



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DE
COORDINACION CON COBRE (II) Y COBALTO (II)
CON EL LIGANTE 2-METILIMIDAZOL

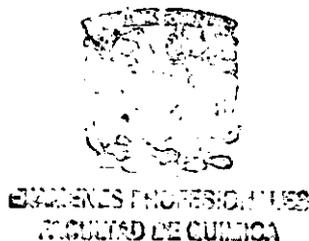
TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICA
PRESENTA

MARIANA RUIZ VENIER

28679



MEXICO, D. F.



2001



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. BARBA BEHRENS NORAH YOLANDA
Vocal	Prof. SOSA FERNANDEZ PLINIO JESUS
Secretario	Prof. CASTILLO BLUM SILVIA ELENA
1er. Suplente	Prof. SOSA TORRES MARTHA ELENA
2do. Suplente	Prof. GARCIA MORA JESUS

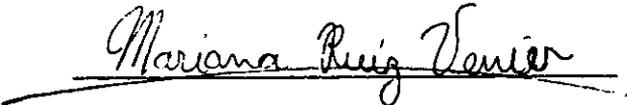
Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor del tema


Dra. Norah Yolanda Barba Behrens

Sustentante


Mariana Ruiz Venier

Para mis papas y Carlos.

Agradecimientos

A la Dra. Noráh Barba.

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

A la Q. Marisela Gutiérrez Franco por la obtención de los espectros de infrarrojo.

A los miembros del jurado por sus aportaciones.

Índice.

Abreviaturas	3
Introducción	4
1. Antecedentes generales	6
1.1 Características generales en la coordinación de azoles	6
1.2 La histidina en sistemas biológicos	11
1.3 Rayos-X de compuestos de histidina	14
1.3.1 Rayos-X de histidina en la proteína DBH	14
1.3.2 Rayos-X de histidina coordinada a Co(II)	16
1.3.3 Rayos-X de histidina coordinada a Cu(II)	21
2. Antecedentes del 2-metilimidazol	22
2.1 Tautómeros de 2-metilimidazol e histidina	22
2.2 El enlace de H en las proteínas de cobre	24
2.3 Compuestos con 2-metilimidazol	26
2.4 2.3 Rayos-X del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{NO}_3] \text{NO}_3$	29
2.5 Comparación entre los compuestos de histidina y el ligante 2-metilimidazol	32
2.6 Relevancia de la síntesis de los compuestos de 2-miz	33

	2
3. Objetivos	35
4. Desarrollo Experimental	36
4.1 Reactivos	36
4.2 Instrumentación	36
4.3 Método general de síntesis	38
4.4 Síntesis de compuestos con 2-metilimidazol	40
4.4.1 Cristales del 2-metilimidazol	40
4.4.2 Compuestos de coordinación	40
5. Resultados y Discusión	54
5.1 Caracterización del ligante 2-metilimidazol	54
5.2 Compuestos de cobalto(II)	55
5.2.1. Comparación de espectros de reflectancia difusa	58
5.3 Compuestos de cobre(II)	87
6. Conclusiones	114
7. Referencias	116
Apéndice I	122
Apéndice II	125
Apéndice III	128

Abreviaturas

°C	grados centígrados
DBH	Dopamina- β -hidroxilasa
st	vibración de tensión
δ	vibración de deformación
as	asimétrico
oop	vibración fuera del plano
si	simétrico
UV-Vis	Ultravioleta - visible
Et-OH	alcohol etílico
IR	infrarrojo
2-miz	2-metilimidazol
Å	angström
pm	picómetro
EXAFS	Espectroscopía de absorción de estructura fina de rayos-X (X-ray absorption fine structure spectroscopy)
E	enzima
K _L	constante del ligante
K _T	constante del tautómero
bta	benzotriazol
ph	fenil
DMSO	dimetilsulfóxido

Introducción

El siguiente trabajo consiste en la caracterización de los compuestos sintetizados con el ligante 2-metilimidazol y las sales de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , CoBr_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y su caracterización mediante: espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de reflectancia difusa, análisis elementales y en algunos casos espectroscopía de rayos-X .

En los antecedentes generales se mencionan las características de la coordinación con azoles y algunas estructuras de compuestos biológicos, se describe la estructura de la histidina y de estructuras de rayos-X de compuestos sintetizados con histidina y cobalto e histidina con cobre.

En los antecedentes del 2-miz se explican los tautómeros del 2-metilimidazol y de la histidina, la polarización que ocurre en el enlace N-H cuando el imidazol se coordina, un análisis de rayos-X de un compuesto obtenido en la bibliografía que fue sintetizado y se mencionan compuestos con 2-metilimidazol obtenidos por otros grupos de trabajo.

El tercer capítulo indica los objetivos trazados para este trabajo.

En el desarrollo experimental se explica el método general de síntesis y las características particulares en la obtención de cada uno de los compuestos, también se mencionan las características de los aparatos utilizados para cada análisis.

La discusión de los resultados trata a cada compuesto por separado, se indican los resultados obtenidos en cada análisis y la estructura que se proponen con base en estos resultados.

Las conclusiones establecen características generales que se pudieron ver en grupos de compuestos ya sea por su geometría, número de coordinación y tipo de metal.

Existe un capítulo de referencias donde se cita la bibliografía empleada en este trabajo.

Por último hay tres apéndices con las tablas de rayos-X de tres compuestos analizados.

1. Antecedentes generales

1.1 Características generales en la coordinación de azoles

Los pirazoles (a), imidazoles (b), triazoles (c,d) y tetrazoles (e) son ligantes que han sido estudiados ampliamente. Las estructuras y números del anillo se muestran en la Figura 1.1. Muchos ligantes azoles son comercializados o fácilmente sintetizados mediante reacciones de condensación.

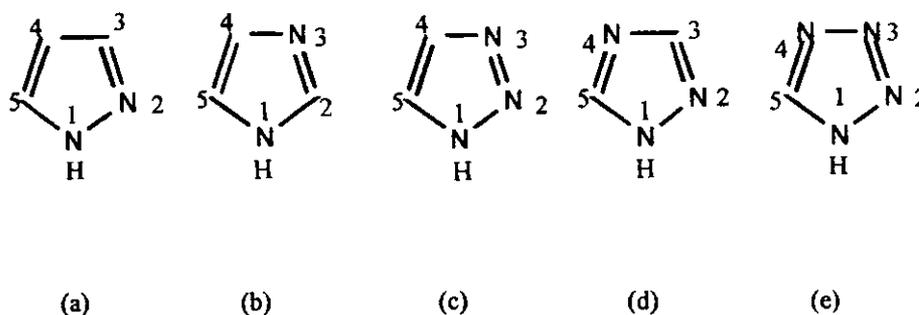


Figura 1.1 Azoles

Todos los azoles sin sustituyentes cerca de los átomos donadores estabilizan compuestos de coordinación con geometrías octaédricas $[M(\text{azol})_6]^{2+}$, tanto en disolución como en estado sólido. Esto parece ser una

observación general para iones metálicos divalentes. Con iones monovalentes (Cu^+ , Ag^+ , Hg^+) o iones metálicos con preferencia fuerte a estabilizar una geometría no octaédrica (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), se encuentran fácilmente especies como $[\text{M}(\text{azol})_p]^{n+}$ ($p = 2, 3, 4$ y 5). Con iones metálicos de mayor volumen, como Cd^{2+} , la coordinación octaédrica se puede encontrar incluso con ligantes de sustituyentes voluminosos.

Los azoles se pueden coordinar como ligantes monodentados y se han observado coordinaciones bidentadas (y hasta tridentadas) con puentes entre dos o más iones metálicos. En el caso de los pirazoles e imidazoles estos puentes son sólo posibles después de la desprotonación del grupo N-H.

En compuestos de coordinación -cuando se tienen estructuras con cadenas lineales, dímeros, tetrámeros, pentámeros y en compuestos de dos o más dimensiones- se pueden presentar propiedades magnéticas de diferentes clases, paramagnéticas por ejemplo.

Azoles con grupos voluminosos sustituidos cerca del lugar del átomo donador, como el 1,2-dimetilimidazol y 3,5-dimetilpirazol dan lugar a compuestos con números de coordinación pequeños. Un ligante como el 5-metilpirazol, donde el grupo metilo es adyacente al sitio del átomo donador en uno de los tautómeros y distante en el otro tautómero, la coordinación sucede

solamente a través del nitrógeno que no presenta impedimento estérico. Esto ha sido comprobado por estudios de Rayos-X de compuestos con este ligante.

Con ligantes como pentametilentetrazol o 2-metiltetrazol, donde el tetrazol tiene tres átomos de nitrógeno donadores disponibles para coordinarse, sólo el nitrógeno más lejano al sustituyente (N(3) del pentametilentetrazol y N(4) del 2-metiltetrazol) se coordina al ion metálico, cuando no hay presente ningún otro ligante. En el benzotriazol (b en Figura 1. 2, (a. benzopirazol)), la coordinación vía N(3) se presenta en los compuestos $[\text{ZnCl}_2(\text{btaH})_2]$ y $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{bta})]$. En estos compuestos, el número de coordinación del ion metálico es cuatro y el efecto estérico del benceno es bastante pequeño.

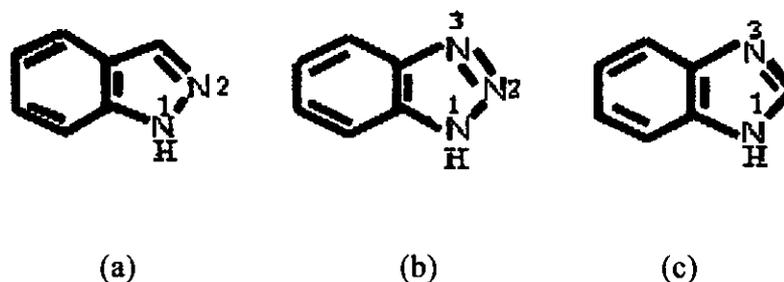


Figura 1. 2 Benzoazoles

Estudios anteriores con bencimidazol (c) como ligante demuestran que se comporta como un imidazol con impedimento estérico y no permite la coordinación de disolventes en los compuestos con iones metálicos divalentes¹.

El número de estructuras cristalinas de compuestos de coordinación que contienen un ligante tipo azol es bastante amplio, lo cual permite hacer una comparación de las distancias M-N en compuestos con geometrías, números de coordinación y estados de oxidación (o espín) diferentes, para una gran variedad de iones metálicos. Esta comparación se muestra en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Intervalos observados de distancias M-N(en pm) en compuestos de coordinación con azoles, sin efectos estéricos

Ion metálico	Número de Coordinación				
	2	4	5	6	Otro
Mn ^{II}	-	-	-	222-226	-
Fe ^{II} (AS) ^a	-	200-206 ^b	-	216-224	-
Fe ^{II} (BS) ^a	-	-	-	200-206	-
Co ^{II} (AS) ^a	-	196-204 ^b	-	208-219	-
Ni ^{II}	-	190-199 ^c	-	204-214	-
Cu ^{II}	-	195-202 ^c	198-208	205-230 ^d	-
Zn ^{II}	-	190-205	-	215-224	-
Cd ^{II}	-	-	-	225-242	-
Pt ^{II}	-	199-205 ^c	-	-	-
Fe ^{III} (AS) ^a	-	-	205-215	205-220	-
Fe ^{III} (BS) ^a	-	-	-	198-205	-
Cu ^I	186-190	198-204 ^b	-	-	190-200 ^e
Ag ^I	210-218	226-235 ^b	-	-	-
Rh ^I	-	205-212 ^c	-	-	-

^aAS=alto espín; BS= bajo espín. ^bgeometría tetraédrica. ^cgeometría plana cuadrada. ^ddos enlaces Cu-N están elongados. ^eForma T tricoordinada.

A pesar de que la mayoría de los ligantes azólicos han sido estudiados como ligantes neutros, las formas desprotonadas, por ejemplo, de pirazoles e imidazoles han sido estudiadas frecuentemente como ligantes. La facilidad para obtener monocristales de sus compuestos de coordinación ha ayudado a tener extensos estudios de Rayos-X . En medio alcalino se pueden aislar compuestos como $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{im})_4]$, en donde el imidazol actúa como puente entre el sodio y el cobre siendo el enlace más fuerte con el cobre.

En los trabajos de los noventa se han sintetizado compuestos mixtos de ligantes voluminosos y otros más pequeños como el 2-metilimidazol². Como el compuesto de Cu(II) ácido glutámico y 2-miz³ o los dos compuestos hechos con ácido ftálico (phth) y salicílico(sal) y el ligante 2-metilimidazol $[\text{Cu}(\text{phth})(3\text{-miz})_2]$ y $[\text{Cu}(\text{sal})(2\text{-miz})_2]$ ⁴

1.2 La histidina en sistemas biológicos

La histidina es un aminoácido esencial que en su estructura contiene un imidazol

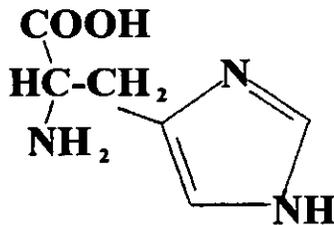


Figura 1.3 Histidina

Los nitrógenos imidazólicos pueden actuar como sitios activos para coordinarse a iones metálicos y dada esta característica, la histidina se encuentra en un gran número de sitios activos de metaloenzimas participando en el enlace hacia los iones metálicos de transición⁵.

En los mecanismos bioquímicos la naturaleza de los metales en las enzimas tienen ciertas funciones específicas, por ejemplo, el Co reduce nucleótidos, participa en reacciones de rearrreglo con ribosa y desoxirribosa y

en el proceso de glucosa; el Fe, Cu, Mn, Mo se usan en reacciones de catálisis redox. La carboxil peptidasa es una enzima digestiva que contiene Zn unido a dos residuos de histidina⁶; el Fe y el Cu también están presentes en proteínas transportadoras de oxígeno⁷.

El conocer las estructuras de las enzimas es esencial para el estudio de la actividad de éstas, por ejemplo, en algunos estudios⁸ se ha observado que los compuestos de $\text{Cu}(\text{L-His})_n$ ($n = 2, 4$) a los que se les ha asignado una estructura plano cuadrada son fáciles de formarse a pH neutro y la adición de otra especie como acetato puede dar lugar a una desprotonación del ligante para dar un cambio en la coordinación⁹, esto podría ayudar a explicar el transporte de Cu(II) en la sangre.

El papel más común del cobre es el de transferir electrones en enzimas. Este sistema de transferencia de electrones se presenta en los centros de pequeñas proteínas llamadas azules de cobre. El cobre de estos centros se encuentra en una geometría tetraédrica distorsionada. Este centro proteico tiene esta geometría cuando estabiliza al Cu(I) y al Cu(II)¹⁰. Entre la gran variedad de las proteínas azules existe la hemocianina^{11,12}(Figura 1.3) que es un acarreador de oxígeno como la hemoglobina. Tiene un sitio activo que

consta de dos Cu(II) cada uno está unido a tres histidinas respectivamente y en medio de los átomos de cobre entra el O₂¹³.

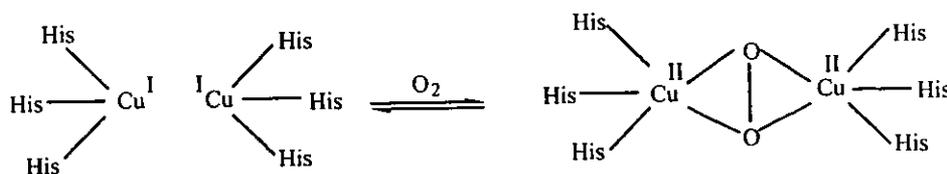


Figura 1.3 Reacción de oxidación de la hemocianina

Existen semejanzas entre la tirosianina y la hemocianina. Las dos son proteínas con cobre y pueden enlazar al monóxido de carbono en una relación cobre:monóxido 1:2. La hemocianina oxigenada tiene un color azul intenso, pero no la tirosianina. Un trabajo de Kertesz, publicado en 1966¹⁴, estableció que ninguna banda de absorción se podía asociar al cobre en la enzima en presencia de oxígeno o monóxido de carbono; también se demostró que el cobre no se podía detectar por su susceptibilidad magnética o por estudios de resonancia paramagnética electrónica. Se tienen varias ideas de la estructura del sitio activo en la tirosianina, una propone un átomo de cobre (I) en el sitio activo [ECu⁺], que actúa como donador de dos electrones formando un Cu(III). La otra alternativa es un sitio binuclear de Cu(II) [E(Cu²⁺)₂] en donde los átomos de cobre están lo suficientemente cercanos por lo que se presenta

un comportamiento antiferromagnético. La evidencia experimental prueba la segunda hipótesis en términos del modelo binuclear como muestra la Figura 1.4¹⁵.

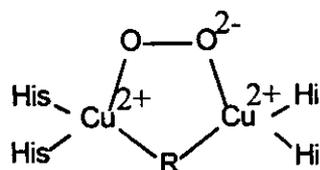


Figura 1.4 Estructura propuesta para la oxitirosinasa.

1.3. Rayos-X de compuestos de histidina

La estructura de la histidina es parecida a la del 2-metilimidazol, por lo que se tomaron los siguientes estudios de rayos-X de compuestos de coordinación con Cu(II) y Co(II) con histidina para poderlos comparar con los estudios de rayos-X con 2-metilimidazol de la literatura (apartado 2.3).

1.3.1 Rayos-X de histidina en la proteína DBH

En la proteína dopamina- β -hidroxidasa (DBH) se ha avanzado en el entendimiento de la unión entre la proteína y el cobre, a partir de la

información del espectro de EXAFS obteniéndose buenas estimaciones del número de coordinación del metal coordinado a los residuos de histidina. Los imidazoles se tratan como unidades geoméricamente rígidas usando valores promedio de enlaces y ángulos determinados por los datos de tablas de cristalografía en compuestos de coordinación. La distancia interatómica entre el Cu y cualquier átomo del anillo imidazólico depende de la distancia R entre el Cu y el N(1) y de los ángulos α (Figura 1.5a) y β (Figura 1.5b). En la práctica ha sido consistente que los cálculos son insensibles a las variaciones del ángulo β ; en cambio, la mayoría de las proteínas de cobre con sistemas que tienen anillos imidazólicos exhiben espectros sensibles a la variación del ángulo α ¹⁶.

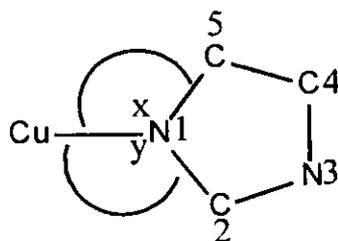


Figura 1.5a $\alpha = x + y =$ ángulo de rotación del anillo en el plano

Axial a través del N coordinado y perpendicular al plano del anillo



Figura 1.5b β =ángulo entre el plano del anillo y un eje colineal al enlace Cu-N(1)

1.3.2 Rayos-X de histidina coordinada a Co(II)

La Figura 1.6 ilustra un átomo de Co aproximadamente octaédrico¹⁷ coordinado a dos átomos de nitrógeno del anillo imidazólico y uno de oxígeno de cada grupo histidina, uno de los cuales es D-histidina y otro L-histidina. Los grupos imidazol se encuentran en posición *cis*, la molécula es asimétrica y la posición entre los grupos histidina es bastante diferente de la posición que guardan en el compuesto *trans* con la L-histidina en la Figura 1.7; los ángulos y las distancias están dados en la Tabla 1.2.

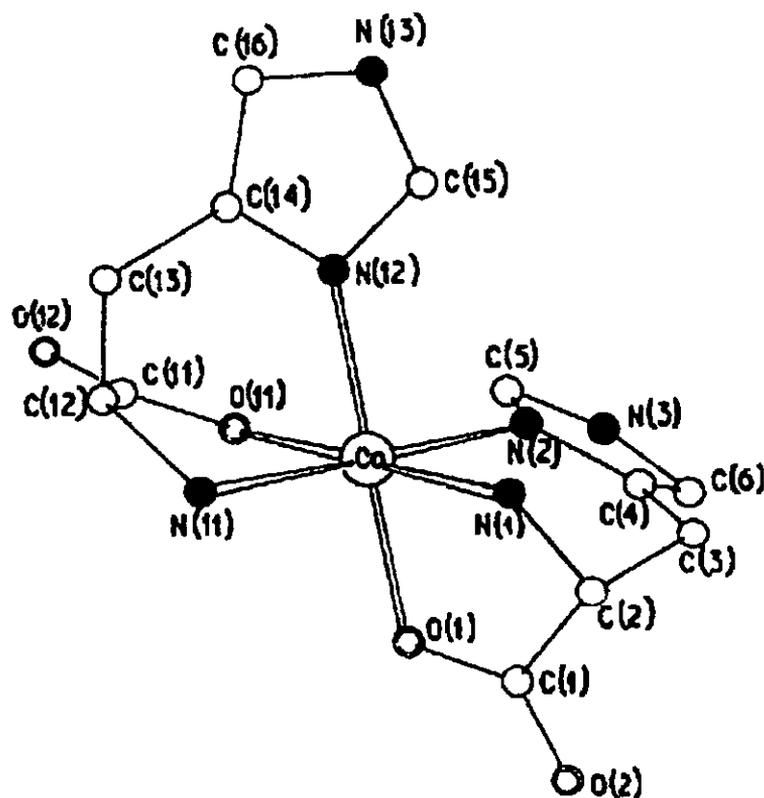


Figura 1.6 Estructura del compuesto [Co(L-histidina)(D-histidina)]

Tabla 1.2 Ángulos y distancias de enlace del compuesto

[Co(L-histidina)(D-histidina)]*

Distancias de enlace (Å)

Co-N(1)	2.116
Co-N(2)	2.139
Co-O(1)	2.152
Co-N(11)	2.141
Co-N(12)	2.077
Co-O(11)	2.067

Ángulos(°)

N(1)-Co-N(2)	87.9
N(1)-Co-O(1)	76.2
N(2)-Co-O(1)	84.6
N(1)-Co-N(11)	99.7
N(1)-Co-N(12)	98.3
N(2)-Co-N(12)	100.3
N(2)-Co-O(11)	93.0
N(11)-Co-O(1)	91.9
O(1)-Co-O(11)	95.0
N(11)-Co-N(12)	84.1
N(11)-Co-O(11)	78.6
N(12)-Co-O(11)	90.3
N(1)-Co-O(11)	171.0
N(2)-Co-N(11)	170.6
N(12)-Co-O(1)	172.6

*No se informan las desviaciones estándar

En la Figura 1.7 se tiene un compuesto octaédrico distorsionado, en donde la histidina está coordinada al ion metálico de forma facial, *trans*, formando dos anillos uno de cinco miembros y otro de seis. Los ángulos que presentan los anillos, de cinco miembros son O(1)-Co-N(1) = 76.2° y O(11)-Co-N(11) = 78.6° y los que presentan los anillos de seis miembros son O(11)-Co-N(12) = 90.3° y N(1)-Co-N(2) = 87.9°. La diferencia entre los ángulos de la molécula de histidina en la posición ecuatorial y la molécula en posición axial se debe a que ésta tiene al imidazol bastante alejado del enlace ecuatorial que se produce al final de la molécula de histidina, lo que causa un

estiramiento en la cadena del aminoácido; mientras que la posición ecuatorial del imidazol de la otra molécula de histidina hace que la cadena del aminoácido esté más compacta, por lo que el ángulo entre $O(1)-Co-N(11) = 91.9^\circ$ es más pequeño que el ángulo entre $N(2)-Co-N(12) = 100.3^\circ$. Los enlaces axiales del octaedro son $Co-O(1) = 2.152 \text{ \AA}$ y $Co-N(12) = 2.077 \text{ \AA}$. Los ángulos y las distancias están dadas en la tabla 1.3¹⁸

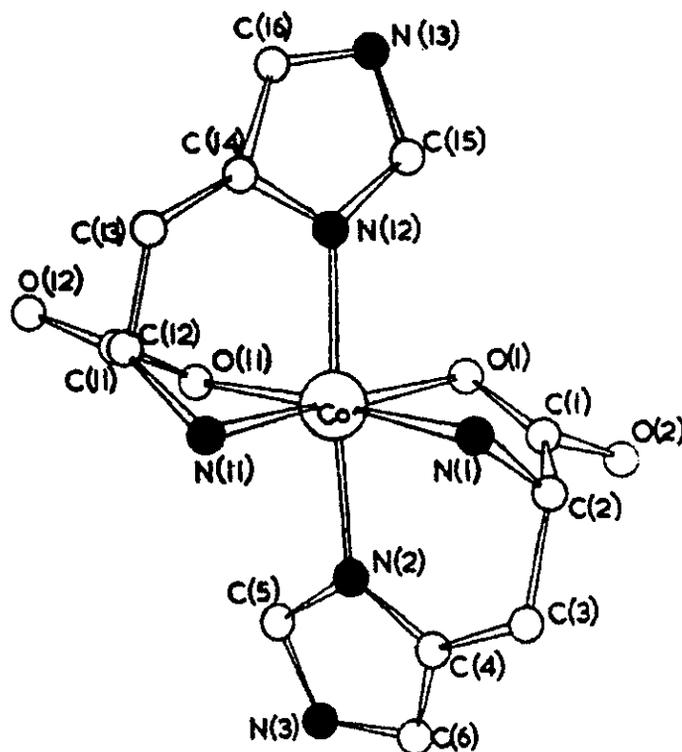
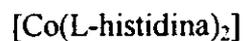


Figura 1.7 Estructura del compuesto $[Co(L\text{-histidina})_2]$

Tabla 1.3 Ángulos y distancias de enlace del compuesto



Distancias de enlace (Å)

Co-N(1)	2.19
Co-N(2)	2.19
Co-O(1)	2.12
Co-N(11)	2.11
Co-N(12)	2.17
Co-O(11)	2.12

Ángulos(°)

N(1)-Co-N(2)	88.8
N(1)-Co-O(1)	73.5
N(2)-Co-O(1)	82.7
N(1)-Co-N(11)	102.9
N(1)-Co-N(12)	92.9
N(2)-Co-N(11)	101.3
N(11)-Co-N(12)	89.8
N(11)-Co-O(1)	77.9
N(12)-Co-O(11)	88.2
N(2)-Co-O(11)	90.0
O(1)-Co-N(12)	86.5
O(1)-Co-O(11)	105.9

*No se informa la desviación estándar

1.3.3 Rayos-X de histidina coordinada a Cu(II)

La Figura 1.8 ilustra un compuesto de geometría cuadrada plana donde dos histidinas están coordinadas al átomo de cobre a través del nitrógeno del grupo amino y del oxígeno del grupo carboxilo del aminoácido y no a través del imidazol. La distancia de enlace de Cu-O y Cu-N es aproximadamente de 2.0 Å , con dos moléculas de agua axiales cuyas distancias de enlace son 2.5Å y 2.8Å.^{19,20}

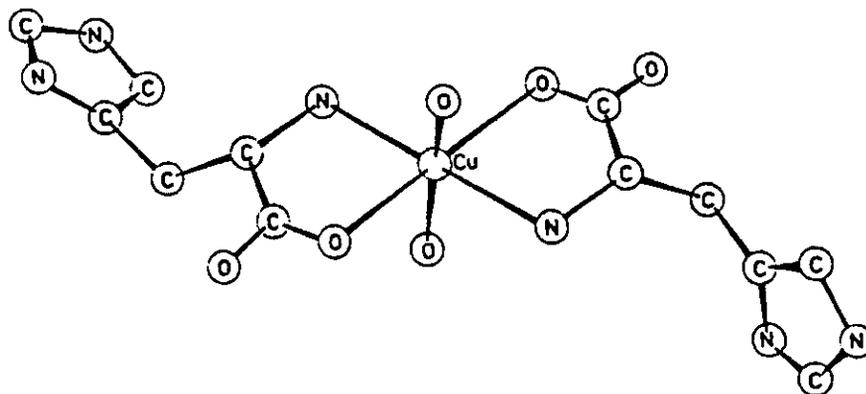


Figura 1.8 Estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{L-histidina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

2. Antecedentes del 2-metilimidazol

2.1 Tautómeros de 2-metilimidazol e histidina

Se han determinado constantes de formación variando el pH por la sustitución de imidazoles y sus derivados en la molécula de acuocobalamida (vitamina B_{12a}) por una molécula de agua coordinada a 25°C, $\mu=1.0M(KCl)$, en un intervalo de pH = 5.5-10.5.

La constante de coordinación observada del ligante 2-metilimidazol es pequeña en comparación con los otros imidazoles. Se ha visto que únicamente los imidazoles que tienen un átomo de nitrógeno endocíclico desprotonado pueden unirse al ion metálico (Figura 2.1); la coordinación por el tautómero dos es insignificante. En el caso de la histidina que tiene grupos aminos en la cadena, existen dos posibilidades de coordinación para los ligantes (Figura 2.2)²¹.

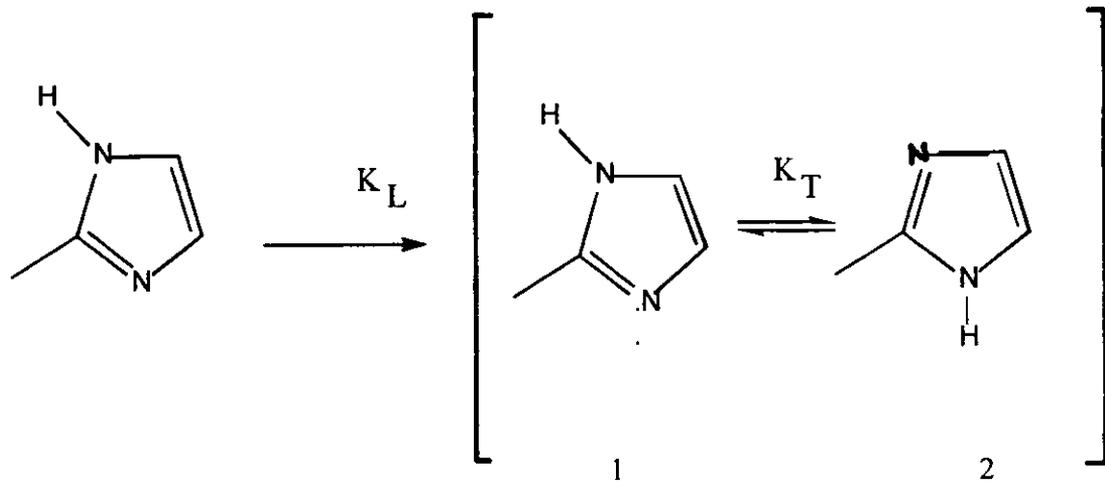


Figura 2.1 Tautómeros del 2-metilimidazol

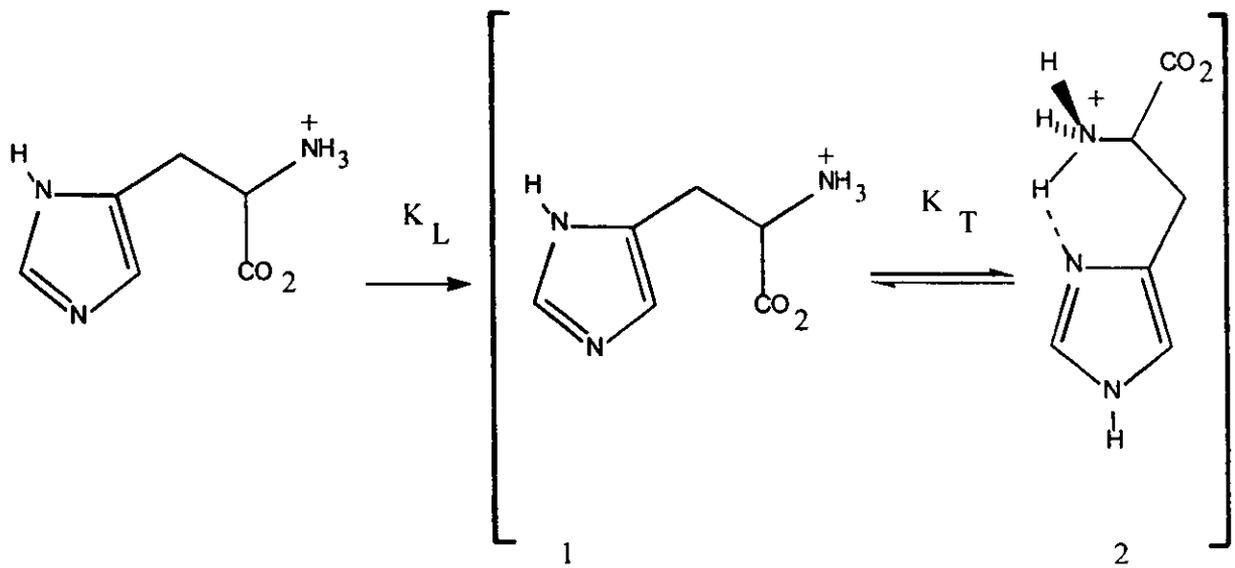


Figura 2.2 Tautómeros de la histidina

2.2 El enlace de H en las proteínas de cobre

Los efectos de la polarización del enlace N-H provocado por el puente de hidrógeno afecta la asociación entre Cu(II) y el N(3) de los imidazoles coordinados. Si se considera que cuando el Cu(II) se une al imidazol, el N(1) dona su par de electrones al ion metálico y de esta manera adquiere una carga parcialmente positiva (Figura 2.3), esta carga se puede deslocalizar en el sistema (π) del heterociclo. En la presencia de un nucleófilo (:B), la carga puede deslocalizarse hasta el N(1) formando un enlace de hidrógeno cuya presencia polariza el enlace N-H. Con un aumento en la polarización del enlace N(1) aumenta la afinidad por el ion metálico en N(3).

En los compuestos donde la capacidad del enlace de puentes de hidrógeno disminuye, la afinidad del imidazol por el ion metálico también disminuye²².

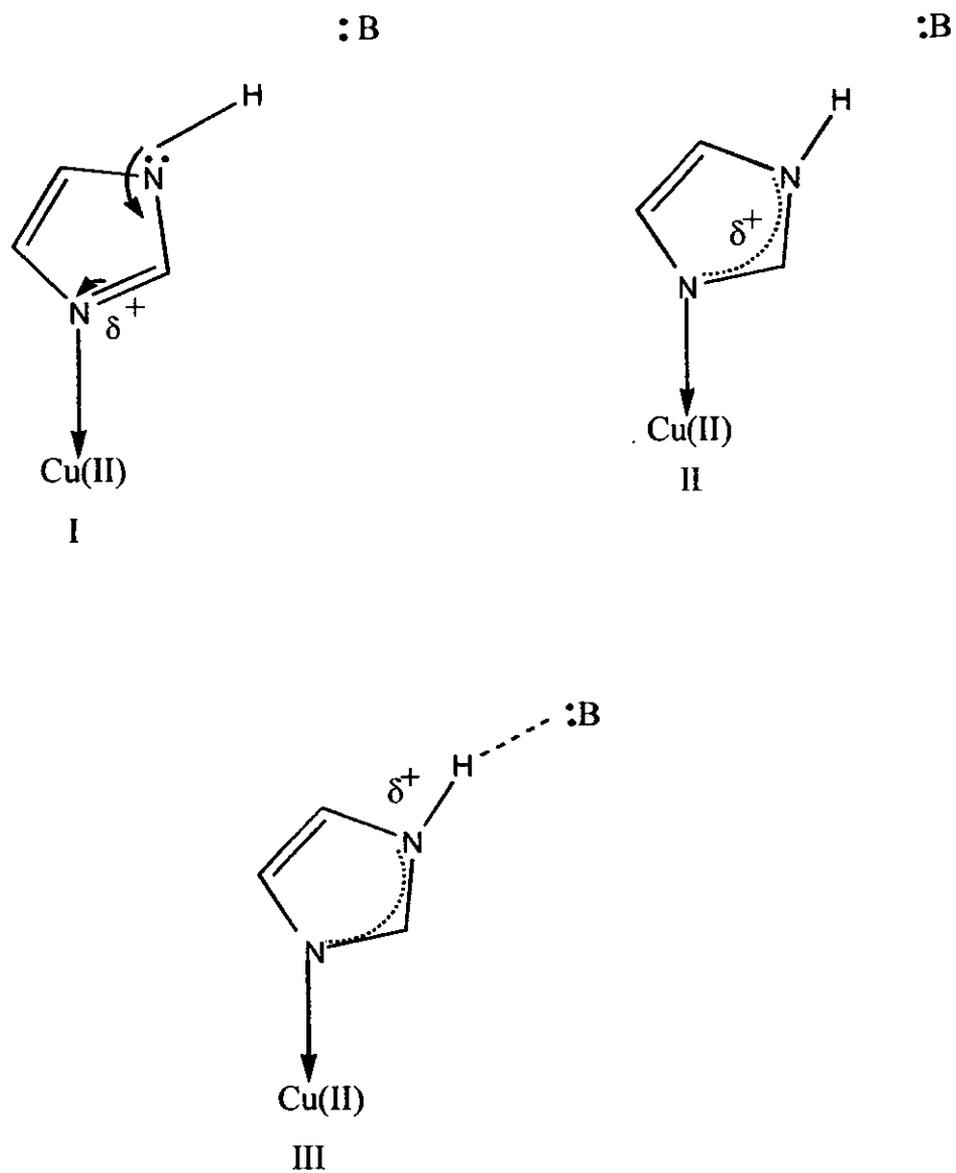


Figura 2.3 El efecto de la coordinación del Cu al enlace polarizado N-H del imidazol

2.3 Compuestos con 2-metilimidazol

Los compuestos del 2-miz que se describen a continuación fueron caracterizados espectroscópicamente, desde entonces solo se han hecho compuestos mixtos con el 2-metilimidazol.

En 1968 W.J. Eilbeck y su grupo de trabajo obtuvieron varios compuestos con el ligante 2-metilimidazol y Co(II), Ni(II) y Cu(II). Se disolvió por separado, en etanol, el ligante y la sal metálica y se hizo reaccionar, calentándolos, la forma de purificar los precipitados varia desde usar etanol hasta acetona a continuación se muestran sus resultados²³ en las Tablas 2.1, 2.2, 2.3.

Tabla 2.1 Compuestos de coordinación de Co(II) con el ligante 2-metilimidazol

<i>Compuesto</i>	<i>Color</i>	$\mu_{eff}(B.M.)$	<i>geometría</i>
[Co(2miz) ₂ Cl ₂]	Azul rey	4.58	tetraédrica
[Co(2miz) ₂ Br ₂]	Azul rey	4.56	tetraédrica
[Co(2miz) ₂ I ₂]	Azul oscuro	4.53	tetraédrica

Tabla 2.2 Compuestos de coordinación de Cu(II) con el ligante 2-metilimidazol

<i>Compuesto</i>	<i>color</i>	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.})$	<i>geometría</i>
[Cu(2miz) ₂ Cl ₂]	verde-amarillo	1.86	tetraédrica
[Cu(2miz) ₄ Cl ₂]	azul fuerte	*	octaédrica
[Cu(2miz) ₂ Br ₂]	naranja rojizo	1.86	tetraédrica

*no informado

Tabla 2.3 Compuestos de coordinación de Ni(II) con el ligante 2-metilimidazol

<i>Compuesto</i>	<i>color</i>	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.})$	<i>geometría</i>
[Ni(2miz) ₂ Cl ₂]	verde	3.41	octaédrica
[Ni(2miz) ₂ Br ₂]	azul rey	3.59	tetraédrica
[Ni(2miz) ₂ I ₂]	*	3.47	tetraédrica

*no informado

Un año después, D.M.L. Goodgame con su equipo de trabajo caracterizó compuestos de coordinación con el ligante 2-metilimidazol y los metales Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II)²⁴. En este caso se repitieron los métodos de síntesis usados por W.J. Eilbeck con pequeños cambios en la purificación de los compuestos. A continuación se mencionan los resultados en las Tablas 2.4, 2.5, 2.6

Tabla 2.4 Compuestos de coordinación de Co(II) con el ligante 2-metilimidazol

<i>Compuesto</i>	<i>color</i>	$\mu_{eff}(B.M.)$	<i>Geometría</i>
$[Co(2miz)_4]I_2$	morado	4.28	Tetraédrica
$Co(2miz)_4(NO_3)_2[A]$	rosa	4.96	Octaédrica
$Co(2miz)_4(NO_3)_2[B]$	morado	4.99	Pentacoordinado
$Co(2miz)_2Cl_2$	azul	4.49	pseudo-tetraédrica
$Co(2miz)_2Br_2$	azul	*	pseudo-tetraédrica
$Co(2miz)_2I_2$	azul	*	pseudo-tetraédrica
$Co(2miz)_2(NO_3)_2$	*	4.51	*

*no informado

Tabla 2.5 Compuestos de coordinación de Ni(II) con el ligante 2-metilimidazol

<i>Compuesto</i>	<i>color</i>	$\mu_{eff}(B.M.)$	<i>Geometría</i>
$Ni(2miz)_4Cl_2$	verde	3.28	*
$Ni(2miz)_4Br_2$	verde	3.19	*
$Ni(2miz)_4I_2$	amarillo	Dia	*
$Ni(2miz)_4(NO_3)_2$	azul rey	3.19	Octaédrica
$Ni(2miz)_2Cl_2$	amarillo	3.20	pol-octaédrica
$Ni(2miz)_2Br_2$	azul	3.53	pseudo-tetraédrica
$Ni(2miz)_2I_2$	verde	3.41	pseudo-tetraédrica
$Ni(2miz)Cl_2$	*	3.48	*
$Ni(2miz)_2(NO_3)_2$	*	3.24	octaédrica

*no informado

Tabla 2.6 Compuestos de coordinación de Zn(II) y Cu(II) con el ligante 2-metilimidazol

<i>Compuesto</i>	<i>color</i>	$\mu_{eff}(B.M.)$	<i>geometría</i>
$Zn(2miz)_2Cl_2$	*	*	*
$Cu(2miz)_4Cl_2$	*	1.79	tetragonal
$Cu(2miz)_4Br_2$	*	1.78	tetragonal
$Cu(2miz)_2Cl_2$	verde	1.88	tetraédrica
$Cu(2miz)_2Br_2$	café	1.85	tetraédrica

*no informado

A principios de los años setenta J. Reedijk y su grupo de trabajo caracterizaron compuestos con el ligante 2-metilimidazol²⁵ con los percloratos y tetrafloroboratos de **Co(II)**, **Cu(II)**, **Ni(II)** y **Fe(II)**.

2.4. Rayos-X del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{NO}_3] \text{NO}_3$

La reacción entre el nitrato de cobalto y el 2-metilimidazol en etanol da dos isómeros de estequiometría $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ ²⁶. El espectro electrónico y magnético del isómero rosa (forma A) sugiere que probablemente contiene un cromóforo con geometría octaédrica $\text{trans-CoN}_4\text{O}_2$ con los grupos de nitrato monodentados. El isómero morado (forma B) tiene un espectro electrónico parecido al compuesto tetraédrico de $[\text{Co}(\text{2miz})_4]\text{I}_2$, pero, en contraste con el momento magnético bajo del yoduro (4.28 M.B.), el momento magnético del nitrato fue 4.99 M.B. Como Lewis y sus colaboradores²⁷ mostraron, algunos complejos de cobalto(II) pentacoordinados que tienen espectros electrónicos semejantes a aquellos con geometría tetraédrica, pero con un momento magnético grande, por lo que se sugirió que el $\text{Co}(\text{2miz})_4(\text{NO}_3)_2$ de la forma B puede ser pentacoordinado con sólo un anión coordinado, en forma semejante a $\text{Ni}(\text{2miz})_4\text{Br}_2$ en que el Ni es

pentacoordinado. El estudio de rayos-X mostró que un anión no está coordinado y el otro está presente como quelato, lo que genera una geometría octaédrica muy distorsionada algunas distancias de enlace y ángulos se muestran en la Tabla 2.7(Figura 2.4).

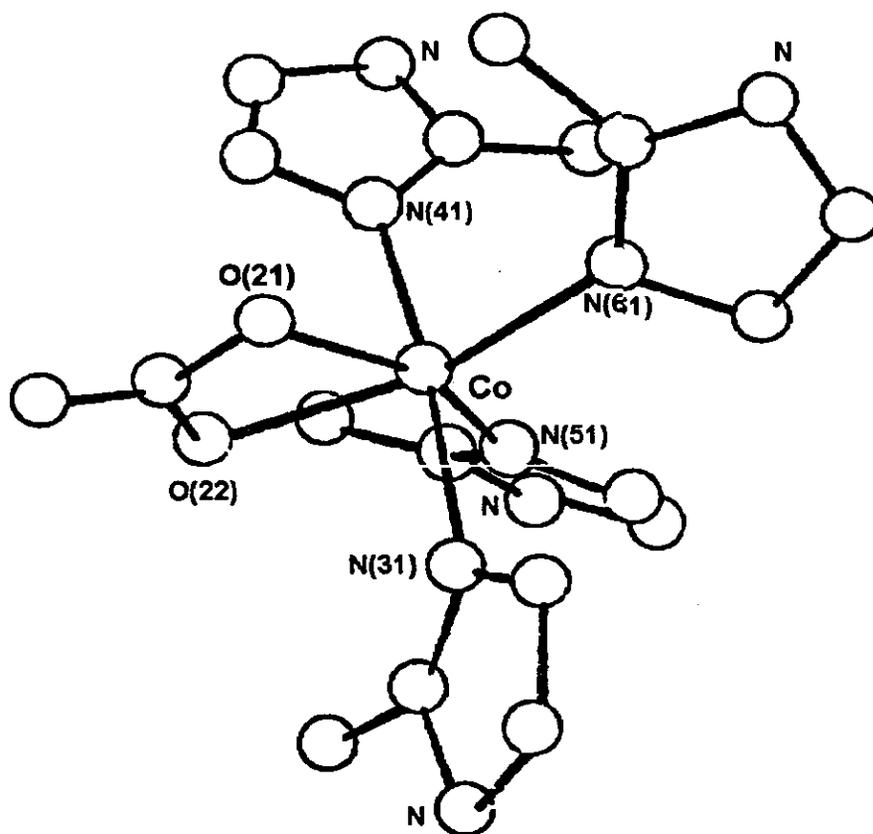
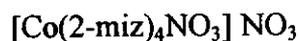


Figura 2. 4 Difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)] \text{NO}_3$

Tabla 2.7 Ángulos y distancias de enlace importantes del compuesto



Distancias de enlace (Å)

Co-O(21)	2.115(12)
Co-N(31)	2.253(17)
Co-N(51)	1.960(13)
Co-O(22)	2.269(16)
Co-N(41)	2.209(17)
Co-N(61)	2.105(17)

Ángulos (°)

O(21)-Co-O(22)	56.8(6)
O(21)-Co-N(61)	97.7(6)
N(31)-Co-O(21)	85.3(5)
N(31)-Co-N(51)	91.7(6)
N(41)-Co-O(21)	91.3(5)
N(41)-Co-N(51)	89.2(6)
O(21)-Co-N(51)	156.8(7)
N(51)-Co-N(61)	105.5(6)
O(22)-Co-N(51)	99.9(6)
N(31)-Co-O(22)	82.7(6)
N(31)-Co-N(61)	96.4(6)
N(41)-Co-O(22)	90.5(6)
N(41)-Co-N(61)	89.8(6)
O(22)-Co-N(61)	154.5(5)
N(31)-Co-N(41)	173.3(6)

La Figura 2.4 muestra un octaedro distorsionado donde el enlace $\text{Co-O}(22) = 2.269(16) \text{ \AA}$ es más grande que en $\text{Co-O}(21) = 2.115(12) \text{ \AA}$, como se ha visto que sucede en coordinaciones tipo quelato, la longitud de enlace

Co-N(31) = 2.253(17) Å y Co-N(41) = 2.209(17) Å corresponden a los enlaces axiales del compuesto.

2.5 Comparación entre los compuestos de histidina y del ligante 2-metilimidazol

Como se pudo notar, las estructuras obtenidas por difracción de rayos-X de la D-histidina como de la L-histidina varían bastante con respecto a la estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{NO}_3] \text{NO}_3$ debido principalmente al grupo ácido que estabilizó un tipo de estructura diferente al que pudo estabilizar el ligante 2-metilimidazol.

Sin embargo en los sitios activos de las metaloenzimas el imidazol es el que se coordina a los sitios metálicos, por lo que se puede hacer una comparación del número de imidazoles e histidinas que se coordinan al sitio metálico así como la geometría que pueden estabilizar al adicionar diferente número de imidazoles comparado con la histidina en las metaloenzimas.

2.6 Relevancia de la síntesis de los compuestos con 2-miz

En el grupo de investigación de la Dra. Barba se han estudiado compuestos de coordinación de derivados imidazólicos con diferentes sustituyentes y metales de transición.

Uno de los objetivos de estos estudios es investigar su actividad biológica, principalmente como inhibidores de la fotosíntesis.

Una contribución en esta línea de investigación es el presente trabajo, ya que el 2-miz es un imidazol cuyo único sustituyente es un grupo metilo y nos permite entender la contribución de los diferentes sustituyentes en su comportamiento químico y en su actividad biológica. Entre los ligantes que se han estudiado se encuentran el 2-metil-5-nitroimidazol, el metronidazol (1-etil-2-metil-5-nitroimidazol)^{28, 29} y el emizco (5-metilimidazol-4-carboxilato)^{30, 31}.

32.

Paralelamente a este trabajo se llevó a cabo un estudio³³ sobre la estabilidad de los compuestos de coordinación obtenidos en este trabajo, en disolución (DMSO y agua), así como sus interconversiones estructurales y las cinéticas de formación. Como base para continuar con los estudios de actividad biológica.

La caracterización química principalmente por difracción de rayos-X resulta valiosa ya que los estudios informados en la literatura tienen alrededor de treinta años.

3.Objetivos:

- Sintetizar compuestos con el ligante 2-metilimidazol y las sales metálicas $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , CoBr_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- Caracterizar los compuestos obtenidos, por espectroscopia de infrarrojo, y electrónica, análisis elemental, momento magnético efectivo y difracción de rayos-X , en el caso de monocristales.
- Identificar la geometría y el número de ligantes que se obtiene variando la estequiometría en las reacciones de síntesis.
- Identificar si se presentan asociaciones significativas intermoleculares en los compuestos de coordinación

4. Desarrollo Experimental

4.1 Reactivos

Se empleó como ligante el 2- metilimidazol donado por el laboratorio Lid, que puede producirse entre otras formas con el método del grupo de trabajo de Kraft³⁴, Zmojdzin³⁵, Vitan³⁶, (Figura 4.1) al cual se le efectuó una recristalización adicional, las sales metálicas y los disolventes utilizados en grado analítico fueron de las marcas J.T.Baker y Merck.

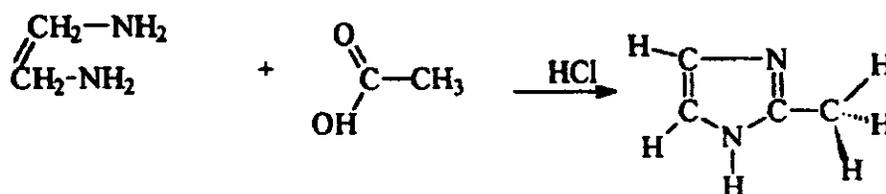


Figura 4.1.Reacción de condensación para la síntesis del 2-miz

4.2 Instrumentación

Los espectros de infrarrojo de la región de $4,000\text{ cm}^{-1}$ a 400 cm^{-1} se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer modelo 599-B de la División de

Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.; se empleó en todos los casos pastillas de bromuro de potasio.

Los espectros electrónicos se obtuvieron por la técnica de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Cary 5E del Departamento de Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M. Para ello se prepararon muestras finamente molidas que se colocaron entre dos cubreobjetos unidos con cinta adhesiva; obtenidos en el intervalo de $40,000\text{ cm}^{-1}$ a $5,000\text{ cm}^{-1}$.

Los microanálisis de C, H y N se determinaron en el Departamento de Microanálisis Orgánico del Imperial College en Londres y con el Microanalizador del Departamento de Inorgánica de la División de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Las susceptibilidades magnéticas se determinaron en una balanza de susceptibilidad magnética Johnson-Matthey-Gouy (Departamento de Inorgánica de la División de Posgrado de Química de la U.N.A.M.) siguiendo el método de Evans para muestras sólidas en polvo.

Los resultados termogravimétricos se obtuvieron utilizando un analizador termogravimétrico Shimadzu TGA-50 en la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del I.P.N., bajo atmósfera de nitrógeno

para evitar la oxidación de los compuestos con un incremento de 5 °C por minuto desde la temperatura ambiente hasta 350 °C.

Los datos cristalográficos se obtuvieron con un difractómetro Siemens SMART-CCD a una temperatura de 298 K con una fuente de radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), este equipo pertenece a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

4.3 Método general de síntesis

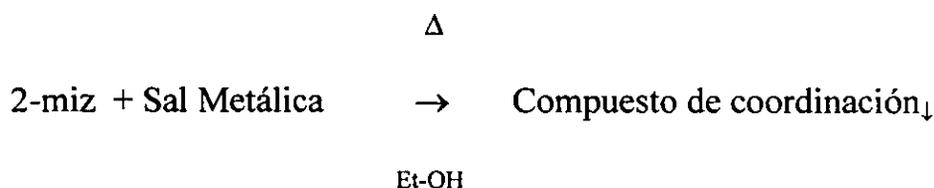
Con el objeto de dar un marco general de las condiciones de reacción y los pasos seguidos, a continuación se describe la metodología seguida en las síntesis efectuadas.

Debido a que en estas reacciones se deseaba llevar la reacción en disolución, se eligió como disolvente el alcohol etílico en el cual tanto el 2-metilimidazol como las sales metálicas son solubles.

Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos la cantidad deseada de 2-metilimidazol y sal metálica se disuelven por separado en aproximadamente 20 mL de alcohol etílico caliente.

Las relaciones estequiométricas ligante:metal preferentemente utilizadas fueron 1:1, 2:1 y 4:1. Una vez disueltos ambos reactivos se agregó el ligante a la sal metálica con agitación constante y se calentó hasta ebullición por un minuto.

Lo antes mencionado se puede representar en la siguiente reacción esquemática:



En estequiometrías: (1:1), (2:1), (4:1)

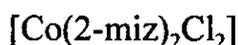
Los análisis elementales calculados con ayuda de las fórmulas mínimas de cada compuesto, se enlistan en las Tablas 4.1 y 4.2 y en la Tabla 4.3 los compuestos se ordenan por sus estequiometrías

4.4 Síntesis de compuestos con 2-metilimidazol

4.4.1. Cristales del 2-metilimidazol

Para la preparación de cristales del 2-metilimidazol se usó 2-metilimidazol previamente purificado mediante recristalizaciones de H₂O. Se disolvió 0.1 g del ligante en 20 mL de H₂O a temperatura ambiente. Esta disolución se dejó evaporar lentamente en la campana hasta la aparición de cristales; los cristales obtenidos son incoloros.

4.4.2 Compuestos de coordinación

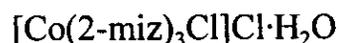


Se pesaron 0.5 mmol del ligante y se disolvieron en 10 mL de Et-OH; esta disolución se agregó a una disolución de 0.5 mmol de CoCl₂·6H₂O en 10 mL del mismo disolvente. En el momento de agregar el ligante se observó un cambio de coloración inmediato pasando de morado a azul marino se calentó un minuto y poco después apareció un precipitado de color azul marino en poca cantidad. La disolución se dejó reposar a temperatura ambiente durante

96 horas, tiempo en el cual terminó la precipitación. Se filtró y se lavó repetidas veces con el mismo disolvente. El producto obtenido se dejó secar al vacío; y es de color azul.

Análisis elemental

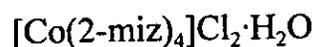
Calculado	%C 30.79%	%H 4.40%	%N 17.96%
Encontrado	%C 31.5%	%H 3.96%	%N 17.7%



A una disolución de 0.5 mmol de $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de Et-OH se le agregó una disolución de 1.0 mmol del ligante 2-metilimidazol en 10 mL del mismo disolvente. Al interactuar los dos reactivos se apreciaron cambios inmediatos de coloración: la disolución morada de la sal metálica que cambió a azul marino, se dejó calentar durante un minuto y apareció un precipitado incipiente de color azul colonia. El sistema se dejó reposar durante 96 horas, tiempo en el que el precipitado aumentó en cantidad. El precipitado se filtró, una vez en el filtro, se lavó varias veces con Et-OH y se secó al vacío. El producto que se obtuvo es un polvo cristalino de color azul marino.

Análisis elemental

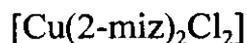
Calculado	%C 36.57%	%H 5.08%	%N 21.33%
Encontrado	%C 37.45%	%H 5.38%	%N 21.82%



Se pesaron 0.5 mmol de la sal metálica $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2.0 mmol del ligante 2-metilimidazol, se disolvieron ambos reactivos por separado en 20 mL de Et-OH y la solución de la sal metálica cambió de color morado a azul marino translucido. Se vertió el ligante en la disolución de la sal metálica en caliente y la disolución se volvió azul marino opalescente; esta disolución se dejó calentar durante un minuto. La disolución final se mantuvo en reposo durante 96 horas y se obtuvo un precipitado que se filtró, ya en el filtro, se lavó varias veces con Et-OH. El precipitado se secó al vacío y al final se obtuvo un polvo color azul capri.

Análisis elemental

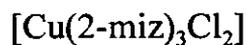
Calculado	%C 40.36%	%H 5.04%	%N 23.54%
Encontrado	%C 40.22%	%H 5.06%	%N 23.45%



Se pesaron 0.5 mmol de la sal metálica $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.5mmol del ligante 2-metilimidazol y se disolvieron por separado en 20 mL de Et-OH. Al mezclar las dos disoluciones, agregando el ligante a la sal metálica, la disolución color verde claro se volvió café oscuro. Después de reposar 96 horas y luego de filtrar y lavar varias veces con Et-OH y secar el precipitado al vacío, se obtuvieron láminas de color café tabaco.

Análisis elemental

Calculado	%C 24.8%	%H 4.00%	%N 14.47%
Experimental	%C 24.4%	%H 3.05%	%N 14.26%



Se disolvieron en alcohol etílico 1.0 mmol del ligante y 0.5mmol de la sal metálica $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en el mismo disolvente, se mezclaron las dos disoluciones y en caliente se añadió el ligante a la sal metálica. Al mezclar, la disolución cambió de verde claro transparente a verde oscuro y se calentó un minuto. La disolución se dejó en reposo durante 48 horas al cabo de las cuales

se obtuvieron cristales café obscuro en el fondo del vaso. La disolución se filtró y, ya en el filtro, los cristales cafés se lavaron con Et-OH y se secaron al vacío; el análisis elemental de estos cristales demostró que son del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$. Las aguas madres de color verde se guardaron y dejaron reposar durante 48 horas más, después de las cuales se pudieron observar cristales color verde claro en el fondo del recipiente; esta disolución se filtró, se lavó con alcohol etílico y se seco al vacío. El análisis elemental de los cristales verdes se da a continuación:

Análisis elemental

Calculado	%C 36.2%	%H 5.02%	%N 21.12%
Experimental	%C 36.3%	%H 4.6%	%N 21.20%

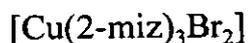


Se mezclaron dos disoluciones una de 2.00 mmol del ligante y otra de 0.5 mmol de la sal metálica $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en Et-OH caliente. Al mezclar las disoluciones se observa un cambio de color de verde claro a azul obscuro. Se calentó durante un minuto la disolución y se dejó reposar durante 96 horas, al termino de las cuales se notó un precipitado de color azul marino; la

disolución se filtró, el precipitado se lavó con Et-OH y se secó al vacío. Del precipitado se obtuvieron cristales de color azul oscuro. Con ellos fue posible obtener la estructura del compuesto por difracción de rayos-X.

Análisis elemental

Calculado	%C 41.14%	%H 6.9%	%N 24.16%
Experimental	%C 41.33%	%H 5.23%	%N 24.21%



Se pesaron 1.0 mmol del ligante y 0.5 mmol de la sal $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Después de disolver en etanol y calentar, durante un minuto más y se dejó reposar la disolución durante 96 horas. El precipitado verde resultante se lavó con Et-OH y se secó al vacío. Los cristales se emplearon para resolver la estructura del compuesto por difracción de rayos-X.

Análisis elemental

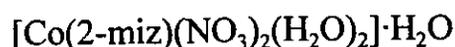
Calculado	%C 23.68%	%H 3.00%	%N 13.81%
Experimental	%C 24.10%	%H 2.89%	%N 13.85%



Se pesaron 2.0 mmol del ligante y se disolvieron en 10 mL de Et-OH y 0.5 mmol de la sal CuBr_2 . Se disolvieron separadamente en 10 mL del mismo disolvente las dos disoluciones se dejaron a ebullición y después se añadió la disolución del ligante a la del metal. Al mezclar las disoluciones se observó un cambio de verde claro a verde muy oscuro. La disolución se calentó durante un minuto y se dejó reposar durante 96 horas, en el curso de las cuales la disolución cambió a azul oscuro con presencia de un precipitado. La disolución se filtró y el precipitado se lavó con Et-OH y se secó al vacío; el producto fueron cristales pequeños de color azul rey.

Análisis elemental

Calculado	%C 34.82%	%H 4.35%	%N 20.31%
Experimental	%C 34.74%	%H 4.37%	%N 20.26%

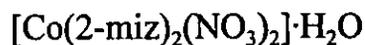


Se pesaron 0.5 mmol de ligante y la sal metálica $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que se disolvieron en vasos de precipitados con Et-OH. Las disoluciones se

calentaron, se añadió la disolución del ligante a la de la sal metálica cuando ambas alcanzaron el punto de ebullición. Al mezclar se observó un cambio de color de lila a morada. Luego de calentar durante un minuto, se dejó reposar la disolución durante 96 horas. Se filtró, se lavó el precipitado con Et-OH y se secó al vacío; se obtuvo un polvo color lila.

Análisis elemental

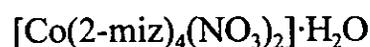
Calculado	%C 13.52%	%H 4.0%	%N 15.77%
Experimental	%C 13.47%	%H 3.1%	%N 16.00%



Se disolvieron en 10 mL de Et-OH 1.0 mmol del ligante y en otros 10 mL del mismo disolvente 0.5 mmol de la sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ambas disoluciones se llevaron a ebullición y la disolución del ligante se vertió en la disolución de la sal metálica color lila que al momento del contacto con la disolución del ligante se volvió morada oscura; se dejó calentar durante un minuto. La disolución se dejó reposar durante 96 horas, se filtró, el precipitado se secó al vacío y se obtuvo un polvo color morado.

Análisis elemental

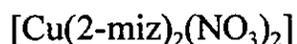
Calculado	%C 21.1%	%H 4.00%	%N 19.22%
Experimental	%C 21.0%	%H 3.36%	%N 19.26%



Se pesaron 2.0 mmol del ligante y se disolvieron en 10 mL de Et-OH; lo mismo se hizo con 0.5 mmol de la sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La disolución de la sal metálica de color lila se calentó junto con la del ligante y, en ebullición, esta última se añadió a la primera, la cual cambió a color morado, la disolución se calentó un minuto más y se dejó en reposo durante 96 horas. Se filtró y se secó al vacío.

Análisis elemental

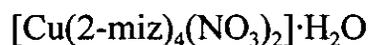
Calculado	%C 36.2%	%H 5.1%	%N 26.70%
Experimental	%C 37.0%	%H 5.1%	%N 27.00%



Se disolvieron en Et-OH en diferentes vasos de precipitados 0.5 mmol del ligante y la sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se pusieron a ebullición ambas disoluciones, luego se vertió la disolución del ligante en la de la sal metálica. A los pocos minutos se formó un precipitado de color azul claro; la disolución se dejó reposar durante 96 horas y luego se filtró. El precipitado se lavó con Et-OH y se secó al vacío; se obtuvo un polvo color azul claro.

Análisis elemental

Calculado	%C 23.67%	%H 4.00%	%N 21.0%
Experimental	%C 23.65%	%H 3.7%	%N 22.00%

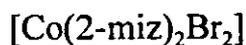


Se pesaron 2.0 mmol del ligante y 0.5 mmol de la sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y se disolvieron por separado en Et-OH. Ambas disoluciones se calentaron a ebullición, momento en el que se añadió la primera disolución a la segunda. Se observó un cambio de color de azul claro a azul oscuro al mezclarlas, la disolución se calentó un minuto más. La disolución final se dejó reposar

durante 96 horas, se filtró, el precipitado se lavó con Et-OH, se secó al vacío y se obtuvo un producto cristalino color verde hoja.

Análisis elemental

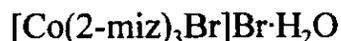
Calculado	%C 37.2%	%H 4.6%	%N 27.1%
Experimental	%C 37.62%	%H 5.00%	%N 27.2%



Se pesaron 0.5 mmol del ligante y de la sal CoBr_2 , las cuales se disolvieron por separado en 10 mL de alcohol etílico. Al llegar al punto de ebullición la disolución del ligante se añadió a la de la sal metálica; la disolución resultante se calentó un minuto más y se dejó reposar durante 96 horas luego se filtró y se lavó con Et-OH, se secó al vacío y se obtuvo un polvo color azul claro.

Análisis elemental

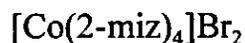
Calculado	%C 27.8%	%H 4.0%	%N 16.25
Experimental	%C 27.6%	%H 3.49%	%N 16.17%



Se pesó 1.0 mmol del ligante y disolvió en 10 mL de Et-OH; se disolvió 0.5 mmol de CoBr_2 en Et-OH, se llevaron a ebullición las dos disoluciones y la del ligante se agregó al de la sal metálica. Se calentó la disolución un minuto y se dejó reposar durante 96 horas. Se formó un precipitado que se filtró y se secó al vacío; se obtuvo un producto cristalino azul colonia.

Análisis elemental

Calculado	%C 29.86%	%H 4.1%	%N 17.40%
Experimental	%c 30.00%	%H 4.05%	%N 17.87%



Se disolvieron en 10 mL de Et-OH 2.0 mmol del ligante y en otro vaso de precipitados se disolvieron en 10 mL del mismo disolvente 0.5 mmol de CoBr_2 que se calentaron y en ebullición se añadió la disolución del ligante a la de la sal metálica, después de un minuto, concluida la reacción, la

disolución se dejó reposar durante 96 horas, se filtró y secó el precipitado al vacío; se obtuvo un polvo color azul oscuro.

Análisis elemental

Calculado	%C 39.00%	%H 4.82%	%N 22.3%
Experimental	%C 39.51%	%H 5.04%	%N 23.0%

Tabla 4.1 Análisis elemental de compuestos de Co(II).

Compuesto	Color	%C exp (cal)	%H exp.(cal)	%N exp.(cal)
[Co(2miz) ₂ Cl ₂]	Azul Colonia	31.5 (30.8)	3.96 (4.40)	17.7 (17.96)
[Co(2miz) ₃ Cl]Cl·H ₂ O	Azul Colonia	37.4 (36.57)	5.38 (5.08)	21.8 (21.3)
[Co(2miz) ₄]Cl ₂ ·H ₂ O	Azul Marino	40.2 (40.36)	5.06 (5.04)	23.4 (23.54)
[Co(2miz) ₂ Br ₂]	Buganvilla	27.6 (27.8)	3.49 (4.0)	16.17 (16.25)
[Co(2miz) ₃ Br]Br·H ₂ O	Azul	30.00 (29.86)	4.05 (4.1)	17.87 (17.4)
[Co(2miz) ₄]Br ₂	Azul Marino	39.5 (39.0)	5.0 (4.8)	23.0 (22.3)
[Co(2miz)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O	Rosa mexicano	13.47 (13.5)	3.1 (4.0)	16.0 (15.77)
[Co(2miz) ₂ (NO ₃) ₂]·H ₂ O	Morado	21.1 (21.0)	3.36 (4.00)	19.26 (19.2)
[Co(2miz) ₄ (NO ₃) ₂]·H ₂ O	Lila	37.0 (36.2)	5.1 (5.1)	27.0 (26.7)

Tabla.4.2 Análisis elemental de compuestos de Cu(II)

Compuesto	Color	%C exp (cal)	%H exp.(cal)	%N exp.(cal)
[Cu(2miz) ₂ Cl ₂]	Café	24.4 (24.8)	3.05 (4.00)	14.26 (14.47)
[Cu(2miz) ₃ Cl ₂]	Verde	36.3 (36.2)	4.6 (5.02)	21.2 (21.12)
[Cu(2miz) ₄ Cl]Cl	Azul Marino	41.3 (41.4)	5.2 (6.0)	24.2 (24.16)
[Cu(2miz) ₃ Br ₂]	Café Arcilla	24.1 (23.6)	2.89 (3.00)	13.8 (13.8)
[Cu(2miz) ₄ Br]Br	Azul Metal	34.74 (34.82)	4.37 (4.35)	20.2 (20.3)
[Cu (2miz) ₂ (NO ₃) ₂]	Azul Rey	23.6.(23.6)	3.7 (4.00)	22.0 (21.0)
[Cu(2miz) ₄ (NO ₃) ₂].H ₂ O	Verde	37.6 (37.2)	5.0 (4.6)	27.2 (27.1)

Tabla.4.3 Los compuestos obtenidos y las estequiometrias empleadas en las reacciones de síntesis

1:1	1:2	1:4
[Cu(2miz) ₂ Cl ₂]	[Cu(2miz) ₃ Cl ₂]	[Cu(2miz) ₄ Cl]Cl
	[Cu(2miz) ₃ Br ₂]	[Cu(2miz) ₄ Br]Br
	[Cu (2miz) ₂ (NO ₃) ₂]	[Cu(2miz) ₄ (NO ₃) ₂].H ₂ O
[Co(2miz) ₂ Cl ₂]	[Co(2miz) ₃ Cl]Cl.H ₂ O	[Co(2miz) ₄]Cl ₂ .H ₂ O
[Co(2miz) ₂ Br ₂]	[Co(2miz) ₃ Br]Br.H ₂ O	[Co(2miz) ₄]Br ₂
[Co(2miz)(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	[Co(2miz) ₂ (NO ₃) ₂].H ₂ O	[Co (2miz) ₄ (NO ₃) ₂].H ₂ O

5.Resultados y Discusión

5.1 Caracterización del ligante 2-metilimidazol

A continuación se muestra el espectro de infrarrojo del ligante 2-metilimidazol (Figura 5.1) y la asignación de las principales bandas³⁷

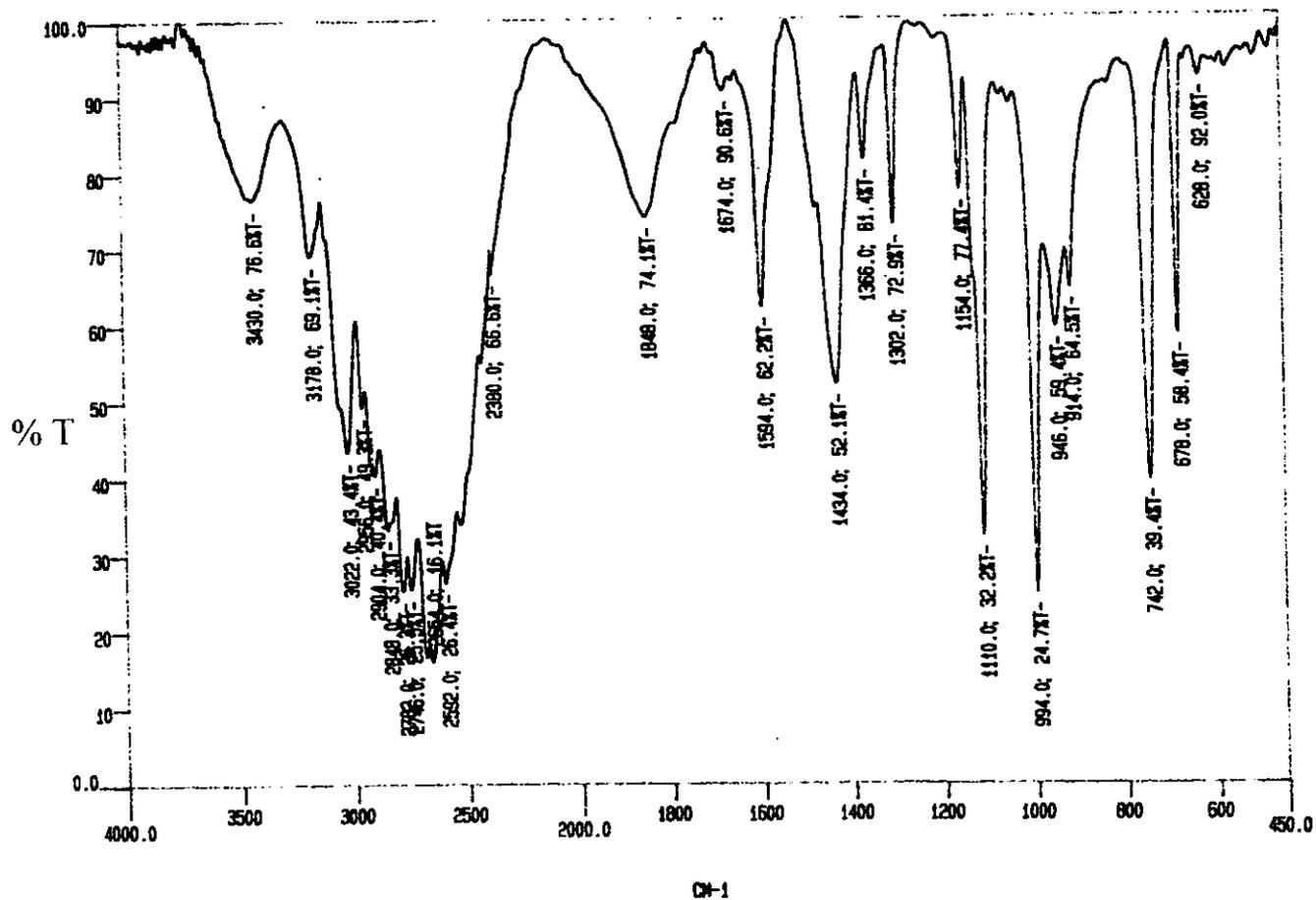


Figura 5.1 Espectro de Infrarrojo del ligante 2-metilimidazol

Tabla 5.1 Bandas características en el I.R. (cm^{-1}) del 2-metilimidazol

Especie	ν, cm^{-1}
-NH- st	3176.0
-CH= st	3021.0
-N-CH-N	1846.0
C=N,C=C	1594.0
-CH ₃ δ as	1433.0
-CH ₃ δ si	1365.0
C-N st	1110.0
=CH δ oop	994.0
-N=CH-N	945.0
-NH-	742.0

El resultado del análisis elemental del ligante recristalizado:

Calculado: %C 58.5% %N 35.60% %H 8.06%

Experimental: %C 59.21% %N 34.14% %H 7.31%

5.2 Compuestos de cobalto(II)

A continuación se describen los compuestos obtenidos con Co(II):

En general, todos los espectros de IR presentaron cambios en la estructura de las bandas ($3,166 \text{ cm}^{-1}$ a $2,688 \text{ cm}^{-1}$) con respecto al IR del ligante, simplificándose.

La banda de intensidad media de 1846 cm^{-1} $\nu(-\text{N}-\text{CH}-\text{N})$ que se ve en el espectro del ligante desapareció en los espectros de los compuestos de coordinación; las bandas que corresponden a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ se desplazaron a menor energía, lo que indica que el nitrógeno imidazólico se coordinó al metal ya que el doble enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ le cedió densidad electrónica al enlace M-N, mientras que la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ se desplazó a mayor energía, como se muestra en las Tablas 5.2 y 5.3. En la Figura 5.2 se muestra el espectro del compuesto $[\text{Co}(\text{2miz})_2\text{Cl}_2]$ como un ejemplo general de los espectros de infrarrojo de los compuestos que se explican a continuación.

Tabla 5.2 Algunas bandas de los I.R. ($\nu\text{ cm}^{-1}$) de compuestos de Co(II)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
2-miz	1594	1594
$[\text{Co}(\text{2miz})_2\text{Cl}_2]$	1622	1564
$[\text{Co}(\text{2miz})_3\text{Cl}]\text{Cl}$	1624	1568
$[\text{Co}(\text{2miz})_4]\text{Cl}_2$	1624	1564
$[\text{Co}(\text{2miz})_2\text{Br}_2]$	1622	1568
$[\text{Co}(\text{2miz})_3\text{Br}]\text{Br}$	1612	1570
$[\text{Co}(\text{2miz})_4]\text{Br}_2$	1624	1568
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{2miz})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1622	1566
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{2miz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1626	1568
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{2miz})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1624	1572

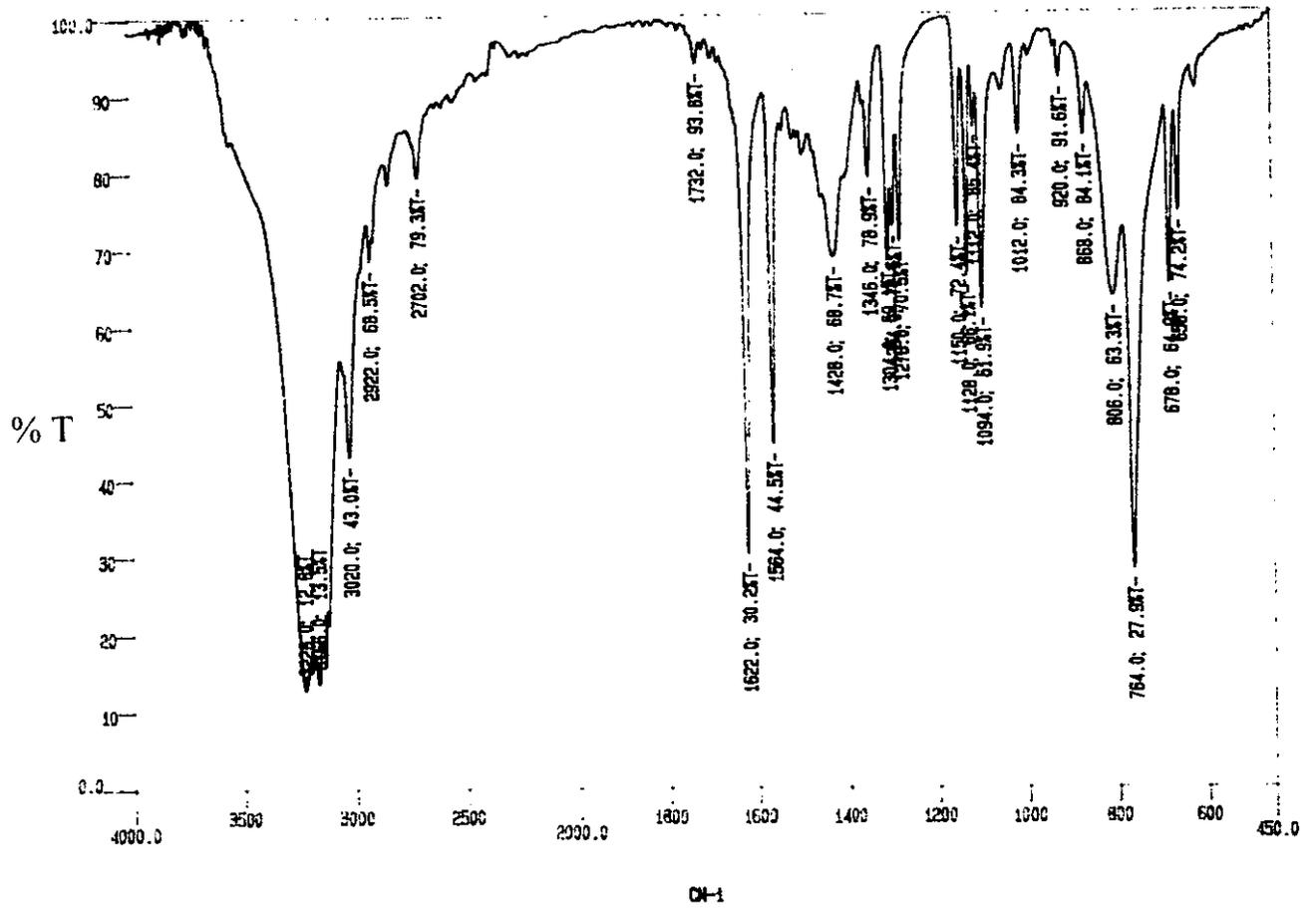


Figura 5.2 Espectro de I.R del compuesto $[\text{Co}(\text{2miz})_2\text{Cl}_2]$

5.2.1 Comparación de espectros de reflectancia difusa

Las posiciones de las bandas de los compuestos de cobalto en los espectros de reflectancia difusa así como los valores obtenidos de susceptibilidad magnética se incluyen en la Tabla 5.3

Tabla 5.3 Bandas del espectro de reflectancia difusa y susceptibilidad magnética de los compuestos de cobalto

Compuesto	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}}(\text{M.B.})$
[Co(2miz) ₂ Br ₂]	16,313	8,058	4.56
[Co(2miz) ₃ Br]Br	17,326	8,264	4.5
[Co(2miz) ₄]Br ₂	18,541	8,739	4.4
[Co(2miz) ₂ Cl ₂]	16,301	7,804	4.58
[Co(2miz) ₃ Cl]Cl	16,750	7,917	4.52
[Co(2miz) ₄]Cl ₄	16,859	8,080	4.4

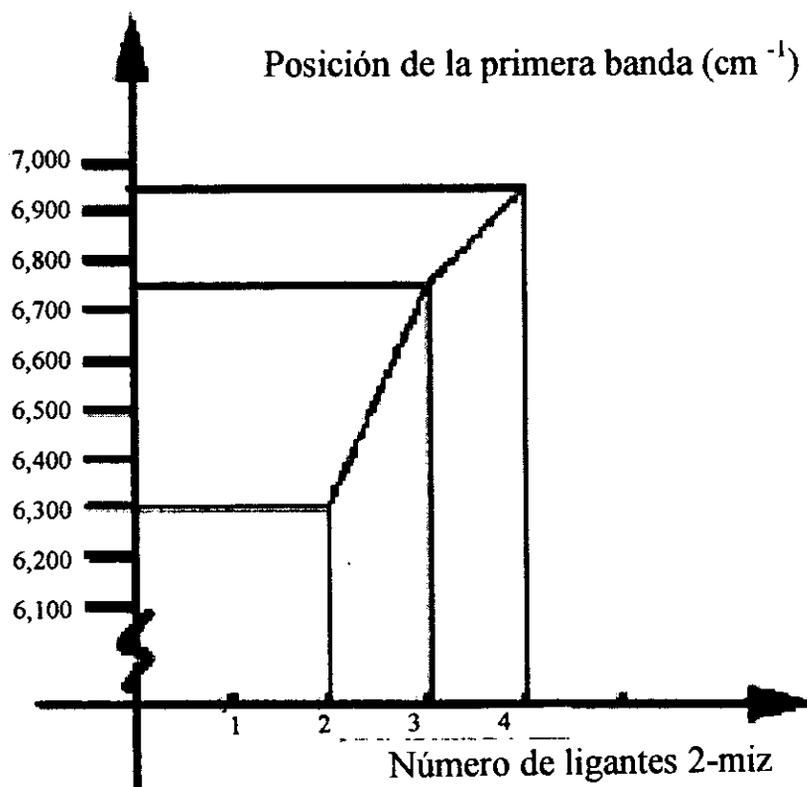


Figura 5.2.1 Correlación entre bandas y el numero de ligantes en los compuestos de cobalto(II) y cloro con 2-miz

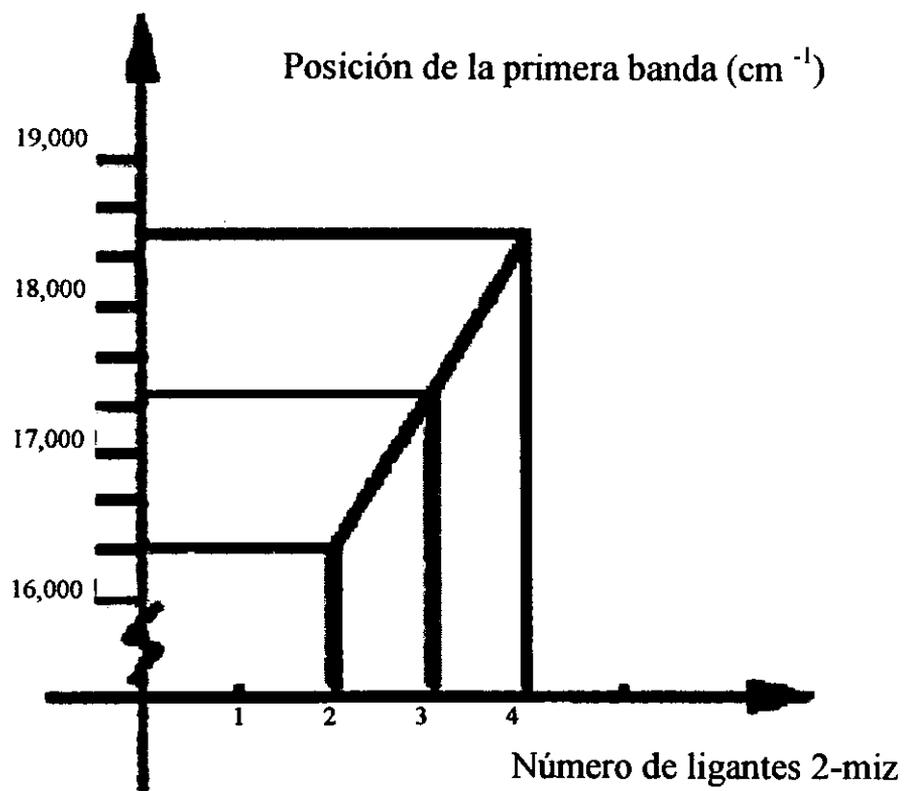


Figura 5.2.2 Correlación entre bandas y número de ligandos en los compuestos de cobalto(II) y bromo con 2-miz

Las dos gráficas indican que al aumentar la cantidad de ligantes 2-miz en el compuesto aumenta el desdoblamiento del campo cristalino ya que el 2-miz es un ligante de campo fuerte, por lo que para una transición electrónica se necesita más energía para un compuesto con cuatro ligantes que para uno con dos ligantes.



Diclorobis(2-metilimidazol)cobalto(II)

El espectro de reflectancia difusa (Figura 5.3) indica que se trata de un compuesto con geometría tetraédrica, ya que hay una banda en $16,301 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la transición $\nu_3 = {}^4T_1(\text{P}) \leftarrow {}^4A_2(\text{F})$ y otra en $7,804 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la transición $\nu_2 = {}^4T_1(\text{F}) \leftarrow {}^4A_2(\text{F})$.

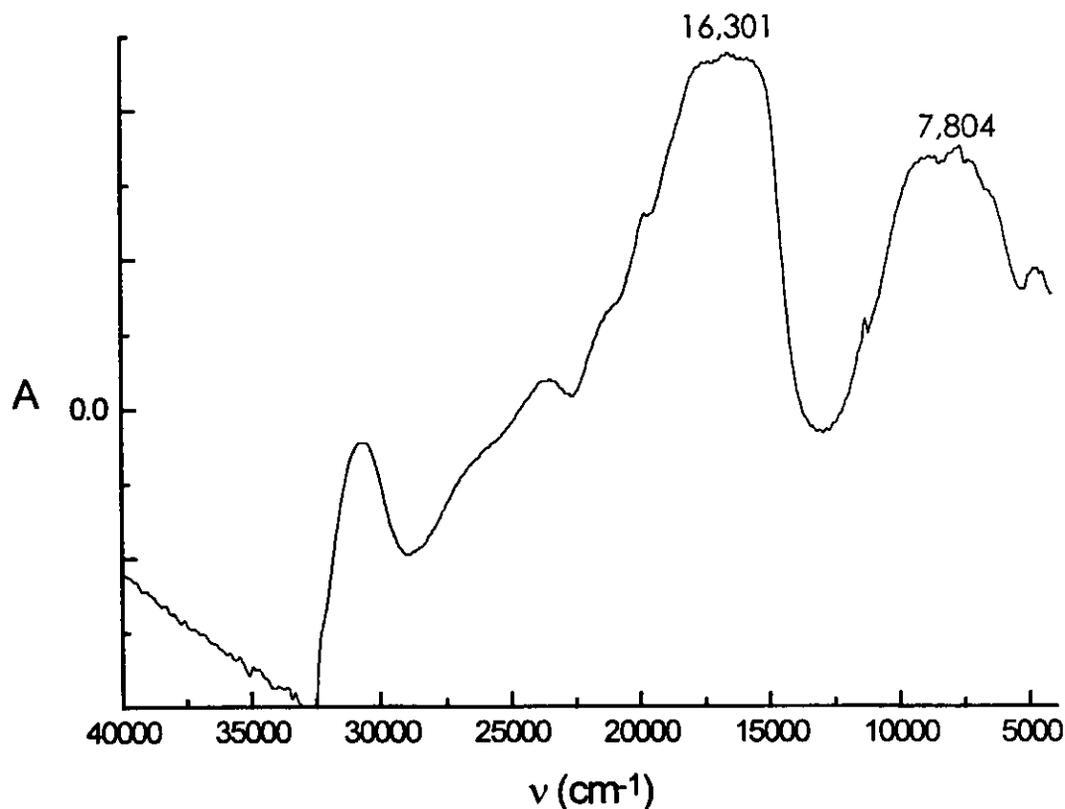


Figura 5.3 Espectro electrónico del compuesto [Co(2-miz)₂Cl₂]

La susceptibilidad magnética indicó que el valor de momento magnético efectivo del compuesto es de 4.58 M.B.; este valor es congruente con el esperado para compuestos tetraédricos de Co(II). El intervalo para estos compuestos d⁷ de alto espín con tres electrones desapareados es de 4.4M.B.- 4.8 M.B. ⁴¹.

En este caso, el termograma (Figura 5.4) indicó que no existen moléculas de agua de cristalización y el compuesto se descompuso después de los 300 °C.

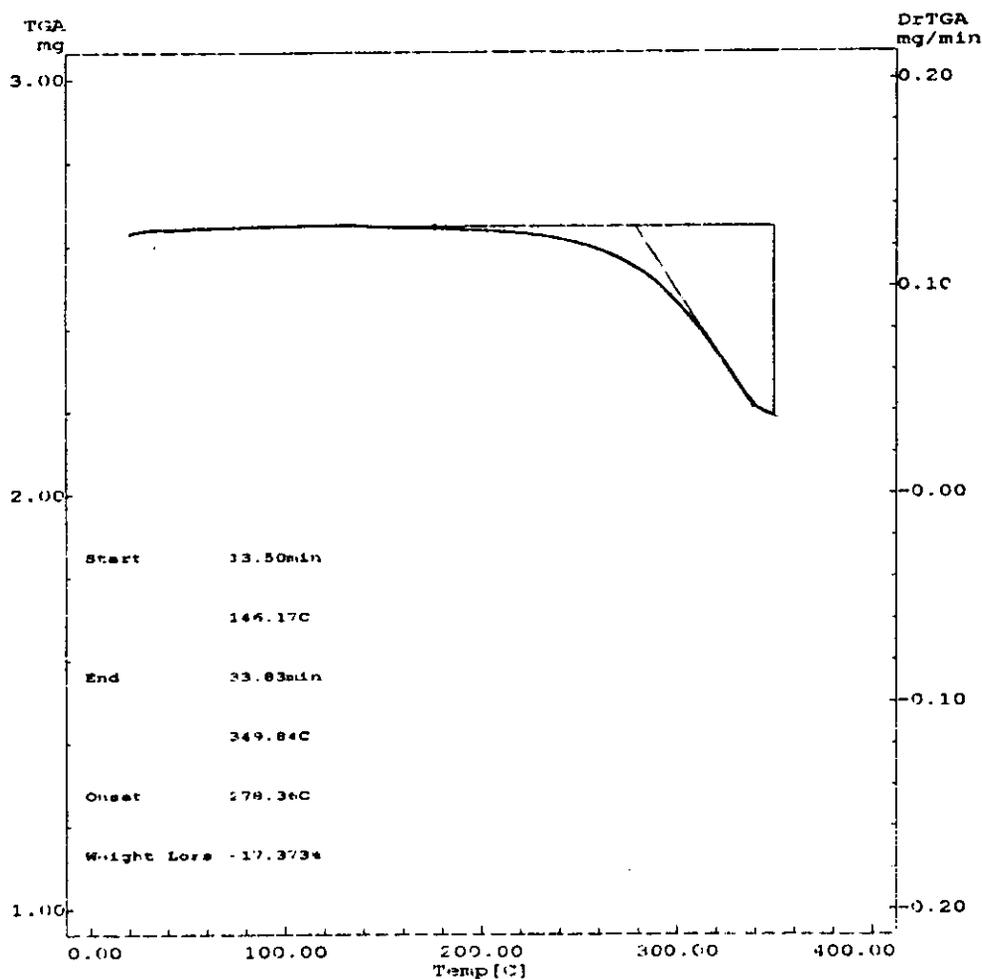
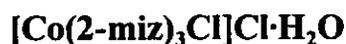


Figura 5.4 Análisis termogravimétrico del $[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$

Para este compuesto se propone una geometría tetraédrica con dos moléculas de 2-miz y dos cloros coordinados al metal.



Cloruro de clorotris(2-metilimidazol)cobalto(II)

El espectro electrónico muestra una banda intensa en $16,750\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la transición $\nu_3 = {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$, hay otra banda en $7,917\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la segunda transición $\nu_2 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$, éste es el espectro de un compuesto con geometría tetraédrica.

La medida de susceptibilidad magnética para este compuesto corresponde a un $\text{Co}(\text{II})\text{ d}^7$ de alto espin con tres electrones desapareados ya que el momento magnético efectivo obtenido es de 4.52 M.B.

El termograma (Figura 5.5) mostró una pérdida en peso, que empieza en $80\text{ }^\circ\text{C}$ y termina en $220\text{ }^\circ\text{C}$; esta pérdida corresponde a dos cloros y una molécula de agua (88.3 g/mol).

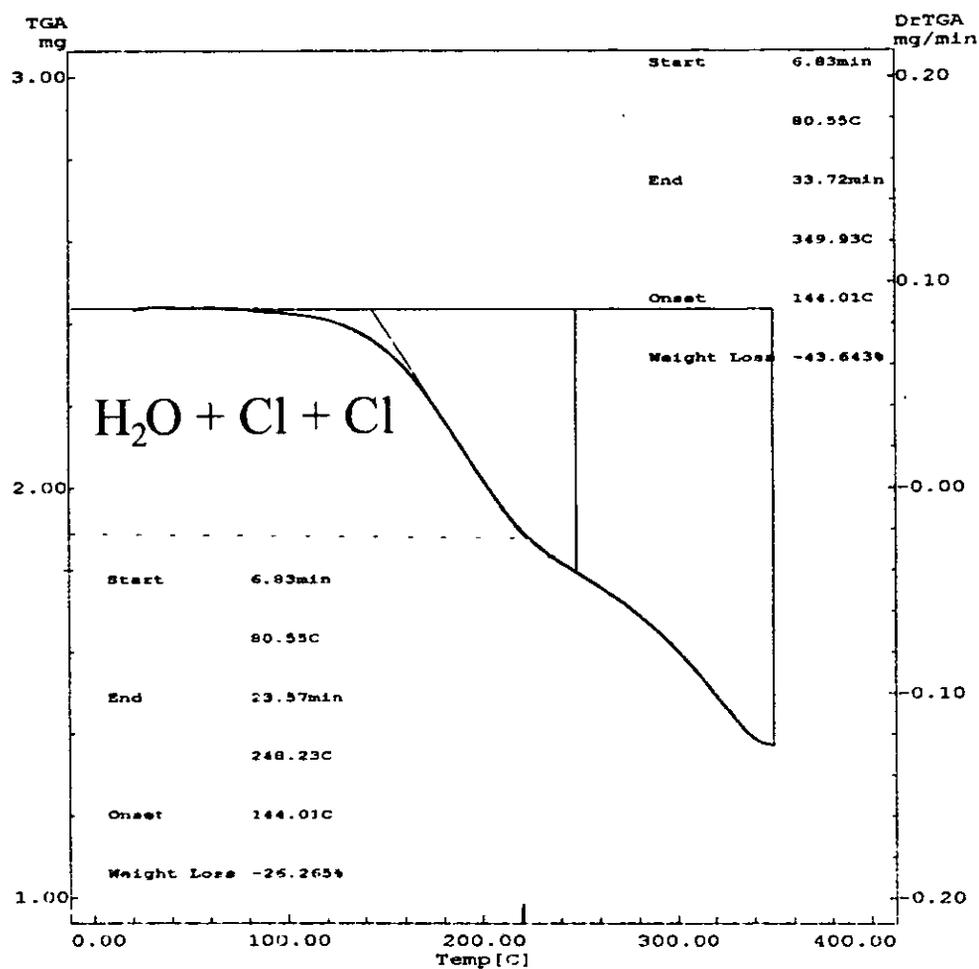
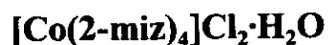


Figura 5.5 Análisis termogravimétrico del $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Para este compuesto se propone una geometría tetraédrica con tres moléculas de 2-miz y un cloro en la esfera de coordinación, mientras que un cloruro está fuera de la esfera y hay una molécula de agua de cristalización



Cloruro de tetraquis(2-metilimidazol)cobalto(II)

El espectro electrónico mostró una banda intensa en $16,859 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la transición $\nu_3 = {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ y una banda más ancha en $8,080 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la segunda transición $\nu_2 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ característica de una geometría tetraédrica.

La medida de susceptibilidad magnética muestra que el metal tiene un estado de oxidación +2, ya que el valor de momento magnético efectivo fue de 4.4 M.B.

El análisis termogravimétrico (Figura 5.6) mostró pérdida en peso equivalente a una molécula de agua (16.50 g/mol) de $37.49 \text{ }^\circ\text{C}$ a $56.35 \text{ }^\circ\text{C}$; esto está dentro del intervalo de temperatura a la que se pierde el agua de cristalización. A continuación se muestra el termograma:

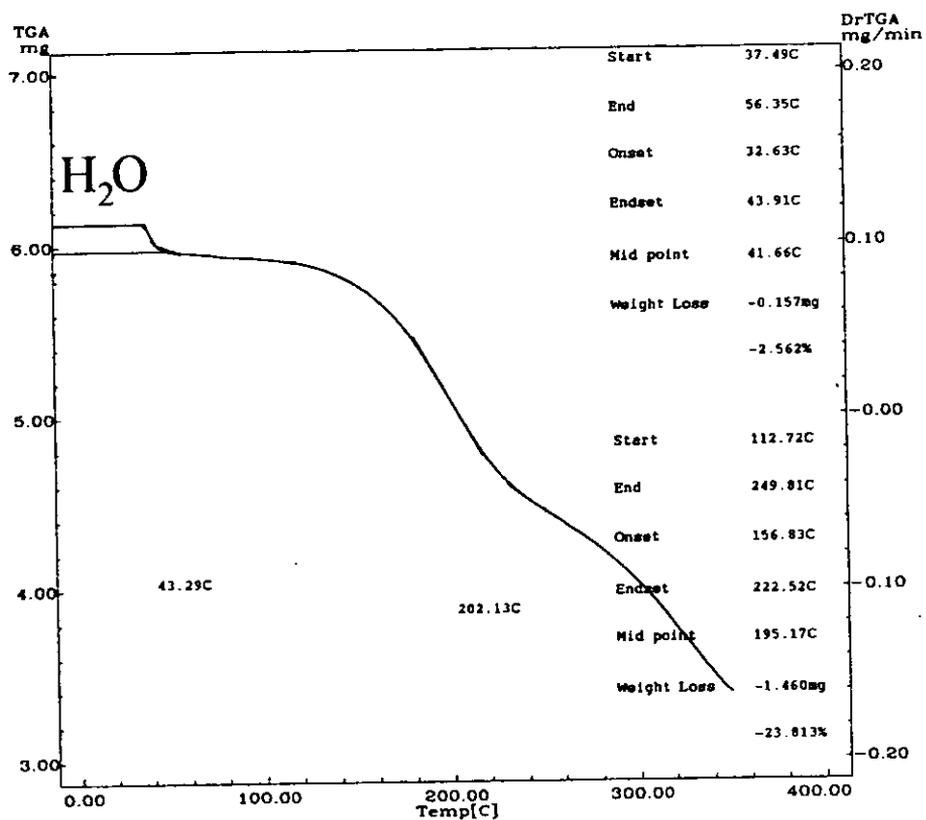


Figura 5.6 Análisis termogravimétrico del $[\text{Co}(\text{2-miz})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Para este compuesto se propone una geometría tetraédrica con cuatro moléculas de 2-miz coordinadas al metal y dos contraiones cloruro.



Dibromobis(2-metilimidazol)cobalto(II)

El espectro electrónico (Figura 5.7) presentó una banda en $8,080 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la segunda transición $\nu_2 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ y una banda en $16,301 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la tercera transición $\nu_3 = {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ espectro característico de una geometría tetraédrica.

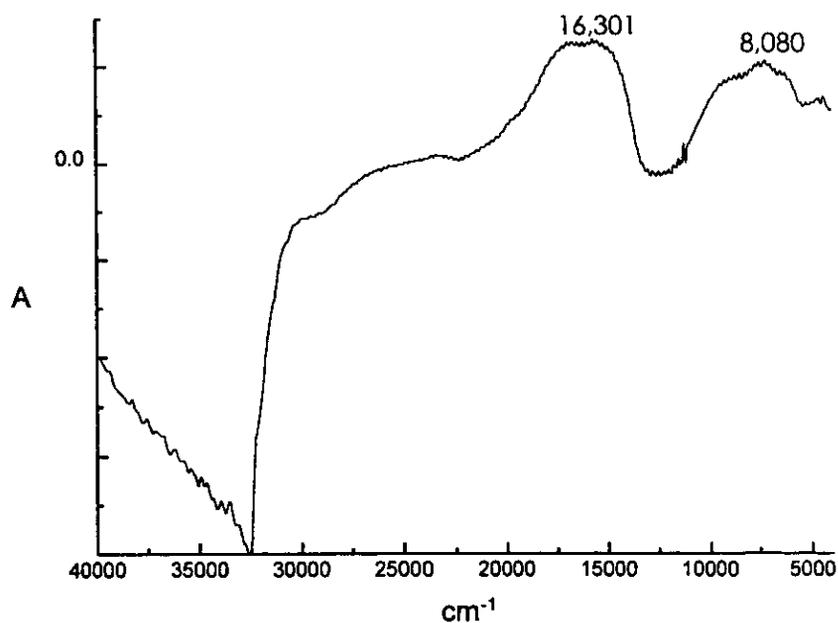


Figura 5.7 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Br}_2]$

La medida de susceptibilidad magnética indicó que el momento magnético efectivo calculado de este compuesto es de 4.56 M.B. correspondiente a un compuesto d^7 de alto espín con tres electrones desapareados.

El termograma (Figura 5.8) indicó la descomposición antes de los 300°C

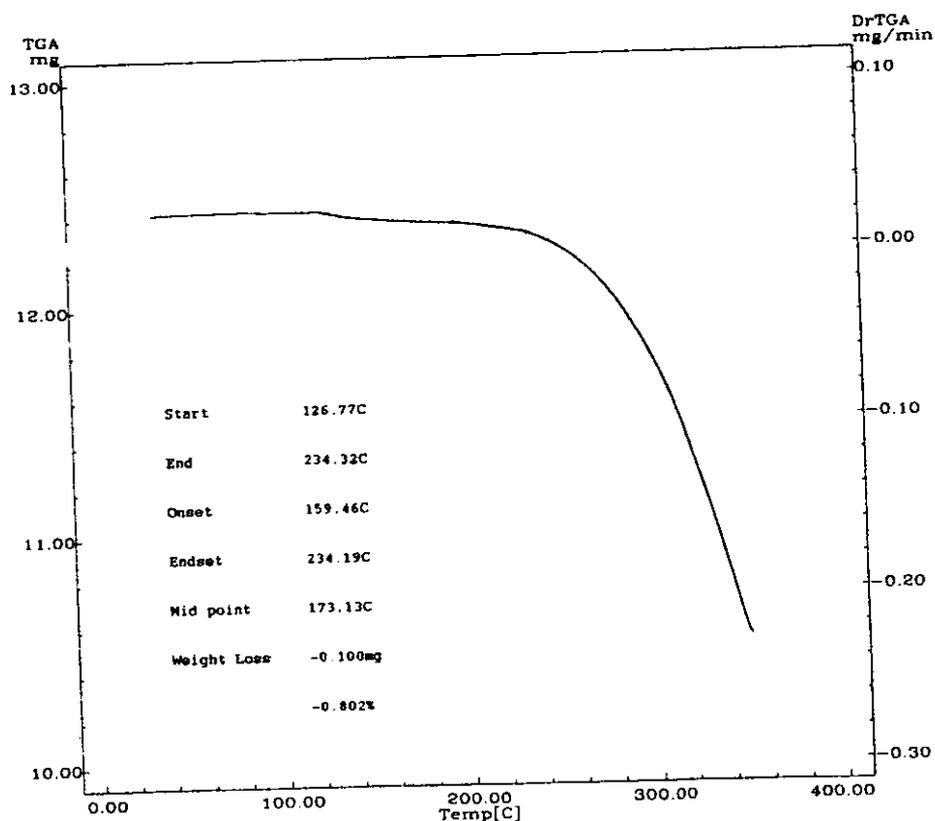


Figura 5.8 Análisis termogravimétrico del $[\text{Co}(\text{2-miz})_2]\text{Br}_2$

Se propone un compuesto con geometría tetraédrica con dos moléculas de 2-miz y dos cloros coordinados al metal.



Bromuro de bromotris(2-metilimidazol)cobalto(II)

El espectro de reflectancia difusa (Figura 5.9) indicó que este compuesto tiene una geometría tetraédrica, ya que la banda en $8,264\text{ cm}^{-1}$ corresponde a $\nu_2 = {}^4T_1(\text{F}) \leftarrow {}^4A_2(\text{F})$ y la que se encuentra a la altura de $17,326\text{ cm}^{-1}$ es la transición $\nu_3 = {}^4T_1(\text{P}) \leftarrow {}^4A_2(\text{F})$.

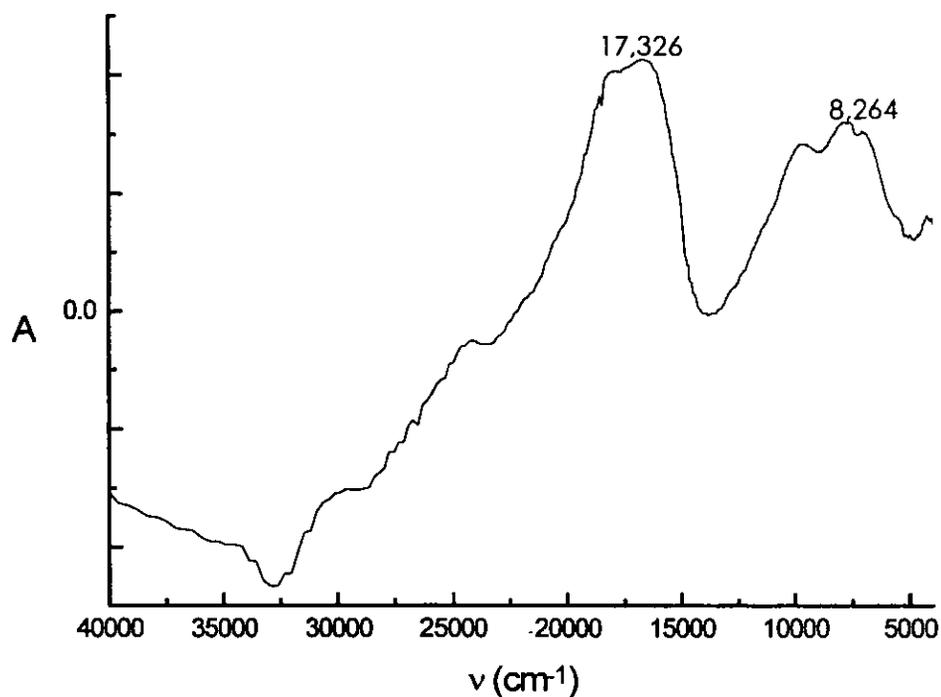


Figura 5.9 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$

El análisis de susceptibilidad magnética indica que el valor del momento magnético efectivo de este compuesto es de 4.5M.B.

En el análisis termogravimétrico (Figura 5.10) hubo una pérdida de peso correspondiente a una molécula de agua (17.2 g/mol) entre 55.3 °C y 80 °C; esto indica que se trata de un agua de cristalización.

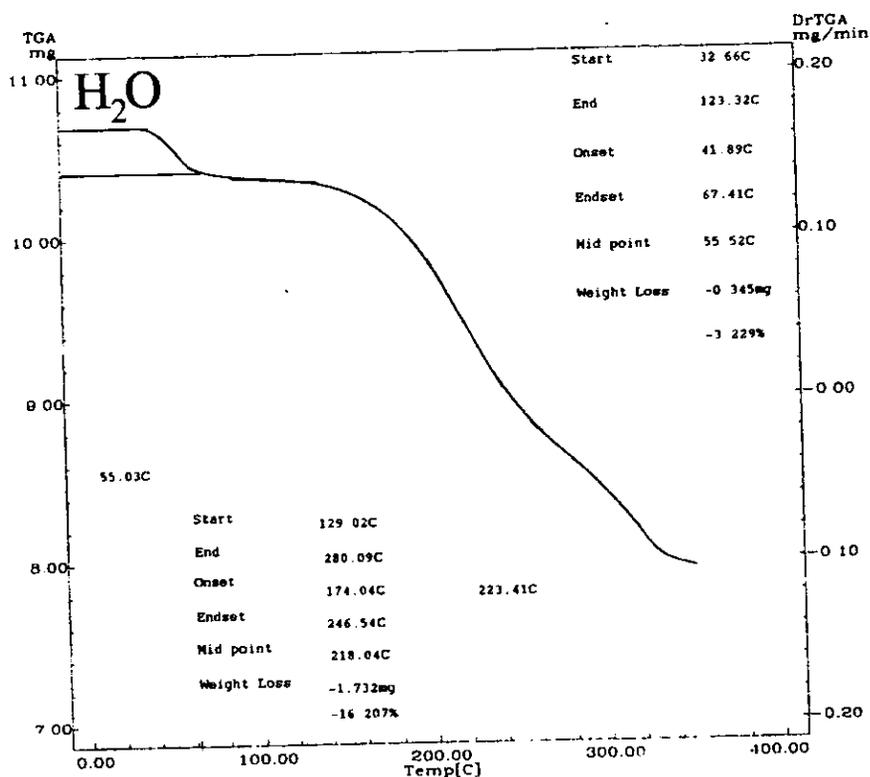


Figura 5.10 Análisis termogravimétrico del $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Se proponen tres moléculas de 2-miz y un átomo de bromo coordinados al metal mientras que el otro átomo de bromo está como contraión; también existe una molécula de agua de cristalización.



Bromuro de tetraquis(2-metilimidazol)cobalto(II)

El espectro de reflectancia difusa (Figura 5.11) indicó que este compuesto tiene una geometría tetraédrica: $\nu_3 = {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ se encuentra en $18,541 \text{ cm}^{-1}$, la segunda transición $\nu_2 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ en $8,739 \text{ cm}^{-1}$ y la última transición correspondiente a $\nu_1 = {}^4\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$, que se encuentra en la región del infrarrojo cercano por lo que no se observa en el espectro de reflectancia difusa. A continuación se muestra el espectro:

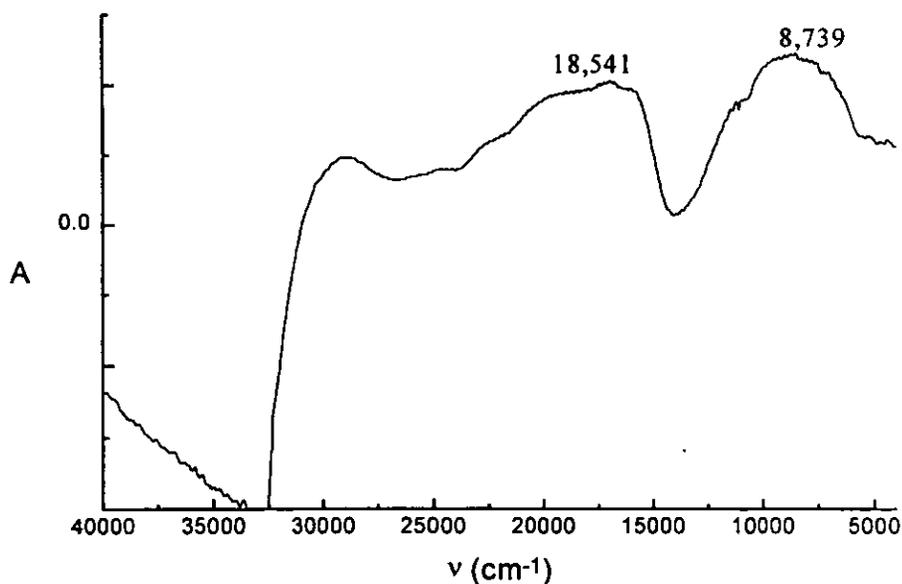


Figura 5.11 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4]\text{Br}_2$

El resultado de susceptibilidad magnética es un momento magnético efectivo de 4.4 M.B.

El análisis termogravimétrico (Figura 5.12) mostró la descomposición completa del compuesto a temperaturas mayores a 300 °C.

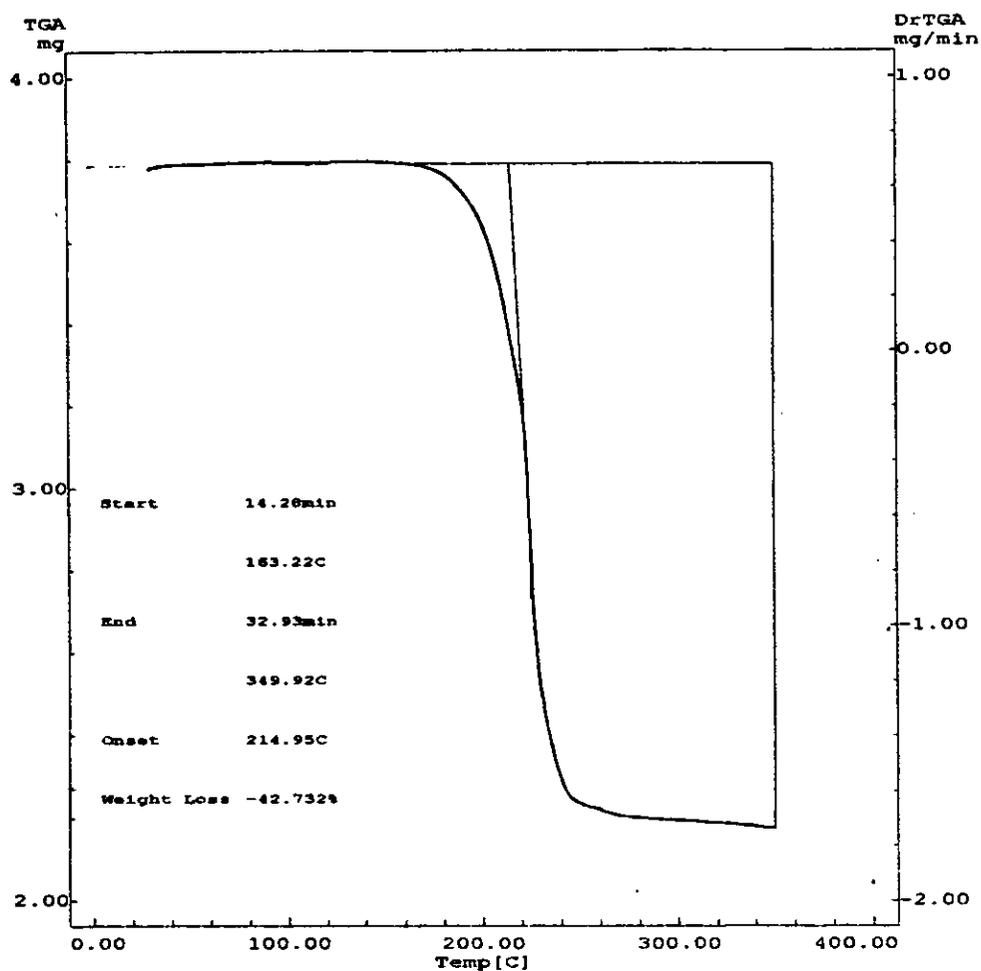
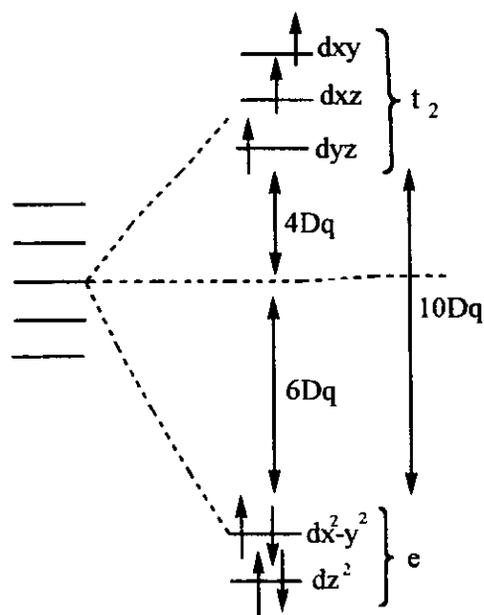


Figura 5.12 Análisis termogravimétrico del $[\text{Co}(\text{2-miz})_4]\text{Br}_2$

Se propone un compuesto de geometría tetraédrica con cuatro moléculas de 2-miz coordinadas al metal y dos bromos como contraiones.

Como se puede ver en la Tabla 5.3, la posición de las bandas de los compuestos aparece a mayor energía conforme aumenta el número de ligantes 2-miz en la esfera de coordinación; esto se debe a que el cloro y el bromo son ligantes de campo débil, mientras que el 2-metilimidazol se puede considerar de campo fuerte (véase Esquema 5.1).



Esquema 5.1 Desdoblamiento de los orbitales en la geometría tetraédrica

En compuestos de geometría tetraédrica con cuatro ligantes 2-miz la magnitud del $10Dq$ en la esfera de coordinación es mayor que en los compuestos con tres ligantes en la esfera de coordinación y la menor amplitud es la del compuesto con sólo dos ligantes en la esfera de coordinación.

I.R. de los compuestos con la sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y el ligante 2-metilimidazol

Los espectros de IR presentaron un doblete de intensidad media ($3,188.0 \text{ cm}^{-1}$ y $3,114.0 \text{ cm}^{-1}$) correspondientes a las vibraciones $\nu(-\text{NH}-)$ $\nu(-\text{CH}=\text{N}-)$; la banda de $1,846.0 \text{ cm}^{-1}$ del espectro del ligante no se observa en el espectro del compuesto, mientras que las bandas correspondientes a $\nu(\text{C}=\text{N})$ se desplazan a menor energía (de $1,594 \text{ cm}^{-1}$ a $1,572 \text{ cm}^{-1}$). Como ejemplo se muestra en la Figura 5.13 el espectro del compuesto $[\text{Co}(\text{2miz})_4(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual presenta una banda intensa en $1,380 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al grupo NO_3^- iónico, existe un NO_3^- coordinado, pero las bandas que indican la existencia de esta especie están tapadas por la banda del NO_3^- iónico.

En la Tabla 5.4 se presentan los datos de espectroscopía electrónica y susceptibilidad magnética para los compuestos con nitrato de cobalto(II).

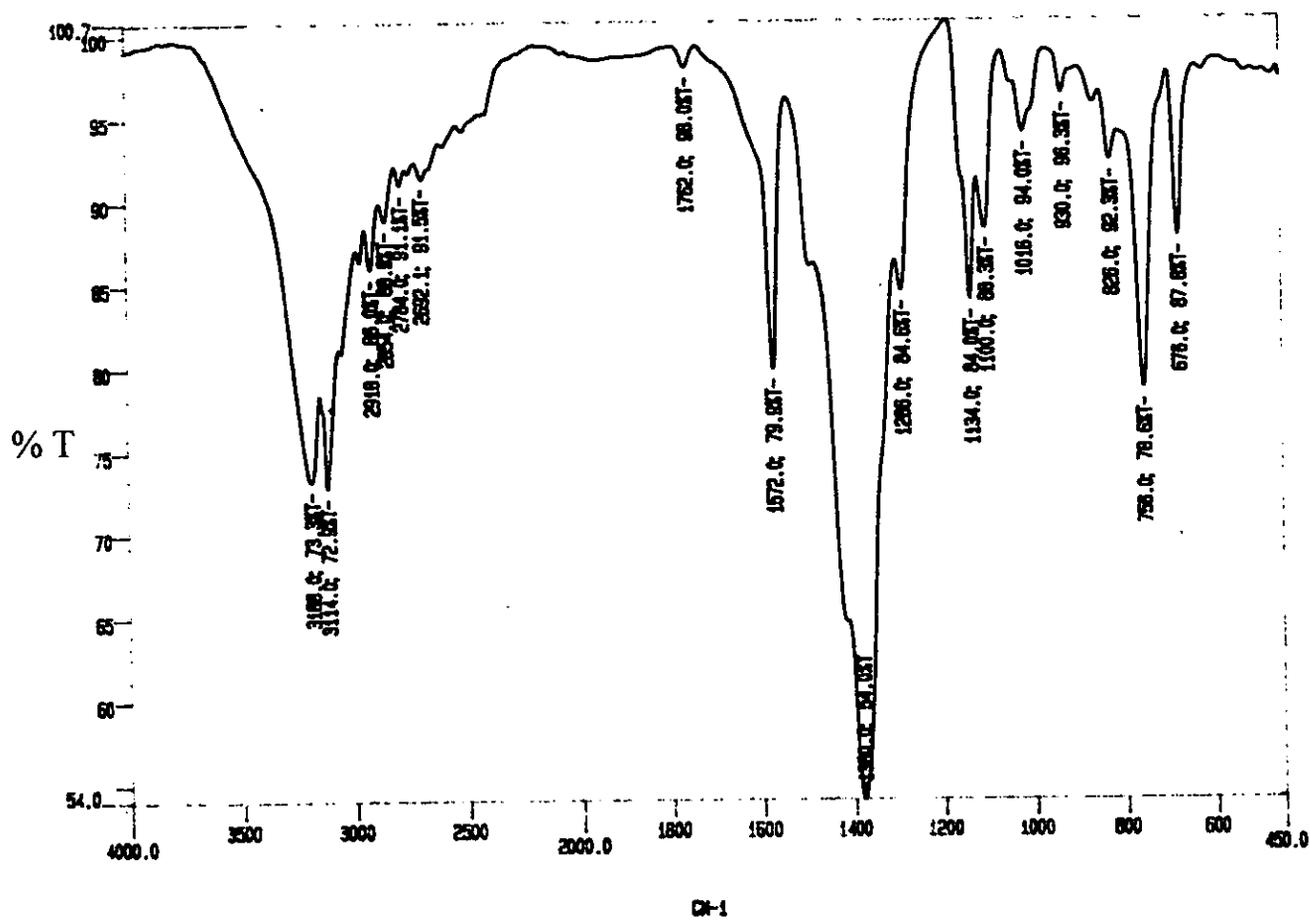
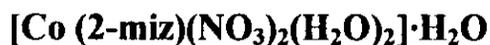


Figura 5.13 Espectro de I.R. del compuesto $[\text{Co}(\text{2miz})_4(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 5.4 Compuestos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y el ligante 2-metilimidazol

Compuesto	Geometría	μ_{eff} (M.B)
$[\text{Co}(\text{2-miz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	octaédrica	5.0
$[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	tetraédrica	4.5
$[\text{Co}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	octaédrica	5.0



Tri(acuo)2-metilimidazoldi(nitrato)cobalto(II)

El espectro de IR del compuesto mostró una banda en $3,536 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de la especie H-O-H, una banda desdoblada ($14,360 \text{ cm}^{-1}$ $13,820 \text{ cm}^{-1}$) intensa correspondiente a NO_3^- coordinado.

El espectro electrónico (Figura 5.14) mostró una banda en $19,844 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la transición $\nu_3 = {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, un hombro alrededor de $14,997 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la transición $\nu_2 = {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ y otra en $7,420 \text{ cm}^{-1}$, que es de la transición $\nu_1 = {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, lo que indica que se trata de un compuesto octaédrico.

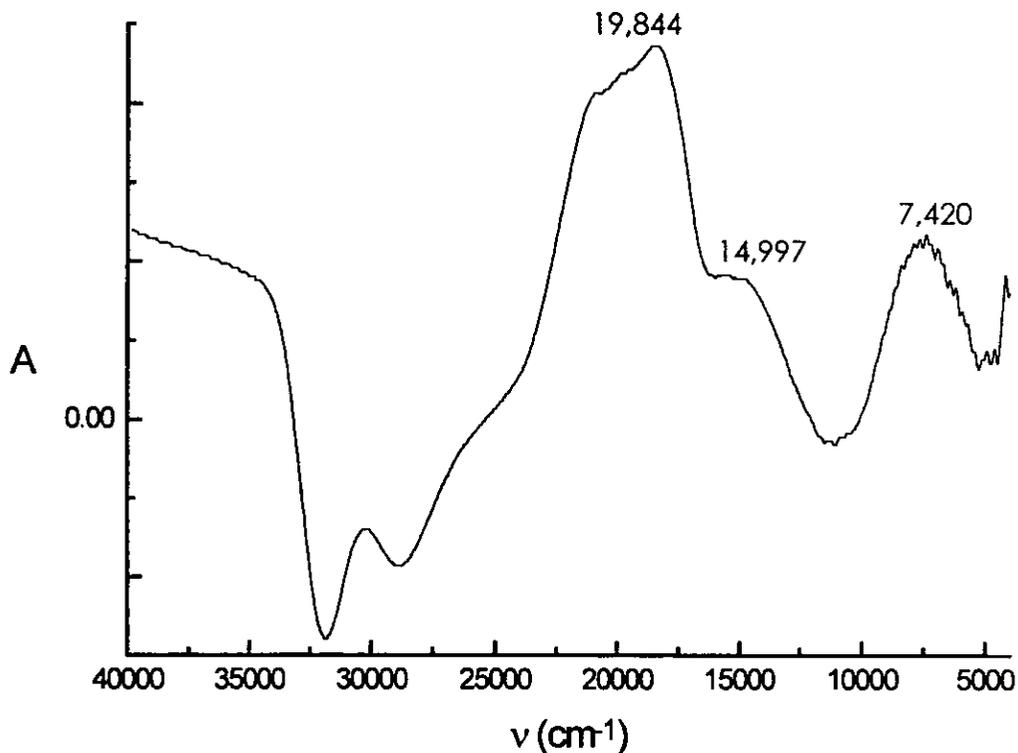


Figura 5.14 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(2\text{-miz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

La susceptibilidad magnética indicó que el valor del momento magnético efectivo es de 5.0 M.B. Éste es el reportado para compuestos octaédricos de $\text{Co}(\text{II})^{41}$ de alto espín con tres electrones desapareados.

El termograma (Figura 5.15) indicó que entre $66.7 \text{ }^\circ\text{C}$ y $95.2 \text{ }^\circ\text{C}$ se tuvo una pérdida en peso correspondiente a una molécula de agua (21.6 g/mol), o sea que esta molécula es de cristalización, y entre $128 \text{ }^\circ\text{C}$ y $152 \text{ }^\circ\text{C}$ una pérdida en peso equivalente a dos moléculas de agua (39.4 g/mol).

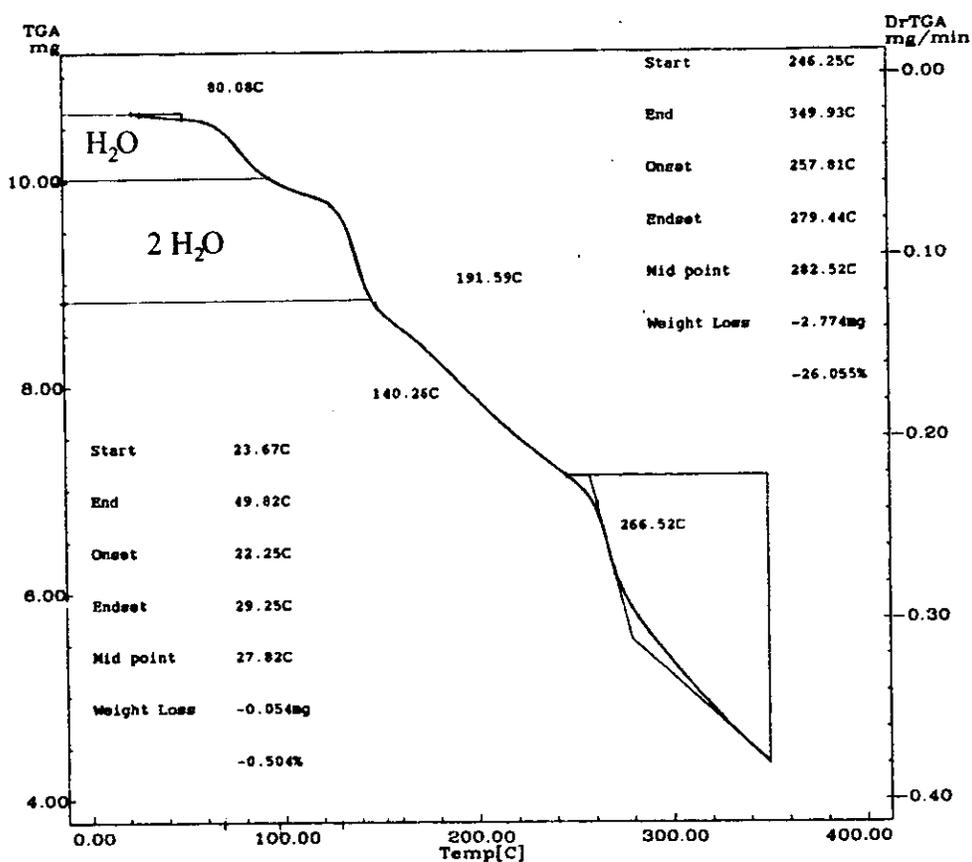


Figura 5.15 Análisis termogravimétrico del $[\text{Co}(2\text{-miz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Se propone una geometría octaédrica para este compuesto con base en su caracterización espectroscópica. En este compuesto los nitratos se encuentran coordinados, por lo menos uno en forma bidentada, así como dos moléculas de agua y un ligante.



Nitrato de bis(2-metilimidazol) nitratocobalto(II)

En este caso el espectro de IR indicó la presencia de NO_3^- iónico ya que hay una banda de intensa en $1,380 \text{ cm}^{-1}$, en esta región se esperan las bandas características de un NO_3^- coordinado, pero no se observan por la banda intensa del NO_3^- iónico

El espectro de reflectancia difusa (Figura 5.16) mostró una banda en $8,356 \text{ cm}^{-1}$ y otra banda en $17,789 \text{ cm}^{-1}$.

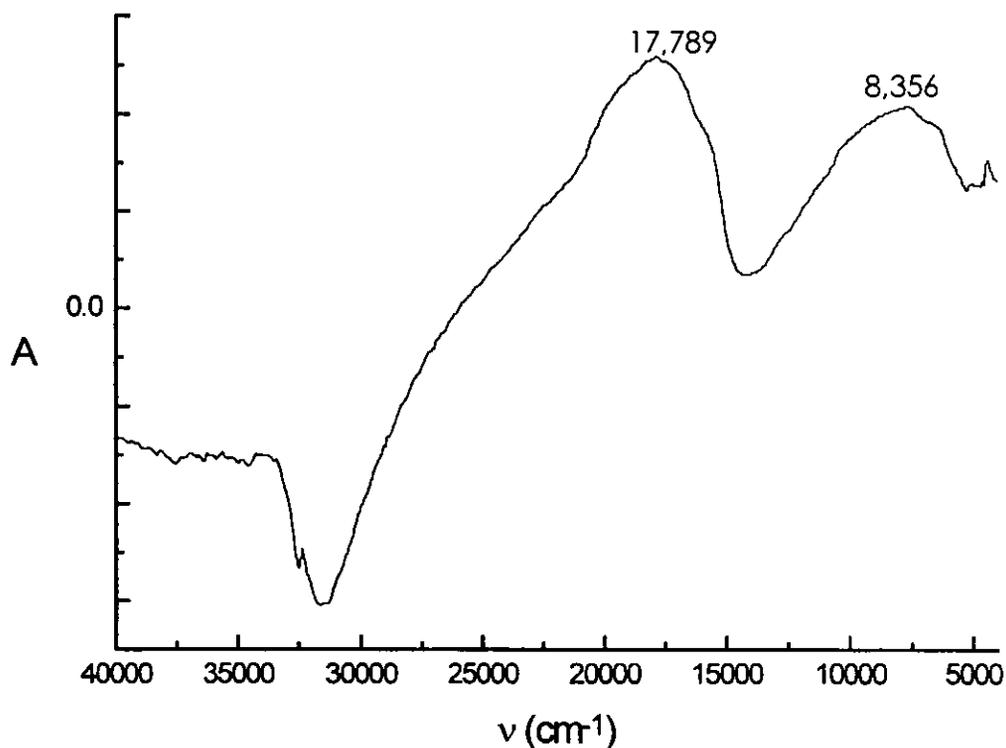


Figura 5.1 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

La susceptibilidad magnética da un valor de un momento magnético efectivo de 4.5 M.B. correspondiente a un compuesto tetraédrico d^7 de alto espín con tres electrones desapareados.

El análisis termogravimétrico (Figura 5.17) indicó una pérdida en peso equivalente a una molécula de agua (22 g/mol) entre 82.5 °C y 106.5 °C lo que significa que se trata de una molécula de agua de cristalización. Al

la temperatura de 130 °C a 208 °C se perdió un nitrato (60 g/mol aproximadamente), seguido por la descomposición del compuesto.

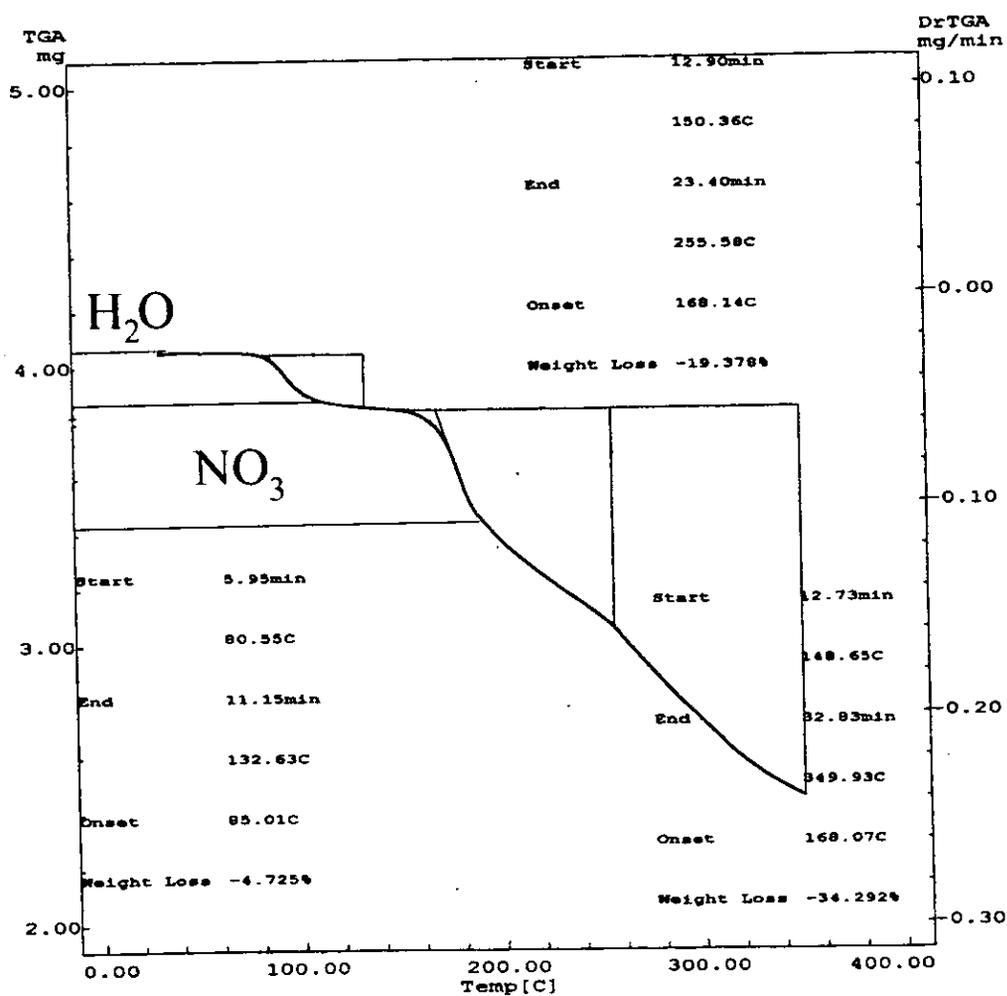


Figura 5.17 Análisis termogravimétrico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tomando en cuenta los análisis anteriores junto con el análisis elemental se propone un nitrato coordinado al metal además del nitrato iónico que muestra el infrarrojo.



Nitrato de tetraquis(2-metilimidazol) nitratocobalto(II)

En el espectro de IR de este compuesto, como ya se indicó, se observa la banda correspondiente a un NO_3^- iónico, por lo que no se observaron las bandas características de los NO_3^- coordinados al metal.

El espectro de reflectancia difusa es característico para un compuesto con geometría octaédrica (Figura 5.18) con bandas en $19,108\text{ cm}^{-1}$ y en $6,868\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a ν_3 y ν_1 .

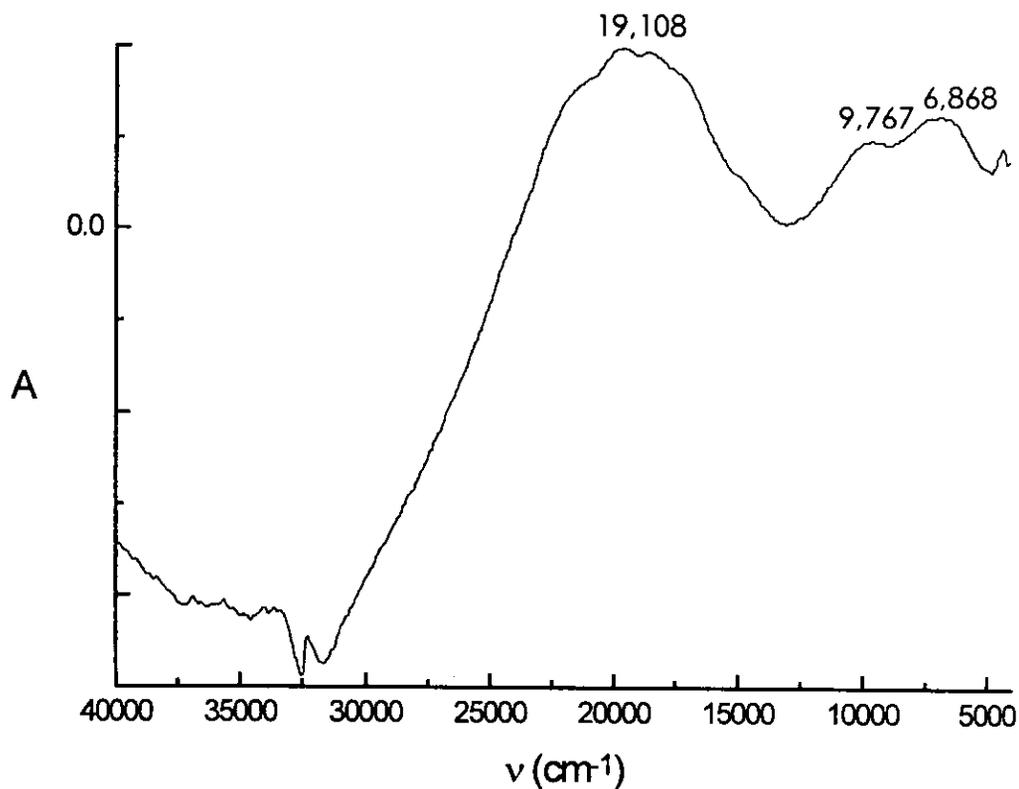


Figura 5.18 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

La susceptibilidad magnética dio un valor de momento magnético efectivo de 5.0 M.B.

El termograma (Figura 5.19) indica que hubo una pérdida en peso equivalente a una molécula de agua (18.21 g/mol) de cristalización, ya que ocurrió a una temperatura menor a 90 °C.

Con ayuda de los análisis anteriores y tomando en cuenta el análisis elemental se propone un nitrato coordinado al metal además del nitrato iónico que muestra el infrarrojo.

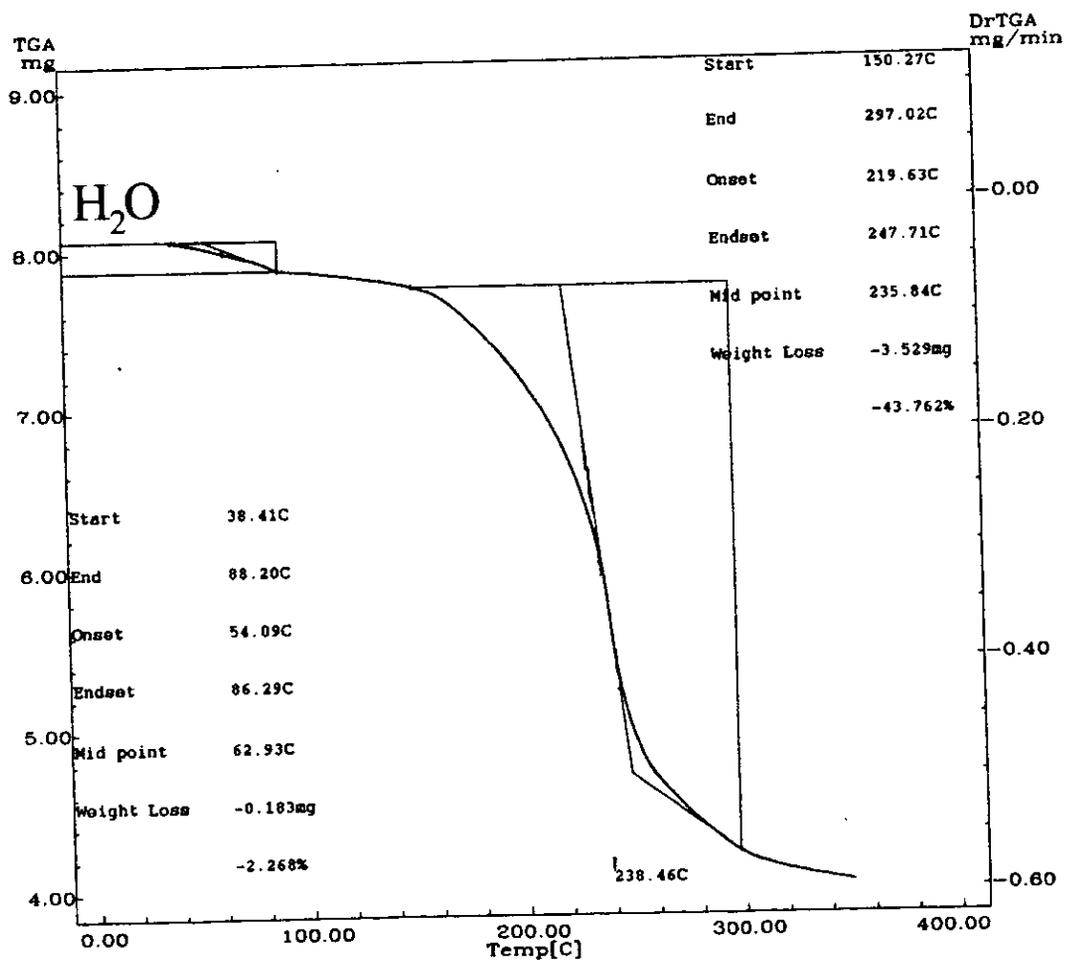


Figura 5.19 Análisis termogravimétrico del $[\text{Co}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Para este compuesto se propone que un nitrato en forma bidentada, y cuatro ligantes 2-miz están coordinados al metal en una geometría octaédrica.

5.3 Compuestos de cobre(II)

A continuación se discutirán los compuestos obtenidos con diferentes sales de cobre(II)

Los espectros de I.R. son muy similares a los ya descritos para cobalto(II) (Tabla 5.5)

Tabla 5.5 Algunas bandas de los I.R. (cm^{-1}) de compuestos de Cu(II)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
2-miz	1594	1594
$[\text{Cu}(\text{2miz})_2\text{Cl}_2]$	1618	1566
$[\text{Cu}(\text{2miz})_3\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1626	1568
$[\text{Cu}(\text{2miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1629	1568
$[\text{Cu}(\text{2miz})_3\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1622	1565
$[\text{Cu}(\text{2miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	- ^a	1566
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{2miz})_2]$	1626	1564
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{2miz})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	- ^a	1568

a: no se observan



Diclorobis(2-metilimidazol)cobre(II)

Para este compuesto de color café claro, el espectro electrónico (Figura 5.20) mostró una banda centrada en $12,190 \text{ cm}^{-1}$, que se encuentra en el intervalo esperado para compuestos de Cu(II) con geometrías tetraédricas o pentacoordinadas⁴¹; la banda a su izquierda indica una transferencia de carga centrada en $25,00 \text{ cm}^{-1}$

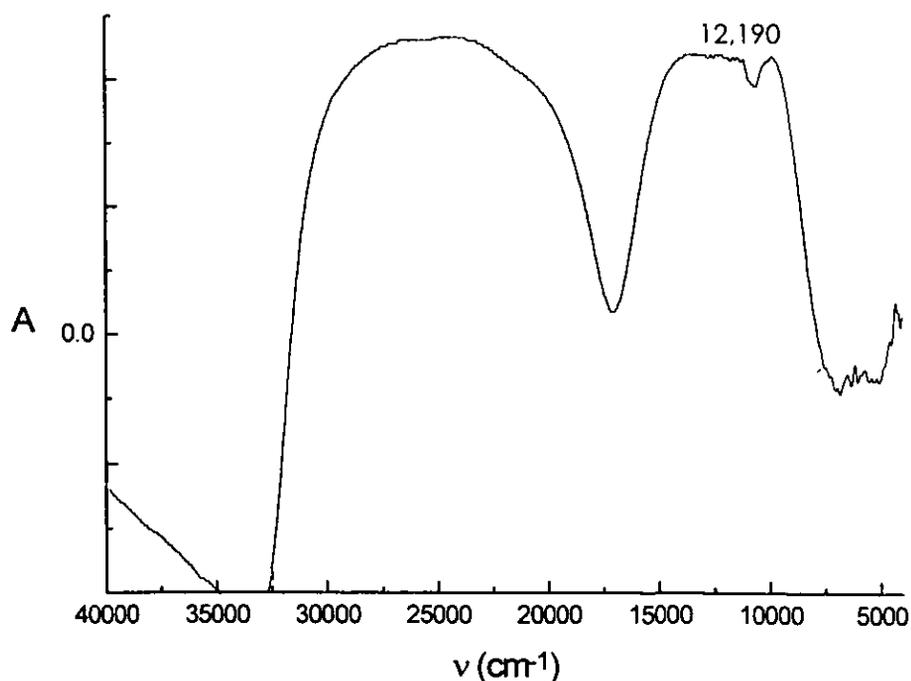


Figura 5.20 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$

En la Tabla 5.6 se muestran los datos de reflectancia difusa y susceptibilidad magnética de los compuestos de Cu(II).

Tabla 5.6 Compuestos de Cu con el ligante 2-metilimidazol

Compuesto	geometría	μ_{eff} (M.B.)
[Cu(2-miz) ₂ Cl ₂]	tetraédrica	2.2
[Cu(2-miz) ₃ Cl ₂]	B.T.	2.0
[Cu(2-miz) ₄ Cl]Cl	P.B.C.	1.7
[Cu(2-miz) ₃ Br ₂]	B.T.	1.89
[Cu(2-miz) ₄ Br]Br	P.B.C.	1.71

B.T = bipirámide trigonal, P.B.C. = pirámide de base cuadrada

La susceptibilidad magnética mostró un compuesto con un momento magnético efectivo calculado de 2.2 M.B., que corresponde a un compuesto de Cu(II) de geometría tetraédrica como informa la literatura⁴¹.

El análisis termogravimétrico (Figura 5.21) indica que no hay aguas de cristalización y después de 190 °C se descompone el compuesto.

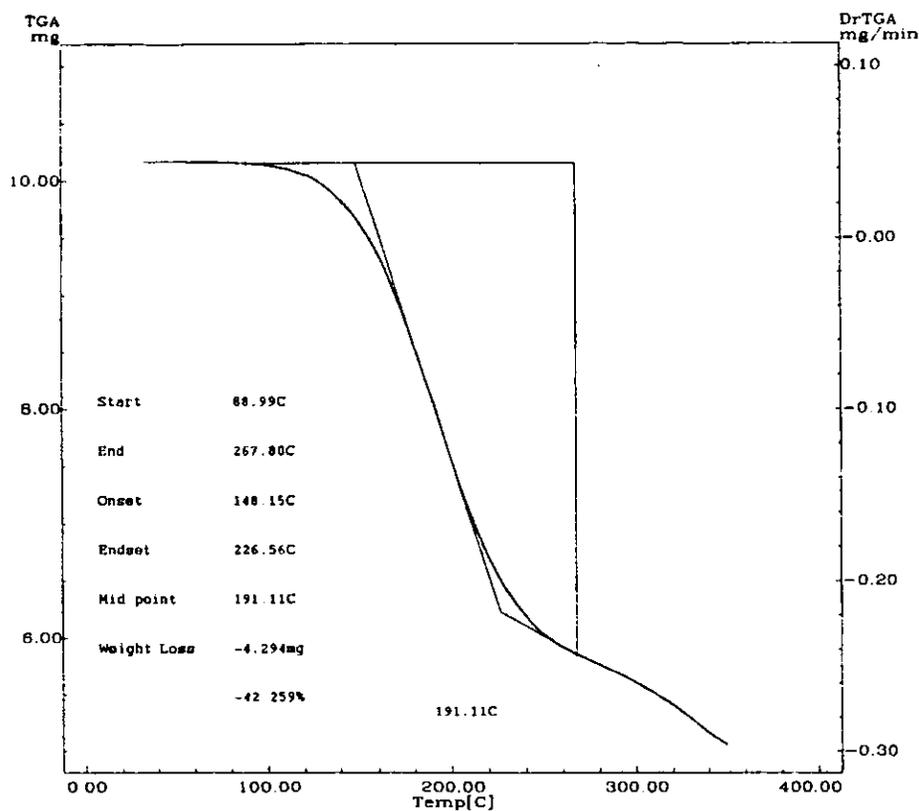


Figura 5.21 Análisis termogravimétrico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$

Para este compuesto se propone una geometría tetraédrica en donde dos moléculas de 2-miz y dos cloros están coordinados al metal.



Diclorotris(2-metilimidazol)cobre(II)

Este compuesto de color verde esmeralda muestra en su espectro de reflectancia difusa (Figura 5.22) una banda en $12,006\text{ cm}^{-1}$, lo que podría indicar una geometría pentacoordinada (de $10,500\text{ cm}^{-1}$ a $14,600\text{ cm}^{-1}$) y una banda de transferencia de carga en $27,500\text{ cm}^{-1}$, esto es, la transferencia de electrones de un orbital con carácter de metal a otro orbital con carácter de ligante o al revés.

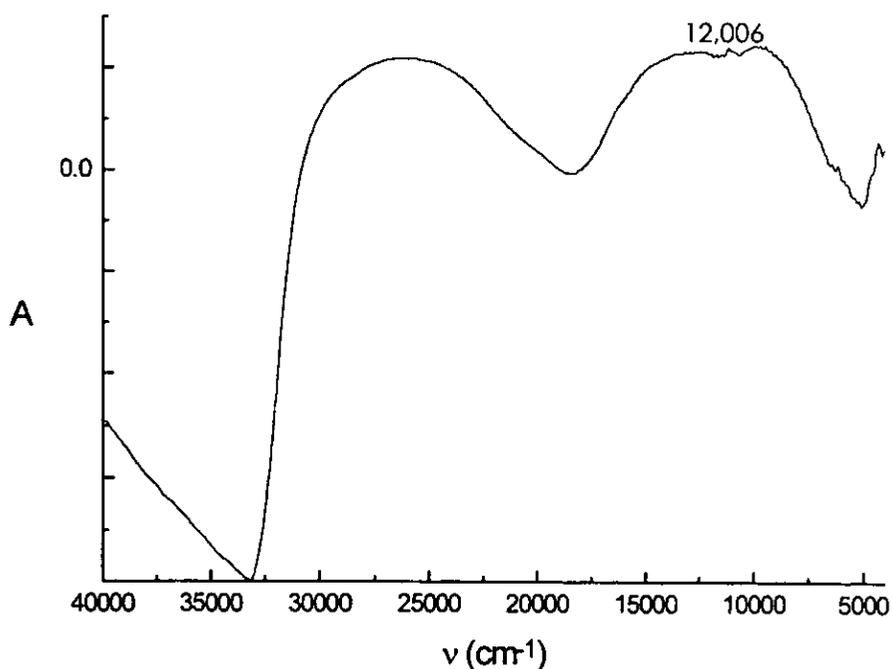


Figura 5.22 Espectro electrónico del compuesto [Cu(2-miz)₃Cl₂]

La medida de susceptibilidad magnética indica que el momento magnético efectivo es de 2.0 M.B.³⁹

El análisis termogravimétrico (Figura 5.23) muestra la descomposición del compuesto después de 180 °C.

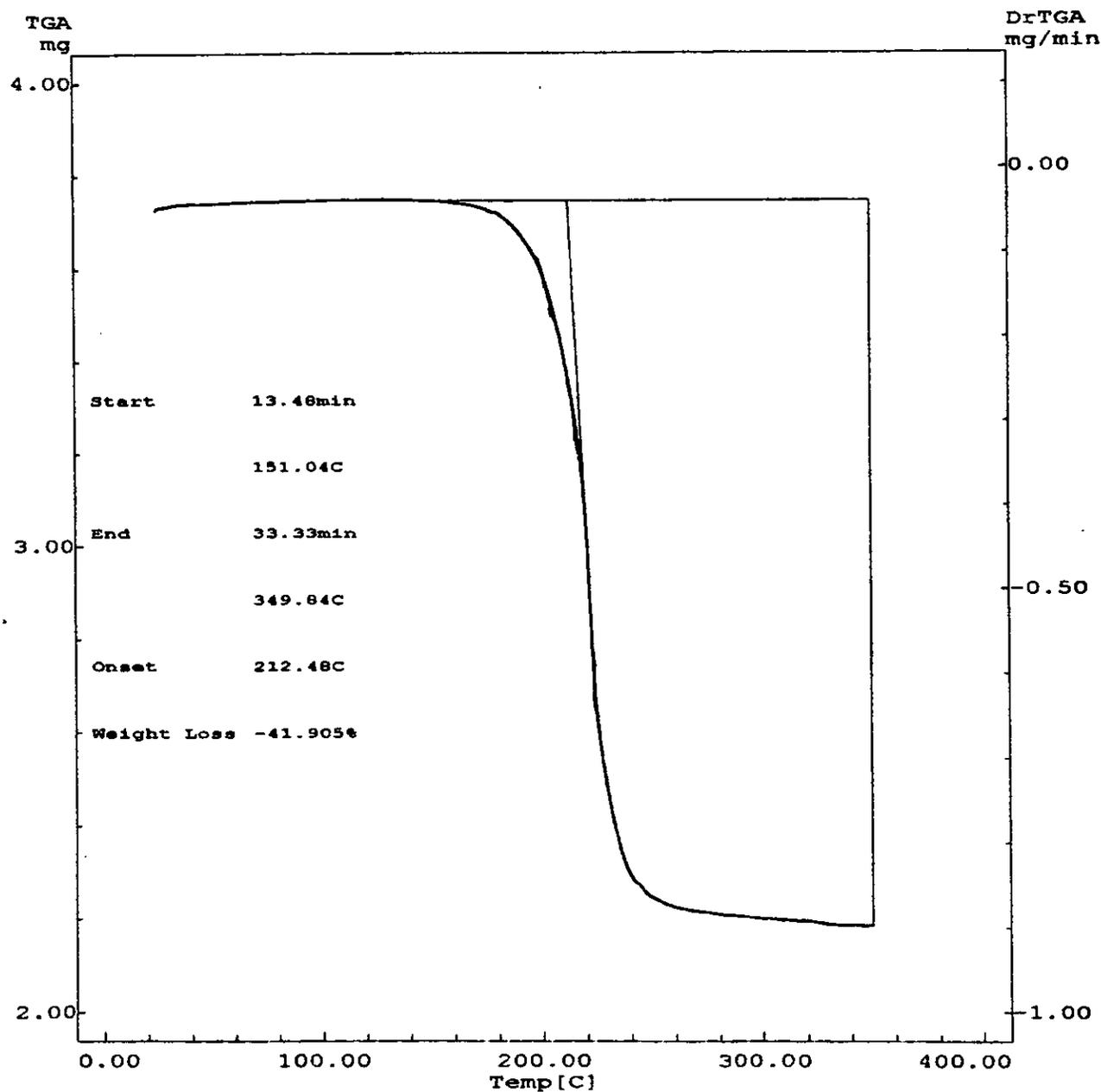


Figura 5.23 Análisis termogravimétrico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_3\text{Cl}_2]$

Para este compuesto fue posible obtener monocristales de color verde esmeralda y se llevó a cabo su estudio por difracción de rayos-X . En la Figura 5.24 se muestra la estructura del compuesto; los ángulos y distancias más importantes se incluyen en la Tabla 5.7. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice I.

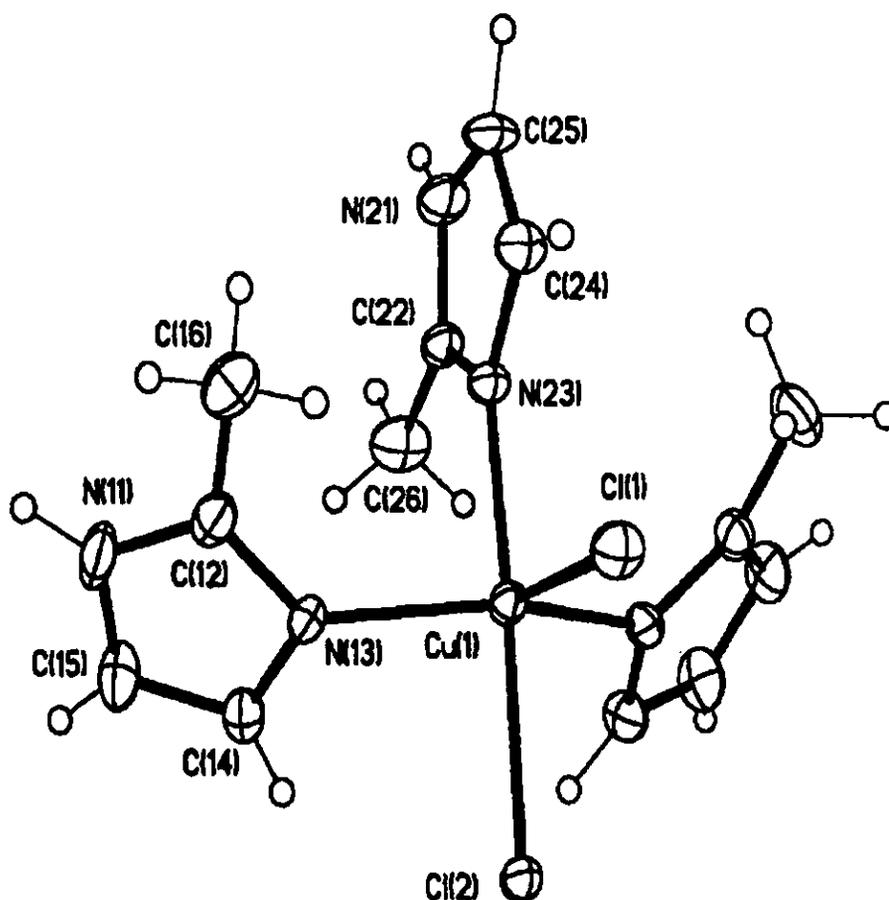
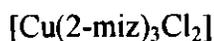


Figura 5.24 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_3\text{Cl}_2]$

El átomo de cobre(II) presenta una geometría de bipirámide trigonal en donde está coordinado a dos moléculas de 2-metilimidazol, Cu-N(13,13A) = 2.053(3) Å y un átomo de Cl(1), 2.510(2) Å en el plano ecuatorial. Los ángulos N(13,13A)-Cu-Cl(1) son de 110.43(9)° y el ángulo N(13)-Cu-N(13A) es de 139.0(2)°, lo que muestra un impedimento estérico entre los dos imidazoles, dando lugar a un ángulo mucho más abierto al esperado. Una posición axial se encuentra ocupada por el tercer 2-miz con una distancia de enlace más corta, Cu-N(23) = 2.004(4) Å a las que se encuentran en posición ecuatorial. Esto también se observa para el átomo de cloro axial, Cu-Cl(2) 2.324(2) Å; el ángulo N(23)-Cu-Cl(2) = 174.56(13)° está ligeramente distorsionado

Tabla 5.7 Distancias de enlace(Å) y ángulos (°) del compuesto



Distancias de enlace(Å)

	Distancia (Å)
Cu(1)-N(23)	2.004(4)
Cu(1)-N(13)	2.053(3)
Cu(1)-Cl(1)	2.510(2)
Cu(1)-N(13A)	2.053(3)
Cu(1)-Cl(2)	2.324(2)

Ángulos(°)

	Angulo(°)
N(23)-Cu(1)-N(13A)	89.62(10)
N(13A)-Cu(1)-N(13)	139.0(2)
N(13A)-Cu(1)-Cl(2)	88.47(9)
N(23)-Cu(1)-Cl(1)	95.11(13)
N(13)-Cu(1)-Cl(1)	110.43(9)
N(23)-Cu(1)-N(13)	89.62(10)
N(23)-Cu(1)-Cl(2)	174.56(13)
N(13)-Cu(1)-Cl(2)	88.47(9)

[Cu (2-miz)₄Cl]Cl

Cloruro de clorotetraquis(2-metilimidazol)cobre(II)

El espectro de reflectancia difusa para [Cu (2-miz)₄Cl]Cl (Figura 5.25) mostró una banda centrada en 14,997 cm⁻¹, la cual se encuentra dentro del intervalo esperado para compuestos pentacoordinados³⁹; sin embargo este espectro es diferente al discutido para el [Cu(2-miz)₃Cl₂] con una geometría de bipirámide trigonal, por lo que se podría proponer una geometría pentacoordinada diferente para [Cu (2-miz)₄Cl]Cl. La banda de transferencia de carga se encuentra en una posición similar a la del compuesto anterior.

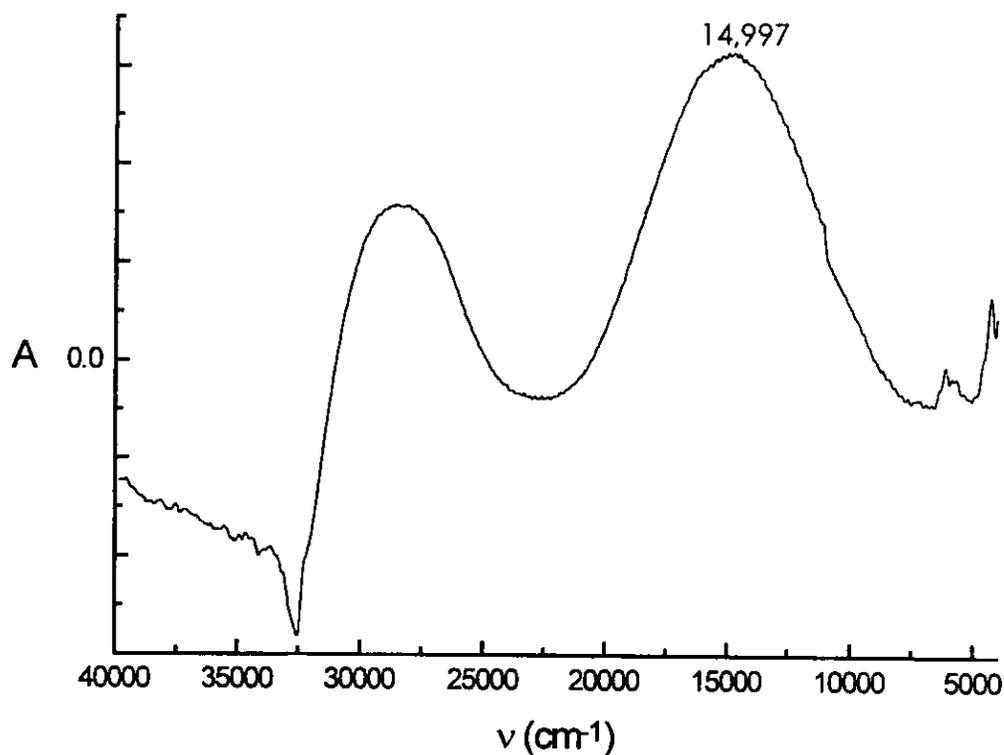


Figura 5.25 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$

La medida de susceptibilidad magnética es de 1.70 M.B. como es de esperar para un electrón desapareado (1.73B.M.)

El análisis termogravimétrico (Figura 5.26) muestra que el compuesto se descompone a una temperatura mayor a 200 °C.

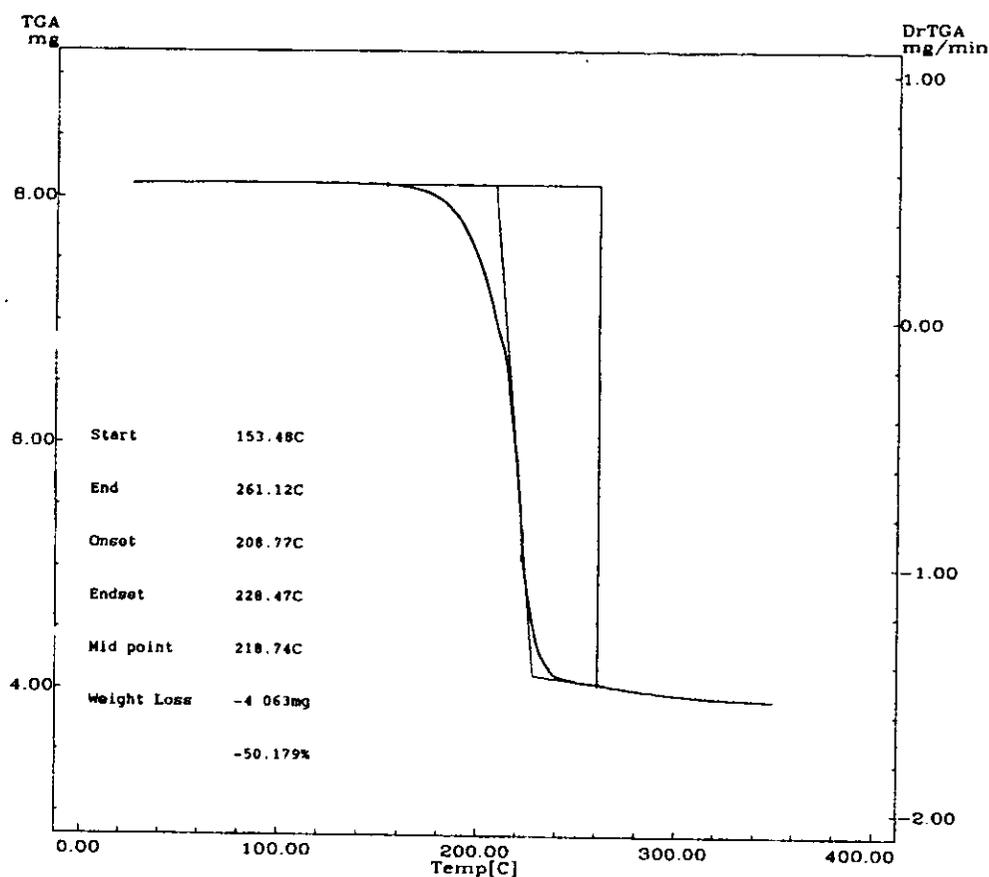


Figura 5.26 Análisis termogravimétrico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$

Se obtuvieron cristales azul marino del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y se determinó su estructura por difracción de rayos-X (Figura 5.27.). La Tabla 5.5 muestra las distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) del compuesto. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice II .

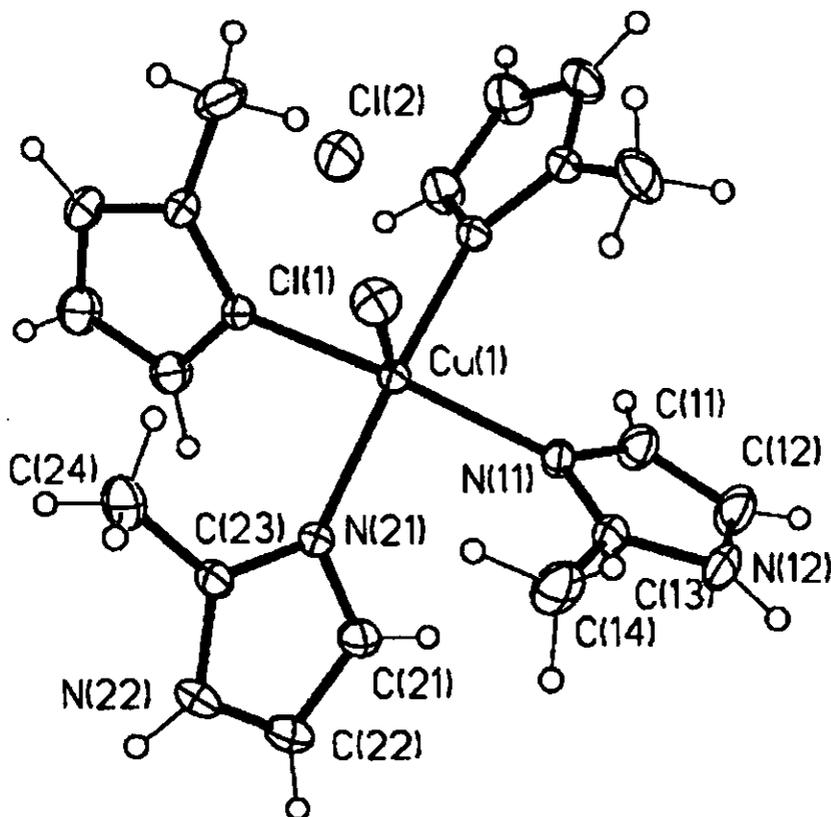


Figura 5.27 Difracción de rayos-X de el compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$

El compuesto presenta una geometría de pirámide de base cuadrada en donde los cuatro 2-miz están coordinados al átomo de cobre(II) en el plano ecuatorial. Las distancias Cu-N(21,21A,11,11A) son muy similares $\cong 2.026(3)$ Å y son más cortas que las que presentan los ligantes en el plano ecuatorial del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_3\text{Cl}_2]$. Los ángulos N-Cu-N son muy similares ($88.4(1)^\circ$ - $88.6(1)^\circ$), esto muestra que el compuesto es

Cl(1) es 2.606(1) Å y es más larga que ambas distancias Cu-Cl, ecuatorial y axial, en el compuesto con geometría bipirámide trigonal.

Tabla 5.8 Distancias de enlace (Å), ángulos (°) y puentes de hidrógeno del compuesto [Cu (2-miz)₄Cl]Cl

Distancias de enlace (Å)

	Distancia(Å)
Cu(1)-Cl(1)	2.510(2)
Cu(1)-N(21)	2.025(3)
Cu(1)-N(21A)	2.025(3)
Cu(1)-N(11)	2.028(3)
Cu(1)-N(11A)	2.028(3)

Ángulos(°)

	Ángulo(°)
Cl(1)-Cu(1)-N(11)	99.3(1)
N(11)-Cu(1)-N(21)	88.4(3)
N(11)-Cu(1)-N(11A)	161.4(2)
Cl(1)-Cu(1)-N(21A)	99.2(1)
N(21)-Cu(1)-N(21A)	161.5(2)
Cl(1)-Cu(1)-N(21)	99.2(1)
Cl(1)-Cu(1)-N(11A)	99.3(1)
N(21)-Cu(1)-N(11A)	88.6(1)
N(11)-Cu(1)-N(21A)	88.6(1)
N(11A)-Cu(1)-N(21A)	88.4(1)

Enlaces de hidrógeno

	Distancia(Å)
Cl(2)··· H(12)	2.370
Cl(2)··· H(22)	2.369
Cl(2)···H(13)	2.370
Cl(2)···H(23)	2.369

[Cu(2-miz)₃Br₂]

Dibromotris(2-metilimidazol)cobre(II)

El espectro de reflectancia difusa de [Cu(2-miz)₃Br₂] (Figura 5.28) mostró una banda centrada en 11,071cm⁻¹ y una banda de transferencia de carga. La similitud con el espectro al compuesto análogo con cloruros permite proponer una geometría de bipirámide trigonal para este compuesto. El desplazamiento de la banda que se observa al sustituir bromuros por cloruros es consistente con lo esperado.

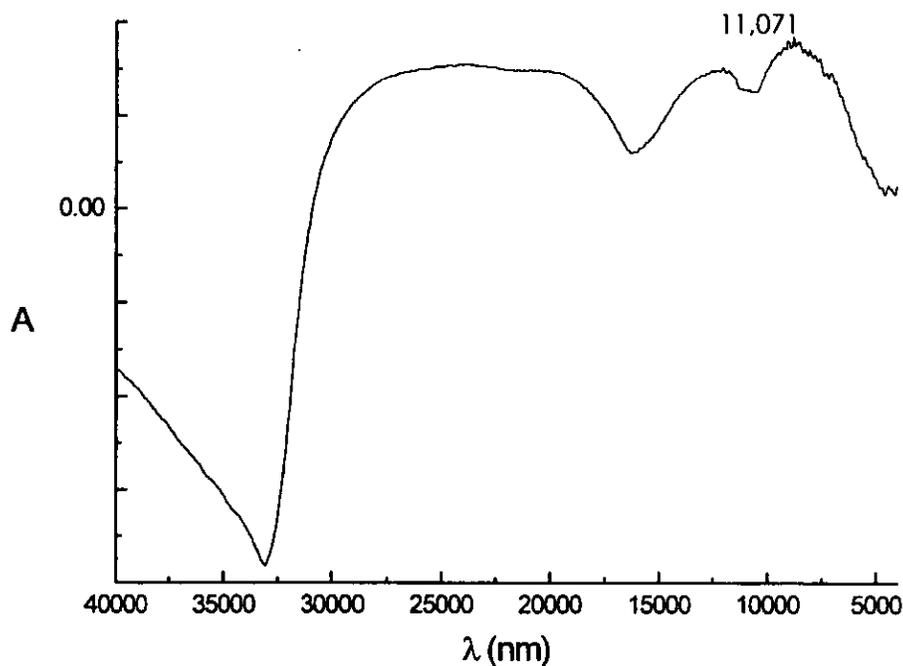


Figura 5.28 Espectro electrónico del compuesto [Cu(2-miz)₃Br₂]

El momento magnético efectivo es de 1.89 M.B que indica un compuesto de alto espín con un electrón desapareado.

El análisis termogravimétrico indica que hay una descomposición del compuesto después de 140 °C.

Dado que se determinó la estructura del compuesto análogo con cloros mediante difracción de rayos-X , que mostró que el compuesto tiene una geometría pentacoordinada tipo bipirámide trigonal, se propone para

$[\text{Cu}(\text{2-miz})_3\text{Br}_2]$ la misma geometría con dos 2-miz y un cloro en el plano ecuatorial, una molécula de 2-miz y un átomo de cloro en cada eje.

$[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}$

Bromuro de bromotetraquis(2-metilimidazol)cobre(II)

En el espectro de reflectancia difusa (Figura 5.29) se presenta una banda en $15,273 \text{ cm}^{-1}$; la banda ancha a mayor energía corresponde a una transferencia de carga. Este espectro es muy similar al del compuesto análogo con cloruros que presenta una geometría de pirámide de base cuadrada. El desplazamiento de la banda, al cambiar el átomo de cloro por uno de bromo, es menor al observado para los compuestos con geometría de bipirámide trigonal, donde se sustituyen en la esfera de coordinación del cobre(II) dos haluros.

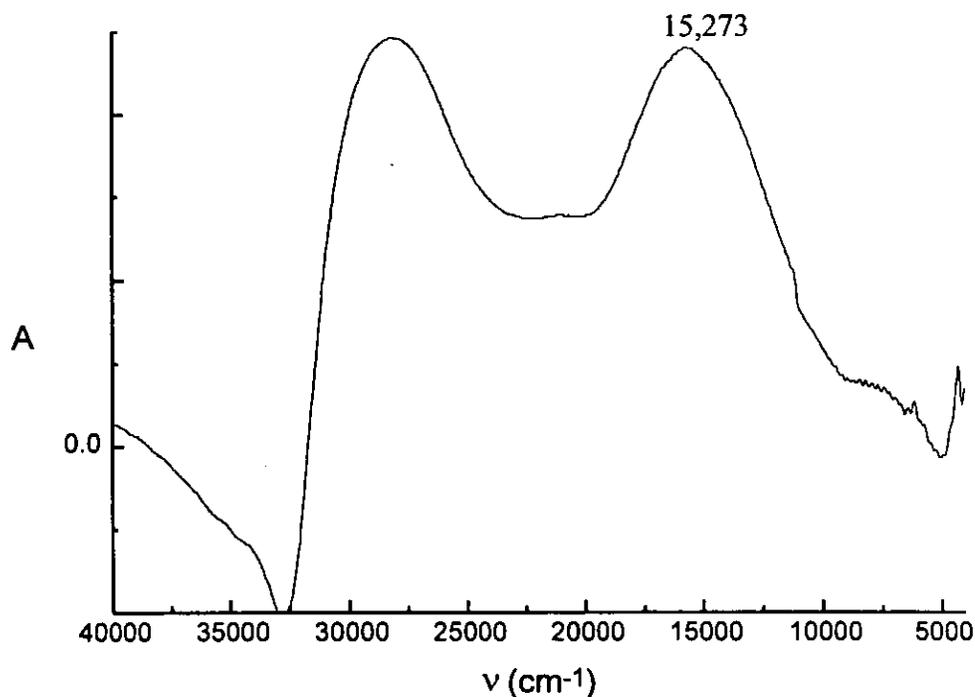


Figura 5.29 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}$

La susceptibilidad magnética dio un valor de momento magnético efectivo de 1.71 M.B. que es el esperado para un sólo electrón desapareado (1.73M.B.)

El análisis termogravimétrico muestra la descomposición del compuesto al rededor de 200 °C.

Se obtuvieron cristales de color azul marino del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}$ y se determinó su estructura por difracción de rayos-X (Figura 5.30). La Tabla 5.9 muestra los principales datos de distancias de enlace (Å) y longitudes($^\circ$). Los datos cristalográficos se pueden consultar en el apéndice III.

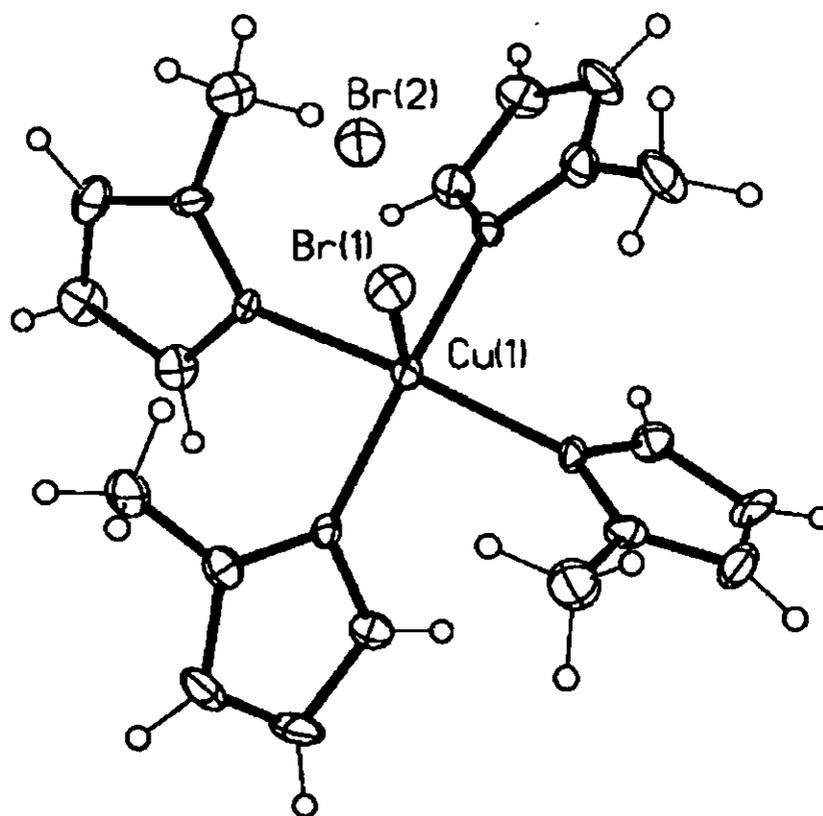


Figura 5.30 difracción de rayos-X del $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}$

Como en el compuesto análogo con cloros, éste compuesto presenta una geometría de pirámide de base cuadrada, en donde los cuatro ligandos 2-

miz están coordinados al átomo de cobre(II). En el plano ecuatorial las distancias Cu-N(21,21A,11,11A) son muy similares $\cong 2.015(7)$ Å, los ángulos N-Cu-N son idénticos ($88.8(3)^\circ$), lo que muestra que el compuesto es centrosimétrico.

Tabla 5.9 Distancias de enlace (Å) y ángulos del compuesto



Distancias de enlace (Å)

	Distancia(Å)
Cu(1)-Br(1)	2.857(3)
Cu(1)-N(21)	2.021(7)
Cu(1)-N(21A)	2.021(7)
Cu(1)-N(11)	2.010(7)
Cu(1)-N(11A)	2.010(7)

Ángulos ($^\circ$)

	Angulo($^\circ$)
Br(1)-Cu(1)-N(11)	98.2(3)
N(11)-Cu(1)-N(21)	88.8(3)
N(11)-Cu(1)-N(11A)	163.6(6)
Br(1)-Cu(1)-N(21A)	98.5(3)
N(21)-Cu(1)-N(21A)	163.0(6)
Br(1)-Cu(1)-N(21)	98.5(3)
Br(1)-Cu(1)-N(11A)	98.2(3)
N(21)-Cu(1)-N(11A)	88.8(3)
N(11)-Cu(1)-N(21A)	88.8(3)
N(11A)-Cu(1)-N(21A)	88.8(3)

Enlace de hidrógeno

	Distancia(Å)
Cl(2)···H(12)	2.370
Cl(2)···H(22)	2.369
Cl(2)···H(13)	2.370
Cl(2)···H(23)	2.369

El diagrama de la red cristalina indicó un arreglo supramolecular, donde se puede apreciar que el átomo de bromo que está afuera de la esfera de coordinación forma puentes de hidrógeno con los protones del nitrógeno imidazólico dando lugar a un arreglo sumamente simétrico (Figura 5.31).

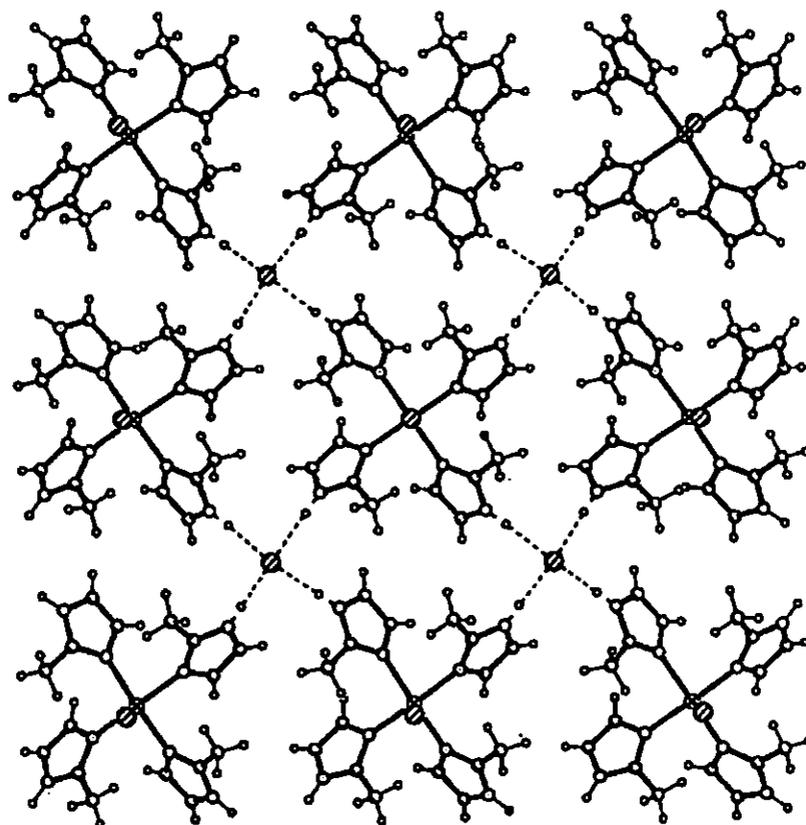
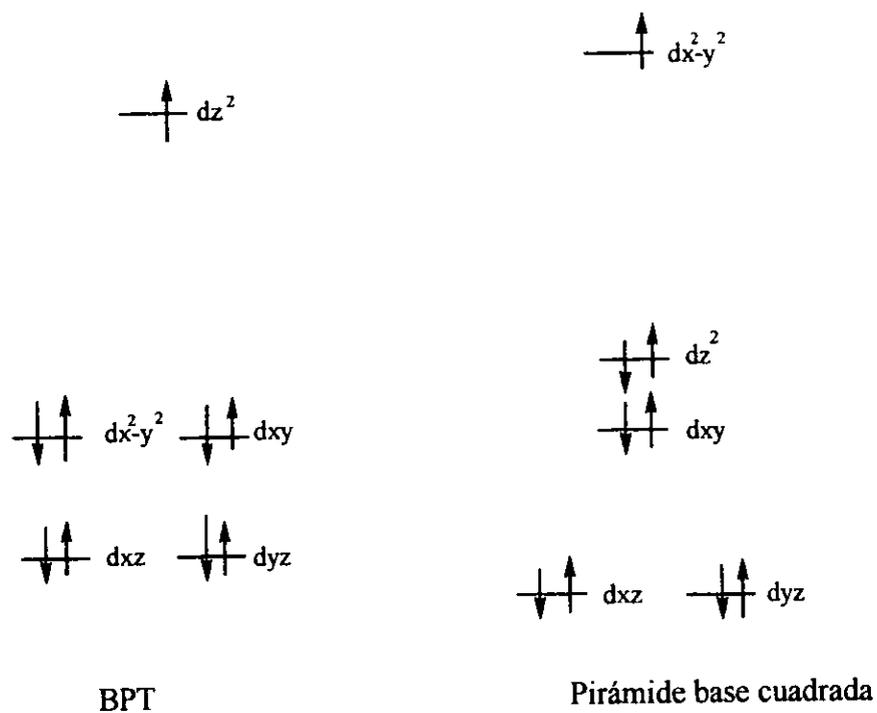


Figura. 5.31 Red cristalina del $[Cu(2-miz)_4Br]Br$

Se puede proponer que las bandas de los espectros que corresponden a una geometría bipirámide trigonal sean más simétricas que las bandas de una geometría piramidal de base cuadrada ya que, según la teoría de campo cristalino (véase el Esquema 5.2), en el caso de una bipirámide trigonal cualquiera de las dos transiciones permitidas de los electrones tendría la misma energía; esto se debe a que los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ son degenerados y las transiciones permitidas de la geometría piramidal de base cuadrada son de dos orbitales en diferentes niveles de energía d_{z^2} y d_{xy} ⁴⁰. Sin embargo en el $[\text{Cu}(\text{2-miz})_3\text{Br}_2]$ se observa un desdoblamiento en la banda de transición d-d indicando que la presencia de dos ligantes diferentes (Br, 2-miz) en el plano ecuatorial y dos ligantes diferentes (Br, 2-miz) en posiciones axiales genera un desdoblamiento. En cambio en el $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}$ los ligantes son iguales en el plano ecuatorial dando como resultado una geometría más simétrica.



Esquema 5.2 Desdoblamiento de los orbitales en geometrías pentacoordinadas.

Tabla 5.10

Compuestos de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con el ligante 2-metilimidazol

Compuesto	geometría	$\mu_{\text{fexp}}(\text{M.B.})$
$[\text{Cu}(\text{2-miz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	tetraédrica	2.2
$[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)] \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	octaédrica	1.9



Bis(2-metilimidazol)dinitratocobre(II)

En este caso, el espectro de IR indicó que los dos grupos NO_3^- están coordinadas al metal, ya que hay una banda desdoblada intensa y fina en la región de $1,380 \text{ cm}^{-1}$.

El espectro de reflectancia difusa (Figura 5.32) mostró una banda al rededor de $11,163 \text{ cm}^{-1}$ en el intervalo esperado para los compuestos tetraédricos de cobre(II). El hecho de que la banda sea poco simétrica indica que se trata de una geometría tetraédrica distorsionada; también se observa una banda de transferencia de carga en la misma región de los compuestos anteriores.

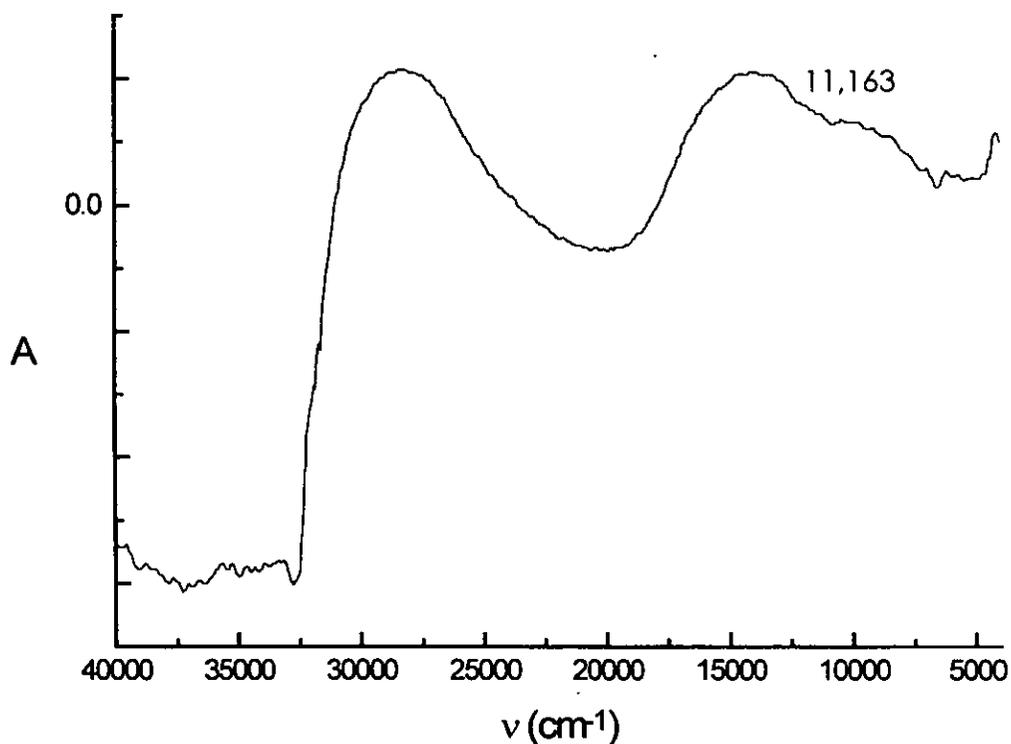


Figura 5.32 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

La medida de susceptibilidad magnética indicó un valor de momento magnético efectivo de 2.2 M.B. correspondiente al valor reportado para un compuesto de Cu(II).

El análisis de termogravimetría (Figura 5.33) indica que este compuesto tiene una molécula de agua (16 g/mol) de cristalización, que se pierde entre los 80 °C y 120 °C a temperaturas mayores el compuesto se descompone.

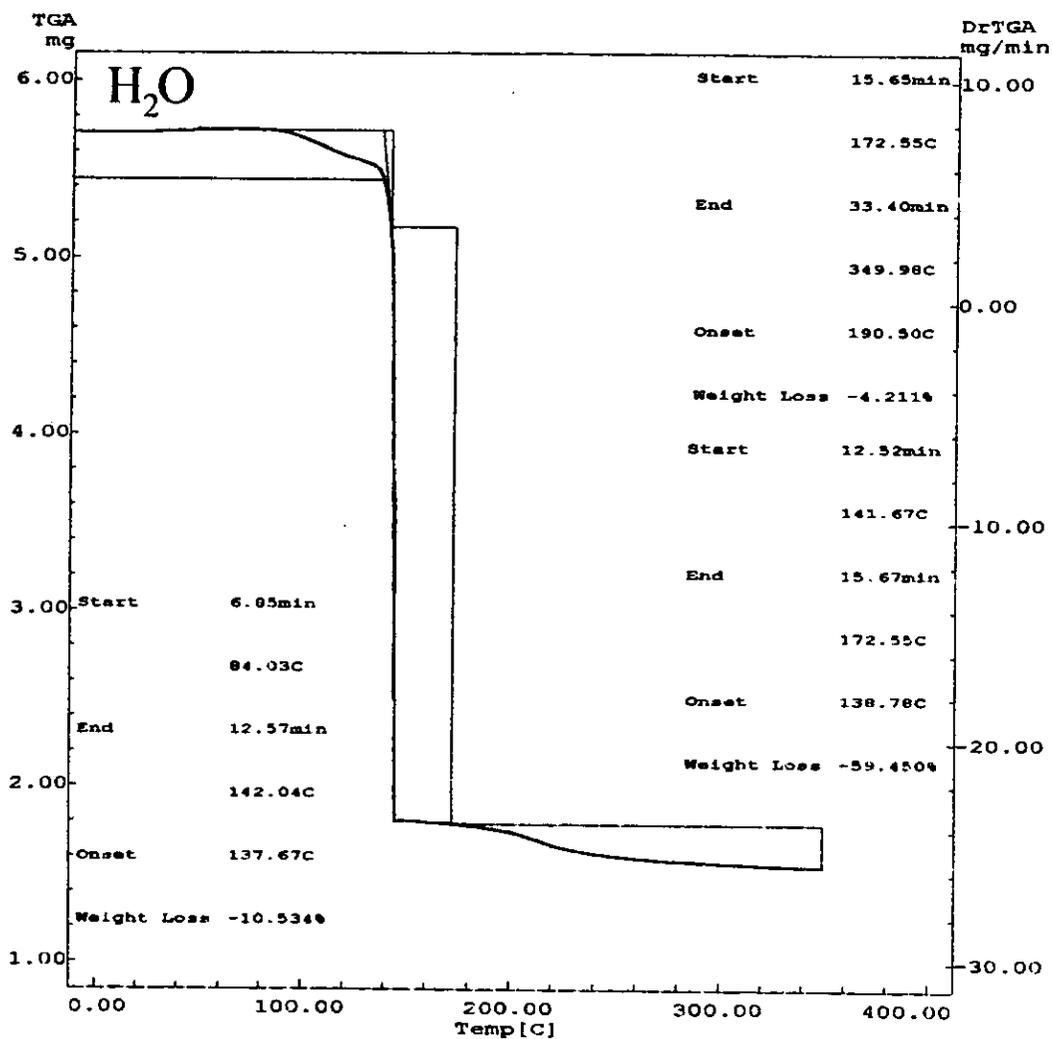


Figura 5.33 Análisis termogravimétrico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Aquí se propone un compuesto de geometría tetraédrica con dos moléculas de 2-miz y dos nitratos coordinados al metal.



Nitrato de tetraquis(2-metilimidazol) nitratocobre(II)

El espectro de I.R. mostró una banda intensa y ancha en $1,390 \text{ cm}^{-1}$ asignada a NO_3^- iónico.

El espectro de reflectancia difusa mostró una banda muy ancha centrada en $13,393 \text{ cm}^{-1}$ y una banda de transferencia de carga. La posición de esta banda permite proponer una estructura similar a los compuestos de pirámide de base cuadrada.

La susceptibilidad magnética dio un valor de 1.9 M.B^{41} correspondiente a un compuesto octaédrico de alto espín con un electrón desapareado.

El análisis termogravimétrico (Figura 5.34) mostró la pérdida de una molécula de agua (23 g/mol) de cristalización alrededor de $85.7 \text{ }^\circ\text{C}$ y la descomposición del compuesto a partir de $157.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

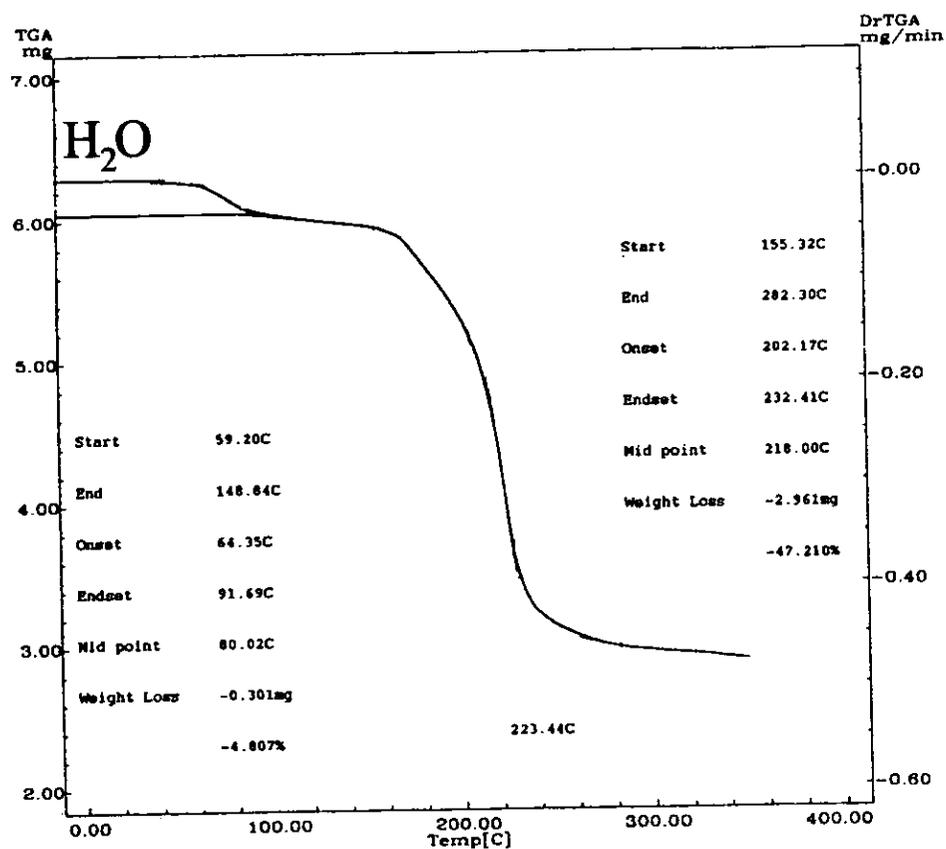


Figura 5.34 Análisis termogravimétrico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se propone un nitrato coordinado al metal en virtud del análisis elemental, mientras que hay otro nitrato iónico como indica el infrarrojo.

6. Conclusiones:

- Al cambiar la estequiometría de la reacción, con la misma sal se obtuvieron compuestos con diferentes geometrías y diferente número de ligantes.
- Con las mismas estequiometrías se obtuvieron compuestos con la misma geometría partiendo de sales diferentes con el mismo metal.
- El ligante resultó muy versátil a causa de su tamaño estabilizando una gran variedad de geometrías.
- Con Co(II) las geometrías fueron tetraédricas y octaédricas, mientras que con Cu(II) fueron pentacoordinadas tanto piramidal de base cuadrada como bipirámide trigonal.
- Para los compuestos de Co(II) tetraédricos se observó una correlación entre el número de ligantes en la esfera de coordinación del metal y el

desdoblamiento de campo cristalino $[\text{Co}(\text{2-miz})_4]\text{X}_2 > [\text{Co}(\text{2miz})_3\text{X}]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O} > [\text{Co}(\text{2miz})_2\text{X}_2]$

- Los resultados obtenidos son similares a los reportados en 1968 y 1969 excepto por los compuestos del tipo $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{X}]\text{X}$, ya que para estos compuestos se proponían geometrías tetraédricas u octaédricas. En este trabajo se encontró que se estabilizan geometrías de pirámide de base cuadrada que permiten asociaciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno dando lugar a arreglos supramoleculares.

7.Referencias:

1. Comprehensive Coordination Chemistry, The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds, G. Wilkinson Ed, FRS, 1990.
2. K. B. Pandeya and Ram N. Patel "Ternary Complexes of copper(II) with glycyglycine, glycyglycyglycine and some imidazoles", *Indian Journal of Chemistry*, **29A** (1990), 602.
3. K.Bpandeya,R.N.Patel, "Ternary complexers of copper(II) with L-histidine, aspartic acid and glutamic acid as primary ligands and substituted imidazoles as secondary ligands", *Indian Journal of Chemistry*, **30A** (1991), 193.
4. M.R. Mahmoud, A. A. A.Boraei and E.M. Abd Alla, Synthesis, "Characterization and Stability of Mixed Ligands Metal Complexes:M(II)-(aromatic acids)-(imidazoles)", *Afinidad L*, **445** (1993), 184.
5. R. Breslow, J.Hunt,R.Smiley y T. Tarnowski "Synthesis of Some Polyimidazole Ligands Related to Zinc Enzymes", *Jurnal American Chemical Society*, 1983, 5337.
6. Enzima Zn Lubert Stryer, Biochemistry ,Vol II,W.H. Feeman, U.S.A., 1988.
7. Transition Metal Chemistry, **5**, A series of Advances, Richard L. Carlin Ed, Marcel Dekker, London, 1969.

8. S. S. Bhaduri, N. Sapre and A. Basu, "Activation of Dioxygen by Cu^I Complexes containing 2,2'-Bipyridine or 1,10-Phenanthroline and 2-Methylimidazole", *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986),197 .
9. J.J.R. Fraústo de Silva, *The Biological Chemistry of the Elements. The Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press Oxford, 1991.
10. Amino Acids and Peptides a specialist periodical report a review of the literature published during 1986, Senior Reporter J.H.Jones, University of Oxford, **19**, Ed Royal Society of Chemistry, London, 1987.
11. K. Almeida, A. Rosas y N. Barba, La hemocianina: ¿existen los seres de sangre azul?, *Educación Química*, **7**, Num.1(1996), 36.
12. *Biological & Inorganic Copper Chemistry* , Kemeth D. Ed Kanlin, **1**, Ed. Adenine Press P.O.Box 355 Gulderland, New York, 1984.
13. Ana M. Fiabane, "BSC, The Principles of Bio-Inorganic Chemistry", *The Chemical Society London*, 1977.
14. René Lontine, *Copper proteines and Copper enzymes*, **II**, CRC press, EUA, 1984.
15. Blackburn, *Chemistry and Espectroscopy of Copper Monooxygenases*, *Bioinorganic Chemistry of Copper*, EUA, 1980.
16. H. C. Freeman, *Coordination Chemistry*, J. L. Larent Pergamon Press, Oxford, 1981.

17. R. Candin, M.M. Harding "Crystal and Molecular Structure of D-Histidino-L-Histidino Cobalt(II) Dihydrate" *J. Chem. Soc. (A)*, (1970), 390.
18. M.M. Harding, H.A. Long, "Crystal and Molecular Structure of Bis(L-histidino)cobalt(II) Monohydrate, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968), 2554.
19. B. Saekar, Y. Wigfield, "The structure of Copper(II)-Histidine Chelate" *Journal of Biological Chemistry*, (1967), 5572.
20. B. Evertsson, G. Lundgren, "On the Crystal Structure of Bis-L-histidine-Copper(II) Dinitrate Dihydrate" *Acta Chem. Scand.*, (1966), 2310.
21. H. M. Marques, J. H. Marsh, J. R. Mellor and O. Q. Munro "The Coordination of imidazoles and Its Derivatives by Aquocobalamin", *Inorganic Chemical Acta*, 170(1990), 259, 1989.
22. Peisach, Pulsed EPR Studies of Copper Proteins, *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Ed. By Kenneth D. Karlin, Zoltan Tyeklar, Chapman & Hall, USA, 1993.
23. F. Akhtar, F. Huq and A. C. Skapski "Crystal Structure of Nitratotetrakis(2-methylimidazole) cobalt(II) Nitrate-0.5 Ethanol", *J. Chem. Soc. Dalton*, (1971), 1353.
24. F. Lions, I. G. Dance, J. Lewis, Mono-chelate Complexes of Pyridine-2-aldehyde 2'-Pyridylhydrazone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967), 565.

25. W.J. Eilbeck, F. Holmes, Ch. E. Taylor y A. E. Underhill ,” Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes of 2-Metilimidazole”, *J.Chem.Soc.(A)*, 1968.
26. D.M.L. Goodgame, M. Goodgame and G.W. Rayner-Canham ”Spectroscopic Studies of Sustituted Imidazole Complexes. Y. Some Complexes of 2-Metilimidazole”, *Inorganica Chimica Acta*, (1969), 399.
27. J.Reedijk, Pyrazoles and imidazoles as ligands. Part XII, Recueil, (1972) 507.
28. S.E. Castillo-Blum y N. Barba-Behrens, “Coordination chemistry of some biologically active ligands”, *Coordination Chemistry Reviews*, (1999), 3.
29. N. Barba-Behrens, A.M. Mutio Rico, P. Joseph Nathan, R. Contreras, “Preparation and characterization of new transition metal complexes of nitroimidazoles”, *Polyhedron*, (1991), 10(12), 1333.
30. N. Barba-Behrens, J. Montes-Ayala y M.J. Rosales-Hoz, “Interesting coordination behaviour of an imidazole carboxylate towards copper (II) complexes where the metal ion is a chiral center”, *Transition Metal Chemistry*, (1994), 19(6), 575-581.
31. B. King-Diz, B. Lotina-Hennsen, J. Montes-Ayala, N. Barba Behrens y S.E. Castillo Blum”Characterization of the inhibition sites on photosynthesis by

coordination compounds of EMizCO with Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II), *Journal of Inorganic Biochemistry*, (1995), **59(2,3)**, 296.

32. B. King-Diaz, N. Barba Behrens, J. Montes-Ayala, S.E. Castillo Blum, C. Escartín Guzmán, I. Islas Prieto y B. Lotina-Hennsen “ Interference by nickel(II) salts and their emizco coordination compounds on the chloroplast redox chain”, *Z. Natuforsch*, (1998), **53c**, 987-994.

33. S. G. Padilla Garcia, Tesis de licenciatura, Equilibrio en disolucion de compuestos de coordinación, con 2-metilimidazol. Cineticas de formacion de compuestos M-L , U.N.A.M., Facultad de Química, México D.F. (1999).

34. Kraft, M. Ya; Kochergin, P. M.; Tsyganova, A.M.; Shlikhunova, E.N:USSR, 201, 418 (Cl.CO7d), 1967.

35. Zmojdzin Anddrezej; Grzeskowiak, Tomasz; Krzeminski Jacek, Pol. 58,122 (Cl.CO7d), 1966.

36. Vitan, Martin, Ciupea, Constantin, Rumania Ger.Offen 1,903, 614(Cl.CO7d), 1968.

37. E. Pretsch, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Alhambra, España, 1980.

38. A.B.P.Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Netherlands, 1986.

39. M. E. Quiroz Castro, Tesis de licenciatura, Compuestos de coordinación del tris(2-bencimidacilmetil)amina con iones metálicos :Síntesis y caracterización, U.N.A.M., Facultad de Química, Mexico D.F. (1996).
40. Albert Cotton, and Geoffrey Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Wiley-Intercience,U.S.A.,1988.
41. N.N. Greenwood and A. Earshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, U.K.,1984.

Apéndice I

Datos cristalográficos del [Cu(2-miz)₃Cl₂]

Formula empírica	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ Cu ₁ N ₆
Color	verde
Tamaño del cristal	0.4x0.3x0.05mm ³
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	Pnma
Dimensiones de la celda unitaria	a=14.352(2) b=13.335(1) c=8.512(1)Å
Z	4
Masa molecular	380.76
Densidad (calc.)	1.553g·cm ⁻³
Coefficiente de absorción	1.67mm ⁻¹
F(000)	780
R _{int}	4.37%

Distancias de enlace (Å) para [Cu(2-miz)₃Cl₂]

Enlace	Distancia
Cu(1)-N(23)	2.004(4)
Cu(1)-N(13)	2.053(3)
Cu(1)-Cl(1)	2.510(2)
Cu(1)-N(13A)	2.053(3)
Cu(1)-Cl(2)	2.324(2)
N(11)-C(12)	1.346(5)
C(12)-N(13)	1.328(5)
N(13)-C(14)	1.377(5)
N(11)-C(15)	1.352(6)
C(12)-C(16)	1.471(6)
C(14)-C(15)	1.351(6)
N(21)-C(22)	1.349(8)
N(21)-C(25)	1.356(9)
C(22)-N(23)	1.326(7)
N(23)-C(24)	1.376(8)
C(24)-C(25)	1.342(9)

Distancias de enlaces hidrógeno (Å) intermoleculares

Enlace	Distancia
Cl(1)...H(21A)	2.436
Cl(2)...H(26A)	2.523
Cl(2)...H(11A)	2.469
Cl(2)...H(24A)	2.757

Ángulos de enlace (°) del [Cu(2-miz)₃Cl₂]

N(23)-Cu(1)-N(13A)	89.62(10)	N(23)-Cu(1)-N(13)	89.62(10)
N(13A)-Cu(1)-N(13)	139.0(2)	N(23)-Cu(1)-Cl(2)	174.56(13)
N(13A)-Cu(1)-Cl(2)	88.47(9)	N(13)-Cu(1)-Cl(2)	88.47(9)
N(23)-Cu(1)-Cl(1)	98.11(13)	N(13A)-Cu(1)-Cl(1)	110.43(9)
N(13)-Cu(1)-Cl(1)	110.43(9)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	90.33(6)
C(12)-N(11)-C(15)	108.8(4)	N(13)-C(12)-N(11)	109.3(4)
N(13)-C(12)-C(16)	127.5(4)	N(11)-C(12)-C(16)	123.1(4)
C(12)-N(13)-C(14)	106.5(3)	C(12)-N(13)-Cu(1)	130.0(3)
C(14)-N(13)-Cu(1)	121.1(3)	C(15)-C(14)-N(13)	109.0(4)
C(14)-C(15)-N(11)	106.4(4)	N(23)-C(22)-N(21)	109.3(5)
C(22)-N(21)-C(25)	108.3(5)	N(21)-C(22)-C(26)	124.8(6)
N(23)-C(22)-C(26)	125.9(5)	C(22)-N(23)-Cu(1)	123.5(4)
C(22)-N(23)-C(24)	106.6(5)	C(25)-C(24)-N(23)	109.1(6)
C(24)-N(23)-Cu(1)	129.9(4)	C(24)-C(25)-N(21)	106.7(6)

Apéndice II

Datos cristalográficos del [Cu(2-miz)₄Cl]Cl

Formula empírica	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ CuN ₈
Color	Azul
Tamaño del cristal	0.3x0.3x0.3 mm ³
Sistema cristalino	Ortorrombico
Grupo espacial	Pnn2
Dimensiones de la celda unitaria	a=9.814(1) b=9.818(1) c=10.858(1)Å
Volumen	1046.24(17)Å ³
Z	2
masa molecular	462.87
Densidad(calc.)	1.469g·cm ⁻³
Coefficiente de absorción	1.32mm ⁻¹
F(000)	478
R _{int}	4.33%

Distancias de enlace (Å) para [Cu(2-miz)₄Cl]Cl

Enlace	Distancia
Cu(1)-Cl(1)	2.606(1)
Cu(1)-N(21)	2.025(3)
Cu(1)-N(21A)	2.025(3)
Cu(1)-N(11)	2.028(3)
Cu(1)-N(11A)	2.028(3)
N(11)-C(11)	1.377(6)
C(11)-C(12)	1.341(7)
N(12)-C(13)	1.357(5)
N(21)-C(21)	1.377(6)
C(21)-C(22)	1.349(7)
N(22)-C(23)	1.335(5)
N(11)-C(13)	1.336(5)
C(12)-N(12)	1.354(7)
C(13)-C(14)	1.478(7)
N(21)-C(23)	1.333(5)
C(22)-N(22)	1.354(7)
C(23)-C(24)	1.490(7)

Distancias de enlace hidrógeno

Enlace	Distancia
Cl(2)...H(12)	2.370
Cl(2)...H(22)	2.369
Cl(2)...H(13)	2.370
Cl(2)-H(23)	2.369

Ángulos de enlace (°) para [Cu(2-miz)₄Cl]Cl

Cl(1)-Cu(1)-N(11)	99.3(1)	Cl(1)-Cu(1)-N(21)	99.2(1)
N(11)-Cu(1)-N(21)	88.4(1)	Cl(1)-Cu(1)-N(11A)	99.3(1)
N(11)-Cu(1)-N(11A)	161.4(2)	N(21)-Cu(1)-N(11A)	88.6(1)
Cl(1)-Cu(1)-N(21A)	99.2(1)	N(11)-Cu(1)-N(21A)	88.6(1)
N(21)-Cu(1)-N(21A)	161.5(2)	N(11A)-Cu(1)-N(21A)	88.4(1)
Cu(1)-N(11)-C(11)	124.1(3)	Cu(1)-N(11)-C(13)	130.3(3)
C(11)-N(11)-C(13)	105.7	N(11)-C(11)-C(12)	110.4(4)
C(11)-C(12)-N(12)	105.9(4)	C(12)-N(12)-C(13)	108.9(4)
N(11)-C(13)-N(12)	109.1(4)	N(11)-C(13)-C(14)	127.8(4)
N(12)-C(13)-C(14)	123.1(4)	Cu(1)-N(21)-C(23)	130.9(3)
Cu(1)-N(21)-C(21)	123.8(3)	N(21)-C(21)-C(22)	110.0(4)
C(21)-N(21)-C(23)	105.2(3)	C(22)-N(22)-C(23)	108.9(4)
N(21)-C(23)-N(22)	110.1(4)	N(21)-C(23)-C(24)	127.0(4)
N(22)-C(23)-C(24)	122.9(4)	C(21)-C(22)-N(22)	105.8(4)

Apéndice III

Datos cristalográficos del compuesto [Cu(2-miz)₄Br]Br

Formula empírica	C ₁₆ H ₂₄ Br ₂ CuN ₈
Color	Azul
Tamaño del cristal	0.2 x 0.2x 0.2 mm ³
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnn2
Dimensión de la celda unitaria	a= 9.917(2) b=9.914(1) c=10.922(1)Å
Volumen	1073.8(3) Å ³
Z	2
Masa molecular	551.79
Densidad(calc.)	1.707 g·cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	4.76 mm ⁻¹
F(000)	550
R _{int}	2.88%

Distancias de enlace en Å para compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}$

Enlace	Distancia
Cu(1)-Br(1)	2.857(3)
Cu(1)-N(21)	2.021(7)
Cu(1)-N(21A)	2.021(7)
Cu(1)-N(11)	2.010(7)
Cu(1)-N(11A)	2.010(7)
N(11)-C(11)	1.389(14)
C(11)-C(12)	1.371(16)
N(12)-C(13)	1.344(16)
N(21)-C(21)	1.368(14)
C(21)-C(22)	1.359(16)
N(22)-C(23)	1.342(16)
N(11)-C(13)	1.313(15)
C(12)-N(12)	1.372(19)
C(13)-C(14)	1.498(21)
N(21)-C(23)	1.330(14)
C(23)-C(24)	1.481(21)
C(22)-N(22)	1.338(18)

Distancias de enlace de hidrógeno

Enlace	Distancia
Br(2)...H(12)	2.540
Br(2)...H(22)	2.548
Br(2)...H(13)	2.540
Br(2)...H(23)	2.548