



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION  
DEL LIGANTE 2-MERCAPTOBENCIMIDAZOL CON  
IONES METALICOS DE TRANSICION

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**Q U I M I C O**

P R E S E N T A :

**JESUS SERRANO BARAJAS**



MEXICO, D.F.

2000



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. Martha Rodríguez Pérez
Vocal	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
Secretario	Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández
1er. suplente	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
2do. suplente	Prof. Martha Elena Sosa Torres

Sitio donde se desarrolló el tema

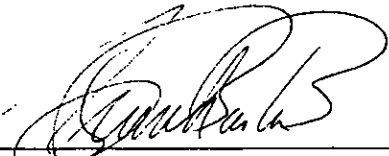
Departamento de Química Inorgánica

División de Estudios de Posgrado


Facultad de Química

U.N.A.M.

Asesor

  
Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Sustentante

  
Jesús Serrano Barajas

*A mis padres:*

*Natalia y Jesús*

*A mis hermanas:*

*Alma y María Eugenia*

*por su comprensión y paciencia*

## **Agradecimientos**

A la Dra. Noráh Barba Behrens por su asesoría en este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado por sus observaciones y sugerencias en la revisión de este trabajo.

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

Al M. en C. Alberto Toxqui Terán por su apoyo en la realización gráfica de este trabajo.

Al proyecto IN222096 de DGAPA por su aportación para el desarrollo experimental de este trabajo.

# CONTENIDO

<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	2
Aspectos generales de la Química de Coordinación	2
Metales de transición en sistemas biológicos	3
Metaloproteínas y complejos metal-proteína	8
Derivados bencimidazólicos	10
Ligantes que contienen grupos tiocetónicos	12
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b>	15
Propiedades del 2-mercaptobencimidazol (2-MBH <sub>2</sub> )	15
Espectroscopía IR	16
Espectroscopía de RMN <sup>13</sup> C	18
Antecedentes de compuestos del 2-MBH <sub>2</sub>	23
Objetivos	27

<b>Capítulo 3. Parte experimental</b>	29
Reactivos	29
Instrumentación	29
Síntesis de los compuestos de coordinación	31
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión</b>	35
Compuesto $[\text{Co}_5(2\text{-MBH})_5\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	35
Compuesto $[\text{Cu}(2\text{-MBH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2$	41
Compuesto $[\text{Cu}(2\text{-MBH})_2]_n \cdot (5 \text{ H}_2\text{O})_n$	47
Compuesto $[\text{Zn}(2\text{-MBH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$	52
Estructuras propuestas	58
<b>Capítulo 5. Conclusiones</b>	62
<b>Referencias</b>	63

## Resumen

En el presente trabajo se describen la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación del ligante 2-mercaptobencimidazol, los cuales se obtuvieron a partir de diferentes sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II).

En el capítulo 1 se hace una introducción sobre el panorama actual de la Química de Coordinación, los metales de transición en sistemas biológicos y los derivados bencimidazólicos.

En el capítulo 2 se describen las características físicas y químicas del ligante en estudio, así como el análisis espectroscópico del mismo y los antecedentes de compuestos del 2-mercaptobencimidazol. Los reactivos utilizados, las características del equipo empleado en la caracterización y el método general de síntesis se presentan en el capítulo 3.

En el capítulo 4 se reportan los resultados obtenidos, se hace la interpretación y la discusión de los mismos. Finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo y las referencias.



# CAPÍTULO 1

## **Introducción**

### **Aspectos generales de la Química de Coordinación.**

Desde la postulación de la Teoría de compuestos de coordinación en 1892 (Werner, Zurich) la Química de Coordinación ha crecido enormemente hasta ocupar un lugar privilegiado dentro de la Química.

Una de las características que le ha permitido a la Química de Coordinación mantener un desarrollo continuo, ha sido su interacción con otras disciplinas científicas. Así, la Química de Coordinación ha requerido de la Química Orgánica en el diseño de síntesis de ligantes que presentan cierta dificultad; del mismo modo la complejidad de los sistemas en estudio ha motivado a los investigadores para adentrarse en la aplicación de técnicas fisicoquímicas avanzadas. Análogamente, la conjunción entre la Química de Coordinación y la Química Analítica ha resultado de gran provecho, ya que fue con el desarrollo de técnicas analíticas sensibles para iones metálicos que la importancia de los mismos en sistemas biológicos pudo ser apreciada, un ejemplo notable es el descubrimiento de la presencia de Níquel (II) en la enzima ureasa, 50 años después de la cristalización de esta enzima. La

Química de Coordinación también ha establecido lazos estrechos con la Física, participando en el desarrollo de las teorías de enlace. Así mismo, el estudio de compuestos de coordinación que tienen participación biológica ha sido tan estimulante para la Química de Coordinación como para la Biología misma.

Las aplicaciones de la Química de Coordinación continúan creciendo: la variedad de reacciones de complejación en química analítica, en solubilización y extracción fueron rápidamente reconocidas y ampliamente explotadas. La catálisis homogénea ha sido un campo de aplicación notablemente exitoso, tanto en la posibilidad de activación de moléculas que de otra manera serían inertes y de manera reciente, en la introducción del concepto de estereoselectividad, mediante el cual se puede controlar la estructura del sitio de coordinación de una molécula determinada.

### **Metales de transición en sistemas biológicos.**

Los organismos vivos almacenan y transportan metales de transición para suministrar concentraciones apropiadas de ellos así como para usarse en

metaloproteínas o cofactores, además de protegerse a sí mismos contra los efectos tóxicos de excesos metálicos; las metaloproteínas y los cofactores metálicos se encuentran en plantas, animales y microorganismos. El intervalo de concentración normal para cada metal en sistemas biológicos es muy pequeño, con deficiencias y excesos que causan cambios patológicos. En organismos multicelulares, constituidos de una variedad de tipos celulares especializados, el almacenamiento de metales de transición y la síntesis de las moléculas transportadoras no se llevan a cabo por cualquier tipo de células sino por células especializadas en estas tareas. Los metales de transición que tienen participación en actividades como el almacenamiento biológico y el transporte son, en orden de abundancia decreciente en organismos vivos: hierro, zinc, cobre, molibdeno, cobalto, cromo, vanadio y níquel. Aunque el zinc es un metal que presenta una configuración  $d^{10}$ , comparte muchas propiedades bioinorgánicas con el resto de los metales de transición. Los metales de transición se encuentran entre los iones metálicos menos abundantes en el agua de mar (tabla 1.1), de la cual se cree que evolucionaron los organismos contemporáneos. Para muchos de los metales, la concentración en el plasma sanguíneo humano excede en gran medida a la correspondiente en el agua de mar. Tales datos indican la importancia de mecanismos para la

acumulación, almacenamiento y transporte de metales de transición en organismos vivos<sup>1</sup>.

Tabla 1.1 Concentraciones de metales de transición en agua de mar y plasma sanguíneo.

Elemento	Agua de mar (M x 10 <sup>-8</sup> )	Plasma Humano (M x 10 <sup>-8</sup> )
Fe	0.005-2	2230
Zn	8.0	1720
Cu	1.0	1650
Mo	10.0	1000
Co	0.7	0.0025
Cr	0.4	5.5
V	4.0	17.7
Mn	0.7	10.9
Ni	0.5	4.4

Los metales generalmente se encuentran unidos mediante un enlace covalente coordinado a proteínas o participando como cofactores en porfirinas

y cobalaminas, o formando parte de cúmulos que son a su vez unidos por la proteína; los sitios de coordinación de los ligantes son usualmente O, N, S ó C. Las proteínas con las cuales se encuentran más comúnmente asociados los iones metálicos catalizan la transferencia de electrones. Aunque las propiedades redox de los metales son importantes en muchas de las reacciones, en otras el metal aparece para contribuir a la estructura del estado activo, e.g. zinc en las Cu-Zn dismutasas y parte del hierro en el centro de reacción fotosintético. Algunas veces, reacciones equivalentes son catalizadas por proteínas con diferentes centros metálicos; los sitios de fijación del metal y las proteínas han evolucionado separadamente para cada tipo de centro metálico.

A continuación se presenta un resumen (tabla 1.2) de los iones de metales de transición que tienen participación biológica; algunos de ellos se consideran esenciales, lo cual significa que el crecimiento de un organismo está limitado por el suministro de un metal en particular. Para determinar si un metal es esencial o no, se pueden imponer condiciones tales como la disminución de la concentración del metal en el medio, a niveles muy bajos y demostrándose que la cantidad de biomasa obtenida bajo estas condiciones es dependiente de la cantidad de metal presente<sup>2</sup>.

Tabla 1.2 Funciones de metales de transición en sistemas biológicos.<sup>3</sup>

Metal	Funciones biológicas
Vanadio	Esencial para ascidiáceos (tunicados). Puede ser un factor en enfermedades maniaco-depresivas.
Cromo	Esencial, involucrado en el metabolismo de la glucosa y en la diabetes.
Molibdeno	Esencial para todos los organismos con la excepción de algunas algas verdes; usado en enzimas conectadas con la fijación de nitrógeno y la reducción de nitrato.
Manganeso	Esencial para todos los organismos, activa un gran número de enzimas.
Hierro	Esencial para todos los organismos. Participa en procesos tan importantes como la división celular, respiración, fijación de nitrógeno y fotosíntesis.
Cobalto	Esencial para muchos organismos incluyendo mamíferos; activa un gran número de enzimas. Es un cofactor de la vitamina B <sub>12</sub> .
Níquel	Elemento traza esencial. Metal activo en varias hidrogenasas y ureasas de plantas.
Cobre	Esencial para todos los organismos; constituyente de enzimas redox y hemocianina.
Zinc	Esencial para todos los organismos; es utilizado en más de 70 enzimas. Tiene un papel en la maduración sexual y en la reproducción.

## **Metaloproteínas y complejos metal-proteína.**

La mayoría de los iones metálicos que aparecen en la naturaleza están unidos a proteínas. Es posible clasificar a los sistemas metal-proteína en 2 grupos<sup>4</sup>: metaloproteínas y complejos metal-proteína. La clasificación no es absoluta, sin embargo es una guía general útil para determinar la naturaleza de la interacción metal-proteína.

Metaloproteínas (incluyendo metaloenzimas). Se caracterizan porque el ion metálico y la proteína están firmemente unidos por lo que el ion metálico puede ser considerado como una parte integral de la estructura proteica, de la cual no puede ser separado excepto por un ataque químico extremo. La actividad de la metaloproteína usualmente se pierde si el metal es reemplazado por otro.

Complejos metal-proteína o proteínas activadas por metal (incluyendo enzimas metal-proteína). Este grupo comprende los casos donde el ion metálico se combina reversiblemente con la proteína. La interacción del ion metálico-grupo de unión para esta segunda clase evidentemente es mucho menor que aquella involucrada en el caso de una metaloproteína, por lo tanto

es difícil deducir la geometría alrededor del centro metálico así como la naturaleza de los grupos de unión; sin embargo, esa interacción será un factor importante en los mecanismos de las reacciones catalizadas por estas enzimas que están activadas por un metal. Un ejemplo apropiado es el papel del  $Mg^{2+}$  en la hidrólisis de ATP por la enzima apropiada. La unión de iones metálicos para liberar ATP es a través de los grupos fosfato y la hidrólisis de ATP no cambia considerablemente de metal a metal en sistemas modelo sin participación de la enzima. Sin embargo la situación es muy diferente en la reacción enzimática.  $Cd(II)$ ,  $Ni(II)$  y  $Co(II)$  tienen un efecto inhibitorio mientras el  $Mg(II)$  y el  $Mn(II)$  tienen un efecto catalítico. Este fenómeno demuestra, antes que nada, la importancia del papel de la proteína. La catálisis es un efecto recíproco, debido a la presencia del ion metálico y a la naturaleza del sitio de enlace. En segundo lugar, se puede decir con certeza que la inhibición que provocan ciertos metales se debe a su capacidad de bloquear algún sitio en la enzima el cual es necesario para la catálisis, mientras que la unión más débil de los metales magnesio y manganeso resulta en la liberación de este sitio.



### **Derivados bencimidazólicos.**

Existen varios derivados bencimidazólicos que presentan actividad farmacológica o herbicida, algunos de ellos se utilizan como agentes terapéuticos en el tratamiento de numerosas infecciones micóticas superficiales y sistémicas, mientras que otros se utilizan como herbicidas o fungicidas en plantas.<sup>5,6</sup>

El estudio de la reactividad de iones metálicos con moléculas de esta clase resulta interesante ya que los compuestos de coordinación que se forman tienen la posibilidad de presentar una actividad farmacológica diferente con respecto a la que presenta la misma molécula carente de un centro metálico<sup>7</sup>.

Se ha investigado recientemente la formación de compuestos de coordinación de ligantes bencimidazólicos sustituidos en la posición 2<sup>8-12</sup>(ver figura 1.1) con el fin de determinar la influencia que tiene el sustituyente sobre la reactividad de los ligantes. Dentro de esta línea de investigación se decidió estudiar el comportamiento del 2-mercaptobencimidazol frente a iones metálicos debido a los diferentes sitios de coordinación que presenta y que pueden generar una gran variedad de compuestos con estructuras interesantes.

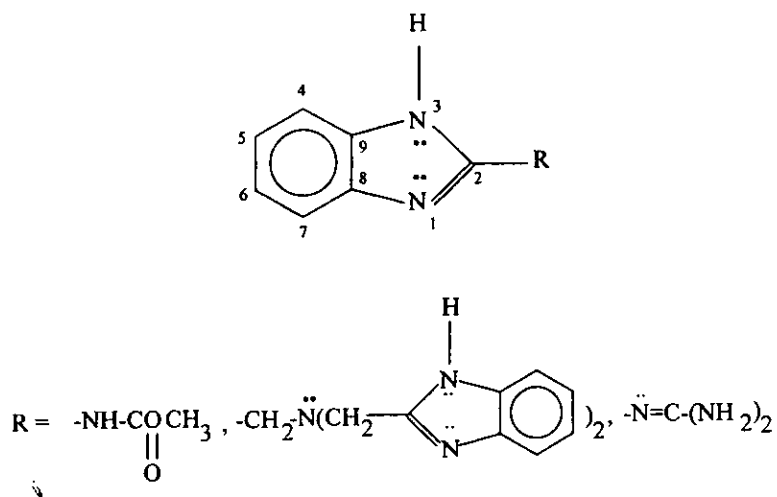


Fig. 1.1 Algunos derivados bencimidazólicos 2- sustituidos.

### Ligantes que contienen grupos tiocetónicos.

Los compuestos que tienen grupos tiocetónicos existen como dos conformaciones tautoméricas en disolución y en estado sólido, por lo que tales compuestos exhiben tautomerismo tioceto-tiol<sup>13</sup>:

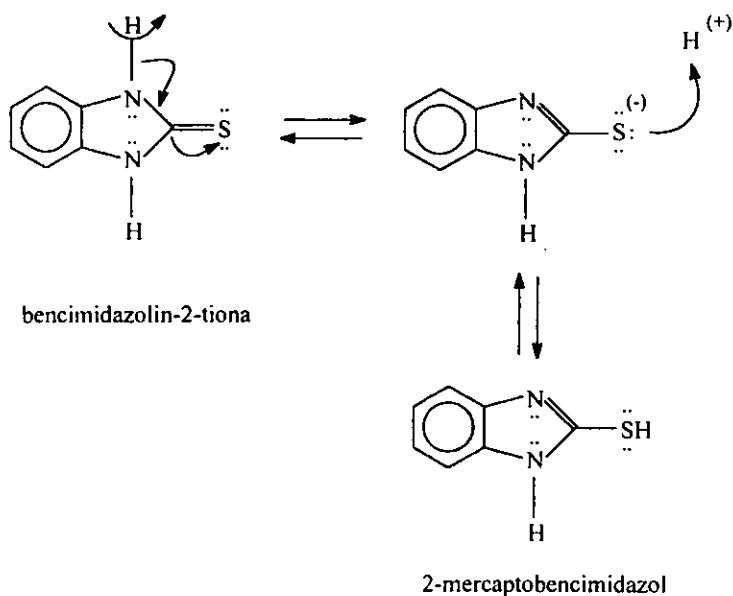


Figura 1.2 Tautomerismo tioceto-tiol del 2-mercaptobencimidazol.

Sin embargo, en la mayoría de los artículos relacionados con compuestos heterocíclicos tiolados se concluye que tales especies químicas

existen predominantemente en la forma tioletónica. Esta afirmación se ha hecho con base en evidencias espectroscópicas, especialmente a través de IR. Los espectros de los compuestos estudiados muestran bandas asignables a la vibración del enlace C=S del grupo tioleto, en cambio, muy difícilmente se pueden identificar bandas que puedan ser asignadas a la vibración del enlace C-SH del grupo tiolet<sup>14</sup>.

Las moléculas que poseen un sistema heterocíclico así como un grupo tioletónico son de gran interés debido a la versatilidad que presentan como ligantes y esta característica está dada por los diferentes modos de coordinación que pueden adoptar<sup>15</sup>. En general los grupos que poseen un grupo estructural tioamida (H-N-C=S) se pueden coordinar de manera monodentada a través del átomo de azufre o a través del átomo de nitrógeno; en algunos casos lo pueden hacer de manera bidentada a través de ambos átomos, sin olvidar que el átomo de azufre se puede coordinar en forma de puente hacia dos centros metálicos, debido a una disposición espacial favorable de sus dos pares electrónicos libres<sup>16</sup>. Además, cuando el grupo tioamida pierde un protón se incrementa la variedad de estructuras que pueden estabilizar estas moléculas. Se han propuesto los siguientes modos de

coordinación<sup>17</sup>:

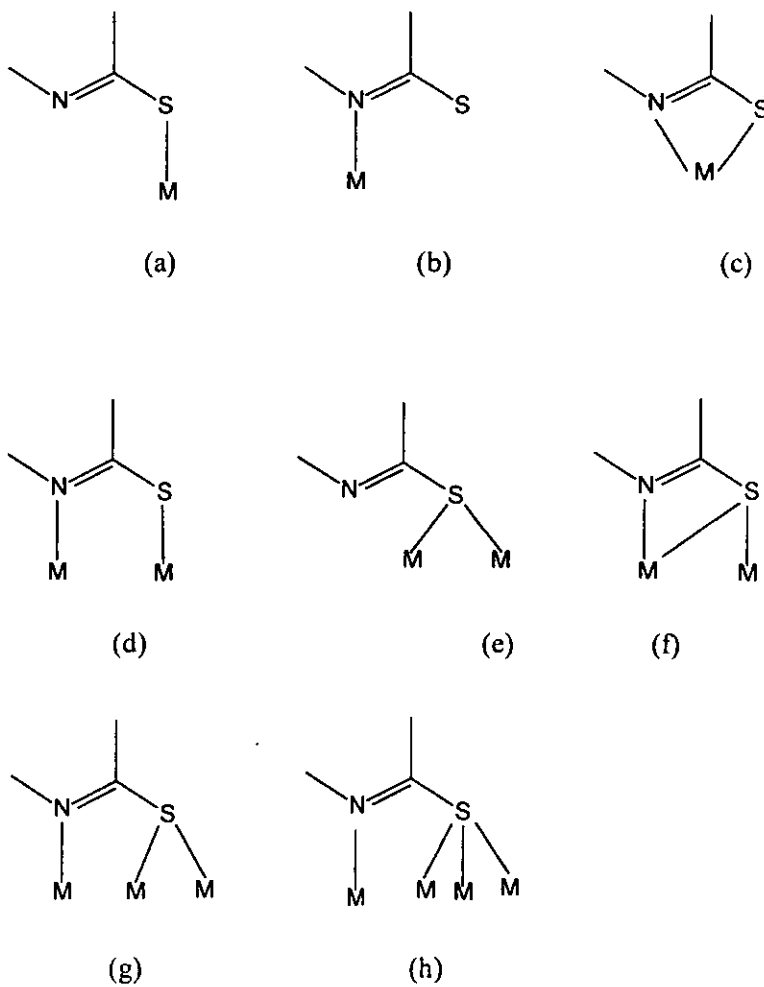


Figura 1.3 Modos de coordinación del grupo funcional (-N-C-S<sup>(-)</sup>).

## CAPÍTULO 2

### Antecedentes

#### Propiedades del 2-mercaptobencimidazol.

El 2-mercaptobencimidazol es un polvo blanco con una masa molar de 150.20 g/mol, su punto de fusión es de 301-305°C. Es soluble en metanol, etanol, n-propanol, acetona, DMSO, acetonitrilo, acetato de etilo, nitrometano y DMF; tiene un pKa calculado de 10.24<sup>18</sup>.

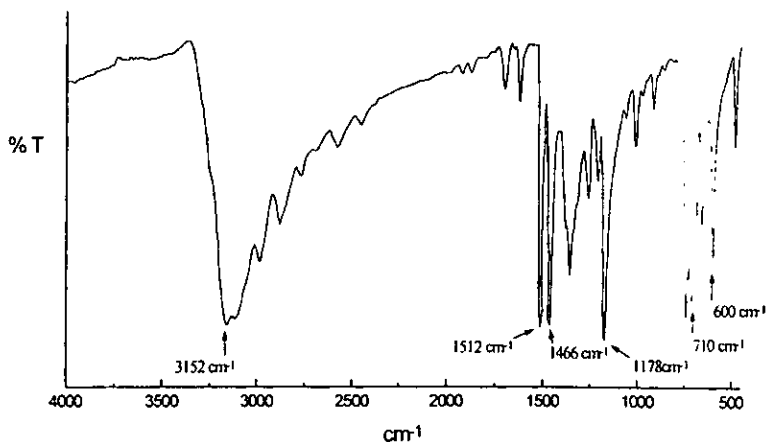


Figura 2.1 Espectro de infrarrojo medio del 2-mercaptobencimidazol.

Tabla 2.1 Espectroscopía IR del 2-mercaptobencimidazol.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3152 i	$\nu(\text{N-H})$
1622 d	$\nu(\text{C=C})$
1512 i	$\delta(\text{N-H}) + \nu(\text{C-N})$
1466 i	$\nu_{\text{as}}(\text{N-C=S})$
1356 i	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
1178 i	$\nu_{\text{st}}(\text{C=S})$
1014 m	$\nu_t$ anillo imidazólico
744 i	anillo orto sustituido
710 i	$\nu_{\text{sim}}(\text{N-C=S})$
600 i	$\delta(\text{C=S})$

Abreviaciones: i = intensa, m = media, d = débil,  $\nu_{\text{as}}$  = vibración asimétrica,  $\nu_{\text{sim}}$  = vibración simétrica,  $\nu$  = vibración de elongación,  $\delta$  = vibración de flexión con respecto al plano,  $\nu_t$  = vibración de torsión.

En la región de  $3000\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda muy intensa situada en  $3152\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración  $\nu(\text{N-H})$ .

En  $1622\text{ cm}^{-1}$  se presenta una banda de baja intensidad que se asigna a la vibración  $\nu(\text{C=C})$  del anillo bencénico.

En  $1512\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de gran intensidad que se atribuye a un acoplamiento de las vibraciones  $\delta(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{C-N})$ . La vibración del enlace N-H es la que presenta mayor contribución.

En  $1466\text{ cm}^{-1}$  se presenta una banda de gran intensidad que tiene una contribución principal de la vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{N-C=S})$ , mientras que la vibración  $\nu(\text{C=C})$  presenta una contribución menor.

En  $1356\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda intensa que se atribuye al acoplamiento entre las vibraciones  $\nu(\text{C-N})$  y la  $\delta(\text{N-H})$ . En este caso la mayor contribución está dada por la vibración del enlace C-N.

En  $1178\text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda más intensa del espectro y se asigna a la vibración  $\nu(\text{C=S})$ .

En  $1014\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de intensidad media que aparece normalmente en todos los compuestos bencimidazólicos y que se asigna a la vibración de torsión del anillo imidazólico.



En  $744\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda intensa que se asigna al tipo de sustitución que presenta el anillo bencénico y que en este caso se trata de un anillo disustituido en la posición orto.

En  $710\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda intensa que se atribuye a la vibración  $\nu_{\text{sim}}(\text{N-C=S})$ .

Finalmente en  $600\text{ cm}^{-1}$  se presenta una banda intensa que se asigna a la vibración  $\delta(\text{C=S})$ .

### Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ del

#### 2-mercaptobencimidazol.

La información más importante que se obtiene de los espectros de RMN son los desplazamientos químicos, que son las frecuencias en las cuales los núcleos se encuentran en resonancia, y que dependen de sus propiedades magnéticas y de las de su ambiente. El desplazamiento químico da información sobre el tipo de hibridación de un átomo, de su densidad electrónica, de la naturaleza de los átomos que están unidos a él, del efecto estérico y de su interacción con el disolvente.

Los átomos de carbono que forman parte de la estructura del 2-mercaptobencimidazol se encuentran numerados en la figura 2.2. Para el caso de la forma tioceto es de esperarse que se observen 4 señales diferentes, que corresponden a los 4 carbonos no equivalentes del 2-mercaptobencimidazol.

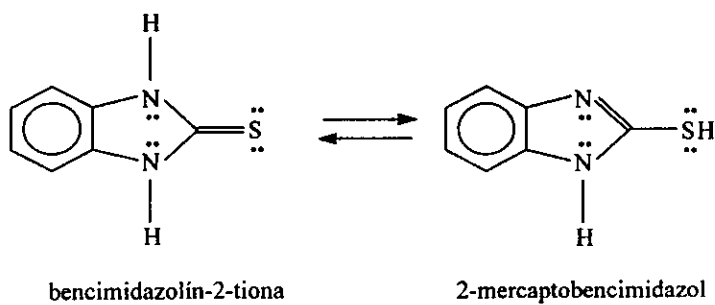


Figura 2.2 Tautómeros del 2-mercaptobencimidazol.

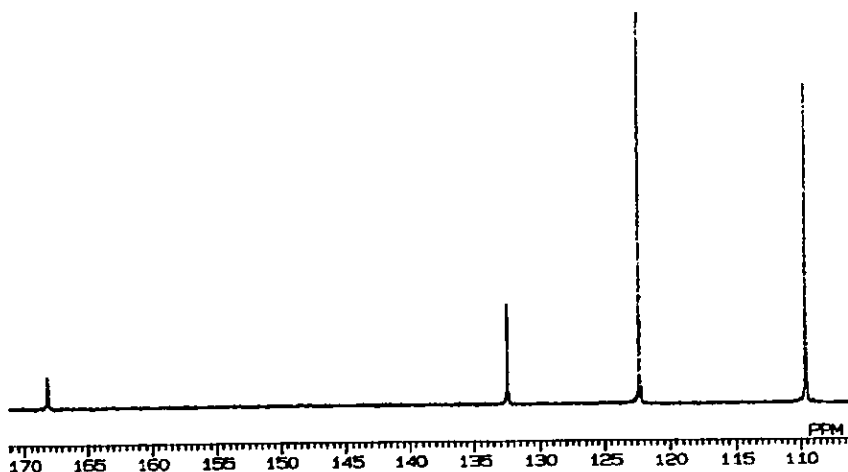


Figura 2.3 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 2-mercaptobencimidazol.

Los desplazamientos químicos asociados con los carbonos 4-9 se encuentran dentro del intervalo que se reporta en la bibliografía<sup>19</sup>. La señal que se encuentra a bajo campo (168.15 ppm), se atribuye al núcleo del carbono 2, debido tanto a su hibridación así como a la baja densidad electrónica que existe sobre él. Con base en estos resultados se concluye que el ligante se encuentra en la forma tioceto, en disolución.

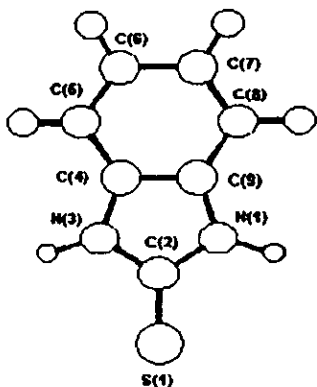
Tabla 2.2 Desplazamientos químicos de los átomos de carbono del 2-mercaptobencimidazol.

Número de carbono	Desplazamiento químico (ppm)	Desplazamiento químico (ppm) reportado
2	168.15	170.7
4 y 7	109.59	115.4
5 y 6	122.31	122.9
8 y 9	132.42	133.4

G.R. Form y colaboradores reportaron la estructura cristalina y molecular del 2-mercaptobencimidazol<sup>20</sup>. La molécula es plana, dentro del error experimental, y en este aspecto es similar a otros sistemas que contienen un anillo bencénico fusionado a uno heterocíclico. El anillo heterocíclico, i.e. imidazólico está caracterizado por 3 longitudes de enlace diferentes, donde la longitud de los dos enlaces C-N es prácticamente la misma (1.362(6) y 1.362(7) Å) y debido a la simetría inherente de la molécula, los 4 enlaces C-N son similares. La longitud del enlace C-S es de 1.671(8) Å; este valor es similar al reportado para otros compuestos que contienen un enlace C=S exocíclico. Además tomando como base este valor se reporta que el 2-mercaptobencimidazol posee un carácter de enlace  $\pi$  calculado del 80%, con lo que se confirma la naturaleza tiocetónica del compuesto en estado sólido.

A continuación se presentan algunas longitudes de enlace del anillo imidazólico.

Tabla 2.3 Longitudes de enlace en el anillo imidazólico (Å).



Átomos	Distancia
N(1)-C(2)	1.362
C(2)-N(3)	1.362
N(3)-C(4)	1.383
C(4)-C(9)	1.400
C(9)-N(1)	1.383
C(2)-S(1)	1.671

## **Antecedentes de compuestos de coordinación del ligante 2-mercaptobencimidazol (2-MBH<sub>2</sub>).**

Muchos artículos en años recientes se han dedicado a cubrir varios aspectos del comportamiento donador de sistemas que contienen azufre. Entre las moléculas heterocíclicas, por otro lado, la atención se ha concentrado principalmente en el comportamiento donador de moléculas que contienen nitrógeno.

De manera particular el intervalo de compuestos de coordinación que involucran moléculas heterocíclicas sustituidas con grupos tiocetónicos ha crecido sustancialmente, aunque el número de publicaciones relacionadas con la síntesis y caracterización de complejos del 2-MBH<sub>2</sub> es relativamente pequeño. A continuación se hace un breve resumen de las investigaciones relacionadas con el 2-mercaptobencimidazol.

Se encuentra reportado en la literatura un estudio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X del ligante libre y algunos de sus complejos metálicos con Ag(I), Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cu(I), Pt(II) y Pd(II)<sup>21</sup>. Las conclusiones más importantes de este estudio son las siguientes: a) sólo el

átomo de azufre está involucrado en la coordinación para los compuestos que contienen al ligante en su forma neutra, b) cuando el ligante se encuentra desprotonado intervienen en la coordinación tanto el átomo de azufre como uno de los átomos de nitrógeno del anillo imidazólico, c) como se ha reportado con anterioridad, el átomo de azufre del sistema tiocetónico provoca la reducción del ion cobre (II) y d) las proposiciones estructurales son poco claras, determinándose que los compuestos tienen fórmula empírica "ML" (M = Ag(I) y Cu(I), L = 2-MBH) y "M'L'Cl" (M' = Hg(II), Cd(II), Pb(II) y Pb(II), L' = 2-MBH<sub>2</sub>), sin mencionar la posible geometría de los compuestos sintetizados.

R. Usón y colaboradores reportan la síntesis de complejos de Au(I) con compuestos heterocíclicos que contienen grupos tiocetónicos<sup>22</sup>. Entre los compuestos sintetizados se encuentran los siguientes: [AuCl(2-MBH<sub>2</sub>)] y [Au(2-MBH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ClO<sub>4</sub>, el primero es estable a temperatura ambiente aunque el segundo se descompone lentamente. Los compuestos se caracterizaron por análisis elemental orgánico, conductividad e IR.

Karagiannidis y colaboradores se han dedicado a sintetizar numerosos complejos con ligantes heterocíclicos que poseen grupos tiocetónicos junto

con fosfinas utilizando como átomo central Cu(I)<sup>23-27</sup>. Los compuestos fueron caracterizados por análisis elemental orgánico, conductividad, espectroscopía IR, momento magnético, análisis termogravimétrico, espectroscopía electrónica y RMN. De los resultados obtenidos se concluye que en todos los casos los ligantes, incluyendo al 2-MBH<sub>2</sub>, se presentan en forma neutra y se coordinan a través del átomo de azufre.

G. López y colaboradores sintetizaron un compuesto con fórmula mínima (NBu<sub>4</sub>)[Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(2-MBH)]<sup>16</sup>. En este caso el ligante se encuentra desprotonado y de acuerdo con los resultados obtenidos a través de análisis elemental orgánico, conductividad, espectroscopía IR, electrónica, RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F, se concluye que el átomo de azufre así como uno de los átomos de nitrógeno del anillo imidazólico participan en la coordinación hacia el ion metálico formando un quelato de 4 miembros. Se propone que existe una geometría cuadrada plana alrededor del átomo central.

E.S. Raper y colaboradores reportan el estudio espectroscópico y la estructura cristalina de un compuesto tetranuclear de Cu(I) y 2-mercaptobencimidazol<sup>28</sup>. El compuesto se sintetizó a partir de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O y 2-MBH<sub>2</sub> en una relación estequiométrica metal:ligante de 1:4, en una



mezcla de disolvente etanol:agua (50/50; v:v). La estructura cristalina del compuesto contiene cationes tetranucleares  $[\text{Cu}_4(2\text{-MBH}_2)_{10}]^{4+}$ , aniones perclorato y moléculas de agua en una celda unitaria monoclinica. Cada átomo de Cu(I) está coordinado por 4 ligantes, a través del átomo de azufre. De los diez ligantes que presenta cada catión, 4 son de tipo terminal siendo el sitio de coordinación el átomo de azufre, mientras que en los restantes 6 se presenta un modo de coordinación puenteado de un átomo de azufre hacia dos de cobre(I). Cada átomo de cobre(I) tiene una geometría tetraédrica distorsionada.

C. Tejel y colaboradores<sup>29,30</sup> reportaron la síntesis paso a paso de un nuevo grupo de compuestos de coordinación utilizando las formas desprotonadas del 2-mercaptobencimidazol y rodio(I) como centro metálico. En este trabajo se reportan estructuras de rayos-X donde el ligante presenta los siguientes modos de coordinación: como puente a través de átomo de azufre, como puente a través del átomo de azufre y uno de los átomos de nitrógeno del anillo imidazólico y además como quelato donde participan el átomo de azufre y uno de los átomos de nitrógeno mientras que el nitrógeno restante se coordina hacia otro centro metálico.

## Objetivos

El objetivo general es llevar a cabo un estudio de la reactividad del ligante 2-mercaptobencimidazol (2-MBH<sub>2</sub>) frente a iones de metales de transición, siendo los objetivos particulares los siguientes:

a) Caracterizar al ligante por medio de espectroscopía IR, análisis elemental orgánico, RMN <sup>13</sup>C y punto de fusión.

b) Buscar las condiciones adecuadas de reacción para la obtención de compuestos de coordinación a partir de sales de diferentes iones metálicos(II), para lo cual se tomarán en cuenta diferentes variables: tiempo de reacción, temperatura, polaridad del disolvente, sal metálica y relación estequiométrica metal:ligante.

c) Posteriormente se caracterizarán los compuestos obtenidos utilizando diversas técnicas espectroscópicas como: IR, UV-Vis (Reflectancia Difusa), RMN <sup>13</sup>C así como la determinación del momento magnético efectivo y análisis elemental orgánico.

- d) Determinar cuál es el sitio y modo de coordinación del ligante.
- e) Finalmente se harán las proposiciones estructurales para cada uno de los compuestos obtenidos.

## CAPÍTULO 3

### **Parte experimental**

#### **Reactivos.**

Las sales metálicas empleadas: acetatos y cloruros de cobre, cobalto, níquel y zinc, al igual que los disolventes y el carbonato de sodio, fueron de grado analítico de las marcas J.T. Baker y Merck.

El ligante empleado, 2-mercaptobencimidazol se adquirió de Aldrich Chemical Company Inc., es de grado analítico y se utilizó como se recibió del proveedor.

#### **Instrumentación.**

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

Espectroscopía Infrarroja

Espectroscopía Electrónica

Análisis Elemental

Susceptibilidad Magnética

Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de IR en la región de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$  se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 599-B, en todos los casos se emplearon pastillas de bromuro de potasio.

Los espectros electrónicos en estado sólido se obtuvieron empleándose la técnica de reflectancia difusa, en la región de 30000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando un espectrofotómetro UV/Vis Varian modelo Cary-5E.

Los análisis elementales orgánicos de los compuestos de coordinación se realizaron con un microanalizador Fissons EA 1108.

La determinación del momento magnético se llevo a cabo en una balanza Johnson Matthey DG8 5HJ utilizando el método de Evans para muestras en polvo.

Todo el equipo antes mencionado pertenece al Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

La determinación del peso molecular se llevó a cabo en los Laboratorios Galbraith, Knoxville, USA.

Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron en un espectrofotómetro Jeol GSX-270 en el Departamento de Química del Centro de Investigaciones y Estudios avanzados del I.P.N.

### **Síntesis de los compuestos de coordinación.**

Uno de los objetivos preliminares de este trabajo fue encontrar las condiciones idóneas de reacción para la síntesis de los compuestos de coordinación, para llevar a cabo este objetivo se consideraron las siguientes variables: sal metálica, tipo de disolvente, estequiometría metal ligante M:L, temperatura y tiempo de reacción.

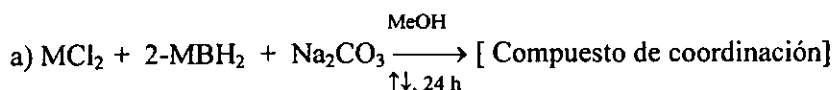
Tanto el ligante como las sales metálicas ( $\text{MX}_2$ ,  $\text{M} = \text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) son solubles en metanol, por lo que se utilizó para efectuar las reacciones.

En los trabajos que se han encontrado sobre compuestos de coordinación de ligantes heterocíclicos con grupos tiocetónicos se reporta que los ligantes pueden reaccionar en medio neutro con disolventes como metanol, etanol, etc. para formar compuestos donde el ligante permanece neutro; sin embargo al intentar hacer reaccionar cloruro y bromuro de cobre(II) con el

ligante en relación estequiométrica 1:1, utilizando metanol como disolvente, se observó, en ciertos casos, que el ligante permaneció sin reaccionar, mientras que en los casos restantes se formaron productos muy impuros, que resultaron difíciles de separar; lo mismo sucedió cuando se utilizó  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . En cambio, al efectuar las reacciones con acetato de cobre en las mismas condiciones de reacción se observó la formación de un precipitado muy fino, por lo cual la reacción se dejó a reflujo durante 1 hora; posteriormente se obtuvieron evidencias espectroscópicas (IR, UV-Vis) de que, efectivamente se había obtenido un compuesto de coordinación. Este hecho sugirió que la reactividad del ligante se ve afectada de acuerdo al tipo de contraión que contiene la sal metálica: debido a la naturaleza ácida de los protones del anillo bencimidazólico, se puede obtener un compuesto monotiolado si se hace reaccionar el ligante con una base apropiada, en este caso el acetato, que aunque proviene de una sal, es lo suficientemente básico para extraer un protón del 2-mercaptobencimidazol e incrementar su reactividad. En vista de que los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  son bases muy débiles se buscó una base apropiada: se utilizó primeramente NaOH pero se generaron hidróxidos metálicos, posteriormente se utilizó  $\text{NaHCO}_3$ , pero éste no resultó ser lo suficientemente básico y las reacciones no procedieron; a continuación se probó  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en condiciones de reflujo, con un tiempo de reacción de 24 h y

una estequiometría metal:ligante 1:1, obteniéndose compuestos con  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{CoCl}_2$ . Después se intentaron obtener compuestos con estequiometrías metal:ligante diferentes como 1:2 y superiores pero cuando se trabajó con sales de cobre(II) se obtuvieron mezclas de compuestos debido a la capacidad reductora que tiene el 2-mercaptobencimidazol hacia el cobre(II). De manera similar en el caso de sales de cobalto(II) se obtuvieron mezclas difíciles de separar. Por lo tanto el método de síntesis es el siguiente:

#### **Método general de síntesis.**

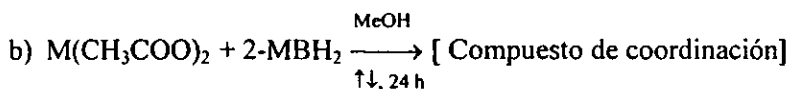


$\text{M} = \text{Cu(II)}$  y  $\text{Co(II)}$ ,  $2\text{-MBH}_2 = 2\text{-mercaptobencimidazol}$ .

Se pesa una cantidad equivalente a 0.5 mmol tanto del 2-mercaptobencimidazol como del carbonato de sodio y se colocan en un vaso de precipitados de 40 ml; posteriormente se adicionan 15 ml de metanol, dejándose la suspensión resultante a ebullición, con agitación magnética. Por separado se pesa una cantidad equivalente a 0.5 mmol de la sal metálica correspondiente y se disuelve en 10 ml de metanol. A continuación se agrega



la suspensión de ligante y carbonato a la disolución de sal metálica y se coloca a reflujo por 24 h, con agitación magnética. Al terminar el tiempo de reflujo se filtra el precipitado formado y se seca.



M = Cu(II) y Zn(II).

Se pesa una cantidad equivalente a 0.5 mmol del 2-mercaptobencimidazol y se disuelve en 10 ml de metanol, en un vaso de precipitados de 40 ml. Por separado se pesa una cantidad equivalente a 0.5 mmol de la sal metálica correspondiente y se disuelve en 10 ml de metanol. La disolución resultante se coloca a reflujo por 24 h, con agitación magnética. En el caso del compuesto obtenido a partir de acetato de cobre el precipitado formado se filtra y se seca, mientras que en el caso del compuesto sintetizado a partir de acetato de zinc la disolución se deja evaporar lentamente hasta sequedad.

## CAPÍTULO 4

### Resultados y discusión

#### Compuesto $[\text{Co}_5(\text{MBH})_5\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

El compuesto se sintetizó a partir de una relación estequiométrica 1:1, metal:ligante, con un equivalente de carbonato de sodio. Se determinó que el peso molecular de este compuesto tiene un valor de 1241, y en base a este resultado y al siguiente análisis elemental se propone que la fórmula para este compuesto es  $[\text{Co}_5(\text{MBH})_5\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ . El compuesto es de color azul marino.

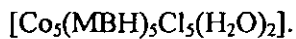
Tabla 4.1 Análisis elemental del compuesto  $[\text{Co}_5(\text{MBH})_5\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Fórmula mínima	% C (Enc./Calc.)	% H (Enc./Calc.)	% N (Enc./Calc.)	% S (Enc./Calc.)
$[\text{Co}_5(\text{MBH})_5\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	33.25/33.52	2.71/2.31	10.35/11.17	12.18/12.78

El compuesto es paramagnético y presenta una  $\mu_{\text{eff}}$  de 4.5. Este valor se encuentra dentro del intervalo reportado para compuestos de Co(II) con

geometría tetraédrica<sup>31</sup>. A continuación se presenta una tabla con las bandas principales del espectro de I.R. del compuesto.

Tabla 4.2 Bandas principales del espectro de I.R. del compuesto



Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3392	$\nu(\text{O-H})$ de $\text{H}_2\text{O}$ de coordinación
1616	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1490	$\delta(\text{N-H}) + \nu(\text{C-N})$
1420	$\nu_{\text{as}}(\text{N-C}=\text{S})$
1374	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
1170	$\nu(\text{C}=\text{S})$
998	$\nu_1$ (anillo imidazólico)
740	anillo orto sustituido
690	$\nu_{\text{sim}}(\text{N-C}=\text{S})$
606	$\delta(\text{C}=\text{S})$

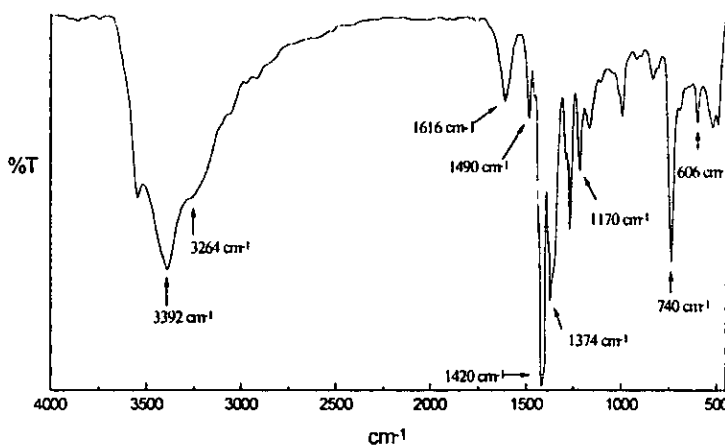


Figura 4.1 Espectro de IR del compuesto  $[\text{Co}_5(\text{MBH})_5\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

En la figura 4.1 se presenta el espectro de I.R. en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  de este compuesto. Cabe resaltar que la forma del espectro del compuesto se ha simplificado con respecto a la del ligante.

En 3392  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda muy intensa que se asigna a la vibración  $\nu(\text{O-H})$  de las moléculas de agua de coordinación<sup>32</sup>.

En 1616  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda de baja intensidad que se atribuye a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del anillo bencénico. Esta banda no exhibe grandes modificaciones en intensidad ni en la posición en que aparece, con respecto al ligante libre.

En  $1490\text{ cm}^{-1}$  se sitúa una banda de baja intensidad que se encuentra asociada con las vibraciones  $\delta(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{C-N})$  del anillo imidazólico. La disminución en intensidad así como el desplazamiento a menor energía se explican por la desprotonación de uno de los grupos N-H ya que la vibración producida por este grupo funcional es la que más contribuye en esta región del espectro.

A continuación, en  $1420\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda muy intensa que se asigna a la vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{N-C=S})$ . La disminución en energía se atribuye a la disminución del orden de enlace del grupo C=S.

En  $1374\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que se atribuye al acoplamiento de las vibraciones  $\nu(\text{C-N})$  y  $\delta(\text{N-H})$  del anillo imidazólico. Se considera que es la primera la que tiene mayor contribución en esta región del espectro, por lo tanto el desplazamiento a mayor energía nos indica que el orden de enlace del C-N se ha incrementado.

En  $1170\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda asociada a la vibración  $\nu(\text{C=S})$ . Tanto el desplazamiento a menor energía pero sobretodo la gran disminución en intensidad que presenta esta banda se atribuye a la disminución en el orden de enlace del grupo C=S así como a la coordinación del átomo de azufre hacia el centro metálico.

La posición e intensidad de la banda asociada con la vibración de torsión del anillo imidazólico ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) es muy similar a la del ligante libre, así como la sustitución en la posición orto del anillo bencénico ( $740\text{ cm}^{-1}$ ).

La banda que aparece en  $690\text{ cm}^{-1}$  y que se asigna en el ligante a la vibración  $\nu_{\text{sim}}(\text{N-C=S})$ , en el caso del compuesto se ha desplazado a menor energía y con mucho menor intensidad siendo el mismo caso de la banda atribuida a la vibración  $\delta(\text{C=S})$  y que aparece alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$  lo que nos confirma la pérdida del carácter de doble enlace del grupo  $\text{C=S}$ .

La ausencia de una banda asignable a la vibración  $\nu(\text{S-H})$  alrededor de  $2500\text{ cm}^{-1}$  así como una banda centrada en  $3264\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración  $\nu(\text{N-H})$  confirman que el ligante se coordina por medio del átomo de azufre<sup>29,30</sup>.

### Espectroscopía Electrónica.

Las posiciones de las bandas así como la forma del espectro de reflectancia difusa (Fig. 4.2) se encuentran dentro de las esperadas para un ion cobalto (II) con geometría tetraédrica<sup>33,34</sup>. Se aprecia una banda centrada en  $26385.22\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye a una transferencia de carga del ligante hacia el átomo metálico. Se observa una banda compuesta con máximo en

$16694.49 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la transición  ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$ , además de un hombro situado en  $13531.80 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente aparece una banda centrada en  $7462.68 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la transición  ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$ . Al tratarse de una especie tetraédrica, se esperaría una tercera banda correspondiente a la transición  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ , sin embargo se trata de una transición de baja energía y se encuentra localizada en la región del IR cercano.

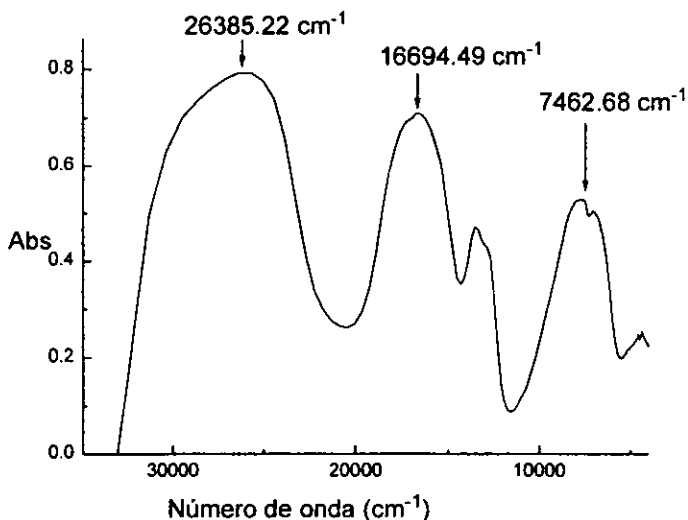


Figura 4.2 Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Co}_5(\text{MBH})_5\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

### Compuesto $[\text{Cu}(\text{MBH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2$ .

El compuesto se sintetizó a partir de una relación estequiométrica 1:1, metal:ligante, con un equivalente de carbonato de sodio. Se encontró que la fórmula mínima es  $[\text{Cu}(\text{MBH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ . El compuesto es de color verde oscuro y es ligeramente soluble en metanol.

Tabla 4.3 Análisis elemental del compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2$ .

Fórmula mínima	% C (Enc./Calc.)	% H (Enc./Calc.)	% N (Enc./Calc.)	% S (Enc./Calc.)
$[\text{Cu}(\text{MBH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$	31.74/31.71	2.21/2.66	10.17/10.57	13.64/12.07

El compuesto es paramagnético y tiene un valor  $\mu_{\text{eff}}$  de 1.4 para cada átomo de cobre. Este valor nos indica que existen interacciones entre los centros metálicos y se dice que están acoplados magnéticamente. A continuación se presenta una tabla con las bandas principales del espectro de I.R. del compuesto.



Tabla 4.4 Bandas principales del espectro de I.R. del compuesto



Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3334	$\nu(\text{O-H})$ de $\text{H}_2\text{O}$ de coordinación
1618	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1500	$\delta(\text{N-H}) + \nu(\text{C-N})$
1408	$\nu_{\text{as}}(\text{N-C}=\text{S})$
1360	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
1118	$\nu(\text{C}=\text{S})$
1000	$\nu_t$ (anillo imidazólico)
740	anillo orto sustituido
650	$\nu_{\text{sim}}(\text{N-C}=\text{S})$
608	$\delta(\text{C}=\text{S})$

En la figura 4.3 se presenta el espectro de I.R. en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  de este compuesto. Como en el caso de los demás compuestos sintetizados se observa que la forma del espectro del compuesto se ha simplificado con respecto a la del ligante.

En 3334  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda muy intensa que se asigna a la vibración  $\nu(\text{O-H})$  de las moléculas de agua de coordinación.

En 1618  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda de baja intensidad que se atribuye a la vibración  $\nu(\text{C=C})$  del anillo bencénico. Esta banda no exhibe grandes modificaciones en intensidad ni en la posición en que aparece, con respecto al ligante libre.

En 1500  $\text{cm}^{-1}$  se sitúa una banda de baja intensidad que se encuentra asociada con las vibraciones  $\delta(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{C-N})$  del anillo imidazólico. La disminución en intensidad así como el desplazamiento a menor energía se explican por la desprotonación de uno de los grupos N-H ya que la vibración producida por este grupo funcional es la que tiene mayor contribución en esta región del espectro.

A continuación, en 1408  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda muy intensa que se asigna a la vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{N-C=S})$ . La disminución en energía se atribuye a la disminución del orden de enlace del grupo C=S.

En  $1360\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que se atribuye al acoplamiento de las vibraciones  $\nu(\text{C-N})$  y  $\delta(\text{N-H})$  del anillo imidazólico. Se considera que es la primera la que tiene mayor contribución en esta región del espectro, por lo tanto el desplazamiento a mayor energía nos indica que el orden de enlace del C-N se ha incrementado.

En  $1118\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda asociada a la vibración  $\nu(\text{C=S})$ . Tanto el desplazamiento a menor energía como la disminución en intensidad que presenta esta banda se atribuye a la disminución en el orden de enlace del grupo C=S así como a la coordinación del átomo de azufre hacia el centro metálico.

La posición e intensidad de la banda asociada con la vibración de torsión del anillo imidazólico ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) es muy similar a la del ligante libre, así como la sustitución en la posición orto del anillo bencénico ( $740\text{ cm}^{-1}$ ).

La banda que se asigna a la vibración  $\nu_{\text{sim}}(\text{N-C=S})$ , en el caso del compuesto se observa como un hombro alrededor de  $650\text{ cm}^{-1}$  y con mucho menor intensidad siendo el mismo caso de la banda atribuida a la vibración  $\delta(\text{C=S})$  y que aparece cerca de  $600\text{ cm}^{-1}$ , lo que nos confirma la pérdida del carácter de doble enlace del grupo C=S.

La ausencia de una banda asignable a la vibración  $\nu(\text{S-H})$  alrededor de  $2500\text{ cm}^{-1}$  así como una banda centrada en  $3152\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la

vibración  $\nu$  (N-H) confirman que el ligante se coordina por medio del átomo de azufre.

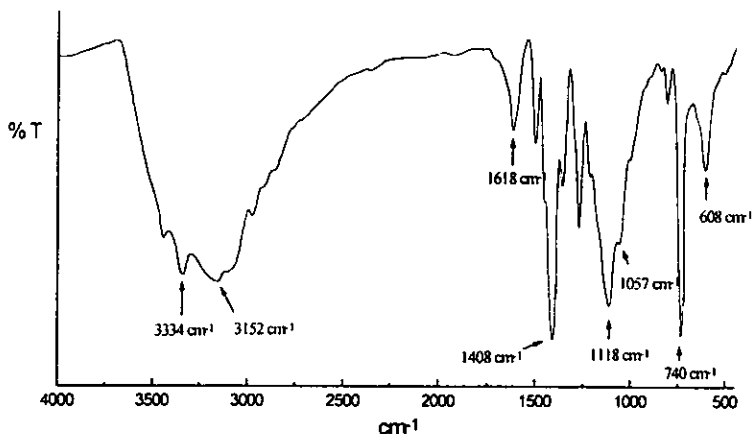


Figura 4.3 Espectro de IR del compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2$ .

### Espectroscopía Electrónica.

El espectro de reflectancia difusa se presenta en la figura 4.4. Se observa una banda ancha muy intensa centrada en  $25773 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a una transferencia de carga. Se aprecia una banda muy intensa centrada en  $8000 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la transición  ${}^2\text{E} \leftarrow {}^2\text{T}_2$ . La forma del espectro así como la posición en que se encuentra la banda indican la presencia de un ion  $\text{Cu}(\text{II})$  con geometría tetraédrica.

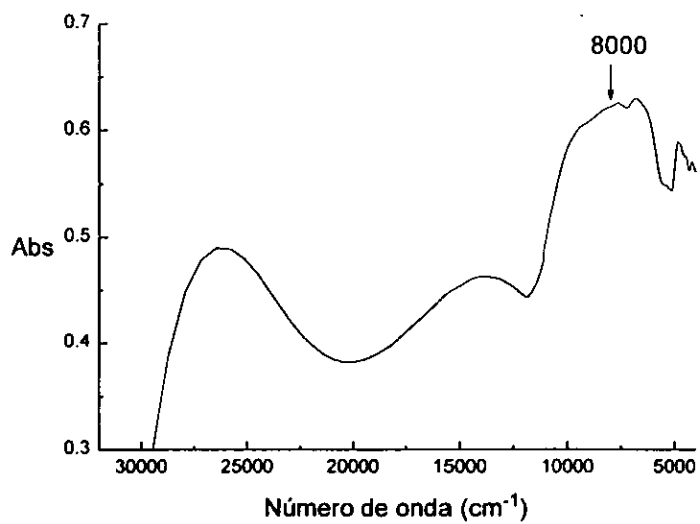


Figura 4.4 Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_2$ .

**Compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})_2]_n \cdot (5 \text{ H}_2\text{O})_n$ .**

El compuesto se sintetizó a partir de una relación estequiométrica 1:1, metal:ligante, a partir de acetato de cobre. Se encontró que la fórmula mínima es  $[\text{Cu}(\text{MBH})_2]_n((\text{H}_2\text{O})_5)_n$ . El compuesto es de color verde oscuro y es ligeramente soluble en metanol.

Tabla 4.5 Análisis elemental del compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})_2]_n((\text{H}_2\text{O})_5)_n$ .

Fórmula mínima	% C	% H	% N	% S
	(Enc./Calc.)	(Enc./Calc.)	(Enc./Calc.)	(Enc./Calc.)
$[\text{Cu}(\text{MBH})_2]_n((\text{H}_2\text{O})_5)_n$	37.22/37.20	2.45/4.47	12.32/12.42	15.78/14.18

El compuesto es paramagnético y tiene un valor  $\mu_{\text{eff}}$  de 1.2 para cada átomo de cobre. Este valor indica que existen interacciones entre los átomos de cobre, de manera que los centros metálicos se encuentran acoplados magnéticamente. A continuación se presenta una tabla con las bandas principales del espectro de I.R. del compuesto.

Tabla 4.6 Bandas principales de I.R. del compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})_2]_n((\text{H}_2\text{O})_5)_n$ .

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3390	$\nu(\text{O-H})$ de $\text{H}_2\text{O}$
1604	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1488	$\delta(\text{N-H}) + \nu(\text{C-N})$
1404	$\nu_{\text{as}}(\text{N-C}=\text{S})$
1366	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
1138	$\nu(\text{C}=\text{S})$
1002	$\nu_t$ (anillo imidazólico)
736	anillo orto sustituido
710	$\nu_{\text{sim}}(\text{N-C}=\text{S})$
606	$\delta(\text{C}=\text{S})$

En la figura 4.5 se presenta el espectro de I.R. en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  de este compuesto. Como en el caso de los demás compuestos sintetizados se observa que la forma del espectro del compuesto se ha simplificado con respecto a la del ligante, y en forma general es similar a la de los compuestos mencionados anteriormente.

En  $1488\text{ cm}^{-1}$  se sitúa una banda de baja intensidad que se encuentra asociada con las vibraciones  $\delta(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{C-N})$  del anillo imidazólico. La disminución en intensidad así como el desplazamiento a menor energía se explican por la desprotonación de uno de los grupos N-H ya que la vibración producida por este grupo funcional es la que tiene mayor contribución en esta región del espectro.

A continuación, en  $1404\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda muy intensa que se asigna a la vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{N-C=S})$ . La disminución en energía se atribuye a la disminución del orden de enlace del grupo C=S.

En  $1366\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que se atribuye al acoplamiento de las vibraciones  $\nu(\text{C-N})$  y  $\delta(\text{N-H})$  del anillo imidazólico. Se considera que es la primera la que más contribuye en esta región del espectro, por lo tanto el desplazamiento a mayor energía nos indica que el orden de enlace del C-N se ha incrementado.

En  $1138\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda asociada a la vibración  $\nu(\text{C=S})$ . Tanto el desplazamiento a menor energía pero sobretodo la gran disminución en intensidad que presenta esta banda se atribuye a la disminución en el orden de enlace del grupo C=S así como a la coordinación del átomo de azufre hacia el centro metálico<sup>35</sup>.



La banda que aparece en  $710\text{ cm}^{-1}$  y que se asigna en el ligante a la vibración  $\nu_{\text{sim}}(\text{N-C=S})$ , en el caso del compuesto se observa en la misma zona aunque con mucho menor intensidad siendo el mismo caso de la banda atribuida a la vibración  $\delta(\text{C=S})$  y que aparece alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$ , lo que nos confirma la pérdida del carácter de doble enlace del grupo  $\text{C=S}$ .

De manera similar a los compuestos anteriores no existe una señal alrededor de  $2500\text{ cm}^{-1}$  que se pueda asignar a la vibración  $\nu(\text{S-H})$  además de que se observa una banda en  $3050\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración  $\nu(\text{N-H})$  por lo que se concluye que el ligante se coordina por medio del átomo de azufre.

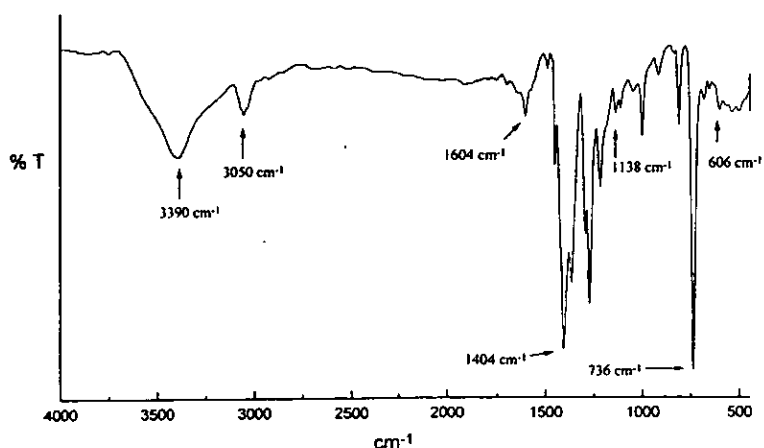


Figura 4.5 Espectro de IR del compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})_2]_n((\text{H}_2\text{O})_5)_n$ .

Figura 4.5 Espectro de IR del compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})_2]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ .

### Espectroscopía Electrónica.

El espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2-MBH})_2]_n \cdot 5 (\text{H}_2\text{O})_n$  se presenta en la figura 4.6. Se aprecia una banda ancha muy intensa centrada en  $26302 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a una transferencia de carga. Se observa una banda intensa centrada en  $8403 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la transición  ${}^2E \leftarrow {}^2T_2$ . La forma del espectro así como la posición en que se encuentra la banda indican la presencia de un ion  $\text{Cu}(\text{II})$  con geometría tetraédrica.

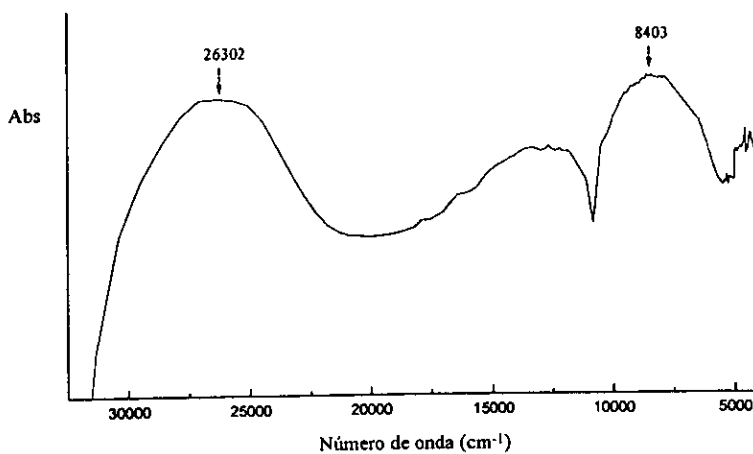


Figura 4.6 Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}(\text{MBH})_2]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ .

**Compuesto  $[\text{Zn}(\text{MBH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .**

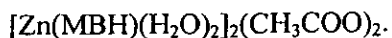
El compuesto se sintetizó a partir de una relación estequiométrica 1:1, metal:ligante, a partir de acetato de zinc. Se encontró que la fórmula mínima es  $[\text{Zn}(\text{MBH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})]$ . El compuesto es de color blanco.

Tabla 4.7 Análisis elemental del compuesto  $[\text{Zn}(\text{MBH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Fórmula mínima	% C (Enc./Calc.)	% H (Enc./Calc.)	% N (Enc./Calc.)	% S (Enc./Calc.)
$[\text{Zn}(\text{MBH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})]$	36.47/35.07	3.85/3.93	8.44/9.09	9.51/10.38

A continuación se presenta una tabla con las bandas principales del espectro de I.R. del compuesto. La forma del espectro es muy parecida a la de los compuestos mencionados anteriormente.

Tabla 4.8 Bandas principales de I.R. del compuesto



Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3430	$\nu(\text{O-H})$ de $\text{H}_2\text{O}$ de coordinación
1560 y 1432	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O})$
1512	$\delta(\text{N-H}) + \nu(\text{C-N})$
1462	$\nu_{\text{as}}(\text{N-C=S})$
1386	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
1118	$\nu(\text{C=S})$
1020	$\nu_1$ (anillo imidazólico)
742	anillo orto sustituido
696	$\nu_{\text{sim}}(\text{N-C=S})$
602	$\delta(\text{C=S})$

En  $1560$  y  $1432^{-1}$  aparecen dos bandas de gran intensidad que se asignan a las vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O})$  del grupo acetato. La diferencia

de longitudes de onda,  $\Delta\nu = 128 \text{ cm}^{-1}$ , sugiere que el acetato se encuentra en forma iónica<sup>32</sup>.

En  $1514 \text{ cm}^{-1}$  se sitúa una banda de intensidad media que se encuentra asociada con las vibraciones  $\delta(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{C-N})$  del anillo imidazólico. Esta banda no presenta grandes modificaciones en intensidad y posición con respecto al ligante libre.

En  $1386 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que se atribuye al acoplamiento de las vibraciones  $\nu(\text{C-N})$  y  $\delta(\text{N-H})$  del anillo imidazólico. Se considera que es la primera la que tiene mayor contribución en esta región del espectro, por lo tanto el desplazamiento a mayor energía nos indica que el orden de enlace del C-N se ha incrementado.

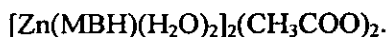
En  $1118 \text{ cm}^{-1}$  se observa la banda asociada a la vibración  $\nu(\text{C=S})$ . Tanto el desplazamiento a menor energía pero sobretodo la gran disminución en intensidad que presenta esta banda se atribuye a la disminución en el orden de enlace del grupo C=S así como a la coordinación del átomo de azufre hacia el centro metálico<sup>35</sup>.

La banda que aparece en  $696 \text{ cm}^{-1}$  y que se asigna en el ligante a la vibración  $\nu_{\text{sim}}(\text{N-C=S})$ , en el caso del compuesto se observa en la misma zona aunque con mucho menor intensidad siendo el mismo caso de la banda

atribuida a la vibración  $\delta(\text{C}=\text{S})$  y que aparece alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$ , lo que nos confirma la pérdida del carácter de doble enlace del grupo  $\text{C}=\text{S}$ .

De manera similar a los compuestos anteriores no existe una señal alrededor de  $2500\text{ cm}^{-1}$  que se pueda asignar a la vibración  $\nu(\text{S-H})$  además de que se observa una banda en  $3154\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración  $\nu(\text{N-H})$  por lo que se concluye que el ligante se coordina por medio del átomo de azufre.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto



Al llevarse a cabo la desprotonación del ligante se produce una deslocalización de la carga negativa a través de 3 átomos: el de azufre, el átomo de carbono base del azufre y el de nitrógeno que está unido a ese carbono, por lo que es posible que tanto el átomo de azufre como el de nitrógeno participen en el enlace hacia los centros metálicos. Los desplazamientos químicos asociados con los carbonos del anillo bencimidazólico proporcionan información acerca del modo de coordinación del ligante.

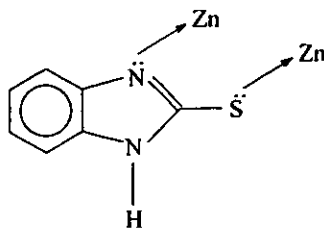
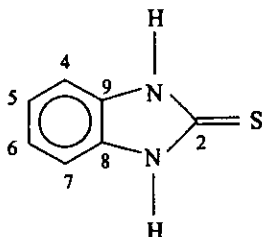


Tabla 4.9 Desplazamientos químicos de los átomos de carbono del 2-mercaptobenzimidazol y del compuesto  $[Zn(MBH)(H_2O)_2]_2(CH_3COO)_2$ .



Número de carbono	Desplazamiento químico (ppm) MBH <sub>2</sub>	Desplazamiento químico (ppm) $[Zn(MBH)(H_2O)_2]_2(CH_3COO)_2$
2	168.15	161.96
4	109.59	114.26
7	109.59	110.16
5 y 6	122.31	122.9
8	132.42	133.89
9	132.42	140.38
COO	-	174.26
CH <sub>3</sub>	-	21.62

Tomando como referencia el ligante, se observa un desplazamiento a frecuencias bajas localizado en 161.96 ppm del C=S, causado probablemente por la reducción del carácter  $\pi$  del enlace C=S, debido la coordinación del átomo de azufre hacia un átomo metálico sin embargo es el carbono C<sub>9</sub> vecino al átomo de nitrógeno el que presenta un desplazamiento mayor, de 132.42 a 140.48 ppm por lo que se propone que el átomo de nitrógeno se está coordinando a un átomo de zinc. Se puede afirmar que la coordinación del átomo de nitrógeno hacia un centro metálico provoca la desprotección del carbono vecino a él por lo que se espera que la señal se desplace a frecuencias altas.

Los carbonos C<sub>4</sub> y C<sub>7</sub> originalmente son equivalentes en el ligante pero en el compuesto aparecen como dos señales distintas siendo el carbono C<sub>4</sub> el que sufre un mayor desplazamiento. Esta tendencia se ha observado en otros compuestos de coordinación con ligantes bencimidazólicos.

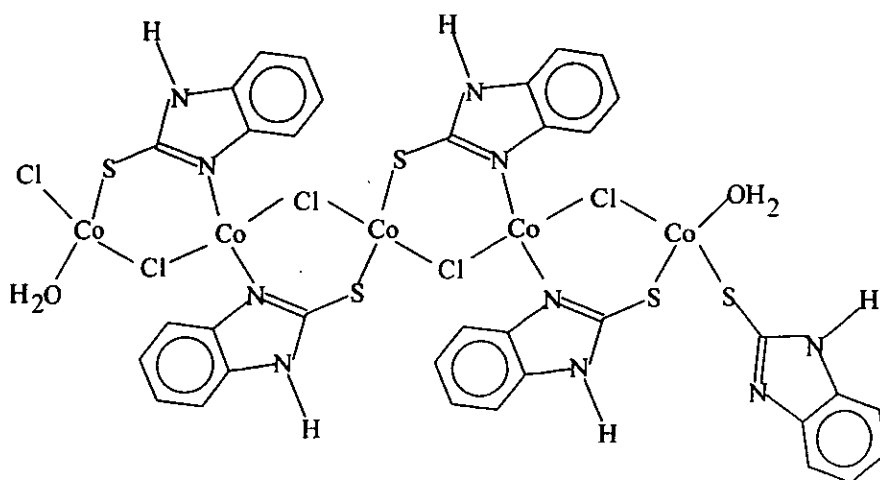
En base a la información obtenida de RMN <sup>13</sup>C e IR se propone que el ligantes se coordina a través de los átomos de azufre y de nitrógeno como puente entre dos átomos metálicos, de manera similar a lo observado en los compuestos de rodio(I) reportados recientemente por Tejel y colaboradores<sup>29,30</sup>.



## Estructuras propuestas

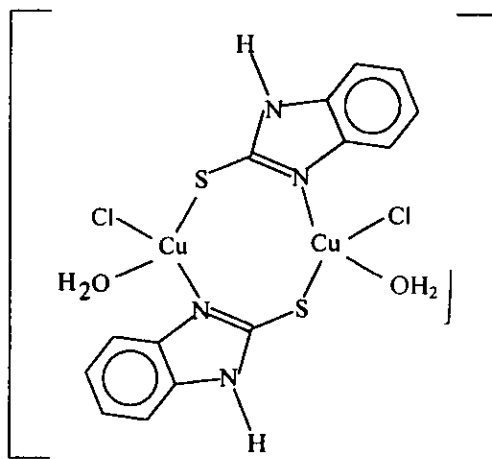
Para todos los compuestos de coordinación se propone que el ligante se coordina como ligante puente a través de los átomos de nitrógeno y azufre en base a la espectroscopía IR y en el caso del compuesto de zinc por la información obtenida de RMN  $^{13}\text{C}$ .

En el caso del compuesto de cobalto, dado su peso molecular se propone un pentámero donde los átomos de cobalto(II) presentan una estructura tetraédrica alternando átomos de cloro y ligantes puente, con la siguiente estructura:



**Compuesto  $[\text{Co}_5(\text{MBH})_5\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ .**

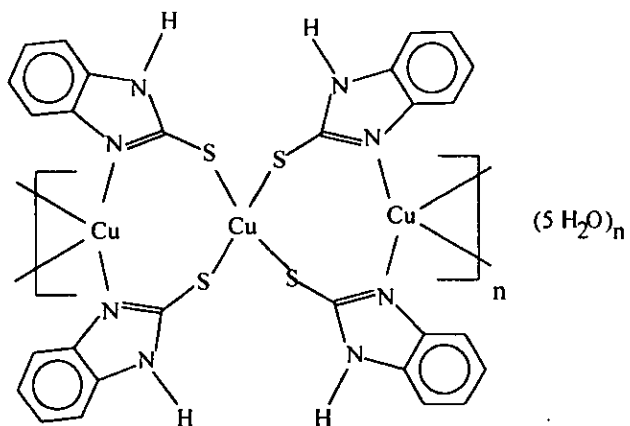
En el caso del compuesto de cobre, que se obtuvo a partir de cloruro cúprico, el momento magnético bajo es indicativo de un acoplamiento magnético entre átomos de cobre. Este comportamiento se ha observado en dímeros de cobre con ligantes puente.



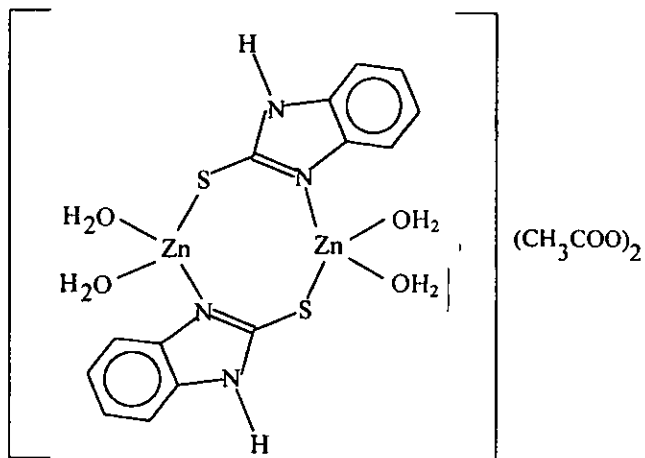
Este compuesto presenta una solubilidad muy baja por lo que no se pudo determinar su peso molecular y cabe la posibilidad de que pudiera ser un polímero.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Para el compuesto de cobre que se obtuvo a partir de acetato cúprico se propone la siguiente estructura:



Finalmente para el compuesto de zinc que se obtuvo a partir acetato de zinc, en base a la información obtenida de las espectroscopías IR y RMN  $^{13}\text{C}$  se propone la siguiente estructura:



## CAPÍTULO 5

### Conclusiones

a) La forma tioletónica predomina sobre la forma mercapto en el ligante 2-mercaptobencimidazol, en estado sólido y en disolución.

b) Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos de coordinación fue necesaria la desprotonación del ligante, pues en su forma neutra es muy poco reactivo.

c) Se sintetizaron compuestos del ligante 2-mercaptobencimidazol con los iones metálicos Cu(II), Co(II) y Zn(II). Se observó que al partir de cloruros metálicos en la síntesis de los compuestos el contraión permanece en el compuesto de coordinación mientras que cuando se utilizaron los acetatos metálicos el contraión se desplaza fuera de la esfera de coordinación.

d) El ligante se coordina a través del átomo de azufre y de uno de los átomos de nitrógeno imidazólico y se propone una coordinación de tipo puente en todos los casos.

e) En todos los casos los compuestos presentaron estructuras con dos o más centros metálicos.

## Referencias

1. I. Bertini, H. Gray, S. J. Lippard and J. S. Valentine, Bioinorganic Chemistry, University Science Books, U.S.A., 1994
2. N. Hughes and R. K. Poole, Metals and Micro-organisms, 1<sup>st</sup> Edition, Chapman & Hall, U.S.A., 1989.
3. J. Huheey, E. Keiter and R. Keiter, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Fourth Edition, Harper Collins College Publishers, U.S.A., 1993.
4. M. N. Hughes, The Inorganic Chemistry of Biological Processes, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & sons, U.S.A., 1981.
5. G. A. Goodman, Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica, 7a. Edición, Médica Panamericana, México, 1986.
6. W. B. Pratt, Quimioterapia de la infección, Fondo Educativo Interamericano, EUA, 1981.
7. S.E. Castillo-Blum y N. Barba-Behrens, *Coord. Chem. Rev.*, 000 (1999) 1-28.
8. I. Velázquez, Estudio de la síntesis y caraterización del 2-metilbencimidazol-carbamato y de su actividad en procesos

- fotosintéticos, en germinación y en respiración de semillas, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1996.
9. M. E. Quiroz, Compuestos de coordinación del tris(2-bencimidacilmetil)imina con iones metálicos: Síntesis y caracterización, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1996.
10. N. Andrade-López, A. Ariza-Castolo, R. Contreras, A. Vázquez-Olmos, N. Barba-Behrens, H. Tlahuext, N. Barba and R. Contreras, "Versatile behaviour of 2-guanidinobenzimidazole nitrogen atoms towards protonation, coordination and methylation", *Heteroat. Chem.*, 8 (1997) 397.
11. M.P. Fialon, N. Andrade-López, N. Barba-Behrens y R. Contreras, *Heteroat. Chem.*, 9 No. 6 (1998) 637-641.
12. M.P. Fialon, E. García-Baéz, N. Andrade-López, G. Osorio-Monreal, G. Canseco-Melchor, I. Velázquez-Montes, N. Barba-Behrens y R. Contreras, *Heteroat. Chem.*, 10 No. 0 (1999) 1-8.
13. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, 1 (1953) 347.
14. E. S. Spinner, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1237.
15. E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, 61 (1985) 115-184.
16. G. López, G. Sánchez, G. García, J. García, J.A. Hermoso y M. Martínez-Ripoll, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 193-202.

17. E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, 129 (1994) 91-156.
18. A. Albert, *Phys. Methods Heterocycl. Chem.*, 1 (1963) 2.
19. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl y W. Simon, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, 1a edición, Alhambra, España, 1980.
20. G.R. Form, E.S. Raper y T.C. Downie, *Acta Cryst.*, Sect. B 28 (1976) 345.
21. T. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 1449-1450.
22. R. Usón, A. Laguna, J. Jiménez, M.P. Gómez, A. Sainz y P.G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 3457.
23. P. Karagiannidis, P. Aslanidis, S. Papastefanou, D. Mentzafos, A. Hountas y A. Terzis, *Inorg. Chim. Acta*, 156 (1989) 265-270.
24. C. Lecomte, St. Skoulika, P. Aslanidis, P. Karagiannidis, St. Papastefanou, *Polyhedron*, 8 No. 8 (1989) 1103-1109.
25. P. Karagiannidis, P. Aslanidis, S. Papastefanou, D. Mentzafos, A. Hountas y A. Terzis, *Polyhedron*, 9 No. 23 (1990) 2833-2837.
26. P. Karagiannidis, S.K. Hadjikaou, P. Aslanidis y A. Hountas, *Inorg. Chim. Acta*, 178 (1990) 27-34.
27. P. Aslanidis, S.K. Hadjikaou, P. Karagiannidis, M. Gdaniec y Z. Kosturkiewicz, *Polyhedron*, 12 No. 18 (1993) 2221-2226.



28. E.S. Raper, J.R. Creighton, J.D. Wilson, W. Clegg y A. Milne, *Inorg. Chim. Acta*, 149 (1988) 265-271.
29. C. Tejel, B.E. Villarroya, M.A. Ciriano, L.A. Oro, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio y M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 4360-4368.
30. C. Tejel, B.E. Villarroya, M.A. Ciriano, A.J. Edwards, F.J. Lahoz, L.A. Oro, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio y M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 3954-3963.
31. N.N. Greenwood y A. Earnshaw, Chemistry of the elements, Pergamon Press, Oxford, 1989.
32. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4<sup>th</sup> Edition, John Wiley and sons, New York, 1986.
33. A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam, 1984.
34. N. Barba-Behrens, A. Vázquez-Olmos, S.E. Castillo-Blum, G. Höjer, S. Meza-Höger, R.M. Hernández, M.J. Rosales-Hoz, R. Vicente y A. Escuer, *Transition Met. Chem.*, 21 (1996) 31-37.
35. G. Xue, X. Huang y J. Ding, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 No. 8 (1991) 1229-1232.