

621
2015



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

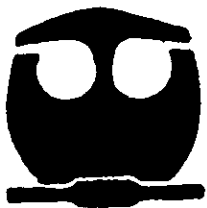
FACULTAD DE QUÍMICA



ESTADÍSTICAS PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

INTERACCIÓN DE IONES METÁLICOS
CON EL LIGANTE 2-AMINOBENCIMIDAZOL

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A
P R E S E N T A
GUADALUPE OSORIO MONREAL



MÉXICO, D.F. 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

268216



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. Hugo Torrens Miquel
Secretario	Prof. Laura María Gasque Silva
1er. Suplente	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
2do. Suplente	Prof. Martha Elena Sosa Torres

Sitio donde se desarrolló el tema


Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesora



Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens.

Sustentante



Guadalupe Osorio Monreal.

A Luis Antonio

Agradecimientos

De manera muy especial quisiera agradecer a la Dra. Noráh Barba por su apoyo y asesoría en esta tesis.

Al Dr. Sylvain Bernés por la obtención de las estructuras cristalinas.

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

A Oscar Yáñez M. por la obtención de los espectros de RMN

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones en la revisión de esta tesis.

Al proyecto DGAPA IN222096 por el apoyo económico brindado para realización de este trabajo.

Gracias a:

Don Angel y Doña Cecilia por haberme traído hasta aquí.

Angel, Antonio, Alicia y Cecilia por consentirme y ser el ejemplo.

Ilse y Andrea por alegrarlo todo y a todos.

Don Miguel porque nunca se ha ido (sobre todo sus palabras).

América Vázquez Olmos por toda su ayuda, paciencia y tiempo.

Alberto Toxqui Terán por su tiempo y por aguantar tanto (especialmente la música).

David Díaz por los buenos consejos y por su ayuda.

Karla (KFC) por acompañarme.

A mis compañeros del laboratorio 211.

Luis Antonio por mantenerme de pie.

CONTENIDO

	Pág.
Abreviaturas	
Introducción	
1. Antecedentes	
1.1. Derivados bencimidazólicos 2-sustituidos	2
1.2. Compuestos de coordinación de bencimidazoles 2-sustituidos	4
1.3. Características generales del ligante 2-aminobencimidazol (2-ab)	5
1.4. Análisis espectroscópico del 2-ab	
1.4.1. Espectroscopía infrarroja	6
1.4.2. Espectroscopía de RMN- ¹ H y ¹³ C	7
1.5. Enlaces de hidrógeno y equilibrio tautomérico del 2-ab en disolución	8
1.6. Compuestos de coordinación del 2-ab	10
Objetivos	12
2. Parte experimental	
2.1. Reactivos e instrumentación	13
2.2. Obtención de monocristales del 2-ab	14
2.3. Síntesis de los compuestos de coordinación del 2-ab	14
2.3.1. Síntesis de los compuestos con cobalto (II)	15
2.3.2. Síntesis de los compuestos con níquel (II)	16
2.3.3. Síntesis del compuesto [Cu(2-ab) ₂ (OAc) ₂]	17
2.3.4. Síntesis de los compuestos con cadmio (II) y mercurio (II)	17
3. Resultados y discusión	
3.1. Caracterización cristalográfica del 2-ab	18
3.2. Caracterización de los compuestos del 2-ab con Co(II)	21
3.2.1. Espectroscopía infrarroja	22
3.2.2. Espectroscopía electrónica	24
3.2.3. Momento magnético efectivo	26
3.2.4. Rayos-X	26
3.3. Caracterización de los compuestos del 2-ab con Ni(II)	30

	Pág.
3.3.1. Espectroscopía infrarroja	31
3.3.2. Espectroscopía electrónica	33
3.3.3. Momento magnético efectivo	35
3.3.2. Rayos-X	36
3.4. Caracterización del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$	40
3.5. Caracterización de los compuestos con Cd(II) y Hg(II)	43
3.5.1. Espectroscopía infrarroja	43
3.5.2. Espectroscopía de RMN	45
4. Conclusiones	51
5. Referencias	53
Apéndice I	
Apéndice II	
Apéndice III	

Abreviaturas

2-ab	2-aminobencimidazol
IR	Infrarrojo
UV-Vis-IRc	Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano
RMN	Resonancia magnética nuclear
ppm	partes por millón
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
ORTEP	Oak ridged thermal ellipsoid plot
M.B.	magnetones de Bohr
Å	Angstroms
OAc	acetato

Introducción

Se sabe que los bencimidazoles son partes cruciales en la estructura y funcionamiento de moléculas con importancia biológica, por ejemplo, el 5,6-dimetil-1-(α -D-ribofuranosil)bencimidazol es una parte integral de la estructura de la vitamina B₁₂¹. Generalmente estas moléculas interaccionan con iones metálicos, los cuales intervienen en un gran número de procesos biológicos², por lo que resulta importante el estudio de esta interacción, ya que ésta influye tanto en las propiedades biológicas como químicas de dichas moléculas.

Los compuestos de coordinación del bencimidazol y algunos de sus derivados se han estudiado como modelos de moléculas biológicas importantes³. Además, se han estudiado bencimidazoles 2-sustituidos que presentan actividad biológica como herbicidas, antihelmínticos y fungicidas, en estos se ha encontrado que al coordinarse a iones metálicos pueden potenciar su actividad biológica, dependiendo del ion al que se coordinen⁴.

Dentro de este marco, se decidió estudiar la interacción de iones metálicos con el ligante 2-aminobencimidazol, para lo cual se sintetizaron compuestos de coordinación con diferentes sales de Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) y Hg(II), estos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja, UV-Vis-IRc (reflectancia difusa) y resonancia magnética nuclear, así como por análisis elemental, susceptibilidad magnética y difracción de rayos-X, con el fin de establecer el sitio de coordinación del ligante, la geometría alrededor del ion metálico y su estado de oxidación.

1. Antecedentes

1.1. Derivados bencimidazólicos 2-sustituidos

La molécula del bencimidazol, figura 1.0, forma parte de estructuras con importancia biológica y está presente en algunas sustancias con actividad biológica, por ejemplo, en herbicidas como el nortran⁵ y en agentes antihelmínticos como el tiabendazol y el cambendazol⁶, figura 1.1. Consecuentemente, se ha extendido el estudio en la química de los benzimidazoles con particular énfasis en la síntesis de nuevos compuestos para su aplicación farmacológica.

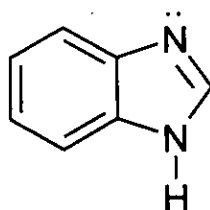
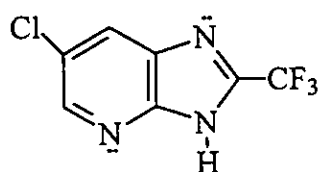
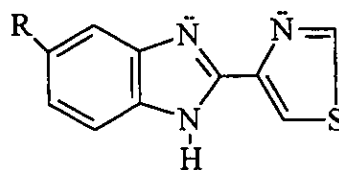


Figura 1.0. Estructura del bencimidazol.



nortran



tiabendazol, R = H

cambendazol, R = NHCO₂-CH(CH₃)₂

Figura 1.1. Estructura de algunos bencimidazoles que presentan actividad biológica.

Los derivados bencimidazólicos con sustituyentes en el carbono de la posición 2, que pueden formar enlaces de hidrógeno intramoleculares han sido muy estudiados. En estos compuestos, sus procesos de tautomería, interacciones por puente de hidrógeno y capacidad coordinante hacia metales se ha asociado con su actividad biológica. Un ejemplo es el α -hidroxibencilbencimidazol, figura 1.2, cuya actividad inhibe el proceso de replicación celular en el virus de la polio⁷⁻⁹. Su actividad se ha asociado a un proceso en donde se forma un puente de hidrógeno N3 --- 2'-OH, o bien, a través de un complejo metálico que se forma con algunos metales esenciales en el proceso de replicación celular de este virus.

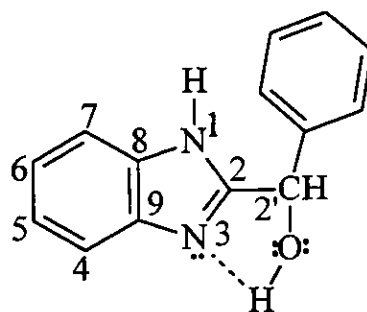


Figura 1.2. Estructura del α -hidroxibencilbencimidazol.

Se han realizado estudios de la actividad del 2-metilbencimidazol carbamato (conocido comercialmente como carbendazim o MBC), figura 1.3, en procesos fotosintéticos, en germinación y en respiración de semillas¹⁰.

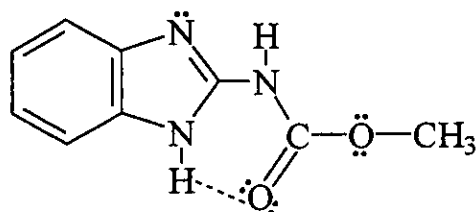


Figura 1.3. Estructura del 2-metilbencimidazol carbamato (carbendazim).

1.2. Compuestos de coordinación de bencimidazoles 2-sustituidos

Los derivados bencimidazólicos sustituidos en la posición 2 han sido ampliamente estudiados, encontrándose que cuando estas moléculas se coordinan a iones metálicos, se incrementa considerablemente su actividad biológica.

Por ejemplo, los compuestos de coordinación del carbendazim, mencionado anteriormente, tienen una actividad biológica mayor que la de la molécula sin coordinar¹⁰.

También se ha informado la síntesis de compuestos de coordinación del 2-aminobenzotiazol, figura 1.4, con Co(II) y Ni(II)¹¹, los cuales presentan una mayor actividad fungicida que la del ligante libre¹².

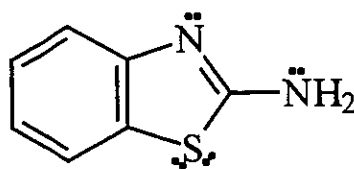


Figura 1.4. Estructura del 2-aminobenzotiazol.

1.3. Características generales del ligante 2-aminobencimidazol

La molécula 2-aminobencimidazol (2-ab), figura 1.5, fue sintetizada por primera vez en 1960 por Biddle y colaboradores a partir de o-fenilendiamina y bromuro de cianógeno¹³. Es un sólido cristalino de color café, cuyo punto de fusión es de 229-231°C y su fórmula mínima es C₇H₇N₃, su peso molecular es de 133.15 g/mol.

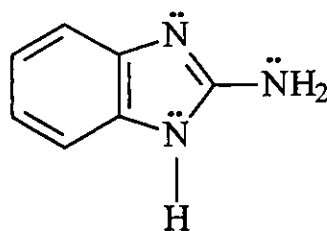


Figura 1.5. Estructura del 2-aminobencimidazol.

El 2-ab es soluble en etanol, metanol, acetona, acetato de etilo y dimetilsulfóxido, es poco soluble en éter etílico y nitrometano e insoluble en n-hexano y agua.

De manera análoga a los derivados bencimidazólicos mencionados anteriormente, el 2-ab presenta actividad biológica. Actualmente se emplea un derivado del 2-ab como un antitusivo, comercialmente conocido como astemizol¹⁴. También se emplea como ingrediente activo en fungicidas¹⁵. Sin embargo, el interés de esta molécula no es sólo biológico, por sus características, puede formar polímeros que tienen aplicaciones en la industria fotográfica¹⁶.

1.4. Análisis espectroscópico del 2-ab

Como parte de la caracterización del 2-ab, a continuación se presenta un análisis espectroscópico por IR y RMN, de acuerdo con lo informado en la literatura.

1.4.1. Espectroscopía infrarroja

La asignación de las principales bandas de absorción que se observan en el espectro de IR del 2-ab, figura 1.6, se realizó con base en la informada por Campbell¹⁷, completándose con la que describen Cordes y Walter¹⁸ para el bencimidazol, tomando en cuenta la sustitución en la posición dos del grupo amino. La tabla 1.1 resume la información obtenida por esta técnica.

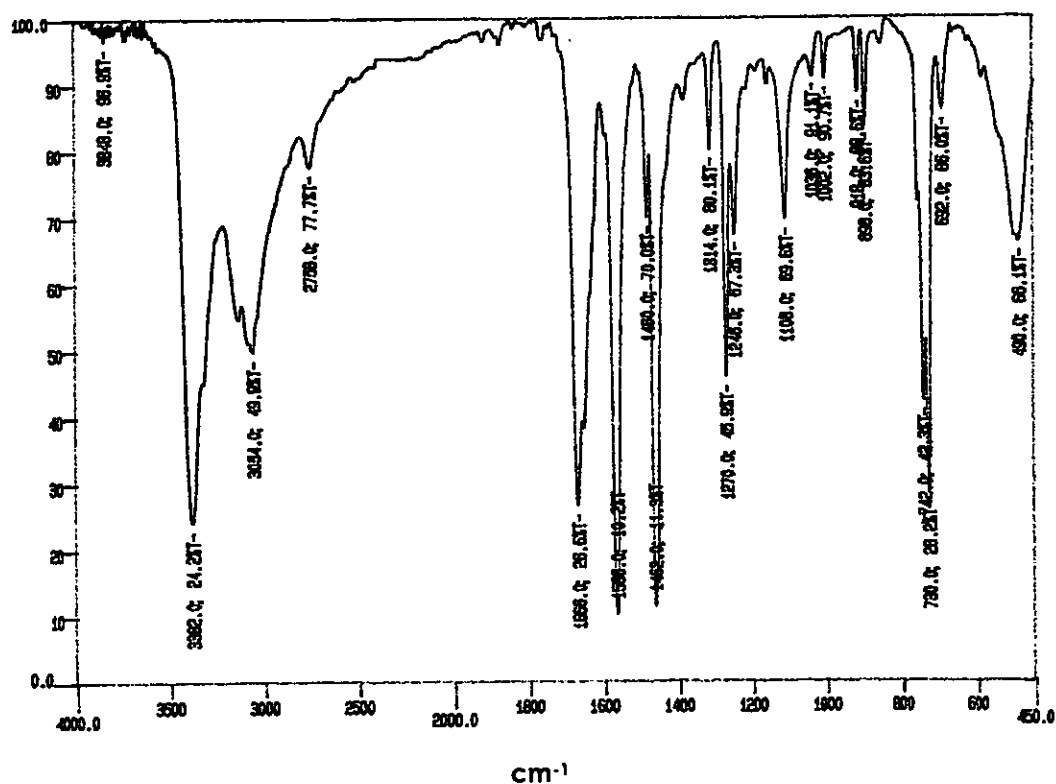


Figura 1.6. Espectro de IR del 2-ab.

Tabla 1.1. Principales bandas de absorción en el IR del 2-ab.

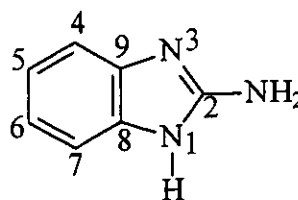
Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
v(NH ₂) elong.	3382, 3054
v(CH) elong.	2758
v(C=C) elong. +	1666
v(C=N) elong.	1566
v(C-N) elong.	1270
sust. orto del anillo ar.	730
elong.= elongación, sust.= sustitución, ar.= aromático.	

1.4.2. Espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C

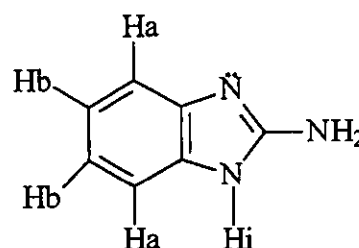
El estudio de RMN del 2-ab en disolución, así como la determinación de algunos parámetros fisicoquímicos, fueron realizados por Noemí Andrade¹⁹. En la tabla 1.2 se presentan los desplazamientos en RMN de ¹³C. En general, se ha observado que el efecto de los sustituyentes es principalmente transmitido a los carbonos de las posiciones 4 y 7 por un mecanismo de resonancia y a los carbonos 5 y 6 por un mecanismo de resonancia e inductivo. Por RMN-¹H se observan cuatro señales cuya asignación se muestra en la tabla 1.3.

Tabla 1.2. Desplazamientos químicos en RMN-¹³C del 2-ab en DMSO-d₆.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
111.5	C-4, C-7
119.1	C-5, C-6
138.6	C-8, C-9
155.5	C-2

Tabla 1.3. Desplazamientos químicos en RMN-¹H del 2-ab en DMSO-d₆.

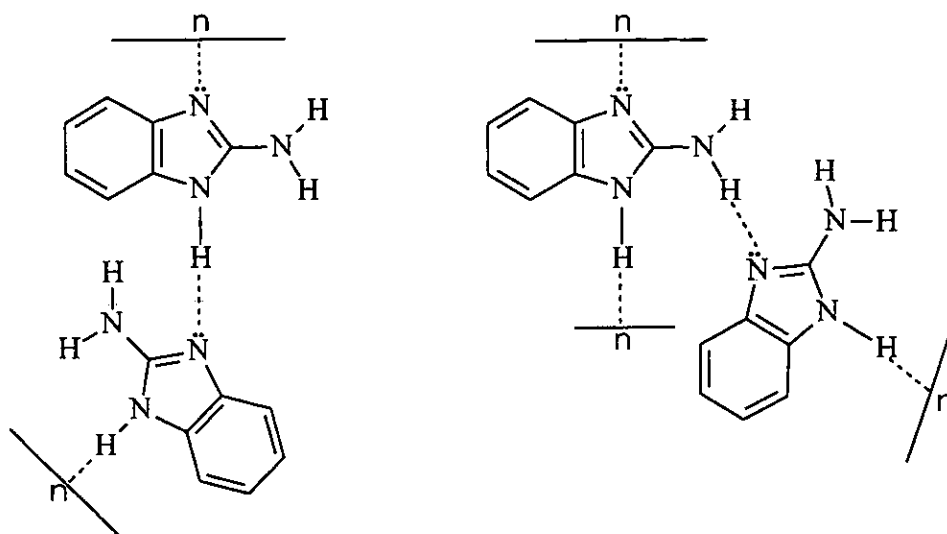
Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	Observación
6.2	NH ₂	señal ancha
6.8	H _b	td.
7.1	H _a	dd.
10.2	H _i	señal ancha
td. = triplete dobleteado, dd. = doblete dobleteado		



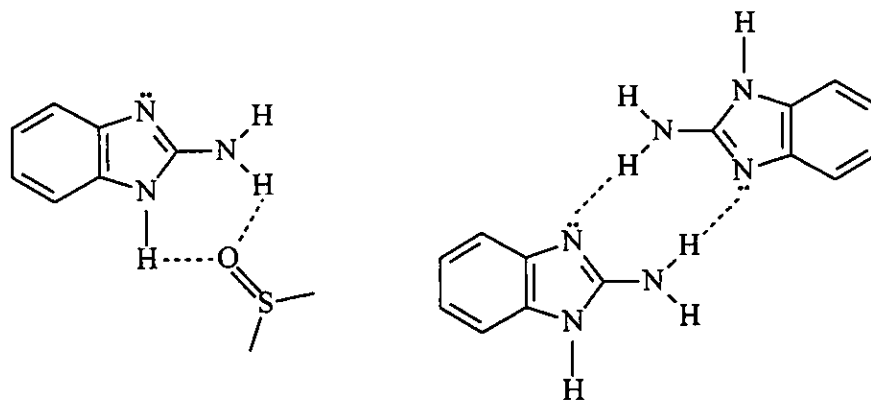
1.5. Enlaces de hidrógeno y equilibrio tautomérico del 2-ab en disolución

En los estudios de enlace de hidrógeno se ha utilizado la RMN como herramienta de análisis porque permite conocer factores que en disolución influyen estas interacciones (temperatura, concentración y polaridad del disolvente)²⁰.

Un estudio a temperaturas elevadas del 2-ab en solución de DMSO-d₆, demostró que el 2-ab puede formar enlaces de hidrógeno en disolución¹⁹, figura 1.7.



interacciones intermoleculares poliméricas



interacción intermolecular
con el disolvente

interacción intermolecular
dimérica

Figura 1.7. Enlaces de hidrógeno intermoleculares para el 2-ab.

En el mismo estudio se propone la existencia de fuertes interacciones por enlace de hidrógeno intermoleculares de tipo dimérico, que se favorecen en disolventes polares y se comparan con las interacciones del mismo tipo en las bases de los ácidos nucleicos, pues en éstas últimas son muy importantes.

Adicionalmente, se encontró la energía de activación para el intercambio tautomérico (ΔG_c^*) del 2-ab, la cual fue medida con el método del análisis de la forma de la señal utilizando RMN de ^1H y $^{13}\text{C}^{21}$, esta energía es de 11.7 kcal/mol.

Las señales observadas y la ΔG_c^* indican que la velocidad de intercambio tautomérico en los compuestos depende de las interacciones intermoleculares diméricas que presenta el 2-ab en solución.

Se realizaron también experimentos para comparar la barrera rotacional del enlace C2-N10, figura 1.8. Se descartó la evaluación del equilibrio amino-imino debido a que los protones del grupo NH_2 a temperatura ambiente se observaron promediados como una señal ancha en 6.2 ppm.

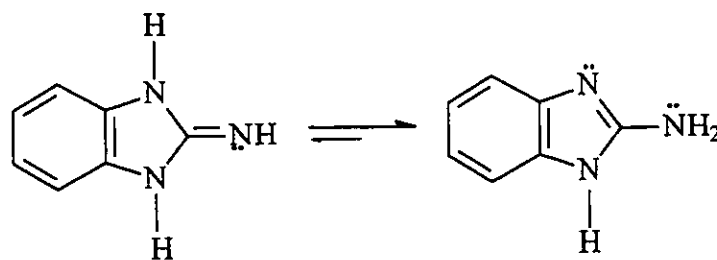


Figura 1.8. Equilibrio tautomérico amino-imino del 2-ab.

1.6. Compuestos de coordinación del 2-ab

Campbell y colaboradores informaron sobre la síntesis de algunos compuestos de coordinación del 2-ab con los cloruros y bromuros de Co(II) y Ni(II) ¹⁷, los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja y electrónica, así como por susceptibilidad magnética. Ellos proponen en los compuestos de cobalto una geometría tetraédrica, mientras que para los compuestos de níquel proponen geometría cuadrada; éstos últimos presentan propiedades magnéticas interesantes,

ya que se encontró un ligero paramagnetismo, sin embargo, no se da una explicación clara de este comportamiento. En todos los compuestos el 2-ab se coordina a través del nitrógeno imidazólico.

Otros autores han informado sobre la síntesis de compuestos del 2-ab con estaño(IV), titanio(IV), vanadio(IV)²², hierro(II)²³ y hierro(III)²⁴. Todos ellos fueron caracterizados espectroscópicamente y se observó que el ligante siempre se coordina por el nitrógeno imidazólico, se descarta la posibilidad de que se coordine por el nitrógeno del grupo amino.

Con el fin de estudiar posibles geometrías y el sitio de coordinación del 2-ab, así como ampliar el conocimiento en el comportamiento del mismo, se decidió sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación del 2-ab con los iones metálicos Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) y Hg(II).

Cabe mencionar que este trabajo forma parte de un estudio multidisciplinario, en el que además de la caracterización de los compuestos, se realizan pruebas biológicas para su posible aplicación como herbicidas, por lo que esta es sólo la primera parte de dicho estudio.

Objetivos

General

- Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación del ligante 2-aminobencimidazol para conocer su comportamiento frente a diferentes iones metálicos.

Particulares

- Sintetizar compuestos de coordinación del 2-aminobencimidazol con los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .
- Establecer el sitio de coordinación del ligante 2-aminobencimidazol en los compuestos sintetizados, así como asignar la geometría y el estado de oxidación de los iones metálicos en dichos compuestos.
- Comparar la forma de coordinación del 2-aminobencimidazol con los diferentes iones metálicos.

2. Parte experimental

2.1. Reactivos e instrumentación

El ligante 2-ab fue adquirido de Aldrich Co., las sales metálicas empleadas fueron: $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{CdCl}_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{HgCl}_2]$, todas ellas adquiridas de J. T. Baker y los disolventes de The Merck Co., todos los reactivos fueron grado analítico y fueron empleados sin previa purificación.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empleando pastillas de KBr.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente a una frecuencia de 300 y 75.5 MHz respectivamente, el disolvente utilizado fue DMSO, se empleó un espectrómetro Varian Unity Inova y como referencia tetrametilsilano. El equipo mencionado pertenece a la U.S.A.I. de la Facultad de Química.

Los espectros electrónicos (reflectancia difusa) se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-Vis-NIR, en el intervalo de 40000 a 4000 cm^{-1} . Los análisis elementales se realizaron en un equipo Fisons Instruments modelo EA 1108, usando estándares de sulfanilamida. Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza Johnson Matthey modelo 13094-3002 empleando el método de Gouy a una temperatura de 293 K. Estos equipos pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un difractómetro Siemens SMART-CCD a una temperatura de 183 K con una fuente de radiación Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), este equipo pertenece al Instituto de Química Inorgánica de Munich, Alemania.

2.2. Obtención de monocristales del 2-ab

Para la obtención de monocristales del 2-aminobencimidazol, se disolvieron 60 mg del mismo en 3 mL de etanol a temperatura ambiente, por evaporación lenta se obtienen cristales en forma de placas color café.

2.3. Síntesis de los compuestos de coordinación del 2-ab

De manera general la síntesis de los compuestos de coordinación puede representarse con el esquema 2.1. Las condiciones de reacción como temperatura y tiempo dependieron de la sal metálica empleada, ya que algunas son más solubles que otras en etanol.



Esquema 2.1. Síntesis de los compuestos de coordinación del 2-ab.

A continuación se describe el procedimiento para la obtención de los compuestos de coordinación.

2.3.1. Síntesis de los compuestos con cobalto (II)

La síntesis de los compuestos con acetato de cobalto se llevó a cabo de la siguiente manera, 0.0666 g (0.5 mmol) del 2-ab se disolvió en 10 mL de etanol, por separado 0.1245 g (0.5 mmol) de acetato de cobalto se disolvió en 10 mL de etanol; una vez disueltos, se adiciona la disolución de sal metálica a la de ligante y se calienta a ebullición durante 10 minutos. El compuesto se obtiene por evaporación lenta del disolvente, y en este caso, se filtraron cristales en forma de placas color morado, mismas que sirvieron para la difracción de rayos-X. Se realizó también la síntesis de los compuestos empleando una relación estequiométrica metal:ligante 1:2 y 1:4, pero el producto fue el mismo que para la síntesis descrita anteriormente.

De manera análoga, para la síntesis de los compuestos con cloruro de cobalto empleando relaciones estequiométricas ligante metal 1:1, 1:2 y 1:4 se obtuvo el mismo compuesto. El procedimiento es igual al descrito anteriormente, sólo que en este caso se pesó 0.1189 g (0.5 mmol) de cloruro de cobalto y el producto precipita al mezclar las disoluciones, se obtiene como polvo color azul, el cual se lava con etanol frío.

2.3.2. Síntesis de los compuestos con níquel (II)

Las síntesis con acetato de níquel empleando diferentes relaciones estequiométricas metal:ligante (1:1, 1:2 y 1:4) dieron el mismo producto. El procedimiento consistió en pesar 0.0666 g del 2-ab (0.5 mmol) y disolverlo en 10 mL de etanol, aparte se disolvió 0.1244 g de acetato de níquel (0.5 mmol) en 10 mL del mismo disolvente, se adiciona la disolución de sal metálica a la de ligante y se calienta a reflujo durante 24 h. El producto se obtiene como polvo muy fino color verde.

Por el método de difusión²⁵ se obtuvieron cristales, disolviendo 0.050 g del producto en 3 mL de etanol, la disolución se coloca en un tubo de ensayo y se adiciona poco a poco n-hexano hasta tener una relación etanol:n-hexano 1:6, de esta forma al cabo de cinco días se obtienen cristales de color verde en forma de agujas.

Las síntesis con cloruro y bromuro de níquel fueron idénticas, sólo se obtuvo el compuesto con la relación estequiométrica metal:ligante 1:4, el procedimiento es el siguiente. 0.666 g (5 mmol) del 2-ab se disolvieron en 15 mL de etanol, la sal metálica se disolvió por separado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.297 g; $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.3407 g), la disolución de sal metálica se adicionó a la de ligante y se calentó a reflujo durante 1 hora. Se obtiene polvo color naranja.

2.3.3. Síntesis del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$

Esta síntesis se realizó de la misma forma que con cloruro de cobalto, sólo que ahora se pesan 0.0995 g (0.5 mmol) de acetato de cobre que se disuelven en 15 mL de etanol. El producto se obtiene como polvo muy fino de color verde oscuro, se filtra y se lava con etanol frío.

2.3.4. Síntesis de los compuestos con Cd (II) y Hg(II)

Para las síntesis de estos compuestos se empleó una relación estequiométrica metal:ligante 1:1. Esta se llevó a cabo disolviendo 0.0666 g (0.5 mmol) del 2-ab en 10 mL de etanol, por separado 0.1357 g (0.5 mmol) de HgCl_2 fueron disueltos en 10 mL del mismo disolvente; se adiciona la disolución de sal metálica a la de ligante y se calienta a ebullición por 15 minutos. Finalmente, se filtra y se lava con etanol frío, se obtiene polvo blanco. De la misma forma se sintetizó el compuesto con CdCl_2 , sólo que en este caso se pesan 0.1142 g (0.5mmol) de la sal metálica.

3. Resultados y discusión

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos. Se comenzará por el análisis estructural del 2-ab, siguiendo con la caracterización de los compuestos de coordinación, que por comodidad, se ha dividido de acuerdo al ion metálico.

3.1. Caracterización cristalográfica del 2-ab

Con el fin de complementar la caracterización del 2-ab, a continuación se discutirán algunos aspectos estructurales que serán de utilidad en la caracterización de los compuestos de coordinación, así como para evaluar el comportamiento del 2-ab frente a diferentes iones metálicos.

Por medio de difracción de rayos-X, se observa que la distancia entre C(2)-N(3) es menor a las distancias C(2)-N(1) y C(2)-N(10), correspondiendo la primera a un doble enlace y las últimas a enlaces sencillos, tabla 3.1, esto es congruente con las bandas observadas en el espectro de infrarrojo y descarta la posibilidad de la existencia en estado sólido del tautómero del 2-ab en forma de imina, que se mencionó en el capítulo I. La figura 3.1 muestra el diagrama ORTEP del 2-ab, los datos cristalográficos se encuentran en el apéndice I.

También se descarta la posibilidad de intercambio del hidrógeno de N(1) a N(3), puesto que se observa que este permanece en la posición N(1).

Adicionalmente, los ángulos observados alrededor de los átomos de nitrógeno son: C(2)-N(3)-C(4), 104.38(9); C(2)-N(1)-C(9), 107.69(10); C(2)-N(1)-H(1), 124.7(11); H(1)-N(1)-C(9), 127.1(11); H(10A)-N(10)-C(2), 118.1(11); H(10B)-N(10)-C(2), 120.5; H(10A)-N(10)-H(10B), 114.8(15); lo que sugiere que todos

ellos tienen una hibridación sp^2 , lo cual hace que la molécula sea prácticamente plana.

Esta información se retomará más adelante, pues se compararán algunos parámetros del ligante libre y coordinado, además de que será de utilidad en la caracterización de los compuestos de coordinación.

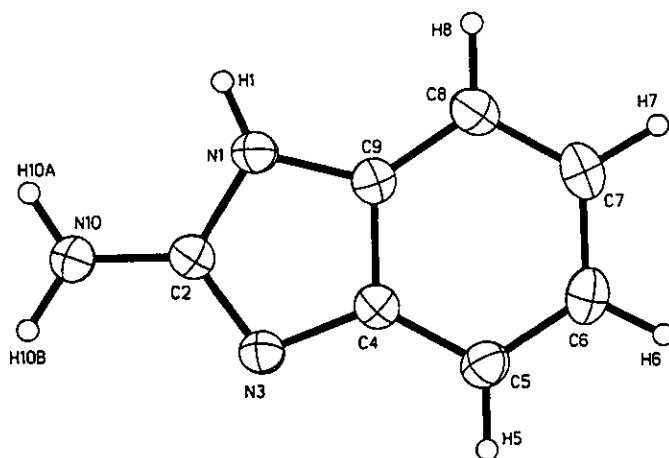


Figura 3.1. Diagrama ORTEP del 2-aminobencimidazol.

Tabla 3.1. Longitudes de enlace seleccionadas del 2-ab (Å).

N(1)-C(2)	1.3604(16)	N(1)-C(9)	1.3837(15)
C(2)-N(3)	1.3260(14)	C(2)-N(10)	1.3518(16)
N(3)-C(4)	1.4000(16)	C(4)-C(5)	1.3895(17)
C(4)-C(9)	1.4057(15)	C(5)-C(6)	1.3845(19)
C(6)-C(7)	1.3987(18)	C(7)-C(8)	1.3888(19)
C(8)-C(9)	1.3783(19)		

Se observó la existencia de puentes de hidrógeno intermoleculares, figura 3.2. Las interacciones se presentan entre un hidrógeno del grupo amino y el nitrógeno imidazólico de otra molécula.

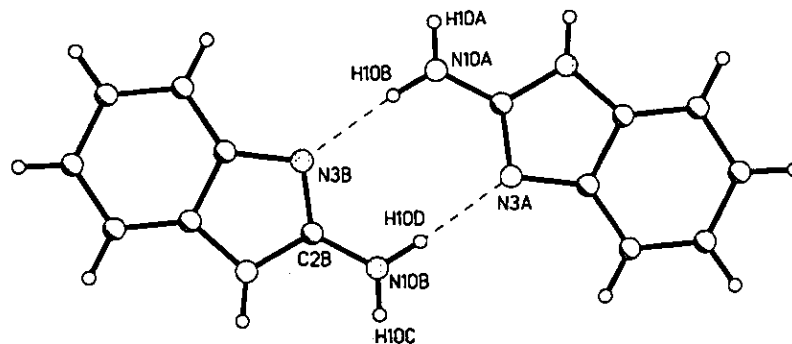


Figura 3.2. Puentes de hidrógeno en el 2-aminobencimidazol.

Sin embargo, dichas interacciones se dan en tres direcciones, figura 3.3, encontrándose distancias para $N(1)-H(1)\cdots N(3)$, $N(10)-H(10A)\cdots N(10)$ y $N(10)-H(10B)\cdots N(3)$ de 2.368, 2.373 y 2.038 Å, respectivamente. Estas interacciones, además de la planaridad de la molécula, estabilizan el arreglo cristalino mostrado en la figura 3.4, en el que se observa un apilamiento de las moléculas en la misma dirección.

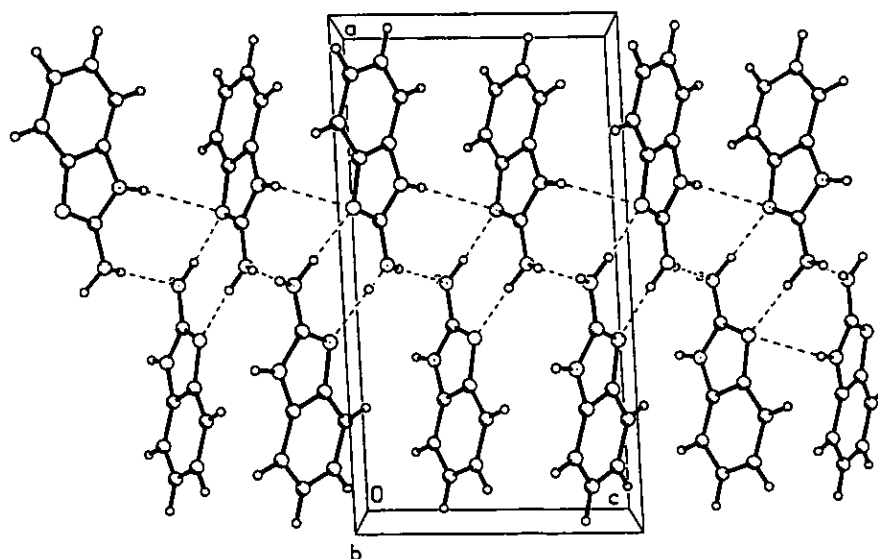


Figura 3.3. Celda unitaria del 2-aminobencimidazol.

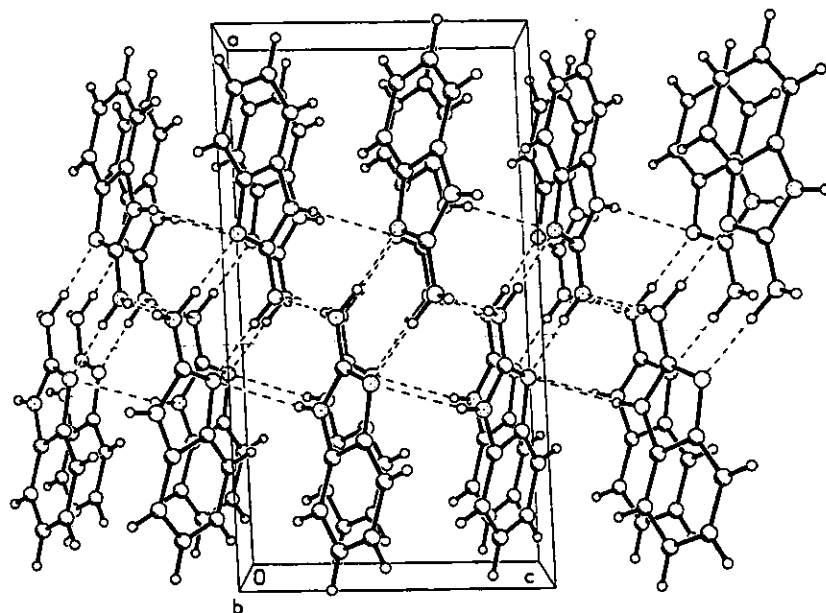


Figura 3.4. Empaquetamiento cristalino del 2-aminobencimidazol.

3.2. Caracterización de los compuestos del 2-ab con Co(II)

Se obtuvieron dos compuestos de coordinación del 2-ab con cobalto (II), tabla 3.2, en los cuales se coordinan dos moléculas de ligante y acetatos o cloruros.

Tabla 3.2. Análisis elemental de los compuestos de coordinación del 2-ab con Co(II).

Compuesto (color)	%C enc./calc.	%N enc./calc.	%H enc./calc.
[Co(2-ab) ₂ (OAc) ₂] (púrpura)	48.20/48.75	18.11/18.96	4.46/4.55
[Co(2-ab) ₂ Cl ₂] (azul)	41.91/42.53	20.44/21.27	3.73/3.57
enc. = encontrado, calc. = calculado			

3.2.1. Espectroscopía infrarroja

Por medio de espectroscopía infrarroja se observan desplazamientos de las bandas asignadas a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ con respecto a las del ligante libre.

La vibración $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ que en el 2-ab aparece en 1666 cm^{-1} y 1566 cm^{-1} en los compuestos de coordinación se desplaza hacia menor energía, mientras que la vibración $\nu(\text{C}-\text{N})$ que en el ligante libre aparece en 1270 , en los compuestos aparece ligeramente desplazada hacia mayor energía, tabla 3.3.

Por lo anterior, se sugiere que en los compuestos $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$ y $[\text{Co}(\text{2-ab})_2\text{Cl}_2]$ el 2-ab se coordina a través del nitrógeno imidazólico, y se descarta la posibilidad de coordinación por el nitrógeno del grupo amino, si se observa, estas bandas se desplazan hacia mayor energía en ambos compuestos.

Tabla 3.3. Principales bandas de absorción en el IR (cm^{-1}) de los compuestos de coordinación del 2-ab con Co(II).

Compuesto	νNH_2	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2-ab	3382	1666 1566	1270
$[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$	3410	1646 1562	1274
$[\text{Co}(\text{2-ab})_2\text{Cl}_2]$	3411	1642 1560	1273

El espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$ se muestra en la figura 3.5, en él se observan además de las bandas del ligante mencionadas anteriormente, bandas correspondientes a las vibraciones de acetato coordinado, las cuales son: $\nu(\text{C}=\text{O})$ en 1592 cm^{-1} y $\nu(\text{C}-\text{O})$ en 1340 cm^{-1} , si hacemos la diferencia entre ellas obtenemos $\Delta\nu = 252 \text{ cm}^{-1}$, por lo cual se asigna como monodentado²⁶. Esta información pudo comprobarse con la estructura obtenida por difracción de rayos-X que se presentará más adelante.

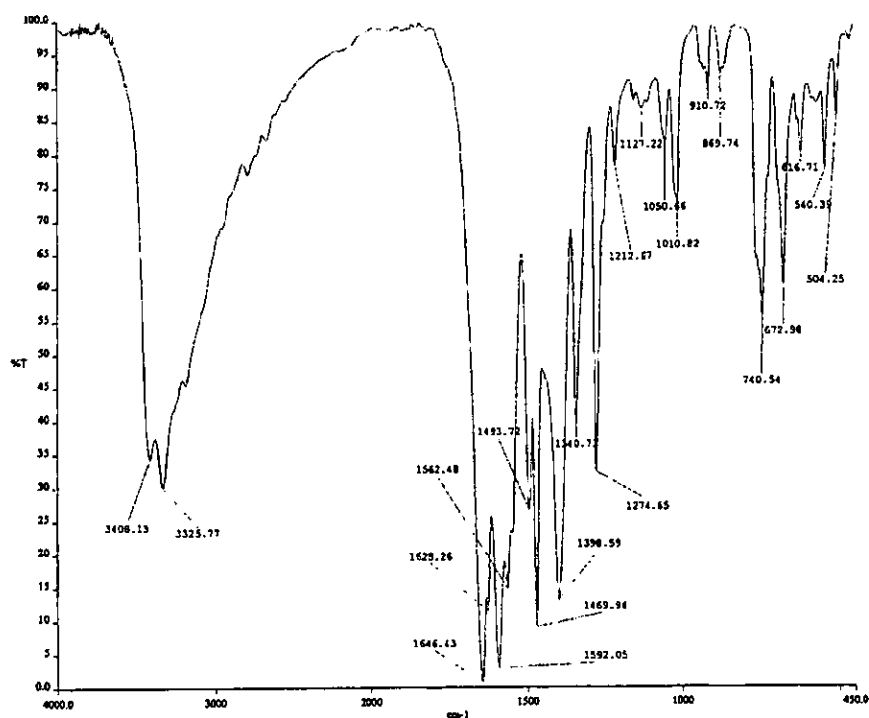


Figura 3.5. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

3.2.2. Espectroscopía electrónica

Por medio de esta técnica se determinó la geometría alrededor del ion metálico. El espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$ se muestra en la figura 3.6. Como se observa, es el espectro característico para cobalto (II) con geometría tetraédrica²⁷, en él se observan dos bandas que se asignan a las siguientes transiciones:

$$\nu_2 = {}^4T_1(\text{P}) \leftarrow {}^4A_2(\text{F}) = 8206 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = {}^4T_1(\text{F}) \leftarrow {}^4A_2(\text{F}) = 18389 \text{ cm}^{-1}$$

La banda que aparece en 29248 cm^{-1} se asigna a transferencia de carga.

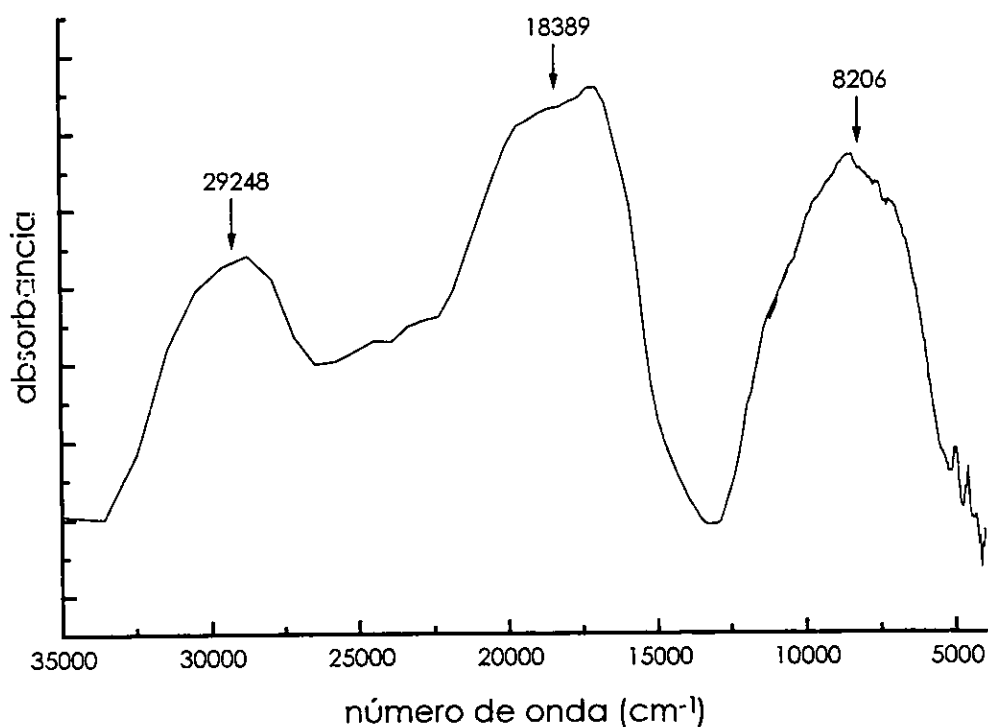


Figura 3.6. Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

El compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2\text{Cl}_2]$ presenta también el espectro electrónico característico de una geometría tetraédrica, figura 3.7, sólo que en este caso las bandas están desplazadas hacia menor energía debido a la presencia de los cloruros dentro de la esfera de coordinación, como se esperaba. Por lo tanto, las transiciones observadas son:

$$\nu_2 = {}^4T_1(\text{P}) \leftarrow {}^4A_2(\text{F}) = 8144 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = {}^4T_1(\text{F}) \leftarrow {}^4A_2(\text{F}) = 16936 \text{ cm}^{-1}$$

Además de la banda de transferencia de carga en 28572 cm^{-1} .

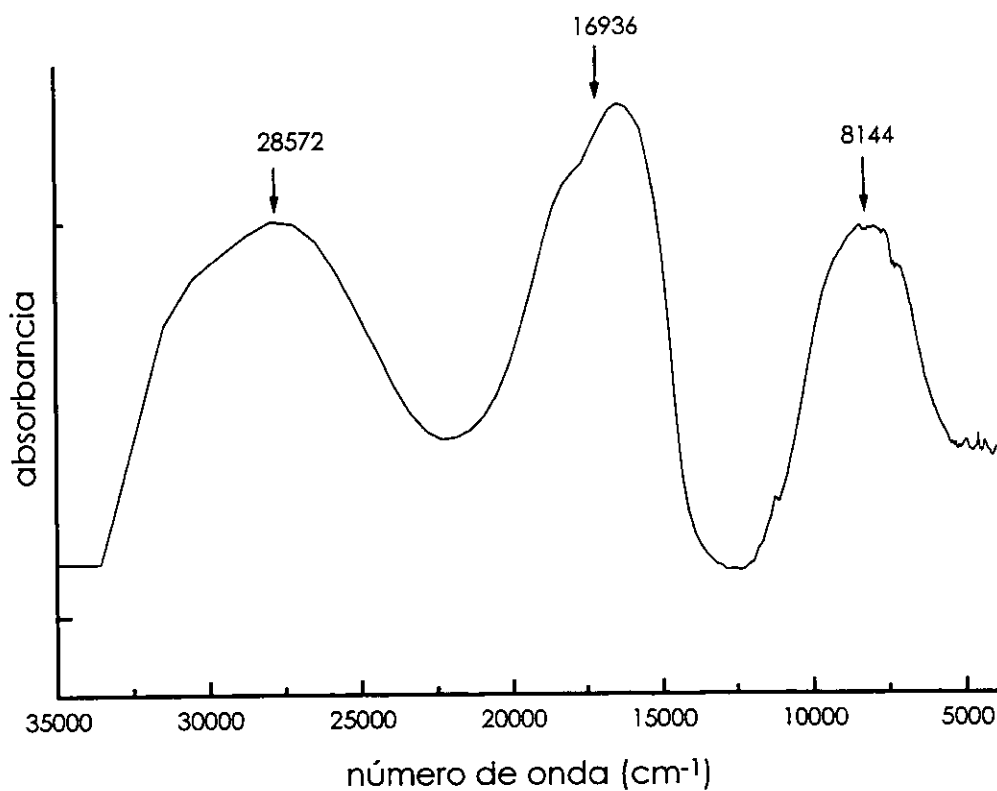


Figura 3.7. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2\text{Cl}_2]$.

3.2.3. Momento magnético efectivo

Se midió la susceptibilidad magnética de los compuestos para calcular el momento magnético efectivo y obtener el estado de oxidación del ion metálico. En los dos compuestos, el momento magnético efectivo está dentro del intervalo de 4.4 a 4.8 M.B., lo cual corresponde al del ion cobalto(II) tetraédrico con tres electrones desapareados²⁸, tabla 3.4. Esta información complementa la obtenida por espectroscopía electrónica, y en este caso es congruente.

Tabla 3.4. Momento magnético efectivo de los compuestos del 2-ab con Co(II).

Compuesto	μ_{ef} (M.B.)
[Co(2-ab) ₂ (OAc) ₂]	4.63
[Co(2-ab) ₂ Cl ₂]	4.42

3.2.4. Rayos-X

Se obtuvieron cristales del compuesto [Co(2-ab)₂(OAc)₂] y se determinó su estructura por difracción de rayos-X, figura 3.8. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice II.

Se observa que los ángulos alrededor del Co(II) están entre 105° y 120°, tabla 3.5, por lo que la geometría tetraédrica está distorsionada. Esta información es congruente con la obtenida por espectroscopía electrónica discutida anteriormente.

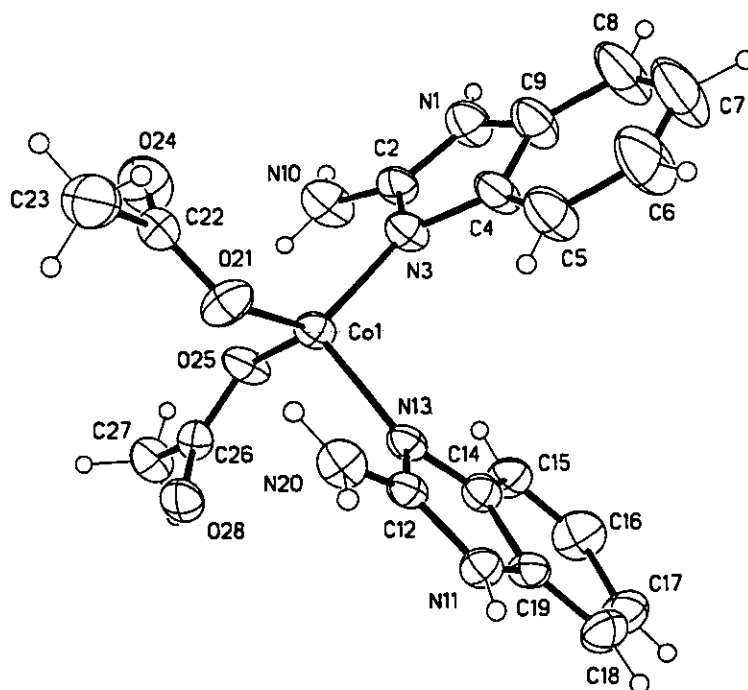


Figura 3.8. Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{Co}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

Tabla 3.5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para $[\text{Co}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

Distancias de enlace (Å)			
Co(1)-N(3)	1.963(6)	Co(1)-O(25)	1.964(4)
Co(1)-O(21)	1.972(5)	Co(1)-N(13)	2.043(5)
Ángulos de enlace (°)			
N(3)-Co(1)-O(25)	98.9(2)	N(3)-Co(1)-O(21)	122.1(3)
O(25)-Co(1)-O(21)	117.6(2)	N(3)-Co(1)-N(13)	105.7(2)
O(25)-Co(1)-N(13)	116.1(2)	O(21)-Co(1)-N(13)	96.8(2)

Se observa además que existen interacciones de hidrógeno intermoleculares entre los hidrógenos del grupo imidazólico con el oxígeno del acetato de otra molécula, así como entre los hidrógenos del grupo amino y el mismo oxígeno, figura 3.9, las distancias encontradas $N(1)-H(1)\cdots O(54)$ y $N(10A)-H(10A)\cdots O(54)$ son de 2.056 Å y 2.270 Å respectivamente. Dichas interacciones estabilizan el arreglo cristalino mostrado en la figura 3.10.

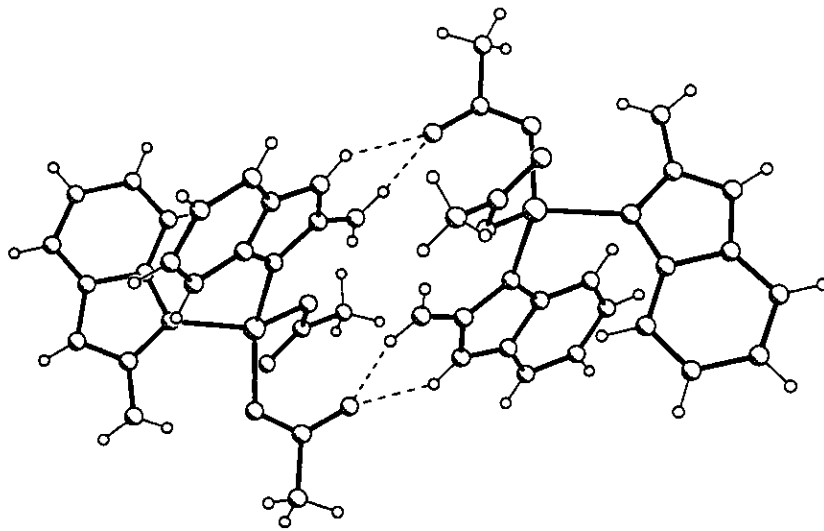


Figura 3. 9. Puentes de hidrógeno intermoleculares en el compuesto $[Co(2-ab)_2(OAc)_2]$.

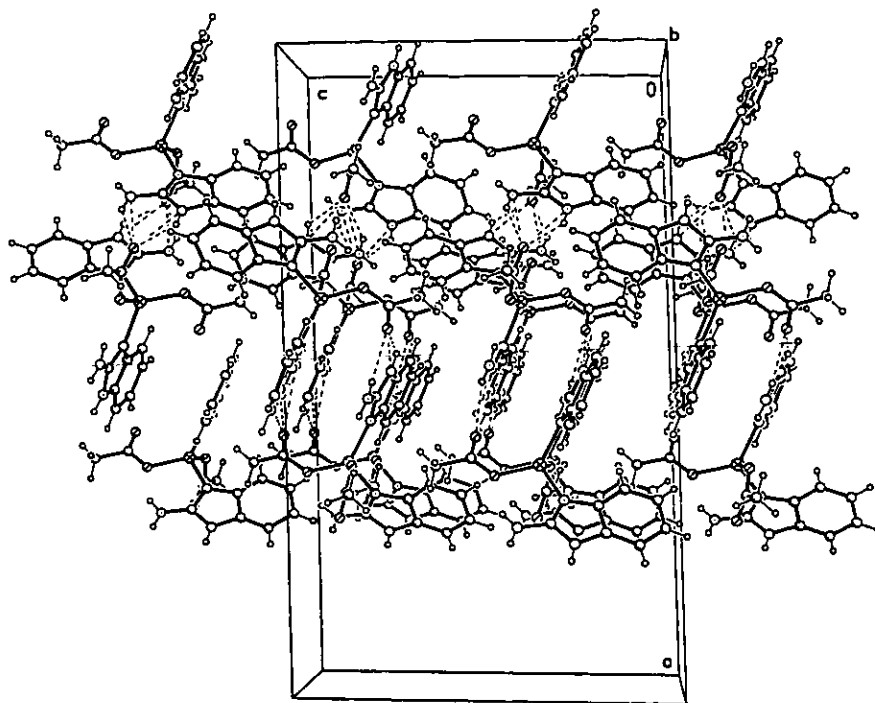


Figura 3.10. Celda unitaria del compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

Comparando algunas distancias de enlace en el 2-ab libre y en el compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$ se observa que la distancia C(2)-N(10) es prácticamente la misma; sin embargo, la distancia C(2)-N(1) disminuye en el compuesto de coordinación, mientras que la distancia C(2)-N(3) aumenta; al mismo tiempo, se observa que las distancias anteriores en el compuesto de coordinación son muy similares, tabla 3.6. Esto puede explicarse si representamos a la molécula del 2-ab coordinada como en la figura 3.11, lo cual indica que el doble enlace se encuentra deslocalizado, ya que la interacción del 2-ab con el metal no es muy fuerte.

Tabla 3.6. Distancias de enlace seleccionadas (Å) del 2-ab y del compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$

Compuesto	C(2)-N(3)	C(2)-N(1)
2-ab	1.3260(14)	1.3604(16)
$[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$	1.339(9)	1.346(11)

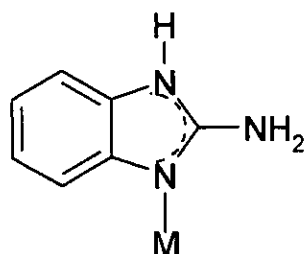


Figura 3.11. Representación del 2-ab coordinado a un ión metálico.

Lo anterior explica los desplazamientos hacia menor energía de la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ y hacia mayor energía de la vibración $\nu(\text{C}-\text{N})$ observadas en el infrarrojo.

Una comportamiento similar se propone para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2\text{Cl}_2]$, ya que por espectroscopía se observó el mismo desplazamiento de las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ que en el compuesto $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

3.3. Caracterización de los compuestos del 2-ab con Ni(II)

Se obtuvieron tres compuestos de coordinación del 2-ab con níquel (II), los cuales se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.7. Análisis elemental de los compuestos del 2-ab con Ni(II).

Compuesto (color)	%C enc./calc.	%N enc./calc.	%H enc./calc.
[Ni(2-ab) ₂ (OAc) ₂] (verde)	48.15/48.79	18.43/18.97	5.01/4.55
[Ni(2-ab) ₄]Cl ₂ (naranja)	50.79/50.79	24.23/25.38	5.03/4.26
[Ni(2-ab) ₄]Br ₂ (naranja)	45.83/44.77	21.63/22.38	4.45/3.76
enc. = encontrado, calc. = calculado			

3.3.1. Espectroscopía infrarroja

De manera análoga a los compuestos con Co(II), en los compuestos [Ni(2-ab)₂(OAc)₂], [Ni(2-ab)₄]Cl₂ y [Ni(2-ab)₄]Br₂ se observan desplazamientos hacia menor energía de las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$, así como el desplazamiento hacia mayor energía de la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}-\text{N})$. Por lo que se sugiere que el 2-ab se coordina por el nitrógeno imidazólico. La tabla 3.8 resume la información obtenida de esta espectroscopía.

Tabla 3.8. Principales bandas de absorción en el infrarrojo (cm^{-1}) para los compuestos de Ni(II).

Compuesto	νNH_2	$\nu(\text{C}=\text{N}) +$ $\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2-ab	3382	1666 1566	1270
$[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$	3454	1640 1578	1273
$[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Cl}_2$	3308	1640 1572	1273
$[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Br}_2$	3306	1640 1570	1273

En el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$ además de las bandas del ligante se observan las bandas del acetato coordinado. La vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparece en 1531 cm^{-1} y la vibración $\nu(\text{C}-\text{O})$ en 1468 cm^{-1} . Realizando la diferencia entre ellas para obtener el modo de coordinación del acetato encontramos $\Delta\nu = 63 \text{ cm}^{-1}$, lo cual corresponde a la forma de coordinación bidentada²⁶, esto se comprobó con la estructura obtenida por difracción de rayos-X. La figura 3.12 muestra el espectro de infrarrojo de este compuesto.

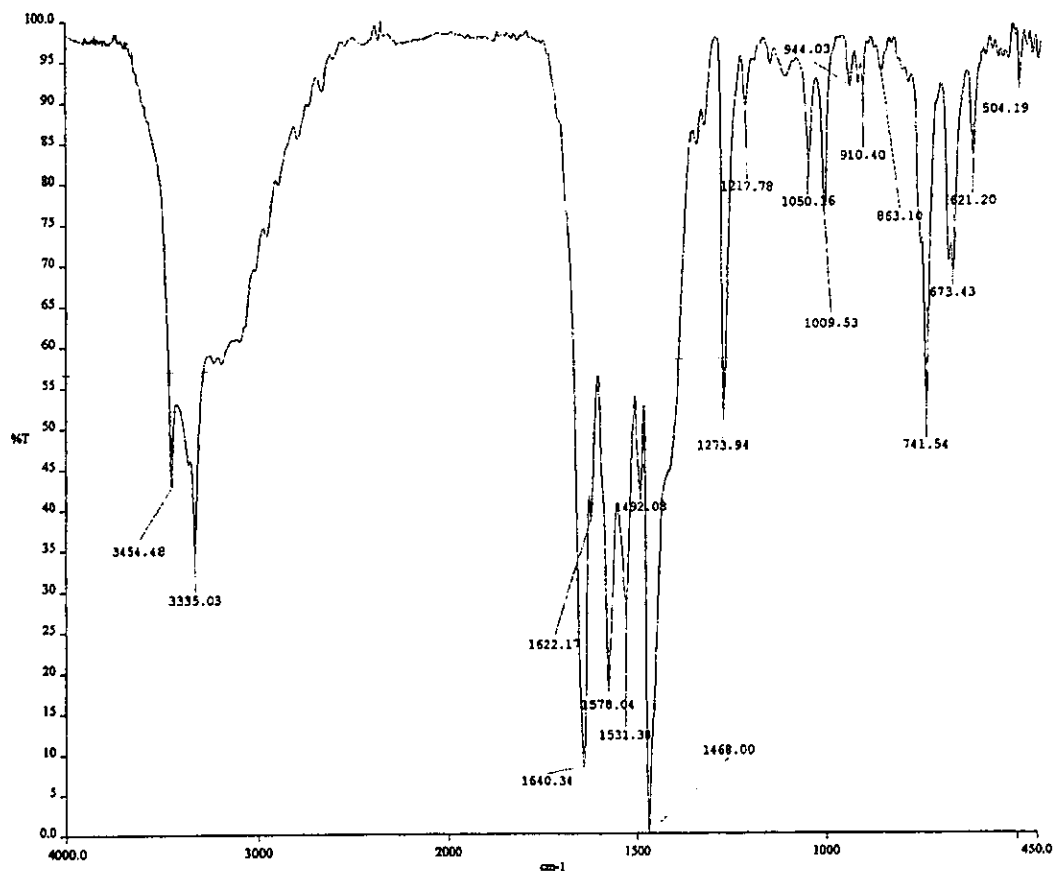


Figura 3.12. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

3.3.2. Espectroscopía electrónica

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$ presenta tres bandas, figura 3.13, las cuales se asignan a las siguientes transiciones, correspondientes a níquel (II) octaédrico²⁷:

$$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) = 7960 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) = 14879 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) = 24335 \text{ cm}^{-1}$$

En el caso de los compuestos $[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Br}_2$ se observan espectros electrónicos característicos de la geometría cuadrada plana, en los que se espera una sola transición electrónica.

La figura 3.14 muestra el espectro electrónico de estos compuestos, en el cual se observan la banda correspondiente a la transición $\nu = {}^1\text{A}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{2g}$ en 21618 cm^{-1} y una banda de transferencia de carga en 27393 cm^{-1} .

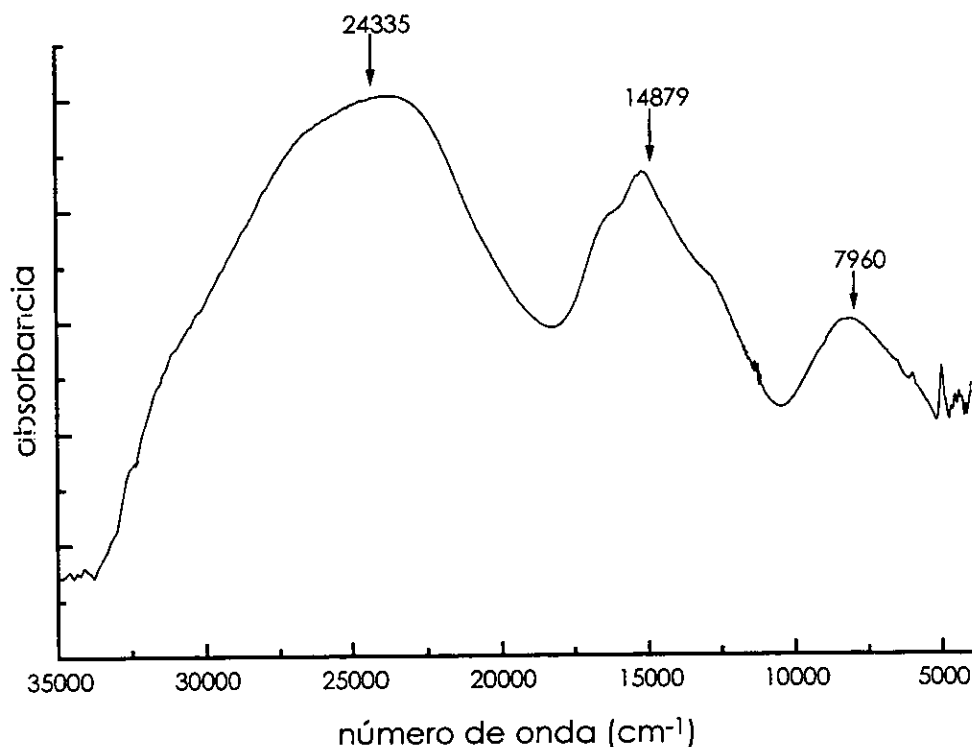


Figura 3.13. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

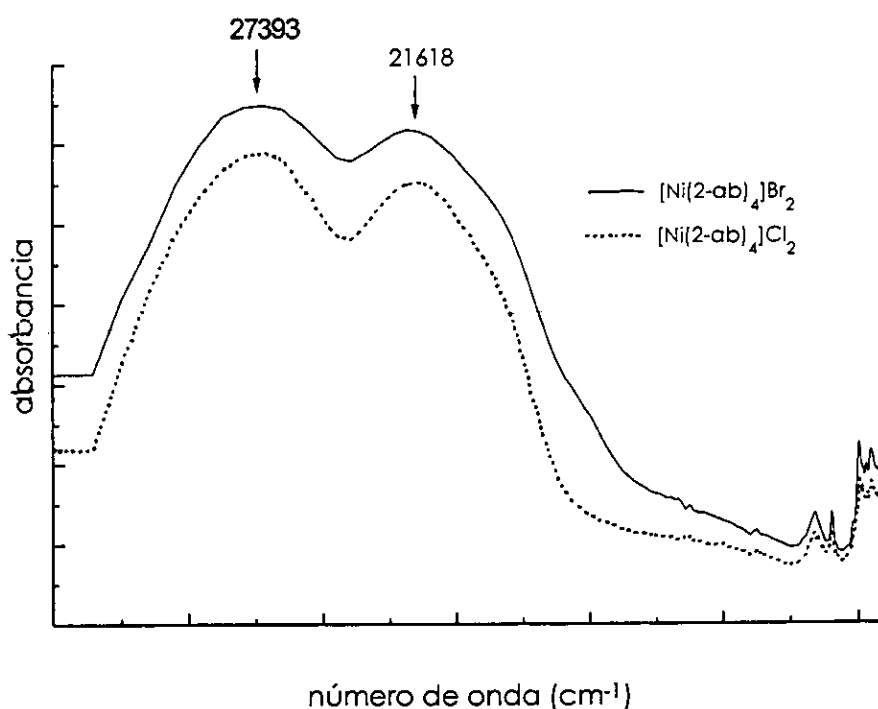


Figura 3.14. Espectros electrónicos de los compuestos $[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Br}_2$.

Como se observa, la posición de la banda es la misma en ambos compuestos, esto se debe a que los dos tienen cuatro moléculas del 2-ab dentro de la esfera de coordinación, lo único que los hace diferentes es el contraión.

3.3.3. Momento magnético efectivo

El compuesto $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$ tiene un momento magnético efectivo de 3.15 M.B., lo cual corresponde con lo esperado para Ni(II) octaédrico, ya que para este tipo de compuestos el momento magnético efectivo es de 2.9 - 3.3 M.B.²⁸.

Sin embargo, los compuestos $[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Br}_2$ presentaron un momento magnético efectivo de 1 M.B. y 0.7 M.B., respectivamente. Este comportamiento ligeramente paramagnético, fue disminuyendo con el tiempo, hasta llegar a ser diamagnéticos.

Algunos autores ha informado la síntesis de compuestos de níquel con geometría cuadrada cuyo momento magnético efectivo es diferente de cero²⁹, explicando este comportamiento en términos de distorsiones de la geometría. Sin embargo, se ha dado otra explicación³⁰, en la que se propone que el paramagnetismo se debe a impurezas de cobre (II) presentes en las sales de níquel (II).

Por lo anterior, es necesario realizar un estudio magnético de los compuestos $[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{2-ab})_4]\text{Br}_2$, para determinar las causas del paramagnetismo observado.

3.3.4. Rayos-X

Por medio de difracción de rayos-X fue posible obtener la estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$, figura 3.15.

Se observa que los ángulos de enlace alrededor del Ni(II) están muy distorsionados, respecto a los correspondientes a una geometría octaédrica, tabla 3.9. Esto puede explicarse si se observa la posición en la que están coordinados los acetatos, ya que uno de ellos se encuentra coordinado con sus dos átomos de oxígeno en posición ecuatorial, mientras que el otro tiene uno de sus oxígenos coordinado en posición ecuatorial y otro en posición axial, lo cual fuerza a que algunos ángulos se abran y otros se cierren.

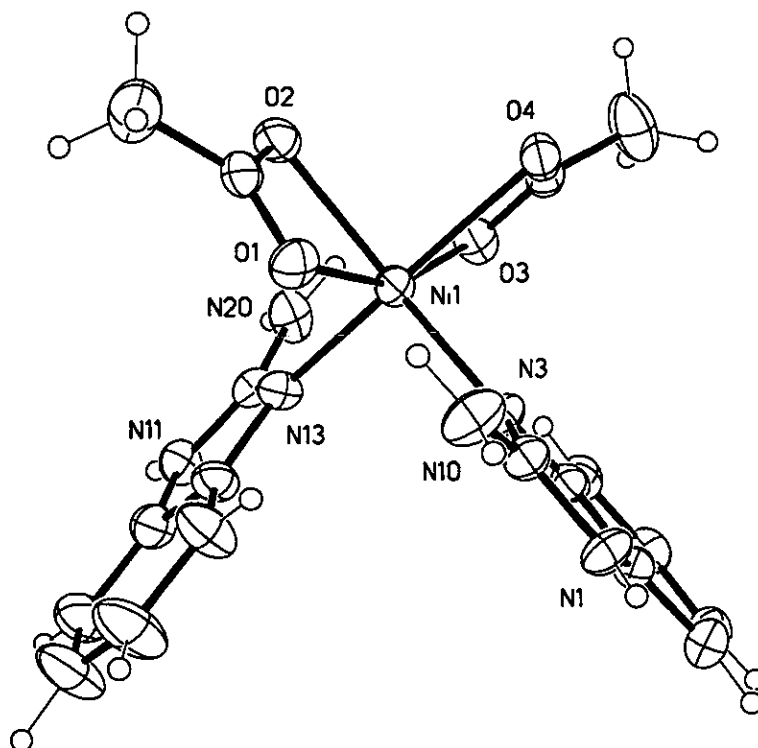


Figura 3.15. Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

En este compuesto se observa el mismo comportamiento del 2-ab que para los compuestos con $\text{Co}(\text{II})$. La distancia del enlace $\text{C}(2)\text{-N}(3)$ disminuye en el compuesto de coordinación con respecto a la del ligante, mientras que la distancia $\text{C}(2)\text{-N}(1)$ aumenta, tabla 3.10.

Tabla 3.9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

Distancias de enlace (Å)			
Ni(1)-N(3)	2.031(3)	Ni(1)-N(13)	2.036(3)
Ni(1)-O(3)	2.069(3)	Ni(1)-O(1)	2.079(3)
Ni(1)-O(2)	2.175(3)	Ni(1)-O(4)	2.261(2)
Ángulos de enlace (°)			
N(3)-Ni(1)-N(13)	96.35(13)	N(3)-Ni(1)-O(3)	98.84(12)
N(13)-Ni(1)-O(3)	98.10(12)	N(3)-Ni(1)-O(1)	98.89(12)
N(13)-Ni(1)-O(1)	93.73(13)	O(3)-Ni(1)-O(1)	157.42(11)
N(3)-Ni(1)-O(2)	158.48(12)	N(13)-Ni(1)-O(2)	94.32(12)
O(3)-Ni(1)-O(2)	98.10(11)	O(1)-Ni(1)-O(2)	61.72(11)
N(3)-Ni(1)-O(4)	89.49(11)	N(13)-Ni(1)-O(4)	158.62(11)
O(3)-Ni(1)-O(4)	60.62(11)	O(1)-Ni(1)-O(4)	105.69(11)
O(2)-Ni(1)-O(4)	87.31(10)		

Tabla 3.10. Distancias de enlace seleccionadas (Å) del 2-ab y del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

Compuesto	C(2)-N(3)	C(2)-N(1)
2-ab	1.3260(14)	1.3604(16)
$[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$	1.338(5)	1.359(5)

Lo anterior se explica nuevamente, si consideramos el doble enlace deslocalizado, puesto que la interacción metal-ligante no es muy fuerte. Esto es congruente con los desplazamientos de las bandas observadas en el infrarrojo.

También se observan puentes de hidrógeno intermoleculares entre los hidrógenos del grupo amino y del grupo imidazólico con los oxígenos de los acetatos de la molécula vecina, lo cual permite el arreglo cristalino que se muestra en la figura 3.16.

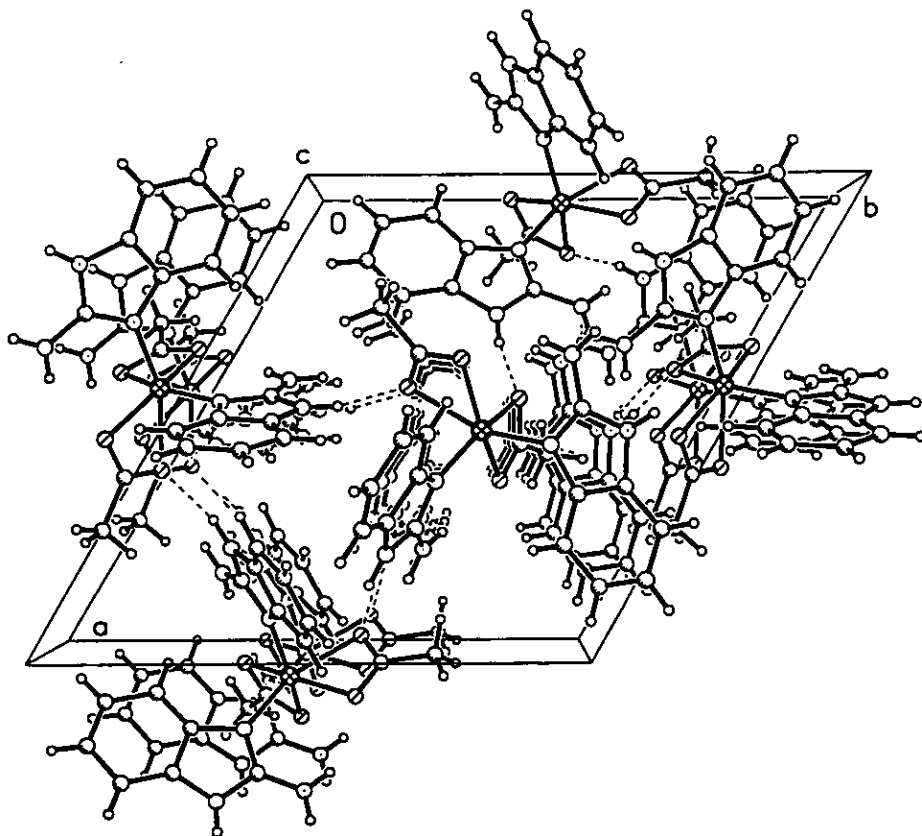


Figura 3.16. Celda unitaria del compuesto $[\text{Ni}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

3.4. Caracterización del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$

El análisis elemental del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$ se muestra en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Análisis elemental del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

	encontrado	calculado
%C	18.24	18.79
%N	47.88	48.31
%H	4.42	4.51

Por medio de espectroscopía infrarroja se observan desplazamientos hacia menor energía de las bandas correspondientes a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$ y la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}-\text{N})$ se desplaza hacia mayor energía, tabla 3.12, lo que significa que el ligante se comporta de la misma forma que en los compuestos con $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Ni}(\text{II})$, discutidos anteriormente, coordinándose por el nitrógeno imidazólico.

Adicionalmente, en el espectro de infrarrojo, figura 3.17, se observan las bandas correspondientes a las vibraciones del acetato, $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}-\text{O})$, las cuales aparecen en 1558 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} , respectivamente, de aquí obtenemos una $\Delta\nu = 88 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al modo de coordinación bidentado del acetato²⁶. Este tipo de coordinación se presentó también en el compuesto $[\text{Ni}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

Tabla 3.12. Principales bandas de absorción en el infrarrojo (cm^{-1}) del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

Compuesto	νNH_2	$\nu(\text{C}=\text{C}) +$ $\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2-ab	3382	1666 1566	1270
$[\text{Cu}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$	3380	1648 1588	1276

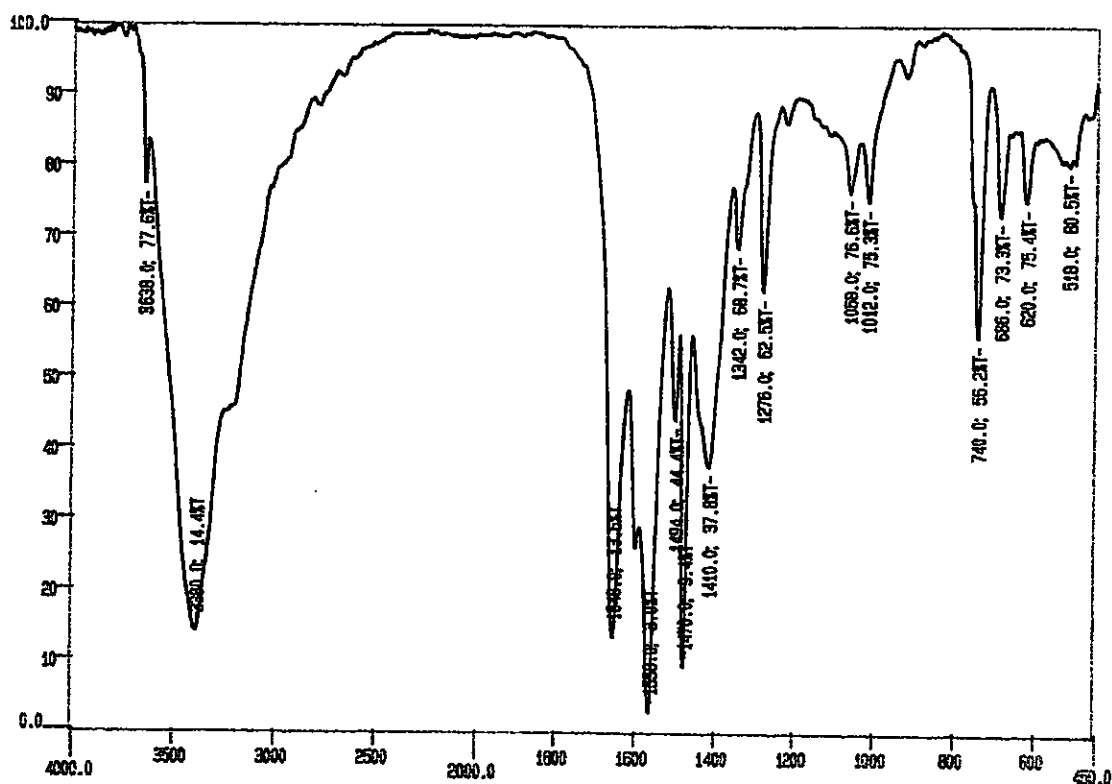


Figura 3.17. Espectro de IR del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

Para determinar la geometría alrededor del ion metálico, se obtuvo su espectro electrónico. Se observó un espectro característico de una geometría octaédrica, figura 3.18, en el cual se observa una banda correspondiente a la transición $\nu = {}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ en 14572 cm^{-1} y otra en 25308 cm^{-1} que se asigna a transferencia de carga²⁷. Debido a que el cobre(II) es un ion d^9 , sólo puede presentar una transición electrónica, siempre y cuando su geometría no sea distorsionada, por lo tanto, es muy importante observar la forma del espectro y la región en la que aparecen las transiciones.

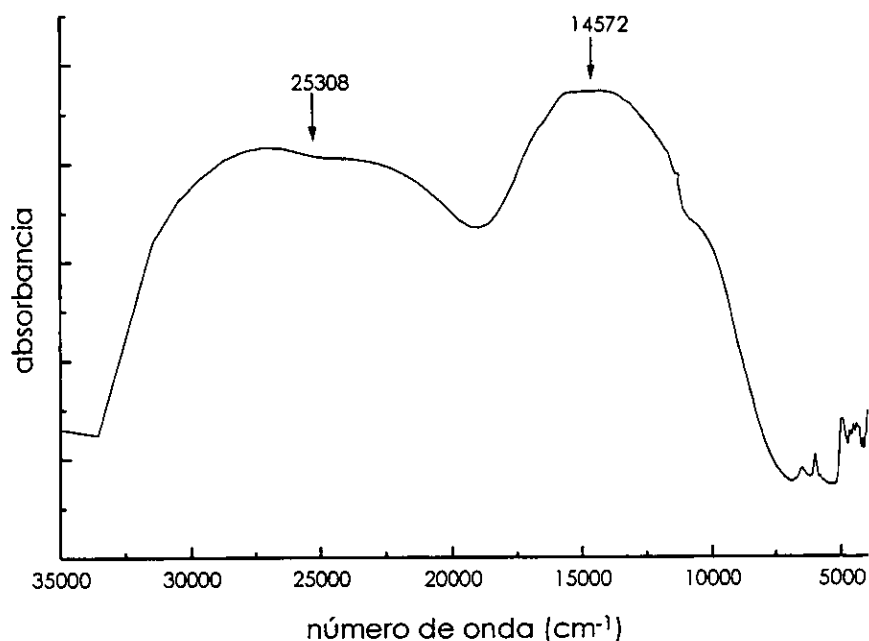


Figura 3.18. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$.

El momento magnético efectivo obtenido para este compuesto es de 1.72 M.B. y el esperado para $\text{Cu}(\text{II})$ con geometría octaédrica es de 1.7-2.2 M.B.²⁸, por lo que los valores obtenidos concuerdan con lo esperado.

3.5. Caracterización de los compuestos con Cd(II) y Hg(II)

Con cadmio (II) y mercurio (II) se obtuvieron los compuestos $[\text{Cd}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$, los cuales se comportan de manera muy similar. El análisis elemental de estos compuestos se presenta en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Análisis elemental de los compuestos
 $[\text{Cd}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$

Compuesto (color)	%C	%N	%H
	enc./calc.	enc./calc.	enc./calc.
$[\text{Cd}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (blanco)	25.26/25.08	12.08/12.54	2.20/2.71
$[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (blanco)	20.69/19.86	9.98/9.93	1.72/2.14
enc. = encontrado, calc. = calculado			

3.5.1. Espectroscopía infrarroja

Por medio de esta espectroscopía, se observan desplazamientos hacia menor energía de las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$, así como desplazamientos hacia mayor energía de la vibración $\nu(\text{C}-\text{N})$, tabla 3.14, por lo cual se propone que el 2-ab se coordina a través del nitrógeno imidazólico, siguiendo el mismo comportamiento que los compuestos ya discutidos anteriormente. Los espectros de infrarrojo de los compuestos $[\text{Cd}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ se muestran en las figuras 3.19 y 3.20, respectivamente.

Tabla 3.14. Principales bandas de absorción en el infrarrojo (cm^{-1}) de los compuestos $[\text{Cd}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$

Compuesto	νNH_2	$\nu(\text{C}=\text{N}) +$ $\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2-ab	3382	1666 1566	1270
$[\text{Cd}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$	3455	1644 1567	1275
$[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$	3367	1639 1569	1277

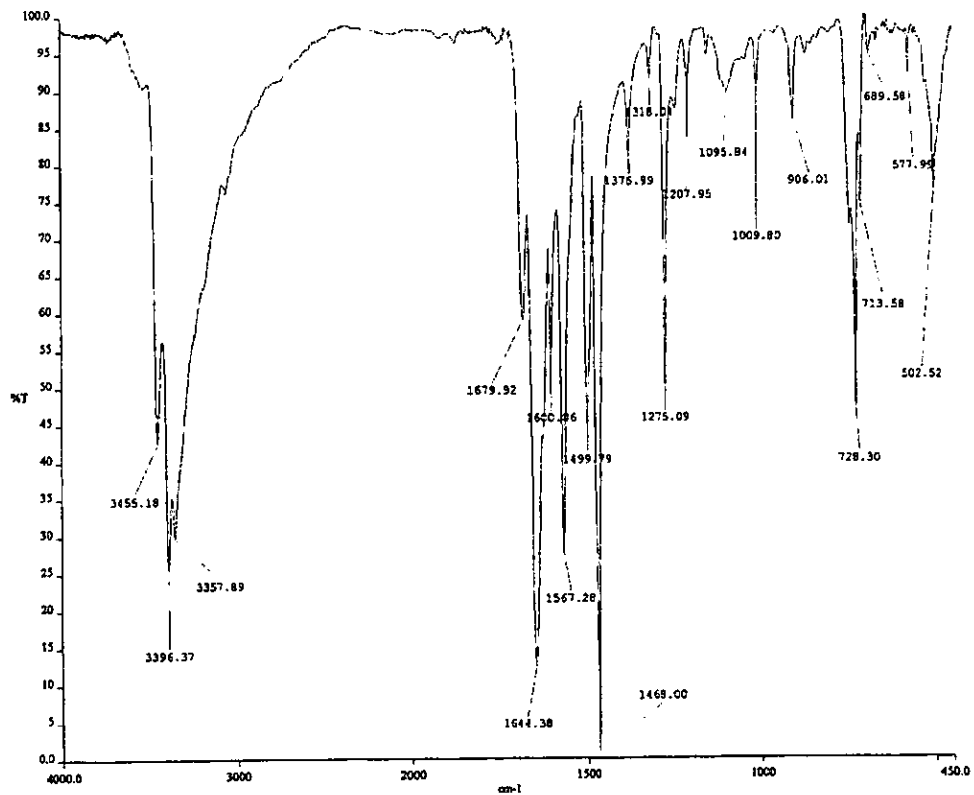


Figura 3.19. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cd}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$.

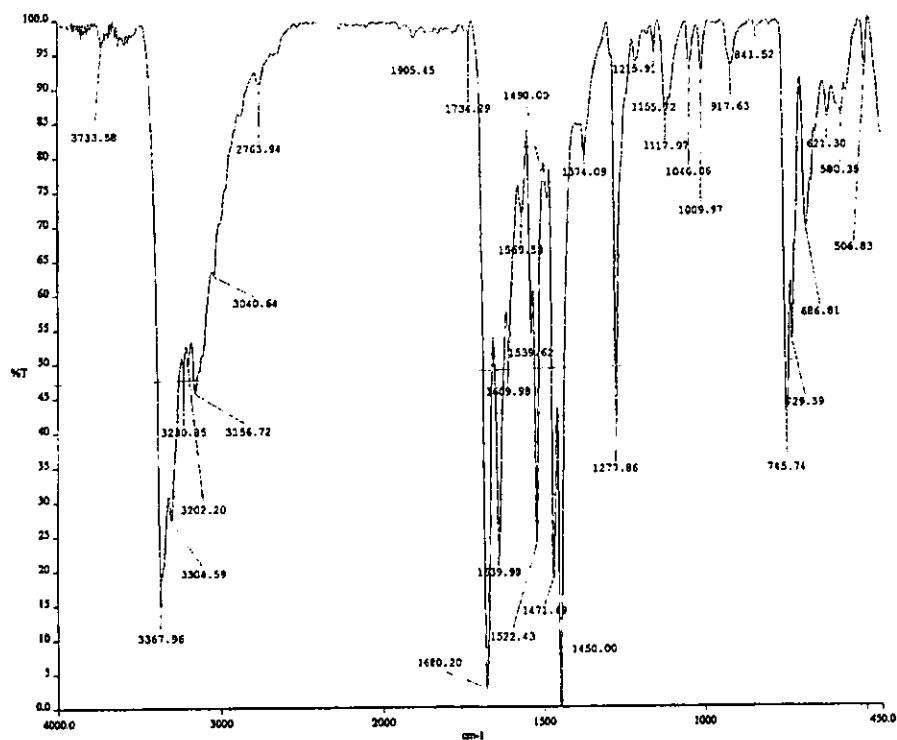


Figura 3.20. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$.

3.5.2. Espectroscopía de RMN

Se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , en disolución, de los compuestos $[\text{Cd}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$, para complementar la evidencia de la coordinación del ligante.

Para ambos compuestos, en RMN- ^1H se observan desplazamientos a campo bajo de la señal correspondiente al protón del anillo imidazólico, con respecto al ligante, y de la señal asignada al grupo amino, mientras que el resto de las señales permanece prácticamente igual, tabla 3.15. Lo cual, sugiere, que efectivamente, la coordinación del ligante es a través del nitrógeno imidazólico y que incluso en disolución se presenta un comportamiento similar al de los compuestos en estado sólido. Los espectros correspondientes de RMN- ^1H obtenidos en disolución se muestran en las figuras 3.21 y 3.22.

Tabla 3.15. Desplazamientos químicos en RMN-¹H del 2-ab, [Cd(2-ab)(H₂O)Cl₂] y [Hg(2-ab)(H₂O)Cl₂], en DMSO-d₆.

Asignación	Desplazamiento químico (ppm)		
	2-ab	[Cd(2-ab)(H ₂ O)Cl ₂]	[Hg(2-ab)(H ₂ O)Cl ₂]
NH ₂	6.2	6.8	7.4
H _b	6.8	6.9	7.0
H _a	7.1	7.2	7.3
H _i	10.9	11.4	11.9

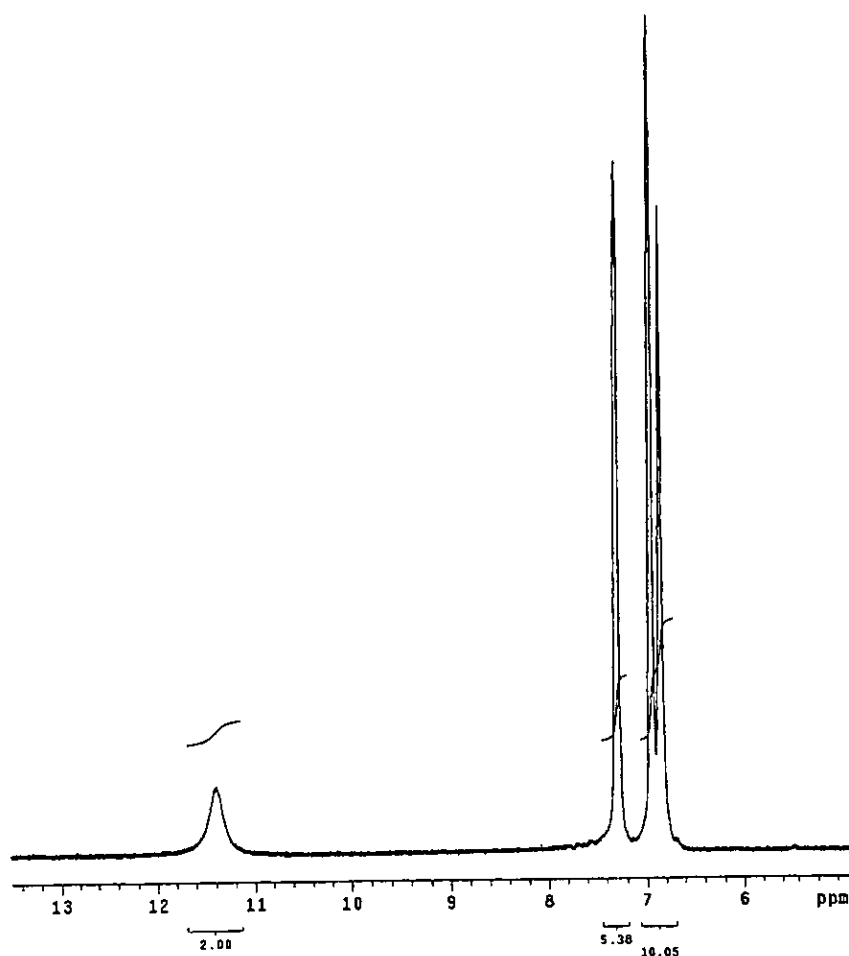


Figura 3.21. Espectro de RMN-¹H en DMSO-d₆ del compuesto [Cd(2-ab)(H₂O)Cl₂].

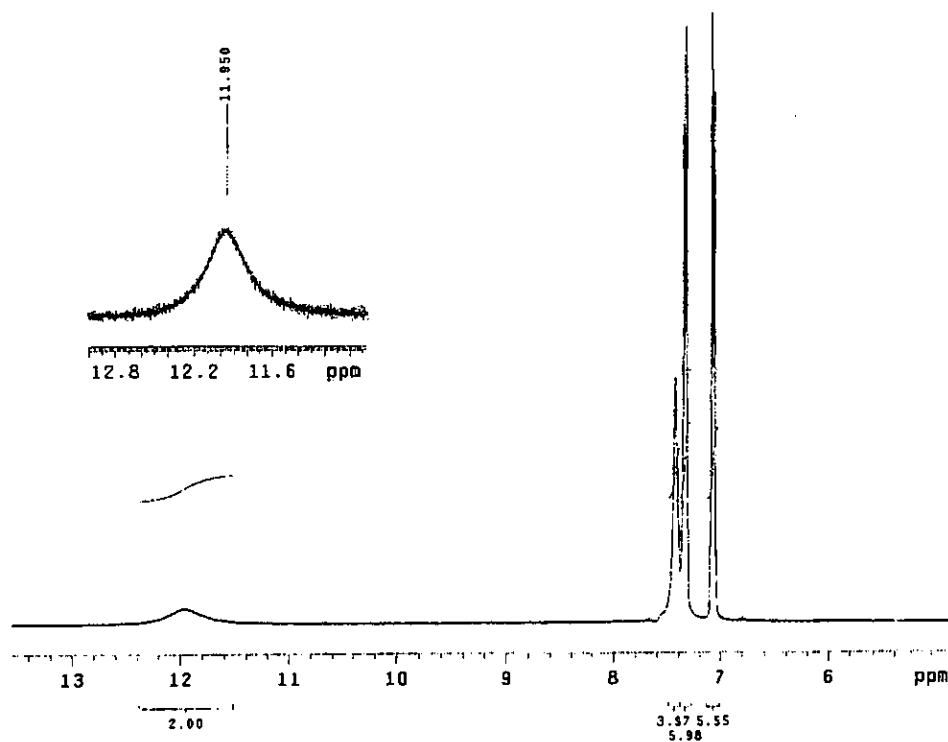


Figura 3.22. Espectro de RMN-¹H en DMSO-d₆ del compuesto [Hg(2-ab)(H₂O)Cl₂].

En los espectros de RMN-¹³C, se observan ligeros desplazamientos de las señales asignadas a los carbonos C-4, C-7 y C-5, C-6 hacia campo bajo, mientras que para los carbonos C-8, C-9 este desplazamiento se da a campo alto. La señal correspondiente al carbono de la posición 2 prácticamente permanece sin desplazarse, tabla 3.16. Las figuras 3.23 y 3.24 muestran los espectros de RMN-¹³C obtenidos en disolución de estos compuestos.

Esta información, nuevamente evidencia que la coordinación del ligante se está llevando a cabo. Sin embargo, debido a que los desplazamientos no son muy significativos podemos sugerir que el enlace de coordinación en estos compuestos, de manera similar a los descritos con Co(II) y Ni(II), no es muy fuerte, comparado con otros compuestos de coordinación con ligantes similares.^{31,32}

Tabla 3.16. Desplazamientos químicos en RMN-¹³C del 2-ab, [Cd(2-ab)(H₂O)Cl₂] y [Hg(2-ab)(H₂O)Cl₂], en DMSO-d₆.

Asignación	Desplazamiento químico (ppm)		
	2-ab	[Cd(2-ab)(H ₂ O)Cl ₂]	[Hg(2-ab)(H ₂ O)Cl ₂]
C-4, C-7	111.5	112.1	111.8
C5, C-6	119.1	120.5	121.5
C-8, C-9	138.6	131.7	134.1
C-2	155.5	155.5	154.6

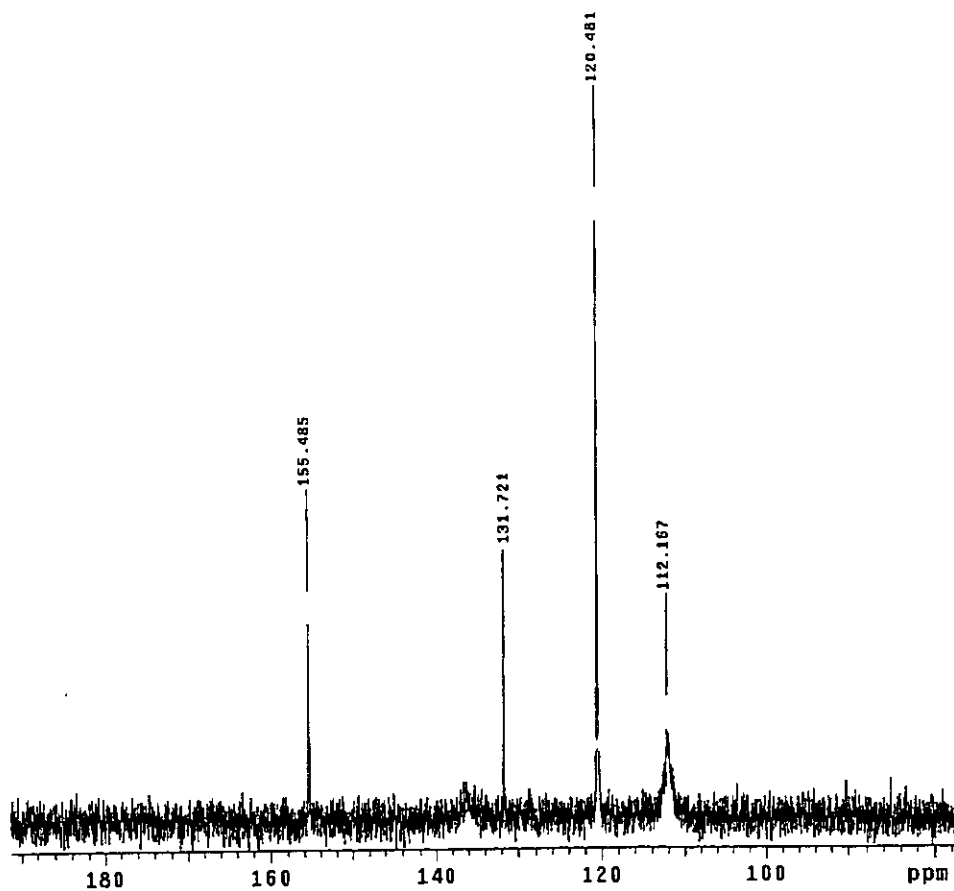


Figura 3.23. Espectro de RMN-¹³C en DMSO-d₆ del compuesto [Cd(2-ab)(H₂O)Cl₂].

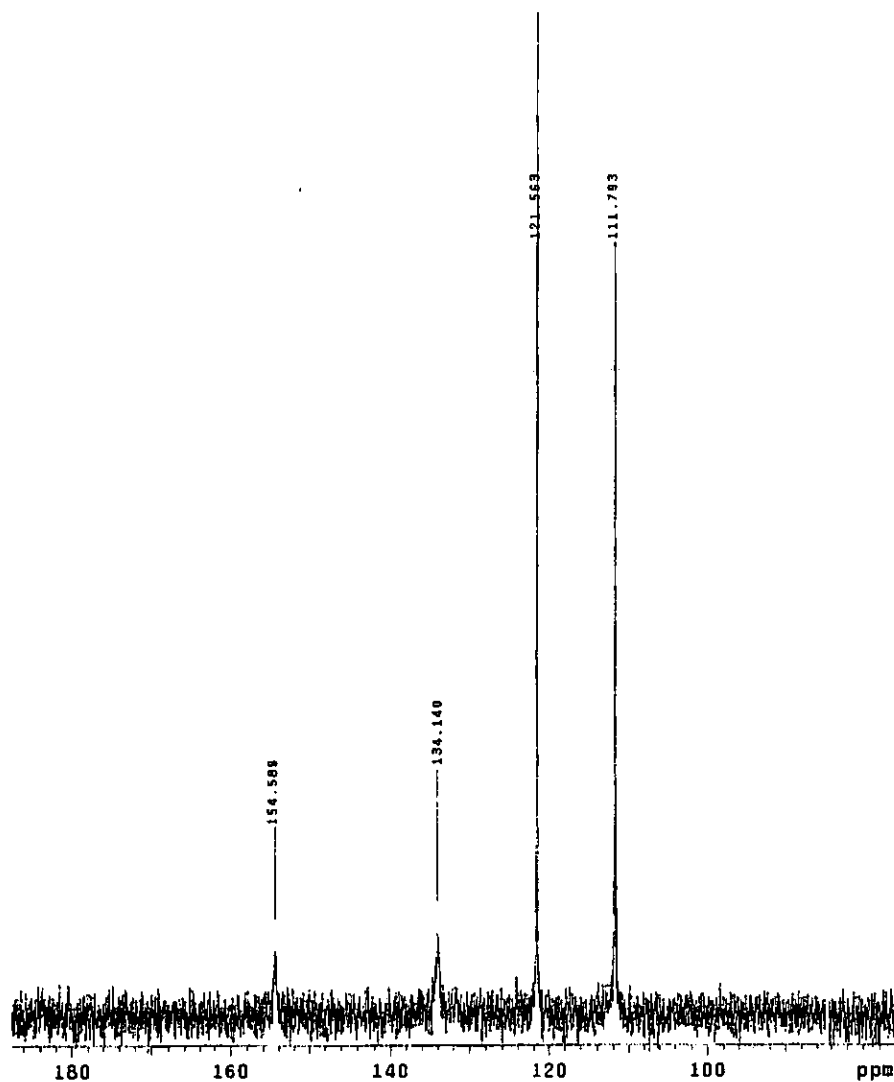
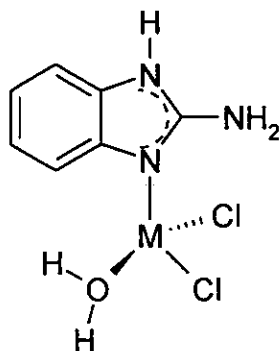


Figura 3.24. Espectro de RMN- ^{13}C en DMSO- d_6 del compuesto $[\text{Hg}(2\text{-ab})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$.

Como en este caso, los resultados hasta ahora discutidos no nos dicen nada acerca de la geometría alrededor del ion metálico, podemos hacer una comparación con algunos compuestos de $\text{Hg}(\text{II})$ y $\text{Cd}(\text{II})$ obtenidos anteriormente con ligantes semejantes al 2-ab^{31,32}. Con ello, podemos proponer una geometría tetraédrica para ambos compuestos, en los cuales se encuentra coordinada una molécula del 2-ab a través del nitrógeno imidazólico, figura 3.25. En la cual representamos a la molécula del 2-ab coordinada con el doble enlace deslocalizado, ya que se

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

observó el mismo comportamiento por espectroscopía infrarroja que en los compuestos discutidos anteriormente.

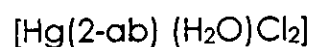
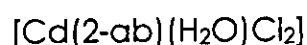
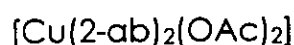
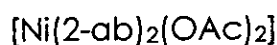
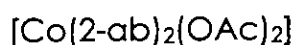
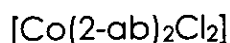


M = Cd(II), Hg(II).

Figura 3.25. Estructura propuesta para los compuestos de coordinación del 2-ab con Cd(II) y Hg(II).

4. Conclusiones

- Se sintetizaron los siguientes compuestos de coordinación con el ligante 2-aminobencimidazol:



- Con base en los resultados obtenidos de las diferentes técnicas empleadas para la caracterización, puede concluirse que en todos los compuestos de coordinación sintetizados, el ligante 2-ab se coordina a través del nitrógeno imidazólico.
- Se estabilizaron diferentes geometrías, dependiendo del ion metálico al que se coordinó el 2-ab y de la sal metálica de partida.
Con cobalto (II), cadmio (II) y mercurio (II) se obtuvieron compuestos cuya geometría es tetraédrica, con cobre (II) se obtuvo un compuesto con geometría octaédrica y, finalmente, con níquel (II) se estabilizaron tanto la geometría octaédrica como cuadrada.

- Mediante el análisis estructural, realizado por difracción de rayos-X, se encontró que en los compuestos de coordinación el doble enlace del anillo imidazólico está deslocalizado, debido a que la interacción del 2-ab con el metal no es muy fuerte.

Dado que se ha encontrado que los compuestos de coordinación con metales de transición de derivados bencimidazólicos presentan actividad herbicida, resulta interesante continuar el estudio de los compuestos de coordinación del 2-ab.

Para llevar a cabo estudios biológicos sería necesario investigar el comportamiento, tanto químico como biológico, de los compuestos en disolución.

5. Referencias

1. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L. y Cox, M. M. Principles of Biochemistry. 2^o ed. Worth Publishers, N.Y., 1993.
2. Hughes, M. N. The Inorganic Chemistry of Biological Processes. Wiley, London, 1972.
3. R. J. Sundberg y R. Bruce Martin, *Chem. Rev.*, **74**, 471, (1974).
4. K. G. Strohkamp y S. T. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 318, (1982).
5. R. Bonnett, *Chem. Rev.*, **63**, 573, (1963).
6. Preston, P. N., *Chem. Rev.*, **74**, 279, (1974).
7. N. Goodgame y B. Piggott, *J. Chem. Soc. (A)*, 826, (1971).
8. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, *Nature*, **192**, 341, (1961).
9. B. Piggott, M. B. Hursthouse y R. L. Short, *Polyhedron*, **8**, 769, (1989).
10. Velázquez Montes Imelda, "Estudio de la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación del 2-metilbencimidazol carbamato y de su actividad en procesos fotosintéticos, en germinación y en respiración de semillas". Tesis de Maestría, Facultad de Química, U. N. A. M., 1996.
11. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame y M. J. Weeks, *J. Chem. Soc.*, 5194, (1964).
12. M. J. Campbell, D. W. Card, M. Goldstein y R. Grzeskowiak, *J. Chem. Soc. (A)*, 672, (1970).
13. B. Biddle, E. S. Lane y J. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2369, (1960).
14. O. M. Peeters, N. M. Blaton y C. J. De Ranter, *Acta Cryst. Sect. C*, **51**, 2132, (1995).
15. G. Toth, I. Toth y M. Nadasy, Pat. Hungary Teljes; HU46191, A2, 881028, Coden HUXXB, Class AO1N-043/52A; CO7D-235/00B.
16. R. Braun, Eur Pat. Appl. EP 97, 620 CCI. B41 M5/12.

17. M. J. Campbell y D. W. Card, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **15**, 1687-1691, (1972).
18. M. M. Cordes y J. L. Walter, *Spectrochimica Acta*, **24A**, 1421-1435.
19. Andrade López, Noemí. "Heterociclos de boro y estaño derivados del 2-guanidinobencimidazol. Función del nitrógeno sp^2 en la coordinación". Tesis doctoral, Depto. de Química, CINVESTAV, I.P.N., 1997.
20. Pople, J. A.; Schneider, W. G. y Bernstein, H. J. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc. Graw-Hill, N. Y., 1959.
21. H. Kessler, *Tetrahedron Lett.*, 2041, (1968).
22. P. Tamayo, M. A. Mendiola, J. R. Masaguer y C. Molleda, *Trans. Met. Chem.*, **14(4)**, 283-6, (1989).
23. M. A. Mendiola y J. R. Masaguer, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22(7)**, 955-969, (1992).
24. M. L. Marcos, J. A. García-Vázquez, J. R. Masaguer y C. Molleda, *Trans. Met. Chem.*, **12(4)**, 352-5, (1987).
25. H. Torrens, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **34(1)**, 35-39, (1990).
26. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4ª ed. John Wiley & Sons. N. Y., 1986.
27. Lever, A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. 2ª ed. Elsevier. Amsterdam, 1984.
28. Greenwood, N. N. y Earnshaw, A. Chemistry of the Elements. Pergamon Press. Oxford, 1984.
29. A. J. Bridgeman y M. Gerloch, *Chem. Phys. Letters.*, **247**, 304, (1995).
30. Vázquez Olmos, A. "Estudio de la relación magneto estructural en compuestos de Ni(II) y Cu(II) con un ligante bencimidazólico sustituido". Tesis doctoral, Facultad de Química, U.N.A.M., 1998
31. Quiroz Castro, María Elba. "Compuestos de coordinación del tris(2-bencimidacilmetil)amina con iones metálicos: Síntesis y Caracterización". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1996.

-
32. N. Barba-Behrens, A. Vázquez-Olmos, S. E. Castillo-Blum y otros. *Trans. Met. Chem.*, **21**, 31-37, (1996).

Apéndice I. Datos cristalográficos del 2-ab

Datos cristalográficos del 2-aminobencimidazol

Fórmula empírica	C ₇ H ₇ N ₃	
Color	café	
Tamaño del cristal	0.53 x 0.38 x 0.28 mm ³	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ /c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 14.5459(6)	α = 90°
	b = 5.4636(3)	β = 92.313°
	c = 8.0656(4) Å	γ = 90°
Volumen	640.47(5) Å ³	
Z	4	
Masa molecular	133.16	
Densidad (calc.)	1.381 g.cm ⁻³	
Coeficiente de absorción	0.090 mm ⁻¹	
F(000)	280	
R _{int}	0.0389	

Longitudes de enlace del 2-ab (Å)

N(1)-C(2)	1.3604(16)	N(1)-C(9)	1.3837(15)
C(2)-N(3)	1.3260(14)	C(2)-N(10)	1.3518(16)
N(3)-C(4)	1.4000(16)	C(4)-C(5)	1.3895(17)
C(4)-C(9)	1.4057(15)	C(5)-C(6)	1.3845(19)
C(6)-C(7)	1.3987(18)	C(7)-C(8)	1.3888(19)
C(8)-C(9)	1.3783(19)	C(5)-H(5)	0.966(15)
N(1)-H(1)	0.894(18)	C(7)-H(7)	0.980(16)
C(6)-H(6)	0.963(16)	N(10)-H(10A)	0.888(17)
C(8)-H(8)	1.000(15)	N(10)-H(10B)	0.930(17)

Ángulos de enlace del 2-ab (°)

C(2)-N(1)-C(9)	107.64(10)	N(3)-C(2)-N(10)	124.94(11)
N(3)-C(2)-N(1)	113.05(11)	N(10)-C(2)-N(1)	121.89(10)
C(2)-N(3)-C(4)	104.38(9)	C(5)-C(4)-N(3)	130.16(10)
C(5)-C(4)-C(9)	119.63(12)	N(3)-C(4)-C(9)	110.20(10)
C(6)-C(5)-C(4)	118.05(11)	C(5)-C(6)-C(7)	121.44(12)
C(8)-C(7)-C(6)	121.22(13)	C(9)-C(8)-C(7)	116.80(11)
C(8)-C(9)-N(1)	132.43(10)	C(8)-C(9)-C(4)	122.85(11)
N(1)-C(9)-C(4)	104.72(10)	C(9)-N(1)-H(1)	127.1(11)
C(2)-N(1)-H(1)	124.7(11)	C(4)-C(5)-H(5)	119.5(9)
C(6)-C(5)-H(5)	122.5(9)	C(7)-C(6)-H(6)	119.4(9)
C(5)-C(6)-H(6)	119.1(9)	C(6)-C(7)-H(7)	118.6(8)
C(8)-C(7)-H(7)	120.2(8)	C(7)-C(8)-H(8)	120.7(9)
C(9)-C(8)-H(8)	122.5(9)	C(2)-N(10)-H(10B)	120.5(10)
C(2)-N(10)-H(10A)	118.1(11)	H(10A)-N(10)-H(10B)	114.8(15)

Puentes de hidrógeno (Å y °)

$$H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å and } D-H \dots A > 110^\circ.$$

D	H	A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
N1	H1	N3	0.894	2.368	3.120	141.82
N10	H10A	N10	0.888	2.373	3.236	164.14
N10	H10B	N3	0.930	2.038	2.961	171.49

D: átomo donador

A: átomo aceptor

Apéndice II. Datos cristalográficos del compuesto [Co(2-ab)₂(OAc)₂]

Datos cristalográficos del compuesto [Co(2-ab)₂(OAc)₂]

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₀ Co N ₆ O ₄	
Color	púrpura	
Tamaño del cristal	0.8 x 0.4 x 0.1 mm ³	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C c	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 27.008 (3) \text{ \AA}$	$b = 9.4622 (15) \text{ \AA}$
	$c = 16.0843 (12) \text{ \AA}$	$\beta = 92.041 (5)^\circ$
Volumen	4107.8 (8) Å ³	
Z	8	
Masa molecular	443.33	
Densidad (calc.)	1.434 g.cm ⁻³	
Coefficiente de absorción	0.872 mm ⁻¹	
F(000)	1832	
$R_{int} = 1.97 \%$		

Distancias de enlace (Å) para [Co(2-ab)₂(OAc)₂]

Co(1)-N(3)	1.963(6)	Co(1)-O(25)	1.964(4)
Co(1)-O(21)	1.972(5)	Co(1)-N(13)	2.043(5)
N(1)-C(2)	1.346(11)	N(1)-C(9)	1.374(10)
C(2)-N(3)	1.339(9)	C(2)-N(10)	1.352(8)
N(3)-C(4)	1.407(8)	C(4)-C(5)	1.368(10)
C(4)-C(9)	1.417(11)	C(5)-C(6)	1.390(12)
C(6)-C(7)	1.391(17)	C(7)-C(8)	1.384(16)
C(8)-C(9)	1.380(12)	N(11)-C(12)	1.332(9)
C(11)-C(19)	1.387(10)	C(12)-N(13)	1.332(8)
C(12)-N(20)	1.349(10)	N(13)-C(14)	1.397(9)
C(14)-C(15)	1.381(9)	C(14)-C(19)	1.392(9)
C(15)-C(16)	1.368(12)	C(16)-C(17)	1.402(12)
C(17)-C(18)	1.407(12)	C(18)-C(19)	1.376(13)
O(21)-C(22)	1.273(9)	C(22)-O(24)	1.198(9)
C(22)-C(23)	1.529(12)	O(25)-C(26)	1.249(9)
C(26)-O(28)	1.229(9)	C(26)-C(27)	1.491(8)

Ángulos de enlace (°) para $[\text{Co}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$

N(3)-Co(1)-O(25)	98.9(2)	N(3)-Co(1)-O(21)	122.1(3)
O(25)-Co(1)-O(21)	117.6(2)	N(3)-Co(1)-N(13)	105.7(2)
O(25)-Co(1)-N(13)	116.1(2)	O(21)-Co(1)-N(13)	96.8(2)
C(2)-N(1)-C(9)	107.9(7)	N(3)-C(2)-N(1)	113.5(6)
N(3)-C(2)-N(10)	123.7(6)	N(1)-C(2)-N(10)	122.7(6)
C(2)-N(3)-C(4)	103.9(6)	C(2)-N(3)-Co(1)	128.8(5)
C(4)-N(3)-Co(1)	127.2(5)	C(5)-C(4)-N(3)	130.4(7)
C(5)-C(4)-C(9)	120.3(7)	N(3)-C(4)-C(9)	109.3(6)
C(4)-C(5)-C(6)	118.5(9)	C(7)-C(6)-C(5)	120.5(9)
C(8)-C(7)-C(6)	122.1(9)	C(9)-C(8)-C(7)	116.7(10)
N(1)-C(9)-C(8)	132.9(9)	N(1)-C(9)-C(4)	105.3(7)
C(8)-C(9)-C(4)	121.8(8)	C(12)-N(11)-C(19)	108.2(5)
N(11)-C(12)-N(13)	112.3(6)	N(11)-C(12)-N(20)	121.8(6)
N(13)-C(12)-N(20)	125.8(7)	C(12)-N(13)-C(14)	105.2(5)
C(12)-N(13)-Co(1)	129.3(5)	C(14)-N(13)-Co(1)	125.4(4)
C(15)-C(14)-C(19)	120.6(7)	C(15)-C(14)-N(13)	130.3(6)
C(19)-C(14)-N(13)	109.1(6)	C(16)-C(15)-C(14)	118.3(7)
C(15)-C(16)-C(17)	121.7(7)	C(16)-C(17)-C(18)	120.0(8)
C(19)-C(18)-C(17)	117.2(7)	C(18)-C(19)-N(11)	132.7(6)
C(18)-C(19)-C(14)	122.1(7)	N(11)-C(19)-C(14)	105.2(6)
C(22)-O(21)-Co(1)	117.8(5)	O(24)-C(22)-O(21)	123.3(8)
O(24)-C(22)-C(23)	122.3(8)	O(21)-C(22)-C(23)	114.5(7)
C(26)-O(25)-Co(1)	119.7(4)	O(28)-C(26)-O(25)	123.8(5)
O(28)-C(26)-C(27)	118.3(7)	O(25)-C(26)-C(27)	117.8(6)

Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$ and $D-H \dots A > 110^\circ$.

D	H	A	D-H	H... A	D ... A	D-H ... A
N1	H1A	O54	0.860	2.056	2.771	140.14
N10	H10A	O25	0.860	2.051	2.808	146.34
N10	H10B	O54	0.860	2.270	2.966	138.05
N11	H11A	O58	0.860	2.127	2.834	139.09
N20	H20A	O58	0.860	2.177	2.905	142.25
N20	H20B	O21	0.860	2.037	2.802	147.61
N31	H31A	O28	0.860	2.196	2.876	135.94
N40	H40A	O51	0.860	2.018	2.787	148.33
N40	H40B	O28	0.860	2.138	2.883	144.62
N41	H41A	O24	0.860	2.109	2.800	137.03
N50	H50A	O24	0.860	2.245	2.938	137.64
N50	H50B	O55	0.860	2.031	2.804	149.03

D: átomo donador

A: átomo aceptor

Apéndice III. Datos cristalográficos del compuesto

[Ni(2-ab)₂(OAc)₂]

Datos cristalográficos del compuesto [Ni(2-ab)₂(OAc)₂]

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ Ni O ₄	
Color	verde	
Tamaño del cristal	0.35 x 0.08 x 0.08 mm ³	
Sistema cristalino	Hexagonal	
Grupo espacial	P3 ₂	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 14.7882 (2)	c = 8.4262 (2) Å
Volumen	1595.85 (5) Å ³	
Z	3	
Masa molecular	443.11	
Densidad (calc.)	1.383 g.cm ⁻³	
Coefficiente de absorción	0.947 mm ⁻¹	
F(000)	690	
R _{int} =	4.39 %	

Distancias de enlace (Å) para $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$

Ni(1)-N(3)	2.031(3)	Ni(1)-N(13)	2.036(3)
Ni(1)-O(3)	2.069(3)	Ni(1)-O(1)	2.079(3)
Ni(1)-O(2)	2.175(3)	Ni(1)-O(4)	2.261(2)
N(1)-C(2)	1.359(5)	N(1)-C(9)	1.384(5)
C(2)-N(3)	1.338(5)	C(2)-N(10)	1.344(5)
N(3)-C(4)	1.403(5)	C(4)-C(5)	1.387(6)
C(4)-C(9)	1.409(5)	C(5)-C(6)	1.386(6)
C(6)-C(7)	1.398(6)	C(7)-C(8)	1.379(6)
C(8)-C(9)	1.378(6)	N(11)-C(12)	1.351(5)
N(11)-C(19)	1.402(5)	C(12)-N(13)	1.334(5)
C(12)-N(20)	1.354(4)	N(13)-C(14)	1.405(5)
C(14)-C(15)	1.390(6)	C(14)-C(19)	1.394(5)
C(15)-C(16)	1.389(6)	C(16)-C(17)	1.387(6)
C(17)-C(18)	1.388(6)	C(18)-C(19)	1.381(5)
C(21)-C(22)	1.487(6)	C(22)-O(1)	1.262(5)
C(22)-O(2)	1.270(5)	C(23)-C(24)	1.506(5)
C(24)-O(4)	1.260(5)	C(24)-O(3)	1.273(5)

Ángulos de enlace (°) para $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$

N(3)-Ni(1)-N(13)	96.35(13)	N(3)-Ni(1)-O(3)	98.84(12)
N(13)-Ni(1)-O(3)	98.10(12)	N(3)-Ni(1)-O(1)	98.89(12)
N(13)-Ni(1)-O(1)	93.73(13)	O(3)-Ni(1)-O(1)	157.42(11)
N(3)-Ni(1)-O(2)	158.48(12)	N(13)-Ni(1)-O(2)	94.32(12)
O(3)-Ni(1)-O(2)	98.10(11)	O(1)-Ni(1)-O(2)	61.72(11)
N(3)-Ni(1)-O(4)	89.49(11)	N(13)-Ni(1)-O(4)	158.62(11)
O(3)-Ni(1)-O(4)	60.62(11)	O(1)-Ni(1)-O(4)	105.69(11)
O(2)-Ni(1)-O(4)	87.31(10)	C(2)-N(1)-C(9)	108.0(3)
N(3)-C(2)-N(10)	125.6(4)	N(3)-C(2)-N(1)	112.3(4)
N(10)-C(2)-N(1)	122.0(3)	C(2)-N(3)-C(4)	105.0(3)
C(2)-N(3)-Ni(1)	127.1(3)	C(4)-N(3)-Ni(1)	127.9(2)
C(5)-C(4)-N(3)	131.5(4)	C(5)-C(4)-C(9)	119.0(4)
N(3)-C(4)-C(9)	109.5(3)	C(6)-C(5)-C(4)	118.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)	121.5(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.9(4)
C(9)-C(8)-C(7)	117.2(4)	C(8)-C(9)-N(1)	131.8(4)
C(8)-C(9)-C(4)	123.0(4)	N(1)-C(9)-C(4)	105.2(4)

Puentes de hidrógeno (Å y °) para $[\text{Ni}(\text{2-ab})_2(\text{OAc})_2]$ Puentes de hidrógeno con $\text{H} \dots \text{A} < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$ and $\text{D-H} \dots \text{A} > 110^\circ$.

D	H	A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
N1	H1A	O4	0.880	1.934	2.767	157.30
N10	H10A	O1	0.880	2.029	2.819	148.79
N11	H11A	O2	0.880	1.952	2.816	166.84
N20	H20A	O3	0.880	2.125	2.858	140.37
N20	H20B	N20	0.880	2.156	3.173	131.98

D: átomo donador

A: átomo aceptor