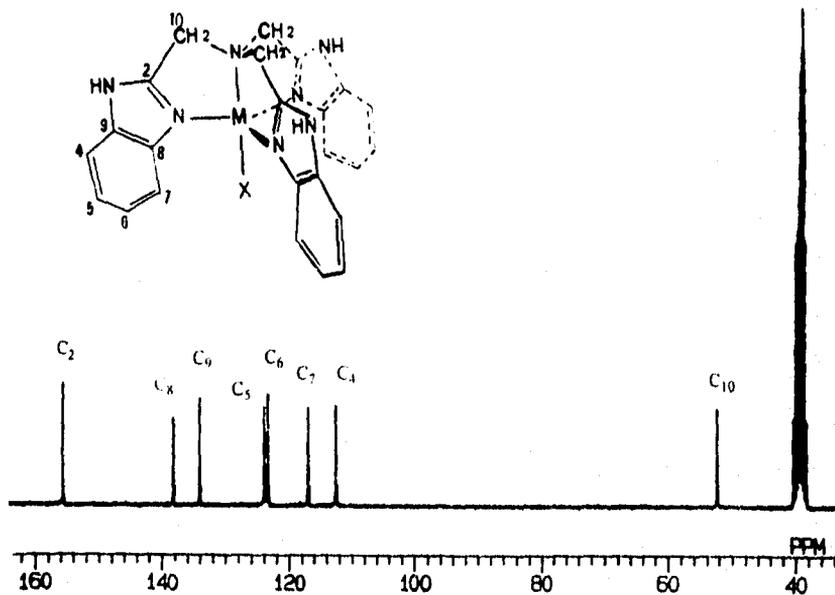


Figura 47. Espectro de RMN de ^{13}C en DMSO de $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 21. Desplazamientos químicos en ppm de RMN ^{13}C 67.8 Mhz en DMSO de $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

NÚMERO DE CARBONO								
COMPUESTO	2	4	5	6	7	8	9	10
NTB	152.1	114.7	121.5	121.5	114.7	139	139	51.3
A	155.6	112.5	123.9	123.4	116.9	133.9	138.2	52.4
δ NTB - δ A	-3.5	2.2	7.6	8.1	-2.2	5.1	0.8	-1.1

A = $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Este compuesto resultó ser un electrólito 1:1 en una disolución 10^{-3} M en metanol ($85 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$), que concuerda con la fórmula propuesta para el complejo.

El análisis termogravimétrico (Fig. 48) muestra una pérdida en peso de 8.0 % de 25 a 105 °C que equivalen a tres moléculas de agua de cristalización, se observa que el compuesto es estable hasta 230 °C, a partir de esta temperatura se inicia la descomposición del complejo (Tabla 22).

Tabla 22. Resultados del análisis termogravimétrico del compuesto de Zn(II).

COMPUESTO	PÉRDIDA EN PESO (%)			INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)
	PARA:	CAL.	ENC.	
$[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_2\text{O}$	8.19	8.0	25 - 105

ENC: Encontado. CAL: Calculado.

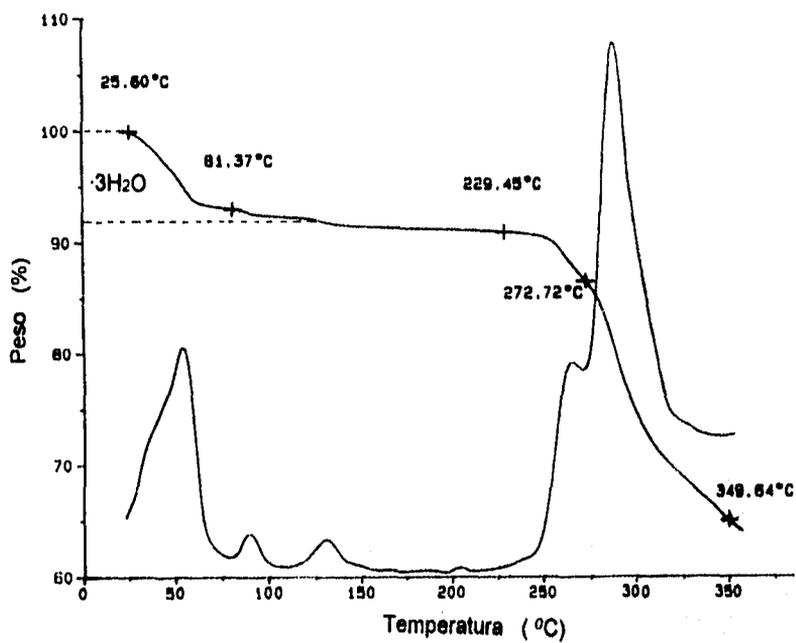


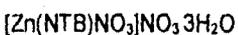
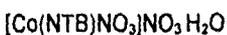
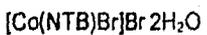
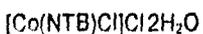
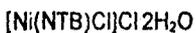
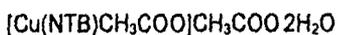
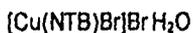
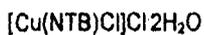
Figura 48. Termograma del compuesto $[Zn(NTB)NO_3]NO_3 \cdot 3H_2O$.

CONCLUSIONES.

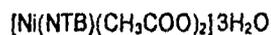
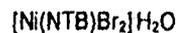
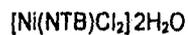
De acuerdo con los compuestos obtenidos en esta investigación se puede concluir lo siguiente:

El tris(2-bencimidacilmetil) amina forma compuestos de coordinación con los iones metálicos M^{2+} ($M^{2+} = \text{Cu, Co, Ni y Zn}$) que se pueden agrupar en cuatro tipos:

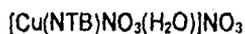
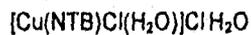
Tipo I $[M(\text{NTB})X]X \cdot n\text{H}_2\text{O}$



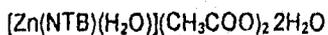
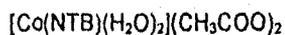
Tipo II $[M(\text{NTB})X_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Tipo III $[M(\text{NTB})X(\text{H}_2\text{O})]X \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Tipo IV $[M(\text{NTB})(\text{H}_2\text{O})_n]X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Los tres anillos bencimidazólicos del NTB están unidos por el metileno en la posición dos al nitrógeno central, esto les permite girar fácilmente para que los tres nitrógenos bencimidazólicos puedan coordinarse ecuatorialmente al ion metálico, asimismo el nitrógeno central queda cerca del ion metálico y en la posición adecuada para coordinarse axialmente al metal, es decir el NTB se comporta como un ligante tetradentado en todos los compuestos obtenidos.

Por medio de la espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C se observó que en el compuesto $[\text{Zn}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ el enlace metal-nitrógeno apical es menos fuerte que el metal nitrógeno bencimidazólico, pues el desplazamiento químico de los carbonos vecinos al nitrógeno apical es menor que el desplazamiento de los carbonos unidos al nitrógeno bencimidazólico, esto se debe a que posiblemente en este compuesto el enlace metal nitrógeno central es mayor que el enlace metal nitrógeno bencimidazólico.

Las geometrías que estabiliza el ligante son la octaédrica y la bipirámide trigonal pues forma quelatos con anillos de cinco miembros, que le confieren mayor estabilidad. En los compuestos de $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$ el NTB estabiliza predominantemente la geometría BPT, en cambio la mayoría de los compuestos del NTB con $\text{Ni}(\text{II})$ tiene geometría octaédrica .

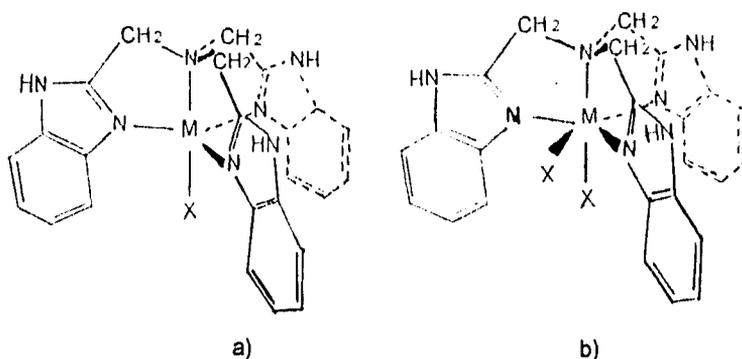


Figura 68. a) Geometría bipirámide trigonal b) Geometría octaédrica siendo $M = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} ó Zn^{2+} y X puede ser Cl^- , Br^- , NO_3^- , H_2O ó CH_3COO^- .

Para los compuestos $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la literatura se han propuesto estructuras monoméricas o diméricas puenteadas por halógenos. De acuerdo con la caracterización realizada se propone que ambos compuestos son monoméricos.

Al variar la relación estequiométrica ligante-metal se obtuvieron diferentes compuestos en las reacciones del NTB con cloruros de cobre y níquel. Los compuestos $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que tienen geometría de BPT, se sintetizaron utilizando la relación estequiométrica ligante-metal 1:1, al usar la proporción 1:4 se obtuvieron los compuestos octaédricos $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sin embargo es necesario hacer estudios cinéticos para tratar de explicar el mecanismo de reacción a través del cual se lleva a cabo la reacción y de que forma influye la relación estequiométrica ligante-metal con los compuestos obtenidos.

Es importante señalar que contrariamente a lo esperado el compuesto $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ estabiliza una geometría octaédrica, ya que los compuestos de halogenuros de cobre conocidos estabilizan estructuras pentacoordinadas con el ligante NTB.

En el caso de los compuestos obtenidos del NTB con los acetatos metálicos, el $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tiene el acetato coordinado en forma bidentada, el $[\text{Ni}(\text{NTB})(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tiene dos acetatos coordinados en forma monodentada, en los demás compuestos los acetatos no se coordinaron y se encuentran fuera de la esfera de coordinación. Es importante mencionar que no se ha informado en la literatura la síntesis de los acetatos metálicos con el NTB.

Una propuesta para continuar esta investigación sería realizar la síntesis de los compuestos de coordinación con iones como $\text{Cr}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Mg}(\text{II})$, ya que estos iones se encuentran presentes en varios procesos biológicos y estos compuestos podrían ser útiles en la modelación de enzimas.

Los compuestos imidazólicos han demostrado tener propiedades de inhibición en la fotosíntesis por lo que resultaría interesante estudiar la actividad herbicida de los compuestos de coordinación del NTB.

REFERENCIAS.

1. - Howard-Lock Helen. Comprehensive Coordination Chemistry, 1st edition Pergamon Press, Great Britain, 1987.
2. - Nielsen Forrest H. Metal Ions in Biological Systems. Vanadium and Its Role in Life. Vol. 31, Chapter 16. Marcel Dekker, Inc. New York, 1995.
3. - Bertin, Gray, Lippard, Valentine. Bioinorganic Chemistry. University Science Books, U.S.A., 1994.
4. - Hughes M. N. The Inorganic Chemistry of Biological Processes. 2nd edition. John Wiley & Sons, U.S.A., 1981.
5. - Moreno Esparza R. Cuadernos de Posgrado 14 (Química Inorgánica IV), Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM, 1984.
6. - Barba Behrens N. Cuadernos de Posgrado 1 (Química Inorgánica I), Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM, 1981.
7. - Ruíz Ramírez L. Cuadernos de Posgrado 5 (Química Inorgánica II), Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM, 1982.
8. - García R. Amelia. Cuadernos de Posgrado 1 (Química Inorgánica I), Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM, 1981.
9. - Mendoza Díaz G. y Barba Behrens N. Cuadernos de Posgrado 5 (Química Inorgánica II), Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM, 1982.

10. - Barba Behrens N. Cuadernos de Posgrado 5 (Química Inorgánica II), Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM, 1982.
11. - Mancilla Percino T. Compuestos orgánicos de estaño, posibles agentes antitumorales. IV Coloquio de La Academia Mexicana de Química Inorgánica. A.C. (La química inorgánica en el tratamiento del cáncer.) Facultad de Química, UNAM., 5 de diciembre de 1994.
12. - Thompson L., Ramaswamy B., Seymour E. Can. J. Chem. **55**, 878, (1977).
13. - Cordes M. M., Walter J.L. Spectrochimica Acta, **24A**, 1421, Pergamon Press, Ireland, 1968.
14. - Thompson L., Ramaswamy B., Dawe R. Can. J. Chem. **56**, 1311, (1978).
15. - Nishida Y., Oishi N., Kida S. Inorganica Chimica Acta, **44**, L257, (1980).
16. - Addison A., Hendriks H., Reedijk J., Thompson L., Inorg. Chem. **20**, 103 (1981).
17. - Summers M., Rijn J., Reedijk J., Marzilli L. J. Am. Chem. Soc. **108**, 4254, (1986).
18. - Yasuo Nakao, Makoto Onoda, Inorganica Chimica Acta, **151**, 55, (1988).
19. - Nishida Y., Nasu M., Tokii T. Notizen **456**, 1093 (1990).
20. - Nishida Y. Watanabe I. Unoura K. Chemistry Letters, 1517 (1991).
21. - Pandey H., Sharma S. Mathur P. Polyhedron., **11**, 2631. (1992).
22. - Buchanan R. OBrien J., Richardson J. Inorganica Chimica Acta, **214**, 33, (1993).
- 23- Pandey H., Mathur P., Indian Journal of Chemistry, **31**, 666, (1992).
24. - Takahashi K., Ogawa E., Oishi N., Nishida Y., Kida S., Inorganica Chimica Acta, **66** 97, (1982).
25. - Gregorzik R., Hartmann U., Vahrenkamp H. Chem. Ber. **127**, 2117 - 2122, (1994).

26. - Gregorzik R., Hartmann U., Vahrenkamp H. Chem. Ber. **127**, 2123 - 2127, (1994).
27. - William B. Pratt, M. P. Quimioterapia de la infección. Fondo educativo Interamericano, E.U.A., 1981.
28. - Gilchrist T. L. Heterocyclic Chemistry. 1a. edición, Longman Scientific & Technical, Great Britain, 1987.
29. - Clark R. J., Williams C. S. Inorganic Chemistry, **4**, 350, (1965).
30. - Nakamoto K. Infrared and raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons, Fourth edition. U.S.A, 1986.
31. - Hathaway B. Structure and Bonding 57. Springer - Verlag. Berlín Heidelberg, 1984.
32. - Ciampolini M., Nardi N. Inorganic Chemistry. **1**, 41, (1966).
33. - McKenzie, E. J: Chem. Soc. (A), 3097, (1970).
34. - Greenwood N. N., Earnshaw A, Chemistry of the elements, Pergamon Press, Great Britania, 1986,
35. - Ferraro J. R. Low-frequency Vibrations of Inorganic and coordination Compounds, Plenum press. New York, 1971.
36. - Lever A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier, Second Edition. Netherlands, Amsterdam, 1986.
37. - Ciampolini M., Speroni G. Inorganic Chemistry. **5**, No. 1, 45, (1966).
38. - Huheey J., Keiter E., Keiter R. Inorganic Chemistry. *Principles of Structure and Reactivity*. Fourth edition. Harper Collins College Publishers, U.S.A., 1993.
39. - Hendriks H., Birker P., Verschoor G., Reedijk J. J.C.S.Dalton. 623, (1982).

ANEXO 2

Intervalos de $\Delta\lambda$ ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) para diferentes electrólitos de soluciones 10^{-3}
M en varios disolventes.

TIPO DE ELECTRÓLITO.				
DISOLVENTE	1:1	2:1	3:1	4:1
Nitrometano	75 - 95	150 - 180	220 - 260	290 - 330
Nitrobenceno	20 - 30	50 - 60	70 - 82	90 - 100
Acetona	100 - 140	160 - 200	270 ^a	360 ^a
Acetonitrilo	120 - 160	220 - 300	340 - 420	500 ^a
Dimetil formamida	65 - 90	130 - 170	200 - 240	300 ^a
Metanol	80 - 115	160 - 220	290 - 350	450 ^a
Etanol	35 - 45	70 - 90	120 ^a	160 ^a

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

ANEXO 3

Tabla 4. Valores de momento magnético para los iones Cu(II), Ni(II) y Co(II)³⁴.

ION METÁLICO	μ (TEORICO) M.B.	μ (EXPERIMENTAL) M.B.	NÚMERO DE ELECTRONES DESAPAREADOS
Cu(II)	1.73	1.70 - 2.2	1
Ni(II)	2.83	2.80 - 3.5	2
Ni(II)	0.00	0.00	0
Co(II)	3.87	4.3 - 5.2	3
Co(II)	1.73	1.8	1

ANEXO 4

Tabla 3. Transiciones electrónicas para compuestos con geometría octaédrica y bipirámide trigonal de Cu(II), Ni(II) y Co(II)³⁶.

ION METÁLICO GEOMETRÍA	TRANSICIÓN ELECTRÓNICA	REGIÓN DEL ESPECTRO $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
Cu(II) octaédrico	${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$	11000 - 16000
Cu(II) Bipirámide trigonal	a	11000 - 14000
Ni(II) Octaédrico	$v_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ $v_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ $v_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	7000 - 13000 11000 - 20000 19000 - 27000
Ni(II) Bipirámide trigonal alto spin	$v_1 = {}^3E''(F) \leftarrow {}^3E'(F)$ $v_2 = {}^3A_1'' + {}^3A_2''(F) \leftarrow {}^3E'(F)$ $v_3 = {}^3A_2'(F) \leftarrow {}^3E'(F)$ $v_4 = {}^3E''(P) \leftarrow {}^3E'(F)$ $v_5 = {}^3A_2''(P) \leftarrow {}^3E'(F)$	<5000 - 9000 ^b 10000 - 13200 ^c 13800 - 16200 20100 - 24600 21000 - 25200 ^c
Co(II) Octaédrico	$v_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ $v_2 = {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ $v_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	6000 - 11000 12000 - 16000 ^c 17000 - 22000
Co(II) Bipirámide trigonal alto spin	$v_1 = {}^4A_1'', {}^4A_2''(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$ $v_2 = {}^4E''(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$ $v_3 = {}^4E'(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$ $v_4 = {}^4A_2''(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$ $v_5 = {}^4E''(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$	< 4800 5200 - 8000 10000 - 13500 14000 - 17100 17150 - 21600

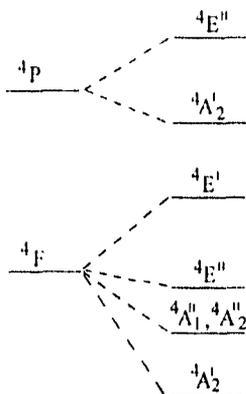
a: Referencia Lever.

b: Esta banda es muy poco intensa.

c: Esta banda generalmente se observa como un hombro.

ANEXO 5.

Desdoblamiento de niveles para un compuesto de Co^{2+} con geometría de bipirámide trigonal de alto espín³⁶.



Desdoblamiento de niveles para un compuesto de Ni^{2+} con geometría de bipirámide trigonal de alto espín.

