



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

COMPUESTOS DE COORDINACION DE BENCIMIDAZOL
CON IONES METALICOS DE COBALTO(II), NIQUEL(II) Y
COBRE(II)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

YOE REYES FRANCISCO JAVIER



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2005

m. 340852



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Yoc Reyes Escobar

Amat
FECHA: 8 - Febrero - 2005

FIRMA: 

Jurado Asignado

Presidente	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
Vocal	Prof. Hugo Torrens Miquel
Secretario	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
1er. Suplente	Prof. Martha Elena Sosa Torres
2º. Suplente.	Prof. Jesús Gracia Mora

Sitio donde se desarrollo el tema:

*Laboratorio 211, Química Inorgánica, Edificio B, División de Estudios de Posgrado,
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.*

Asesor



Prof. Noráh Y. Barba Behrens

Sustentante



Francisco Javier Yoe Reyes

Resumen

La jerarquía que han tomado los compuestos de coordinación con este ligante es cada vez más favorable en la farmacia, agricultura y sistemas de corrosión. En este trabajo se presenta el estudio de los compuestos de coordinación sintetizados a partir del ligante 1H-Bencimidazol y las sales metálicas de CoCl_2 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

La caracterización de los compuestos de coordinación se realizó por medio de espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de absorción electrónica en sólido (por la técnica de reflectancia difusa), análisis elemental, susceptibilidad magnética, termogravimetría y en los casos que fue posible por difracción de rayos-X.

El trabajo se divide en dos partes: en la primera parte se realizó la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación con los iones metálicos de $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Cu}(\text{II})$ utilizando como ligante al bencimidazol; y por último de algunos compuestos discutidos en este trabajo se obtuvieron sus estructura por difracción de rayos-X.

Yoe Reyes Francisco Javier

INDICE

Introducción	1
Marco histórico.....	1
Fungicida.....	1
Actividad farmacológica.....	3
Antihelmíntico.....	3
Modelado de bio-moléculas.....	6
Inhibidor de corrosión.....	8
Antecedentes	12
Características generales del bencimidazol.....	13
Análisis espectroscópicos del bencimidazol.....	15
Espectro de infrarrojo.....	15
Espectroscopía electrónica en estado sólido.....	16
Justificación.....	17
Objetivo.....	18
General.....	18
Particulares.....	18

Desarrollo Experimental 19

Síntesis de los compuestos de coordinación del bencimidazol..... 20

Síntesis de los compuestos con cobalto(II)..... 21

[Co(bzH)₂Cl₂]..... 21

[Co(bzH)₄Cl₂]..... 21

[Co₂μ(H₂O)μ(OAc)₂(bzH)₄(OAc)₂]..... 22

[Co(bz)₂]..... 22

Síntesis de los compuestos con níquel(II) 23

[Ni(bzH)₄Cl]Cl•2H₂O:..... 23

[Ni₂μ(H₂O)μ(OAc)₂(bzH)₄(OAc)₂]..... 23

[Ni(bzH)₃(NO₃)₂]•2EtOH..... 24

Síntesis de los compuestos de cobre(II) 24

[Cu(bzH)₂Cl₂]..... 24

[Cu₂(bzH)₈μCl]Cl₃•½H₂O 25

[Cu(bzH)₂(OAc)₂]..... 25

[Cu₂(bzH)₄(NO₃)₂μ(NO₃)₂] 26

Análisis y discusión de resultados 27

Compuestos de cobalto(II)..... 28

Caracterización de los compuestos con cloruro de cobalto. 28

Espectroscopía infrarroja 28

Espectroscopía de reflectancia difusa 29

Susceptibilidad magnética..... 31

Termogravimetría 32

Difracción de rayos- X..... 33

Caracterización de los compuestos con acetato de cobalto 37

Espectroscopía infrarroja	37
Espectroscopía de reflectancia difusa	39
Susceptibilidad magnética.....	41
Termogravimetría	42
Difracción de rayos- X.....	43
Compuestos de níquel(II).....	50
Caracterización del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\cdot\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
Espectro de infrarrojo.....	50
Espectro de reflectancia difusa.....	51
Susceptibilidad magnética.....	52
Termogravimetría	53
Caracterización de $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	55
Espectro de infrarrojo.....	55
Espectro de reflectancia difusa.....	56
Susceptibilidad magnética.....	57
Termogravimetría	57
Caracterización del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{EtOH}$	59
Espectro de infrarrojo.....	59
Espectro de reflectancia difusa.....	60
Susceptibilidad magnética.....	61
Termogravimetría	61
Compuestos de cobre(II).....	63
Caracterización de los compuestos con cloruro de cobre.	63
Espectroscopía de infrarrojo	63
Espectroscopía de reflectancia difusa	65
Susceptibilidad magnética.....	67
Termogravimetría	67

Difracción de rayos-X.....	69
Caracterización de los compuestos con acetato de cobre.....	75
Espectro de infrarrojo.....	75
Espectro de reflectancia difusa.....	76
Susceptibilidad magnética.....	77
Termogravimetría	78
Caracterización de los compuestos con nitrato de cobre	80
Espectroscopía de infrarrojo	80
Espectroscopía de reflectancia difusa	81
Susceptibilidad magnética.....	82
Termogravimetría	83
Difracción de rayos-X.....	84
Conclusiones y perspectivas	89
Anexos	92
Anexo A.....	92
Anexo B.....	95
Anexo C.....	99
Anexo D	107
Referencias	111

INDICE DE FIGURAS E IMÁGENES

Fig. 1.1. El Pulgón rojo de Europa causó muchos estragos a los manzanos en EE.UU.	2
Fig. 1.2. Lesiones a nivel encefálico por amibiasis	3
Fig. 1.3 Comparación estructural entre (Hoechst 33258), y 2,2-bis-[4'-(3"-dimetilamino-1"-propiloxi)fenil]-5,5-bi-1H-bencimidazol.	7
Fig. 1.4 Proceso de corrosión	8
Fig. 1.5 Vista en 3D del posible modelo estructural de la adsorción de bta sobre el cobre	9
Fig. 2.1 Propiedades química del ligante	14
Fig. 2.2 Método de Phillips, para la síntesis del bencimidazol	14
Fig. 2.3 Espectro de infrarrojo del bencimidazol (bz)	15
Fig. 2.4 Espectro de reflectancia difusa del ligante	16
Fig. 3.1 Mecanismo de síntesis para los compuestos de coordinación	20
Fig. 4.1 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	27
Fig. 4.2 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	28
Fig. 4.3 Espectro Uv-Vis-IR del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$	29
Fig. 4.4 Termograma del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	30
Fig. 4.5 Estructura del $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$ obtenida de la difracción de rayos-X	31
Fig. 4.6 Interacciones por puentes de hidrógeno en la red cristalina	33
Fig. 4.7 Corte por sección de la estructura de rayos-X $[0, 1, 0]$	33
Fig. 4.8 Modelado del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$	34
Fig. 4.9 Espectro de infrarrojo de $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	35
Fig. 4.10 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cobz}_2]_n$	36
Fig. 4.11 Espectro de reflectancia difusa del $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	37
Fig. 4.12 Espectro de reflectancia difusa del $[\text{Co}(\text{bz})_2]_n$	38
Fig. 4.13 Diagrama de TG y DTG del $[\text{Co}_2\mu((\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2)]$	40
Fig. 4.14 Estructura del $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	41
Fig. 4.15 Esquema 1, compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	42
Fig. 4.16 Esquema2, compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	43
Fig. 4.17 Interacciones intermoleculares del $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$ en Å	45
Fig. 4.18 Acercamiento de la red cristalina del $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	46
Fig. 4.19 Propuesta del compuesto $[\text{Co}(\text{bz})_2]_n$	47
Fig. 4.20 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49
Fig. 4.21 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50

Fig. 4. 22	Termograma del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51
Fig. 4. 23	Modelado del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52
Fig. 4. 24	Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	53
Fig. 4. 25	Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	54
Fig. 4. 26	Termograma del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	55
Fig. 4. 27	Modelado del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	56
Fig. 4. 28	Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{EtOH}$	57
Fig. 4. 29	Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{EtOH}$	58
Fig. 4. 30	Modelado del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{EtOH}$	60
Fig. 4. 31	Espectro de infrarrojo del $[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]\text{EtOH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62
Fig. 4. 32	Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}$	63
Fig. 4. 33	Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3\cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$	64
Fig. 4. 34	Termograma del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3\cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$	66
Fig. 4. 35	Estructura de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3\cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$ resuelta por difracción de rayos-X	67
Fig. 4. 36	Alineamiento de la estructura del compuesto de coordinación	68
Fig. 4. 37	Celda unitaria del complejo	70
Fig. 4. 38	Interacciones intermoleculares del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3\cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$	71
Fig. 4. 39	Modelo del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_4\text{Cl}_2]\cdot \text{EtOH}$	72
Fig. 4. 40	Comparación entre los espectro de infrarrojo de $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$ y $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$.	74
Fig. 4. 41	Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$	75
Fig. 4. 42	Termograma del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$	76
Fig. 4. 43	Modelado del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$	77
Fig. 4. 44	Espectro de infrarrojo del $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	79
Fig. 4. 45	Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	80
Fig. 4. 46	Termograma del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	81
Fig. 4. 47	Estructura $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$, obtenida por difracción de rayos-X	82
Fig. 4. 48	Esquema del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	83
Fig. 4. 49	Celda unitaria de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	85
Fig. 4. 50	Vista desde los tres planos formados por los vectores base	86

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Las formulas de algunos derivados del bencimidazol	5
Tabla 2. 1 Principales bandas del bencimidazol	16
Tabla 4. 1 Análisis elementales de los compuestos de coordinación con bz	21
Tabla 4. 2 Principales bandas de IR de los complejos de CoCl_2	27
Tabla 4. 3 Susceptibilidad magnética	29
Tabla 4. 4 Análisis termogravimétrico	30
Tabla 4. 5 Distancias y ángulos seleccionados del $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	32
Tabla 4. 6 Bandas de infrarrojo de los compuestos obtenidos a partir del acetato de cobalto(II)	36
Tabla 4. 7 Susceptibilidad magnética	39
Tabla 4. 8 Resultados del análisis termogravimétrico	40
Tabla 4. 9 Distancias seleccionadas del compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{AcO})_2(\text{bzH})_4(\text{AcO})_2]$	43
Tabla 4. 10 Ángulos seleccionados del compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{AcO})_2(\text{bzH})_4(\text{AcO})_2]$	44
Tabla 4. 11 Principales bandas de infrarrojo para el compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	48
Tabla 4. 12 Susceptibilidad magnética del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
Tabla 4. 13 Análisis del termograma de $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51
Tabla 4. 14 Susceptibilidad magnética del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	55
Tabla 4. 15 Termograma del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{EtOH}$	59
Tabla 4. 16 Principales bandas en el IR de los compuestos con CuCl_2	62
Tabla 4. 17 Susceptibilidad magnética de los compuestos con CuCl_2	65
Tabla 4. 18 Resultados del análisis de termogravimetría	65
Tabla 4. 19 Distancias seleccionados del $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3\cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$	69
Tabla 4. 20 Ángulos seleccionados del $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3\cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$	70
Tabla 4. 21 Principales bandas del infrarrojo, $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$	73
Tabla 4. 22 Susceptibilidad magnética de los compuestos con $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	75
Tabla 4. 23 Resultados del análisis termogravimétrico	76
Tabla 4. 24 Principales bandas del espectro de infrarrojo: grupo nitrato monodentado y bidentado $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	78
Tabla 4. 25 Bandas del espectro en estado sólido de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	79
Tabla 4. 26 Susceptibilidad magnética de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	80
Tabla 4. 27 Análisis termogravimétrico	81
Tabla 4. 28 Distancias seleccionados de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	84
Tabla 4. 29 Ángulos seleccionados de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	85

Tabla 1A. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	89
Tabla 2A. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(Å^2)	90
Tabla 3A. Distancias de enlace (Å) para $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	90
Tabla 4A. Ángulos de enlace ($^\circ$) para $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	91
Tabla 5A. Puentes de hidrógeno (Å y $^\circ$)	91
Tabla 1B. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	92
Tabla 2B. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(Å^2)	93
Tabla 3B. Distancias de enlace (Å) para $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	94
Tabla 4B. Ángulos de enlace ($^\circ$) para $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	94
Tabla 5B. Puentes de hidrógeno (Å y $^\circ$)	95
Tabla 1C. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	96
Tabla 2C. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(Å^2)	97
Tabla 3C. Distancias de enlace (Å) para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	99
Tabla 4C. Ángulos de enlace ($^\circ$) para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	101
Tabla 5C. Puentes de hidrógeno (Å y $^\circ$)	103
Tabla 1D. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	104
Tabla 2D. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(Å^2)	105
Tabla 3D. Distancias de enlace (Å) para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	106
Tabla 4D. Ángulos de enlace ($^\circ$) para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	106
Tabla 5D. Puentes de hidrógeno (Å y $^\circ$)	107

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Noráh Barba Behrens por su apoyo, asesoría en esta tesis y compartir su conocimientos.

Al Dr. Sylvain Bernès Flouriot; por la obtención de las cuatro estructuras cristalinas que aparecen en este trabajo y la paciencia que ha tenido con uno.

A la Q. Maricela Gutiérrez Franco, por la obtención de los espectros de Infrarrojo.

A la Q.F.B. Nayeli López, Q.F.B. Yeni Islas Fonseca y Q. Margarita Guzmán, por la determinación de análisis elemental orgánico.

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

Al proyecto DGAPA IN213800 por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

A la UNAM y a la FACULTAD DE QUÍMICA por brindarme este tesoro que es la educación.

Gracias a:

A mis padres **Francisco David Yoe Medinilla** e **Irma Leticia Reyes Calderón** por enseñarme a luchar y alcanzar mis anhelos, por creer en mi.

A mis hermanas **Claudia** y **Sonia**, que han estado siempre cuando más lo he necesitado.

A **Jacaranda** y toda su familia (**Sr. Manuel Bernal**, **Sra. Maria Luisa Hernández**, **Mariel**, **Alfredo**, **Manuel**, **Fernanda** y **Claudia**), por su apoyo.

Al **Toro** (Jorge Solano), **Emilio**, **Chuy**, **Ana**, **Joca**, **Esmeralda**, **Wendy**, **George**, **Aurelio**, **López** (Jhonatan), **Serch** (Sergio), **Clark** (Edgar), **Barney**, **Stripper**, **Cuauhtemoc**, **Papayas** (Cesar), **Katia**, **Arcelia**, **Ingemar**, **Paco**, **Chirstian**, **Giovanni**, **Héctor** y todos aquellos que se me olvidan por brindarme su amistad, compartir cinco años de su vida, con-beber con su servidor y enseñarme que hay algo mas que el estudio... disfrutar la vida.

Al **Ing. Miguel Ángel Ortiz García** y al **Ing. Alexander Mendoza**, por invitarme a sus proyectos, hacerme partícipe de sus locuras.

A **Beto**, **Edgar Tovar**, **Cinthia**, **Liz**, **Norma**, **Yasser**, **Fulgencio**, **Marquitos**, **Hiram**, **Rosa**, **Alejandra**, **Phill**, **Omar**, **Marcos**, **Maruri**, la **Güera**, **Carlos Ferreira**, **Tafolla**, **Mario**, **Chano** y familia, **Rockstar**, **Chantal**, **Pelón**, **Toñaso**, **Marisa**, **Leonardo**, **Ángel**, **Iaraset**, **Chou**, **Memo** (*donde quiera que estés*) y aquellos que en estos momentos no me acuerdo, por compartir su tiempo y enseñanza conmigo, ser parte de esta maravillosa familia de egresados de la FQ... y' agregados culturales.

A mis compañeros del laboratorio 211 (**Adriana**, **Erica**, **Milton**, **Horacio**, **Néstor**, **Omar**, **Yuri** y **Violeta**), 214 (**Juanito**, **Yolia**, **Hiram**, **Juan**, **Sandra**, **Jessica**, **Flor**, **Takeshi** y **Xiomara**) y 213 (**Donaji**) por enseñarme que la química es algo mas una simple reacción y hacer más divertido el trabajo.

Paty Fierro por tus consejos y por ser mi amiga.

ABREVIATURAS

2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
Å	Ángstrom
abz	Abendazol
ADN	Ácido desoxirribonucleico
bbz	bis(bencimidazol)
bta	Benzotriazol
bz	Bencimidazol molécula desprotonada
bzH	Bencimidazol
C _{4v}	Geometría de pirámide de base cuadrada (PBC)
CYP	Citocromo
CYP-P450	Familia de citocromos P450
D _{4h}	Geometría de plano cuadrado (CP)
DMSO	Dimetil sulfóxido
ΔG	Energía de Gibbs
ΔE _a	Energía de Activación
EtOH	Etanol
IR	Infrarrojo
LD ₅₀	Dosis letal al 50% en la población
M.B.	Magnetotes de Bohr
O _h	Geometría octaédrica
pH	Potencial de hidrógeno
SN _{Ar}	Sustitución nucleofílica aromática
T _d	Geometría tetraédrica
USAI	Unidad de Servicio y Apoyo a la Investigación
Uv-Vis-IR	Ultravioleta-Visible-Infrarrojo

Introducción

La historia que rodea a los bencimidazoles, es sin duda alguna una de las más interesantes y persistentes desde su origen en el combate de plagas agrícolas¹⁻², así como en la medicina³ y en los sistemas de corrosión⁴, éstos han derivado en la investigación intensiva de aclarar su modo acción a detalle en cada una de estas ramas⁵. En esta sección, se presentan algunas aplicaciones de este compuesto a través del tiempo.

Marco Histórico

Fungicida

El descubrimiento de los azoles, como drogas antifungicidas vino de Wooley (1944). El encontró que el bencimidazol (*bzH*) inhibía el crecimiento de varios organismos, estos efectos se relacionaron con la gran semejanza que presenta este compuesto con la adenina o guanidina⁶ (lo cual no era correcto, ya que no actúa como un mímico de las purinas). Esta primera observación conllevó a la síntesis de 1-(p-clorobencil)-2-metil imidazol (conocido como clormidazole, 1959) que tenía alguna actividad contra las levaduras y dermatofitos. La introducción formal del bz como fungicida para el control y la prevención de plagas fue a mediados de los años 60's. Durante un breve periodo fue una innovación siendo sus propiedades atractivas ante el rápido y efectivo control del agente patógeno, por ejemplo el 2-fluorometilbencimidazol es el principio activo de un poderoso herbicida⁷, lo que ayudó a extender los intervalos de usanza. La creencia en las propiedades del bencimidazol fueron en aumento, la demanda y su popularidad con los agricultores que lo usaban marcó una ruptura de los agentes de uso tradicional (ditiocarbamatos y ftalamidas).

Introducción

Desafortunadamente a medida que el bz fue cada vez más empleado su actividad como fungicida fue en decremento, sólo algunos años después de uso intensivo, se informó sobre la resistencia de un número importante de patógenos resistentes al fármaco. Por ejemplo tenemos: el polvoriento moho fino de *Cucurbits*, en los invernaderos; el *Botrytis* sobre ciclaminos holandeses, la *Cercospora* sobre los manís en el sudeste de los Estados Unidos, la azúcar de betabel en Grecia y las uvas en Europa⁸, el *Panonychus ulmi* (Koch) de los manzanos del oeste de Virginia, EE.UU. (Fig. 1.1). Para 1984, se había informado sobre muchos patógenos resistentes al bencimidazol.

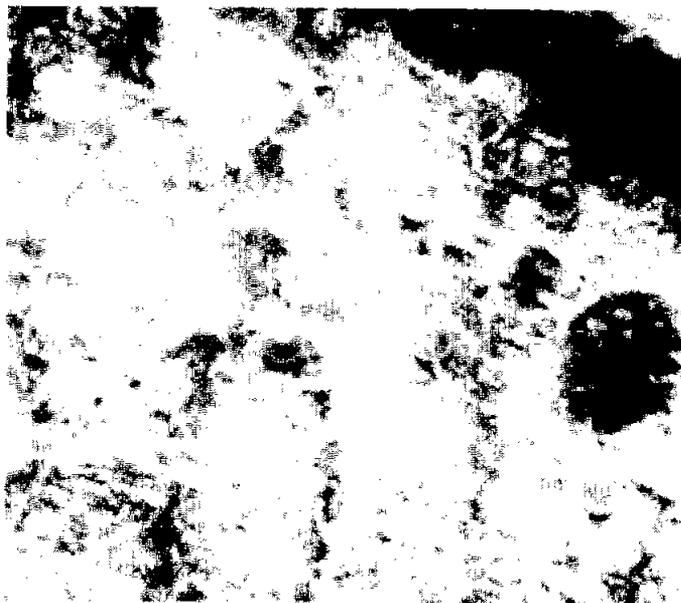


Fig.1.1. El Pulgón rojo de Europa causó muchos estragos a los manzanos en EE.UU.

Introducción

Actividad farmacológica

Entre los años de 1960 y 1970, se patentó el empleo del bz como fármaco en principios activos para el uso en seres humanos. Compañías tales como Bayer (Alemania), Janssen (Bélgica), Pfizer (Estados Unidos) y ICI/Zeneca (Reino Unido) trabajan en el área, haciendo adelantos importantes en el uso del bencimidazol como fármaco. En la medicina, los experimentos en voluntarios y tejidos humanos *in vitro* son irremplazables en el registro de nuevas drogas y fármacos. La información obtenidos de estos experimentos sobre el metabolismo de cada fármaco y de las enzimas que participan en los procesos biológicos, es esencial para realizar una terapia eficaz y segura⁹⁻¹⁰.

Algunas de las diferencias de la actividad de estos fármacos radican en la sensibilidad de incorporación en la familia de los citocromos P450 (CYP)¹¹, y a otras enzimas¹². Se ha observado que el bis(2-bencimidazol)alcano presenta actividad antiviral¹³, que lo hace atractivo para la investigación.

Antihelmíntico

Las infecciones gastrointestinales están entre los problemas de salud pública más importantes en los países en vías de desarrollo¹⁴. La amibiasis (*Entamoeba histolytica*) y giardiasis (*Giardia lamblia*) tienen los índices de mortalidad más altos debido a los efectos de diarrea e infecciones invasoras. Aunque la farmacoterapia en curso para el tratamiento de amibiasis y giardia es efectiva, la mayoría de las drogas disponibles tienen resultados estrechamente restringidos (Fig. 1.2).



Fig. 1.2. Lesiones a nivel encefálico por amibas.

Introducción

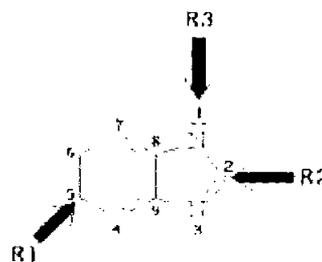
Los derivados del bencimidazol empleados (albendazol carbendazim, tiabendazol y mebendazol) tabla 1.1, como agentes terapéuticos antihelmínticos, tienen un espectro antiparasitario muy amplio y han sido usados con éxito al tratar infecciones gastrointestinales¹. Las infecciones sistémicas también han sido tratadas con estos agentes; sin embargo, requiere de fuertes dosis y tratamientos prolongados. La actividad antihelmíntica de estos compuestos está relacionada con su unión preferencial a la tubulina del helminto sobre la del mamífero, de tal manera que el protozoario es destruido¹⁵⁻¹⁶.

Los estudios más recientes han determinado que los derivados del bencimidazol (carbamatos), como albendazol, mebendazol, flubendazol¹⁷ y fenbendazol impiden el crecimiento *in vitro* de *Vaginalis de Trichomonas*. Los informes clínicos, han mostrado que albendazol es una droga opcional para el tratamiento de la giardia, pero no es efectiva contra la *E. histolytica* y *Leishmania donovani*. La disminución de la efectividad en las especies parasitarias y la falta de la actividad de bz contra *E. histolytica*, ha generado la necesidad de desarrollar nuevos agentes terapéuticos para tratar estas infecciones, las cuales algunas presentan fluorescencia¹⁸⁻¹⁹, por ejemplo ALCOVERM, compuesto con albendazol y sulfato de cobalto.

El netobimin es un fármaco de amplio espectro empleado en la medicina veterinaria. Su principio activo es el abendazol (abz). La toxicidad que ha mostrado son efectos teratogénicos en el producto de la concepción; sin embargo, las investigaciones del metabolismo y farmacología del neotobimin son insuficientes para aseverar esta actividad.

Introducción

Tabla 1.1 Formulas de algunos derivados del bencimidazol.



Derivados	Sustituyentes		
	R1	R2	R3
Carbendazim	H		H
Abendazol			H
Febendazol			H
Mebendazol			H
Flubendazol			H

Dentro del grupo de trabajo de la Dra. Norah Barba, se ha estudiado el comportamiento de algunos derivados del bencimidazol frente a iones metálicos sea el caso del abendazol²⁰, uroil²¹ y tiabendazol²².

Introducción

Modelado de Bio-moléculas

En los sistemas biológicos se encuentran diferentes especies químicas que cumplen funciones importantes para el óptimo funcionamiento del organismo; sin embargo de la gran mayoría de estos compuestos no se conoce la estructura, función ni el mecanismo por el cual ejercen su actividad, por lo que el modelado químico nos ayuda a esclarecer estas dudas²³⁻²⁴. La química de coordinación de los azoles, como ligantes en interacción con el cobre(II), es ampliamente estudiada dentro del contexto de modelado de sistemas biológicos²⁵⁻²⁸.

Se sabe que los bencimidazoles son partes cruciales en la estructura y funcionamiento de moléculas de importancia biológica²³⁻³⁰; por ejemplo, el 5,6-dimetil-1-(α -D-ribofuranosil)bencimidazol es parte integral de la estructura de la vitamina B₁₂. Generalmente estas moléculas interaccionan con iones metálicos, los cuales intervienen en un gran número de procesos biológicos por lo que resulta importante el estudio de estas interacciones, ya que éstas influyen tanto en sus propiedades biológicas como químicas.

Actualmente hay interés en el uso de complejos de bencimidazol para modelar algunos sitios activos de varias metaloenzimas^{27, 31}, por ejemplo el bis(bencimidazolil-2-metil)amina en el estudio de la interacción con Cu(II) para modelar la metil coenzima A^{13, 32}, así como los complejos relacionados con el grupo del imidazol encontrados en la histidina^{6, 33}, ya que en la gran mayoría de los sitios activos de las metaloenzimas este aminoácido se encuentra interaccionando con los metales.

Introducción

Una gran variedad de moléculas se han desarrollado con el objetivo de encontrar aquellas especies que modelen mejor los compuestos que se unen al surco menor del ADN, como la que contiene la molécula derivada del bis-bencimidazol (Hoechst 33258)³. En la figura 1.3 se muestra un ejemplo de esta molécula, recientemente se ha visto que la molécula *2,2-bis-[4'-(3''-dimetilamino-1''-propiloxi)fenil]-5,5-bi-1H-bencimidazol* presenta actividad oncológica, lo que la hace un nuevo candidato para el desarrollo de nuevos fármacos para el combate del cáncer.

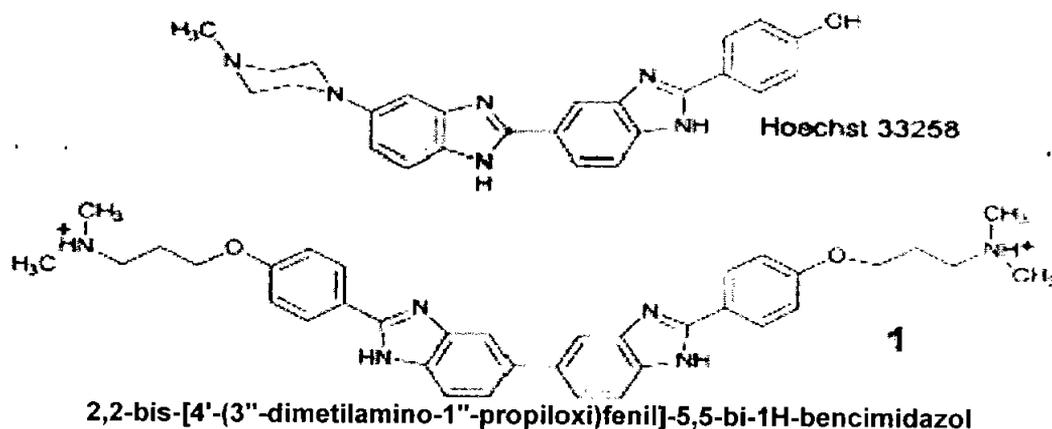


Fig. 1. 3 Comparación estructural entre (Hoechst 33258), y *2,2-bis-[4'-(3''-dimetilamino-1''-propiloxi)fenil]-5,5-bi-1H-bencimidazol*.

Es interesante la gran capacidad que tiene los compuestos de coordinación del bzH para modelar los sitios activos de una amplia variedad de metaloenzimas^{32, 34}. Se ha observado que los compuestos del bz presentan actividad en la transesterificación del 2-hidroxopropil-4-nitrofenil fosfato, que se emplea para modelar el RNA. Se han estudiado las propiedades de los compuestos como el bis(2-metil-bencimidazol)amina y bis(2-metil-bencimidazol)metilamina con la primera serie de los metales de transición y con Fe(II), Mn(II), Cu(II) y Zn(II) N,N-bis(2metilbencimidazol)amina.

Introducción

Inhibidor de corrosión

La corrosión es el factor principal por el que los metales se deterioran. La mayoría de los metales se corroe al contacto con el agua o humedad presente en el aire, ácidos, bases, sales, aceites; en contacto con otros metales; otros sólidos o químicos líquidos. Al pensar en algún sistema de protección a las superficies metálicas, recordamos que el sistema de cromado resulta excelente para este fin, sin embargo, la toxicidad inherente de la solución del proceso de cromado, así como el tratamiento de deshechos hacen de este medio de protección uno de los más caros y contaminante que hay. Al incrementarse el conocimiento de la corrosión en los sistemas metálicos, la consideración económica que involucra y el descubrir nuevas alternativas no contaminantes, han culminado en el desarrollo de agentes orgánicos que retardan o inhiben la corrosión³⁵.

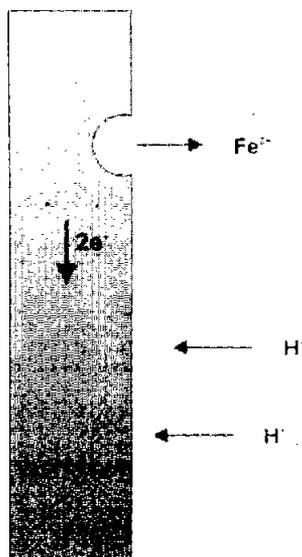


Fig. 1. 4 Proceso de corrosión

El proceso de corrosión (reacción anódica) del metal, es la disolución de este en cualquier medio en forma de iones, como se muestra en la figura 1.4, estos son consumidos por un proceso secundario (reacción catódica). Estos dos procesos tienen que equilibrar sus cargas. El equilibrio cinético de dicha reacción electroquímica puede localizarse en la superficie del metal, o lejos de ésta dependiendo de las circunstancias y de las características del sistema. Esta observación simple tiene un impacto en muchos aspectos de prevención y control de la corrosión, el diseño y la supervisión de los sistemas corrosivos genera nuevas técnicas para prevenir la corrosión en un punto o en forma deslocalizada³⁶.

Introducción

Los inhibidores de corrosión son moléculas que reaccionan con una superficie metálica, dando cierto nivel de la protección a la superficie. Los inhibidores trabajan a menudo siendo adsorbidos sobre la superficie metálica, protegiendo la superficie metálica formando una película³⁷. La absorción del ligante depende, en gran medida, de las propiedades fisicoquímicas del grupo funcional, factores estéricos, aromaticidad, densidad electrónica de los átomos donadores y de los orbitales π de enlace³⁸, así como del número de electrones donadores de la molécula orgánica³⁹.

Se ha informado que la adsorción de compuestos heterocíclicos aromáticos puede ser de manera paralela, formando arreglos regulares al adherirse a la superficie del metal^{40, 41}, figura 1.5; La adsorción, así como los procesos de auto inhibición de corrosión, es producto de la orientación de las moléculas orgánicas adsorbidas^{42, 43}. Esa orientación puede estar en función de los valores de pH y/o potenciales de electrodo. Algunas investigaciones de la auto inhibición de corrosión de hierro correlacionan las interacciones de orbitales moleculares de la molécula orgánica⁴⁴; por ejemplo, los derivados del benceno (benzofenona, el ácido α -toluénico, el ácido benzóico y el fenol)^{45- 47} tienen un papel importante en la eficiencia de auto inhibición y sobre la adsorción en la superficie^{48, 49}. Se descubrió que estos inhibidores actuaban como inhibidores catódicos en medios ácidos^{50, 51}.

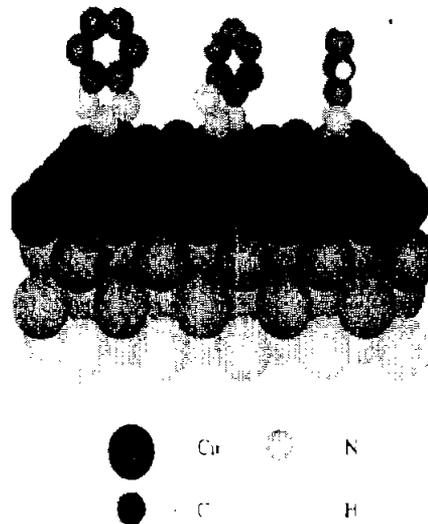


Fig. 1. 5 Vista en 3D del posible modelo estructural de la adsorción de bta sobre el cobre

Introducción

J. de Damborenea, indica que la capacidad inhibitoria frente la corrosión aumenta con la longitud de la cadena alifática, por ejemplo en ácidos grasos de 16-18 átomos de carbono resultan ser los mejores inhibidores de corrosión⁵². La interpretación acostumbrada de que las moléculas orgánicas sean adsorbidas en la superficie del metal, es atribuible a los enlaces formados entre los heteroátomos (nitrógenos) y el metal, favoreciendo la unión por medio de los enlaces entre los orbitales d del metal y los orbitales con menor impedimento del substrato orgánico. En general, se ha visto que la eficiencia del inhibidor dentro de un medio con un pH acidificado, favorece la adsorción del ligante sobre la superficie del metal, lo que es producto de un cambio estructural en el ligante formando una bicapa⁵³. Con el aumento de la temperatura⁵⁴⁻⁵⁵ la eficiencia del ligante se ve afectada negativamente, producto de la variación de la energía de activación, siendo el factor más relevante, lo que se propone que se forma una película debido a la diferencia electrostática entre el inhibidor y el metal⁵⁶

Se ha descubierto que compuestos quelatantes se forman sobre superficies metálicas, lo cual puede actuar como un obstáculo físico a la corrosión (inhibidor pasivo)⁵⁷. Se observó que el potencial de adsorción depende por completo de la estructura electrónica de los ligantes orgánicos⁵⁸. Recientemente, se ha investigado la adsorción de iones y algunas moléculas orgánicas sobre electrodos de hierro⁵⁹. La adsorción de la molécula orgánica depende completamente de la cinética y termodinámica del sistema.

Los ligantes más empleados en este campo son el benzotriazol³⁷, el bencimidazol⁴¹, y por último los tetrazoles^{35,40} y algunos derivados de estos heterociclos. La actividad quelatante es fundamental para la efectividad de los heterociclos en la inhibición de la corrosión, así como las interacciones π

Introducción

presentes entre el anillo aromático y la superficie del metal; presentando una gran insolubilidad del complejo ligante-metal^{60, 61}.

El benzotriazol⁶⁶ (bta) es un heterociclo muy similar al bencimidazol, con la diferencia que el carbono dos del anillo imidazólico es sustituido por un nitrógeno. Al igual que el bencimidazol es empleado como inhibidor de corrosión en superficies de cobre^{62, 63}. Este al igual que otros azoles, ha sido investigado de forma intensiva como inhibidor de corrosión en calderas. El bta es uno de los inhibidores más importantes para aleaciones de cobre⁶⁴. Sin embargo, un inconveniente muy importante del bta es su toxicidad. De acuerdo con los estatutos de protección ambientales, el uso de bta es muy limitado, cuando inhibidores tóxicos son ampliamente usados en los procesos industriales, estos deben ser reemplazados por nuevos inhibidores, los cuales sean amigables con respecto al medio ambiente⁶⁵. Se ha observado que este tipo de ligante presenta una mayor eficacia con el cobre que la mostrada por el bz⁶⁶; esto se ha propuesto a partir de la geometría que adopta el bta con el cobre, así como la energía de enlace y otras características termodinámicas que se han medido (ΔG , ΔE_a)^{67, 68}.

Los derivados del imidazol tienen buenas propiedades inhibitorias con respecto a la corrosión en recipientes sometidos a presión atmosférica en condiciones ácidas, los cuales también se comportan de una forma amigable con su entorno⁶⁹. Así mismo, se ha observado que el bencimidazol y 1,2mercapto-metil-imidazol protegen eficazmente recipientes en condiciones ligeramente básicas-neutrales⁷⁰, mientras que 2-aminobencimidazol⁷¹, 2-(2-piridil)bencimidazol⁷², 2-aminometilbencimidazol, 2-hidroxibencimidazol⁷³ y 2-trifluorometilbencimidazol⁷⁴, presentan una acción inhibitoria ante la corrosión en medios ácidos; los cuales son muy empleados en la petroquímica.

Antecedentes

La fusión de un benceno en la posición 4 y 5 del imidazol da como resultado al bencimidazol, que no perturba la estructura electrónica del heterociclo. En los compuestos de coordinación informados del bencimidazol con cobalto(II) se observa que el número máximo de ligantes coordinados al ion metálico es de cuatro; siendo éste el límite presumiblemente debido a factores estéricos del ligante. Los compuestos de cobalto(II) contienen uno, dos y cuatro ligantes dentro de su esfera⁷⁵, por ejemplo la estructura de $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Br}_2]^4$, el cual presenta una geometría tetraédrica. En algunos casos se llega a obtener compuestos con fórmula mínima de $[\text{Co}(\text{bz}^-)_2]_n$ lo que indica que el ligante se comporta de la misma forma que el imidazol formando puentes donde el ligante es la base de un polímero, así mismo, se ha resuelto una estructura tetraédrica de zinc(II)⁷⁶, esta estructura análoga a la observada en el compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Br}_2]$. También se han caracterizado compuestos derivados de bzH con otras geometrías, entre las cuales predomina la octaédrica⁷⁷.

En otro estudio en compuestos con níquel(II), tienen fórmula $[\text{M}(\text{bzH})_4\text{X}_2]$. Son compuestos inestables en medio acuoso, perdiendo dos moléculas del ligante. Posee seis formas estructurales básicas en donde el contraión (Cl_2 o Br_2) esta dentro o fuera de la esfera de coordinación haciendo la diferencia en los espectros electrónicos y en las propiedades magnéticas, sin embargo no se llevó a cabo una caracterización estructural del compuesto⁷⁸. Una de las estructuras resueltas es de $[\text{Ni}_2\mu(\text{Cl})(\text{bzH})_8\text{Cl}_2]^79$, es un compuesto binuclear donde un puente de Cl une a los dos iones de níquel(II), cada uno de éstos posee cuatro ligantes dentro de su esfera de coordinación, y cada átomo de Ni^{2+} tiene un átomo de cloro en posición apical manteniendo una geometría octaédrica. Los ligantes interaccionan con el ion metálico por medio del nitrógeno imidazólico así como los anillos del bzH están escalonados en forma de propela, de tal manera que minimiza los efectos

Antecedentes

estéricos de repulsión. La estructura del complejo de Ni^{2+} es sensible al efecto estérico del ligante neutro y a la identidad del contraión coordinado⁸⁰⁻⁸¹

Se han informado varios compuestos de cobre(II), $\text{Cu}(\text{bzH})_4\text{X}_2$, ($\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- o NO_3^-), con una gran variedad de contraiones⁸²⁻⁸⁵. Se propone que forman una estructura octaédrica distorsionada. Estos autores también proponen compuestos binucleares con puentes de Cl^- , OAc^- , NO_3^- u O^{2-} entre los átomos de $\text{Cu}(\text{II})$. Otro complejo que resulta interesante es $[\text{Cu}_4(\text{bzH})_4\mu(\text{Cl})_6\mu(\text{O})]^{86}$, que presenta una estructura de cubano. Para el compuesto con fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{bz}^-)_2]$, se propone una geometría tetraédrica y con una estructura polimérica al igual que el caso con cobalto(II). Por último se ha obtenido el aducto $[\text{bzH}]_2[\text{CuCl}_4]^{87}$.

Diferentes autores han sintetizado compuestos con $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Ru}(\text{II})$ y $\text{Ru}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})^{88}$ y $\text{Mn}(\text{II})$, sin embargo no se han caracterizado estructuralmente⁸⁹.

Características generales del bencimidazol.

El Bencimidazol es un sólido de color café rojizo (salmón), cuyo punto de fusión es 170.5°C y de ebullición es arriba de los $360^\circ\text{C}^{90, 91}$, su fórmula mínima es $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, su peso molecular es de 118.14 g/mol, su número CASRN: 51-17-2 y de hoja de seguridad: 2797; es soluble en disoluciones acuosas de ácidos y bases fuertes, ligeramente soluble en alcohol, acetona y éter; prácticamente insoluble en el benceno, éter de petróleo, xileno, etc.⁹², en la figura 2.1 se puede ver algunas de sus propiedades químicas como lo es la tautomería del ligante, sus pKa, a los cuales se protona o desprotona el ligante.

Antecedentes

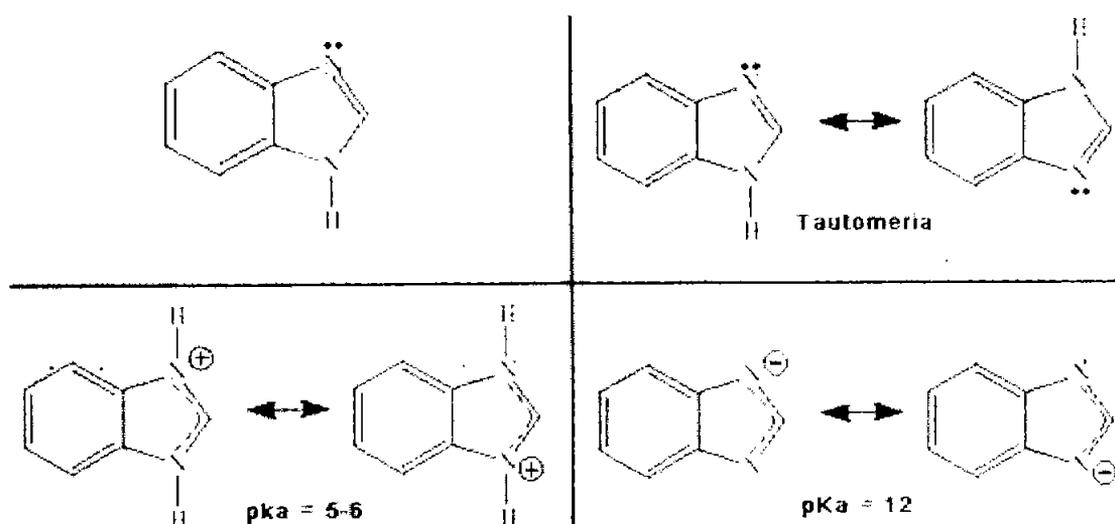


Fig.2. 1 Propiedades química del ligante

Su ingestión produce dolor de cabeza e irritación en tracto digestivo y mucosa gástrica, su aspiración o contacto directo produce irritación de ojos, piel y mucosas, con una ligera quemadura, espasmos y lesiones pulmonares agudas⁹³, es considerado como un mutágeno⁹⁴. Su LD₅₀ en ratas es de 385 mg/Kg. Por lo que se clasifica como un número de peligrosidad de 2.

El bz es un heterociclo que ha sido estudiado ampliamente, su síntesis involucra la reacción de S_NAr de derivados de anilina para o-halo nitrobenzenos. Esta síntesis se conoce como "el método de Phillips", figura 2.2, la obtención de la molécula es por medio de la reacción entre el ácido acético y el 1, 2-diaminobenceno en presencia de Fe en una disolución de pH ácido, manteniendo por tres horas la solución en reflujo; para frenar la reacción se adiciona hidróxido de amonio^{95, 96}.

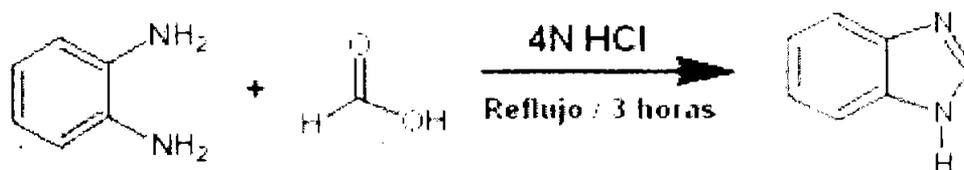


Fig. 2. 2 Método de Phillips, para la síntesis del bencimidazol.

Antecedentes

Análisis espectroscópicos del bencimidazol

Como parte de la caracterización del bz, a continuación se presenta un análisis espectroscópico por infrarrojo⁹⁷⁻¹⁰² y por espectroscopía electrónica en estado sólido (reflectancia difusa)¹⁰³⁻¹⁰⁶, comparado con lo informado en la literatura.

Espectro de infrarrojo.

El espectro de infrarrojo del bencimidazol, Fig. 2.3, se obtuvo en estado sólido en la USAI de la Facultad de Química.

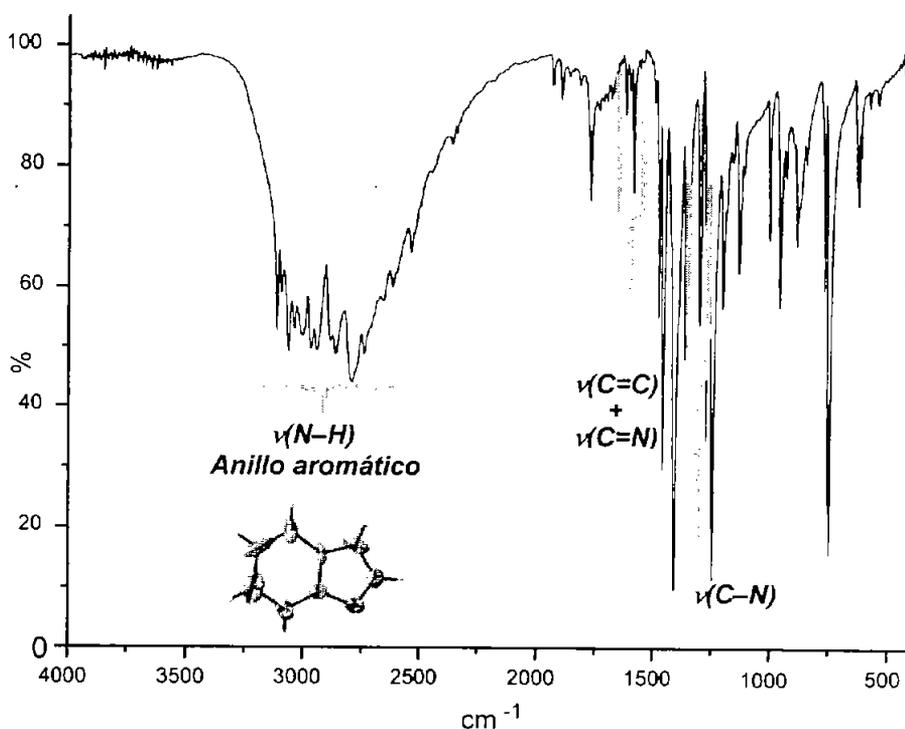


Fig. 2. 3 Espectro de Infrarrojo del Bencimidazol (bz)

Se asignaron las principales bandas del espectro; la información que nos proporcionan acerca de los grupos funcionales es relevante para poder determinar si este se coordina al ion metálico en los compuestos de coordinación, así como los contraiones presentes en la solución. En la tabla 2.1 se resume la información obtenida por la técnica.

Antecedentes

Tabla 2. 1 Principales bandas del bencimidazol

Bencimidazol (bzH)	cm ⁻¹			
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$
	3,157	1,619	1,587	1,273

Espectroscopía electrónica en estado sólido.

En el espectro de reflectancia difusa del bz se observó una banda de absorción en la región aproximadamente 24,351 cm⁻¹, la cual se asigna a la transiciones en el ligante entre los orbitales $\pi^* \leftarrow \pi$ de C=C y C=N de antienlace (figura 2.4).

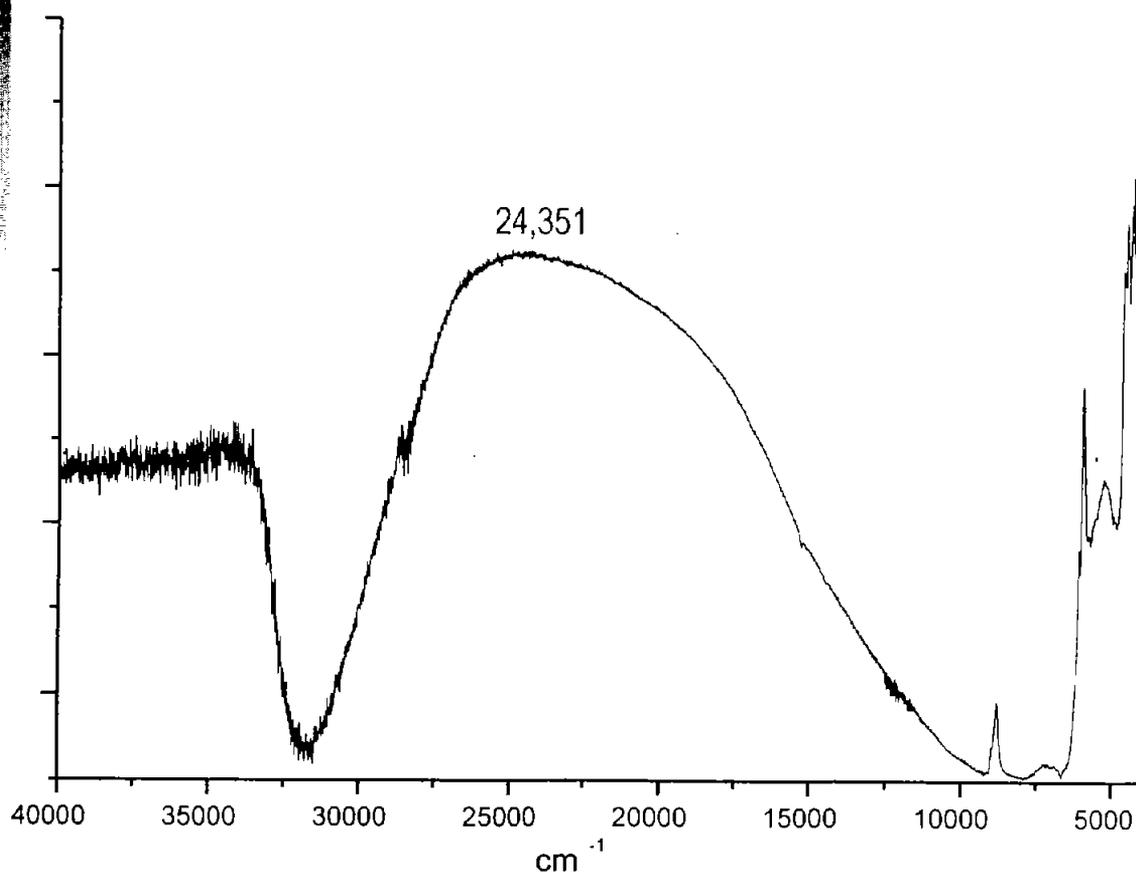


Fig. 2. 4 Espectro de reflectancia difusa del ligante

Antecedentes

Justificación

La corrosión se refiere específicamente a cualquier proceso que involucra el deterioro o degradación de componentes metálicos, el caso mejor conocido es la oxidación de acero. A pesar de los desarrollos de aleaciones resistentes al fenómeno de corrosión durante las últimas décadas, la aleación de acero al carbono todavía constituye un 99% del material usado en la industria. Su resistencia a la corrosión es pobre en ambientes agresivos, y los costos sólo pueden ser minimizados agregando un inhibidor de corrosión al ambiente o aplicando una capa protectora al acero. Se usan inhibidores en una amplia gama de aplicaciones, como en tuberías, los sistemas de calefacción y refrigerio, etc.

Se ha observado que algunos compuestos orgánicos presentan propiedades inhibitorias de la corrosión, estos compuestos orgánicos protegen la superficie del metal desgastándose a través del tiempo o cuando el sistema en donde están siendo expuestos se presenta en concentración suficiente para limitar este efecto. Los inhibidores orgánicos normalmente designados como "formadores de película", son heterociclos orgánicos con actividad quelante, así como otros tipos de interacciones, por ejemplo, interacciones tipo π presentes entre el anillo aromático y la superficie del metal. Los más empleados en este campo son: el benzotriazol y sus derivados, el bencimidazol y sus derivados, y por último los tetrazoles.

Una ventaja particular de inhibición de corrosión es que puede llevarse a cabo o puede cambiarse in situ sin romper un proceso. Las industrias que hacen un mayor uso de inhibidores de la corrosión son la de aceite, la exploración de gas, la explotación del petróleo, los diferentes medios de tratamiento de agua y la industria química en general.

Antecedentes

Objetivo

General

- ✓ Investigar la influencia de la relación estequiométrica ligante-metal en la obtención de los compuestos de coordinación del ligante 1H-bencimidazol, con los iones metálicos de transición.
- ✓ Estudiar el comportamiento de los contraiones en las reacciones de obtención de los compuestos.

Particulares

- ✓ Sintetizar los compuestos de coordinación del 1H-bencimidazol con cloruros, acetatos y nitratos de los iones metálicos de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II).
- ✓ Caracterizar los compuestos mediante análisis elemental, susceptibilidad magnética, análisis termogravimétrico, análisis espectroscópico (infrarrojo y reflectancia difusa) y por difracción de rayos-X.
- ✓ Establecer la geometría de los iones metálicos en los compuestos de coordinación obtenidos, y en los casos que sea posible obtener la estructura correspondiente mediante difracción de rayos-X.
- ✓ Analizar las formas de coordinación del contraión hacia el ion metálico en el complejo.

Desarrollo Experimental

El ligante 1H-Bencimidazol (bz), fue adquirido de *Aldrich Co.*, mientras que las sales metálicas empleada: $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; todas ellas fueron adquiridos de *J. T. Baker* y el etanol de *Merck*, todos los reactivos empleados son grado analítico y fueron empleados sin previa purificación.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro *Perkin-Elmer* en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empleando pastillas de KBr. Los Análisis Elementales se realizaron en un equipo *Fisons Instruments* modelo *EA-1108*, haciendo uso de sulfanilamida como estándar. Los termogramas se obtuvieron utilizando una balanza termogravimétrica *Mettler Toledo Shir*, bajo una atmósfera de nitrógeno, con un incremento de temperatura de 5°C por minuto desde una $T_{\text{amb.}} = 25^\circ\text{C}$ hasta $T_{\text{lim.}} = 350^\circ\text{C}$. Estos equipos pertenecen en la Unidad de Servicio y Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química.

Los espectros electrónicos (reflectancia difusa) se obtuvieron en un espectrofotómetro *Varian Cary 5E UV-Vis-NIR*, en el intervalo de 4,000 a $40,000 \text{ cm}^{-1}$. Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza *Johnson Matthey* modelo *13094-3002* empleando el método de Gouy a una temperatura de 297K. Estos equipos pertenecen al Departamento de Química Inorgánica, de la División de Posgrado de la Facultad de Química.

Desarrollo Experimental

Los estudios por difracción de rayos X se llevaron a cabo con un difractómetro Bruker P4, a temperatura ambiente, con la radiación $Mo-K_{\alpha}$ ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), con condiciones de medición estándar¹⁰⁷ y aplicando una corrección por fenómenos de absorción. Las estructuras se resolvieron por métodos directos¹⁰⁸. Finalmente, los modelos estructurales, incluyendo parámetros de agitación térmica anisotrópica se refinaron por mínimos cuadrados, con los átomos de H puestos en posiciones calculadas¹⁰⁹. En los últimos ciclos de refinamiento, se aplicó un esquema de ponderación a los datos de difracción y se corrigió el efecto de la extinción secundaria mediante una fórmula semi-empírica¹⁰⁹. Finalmente, la ausencia de errores en el modelo final se comprobó aplicando el programa *PLATON*¹¹⁰ incluido en *WinGX*¹¹¹. Este equipo pertenece al Centro de Química, IC-UAP, Puebla.

Síntesis de los compuestos de coordinación del bencimidazol

El procedimiento experimental, figura 3.1, consistió en hacer una mezcla del ligante, que en este caso es el bzH, con alguna de las sales metálicas empleadas; estos compuestos se disolvieron por separado en etanol a una temperatura de aproximada de 30–35°C, y se mantuvieron durante 5 min. a un calentamiento constante. Posteriormente se efectúa la mezcla y se mantiene a reflujo durante dos horas, con agitación constantes¹¹²⁻¹¹³. En la tabla 3.1, se muestran los resultados del análisis elemental de los compuestos obtenidos.

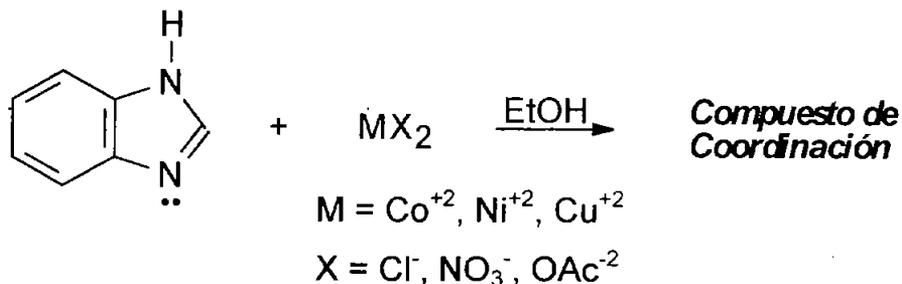


Fig. 3.1 Reacción de síntesis para los compuestos de coordinación

Desarrollo Experimental

A continuación se describen los procedimientos para la obtención de los compuestos de coordinación con los diferentes iones metálicos.

Síntesis de los compuestos con cobalto(II)

[Co(bzH)₂Cl₂]:

La síntesis de los compuestos con cloruro de cobalto se llevó a cabo de la siguiente manera: 0.1189 g (0.5 mmol) de la sal metálica se disuelven en 10 mL de etanol, a 35 °C; por separado 0.118 g (1.0 mmol) del bz, se disolvieron en 20 mL de etanol, calentando la disolución a la misma temperatura. Pasado el tiempo, se adiciona la disolución de la sal metálica a la del ligante y se mantiene a reflujo la mezcla por un periodo de 2 horas. Tres semanas después, el compuesto se obtiene por evaporación lenta del disolvente, en forma de cristales en cúmulos y/o en monocristal de un color azul, se filtran y estos mismos sirven para la difracción de rayos-X. (Se encontró: C, 45.83; H, 3.17; N, 15.05, y se calculo para C₁₄H₁₂N₄Cl₂Co: C, 45.92; H, 3.30; N, 15.3; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,621\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,595\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,273\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: $\nu_2 = 7,996\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 16,092\text{cm}^{-1}$)

[Co(bzH)₄]Cl₂•EtOH:

Una solución de 1 mmol (0.118 g) de bz en 20 mL de etanol a una temperatura de 35°C se le adiciona una disolución de 0.25 mmol (0.0594g) de CoCl₂•6H₂O. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo por dos horas. El precipitado, de color azul colonial, se filtra al vacío y se lava con etanol frío. (Se encontró: C, 55.59; H, 2.94; N, 17.05, y se calculo para C₃₀H₃₀N₈OCl₂Co: C, 55.65; H, 4.51; N, 17.3; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,607\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,585\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,275\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: $\nu_2 = 8,171\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 18,184\text{cm}^{-1}$)

Desarrollo Experimental

$[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$:

De manera análoga, se pesó 0.1189 g (0.5 mmol) de acetato de cobalto por 0.118 g (1.0 mmol) de bz; el compuesto morado precipita al mezclar las disoluciones, el cual se lava con etanol frío, después de haber transcurrido el tiempo de reacción, posteriormente se separa una parte para hacer sus respectivos análisis; mientras que el resto se redisuelve en etanol a una temperatura de -25°C , se obtuvieron unos cristales de color morado, los cuales se emplearon para hacer el análisis de difracción de rayos-X. El tiempo promedio en que se obtuvieron los cristales es de dos meses. (Se encontró: C, 51.75; H, 4.56; N, 13.33, y se calculo para $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_9\text{Co}_2$: C, 52.30; H, 4.39; N, 13.55; IR: $1,629\text{cm}^{-1}$, $1,605\text{cm}^{-1}$, $1,273\text{cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO}^-) = 1,550\text{cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1,416\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: $\nu_1 = 8,523\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 19,723\text{cm}^{-1}$)

$[\text{Co}(\text{bz})_2]$:

Este compuesto se obtuvo como subproducto de la reacción anterior, así como en la relación estequiométrica 1:4, se pesó 0.0594 g (0.25 mmol) de acetato de cobalto por 0.118 g (1.0 mmol) de bz; el procedimiento es igual descrito con anterioridad. Compuesto de color rosa, el cual se disolvió en etanol, acetona y DMSO con el propósito de obtener los cristales para su respectivo estudio; pese a esto, no se han obtenido sus cristales. (Se encontró: C, 57.02; H, 3.47; N, 18.70, y se calculo para $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Co}_2$: C, 56.95; H, 4.10; N, 18.97; IR: $1,609\text{cm}^{-1}$, $1,585\text{cm}^{-1}$, $1,275\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: $\nu_1 = 8,933\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 17,995\text{cm}^{-1}$)

Desarrollo Experimental

Síntesis de los compuestos con níquel(II).

[Ni(bzH)₄Cl]Cl·2H₂O:

Las síntesis del compuesto se realizó en diferentes relaciones estequiométricas 1:2, 1:4 y 2:1, dando en todos los casos el mismo compuesto de coordinación: 0.118g (1.0 mmol) del bz se disolvieron en 20mL de etanol a 35 °C, la solución metálica se disolvió por separado 0.5 mmoles (NiCl₂·3H₂O, 0.1188g) en 10mL de EtOH a 35°C, la disolución de sal metálica se adicionó o la de ligante y se calentó a reflujo durante 2 horas. Se obtiene un polvo color crema, el cual se empleó para hacer sus respectivos análisis. (Se encontró: C, 52.80; H, 4.31; N, 17.85, y se calculo para C₂₈H₂₈N₈O₂Cl₂Ni: C, 52.64; H, 4.42; N, 17.55; IR: 1,620cm⁻¹, 1,591cm⁻¹, 1,267cm⁻¹; Uv-Vis-IR: ³E' = 6,864cm⁻¹, ³B₂ = 12,930cm⁻¹, ³A₂ = 15,858cm⁻¹, ³E' = 19,641cm⁻¹, ³A₂·³E(P) = 25,784cm⁻¹)

[Ni₂μ(H₂O)μ(OAc)₂(bzH)₄(OAc)₂]:

Consiste en pesar 0.118 g del bz (1.0 mmol) y disolverlo en 20 mL de etanol, por otra parte se disolvió 0.1244 g de acetato de níquel (0.5 mmol) en 10 mL del mismo disolvente, se adiciona la disolución de la sal metálica a la de ligante en caliente y se mantiene a reflujo durante 2 horas. El producto es un polvo fino de color verde, el cual se emplea para hacer los respectivos análisis para su discusión. (Se encontró: C, 46.21; H, 3.91; N, 12.01, y se calculo para C₃₆H₃₈N₈O₉Ni₂: C, 46.28; H, 5.17; N, 11.94; IR: 1,629cm⁻¹, 1,603cm⁻¹, 1,273cm⁻¹, ν_s(COO⁻) = 1,548cm⁻¹, ν_{as}(COO⁻) = 1,414cm⁻¹; Uv-Vis-IR: ν₁ = 8,945cm⁻¹, ν₂ = 15,123cm⁻¹ y ν₃ = 19,723cm⁻¹)

Desarrollo Experimental

[Ni(bzH)₃NO₃]NO₃·2EtOH:

El compuesto con nitratos se obtuvo en mayor rendimiento en la relación estequiométrica 1:4. Se pesó 0.0726 g de la sal metálica Ni(NO₃)₂, 0.5 mmol] y se disuelve en 10 mL de etanol, aparte se disolvió 0.1180 g de bz (1.0 mmol) en 20 mL del mismo disolvente, se mezclan las disoluciones a una temperatura de 35°C y se calienta a reflujo durante 2 horas, el compuesto es un precipitado de color amarillo que se obtiene por la técnica de evaporación lenta del disolvente a una temperatura de -25 °C, se obtuvieron unos cristales de color anaranjado. (Se encontró: C, 48.75; H, 4.91; N, 18.12, y se calculo para C₂₅H₃₀N₈O₈Ni: C, 47.87; H, 4.49; N, 17.86; IR: 1,629cm⁻¹, 1,605cm⁻¹, 1,273cm⁻¹, $\nu_{as}(\text{NO}_2) = 1,420\text{cm}^{-1}$, 1,383cm⁻¹, $\nu_s(\text{NO}_2) = 1,307\text{cm}^{-1}$ y $\nu(\text{NO}) = 1,009\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: $\nu_1 = 15,858\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 20,181\text{cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 22,865\text{cm}^{-1}$)

Síntesis de los compuestos de cobre(II).

[Cu(bzH)₂Cl₂]·6H₂O·EtOH:

Esta síntesis se realizó de la misma forma que con los compuestos de cobalto y de níquel; se pesó 0.1212g (0.5mmol) de cloruro de cobre que se disolvió en 10 mL de etanol, y se adicionó a una solución 1.0mmol (0.1180 g) de bz en 20 mL de etanol; las soluciones se mezclan a una temperatura de 35°C y se dejan a reflujo durante 2 horas. Se obtiene un polvo de color azul verdoso, el cual se filtra al vacío y se lava con etanol frío. (Se encontró: C, 36.58; H, 3.26; N, 10.66, y se calculo para C₁₆H₂₈N₄O₇Cl₂Cu: C, 36.68; H, 5.58; N, 10.69; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,622\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,587\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,273\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: 12,583cm⁻¹)

Desarrollo Experimental

$[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

Se pesó 0.0606 g (0.25 mmol) de cloruro de cobre que se disuelven en 10 mL de etanol, aparte se disolvió 0.1180 g de bz (1.0 mmol) en 20 mL del mismo disolvente, se mezclan en caliente ($\approx 35^\circ\text{C}$) y se dejan a reflujo durante 2 horas. Se obtiene cristales por medio de la técnica de evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente (aproximadamente $20 - 25^\circ\text{C}$), se lavó con etanol frío, e inmersos en el disolvente se estudió por la técnica de difracción de rayos-X, el tiempo aproximado de su cristalización es de 5 meses. (Se encontró: C, 52.55; H, 4.25; N, 17.42, y se calculo para $\text{C}_{56}\text{H}_{49}\text{N}_{16}\text{O}_{0.5}\text{Cl}_4\text{Cu}_2$: C, 54.56; H, 4.38; N, 18.17; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,621\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,594\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,270\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: $15,594\text{cm}^{-1}$)

$[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$:

Para la síntesis de los compuestos de acetato de cobre el procedimiento fue el mismo que los anteriormente descrito, 0.1244g (0.5 mmol) de la sal metálica se disuelven en 10 mL de etanol; por separado 0.118g (1.0mmol) del ligante se disuelven en 20mL de etanol, ambas soluciones se calienta por 5 minutos a 35°C . Trascurrido dicho tiempo y sin dejar de calentar, se adiciona la disolución de la sal metálica a la del ligante y se mantiene a reflujo por un periodo de 2 horas. Se obtuvo un precipitado muy fino de color morado, el cual se separó por filtración al vacío y se lavó con etanol frío. (Se encontró: C, 48.05; H, 4.56; N, 12.41, y se calculo para $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$: C, 47.62; H, 4.84; N, 12.34; IR: $1,609\text{cm}^{-1}$, $1,594\text{cm}^{-1}$, $1,275\text{cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO}^-) = 1,475\text{cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1,440\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: $19,205\text{cm}^{-1}$)

Desarrollo Experimental

$[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$:

A 20 mL de etanol con 1.0 mmol de bz (0.118 g) a una temperatura de 35°C, se le adicionan 10 mL de EtOH con 0.5 mmol de nitrato de cobre (0.1453g) a la misma temperatura, se mantiene a reflujo durante 2 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se deja reposar durante 5 semanas a una temperatura de 5°C, se obtienen unos cristales de color verde por medio de la técnica de evaporación lenta del disolvente, éstos se emplearon para la difracción de rayos-X. (Se encontró: C, 40.11; H, 2.90; N, 19.65, y se calculo para $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ni}$: C, 39.67; H, 2.85; N, 19.82; IR: $1,623\text{cm}^{-1}$, $1,594\text{cm}^{-1}$, $1,273\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1,498\text{cm}^{-1}$, $1,418\text{cm}^{-1}$ y $1,383\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1,326\text{cm}^{-1}$ y $1,303\text{cm}^{-1}$ y $\nu(\text{NO}) = 1,032\text{cm}^{-1}$ y $1,010\text{cm}^{-1}$; Uv-Vis-IR: $14,228\text{cm}^{-1}$)

Análisis y Discusión de Resultados

En este trabajo se presenta, en la tabla 4.1, los análisis elementales de los compuestos que se van a discutir en este trabajo.

Tabla 4. 1 Análisis elementales de los compuestos de coordinación.

Compuesto Color / Rendimiento	% C		% N		% H	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
[Co(bzH) ₂ Cl ₂] [1:2] y [2:1], 75% Azul prusia	45.92	45.83	15.3	15.05	3.30	3.17
[Co(bzH) ₄]Cl ₂ ·EtOH [1:4], 60% Azul colonial	55.65	55.59	17.3	17.05	4.51	2.94
[Co ₂ μ(H ₂ O)μ(OAc) ₂ (bzH) ₄ (OAc) ₂] [1:2] y [1:4], 75% Morado	52.30	51.75	13.55	13.33	4.39	4.56
[Co(bz) ₂] [1:2], 25% Rosa salmón	56.95	57.02	18.97	18.70	4.10	3.47
[Ni(bzH) ₄ Cl]Cl·2H ₂ O [1:2], [1:4] y [2:1], 45% Verde agua	52.64	52.80	17.55	17.85	4.42	4.31
[Ni ₂ μ(H ₂ O)μ(OAc) ₂ (bzH) ₄ (OAc) ₂] [1:4], 60% Azul cielo	46.28	46.21	11.94	12.01	5.17	3.91
[Ni(bzH) ₃ NO ₃]NO ₃ ·2EtOH [1:4], 85% Anaranjado	47.87	48.75	17.86	18.12	4.49	4.91
[Cu(bzH) ₂ Cl ₂]·6H ₂ O·EtOH [1:2], 75% Azul marino	36.68	36.58	10.69	10.66	5.58	3.26
[Cu ₂ (bzH) ₈ μCl]·Cl ₃ ·½H ₂ O [1:4], 55% Azul verdoso	54.56	52.55	18.17	17.42	4.38	4.25
[Cu(bzH) ₂ (OAc) ₂] [2:1], 85% Morado	47.62	48.05	12.34	12.41	4.84	4.56
[Cu ₂ (bzH) ₄ (NO ₃) ₂ μ(NO ₃) ₂] [1:4], 75% Morado	39.67	40.11	19.82	19.65	2.85	2.90

La discusión de los compuestos presentados será de acuerdo al ion metálico central, al contraión y a la geometría de cada compuesto de coordinación.

Análisis y Discusión

Compuestos de cobalto(II)

Se obtuvieron cuatro compuestos de coordinación a partir de los cloruros y acetatos de cobalto(II). A continuación se discuten los resultados de la caracterización de los compuestos mediante las técnicas espectroscópicas, termogravimétricas, susceptibilidad magnética y difracción de rayos-X.

Caracterización de los compuestos con cloruro de cobalto.

Las relaciones estequiométricas empleadas dan lugar a diferentes compuestos. En el caso de la relación metal-ligante (1:2 y 2:1), el compuesto sintetizado es $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$; mientras que en el caso de la relación 1:4, se obtiene el complejo $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$.

Espectroscopía infrarroja

Para el compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$, se observa que las bandas $\nu(\text{C} = \text{C})$, $\nu(\text{C} = \text{N})$ se desplazan a menor energía con respecto al ligante, la banda de $\nu(\text{C} - \text{N})$ prácticamente se queda en el mismo lugar, lo que nos indica que el ligante se está coordinando por medio de uno de los nitrógenos. En la tabla 4.1, se hace la comparación entre estas bandas de los compuestos analizados y el ligante.

Tabla 4.2 Principales bandas de IR de los complejos de CoCl_2

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$		
	C = C	C = N	C — N
bzH	1,619	1,587	1,273
$[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$	1,607	1,585	1,275
$[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	1,621	1,595	1,271

Análisis y Discusión

En el espectro de infrarrojo de compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$, figura 4.1, se observa el desplazamiento de la banda asignada a $\nu(\text{C} = \text{C})$ del anillo bencénico de $1,619\text{cm}^{-1}$ a $1,621\text{cm}^{-1}$, esto indica que no se ve afectado el sistema por la coordinación al ion metálico. Hay dos bandas asociadas a las vibraciones $\nu(\text{C} = \text{N})$ y $\nu(\text{C} - \text{N})$ en $1,595\text{cm}^{-1}$ y $1,271\text{cm}^{-1}$ respectivamente, en este compuesto el desplazamiento de $\nu(\text{C} = \text{N})$ es mayor e indica que el ligante se coordina al cobalto por medio del nitrógeno imidazólico.

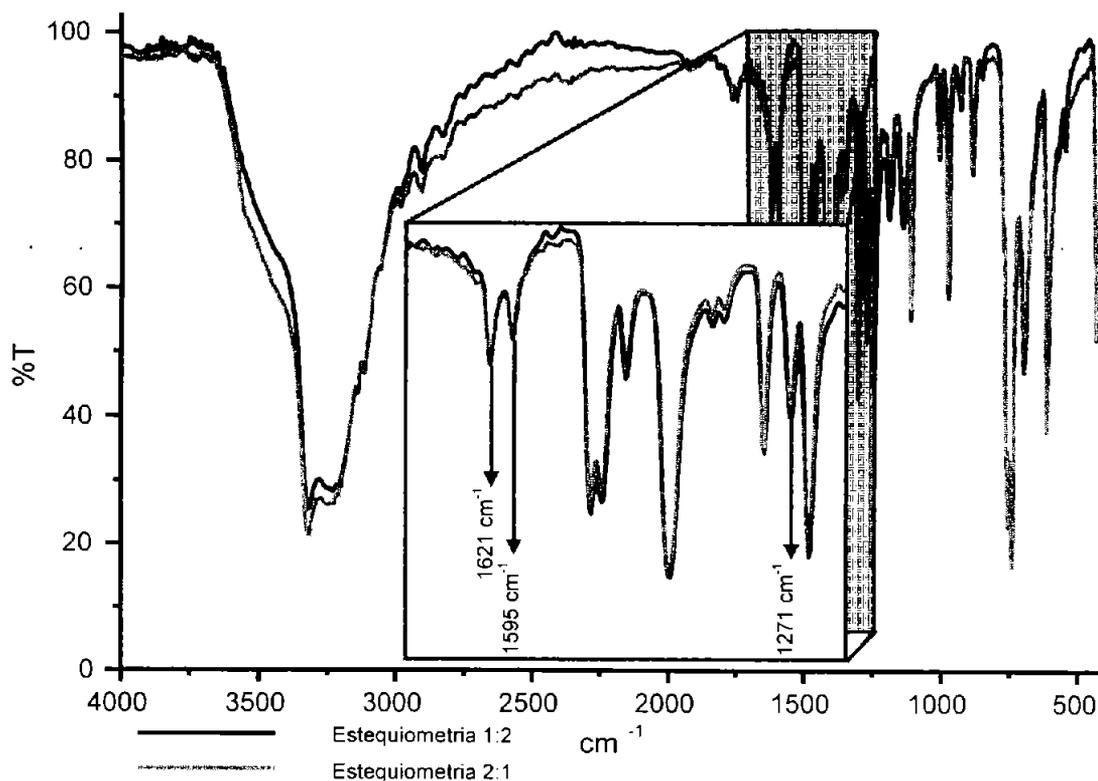
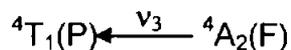
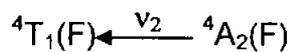


Fig. 4. 1 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$.

Spectroscopía de reflectancia difusa

Por medio de esta técnica se puede determinar la geometría que mantiene el ion metálico dentro del compuesto de coordinación. Para un compuesto de Co^{2+} con una geometría tetraédrica (T_d) las transiciones electrónicas serán las siguientes:

Análisis y Discusión



Las regiones en donde se observan las transiciones para un compuesto con ésta geometría son: $\nu_3 = 16,250\text{--}13,250\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 = 7,780\text{--}4,600\text{ cm}^{-1}$, ν_1 no se observa debido a que aparece en la región del infrarrojo y se encuentra fuera de la región que se puede observar en el espectrofotómetro, además que su asignación no es confiable debido al traslape con las vibraciones de los átomos del compuesto; la banda alrededor de los $30,000\text{ cm}^{-1}$ se asigna a la transferencia de carga. En la figura 4.2 se muestra el espectro de $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$ que es característico para cobalto(II) con geometría tetraédrica.

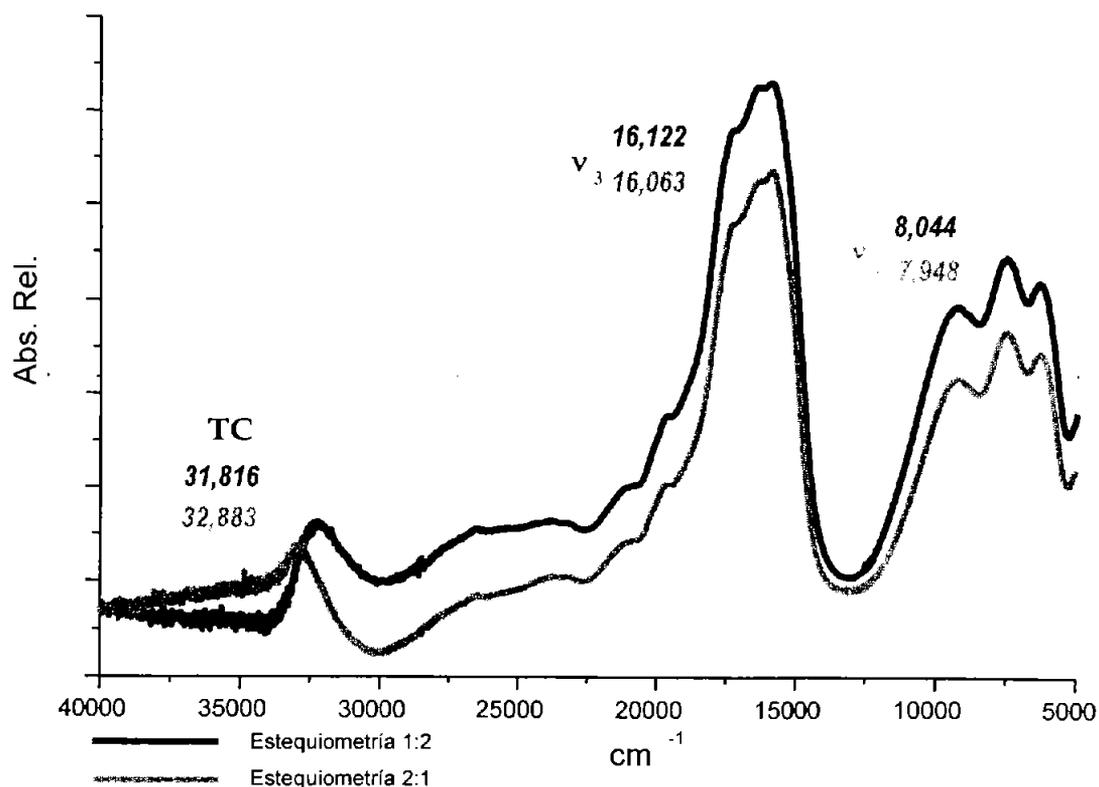


Fig. 4. 2 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$.

Análisis y Discusión de Resultados

Para el compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ presenta un espectro, figura 4.3, correspondiente a una geometría tetraédrica (T_d), $\nu_2 = 8,170\text{cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 18,581\text{cm}^{-1}$. El desplazamiento de las bandas hacia mayor energía se debe a la sustitución de los dos átomos de cloro por un par de moléculas del ligante.

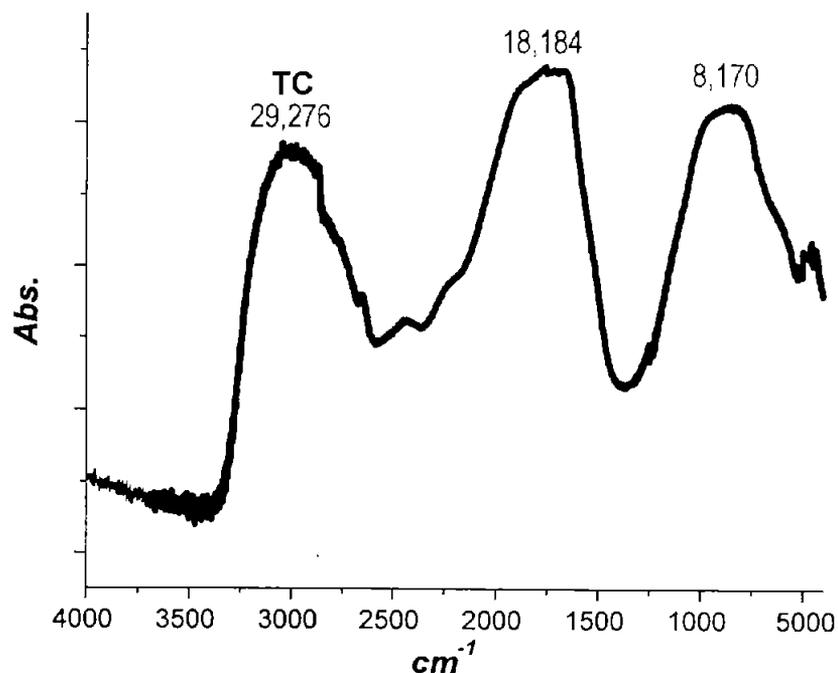


Fig. 4. 3 Espectro UV-Vis-IR del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$.

Susceptibilidad magnética.

Se determinó la susceptibilidad magnética de los compuestos; para un ion cobalto(II) con una geometría tetraédrica, el momento magnético efectivo se encuentra en el intervalo de 4.4 – 4.8 M. B. (Tabla 4.2).

Tabla 4.3 Susceptibilidad magnética.

COMPUESTO	$\mu_{\text{ef.}}$ (M. B.)
$[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	4.41
$[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$	4.69

Análisis y Discusión

Termogravimetría

En el análisis termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$, figura 4.4, se determinó que hay una pérdida de 2 iones cloruro que corresponden a las moléculas que están coordinadas al ion metálico. Para el compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$, se puede apreciar una pérdida de dos cloruros y una molécula de etanol de cristalización, en los termogramas se puede ver claramente un patrón de descomposición después de haberse efectuado las pérdidas de los contraiones y de las moléculas de cristalización. En la tabla 4.3 se muestran las pérdidas que se observan en los espectros, así como los intervalos de temperatura en los que estas ocurren.

Tabla 4.4 Análisis Termogravimétrico

Compuesto	Especie Pérdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo de Temp. (°C)
$[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$	Cl_2	69.63	71.03	25 - 140
$[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$	$\text{Cl}_2 + \text{EtOH}$	115.97	116.12	a

(a) Se observa un patrón de descomposición.

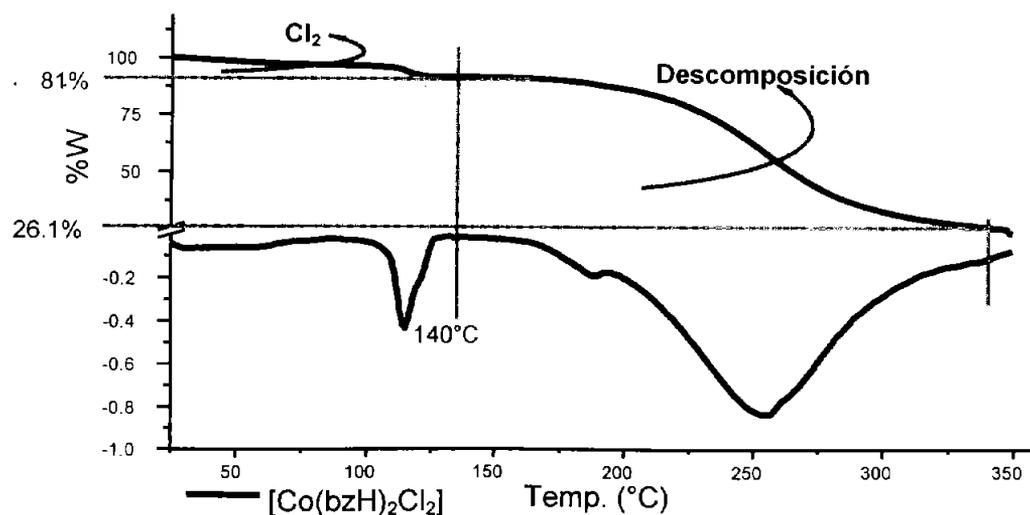


Fig. 4. 4 Termograma del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$

Difracción de rayos-X

De los cristales del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$ y se determinó su estructura por difracción de rayos-X, figura 4.5. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice A. En la tabla 4.4 se muestran algunas de las distancias y ángulos más sobresalientes.

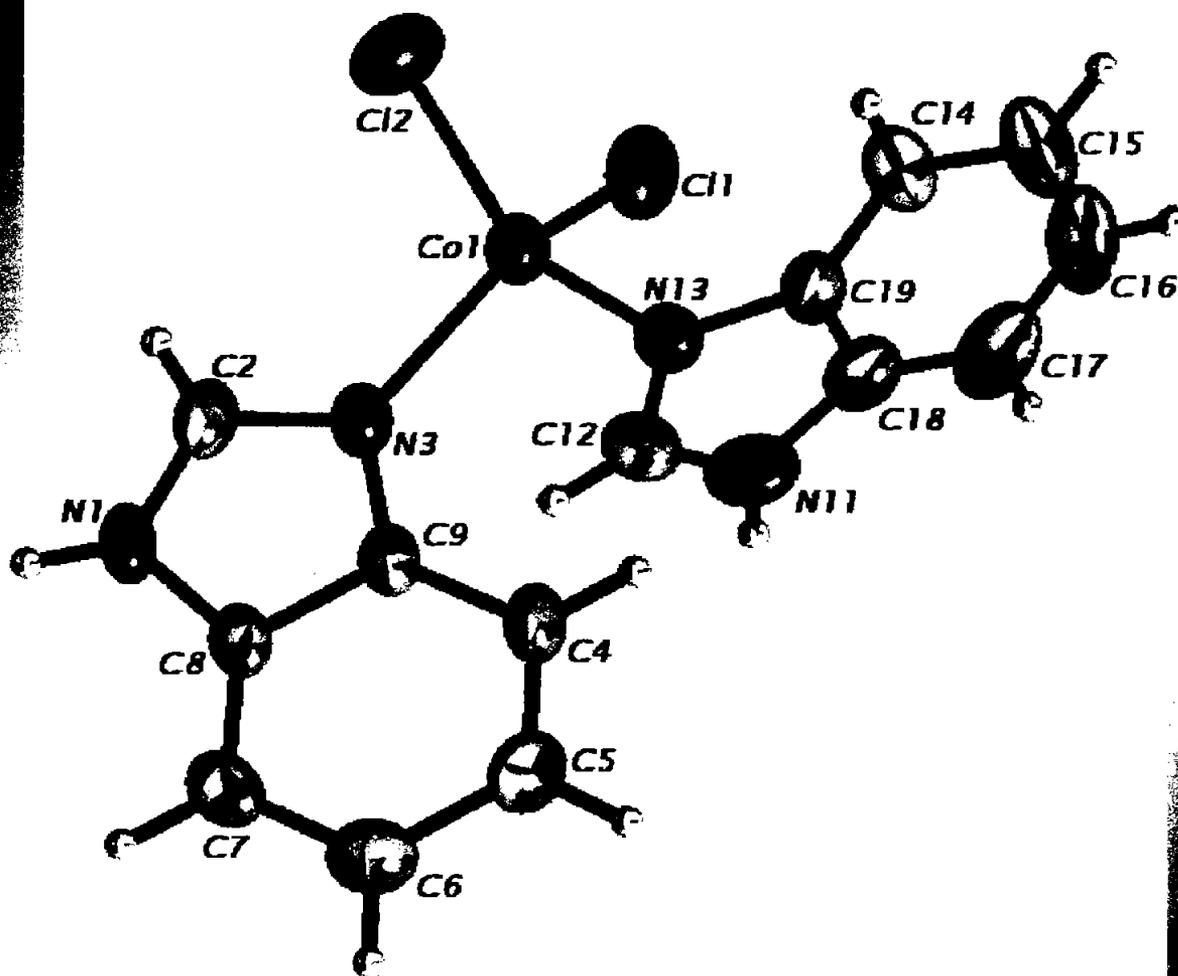


Fig. 4. 5 Estructura del $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$ obtenida de la difracción de rayos-X

La geometría tetraédrica T_d , para un $\text{Co}(\text{II})$ es muy regular, de manera similar al compuesto análogo de $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Br}_2]^4$, en el que sólo cambia el contraíón; de igual forma, este compuesto es isoestructural al complejo de $\text{Zn}(\text{II})^{75}$, lo que indica que el bencimidazol da lugar a estructuras con poco impedimento estérico por parte del ligante.

Análisis y Discusión

El compuesto presenta un sistema cristalino triclinico. Las distancias entre el ion metálico y los ligantes coordinados están alrededor de 2.0 Å, para el Co-N del bzH y de 2.24 Å, para el Co-Cl. Los ángulos alrededor del ion cobalto(II) están entre 106° - 111°, se observa que la geometría T_d , es bastante regular en el complejo (tabla 4.4); igualmente se corrobora la información obtenida por las técnicas espectroscópicas (reflectancia difusa e infrarrojo) y de susceptibilidad magnética, anteriormente descritas.

Tabla 4.5 Distancias y Ángulos Seleccionados del $[Co(bzH)_2Cl_2]$

D I S T A N C I A S S E L E C C I O N A D A S E N (Å)			
Co(1)-N(13)	2.0034(18)	Co(1)-N(3)	2.0105(17)
Co(1)-Cl(1)	2.2406(7)	Co(1)-Cl(2)	2.2544(7)
Á N G U L O S S E L E C C I O N A D A S E N (°)			
N(13)-Co(1)-N(3)	106.21(7)	N(13)-Co(1)-Cl(1)	109.05(5)
N(3)-Co(1)-Cl(1)	110.62(5)	N(13)-Co(1)-Cl(2)	111.21(6)
N(3)-Co(1)-Cl(2)	107.64(5)	Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	111.95(3)

Se observa que las interacciones intermoleculares de puentes de hidrógenos entre los protones del grupo imidazólico y los iones ^{cloruro} de la molécula vecina son las responsables de estabilizar el arreglo cristalino mostrados en la figura 4.6. Las distancias encontradas N(1)-H(1)---Cl(2) y N(11)H(11)---Cl(1) son de 2.503Å y 2.601Å respectivamente.

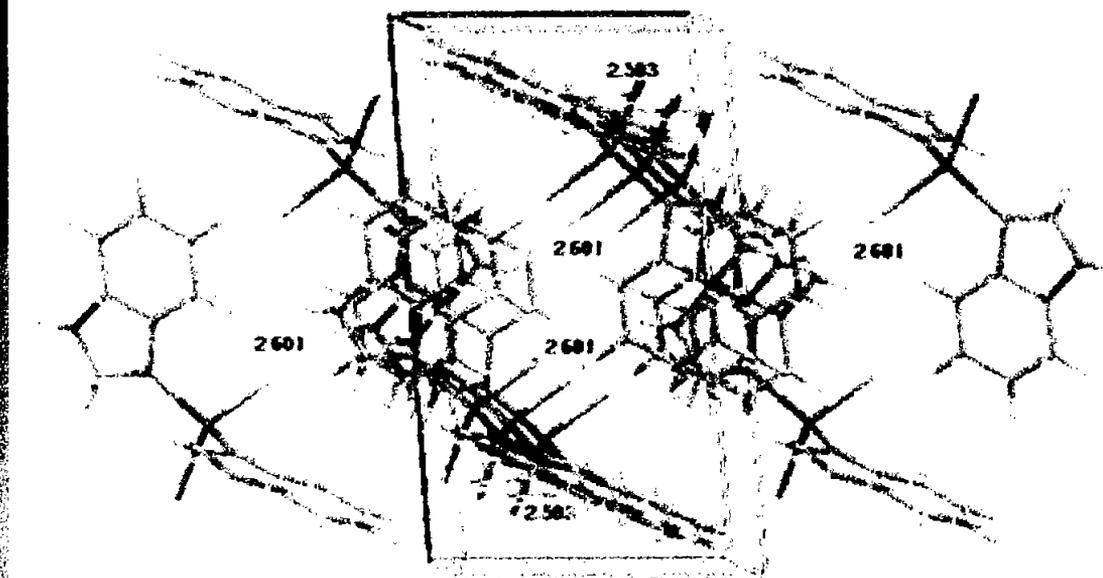


Fig. 4. 6 Interacciones por puentes de hidrógeno en la red cristalina.

Así mismo, se puede observar que es una estructura bidimensional (2D), donde sus vectores base son: $v_1 = [0, 1, 0]$; $v_2 = [1, 0, 0]$ y un plano en el eje $[0, 0, 1]$. Lo que indica que se va constituyendo como una serie infinita de capas. En la figura 4.7 se puede apreciar el corte por uno de los vectores bases.

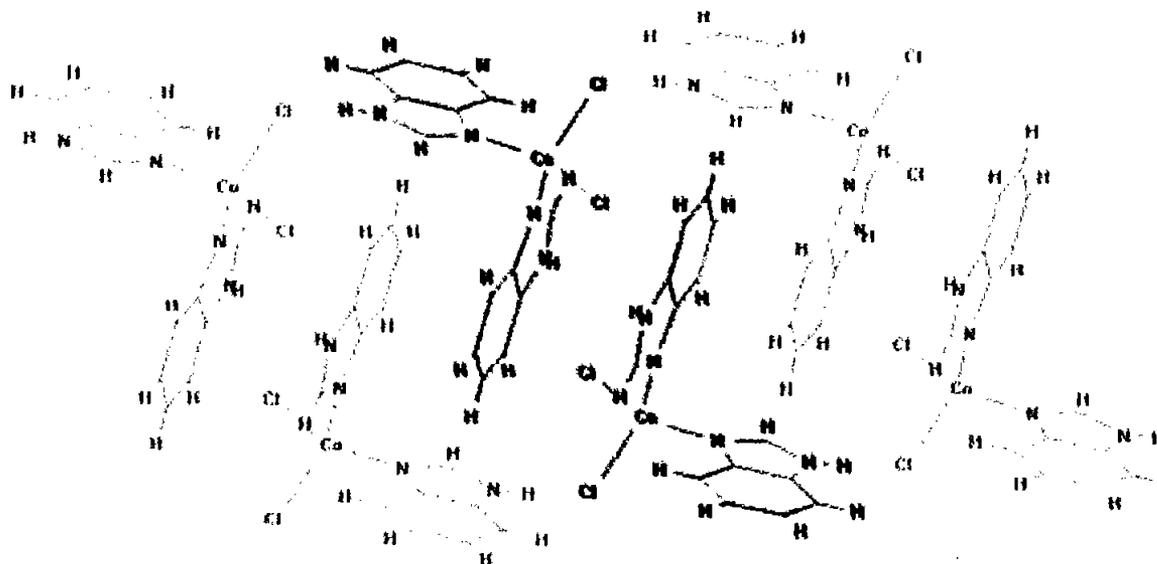


Fig. 4. 7 Corte por sección de la estructura de rayos-X $[0, 1, 0]$.

Análisis y Discusión

Por último, al hacer la integración de todos los datos obtenidos por las diferentes técnicas empleadas, se propone que para $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$, el ligante interactúa por medio del nitrógeno imidazólico con el átomo de cobalto y en la esfera de coordinación se encuentran cuatro moléculas de bencimidazol y los dos cloros están fuera de la esfera, estabilizando una geometría tetraédrica en el átomo metálico central. En la figura 4.8 se muestra la estructura propuesta para el compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$, modelado por métodos empíricos del programa Hiperchem 7.01pro.

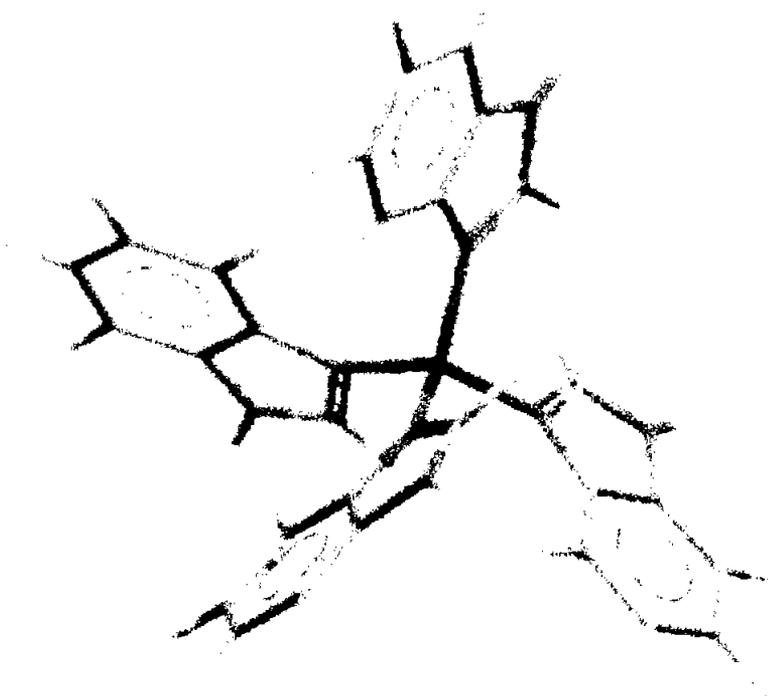


Fig. 4. 8 Modelado del compuesto $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$.

Análisis y Discusión

Caracterización de los compuestos con acetato de cobalto

Cuando se lleva a cabo la reacción con acetato de cobalto(II), en una relación estequiométrica 1:2, se obtiene un producto principal y posteriormente un subproducto.

Espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo para el complejo $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$, se puede observar un desplazamiento simultáneo en las bandas que corresponden al ligante como se discutió con anterioridad. Se observan las bandas que corresponden a las vibraciones del acetato coordinado $\nu_s(\text{COO}^-)$ en $1,550\text{cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ $1,416\text{cm}^{-1}$, tabla 4.5, al hacer la diferencia entre ellas obtenemos un $\Delta\nu = 134\text{cm}^{-1}$, el cual se encuentra en el intervalo donde el acetato se comporta como puente entre dos átomos de cobalto(II). No fue posible asignar las bandas correspondientes al acetato monodentado ya que en esa región se traslapan con las del ligante. En la Fig. 4.9 se muestra el espectro de este compuesto.

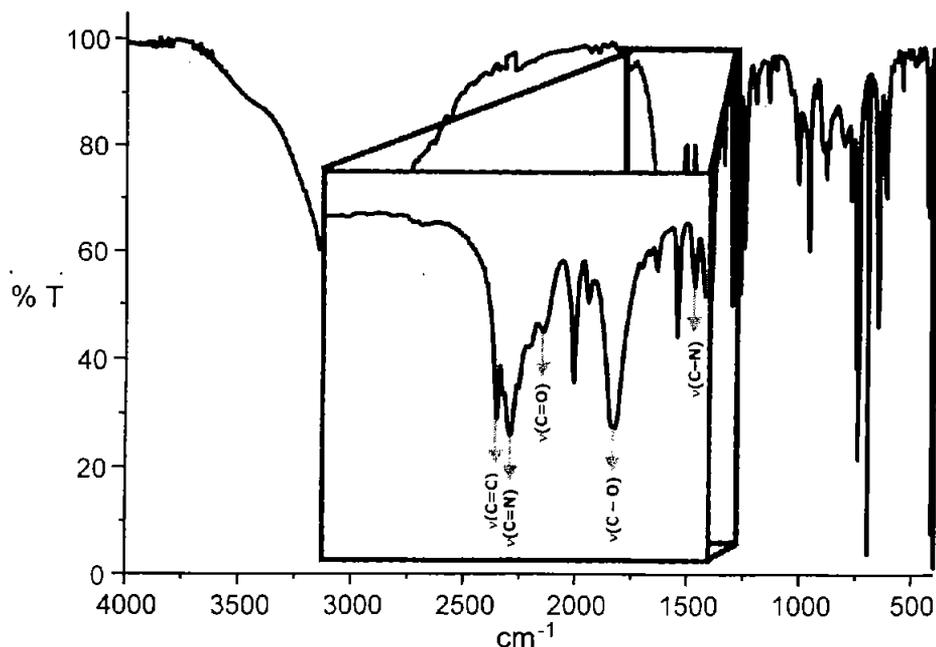


Fig. 4. 9 Espectro de Infrarrojo de $[\text{Co}_2\mu\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$.

Análisis y Discusión

Tabla 4.6 Principales bandas de infrarrojo de los compuestos obtenidos a partir del acetato de cobalto(II).

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$					
	(N-H)	(C=C)	(C=N)	(C-N)	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO}^-)$
$0_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2$	3,139	1,629	1,605	1,273	1,550	1,416
$0(\text{bz})_2$	---	1,609	1,585	1,275	---	---

El compuesto $[\text{Co}(\text{bz})_2]$ se obtiene como subproducto de la reacción, se observa la desaparición de la banda $\nu(\text{N-H})$, la cual se encuentra en $3,150\text{cm}^{-1}$ en el ligante, indicando que el ligante se desprotona en el transcurso de la reacción, además presenta un desplazamiento en las bandas correspondientes al ligante $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C-N})$, hacia menor energía (Tabla 4.5), mostrando una interacción entre los nitrógenos del bz y el ion metálico. En la figura 4.10 se ilustra el espectro de infrarrojo de este compuesto.

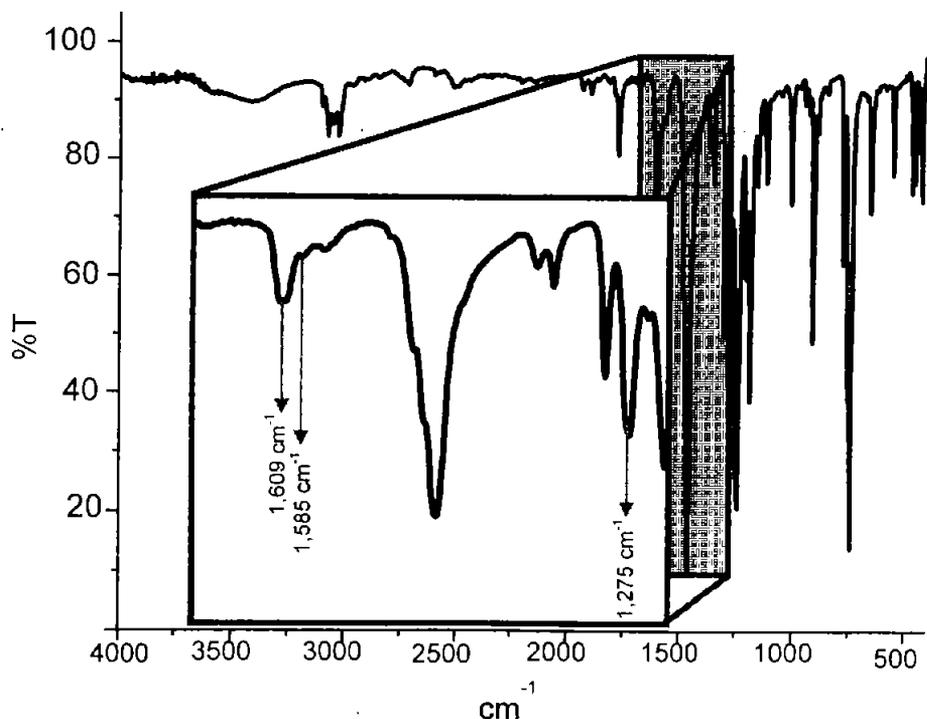
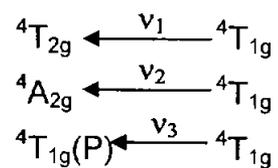


Fig. 4. 10 Espectro de Infrarrojo del compuesto $[\text{Cobz}_2]_n$.

Análisis y Discusión

Espectroscopía de reflectancia difusa

El caso del compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$, el espectro que presenta es característico de un Co^{2+} de geometría octaédrica (O_h), donde las transiciones electrónicas son: $\nu_1 = 8,523 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 19,723 \text{ cm}^{-1}$, ν_2 aparece como un hombro de ν_3 , por lo que dificulta su apreciación. Las transiciones electrónicas son las siguientes:



En la figura 4.11 se muestra el espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$.

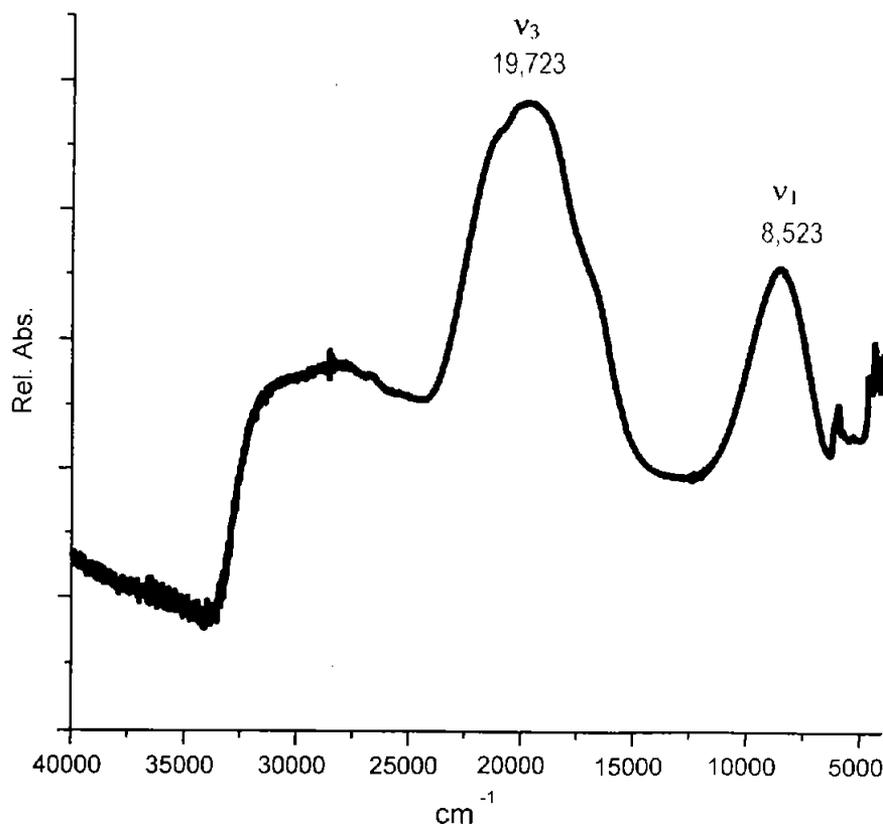


Fig. 4. 11 Espectro de reflectancia difusa del $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$

Análisis y Discusión

Para el subproducto $[\text{Co}(\text{bz})_2]$, el espectro es característico de una geometría T_d con las transiciones electrónicas en $\nu_2 = 8,923\text{cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 17,995\text{cm}^{-1}$. La transferencia de carga que se presenta en $30,381\text{cm}^{-1}$. En la figura 4.12 se muestra el espectro Uv-Vis-IR del compuesto de coordinación.

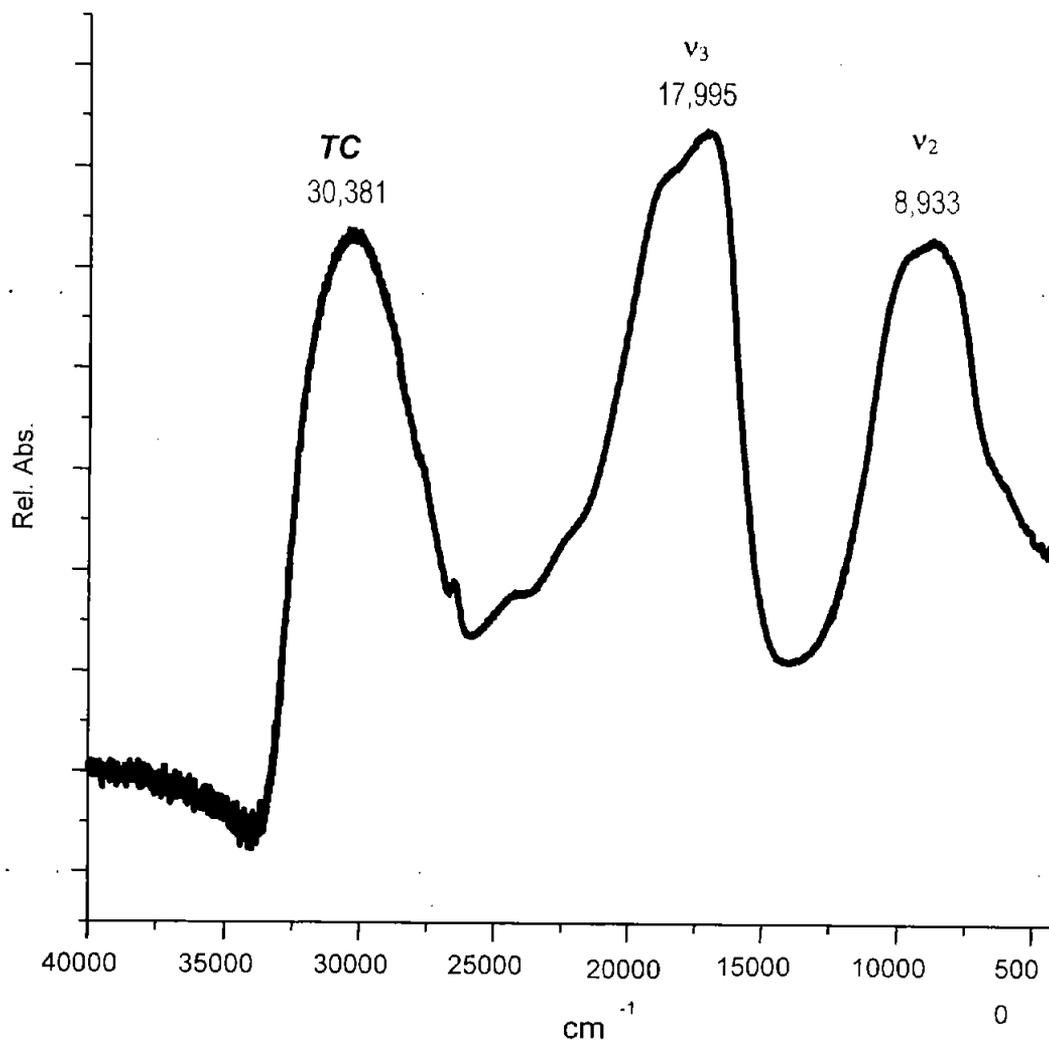


Fig. 4. 12 Espectro de reflectancia difusa del $[\text{Co}(\text{bz})_2]_n$.

Análisis y Discusión de

Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética que presentaron estos compuestos fue medida en condiciones normales de presión y temperatura. En la tabla 4.6, se presentan los resultados obtenidos por esta técnica.

Tabla 4.7 Susceptibilidad magnética

COMPUESTO	$\mu_{\text{ef.}}$ (M. B.)
$[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	4.74
$[\text{Co}(\text{bz})_2]$	4.31

En el caso del compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$, se propone un compuesto dimérico, por ello fue necesario hacer uso de la ecuación modificada de Bleaney-Bowers¹¹⁴:

$$\chi_m := \frac{Ng^2 \cdot \beta^2}{3 \cdot k \cdot T} \cdot \left[3 + e^{\left(\frac{-2 \cdot J}{k \cdot T} \right)} \right]^{-1} \cdot (1 - P) + \left(0.45 \frac{P}{T} \right) + N\alpha$$

Donde χ_m es la susceptibilidad magnética molar, P es el porcentaje de impurezas por monómero, entre otros símbolos de uso habitual. Algunos valores de las variables son el de $g = 2.12$ y $N\alpha = 120 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$. Los parámetros $-2J$ y P , se evalúan experimentalmente o por tablas. Esta ecuación lo que nos proporciona la susceptibilidad magnética del compuesto, que es de 4.74 M.B.

Análisis y Discusión

Termogravimetría

En el análisis termogravimétrico de $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$, figura 4.13, se observan dos pérdidas, la primera corresponde a una molécula de agua y dos acetatos ($\approx 16\%$), mientras que en la segunda se pierden otros acetatos por el intervalo en el que se observa la pérdida ($164^\circ\text{C} - 253^\circ\text{C}$), lo que indica una coordinados al ion metálico (Tabla 4.7).

Tabla 4.8 Resultados del análisis termogravimétrico.

Compuesto	Especie Pérdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Exp. (g/mol)	Intervalo de Temp. ($^\circ\text{C}$)
$[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	$2\text{OAc} + \text{H}_2\text{O}$	135.9	136.06	98 – 164
	2OAc	119.02	118.02	164 – 253

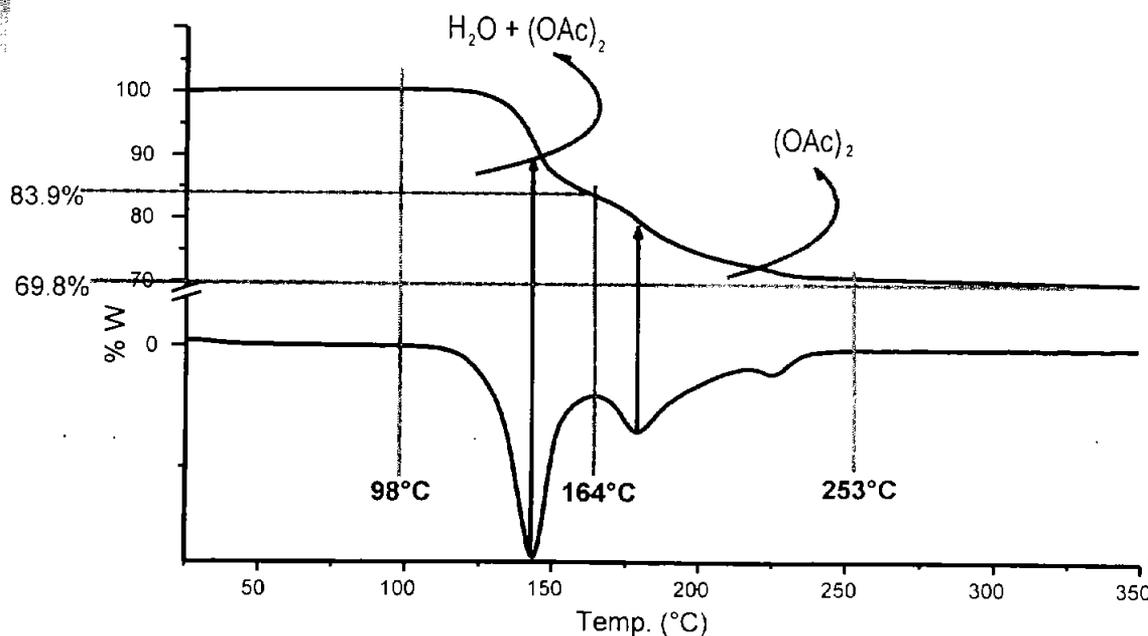


Fig. 4. 13 Diagrama de TG y DTG del $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$.

Difracción de rayos-X

Se obtuvieron cristales del compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$, por lo que se determinó su estructura por difracción de rayos-X, figura 4.14. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice B, de este trabajo. En las tablas 4.8 y 4.9 se muestran las distancias y ángulos más importantes.

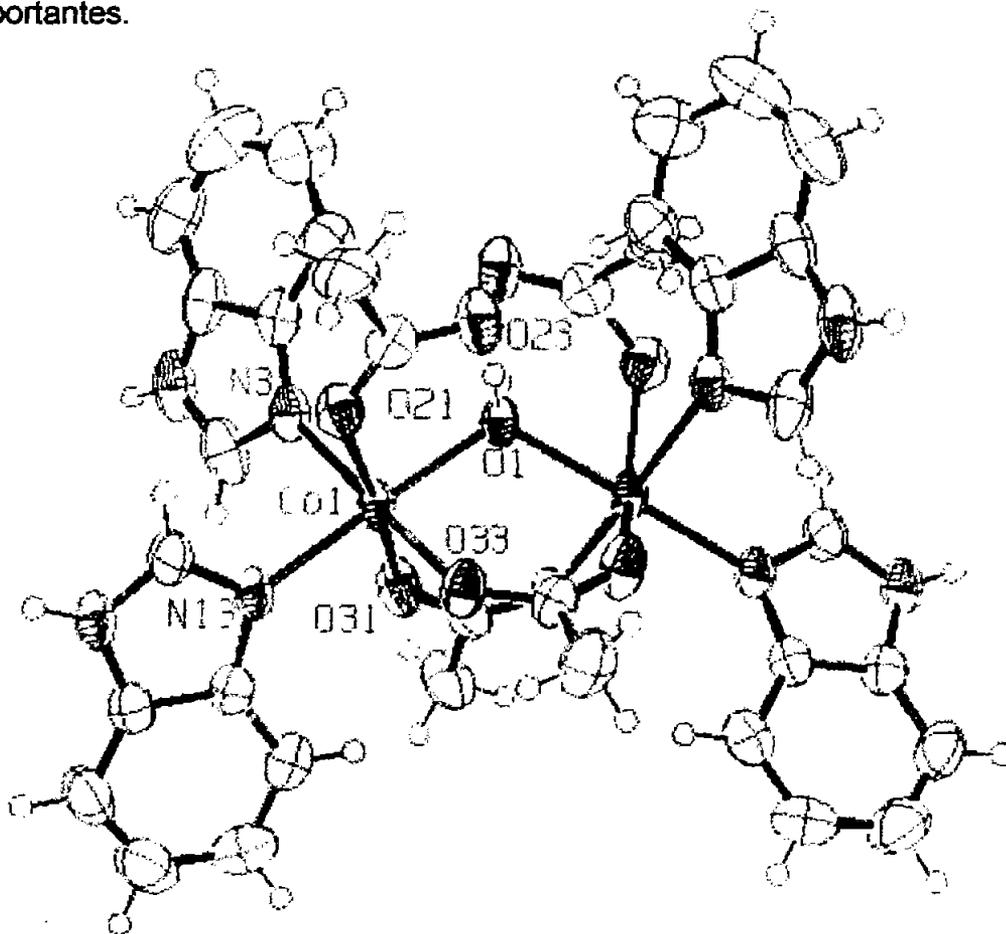


Fig. 4. 14 Estructura de $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$

Como se puede apreciar, es un compuesto dimérico en donde los átomos de cobalto(II) presentan una geometría octaédrica, la molécula tiene un plano de simetría formado por un centro de inversión impropio, situado entre los dos Co^{2+} . Para facilitar la discusión, se emplea un esquema más sencillo de la molécula (figura 4.15)

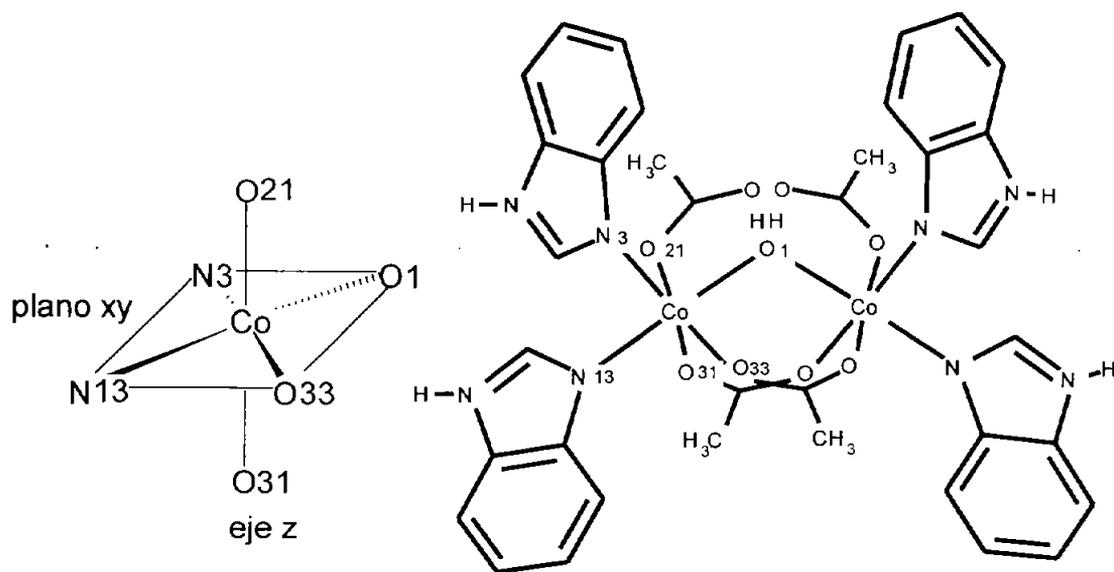


Fig. 4. 15 Esquema 1, compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$

En el plano xy se encuentran coordinados al cobalto(II) dos bencimidazoles en posición ecuatorial (Co-N3 y Co-N13), un oxígeno del acetato puente (Co-O33) y la molécula de agua puente (Co-O1), que unen los dos iones Co^{2+} . Dos moléculas de acetato, actúan como bidentadas (se coordinan por el ápice (M-O31), y por el plano xy (M-O33)) uniendo los dos iones metálicos. Al mismo tiempo, otras dos moléculas de acetato se coordinan monodentadamente por el ápice (eje z) a los átomos de cobalto(II). En este caso el oxígeno de acetato monodentado que no participa directamente en la esfera de coordinación (O23), forma un puente de hidrógeno entre ésta y los hidrógenos de la molécula de agua (O23---H1-O1).

Este compuesto es similar a los compuestos de coordinación análogos con imidazol y los metales de Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+115} , el interés de esa investigación fué el modelado de las moléculas con interés bioquímico (isoestructuralmente hablando).

Análisis y Discusión

Las distancias (Tabla 4.8) entre el ion metálico y los oxígenos de los acetatos en posición axial son iguales (2.118(3) Å), aún cuando un acetato se comporta como puente y el otro monodentado; sin embargo, las distancias Co(1)–O(33) y Co(1)–O(33)#1 ecuatoriales son más cortas (2.057(3) Å). Así mismo la distancia que hay entre Co(1)–O(1) es prácticamente la misma que entre Co(1) – N(13) aproximadamente 2.1385 Å, siendo que uno es un nitrógeno del anillo imidazólico y el otro es un oxígeno del acetato; estos dos enlaces están en posición *trans* en la molécula de coordinación. En la figura 4.16 se ilustra la geometría y los enlaces que en ésta ocurren.

Tabla 4.9 Distancias seleccionadas del compuesto



DISTANCIAS SELECCIONADAS

Co(1)–O(33)#1	2.057(3)	Co(1)–O(31)	2.118(3)	Co(1)–O(21)	2.118(3)
Co(1)–O(1)	2.138(2)	Co(1)–N(13)	2.139(3)	Co(1)–N(3)	2.160(4)
Co(1)–Co(1)#1	3.651	O(1)–H(1)	0.84(4)	O(1)–H(1)–O(23)	1.786

Operador de simetría

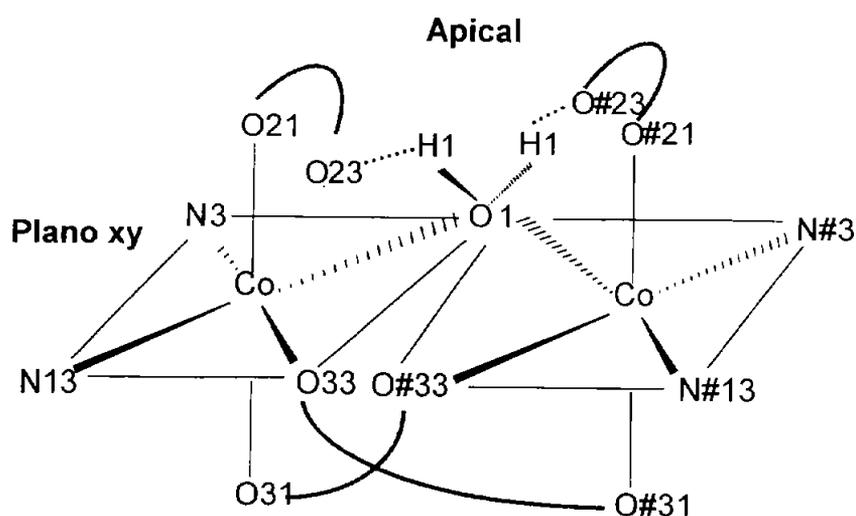


Fig. 4. 16 Esquema 2, compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$

Análisis y Discusión

Por otra parte, los ángulos que presenta el metal y cualquiera de los átomos de los ligantes que mantiene cerca de la esfera de coordinación están alrededor de los 90°, lo que indica que es un octaedro casi regular, así mismo el ángulo que hay entre O(33)---M---O(21) es de 174.15° el cual está más lejano de la geometría ideal, mientras que el O(31)---M---N(3) es de 178.25° por lo que, tanto uno como el otro prácticamente son lineales. En la tabla 4.9 se presentan los ángulos seleccionados.

Tabla 4.10 Ángulos seleccionados del compuesto



ÁNGULOS SELECCIONADOS			
N(3)-Co(1)-N(13)	91.93	N(3)-Co(1)-O(33)	88.70
N(3)-Co(1)-O(1)	89.35	N(3)-Co(1)-O(21)	87.13
N(3)-Co(1)-O(31)	174.59	N(13)-Co(1)-O(33)	89.26
N(13)-Co(1)-O(21)	88.35	O(21)-Co(1)-O(31)	87.46
O(21)-Co(1)-O(33)	175.12	O(1)-Co(1)-O(31)	89.59
O(1)-Co(1)-O(21)	92.91	Co(1)-O(1)-Co(1)#1	117.37

Operador de simetría

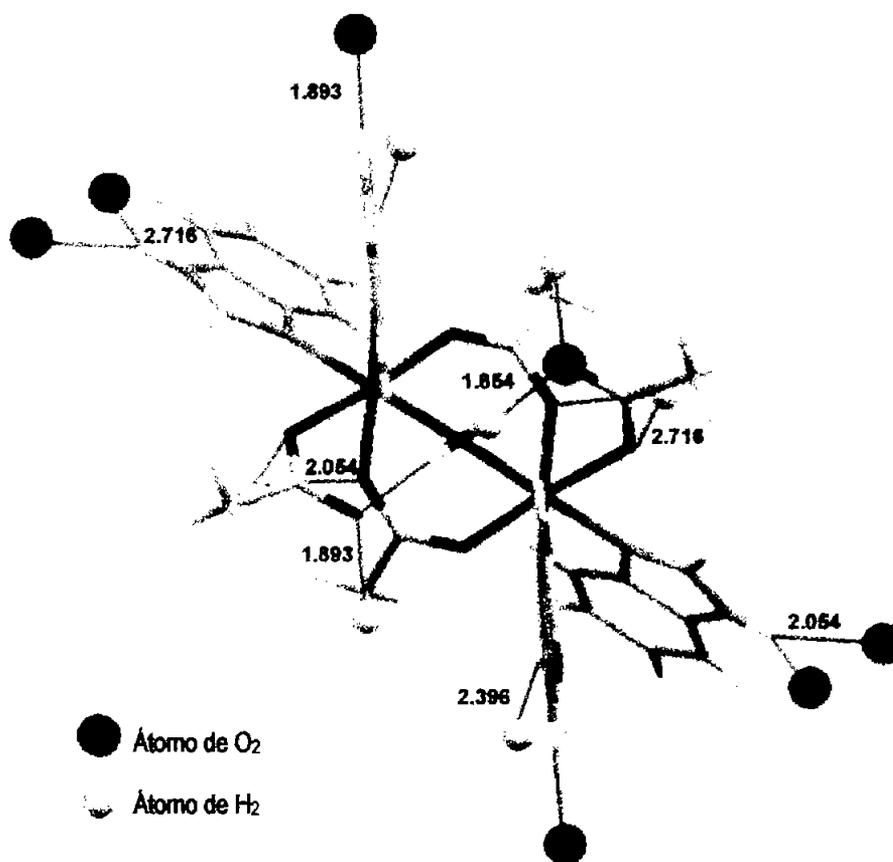


Fig. 4. 17 Interacciones intermoleculares en el compuesto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$ en Å

El $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$ pertenece al sistema ortorrómbico centrado en las caras, su red cristalina se conforma por las interacciones intermoleculares de puentes de hidrógenos entre los protones del grupo imidazólico y los oxígenos de los acetatos de la molécula vecina lo que estabiliza el arreglo cristalino mostrado en la figura 4.17; hay catorce interacciones por molécula.

Análisis y

Se puede apreciar que forma una estructura supramolecular en forma de hoja plegada, es decir, forma una estructura de dos dimensiones, con sus vector base en: $v_1 = [0, 1, 0]$ y $v_2 = [1, 0, 0]$; así como un plano de simetría en $p = [0, 0, 1]$. En la figura 4.18 se ilustra como se arregla geoméricamente el cristal del compuesto en dos dimensiones en forma alternada.

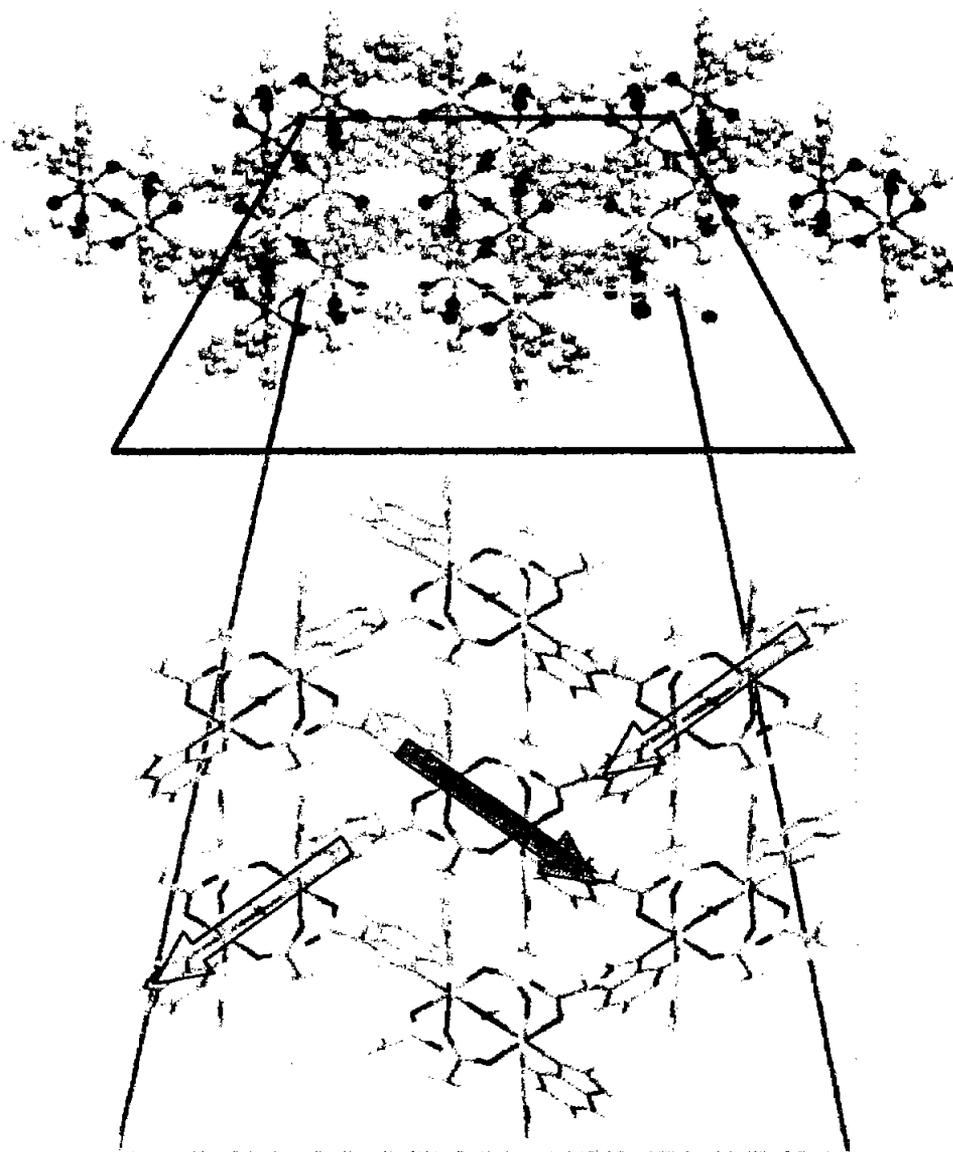
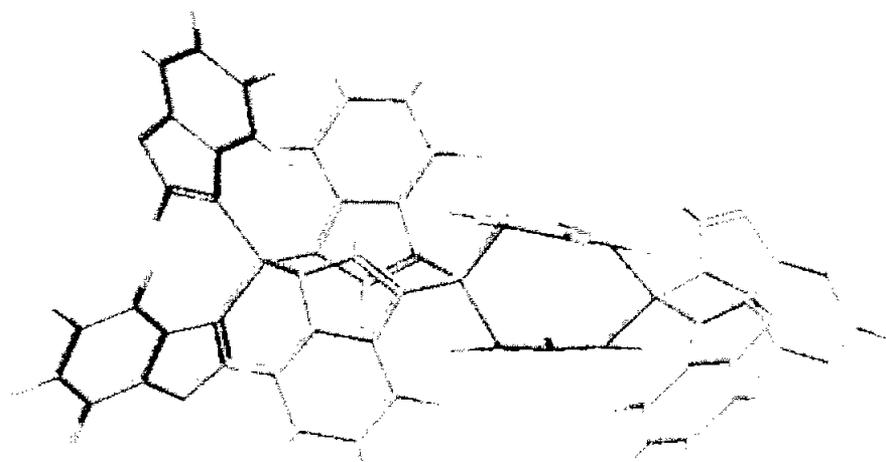


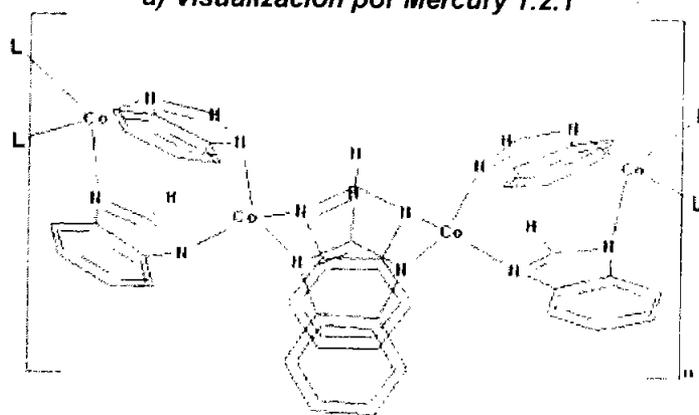
Fig. 4. 18 Acercamiento de la red cristalina del $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$.

Análisis y Discusión

Analizando los resultados obtenidos para el compuesto $[\text{Co}(\text{bz})_2]$, se propone que el ligante se desprotonó, por lo que cada molécula de bencimidazol funciona como puente uniendo a dos átomos de cobalto(II) a través de ambos nitrógenos imidazólicos, de tal manera que se forma un compuesto polimérico. En la esfera de coordinación de cada átomo de cobalto(II) se encuentran cuatro moléculas de bencimidazol estabilizando una geometría tetraédrica. En la figura 4.19 se muestra la estructura propuesta para el compuesto $[\text{Co}(\text{bz})_2]_n$. modelado por el programa Hiperchem 7.01pro.



a) Visualización por Mercury 1.2.1



b) Visualización por Isis draw

Fig. 4. 19 Propuesta del compuesto $[\text{Co}(\text{bz})_2]_n$.

Análisis y Discusión

Compuesto de níquel(II)

El Ni(II) forma un gran número de compuestos que incluyen los números de coordinación 4, 5 y 6, estabilizando diferentes geometrías. A continuación se hace el análisis de los resultados obtenidos con este elemento.

Caracterización del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sin importar la estequiometría que se empleó en las reacciones de síntesis con NiCl_2 , en todos los casos se obtuvo el mismo compuesto, a continuación se discuten los resultados obtenidos de la caracterización por las técnicas analíticas y espectroscópicas

Espectro de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo se observan desplazamientos hacia mayor energía de las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, mientras que la banda de $\nu(\text{C}-\text{N})$ prácticamente se queda en el mismo lugar (tabla 4.10), lo que significa que el ligante se comporta de la misma forma que en los compuestos de $\text{Co}(\text{II})$, discutidos con anterioridad coordinándose por el nitrógeno imidazólico, fijando el doble enlace $\text{C}=\text{N}$, que se encuentra deslocalizado originalmente en el ligante, por el tautomerismo que presenta esta molécula. En la Figura 4.20 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto en cuestión.

Tabla. 4.11 Principales bandas de infrarrojo para el compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$		
	(C = C)	(C = N)	(C - N)
bzH	1,619	1,587	1,273
$[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$	1,621	1,591	1,269

Análisis y Discusión

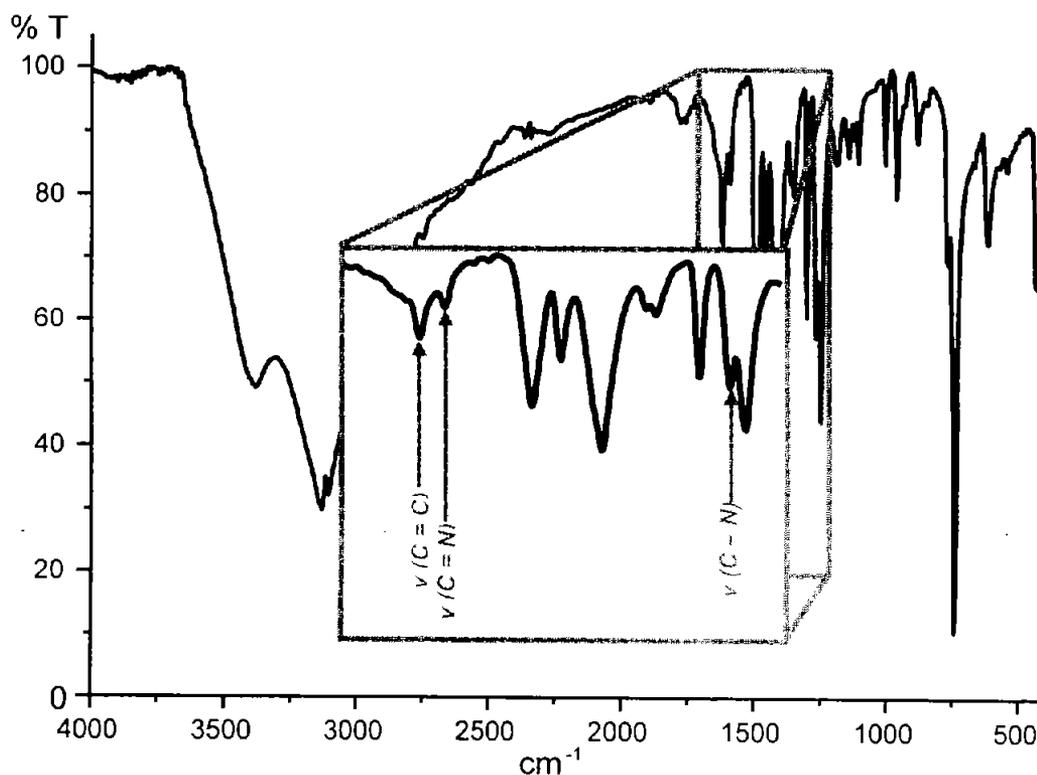
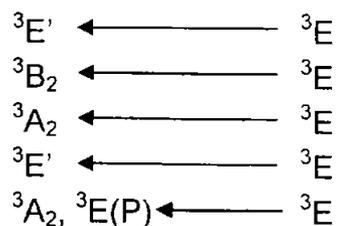


Fig. 4. 20 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Espectro de reflectancia difusa.

Para determinar la geometría alrededor del ion metálico, se obtuvo su espectro electrónico de estado sólido. Este espectro es característico para un níquel pentacoordinado, específicamente con geometría de pirámide de base cuadrada¹⁰³, en la figura 4.21 se muestra el espectro.

Las transiciones permitidas, por espín para un níquel (II) pentacoordinado con esta geometría son:



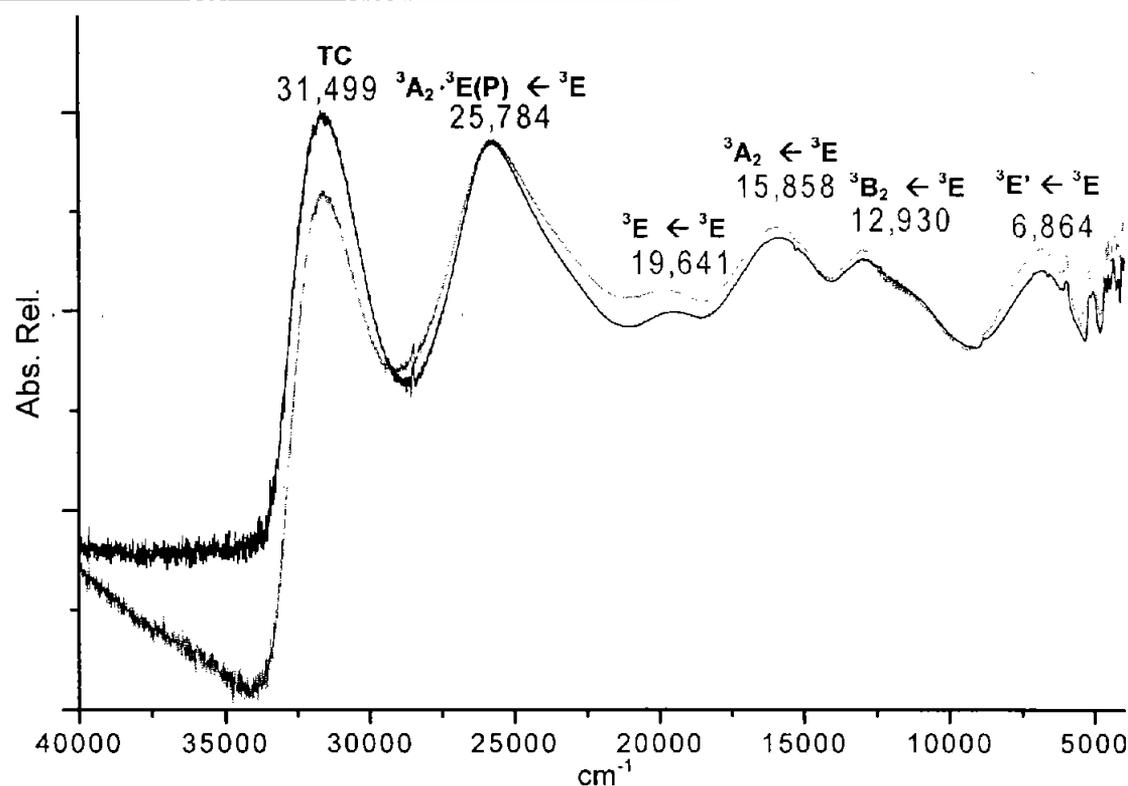


Fig. 4. 21 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Susceptibilidad magnética

Se midió la susceptibilidad magnética de este compuesto para calcular el momento magnético efectivo y obtener así el estado de oxidación del ion metálico. Para un níquel(II) que tiene dos electrones desapareados, el momento magnético efectivo se encuentra en el intervalo de 2.9 – 3.3 M. B. (tabla 4.11).

Tabla 4.12 Susceptibilidad magnética del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

COMPUESTO	$\mu_{\text{ef.}}$ (M. B.)
$[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	3.09

Análisis y Discusión

Termogravimetría

El termograma del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, figura 4.22, revela que efectivamente pierde dos moléculas de agua y un ion de cloro ($\approx 11\%$), que corresponden a las moléculas que se encuentran fuera de la esfera de coordinación; una segunda pérdida corresponde a la de un ion cloro y una molécula de ligante, las cuales por el intervalo de temperatura en el que salen, estaban coordinadas con el ion metálico y finalmente una tercera pérdida donde se aprecia la salida de otro ligante. En la tabla 4.12, se presentan los resultados obtenidos por esta técnica.

Tabla 4.13 Análisis del termograma de $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Compuesto	Especie Pérdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo de Temp. °C
$[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$	69.97	70.98	25 – 115
	$\text{Cl} + \text{bzH}$	173.02	188.43	115 – 264
	$\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6$	118.05	143.75	264 – 305

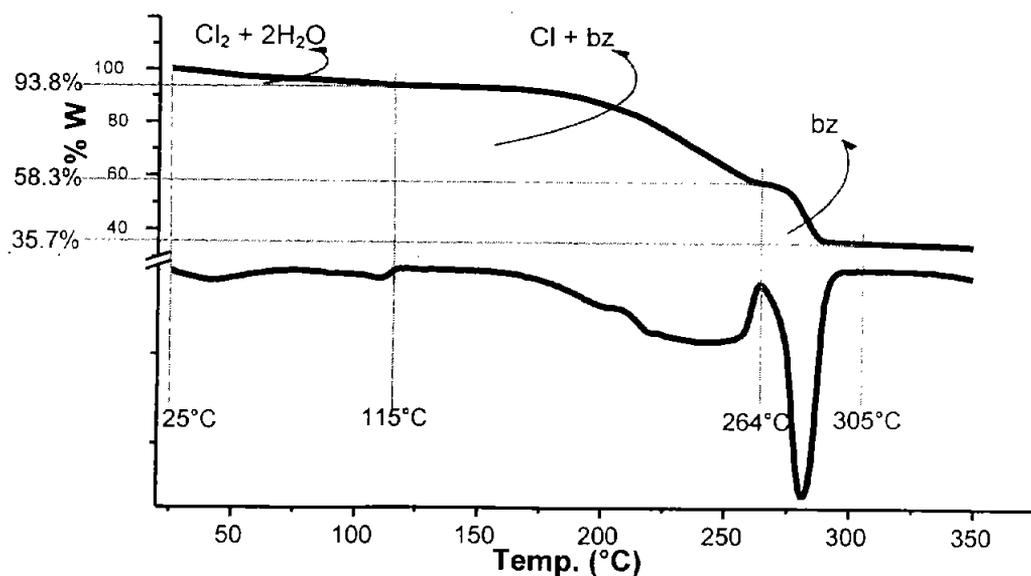


Fig. 4. 22 Termograma del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Análisis y discusión

De acuerdo con los resultados observados, se propone que la coordinación del ligante hacia el átomo de níquel(II) es por medio del nitrógeno imidazólico, de tal manera que en la esfera de coordinación se encuentran los ligantes unidos ecuatorialmente al ion metálico, mientras que uno de los contraiones se mantiene en posición apical, estabilizando una geometría de pirámide de base cuadrada en el átomo metálico. En la figura 4.23, se muestra el modelo propuesto para este compuesto con ayuda del programa Hiperchem 7.01 *pro*.

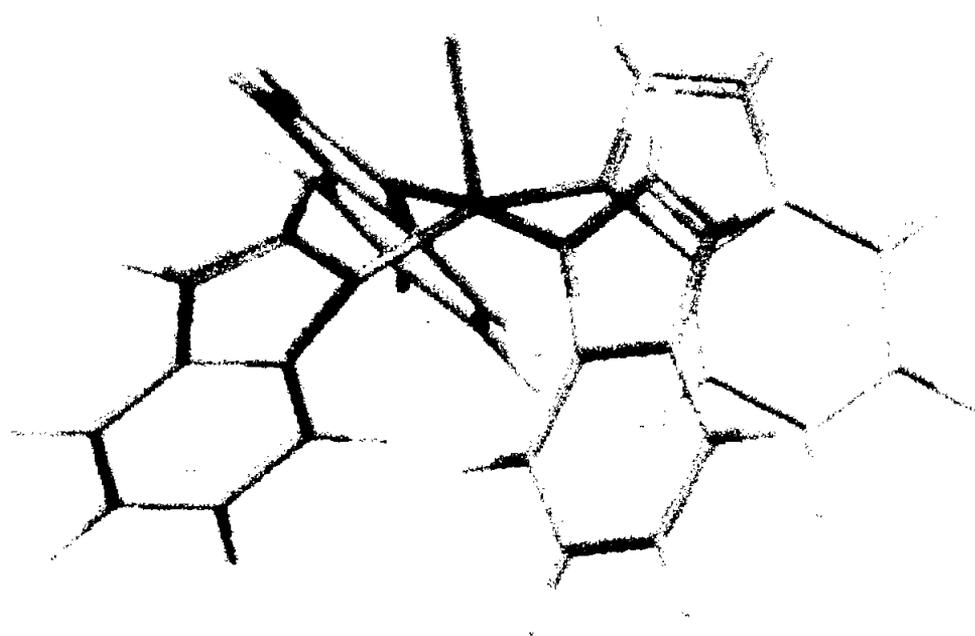


Fig. 4. 23 Compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Análisis y Discusión de

Caracterización de $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$.

En las reacciones se utilizaron diferentes estequiometrías M:L (1:4 y 2:1), obteniéndose el mismo compuesto, cuyo análisis elemental se presenta al inicio de esta sección.

Espectro de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$, se observan los desplazamientos hacia mayor energía de las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$; lo que significa que el ligante se comporta de la misma forma que en los compuestos de Co(II), discutidos con anterioridad. En la figura 4.24 se muestra el espectro de este compuesto sobrepuesto con el espectro del dímero de cobalto $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$, el cual es muy similar.

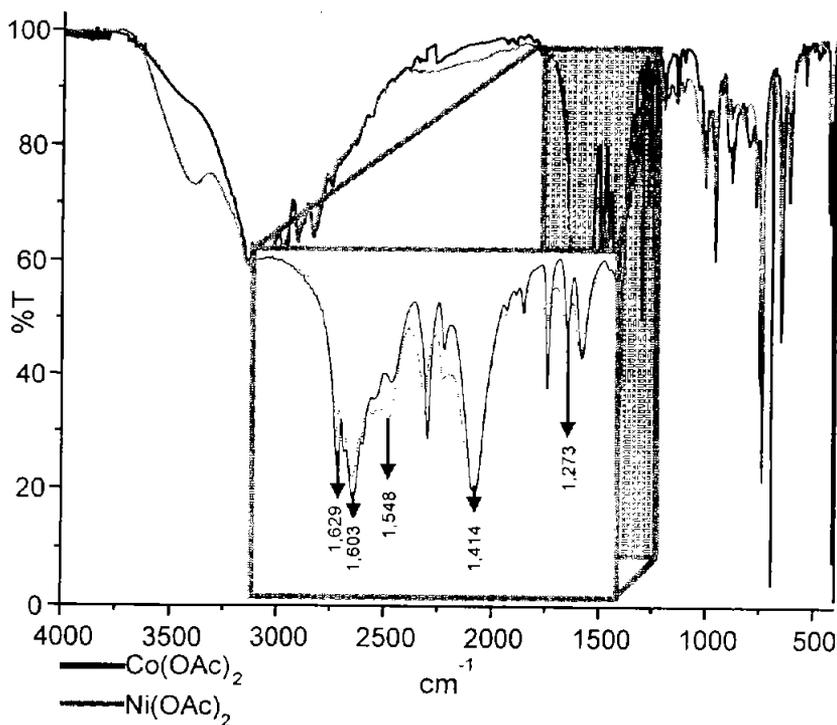


Fig. 4. 24 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$.

Análisis y Discusión

Las bandas correspondientes a las vibraciones de los acetatos $\nu_s(\text{COO})$ y $\nu_{as}(\text{COO})$ (1548 cm^{-1} y 1418 cm^{-1} respectivamente), así mismo se puede determinar si el acetato se coordina al metal como monodentado o bidentado, en este caso el $\Delta\nu = 134\text{ cm}^{-1}$, esto indica que se coordina de forma bidentada por medio de sus dos oxígenos, formando puentes entre los dos iones níquel(II) como en su análogo de cobalto(II).

Espectro de reflectancia difusa.

El espectro electrónico del compuesto de coordinación, presenta tres bandas, figura 4.25, las cuales se asignan a las transiciones permitidas, correspondientes a un níquel(II) octaédrico.

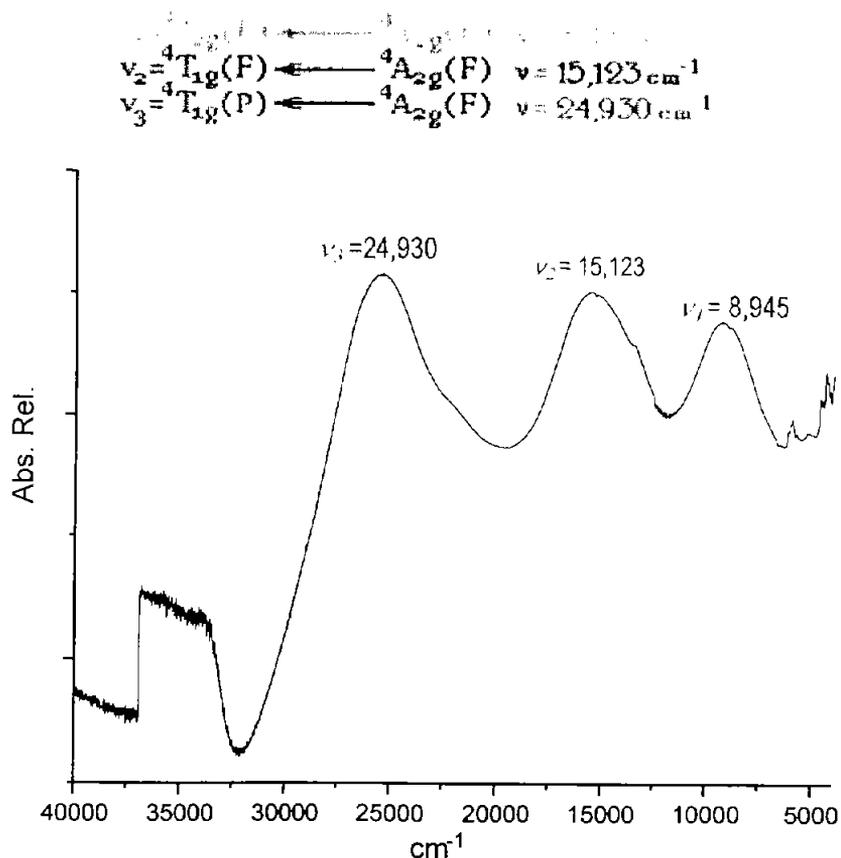


Fig. 4. 25 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$.

Análisis y Discusión de

Susceptibilidad magnética

Para un níquel(II) que tiene dos electrones desapareados, el momento magnético efectivo se encuentra entre el intervalo de 2.9 – 3.3 M. B. Aunque en este caso está ligeramente más bajo. En este compuesto también se empleó la misma ecuación que en el compuesto dimérico de cobalto.

Tabla 4.14 Susceptibilidad Magnética del compuesto



COMPUESTO	$\mu_{\text{ef.}}$ (M. B.)
$[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$	2.7

Termogravimetría

En este análisis se pueden apreciar dos pérdidas, en la primera se aprecia una pérdida de 20.0% en peso, porcentualmente es la pérdida de dos moléculas de acetato y una agua; la segunda es una pérdida del 10% en peso, y ajusta a la pérdida de dos de los contraiones (Fig. 4.26).

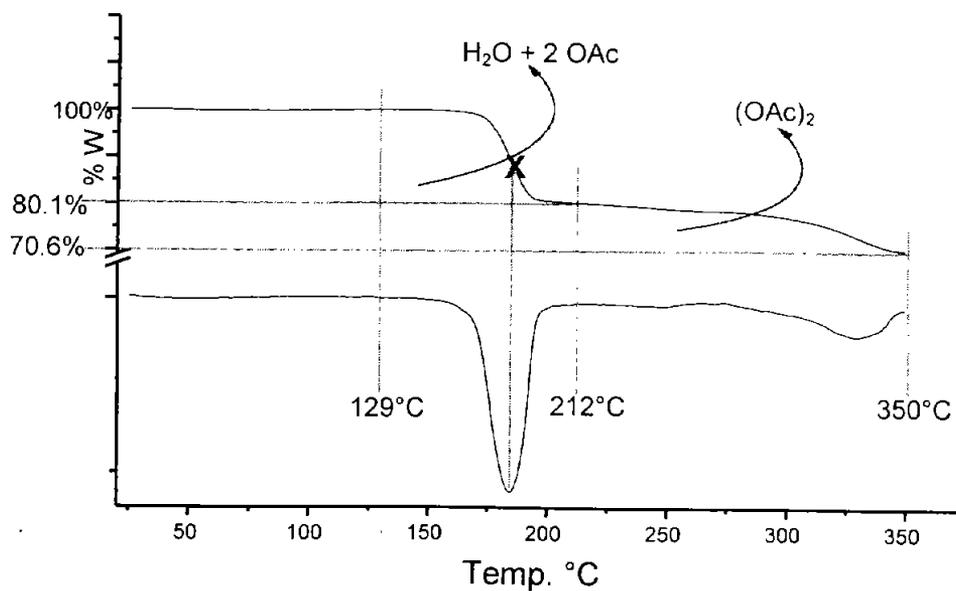


Fig. 4. 26 Termograma del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$

En base a los datos espectroscópicos y analíticos obtenidos, se propone que el compuesto presenta una estructura similar al de su análogo de cobalto(II) (Fig. 4.27).

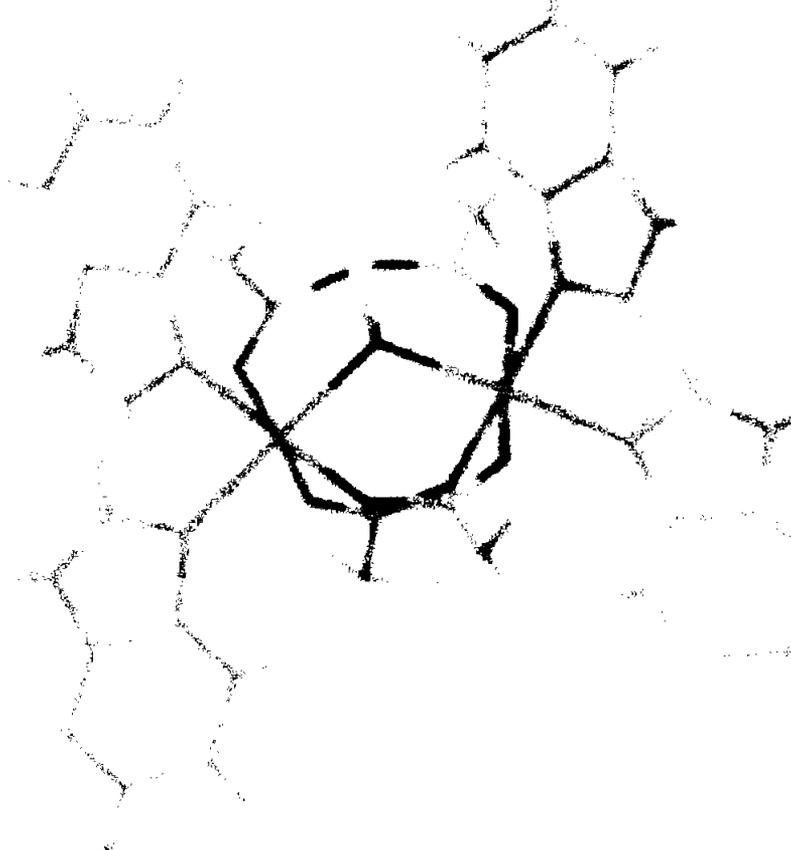


Fig. 4. 27 Modelado del compuesto $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$.

Dentro de la literatura, se puede observar que se resolvió un compuesto análogo de níquel(II) con imidazol¹¹⁵, de este compuesto se obtuvo un cristal adecuado para realizar la difracción de rayos-X; no así en el caso del compuesto equivalente con el ion de cobalto(II), en éste determinaron que poseía la misma conformación estructural por medio del espectro de infrarrojo. En el espectro se observa el desplazamiento de las bandas del ligante y de los contraiones (debido a la coordinación de estos). En nuestro caso hacemos uso de esta información para nuestra propuesta.

Análisis y Discusión de IR

Caracterización del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH}$

El $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH}$ es de color amarillo pálido, el rendimiento de la reacción es del 80%, a continuación se procede hacer la discusión de los resultados obtenidos

Espectro de infrarrojo

Se observa un ligero desplazamiento hacia mayor energía de las bandas asignadas a la vibraciones $\nu(\text{C} = \text{C})$, $\nu(\text{C} = \text{N})$, ($1,622\text{cm}^{-1}$ y $1,595\text{cm}^{-1}$ respectivamente), el comportamiento del bencimidazol es igual que en los compuestos descritos para Co^{2+} . Las vibraciones correspondientes a las del nitrato coordinado $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1,420\text{ cm}^{-1}$, $1,383\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1,307\text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{NO}) = 1,009\text{ cm}^{-1}$, de aquí se obtiene un $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) = 113cm^{-1} , que corresponde a una coordinación de nitrato monodentado. En la figura 4.28 se muestra el espectro de IR del compuesto.

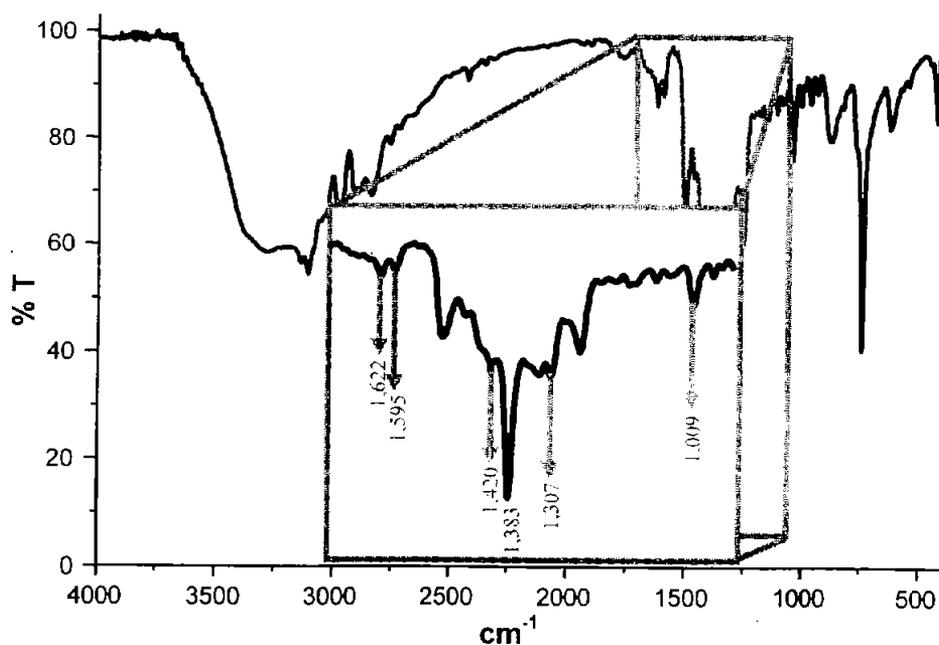


Fig. 4. 28 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH}$.

Análisis y Discusión

Espectro de reflectancia difusa.

Se observó un espectro característico de un Ni(II) con geometría cuadrada (D_{4h})¹⁰³. Las transiciones permitidas para un Ni^{2+} con una simetría D_{4h} son:

$$v_1 = {}^1A_{2g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$$

$$v_2 = {}^1B_{1g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$$

$$v_3 = {}^1E_g \longleftarrow {}^1A_{1g}$$

En la figura 4.29, se aprecia el espectro de reflectancia difusa del compuesto de coordinación.

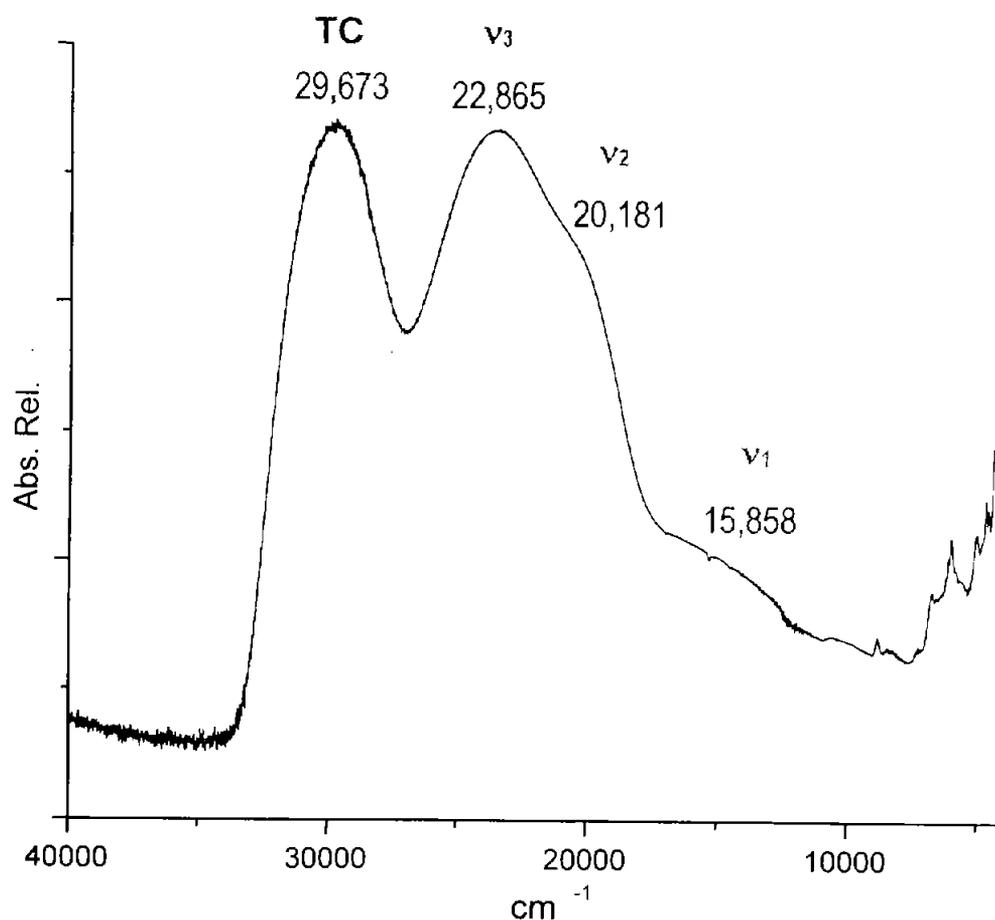


Fig. 4. 29 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[Ni(bzH)_3NO_3]NO_3 \cdot 2EtOH$.

Análisis y Discusión

Susceptibilidad magnética

Los compuestos de un níquel(II) con geometría cuadrada, son diamagnéticos; es decir, su momento efectivo es igual a cero. La teoría de campo cristalino nos ayuda a comprender este comportamiento, ya que para un níquel(II) cuadrado todos sus electrones están apareados.

Termogravimetría

En el termograma del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH}$, se pueden observar tres pérdidas de peso; la primera ocurre entre 50°C y 145°C , la pérdida es de 16% (88.48 g/mol) que equivale a 2 moléculas de disolvente; el siguiente intervalo (145°C a 233°C), es una pérdida es de 22.3% (113.8g/mol) que equivale a dos molécula de ion nitrato, y por último se observa la pérdida entre 233°C a 350°C de una molécula de ligante. En la tabla 4.14 se puede apreciar mejor los resultados de este análisis.

Tabla 4.15 Termograma del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH}$.

<i>Compuesto</i>	<i>Especie Pérdida</i>	<i>Pérdida en peso Calculada (g/mol)</i>	<i>Pérdida en peso Experimental (g/mol)</i>	<i>Intervalo de Temp °C</i>
$[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH}$	2EtOH	92.1	88.48	50 – 145
	2NO ₃	123.9	113.81	145 – 233
	C ₇ N ₂ H ₆	118.1	76.57	233 – 350

Análisis y Discusión

Para este compuesto se propone que en la esfera de coordinación del átomo de níquel se encuentran tres moléculas de bencimidazol y un nitrato coordinado, mientras que el otro contraión queda fuera de la esfera de coordinación; estabilizando un compuesto plano cuadrado en el átomo metálico central. En la figura 4.30, se muestra la propuesta teórica modelada por el programa *Hiperchem 7.01pro*.

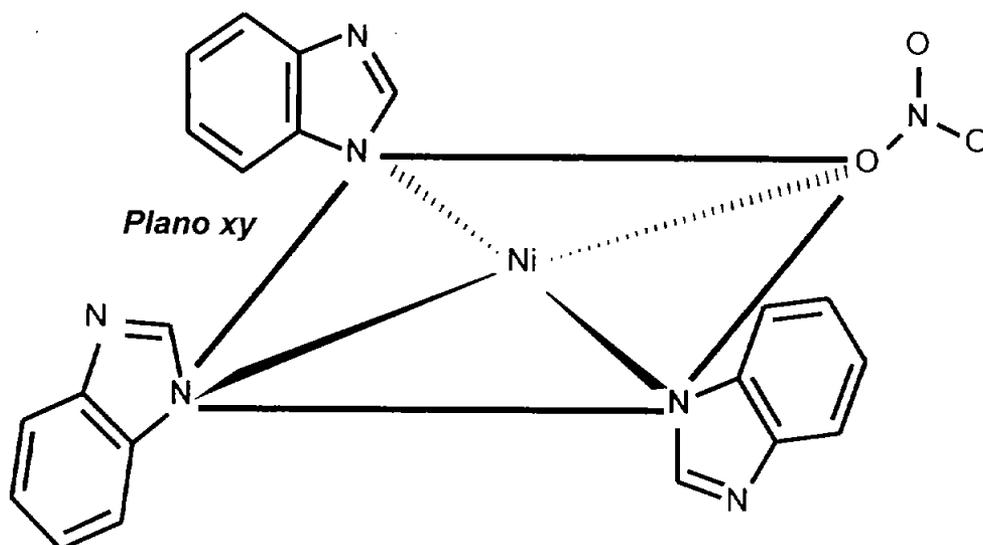


Fig. 4. 30 Modelado del compuesto $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{EtOH}$.

Compuesto de cobre(II)

El estado de oxidación más importante para el cobre es (II) que le da la configuración de un d^9 . Se obtuvieron cuatro compuestos con las sales metálicas de Cu(II) a diferentes estequiometrías, por lo que al igual que en los anteriores resultados se dividirá este análisis por contraíón participante.

4.1.2.1. Caracterización de los compuestos con cloruro de cobre

Los compuestos sintetizados con cloruro de cobre son $[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$, estas fórmulas fueron para las que mejor se ajustaron a los análisis elementales.

Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$, se observa el desplazamiento de la banda asignada a $\nu(\text{C} = \text{C})$ del bencimidazol de 1619cm^{-1} a 1622 y 1621 respectivamente, lo cual indica que no hay gran afectación del sistema por la coordinación al ion metálico. Hay dos bandas asociadas a las vibraciones $\nu(\text{C} = \text{N})$ y $\nu(\text{C} - \text{N})$ en 1587cm^{-1} y 1273cm^{-1} respectivamente; al coordinarse el ligante al átomo de cobre la banda de $\nu(\text{C} = \text{N})$ se desplazan a mayor energía ($1,595\text{cm}^{-1}$ en promedio), mientras que la segunda apenas se desplaza a menor energía, lo que nos sugiere que el ligante se comporta de igual forma que en los compuestos con Co(II) y Ni(II), discutidos con anterioridad, coordinándose al átomo de cobre por medio del nitrógeno imidazólico

Análisis y Discusión

En la tabla 4.15 se comparan las principales bandas del infrarrojo de los compuestos de coordinación y el ligante.

Tabla 4.16 Principales bandas en el IR de los compuestos con CuCl_2

COMPUESTO	$\nu(\text{C}=\text{C})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C}-\text{N})$ cm^{-1}
Bencimidazole	1,619	1,587	1,273
$[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{EtOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,622	1,596	1,272
$[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}] \cdot \text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$	1,621	1,594	1,270

En la figura 4.31 se ilustra uno de los espectros de infrarrojo de los compuestos de coordinación obtenidos a partir del cloruro de cobre

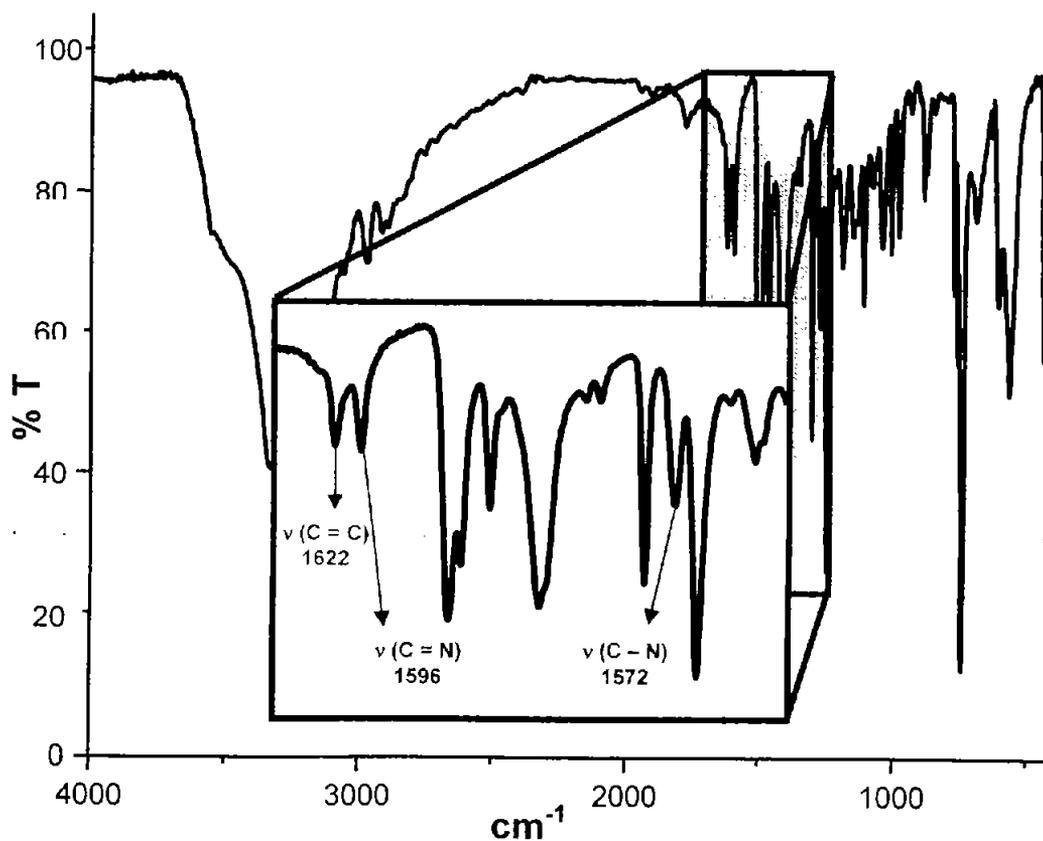


Fig. 4.31 Espectro de infrarrojo del $[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2] \cdot (\text{EtOH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$

Análisis y Discusión

Espectroscopía de reflectancia difusa

Para el primer compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se observó un espectro de un compuesto de cobre con una geometría tetraédrica, figura 4.32, en el que se observa una banda centrada en $12,583\text{ cm}^{-1}$ y otra en $24,115\text{ cm}^{-1}$ que se le asigna a la transferencia de carga.

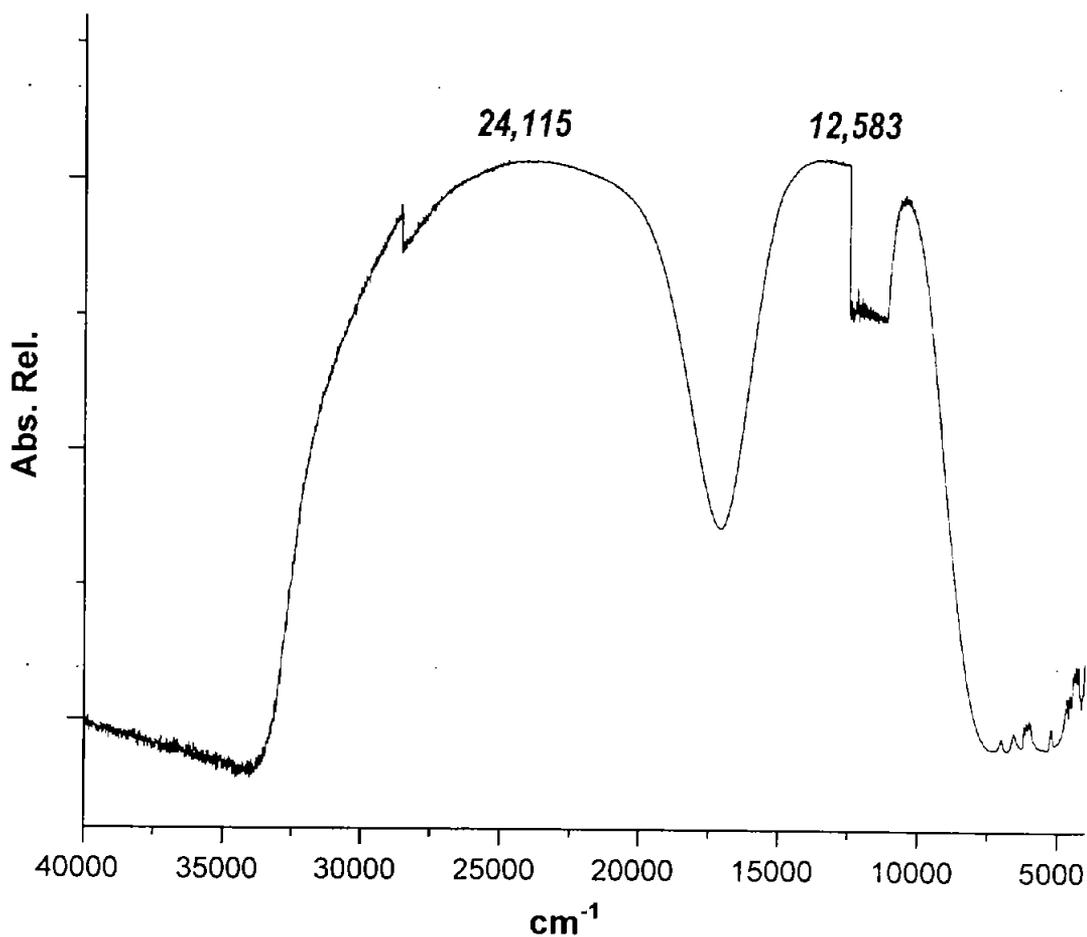


Fig. 4. 32 Espectro de reflectancia difusa del compuesto
 $[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot\text{EtOH}$

Análisis y Discusión de

Mientras que para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$ se observa la transición electrónica alrededor de $15,594\text{cm}^{-1}$, figura 4.33, lo cual cae en una región donde la geometría más probable que puede presentar el ion metálico es la de una pirámide de base cuadrada (C_{4v})¹⁰³.

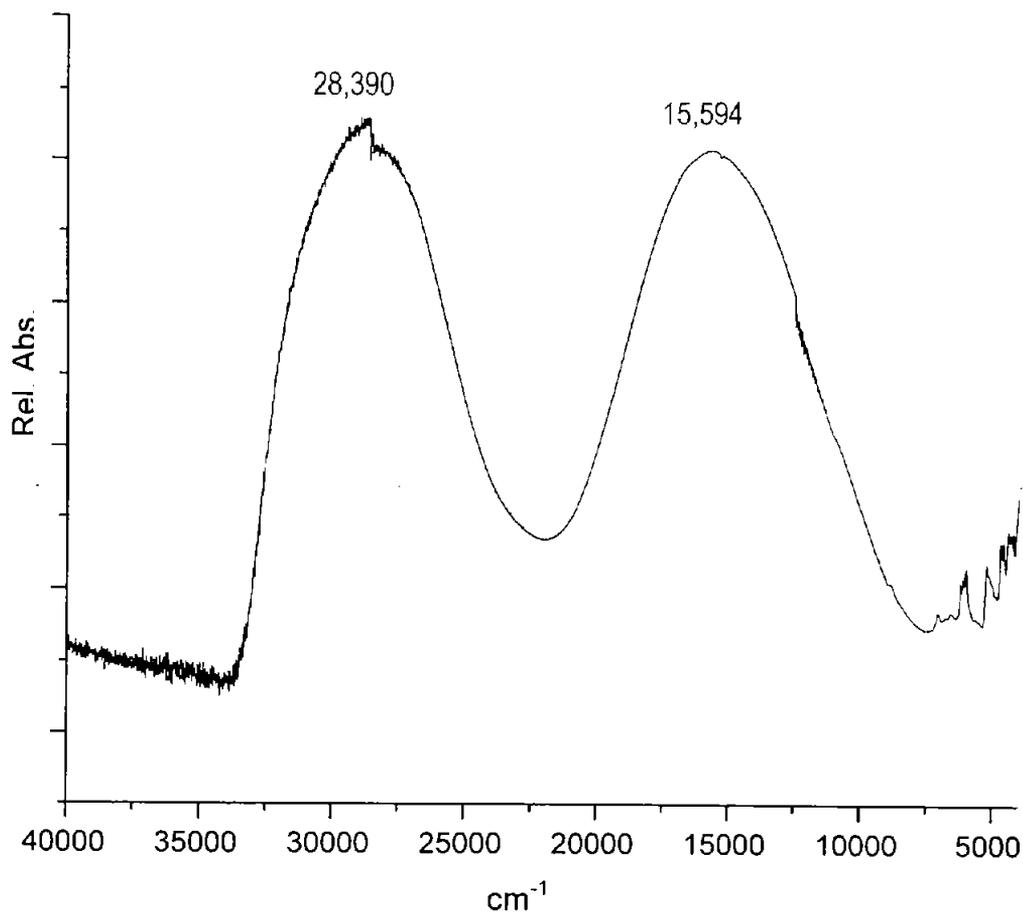


Fig. 4. 33 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$.

Análisis y Discusión

Susceptibilidad magnética

Para un cobre(II) que tiene un solo electrón desapareado, el momento magnético efectivo se encuentra en el intervalo de 1.8 – 2.1 M. B. Para el compuesto dimérico se empleó la ecuación modificada de Bleaney–Bowers, de igual forma como se utilizó en el dímero de cobalto y el de níquel, mientras que para el monómero se empleó la ecuación de Gouy. El momento magnético obtenido para estos se presenta en la tabla 4.16.

Tabla 4.17 Susceptibilidad magnética de los compuestos con CuCl₂

COMPUESTO	$\mu_{\text{ef.}}$ (M. B.)
[Cu(bzH) ₂ Cl ₂](EtOH)·(H ₂ O) ₆	1.99
[Cu ₂ (bzH) ₈ μCl]·Cl ₃ ·½H ₂ O	2.08

Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TG y DTG) de [Cu(bzH)₂Cl₂](EtOH)·(H₂O)₆ revela que efectivamente pierde 5 moléculas de agua que corresponden a las moléculas de hidratación, la segunda pérdida no se puede apreciar finamente, ya que el compuesto comienza a descomponerse (Tabla 4.18).

Tabla 4.18 Resultados del análisis de termogravimetría.

Compuesto	Especie Pérdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo Temp. °C
[Cu(bzH) ₂ Cl ₂](EtOH)·(H ₂ O) ₆	5H ₂ O	90.05	96.76	25 – 115
[Cu ₂ (bzH) ₈ μCl]·Cl ₃ ·½(H ₂ O)	Cl ₃ + ½H ₂ O	112.1	113.9	25 – 91
	Cl	35.45	37.79	91 - 209

Análisis y Discusión

Para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.34), se puede apreciar una primera pérdida de tres iones cloruro y media molécula de H_2O las cuales propiamente están fuera de la esfera de coordinación; mientras que en una segunda pérdida solamente se observa la pérdida de un ion cloruro, el cual por el intervalo en donde ocurre la pérdida de masa esta en contacto con la esfera de coordinación.

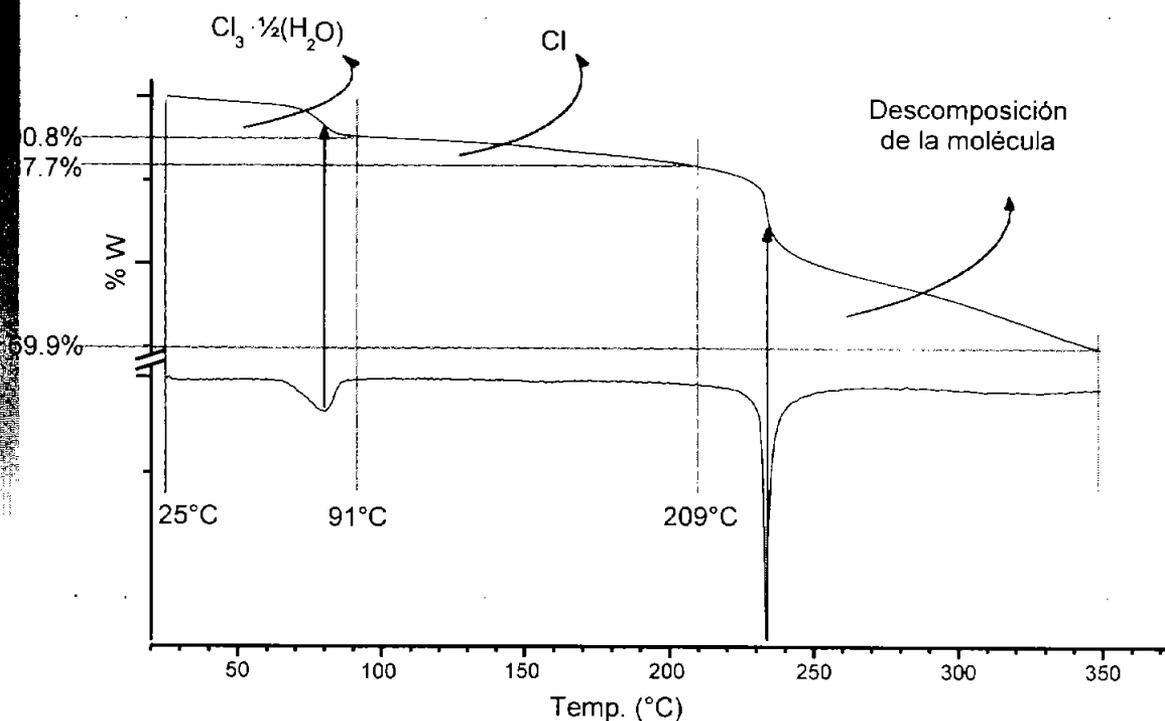


Fig. 4. 34 Termograma del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$.

Difracción de rayos-X

Se obtuvieron los cristales del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$, por lo que se determinó su estructura por difracción de rayos-X, figura 4.35. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice C, de este trabajo.

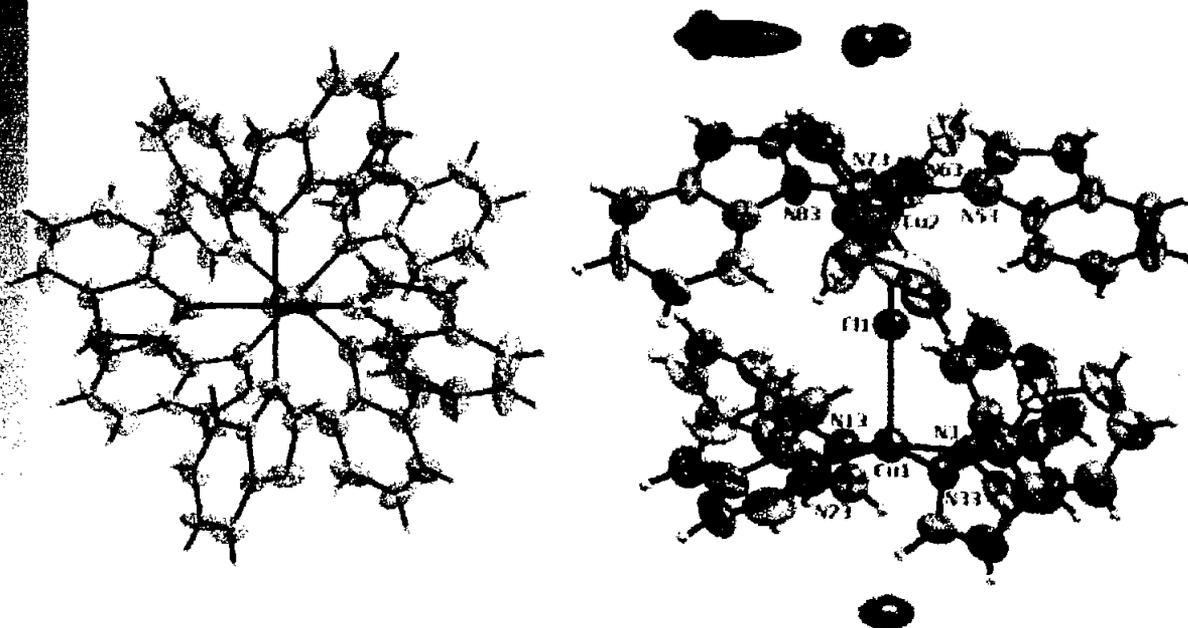


Fig. 4. 35 Estructura de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$ resuelta por difracción de rayos-X.

Se observa que el compuesto en cuestión es un dímero el cual forma un puente por un ion de cloro, que se localiza en posición apical, mientras que ecuatorialmente se arreglan cuatro ligantes; puede ser comparado, en cuanto al número de ligantes coordinados al ion metálico, con el compuesto T_d de cobalto ó con el compuesto de níquel con geometría C_{4v} .

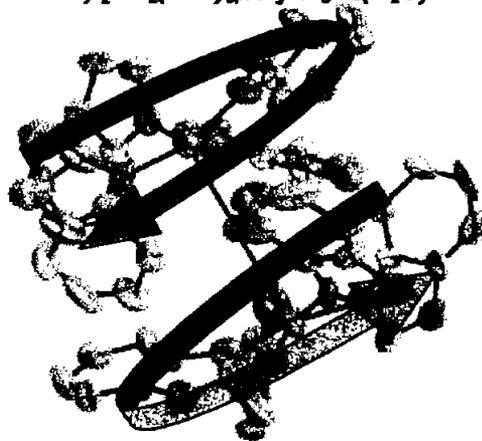
Además se puede ver claramente que el arreglo es hacia una dirección dando una apariencia de propela cuando se ve en el plano $[0, 0, 1]$. De esta manera se puede ver que la molécula no es simétrica, debido principalmente

Análisis

al impedimento estérico que se experimenta por el tamaño que posee el bzH, que dirige el anillo bencénico hacia la parte interna. Por el contrario, cada ion de cobre tiene dos ejes de simetría, que invariablemente son los que podemos encontrar en el ecuador de cada fragmento de la molécula. En la figura 4.36, se ilustra la asimetría del complejo, que se puede explicar como un centro de inversión impropio justo en el ion de cloro que puentea ambos iones, el cual se mueve ligeramente hacia un lado para minimizar el efecto de impedimento estérico.



a) $[Cu_2(bzH)_8Cl] \cdot Cl_3 \cdot \frac{1}{2}(H_2O)$



b) Giro para minimizar los efectos estéricos en la molécula

Fig. 4. 36 Alineamiento del compuesto de coordinación.

Análisis y Discusión

Las distancias entre el ion metálico y los nitrógenos del bencimidazol van desde 1.94Å – 2.03Å lo que nos indica que la interacción entre éstos es fuerte, al compararlos con las interacción que presenta [Cu(Im)₄]Br donde las distancia promedio que hay entre M–Im es de 2.25 Å lo que nos sugiere que el bzH es un ligante más fuerte que el imidazol¹¹⁶; por otra parte la distancia que hay entre el metal y el halogenuro es de 2.635(4)Å y 2.814(6)Å siendo el primero, un enlace muy débil mientras que el otro puede discutirse si es un enlace o una interacción, esto también se puede explicar debido al impedimento estérico que hay en la estructura por el tamaño de la molécula coordinada (bzH). Todo esto es coherente con los resultados obtenidos por las demás técnicas espectroscópicas; en la tabla 4.18 se muestran algunas distancias seleccionadas.

Tabla 4.19 Distancias Seleccionadas del [Cu₂(bzH)₈μCl]·Cl₃·½(H₂O).

D I S T A N C I A S S E L E C C I O N A D A S					
Cu(1)-N(3)	1.999(14)	Cu(1)-N(13)	2.014(13)	Cu(1)-N(23)	1.941(15)
Cu(1)-N(33)	1.986(13)	Cu(2)-N(53)	2.039(12)	Cu(2)-N(63)	2.004(13)
Cu(2)-N(73)	2.045(14)	Cu(2)-N(83)	2.007(14)	Cu(1)-Cl(1)	2.635(4)
		Cu(2)-Cl(1)	2.814(6)		

Los ángulos de enlace que presenta el ion metálico con los nitrógenos del bencimidazol (N---M---N) van desde 88.0° - 90.8°, lo cual indica que la base es casi un cuadrado perfecto; en contra parte, los ángulos que hay entre N---M---X son mas distorsionados, los cuales están en promedio alrededor de los 99° que esta algo distante de un ángulo recto, esto se debe principalmente por el anillo bencénico que se orienta hacia dentro de la molécula. En la tabla 4.19 se ilustran algunos de los ángulos seleccionados del compuesto [Cu₂(bzH)₈μCl]·Cl₃·½(H₂O).

Tabla 4.20 Ángulos Seleccionados del $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$.

ÁNGULOS SELECCIONADOS			
N(23)-Cu(1)-N(33)	88.0(6)	N(23)-Cu(1)-N(3)	162.1(6)
N(23)-Cu(1)-Cl(1)	99.5(5)	N(33)-Cu(1)-Cl(1)	98.9(4)
N(33)-Cu(1)-N(3)	89.1(6)	N(23)-Cu(1)-N(13)	88.7(6)
N(33)-Cu(1)-N(13)	162.9(6)	N(3)-Cu(1)-N(13)	88.9(6)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	98.4(4)	N(13)-Cu(1)-Cl(1)	98.2(4)
N(63)-Cu(2)-N(53)	89.2(5)	N(63)-Cu(2)-N(73)	90.8(5)
N(83)-Cu(2)-N(73)	89.4(5)	N(83)-Cu(2)-N(53)	88.6(5)
N(83)-Cu(2)-N(63)	166.0(6)	N(53)-Cu(2)-N(73)	171.5(6)

La celda unitaria es de un ortorrómbico centrado en una de las caras, figura 4.37, ésta se constituye por ocho moléculas del complejo. Las interacciones intermoleculares que se presentan en la molécula, son en su mayoría puentes de hidrógeno. Las distancias encontradas varían en el orden de 2.5 a 3.0 lo cual indica que las interacciones son cada vez más débiles.

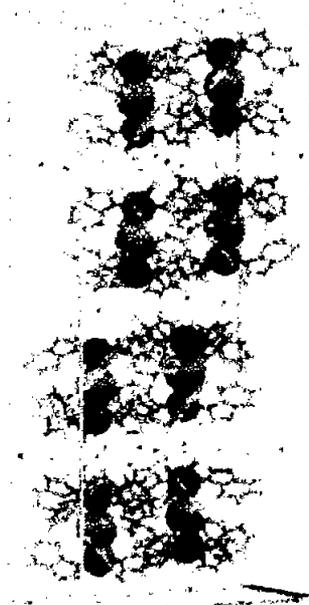


Fig. 4. 37 Celda unitaria del complejo.

Análisis y descripción de la estructura

De igual forma, se observa que la estructura supramolecular al parecer se ordena en forma de apilamiento en placas, en la figura 4.38 se puede ver claramente como éste se arregla en capas de cuatro moléculas ya que como se mencionó con anterioridad los iones cloro que están fuera de la red cristalina son los responsables de la estabilización del arreglo.

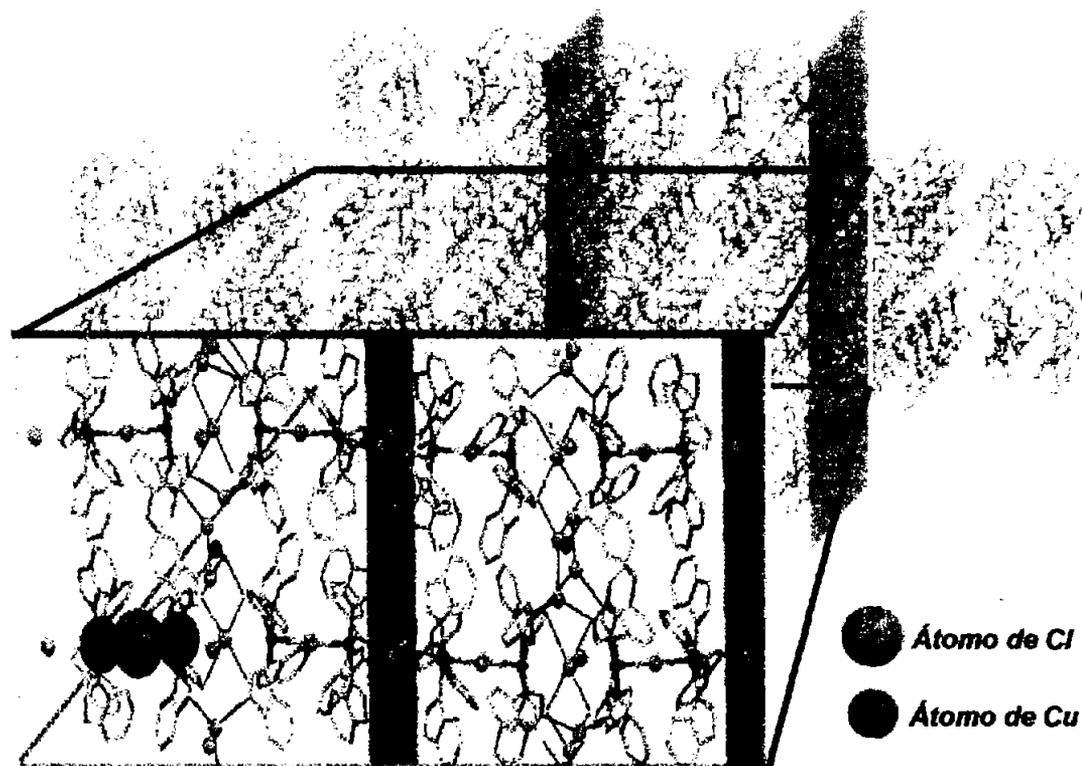


Fig. 4. 38 Interacciones intermoleculares del compuesto
 $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$

Análisis y síntesis

De acuerdo con los resultados observados, se propone para $[\text{Cu}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]\text{EtOH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que el ligante se coordina hacia el átomo de cobre(II) por medio del nitrógeno imidazólico, y en la esfera de coordinación se encuentra dos moléculas de bencimidazol y dos cloros, de tal modo que es isoestructural los complejos de Co^{2+} y de Zn^{2+} , quienes poseen una geometría T_d . En la figura 4.39, se ilustra lo propuesta del compuesto.



Fig. 4.39 Modelado del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_4\text{Cl}_2]\cdot(\text{EtOH})$.

Análisis y Discusión

4.1.2.2. Caracterización de los compuestos con acetato de cobre

A partir de la sal de acetato de cobre, se sintetizó $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$, siendo muy parecido, por lo menos en cuanto a su fórmula mínima, al descrito en los compuestos de cobalto y níquel respectivamente.

Espectro de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$, se observa que las bandas asignadas a las vibraciones $\nu(\text{C} = \text{C}) + \nu(\text{C} = \text{N})$, y $\nu(\text{C} - \text{N})$ se comportan de igual forma que en los compuestos descritos con anterioridad para cobalto(II) y níquel(II).

Así mismo, aparecen las bandas que corresponden a las vibraciones del ion acetato coordinado, las cuales son $\nu_a(\text{COO}^-)$ en 1475cm^{-1} y $\nu_s(\text{COO}^-)$ en 1440cm^{-1} ; si hacemos la diferencia entre ellas en cada uno de los compuestos obtenidos: $\Delta\nu = 35\text{cm}^{-1}$ por lo que se asigna como un compuesto bidentado, en la tabla 4.21, se muestran las principales bandas observadas de los espectros de infrarrojo.

Tabla 4.21 Principales bandas del infrarrojo, $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$				
	$\nu(\text{C} = \text{C})$	$\nu(\text{C} = \text{N})$	$\nu(\text{C} - \text{N})$	$\nu_a(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$
$[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$	1,609	1,594	1,275	1,475	1,440

Por otra parte, haciendo la analogía como lo hicimos en el compuesto con Ni(II), en este caso el compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$, es muy diferente y no se parece a los compuesto diméricos con cobalto(II) o níquel(II). Al comparar los espectros de infrarrojo, figura 4.40, se puede observar que $\nu_a(\text{COO}^-)$ y $\nu_s(\text{COO}^-)$ en 1475cm^{-1} y 1440cm^{-1} respectivamente, lo que indica que este grupo se coordina en forma de quelato.

Análisis y Discusión

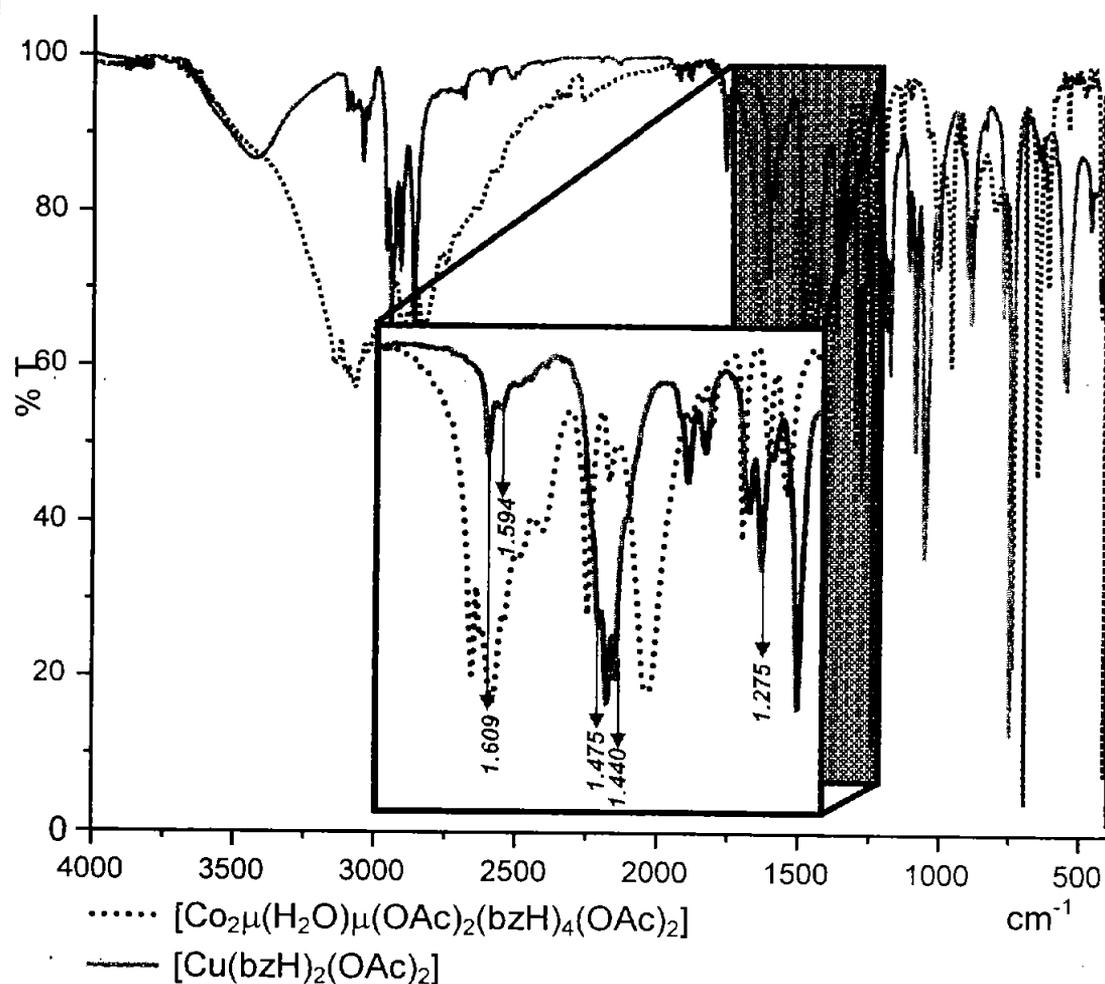


Fig. 4. 40 Comparación entre los espectro de infrarrojo de [Co₂μ(H₂O)μ(OAc)₂(bzH)₄(OAc)₂] y [Cu(bzH)₂(OAc)₂].

Espectro de reflectancia difusa

El compuesto [Cu(bzH)₂(OAc)₂], figura 4.41, presenta un espectro electrónico característico de un complejo de Cu²⁺ octaédrico distorsionado (O_h).

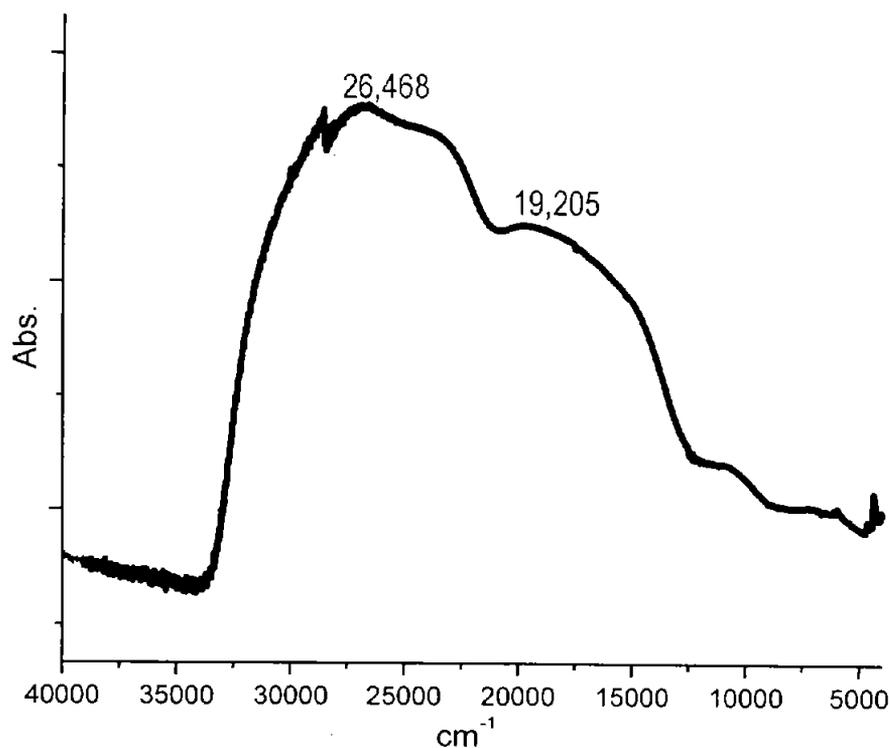


Fig. 4. 41 Espectro de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$.

Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética que presentaron estos compuestos fue medida a condiciones normales de presión y temperatura. Los datos recopilados por esta técnica están de acuerdo con los que se esperaban para un cobre monomérico con un electrón desapareado (Tabla 4.22).

Tabla 4.22 Susceptibilidad Magnética de los compuestos con $\text{Cu}(\text{OAc})_2$

COMPUESTO	$\mu_{\text{ef}}(\text{M. B.})$
$[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$	1.82

Análisis y Discusión

Termogravimetría

En el termograma del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$, figura 4.42, se observan una pérdida del 27.8 % en peso, equivalente a dos acetatos, en un intervalo de $189^\circ\text{C} - 274^\circ\text{C}$, el cual por su posición en el termograma indica que los iones acetatos se encontraban dentro de la esfera de coordinación.

Tabla 4.23 Resultados del análisis termogravimetrico.

Compuesto	Especie Pérdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo de Temp. $^\circ\text{C}$
$[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$	2 OAc	116.19	116.01	189 – 274

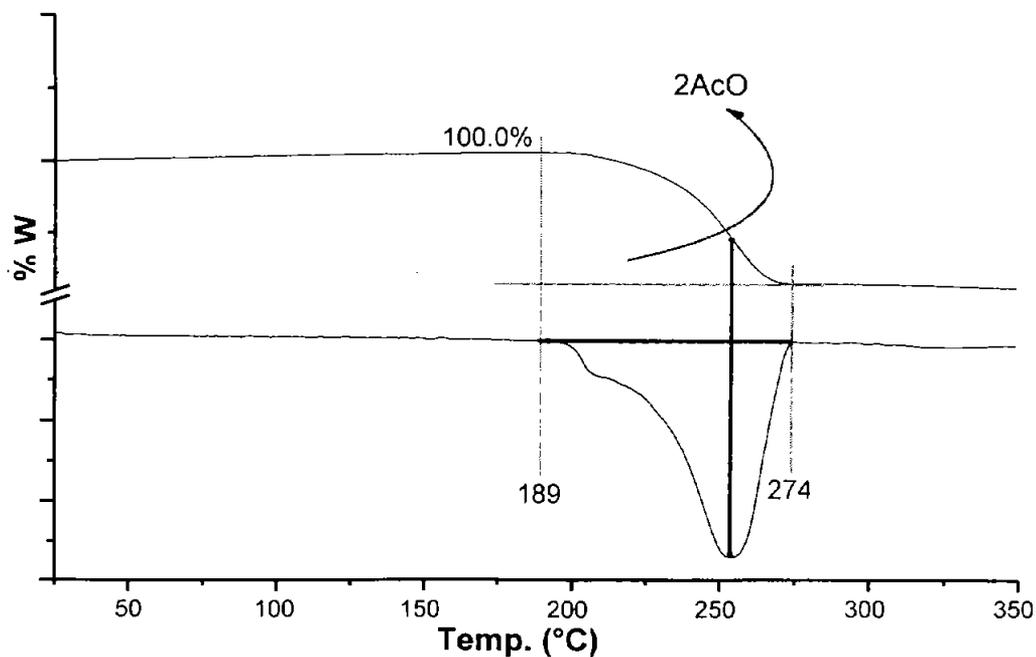


Fig. 4. 42 Termograma del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$

Análisis y Modelado

Se propone para $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$, la misma forma de coordinación del ligante hacia el metal, con una geometría de O_h donde se encuentra dos moléculas de bencimidazol y dos acetatos coordinados en forma bidentada (Fig. 4.43).

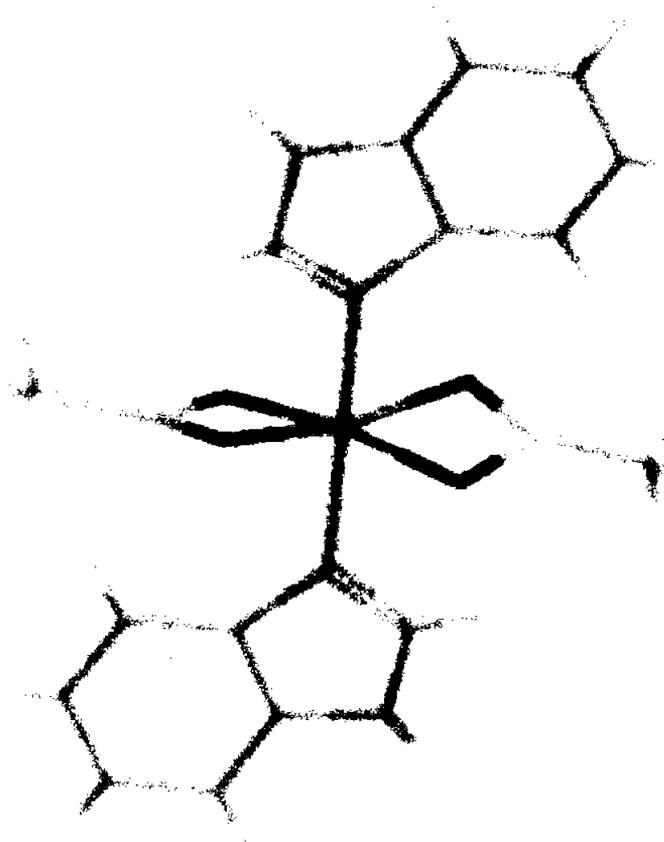


Fig. 4. 43 Modelado del compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$.

Análisis y Discusión

4.1.2.3. Caracterización de los compuestos con nitrato de cobre.

El compuesto sintetizado con nitrato de cobre es $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$; la fórmula fue la que mejor concordó con el análisis elemental presentado en el capítulo anterior en la tabla 3.1.

Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo las vibraciones $\nu(\text{C} = \text{C}) + \nu(\text{C} = \text{N})$, y $\nu(\text{C} - \text{N})$ se comportan de igual forma que en los compuestos descritos con anterioridad para cobalto(II) y níquel(II). En la tabla 4.24, se hace una comparación entre las principales bandas del espectro de infrarrojo del ligante y las del compuesto de coordinación.

Tabla 4.24 Bandas principales del espectro de infrarrojo: grupo nitrato monodentado y bidentado $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$.

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$						
	(C = C)	(C = N)	(C - N)	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	(NO ₂)	$\nu_s(\text{NO}_2)$	(NO)
$[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	1,623	1,594	1,273	1,498	1,383	1,303	1,010
				1,418		1,326	1,032

Las bandas correspondientes a la vibración del grupo nitrato coordinado se encuentran en: $\nu_{as}(\text{NO}_2) = 1,498\text{cm}^{-1}$, $1,418\text{cm}^{-1}$ y $1,383\text{cm}^{-1}$; $\nu_s(\text{NO}_2) = 1,326\text{cm}^{-1}$ y $1,303\text{cm}^{-1}$ y $\nu(\text{NO}) = 1,032\text{cm}^{-1}$ y $1,010\text{cm}^{-1}$, a partir de la diferencia entre $\nu_a - \nu_s$ se obtiene un $\Delta\nu$ que es de 195cm^{-1} y 92cm^{-1} ; lo que indica que el ion nitrato se comporta como monodentado y bidentado. En la figura 4.44, se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$.

Análisis y Discusión

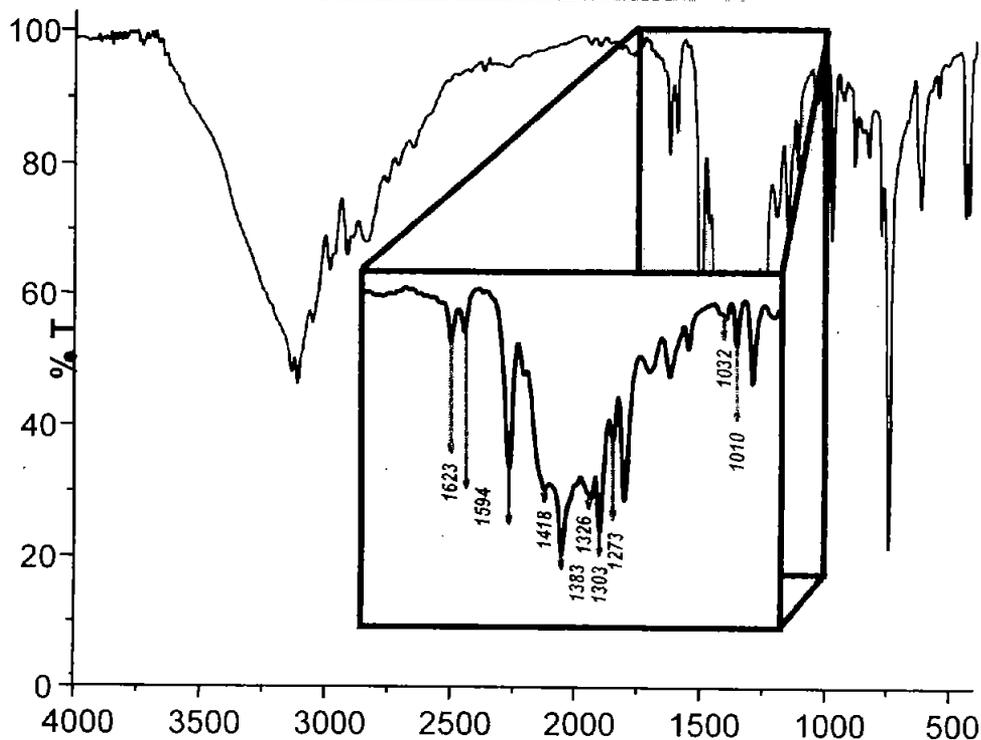


Fig. 4. 44 Espectro de infrarrojo del $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2]\mu(\text{NO}_3)_2$.

Espectroscopia de reflectancia difusa

Para ambos compuestos se observa un espectro característico de geometría O_h distorsionada por efecto de Jahn-Teller, con una banda centrada en $17,847 \text{ cm}^{-1}$ $[\text{Cu}(\text{bzH})_3(\text{NO}_3)]\cdot(\text{NO}_3)$, figura 4.45, y en $14,228 \text{ cm}^{-1}$ para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2]\mu(\text{NO}_3)_2$, figura 4.42; y una segunda banda en donde las transiciones son en $27,861 \text{ cm}^{-1}$ y $27,178 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente que corresponden a TC. En la tabla 4.25 se muestran las bandas de transición electrónica para un Cu^{2+} .

Tabla 4.25 Bandas del espectro en estado sólido de



	TC	
$[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2]\mu(\text{NO}_3)_2$	14,228	27,178

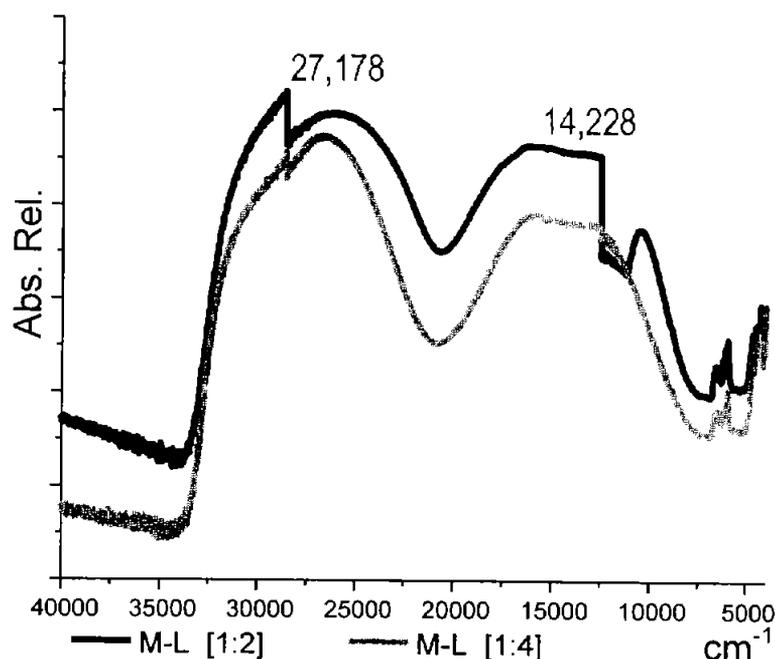


Fig. 4. 45 Espectro de reflectancia difusa de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$

Susceptibilidad magnética

Para el compuesto dimérico se empleó la ecuación modificada de Bleaney-Bowers, como se usó para los compuestos diméricos anteriormente descritos.

Tabla 4.26 Susceptibilidad Magnética de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$.

COMPUESTO	$\mu_{\text{ef.}}$ (M. B.)
$[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	1.68

El momento magnético para un Cu^{2+} , se 1.8 – 2.1 M. B., sin embargo el que presenta $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$, está por abajo del límite inferior, lo que

Análisis y Discusión

nos dice que entre los átomos de Cu-Cu debe presentarse alguna interacción, lo cual puede ser producto de la cercanía que mantienen.

Termogravimetría

En el termograma del compuesto para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$, figura 4.46, se pueden observar dos pérdidas; la primera ocurre entre 178°C y 256°C , la pérdida es de 18.2% (155.6 g/mol) que equivale a 2 nitratos; la siguiente pérdida es de 256°C en adelante, lo que equivale a otros dos nitratos. En la tabla 4.27 se puede apreciar mejor los resultados para ambos compuestos.

Tabla 4.27 Análisis Termogravimétrico

Compuesto	Especie Pérdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo de Temp. ($^\circ\text{C}$)
$[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$	$(\text{NO}_3)_2$	123.97	155.6	178 - 256
	$(\text{NO}_3)_2$	123.97	71.98	256 - 350

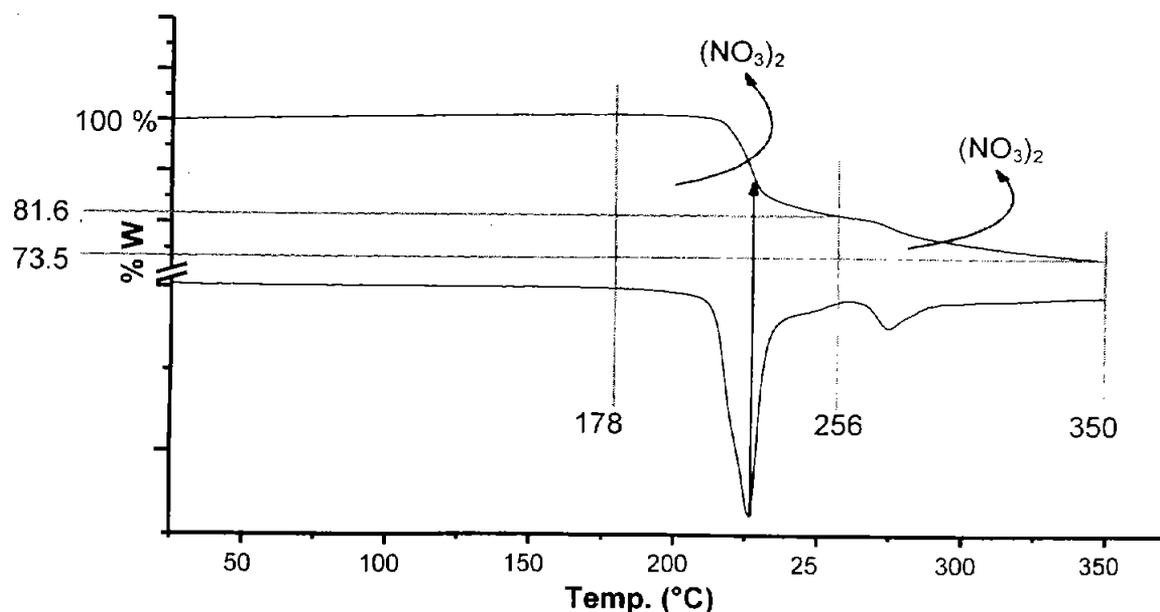


Fig. 4. 46 Termograma del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$.

Difracción de rayos-X

Se obtuvieron los cristales del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$ por lo que se determinó su estructura por difracción de rayos-X, figura 4.47. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice D, de este trabajo.

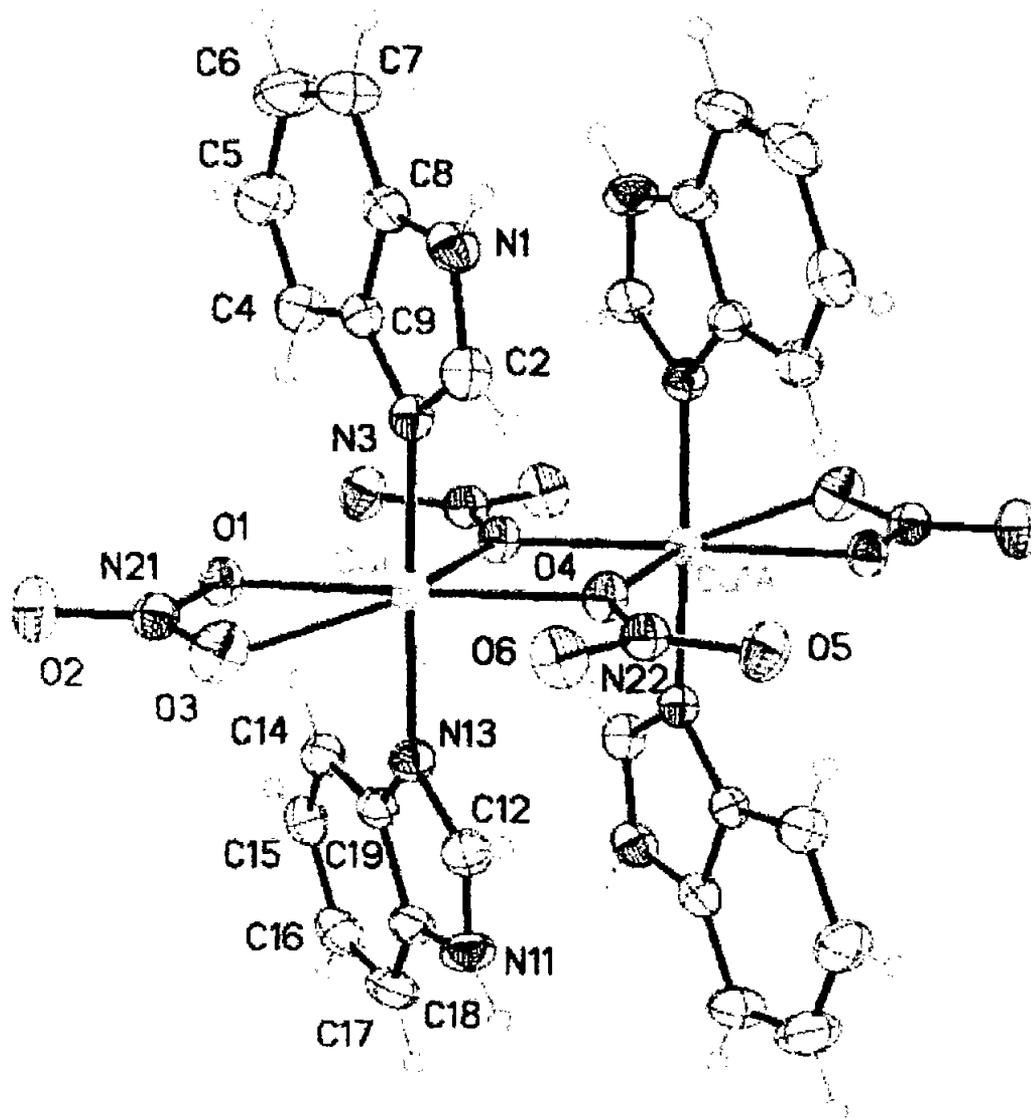


Fig. 4. 47 Estructura $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$, obtenida por difracción de rayos-X

Análisis y Discusión del

Se observa que el compuesto en cuestión es un dímero formado por un centro de inversión que origina la mitad restante. En la sección ecuatorial se localizan los iones nitrato, el nitrato externo se coordina de forma bidentada, mientras que los internos forman un puente entre los Cu^{2+} , la forma de coordinación que adoptan los NO_3^- internos es por un oxígeno (monodentado); en el ápice se acopla el bencimidazol por ambos lados, lo que forma un eje de simetría en cada ion de cobre(II), de tal manera que se constituye un O_h distorsionado. En la figura 4.48, se muestra el esqueleto del complejo para facilitar su visualización.

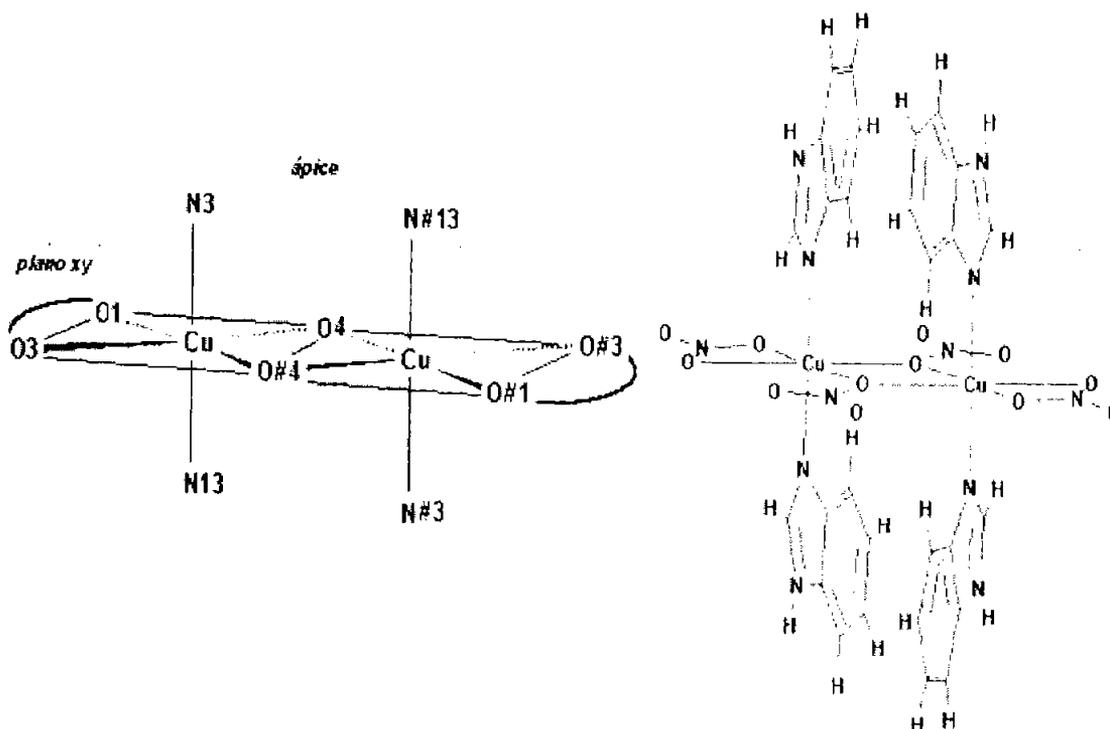


Fig. 4. 48 Esquema del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2]\mu(\text{NO}_3)_2$.

El carácter de enlace que presenta el ion metálico con el ligante es fuerte (1.97\AA) si la comparamos con el compuesto con geometría de pirámide de base cuadrada ($\text{C}_{4v} = 2.02\text{\AA}$), anteriormente discutido, esto se debe a que en la geometría PBC se encuentran coordinados un mayor número de ligantes (4 en posición ecuatorial); por otra parte al centrar la atención en los nitratos

Análisis y Discusión

ecuatoriales, observamos entre Cu(1)–O(1) es de 2.022(15) Å, mientras que el de su imagen especular Cu(1)–O(4)#1 es de 2.475(15) Å, de igual forma sucede con los enlaces Cu(1)–O(3) y Cu(1)–O(4), 2.644(15) Å, y 2.055(15) Å, la fuerza de enlace disminuye entre el cobre(II) y los nitratos, tabla 4.27; los anillos del imidazol están muy cercanos (≈ 3.6 Å en promedio), lo que indica que presentan interacciones $\pi - \pi$, dada la coordinación de los nitratos puentes entre los átomos de cobre. La distancia Cu(1) – Cu(1)#1 es de 3.684(15) Å, consistente con el momento magnético efectivo 1.68 M.B. siendo un enlace relativamente débil si lo comparamos con otro compuesto en donde la distancia entre Cu – Cu es de 2.5 Å y $m = 1.5$ M.B ¹¹⁷⁻¹¹⁸.

Tabla 4.28 Distancias Seleccionados de [Cu₂(bzH)₄(NO₃)₂μ(NO₃)₂].

D I S T A N C I A S S E L E C C I O N A D A S			
Cu(1)-N(13)	1.972(18)	Cu(1)-N(3)	1.976(18)
Cu(1)-O(1)	2.022(15)	Cu(1)-O(4)	2.055(15)
Cu(1)-O(4)#1	2.475(15)	Cu(1)-O(3)	2.644(15)
	Cu(1)-Cu(1)#1		3.684(15)

#1 Operador de simetría

En la tabla 4.28 se muestran los ángulos que se forman alrededor del ion metálico. En cuanto a los ángulos que mantiene entre N---M---NO₃ están alrededor de los noventa grados, mientras los ángulos que mantiene NO₃---M---NO₃, están muy lejos de ser un ángulo recto, lo que conduce a la distorsión de la geometría (Distorsión de Jahn–Teller); de modo que los ángulos más distorsionados se forman entre los oxígenos que forman un puente $\angle(O4---Cu---O4\#1)$, el cual es de 71.45°, así como el ángulo de mordida del nitrato externo $\angle(O1---Cu---O3)$ que es de 53.26°.

Analisis

Tabla 4.29 Ángulos seleccionados de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$.

ÁNGULOS SELECCIONADOS			
N(13)-Cu(1)-N(3)	177.06(7)	N(13)-Cu(1)-O(1)	91.09(7)
N(13)-Cu(1)-O(4)	88.56(7)	N(13)-Cu(1)-O(4)#1	89.6(7)
N(3)-Cu(1)-O(1)	90.7(7)	N(3)-Cu(1)-O(4)	89.7(7)
N(3)-Cu(1)-O(4)#1	92.18(6)	O(1)-Cu(1)-O(4)	175.4(6)
O(1)-Cu(1)-O(4)#1	103.9(6)	O(4)-Cu(1)-O(4)#1	71.45(6)

#1 Operador de simetría

El $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$ pertenece al sistema monoclinico centrado en la celda cristalina constituida por dos moléculas del complejo una en el centro y cuatro cuartos en las aristas de la celda unitaria, figura 4.47.

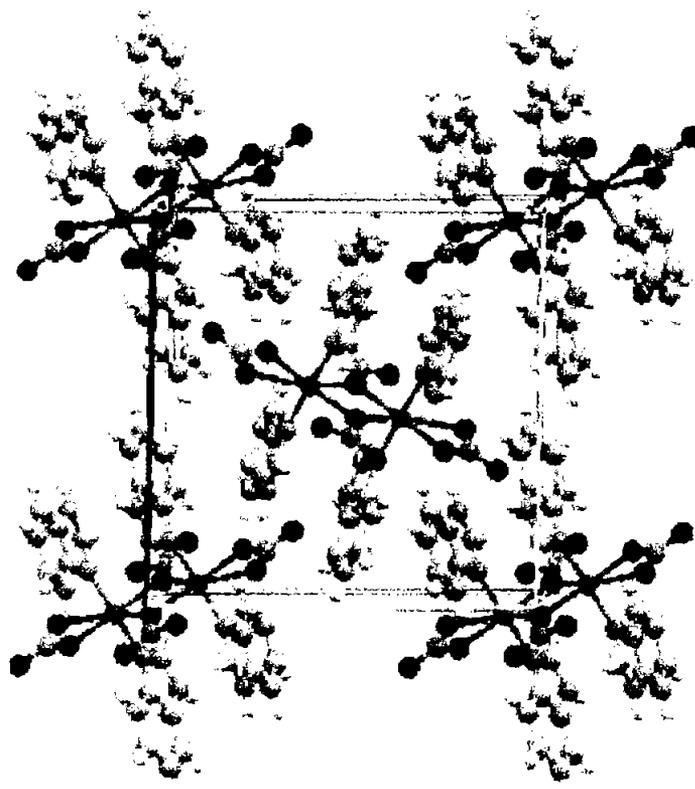


Fig. 4. 49 Celda unitaria de $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2\mu(\text{NO}_3)_2]$.

Su red cristalina se conforma por las interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno entre los protones del grupo del bencimidazol y los

Análisis y descripción de la estructura cristalina

oxígenos de los nitratos, N(11)H(11)—O(1) la distancia que hay entre éstos es de 2.232 Å. También se presentan otros puentes de hidrógeno entre los protones del anillo bencimidazólico y el oxígeno de los nitratos [C(17)H(17)—O(5) = 2.551 Å y C(2)H(2)—O(2) = 2.613 Å], los ángulos de contacto que tiene son de 145° y 125° en promedio, indicando que la estabilización de la red cristalina se debe principalmente al número de puentes de hidrógeno que se dan en cada molécula del compuesto. Igualmente la estructura supramolecular es de 3D, con sus vectores base en: $v_1 = [0, 1, 0]$, $v_2 = [1, 0, 0]$ y $v_3 = [0, 0, 1]$. La figura 4.17 se ilustra en los tres vectores base, en forma de planos, donde se aprecia la tridimensionalidad de la estructura cristalina.

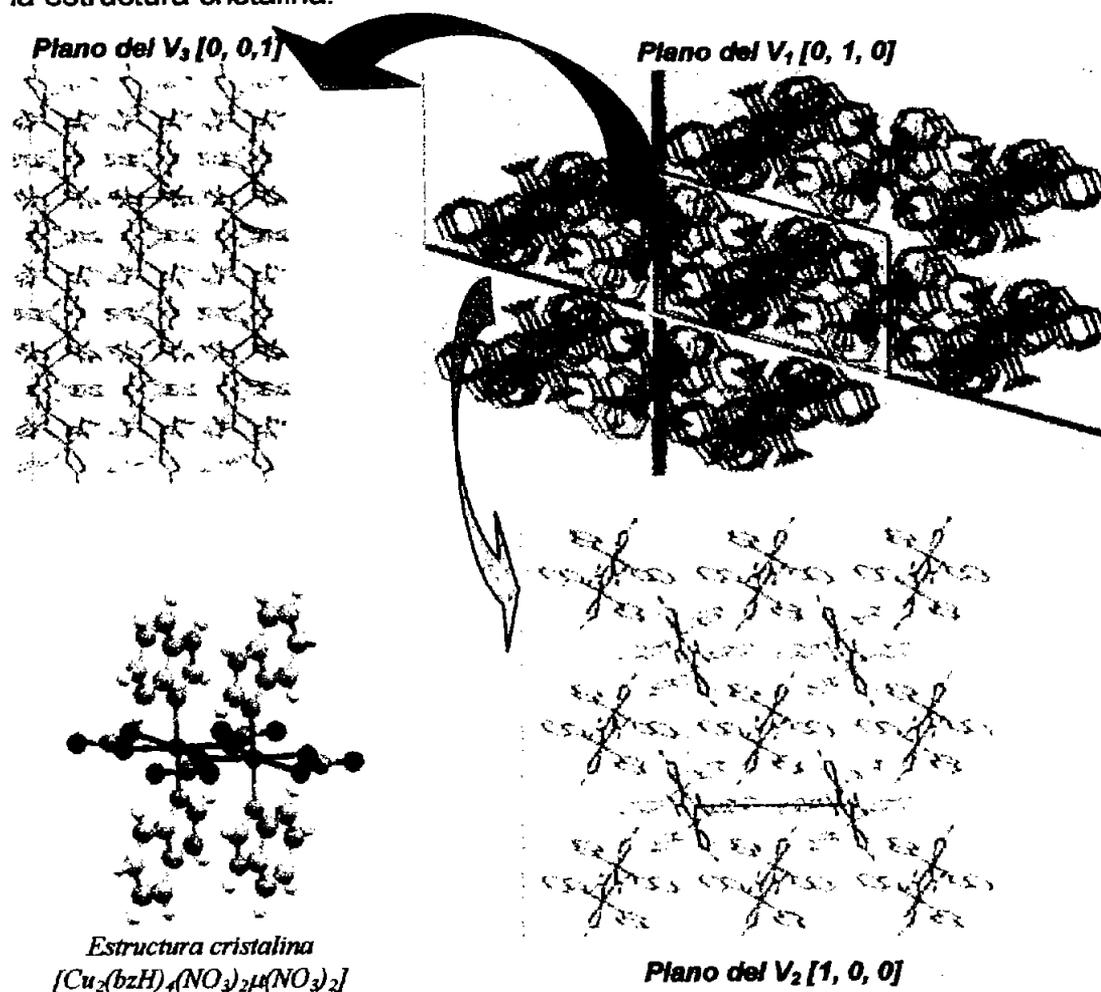


Fig. 4. 50 Vista desde los tres planos formados por los vectores base.

Conclusiones y Perspectivas

En el transcurso de este trabajo se observó que las condiciones de reacción, principalmente la relación estequiométrica y la variación del contraión, tuvieron un papel determinante en el tipo de compuestos que se obtuvieron, monoméricos, diméricos o poliméricos, a la vez que se los iones metálicos estabilizaron diferentes geometrías.

Los resultados de esta investigación muestran que el bencimidazol es muy versátil en su química de coordinación, ya que estabiliza diferentes estructuras y números de coordinación, a la vez que puede actuar como ligante neutro o desprotonándose en medios ligeramente ácidos.

- **Monoméricos:**

- ✓ Cuando se empleó la relación estequiométrica 1:2 (metal:ligante) en las reacciones con cobalto(II) y níquel(II), en donde el contraión es el mismo, ion cloruro, se obtuvieron los compuestos $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{bzH})_4(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuyas geometrías y números de coordinación son diferentes, tetraédrica y pirámide de base cuadrada, respectivamente.
- ✓ Con una relación estequiométrica 1:4 variando el contraión, cloruro o nitrato, se obtuvieron los compuestos $[\text{Co}(\text{bzH})_4]\text{Cl}_2\cdot \text{EtOH}$ y $[\text{Ni}(\text{bzH})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{EtOH}$ con números de coordinación iguales, pero con geometría diferentes, tetraédrica para el primero y cuadrada para el segundo.
- ✓ Con acetato de cobre, en una relación 2:1, se obtiene el compuesto $[\text{Cu}(\text{bzH})_2(\text{OAc})_2]$, que estabiliza una geometría octaédrica.

Conclusiones y

- **Diméricos:**

- ✓ La obtención de este tipo de compuestos se vió favorecida cuando se empleó un exceso de ligante (1:4) en la reacción. Estos compuestos diméricos mostraron ser los más interesantes dado que el tipo de puentes que poseen son poco usuales, como se discute a continuación.
- ✓ En el compuesto $[\text{Cu}_2\mu\text{Cl}(\text{bzH})_8]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, los átomos de cobre(II) presentan una geometría de pirámide de base cuadrada, con un ion cloruro formando un puente entre los dos iones metálicos, el cual es muy raro, únicamente se encontró un ejemplo de este tipo en la literatura, ya que generalmente son dos halógenos los que puentean ambos centros metálicos.
- ✓ En el complejo obtenido a partir de nitrato de cobre(II), $[\text{Cu}_2\mu(\text{NO}_3)_2(\text{bzH})_4(\text{NO}_3)_2]$, se observan dos modos diferentes de coordinación del ion nitrato, la primera en forma de ion bidentado y la segunda como puente monodentado, siendo esta última muy novedosa, ya que no se encontraron ejemplos similares informados en la literatura; la geometría de los átomos de cobre(II) es la de un octaedro distorsionado y su momento magnético efectivo ligeramente bajo, indica que existe un acoplamiento magnético entre los iones metálicos. Es interesante hacer la observación que en este caso, al igual que en el compuestos anterior, su contra partes con cobalto(II) y níquel(II) resultaron ser monoméricos.

Conclusiones

- ✓ Cuando se hace reaccionar el bzH con acetato de cobalto(II) ó níquel(II) los compuestos de coordinación que se obtuvieron, $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$ y $[\text{Ni}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$, son isoestructurales, el grupo de simetría al que pertenecen estos compuestos es inusual ($Aba2$), y al igual que los compuestos anteriores presentan tres puentes entre los dos átomos metálicos, dos moléculas de acetato y una molécula de agua, lo cual no es común. La geometría que mantienen los átomos de cobalto(II) y níquel(II) en estos compuestos es octaédrica y; al igual que en el anterior, se presenta una ligera interacción magnética entre los iones metálicos.

- **Poliméricos:**

- ✓ En las reacciones anteriores a partir de los acetatos metálicos(1:4) se obtienen como subproductos de la reacción los compuestos poliméricos $[\text{M}(\text{bz})_2]$, en donde el ligante se desprotona. Los compuestos dimericos y polimericos se han convertido en compuestos ampliamente estudiados debido a la información que proporcionan tanto en modelos bioquímicos, como en sistemas de corrosión.

Perspectivas

- ✓ En los últimos años se han llevado a cabo estudios en la prevención de la corrosión en placas de cobre, hierro y aleaciones de cromo-níquel-tungsteno en sistemas ligeramente ácidos, por lo que será de gran interés continuar con esta investigación, así como llevar a cabo estudios fisicoquímicos, para contribuir a entender el mecanismo mediante el cual el ligante se comporta como inhibidor de la corrosión,

Anexos

Tabla 1A. Datos cristalográficos del compuesto [Co(bzH)₂Cl₂]

Fórmula Empírica	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ Co N ₄
Color	Azul Oscuro, placas hexagonales
Tamaño del Cristal	0.50 × 0.40 × 0.12 mm ³
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$P \bar{1}$
	$a = 7.4713(12)$ $b = 7.7792(7)$ $c = 13.3329(12) \text{ \AA}$
Dimensión de la Celda Unitaria	$\alpha = 85.785(6)$ $\beta = 86.057(9)$ $\gamma = 82.954(9)^\circ$
Volumen	765.59(16) Å ³
Z	2, 1
Masa Molecular	366.11
Densidad (Calc.)	1.588 g/cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	1.466 mm ⁻¹
F(000)	370
Rango 2θ	5.68 - 57.50°
Num. de reflexiones colectadas	6679
Num. de reflexiones autónomas	3983 ($R_{int} = 2.15 \%$)
Índices R [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 3.66 \%$, $wR_2 = 9.17 \%$
Índices R [todos los datos]	$R_1 = 4.66 \%$, $wR_2 = 9.71 \%$
Datos/Parámetros	3983 / 191
Residuales min./max.	0.439 e.Å ⁻³ , -0.327 e.Å ⁻³

Anexo

Tabla 2A. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(\AA^2)

Átomo	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Co(1)	3657(1)	2528(1)	7387(1)	39(1)
Cl(1)	5224(1)	1203(1)	8658(1)	61(1)
Cl(2)	5158(1)	4547(1)	6507(1)	56(1)
N(1)	3421(3)	-1622(2)	5623(2)	45(1)
C(2)	3726(3)	-891(2)	6453(2)	44(1)
N(3)	3166(2)	798(2)	6422(1)	39(1)
C(4)	1717(3)	2753(3)	5021(2)	45(1)
C(5)	1166(4)	2735(3)	4057(2)	54(1)
C(6)	1335(4)	1201(3)	3552(2)	56(1)
C(7)	2054(3)	-365(3)	3998(2)	50(1)
C(8)	2608(3)	-341(2)	4967(2)	39(1)
C(9)	2448(3)	1179(2)	5479(1)	36(1)
N(11)	-1647(3)	3801(3)	8463(2)	58(1)
C(12)	-268(3)	2839(3)	8006(2)	51(1)
N(13)	1238(2)	3572(2)	7940(1)	43(1)
C(14)	1869(4)	6418(3)	8558(2)	54(1)
C(15)	1040(5)	7853(3)	9041(2)	73(1)
C(16)	-775(5)	8009(4)	9349(2)	75(1)
C(17)	-1860(4)	6757(4)	9203(2)	70(1)
C(18)	-1023(3)	5303(3)	8720(2)	51(1)
C(19)	790(3)	5149(3)	8399(1)	42(1)

Tabla 3A. Distancias de enlace (\AA) para $[\text{Co}(\text{bzH})_2\text{Cl}_2]$

Co(1)-N(13)	2.0034(18)	Co(1)-N(3)	2.0105(17)
Co(1)-Cl(1)	2.2406(7)	Co(1)-Cl(2)	2.2544(7)
N(1)-C(2)	1.326(3)	N(1)-C(8)	1.387(3)
C(2)-N(3)	1.327(2)	N(3)-C(9)	1.398(3)
C(4)-C(5)	1.378(3)	C(4)-C(9)	1.394(3)
C(5)-C(6)	1.402(3)	C(6)-C(7)	1.380(3)
C(7)-C(8)	1.385(3)	C(8)-C(9)	1.397(3)
N(11)-C(12)	1.336(3)	N(11)-C(18)	1.384(3)
C(12)-N(13)	1.317(3)	N(13)-C(19)	1.405(2)
C(14)-C(19)	1.385(3)	C(14)-C(15)	1.388(3)
C(15)-C(16)	1.383(5)	C(16)-C(17)	1.374(5)
C(17)-C(18)	1.402(3)	C(18)-C(19)	1.386(3)

Anexo A

Tabla 4A. Ángulos de enlace (°) para [Co(bzH)₂Cl₂]

N(13)-Co(1)-N(3)	106.21(7)	N(13)-Co(1)-Cl(1)	109.05(5)
N(3)-Co(1)-Cl(1)	110.62(5)	N(13)-Co(1)-Cl(2)	111.21(6)
N(3)-Co(1)-Cl(2)	107.64(5)	Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	111.95(3)
C(2)-N(1)-C(8)	108.03(16)	N(1)-C(2)-N(3)	112.96(19)
C(2)-N(3)-C(9)	104.97(16)	C(2)-N(3)-Co(1)	127.74(15)
C(9)-N(3)-Co(1)	126.35(12)	C(5)-C(4)-C(9)	117.36(19)
C(4)-C(5)-C(6)	121.6(2)	C(7)-C(6)-C(5)	121.6(2)
C(6)-C(7)-C(8)	116.6(2)	C(7)-C(8)-N(1)	132.52(19)
C(7)-C(8)-C(9)	122.43(19)	N(1)-C(8)-C(9)	105.03(18)
C(4)-C(9)-C(8)	120.40(19)	C(4)-C(9)-N(3)	130.56(17)
C(8)-C(9)-N(3)	109.01(16)		
C(12)-N(11)-C(18)	107.8(2)	N(13)-C(12)-N(11)	112.8(2)
C(12)-N(13)-C(19)	105.09(19)	C(12)-N(13)-Co(1)	126.15(15)
C(19)-N(13)-Co(1)	128.63(15)	C(19)-C(14)-C(15)	116.8(3)
C(16)-C(15)-C(14)	121.6(3)	C(17)-C(16)-C(15)	122.3(2)
C(16)-C(17)-C(18)	116.1(3)	N(11)-C(18)-C(19)	105.43(19)
N(11)-C(18)-C(17)	132.7(3)	C(19)-C(18)-C(17)	121.8(3)
C(14)-C(19)-C(18)	121.3(2)	C(14)-C(19)-N(13)	129.8(2)
C(18)-C(19)-N(13)	108.9(2)		

Tabla 5A. Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con H ... A < r(Å) + 2,000 Å y D-H ... A > 110°.

D	H	A	Simetría para A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
N1	H1A	Cl2	x, y-1, z	0.860	2.601	3.271	135.57
N11	H11A	Cl1	x-1, y, z	0.860	2.503	3.258	146.90

D: Átomo Donador

A: Átomo Aceptor

Anexo B

Tabla 1B. Datos cristalográficos del compuesto
 $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{36} \text{H}_{38} \text{Co}_2 \text{N}_8 \text{O}_9$
Color	Placas Rosadas
Tamaño del Cristal	$0.60 \times 0.16 \times 0.06 \text{ mm}^3$
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>Aba</i> 2
Dimensión de la Celda Unitaria	$a = 18.801(2) \text{ \AA}$ $b = 8.834(2) \text{ \AA}$ $c = 23.098(3) \text{ \AA}$
Volumen	$3836.3(12) \text{ \AA}^3$
Z	4, $\frac{1}{2}$
Masa Molecular	844.60
Densidad (Calc.)	1.462 g/cm^{-3}
Coefficiente de Absorción	0.929 mm^{-1}
<i>F</i> (000)	1744
2θ Rango	$4.34 - 50.00^\circ$
Num. de reflexiones colectadas	2715
Num. de reflexiones autónomas	2257 ($R_{\text{int}} = 3.42\%$)
Índices <i>R</i> [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 3.18\%$, $wR_2 = 7.74\%$
Índices <i>R</i> [todos los datos]	$R_1 = 4.27\%$, $wR_2 = 8.69\%$
Datos/Parámetros	2257 / 253
Residuales min./max.	$0.266 \text{ e. \AA}^{-3}$, $-0.268 \text{ e. \AA}^{-3}$

Anexo B

Tabla 2B. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(\AA^2)

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Co(1)	4182(1)	8885(1)	7226(1)	37(1)
O(1)	5000	10000	6744(2)	37(1)
N(1)	4118(2)	4645(5)	6340(3)	67(1)
C(2)	4166(2)	5634(6)	6783(3)	58(1)
N(3)	4202(2)	7048(4)	6609(2)	44(1)
C(4)	4218(2)	8068(7)	5581(2)	59(1)
C(5)	4190(3)	7634(9)	5006(3)	79(2)
C(6)	4115(4)	6098(10)	4853(4)	95(3)
C(7)	4078(3)	4995(9)	5268(4)	84(2)
C(8)	4119(2)	5454(6)	5836(3)	56(1)
C(9)	4179(2)	6964(6)	6003(2)	47(1)
N(11)	2399(2)	6421(5)	7854(2)	53(1)
C(12)	2780(2)	7315(6)	7497(2)	52(1)
N(13)	3381(2)	7791(4)	7732(2)	43(1)
C(14)	3869(3)	7322(6)	8743(2)	52(1)
C(15)	3718(3)	6567(7)	9252(2)	70(2)
C(16)	3100(3)	5708(8)	9319(3)	77(2)
C(17)	2613(3)	5563(7)	8881(2)	65(2)
C(18)	2759(2)	6317(5)	8369(2)	45(1)
C(19)	3381(2)	7182(5)	8291(2)	41(1)
O(21)	3360(1)	9856(4)	6721(1)	45(1)
C(22)	3422(2)	10891(5)	6355(2)	43(1)
O(23)	3999(2)	11569(4)	6244(2)	55(1)
C(24)	2773(3)	11343(8)	6013(2)	68(2)
O(31)	4088(1)	10780(4)	7782(1)	47(1)
C(32)	4443(2)	11953(5)	7881(2)	41(1)
O(33)	5052(2)	12232(4)	7697(2)	54(1)
C(34)	4119(3)	13109(7)	8279(3)	68(2)

Anexo B

Tabla 3B. Distancias de enlace (Å) para $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$

Co(1)-O(33)#1	2.057(3)	Co(1)-O(31)	2.118(3)
Co(1)-O(21)	2.118(3)	Co(1)-O(1)	2.138(2)
Co(1)-N(13)	2.139(3)	Co(1)-N(3)	2.160(4)
O(1)-H(1)	0.80(4)		
N(1)-C(2)	1.348(8)	N(1)-C(8)	1.366(7)
C(2)-N(3)	1.315(7)	N(3)-C(9)	1.402(6)
C(4)-C(9)	1.382(7)	C(4)-C(5)	1.383(8)
C(5)-C(6)	1.410(11)	C(6)-C(7)	1.369(10)
C(7)-C(8)	1.375(9)	C(8)-C(9)	1.393(7)
N(11)-C(12)	1.348(6)	N(11)-C(18)	1.371(6)
C(12)-N(13)	1.322(5)	N(13)-C(19)	1.398(6)
C(14)-C(15)	1.382(8)	C(14)-C(19)	1.396(6)
C(15)-C(16)	1.397(9)	C(16)-C(17)	1.369(8)
C(17)-C(18)	1.386(6)	C(18)-C(19)	1.408(6)
O(21)-C(22)	1.250(5)	C(22)-O(23)	1.266(5)
C(22)-C(24)	1.508(6)	O(31)-C(32)	1.253(6)
C(32)-O(33)	1.246(5)	C(32)-C(34)	1.504(7)

Tabla 4B. Ángulos de enlace (°) para $[\text{Co}_2\mu(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$

O(33)#1-Co(1)-O(31)	96.71(13)	O(33)#1-Co(1)-O(21)	175.22(13)
O(31)-Co(1)-O(21)	87.29(13)	O(33)#1-Co(1)-O(1)	89.60(10)
O(31)-Co(1)-O(1)	90.69(12)	O(21)-Co(1)-O(1)	92.99(11)
O(33)#1-Co(1)-N(13)	89.27(13)	O(31)-Co(1)-N(13)	88.07(13)
O(21)-Co(1)-N(13)	88.24(11)	O(1)-Co(1)-N(13)	178.21(15)
O(33)#1-Co(1)-N(3)	88.67(14)	O(31)-Co(1)-N(3)	174.62(14)
O(21)-Co(1)-N(3)	87.34(13)	O(1)-Co(1)-N(3)	89.47(13)
N(13)-Co(1)-N(3)	91.88(15)		
Co(1)#1-O(1)-Co(1)	117.3(2)	Co(1)#1-O(1)-H(1)	93(4)
Co(1)-O(1)-H(1)	128(4)		

Anexo B

Tabla 4B. Ángulos de enlace (°) continuación.

C(2)-N(1)-C(8)	107.9(4)	N(3)-C(2)-N(1)	112.8(5)
C(2)-N(3)-C(9)	104.7(5)	C(2)-N(3)-Co(1)	120.8(4)
C(9)-N(3)-Co(1)	134.3(4)	C(9)-C(4)-C(5)	118.7(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(7)	C(7)-C(6)-C(5)	121.0(7)
C(6)-C(7)-C(8)	117.1(6)	N(1)-C(8)-C(7)	131.2(6)
N(1)-C(8)-C(9)	105.4(5)	C(7)-C(8)-C(9)	123.4(7)
C(4)-C(9)-C(8)	119.0(5)	C(4)-C(9)-N(3)	131.7(5)
C(8)-C(9)-N(3)	109.3(5)		
C(12)-N(11)-C(18)	107.8(4)	N(13)-C(12)-N(11)	112.9(4)
C(12)-N(13)-C(19)	104.9(4)	C(12)-N(13)-Co(1)	121.5(3)
C(19)-N(13)-Co(1)	132.7(2)	C(15)-C(14)-C(19)	117.3(5)
C(14)-C(15)-C(16)	121.9(5)	C(17)-C(16)-C(15)	121.7(5)
C(16)-C(17)-C(18)	117.0(5)	N(11)-C(18)-C(17)	132.4(5)
N(11)-C(18)-C(19)	105.3(4)	C(17)-C(18)-C(19)	122.3(5)
C(14)-C(19)-N(13)	131.0(4)	C(14)-C(19)-C(18)	119.9(4)
N(13)-C(19)-C(18)	109.1(4)		
C(22)-O(21)-Co(1)	126.8(3)	O(21)-C(22)-O(23)	124.3(4)
O(21)-C(22)-C(24)	118.2(4)	O(23)-C(22)-C(24)	117.5(4)
C(32)-O(31)-Co(1)	136.0(3)	O(33)-C(32)-O(31)	126.2(4)
O(33)-C(32)-C(34)	116.6(4)	O(31)-C(32)-C(34)	117.2(4)
C(32)-O(33)-Co(1)#1	136.8(3)		

Operador de simetría usado en generar átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+2, -z

Tabla 5B. Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con H ... A < r(Å) + 2,000 Å y D-H ... A > 110°.

D	H	A	Simetría para A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O1	H1	O23	-x+1, -y+2, z	0.796	1.848	2.607	158.98
O1	H1	O21	-x+1, -y+2, z	0.796	2.649	3.087	116.48
N1	H1B	O23	x, y-1, z	0.860	1.893	2.736	166.43
N11	H11A	O31	-x+1/2, y-1/2, z	0.860	2.055	2.857	154.92

D: Átomo Donador

A: Átomo Aceptor

Anexo C

Tabla 1C. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Fórmula Empírica	$[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_8\text{Cl}]\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$
Color	Placas Azules
Tamaño del Cristal	$0.4 \times 0.4 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	$P bnm$
Dimensión de la Celda Unitaria	$a = 11.7231(12)$ $b = 22.760(3)$ $c = 49.905(4) \text{ \AA}$
Volumen	$13316(2) \text{ \AA}^3$
Z	8
Masa Molecular	1222.99
Densidad (Calc.)	1.220 g/cm^{-3}
Coefficiente de Absorción	0.846 mm^{-1}
$F(000)$	5016
2θ Rango	$3.56 - 41.98^\circ$
Num. de reflexiones colectadas	8873
Num. de reflexiones autónomas	7231 ($R_{\text{int}} = 6.53\%$)
Índices $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 12.06\%$, $wR_2 = 28.84\%$
Índices R [todos los datos]	$R_1 = 21.16\%$, $wR_2 = 32.60\%$
Datos/Parámetros	7231 / 728
Residuales min./max.	1.74 e.\AA^{-3} , -0.64 e.\AA^{-3}

Anexo C

Tabla 2C. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(Å^2)

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Cu(1)	9381(2)	2535(1)	4244(1)	54(1)
Cu(2)	9452(2)	2657(1)	3155(1)	64(1)
Cl(1)	9374(4)	2586(2)	3717(1)	56(1)
Cl(2)	9402(4)	2494(3)	4986(1)	95(2)
Cl(3)	9539(6)	2683(3)	2500	74(2)
Cl(4)	3517(6)	4398(3)	2500	76(2)
Cl(5)	9820(6)	5894(3)	2500	92(2)
Cl(6) ^(a)	12393(13)	5632(6)	2500	88(4)
Cl(7) ^(b)	9370(40)	4583(17)	2500	180(20)
Cl(8) ^(b)	10720(70)	7727(14)	2500	260(40)
N(1)	9464(15)	4249(6)	4530(3)	82(5)
C(2)	9694(18)	3675(10)	4512(4)	90(7)
N(3)	9145(12)	3388(6)	4321(3)	62(4)
C(4)	7632(15)	3770(8)	4017(4)	73(6)
C(5)	6984(17)	4260(9)	3946(4)	82(6)
C(6)	7152(17)	4793(10)	4068(4)	80(6)
C(7)	8010(20)	4850(7)	4264(4)	91(7)
C(8)	8607(18)	4357(9)	4344(4)	78(6)
C(9)	8434(15)	3812(8)	4226(3)	53(4)
N(11)	6110(13)	2356(6)	4535(3)	73(4)
C(12)	7140(17)	2596(7)	4514(3)	63(5)
N(13)	7698(11)	2405(6)	4300(3)	57(4)
C(14)	7144(14)	1637(7)	3960(3)	62(5)
C(15)	6210(20)	1234(9)	3902(5)	100(8)
C(16)	5217(19)	1220(10)	4047(5)	98(7)
C(17)	5090(17)	1571(9)	4261(5)	96(7)
C(18)	5953(16)	1967(8)	4325(4)	69(5)
C(19)	6985(14)	2008(7)	4182(3)	55(5)
N(21)	9537(16)	794(7)	4478(4)	92(5)
C(22)	9172(18)	1388(9)	4458(5)	86(7)
N(23)	9615(13)	1697(6)	4291(3)	66(5)
C(24)	11125(19)	1391(8)	3952(4)	87(6)
C(25)	11836(19)	913(10)	3877(5)	113(8)
C(26)	11740(30)	386(10)	4001(6)	138(11)
C(27)	11040(20)	258(9)	4217(6)	122(10)
C(28)	10340(20)	731(9)	4278(4)	85(6)
C(29)	10398(16)	1278(7)	4164(4)	63(5)
N(31)	12706(12)	2595(7)	4532(3)	67(4)
C(32)	11626(17)	2402(7)	4500(4)	67(5)
N(33)	11041(11)	2643(6)	4307(3)	52(4)

Anexo C

Tabla 2C. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(Å^2); continuación.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
C(34)	11692(16)	3430(8)	3978(4)	69(5)
C(35)	12639(19)	3775(7)	3908(4)	78(6)
C(36)	13667(16)	3722(10)	4050(5)	91(8)
C(37)	13816(16)	3347(8)	4262(4)	71(6)
C(38)	12863(15)	3010(8)	4330(4)	63(5)
C(39)	11826(14)	3034(7)	4189(3)	49(4)
N(51)	11883(12)	3914(7)	2977(3)	73(4)
C(52)	11415(15)	3377(8)	2961(3)	63(5)
N(53)	10579(12)	3338(5)	3142(3)	59(4)
C(54)	9864(15)	4079(8)	3481(4)	67(5)
C(55)	10051(17)	4664(8)	3574(4)	75(6)
C(56)	10896(19)	5002(7)	3454(5)	87(7)
C(57)	11571(17)	4795(10)	3250(4)	89(7)
C(58)	11392(15)	4242(7)	3162(4)	56(5)
C(59)	10559(15)	3873(7)	3273(3)	54(4)
N(61)	7180(16)	3934(6)	2908(3)	81(5)
C(62)	8181(16)	3616(8)	2922(4)	70(5)
N(63)	8171(12)	3231(5)	3107(3)	55(4)
C(64)	6622(17)	3010(8)	3438(4)	74(5)
C(65)	5560(20)	3194(11)	3508(4)	104(7)
C(66)	4938(19)	3615(12)	3369(5)	107(9)
C(67)	5389(19)	3897(10)	3165(5)	101(8)
C(68)	6470(18)	3726(9)	3103(4)	70(5)
C(69)	7113(16)	3291(8)	3227(4)	57(5)
N(71)	6920(12)	1482(7)	2935(3)	71(4)
C(72)	7503(17)	1999(8)	2942(4)	72(5)
N(73)	8349(11)	1969(6)	3107(3)	61(4)
C(74)	9054(16)	1158(7)	3400(4)	65(5)
C(75)	8793(19)	585(9)	3460(4)	82(6)
C(76)	7920(20)	285(8)	3348(5)	93(7)
C(77)	7181(19)	556(8)	3177(4)	78(6)
C(78)	7422(16)	1098(8)	3112(4)	59(5)
C(79)	8316(16)	1414(7)	3218(4)	55(5)
N(81)	11884(15)	1441(6)	2907(3)	72(5)
C(82)	10824(15)	1737(7)	2916(4)	64(5)
N(83)	10766(12)	2103(6)	3105(3)	57(4)
C(84)	12207(16)	2332(7)	3470(3)	66(5)
C(85)	13291(19)	2191(9)	3559(5)	103(7)
C(86)	13982(17)	1768(9)	3401(6)	107(8)
C(87)	13573(17)	1473(8)	3194(4)	80(6)

Anexo C

Tabla 2C. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(\AA^2); continuación.

Átomo	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
C(88)	12476(16)	1621(8)	3110(3)	61(5)
C(89)	11832(14)	2063(7)	3242(4)	55(5)
O(101)	6250(20)	4890(20)	2500	300(20)

(a) Sitio ocupado por el factor Cl(6): $\frac{1}{2}$

(b) Sitio ocupado por el factor Cl(7) y Cl(8): $\frac{1}{4}$

Tabla 3C. Distancias de enlace (\AA) para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Cu(1)-N(23)	1.941(15)	Cu(1)-N(33)	1.986(13)
Cu(1)-N(3)	1.999(14)	Cu(1)-N(13)	2.014(13)
Cu(1)-Cl(1)	2.635(4)		
Cu(2)-N(83)	2.007(14)	Cu(2)-N(63)	2.004(13)
Cu(2)-N(53)	2.039(12)	Cu(2)-N(73)	2.045(14)
N(1)-C(2)	1.34(2)	N(1)-C(8)	1.39(2)
C(2)-N(3)	1.32(2)	N(3)-C(9)	1.360(19)
C(4)-C(5)	1.40(2)	C(4)-C(9)	1.41(2)
C(5)-C(6)	1.37(2)	C(6)-C(7)	1.40(2)
C(7)-C(8)	1.38(2)	C(8)-C(9)	1.39(2)
N(11)-C(12)	1.329(19)	N(11)-C(18)	1.39(2)
C(12)-N(13)	1.326(18)	N(13)-C(19)	1.365(19)
C(14)-C(19)	1.41(2)	C(14)-C(15)	1.46(2)
C(15)-C(16)	1.37(3)	C(16)-C(17)	1.34(3)
C(17)-C(18)	1.39(2)	C(18)-C(19)	1.41(2)
N(21)-C(28)	1.38(2)	N(21)-C(22)	1.42(2)
C(22)-N(23)	1.21(2)	N(23)-C(29)	1.47(2)
C(24)-C(29)	1.38(2)	C(24)-C(25)	1.42(2)
C(25)-C(26)	1.35(3)	C(26)-C(27)	1.38(3)
C(27)-C(28)	1.39(3)	C(28)-C(29)	1.37(2)

Anexo C

Tabla 3C. Distancias de enlace (Å), continuación.

N(31)-C(32)	1.35(2)	N(31)-C(38)	1.39(2)
C(32)-N(33)	1.31(2)	N(33)-C(39)	1.408(18)
C(34)-C(39)	1.40(2)	C(34)-C(35)	1.40(2)
C(35)-C(36)	1.40(3)	C(36)-C(37)	1.37(3)
C(37)-C(38)	1.40(2)	C(38)-C(39)	1.40(2)
N(51)-C(58)	1.322(19)	N(51)-C(52)	1.342(19)
C(52)-N(53)	1.334(18)	N(53)-C(59)	1.383(18)
C(54)-C(59)	1.40(2)	C(54)-C(55)	1.43(2)
C(55)-C(56)	1.39(2)	C(56)-C(57)	1.37(2)
C(57)-C(58)	1.35(2)	C(58)-C(59)	1.40(2)
N(61)-C(68)	1.36(2)	N(61)-C(62)	1.38(2)
C(62)-N(63)	1.27(2)	N(63)-C(69)	1.38(2)
C(64)-C(65)	1.36(3)	C(64)-C(69)	1.36(2)
C(65)-C(66)	1.39(3)	C(66)-C(67)	1.31(3)
C(67)-C(68)	1.36(3)	C(68)-C(69)	1.39(2)
N(71)-C(72)	1.36(2)	N(71)-C(78)	1.375(19)
C(72)-N(73)	1.29(2)	N(73)-C(79)	1.378(18)
C(74)-C(75)	1.37(2)	C(74)-C(79)	1.38(2)
C(75)-C(76)	1.35(2)	C(76)-C(77)	1.36(2)
C(77)-C(78)	1.31(2)	C(78)-C(79)	1.38(2)
N(81)-C(88)	1.293(18)	N(81)-C(82)	1.414(19)
C(82)-N(83)	1.258(18)	N(83)-C(89)	1.43(2)
C(84)-C(85)	1.38(2)	C(84)-C(89)	1.37(2)
C(85)-C(86)	1.48(3)	C(86)-C(87)	1.32(3)
C(87)-C(88)	1.39(2)	C(88)-C(89)	1.42(2)

Anexo C

Tabla 4C. Ángulos de enlace (°) para $[\text{Cu}_2(\text{bzH})_8\mu\text{Cl}]\cdot\text{Cl}_3\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

N(23)-Cu(1)-N(33)	88.0(6)	N(23)-Cu(1)-N(3)	162.1(6)
N(33)-Cu(1)-N(3)	89.1(6)	N(23)-Cu(1)-N(13)	88.7(6)
N(33)-Cu(1)-N(13)	162.9(6)	N(3)-Cu(1)-N(13)	88.9(6)
N(23)-Cu(1)-Cl(1)	99.5(5)	N(33)-Cu(1)-Cl(1)	98.9(4)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	98.4(4)	N(13)-Cu(1)-Cl(1)	98.2(4)
N(83)-Cu(2)-N(63)	166.0(6)	N(83)-Cu(2)-N(53)	88.6(5)
N(63)-Cu(2)-N(53)	89.2(5)	N(83)-Cu(2)-N(73)	89.4(5)
N(63)-Cu(2)-N(73)	90.8(5)	N(53)-Cu(2)-N(73)	171.5(6)
C(2)-N(1)-C(8)	105.9(16)	N(3)-C(2)-N(1)	115.7(17)
C(2)-N(3)-C(9)	101.4(15)	C(2)-N(3)-Cu(1)	123.4(14)
C(9)-N(3)-Cu(1)	135.1(13)	C(5)-C(4)-C(9)	119.6(18)
C(6)-C(5)-C(4)	121.2(19)	C(5)-C(6)-C(7)	119.6(19)
C(8)-C(7)-C(6)	119.2(18)	C(7)-C(8)-N(1)	135(2)
C(7)-C(8)-C(9)	122(2)	N(1)-C(8)-C(9)	103.3(16)
N(3)-C(9)-C(8)	113.4(17)	N(3)-C(9)-C(4)	128.2(17)
C(8)-C(9)-C(4)	118.3(18)		
C(12)-N(11)-C(18)	108.9(15)	N(13)-C(12)-N(11)	112.1(15)
C(12)-N(13)-C(19)	105.3(13)	C(12)-N(13)-Cu(1)	123.1(12)
C(19)-N(13)-Cu(1)	129.5(12)	C(19)-C(14)-C(15)	115.6(17)
C(16)-C(15)-C(14)	123.3(19)	C(15)-C(16)-C(17)	120(2)
C(16)-C(17)-C(18)	119.2(19)	N(11)-C(18)-C(17)	133.2(19)
N(11)-C(18)-C(19)	103.1(16)	C(17)-C(18)-C(19)	123.4(18)
N(13)-C(19)-C(18)	110.5(15)	N(13)-C(19)-C(14)	131.1(17)
C(18)-C(19)-C(14)	118.3(17)		
C(28)-N(21)-C(22)	104.7(18)	N(23)-C(22)-N(21)	118(2)
C(22)-N(23)-C(29)	100.9(16)	C(22)-N(23)-Cu(1)	126.5(15)
C(29)-N(23)-Cu(1)	132.4(12)	C(29)-C(24)-C(25)	114.8(18)
C(26)-C(25)-C(24)	121(2)	C(27)-C(26)-C(25)	126(2)
C(26)-C(27)-C(28)	111(2)	C(29)-C(28)-N(21)	103.9(19)
C(29)-C(28)-C(27)	125(2)	N(21)-C(28)-C(27)	130(2)
C(28)-C(29)-C(24)	121(2)	C(28)-C(29)-N(23)	112.2(18)
C(24)-C(29)-N(23)	126.5(17)		
C(32)-N(31)-C(38)	105.1(15)	N(33)-C(32)-N(31)	116.2(16)
C(32)-N(33)-C(39)	103.3(13)	C(32)-N(33)-Cu(1)	125.3(12)
C(39)-N(33)-Cu(1)	130.9(11)	C(39)-C(34)-C(35)	117.2(17)
C(36)-C(35)-C(34)	120.6(19)	C(37)-C(36)-C(35)	123.5(19)
C(36)-C(37)-C(38)	115.2(18)	N(31)-C(38)-C(39)	105.9(16)
N(31)-C(38)-C(37)	130.7(18)	C(39)-C(38)-C(37)	123.3(19)

Anexo C

Tabla 4C. Ángulos de enlace (°), continuación.

C(34)-C(39)-C(38)	120.1(18)	C(34)-C(39)-N(33)	130.4(16)
C(38)-C(39)-N(33)	109.4(15)		
C(58)-N(51)-C(52)	112.1(14)	N(53)-C(52)-N(51)	108.8(15)
C(52)-N(53)-C(59)	105.9(14)	C(52)-N(53)-Cu(2)	123.2(12)
C(59)-N(53)-Cu(2)	130.1(12)	C(59)-C(54)-C(55)	117.5(17)
C(56)-C(55)-C(54)	119.2(18)	C(57)-C(56)-C(55)	122.6(17)
C(58)-C(57)-C(56)	118.3(19)	N(51)-C(58)-C(57)	133.5(19)
N(51)-C(58)-C(59)	104.0(14)	C(57)-C(58)-C(59)	122.5(19)
C(54)-C(59)-N(53)	130.9(17)	C(54)-C(59)-C(58)	119.9(17)
N(53)-C(59)-C(58)	109.1(15)		
C(68)-N(61)-C(62)	107.5(16)	N(63)-C(62)-N(61)	112.9(17)
C(62)-N(63)-C(69)	104.7(15)	C(62)-N(63)-Cu(2)	121.8(13)
C(69)-N(63)-Cu(2)	133.3(13)	C(65)-C(64)-C(69)	116(2)
C(64)-C(65)-C(66)	124(2)	C(67)-C(66)-C(65)	121(2)
C(66)-C(67)-C(68)	114(2)	N(61)-C(68)-C(67)	129(2)
N(61)-C(68)-C(69)	103.4(18)	C(67)-C(68)-C(69)	127(2)
C(64)-C(69)-N(63)	131.8(19)	C(64)-C(69)-C(68)	116.7(19)
N(63)-C(69)-C(68)	111.5(17)		
C(72)-N(71)-C(78)	108.5(15)	N(73)-C(72)-N(71)	110.9(16)
C(72)-N(73)-C(79)	106.4(15)	C(72)-N(73)-Cu(2)	121.2(14)
C(79)-N(73)-Cu(2)	132.4(13)	C(75)-C(74)-C(79)	113.7(18)
C(76)-C(75)-C(74)	124(2)	C(75)-C(76)-C(77)	120.6(19)
C(78)-C(77)-C(76)	116.6(19)	C(77)-C(78)-N(71)	132(2)
C(77)-C(78)-C(79)	124.2(19)	N(71)-C(78)-C(79)	103.9(15)
C(78)-C(79)-N(73)	110.3(16)	C(78)-C(79)-C(74)	120.6(16)
N(73)-C(79)-C(74)	129.1(18)		
C(88)-N(81)-C(82)	107.2(14)	N(83)-C(82)-N(81)	112.8(16)
C(82)-N(83)-C(89)	105.6(14)	C(82)-N(83)-Cu(2)	123.4(13)
C(89)-N(83)-Cu(2)	130.7(11)	C(85)-C(84)-C(89)	117.3(19)
C(84)-C(85)-C(86)	119(2)	C(87)-C(86)-C(85)	123(2)
C(86)-C(87)-C(88)	117(2)	N(81)-C(88)-C(87)	131(2)
N(81)-C(88)-C(89)	107.6(16)	C(87)-C(88)-C(89)	121.5(17)
C(84)-C(89)-C(88)	122.2(17)	C(84)-C(89)-N(83)	130.8(17)
C(88)-C(89)-N(83)	106.7(14)		

Anexo C

Tabla 5C. Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de Hidrógeno con H... A < r (Å) + 2,000 Å y D-H... A > 110°.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U
H(77A)	6538	366	3111	94
H(81A)	12095	1188	2789	87
H(82A)	10233	1668	2796	76
H(84A)	11752	2599	3562	80
H(85A)	13581	2358	3715	124
H(86A)	14738	1708	3451	129
H(87A)	13997	1183	3108	96

Anexo D

**Tabla 1D. Datos cristalográficos del compuesto
[Cu₂(bzH)₄(NO₃)₂μ(NO₃)₂].**

Fórmula Empírica	C ₂₈ H ₂₄ Cu ₂ N ₁₂ O ₁₂
Color	Prisma Azul
Tamaño del Cristal	0.38 × 0.26 × 0.26 mm ³
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensión de la Celda Unitaria	<i>a</i> = 8.5818(9)
	<i>b</i> = 13.7878(17)
	<i>c</i> = 14.399(2) Å
Volumen	<i>β</i> = 105.846(10) °
	1639.1(3) Å ³
<i>Z</i>	2, 1/2
Masa Molecular	847.67
Densidad (Calc.)	1.718 g/cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	1.382 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	860
Rango 2θ	4.16 – 54.96 °
Num. de reflexiones colectadas	4968
Num. de reflexiones autónomas	3748 (<i>R</i> _{int} = 2.02 %)
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 3.22 %, <i>wR</i> ₂ = 7.59 %
Índices <i>R</i> [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 4.47 %, <i>wR</i> ₂ = 8.20 %
Datos/Parámetros	3748 / 245
Residuales min./max.	0.240 e.Å ⁻³ , -0.324 e.Å ⁻³

Anexo D

Tabla 2D. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico equivalente ($\times 10^3$)(\AA^2)

Átomo	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
Cu(1)	6146(1)	8885(1)	440(1)	34(1)
N(1)	9616(2)	10372(2)	2484(2)	48(1)
C(2)	8940(3)	9958(2)	1631(2)	45(1)
N(3)	7501(2)	9573(1)	1581(1)	37(1)
C(4)	5938(3)	9530(2)	2845(2)	48(1)
C(5)	6038(4)	9817(2)	3776(2)	64(1)
C(6)	7379(4)	10328(3)	4333(2)	75(1)
C(7)	8664(4)	10563(2)	3987(2)	63(1)
C(8)	8561(3)	10267(2)	3047(2)	44(1)
C(9)	7233(3)	9761(2)	2482(2)	37(1)
N(11)	4162(3)	7738(2)	-2254(1)	49(1)
C(12)	5326(3)	8109(2)	-1537(2)	46(1)
N(13)	4881(2)	8211(1)	-732(1)	39(1)
C(14)	2202(3)	7800(2)	-388(2)	43(1)
C(15)	679(3)	7446(2)	-823(2)	51(1)
C(16)	230(3)	7151(2)	-1792(2)	56(1)
C(17)	1280(3)	7202(2)	-2354(2)	54(1)
C(18)	2825(3)	7564(2)	-1917(2)	42(1)
C(19)	3282(3)	7862(2)	-953(2)	37(1)
N(21)	7044(2)	7133(1)	1294(1)	41(1)
O(1)	5894(2)	7748(1)	1273(1)	41(1)
O(2)	7157(2)	6412(1)	1809(1)	60(1)
O(3)	7986(2)	7317(2)	808(1)	59(1)
N(22)	7431(2)	10020(2)	-774(1)	42(1)
O(4)	6227(2)	10081(1)	-397(1)	40(1)
O(5)	7614(2)	10655(2)	-1330(1)	57(1)
O(6)	8352(2)	9311(1)	-539(1)	56(1)

Anexo D

Tabla 3D. Distancias de enlace (Å) para [Cu₂(bzH)₄(NO₃)₂μ(NO₃)₂].

Cu(1)-N(13)	1.9719(18)	Cu(1)-N(3)	1.9763(18)
Cu(1)-O(1)	2.0217(15)	Cu(1)-O(4)	2.0552(15)
Cu(1)-O(4)#1	2.4725(15)	Cu(1)-O(3)	2.6442(15)
N(1)-C(2)	1.335(3)	N(1)-C(8)	1.379(3)
C(2)-N(3)	1.328(3)	N(3)-C(9)	1.402(3)
C(4)-C(5)	1.377(4)	C(4)-C(9)	1.388(3)
C(5)-C(6)	1.401(4)	C(6)-C(7)	1.367(4)
C(7)-C(8)	1.393(4)	C(8)-C(9)	1.393(3)
N(11)-C(12)	1.328(3)	N(11)-C(18)	1.383(3)
C(12)-N(13)	1.323(3)	N(13)-C(19)	1.406(3)
C(14)-C(15)	1.375(3)	C(14)-C(19)	1.393(3)
C(15)-C(16)	1.403(4)	C(16)-C(17)	1.367(4)
C(17)-C(18)	1.395(3)	C(18)-C(19)	1.397(3)
N(21)-O(2)	1.229(2)	N(21)-O(3)	1.231(2)
N(21)-O(1)	1.295(2)	N(22)-O(5)	1.225(3)
N(22)-O(6)	1.244(3)	N(22)-O(4)	1.295(2)

Operador de simetría usado en generar átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+2, -z

Tabla 4D. Ángulos de enlace (°) para [Cu₂(bzH)₄(NO₃)₂μ(NO₃)₂].

N(13)-Cu(1)-N(3)	177.06(7)	N(13)-Cu(1)-O(1)	91.09(7)
N(3)-Cu(1)-O(1)	90.77(7)	N(13)-Cu(1)-O(4)	88.56(7)
N(3)-Cu(1)-O(4)	89.76(7)	O(1)-Cu(1)-O(4)	175.40(6)
N(13)-Cu(1)-O(4)#1	89.58(7)	N(3)-Cu(1)-O(4)#1	92.18(6)
O(1)-Cu(1)-O(4)#1	103.96(6)	O(4)-Cu(1)-O(4)#1	71.45(6)
C(2)-N(1)-C(8)	107.82(19)	N(3)-C(2)-N(1)	112.6(2)
C(2)-N(3)-C(9)	105.14(19)	C(2)-N(3)-Cu(1)	124.34(16)
C(9)-N(3)-Cu(1)	130.51(14)	C(5)-C(4)-C(9)	117.2(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.7(3)	C(7)-C(6)-C(5)	122.0(3)
C(6)-C(7)-C(8)	116.2(3)	N(1)-C(8)-C(9)	105.8(2)
N(1)-C(8)-C(7)	131.5(2)	C(9)-C(8)-C(7)	122.6(2)
C(4)-C(9)-C(8)	120.4(2)	C(4)-C(9)-N(3)	131.1(2)
C(8)-C(9)-N(3)	108.57(19)		

Anexo D

Tabla 4D. Ángulos de enlace (°) continuación.

C(12)-N(11)-C(18)	108.27(19)	N(13)-C(12)-N(11)	112.8(2)
C(12)-N(13)-C(19)	105.17(18)	C(12)-N(13)-Cu(1)	125.25(16)
C(19)-N(13)-Cu(1)	129.07(14)	C(15)-C(14)-C(19)	117.2(2)
C(14)-C(15)-C(16)	121.6(2)	C(17)-C(16)-C(15)	121.8(2)
C(16)-C(17)-C(18)	116.7(2)	N(11)-C(18)-C(17)	132.9(2)
N(11)-C(18)-C(19)	105.2(2)	C(17)-C(18)-C(19)	121.9(2)
C(14)-C(19)-C(18)	120.7(2)	C(14)-C(19)-N(13)	130.7(2)
C(18)-C(19)-N(13)	108.54(19)		
O(2)-N(21)-O(3)	123.7(2)	O(2)-N(21)-O(1)	118.45(18)
O(3)-N(21)-O(1)	117.84(18)	N(21)-O(1)-Cu(1)	108.44(12)
O(5)-N(22)-O(6)	123.60(19)	O(5)-N(22)-O(4)	119.1(2)
O(6)-N(22)-O(4)	117.27(19)	N(22)-O(4)-Cu(1)	110.61(13)

Operador de simetría usado en generar átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+2, -z

Tabla 5D. Puentes de hidrógeno (Å y °)

Puentes de hidrógeno con H... A < r (Å) + 2,000 Å y D-H... A > 110°.

D	H	A	Simetría para A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
N1	H1A	O2	-x+2, y+1/2, -z+1/2	0.860	2.179	3.037	174.99
N11	H11A	O1	x, -y+3/2, z-1/2	0.860	2.233	2.979	145.09

Referencias

1. J. F. J. Torres-Acosta, U. Azul - Canche, A. J. Aguilar-Caballero, R. I. Rodriguez-Vivas. *Veterinary Parasitology*, 114, (2003), 33-42
2. P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, K. M. Averill, D. M. T. Chan, A. Combs. *Synlett*, No. 5, (2000), 674 - 676
3. C. Bailly, G. Chessari, C. Carrasco, A. Joubert, J. Mann, W.D. Wilson & S. Neidle. *Nucleic Acids Research*, 31(5), (2003), 1514 - 1524.
4. R. Bhattacharya, M. S. Ray, R. Dey, L. Righi, G. Bocelli, A. Ghosh. *Polyhedron*, 21, (2002), 2561 - 2565
5. S. O. Podunavac-Kuzmanovič, V. M. Leovac, N. U. Perišić-Janjić, J. Rogan, J. Balaž. *J. Serb. Chem. Soc.* 64(5-6), (1999) 381 - 388
6. Larisa E. Kapinos, Bin Song, Helmut Sigel. *Inorg. Chim. Acta*, 280, (1998), 50 - 56
7. D. E. Burton, A. H. Lambure, J. C. L. Ludgat, G. T. Newbold, A. Percival, D. T. Sanggers. *Nature*, 208, (1965), 1166
8. Constance M. Smith. *Edit. C. J. Delp, Cap. 9, United State of America*, (1988), 25 -26.
9. F. A. Bassyouni, H. H. Sayed & I. I. Ismail. *AFINIDAD LVIII*, 492, Marzo-Abril (2001), 129-136.
10. M. L. Lewis, L. Ledung, K. T. Carron. *Langmuir*, 9(1), (1993), 186-191
11. R. A. McKinnon. *Aust. J. Hosp. Pharm.*, 30, (2000), 54 - 56.
12. a) R. A. McKinnon, A. M. Evans. *Aust. J. Hosp. Pharm.*, (2000), 30, pp. 102-105, b) R. A. McKinnon, A. M. Evans. *Aust. J. Hosp. Pharm.*, 30, (2000), 146-149
13. G. A. Van Albada, M. T. Lakin, N. Veldman, A. L. Spek, J. Reedijk. *Inorg. Chem.*, 34, (1995), 4910 - 4917
14. J. Valdez, R. Cedillo, A. Hernández-Campos, L. Yépez, F. Hernández-Luis, G. Navarrete-Vázquez, A. Tapia, R. Cortés, M. Hernández, R. Castillo. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12, (2002), 2221
15. J. Velík, V. Baliharová, J. Fink-Gremmels, S. Bull, J. Lamka, L. Skálová. *Research in Veterinary Science*, 76, (2004), 95 - 108

Referencias

16. Leen C. Davidse. *Edit. C. J. Delp, Cap. 10. United State of America, (1988), 23 - 24.*
17. Haruo Yoshimura. *Reproductive Toxicology, 17, (2003), 377 - 385*
18. G. Verdasco, M. A. Martín, B. del Castillo, P. López-Alvarado, J. C. Menéndez. *Analytica Chimica Acta, 303 (1995), 73 - 78*
19. Miki Hasegawa, Franz Renz, Takeshi Hara, Yuko Kikuchi, Yutaka Fukuda, Jun Okubo, Toshihiko Hoshi, Wolfgang Linert. *Mater. Chem. Phys., 277, (2002), 21 - 30*
20. Yuridia Méndez Vidal "El antiparasitario albendazol y su interacción con iones metálicos. Síntesis y caracterización" *Tesis de Licenciatura en Química, 25 de abril del 2003.*
21. G. Osorio-Monreal, G. Canseco-Melchor, I. Velázquez-Montes, F. Marie-Pierre, E. García Baéz, N. Andrade-López, N. Barba-Behrens, R. Contreras. *Heteroatom Chemistry, 10(7) (1999) 577 - 584.*
22. J. M. Grevy, F. Tellez, S. Bernès, H. Nöth, R. Contreras, N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta, 339 (2002) 532- 542,*
23. K. M. Wilcoxon, Y. Zhu, P. J. Connors Jr., J. Saunders, T. D. Gross, Y. Gao, G. J. Reinhart, R. S. Struthers, C. Chen. *Bioorg. Med. Chem. Lett., 12, (2002), 2179 - 2183*
24. M. Sivasankara-Nair, M. A. Neelakantan, S. S. Sunu. *Indian Journal of Chemistry, 38A, December (1999), 1307 - 1309*
25. S. Yurdakul, M. Kurt. *Journal of Molecular Structure, 650, (2003), 181-190*
26. R. Mathur & P. Mathur. *Polyhedron, 17(16), (1998), 2607-2615*
27. G. A. Van Albada, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, M. Biagini-Cingi, A. M. Manotti-Lanfredi, F. Uguzzoli. *Polyhedron, 14(17-18), (1995), 2467 - 2473*
28. T. Pandiyan, M. Palaniandavar, M. Lakshminarayanan, H. Manohar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1992), 3377 - 3384*
29. B. Kwak, K. W. Cho, M. Pyo, M. Soo Lah. *Inorganica Chimica Acta, 290, (1999) 21 - 27*

Referencias

30. H. J. Hoorn, P de Joode, W. L. Driessen, J. Reedijk. *Reactive & Functional Polymers*, 32, (1997), 169 - 178
31. H. J. Hoorn, P de Joode, D. J. Dijkstra, W. L. Driessen, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, J. Reedijk. *J. Mater. Chem.*, 7(9), (1997), 1747-1754
32. T. Pandiyan, S. Berés, C. Duran de Bazúa. *Polyhedron* 16(16), (1997), 2819
33. J. Sundberg, Richard. R. Bruce Martin. *Chemical Reviews*, 74(4), (1974), 471
34. P. Payra, H. Zhang, W. H. Kwok, M. Duan, J. Gallucci, M. K. Chan. *Inorg. Chem.*, 39, (2000), 1076 - 1080
35. H. Keping. L. Qin, Y. Xiangrong, F. Jingli. *Surface & Coatings Technology*, 99, (1998), 326 - 329
36. S. S. Raman, V. P. Nampoori, C. P. G. Vallabhan, N. Saravanan, K. K. Mohammed Yusuff. *Journal Material Science Letter*, 18, (1999), 1887-1889
37. A. A. Aksüt & A. N. Önal. *Corros. Sci.*, 39(4), (1997), 761 - 774
38. K. M. Wilcoxon, Y. Zhu, P. J. Connors Jr., J. Saunders, T. D. Gross, Y. Gao, G. J. Reinhart, R. S. Struthers, C. Chen. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12, (2002), 2179 - 2183
39. R. W. Hay, T. Clifford, P. Lightfoot. *Polyhedron* 17(20), (1998) 3575 - 3581
40. Patricia A. M. Williams, Evangelina G. Ferrer, Karina A. Pasquevich, Enrique J. Baran. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, (2000), 2509 - 2514
41. B. El Mehdi, B. Mernari, m. Traïsnel, F. Bentiss, M. Lagrenée. *Material Chemistry & Physics*, 77, (2002), 489 - 496
42. M. R. Ullah & P. K. Bhattacharya. *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 30A, November (1991), 976 - 978
43. K. F. Khaled. *Electrochimica Acta*, 48, (2003) 2493-2503
44. M. Rogalski, U. Domariska, D. Czyrny, D. Dyczko. *Chemical Physics*, 285, (2002), 355 - 370
45. M. Liu, A. Kira, H. Nakahara, K. Fukuda. *Thin Solid Films*, 295, (1997), 250 - 254

Referencias

46. J.F. Walsh, H.S. Dhariwal, A. Gutiérrez-Sosa, P. Finetti, C.A. Muryn, N.B. Brookes, R.J. Oldman, G. Thornton. *Surface Science*, 415 (1998), 423-432
47. J. Zhang, K-S. Teng, T. J. O'Keefe. *Surface & Coatings Technology*, 89, (1997), 225-232
48. M. Bouayed, H. Rabaâ, A. Srhiri, J.-Y. Saillard, A. Ben Bachir, A. Le Beuze. *Corros. Sci.*, 41, (1999), 501 - 517
49. S. Bilgiç. *Material Chemistry & Physics*, 768, (2002), 51 - 58
50. R. Miranda, H. Rios, F. Delgado, M. Castro, A. Cogordán, M. Salmón. *Applied Catalysis A: General*, 244, (2003), 217-233
51. G. Bereket, E. Hür, C. Öğretir. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 578, (2002), pp. 79 - 88
52. L. M. Vračar, D. M. Dražić. *Corros. Sci.*, 44, (2002), 1669 - 1680
53. H. Keping, L. Qin, Y. Xiangrong, F. Jingli. *Surface & Coatings Technology*, 99, (1998), 326-329
54. A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov. *Corros. Sci.*, 45, (2003), 33 - 58
55. E. Albert Cotton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000), 1961 - 1968
56. R. Subramanian, V. Lakshminarayanan. *Corrosion Science*, 44, (2002), 535 - 554
57. G. P. Cicileo, B. M. Rosales, F. E. Varela, J. R. Vilche. *Corros. Sci.*, 41, (1999), 1359 - 1375
58. M. Padmavathi, S. Satyanarayana. *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 38A, March (1999), pp. 295 - 298
59. C-O. A Olsson, P. Agarwal, M. Frey, D. Landolt. *Corros. Sci.*, 42, (2000), 1197 - 1211
60. E. Geler & D. S. Azambuja. *Corros. Sci.*, 42 (2000) 631 - 643
61. G. N. Mukherjee & H. K. Sahu. *J. Indian Chem. Soc.*, Vol. 77, April (2000), 209 - 212
62. J. P. Collman, M. Zhong, L. Zeng, S. Costanzo. *J. Org. Chem.*, 66(4), (2001), 1528 - 1531
63. M. A. Hosseini, S. Eftekhari. *The Journal of corrosion science and engineering (JCSE)*, Vol. 5, (2004), 15 - 20
64. H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac. *Electrochimica Acta*, Vol. 48, (2003), 985 - 991

Referencias

65. M. Florian, S. Tennyson, *Corrosion Nace*, 27(7), (1971), 289 - 294.
66. T. Hashemi, C. A. Hogarth. *Electrochimica Acta*, 33(8), (1988), 1123 - 1127
67. M. H. Wahdan. *Mater. Chem. Phys.*, 49, (1997), 135 - 140
68. S. M. Mayanna, T.H.V. Setty. *Corros. Sci.* 15 (1975), 625
69. J. Telegdi. A. Shaban, E. Kálmán. *Electrochimica Acta*, 45, (2000), 3639 - 3647
70. D. L. Gallup. *Geothermics*, 31, (2002), 415 - 430
71. Gpe. Osorio Montereal. "Interaccion de iones metalicos con el ligante 2-aminobencimidazol". *Tesis de licenciatura en Química. México 3 de diciembre, 1998, pp. 66.*
72. M. Fleischmann, G. Mengoli, M. M. Musiani, C. Pagura. *Electrochimica Acta*, 30(12), (1985), 1591 - 1602
73. M. Hosseini, S. F. L. Mertens, M. Ghorbani, M. R. Arshadi. *Material Chemistry & Physics*, 78, (2003), 800 - 808
74. D. A. López, S. N. Simison, S. R. de Sánchez. *Electrochimica Acta*, 48, (2003) 845-854
75. M. Goodgame, F. A. Cotton. *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, (1962), 1543
76. E. Sahin, S. İde, M. Kart, Ş. Yurdakul. *J. Mol. Struct.*, 616, (2002), 259 - 264
77. J. D. Crane, E. Sinn, B. Tann. *Polyhedron* 18 (1999), 1527 - 1532
78. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, M. J. Weeks. *J. Chem. Soc. A*, 1125, (1967), 1676
79. M. G. B. Drew, D. H. Templeton, A. Zalkin. *Inorg. Chem.*, 7, (1968), 2618.
80. W. Ludwig, G. Wittmann. *Helv. Chim. Acta*, 47, (1964), 1265
81. M. D. Glonek, C. Curran, J. V. Quagliano. *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, (1962), 2014
82. M. Goodgame, L. I. B. Haines. *J. Chem. Soc. A*, (1966), 174
83. K. S. Bose, B. C. Sharma, C. C. Patel. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, (1970), 1742
84. G. A. Nelson, R. H. Nuttall. *J. Mol. Struct.*, 1, 405 (1964).
85. S. P. Ghosh, L. K. Mishra. *J. Indian Chem. Soc.*, 47, (1970), 1153.
86. A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Belousov, V. N. Babin, G. G.

Referencias

- Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, N. S. Kochetkova. *Inorg. Chim. Acta*, 23, (1977), 155-162
87. Anita Tosik, Maria Bukowska-Strzyżewska. *J. Coord. Chem.* 24, (1991), 113-125
88. R. Boča, M. Vrbová, R. Werner, W. Haase. *Chemical Physics Letters*, 328, (2000), 188-196
89. L. Niu, C. N. Cao, H. C. Lin, G. L. Song. *Corrosion Science*, 40(7), (1998) 1109 - 1117
90. K. Bougrin, a. Loupy, A. Petit, B. Daos, M. Soufiaoui. *Tetrahedron*, 57, (2001), 163
91. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=1H-Benzimidazole>
92. <http://www.chemindustry.com/chemicals/search/B/benzimidazole.asp>
93. <http://toxnet.nlm.nih.gov/index.html>
94. L. E. Kapinos, A. Holý, J. Günter, H. Sigel. *Inorg. Chem.* 40, (2001), 2500 - 2508
95. M. Navarro, L. Canut, A. Carretero, C. Cristofol, F. J. Pérez-Aparicio, M. Arboix, J. Ruberte, *Reproductive Toxicology*, 13, (1999), 295
96. a) A. M. Phillips. *J. Chem. Soc.*, 130, (1928), 172 - 175, b) A. M. Phillips. *J. Chem. Soc.*, 130, (1928), 2393 - 2398.
97. Young K. Yun, John A. Porco, Jr. *Argonaut Technologies*, (2000), CA, APN # 025, pp. 4
98. T. D. Klots, P. Devlin, W. B. Collier. *Spectrochimica Acta Part A*, 53, (1997), 2445
99. S. Mohan, N. Sundaraganesan. *Spectrochim. Acta*, 47A(8), (1991), 1111
100. R. Chang, J. C. Jiang, P. J. Hsieh, H. C. Chang, S. H. Lin. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 46(3), (1999), 417 - 426.
101. I. S. Ahuja, I. Prasad. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12 (1976), 777
102. Robert M. Silverstein & Francis X. Webster. 6° Edición, Edit. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1997, pp. 426
103. Kazuo Nakamoto. Edit. John Wiley & Sons, United State of America, 1986, pp. 484.
104. James E. Huheey, Ellen A. Keiter & Richard L. Keiter. 4° Edición, Edit. OUP- HARLA, pp. 1130

Referencias

105. Joan Ribas Gispert. *Ediciones Omega S.A., España, 2000, pp 653.*
106. A. B. P. Lever. 2° Edición, Elsevier Science Publishers B. V., 1986, Netherland, pp. 863
107. Eiler, J. D. *Biochem Genet, Vol. 9 - 10, No. 13, (1975), pp. 635 - 641.*
108. Rumack, B. H. *Englewood. CO. (2004); CCIS Vol. 121, editions expires, Aug. 2004.*
109. Hall. A. H. & Rumarck B. H. *Englewood. CO. (2004); CCIS Vol. 121, editions expires, Aug. 2004.*
110. Budavari, S. *An Encyclopedia of Chemical Drugs & Biologicals. Whitehouse Station, NJ, Merc*
111. Lide, D. R. Ed. *CRC, 79th Ed. Boca Raton, Fl: CRC Press Inc. 1998 - 1999, 3 - 66.*
112. R. Curini & S. Materazzi. *Thermochemica Acta, 161, (1990), 297 - 307*
113. S. Materazzi, R. Curini & G. D'Ascenzo. *Thermochemica Acta, 286, (1996), 1 - 15*
114. P. Amudha, P. Akilan & M. Kandaswamy. *Polyhedron 18 (1999), 1355 - 1362*
115. Bao-Hui Ye, I. D. Williams, X. Y. Li. *J. Inorg. Biochem., 92, (2002), pp. 128.*
116. Mariana Ruíz Venier. "Compuestos de coordinación del 2-metilimidazol". Tesis de licenciatura en Química, 25 de Enero 2001
117. Nadeshda Cosette Galván Tejada. "2-metil-5nitroimidazo, metronidazol y sus compuestos con iones metálicos". Tesis de licenciatura en Química, 9 de Febrero 2001
118. a) N. Galván-Tejada, N. Barba-Behrens & S. Bernès. *J. Inorg. Biochem, 86 (2001) 228, (10th ICBIC).* b) N. Galván-Tejada, S. Bernès, S. Castillo-Blum, H. Nöth, N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem, 91, (2002), 339-348.*