

00523  
44



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

NUEVOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN  
DE Co(III) Y Cr(III) CON LIGANTES  
BENCIMIDAZÓLICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
Q U Í M I C A  
P R E S E N T A  
XIOMARA QUEZADA BUENDÍA



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2003

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Martha Rodríguez Pérez</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. Silvia Elena Castillo Blum</b>
<b>1er sup.</b>	<b>Prof. Rafael Moreno Esparza</b>
<b>2do sup.</b>	<b>Prof. Erika Martín Arrieta</b>

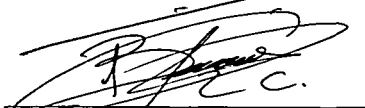
**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica  
División de Estudios de Postgrado  
Facultad de Química, U.N.A.M.**

**Asesora**

  
**Drá. Silvia Elena Castillo Blum**

**Sustentante**

  
**Xiomara Quezada Buendía**

**A MIS PADRES, BERTHA E ISAAC**

**A MI HERMANO, MOISES**

**A MI TIO, PEDRO**

**Gracias por darme tanto**

## **Agradecimientos**

**A la Dra. Silvia E. Castillo Blum por el apoyo incondicional y asesoría en esta tesis.**

**A la Dra. Noráh Barba Behrens por el apoyo durante estos años.**

**A la I. Q. Marta Rodríguez Pérez por todo su apoyo y enseñanza durante la carrera y en el subprograma 121.**

**A la Dra. Erika Martín Arrieta por su asesoría durante el subprograma 121.**

**A la Dra. Rosalinda Contreras y a la candidata a Dra. Adriana Ruiz E. por la síntesis del ligante 2-(*o*-hidroxifenil)benzimidazol.**

**A la Q. Marisela Gutiérrez F. por la obtención de los espectros de Infrarrojo.**

**A la Q.F.B. Nayeli López, Q.F.B. Yeni Islas F. y Q. Margarita Guzmán V. por la determinación de los datos de Análisis Elemental Orgánico.**

**A la Q.F.B. Rosa Isela del Villar M. y al M en C. Oscar Salvador Yañez M. por los estudios de RMN.**

**A la Q. Margarita Portilla B. por la realización del espectro de termogravimetría.**

**A la Q. Georgina A. Duarte L. Y a la Q.F.B. Margarita Guzmán V. por la determinación de los espectros de masas.**

**Al Dr. Sylvain Bernès por la resolución de las estructuras cristalinas.**

**Al proyecto DGAPA IN23800 por el apoyo económico otorgado para la realización de esta tesis.**

**A la UNAM, a la Facultad de Química y a la verdadera Huelga del 99 por la gran educación y experiencia que me brindaron.**

## **Gracias a:**

**A toda mi familia, por lo bueno y lo malo que hemos compartido, que al final, todo es parte de la vida.**

**Al abuelo Toño y al abuelo Adrián por ser los pilares de la familia, además de darme posada y asilo político.**

**A mi tío David y a Vero por estar siempre que los necesitamos.**

**A Eduardo y Diego por tantas risas, bromas y momentos agradables que nos regalan.**

**A Israel Hernández por su apoyo y ayuda brindada a mí y a toda la familia.**

**A mis siempre amigos y cómplices en las buenas y en las malas: Sibila, Omar y Jorge.**

**A mis amigos de generación y a mis amigos de la huelga, en especial a los de "Oceánica".**

**A Mireya y Donají por su amistad y por ser personas que valen la pena.**

**A mis amigos Omar, Israel A. e Israel L. y George por su valiosa ayuda, por acompañarme y por sufrir conmigo todo este proceso de la tesis.**

**A mis "hermanos" del 214: Juan, Yamilet, Yolia, Hiram y Jessica y a mi "primo" del 211: Yoe; quienes me soportaron un buen rato y con quienes compartí buenos momentos.**

**A Horacio por su amistad y su gran ayuda.**

**A Pati Fierro por su amistad y por ser una gran persona.**

**A Adriana y Julio, mis amigos del CINVESTAV, por la valiosa ayuda en esta tesis.**

**Y a todas aquellas personas que se han cruzado en mi camino y de una u otra manera han dejado huella.**

**El trabajo realizado en esta tesis fue presentado en los siguientes eventos académicos:**

**35<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry**

**Trabajo:** NMR Studies and Crystallography of Co(III) Complexes with 2-Pyridyl Benzimidazole

**Autores:** Xiomara Quezada-Buendía, Silvia E. Castillo-Blum, Agueda E. Cenicerós-Gómez, Noráh Barba-Behrens, Sylvain Bernés

**Lugar:** Heidelberg, Alemania.

**Fecha:** Julio 21-26 de 2002.

**4<sup>o</sup> Taller de Química Cinvestav "Jóvenes en la investigación"**

**Trabajo:** Estudios de RMN y Cristalografía de compuestos de Co(III) con 2-(2'-piridil)benzimidazol y 2-(1-H-benzimidazol-2-il)fenol

**Ponente:** Xiomara Quezada Buendía

**Lugar:** México, D.F.

**Fecha:** Noviembre 6-8 de 2002.

**7<sup>th</sup> International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry**

**Trabajo:** NMR STUDIES AND CRYSTALLOGRAPHY OF THE CO(III) COMPLEX WITH 2-(1H-BENZIMIDAZOLE-2-YL)PHENOL, AND ITS CR(III) ANALOGUE.

**Autores:** Xiomara Quezada-Buendía, Silvia E. Castillo-Blum, Rosalinda Contreras, Sylvain Bernés

**Lugar:** Guanajuato, Gto. México

**Fecha:** 1-5 de Abril, 2003.

**1<sup>er</sup> Encuentro de Química Inorgánica**

**Trabajo:** Estudios de RMN y Cristalografía de compuestos de Co(III) con 2-(2'-piridil)benzimidazol y 2-(1-H-benzimidazol-2-il)fenol y sus análogos con Cr(III)

**Autores:** Xiomara Quezada-Buendía, Silvia E. Castillo-Blum, Rosalinda Contreras, Sylvain Bernés

**Lugar:** Cuernavaca Morelos. México

**Fecha:** Junio 11-13 de 2003.



# Índice

<b>Abreviaturas</b>	<b>1</b>
<b>Resumen</b>	<b>3</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>10</b>
<b>3. Objetivos</b>	<b>16</b>
<b>4. Características generales y espectroscópicas del 2-(2'-piridil)bencimidazol (2Hpb)</b>	<b>17</b>
4.1. Características generales.	17
4.2. Caracterización espectroscópica.	18
4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo.	18
4.2.2. Espectroscopía de RMN $^1\text{H}$ y RMN $^{13}\text{C}$ .	19
4.2.3. Espectroscopía electrónica.	22
<b>5. Características generales y espectroscópicas del 2-(<i>o</i>-hidroxifenil)bencimidazol (2Hfb)</b>	<b>25</b>
5.1. Características generales.	25
5.2. Caracterización espectroscópica.	26
5.2.1. Espectroscopía de infrarrojo.	26
5.2.2. Espectroscopía de rayos-X.	27
5.2.3. Espectroscopía de RMN $^1\text{H}$ y RMN $^{13}\text{C}$ .	28
5.2.4. Espectroscopía electrónica.	31

<b>6. Desarrollo experimental</b>	<b>33</b>
6.1. Reactivos.	33
6.2. Instrumentación.	34
6.3. Síntesis de los compuestos de coordinación.	37
6.3.1. Síntesis de las materias primas $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ y $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .	37
6.3.2. Síntesis de los compuestos de coordinación de cobalto.	38
6.3.3. Síntesis de los compuestos de coordinación de cromo.	39
<b>7. Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
7.1. Compuestos de coordinación de Co(III).	41
7.1.1. Caracterización espectroscópica por IR y reflectancia difusa de los compuestos de Co(III).	44
7.1.2. Caracterización por difracción de rayos-X de los compuestos de Co(III).	49
7.1.2.1. Caracterización del compuesto $[\text{Co}(\text{2pb})_3]\cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .	49
7.1.2.2. Caracterización del compuesto $[\text{Co}(\text{2fb})_3]\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ .	55
7.1.3. Caracterización por conductividad eléctrica de los compuestos de Co(III).	63
7.1.4. Caracterización por técnicas de resonancia magnética nuclear de los compuestos de Co(III).	64
7.1.4.1. RMN del compuesto $[\text{Co}(\text{2pb})_3]\cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .	64
7.1.4.2. RMN del compuesto $[\text{Co}(\text{2fb})_3]\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ .	68

7.1.5. Caracterización por espectroscopía electrónica en disolución de los compuestos de Co(III).	72
7.2. Compuestos de coordinación de Cr(III).	75
7.2.1. Caracterización espectroscópica por IR y reflectancia difusa de los compuestos de Cr(III).	77
7.2.2. Caracterización por conductividad eléctrica de los compuestos de Cr(III).	83
7.2.3. Caracterización por espectroscopía electrónica en disolución de los compuestos de Cr(III).	84
8. Conclusiones	87
9. Referencias	89
<b>Anexo</b>	
Resumen de la Determinación Estructural del compuesto $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .	I
Resumen de la Determinación Estructural del compuesto $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	XII

## Abreviaturas

$\mu_{\text{eff}}$	momento magnético efectivo
$^{\circ}\text{C}$	grados centígrados
$^{\circ}$	grados
2-acpy-sbdt	2-acetilpiridin-S-bencilditiocarbazato
2-acpy-smdt	2-acetilpiridin-S-metilditiocarbazato
2amb	2-(aminometil)bencimidazol
2fb	2-( <i>o</i> -hidroxifenil)bencimidazol desprotonado
2gb	2-guanidinobencimidazol
2Hb	2-hidroxibencimidazol
2Hfb	2-( <i>o</i> -hidroxifenil)bencimidazol
2Hpb	2-(2'-piridil)bencimidazol
2pb	2-(2'-piridil)bencimidazol desprotonado
4tb	2-(4-tiazolil)bencimidazol
A	absorbancia
$\text{\AA}$	Amstrongs
ab	2-aminobencimidazol
bbimpy	2,6 bis(2-bencimidazolil)piridina
CE	electroforesis capilar (Capillary Electrophoresis)
cit	citocromo
cm	centímetros
COSY	espectroscopía de correlación (Correlated Spectroscopy)
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO- $d_6$	dimetilsulfóxido deuterado
emizco	5-metilimidazol-4-carboxilato de etilo
en	etilendiamina
ESIPT	transferencia protónica intramolecular en el estado excitado (Excited State Intramolecular Proton Transfer)
exp.	experimental
<i>fac</i>	facial
g	gramos
g/mol	gramos por mol
Gram(+)	Gram positivas
HETCOR	correlación heteronuclear (Heteronuclear Correlation)
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography)
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento
Kcal	kilocalorías
KJ	kilojoules
M	molar (mol por litro)

MB	magnetones de Bohr
mer	meridional
mL	mililitros
mm	milímetros
mmol	milimol
NIR	infrarrojo cercano (Near InfraRed)
nm	nanómetros
ntb	tris(2-bencimidazolilmetil)amina
ox <sup>2-</sup>	oxalato
P <sub>680</sub>	pigmento P <sub>680</sub>
ppm	partes por millón
py	piridina
RMN	resonancia magnética nuclear
T	transmitancia
teo.	teórico
TGA	análisis termogravimétrico
Tmpa	tris(2-piridilmetil)amina
UV-Vis	ultravioleta-visible
v/v	volumen por volumen
$\delta_i$	deformación en el plano
$\delta_o$	deformación fuera del plano
$\mu\text{S}$	microsiemens
v	estiramiento
$v_i$	transición electrónica

## Resumen

En esta tesis se presentan las condiciones óptimas para la síntesis de nuevos compuestos de coordinación trisquelato de Co(III) con los ligantes 2(2'-piridil)bencimidazol (**2Hpb**) y 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (**2Hfb**), a partir del complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  y de los análogos de Cr(III), partiendo de  $\text{CrCl}_3$  anhidro.

Se sintetizaron y caracterizaron los siguientes compuestos de coordinación de Co(III) :  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El nuevo compuesto de coordinación dinuclear de Cr(III) sintetizado es:  $[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Se encontraron las condiciones de reacción para mejorar el rendimiento en la obtención del compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

La caracterización en estado sólido se realizó por espectroscopía de IR, espectroscopía de absorción electrónica por la técnica de reflectancia difusa, susceptibilidad magnética y análisis elemental. En disolución se llevó a cabo la caracterización de los compuestos por espectroscopía electrónica. Para los compuestos de Co(III), se emplearon también las técnicas de cristalografía de rayos-X, técnicas de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN  $^1\text{H}$  HETCOR y RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY. Se utilizó además espectrometría de masas y análisis TGA para la caracterización del compuesto dinuclear  $[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

## 1. Introducción

En las últimas décadas, la investigación científica en todas las áreas, ha venido desarrollándose a pasos agigantados. Un ejemplo de ello es que en los últimos treinta años, la química de los compuestos bencimidazólicos (figura 1.1 y figura 1.2) ha tomado un auge enorme, pues a pesar de que los primeros compuestos sintetizados se informan a finales del siglo XIX<sup>1</sup>, en la actualidad siguen desarrollándose nuevas técnicas de síntesis<sup>2</sup> y se ha encontrado un gran número de propiedades y aplicaciones novedosas.

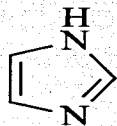


Figura 1.1. Imidazol

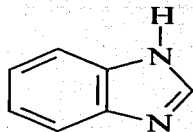
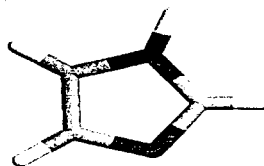
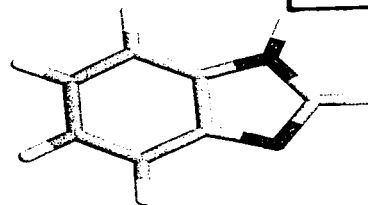


Figura 1.2. Bencimidazol



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Los derivados del imidazol son conocidos como inhibidores de la corrosión y el manchado en metales y aleaciones<sup>3,4</sup>. Se ha informado que los bencimidazoles que tienen grupos alquílicos, pueden unirse a una superficie metálica formando una delgada capa que

protege al metal de la corrosión<sup>4</sup>. Recientemente se observó que el bencimidazol, 2-aminobencimidazol (**2ab**), 2-(2'-piridil)bencimidazol (**2Hpb**), 2-(aminometil)bencimidazol (**2amb**) y el 2-hidroxibencimidazol (**2Hb**), ilustrados en la figura 1.3; son efectivos inhibidores de la corrosión de hierro producida por ácido clorhídrico<sup>3</sup>. En este contexto, se ha indagado las propiedades de las monocapas formadas en la interfase aire-agua y la coordinación de los derivados bencimidazólicos con iones metálicos de transición<sup>4</sup>; así como el efecto que se obtiene al usar derivados sin cadenas alquílicas<sup>5</sup>.

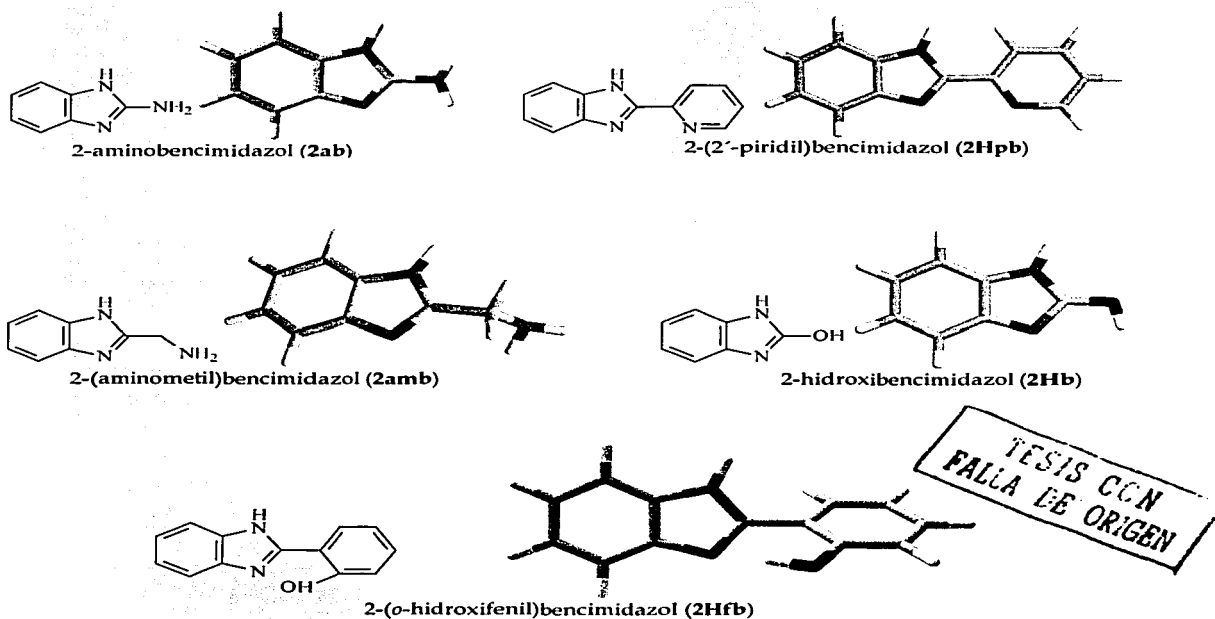


Figura 1.3. Estructura química de algunos derivados bencimidazólicos



El 2ab y el 2Hfb (figura 1.3) son derivados bencimidazólicos sumamente interesantes que presentan el fenómeno de fluorescencia<sup>6-17</sup>, el cual es una herramienta muy utilizada en técnicas analíticas, ensayos inmunofluorescentes e inmunofluorométricos, estudios en la conformación de proteínas, detección de compuestos en HPLC, electroforesis capilar (CE), entre otras<sup>8,10,15</sup>. En ambas moléculas y en algunos de sus derivados se han realizado estudios fotofísicos de reacciones de transferencia protónica intramolecular en el estado excitado (ESIPT)<sup>6-12</sup> debido a su importancia en el entendimiento de las reacciones ultrarrápidas a nivel molecular, así como su uso siendo estabilizadores y/o protectores de luz UV en polímeros<sup>6,8,10,15</sup>, como "laser dyes"<sup>6,8,10,12,15,17</sup>, materiales fotocromáticos<sup>6,8,15</sup>, detectores de radiación de alta energía y como quimiosensores<sup>10</sup>, por mencionar algunos.

Otra propiedad de los bencimidazoles es que son componentes activos envueltos en una gran variedad de procesos biológicos<sup>18-25</sup>; algunos son componentes de fungicidas<sup>19,26-28,32</sup>, bactericidas<sup>19,29,30</sup> y herbicidas<sup>28</sup>; son utilizados en antibióticos<sup>19,30</sup>, antihelmínticos<sup>20,22,26,28,31,32</sup> y en medicamentos para la amibiasis<sup>30</sup>. Pueden presentar actividad antiprotozoaria<sup>30,31</sup>, antiviral<sup>30</sup> y antineoplásica<sup>30</sup> e incluso son usados en el tratamiento de enfermedades parasitarias<sup>26,27</sup>. Ejemplo de estos derivados bencimidazólicos es el conocido Omeprazol (5-metoxi-2-[[[4-metoxi-3,5-dimetil-2-piridinil]metil]sulfonil]-1H-bencimidazol), que desde su introducción al mercado en los años 70, ha sido un medicamento muy utilizado en el tratamiento de problemas gástricos y reflujo esofageal como potente antiácido y antiulcerativo<sup>24</sup>(figura 1.4).

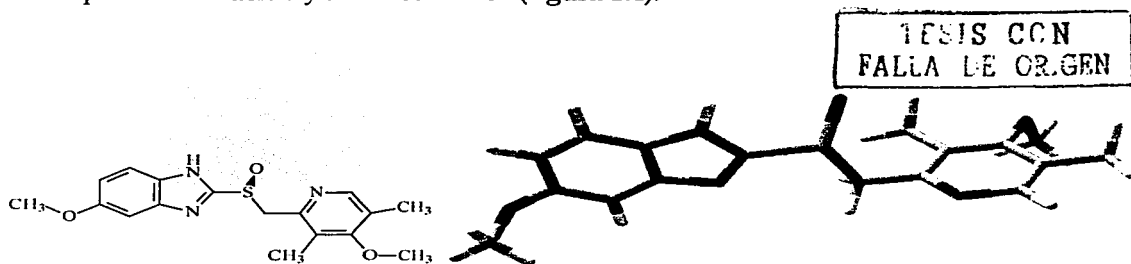


Figura 1.4. Estructura química del Omeprazol

El Aztemizol (1-[(4-fluorofenil)metil]-N-[1-[2-(4-metoxifenil)etil]-4-piperidinil]-1H-bencimidazol-2-amina) es un reconocido antihistamínico utilizado también en gran demanda (figura 1.5)<sup>24</sup>.

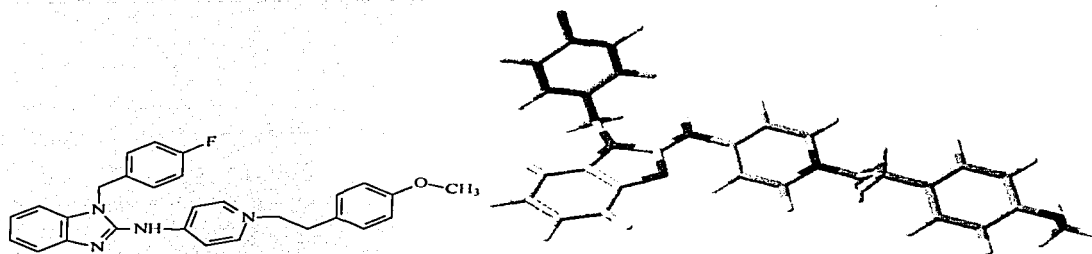


Figura 1.5. Estructura química del Aztemizol

El tiabendazol (2-(4'-tiazolil)bencimidazol) es un compuesto frecuentemente utilizado como agente antihelmíntico y fungicida, además de ser sumamente usado en enfermedades parasitarias en humanos y animales (figura 1.6)<sup>26,27,32</sup>.

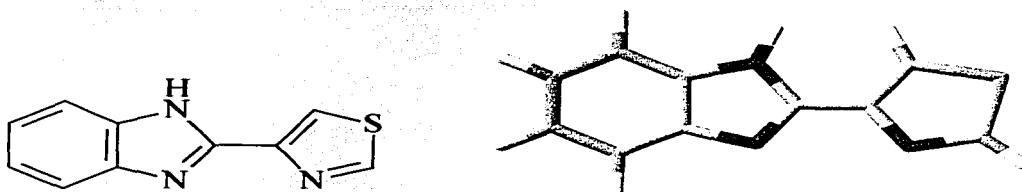


Figura 1.6. Estructura química del tiabendazol

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El 2-guanidinobencimidazol (**2gb**) y algunos de sus derivados, muestran propiedades biológicas, por ejemplo, como agentes bloqueadores de los canales de sodio, disminuye la secreción de ácidos gástricos y muestra propiedades de hipoglicemia e hipotensión<sup>19</sup> (figura 1.7). También se ha informado que los amidinobencimidazoles (figura 1.8) presentan actividad bactericida frente a microorganismos patógenos Gram (+)<sup>33</sup>.

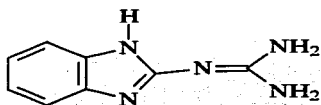


Figura 1.7. Estructura química del **2gb**

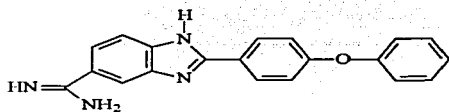
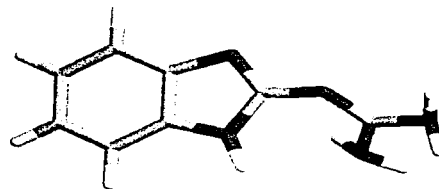
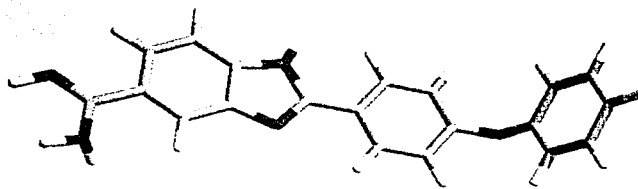


Figura 1.8. Estructura química de un derivado del amidinobenzimidazol



Los benzimidazoles, al poseer átomos donadores (figura 1.1), pueden ser utilizados como agentes quelatantes<sup>18,27,28,32,34</sup>. En fechas recientes, se ha ampliado la investigación en el campo de la bioinorgánica, con interés particular en la búsqueda del papel que desempeñan los iones metálicos en los sistemas biológicos<sup>26,34-36</sup> y más aún si éstos van unidos a ligantes con actividad biológica. Las áreas de investigación de la bioinorgánica se

TESIS CON  
FALLA LE ORIGEN

basan en aquellos elementos que tienen interés biológico<sup>37</sup>, por lo que son tres las principales áreas de estudio:

a) El estudio de los elementos esenciales. Denominados así porque son necesarios para el correcto funcionamiento del metabolismo de los seres vivos; éstos se subdividen en elementos abundantes por encontrarse en el organismo en grandes cantidades (gramos); y en elementos vestigiales, que se encuentran en pequeñas cantidades, que van desde miligramos a microgramos.

Los principales elementos abundantes son: Na, Mg, K, Ca, así como C, O, P, S y Cl. Los elementos vestigiales abarcan a: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, B, Se, S, Fe I.

b) Estudio de elementos con interés farmacológico. Son utilizados en el tratamiento de ciertas enfermedades o en el diagnóstico de las mismas al presentar actividad farmacológica. Ejemplo de estos elementos son Pt, Au, Ga, Ti, Tc y Ru.

c) Elementos tóxicos. Son aquellos cuya presencia en un ser vivo puede perturbar seriamente su metabolismo. Los elementos de este tipo más conocidos son Hg, Tl, Pb, As y U.

Dentro de este campo de investigación, nos hemos interesado en la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de iones metálicos con ligantes bencimidazólicos de interés biológico.

## 2. Antecedentes

El imidazol y sus derivados son representantes típicos de un gran grupo de ligantes heterocíclicos con nitrógeno como átomo donador. Compuestos de coordinación de metales de transición con N-heterociclos, han atraído considerablemente la atención en años recientes en vista de su posible actividad catalítica y su importancia biológica. Estos complejos han servido de modelos de la estructura, así como de la reactividad de los iones metálicos en diversos sistemas biológicos<sup>38-40</sup>; ejemplo de ello son los compuestos dinucleares de Fe(III) con ligantes imidazol y puentes oxo que son de interés como análogos del sitio activo en las proteínas de hierro no-hemo<sup>38</sup>, incluso se han realizado estudios de las propiedades electroquímicas de compuestos de Co(II) con el 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (**bbimpy**) como modelo de diversos sistemas biológicos<sup>41</sup>.

Se ha informado la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con una gran variedad de ligantes derivados del bencimidazol, así como sus propiedades y aplicaciones biológicas. Se conoce la síntesis y caracterización de compuestos de 2-(salicilidienimina)bencimidazol con V(V) y Mo(VI) (figura 2.1), los cuales presentan actividad como antiamibianos, incluso mayor que el Metronidazol, que es el fármaco actualmente utilizado contra *Entamoeba histolítica*, protozooario causante de la amibiasis<sup>42</sup>.

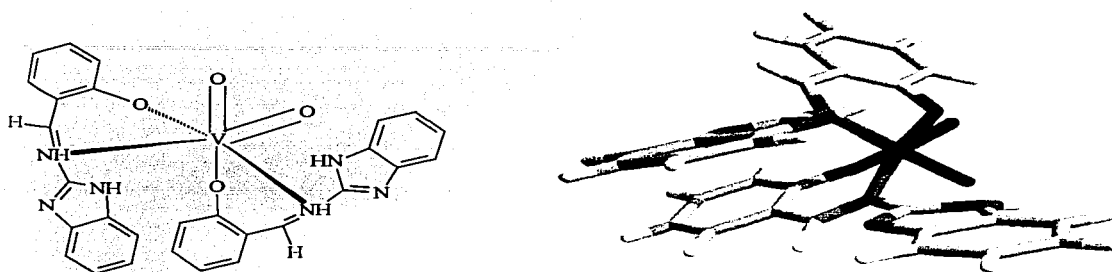


Figura 2.1. Compuesto de coordinación de vanadio con 2-(salicilidienimina)bencimidazol

Asimismo, estudios realizados tanto en compuestos de oxoperoxomolibdeno(VI) con 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (2Hfb)<sup>42</sup>, figura 2.2, como en compuestos de Ru(II) con 2-(2'-piridil)bencimidazol (2Hpb), 2-acetilpiridin-*S*-metilditiocarbazato (2-acpy-smdt) y 2-acetilpiridin-*S*-bencilditiocarbazato (2-acpy-sbdt)<sup>29</sup> han mostrado tener buena actividad como antiamicobianos. Se ha informado que algunos bencimidazoles hidroxisustituídos muestran la mejor actividad contra enterovirus, lo cual ha sido atribuido a su habilidad para coordinarse a iones metálicos<sup>42</sup>.

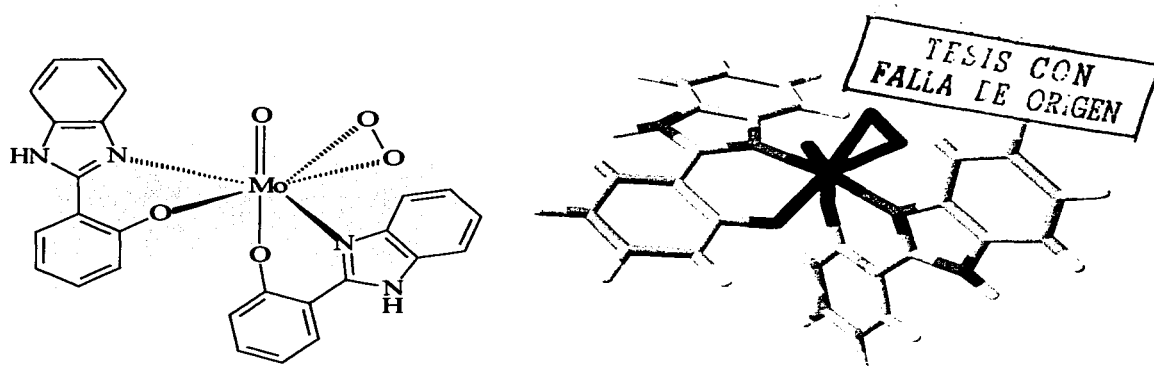
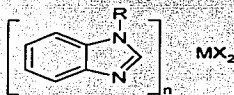


Figura 2.2. Compuesto de coordinación de oxoperoxomolibdeno(VI)

También se han empleado compuestos de Cu(II) y Ag(I) con 2Hpb como bactericidas por presentar una considerable actividad contra *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Shigella flexneri* y *Candida albicans*<sup>43</sup>.

Compuestos de coordinación con N-trimetilsililpropilbencimidazol, del tipo



donde R=Me<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, n=2 y MX<sub>2</sub>=CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> y AgNO<sub>3</sub> (figura 2.3), muestran gran potencial *in vitro* contra diferentes tipos de tumores<sup>43</sup>.

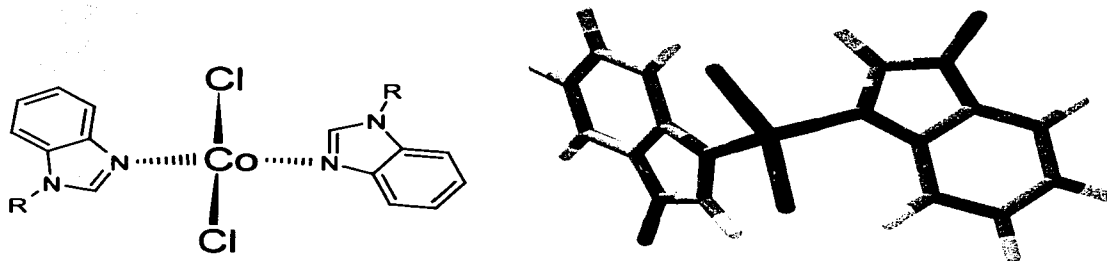


Figura 2.3. Compuesto de coordinación con N-trimetilsililpropilbencimidazol

Otra de las propiedades ampliamente estudiadas es la actividad anticancerígena que presentan algunos compuestos de coordinación de Pt(II). En la actualidad el *cis*(diamindicloro)platino(II) llamado comúnmente cisplatín (figura 2.4) y el carboplatín, como un agente de 2<sup>a</sup> generación, son los agentes anticancerígenos más utilizados en el tratamiento de cáncer testicular, en ovarios, vejiga y/o tumores cerebrales<sup>44,45</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

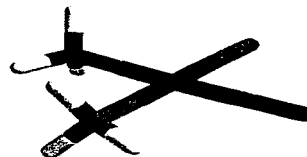
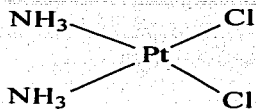
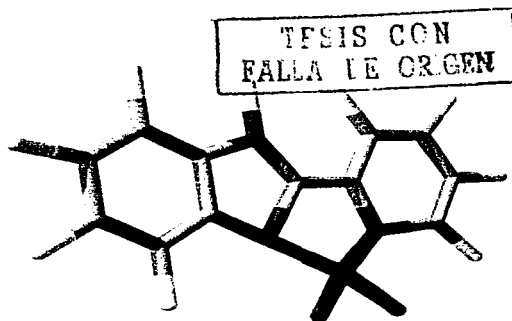
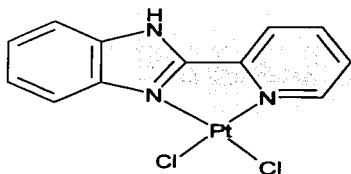


Figura 2.4. Estructura química del cisplatín

Aunque el cisplatín se conoce desde 1960, no es utilizado sino hasta finales de los años 70 en el tratamiento del cáncer, ésto debido a que se comprobó que la acción antitumoral lleva asociados importantes efectos colaterales tóxicos tales como nefrotoxicidad, ototoxicidad o neuropatologías<sup>46</sup>; debido a esto es que se han diseñado nuevos medicamentos y se sigue investigando en la síntesis de nuevos compuestos de Pt(II) con el fin de encontrar una mejor actividad anticancerígena y un menor efecto tóxico.

En años recientes, se ha investigado la actividad mutagénica<sup>46</sup>, citotóxica y antimicrobiana<sup>44,45</sup> de compuestos con derivados bencimidazólicos. Un compuesto que hasta ahora ha mostrado buenos resultados *in vitro* es el [Pt(2Hpb)Cl<sub>2</sub>] (figura 2.5), lo que muestra que los compuestos de Pt(II) con derivados bencimidazólicos pueden presentar gran potencial para ser utilizados como agentes anticancerígenos<sup>44</sup>.

Figura 2.5. Estructura química del [Pt(2Hpb)Cl<sub>2</sub>]



En estudios realizados conjuntamente a los compuestos de coordinación y sus respectivos ligantes, se observó que la coordinación del metal aumenta la actividad del ligante<sup>30,42,46-48</sup>; esto es terapéuticamente de interés para el desarrollo de nuevos y mejores fármacos.

En otra área de investigación, compuestos de coordinación de Co(III) han sido utilizados para estudiar las reacciones de transferencia electrónica con metaloproteínas, como por ejemplo la plastocianina y ferredoxina. Por otra parte, complejos de Cr(III) inhiben la oxidación de las proteínas al ser reductores inactivos y por ser complejos de tipo  $[ML_6]^{n+}$ . Estudios de RMN empleando plastocianina reducida y compuestos de coordinación de Cr(III) han ayudado en la determinación de los sitios de acción de las proteínas<sup>47</sup>.

Previamente se ha investigado el efecto en la fotosíntesis de la presencia de iones metálicos en estado de oxidación (II), como por ejemplo cobre, zinc y cadmio<sup>49</sup>. En nuestro grupo de trabajo hemos estado interesados en el estudio del efecto de compuestos de coordinación con iones metálicos de transición en la fotosíntesis. Recientemente se ha encontrado que el ácido quínico desacopla la fosforilación del flujo electrónico fotosintético, considerando que los compuestos de coordinación con este ligante, aumentan esta actividad<sup>41, 48</sup>. También se informó que las sales de Ni(II) y sus compuestos de coordinación con 5-metilimidazol-4-carboxilato de etilo (**emizco**) actúan como inhibidores de la reacción de Hill, siendo los compuestos de coordinación inhibidores más potentes<sup>17,47-49</sup>.

En fechas recientes se estudió el efecto en la fotosíntesis de tres nuevos compuestos de coordinación de Co(III) y Cr(III) que fueron sintetizados y caracterizados por este grupo de trabajo. Se observó que los tres compuestos,  $[Cr(2gb)_3]Cl(ZnCl_4)$ ,  $[Cr(2gb)_3]Cl_3$  y  $[Co(2gb)_3]Cl_3$ , inhiben la síntesis de ATP y el flujo electrónico (basal, fosforilado y desacoplado), actuando como inhibidores de la reacción de Hill. El punto de inhibición del compuesto  $[Cr(2gb)_3]Cl(ZnCl_4)$  está localizado en el nivel  $Q_B$ . En contraste, el sitio de

interacción de  $[\text{Cr}(\text{2gb})_3]\text{Cl}_3$  y  $[\text{Co}(\text{2gb})_3]\text{Cl}_3$  está localizado en el intervalo desde  $P_{680}$  a  $Q_A$  y en el complejo cit- $b_6$ <sup>19, 41, 47</sup>.

Siguiendo en esta misma línea de investigación, en esta tesis se presenta la síntesis y caracterización completa de compuestos de coordinación de  $\text{Co}(\text{III})$  y  $\text{Cr}(\text{III})$  con dos derivados bencimidazólicos, el 2-(2'-piridil)bencimidazol (**2Hpb**) y 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (**2Hfb**), que pueden ser utilizados como herramienta de futuras investigaciones en el campo de la bioinorgánica.

### 3. Objetivos

- ✓ Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación con los iones metálicos Co(III) y Cr(III) utilizando los ligantes bencimidazólicos 2-(2'-piridil)bencimidazol (**2Hpb**) y 2-(o-hidroxifenil)bencimidazol (**2Hfb**), determinando las geometrías, los sitios de coordinación, así como tipo de compuestos formados.
- ✓ Estudiar la influencia de las condiciones de reacción, así como el uso de diferentes materias primas en la síntesis de los compuestos de coordinación.
- ✓ Encontrar las condiciones adecuadas para la síntesis de compuestos de coordinación trisquelato con los iones metálicos Co(III) y Cr(III).
- ✓ Realizar la caracterización completa de cada uno de los compuestos obtenidos mediante técnicas analíticas y espectroscópicas, como son espectroscopía de IR, espectroscopía electrónica por la técnica de reflectancia difusa y en disolución, susceptibilidad magnética, análisis elemental, cristalografía de rayos-X y técnicas de RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, RMN <sup>1</sup>H HETCOR y RMN <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C COSY.
- ✓ Comparar los compuestos estabilizados de Co(III) y Cr(III) con ambos ligantes bencimidazólicos.

## 4. Características generales y espectroscópicas del 2-(2'-piridil)bencimidazol (2Hpb)

### 4.1. Características generales.

Se sabe que la síntesis del 2Hpb data entre 1878 y 1930, pues se informan diversas síntesis por distintos grupos de trabajo<sup>1</sup>. El 2Hpb (figura 4.1.1), está formado por un grupo bencimidazólico sustituido en la posición dos por un anillo piridínico. Es un polvo color beige (café claro), con punto de fusión de 218-220°C, soluble en compuestos orgánicos, por ejemplo metanol, etanol, acetona, DMSO; e insoluble en agua. Su fórmula mínima es  $C_{12}H_9N_3$  y su peso molecular de 195.23 g/mol.

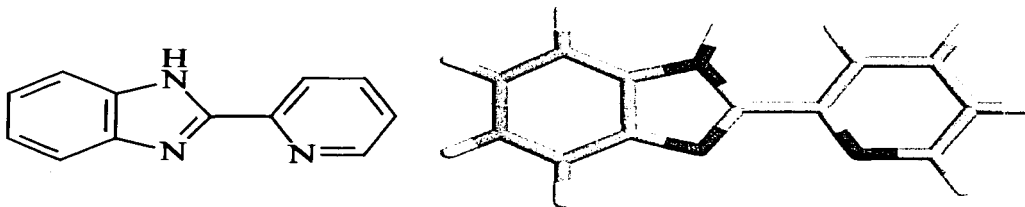


Figura 4.1.1. Estructura química del 2-(2'-piridil)bencimidazol (2Hpb)

Se han informado diversos estudios tanto experimentales como teóricos para la completa caracterización de este compuesto<sup>50-55</sup>.

## 4.2. Caracterización espectroscópica.

### 4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo.

El 2Hpb es un ligante heterocíclico que presenta vibraciones características de carácter aromático acopladas entre sí, en donde la asignación de bandas de vibraciones semejantes en anillos distintos, no es posible<sup>41,51,53,54</sup>. A continuación se muestra el espectro de IR (figura 4.2.1.1), la asignación de las principales bandas se muestra en la tabla 4.2.1.1.

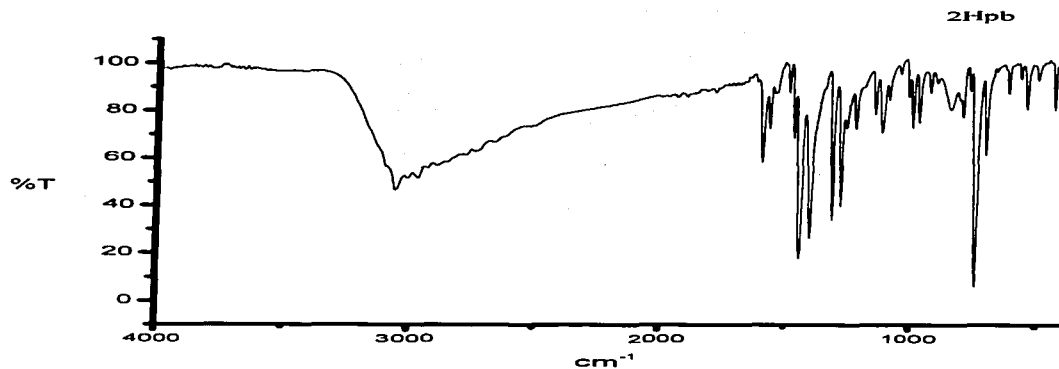


Figura 4.2.1.1. Espectro de IR del 2Hpb

Tabla 4.2.1.1. Bandas características en IR del 2Hpb

Vibración	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{C-H})$	3 056
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$	1 594, 1 567
$\delta_i(\text{N-H}), \delta_i(\text{C=C})$	1 442, 1 400
Py <i>o</i> -sustituída	1 314, 1 046
Py <i>o</i> -sustituída	996
$\delta_o(\text{N-H})$	798
$\delta_o(\text{C-H})$ de py	743

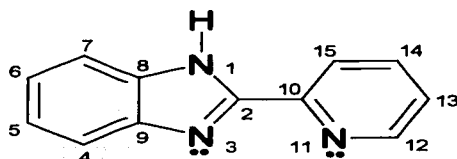
La frecuencia en la que aparecen estas bandas es de suma importancia, pues proporcionan información acerca de los átomos que pueden estar unidos al ión metálico en los compuestos de coordinación<sup>35,41,46,51,53,54</sup>.

La asignación completa de todas las bandas se encuentra informada en la literatura<sup>51,53,54</sup>.

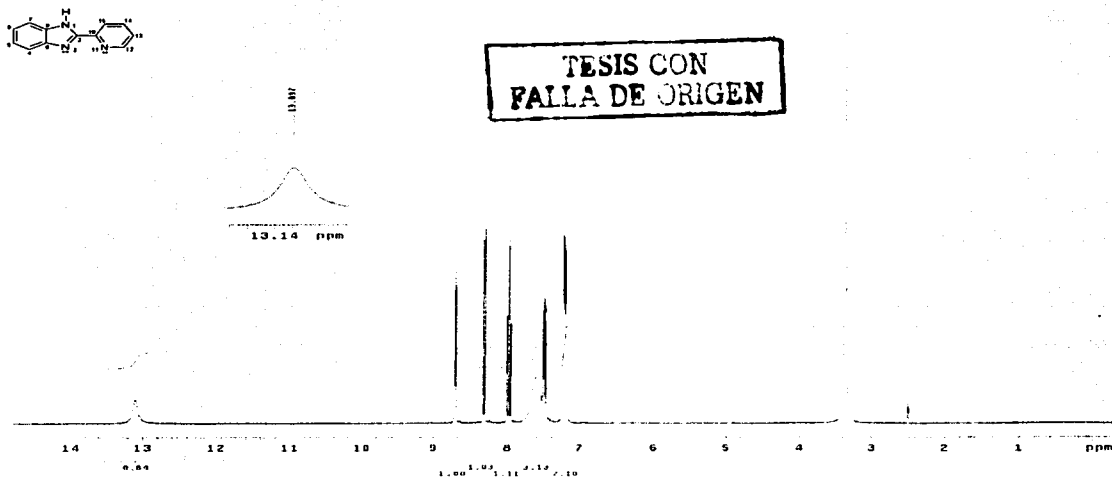
#### 4.2.2. Espectroscopía de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C.

El estudio de RMN <sup>1</sup>H del 2Hpb<sup>52,53</sup> (figura 4.2.2.1), permite la identificación de los protones de la molécula a través de la asignación de cada señal en el espectro, de acuerdo al desplazamiento químico en que se presentan. Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C del 2Hpb se presentan a continuación (figura 4.2.2.2 y figura 4.2.2.3). La asignación de las bandas se presenta en las tablas 4.2.2.1 y 4.2.2.2.

**Características generales y espectroscópicas del 2-(2'-piridil)bencimidazol (2Hpb)**



**Figura 4.2.2.1. Estructura del 2Hpb**



**Figura 4.2.2.2. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 2Hpb**

**Tabla 4.2.2.1. Bandas características en RMN <sup>1</sup>H del 2Hpb**

	Desplazamiento Químico (ppm)								
	H1	H4	H5	H6	H7	H12	H13	H14	H15
<b>2Hpb</b>	13.14	7.7	7.18	7.24	7.56	8.75	7.5	7.98	8.34

Características generales y espectroscópicas del 2-(2'-piridil)bencimidazol (2Hpb)

Se puede observar en los espectros las 9 señales características para los protones de la molécula. Los protones del anillo bencimidazólico se encuentran alrededor de 7.18 ppm y 7.70 ppm, mientras que los protones del anillo piridínico se encuentran en la zona de 7.5 ppm a 8.7 ppm.

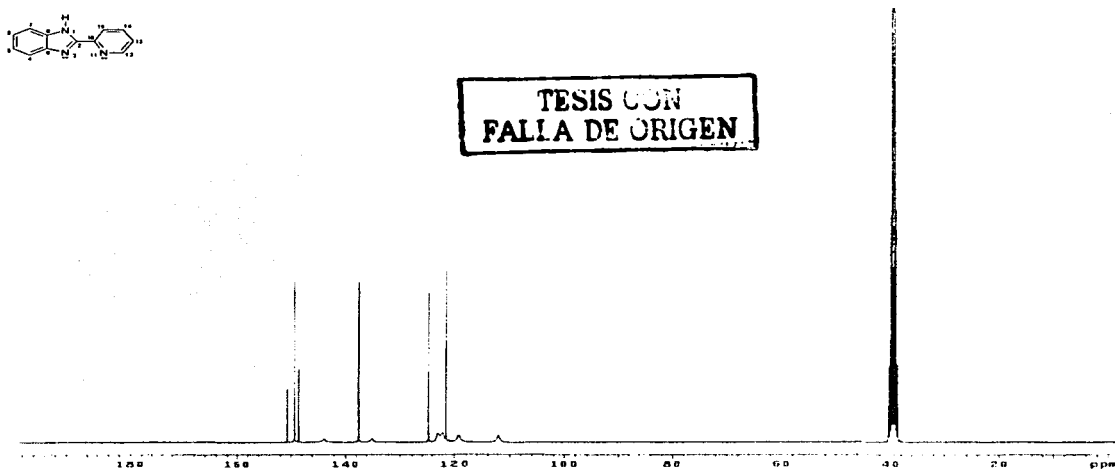


Figura 4.2.2.3. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del 2Hpb

Tabla 4.2.2.2. Bandas características en RMN <sup>13</sup>C del 2Hpb

	Desplazamiento Químico (ppm)					
	C2	C4	C5	C6	C7	C8
2Hpb	150.7	119.3	121.9	123.1	112.1	134.9
	C9	C10	C12	C13	C14	C15
2Hpb	143.9	148.5	149.3	124.7	137.5	121.4



En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observan las 12 señales características correspondientes a los 12 carbonos no equivalentes de la molécula.

Estudios recientes usando métodos semi-empíricos han confirmado que se tiene un enlace por puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del N-H imidazólico y el nitrógeno del anillo piridínico<sup>52,55</sup>, lo cual concuerda con los datos obtenidos en IR y RMN, determinando que ambos anillos (bencimidazólico y piridínico) se encuentran en el mismo plano.

Se ha observado que los desplazamientos químicos de los protones de una molécula se ven modificados al coordinarse, por lo que la espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  sirve como herramienta para la caracterización de algunos compuestos de coordinación.

### **4.2.3. Espectroscopía electrónica.**

En la figura 4.2.3.1 se muestra el espectro electrónico en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa y en la figura 4.2.3.2 se presenta el espectro electrónico en disolución del 2Hpb.

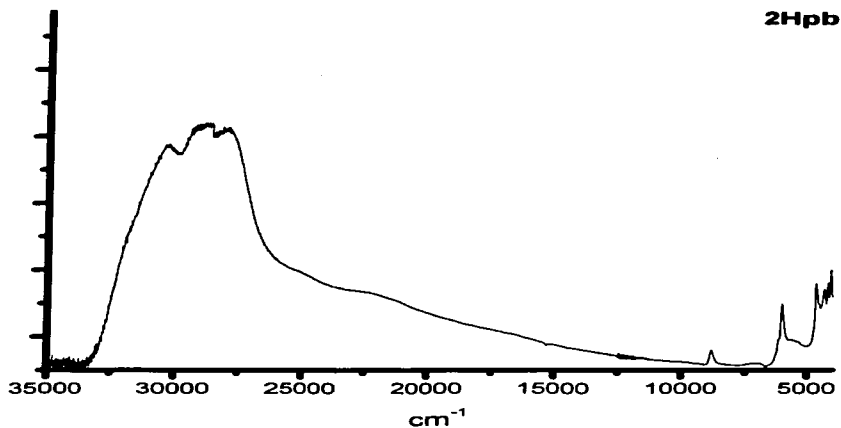


Figura 4.2.3.1. Espectro de reflectancia difusa del 2Hpb

En el espectro de reflectancia difusa se observa una banda ancha de absorción alrededor de 29 000 cm<sup>-1</sup> asignada a la transferencia de carga  $\pi^* \leftarrow \pi$ .

En el espectro electrónico en disolución del 2Hpb se observa nuevamente de manera más definida, la banda ancha característica para la transferencia de carga  $\pi^* \leftarrow \pi$  entre 52 000 cm<sup>-1</sup> y 28 500 cm<sup>-1</sup>.

Características generales y espectroscópicas del 2-(2'-piridil)benzimidazol (2Hpb)

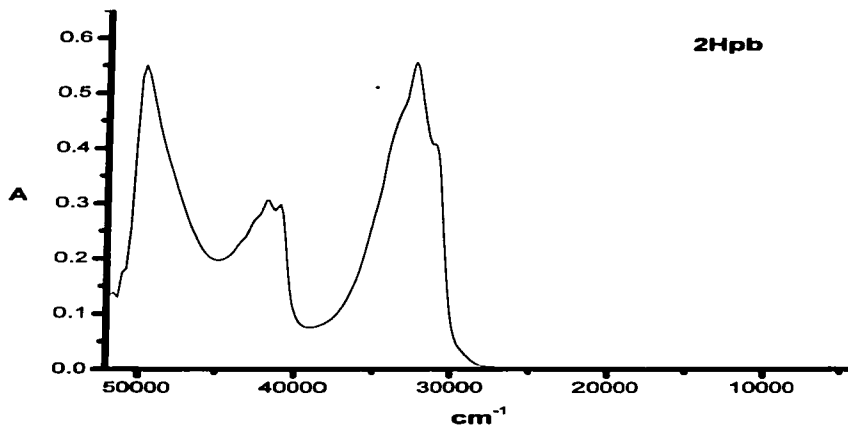


Figura 4.2.3.2. Espectro electrónico en disolución del 2Hpb

## 5. Características generales y espectroscópicas del 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (2Hfb)

### 5.1. Características generales.

El 2Hfb, representado en la figura 5.1.1, está formado por un grupo bencimidazólico sustituido en la posición dos por un fenol. Es un polvo de color café verdoso con un punto de fusión de 236-237°C; soluble en metanol, etanol, acetona, DMSO e insoluble en agua. Su fórmula mínima es  $C_{13}H_{10}N_2O_1$  y su peso molecular de 210.08 g/mol.

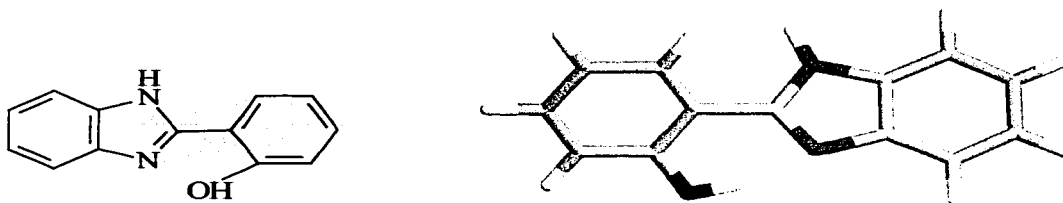


Figura 5.1.1. Estructura química del 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (2Hfb)

Existen informes de su completa caracterización en estado sólido y disolución, así como distintos estudios teóricos sobre su estructura<sup>15,51,56,57</sup>.

## 5.2. Caracterización espectroscópica.

### 5.2.1. Espectroscopía de infrarrojo.

El 2Hfb es un ligante heterocíclico que presenta vibraciones de carácter aromático acopladas entre sí. Su espectro de IR se presenta en la figura 5.2.1.1 y la asignación de las principales bandas características se muestra en la tabla 5.2.1.1.

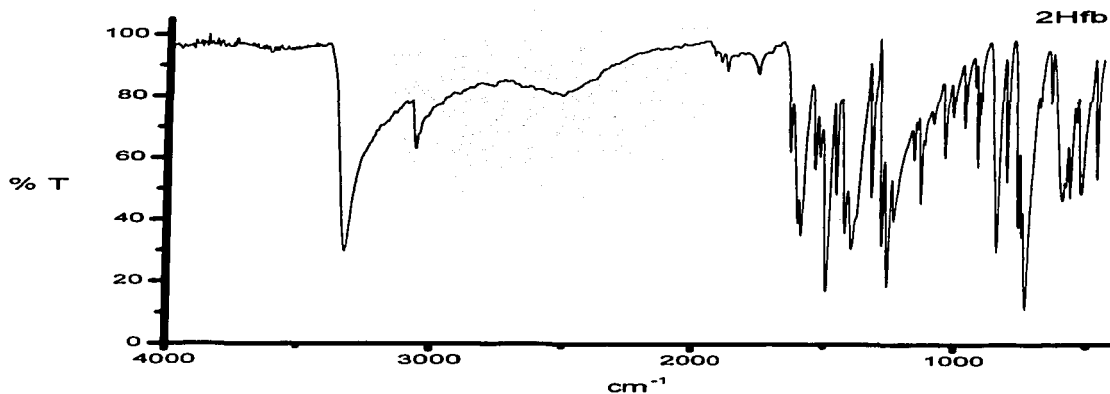


Figura 5.2.1.1. Espectro de IR del 2Hfb

La asignación completa de todas las bandas se encuentra informada en la literatura<sup>51</sup>.

Tabla 5.2.1.1. Bandas características en IR del 2Hfb

Vibración	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
$\nu(\text{O-H})$	3 324
$\nu(\text{N-H})$	3 330
$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{C-H})$	3 055
Benceno <i>o</i> -sust., $\nu(\text{C=N})$	1 602, 1 590
$\delta(\text{N-H}), \delta(\text{C=C})$	1 493
$\delta(\text{C-H})$	727

El cambio que ocurre en el desplazamiento de las bandas principales en compuestos de coordinación sirve de referencia para analizar la coordinación entre ligantes e iones metálicos<sup>35,41,46,51,53,54</sup>.

## 5.2.2. Espectroscopía de rayos-X.

Recientemente se ha determinado la estructura molecular de este ligante por difracción de rayos-X, la cual muestra que ambos anillos, bencimidazólico y fenólico; están en el mismo plano (figura 5.2.2.1), como lo muestra el valor del ángulo torsión N3-C2-C10-C15 de 177.89°<sup>56</sup>.

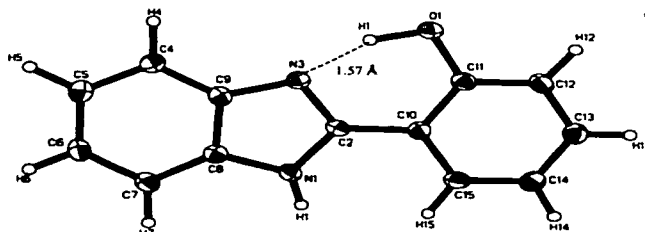


Figura 5.2.2.1. Estructura de rayos-X del 2Hfb

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La conformación es consecuencia del sistema electrónico deslocalizado, además de la formación de un enlace por puente de hidrógeno intramolecular entre el protón fenólico y el par de electrones libres del nitrógeno imidazólico, con una distancia de enlace de 1.57 Å. Este enlace intramolecular es sumamente importante pues ha sido y es tema de estudio en las reacciones de transferencia protónica (ESIPT)<sup>9-11,15, 57</sup>.

### 5.2.3. Espectroscopía de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C.

En disolución, el 2Hfb (figura 5.2.3.1) presenta características estructurales diferentes a las del estado sólido<sup>56</sup>. En DMSO-d<sub>6</sub> los espectros de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C muestran 7 señales para protones y 10 para carbonos (figura 5.2.3.2 y figura 5.2.3.3), respectivamente.

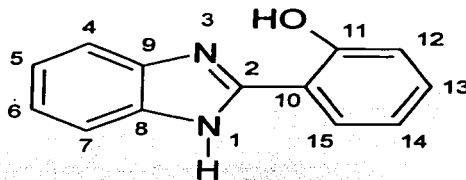


Figura 5.2.3.1. Estructura del 2Hfb

Características generales y espectroscópicas del 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (2Hfb)

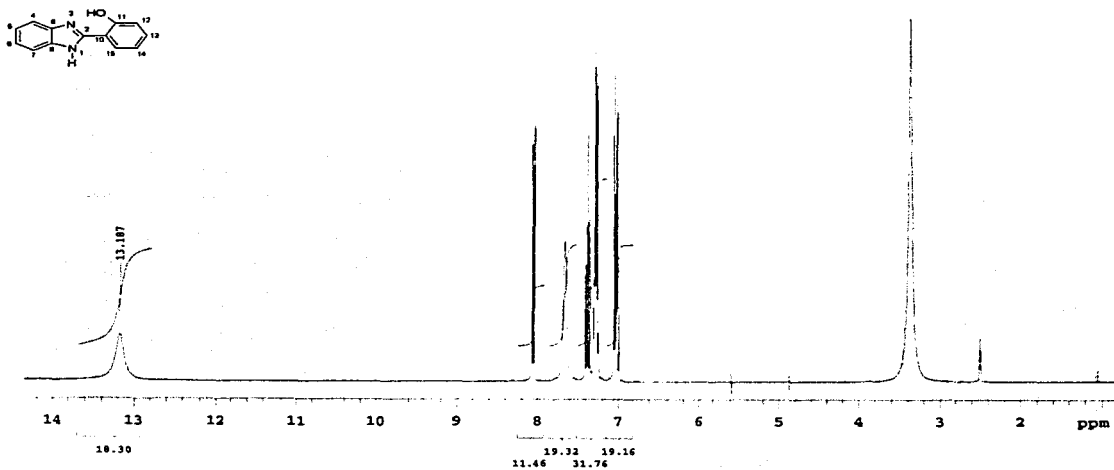


Figura 5.2.3.2. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 2Hfb

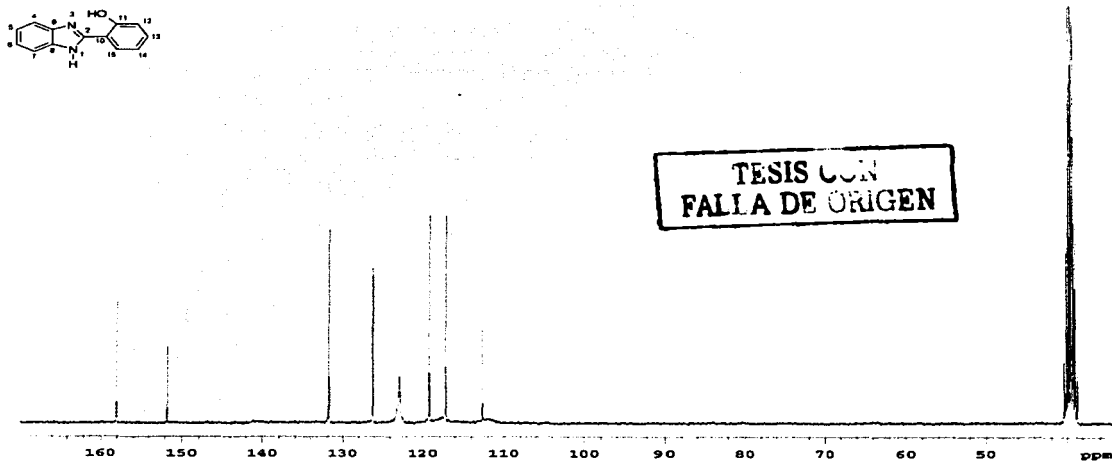


Figura 5.2.3.3. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del 2Hfb



Características generales y espectroscópicas del 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (2Hfb)

Este comportamiento es resultado de la simetría del anillo bencénico del bencimidazol originada por la migración del protón fenólico al N3 del imidazol, para dar la especie protonada en donde la carga positiva se estabiliza por resonancia entre los dos nitrógenos, volviendo equivalentes las señales H4-H7, H5-H6, C4-C7, C5-C6 y C8-C9 <sup>56</sup>, como puede notarse en la figura 5.2.3.4 y en la tabla 5.2.3.1.

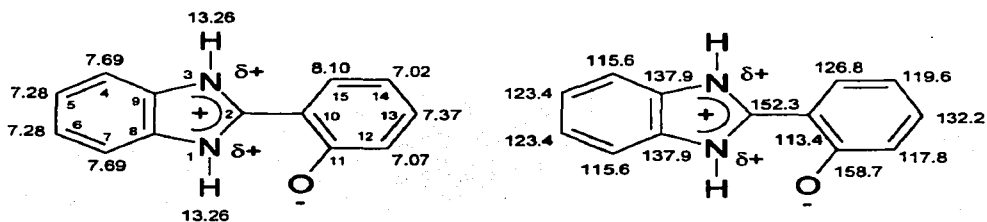


Figura 5.2.3.4. Estructura del 2Hfb

Tabla 5.2.3.1. Bandas características en RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C del 2Hfb

	Desplazamiento Químico (ppm)									
	H1-H3	H4-H7	H5-H6	H12	H13	H14	H15			
<b>2Hfb</b>	13.26	7.69	7.28	7.07	7.37	7.02	8.10			
	Desplazamiento Químico (ppm)									
	C2	C4-C7	C5-C6	C8-C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
<b>2Hfb</b>	152.3	115.6	123.4	137.9	113.4	158.7	117.8	132.2	119.6	126.8

## 5.2.4. Espectroscopía electrónica.

En la figura 5.2.4.1 y en la figura 5.2.4.2 se muestran los espectros de espectroscopía electrónica en estado sólido (reflectancia difusa) y en solución del **2Hfb**.

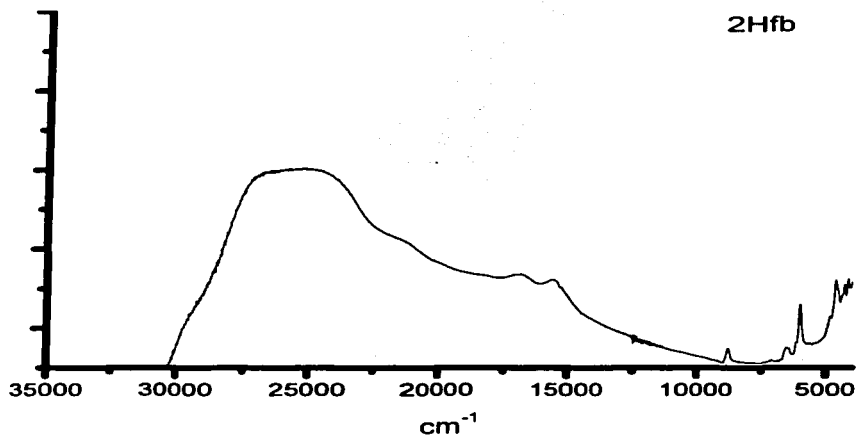


Figura 5.2.4.1. Espectro de reflectancia difusa del **2Hfb**

El espectro de reflectancia difusa muestra una banda ancha de absorción alrededor de  $25300 \text{ cm}^{-1}$  asignada como banda de transferencia de carga  $\pi^* \leftarrow \pi$ .

En el espectro electrónico en disolución, se observa nuevamente, pero de una manera mejor definida, la banda ancha característica de transferencia de carga  $\pi^* \leftarrow \pi$  entre  $52000$  y  $28500 \text{ cm}^{-1}$ .

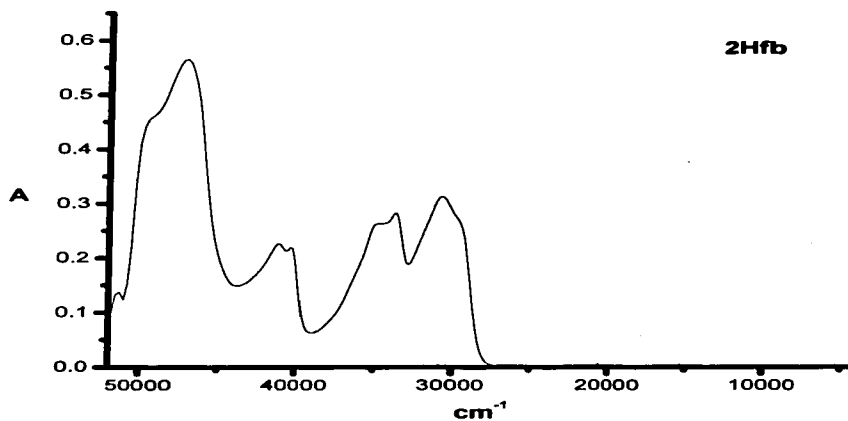


Figura 5.2.4.2. Espectro electrónico en disolución del 2Hfb

Analizando al ligante **2Hfb**, se observa que tanto en estado sólido como en disolución, el hidrógeno del grupo fenólico es susceptible a la sustitución, por lo que el anión puede ser un buen agente quelante.

## 6. Desarrollo experimental

### 6.1. Reactivos.

2-(2'-piridil)bencimidazol	Aldrich
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aldrich
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Aldrich
NaHCO <sub>3</sub>	Aldrich
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30% v/v	Aldrich
Silicagel 60 (0.063–0.200 mm) para cromatografía en columna	Merck
NH <sub>4</sub> OH	Aldrich
CrCl <sub>3</sub> anhidro	Aldrich
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado	Aldrich
2-( <i>o</i> -hidroxifenil)bencimidazol	Proporcionado por la Dra. Rosalinda Contreras y Adriana Esparza R.
Metanol (grado analítico)	Aldrich / J. T. Baker
Etanol (grado analítico)	Aldrich / J. T. Baker
Acetona (grado analítico)	Aldrich / J. T. Baker

Los reactivos y disolventes se utilizaron sin previa purificación.

## 6.2. Instrumentación.

Para la caracterización de los compuestos de coordinación se emplearon las siguientes técnicas: espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica en la región UV-Vis-IR (en estado sólido y en disolución), determinación del momento magnético efectivo, análisis elemental orgánico y conductividad eléctrica; en los compuestos con cobalto adicionalmente se utilizó resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en disolución y difracción de rayos-X.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605, en el intervalo de 4 000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Se emplearon pastillas de bromuro de potasio para la obtención de todos los espectros.

Los análisis elementales se realizaron en un equipo Fisons Instruments modelo EA1108 (CHNS-O), usando estándares de sulfanilamida.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN  $^1\text{H}$  COSY y RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR se obtuvieron en un equipo Varian modelo Unity Inova a 300 MHz para protón y 75 MHz para carbón, utilizando DMSO deuterado como disolvente y empleando como referencia tetrametilsilano.

Los estudios de termogravimetría se realizaron en un termoanalizador Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851<sup>e</sup> con un software STAR, en una atmósfera de nitrógeno en un panel con tapa con orificio de alúmina.

Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro de masas JEOL modelo SX-102 A tipo Doble Sector, Geometría Inversa, utilizando una cámara de ionización y sonda

para muestra a temperatura ambiente y xenón de alta pureza para el cañón de FAB; como matriz se utilizó alcohol 3-nitrobenzílico (R.A.) marca SIGMA.

Estos equipos pertenecen a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química, UNAM.

Los espectros de IR lejano se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Vector 22, tipo PS15, en el intervalo de 600 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . Se empleó pastillas de yoduro de cesio para la determinación de los espectros.

Este equipo pertenece al Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química, UNAM.

Los espectros electrónicos en estado sólido se determinaron en un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis-NIR de Varian, utilizando la técnica de reflectancia difusa en el intervalo de 40 000 a 4 000  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros electrónicos en disolución se realizaron en un espectrofotómetro UV-Visible HP8452A en el intervalo de 52 632 a 12 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Las mediciones de susceptibilidad magnética específica se realizaron en una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II.

La medición de conductividad eléctrica se realizó a través de un conductímetro Cole-Parmer modelo 1481-40.

Estos equipos pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química, UNAM.

**La difracción de rayos-X se llevó a cabo en difractómetros de rayos-X marca Bruker P4.**

El equipo de difracción de rayos-X en donde se determinó la estructura del compuesto **[Co(2pb)<sub>3</sub>]·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·2½H<sub>2</sub>O** pertenece a la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química, UANL; Monterrey.

El equipo de difracción de rayos-X en donde se determinó la estructura del compuesto **[Co(2fb)<sub>3</sub>] 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ·H<sub>2</sub>O** pertenece al Centro de Química, IC-UAP; Puebla.

### 6.3. Síntesis de los compuestos de coordinación.

En esta tesis se presentan las condiciones para la síntesis de nuevos compuestos de coordinación de Co(III) trisquelato con los ligantes 2(2'-piridilbencimidazol) (2Hpb) y 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (2Hfb) y la síntesis de los análogos de Cr(III).

Durante la realización de este proyecto, en las síntesis se utilizaron como materias primas: cloruro de cobalto(II),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  ó  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  para los compuestos de coordinación de cobalto, y  $\text{CrCl}_3$  anhidro, para los compuestos de coordinación de cromo.

#### 6.3.1. Síntesis de las materias primas $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ y $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ . Disolver en 60 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 g (0.21 mol) de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  y se le adiciona a la solución anterior 60 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado. Se mezcla con agitación con una disolución de 0.052 mol (15 g) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente se agregan lentamente y con agitación 8 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% v/v. Se evapora la solución a un volumen entre 90 y 100 mL sin permitir que la solución ebulle. Durante la evaporación se agregan porciones de 5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . La solución caliente se filtra para retirar impurezas insolubles. El producto obtenido se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  fría y etanol frío. Rendimiento: 26%.

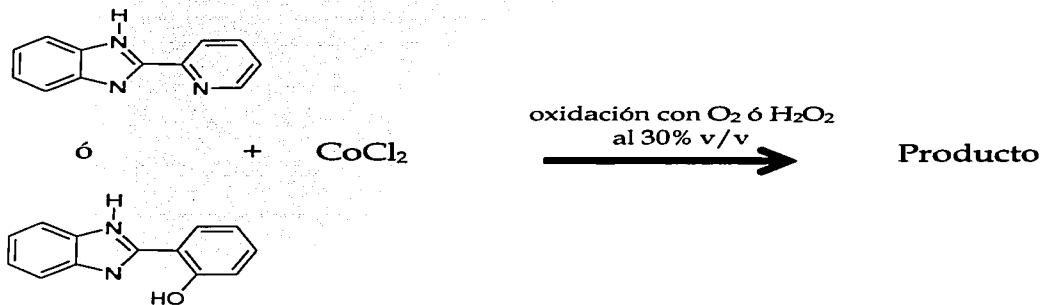
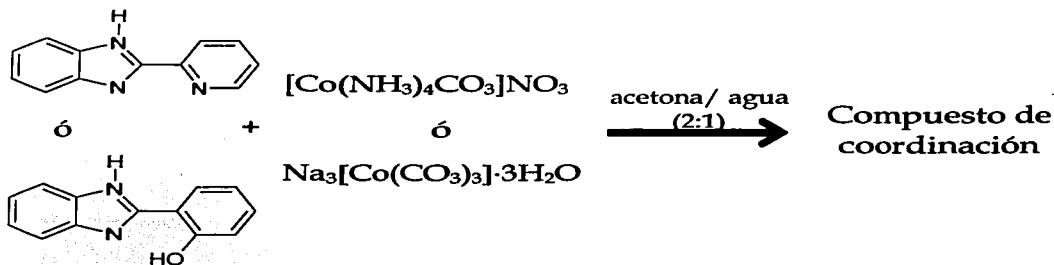
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . A 50 mL de una solución de 0.1 mol (29.1 g) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% v/v se le adiciona gota a gota y con agitación a una solución fría de 0.5 mol (42 g) de  $\text{NaHCO}_3$  en 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se deja reposar 1 hora con agitación a 4°C. El precipitado se filtra y lava con agua fría y etanol. Rendimiento: 75%.



### 6.3.2. Síntesis de los compuestos de coordinación de cobalto.

Para la síntesis de estos compuestos se variaron las condiciones de reacción: disolvente, tiempo de reacción, materia prima y relación estequiométrica metal:ligante (1:1, 1:2 y 1:3).

#### Método general de síntesis



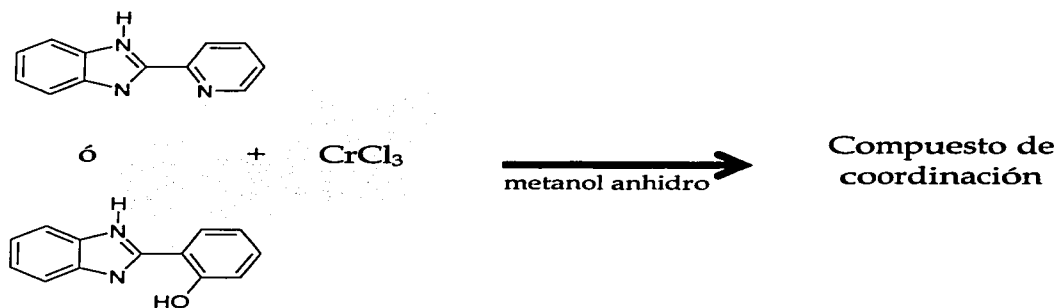
**[Co(2pb)<sub>3</sub>]·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·2½H<sub>2</sub>O.** Se disuelven 0.2495 g (1 mmol) de [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> en 10 mL de agua y se adiciona con agitación a una solución de 0.5850 g (3 mmol) de **2Hpb** en 40 mL de acetona caliente, la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 10 horas. Se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente y el compuesto anaranjado-rojizo se filtra al vacío y se lava con cloroformo.

**[Co(2fb)<sub>3</sub>] 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ·H<sub>2</sub>O.** Se disuelven 0.2495 g (1 mmol) de [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> en 10 mL de agua y se adiciona con agitación a una solución de 0.6305 g (3 mmol) de **2Hfb** en 40 mL de acetona caliente, la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 10 horas. Se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente y el compuesto verde esmeralda se filtra al vacío y se lava con cloroformo.

### 6.3.3. Síntesis de los compuestos de cromo.

Para la síntesis de estos compuestos se variaron las condiciones de reacción, esto es, disolvente, tiempo de reacción y basicidad del medio.

#### Método general de síntesis



$[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Se obtuvo el compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  informado previamente en la literatura<sup>18</sup>. La síntesis se llevó a cabo con un procedimiento alternativo, utilizando acetona como medio de reacción.

Se coloca 1 mmol (0.158 g) de  $\text{CrCl}_3$  anhidro en el filtro dedal de un extractor Soxhlet junto con una pequeña porción de una amalgama Zn-Hg previamente activada en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. En el matraz se coloca 3 mmol (0.582 g) de **2Hpb** y 150 mL acetona anhidra caliente. Se burbujea Ar por 10 minutos antes de iniciar el calentamiento. Se comienza la extracción del  $\text{CrCl}_3$  como una solución verde que reacciona con el ligante, después de que todo el  $\text{CrCl}_3$  ha sido extraído se continúa el reflujo por 7 horas. El precipitado verde se filtra y lava con etanol.

$[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Se coloca 1 mmol (0.158 g) de  $\text{CrCl}_3$  anhidro en el filtro dedal de un extractor Soxhlet junto con una pequeña porción de una amalgama Zn-Hg previamente activada en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. En el matraz se coloca 3 mmol (0.6305 g) de **2Hfb** en 150 mL de etanol anhidro caliente, a la que se le añade con agitación 3 mmol (0.0719 g) de LiOH disueltos en 4 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se burbujea Ar por 10 minutos antes de iniciar el calentamiento. Se comienza la extracción del  $\text{CrCl}_3$  como una solución verde que reacciona con el ligante, después de que todo el  $\text{CrCl}_3$  ha sido extraído se continúa el reflujo por 7 horas. El precipitado verde se filtra y lava con metanol.

## 7. Resultados y discusión

### 7.1. Compuestos de coordinación de Co(III).

Para la realización de este proyecto, en las síntesis tanto con el ligante **2Hpb** como con el ligante **2Hfb** se utilizaron como materias primas cloruro de Co(II),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  ó  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . En la literatura se informa que la ruta óptima para la síntesis de compuestos de Co(III) es a partir de Co(II) y su posterior oxidación utilizando  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidantes<sup>41</sup>, sin embargo, en este caso, la oxidación de los compuestos de Co(II) genera productos de descomposición, posiblemente de polimerización<sup>41</sup>. Es necesario, por lo tanto, partir de un compuesto de Co(III) y realizar la sustitución de los ligantes. Se utilizaron como materia prima dos compuestos de Co(III) que contienen carbonatos en su esfera de coordinación, los cuales son fácilmente sustituibles. Cuando se parte de  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , se obtiene el bisquelato  $[\text{Co}(\text{2Hpb})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  informado previamente en la literatura<sup>18</sup>. Por tanto, es preciso partir de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  en el caso de ambos ligantes, para la obtención de compuestos trisquelato.

Durante la búsqueda de las condiciones óptimas para la obtención de los compuestos trisquelato, se observó que las variaciones en el medio y tiempo de reacción son muy significativas. Al utilizar tiempos de reacción menores a 10 horas de reflujo y/o metanol, etanol, propanol y acetona como medios de reacción, se obtiene una mezcla de tres productos en una proporción aproximada 50:40:10; dicha mezcla de productos es de difícil separación, la utilización de cromatografía en columna en silica gel con un gran número de eluyentes no funciona, pues al momento de eluir, aunque en la columna se observa su separación, al analizar las fracciones, aún se tiene mezcla de productos. A pesar de tenerse la mezcla de productos en proporciones considerables, la separación y caracterización de los tres productos no es posible. Cuando se utiliza  $\text{H}_2\text{O}$  para disolver  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  y

los ligantes se disuelven en acetona; la proporción de los productos de reacción se modifica aproximadamente a un 85:10:5, lográndose la purificación únicamente por el método de cristalización fraccionada. Es necesario por lo tanto, dar un tiempo de reflujo grande (mínimo 10 horas), disolver  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y el ligante en acetona, para obtener el compuesto trisquelato puro por cristalización lenta. La variación en la proporción metal:ligante da como resultado el mismo producto, pero con una marcada diferencia en cuanto al rendimiento de la reacción (tabla 7.1). Estos resultados muestran la gran estabilidad del compuesto trisquelato.

Tabla 7.1. Rendimiento obtenido por la variación de la relación estequiométrica metal-ligante en los compuestos de Co(III)

Compuesto	Color	% Rendimiento
$[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	naranja-rojizo	
1:1(relación estequiométrica metal-ligante)		30
1:2		37.65
1:3		84.8
$[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	verde esmeralda	
1:1(relación estequiométrica metal-ligante)		30
1:2		37.5
1:3		81.5

Los compuestos de coordinación de Co(III) se caracterizaron en estado sólido por análisis elemental, susceptibilidad magnética, espectroscopía de IR, espectroscopía electrónica por la técnica de reflectancia difusa y cristalografía de rayos-X. En disolución se llevó a cabo la caracterización de los compuestos por medición de conductividad eléctrica, espectroscopía electrónica y técnicas de RMN.

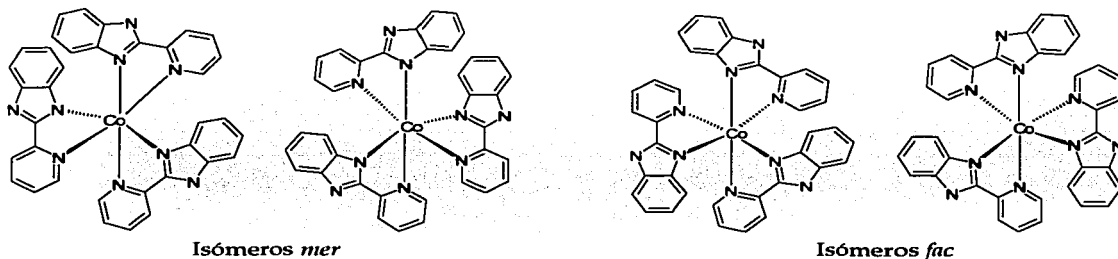
Los análisis elementales y las fórmulas propuestas para cada compuesto se presentan en la tabla 7.2.

Tabla 7.2. Fórmulas mínimas y análisis elementales de los compuestos de Co(III)

Compuesto	%C	%N exp. (teo.)	%H
[Co(2pb) <sub>3</sub> ]·2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O·2½H <sub>2</sub> O	62.53 (62.84)	15.84 (15.70)	5.11 (5.15)
[Co(2fb) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·H <sub>2</sub> O	64.5 (64.8)	10.3 (10.5)	4.9 (5.1)

Los momentos magnéticos efectivos de ambos compuestos de coordinación ( $\mu_{\text{eff}}=0$ ) prueban que son diamagnéticos, es decir, se trata de compuestos octaédricos de bajo espín.

Los compuestos trisquelato hexacoordinados con ligantes de tipo AB, presentan isomería geométrica y óptica. El número total de isómeros para  $M(AB)_3$  es cuatro, incluyendo dos pares de enantiómeros. Es común nombrar a los isómeros geométricos *fac* y *mer*, que tienen simetría C<sub>3</sub> y C<sub>1</sub> respectivamente. La nomenclatura *fac* o *mer* se refiere a la disposición alrededor del metal de los tres átomos donadores A o B<sup>57</sup> (figura 7.1).



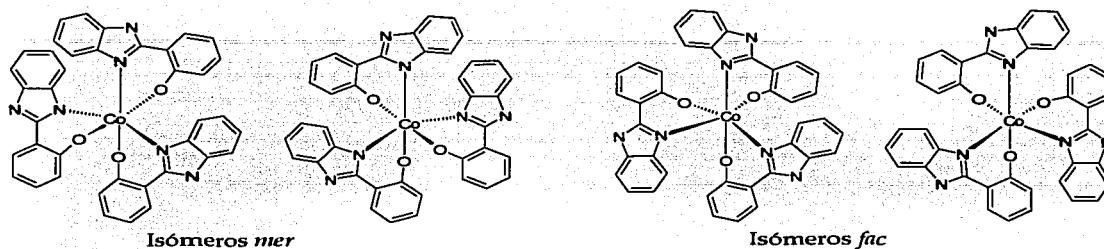


Figura 7.1. Isómeros geométricos de los compuestos de Co(III)

### 7.1.1. Caracterización espectroscópica por IR y reflectancia difusa de los compuestos de Co(III).

En la tabla 7.1.1 se presenta la caracterización en estado sólido por espectroscopía de IR de los compuestos de Co(III).

Tabla 7.1.1. Datos espectroscópicos de IR de los compuestos de Co(III)

<i>Compuesto</i>	<i>IR (cm<sup>-1</sup>)</i>						
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{N-H}), \delta(\text{C=C})$	$\delta_s(\text{N-H})$		
2HPb		3 056	1 594 1 567	1 442 1 400	798		
[Co(2pb) <sub>3</sub> ]·2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O·2½H <sub>2</sub> O			1 612 1 563	1 476 1 446	810		
2Hfb	3 324	3 055	1 603 1 590	1 493			
[Co(2fb) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·H <sub>2</sub> O		3 059	1 623 1 601	1 476			

En las figuras 7.1.1 y 7.1.2 se muestran los espectros de IR de los compuestos [Co(2pb)<sub>3</sub>]·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·2½H<sub>2</sub>O y [Co(2fb)<sub>3</sub>]·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·H<sub>2</sub>O y sus ligantes correspondientes.

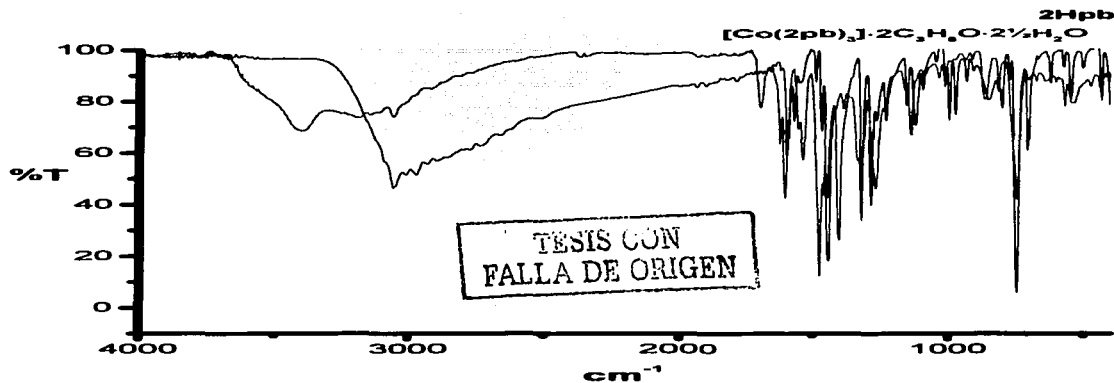


Figura 7.1.1. Espectro de IR del **2Hpb** y del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

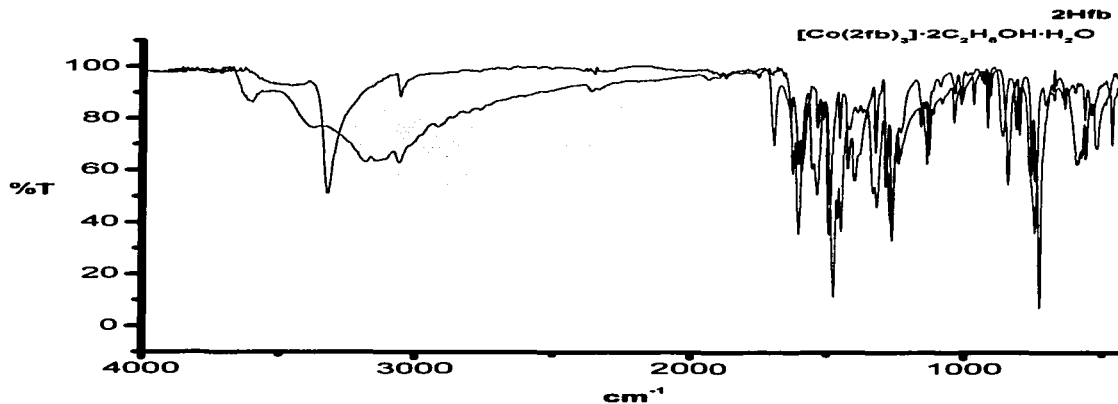


Figura 7.1.2. Espectro de IR del **2Hfb** y del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Las principales vibraciones observadas para los ligandos bencimidazólicos son las que corresponden a las vibraciones  $\nu$ ,  $\delta_i$  y  $\delta_o$  (N-H),  $\nu$ ,  $\delta_i$  y  $\delta_o$  (C-H),  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , además de



las vibraciones características de la piridina *o*-sustituída asignadas en  $1\ 314\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 046\ \text{cm}^{-1}$ ,  $996\ \text{cm}^{-1}$  y  $744\ \text{cm}^{-1}$ , para el ligante **2Hpb**<sup>41,51</sup> y por último la vibración  $\nu(\text{O-H})$  del fenilo en  $3\ 334\ \text{cm}^{-1}$  del ligante **2Hfb**<sup>51</sup> (tabla 7.1.1 y figuras 7.1.1 y 7.1.2).

Las vibraciones observadas en los espectros de IR para los compuestos sintetizados, muestran diferencias respecto a las vibraciones observadas en los ligantes libres.

Las bandas asignadas a  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$  en  $3\ 056\ \text{cm}^{-1}$  en el **2Hpb**, se observa de menor intensidad en el espectro del compuesto de coordinación. Las bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\delta_i(\text{N-H})$  y  $\delta_i(\text{C=C})$  en  $1\ 594\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 567\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$  y  $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$  en el **2Hpb**, se desplazan a mayor energía en el compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , pues éstas se observan en  $1\ 622\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 602\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 476\ \text{cm}^{-1}$  y  $1\ 446\ \text{cm}^{-1}$ . Las bandas de las vibraciones características del anillo de la piridina *o*-sustituído, así como la asignada a la vibración  $\delta_o(\text{N-H})$  también se desplazan a mayor energía en el compuesto de coordinación, cambiando de  $1\ 314\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 046\ \text{cm}^{-1}$ ,  $996\ \text{cm}^{-1}$  y  $798\ \text{cm}^{-1}$  hasta  $1\ 314 - 1\ 329$  (dobleteada)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 088\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 036\ \text{cm}^{-1}$  y  $810\ \text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

El desplazamiento de estas bandas características indica que el ligante **2Hpb** se coordina al ión metálico a través del nitrógeno piridínico y el nitrógeno imidazólico del bencimidazol<sup>41,51</sup> de manera bidentada, formando un anillo quelato.

En el compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  las bandas asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{C-H})$  en  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  y  $3\ 059\ \text{cm}^{-1}$  se encuentran desplazadas a mayor energía con respecto al **2Hfb** ( $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  y  $3\ 055\ \text{cm}^{-1}$ ), notándose principalmente el cambio en la intensidad de la banda  $\nu(\text{N-H})$  debido a la coordinación y a que ésta se encuentra en la misma región que la vibración  $\nu(\text{O-H})$ . Las vibraciones características del benceno *o*-sustituído y las asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{C=N})$  y  $\delta_i(\text{C-H})$  en el **2Hfb**, se ven

desplazadas a mayor energía en el compuesto de coordinación, cambiando de  $1\ 603\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 590\text{ cm}^{-1}$  y  $727\text{ cm}^{-1}$  hasta  $1\ 623\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 601\text{ cm}^{-1}$  y  $743\text{ cm}^{-1}$ . La banda asignada en el **2Hfb** a la vibración  $\nu(\text{O-H})$  en  $3\ 324\text{ cm}^{-1}$  ya no se observa en el compuesto de coordinación.

El desplazamiento y el cambio de las bandas características del **2Hfb** en el compuesto de coordinación, indican que el **2Hfb** se coordina al ión metálico a través del nitrógeno imidazólico y el oxígeno fenólico formando también un anillo quelato. La ausencia de las bandas de vibración  $\nu(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{O-H})$  en los compuestos de coordinación, observadas en los ligantes libres **2Hpb** y **2Hfb**, respectivamente, indica que estos grupos funcionales no están presentes en el compuesto sintetizado.

Los espectros de reflectancia difusa de los compuestos con sus respectivos ligantes se muestran en las figuras 7.1.3 y 7.1.4.

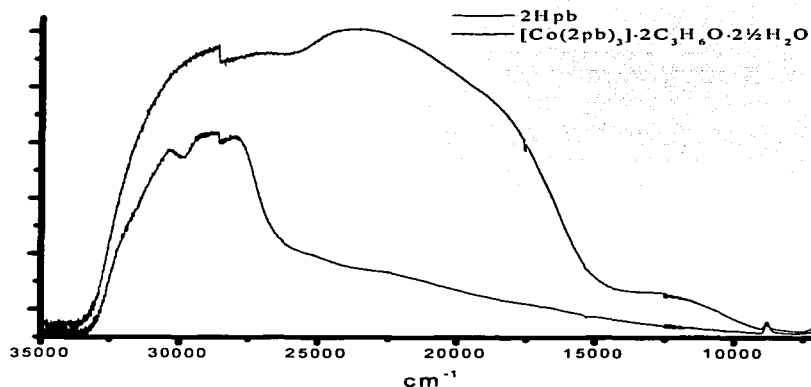


Figura 7.1.3. Espectro de reflectancia difusa del **2Hpb** y del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

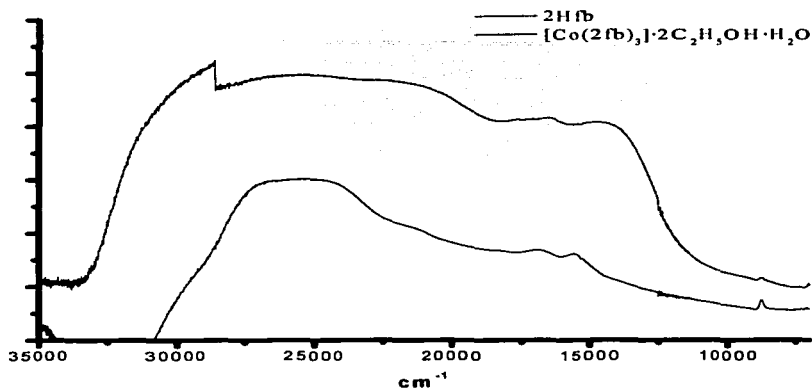


Figura 7.1.4. Espectro de reflectancia difusa del **2Hfb** y del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La configuración electrónica del  $\text{Co}(\text{III})$  es  $d^6$ ; en una geometría octaédrica de bajo espín existen dos transiciones permitidas por espín:  $\nu_1: {}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$  y  $\nu_2: {}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ <sup>58-61</sup>. Las bandas de absorción en los espectros de  $\text{Co}(\text{III})$  con ligantes del tipo  $\text{NH}_3$ , **en**, **ntb**, **bbimpy**, **4tb** y **2amb** aparecen en el intervalo de  $17\,800\text{ cm}^{-1}$  a  $21\,000\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_1$  y de  $23\,000\text{ cm}^{-1}$  a  $29\,500\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_2$ ; mientras que para los ligantes del tipo  $\text{OH}^-$ ,  $\text{ox}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  con oxígeno como átomo donador,  $\nu_1$  se encuentra en el intervalo de  $15\,500\text{ cm}^{-1}$  a  $18\,200\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_2$  se encuentra alrededor de  $25\,000\text{ cm}^{-1}$ <sup>41,58-61</sup>; sin embargo, cuando se presentan compuestos con menor simetría, como  $D_3$ , se ha observado que las transiciones aparecen a menor energía, como por ejemplo el compuesto  $[\text{Co}(\text{dtp})_3]$  dtp= dietilditiofosfato donde  $\nu_1$  y  $\nu_2$  aparecen en  $13\,080\text{ cm}^{-1}$  y  $13\,600\text{ cm}^{-1}$  respectivamente<sup>61</sup>. En los espectros obtenidos de ambos compuestos puede observarse la presencia de una banda de absorción ancha que va desde  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  a  $32\,500\text{ cm}^{-1}$  (figuras 7.1.3 y 7.1.4); ésta es característica de las bandas de transferencia de carga. En el espectro del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , se observa una banda en  $12\,400\text{ cm}^{-1}$  y un hombro alrededor de  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  que no están presentes en el espectro del ligante, pero al estar localizadas a una energía muy baja y presentarse en forma

de hombro (como la que se encuentra en  $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ), éstas no pueden ser asignadas con precisión.

En ambos compuestos de coordinación, la banda de transferencia de carga oculta las dos bandas de absorción de las transiciones d-d esperadas, pues éstas caen en el mismo intervalo.

El valor de  $10Dq$  para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  como para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  no puede ser determinado con exactitud.

### **7.1.2. Caracterización por difracción de rayos-X de los compuestos de Co(III).**

Se obtuvieron monocristales de ambos compuestos de cobalto por evaporación lenta de acetona y/o etanol a temperatura ambiente. Los datos cristalográficos completos para ambos compuestos se presentan en el Anexo.

#### **7.1.2.1. Caracterización del compuesto $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .**

El monocristal obtenido de  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , corresponde a la fórmula mínima propuesta por análisis elemental, con media molécula de agua adicional (figuras 7.1.2.1). Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados se presentan en la tabla 7.1.2.1.

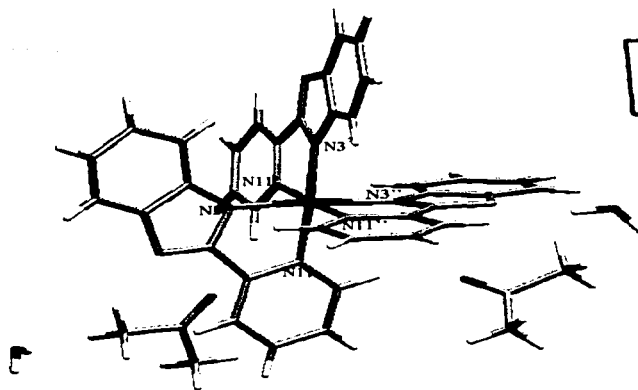


Figura 7.1.2.1. Estructura de rayos-X para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Tabla 7.1.2.1. Longitudes y ángulos de enlace seleccionados de  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Longitud de enlace (Å)							
Co-N3	1.911(3)	Co-N11	1.957(4)	C2-N1	1.314(6)	C2-N3	1.350(5)
Co-N3'	1.910(3)	Co-N11'	1.940(3)	C2'-N1'	1.317(5)	C2'-N3'	1.354(5)
Co-N3''	1.927(3)	Co-N11''	1.952(4)	C2''-N1''	1.332(5)	C2''-N3''	1.351(5)
Ángulos de enlace (°)							
N3-Co-N11	82.89(15)		N3-Co-N3''	174.50(15)			
N3'-Co-N11'	83.63(14)		N3'-Co-N11	176.01(14)			
N3''-Co-N11''	82.97(15)		N11'-Co-N11''	176.66(15)			

La geometría alrededor del metal central es de un octaedro ligeramente distorsionado, con ángulos en el intervalo de  $174.50(15)^\circ$  a  $176.66(14)^\circ$  y de  $82.89(15)^\circ$  a  $83.63(14)^\circ$ . Las distancias Co-N se encuentran en el intervalo informado para compuestos de  $\text{Co}(\text{III})^{10}$ ; aproximadamente  $1.93 \text{ \AA}$ .

La estructura muestra que el ligante se coordina al cobalto a través del N3 bencimidazólico, mientras que el N1 se encuentra desprotonado. Las distancias C2-N1 y

C2-N3 son muy similares (tabla 7.1.2.1), denotando que la doble ligadura no se encuentra completamente localizada. Es clara la coordinación bidentada del ligante con el cobalto a través del N3 bencimidazólico y el N11 piridínico, formándose un compuesto trisquelato con anillos de cinco miembros cuyos ángulos internos son colindantes a los  $83^\circ$  y los ángulos de los átomos *trans* son cercanos a los  $176^\circ$ .

La coordinación de los ligantes muestra que éstos son no equivalentes. El compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  cristaliza como el isómero *mer* (figura 7.1.2.1). En la estructura se observa que en los ligantes, el anillo bencimidazólico y el anillo piridínico están coplanares, pues su estructura rígida no permite una torsión considerable. El ángulo de torsión de los tres ligantes es  $174.4^\circ(5)$  en el anillo formado por N3-C2-C10-N11,  $179.5^\circ(4)$  y  $179.6^\circ(5)$  para los anillos N3'-C2'-C10'-N11' y N3''-C2''-C10''-N11'' respectivamente; indicativo de la conservación de la planaridad y aromaticidad del 2pb en el compuesto de coordinación (figura 7.1.2.2).

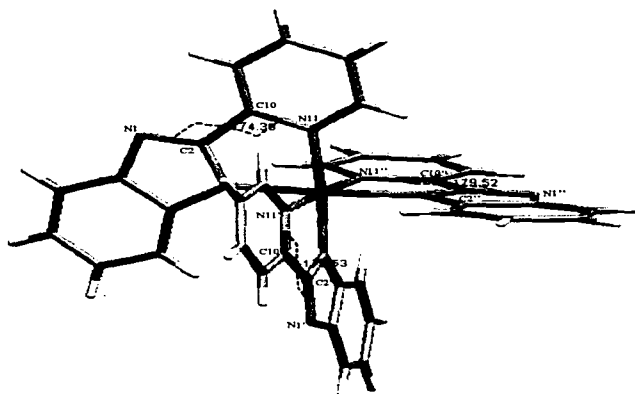


Figura 7.1.2.2. Ángulos de torsión del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

La celda unitaria se encuentra formada por cuatro unidades de  $[\text{Co}(\text{2pb})_3]$ , las cuales se encuentran acomodadas de tal manera que sólo se favorecen interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno entre éstas y las moléculas de disolvente de cristalización. Dichas interacciones forman ángulos de  $122.6^\circ$  y  $144.4^\circ$ , con una distancia de  $2.033 \text{ \AA}$  y  $2.238 \text{ \AA}$ , mostrando con esto que las interacciones entre estos átomos no es muy fuerte (figura 7.1.2.3).

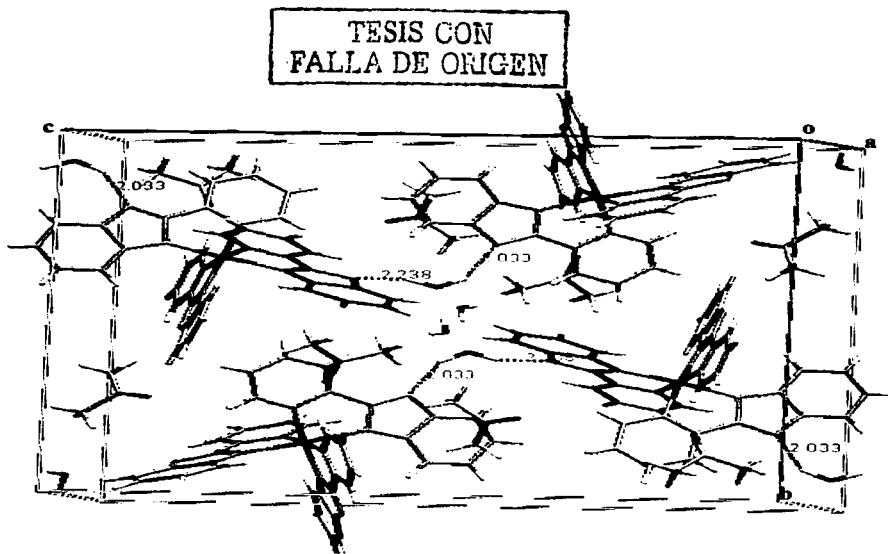


Figura 7.1.2.3. Interacciones tipo puente de hidrógeno en la celda unitaria para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

En el empaquetamiento, las moléculas del compuesto se arreglan de forma que los anillos quedan de manera escalonada (figura 7.1.2.4).

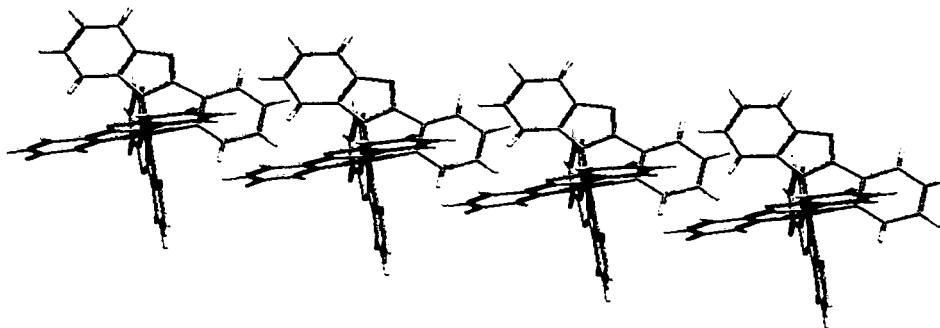


Figura 7.1.2.4. Empaquetamiento del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

En el empaquetamiento del  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , existe una interacción entre el hidrógeno del carbono C13 de una molécula de  $[\text{Co}(\text{2pb})_3]$  y el nitrógeno N1 de otra adyacente, la cual tiene un ángulo de  $145.9^\circ$  y una distancia de  $2.509 \text{ \AA}$ , por lo que dicha interacción puede ser no muy significativa (figuras 7.1.2.5 y 7.1.2.6).

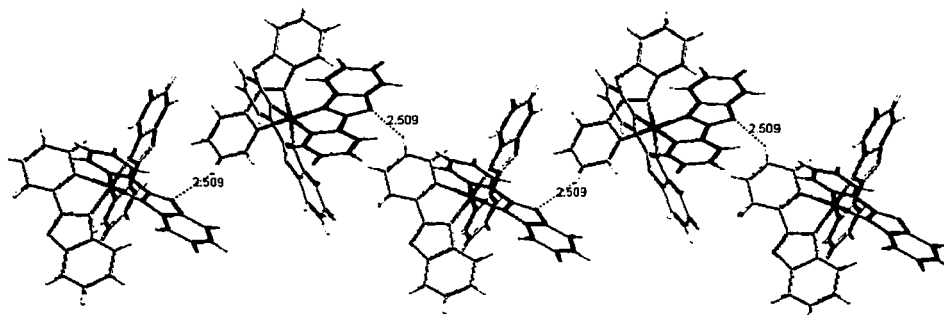


Figura 7.1.2.5. Interacciones intermoleculares del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$





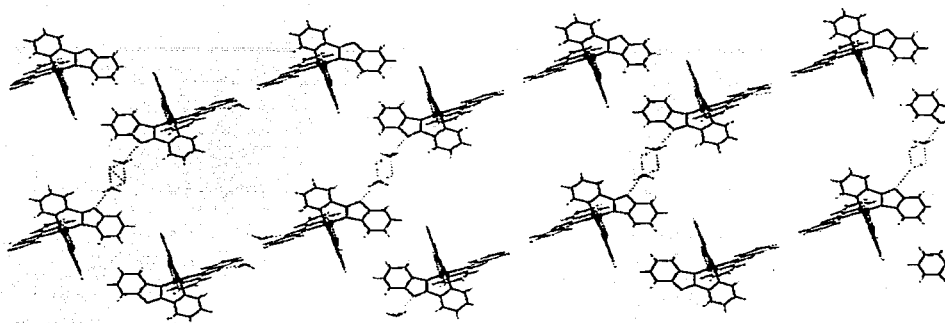


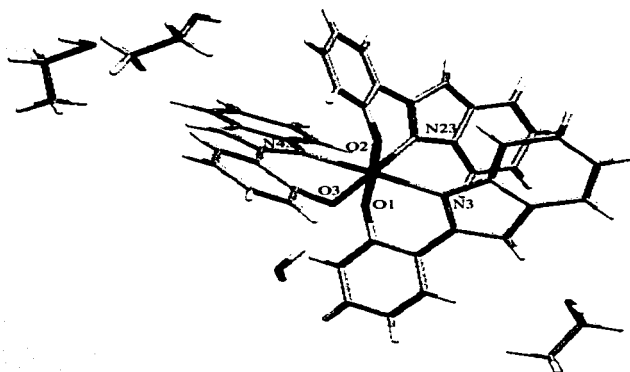
Figura 7.1.2.8. Arreglo sobre un mismo plano del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$



Figura 7.1.2.9. Arreglo tridimensional del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

### 7.1.2.2. Caracterización del compuesto $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El monocristal derivado de Co y 2Hfb corresponde a la fórmula  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  con una molécula adicional de etanol (figura 7.1.2.10). Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados se presentan en la tabla 7.1.2.2.

Figura 7.1.2.10. Estructura de rayos-X del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tabla 7.1.2.2. Longitudes y ángulos de enlace seleccionados de  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Longitud de enlace (Å)							
Co-O1	1.892(2)	Co-N3	1.939(3)	C2-N1	1.361(4)	C2-N3	1.335(4)
Co-O2	1.911(2)	Co-N23	1.933(3)	C22-N21	1.345(4)	C22-N23	1.340(4)
Co-O3	1.921(2)	Co-N43	1.923(3)	C42-N41	1.365(4)	C42-N43	1.330(4)
Ángulos de enlace (°)							
N3-Co-O1		89.63(10)		O1-Co-O2		177.39(10)	
N23-Co-O2		88.90(10)		N3-Co-N43		175.82(11)	
N43-Co-O3		88.33(11)		N23-Co-O3		174.37(10)	

La geometría alrededor del metal central es de un octaedro ligeramente distorsionado, con ángulos entre los átomos *trans* en el intervalo de 174.37(10)° a 177.39(10)° y ángulos de átomos *cis* en el intervalo de 88.33(11)° a 89.90(10)°. Las distancias Co-N se encuentran en el intervalo informado para compuestos de Co(III)<sup>40</sup>, pues van desde 1.923(2) Å hasta 1.939(3) Å.

Las distancias C2-N1 y C2-N3 muestran que el enlace C2-N3 es ligeramente más fuerte, pues la distancia es más corta que la correspondiente a C2-N1.

Es clara la coordinación bidentada del ligante con el cobalto a través del N3 bencimidazólico y el oxígeno fenólico, con la correspondiente formación de anillos quelato de seis miembros. La pérdida del protón ácido del fenol en el compuesto de coordinación es evidente.

La forma en la coordinación de los ligantes muestra que son no equivalentes. El compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  corresponde al isómero *mer* (figura 7.1.2.11). En el compuesto de coordinación, el ligante **2fb**, pierde la planaridad y presenta una torsión de tal manera que los ángulos internos de los anillos son cercanos a los  $90^\circ$  y los ángulos de átomos *trans* están muy cercanos a los  $180^\circ$  (tabla 7.1.2.2 y figura 7.1.2.10).

El ángulo de torsión N1-C2-C10-C11 en los anillos quelato va desde  $150.8(3)^\circ$  a  $160.1(3)^\circ$  (figura 7.1.2.11), derivando con ello la pérdida de la aromaticidad. La formación de un octaedro poco distorsionado se debe a que el ángulo formado por los enlaces Co-O-C11-C10 sufre una torsión considerable que va de  $39.1(4)^\circ$  hasta  $41.7(4)^\circ$  (figura 7.1.2.12).

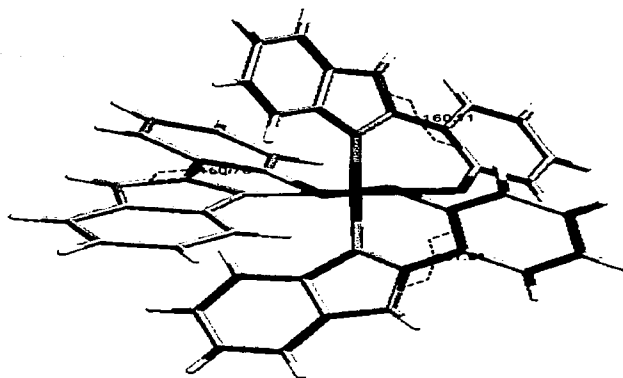
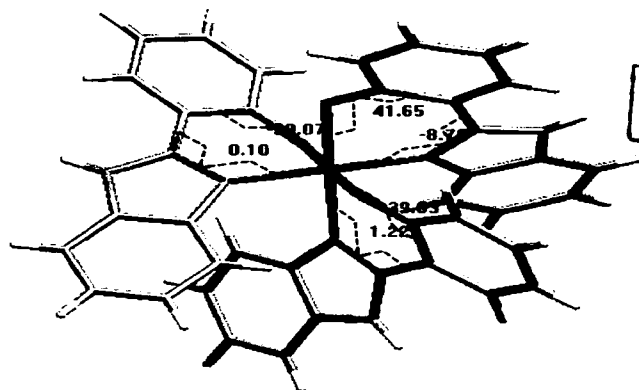


Figura 7.1.2.11. Ángulos de torsión N1-C2-C10-C11 del compuesto  $[\text{Co}(2\text{fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 7.1.2.12. Ángulos de torsión Co-O-C11-C10 del compuesto  $[\text{Co}(2\text{fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La celda unitaria se encuentra formada por cuatro unidades de  $[\text{Co}(2\text{fb})_3]$ , las cuales se encuentran acomodadas de tal manera que sólo se favorecen interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno entre éstas y las moléculas de disolvente de cristalización a través

del oxígeno O2 del  $[\text{Co}(\text{2fb})_3]$  y el hidrógeno del grupo OH de una molécula de etanol (figura 7.1.2.13).

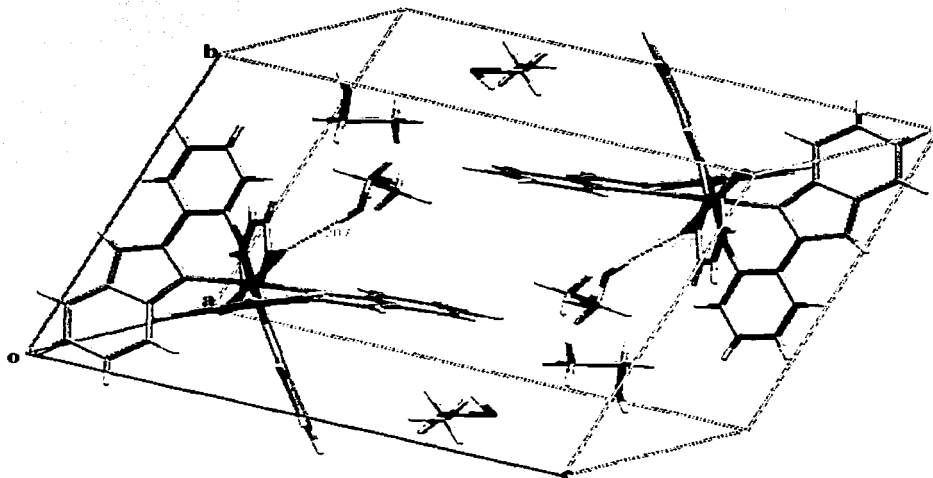


Figura 7.1.2.13. Interacciones intermoleculares en la celda unitaria del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

En el empaquetamiento del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se favorecen interacciones del tipo puente de hidrógeno entre el oxígeno O2 de una molécula de  $[\text{Co}(\text{2fb})_3]$  y el hidrógeno del N1 de otra molécula próxima a través de una molécula de etanol de cristalización, con una distancia de 2.207 Å y 1.981 Å y ángulos de 176.6° y 168.4° respectivamente (figuras 7.1.2.14 y 7.1.2.16). Los oxígenos O3 de ambas moléculas de  $[\text{Co}(\text{2fb})_3]$  se hallan interaccionando al mismo tiempo cada uno con una molécula de agua de cristalización a una distancia de 1.875 Å y formando un ángulo de 163.6°, mientras que el hidrógeno del N21 de ambas moléculas interacciona también con moléculas de etanol de

crystalización a 1.950 Å con un ángulo de 169.2°; figuras 7.1.2.15 y 7.1.2.16. Puede observarse, que las interacciones por puente de hidrógeno son significativas.

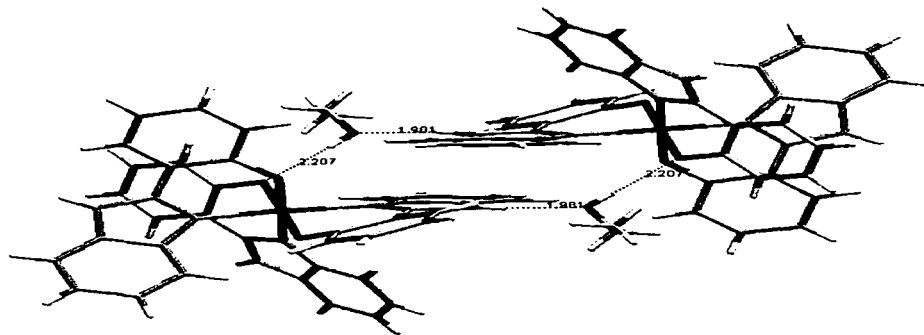


Figura 7.1.2.14. Interacciones intermoleculares en el empaquetamiento del compuesto  $[\text{Co}(2\text{fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

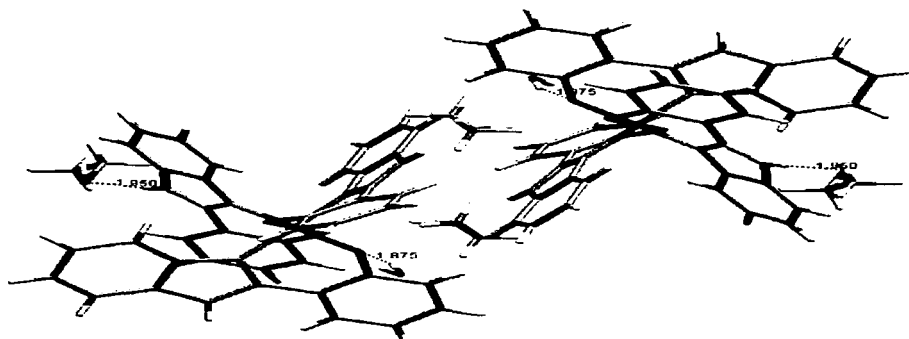


Figura 7.1.2.15. Interacciones intermoleculares en el empaquetamiento del compuesto  $[\text{Co}(2\text{fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

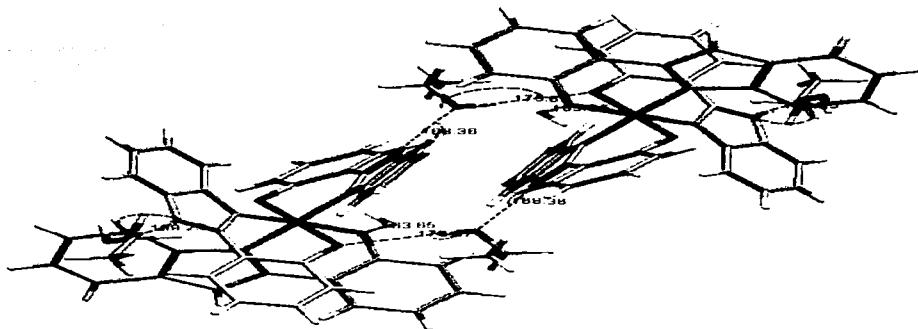


Figura 7.1.2.16. Interacciones y ángulos intermoleculares en el empaquetamiento del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Al observar el empaquetamiento de las moléculas del  $[\text{Co}(\text{2fb})_3]$ , éstas se encuentran dispuestas de forma tal que los anillos quelato de las moléculas, están de manera paralela. (figura 7.1.2.17).

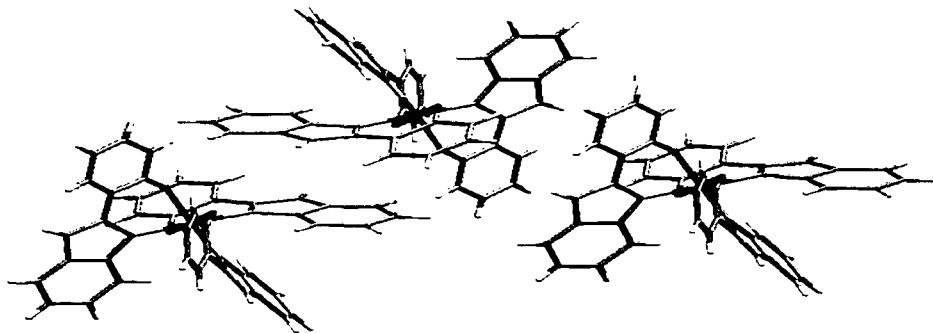


Figura 7.1.2.17. Empaquetamiento del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$



Este arreglo, puede presentar interacciones entre el par de anillos paralelos, pero estas serían muy poco significativas.

Cuando se extienden las interacciones de las moléculas de  $[\text{Co}(\text{2fb})_3]$  sobre un mismo plano, se observa que se generan arreglos en donde los anillos quelato quedan de manera paralela formando arreglos laminares (figuras 7.1.2.18 y 7.1.2.19).

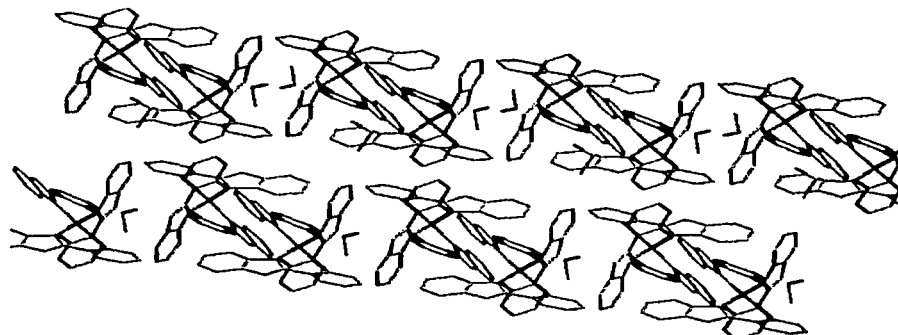


Figura 7.1.2.18. Arreglo sobre un mismo plano del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

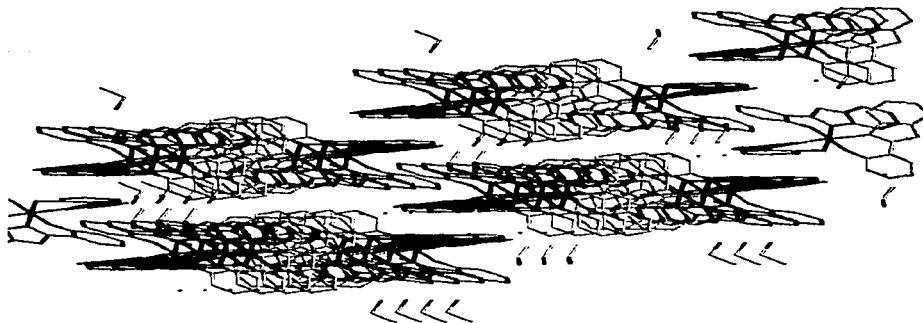


Figura 7.1.2.19. Arreglo tridimensional del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 7.1.3 Caracterización por conductividad eléctrica de compuestos de Co(III).

La medición de la conductividad de las disoluciones  $1 \times 10^{-3}$  M en etanol de  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  y de  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , indica que se trata de no electrolitos, lo que corrobora la desprotonación del N1 en el compuesto con 2Hpb, mientras que en el compuesto con 2Hfb, se pierde el hidrógeno del grupo OH de cada ligante, quedando cada uno con una carga -1, por lo que, la carga del metal ( $\text{Co}^{+3}$ ) se ve satisfecha por los tres ligantes coordinados en cada compuesto.

### 7.1.4. Caracterización por técnicas de resonancia magnética nuclear de los compuestos de Co(III).

Se realizaron experimentos de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ , así como de resonancia bidimensional  $^1\text{H}$  COSY y  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$  HETCOR para la elucidación de las estructuras de los compuestos sintetizados.

#### 7.1.4.1. RMN del compuesto $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

La estructura del ligante 2Hpb, así como su numeración se presenta en la figura 7.1.4.1.

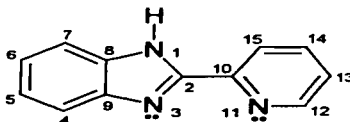


Figura 7.1.4.1. Estructura del 2Hpb

Este ligante posee un sistema AA'BB' característico del grupo bencimidazólico y un sistema ABCD correspondiente a la piridina. La caracterización por técnicas de RMN de este ligante se encuentra informada en la literatura<sup>41,53,54</sup>.

En los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  se observa un gran número de señales múltiples difíciles de asignar (figura 7.1.4.2 y figura 7.1.4.3). El número total de señales en RMN  $^1\text{H}$  es 24 y en RMN  $^{13}\text{C}$  de 36, por lo que analizando detenidamente los espectros de RMN uni y bidimensional, se encuentra que para cada ligante hay ocho señales de  $^1\text{H}$  y doce señales en  $^{13}\text{C}$ , por lo que tratándose de un compuesto trisquelato, nos indica que en concordancia con los datos de cristalografía de rayos-X, los ligantes son no equivalentes.

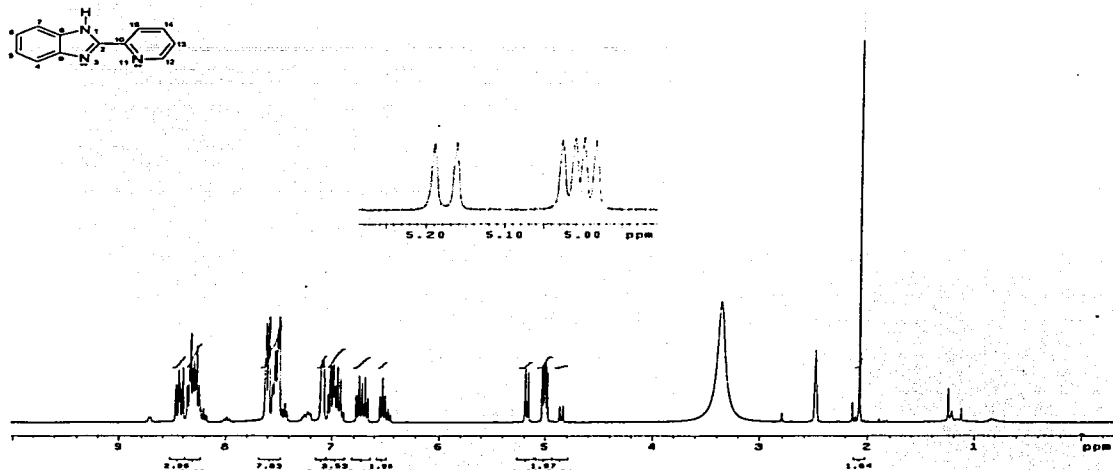


Figura 7.1.4.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

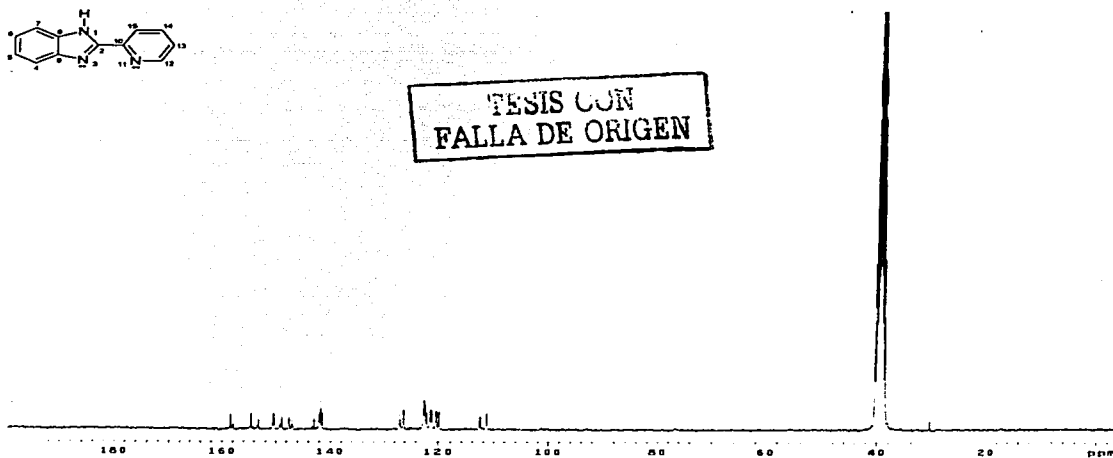


Figura 7.1.4.3. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Para la asignación precisa de todas las señales de protón y carbono se recurrió a la RMN bidimensional,  $^1\text{H}$  COSY y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR (figura 7.1.4.4). Los desplazamientos químicos asignados a cada protón y carbono, se presentan en las tablas 7.1.4.1 y 7.1.4.2.

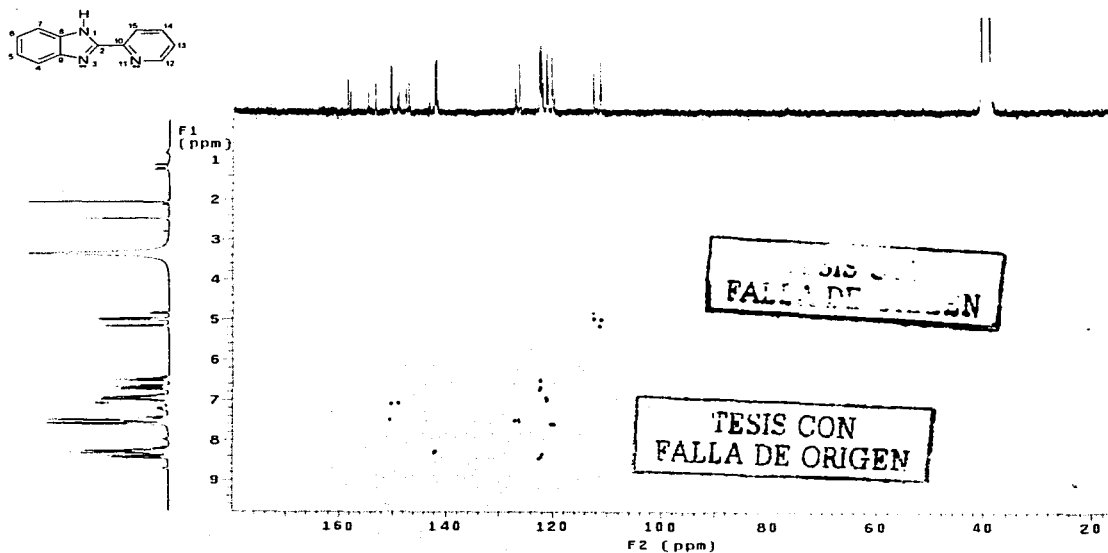


Figura 7.1.4.4. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Tabla 7.1.4.1. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

	Sistema bencimidazólico					Sistema piridínico				
	H1	H4	H5	H6	H7	H12	H13	H14	H15	
<b>2Hpb</b>	13.14	7.70	7.18	7.24	7.56	8.71	7.50	7.98	8.34	
<b>[Co(2pb)<sub>3</sub>]</b>		4.98	6.75	7.00	7.60	8.21	7.48	7.07	8.42	
		4.92	6.70	7.00	7.60	8.30	7.50	7.49	8.34	
		5.17	6.50	6.94	7.60	8.30	7.48	7.06	8.46	

Tabla 7.1.4.2. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 

	Sistema bencimidazólico							Sistema piridínico				
	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C13	C14	C15
<b>2Hpb</b>	150.7	119.3	121.9	123.1	112.1	134.9	143.9	148.5	149.3	124.7	137.5	121.4
<b>[Co(2pb)<sub>3</sub>]</b>	158.7	111.4	122.6	121.2	120.0	141.7	147.2	154.7	142.0	126.9	150.2	122.2
	158.7	111.3	122.6	121.1	120.5	141.7	147.9	154.7	141.8	126.3	150.5	122.6

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , es notable la ausencia de la señal característica en el espectro del ligante en 13.14 ppm del protón ácido del grupo bencimidazólico, lo cual es congruente con lo obtenido por espectroscopía de IR, cristalografía de rayos-X y conductividad eléctrica. El desplazamiento de los hidrógenos bencimidazólicos H1-H7, se ve modificado por la coordinación, esto es, las señales del sistema bencimidazólico se desplazan a frecuencias menores con respecto al ligante. Es importante resaltar que el H4 se desplaza de manera significativa a campo alto debido a la proximidad de éste a la densidad electrónica de los ligantes vecinos. El sistema piridínico también se ve modificado por la coordinación, pues las posiciones de las señales se desplazan a menor frecuencia, los más significativos son los desplazamientos de H12 e H14, siendo este último el más pronunciado, ya que son *orto* y *para* respecto al sitio de coordinación.

Los desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$ , corroboran la coordinación a través de los nitrógenos piridínico e imidazólico, ya que los carbonos cuaternarios (C2, C8, C9 y C10) se ven desplazados a mayor energía; de la misma manera que los carbonos C4 y C7. Corroborando la información proporcionada por el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , en RMN  $^{13}\text{C}$  el C14 muestra un importante desplazamiento a campo bajo por estar en posición *para* respecto al sitio de coordinación.

### 7.1.4.2. RMN del compuesto $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

La estructura del ligante **2Hfb**, así como su numeración se presenta en la figura 7.1.4.1.

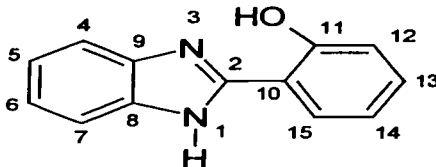


Figura 7.1.4.1. Estructura del **2Hfb**

El estudio de este ligante en estado sólido y en disolución se encuentra informado en la literatura<sup>6-14, 42, 56</sup>.

En disolución, el **2Hfb** presenta características estructurales diferentes a las del estado sólido. En  $\text{DMSO-d}_6$  los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  dan siete señales para los protones y diez para los carbonos, en lugar de las diez y trece señales esperadas respectivamente, esto es, como ya se mencionó, debido a la migración del protón fenólico al nitrógeno del anillo bencimidazólico, volviendo equivalentes las señales de dicho anillo.

En la figura 7.1.4.2 y figura 7.1.4.3 se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en ambos espectros se tiene un número importante de señales múltiples, que en concordancia con los datos de cristalografía de rayos-X indica que se tienen ligantes no equivalentes. Analizando detenidamente los espectros de RMN uni y bidimensional, se encuentra que se tienen 24 señales en  $^1\text{H}$  y 36 señales en  $^{13}\text{C}$ .

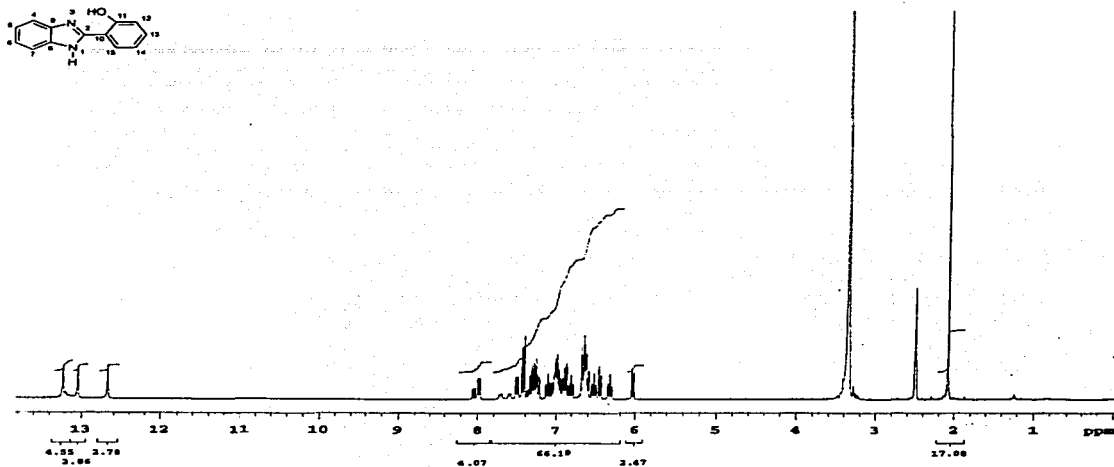


Figura 7.1.4.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

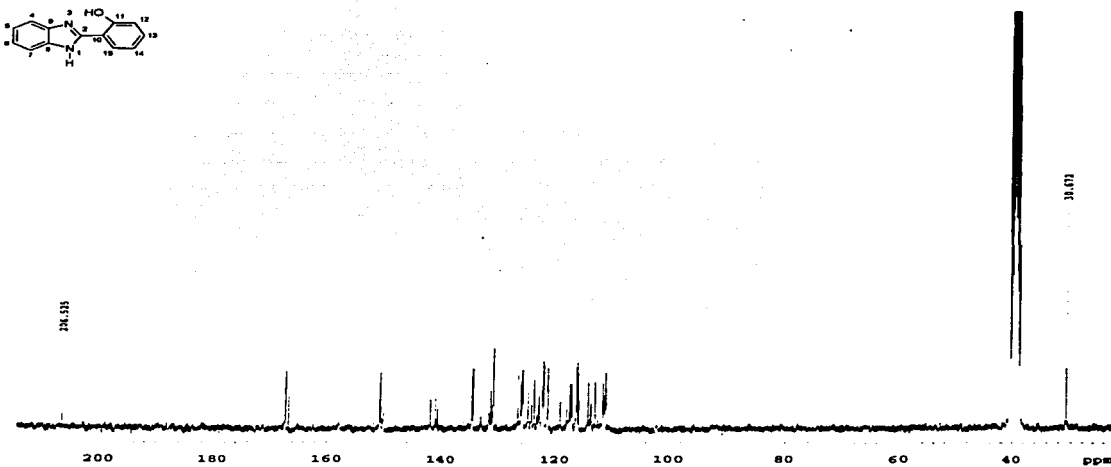


Figura 7.1.4.3. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$



Se recurrió a la RMN bidimensional  $^1\text{H}$  COSY y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR para la inequívoca asignación de las señales de protón y carbono, mediante la interpretación de los acoplamientos entre dichas señales (figura 7.1.4.4 y tablas 7.1.4.1 y 7.1.4.2).

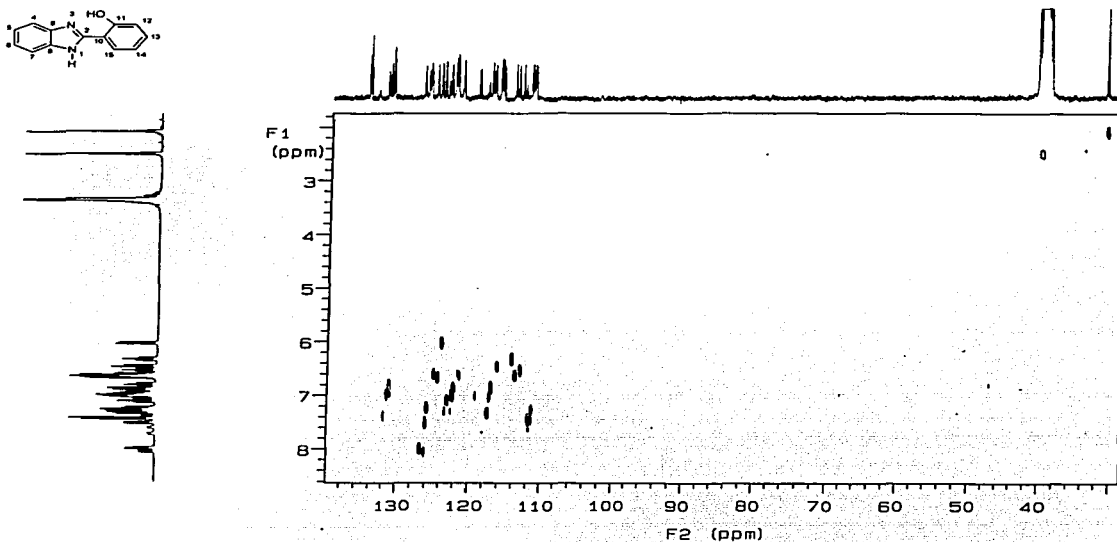


Figura 7.1.4.4. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  COSY del compuesto  $[\text{Co}(2\text{fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

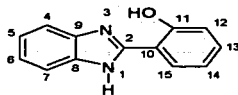


Tabla 7.1.4.1. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

	Sistema bencimidazólico					Sistema piridínico			
	H1-H3	H4	H5	H6	H7	H12	H13	H14	H15
<b>Ligante</b>	13.26	7.69	7.28	7.28	7.69	7.07	7.37	7.02	8.10
<b><math>[\text{Co}(\text{2fb})_3]</math></b>	13.19	7.99	6.66	6.68	7.34	6.04	6.80	6.34	7.25
		7.44	7.03	6.65	6.80	7.05	6.90	6.54	7.52
		7.28	7.05	6.88	6.47	6.68	6.80	7.11	7.44

Tabla 7.4.1.2. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

	Sistema bencimidazólico						
	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9
<b>2Hfb</b>	158.7	115.6	126.4	126.4	115.6	137.9	137.9
<b><math>[\text{Co}(\text{2fb})_3]</math></b>		126.8	124.36	121.46	117.46		
		111.39	122.33	124.96	131.04		
		111.24	131.42	113.74	116.21		
	Sistema piridínico						
	C10	C11	C12	C13	C14	C15	
<b>2Hfb</b>	113.4	158.7	117.8	132.2	119.6	126.8	
<b><math>[\text{Co}(\text{2fb})_3]</math></b>			123.87	122.10	114.2	125.9	
			122.17	117.04	113.06	126.06	
			12136	131.04	122.99	111.76	

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  se tiene una señal característica de N-H en 13.19 ppm, lo cual es congruente con lo obtenido por espectroscopía de IR y cristalografía de rayos-X. El desplazamiento de los hidrógenos bencimidazólicos se ve

modificado por la coordinación, esto es, tanto las señales del sistema bencimidazólico como las del sistema piridínico, se desplazan a frecuencias menores con respecto al ligante.

El desplazamiento de las señales en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , corrobora la coordinación por medio del oxígeno y del nitrógeno imidazólico N3. Se observa que las señales de los carbonos cuaternarios (C2, C8, C9 y C10) del compuesto se ven desplazadas con respecto a las del ligante libre, en el intervalo de 134.38 ppm a 167.24 ppm; aunque no fue posible la asignación específica de estas bandas para cada uno de los carbonos. Al igual que en RMN  $^1\text{H}$ , en RMN  $^{13}\text{C}$  el C14 muestra un importante desplazamiento a campo bajo por estar en posición *para* respecto al sitio de coordinación.

### **7.1.5. Caracterización por espectroscopía electrónica en disolución de los compuestos de Co(III).**

La obtención del espectro electrónico en disolución del compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  en etanol a concentración  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ , de la misma manera que el espectro electrónico en estado sólido; no muestra las bandas de absorción de las transiciones d-d, pues éstas quedan ocultas por la presencia de la banda de transferencia de carga (figura 7.1.5.1).

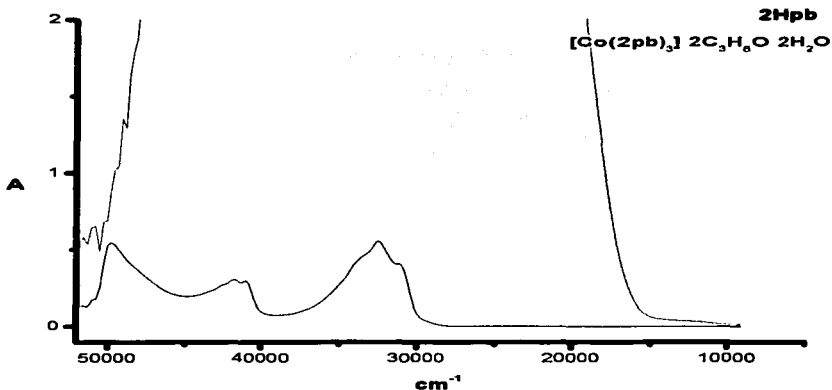


Figura 7.1.5.1. Espectro electrónico en disolución del **2Hpb** y del compuesto  $[\text{Co}(2\text{pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Por otro lado, el espectro electrónico en disolución del compuesto  $[\text{Co}(2\text{fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  en etanol a concentración  $1 \times 10^{-2}$  M muestra dos bandas de absorción a  $14\,620 \text{ cm}^{-1}$  y  $16\,863 \text{ cm}^{-1}$  que no se observan en el ligante, pero que debido a las características del espectro en donde solo se observa que ambas bandas se encuentran a baja energía y la presencia de una banda ancha que abarca desde  $18\,000 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ , su caracterización específica no es posible (figura 7.1.5.2).

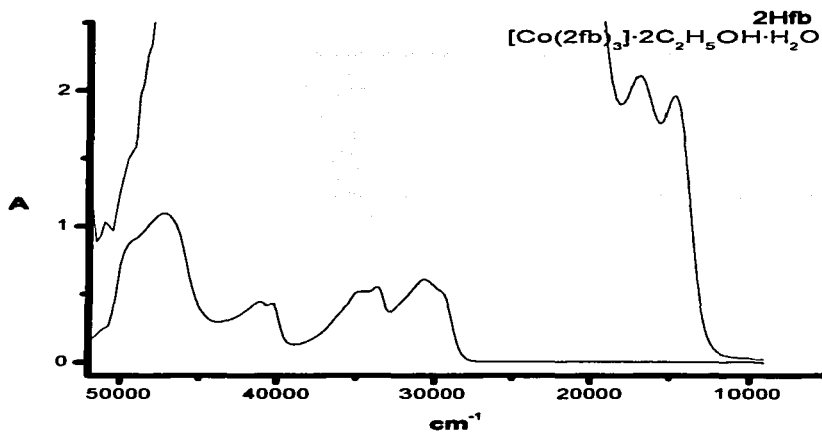


Fig. 7.1.5.2. Espectro electrónico en disolución del **2Hfb** y del compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

## 7.2. Compuestos de coordinación de Cr(III).

En base a los datos informados en la literatura<sup>40</sup> y a los resultados obtenidos para compuestos de cobalto, se trabajó únicamente con la relación estequiométrica metal:ligante 1:3. Se encontró que con la modificación del disolvente como medio de reacción se varía el rendimiento obtenido, observándose los mejores rendimientos cuando se utiliza acetona en la reacción con el ligante **2Hpb** y etanol, para la reacción con **2Hfb**. La variación en cuestión de tiempo de reacción, reveló que para ambas reacciones, se tiene el mismo producto y el mismo rendimiento después de 7 horas de reflujo. Se utilizaron dos condiciones de reacción en la síntesis del compuesto con **2Hfb**, en la primera se trabajó en medio básico, adicionando 3 moles de LiOH, obteniéndose el compuesto  $[(2Hfb)Cl_2Crbis(\mu-OH)Cr(2Hfb)(H_2O)(Cl)]Cl \cdot 2H_2O \cdot C_2H_5OH$ , en la segunda ruta se trabajó a pH neutro, observándose que no hay reacción. En la tabla 7.2.1 se muestra los rendimientos obtenidos.

Tabla 7.2.1. Rendimiento obtenido y color de los compuestos de cromo(III)

Compuesto	Color	% Rendimiento
$[Cr(2Hpb)_2Cl_2]Cl \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	verde claro	65.7
$[(2Hfb)Cl_2Crbis(\mu-OH)Cr(2Hfb)(H_2O)(Cl)]Cl \cdot 2H_2O \cdot C_2H_5OH$	verde seco	86.5

Los compuestos de coordinación de Cr(III) se caracterizaron en estado sólido por análisis elemental, susceptibilidad magnética, espectroscopía electrónica por la técnica de reflectancia difusa y espectroscopía de IR. En disolución se llevó a cabo la caracterización de los compuestos por medición de conductividad eléctrica y espectroscopía electrónica.

Los análisis elementales y las fórmulas propuestas para cada compuesto se presentan en la tabla 7.2.2.

Tabla 7.2.2. Fórmulas mínimas y análisis elementales de los compuestos de Cr(III)

Compuesto	%C	%N		%H
		exp. (teo.)		
$[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	50.88 (50.64)	13.82 (13.89)	3.88 (4.0)	
$[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	41.77 (42.10)	7.17(7.02)	4.88 (4.29)	

Al medir susceptibilidad magnética se encontró que ambos compuestos son paramagnéticos. Se obtuvo un momento magnético de 4.19 MB para el compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , lo cual concuerda para compuestos octaédricos de Cr(III)<sup>41,58-61</sup>. Para el compuesto  $[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  el valor de la susceptibilidad fue de 4.13 MB, utilizando la fórmula  $\mu = 2.84(\chi_{\text{MT}})^{1/2}$ . El valor obtenido para el compuesto dinuclear no corresponde al valor esperado (aproximadamente de 5.4 MB)<sup>41</sup> para un compuesto dinuclear de Cr(III), por lo que se concluye que en la molécula existe un acoplamiento magnético. Lo anterior concuerda con lo informado en la literatura, donde se indica que los compuestos dinucleares de Cr(III), con puentes hidroxilo presentan un ligero acoplamiento antiferromagnético a través de ellos, por ejemplo, se ha informado que el compuesto  $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{tmpa})_2]^{4+}$ , donde tmpa= tris(2-piridilmetil)amina tiene  $\mu_{\text{eff}} = 3.57$  MB por átomo de cromo. Realizando mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se obtiene que para dicho compuesto el valor de la constante J es de  $-15.3 \text{ cm}^{-1}$ , que es característico de un ligero acoplamiento antiferromagnético<sup>41</sup>.

### 7.2.1. Caracterización espectroscópica por IR y reflectancia difusa de los compuestos de Cr(III).

En la tabla 7.2.3 se presenta la caracterización en estado sólido por espectroscopía de IR y espectroscopía electrónica (reflectancia difusa) de los compuestos de Cr(III).

Tabla 7.2.3. Datos espectroscópicos de UV-Vis e IR de los compuestos de Cr<sup>III</sup>

<i>Compuesto</i>	<b>UV-Vis (cm<sup>-1</sup>)</b>		
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
2HPb			
[Cr(2HPb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	16 550	-	-
2Hfb			
[(2Hfb)Cl <sub>2</sub> Crbis(μ-OH)Cr(2Hfb)(H <sub>2</sub> O)(Cl)]Cl	-	-	-

<i>Compuesto</i>	<b>IR (cm<sup>-1</sup>)</b>						
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{N-H}), \delta(\text{C=C})$	$\delta_s(\text{N-H})$		
2HPb		3 056	1 594 1 567	1 442 1 400	798		
[Cr(2HPb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl		3 025	1 608 1 593	1 457 1 445	799		
2Hfb	3 324	3 055	1 603 1 590	1 493			
[(2Hfb)Cl <sub>2</sub> Crbis(μ-OH)Cr(2Hfb)(H <sub>2</sub> O)(Cl)]Cl	3 404		1 624 1 605	1 484			

Los espectros de IR de los compuestos [Cr(2HPb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl · ½C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O · 1½H<sub>2</sub>O y [(2Hfb)Cl<sub>2</sub>Crbis(μ-OH)Cr(2Hfb)(H<sub>2</sub>O)(Cl)]Cl · 2H<sub>2</sub>O · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y sus ligantes correspondientes se muestran en las figuras 7.2.1 y 7.2.2.



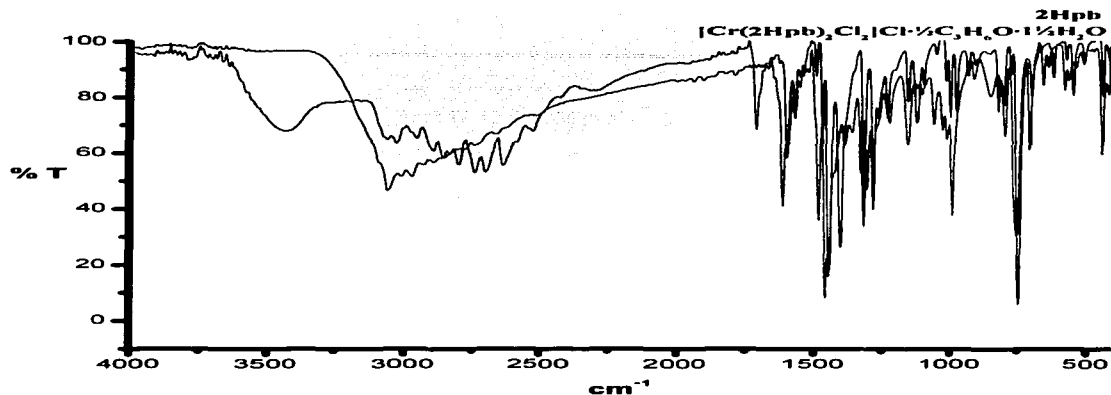


Figura 7.2.1. Espectro de IR del 2Hpb y del compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

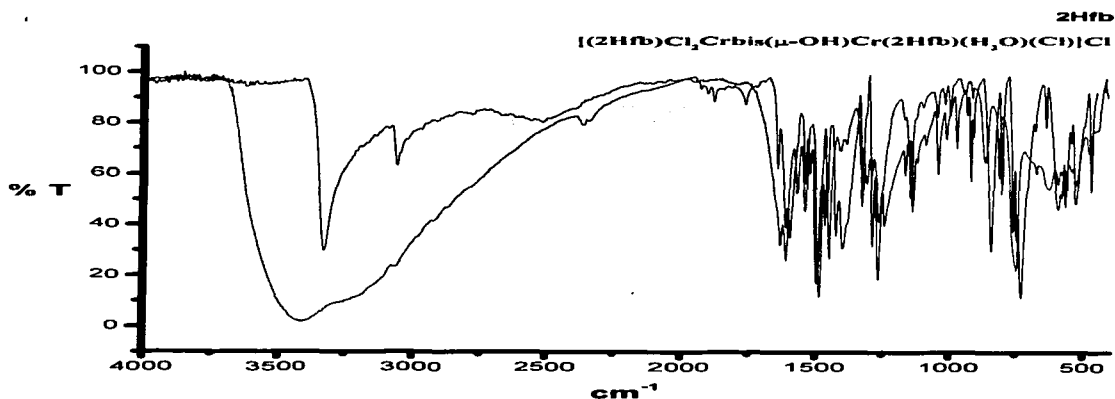


Figura 7.2.2. Espectro de infrarrojo del 2Hfb y del compuesto  $[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como ya se mencionó previamente en el análisis de los compuestos de Co(III), las principales vibraciones observadas para los ligantes bencimidazólicos son  $\nu$ ,  $\delta_i$  y  $\delta_o$  (N-H),  $\nu$ ,  $\delta_i$  y  $\delta_o$  (C-H),  $\nu$ (C=C) y  $\nu$ (C=N) (tabla 7.2.3), además de las vibraciones características de la piridina *o*-sustituida asignadas en 1 314  $\text{cm}^{-1}$ , 1 046  $\text{cm}^{-1}$ , 996  $\text{cm}^{-1}$  y 744  $\text{cm}^{-1}$ , para el ligante **2Hpb**<sup>41,51</sup> y por último la vibración  $\nu$ (O-H) del fenilo en 3 334  $\text{cm}^{-1}$  del ligante **2Hfb**<sup>51</sup>. En el espectro de IR del compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  se observan estas vibraciones desplazadas a mayor energía con respecto a su valor en el espectro del ligante libre. En el espectro del compuesto  $[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , es de notarse además que la banda de vibración asignada a  $\nu$ (O-H) en 3 334  $\text{cm}^{-1}$  en el **2Hpb**; se desplaza a mayor energía, observándose en 3 404  $\text{cm}^{-1}$  como una banda ancha, la cual abarca las bandas características  $\nu$ (N-H) y  $\nu$ (C-H), quedando éstas ocultas; en este intervalo, se encuentran también las bandas características de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización (3 600  $\text{cm}^{-1}$ -3 100  $\text{cm}^{-1}$ ). Las bandas características del benceno *o*-sustituido,  $\nu$ (C=N) y  $\delta$ (C-H) también se desplazan a mayor energía en el compuesto de coordinación con respecto al ligante.

Las vibraciones observadas en los espectros para los compuestos sintetizados, muestran que ambos ligantes se coordinan por medio del nitrógeno imidazólico. Por otra parte, el ligante **2Hpb** se coordina de manera bidentada al metal por medio del nitrógeno piridínico, por lo que las bandas de vibración asociadas al anillo piridínico para **2Hpb**, se encuentran desplazadas a mayor energía en el espectro del compuesto de coordinación (1 329  $\text{cm}^{-1}$  y 1 354  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente), como se propone en la figura 7.2.3; mientras que el ligante **2Hfb** se coordina del mismo modo, de manera bidentada a través del oxígeno fenólico, observándose el desplazamiento de la banda característica en 3 324  $\text{cm}^{-1}$  hasta 3 404  $\text{cm}^{-1}$ , más ancha incluso, por la presencia también de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de coordinación y de cristalización (figura 7.2.4).

De la misma manera que en los compuestos de coordinación de Co(III), en los compuestos de coordinación de Cr(III), ambos ligantes se coordinan de manera bidentada,

formando anillos quelato, de cinco miembros con el ligante **2Hpb** o de seis miembros con el ligante **2Hfb**.

El espectro de infrarrojo lejano, muestra que para el compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aparece una sola banda en el intervalo de  $320\text{ cm}^{-1}$  a  $340\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración *trans*  $\nu_{\text{Cl-Cr-Cl}}$  (figura 7.2.3).

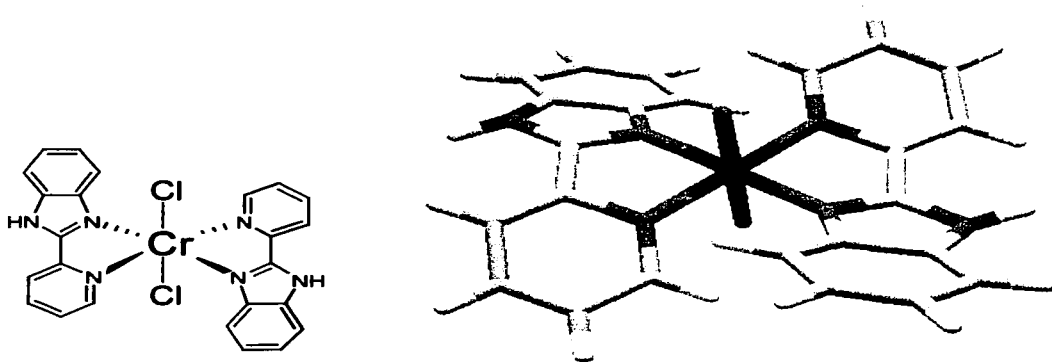


Figura 7.2.3. Estructura propuesta para el compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

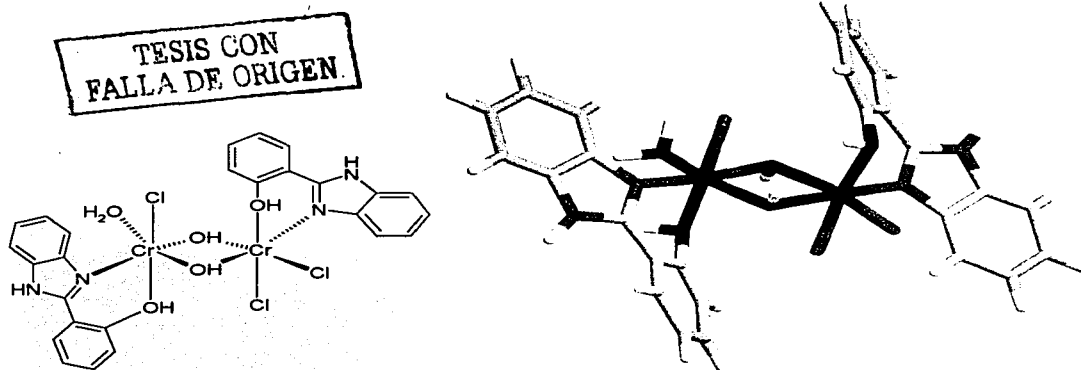


Figura 7.2.4. Estructura propuesta para el compuesto  $[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

Para Cr(III), que es un ión  $d^3$ , en una geometría octaédrica se informan tres transiciones permitidas por espín  $\nu_1$ :  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ,  $\nu_2$ :  ${}^4T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4A_{2g}$  y  $\nu_3$ :  ${}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4A_{2g}$ <sup>58-61</sup>. En los espectros de reflectancia difusa informados en la literatura para compuestos de Cr(III) con ligantes del tipo *ntb*, *bbimpy*, *4tb* y *2amb* las transiciones aparecen en el intervalo de  $16\ 650\ \text{cm}^{-1}$  a  $18\ 000\ \text{cm}^{-1}$  para  $\nu_1$ , de  $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$  a  $23\ 500\ \text{cm}^{-1}$  para  $\nu_2$  y de  $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$  a  $28\ 600\ \text{cm}^{-1}$  para  $\nu_3$ ; mientras que para los ligantes del tipo  $\text{ox}^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con oxígeno como átomo donador,  $\nu_1$  se encuentra aproximadamente en  $17\ 500\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$  se encuentra alrededor de  $24\ 000\ \text{cm}^{-1}$  y  $27\ 000\ \text{cm}^{-1}$  y  $\nu_3$  en  $37\ 800\ \text{cm}^{-1}$ <sup>58-61</sup>. En el espectro obtenido para el compuesto  $[\text{Cr}(2\text{Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (figuras 7.2.5) se observa la presencia de dos bandas, una claramente definida en  $16\ 550\ \text{cm}^{-1}$  asignada como  $\nu_1$ , y la segunda que es demasiado ancha, característica de las bandas de transferencia de carga. La banda de absorción característica a  $\nu_2$  se observa como un hombro traslapado en la de transferencia de carga, mientras que la banda esperada para  $\nu_3$  se encuentra totalmente oculta. En el espectro del compuesto  $[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$  se observa una banda definida en  $10\ 400\ \text{cm}^{-1}$  y una banda ancha que abarca de  $12\ 500\ \text{cm}^{-1}$  hasta  $33\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , característica a la transferencia de carga, la cual oculta las bandas características de las

transiciones d-d esperadas. La banda en  $10\,400\text{ cm}^{-1}$  no puede ser asignada con exactitud debido a que se encuentra a muy baja energía y es la única que se puede distinguir (figura 7.2.6).

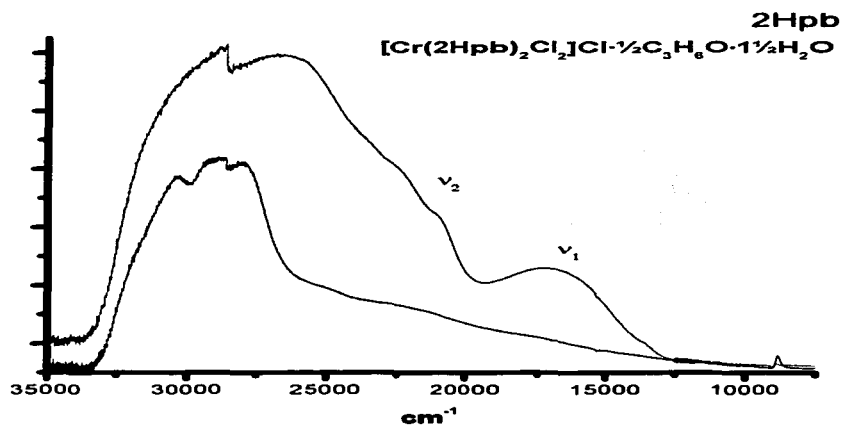


Figura 7.2.5. Espectro de reflectancia difusa del compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

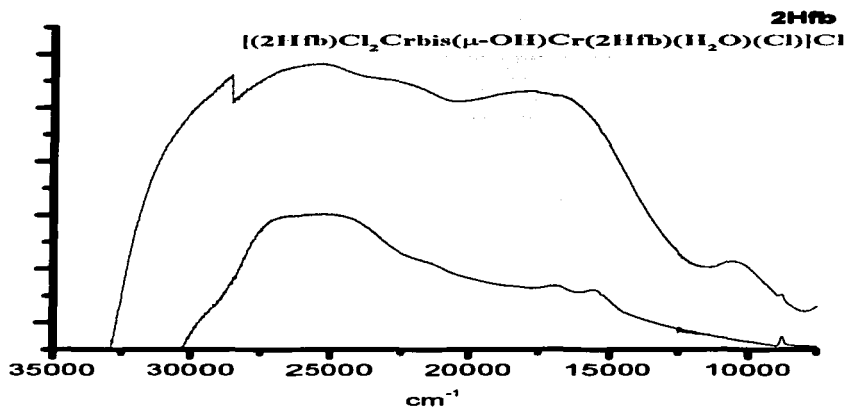


Figura 7.2.6. Espectro de reflectancia difusa del compuesto  $[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

El valor de  $10Dq$  para el compuesto  $[\text{Cr}(2\text{Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  es de  $198.15 \text{ KJ mol}^{-1}$  ( $47 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ), mientras que para el compuesto  $[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  éste no pudo ser determinado.

### 7.2.2. Caracterización por conductividad eléctrica de compuestos de Cr(III).

La medición de conductividad en disoluciones  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  en etanol de  $[\text{Cr}(2\text{Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  y de  $[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , nos indica la presencia de electrolitos 1:1, obteniéndose un valor de  $66.2 \mu\text{S}$  para el compuesto con **2Hpb**, mientras que para el compuesto dinuclear de **2Hfb** es de  $56.5 \mu\text{S}$ . Esto concuerda con la presencia de cloruros iónicos, como lo indica una prueba cualitativa de cloruros.

### 7.2.3. Caracterización por espectroscopía electrónica en disolución de los compuestos de Cr(III).

El espectro electrónico de absorción en el UV-Vis en disolución  $2 \times 10^{-3}$  M en metanol, del compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , muestra la presencia de una sola banda de absorción correspondiente a  $\nu_1$  en  $17\,953\text{ cm}^{-1}$ . De la misma manera, para la disolución  $1 \times 10^{-2}$  M en metanol del compuesto  $[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  el espectro electrónico muestra una sola banda de absorción correspondiente a  $\nu_1$  en  $17\,391\text{ cm}^{-1}$ .

De la misma manera que en reflectancia difusa, en disolución tampoco fue posible la determinación precisa de las bandas de transición  $\nu_2$  y  $\nu_3$  debido a que se encuentran traslapadas con la banda de transferencia de carga.

Lo anterior puede observarse en las figuras 7.2.7 y 7.2.8.

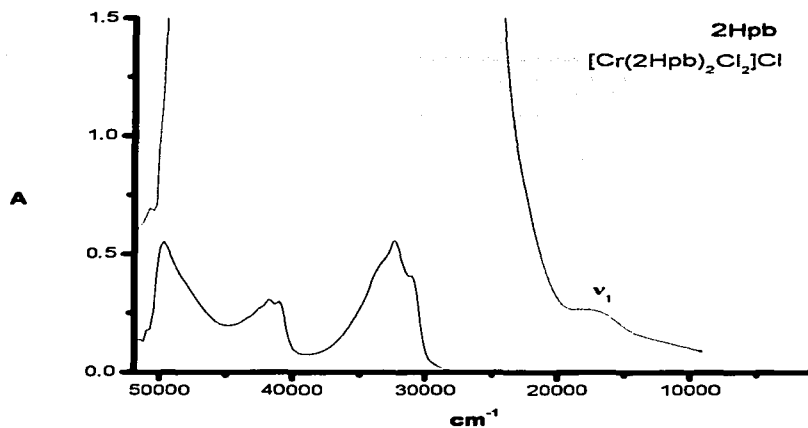


Figura 7.2.7. Espectro electrónico en disolución del **2Hpb** y del compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

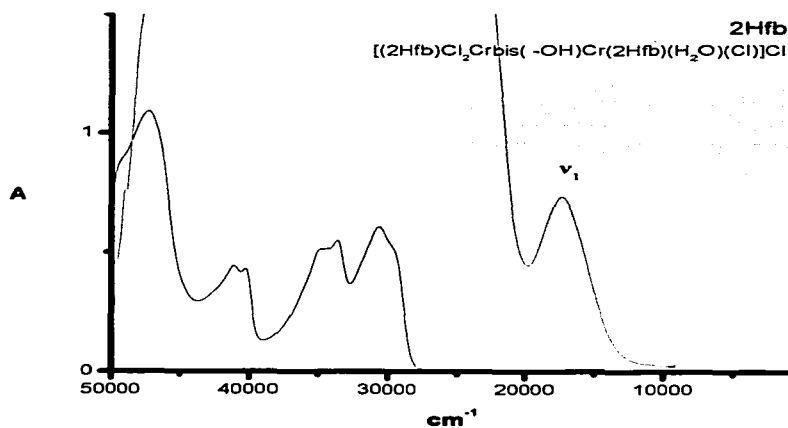


Figura 7.2.8. Espectro electrónico en disolución del **2Hfb** y del compuesto  $[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$



La confirmación de la fórmula propuesta para el compuesto dinuclear  $[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  se obtiene al realizar los estudios de termogravimetría en un intervalo de  $30^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$  y espectrometría de masas. Mediante TGA se observa la pérdida de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  de cristalización, pues en el intervalo de temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ , se tiene una pérdida del 12.5% del peso de la muestra, lo que corresponde a 95.8 g, que pueden asignarse a la pérdida de tres moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y una molécula de etanol de cristalización lo que podría indicar que el compuesto está húmedo al momento de la realización del estudio. En la tabla 7.2.4 se muestran algunas de las señales de los fragmentos obtenidos en el espectro de masas. Esto prueba la propuesta de un compuesto dinuclear con puentes  $\text{OH}^-$ .

Tabla 7.2.4. Señales de fragmentación para el compuesto  $[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

<b>m/z</b>	<b>fragmento</b>
780	$[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
745	$[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
663	$[(2\text{Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(2\text{Hfb})(\text{Cl})]^+$
211	2Hfb

## 8. Conclusiones

- ✓ Se sintetizaron los siguientes compuestos de coordinación con los ligantes 2-(2'-piridil)bencimidazol (**2Hpb**) y 2-(*o*-hidroxifenil)bencimidazol (**2Hfb**):
  - ⊙  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
  - ⊙  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
  - ⊙  $[(\text{2Hfb})\text{Cl}_2\text{Crbis}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{2Hfb})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- ✓ Se determinó que todos los compuestos sintetizados estabilizan geometría octaédrica y que tanto el **2Hpb** y el **2Hfb** actúan como ligantes bidentados, ocupando dos sitios de coordinación en el ión metálico.
- ✓ Las condiciones de reacción y la materia prima de partida son fundamentales para la obtención de los compuestos de coordinación sintetizados, ya que el cambio en alguna de estas variables, modifica el producto de reacción.
- ✓ Se logró hallar las condiciones adecuadas de reacción para la obtención de los compuestos de coordinación trisquelato de cobalto, mientras que para los compuestos de cromo esto no fue posible.
- ✓ Es preciso partir de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  como materia prima, utilizar un tiempo de reflujo amplio y  $\text{H}_2\text{O}$ /acetona como medio de reacción para la obtención de los compuestos trisquelato de cobalto.
- ✓ Se mejoró el rendimiento de la reacción en la síntesis del compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ya informado en la literatura<sup>16</sup>, cambiando las condiciones de reacción.

- ✓ Los compuestos trisquelato de Co(III) con ambos ligantes bencimidazólicos, estabilizan únicamente el isómero *mer*.
  
- ✓ Puede observarse en los resultados de rayos-X que el compuesto  $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  muestra arreglos supramoleculares en 3D en forma de zig-zag, mientras que para el compuesto  $[\text{Co}(\text{2fb})_3] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  los arreglos son en forma laminar.
  
- ✓ Los compuestos de coordinación sintetizados presentan una fuerte transferencia de carga, lo cual impide la determinación del 10Dq en el caso de los compuestos de Co(III) y el compuesto dinuclear de Cr(III). Solo fue posible la determinación del 10Dq para el compuesto  $[\text{Cr}(\text{2Hpb})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

---

## 9. Referencias

- 1) **The Merck Index**, 12<sup>a</sup> Ed. Merck & CO., N.J. E.U. 1996
- 2) A. B. Alloum; K. Bougrin; M. Soufiaoui. **Tetrahedron Letters** **44** (2003) 5935-5937
- 3) K.F. Khaled. **Electrochimica Acta** **48** (2003) 2493-2503
- 4) M. Liu; A. Kira; H. Nakahara; K. Fukuda. **Thin Solid Films** **295** (1997) 250-254
- 5) J. Cai; M. Liu ; C. Dong; J. Li; J. Tang; L. Jiang. **Colloids and Surfaces A** **175** (2000) 165-170
- 6) S. Santra; G. Krishnamoorthy; S. K. Dogra. **Journal of Molecular Structure** **559** (2001) 25-39
- 7) S. Santra; S. K. Dogra. **Chemical Physics** **226** (1998) 285-296
- 8) S. Santra; S. K. Dogra. **Journal of Photochemistry and Photobiology A** **115** (1998) 249-256
- 9) N. Sarkar; A. Datta; S. Das; K. Das; K. Bhattacharyya. **Journal of Photochemistry and Photobiology A** **109** (1997) 259-265
- 10) M. M. Henary; C. J. Fahrni. **J. Phys. Chem. A** **106** (2002) 5210-5220
- 11) S. K. Das; S. K. Dogra. **Journal of Colloid and Interface Science** **205** (1998) 443-453
- 12) A. Costela; I. García-Moreno; R. Mallavia; F. Amat-Guerri; J. Barroso; R. Sastre. **Optics Communications** **152** (1998) 89-95

- 13)** S. Santra; S. K. Dogra. **Journal of Photochemistry and Photobiology A** 101 (1996) 221-227
- 14)** P. S. Mansingh; R. R. Mohanty; S. Jena; K. C. Dash. **Indian Journal of Chemistry** 35A (1996) 479-482
- 15)** M. G. Holler; L. F. Campo; A. Brandelli; V. Stefani. **Journal of Photochemistry and Photobiology A** 149 (2002) 217-225
- 16)** A. Costela; I. García-Moreno. **Chem. Physics** 206 (1996) 383-393
- 17)** K. Wang; L. Huang; L. Gao; C. Huang; L. Jin. **Solid State Communications** 122 (2002) 233-236
- 18)** A. E. Cenicerós-Gómez; N. Barba-Behrens; M. E. Quiroz-Castro; S. Bernés; H. Nöth; S. E. Castillo-Blum. **Polyhedron** 19 (2000) 1821-1827
- 19)** S. E. Castillo-Blum; N. Barba-Behrens. **Coordination Chemistry Reviews** 196 (2000) 3-30
- 20)** V. Baliharová; L. Skálová; R. F. M. Maas; G. De Vrieze; S. Bull; J. Fink-Gremmels. **Research in Veterinary Science** 75 (2003) 61-69
- 21)** P. Zieñ; M. Bretner; K. Zastáplilo; R. Szyszka; D. Shugar. **Biochemical and Biophysical Research Communications** 306 (2003) 129-133
- 22)** V. Baliharová; J. Velík; J. Lamka; R. Balarinová; L. Skálová. **Research in Veterinary Science** 2003 (artículo en proceso)
- 23)** D. Pascual; R. Girón; A. Alsasua; B. Benhamú; M. L. López-Rodríguez; M. I. Martín. **European Journal of Pharmacology** 462 (2003) 99-107

- 
- 24)** D. Vourloumis; M. Takahashi; K. B. Simonsen; B. K. Ayida; S. Barluenga; G. C. Winters ; T. Hermann. **Tetrahedron Letters** 44 (2003) 2807-2811
- 25)** M. Andrzejewska; M. A. Pagano; F. Meggio; A. M. Brunati; Z. Kazimierczuk. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters** 11 (2003) artículo en proceso
- 26)** J. M. Grevy; F. Tellez; S. Bernés ; H. Nöth ; R : Contreras ; N. Barba-Behrens. **Inorg. Chim. Acta** 339 (2002) 532-542
- 27)** M. R. Udupa; B. Krebs. **Inorg. Chim. Acta** 32 (1979) 1-5
- 28)** A. E. Cenicerós-Gómez; N. Barba-Behrens; S. Bernés; H. Nöth; S. E. Castillo-Blum. **Inorg. Chim. Acta** 304 (2000) 230-236
- 29)** Y. He; B. Wu; J. Yang; D. Robinson; L. Risen; R. Ranken; L. Blyn; S. Sheng; E. E. Swayze. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters** (artículo en proceso)
- 30)** N. Bharti; M. R. Maurya; F. Naqvi ; A. Azam. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters** 10 (2000) 2243-2245
- 31)** G. Navarrete-Vázquez; R. Cedillo; A. Hernández-Campos; L. Yépez; F. Hernández-Luis; J. Valdez; R. Morales; R. Cortés; M. Hernández; R. Castillo. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters** 11 (2001) 187-190
- 32)** C. Kowala; J. A. Wunderlich. **Inorg. Chim. Acta** 7:2 (1973)
- 33)** M. A. Weidner-Wells; K. A. Ohemeng; V. N. Nguyen; S. Fraga-Spano; M. J. Macielag; H. M. Werblood; B. D. Folenó; G. C. Webb; J. F. Barrett; D. J. Hlasta. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters** 11 (2001) 1545-1548

- 34)** N. Barba-Behrens; A. Vázquez Olmos; S. E. Castillo-Blum; G. Höjer; S. Meza-Höjer; R. M. Hernández; M. J. Rosales-Hoz; R. Vicente; A. Escuer. **Transition Met. Chem.** 21 (1996) 31-37
- 35)** Galván Tejada N. C. "Nuevos compuestos de coordinación del metronidazol y el 2-metil-4(5)-nitroimidazol con sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II)", Tesis de Licenciatura, F. Q. UNAM 2001
- 36)** N. Andrade-López; A. Ariza-Castolo; R. Contreras; A. Vázquez-Olmos; N. Barba-Behrens; H. Tlahuext. **Heteroatom Chemistry** 8 (1997) 5
- 37)** J. Casas; V. Moreno; A. Sánchez; J. L. Sanchez; J. Sordo. **Química Bioinorgánica**, Editorial Síntesis, España, 2002
- 38)** R. M. Buchanan; R. J. O'Brien; J. F. Richardson; J. M. Latour. **Inorg. Chim. Acta** 214 (1993) 33-40
- 39)** T. M. Aminabhavi; N. S. Biradar; S. B. Patil; D. E. Hoffman. **Inorg. Chim. Acta** 125 (1986) 125-128
- 40)** R. W. Gable; R. M. Hartshorn; W. D. McFadyen; L. Nunno. **Aust. J. Chem.** 49 (1996) 625-632
- 41)** Ceniceros Gómez A. E. "Estudio de la transferencia electrónica entre metaloproteínas y compuestos de coordinación de derivados bencimidazolicos", Tesis de Doctorado, F. Q. UNAM 2001
- 42)** N. Bharti; Shailendra; M. T. Gonzalez-Garza; D. E. Cruz-Vega; J. Castro-Garza; K. Saleem; F. Naqvi; M. R. Maurya; A. Azam. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters** 12 (2002) 869-871

- 43)** E. Lukevics; P. Arsenyan; I. Shestakova; I. Domracheva; A. Nesterova; O. Pudova. *Eur. J. Med. Chem.* 36 (2001) 507-515
- 44)** C. Mock; I. Puscasu; M. J. Rauterkus; G. Tallen; J. E. A. Wolff; B. Krebs. *Inorg. Chim. Acta* 319 (2001) 109-116
- 45)** F. Gümüş; İ. Pamuk; T. Özden; S. Yıldız; N. Diril; E. Öksüzöglü; S. Gür; A. Özkul. *Journal of Inorganic Biochemistry* 94 (2003) 255-262
- 46)** Mendez Vidal Y. "El antiparasitario albendazol y su interacción con iones metálicos. Síntesis y caracterización", Tesis de Licenciatura, F. Q. UNAM (2003)
- 47)** A. E. Cenicerós-Gómez; B. King-Díaz; N. Barba-Behrens; B. Lotina-Hennsen; S. E. Castillo-Blum. *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999) 3075-3080
- 48)** N. Barba-Behrens; M. E. Carrasco-Fuentes; S. E. Castillo-Blum; J. L. Mendoza; F. Salazar; A. Tovar; B. Lotina-Hennsen; R. Contreras; A. Flores-Parra. *Biophys. Chem.* 47 (1993) 67
- 49)** D. P. Sing; S. P. Sing. *Plant Physiol.* 83 (1987) 12
- 50)** P. Thakur; V. Chakravorty; K.C. Dash. *Polyhedron* 16 (1997) 1417-1424
- 51)** T. J. Lane; I. Nakagawa; J. L. Walter; A. J. Kandathil. *Inorganic Chemistry* 1 (1962) 267
- 52)** N. Kanişkan; C. Öğretir. *Journal of Molecular Structure* 584 (2002) 45-52
- 53)** M. M. H. Khalil; H. A. Mohamed; S. M. El-Medani; R. M. Ramadan. *Spectrochimica Acta Part A* 59 (2003) 1341-1347



- 54)** M. M. H. Khalil; S. A. Ali; R. M. Ramadan. **Spectrochimica Acta Part A** 57 (2001) 1017-1024
- 55)** S. Yarlıgan; C. Öğretir; B. Kaynak; E. Esenoğlu. **Journal of Molecular Structure** 586 (2002) 9-16
- 56)** Hernández Díaz J. "Heterociclos aromáticos portadores de átomos de fósforo ácidos e hipervalentes", Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, (2002)
- 57)** A. von Zelewsky, **Stereochemistry of Coordination Compounds**, Editorial Wiley, England 1996
- 58)** J. Ribas Gispert, **Química de Coordinación**, Editorial Omega, S.A., España 2000
- 59)** J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, **Química Inorgánica, principios de estructura y reactividad**, cuarta edición, Editorial Harla México, 1997
- 60)** N. N. Greenwood, A. Earnshaw, **Chemistry of the Elements**, Editorial Pergamon Press Great Britain 1984
- 61)** A. B. P. Lever, **Inorganic Electronic Spectroscopy**, second edition, Editorial Elsevier The Netherlands 1984

## **Anexo**

**PAGINACIÓN  
DISCONTINUA**

# Resumen de la Determinación Estructural del Compuesto [Co(2pb)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·2½H<sub>2</sub>O

## Crystal Data

Identification code	H2Orex3 (Dra. Silvia Castillo, FQ-UNAM)
Empirical formula	[(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Co] (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.37</sub>
Color, habit	Orange thin plate
Crystal size	0.70 x 0.54 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.291(2) <i>b</i> = 19.369(11) <i>c</i> = 21.866(12) Å <i>β</i> = 92.58(3) <sup>o</sup>
Volume	3931(3) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i> , <i>Z</i> '	4, 1
Formula weight	782.41
Density (calc.)	1.322 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.489 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1631

## Data Collection

Diffractometer used	Bruker P4
System used	XSCAnS, release 2.21 Collected at División de Estudios de Posgrado, FQ-UANL, Monterrey
Radiation	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> ( <i>λ</i> = 0.71073 Å)
High-voltage and tube current	45 KV, 30 mA
Temperature	298(2) K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2 <i>θ</i> Range	3.72 - 50.00 °
Scan type	<i>ω</i>
Scan speed	Variable speed, 3.00 to 30.00 °. mn <sup>-1</sup> in <i>ω</i>
Scan range ( <i>ω</i> )	0.94 ° + separation between the <i>K</i> <sub>α1</sub> and the <i>K</i> <sub>α2</sub> positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time

Standard reflections	3 measured every 97 reflections: $\bar{3} 0 \bar{2}, \bar{3} \bar{1} 4, 5 \bar{5} 0$
Index ranges	$-1 \leq h \leq 11, -1 \leq k \leq 23, -25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	8782
Independent reflections <sup>(a)</sup> 6890	( $R_{\text{int}} = 3.03\%$ )
Completeness	99.7% to $2\theta = 50.00^\circ$
Reflections with $F_o > 4 \sigma(F_o)$	4470
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	10.48
Absorption correction	12 $\psi$ -scans with $\chi$ close to $90^\circ$
Transmission factors	min = 0.713, max = 0.811

## Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.10 and SHELX 97-2
Wilson's statistics	$\langle  E^2 - 1  \rangle = 0.955$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2$
Extinction correction	$x = 0.0020(4)$ where $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	Idealized positions, riding model with fixed isotropic $U$ , except for H atoms of the water molecules, which were found on difference maps and refined as remaining H atoms.
Restraints, constraints <sup>(b)</sup>	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0755 P)^2 + 4.4656 P]^{-1}$ where $P = (\max[F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters refined	506
Final R indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 6.30\%$ , $wR_2 = 14.97\%$
Final R indices [all data] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 10.73\%$ , $wR_2 = 17.97\%$
Goodness-of-fit on $F^2$ <sup>(a)</sup>	$S = 1.039$
Largest and mean $\Delta/\sigma$	0.000, 0.000
Data-to-parameters ratio	6890 / 506
Largest difference peak, hole	0.777 e. $\text{\AA}^{-3}$ , -0.522 e. $\text{\AA}^{-3}$

$$(a) \quad R_m = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For  $R_{int}$ , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For  $S$ ,  $m$  is the number of observed reflections and  $n$  is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.

**Longitudes de Enlace (Å) del Compuesto [Co(2pb)<sub>3</sub>]-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-2½H<sub>2</sub>O**

Co(1)-N(3')	1.910(3)	Co(1)-N(3)	1.911(3)
Co(1)-N(3'')	1.927(3)	Co(1)-N(11')	1.940(3)
Co(1)-N(11'')	1.952(4)	Co(1)-N(11)	1.957(4)
N(1)-C(2)	1.314(6)	N(1)-C(8)	1.382(7)
C(2)-N(3)	1.350(5)	C(2)-C(10)	1.443(6)
N(3)-C(9)	1.376(5)	C(4)-C(5)	1.379(7)
C(4)-C(9)	1.381(7)	C(5)-C(6)	1.390(10)
C(6)-C(7)	1.346(11)	C(7)-C(8)	1.410(8)
C(8)-C(9)	1.408(7)	C(10)-N(11)	1.360(5)
C(10)-C(15)	1.376(6)	N(11)-C(12)	1.337(6)
C(12)-C(13)	1.371(6)	C(13)-C(14)	1.377(8)
C(14)-C(15)	1.373(8)		
N(1')-C(2')	1.317(5)	N(1')-C(8')	1.376(5)
C(2')-N(3')	1.354(5)	C(2')-C(10')	1.439(6)
N(3')-C(9')	1.370(5)	C(4')-C(5')	1.380(6)
C(4')-C(9')	1.384(6)	C(5')-C(6')	1.390(7)
C(6')-C(7')	1.352(7)	C(7')-C(8')	1.397(6)
C(8')-C(9')	1.419(6)	C(10')-N(11')	1.356(5)
C(10')-C(15')	1.381(6)	N(11')-C(12')	1.335(5)
C(12')-C(13')	1.380(7)	C(13')-C(14')	1.373(8)
C(14')-C(15')	1.367(7)		
N(1'')-C(2'')	1.332(5)	N(1'')-C(8'')	1.375(7)
C(2'')-N(3'')	1.351(5)	C(2'')-C(10'')	1.434(6)
N(3'')-C(9'')	1.375(5)	C(4'')-C(5'')	1.375(6)
C(4'')-C(9'')	1.377(6)	C(5'')-C(6'')	1.382(8)
C(6'')-C(7'')	1.356(8)	C(7'')-C(8'')	1.397(7)
C(8'')-C(9'')	1.424(7)	C(10'')-N(11'')	1.354(5)
C(10'')-C(15'')	1.378(6)	N(11'')-C(12'')	1.346(5)
C(12'')-C(13'')	1.367(6)	C(13'')-C(14'')	1.377(7)
C(14'')-C(15'')	1.370(7)		
O(51)-C(53)	1.175(7)	C(51)-C(53)	1.484(14)
C(52)-C(53)	1.338(13)	O(61)-C(63)	1.173(8)
C(61)-C(63)	1.437(11)	C(62)-C(63)	1.461(12)

**Angulos de enlace (°) del compuesto [Co(2pb)<sub>3</sub>]-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-2½H<sub>2</sub>O**

N(3')-Co(1)-N(3)	94.09(14)	N(3')-Co(1)-N(3'')	89.61(14)
N(3)-Co(1)-N(3'')	174.50(15)	N(3')-Co(1)-N(11')	83.63(14)
N(3)-Co(1)-N(11')	90.17(14)	N(3'')-Co(1)-N(11')	94.28(15)
N(3')-Co(1)-N(11'')	94.44(14)	N(3)-Co(1)-N(11'')	92.68(15)
N(3'')-Co(1)-N(11'')	82.97(15)	N(11')-Co(1)-N(11'')	176.66(14)
N(3')-Co(1)-N(11)	176.01(14)	N(3)-Co(1)-N(11)	82.89(15)
N(3'')-Co(1)-N(11)	93.59(14)	N(11')-Co(1)-N(11)	93.75(15)
N(11'')-Co(1)-N(11)	88.33(14)		
C(2)-N(1)-C(8)	102.3(4)	N(1)-C(2)-N(3)	116.3(4)
N(1)-C(2)-C(10)	127.3(4)	N(3)-C(2)-C(10)	116.3(4)
C(2)-N(3)-C(9)	105.2(4)	C(2)-N(3)-Co(1)	113.7(3)
C(9)-N(3)-Co(1)	140.1(3)	C(5)-C(4)-C(9)	117.2(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(6)	C(7)-C(6)-C(5)	123.0(6)
C(6)-C(7)-C(8)	117.0(7)	N(1)-C(8)-C(9)	110.9(4)
N(1)-C(8)-C(7)	128.9(6)	C(9)-C(8)-C(7)	120.2(6)
N(3)-C(9)-C(4)	133.5(4)	N(3)-C(9)-C(8)	105.1(4)
C(4)-C(9)-C(8)	121.4(4)	N(11)-C(10)-C(15)	121.3(4)
N(11)-C(10)-C(2)	112.4(4)	C(15)-C(10)-C(2)	126.3(4)
C(12)-N(11)-C(10)	118.9(4)	C(12)-N(11)-Co(1)	127.0(3)
C(10)-N(11)-Co(1)	114.1(3)	N(11)-C(12)-C(13)	122.1(5)
C(12)-C(13)-C(14)	119.0(5)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6(5)
C(14)-C(15)-C(10)	119.1(5)		
C(2')-N(1')-C(8')	102.6(3)	N(1')-C(2')-N(3')	116.6(4)
N(1')-C(2')-C(10')	127.3(4)	N(3')-C(2')-C(10')	116.1(4)
C(2')-N(3')-C(9')	104.5(3)	C(2')-N(3')-Co(1)	113.1(3)
C(9')-N(3')-Co(1)	142.2(3)	C(5')-C(4')-C(9')	117.7(4)
C(4')-C(5')-C(6')	121.4(5)	C(7')-C(6')-C(5')	122.1(5)
C(6')-C(7')-C(8')	117.8(4)	N(1')-C(8')-C(7')	129.3(4)
N(1')-C(8')-C(9')	110.3(4)	C(7')-C(8')-C(9')	120.5(4)
N(3')-C(9')-C(4')	133.5(4)	N(3')-C(9')-C(8')	106.0(3)
C(4')-C(9')-C(8')	120.5(4)	N(11')-C(10')-C(15')	121.8(4)
N(11')-C(10')-C(2')	113.1(4)	C(15')-C(10')-C(2')	125.1(4)
C(12')-N(11')-C(10')	118.1(4)	C(12')-N(11')-Co(1)	128.2(3)
C(10')-N(11')-Co(1)	113.7(3)	N(11')-C(12')-C(13')	122.8(5)
C(14')-C(13')-C(12')	118.4(5)	C(15')-C(14')-C(13')	119.9(5)
C(14')-C(15')-C(10')	119.0(5)		



**Angulos de enlace (°) del compuesto [Co(2pb)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·2½H<sub>2</sub>O (continuación)**

C(2")-N(1")-C(8")	103.2(4)	N(1")-C(2")-N(3")	115.9(4)
N(1")-C(2")-C(10")	127.3(4)	N(3")-C(2")-C(10")	116.8(4)
C(2")-N(3")-C(9")	104.9(3)	C(2")-N(3")-Co(1)	112.8(3)
C(9")-N(3")-Co(1)	141.9(3)	C(5")-C(4")-C(9")	118.0(5)
C(4")-C(5")-C(6")	122.5(6)	C(7")-C(6")-C(5")	120.6(5)
C(6")-C(7")-C(8")	118.9(5)	N(1")-C(8")-C(7")	130.2(5)
N(1")-C(8")-C(9")	109.8(4)	C(7")-C(8")-C(9")	119.9(5)
N(3")-C(9")-C(4")	133.7(4)	N(3")-C(9")-C(8")	106.2(4)
C(4")-C(9")-C(8")	120.1(4)	N(11")-C(10")-C(15")	122.1(4)
N(11")-C(10")-C(2")	112.9(4)	C(15")-C(10")-C(2")	125.0(4)
C(12")-N(11")-C(10")	118.4(4)	C(12")-N(11")-Co(1)	127.5(3)
C(10")-N(11")-Co(1)	114.1(3)	N(11")-C(12")-C(13")	121.9(5)
C(12")-C(13")-C(14")	119.2(5)	C(15")-C(14")-C(13")	119.8(5)
C(14")-C(15")-C(10")	118.5(5)		
O(51)-C(53)-C(52)	128.7(9)	O(51)-C(53)-C(51)	116.6(9)
C(52)-C(53)-C(51)	114.6(9)	O(61)-C(63)-C(61)	123.5(8)
O(61)-C(63)-C(62)	124.3(9)	C(61)-C(63)-C(62)	112.3(8)

### Angulos de torsion (°) del compuesto $[\text{Co}(\text{2pb})_3] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

C(8)-N(1)-C(2)-N(3)	0.0(6)
C(8)-N(1)-C(2)-C(10)	177.6(5)
N(1)-C(2)-N(3)-C(9)	-1.1(6)
C(10)-C(2)-N(3)-C(9)	-179.0(4)
N(1)-C(2)-N(3)-Co(1)	170.2(4)
C(10)-C(2)-N(3)-Co(1)	-7.6(5)
N(3')-Co(1)-N(3)-C(2)	-175.6(3)
N(3'')-Co(1)-N(3)-C(2)	-43.4(16)
N(11')-Co(1)-N(3)-C(2)	100.8(3)
N(11'')-Co(1)-N(3)-C(2)	-80.9(3)
N(11)-Co(1)-N(3)-C(2)	7.1(3)
N(3')-Co(1)-N(3)-C(9)	-8.6(5)
N(3'')-Co(1)-N(3)-C(9)	123.6(15)
N(11')-Co(1)-N(3)-C(9)	-92.3(5)
N(11'')-Co(1)-N(3)-C(9)	86.0(5)
N(11)-Co(1)-N(3)-C(9)	174.0(5)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	2.4(10)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-3.4(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.1(15)
C(2)-N(1)-C(8)-C(9)	1.1(6)
C(2)-N(1)-C(8)-C(7)	-179.1(7)
C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-177.8(8)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	2.0(12)
C(2)-N(3)-C(9)-C(4)	-176.7(5)
Co(1)-N(3)-C(9)-C(4)	15.7(9)
C(2)-N(3)-C(9)-C(8)	1.7(5)
Co(1)-N(3)-C(9)-C(8)	-165.9(4)
C(5)-C(4)-C(9)-N(3)	178.9(5)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	0.7(8)
N(1)-C(8)-C(9)-N(3)	-1.8(6)
C(7)-C(8)-C(9)-N(3)	178.4(6)
N(1)-C(8)-C(9)-C(4)	176.9(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-3.0(9)
N(1)-C(2)-C(10)-N(11)	-174.4(5)
N(3)-C(2)-C(10)-N(11)	3.2(6)
N(1)-C(2)-C(10)-C(15)	5.6(8)
N(3)-C(2)-C(10)-C(15)	-176.8(5)

**Angulos de torsion (°) del compuesto [Co(2pb)<sub>3</sub>]-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·2½H<sub>2</sub>O  
(continuación)**

C(15)-C(10)-N(11)-C(12)	0.1(7)
C(2)-C(10)-N(11)-C(12)	-179.9(4)
C(15)-C(10)-N(11)-Co(1)	-177.3(4)
C(2)-C(10)-N(11)-Co(1)	2.7(5)
N(3')-Co(1)-N(11)-C(12)	136(2)
N(3)-Co(1)-N(11)-C(12)	177.5(4)
N(3'')-Co(1)-N(11)-C(12)	-6.8(4)
N(11')-Co(1)-N(11)-C(12)	87.8(4)
N(11'')-Co(1)-N(11)-C(12)	-89.6(4)
N(3')-Co(1)-N(11)-C(10)	-46(2)
N(3)-Co(1)-N(11)-C(10)	-5.4(3)
N(3'')-Co(1)-N(11)-C(10)	170.4(3)
N(11')-Co(1)-N(11)-C(10)	-95.1(3)
N(11'')-Co(1)-N(11)-C(10)	87.5(3)
C(10)-N(11)-C(12)-C(13)	1.5(7)
Co(1)-N(11)-C(12)-C(13)	178.5(4)
N(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.9(9)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.7(9)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.8(9)
N(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-1.3(8)
C(2)-C(10)-C(15)-C(14)	178.7(5)
C(8')-N(1')-C(2')-N(3')	-0.1(5)
C(8'')-N(1')-C(2')-C(10')	177.3(4)
N(1')-C(2')-N(3')-C(9')	-0.1(5)
C(10')-C(2')-N(3')-C(9')	-177.8(4)
N(1')-C(2')-N(3')-Co(1)	-176.5(3)
C(10')-C(2')-N(3')-Co(1)	5.8(5)
N(3)-Co(1)-N(3')-C(2')	-95.3(3)
N(3'')-Co(1)-N(3')-C(2')	88.8(3)
N(11')-Co(1)-N(3')-C(2')	-5.6(3)
N(11'')-Co(1)-N(3')-C(2')	171.7(3)
N(11)-Co(1)-N(3')-C(2')	-55(2)
N(3)-Co(1)-N(3')-C(9')	90.3(4)
N(3'')-Co(1)-N(3')-C(9')	-85.6(4)
N(11')-Co(1)-N(3')-C(9')	-179.9(4)
N(11'')-Co(1)-N(3')-C(9')	-2.7(4)
N(11)-Co(1)-N(3')-C(9')	131(2)
C(9')-C(4')-C(5')-C(6')	-0.5(8)
C(4')-C(5')-C(6')-C(7')	0.1(8)
C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	1.1(8)
C(2')-N(1')-C(8')-C(7')	-179.8(5)
C(2')-N(1')-C(8')-C(9')	0.2(5)

**Angulos de torsion (°) del compuesto [Co(2pb)<sub>3</sub>]-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·2½H<sub>2</sub>O  
(continuación)**

C(6')-C(7')-C(8')-N(1')	178.2(5)
C(6')-C(7')-C(8')-C(9')	-1.9(7)
C(2')-N(3')-C(9')-C(4')	178.2(5)
Co(1)-N(3')-C(9')-C(4')	-7.2(8)
C(2')-N(3')-C(9')-C(8')	0.2(4)
Co(1)-N(3')-C(9')-C(8')	174.9(3)
C(5')-C(4')-C(9')-N(3')	-178.0(4)
C(5')-C(4')-C(9')-C(8')	-0.3(7)
N(1')-C(8')-C(9')-N(3')	-0.3(5)
C(7')-C(8')-C(9')-N(3')	179.8(4)
N(1')-C(8')-C(9')-C(4')	-178.5(4)
C(7')-C(8')-C(9')-C(4')	1.5(6)
N(1')-C(2')-C(10')-N(11')	-179.5(4)
N(3')-C(2')-C(10')-N(11')	-2.2(5)
N(1')-C(2')-C(10')-C(15')	-0.3(8)
N(3')-C(2')-C(10')-C(15')	177.0(4)
C(15')-C(10')-N(11')-C(12')	-2.2(6)
C(2')-C(10')-N(11')-C(12')	177.0(4)
C(15')-C(10')-N(11')-Co(1)	178.3(4)
C(2')-C(10')-N(11')-Co(1)	-2.5(4)
N(3')-Co(1)-N(11')-C(12')	-175.0(4)
N(3)-Co(1)-N(11')-C(12')	-80.9(4)
N(3'')-Co(1)-N(11')-C(12')	95.9(4)
N(11'')-Co(1)-N(11')-C(12')	130(2)
N(11)-Co(1)-N(11')-C(12')	2.0(4)
N(3')-Co(1)-N(11')-C(10')	4.5(3)
N(3)-Co(1)-N(11')-C(10')	98.6(3)
N(3'')-Co(1)-N(11')-C(10')	-84.7(3)
N(11'')-Co(1)-N(11')-C(10')	-50(2)
N(11)-Co(1)-N(11')-C(10')	-178.5(3)
C(10')-N(11')-C(12')-C(13')	1.6(6)
Co(1)-N(11')-C(12')-C(13')	-178.9(4)
N(11')-C(12')-C(13')-C(14')	0.6(8)
C(12')-C(13')-C(14')-C(15')	-2.4(9)
C(13')-C(14')-C(15')-C(10')	1.9(9)
N(11')-C(10')-C(15')-C(14')	0.5(8)
C(2')-C(10')-C(15')-C(14')	-178.6(5)
C(8'')-N(1'')-C(2'')-N(3'')	1.3(5)
C(8'')-N(1'')-C(2'')-C(10'')	178.4(4)
N(1'')-C(2'')-N(3'')-C(9'')	-1.2(5)
C(10'')-C(2'')-N(3'')-C(9'')	-178.7(4)
N(1'')-C(2'')-N(3'')-Co(1)	-175.5(3)

**Angulos de torsion (°) del compuesto [Co(2pb)<sub>3</sub>]-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-2½H<sub>2</sub>O  
(continuación)**

C(10")-C(2")-N(3")-Co(1)	7.0(5)
N(3')-Co(1)-N(3")-C(2")	87.7(3)
N(3)-Co(1)-N(3")-C(2")	-44.6(16)
N(11')-Co(1)-N(3")-C(2")	171.3(3)
N(11")-Co(1)-N(3")-C(2")	-6.8(3)
N(11)-Co(1)-N(3")-C(2")	-94.7(3)
N(3')-Co(1)-N(3")-C(9")	-83.3(5)
N(3)-Co(1)-N(3")-C(9")	144.3(14)
N(11')-Co(1)-N(3")-C(9")	0.3(5)
N(11")-Co(1)-N(3")-C(9")	-177.8(5)
N(11)-Co(1)-N(3")-C(9")	94.3(5)
C(9")-C(4")-C(5")-C(6")	-0.9(7)
C(4")-C(5")-C(6")-C(7")	1.6(8)
C(5")-C(6")-C(7")-C(8")	-2.1(8)
C(2")-N(1")-C(8")-C(7")	-178.3(5)
C(2")-N(1")-C(8")-C(9")	-0.8(5)
C(6")-C(7")-C(8")-N(1")	179.3(5)
C(6")-C(7")-C(8")-C(9")	1.9(8)
C(2")-N(3")-C(9")-C(4")	179.7(5)
Co(1)-N(3")-C(9")-C(4")	-8.9(8)
C(2")-N(3")-C(9")-C(8")	0.6(4)
Co(1)-N(3")-C(9")-C(8")	172.1(4)
C(5")-C(4")-C(9")-N(3")	-178.3(4)
C(5")-C(4")-C(9")-C(8")	0.7(7)
N(1")-C(8")-C(9")-N(3")	0.1(5)
C(7")-C(8")-C(9")-N(3")	178.0(4)
N(1")-C(8")-C(9")-C(4")	-179.1(4)
C(7")-C(8")-C(9")-C(4")	-1.2(7)
N(1")-C(2")-C(10")-N(11")	-179.6(4)
N(3")-C(2")-C(10")-N(11")	-2.5(6)
N(1")-C(2")-C(10")-C(15")	-0.7(8)
N(3")-C(2")-C(10")-C(15")	176.4(4)
C(15")-C(10")-N(11")-C(12")	-2.0(6)
C(2")-C(10")-N(11")-C(12")	177.0(4)
C(15")-C(10")-N(11")-Co(1)	177.8(4)
C(2")-C(10")-N(11")-Co(1)	-3.2(4)
N(3')-Co(1)-N(11")-C(12")	96.3(4)
N(3)-Co(1)-N(11")-C(12")	2.0(4)
N(3")-Co(1)-N(11")-C(12")	-174.7(4)
N(11')-Co(1)-N(11")-C(12")	151(2)
N(11)-Co(1)-N(11")-C(12")	-80.8(4)
N(3')-Co(1)-N(11")-C(10")	-83.5(3)
N(3)-Co(1)-N(11")-C(10")	-177.8(3)

**Angulos de torsion (°) del compuesto [Co(2pb)<sub>3</sub>].2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.2½H<sub>2</sub>O  
(continuación)**

N(3'')-Co(1)-N(11'')-C(10'')	5.6(3)
N(11')-Co(1)-N(11'')-C(10'')	-29(3)
N(11)-Co(1)-N(11'')-C(10'')	99.4(3)
C(10'')-N(11'')-C(12'')-C(13'')	-0.3(6)
Co(1)-N(11'')-C(12'')-C(13'')	179.9(3)
N(11'')-C(12'')-C(13'')-C(14'')	2.2(7)
C(12'')-C(13'')-C(14'')-C(15'')	-1.9(7)
C(13'')-C(14'')-C(15'')-C(10'')	-0.3(7)
N(11'')-C(10'')-C(15'')-C(14'')	2.3(7)
C(2'')-C(10'')-C(15'')-C(14'')	-176.5(4)

All torsion angles follow the convention defined by Allen & Rogers (Allen, F.H. & Rogers, D. (1969) *Acta Cryst.* **B25**, 1326-1330)

# Resumen de la determinación estructural del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] · 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH · H<sub>2</sub>O

## Crystal Data

Identification code	Co2tb (Dra. Silvia Castillo B.)
Empirical formula	Co(C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)
Color, habit	Dark brown prism
Crystal size	0.4 × 0.3 × 0.3 mm <sup>3</sup>
Mounting	Mounted in 0.3 mm capillary tube with the solvent of crystallization.
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> 1
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.3424(10) <i>b</i> = 12.3565(10) <i>c</i> = 15.5283(17) Å <i>α</i> = 82.992(9) <i>β</i> = 85.227(10) <i>γ</i> = 76.293(5) °
Volume	2095.2(3) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	2, 1
Formula weight	842.82
Density (calc.)	1.336 g·cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.468 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	884

## Data Collection

Diffractionmeter used	Bruker P4
System used	XSCANs, release 2.21
Collected at	Centro de Química, IC-UAP, Puebla
Radiation	Mo-K <sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å)
High-voltage and tube current	50 KV, 30 mA
Temperature	298(1) K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	3.70 - 50.00 °
Scan type	θ / 2θ
Scan speed	Variable speed, 4.00 to 50.00 °. mn <sup>-1</sup> in ω
Scan range (ω)	0.82 ° + separation between the K <sub>α1</sub> and the K <sub>α2</sub> positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for

Standard reflections	25% of total scan time 3 measured every 97 reflections: 1 2 $\bar{2}$ , 2 2 $\bar{1}$ , $\bar{2}$ 0 $\bar{3}$
Correction from standards	min: 0.99, max: 1.05
Index ranges	-13 $\leq h \leq 1$ , -14 $\leq k \leq 14$ , -18 $\leq l \leq 18$
Reflections collected	8313
Independent reflections <sup>(a)</sup>	7352 ( $R_{\text{int}} = 3.24\%$ )
Completeness	99.5% to $2\theta = 50.00^\circ$
Reflections with $F_o > 4 \sigma(F_o)$	5272
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	11.92
Absorption correction	10 $\psi$ -scans with $\chi$ close to $90^\circ$
Transmission factors	min = 0.309, max = 0.343

## Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.10 and SHELX 97-2
Wilson's statistics	$\langle  E^2 - 1  \rangle = 0.924$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Extinction correction	$x = 0.0026(5)$ where $F_c^* = kF_c [1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	H atoms for OH groups of ethanol and water molecule were found on difference maps. Idealized positions for remaining H atoms. Final refinement using riding model with fixed isotropic $U$ .
Restraints, constraints <sup>(b)</sup>	6 restraints: ethanol molecules were restrained with bond lengths C-C=1.54(2) and C-O=1.45(2) Å.
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0598 P)^2 + 1.4816 P]^{-1}$ where $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parameters refined	533
Final $R$ indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 5.19\%$ , $wR_2 = 12.08\%$
Final $R$ indices [all data] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 8.21\%$ , $wR_2 = 13.71\%$
Goodness-of-fit on $F^2$ <sup>(a)</sup>	$S = 1.012$
Largest and mean $\Delta/\sigma$	0.000, 0.000
Data-to-parameters ratio	7352 / 533
Largest difference peak, hole	0.590 e.Å <sup>-3</sup> , - 0.297 e.Å <sup>-3</sup>



$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

For  $R_{int}$ , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For  $S$ ,  $m$  is the number of observed reflections and  $n$  is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.

**Longitudes de enlace (Å) del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH H<sub>2</sub>O**

Co(1)-O(1)	1.892(2)	Co(1)-O(2)	1.911(2)
Co(1)-O(3)	1.921(2)	Co(1)-N(43)	1.923(3)
Co(1)-N(23)	1.933(3)	Co(1)-N(3)	1.939(3)
N(1)-C(2)	1.361(4)	N(1)-C(8)	1.376(4)
C(2)-N(3)	1.335(4)	C(2)-C(10)	1.453(4)
N(3)-C(9)	1.407(4)	C(4)-C(5)	1.385(5)
C(4)-C(9)	1.396(4)	C(5)-C(6)	1.391(5)
C(6)-C(7)	1.377(5)	C(7)-C(8)	1.392(5)
C(8)-C(9)	1.393(4)	C(10)-C(15)	1.397(5)
C(10)-C(11)	1.416(5)	C(11)-O(1)	1.320(4)
C(11)-C(12)	1.407(5)	C(12)-C(13)	1.378(5)
C(13)-C(14)	1.387(6)	C(14)-C(15)	1.373(5)
N(21)-C(22)	1.345(4)	N(21)-C(28)	1.377(5)
C(22)-N(23)	1.340(4)	C(22)-C(30)	1.443(5)
N(23)-C(29)	1.397(4)	C(24)-C(29)	1.383(5)
C(24)-C(25)	1.387(6)	C(25)-C(26)	1.380(7)
C(26)-C(27)	1.365(7)	C(27)-C(28)	1.392(6)
C(28)-C(29)	1.400(5)	C(30)-C(35)	1.405(5)
C(30)-C(31)	1.407(5)	C(31)-O(2)	1.327(4)
C(31)-C(32)	1.408(5)	C(32)-C(33)	1.378(5)
C(33)-C(34)	1.375(6)	C(34)-C(35)	1.380(6)
N(41)-C(42)	1.365(4)	N(41)-C(48)	1.368(5)
C(42)-N(43)	1.330(4)	C(42)-C(50)	1.442(5)
N(43)-C(49)	1.396(4)	C(44)-C(49)	1.391(6)
C(44)-C(45)	1.395(6)	C(45)-C(46)	1.412(8)
C(46)-C(47)	1.350(8)	C(47)-C(48)	1.404(6)
C(48)-C(49)	1.395(5)	C(50)-C(55)	1.405(5)
C(50)-C(51)	1.408(5)	C(51)-O(3)	1.337(4)
C(51)-C(52)	1.398(5)	C(52)-C(53)	1.385(5)
C(53)-C(54)	1.373(6)	C(54)-C(55)	1.371(6)
O(101)-C(102)	1.314(11)	C(102)-C(103)	1.523(12)
O(201)-C(202)	1.428(5)	C(202)-C(203)	1.474(6)
O(301)-C(302)	1.451(7)	C(302)-C(303)	1.451(8)

**Angulos de enlace (°) del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH H<sub>2</sub>O**

O(1)-Co(1)-O(2)	177.39(10)	O(1)-Co(1)-O(3)	92.11(10)
O(2)-Co(1)-O(3)	85.48(9)	O(1)-Co(1)-N(43)	86.20(10)
O(2)-Co(1)-N(43)	92.72(10)	O(3)-Co(1)-N(43)	88.33(11)
O(1)-Co(1)-N(23)	93.50(11)	O(2)-Co(1)-N(23)	88.90(10)
O(3)-Co(1)-N(23)	174.37(10)	N(43)-Co(1)-N(23)	91.53(12)
O(1)-Co(1)-N(3)	89.63(10)	O(2)-Co(1)-N(3)	91.46(10)
O(3)-Co(1)-N(3)	91.98(10)	N(43)-Co(1)-N(3)	175.82(11)
N(23)-Co(1)-N(3)	88.57(11)		
C(2)-N(1)-C(8)	108.3(3)	N(3)-C(2)-N(1)	110.7(3)
N(3)-C(2)-C(10)	124.9(3)	N(1)-C(2)-C(10)	124.1(3)
C(2)-N(3)-C(9)	106.4(3)	C(2)-N(3)-Co(1)	122.7(2)
C(9)-N(3)-Co(1)	130.3(2)	C(5)-C(4)-C(9)	117.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.7(3)	C(7)-C(6)-C(5)	121.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)	116.8(3)	N(1)-C(8)-C(7)	131.4(3)
N(1)-C(8)-C(9)	106.3(3)	C(7)-C(8)-C(9)	122.3(3)
C(8)-C(9)-C(4)	120.3(3)	C(8)-C(9)-N(3)	108.2(3)
C(4)-C(9)-N(3)	131.6(3)	C(15)-C(10)-C(11)	120.4(3)
C(15)-C(10)-C(2)	120.9(3)	C(11)-C(10)-C(2)	118.6(3)
O(1)-C(11)-C(12)	119.2(3)	O(1)-C(11)-C(10)	123.5(3)
C(12)-C(11)-C(10)	117.2(3)	C(13)-C(12)-C(11)	121.2(4)
C(12)-C(13)-C(14)	120.9(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.3(3)
C(14)-C(15)-C(10)	120.9(4)	C(11)-O(1)-Co(1)	121.1(2)
C(22)-N(21)-C(28)	108.7(3)	N(23)-C(22)-N(21)	110.8(3)
N(23)-C(22)-C(30)	125.4(3)	N(21)-C(22)-C(30)	123.6(3)
C(22)-N(23)-C(29)	106.5(3)	C(22)-N(23)-Co(1)	121.7(2)
C(29)-N(23)-Co(1)	131.7(2)	C(29)-C(24)-C(25)	117.1(4)
C(26)-C(25)-C(24)	122.2(5)	C(27)-C(26)-C(25)	121.6(4)
C(26)-C(27)-C(28)	116.7(4)	N(21)-C(28)-C(27)	131.8(4)
N(21)-C(28)-C(29)	106.0(3)	C(27)-C(28)-C(29)	122.3(4)
C(24)-C(29)-N(23)	131.9(3)	C(24)-C(29)-C(28)	120.1(3)
N(23)-C(29)-C(28)	108.0(3)	C(35)-C(30)-C(31)	119.9(3)
C(35)-C(30)-C(22)	120.8(3)	C(31)-C(30)-C(22)	119.0(3)
O(2)-C(31)-C(30)	122.3(3)	O(2)-C(31)-C(32)	119.7(3)
C(30)-C(31)-C(32)	118.0(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.9(4)
C(34)-C(33)-C(32)	120.8(4)	C(33)-C(34)-C(35)	119.9(4)
C(34)-C(35)-C(30)	120.4(4)	C(31)-O(2)-Co(1)	120.7(2)

**Angulos de enlace (°) del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] · 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH · H<sub>2</sub>O (continuación)**

C(42)-N(41)-C(48)	108.5(3)	N(43)-C(42)-N(41)	110.0(3)
N(43)-C(42)-C(50)	124.7(3)	N(41)-C(42)-C(50)	125.2(3)
C(42)-N(43)-C(49)	107.2(3)	C(42)-N(43)-Co(1)	123.2(2)
C(49)-N(43)-Co(1)	129.5(2)	C(49)-C(44)-C(45)	117.2(5)
C(44)-C(45)-C(46)	120.6(5)	C(47)-C(46)-C(45)	122.4(5)
C(46)-C(47)-C(48)	117.3(5)	N(41)-C(48)-C(49)	106.4(3)
N(41)-C(48)-C(47)	132.3(4)	C(49)-C(48)-C(47)	121.3(5)
C(44)-C(49)-C(48)	121.3(4)	C(44)-C(49)-N(43)	130.9(4)
C(48)-C(49)-N(43)	107.8(4)	C(55)-C(50)-C(51)	119.8(4)
C(55)-C(50)-C(42)	121.1(3)	C(51)-C(50)-C(42)	119.0(3)
O(3)-C(51)-C(52)	118.6(3)	O(3)-C(51)-C(50)	123.9(3)
C(52)-C(51)-C(50)	117.5(3)	C(53)-C(52)-C(51)	121.0(4)
C(54)-C(53)-C(52)	121.6(4)	C(55)-C(54)-C(53)	118.4(4)
C(54)-C(55)-C(50)	121.6(4)	C(51)-O(3)-Co(1)	118.5(2)
O(101)-C(102)-C(103)	100.0(11)	O(201)-C(202)-C(203)	112.2(4)
C(303)-C(302)-O(301)	113.4(7)		

**Angulos de Torsion (°) del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] · 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH · H<sub>2</sub>O**

C(8)-N(1)-C(2)-N(3)	-2.4(4)
C(8)-N(1)-C(2)-C(10)	172.4(3)
N(1)-C(2)-N(3)-C(9)	2.8(4)
C(10)-C(2)-N(3)-C(9)	-172.0(3)
N(1)-C(2)-N(3)-Co(1)	174.9(2)
C(10)-C(2)-N(3)-Co(1)	0.1(5)
O(1)-Co(1)-N(3)-C(2)	-28.0(3)
O(2)-Co(1)-N(3)-C(2)	149.6(3)
O(3)-Co(1)-N(3)-C(2)	64.1(3)
N(43)-Co(1)-N(3)-C(2)	-30.1(17)
N(23)-Co(1)-N(3)-C(2)	-121.5(3)
O(1)-Co(1)-N(3)-C(9)	142.0(3)
O(2)-Co(1)-N(3)-C(9)	-40.3(3)
O(3)-Co(1)-N(3)-C(9)	-125.9(3)
N(43)-Co(1)-N(3)-C(9)	139.9(15)
N(23)-Co(1)-N(3)-C(9)	48.5(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.5(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.6(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.9(6)
C(2)-N(1)-C(8)-C(7)	-177.3(4)
C(2)-N(1)-C(8)-C(9)	0.9(4)
C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	176.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.4(5)
N(1)-C(8)-C(9)-C(4)	-178.0(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.4(5)
N(1)-C(8)-C(9)-N(3)	0.8(4)
C(7)-C(8)-C(9)-N(3)	179.2(3)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	1.0(5)
C(5)-C(4)-C(9)-N(3)	-177.4(3)
C(2)-N(3)-C(9)-C(8)	-2.2(3)
Co(1)-N(3)-C(9)-C(8)	-173.5(2)
C(2)-N(3)-C(9)-C(4)	176.4(3)
Co(1)-N(3)-C(9)-C(4)	5.1(5)
N(3)-C(2)-C(10)-C(15)	-161.2(3)
N(1)-C(2)-C(10)-C(15)	24.7(5)
N(3)-C(2)-C(10)-C(11)	22.2(5)
N(1)-C(2)-C(10)-C(11)	-151.9(3)
C(15)-C(10)-C(11)-O(1)	-178.2(3)

**Angulos de Torsion (°) del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] · 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH · H<sub>2</sub>O (continuación)**

C(2)-C(10)-C(11)-O(1)	-1.6(5)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.6(5)
C(2)-C(10)-C(11)-C(12)	176.1(3)
O(1)-C(11)-C(12)-C(13)	178.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.0(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.0(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.4(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	1.8(6)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-0.8(5)
C(2)-C(10)-C(15)-C(14)	-177.3(3)
C(12)-C(11)-O(1)-Co(1)	143.3(3)
C(10)-C(11)-O(1)-Co(1)	-39.1(4)
O(2)-Co(1)-O(1)-C(11)	-68(2)
O(3)-Co(1)-O(1)-C(11)	-44.9(2)
N(43)-Co(1)-O(1)-C(11)	-133.1(3)
N(23)-Co(1)-O(1)-C(11)	135.6(2)
N(3)-Co(1)-O(1)-C(11)	47.0(2)
C(28)-N(21)-C(22)-N(23)	-1.3(4)
C(28)-N(21)-C(22)-C(30)	174.6(3)
N(21)-C(22)-N(23)-C(29)	1.3(4)
C(30)-C(22)-N(23)-C(29)	-174.6(3)
N(21)-C(22)-N(23)-Co(1)	177.2(2)
C(30)-C(22)-N(23)-Co(1)	1.3(5)
O(1)-Co(1)-N(23)-C(22)	148.3(3)
O(2)-Co(1)-N(23)-C(22)	-30.7(3)
O(3)-Co(1)-N(23)-C(22)	-26.6(12)
N(43)-Co(1)-N(23)-C(22)	62.0(3)
N(3)-Co(1)-N(23)-C(22)	-122.2(3)
O(1)-Co(1)-N(23)-C(29)	-37.1(3)
O(2)-Co(1)-N(23)-C(29)	144.0(3)
O(3)-Co(1)-N(23)-C(29)	148.1(10)
N(43)-Co(1)-N(23)-C(29)	-123.3(3)
N(3)-Co(1)-N(23)-C(29)	52.5(3)
C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	0.5(8)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.6(10)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	1.1(10)
C(22)-N(21)-C(28)-C(27)	-177.6(5)

**Angulos de Torsion (°) del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH H<sub>2</sub>O (continuación)**

C(22)-N(21)-C(28)-C(29)	0.8(5)
C(26)-C(27)-C(28)-N(21)	178.6(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.4(8)
C(25)-C(24)-C(29)-N(23)	-179.1(4)
C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	1.0(7)
C(22)-N(23)-C(29)-C(24)	179.3(4)
Co(1)-N(23)-C(29)-C(24)	4.0(6)
C(22)-N(23)-C(29)-C(28)	-0.8(4)
Co(1)-N(23)-C(29)-C(28)	-176.1(3)
N(21)-C(28)-C(29)-C(24)	180.0(4)
C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	-1.4(7)
N(21)-C(28)-C(29)-N(23)	0.0(4)
C(27)-C(28)-C(29)-N(23)	178.6(4)
N(23)-C(22)-C(30)-C(35)	-160.1(3)
N(21)-C(22)-C(30)-C(35)	24.5(5)
N(23)-C(22)-C(30)-C(31)	24.6(5)
N(21)-C(22)-C(30)-C(31)	-150.8(3)
C(35)-C(30)-C(31)-O(2)	-179.6(3)
C(22)-C(30)-C(31)-O(2)	-4.3(5)
C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	-1.6(5)
C(22)-C(30)-C(31)-C(32)	173.7(3)
O(2)-C(31)-C(32)-C(33)	178.8(3)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	0.8(5)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	1.0(6)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-1.9(7)
C(33)-C(34)-C(35)-C(30)	1.0(6)
C(31)-C(30)-C(35)-C(34)	0.7(6)
C(22)-C(30)-C(35)-C(34)	-174.5(4)
C(30)-C(31)-O(2)-Co(1)	-39.1(4)
C(32)-C(31)-O(2)-Co(1)	143.0(3)
O(1)-Co(1)-O(2)-C(31)	-107(2)
O(3)-Co(1)-O(2)-C(31)	-129.9(2)
N(43)-Co(1)-O(2)-C(31)	-41.8(2)
N(23)-Co(1)-O(2)-C(31)	49.7(2)
N(3)-Co(1)-O(2)-C(31)	138.2(2)
C(48)-N(41)-C(42)-N(43)	2.9(4)
C(48)-N(41)-C(42)-C(50)	-174.3(3)

**Angulos de Torsion (°) del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] · 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH · H<sub>2</sub>O (continuación)**

N(41)-C(42)-N(43)-C(49)	-3.7(4)
C(50)-C(42)-N(43)-C(49)	173.5(3)
N(41)-C(42)-N(43)-Co(1)	174.1(2)
C(50)-C(42)-N(43)-Co(1)	-8.6(4)
O(1)-Co(1)-N(43)-C(42)	127.1(3)
O(2)-Co(1)-N(43)-C(42)	-50.5(3)
O(3)-Co(1)-N(43)-C(42)	34.9(3)
N(23)-Co(1)-N(43)-C(42)	-139.4(3)
N(3)-Co(1)-N(43)-C(42)	129.2(16)
O(1)-Co(1)-N(43)-C(49)	-55.6(3)
O(2)-Co(1)-N(43)-C(49)	126.8(3)
O(3)-Co(1)-N(43)-C(49)	-147.8(3)
N(23)-Co(1)-N(43)-C(49)	37.9(3)
N(3)-Co(1)-N(43)-C(49)	-53.5(17)
C(49)-C(44)-C(45)-C(46)	-0.8(7)
C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	-0.5(9)
C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	0.8(8)
C(42)-N(41)-C(48)-C(49)	-0.8(4)
C(42)-N(41)-C(48)-C(47)	176.1(4)
C(46)-C(47)-C(48)-N(41)	-176.4(5)
C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	0.1(7)
C(45)-C(44)-C(49)-C(48)	1.7(6)
C(45)-C(44)-C(49)-N(43)	178.3(4)
N(41)-C(48)-C(49)-C(44)	175.9(4)
C(47)-C(48)-C(49)-C(44)	-1.4(6)
N(41)-C(48)-C(49)-N(43)	-1.4(4)
C(47)-C(48)-C(49)-N(43)	-178.7(4)
C(42)-N(43)-C(49)-C(44)	-173.8(4)
Co(1)-N(43)-C(49)-C(44)	8.5(6)
C(42)-N(43)-C(49)-C(48)	3.1(4)
Co(1)-N(43)-C(49)-C(48)	-174.5(2)
N(43)-C(42)-C(50)-C(55)	166.0(3)
N(41)-C(42)-C(50)-C(55)	-17.2(5)
N(43)-C(42)-C(50)-C(51)	-16.7(5)
N(41)-C(42)-C(50)-C(51)	160.1(3)
C(55)-C(50)-C(51)-O(3)	175.9(3)
C(42)-C(50)-C(51)-O(3)	-1.5(5)



**Angulos de Torsion (°) del compuesto [Co(2fb)<sub>3</sub>] 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH H<sub>2</sub>O (continuación)**

C(55)-C(50)-C(51)-C(52)	-1.0(5)
C(42)-C(50)-C(51)-C(52)	-178.4(3)
O(3)-C(51)-C(52)-C(53)	-176.8(3)
C(50)-C(51)-C(52)-C(53)	0.3(5)
C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	0.8(6)
C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	-1.0(6)
C(53)-C(54)-C(55)-C(50)	0.2(6)
C(51)-C(50)-C(55)-C(54)	0.8(5)
C(42)-C(50)-C(55)-C(54)	178.1(3)
C(52)-C(51)-O(3)-Co(1)	-141.6(3)
C(50)-C(51)-O(3)-Co(1)	41.6(4)
O(1)-Co(1)-O(3)-C(51)	-136.2(2)
O(2)-Co(1)-O(3)-C(51)	42.8(2)
N(43)-Co(1)-O(3)-C(51)	-50.1(2)
N(23)-Co(1)-O(3)-C(51)	38.7(12)
N(3)-Co(1)-O(3)-C(51)	134.1(2)

All torsion angles follow the convention defined by Allen & Rogers (Allen, F.H. & Rogers, D. (1969) *Acta Cryst.* B25, 1326-1330)