



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación
de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con el ácido 4,5-imidazoldicarboxílico
y el etil 4-metil 5-imidazolcarboxilato*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

EDGAR OMAR RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis padres:

Vicente C. Rodríguez

Guadalupe Granados

Juana Eva Hernández[†]

- *A mis hermanos(as) y a todos mis familiares que siempre me han apoyado y cuidado; sin ellos esto no hubiera sido posible.*
- *A todos mis amigos y compañeros que han estado conmigo en diferentes etapas de mi vida y que gracias a ellos soy como soy.*
- *A mis compañeros del Lab 211: Dra. Fabiola T., Dra. Gabriela V., Q.Yenny Patricia, I.Q. Francisco Javier, Q. Israel, Q.I. Abdulía, Q. Violeta, Adriana Berenice, Rebeca Alma Lilia, Oliver W., Diana Esmeralda y Patricia Fierro.*
- *A María Elena y su familia que me apoyó en la redacción del trabajo.*
- *Al Dr. Horacio L. por su gran temple y por estarme soportando todos los días en el laboratorio, además de todo el tiempo que dedicó a revisar la tesis.*
- *A mis amigos del Lab 214: Dra. Silvia Elena, Q. Juan, Q. Hiram, Q. Yolia, Q. Sandra, Daniel (Suizo).*
- *A mis amigos químicos(as): Xiomara, Sibila, Jorge, Idanea, Donita y Alejandro Solano.*
- *Y a todos mis amigos SADAPI: Moisés, Hector, Chontal, Escareño, Alma y a todos los compañeros que por falta de espacio no puedo nombrar.*
- *A la UNAM por todo lo que me ha dado y a los compañeros que participaron en la huelga del 99. A todos mil gracias.*

Agradecimientos.

A la Dra. Noráh Barba Behrens por todo su apoyo académico, paciencia, asesorías y el conocimiento aportado en la realización de esta tesis.

Al Dr. Sylvain Bernès Flouriot, por la obtención de las estructuras de rayos-X que aparecen en este trabajo.

A la Q. Maricela Gutiérrez Franco, por la obtención de todos los espectros de Infrarrojo, además de su comprensión y amistad.

A la Q. Margarita Portilla Bauza y la Q. Elvia del Socorro Reynoso Herrera por la obtención de los termogramas y por toda su paciencia.

A la Q.F.B. Nayeli López, Q.F.B. Yeni Islas Fonseca y Q. Margarita Guzmán, por la determinación de análisis elemental orgánico y por todo su apoyo al correr las muestras del laboratorio 211.

Al Q. Alejandro Solano Peralta, por la obtención de todos los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica, además de su paciencia y amistad.

A la Biol. Patricia Fierro, por el gran apoyo que nos brinda día a día a nivel académico e investigación como personal, mil gracias.

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

Al proyecto DGAPA IN211803 por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

A CONACYT 41128-Q por el apoyo económico brindado para la adquisición del equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica.

ÍNDICE

Simbología.....	4
Resumen.....	5
1 Introducción.....	7
2 Ligantes.....	18
Características generales del emizco	20
Características generales del H ₂ imdc	27
3 Objetivos.....	34
4 Desarrollo Experimental.....	36
Reactivos.....	37
Instrumentación.....	37
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación de emizco.....</i>	<i>39</i>
Síntesis de los compuestos de coordinación de cobre(II).....	40
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación de H₂imdc.....</i>	<i>42</i>
Síntesis de los compuestos de coordinación de cobalto(II).....	42
Síntesis de los compuestos de coordinación de níquel(II).....	43
Síntesis de los compuestos de coordinación de cobre(II).....	44
Síntesis de los compuestos de coordinación de zinc(II).....	45
<i>Método general de síntesis para el compuesto mixto de cobre(II).....</i>	45

5 Resultados y Discusión: Compuestos de coordinación con emizco.....	47
Compuesto de coordinación: $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$	48
Compuestos de coordinación: <i>cis</i> - $[\text{Cu}(\text{emizco})_2\text{X}_2]$	57
Compuesto de coordinación: <i>trans</i> - $[\text{Cu}(\text{emizco})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2]$	70
Compuesto de coordinación: $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]$	83
6 Resultados y Discusión: Compuestos de coordinación con H₂imdc.....	87
Compuestos de coordinación: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	88
Compuestos de coordinación: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$	97
Compuestos de coordinación: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	104
7 Resultados y Discusión: Compuesto de coordinación mixto.....	111
8 Conclusiones.....	119
9 Bibliografía.....	122
Anexo 1.....	I
Anexo 2.....	X
Anexo 3.....	XXIX

SIMBOLOGÍA

[H ⁺]	Concentración del ion hidronio
[ka]	Constante de acidez
Å	Angstrom
CCl ₄	Tetracloruro de carbono
DMSO	Dimetil sulfóxido
Emizco	Etil 5-metil-4-imidazolcarboxilato, 4-metil-5-imidazolcarboxilato de etilo
EtOH	Etanol
G	Intensidad de campo magnético en Gauss
g	Gramo
GHz	Gigahertz
H ₂ imdc	Ácido 4,5-imidazoldicarboxílico
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia
IR	Infrarrojo
K	Grados Kelvin
M	Molaridad
MB	Magnetones de Bohr
MeOH	Metanol
Mizco	5-Metil-4-imidazolcarboxilato
mL	Mililitro
mMol	Milimol
N	Nitrógeno
N,N-DMF	N,N-dimetilformamida
Na ₂ imdc	4,5-imidazol dicarboxilato disódico
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono-13
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno-1
°C	Grado celsius
pH	-log [H ₃ O ⁺]
pKa	-log [Ka]
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
TNF	Factor de necrosis tumoral
USAI	Unidad de servicio y apoyo a la investigación
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano
μ _{ef}	Susceptibilidad magnética efectiva

Resumen:

En este trabajo de tesis se presentan los compuestos de coordinación obtenidos de los ligantes etil-5-metil-4-imidazolcarboxilato (emizco), ácido 4,5-imidazoldicarboxílico (H₂imdc) con diferentes sales metálicas.

Se obtuvieron los compuestos de coordinación con las sales de Cu²⁺ y el emizco: [Cu(emizco)Cl₂], *cis*-[Cu(emizco)₂X₂] (X= Cl⁻, Br⁻), *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂ y [Cu(mizco)₂]. Se obtuvieron las estructuras de rayos-X, excepto la de [Cu(mizco)₂]. Estos compuestos se sintetizaron al variar únicamente la relación estequiométrica metal:ligante; en donde se observó, que un exceso de sal metálica provoca que se hidrolice el grupo éster para formar un compuesto en donde el oxígeno del grupo carboxilato y el nitrógeno del anillo imidazólico se coordinan al átomo metálico de cobre(II).

Con H₂imdc se sintetizaron los siguientes compuestos: [Co(H₂imdc)₃]Cl₂·0.5H₂O, [Co(H₂imdc)₂Br₂]·5.5H₂O, [Ni(H₂imdc)₃]Cl₂·1.5H₂O, [Ni(H₂imdc)₃]Br₂, [Cu(H₂imdc)Cl₂]·4.5H₂O y [Cu(H₂imdc)₂Br₂]·3.5H₂O.

Por último, se obtuvo el compuesto mixto [Cu(H₂imdc)(mizco)(H₂O)Cl]·0.5H₂O, a partir de los dos ligantes, en donde el grupo éster del emizco se hidrolizó debido al medio ácido en que se lleva a cabo esta reacción.

De los resultados obtenidos, se puede concluir que los compuestos con H₂imdc se coordinan a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxílicos y por el átomo de nitrógeno del anillo imidazólico; mientras que el emizco se coordina tanto por el nitrógeno imidazólico como por el oxígeno del grupo éster, actuando como ligantes bidentados.

La caracterización de todos los compuestos se realizó por medio de diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas como análisis elemental, espectroscopía electrónica, resonancia paramagnética electrónica, termogravimetría, espectroscopía infrarroja, susceptibilidad magnética y difracción de rayos-X.

A partir de este trabajo se publico el artículo que se encuentra en el anexo 1.



1. INTRODUCCIÓN



En la actualidad hay diversas áreas de investigación en la química donde se llevan a cabo avances muy importantes; una de ellas es la química bioinorgánica, que trata del estudio de la reactividad química de algunos metales de transición que son elementos esenciales junto con compuestos inorgánicos que son de importancia en los sistemas biológicos.

Un elemento *esencial* es aquel de cuya presencia se requiere de dicho elemento para que el sistema biológico del ser vivo pueda funcionar adecuadamente. Un ejemplo de esto son algunos elementos de transición, que debido al papel que juegan, son necesarios en el metabolismo de los seres vivos. Se encuentran en cantidades muy pequeñas ya sea como trazas, microtrazas o ultramicrotrazas.

A su vez, dentro de los metales de transición también existen algunos elementos denominados elementos *tóxicos* cuya presencia en los seres vivos perturba seriamente su metabolismo originando intoxicación aguda ó crónica con sólo una pequeña cantidad.

Por último, hay otros elementos de transición que se usan para el tratamiento y diagnóstico de ciertas enfermedades¹.

En la actualidad se sabe que existen 30 elementos que son esenciales para la vida; algunos de ellos son: sodio, magnesio, calcio, potasio, manganeso, hierro, cobalto, cobre, zinc, cadmio, boro, silicio, molibdeno, fósforo y selenio^{2,3}, los cuales se encuentran presentes en todos los organismos vivos.

Una cualidad que poseen algunos elementos esenciales, radica en que estos átomos tienen propiedades redox para formar iones metálicos, cuyo estado de oxidación sirve para controlar e inhibir diversos procesos biológicos.

La mayoría de las moléculas que acompañan a los metales de transición esenciales, tienen la característica general de poseer pares de electrones disponibles, para formar enlaces con los metales esenciales. Las moléculas que forman enlaces con los metales de transición reciben el nombre de ligantes (figura 1.1).

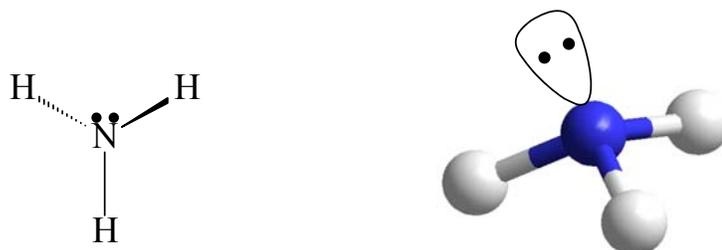


Figura 1.1. Estructura química de un ligante (NH_3 , amoníaco).

Cuando se crea un enlace de coordinación y los ligantes quedan unidos al ion metálico, se dice que ha formado un compuesto de coordinación y pueden tener diversas geometrías como son: lineal, trigonal, tetraédrica, plana cuadrada, bipirámide trigonal, octaédrica, etcétera^{3,4}. Un ejemplo de estos compuestos se ilustra en la figura 1.2.

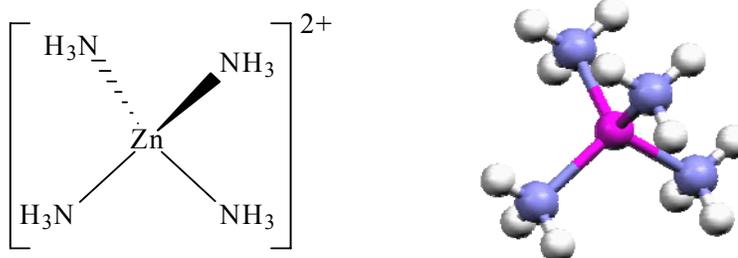


Figura 1.2. Estructura del compuesto de coordinación: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

La geometría que pueden adoptar dichos compuestos, es de gran importancia debido a que en las investigaciones realizadas en los últimos años sobre los compuestos de coordinación de “los elementos esenciales en los seres vivos”, han mostrado que existe una relación muy estrecha entre la función que desempeña el ion metálico en los sistemas biológicos y el tipo de geometría que presentan¹, y a su vez dicha geometría

está en función, tanto del ion metálico como de las propiedades químicas del ligante al cual se coordina^{1,5}.

Hay compuestos de coordinación que contienen ligantes de interés biológico como los fármacos, un ejemplo de ello son los compuestos con derivados del ácido salicílico, en los cuales se observa un cambio significativo en su actividad farmacológica al formar compuestos de coordinación con cobre(II). La actividad aumenta varias veces en comparación a la actividad que presenta el ácido salicílico por sí mismo; en forma simultánea se observa que el compuesto de coordinación presenta una menor toxicidad comparado con la toxicidad del ácido salicílico⁶⁻⁸.

Otro ligante con importancia biológica es el imidazol (figura 1.3), que es una molécula heterocíclica aromática, se encuentra formada por un anillo plano de cinco miembros con tres átomos de carbono y dos átomos de nitrógeno en la posición 1 y 3; estos átomos de nitrógeno son equivalentes porque poseen un par de electrones libres (correspondientes a cada nitrógeno) fuera del sistema aromático, dando como resultados un tautómero entre N(1)--H--N(3); además de conferirle al anillo imidazólico la posibilidad de formar compuestos de coordinación con iones metálicos^{9,10}.

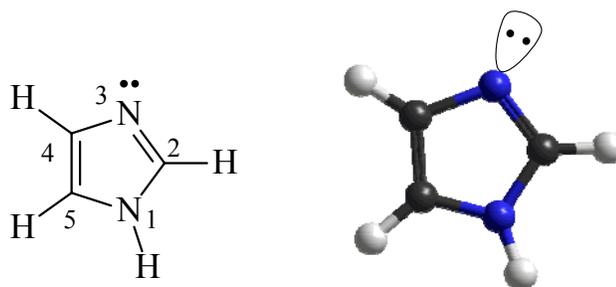


Figura 1.3. Estructura del imidazol.

En la bibliografía se informa que los imidazoles presentan diversas propiedades entre ellas ópticas, catalíticas, electroquímicas, dieléctricas, piroeléctricas y fotoeléctricas¹¹, y gracias a estas propiedades los imidazoles son usados para la construcción de celdas

solares¹², como soporte para electroforesis¹³ y HPLC¹⁴, como agentes promotores para mejorar el rendimiento de algunas reacciones de esterificación por microondas¹⁵, anticorrosivos^{16,17}, además de ser usados como catalizadores metalomicelares para algunos mecanismos de reacción¹⁸, entre otros ejemplos se han realizado diversos estudios en donde han comprobado que los imidazoles son excelentes anticorrosivos; ya que protegen al cobre metálico de la corrosión originada por la acción del medio ambiente, o en medios salinos como agua de mar y ataques derivados por bajas concentraciones de algunos ácidos. El efecto anticorrosivo de los imidazoles se observa cuando los átomos de cobre (que se encuentran sobre la superficie del metal), se coordinan a los anillos imidazólicos formando una delgada capa protectora sobre la superficie del metal, evitando de esa manera su deterioro^{16,17}. Por otro lado se ha informado que el 1-etil-3-metilimidazol tetrafluoroborato es utilizado como una sal fundida a temperatura ambiente, cuya estructura química permite su aplicación en el diseño de nuevos electrolitos en electroquímica¹⁹.

Otras propiedades que presentan los imidazoles es su actividad biológica, ya que son parte fundamental de diversas moléculas orgánicas y biomoléculas, que desempeñan una gran diversidad de funciones a nivel bioquímico en los seres vivos²⁰⁻²³. Tal es el caso de la teobromina y la cafeína que se encuentran incluidas dentro de algunos alimentos como son el chocolate, el café, el mole, etcétera. Un ejemplo de lo anterior es la teobromina, que es un diurético, también es un estimulante cardiaco y vasodilatador, además de ser el precursor bioquímico de la síntesis de la cafeína dentro del cuerpo humano. El papel que juega la cafeína en el cuerpo humano es muy conocido, ya que es un estimulante del sistema nervioso central y ayuda por tanto a mantener nuestro organismo en estado activo (figura 1.4)²⁴.

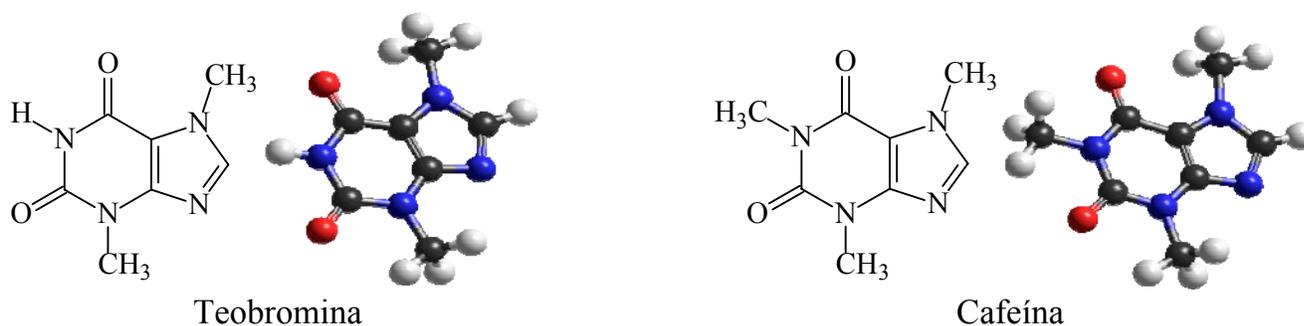


Figura 1.4. Estructura química de la cafeína y la teobromina.

Hoy en día se sabe que también en las metaloproteínas se encuentran imidazoles que juegan roles muy importantes^{25,26,27}. Un tipo de metaloproteínas es la mioglobina; que es la encargada de almacenar el oxígeno en las células hasta que es requerido por el sistema metabólico. La mioglobina se encuentra integrada por un grupo hemo (figura 1.5) el cual es un macrociclo que contiene varios átomos de nitrógeno, lo que permite que un átomo de hierro se coordine formando un enlace muy fuerte con el grupo hemo. Cabe destacar que en la quinta posición se encuentra un nitrógeno imidazólico correspondiente al aminoácido histidina que está coordinado al átomo de hierro^{28,3}.

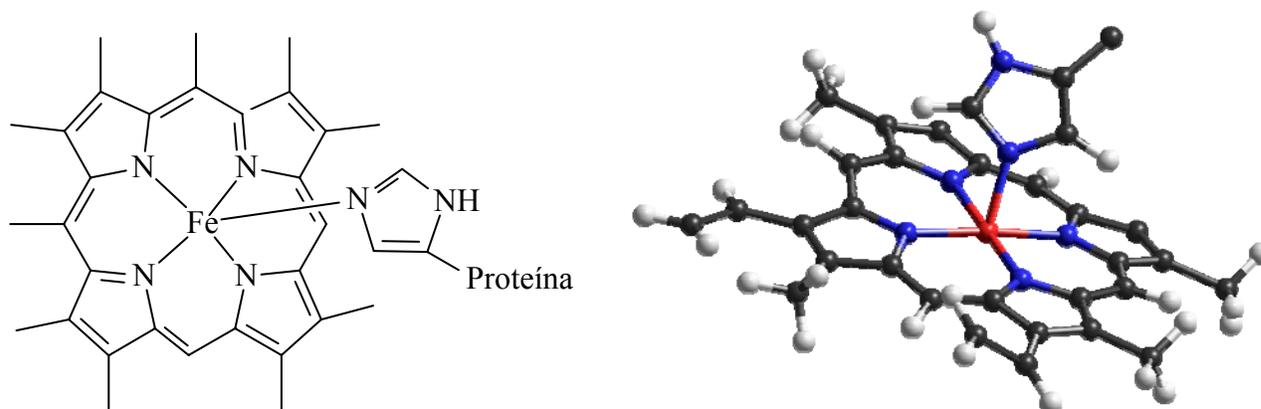


Figura 1.5. Estructura química del grupo hemo y de la histidina coordinados al hierro(II).

También hay otros derivados como es el caso de los bencimidazoles (figura 1.6), que son compuestos activos involucrados en una gran variedad de usos como: fungicidas,

bactericidas, herbicidas, anticorrosivos, antibióticos, antihelmínticos además de usarse para el tratamiento de la amibiasis²⁹.

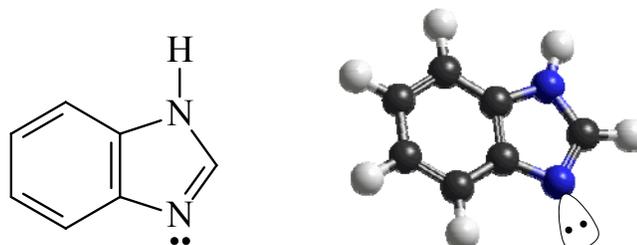


Figura 1.6. Bencimidazol.

Aquí se puede mencionar el caso del 2-aminobencimidazol (figura 1.7) el cual es un buen inhibidor en la corrosión de hierro³⁰. También algunos compuestos de coordinación dinucleares de hierro con el bis(bencimidazol-2-il-metil)amina, son utilizados en el modelaje de la proteína hemeritina, la cual participa en el transporte de oxígeno en los invertebrados marinos³¹.

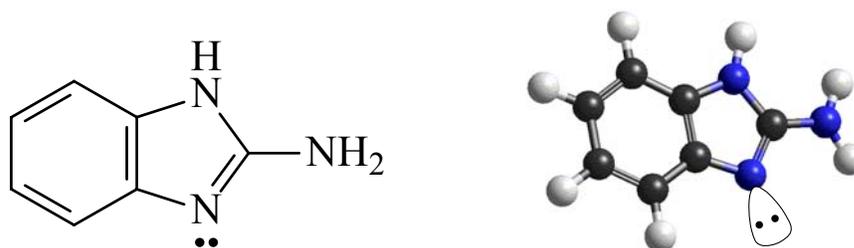


Figura 1.7. 2-aminobencimidazol.

Otros derivados imidazólicos de gran importancia son aquéllos que se usan para el tratamiento contra el cáncer, tanto en animales como en seres humanos³²; se ha observado que el compuesto de coordinación *cis*-Pt(NH₃)(etanidazol)Br₂³³ tiene buena actividad contra el cáncer, además de tener una baja toxicidad en comparación con el cisplatino (figura 1.8), el cual ha sido usado durante varios años para el tratamiento contra el cáncer.

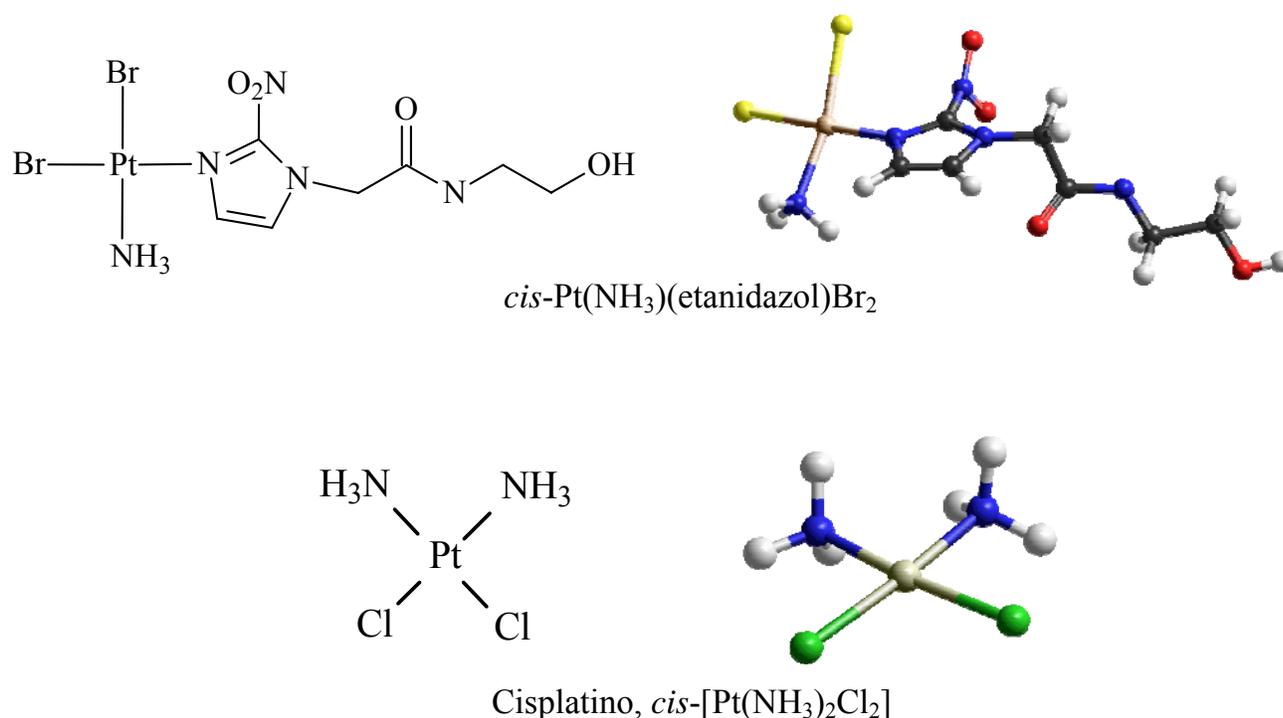
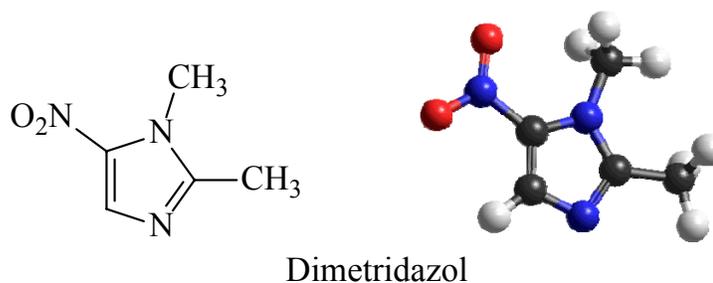


Figura 1.8. Estructuras químicas de compuestos anticancerígenos.

Se sabe que cuando los derivados imidazólicos tienen un grupo nitro su actividad biológica es efectiva en animales, por ende, su uso se ha enfocado en la medicina veterinaria, por ejemplo los 5-nitroimidazoles se usan para la prevención y tratamiento de la histomoniasis (enfermedad de los granos) que afecta principalmente a las aves y debido a esto los 5-nitroimidazoles se usan como aditivo de alimentos en la producción de estos animales³⁴. Esto se debe a que este tipo de nitroimidazoles actúan de forma específica suprimiendo a la *Histomona meleagridis*, la cual es el agente causante de la histomoniasis, ejemplos son el dimetridazol, ronidazol, metronidazol entre otros (figura 1.9)³⁴⁻⁴¹.



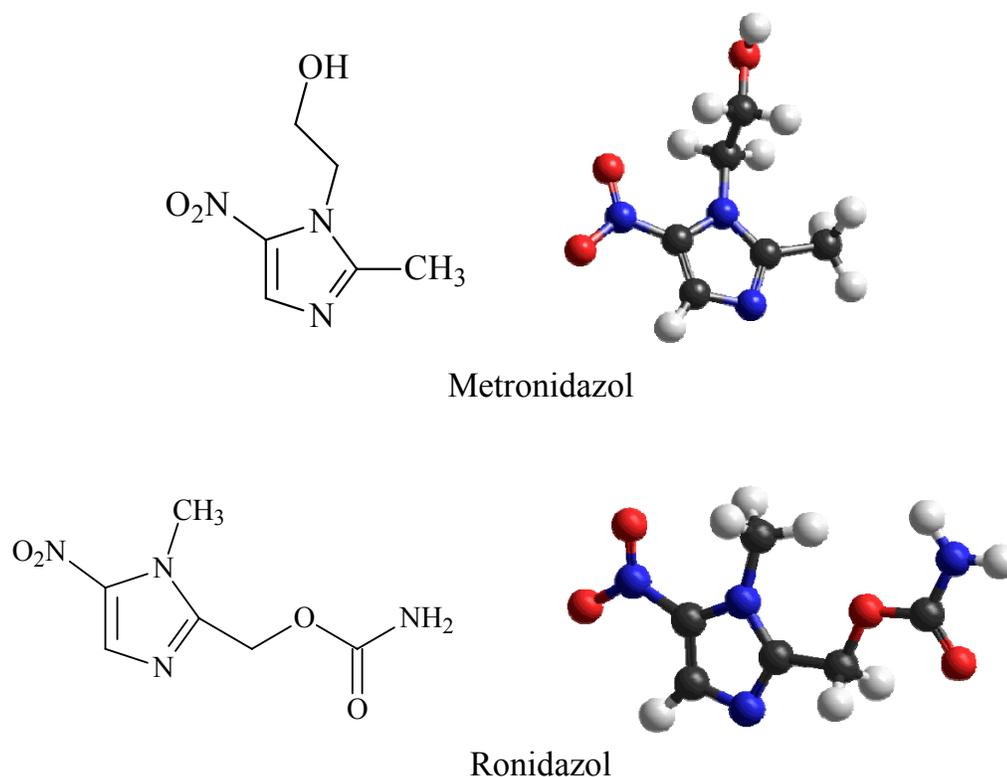


Figura 1.9. Estructura química de algunos derivados nitroimidazólicos.

Además el metronidazol [1-(β-hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol] es usado para el tratamiento de enfermedades derivadas de protozoarios anaeróbicos e infecciones bacteriológicas, debido a que su mecanismo de acción se encuentra a nivel de ADN³⁶; además se usa como fármaco para el tratamiento de la tricomonosis urogenital⁴⁰ en humanos. Sin embargo en México se han estudiado los efectos tóxicos del metronidazol en niños y personas jóvenes encontrando que al ser expuestos estos pacientes en repetidas ocasiones a este fármaco, presentan diversos efectos críticos colaterales, los cuales pueden ser alteraciones neurológicas afectando el ritmo cardíaco, lo que se puede atribuir a la formación de compuestos de coordinación del metronidazol con los iones de calcio al interaccionar el metronidazol con el sistema nervioso central. Además es un posible agente cancerígeno ya que en animales se observa la formación de tumores en roedores y de mutaciones en bacterias (figura 1.9)⁴².

Otro derivado imidazólico que sirve para el tratamiento de cáncer de mama en mujeres posmenopáusicas, es el Fadrozol que es un fármaco alternativo, que tiene la gran ventaja de tener una muy baja toxicidad⁴³; la estructura química de este anticancerígeno se presenta en la figura 1.10.

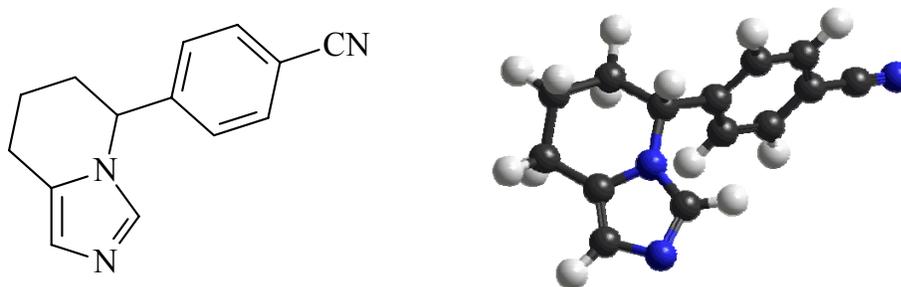


Figura 1.10. Fadrozol.

Los compuestos de coordinación no sólo se limitan a un ion metálico con un ligante pequeño, sino que en los organismos vivos, las reacciones de coordinación se llevan a cabo con un gran número de proteínas o enzimas, las cuales sólo pueden funcionar cuando presentan un ion metálico en su centro activo. Estos compuestos reciben el nombre de metaloenzimas y en el caso de las proteínas reciben el nombre de metaloproteínas. Un gran número de metaloenzimas y metaloproteínas presentan al aminoácido histidina en sus sitios activos por lo que es importante el estudio de los compuestos de coordinación con los imidazoles y sus derivados¹.

Por tanto, nuestro grupo de trabajo se ha dedicado a la investigación de compuestos de coordinación con diferentes iones metálicos y distintos derivados imidazólicos.

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de los nuevos compuestos de coordinación de Cu^{2+} con el etil-4-metil-5-imidazolcarboxilato (**emizco**); así como con el ácido 4,5-imidazoldicarboxílico (**H₂imdc**) y los iones metálicos Co^{2+} ,

Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} , con el objeto de investigar la influencia de los grupos carboxílicos en la química de coordinación de estos derivados imidazólicos.



2. LIGANTES



Los imidazoles con sustituyentes carboxílicos poseen propiedades interesantes como son la formación de puentes de hidrógeno, entre los oxígenos de un grupo carboxílico y los átomos de hidrógeno de la molécula vecina, que en muchos casos llegan a formar polímeros (figura 2.1)⁴⁶. Así como la capacidad de actuar como ligantes monodentados o bidentados, en este último caso se ha demostrado la formación de anillos quelato de 5 miembros con el ion metálico, los cuales suelen ser muy estables^{1,2,44,45}. Estas propiedades químicas se deben a que estos derivados imidazólicos tienen un tamaño pequeño, son moléculas planas, presentan poco impedimento estérico, además de que el grupo carboxílico proporciona sitios donadores de electrones los cuales son usados al momento de coordinarse al ion metálico³.

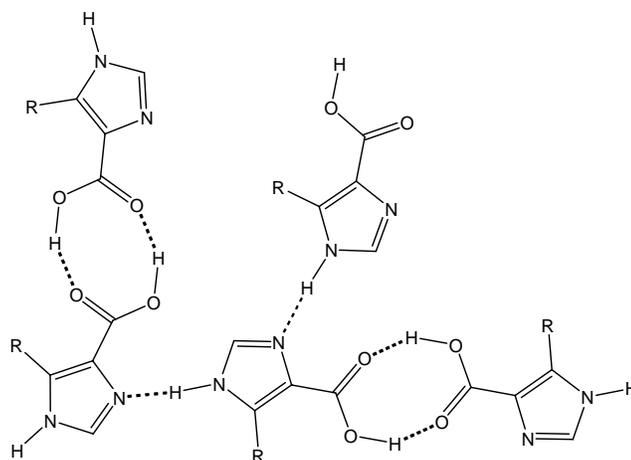


Figura 2.1. Ejemplificación de los posibles puentes de hidrógeno de un ácido dicarboxílico.

La participación de los puentes de hidrógeno en los derivados imidazólicos es de gran importancia química, ya que constituyen la herramienta fundamental para la construcción de estructuras multidimensionales, como es el caso de proteínas, enzimas, ADN, ARN, metaloproteínas, etcétera.

Caracterización del emizco⁵⁴.

El ligante etil 5-metil-4-imidazolcarboxilato (figura 2.2), es un compuesto derivado del imidazol; cuya síntesis se encuentra informada en la literatura⁴⁷. Es usado como un intermediario importante en la síntesis de compuestos con actividad farmacológica¹³ y entre otras cosas también se usa como anticorrosivo en los circuitos electrónicos.

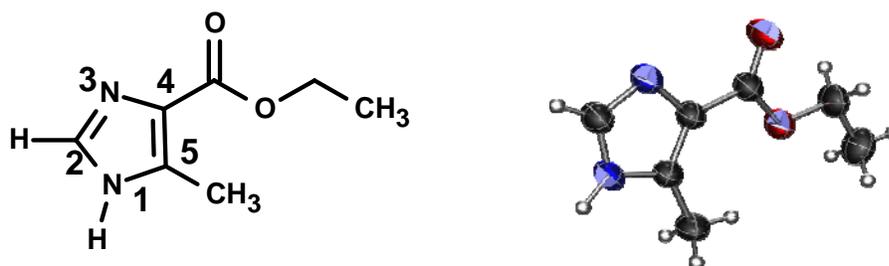


Figura 2.2. Estructura ORTEP del etil 5-metil-4-imidazolcarboxilato (**emizco**) obtenidas por difracción de rayos-X con un nivel del 30 % de probabilidad⁵⁴.

Es un sólido blanco, soluble en metanol y cloroformo, poco soluble en etanol, acetona y nitrometano e insoluble en agua, DMSO, CCl₄, N,N-DMFA, acetato de etilo, éter y benceno. Su fórmula mínima es C₇H₁₀N₂O₂, con un peso molecular de 154.17 g/mol con núm. CAS: 51605-32-4 y su punto de fusión es de 204 – 206 °C^{47,52,53}.

En un estudio en disolución de compuestos de coordinación con cobre(II)⁵³, se observó que éstos estabilizan geometrías octaédricas en disolución acuosa y DMSO, así como que dichos compuestos presentan cambios, al variar el pH entre 7.0 y 8.0, ya que el emizco se desprotona dando como resultado compuestos inestables en disolución acuosa. Otra característica química del emizco es su capacidad para hidrolizarse y formar la especie 5-metil-4-imidazolcarboxilato que de ahora en adelante sólo se le llamará **mizco**^{53,54}.

En un trabajo previo de nuestro grupo de investigación⁴⁴, se obtuvieron compuestos de coordinación octaédricos con Co^{2+} y Ni^{2+} , en donde se estudió su actividad en la fotosíntesis encontrándose que son inhibidores del flujo de electrones.

A continuación se presenta la caracterización del emizco por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas.

Como primer paso el emizco se caracterizó por análisis elemental cuyos resultados se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Análisis elemental del emizco ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$).

Experimental (Calculado)		
%C	%N	%H
54.41 (54.54)	18.15 (18.17)	6.51 (6.54)

En la figura 2.3 se presenta el espectro IR del emizco, y la asignación de las bandas más importantes se muestran en la tabla 2.2.

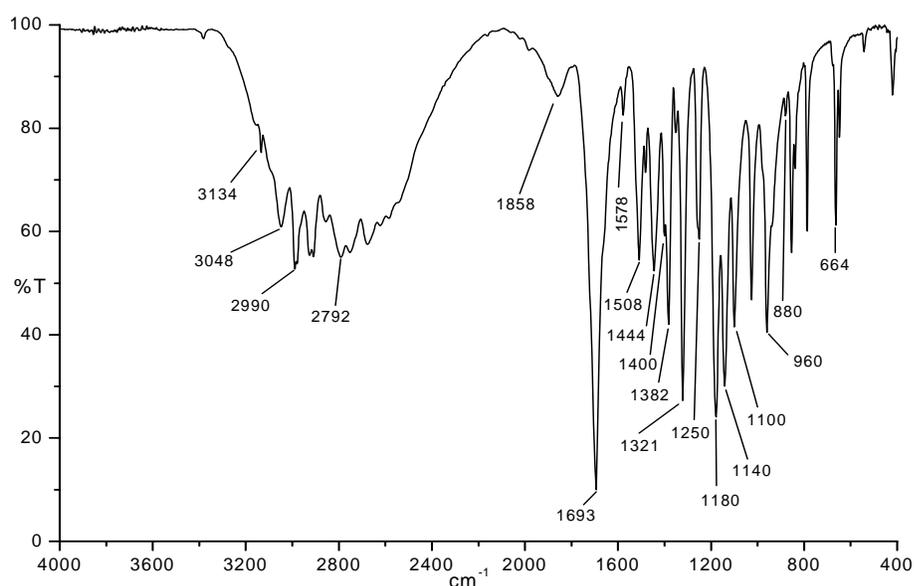


Figura 2.3. Espectro IR del emizco.

Como se muestra en la figura 2.3 y en la tabla 2.2, el IR del emizco presenta la banda de $\nu(\text{C}=\text{O})$ característica del grupo éster en 1693 cm^{-1} , además se observa una señal con poca intensidad la cual corresponde a la vibración del $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1508 cm^{-1} . También se pueden observar las bandas correspondientes a la vibración asimétrica y simétrica del grupo éster que aparecen en 1578 cm^{-1} y 1382 cm^{-1} respectivamente. También se pueden observar las bandas correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo éster en 1321 cm^{-1} y 1180 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 2.2. Asignación de las bandas más importantes del IR del emizco.

Vibración	Banda (cm^{-1})
$\nu(\text{N-H})$	3134
$\nu(\text{CH}_3)$	3048-2792
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1693
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1508
$\nu(\text{C-O})$	1400
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1321, 1180
$\nu(\text{N-H})$	1180, 880

Por último se puede notar que las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación del $\nu(\text{C-H})$ en el plano del anillo en $1250, 1140$ y 1100 cm^{-1} y la banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{C})$ en 1444 cm^{-1} ; estas bandas son características de los imidazoles.

Para este ligante se obtuvo el espectro electrónico en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa (figura 2.4), en donde se puede observar que el emizco no presenta ninguna señal, es decir, no se observa ninguna transición electrónica bajo las condiciones de trabajo en la que se tomó el espectro.

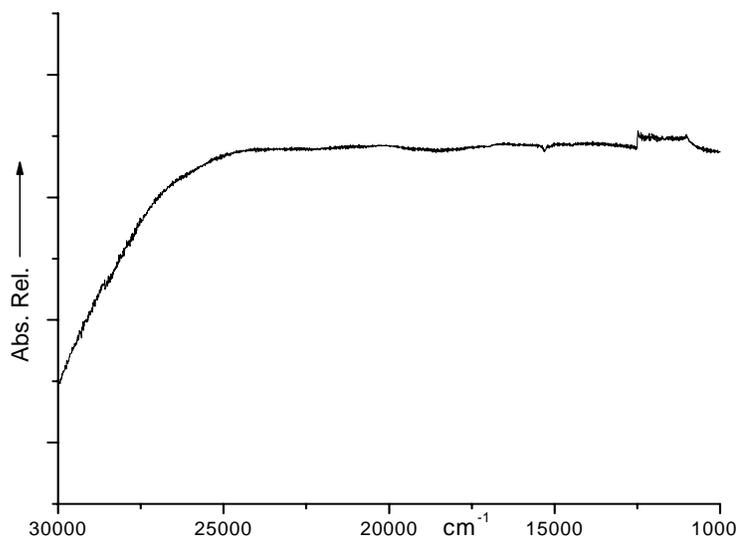


Figura 2.4. Espectro electrónico del emizco.

En este trabajo se obtuvo la estructura por difracción de rayos-X de monocristal⁵⁴, la celda unitaria se presenta en la figura 2.5; los datos cristalográficos se encuentran en el anexo 2.1.

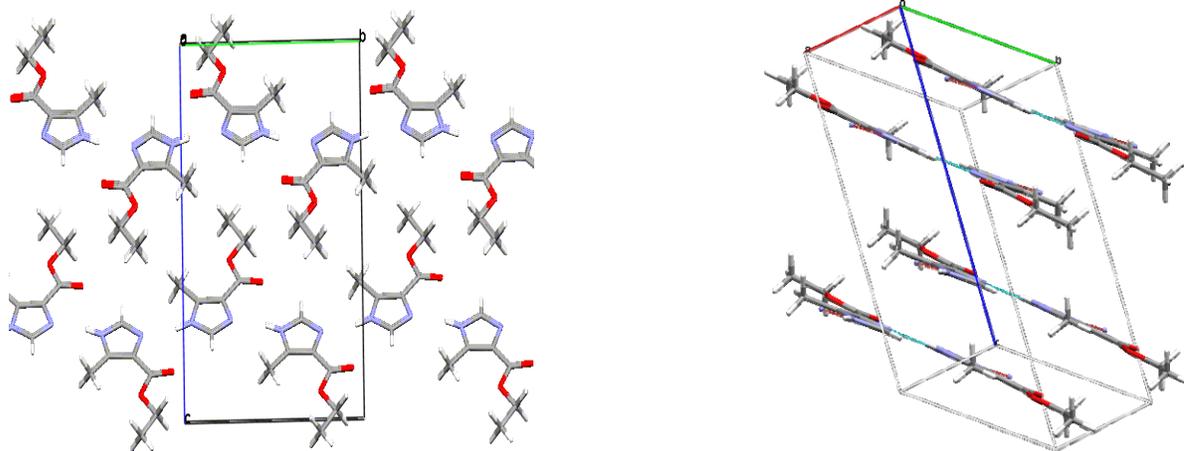


Figura 2.5. Celda unitaria del emizco.

Como se puede observar en la estructura de rayos-X, el emizco es una molécula plana cuyo arreglo cristalino está constituido por moléculas alternadas, como se muestra en la figura 2.6.

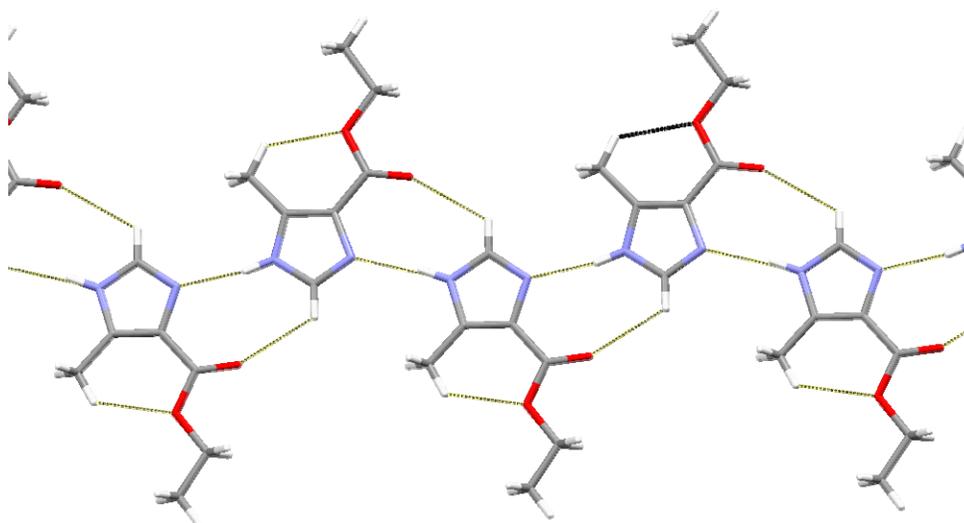


Figura 2.6. Arreglo alternado de las moléculas de emizco.

Este arreglo alternado de las moléculas de emizco en la red cristalina, se debe a las interacciones originadas por los puentes de hidrógeno, ya que cada molécula, llega a tener varios puentes de hidrógeno, lo que brinda gran estabilidad al emizco en el cristal, ya que los puentes de hidrógeno al encontrarse de forma alternada son más cortos provocando que sus interacciones sean más importantes. Las distancias de los puentes de hidrógeno se muestran en la tabla 2.3, tabla 2.4 y en la figura 2.7.

Tabla 2.3. Distancias más importantes del emizco.

Longitud de enlace (Å)	
C(2)-N(3)	1.3123(19)
C(6)-O(6)	1.2055(18)
C(2)-N(1)	1.343(2)

Tabla 2.4. Distancias de los puentes de hidrógeno en emizco.

Longitud de enlace (Å)	
C(9)-H---O(7)	2.344
O(6)---H-C(2)	2.565
N(1)-H---N(3)	2.013

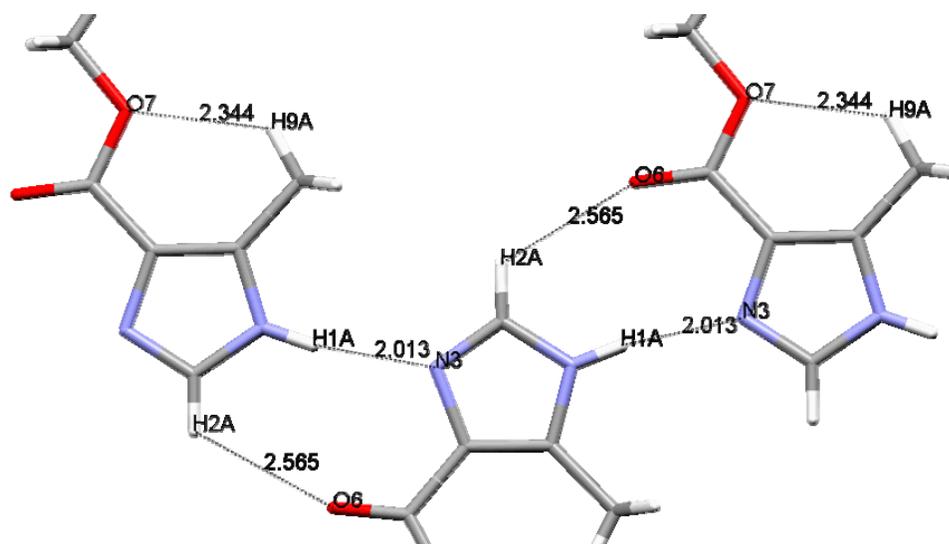


Figura 2.7. Distancias de los puentes de hidrógeno en el cristal de emizco.

Como lo muestra la figura 2.7, la red cristalina se extiende en una sola dirección, formando una cadena en zig-zag, por medio de los puentes de hidrógeno intermoleculares, a su vez, estas cadenas en zig-zag forman planos, los cuales se encuentran apilados uno sobre otro dentro del cristal. Esto se ilustra en la figura 2.8 en donde se puede ver de forma clara, que no hay ninguna interacción entre cada uno de los planos, por lo que el emizco tiene un arreglo de tipo monodimensional (1D). Por otro lado, estas estructuras presentan puentes de hidrógeno de tipo intramolecular.

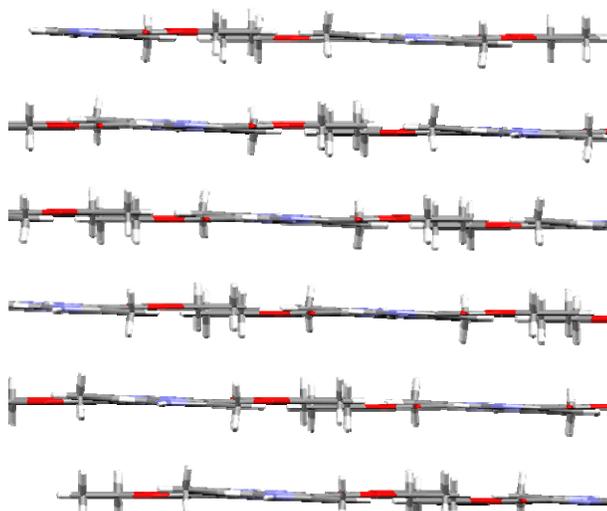
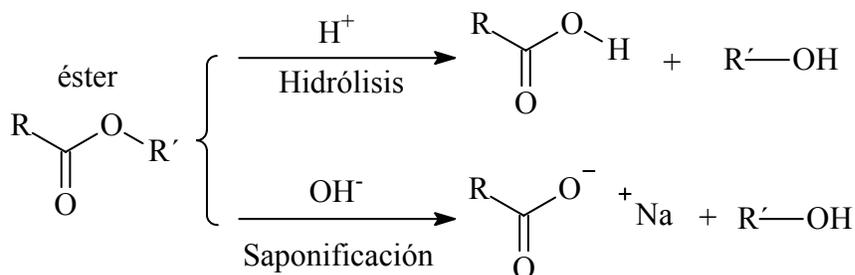


Figura 2.8. Apilamiento de los planos en la estructura cristalina del emizco.

Por último, cabe mencionar que el grupo éster de este compuesto presenta propiedades ácido – base, como se muestra en la siguiente reacción:



Como se puede ver en la reacción anterior, los ésteres en medio básico presentan una reacción de saponificación y en medio ácido se lleva a cabo una hidrólisis, formando los productos RCOOH y R'OH; lo cual es una característica importante de este grupo funcional.

Caracterización del H₂imdc.

La importancia del H₂imdc surgió hace 3 décadas, cuando se observó su utilidad a nivel industrial como intermediario en la síntesis de los compuestos de porfirinas, para la manufactura de discos ópticos de baja densidad y alta durabilidad⁴⁸.

Se ha informado en estudios recientes dentro de la medicina, que algunos derivados del H₂imdc tienen ciertos efectos de inhibición sobre la formación de productos tóxicos originados a partir de la ruptura de células en los macrófagos y linfocitos. Estos productos tóxicos fueron llamados **LT** (linfotoxinas) y **TNF** (factor de necrosis tumoral) respectivamente, los cuales son citoquinas secretadas por las células del sistema inmune en respuesta a endotoxinas bacterianas, virales y antígenos tumorales. Las estructuras de este tipo de productos fueron identificadas, encontrándose que el TNF pertenece a una gran familia de proteínas denominadas “súper familia de ligantes TNF”. Las funciones de esta familia se encuentran asociadas a la respuesta inflamatoria debido a la destrucción de células infectadas por virus, apoptosis, proliferación de células y de diversos estímulos dentro del sistema inmunológico; también se ha encontrado que el TNF es un regulador importante del metabolismo de lípidos en el tejido adiposo y del catabolismo de la proteína de los músculos; sin embargo se ha encontrado que algunas enfermedades se derivan directamente del TNF tales como el cáncer, SIDA y resistencia hacia la insulina derivada de la obesidad⁴⁹.

Se han realizado estudios para encontrar la forma de inhibir el TNF tratando de evitar los efectos secundarios que podría causar la inhibición desmedida del TNF al organismo, encontrándose que los 1-bencil-1H-imidazoles y los 3-(5-feniltien-2-il)oxazolidin-2-onas, muestran una buena actividad biológica en la inhibición del TNF, sin causar efectos colaterales dañinos; por esta razón, actualmente se producen estos compuestos a nivel industrial en donde una de las materias primas es

el H₂imdc y la ruta de síntesis por la cual se obtiene el fármaco se encuentra patentada por Bayer^{50,51}, las estructuras de dichos fármacos se muestran en las figuras 2.9 y 2.10.

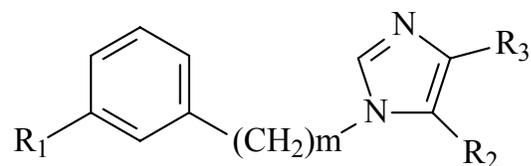


Figura 2.9. Estructura general de los 1-bencil-1H-imidazoles; donde $m = 1 - 6$, $R_1 =$ derivado del H₂imdc, R_2 y $R_3 =$ alcóxicarbonilo.

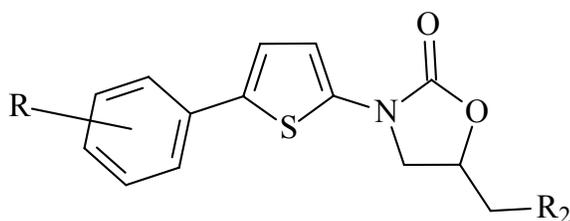


Figura 2.10. Estructura general de los 3-(5-feniltien-2-il)oxazolidin-2-onas; donde $R_1 =$ derivado del H₂imdc y $R_2 =$ amina.

El H₂imdc (figura 2.11) está formado por un anillo imidazólico sustituido por dos ácidos carboxílicos en la posición 4 y 5 respectivamente, esto hace que la molécula sea muy simétrica y por tanto el tautómero del anillo imidazólico no tiene efecto sobre la orientación del ácido 4,5-imidazoldicarboxílico (**H₂imdc**) al momento de coordinarse.

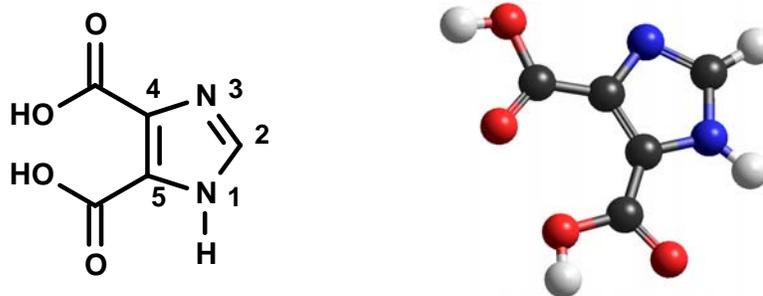


Figura 2.11. Estructura del ácido 4,5-imidazoldicarboxílico.

El H₂imdc es un polvo de color blanco con un punto de descomposición que va de 280 – 285 °C, es poco soluble en agua, metanol, etanol y propanol, es insoluble en compuestos orgánicos como acetona, DMSO, acetato de etilo, etc. y es soluble en medios alcalinos. Su fórmula mínima es C₅H₄N₂O₄, con una masa molecular de 156.10 g/mol^{47,52}, con núm. CAS: 570-22-9, este compuesto debe manejarse con cuidado ya que produce irritación en la piel. La síntesis del H₂imdc se encuentra en The Merck Index⁴⁷.

El H₂imdc se caracterizó por análisis elemental cuyos resultados se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Análisis elemental del ácido 4,5-imidazoldicarboxílico.

Experimental (Calculado)		
%C	%N	%H
38.52 (38.47)	17.82 (17.94)	2.47 (2.56)

En el espectro electrónico en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa (figura 2.12) se puede observar una sola banda en 30248 cm⁻¹, que corresponde a la transferencia electrónica de $\pi^* \leftarrow \pi$ del grupo C=O.

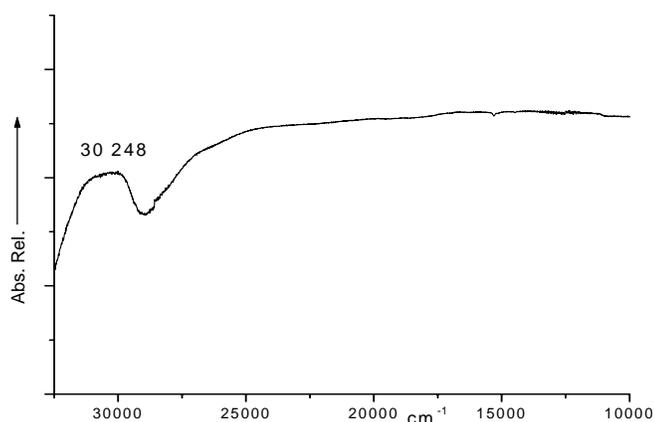


Figura 2.12. Espectro electrónico del ácido 4,5-imidazoldicarboxílico.

Se obtuvo el espectro de IR el cual se muestra en la figura 2.13; la asignación de las principales bandas se muestra en la tabla 2.5.

Como se puede notar en el espectro de IR, la banda correspondiente al grupo carboxílico se presenta como un hombro, que posiblemente se debe, a las fuertes interacciones formadas por los puentes de hidrógeno; esto se confirma con la banda ancha que esta alrededor de los 2800 cm^{-1} , que muestra la existencia de los grupos OH^{46} . Asimismo se ven las bandas asociadas a las vibraciones del grupo carboxílico $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ en 1463 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ en 1387 cm^{-1} pertenecientes a los grupos carboxílicos, $\nu(\text{C-OH})$ y $\nu(\text{C-H})$ en 1252 cm^{-1} . Se aprecian las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{N-H})$ en el plano del anillo en 1184 y 880 cm^{-1} por último se observa la señal correspondiente a las vibraciones $\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C=C})$ en 1581 cm^{-1} , todas ellas características de los imidazoles con sustituyentes carboxílicos.

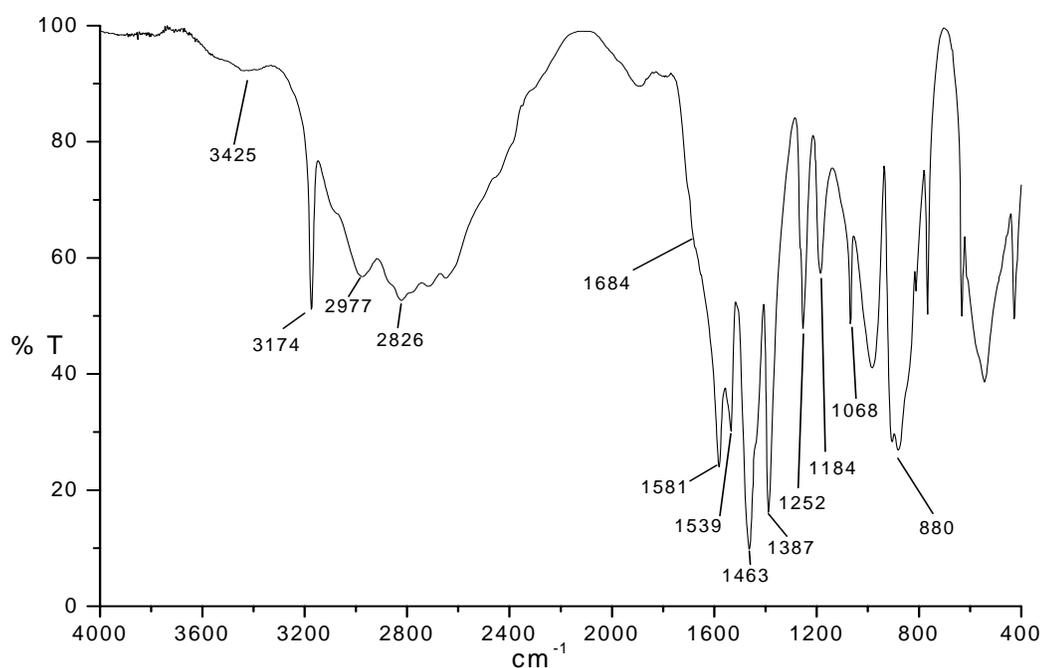


Figura 2.13. Espectro IR del ácido 4,5-imidazoldicarboxílico.

Tabla 2.5. Asignación de las bandas características del IR del H₂imdc.

Vibración	Banda (cm ⁻¹)
v(N-H)	3174
v(C-OH)	2826
v(C=O)	1684 _h
v(C=N)	1539
v(C=C), v(C-O)	1581, 1438 _h
v _{as} (COO ⁻), v _s (COO ⁻)	1463, 1387
v(C-OH) y v(C-H)	1252
v(N-H)	1184, 880

Por otro lado, se determinó el valor de pH al cual el H₂imdc comienza a desprotonarse por medio de dos técnicas diferentes. El primer método fue por potenciometría y el segundo método se llevó a cabo usando la conductimetría, las mediciones se realizaron de forma simultánea mientras se realizaba la titulación, en ambos casos se utilizaron las siguientes disoluciones estandarizadas de [NaOH]=0.001 M y [HCl]=0.001 M, y 1 mmol de H₂imdc. Las titulaciones se realizaron por retroceso, adicionando un exceso de 10 mL de la disolución de [NaOH] 0.001 M, ésta se estandarizó previamente con biftalato ácido de potasio. De los ensayos realizados se obtuvieron las gráficas que se muestran a continuación:

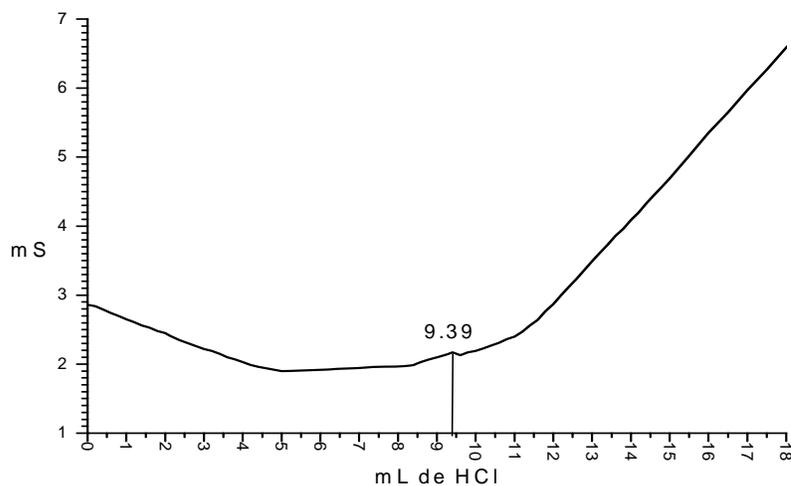


Figura 2.14. Curva de titulación conductimétrica por retroceso del H_2imdc .

En la figura 2.14, se puede observar que la curva de titulación presenta una discontinuidad debido a la precipitación del H_2imdc (la cual se corroboró visualmente) y el volumen de HCl consumido se obtuvo a partir de la discontinuidad en dicha gráfica. La discontinuidad se debe a la variación de las concentraciones de los diferentes iones presentes en la disolución al momento en que el H_2imdc precipita. El volumen de $[HCl]=0.001$ M consumido hasta que el H_2imdc precipita es de 9.39 mL que corresponde a la desprotonación del H_2imdc .

Por otro lado, de las mediciones potenciométricas se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 2.15, para encontrar el volumen correspondiente a la precipitación del ligante se obtuvo tanto de la figura 2.15 como por medio del cálculo de la primera y segunda derivada, de donde se obtuvo que el volumen en el punto donde precipita el H_2imdc es de 9.4 mL y este volumen corresponde a un pH de 3.5; este volumen consumido de HCl concuerda con el volumen obtenido por medio de la conductimetría.

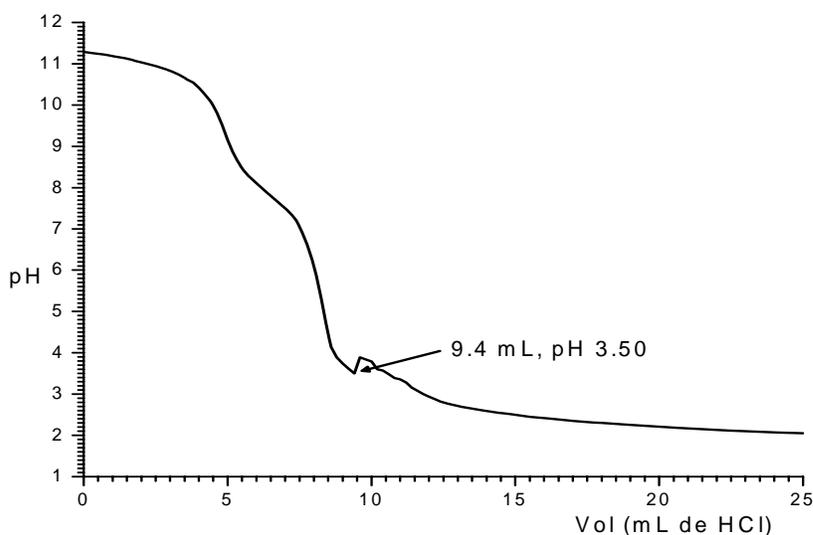


Figura 2.15. Curva de titulación potenciométrica por retroceso del H₂imdc.

Teniendo en cuenta que los valores de pH en los puntos de equivalencia de los grupos carboxílicos están muy cercanos, no es posible calcular con esta técnica el pka de cada uno de los protones de los grupos carboxílicos²⁴.

Estas determinaciones se realizaron con el fin de establecer el pH en el cual el H₂imdc se desprotona, y así tener una referencia sobre las propiedades ácido-base de este ligante durante las reacciones de síntesis de los compuestos de coordinación.

De lo anterior se puede ver con claridad que tanto el H₂imdc como el emizco poseen átomos donadores de electrones. El emizco por un lado tiene el oxígeno del grupo éster y los nitrógenos del anillo imidazólico, mientras que el H₂imdc tiene los oxígenos pertenecientes a los grupos carboxílicos, así como los nitrógenos del anillo imidazólico.



3. OBJETIVOS



Objetivo General.

➤ Investigar la química de coordinación de los derivados imidazólicos con diferentes grupos éster y carboxilatos, con el fin de estudiar el efecto de los sustituyentes en sus compuestos de coordinación, tanto, en sus propiedades químicas como biológicas.

Objetivos Particulares.

- Estudiar las propiedades químicas del emizco y el H₂imdc.
- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación con los cloruros, bromuros y nitratos de cobre(II) con el 4-metil-5-imidazolcarboxilato de etilo (**emizco**).
- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación con los iones metálicos Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ empleando como contraiones Cl⁻ y Br⁻ con el ácido 4,5-imidazoldicarboxílico (**H₂imdc**).
- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación mixtos con el cloruro de cobre(II) utilizando ambos ligantes (el H₂imdc con emizco).
- Determinar las geometrías y los sitios de coordinación de los compuestos obtenidos por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como son: análisis elemental, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos-X, espectroscopía electrónica, susceptibilidad magnética, resonancia paramagnética electrónica y termogravimetría.



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL



Reactivos.

Durante la realización de este proyecto, se usaron como materias primas los siguientes reactivos: 4-metil-5-imidazolcarboxilato de etilo (emizco), ácido 4,5-imidazoldicarboxílico (H_2imdc), que se obtuvieron de *Aldrich Co.* Las sales metálicas empleadas fueron: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $CoBr_2$, $CuBr_2$, $NiBr_2$, $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ obtenidas de *Aldrich Co.* Los disolventes que se utilizaron fueron metanol y etanol, ambos de grado analítico, de la marca *J. T. Baker*. Tanto los reactivos como los disolventes se utilizaron sin previa purificación.

Instrumentación.

Para la caracterización de los compuestos de coordinación se emplearon las siguientes técnicas: espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica en la región UV-Vis-NIR (en estado sólido), determinación del momento magnético efectivo, análisis elemental, termogravimetría, absorción atómica y en el caso de los compuestos en que se obtuvieron cristales, se usó la técnica de difracción de rayos-X.

Los siguientes equipos se usaron para caracterizar los diferentes compuestos de coordinación y pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

Para los espectros electrónicos en estado sólido las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis-NIR de Varian, utilizando la técnica de reflectancia difusa en el intervalo de 40 000 a 4 000 cm^{-1} .

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

Las **mediciones de susceptibilidad magnética** se realizaron en una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II 13094-3002, empleando el método de Gouy a una temperatura ambiente de 297 +/- 2 K.

Se usaron los siguientes equipos pertenecientes a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM.

Los **análisis elementales** en un equipo Fisons Instruments modelo EA1108 (CHNS-O), usando el estándar de sulfanilamida.

Los **termogramas** se realizaron en una balanza termogravimétrica Mettler Toledo Shir, bajo una atmósfera de nitrógeno, con un incremento de temperatura de 5°C por minuto en un intervalo de 25 °C hasta 350 °C.

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

Los **espectros de resonancia paramagnética electrónica** se realizaron en sólido a temperatura ambiente (298.15 K) y a baja temperatura (10 K), en un equipo Bruker Elexsys E-500 a una frecuencia de 9.45 GHz (banda X), con capacidad de generar un campo magnético con una intensidad de 0.000 - 12 000 gauss.

La **difracción de rayos-X en monocristal** se llevó a cabo en un difractor de rayos-X marca Bruker P4 a temperatura ambiente (este difractor de rayos-X pertenece al Centro de Química, IC-UAP, Puebla).

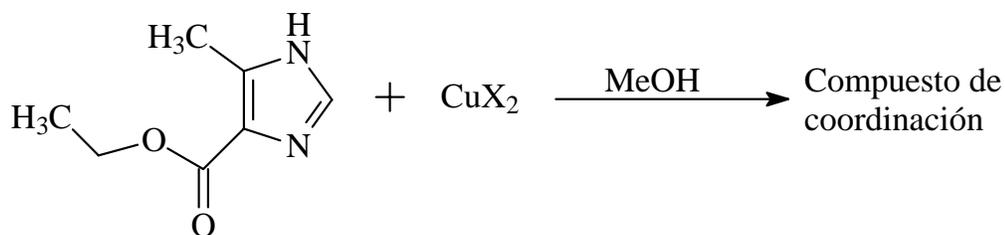
Síntesis de los compuestos de coordinación.

En el presente capítulo se presentan las condiciones para la síntesis de los nuevos compuestos de coordinación de Cu^{2+} con el ligante 4-metil-5-imidazolcarboxilato de etilo (**emizco**) y de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con el ácido 4,5-imidazoldicarboxílico (**H₂imdc**).

Síntesis de los compuestos de coordinación del emizco.

Para la síntesis de estos compuestos se usó como disolvente metanol además de variar el tiempo de reacción y la relación estequiométrica (metal:ligante), de donde se encontraron que las relaciones estequiométricas en donde se obtienen los compuestos puros son 1:1, 1:2, 1:4 y 4:1.

Método general de síntesis para los compuestos de coordinación con emizco.



donde $\text{X} = \text{Cl}^-$ o Br^-

Compuestos con cobre (II).

[Cu(emizco)Cl₂]. Se disuelve 1 mmol (0.1706 g) de CuCl₂·2H₂O en 15 mL de disolvente (metanol), por separado se pone 1 mmol (0.1542 g) de emizco que se disuelve en 25 mL de metanol, ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 5 horas y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente, la disolución se mantiene en evaporación lenta hasta obtener cristales de color verde lima; los cristales se filtran al vacío y se lavan con metanol frío. Rendimiento: 35%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 28.54 / 29.13; %N 9.60 / 9.70; %H 3.55 / 3.49 para una fórmula mínima de C₇H₁₀N₂O₂CuCl₂ (288.62 g/mol).

[Cu(emizco)₂Cl₂]. Se disuelve 1 mmol (0.1706 g) de CuCl₂·2H₂O en 15 mL de metanol, por separado se ponen 2 mmol (0.3083 g) de emizco que se disuelven 25 mL de disolvente (metanol), ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 5 horas se deja enfriar a temperatura ambiente, la disolución se mantiene en evaporación lenta hasta obtener cristales de color verde amarillento. Estos cristales se filtran al vacío y se lavan con metanol frío. Rendimiento: 71.5%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 37.70 / 37.97; %N 12.88 / 12.65; %H 4.53 / 4.55 para una fórmula mínima de C₁₄H₂₀N₄O₄CuCl₂ (442.78 g/mol).

[Cu(emizco)₂Br₂]. Se disuelve 1 mmol (0.2234 g) de CuBr₂ en 15 mL de metanol, por separado se ponen 2 mmol (0.3083 g) de emizco en 25 mL de metanol, ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 5 horas y posteriormente se deja enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, la disolución se mantiene en evaporación lenta hasta obtener cristales de color verde militar, estos se filtran al vacío y se lavan con metanol frío.

Rendimiento: 71%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 31.67 / 31.63; %N 10.86 / 10.54; %H 3.71 / 3.79 para una fórmula mínima de $C_{14}H_{20}N_4O_4CuBr_2$ (531.69 g/mol).

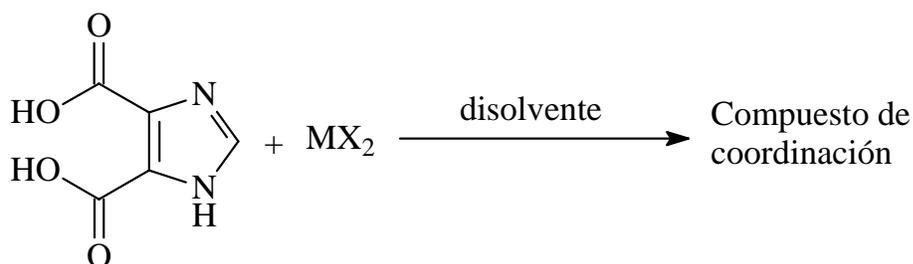
[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂. Se disuelve 1 mmol (0.2416 g) de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ en 15 mL de disolvente (metanol), por separado se ponen 2 mmol (0.3083 g) de emizco en 25 mL de metanol, ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 5 horas y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente. De la disolución se obtienen - por evaporación lenta - cristales de color azul rey; estos se filtran al vacío y se lavan con metanol frío. Rendimiento: 46.4%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 31.40 / 31.61; %N 15.74 / 15.79; %H 4.42 / 4.55 para una fórmula mínima de $CuC_{14}H_{24}N_6O_{12}$ (531.92 g/mol).

[Cu(mizco)₂] \cdot 0.5H₂O. Se disuelve 4 mmol (0.6824 g) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en 15 mL de metanol, por separado se pone 1 mmol (0.1542 g) de emizco en 25 mL de disolvente (metanol), ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 5 horas y a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente, la disolución se deja a evaporación lenta hasta obtener un precipitado de color azul claro; este precipitado se filtra al vacío y se lava con metanol frío. Rendimiento: 83.6%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 37.13 / 37.21; %N 17.32 / 17.36; %H 3.25 / 3.43 para una fórmula mínima de $CuC_{10}H_{11}N_4O_{4.5}$ (322.76 g/mol).

Síntesis de los compuestos de coordinación del H₂imdc.

Para la síntesis de estos compuestos se variaron las condiciones de reacción: disolvente, tiempo de reacción y la relación estequiométrica (metal:ligante) de 10:1, 5:1 y 1:1. De estas reacciones se encontró que la relación estequiométrica más adecuada es la 10:1 (M:L), ya que de esta manera se evita la formación de polímeros, además de aumentar el rendimiento de la reacción. A continuación se muestra el procedimiento para la síntesis de cada uno de los compuestos de coordinación:

Método general de síntesis para los compuestos de coordinación del H₂imdc.



donde M= Co²⁺, Ni²⁺ y Cu²⁺; X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ y CH₃COO⁻; disolvente = metanol ó etanol

Compuestos con cobalto (II).

[Co(H₂imdc)₃]Cl₂·0.5H₂O. Se disuelven 0.5 mmol (0.1189 g) de CoCl₂·6H₂O en 25 mL de disolvente (metanol ó etanol), por separado en 50 mL de disolvente se pone 0.05 mmol (0.0078 g) de H₂imdc, ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 24 horas. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y en caso de ser necesario se filtra al vacío la mezcla de

reacción para eliminar el H₂imdc que no haya reaccionado y se deja en evaporación lenta a temperatura ambiente hasta que se obtiene un polvo fino de color rosa; este polvo se separa de las aguas madres filtrándolo al vacío, por último se lava con suficiente disolvente (metanol ó etanol) frío. Rendimiento: 79%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 30.10 / 29.67; %N 13.44 / 13.83; %H 2.58 / 2.14 para una fórmula mínima C₁₅H₁₃N₆O_{12.5}CoCl₂ (607.14 g/mol).

[Co(H₂imdc)₂Br₂]·**5.5H₂O.** Se disuelve 1 mmol (0.2187 g) de CoBr₂ en 25 mL de disolvente (metanol ó etanol), por separado en 50 mL de disolvente se pone 0.1 mmol (0.0156 g) de H₂imdc y ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 24 horas. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío para eliminar el H₂imdc que no se haya disuelto durante el reflujo. El filtrado se deja en evaporación lenta a temperatura ambiente hasta que se obtiene un polvo fino de color rosa - anaranjado, este polvo se filtra al vacío y se lava con metanol (ó etanol) frío. Rendimiento: 67%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 19.41 / 19.06; %N 7.85 / 8.89; %H 3.29 / 3.04 para una fórmula mínima C₁₀H₁₉N₄O_{13.5}CoBr₂ (630.02 g/mol).

Compuestos con níquel (II).

[Ni(H₂imdc)₃]Cl₂·1.5H₂O. Se disuelve 1 mmol (0.2399 g) de NiCl₂·6H₂O en 25 mL de disolvente (metanol ó etanol), por separado en 50 mL de disolvente se pone 0.1 mmol (0.0156 g) de H₂imdc y ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 24 horas. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío para eliminar el H₂imdc que no se haya disuelto durante el reflujo. La mezcla de reacción se deja en evaporación lenta a temperatura ambiente hasta que se obtiene un polvo fino de color verde - amarillento,

este polvo se separa de las aguas madres filtrándolo al vacío y lavándolo con metanol (ó etanol) frío. Rendimiento: 70%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 29.01 / 29.08; %N 13.05 / 13.56; %H 2.75 / 2.34 para una fórmula mínima de $C_{15}H_{14.4}N_6O_{13.2}NiCl_2$ (619.51 g/mol).

[Ni(H₂imdc)₃]Br₂. Se disuelve 1 mmol (0.2185 g) de NiBr₂ en 25 mL de disolvente (metanol ó etanol), por separado en 50 mL de disolvente se pone 0.1 mmol (0.0156 g) de H₂imdc y ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 24 horas. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío para eliminar el H₂imdc que no se haya disuelto durante el reflujo. La mezcla de reacción se deja en evaporación lenta a temperatura ambiente hasta que se obtiene un polvo fino de color verde - azulado, este polvo se filtra al vacío y se lava con metanol (ó etanol) frío. Rendimiento: 68%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 28.56 / 26.23; %N 12.80 / 12.24; %H 2.76 / 1.76 para una fórmula mínima de $C_{15}H_{12}N_6O_{12}NiBr_2$ (686.79 g/mol).

Compuestos con cobre (II).

[Cu(H₂imdc)Cl₂]·**4.5H₂O.** Se disuelve 0.5 mmol (0.0852 g) de CuCl₂·2H₂O en 25 mL de disolvente (metanol ó etanol), por separado en 50 mL de disolvente se pone 0.05 mmol (0.0078 g) de H₂imdc y ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 24 horas. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío para eliminar el H₂imdc que no se haya reaccionado durante el reflujo. El filtrado se deja en evaporación lenta a temperatura ambiente hasta que se obtiene un polvo fino de color verde, este polvo se filtra al vacío y se lava con metanol (ó etanol) frío. Rendimiento: 87%, Análisis

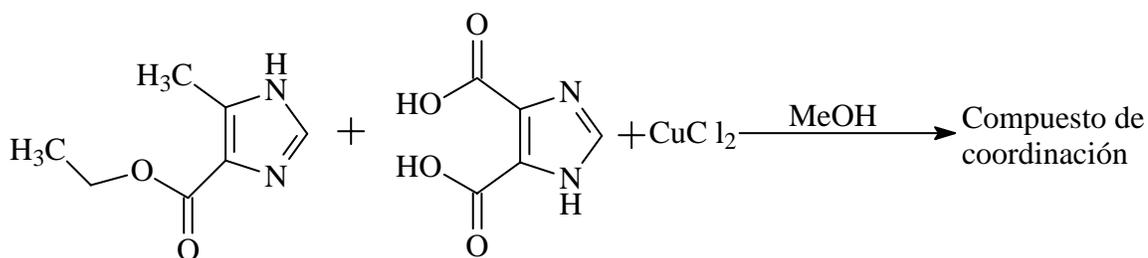
elemental (Experimental/Calculado): %C 16.13 / 16.16; %N 7.36 / 7.53; %H 1.78 / 3.53 para una fórmula mínima de $C_5H_{13}N_2O_{8.5}CuCl_2$ (371.62 g/mol).

[Cu(H₂imdc)₂Br₂]₃·3.5H₂O. Se disuelve 1 mmol (0.2232 g) de CuBr₂ en 25 mL de disolvente (metanol ó etanol), por separado en 50 mL de disolvente se pone 0.1 mmol (0.0156 g) de H₂imdc en metanol (ó etanol) y ambas disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 24 horas. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío para eliminar el H₂imdc que no haya reaccionado durante el reflujo. El filtrado se deja en evaporación lenta a temperatura ambiente hasta que se obtiene un polvo fino de color azul, este polvo se filtra al vacío y se lava con metanol (ó etanol) frío. Rendimiento: 81%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 20.28 / 20.06; %N 8.86 / 9.36; %H 2.02 / 2.52 para una fórmula mínima de $C_{10}H_{15}N_4O_{11.5}CuBr_2$ (598.60 g/mol).

Compuestos con zinc (II).

Para el caso de zinc, no se obtuvieron buenos resultados, ya que en las reacciones que se hicieron bajo las condiciones antes mencionadas, no se logró obtener ningún compuesto de coordinación, ni aun modificando el método de síntesis.

Síntesis para el compuesto mixto de cobre(II) con emizco y H₂imdc.



[Cu(H₂imdc)(mizco)(H₂O)Cl]·0.5H₂O. Por separado se disuelve 1 mmol (0.1704 g) de CuCl₂·2H₂O en 25 mL de metanol, 1 mmol (0.1560 g) de H₂imdc en 25 mL de metanol y 1 mmol (0.1542 g) de emizco en 25 mL de metanol; las 3 disoluciones se mezclan en un matraz bola de 125 mL; la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 5 horas y al terminar el tiempo de reflujo se observa la formación de un precipitado azul. El precipitado se filtra al vacío y se lava con metanol frío. Rendimiento: 85 - 90%, Análisis elemental (Experimental/Calculado): %C 29.43 / 29.49; %N 13.65 / 13.76; %H 2.39 / 2.97 para una fórmula mínima de C₁₀H₁₂N₄O_{7.5}CuCl (407.22 g/mol).



5. COMPUESTOS CON EMIZCO



Compuestos de coordinación con emizco.

En este capítulo se discutirán los compuestos de coordinación obtenidos con cobre(II) y el emizco. En estos compuestos se observó que la variación en las relaciones estequiométricas M:L durante la reacción, permite obtener diferentes compuestos de coordinación.

Compuesto de [Cu(emizco)Cl₂].

De este compuesto se obtuvieron cristales de color verde lima. Su espectro IR se muestra en la figura 5.1 en donde se pueden observar diversas bandas que indican la coordinación del emizco con el Cu(II). La asignación de las bandas se muestra en la tabla 5.1.

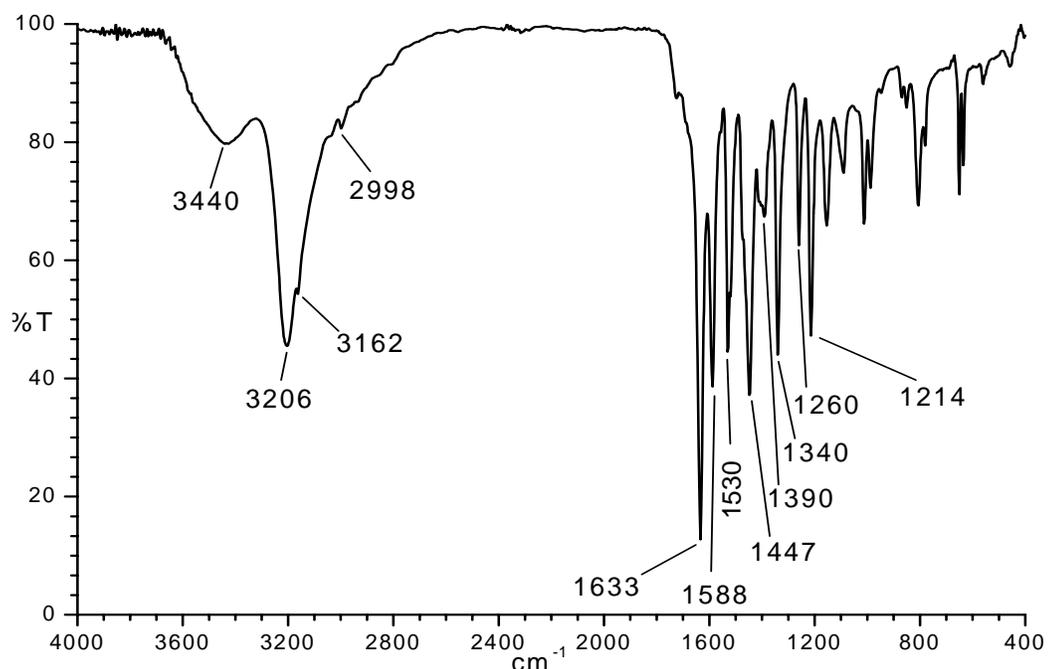


Figura 5.1. Espectro IR del [Cu(emizco)Cl₂].

Tabla 5.1. Principales bandas de IR para el [Cu(emizco)Cl₂].

Vibración	Banda (cm ⁻¹)
v(N-H)	3162
v(CH ₃)	2998
v(C=O)	1633, 1588
v(C=N)	1530
v(C=C)	1588
v _{as} (COO ⁻), v _s (COO ⁻)	1390, 1214
v(C-OH)	1260

Como se puede ver en la tabla 5.1, las bandas del compuesto de coordinación presentan un desplazamiento con respecto al ligante libre; esto se ve en la vibración de C=N que aparece en 1508 cm⁻¹ en el emizco libre, pero que al momento de coordinarse al ion metálico esta vibración se desplaza a 1530 cm⁻¹ en el compuesto de coordinación. De igual manera, se observa que las vibraciones asignadas a las bandas del grupo éster se desplazan de 1693 cm⁻¹ (ligante libre) a 1633 cm⁻¹ (compuesto de coordinación); otros cambios importantes en el IR del compuesto de coordinación, son las bandas asignadas a v_{as}(COO) y v_s(COO) del grupo éster que se desplazan de 1578 cm⁻¹ y 1382 cm⁻¹ (en el ligante libre) a 1390 cm⁻¹ y 1214 cm⁻¹ respectivamente (en el compuesto de coordinación). Los desplazamientos anteriores indican la formación del compuesto de coordinación por medio del átomo de oxígeno del grupo éster y el átomo de nitrógeno del anillo imidazólico con el centro metálico^{1,44,45,55-57} en el [Cu(emizco)Cl₂]. En general, el desplazamiento de las bandas del espectro de IR en el compuesto de coordinación, se deben a la unión del emizco al ion de cobre(II). Por otro lado, también

se realizó el espectro de IR lejano, en donde se observan las señales correspondientes a la $\nu(\text{M-Cl})$ en 336 cm^{-1} para el cloro terminal y en 275 cm^{-1} para los cloros puentes⁵⁶.

Para conocer el estado de oxidación del cobre se determina el momento magnético del compuesto. Para un d^9 se tiene 1 electrón desapareado, y su valor del momento magnético efectivo estará en el intervalo de 1.7 a 2.2 MB por cada átomo de cobre(II)⁵⁷. Para el compuesto $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$ se obtuvo un $\mu_{\text{ef}} = 1.89\text{ MB}$.

A continuación, en la figura 5.2, se presenta el espectro electrónico en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$. Se puede advertir una transición electrónica centrada en 12567 cm^{-1} , que está dentro de la región esperada para un compuesto pentacoordinado con geometría de pirámide de base cuadrada, los intervalos para las transiciones de diversos compuestos con diferentes geometrías de cobre(II) se analizan con detalle en *Inorganic Electronic Spectroscopy* de A.B.P. Lever⁵⁸.

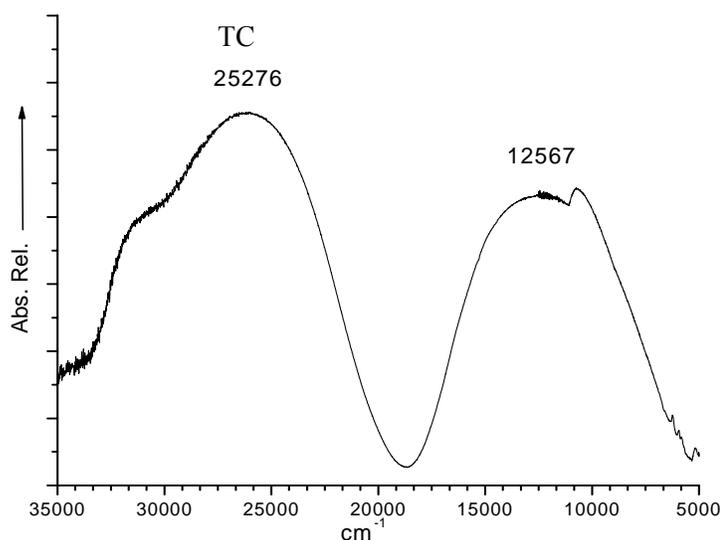


Figura 5.2. Espectro electrónico del $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$.

De este compuesto se obtuvo el espectro de RPE, figura 5.3, que presenta un espectro axial con un valor de $g_{\parallel} = 2.297$ y $g_{\perp} = 2.100$, dichos valores son lo esperado para un compuesto de coordinación de cobre(II) con una geometría de pirámide de base cuadrada (pentacoordinado)⁶³.

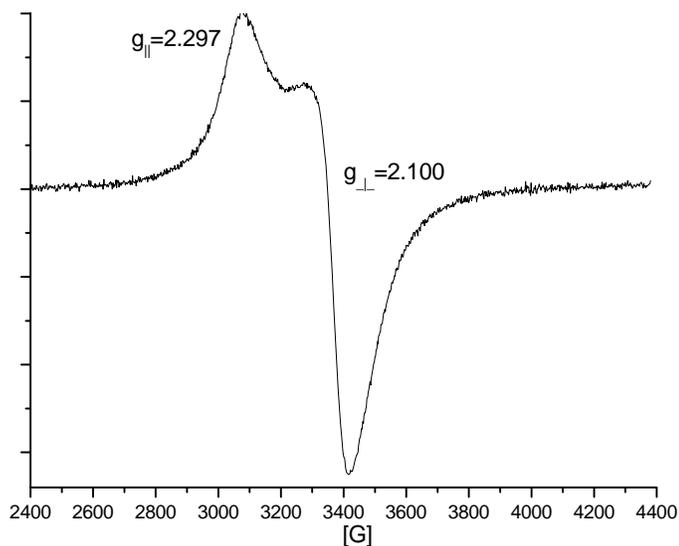


Figura 5.3. Espectro RPE del [Cu(emizco)Cl₂].

Como es bien sabido, un espectro de RPE puede ser una prueba importante del estado de oxidación del ion metálico, debido a que sólo presentan señal los iones metálicos paramagnéticos, además en el espectro de RPE se puede observar una relación estrecha entre las diversas geometrías de los iones metálicos y el valor de “g” que es característica para cada metal, así como, el número de bandas que puede presentar dicho espectro. Tal es el caso de una señal tipo axial que se origina principalmente por los diferentes ambientes magnéticos que hay en un compuesto (entre otras interacciones que puede presentar el electrón con su entorno)⁶⁴. Para el caso del compuesto [Cu(emizco)Cl₂], se puede determinar la geometría de este compuesto por medio de su espectro de RPE, para hacer esto es necesario calcular el valor de \bar{g} (g promedio) el cual se obtiene por medio de la siguiente ecuación⁶³:

$$\bar{g} = \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3}$$

Por lo tanto el valor de \bar{g} para el espectro de RPE de la figura 5.3 será:

$$\bar{g} = \frac{2.297 + 2(2.100)}{3} = 2.166$$

El valor obtenido de $\bar{g} = 2.166$ concuerda con lo descrito por G. Wilkinson⁶³ para un compuesto de coordinación de cobre(II) con una geometría pirámide de base cuadrada, lo anterior se corrobora por medio del espectro electrónico mostrado arriba.

Del [Cu(emizco)Cl₂] se obtuvo la estructura de rayos-X que se muestra en la siguiente figura 5.4:

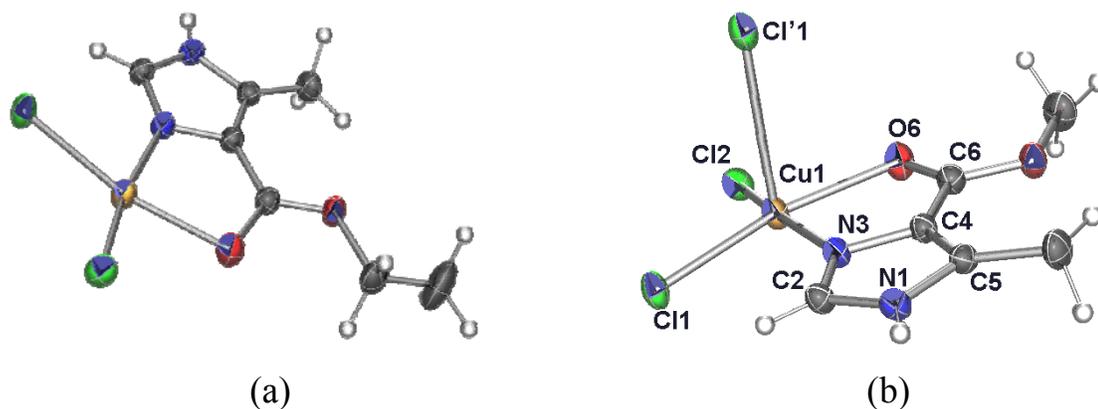


Figura 5.4. Estructuras ORTEP de rayos-X del [Cu(emizco)Cl₂] con una probabilidad del 30 %; a) Coordinación del emizco al cobre(II); b) Esfera de coordinación con el puente de Cl¹.

Como se puede observar en la estructura de rayos-X de este compuesto de coordinación, el emizco se coordina por medio del N(3) del anillo imidazólico con una distancia Cu(1)-N(3) de 1.9541(2) Å y por el O(6) del C=O del grupo éster con una distancia Cu(1)-O(6) de 2.1668(2) Å. A su vez, los cloruros que se encuentran

coordinados al ion de Cu(1) en el plano tienen las siguientes distancias: Cu(1)-Cl(1) de 2.2781(6) Å y Cu(1)-Cl(2) de 2.1955(5) Å; por otro lado, en la posición axial se encuentra un cloro puente Cl'(1) de una molécula vecina con una distancia Cu(1)-Cl'(1) de 2.9135(7) Å, dando lugar a una pirámide de base cuadrada.

En la figura 5.5 se muestran los ángulos ecuatoriales más relevantes que son el ángulo de mordida del emizco N(3)-Cu(1)-O(6) de 79.38° y el ángulo N(3)-Cu(1)-Cl(1) de 92.40°; también, se presentan los dos ángulos axiales más importantes que son: el ángulo O(6)-Cu(1)-Cl'(1) con un valor de 84.45° y el ángulo Cl(1)-Cu(1)-Cl'(1) de 102.41°.

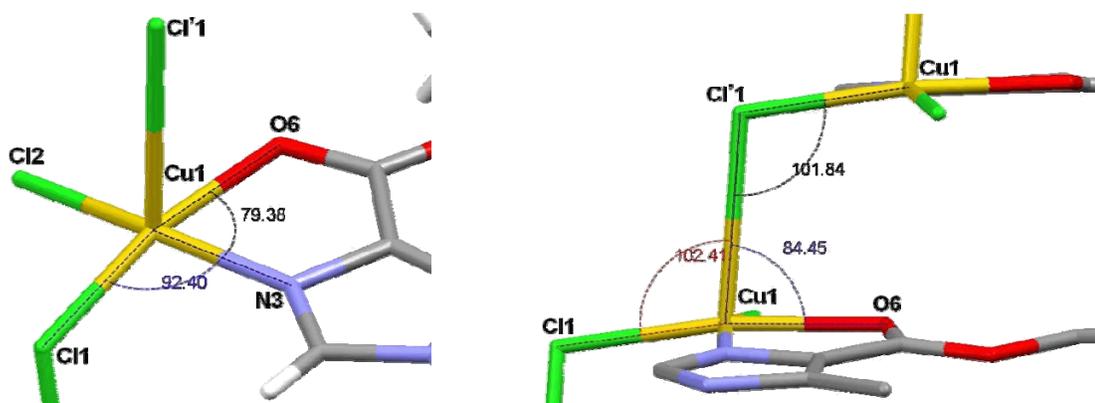


Figura 5.5. Ángulos ($^{\circ}$) más importantes del $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$.

Como se muestra en la tabla 5.2, los ángulos ecuatoriales del compuesto de coordinación distan de 90°, de hecho, el ángulo de mordida del emizco es el más pequeño de todos, con una diferencia de 10.62° con respecto a los 90° esperados de una pirámide de base cuadrada; también hay una ligera diferencia en el ángulo axial de 5.55° con respecto a los 90° que se esperarían. Estas desviaciones de los ángulos dan como resultado que la geometría se distorsione.

Tabla 5.2. Ángulos del $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$.

Átomos	Ángulo ($^{\circ}$)
Cl(2)-Cu(1)-O(6)	90.79
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	96.09
Cl'(1)-Cu(1)-O(6)	84.45
Cl(2)-Cu(1)-Cl'(1)	97.31
Cl(1)-Cu(1)-Cl'(1)	102.41
N(3)-Cu(1)-Cl'(1)	91.64
Cu(1)-Cl'(1)-Cu(1)	101.84
N(3)-Cu(1)-O(6)	79.38

En la figura 5.6 se muestra la celda unitaria del $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$, y en ella se puede ver como el Cl'(1) forma un polímero a lo largo del eje c. Para poder formar este polímero las moléculas se ordenan de forma que los ligantes quedan alternados con el fin de reducir lo más posible las diversas repulsiones, este arreglo es análogo al de los peldaños de una escalera; a su vez, se puede notar que las 2 “escaleras” tienen diferentes direcciones, una es la escalera que va hacia arriba (el Cl'(1) está orientado hacia arriba) y la otra que va hacia abajo (el Cl'(1) está orientado hacia abajo). Por último, cabe mencionar que en este arreglo el Cl(2) no tiene ninguna participación en la formación del polímero.

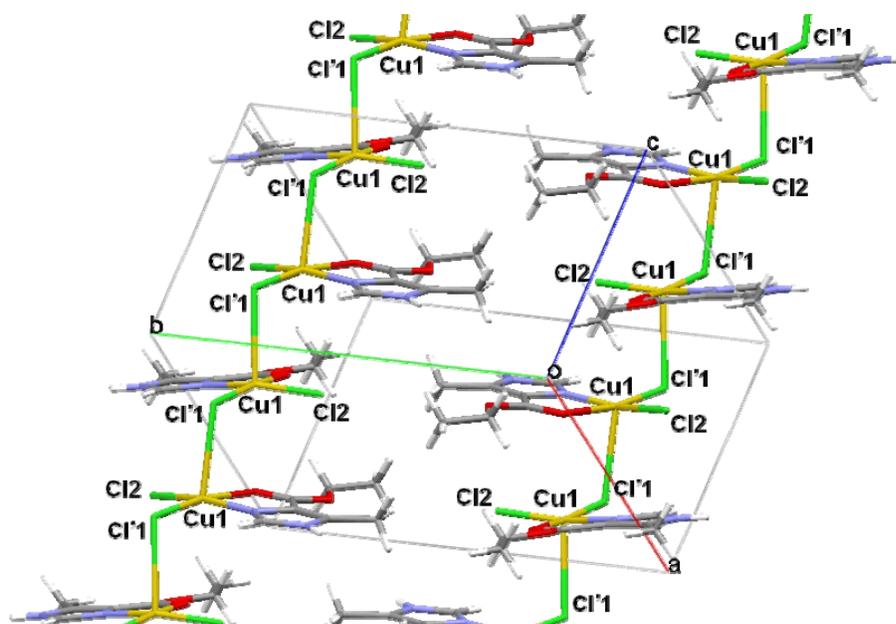


Figura 5.6. Celda unitaria del [Cu(emizco)Cl₂].

El [Cu(emizco)Cl₂] también presenta interacciones de tipo puentes de hidrógeno, que se forman entre los átomos de hidrógeno del anillo imidazólico y los átomos de Cl'(1) del compuesto de coordinación adyacente, específicamente los átomos que forman los puentes de hidrógeno son el N(1)-H---Cl(1) con una distancia de 2.471 Å, por ende la red cristalina también se expande sobre el eje b en zig-zag, estos puentes de hidrógeno unen a cada “escalera” con la “escalera” vecina y así sucesivamente. De la expansión del polímero sobre el eje c y el eje b se puede concluir que este compuesto presenta un arreglo supramolecular en 2D (figura 5.7 y 5.8). Los datos cristalográficos se encuentran en el anexo 2.2.

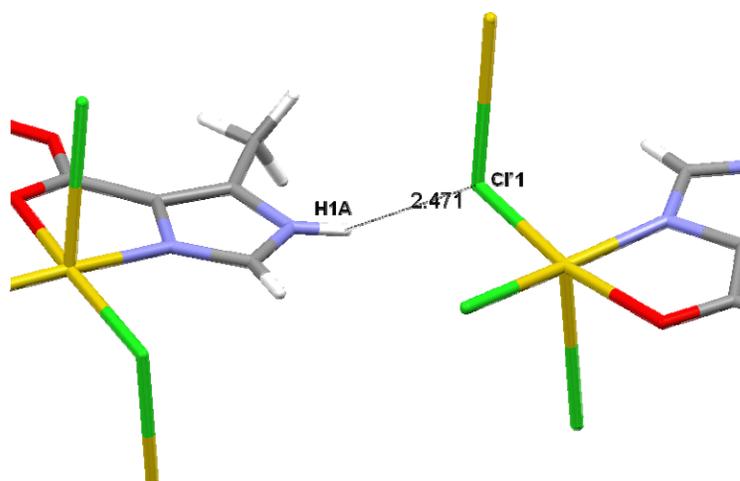


Figura 5.7. Puentes de hidrógeno que unen a dos moléculas del $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$.

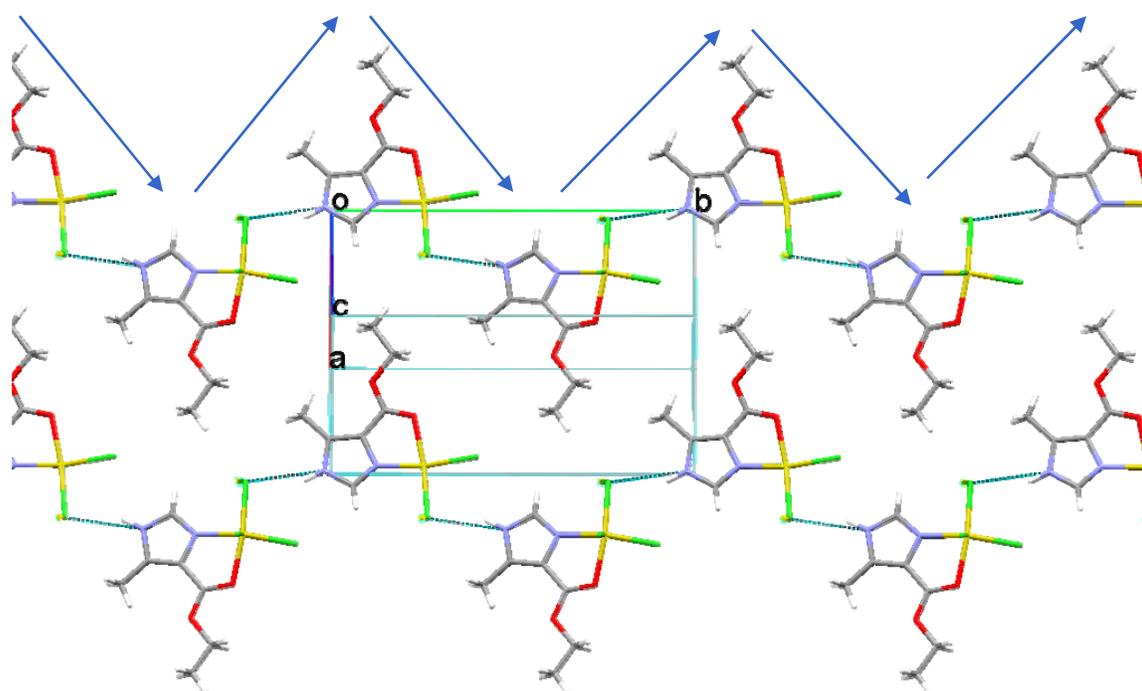


Figura 5.8. Expansión de la red sobre el eje b del $[\text{Cu}(\text{emizco})\text{Cl}_2]$.

Compuestos cis-[Cu(emizco)₂Cl₂] y cis-[Cu(emizco)₂Br₂].

Los espectros de IR de estos compuestos son muy parecidos, en la figura 5.9 se muestra el espectro que corresponde al compuesto *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂], cuyo color es verde y en la figura 5.10 se muestra el espectro del *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂], que presenta un color verde oliva. En la tabla 5.3 está la asignación de las bandas más relevantes de estos compuestos.

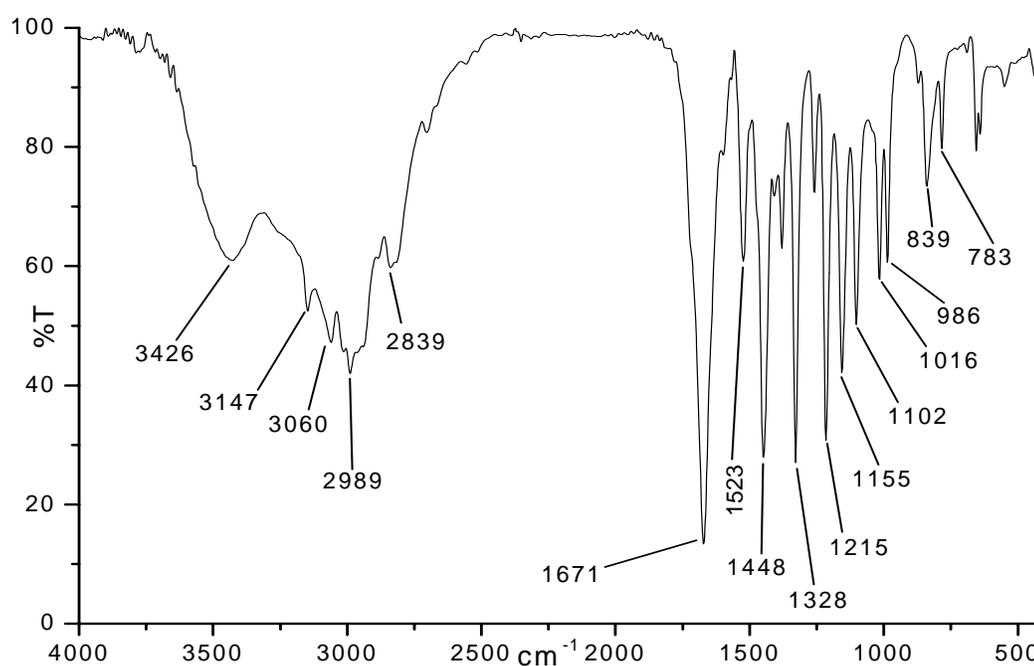


Figura 5.9. Espectro IR del *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂].

Las señales más representativas de estos compuestos *cis*-[Cu(emizco)₂X₂] es la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{O})$ que se desplaza de 1693 cm^{-1} (en el ligante libre) a 1671 cm^{-1} (en los compuestos de coordinación), lo cual indica la coordinación del ion metálico al oxígeno del doble enlace (C=O) del grupo éster tanto para el compuesto con cloruro como con el compuesto con bromuro.

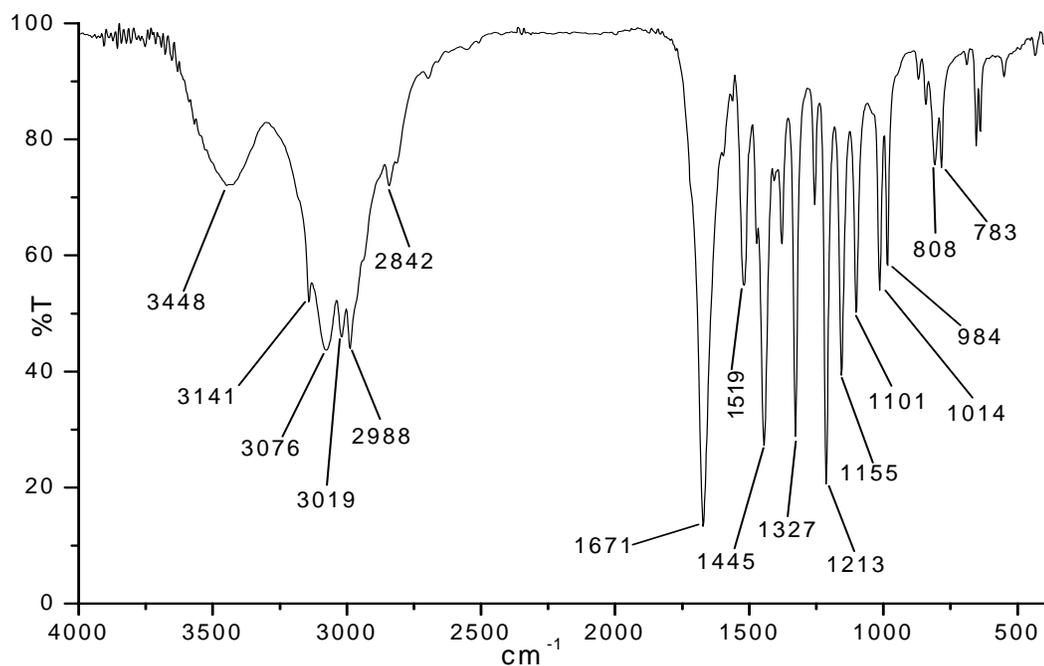


Figura 5.10. Espectro IR del *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂].

Tabla 5.3. Principales bandas de IR para los compuestos *cis*-[Cu(emizco)₂X₂].

Vibración	<i>cis</i> -[Cu(emizco) ₂ Cl ₂] (cm ⁻¹)	<i>cis</i> -[Cu(emizco) ₂ Br ₂] (cm ⁻¹)
v(N-H)	3147	3141
v(CH ₃)	2989	2988
v(C=O)	1671	1671
v(C=N)	1523	1519
v _{as} (COO ⁻), v _s (COO ⁻)	1328, 1216	1327, 1213
v(N-H)	1155	1155

Por otro lado, se observa la banda v(N-H) en 3147 cm⁻¹ para el *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂], y en 3141 cm⁻¹ para el *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂]; estas bandas se encuentran desplazadas a

mayor energía comparadas con el valor de 3134 cm^{-1} del ligante libre; esta diferencia se debe a que los nitrógenos del anillo imidazólico, dentro del compuesto de coordinación, ya no presentan la tautomería y el H se encuentra en el N(1), provocando un cambio en la frecuencia de la vibración; además en la tabla 5.3 se muestran los valores correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas pertenecientes al grupo éster. Por último la $\nu(\text{C}=\text{N})$ que aparece en 1508 cm^{-1} (en el ligante libre) se desplaza a mayor energía hasta un valor de 1523 cm^{-1} para el *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂] y de 1519 cm^{-1} para el *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂].

El momento magnético efectivo obtenido experimentalmente para el *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂] es de $\mu_{\text{ef}} = 1.95\text{ MB}$ y para el *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂] su momento magnético efectivo es $\mu_{\text{ef}} = 1.84\text{ MB}$.

A continuación en la figura 5.11, se presentan los espectros electrónicos en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa para ambos compuestos, en donde se puede ver que ambos compuestos tienen una banda desdoblada, dicha banda está centrada en 10822 cm^{-1} y 10949 cm^{-1} respectivamente. Cada una de estas bandas corresponde a la transición electrónica de un compuesto con una geometría octaédrica distorsionada, tal y como se encuentra en *Inorganic Electronic Spectroscopy* de A.B.P. Lever⁵⁸.

Como se mencionó en el caso del [Cu(emizco)Cl₂], los espectros de RPE nos proporcionan una valiosa información con respecto a los iones metálicos, de igual manera que en el caso anterior, se sabe que los diferentes ambientes magnéticos afectan de forma significativa el número de señales y el valor de “g” para cada compuesto, es decir, que mientras más diferencias haya en el ambiente magnético (entre otros acoplamientos) el espectro de resonancia paramagnética electrónica presentará más valores de “g”.

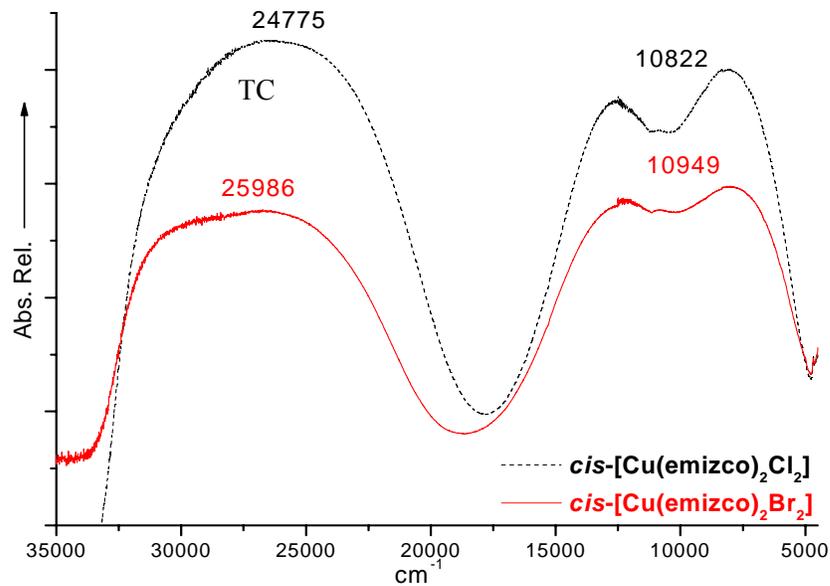


Figura 5.11. Espectro electrónico de los compuestos cis -[Cu(emizco) $_2$ X $_2$].

Esto se muestra en los espectros de tipo rómbico (figura 5.12) obtenidos para los compuestos cis -[Cu(emizco) $_2$ X $_2$], esto nos dice que los compuestos octaédricos tienen ambientes magnéticos totalmente distintos comparados contra un compuesto axial, lo cual se interpreta como una distorsión de la geometría octaédrica, ya que si estos fueran octaedros regulares presentarían un solo ambiente magnético dando como resultado una señal isotrópica. Para el caso del compuesto con cloruros, el espectro presenta 3 valores $g_1 = 2.217$, $g_2 = 2.105$ y $g_3 = 2.029$; mientras que para el compuesto de bromuros se obtuvieron también tiene 3 valores $g_1 = 2.205$, $g_2 = 2.107$ y $g_3 = 2.039$ (ver figura 5.12)^{63,64}.

El valor de \bar{g} para una señal rómbica se obtiene por medio de la siguiente ecuación⁶³:

$$\bar{g} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3}$$

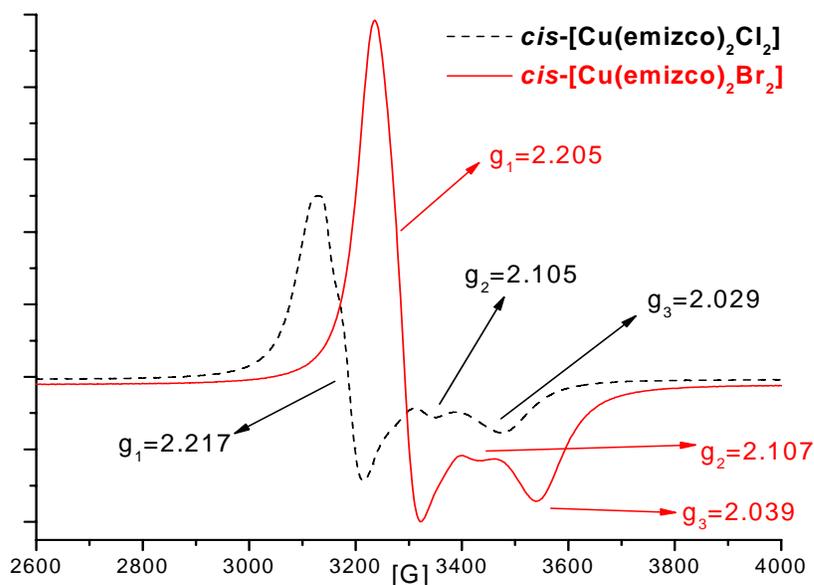


Figura 5.12. Espectro de RPE de los compuestos $cis-[Cu(emizco)_2X_2]$.

Por lo tanto el valor de \bar{g} para el espectro de RPE del compuesto con cloruros (figura5.12) será:

$$\bar{g} = \frac{2.217 + 2.105 + 2.029}{3} = 2.117$$

De igual manera el valor de \bar{g} para el compuesto con bromuros (figura5.12) será:

$$\bar{g} = \frac{2.205 + 2.107 + 2.039}{3} = 2.117$$

Como se puede ver en los cálculos, el valor obtenido de $\bar{g} = 2.117$ para cada uno de los $cis-[Cu(emizco)_2X_2]$ concuerda con lo descrito en la literatura por G. Wilkinson⁶³ para los compuestos de cobre(II) con geometría octaédrica distorsionada, además el mismo valor de \bar{g} nos confirma que los $cis-[Cu(emizco)_2X_2]$ poseen la misma geometría y por lo tanto son isoestructurales. Los datos anteriores complementan la información obtenida por los espectros electrónicos que se discutieron más arriba para cada uno de los $cis-[Cu(emizco)_2X_2]$.

De estos compuestos se obtuvieron las respectivas estructuras de rayos-X que se muestran en la figura 5.13 y 5.14:

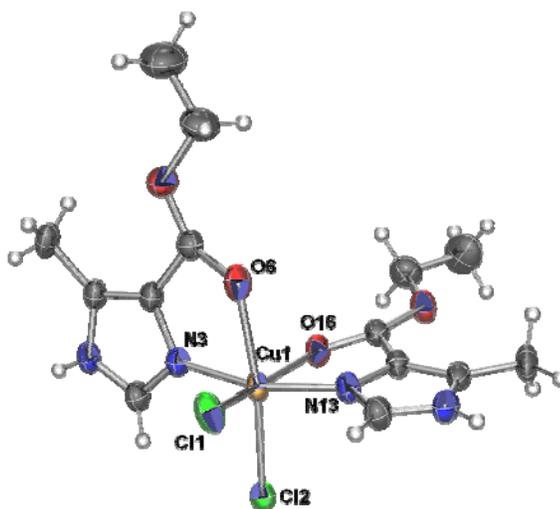


Figura 5.13. Estructura ORTEP de rayos-X del *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂] con una probabilidad del 30 %.

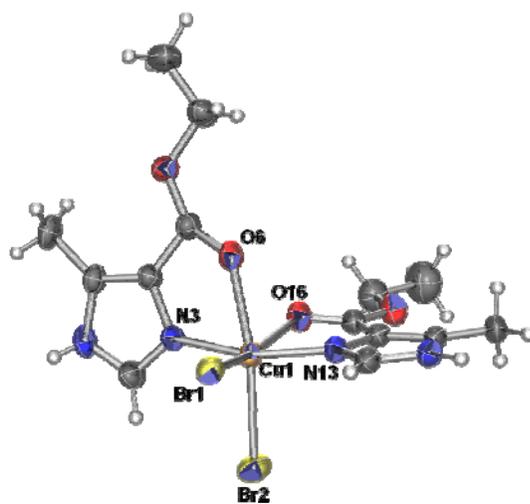


Figura 5.14. Estructura ORTEP de rayos-X del *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂] con una probabilidad del 30 %.

Como se puede observar en las figuras 5.13 y 5.14, el compuesto obtenido con cloruros es isoestructural al compuesto con bromuros; por tanto las características de la celda cristalina y de la red cristalina son iguales, esto se muestra en las figuras 5.15 y 5.16.

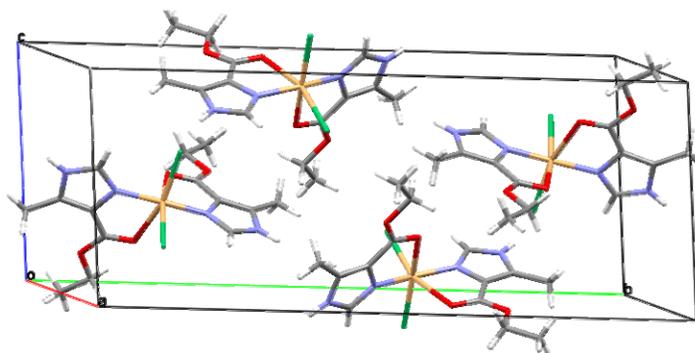


Figura 5.15. Estructura de rayos-X del *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂].

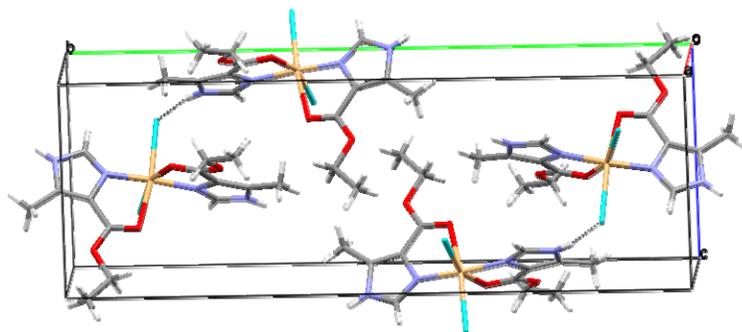


Figura 5.16. Estructura de rayos-X del *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂].

Por las razones antes mencionadas, la discusión de ambos compuestos será la misma. En estos compuestos, la coordinación se lleva a cabo del emizco hacia el átomo metálico por medio del N(3) y el O(6); la distancia N(3)-Cu(1) es de 1.938(2) Å para el compuesto con cloruros y de 1.936(4) Å para el de bromuros; las distancias de enlace Cu(1)-O(6) son de 2.480(2) Å y 2.435(4) Å respectivamente; y para los enlaces Cl(1)-Cu(1), Cl(2)-Cu(1) son de 2.4054(8) Å y 2.4124(8) Å respectivamente; para los enlaces

Br(1)-Cu(1), Br(2)-Cu(1) las distancias correspondientes obtenidas son de 2.5713(9) Å y de 2.5549(10) Å. En el anexo 2.3 y anexo 2.4 se muestran todos los datos obtenidos de la difracción de rayos-X de ambos compuestos.

En las figuras 5.17, 5.18 y tabla 5.4 se muestran algunos de los ángulos más importantes de estas moléculas; en donde se pueden ver que los ángulos quelato del emizco O(6)-Cu(1)-N(3) y O(16)-Cu(1)-N(13), para el compuesto con cloruros, son de 74.88° y 74.54° respectivamente; para el compuesto con bromuros los correspondientes ángulos son de 75.92° y 74.46°; como se puede ver los ángulos son muy parecidos para los dos compuestos.

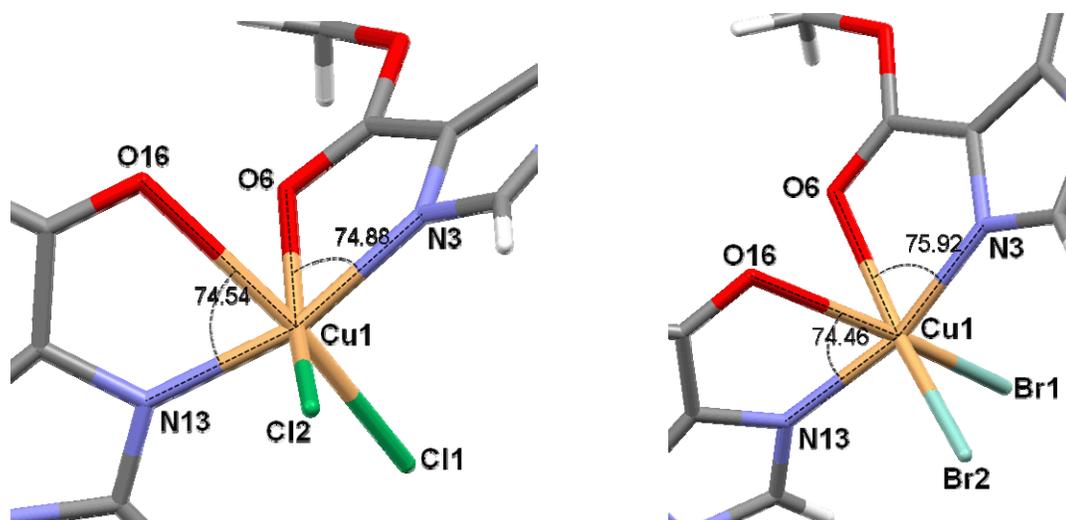


Figura 5.17. Ángulos quelato del *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂] y *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂].

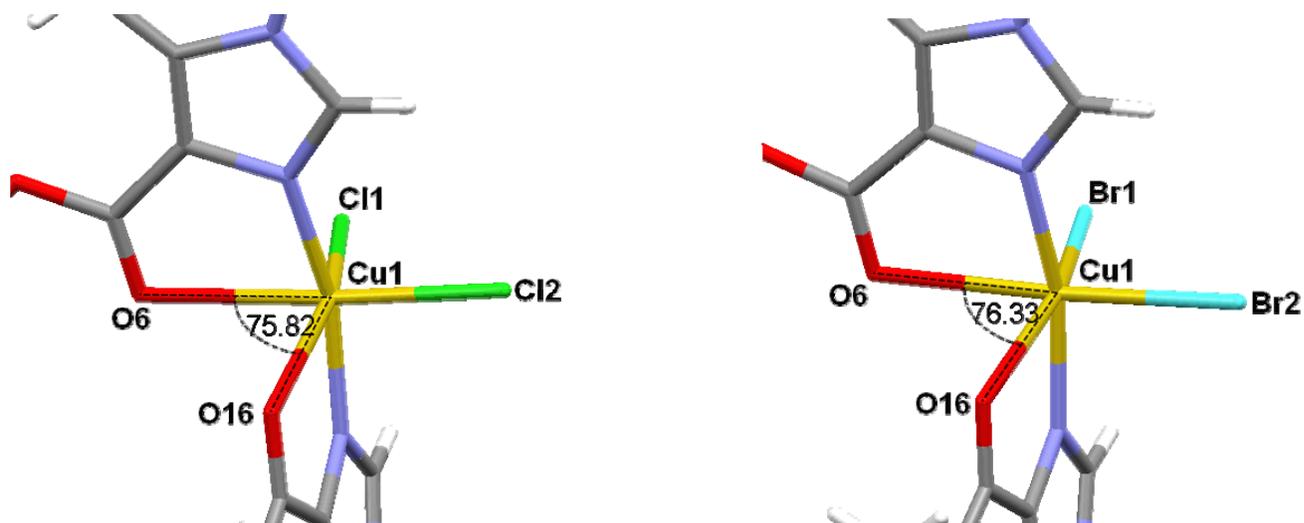


Figura 5.18. Ángulos del *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂] y *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂].

Tabla 5.4. Ángulos de los compuestos *cis*-[Cu(emizco)₂X₂].

<i>cis</i> -[Cu(emizco) ₂ Cl ₂]		<i>cis</i> -[Cu(emizco) ₂ Br ₂]	
Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	104.49	Br(2)-Cu(1)-Br(1)	103.30
O(6)-Cu(1)-N(3)	74.88	O(6)-Cu(1)-N(3)	75.92
O(16)-Cu(1)-N(13)	74.54	O(16)-Cu(1)-N(13)	74.46
O(6)-Cu(1)-N(13)	93.45	O(6)-Cu(1)-N(13)	93.31
O(16)-Cu(1)-N(3)	91.79	O(16)-Cu(1)-N(3)	92.26
Cl(2)-Cu(1)-N(3)	93.18	Br(2)-Cu(1)-N(3)	93.15
Cl(1)-Cu(1)-N(13)	92.95	Br(1)-Cu(1)-N(13)	93.41

Las estructuras de estos compuestos presentan los siguientes ángulos de torsión: para el compuesto con cloruros los ángulos son O(16)-Cu(1)-N(13)-C(14) y O(6)-Cu(1)-N(3)-C(4) con un valor de -5.11° y -6.57° respectivamente; y de forma análoga para el

compuesto con bromuros los valores correspondientes son de -4.84° y -5.22° , el resto de los ángulos de torsión se encuentran en el anexo 2.3 y anexo 2.4.

Cabe mencionar, que debido a la diferencia que hay entre los ángulos obtenidos y los esperados para una geometría octaédrica regular, se puede corroborar la información obtenida del espectro electrónico y que efectivamente estos compuestos poseen una geometría octaédrica distorsionada.

Los compuestos *cis*-[Cu(emizco)₂X₂] presentan interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno, entre los hidrógenos correspondientes al N(1) del anillo imidazólico con los halogenuros del compuesto vecino, es decir el N(1)-H---Cl(1) [2.279 Å] y el N(11)-H---Cl(2) [2.262 Å]; y para el compuesto de bromuros se tiene N(1)-H---Br(1) [2.434 Å] y el N(11)-H---Br(2) [2.420 Å], figuras 5.19 y 5.20.

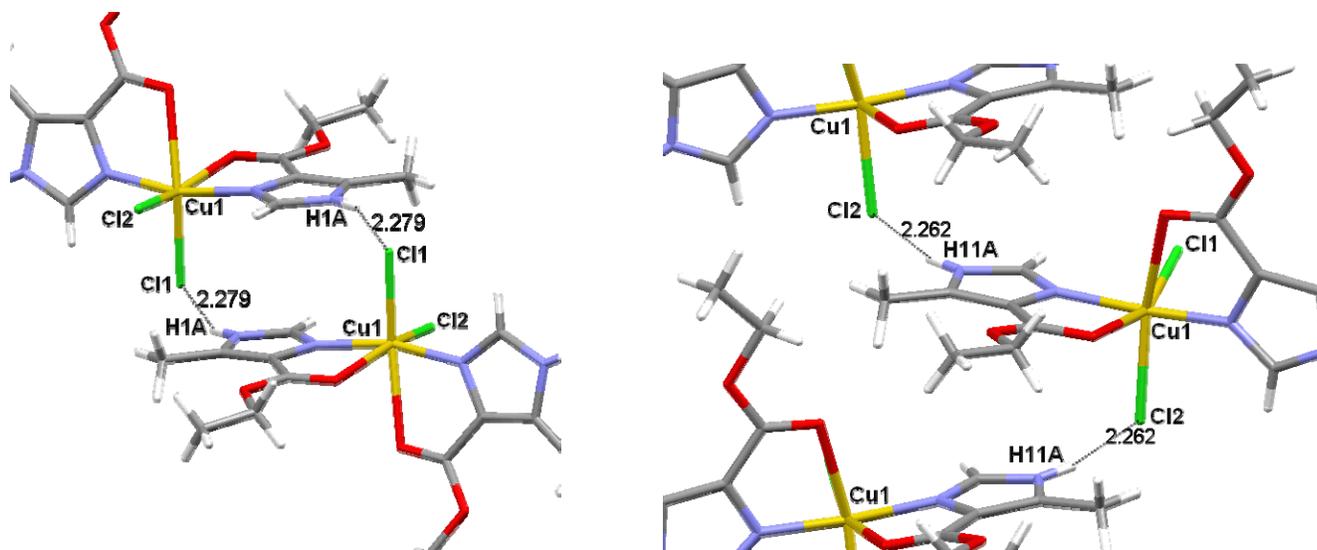


Figura 5.19. Puentes de hidrógeno en el *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂].

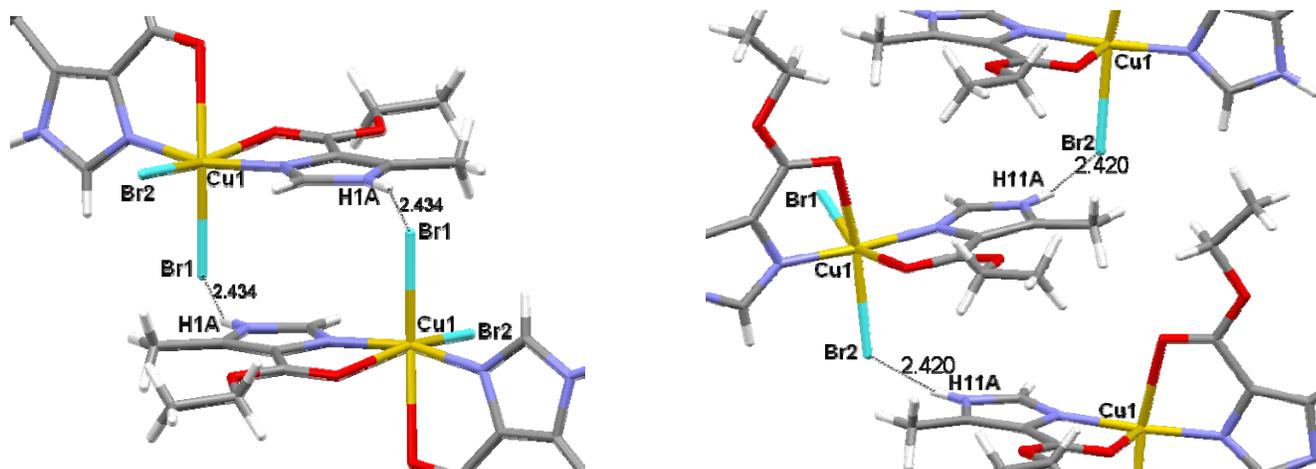


Figura 5.20. Puentes de hidrógeno en el *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂].

Estos puentes de hidrógeno permiten extender la red cristalina en dos direcciones que son sobre el eje b y el eje c de la celda unitaria, el primero de ellos es el puente de hidrógeno que extiende la red cristalina sobre el eje c, que como se había dicho anteriormente, los átomos que participan en dicha interacción son: para el compuesto de cloruros N(11)-H---Cl(2) y para el de bromuros son N(11)-H---Br(2). Estos respectivos puentes de hidrógeno unen a cada una de las moléculas con las moléculas vecinas (las que están sobre el eje c), el ordenamiento de las moléculas se establece de tal manera que las moléculas se van alternando una con respecto a la otra, para formar un arreglo de zig-zag, con el fin de disminuir al máximo las diversas repulsiones entre las moléculas, de las cuales la repulsión más importante es el impedimento estérico, ver figura 5.21.

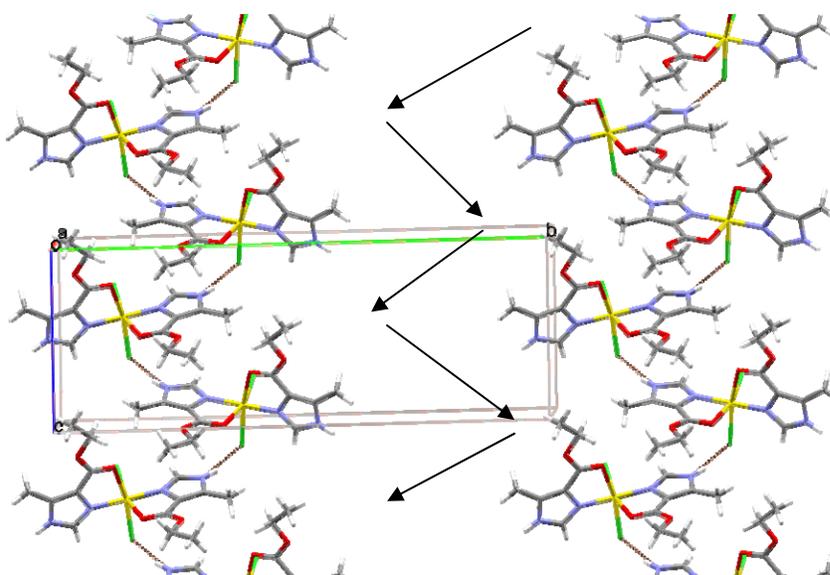


Figura 5.21. Estructuras en forma de zig-zag sobre el eje c del cis -[Cu(emizco) $_2$ Cl $_2$] y cis -[Cu(emizco) $_2$ Br $_2$].

El segundo arreglo a través de puentes de hidrógeno está constituido por las interacciones entre los átomos N(1)-H---Cl(1) (para el compuesto de cloruros) y los átomos N(1)-H---Br(1) (para el de bromuros) y establecen una interacción entre una molécula de una cadena zig-zag (del eje c) con los átomos de las moléculas que forman parte de las otras cadenas zig-zags (del eje c) vecinas entre sí, provocando que la red cristalina se extienda en la misma dirección del eje b, estas interacciones se encuentran ilustradas en las figuras 5.22 y 5.23, de donde se puede observar que para disminuir al máximo las diversas repulsiones entre las moléculas, es necesario acomodar a cada una de las cadenas zig-zag de forma alternada, dando como resultado la formación de un arreglo en forma de zig-zag sobre el eje b.

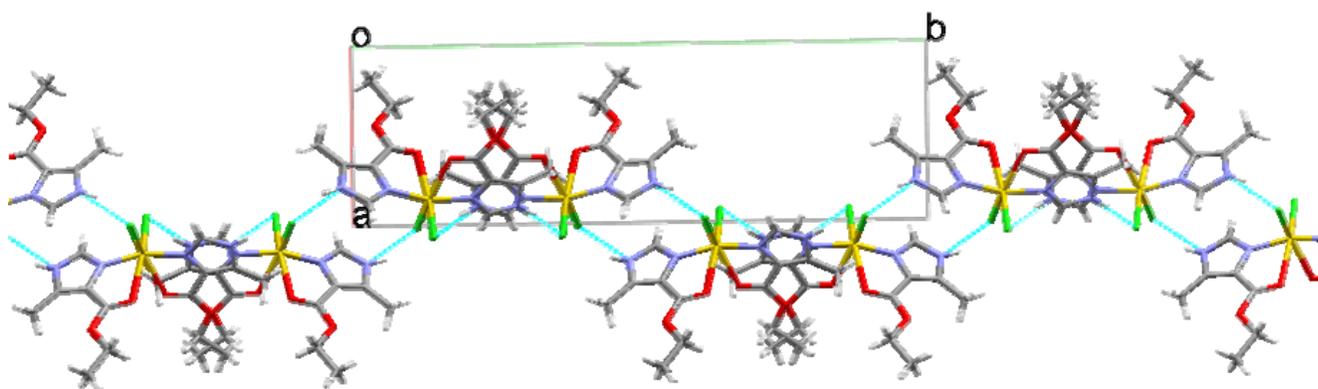


Figura 5.22. Estructuras en forma de zig-zag sobre el eje b *cis*-[Cu(emizco)₂Cl₂].

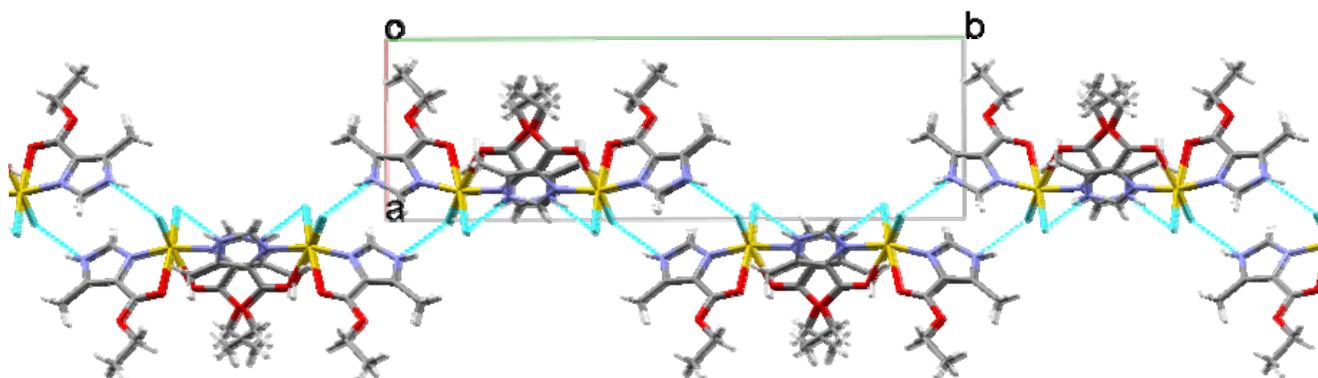


Figura 5.23. Estructuras en forma de zig-zag sobre el eje b *cis*-[Cu(emizco)₂Br₂].

De la discusión anterior se llega a la conclusión de que los compuestos *cis*-[Cu(emizco)₂X₂], poseen un arreglo supramolecular en 2D debido a la participación de los respectivos halogenuros y su interacción, únicamente con el hidrógeno del anillo imidazólico. Estos compuestos no presentan ningún tipo de interacción en la dirección del eje a.

Compuesto trans-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂].

Los cristales de este compuesto de coordinación tienen un color azul rey y su espectro de IR es el que se muestra en la figura 5.24, se pueden observar diversas bandas que indican la coordinación del emizco con el Cu(II). La caracterización de las bandas se muestra en la tabla 5.5.

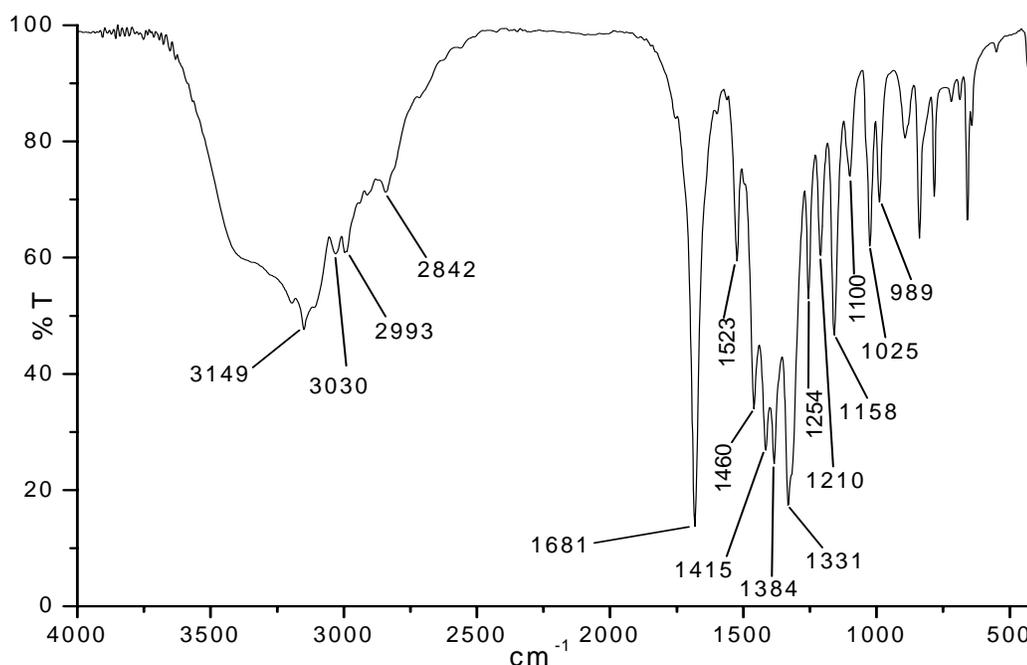


Figura 5.24. Espectro IR del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Como se puede ver en la tabla 5.5, las bandas del compuesto de coordinación presentan un desplazamiento en comparación a las bandas del ligante libre observadas en el espectro IR. Uno de los cambios más relevantes, se debe a la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{N})$ que aparece en 1523 cm^{-1} en el compuesto de coordinación; esta banda se encuentra desplazada a mayor energía con respecto a la banda observada en el ligante libre (1508 cm^{-1}) debido a que se lleva a cabo la coordinación del ion metálico al nitrógeno del anillo imidazólico. Esto se corrobora al observar el cambio que hay en la

$\nu(\text{N-H})$ yendo de menor energía (3134 cm^{-1} en el ligante libre) a mayor energía (3149 cm^{-1} en el compuesto de coordinación), ya que al formarse el compuesto de coordinación el imidazol pierde su tautomerismo. Otro cambio muy importante en el IR, es aquél que se relaciona con la variación de la $\nu(\text{C=O})$ originado por la unión del C=O del grupo éster del emizco al átomo de Cu^{2+} ; dicho desplazamiento de 1693 cm^{-1} (ligante libre) a 1681 cm^{-1} (compuesto de coordinación), lo cual es confirmado con el cambio de la banda $\nu(\text{C-O})$ que de 1400 cm^{-1} (ligante libre) a 1415 cm^{-1} (compuesto de coordinación).

Tabla 5.5. Bandas más importantes de IR del $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{emizco})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.

Vibración	Banda (cm^{-1})
$\nu(\text{N-H})$	3149
$\nu(\text{CH}_3)$	3030
$\nu(\text{C=O})$	1681
$\nu(\text{C=N})$	1523
$\nu(\text{C-O})$	1415
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1384
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1331, 1210

Tanto en la tabla 5.5 como en la figura 5.24, se muestran las bandas correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas pertenecientes al grupo éster. Dichas bandas aparecen en 1331 cm^{-1} para $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y en 1210 cm^{-1} para $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

El momento magnético efectivo del $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{emizco})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ es de $\mu_{\text{ef}} = 1.86 \text{ MB}$, que está dentro del intervalo esperado para un Cu^{2+} .

A continuación se presenta el espectro electrónico en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa del compuesto *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂ en la figura 5.25; en donde se puede ver una banda centrada en 14181 cm⁻¹ que corresponde a la transición electrónica de un compuesto con una geometría octaédrica y junto a esta se puede ver un hombro, este hombro es característico de los compuesto de coordinación de cobre(II) con distorsión de Jahn – Teller.

También cabe mencionar que la banda del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂ no presenta el mismo desdoblamiento que los compuestos octaédricos *cis*-[Cu(emizco)₂X₂], esto confirma que el compuesto [Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂ tiene una geometría octaédrica *trans*; la caracterización de este tipo de espectros se encuentra a detalle en *Inorganic Electronic Spectroscopy* de A.B.P. Lever⁵⁸

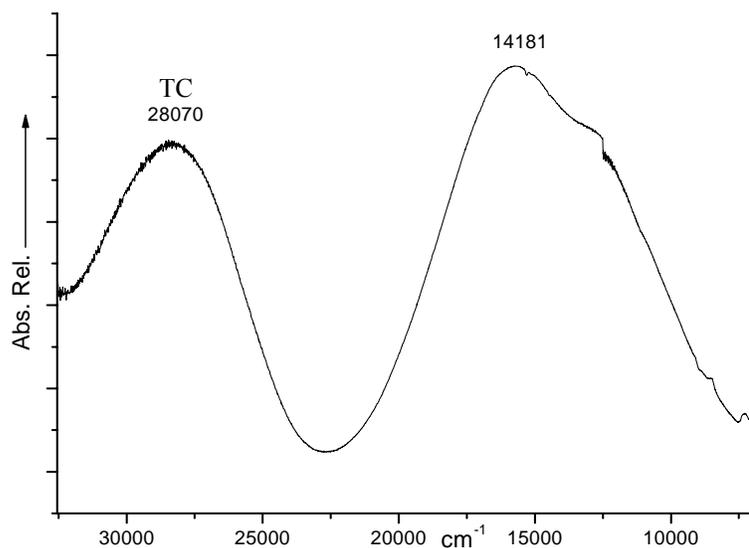


Figura 5.25. Espectro electrónico del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Como se puede ver en el espectro de RPE (figura 5.26), se tiene una señal tipo axial que se origina principalmente por los diferentes ambientes magnéticos que hay en un compuesto (entre otras interacciones que puede presentar el electrón con su entorno)⁶⁴,

para este caso el compuesto presenta una $g_{\parallel} = 2.341$ y $g_{\perp} = 2.079$, de donde se puede determinar la geometría por medio de la fórmula que ya se había utilizado⁶³, es decir:

$$\bar{g} = \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3}$$

Y sustituyendo valores a partir de la figura 5.26 se obtiene:

$$\bar{g} = \frac{2.341 + 2(2.079)}{3} = 2.166$$

El valor obtenido de $\bar{g} = 2.166$ concuerda con lo descrito por G. Wilkinson⁶³ para un compuesto de cobre(II) con una geometría octaédrica distorsionada por el efecto de Jahn – Teller de elongación; sin embargo a pesar de esta distorsión, la señal de RPE nos indica que la estructura del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂ es más regular que la estructura de los *cis*-[Cu(emizco)₂X₂]; lo anterior también se observa en cada uno de los respectivos espectros electrónicos mostrados anteriormente.

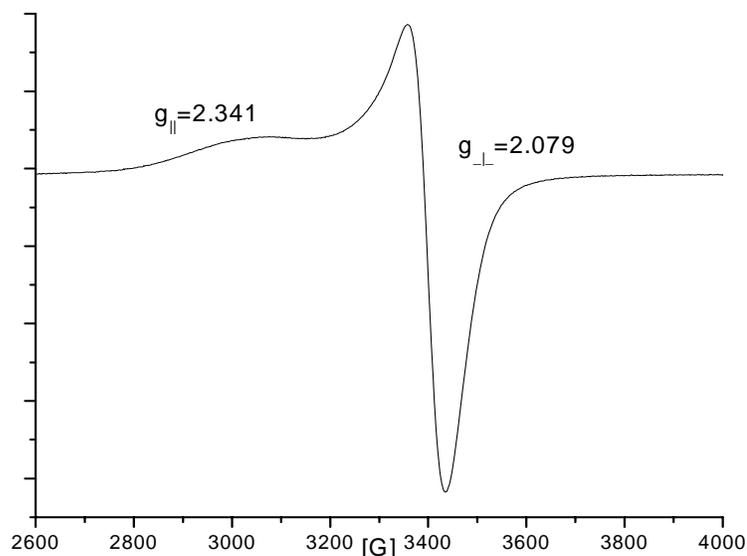


Figura 5.26. Espectro de RPE del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Este compuesto forma cristales de color azul rey; de los cuales se obtuvo la siguiente estructura de rayos-X, figura 5.27:

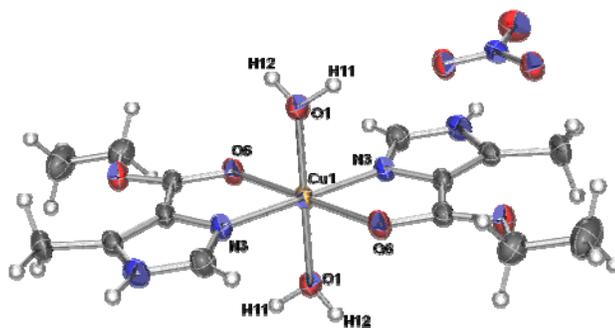


Figura 5.27. Estructura ORTEP de rayos-X del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂ con una probabilidad del 30 %.

Como se puede ver en la estructura de rayos-X, este compuesto de coordinación resulta ser de muy alta simetría, por lo que la mitad de la estructura de rayos-X está generada por simetría y sólo se mencionarán las distancias correspondientes a la parte asimétrica de la estructura.

El ion Cu²⁺ se une al N(3) con una distancia Cu(1)-N(3) de 1.9651(16) Å y por el O(6) del C=O del grupo éster con una distancia Cu(1)-O(6) de 2.5198(15) Å, la molécula de agua que está coordinada tiene una distancia Cu(1)-O(1) de 2.0114(15) Å.

De la distancia Cu(1)-O(6), mencionada arriba, se puede observar el efecto de Jahn-Teller de elongación en el plano XY, y éste es corroborado por el espectro electrónico en la figura 5.25, en donde se ve claramente el ligero hombro que muestra la banda centrada en 15403 cm⁻¹, de forma similar se observa un hombro en el espectro de RPE en los 3100 gauss, mostrado en la figura 5.26, debido a dicho efecto.

En las figuras 5.28, 5.29 y tabla 5.6 se muestran algunos de los ángulos más relevantes de este compuesto de coordinación que es totalmente *trans*; aquí se puede ver que los ángulos quelato del emizco O(6)-Cu(1)-N(3) son de 75.18°.

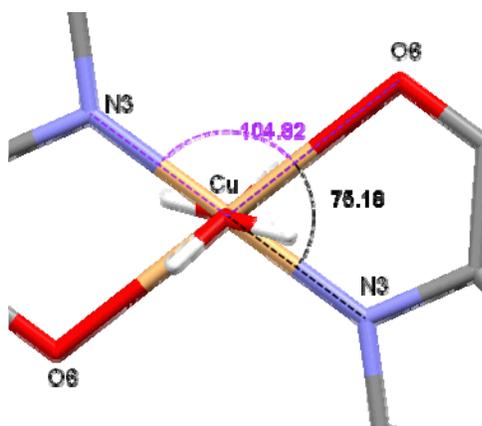


Figura 5.28. Ángulos quelato del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

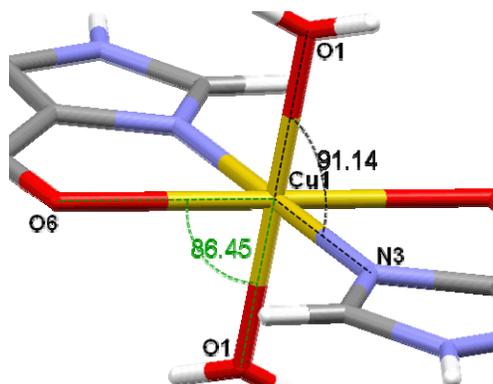


Figura 5.29. Ángulos importantes del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Tabla 5.6. Ángulos relevantes del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Átomos	Ángulo (°)
O(1)-Cu(1)-N(3)	91.14
O(6)-Cu(1)-O(1)	86.45
O(6)-Cu(1)-N(3)	75.18

Esta molécula al ser muy simétrica solo presenta un pequeño ángulo de torsión N(3)-Cu(1)-O(6) de 3.75°.

Comparando los ángulos anteriores con los obtenidos en los compuestos *cis*-[Cu(emizco)₂X₂] se puede concluir que el emizco no cambia su ángulo de mordida de forma significativa al formar un compuesto de coordinación de tipo *cis* o de tipo *trans*. Por otro lado se aprecia que en el [Cu(emizco)Cl₂], al ser un compuesto monoquelato, se tiene un ángulo de mordida mayor al de los compuestos obtenidos *cis* y *trans*.

En la celda unitaria (figura 5.30), hay 6 moléculas del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂]²⁺ y 4 moléculas de NO₃⁻ dentro de la celda. Dentro de este arreglo se presentan interacciones por puentes de hidrógeno.

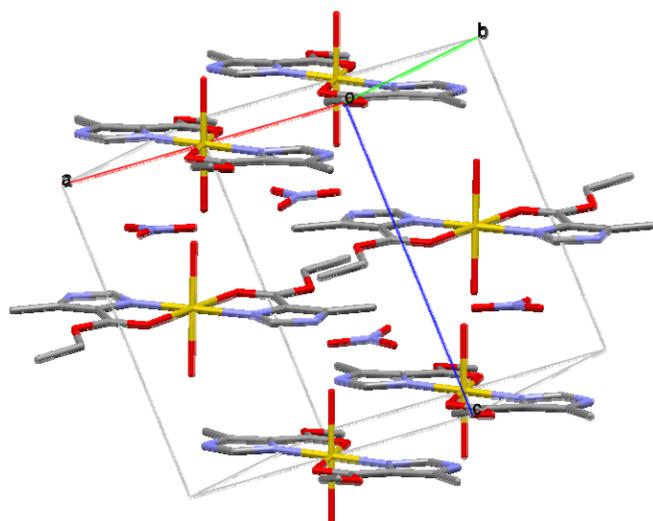


Figura 5.30. Celda unitaria del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Estas interacciones se llevan a cabo con los nitratos iónicos y los hidrógenos del emizco. Estos nitratos se encuentran dispuestos, de forma que cada molécula del compuesto se encuentra rodeada por 6 moléculas de iones nitrato, estableciendo

interacciones de puente de hidrógeno con los hidrógenos del emizco y de las moléculas de agua (figura 5.31 y tabla 5.7).

Tabla 5.7. Ángulos de los puentes de hidrógeno del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Átomos	Ángulo (°)
O(3)---H(12)---O(1)	171.49
O(1)---H(11)---O(2)	156.87
N(1)---H(1B)---O(3)	165.72

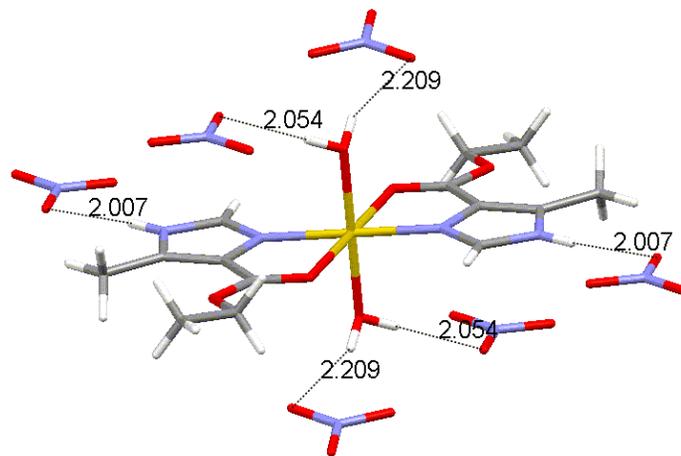


Figura 5.31. Interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂

Dentro de la red cristalina, los iones nitrato forman puentes de hidrógeno intermoleculares, lo cual provoca que la red cristalina se extienda en cualquiera de los ejes cristalográficos a, b o c; a continuación se explicará cómo se forman estos puentes de hidrógeno intermoleculares sobre cada uno de los ejes. En las figuras 5.32 y 5.33, se

muestran los átomos que participan en la formación de los puentes de hidrógeno que extienden la red cristalina sobre el eje a.

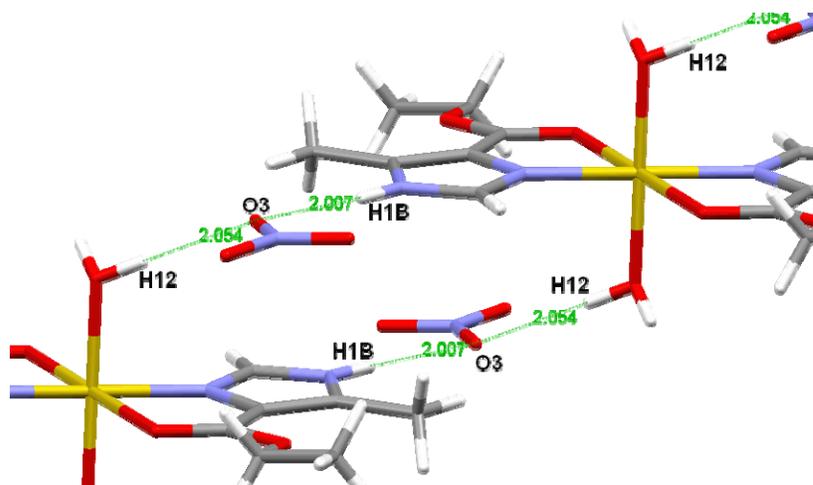


Figura 5.32. Puentes de hidrógeno sobre el eje a del $trans$ -[Cu(emizco) $_2$ (H $_2$ O) $_2$](NO $_3$) $_2$

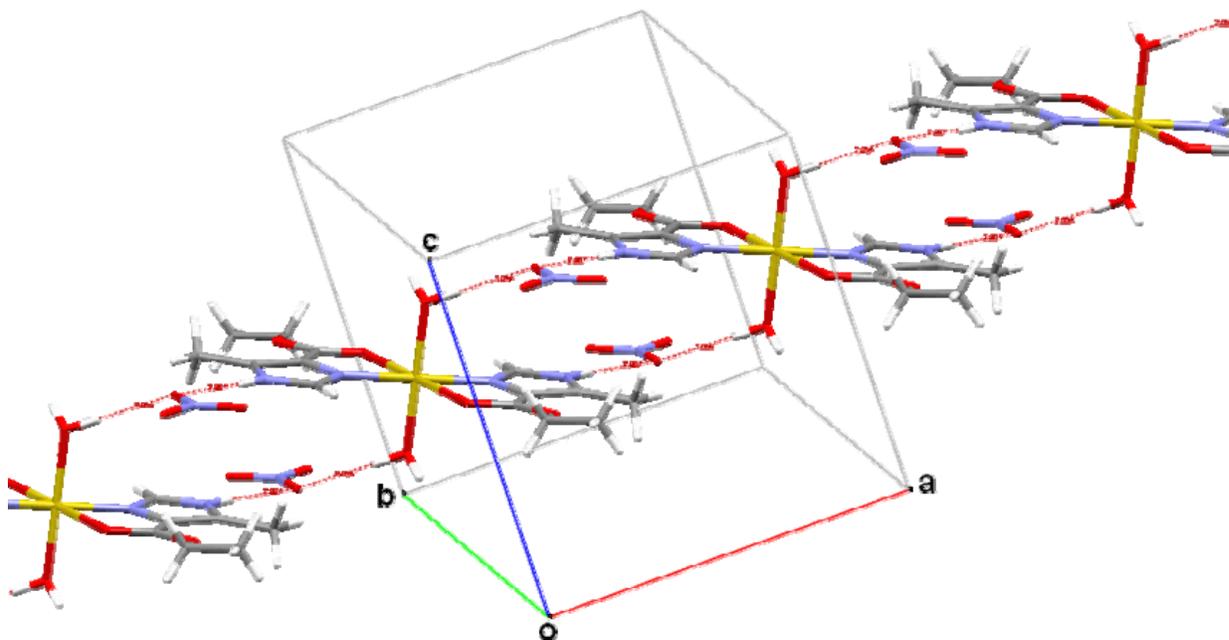


Figura 5.33. Expansión de la red sobre el eje a del $trans$ -[Cu(emizco) $_2$ (H $_2$ O) $_2$](NO $_3$) $_2$

En las figuras anteriores, se observa como el O(3) del ion nitrato forma un puente O(1)-H---O(3)---H-N(1) en donde el O(1)-H(12) corresponde a la molécula de agua en posición axial y el H(1B) pertenece al N(1) del anillo imidazólico con una distancia H(12)-O(3) de 2.054 Å y O(3)-H(1B) es de 2.007 Å y de esta manera se va formando una red que crece en dirección del eje a (figura 5.33).

Cuando se expande la red cristalina sobre el plano XY, se observa la presencia de puentes de hidrógeno (estos se ilustran en la figura 5.34) orientados sobre el eje b; dichas interacciones se forman por medio del O(2) y el O(3) para dar los puentes O(1)-H---O(2) y N(1)-H---O(3) con una distancia de 2.209 Å y 2.007 Å respectivamente, donde el H(11) pertenece a una molécula de agua axial y el H(1B) es del N(1) del anillo imidazólico de la molécula vecina, esta interacción se repite de forma sucesiva.

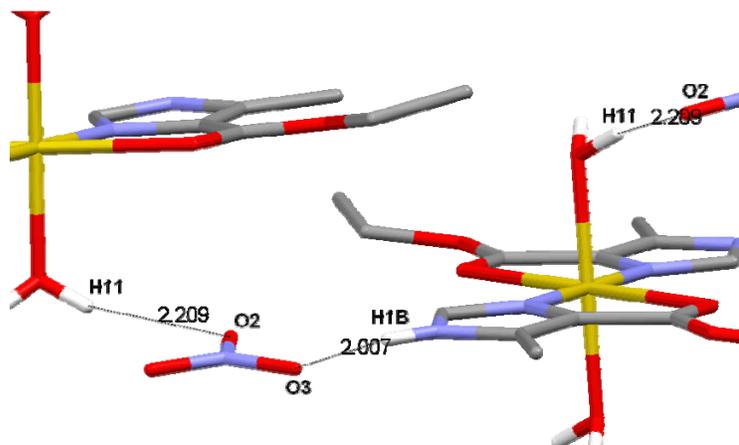


Figura 5.34. Puentes de hidrógeno sobre el eje b del *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂

Lo anterior da como consecuencia, que la red se propague sobre el eje b como se muestra en la figura 5.35.

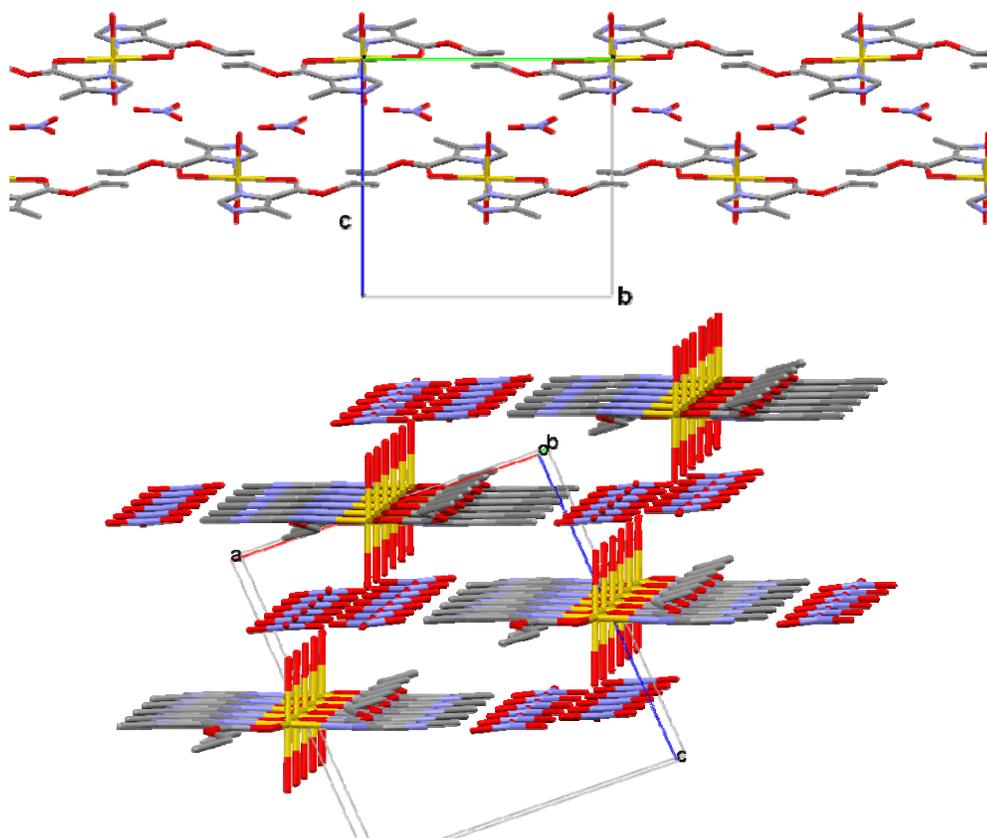


Figura 5.35. Expansión de la red sobre el eje b del $trans$ -[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂

Por último, se discutirán los puentes de hidrógeno que permiten que la estructura crezca sobre el eje c. Como se ve en la figura 5.36, hay moléculas de iones nitrato que forman puentes de hidrógeno de tipo O(1)-H---O(2) y O(1)-H---O(3) con una distancia de 2.209 Å y 2.054 Å respectivamente. El H(11) corresponde al hidrógeno en posición axial de una molécula de agua y el H(12) corresponde a otro hidrógeno de una molécula de agua axial con una molécula que se encuentra en un plano superior al del H(11).

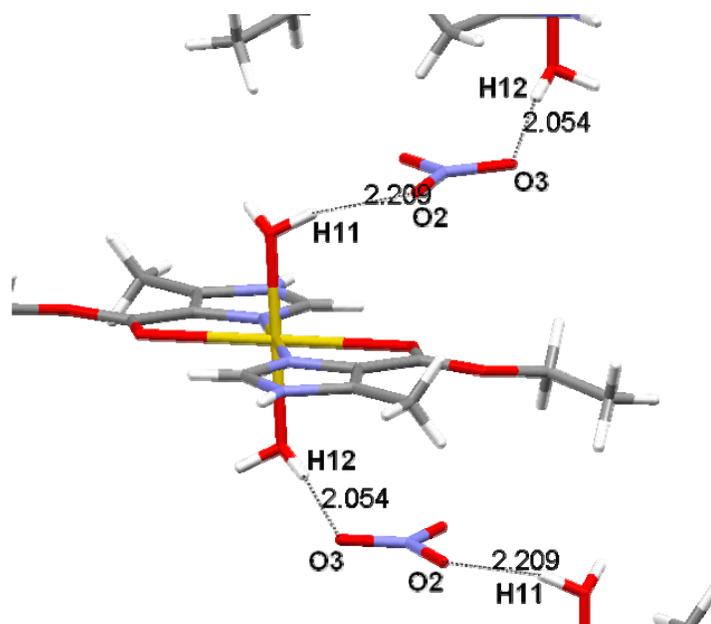


Figura 5.36. Puentes de hidrógeno sobre el eje c del $trans$ -[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂

Considerando lo antes mencionado, la celda unitaria puede crecer por interacciones de puentes hidrógeno sobre el eje c, figura 5.37.

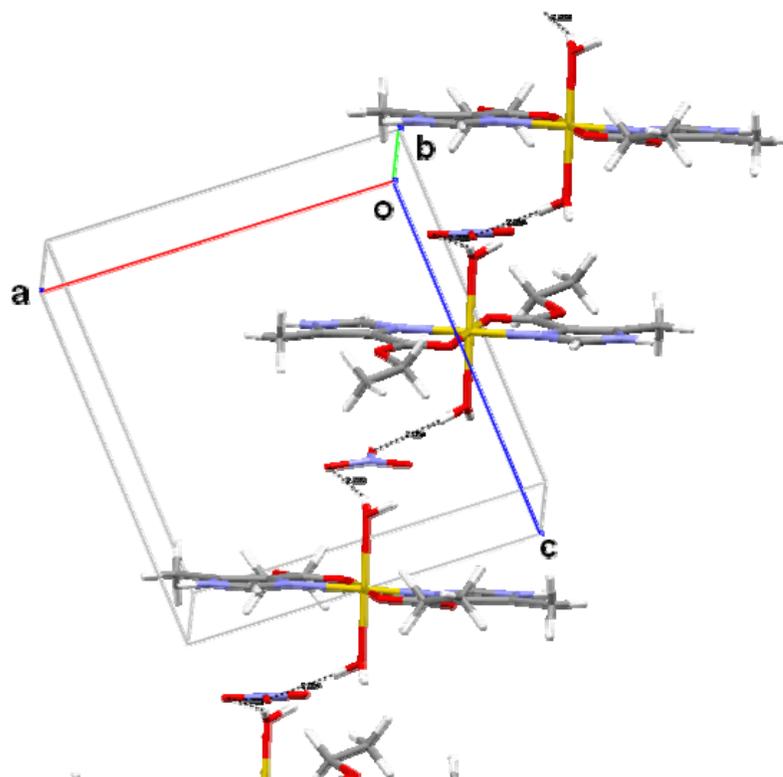


Figura 5.37. Expansión de la red sobre el eje c del $trans$ -[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂

Todas estas interacciones sobre los 3 ejes, permiten que esta molécula forme una estructura supramolecular en 3D, figura 5.38, formando escalones alternando moléculas del compuesto de coordinación e iones nitrato. Los datos cristalográficos de este compuesto se encuentran en el anexo 2.5.

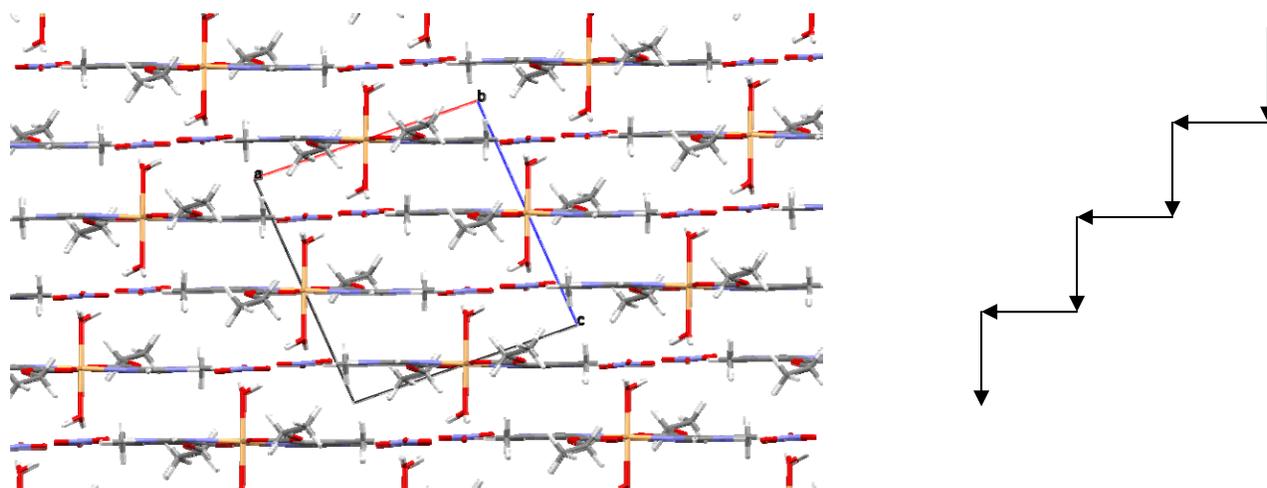


Figura 5.38. Estructura supramolecular del $trans$ -[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Compuesto de [Cu(mizco)₂].

En este compuesto de coordinación, el emizco se hidroliza conforme a lo informado en otros trabajos⁵³, para dar el ligante 5-metil-4-imidazolcarboxilato (mizco), cuya estructura se muestra en la figura 5.39.

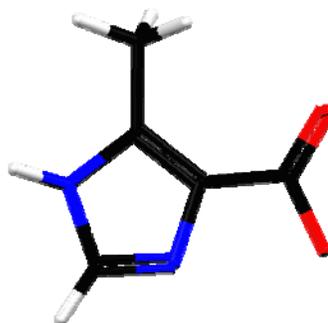


Figura 5.39. Estructura del emizco hidrolizado (mizco).

Mizco forma el compuesto de coordinación [Cu(mizco)₂] en cuyo espectro de IR (figura 5.40) se pueden observar las bandas más relevantes, que indican la coordinación del mizco con el ion de Cu²⁺. La asignación de las bandas se muestra en la tabla 5.8.

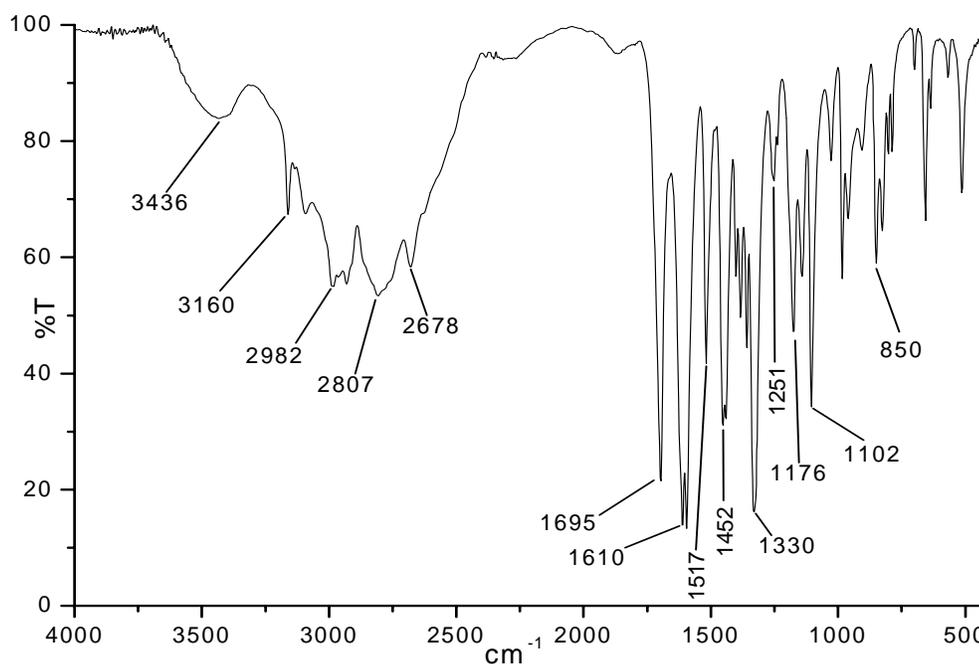


Figura 5.40. Espectro IR del [Cu(mizco)₂].

Tabla 5.8. Asignación de las bandas importantes de IR para el $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]$.

Vibración	Banda (cm^{-1})
$\nu(\text{N-H})$	3160
$\nu(\text{CH}_3)$	2982
$\nu(\text{C=O})$	1695
$\nu(\text{C=N})$	1517
$\nu(\text{C-O})$	1402
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-), \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1610, 1330
$\nu(\text{N-H})$	1176, 850

Como se puede ver en la tabla 5.8, las bandas del compuesto de coordinación presentan un desplazamiento con respecto al ligante libre, esto se observa en la $\nu(\text{C=N})$ que aparece en 1508 cm^{-1} en el emizco libre y se desplaza a 1517 cm^{-1} , este desplazamiento en energía confirma que el ligante se está coordinando al ion metálico por uno de los nitrógenos del anillo imidazólico en el $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]$; también se puede verificar lo anterior, al ver el desplazamiento de la banda $\nu(\text{N-H})$ que se desplaza de 3134 cm^{-1} (ligante libre) a 3160 cm^{-1} debido a la desaparición del efecto tautomérico del anillo imidazólico.

Por otro lado, la banda de la vibración C=O del grupo carboxilato no presenta ningún desplazamiento (1693 cm^{-1} en el ligante libre a 1695 cm^{-1} compuesto de coordinación), lo que nos indica que la coordinación no se lleva a cabo por el oxígeno del C=O al ion metálico^{1,44,45,55-57}, sino que se coordina por medio del C-O^- del grupo carboxilato, lo anterior se corrobora al calcular el $\Delta\nu$ el cual se define como $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$, de donde se tiene que para este compuesto de coordinación su valor es $\Delta\nu = 280 \text{ cm}^{-1}$. En base a esto

se sabe que el grupo carboxilato realmente se está coordinando de forma monodentada por el oxígeno del C-O⁻ al ion metálico⁵⁶.

Experimentalmente el valor del momento magnético efectivo para [Cu(mizco)₂] fue de $\mu_{\text{ef}} = 1.71 \text{ MB}$, que está dentro del intervalo esperado para cobre(II)⁵⁷.

En la figura 5.41 se muestra el espectro electrónico en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa del compuesto [Cu(mizco)₂]; en donde se puede ver una banda centrada en 17200 cm^{-1} , por consiguiente se propone que este compuesto tiene una geometría cuadrada plana; la caracterización de este tipo de espectros se encuentra a detalle en *Inorganic Electronic Spectroscopy* de A.B.P. Lever⁵⁸.

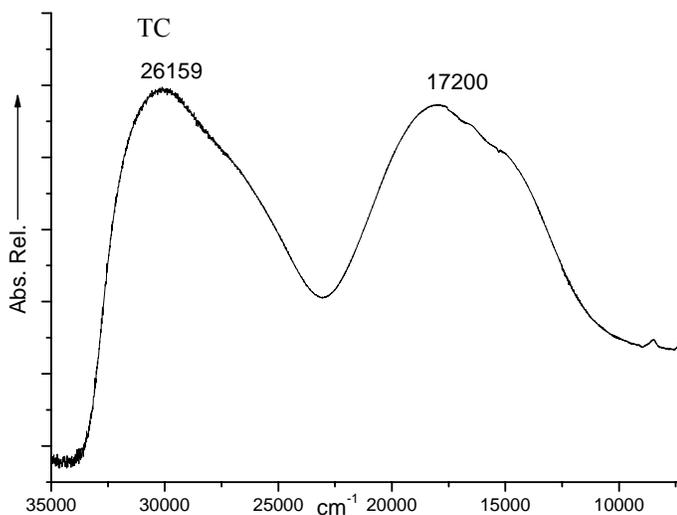


Figura 5.41. Espectro electrónico del [Cu(mizco)₂].

Como se puede ver en el espectro de RPE (figura 5.42), se tiene una señal tipo isotrópica con un valor de $g = 2.090$ que corresponde a un compuesto con una geometría cuadrada plana, la razón por la cual este compuesto presenta una señal isotrópica, es debido a que el ambiente magnético dentro de la esfera de coordinación es

homogéneo dando como resultado una sola señal^{63,64}. Una vez más se puede determinar la geometría por medio del valor de \bar{g} , pero en este caso es más sencillo el cálculo, porque como es un espectro isotrópico se tiene que $\bar{g} = g$ y como ya se había mencionado $g = 2.090$, que concuerda con lo descrito por G. Wilkinson⁶³ para un compuesto de cobre(II), lo anterior también se observa en el espectro electrónico mostrado anteriormente.

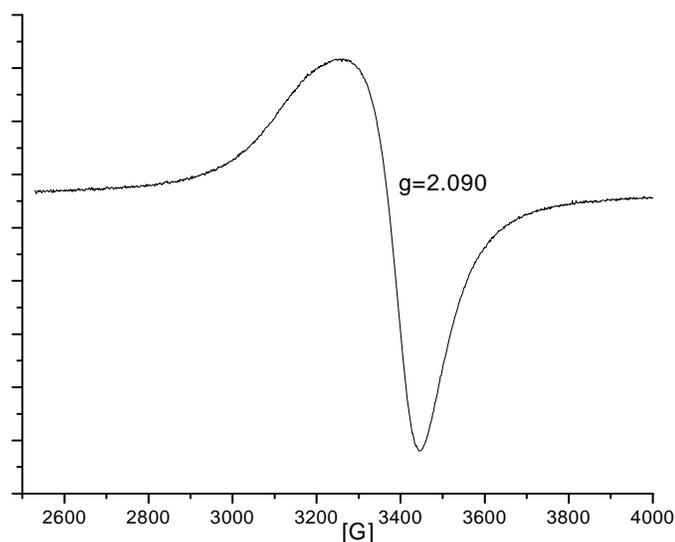


Figura 5.42. Espectro de RPE del $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]$.

Con la información obtenida se propone que la estructura para el $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]$ es la que se muestra en la figura 5.43.

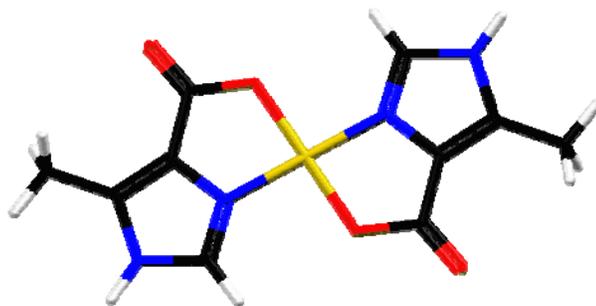


Figura 5.43. Estructura propuesta del $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]$.



6. COMPUESTOS CON H_2IMDC



Compuestos de coordinación con el H₂imdc.

El principal problema que se tuvo con este ligante fue su insolubilidad en diversos disolventes, sin embargo se encontró que al llevar a cabo las reacciones en presencia de metanol o en etanol el ligante reaccionaba con la sal metálica. En el presente capítulo se discutirán los compuestos de coordinación obtenidos con las sales de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II) con el H₂imdc. La discusión se inicia con los compuestos de coordinación obtenidos con el cobalto(II).

Compuestos de [Co(H₂imdc)₃]Cl₂·0.5H₂O y [Co(H₂imdc)₂Br₂]·5.5H₂O.

El compuesto [Co(H₂imdc)₃]Cl₂·0.5H₂O es un precipitado de color rosa claro. En su espectro de IR (figura 6.1) se pueden observar las bandas importantes que indican la coordinación del H₂imdc con el ion de cobalto(II). Las bandas más representativas se muestran en la tabla 6.1.

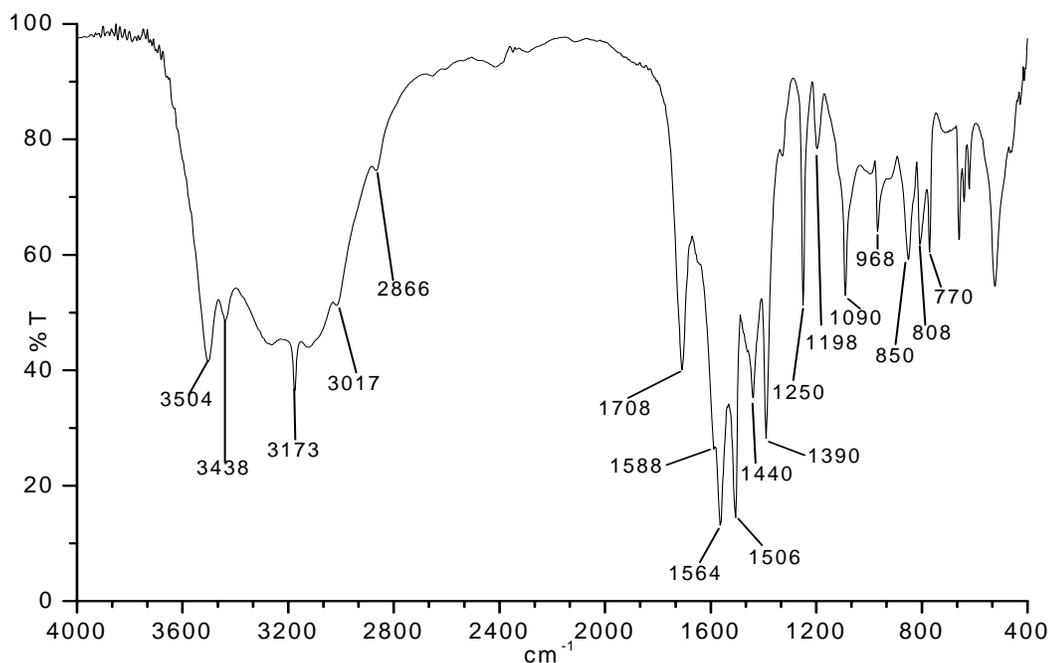


Figura 6.1. Espectro IR del [Co(H₂imdc)₃]Cl₂·0.5H₂O.

Tabla 6.1. Bandas seleccionadas en IR para el $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Vibración	Banda (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$	3504
$\nu(\text{N-H})$	3173
$\nu(\text{C=O})$	1708
$\nu(\text{C=N})$	1564
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1588, 1390
$\nu(\text{C-O})$	1440
$\nu(\text{N-H})$	1198, 850

En este espectro IR hay una nueva banda en 3504 cm^{-1} que se asigna a $\nu(\text{O-H})$ y se debe a las moléculas de agua de cristalización que están en el compuesto de coordinación, adicionalmente se presentan las bandas asignadas a $\nu(\text{N-H})^1$ en 3173 cm^{-1} y la banda $\nu(\text{C=O})$ en 1684 cm^{-1} (un hombro en el ligante libre) que se desplaza a 1708 cm^{-1} en el compuesto de coordinación; esto se debe, porque en el ligante libre existen interacciones de tipo puente de hidrógeno intermoleculares que hay entre las moléculas vecinas, reduciendo la capacidad de vibración de C=O y por ende en el IR de H_2imdc solo se observa un hombro; pero al llevarse a cabo la reacción, estos puentes de hidrógeno intermoleculares se rompen al momento de que el ligante se coordina al ion metálico, por lo que los grupos carboxílicos quedan libres y como consecuencia aparece la banda definida en la región esperada para dicho grupo funcional que es entre los 1700 a 1600 cm^{-1} . Al haber la ruptura de estas interacciones intermoleculares entre las moléculas del ligante se confirma la coordinación del H_2imdc al Co^{2+} .

Por otro lado, se observan las bandas correspondientes a $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ del grupo carboxílico que indican la coordinación del ligante al ion metálico a través del

grupo carboxílico, adicionalmente la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ ^{1,44,55} se desplaza de 1539 cm^{-1} a 1564 cm^{-1} para el $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ fundamentalmente debido a la coordinación del nitrógeno imidazólico^{45,56,57}.

Para el caso del compuesto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo el espectro de IR que se muestra en la figura 6.2, en donde se señalan las bandas más importantes, además de estar enlistadas en la tabla 6.2.

El espectro de IR presenta una banda ancha e intensa en 3396 cm^{-1} correspondiente a $\nu(\text{O-H})$ de las moléculas de agua que se encuentran en el compuesto, esta vibración se superpone a las bandas $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{C-H})$, por lo cual no se pueden ver. También se puede observar que $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ correspondiente a los ácidos carboxílicos se desplaza de 1684 cm^{-1} hasta 1630 cm^{-1} , lo que indica la coordinación del H_2imdc al ion metálico por el grupo carboxílico⁴⁵. Por último se observa que la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1590 cm^{-1} se encuentra a mayor energía con respecto a la del ligante libre (1539 cm^{-1}) que indica una coordinación del ligante al cobalto(II)^{56,59}.

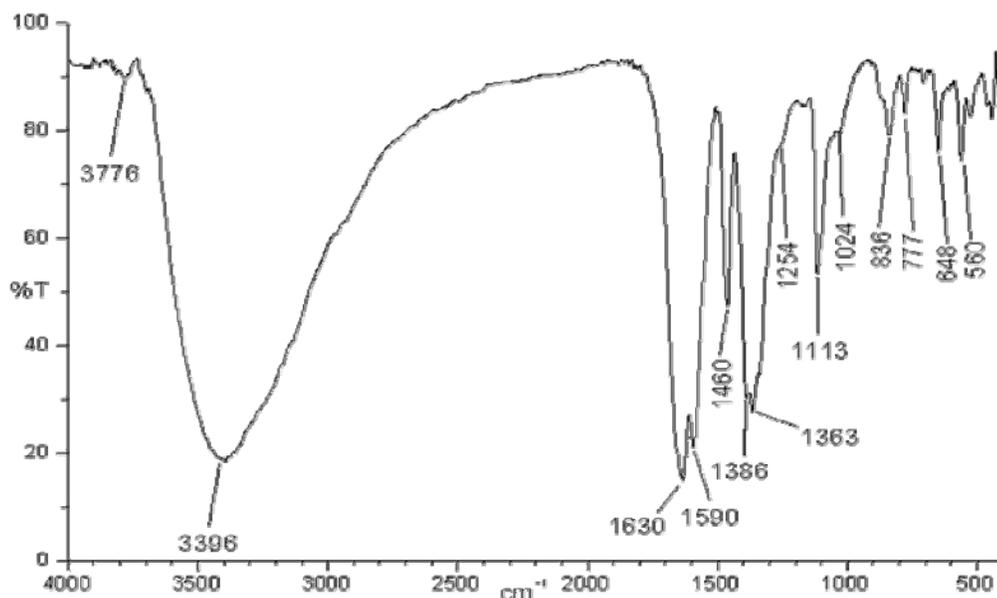


Figura 6.2. Espectro IR del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 6.2. Principales bandas de IR para el $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

Vibración	Banda (cm^{-1})
$\nu(\text{OH})$	3396
$\nu(\text{N-H})$	----
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1630
$\nu(\text{C=N})$	1590
$\nu(\text{C=C})$	1460
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1386

De forma análoga a los compuestos anteriores, se determinó el estado de oxidación del cobalto por medio del momento magnético efectivo de estos compuestos. El valor obtenido experimentalmente para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ fue de $\mu_{\text{ef}} = 5.21$ MB y de $\mu_{\text{ef}} = 4.94$ MB para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ los cuales están dentro del intervalo informado⁵⁷.

Se muestran a continuación los respectivos espectros electrónicos en estado sólido para ambos compuestos, figuras 6.3 y 6.4. En el espectro electrónico en estado sólido del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ se observan dos bandas centradas en 19389 cm^{-1} y 8768 cm^{-1} y de forma similar para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 19557 cm^{-1} y 8786 cm^{-1} ; todas estas bandas corresponden a transiciones electrónicas $\nu_3 \text{ } ^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{P}) \leftarrow ^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F})$ y $\nu_1 \text{ } ^4\text{T}_{2\text{g}}(\text{F}) \leftarrow ^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F})$, que son las transiciones electrónicas permitidas por espín para un compuesto con una geometría octaédrica de cobalto(II)⁵⁸.

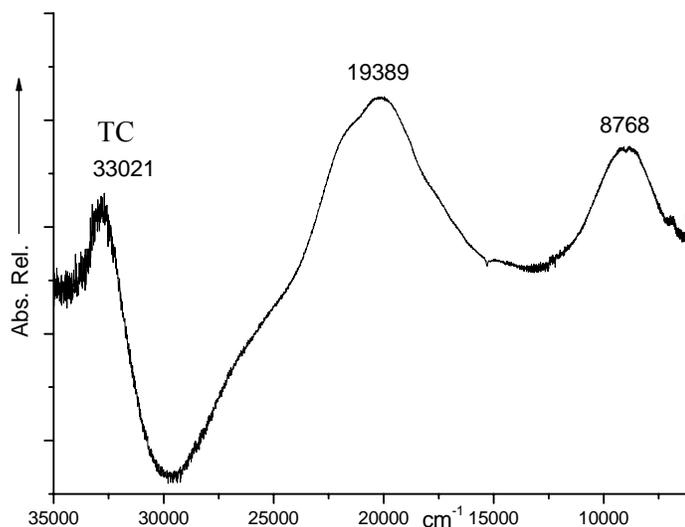


Figura 6.3. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

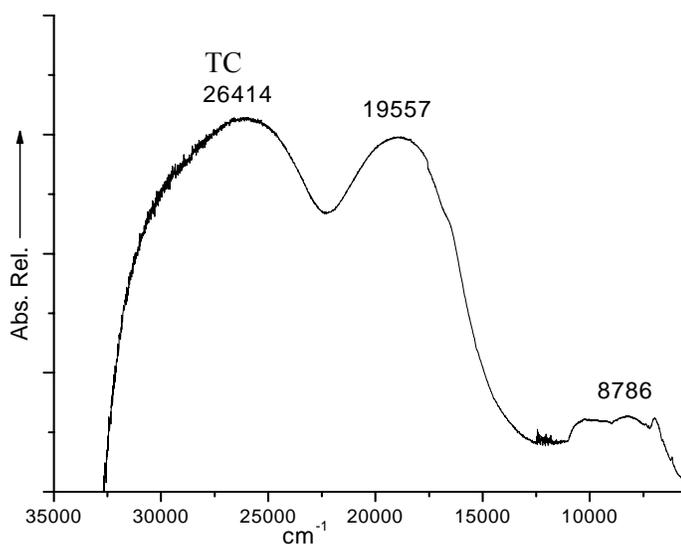


Figura 6.4. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

En los espectros electrónicos anteriores se puede corroborar que la fórmula mínima propuesta es correcta para cada uno de los compuestos, y esto se ve por el desplazamiento de las respectivas bandas del compuesto con bromuros con respecto al compuesto con cloruros, ya que al tener diferentes ligantes coordinados al ion metálico

se espera un desdoblamiento diferente de los orbitales “d” del ion metálico para cada uno de los compuestos obtenidos; esto se predice por medio de la serie espectroquímica⁵⁷.

Para estos compuestos de cobalto(II), se determinó de forma cualitativa la existencia de iones cloruros y bromuros, por medio de la formación de los respectivos precipitados con nitrato de plata en una disolución agua-DMSO. En estos ensayos se obtuvo para ambos compuestos la formación del respectivo halogenuro de plata, lo que demuestra la existencia de estos iones en cada uno de estos compuestos, sin embargo no se puede saber si los halogenuros están dentro o fuera de la esfera de coordinación, debido a que el DMSO es muy coordinante y podría reemplazar a los halogenuros que están coordinados al ion metálico.

Para la determinación cuantitativa de las moléculas de agua dentro o fuera de la esfera de coordinación se realizaron los análisis termogravimétricos.

En los termogramas se indican las correspondientes pérdidas de agua y la temperatura a la cual se descomponen los compuestos de coordinación. El compuesto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, figura 6.5, tiene una pérdida en masa correspondiente al agua de cristalización en el intervalo de 30 °C a 70 °C, posteriormente se da la descomposición del compuesto de coordinación a 158 °C, ya que arriba de esta temperatura se ve una pérdida en masa muy grande, confirmando la descomposición total del compuesto. Las pérdidas en masa mencionadas anteriormente (excepto la de descomposición) concuerdan con las moléculas de agua de nuestra estructura propuesta.

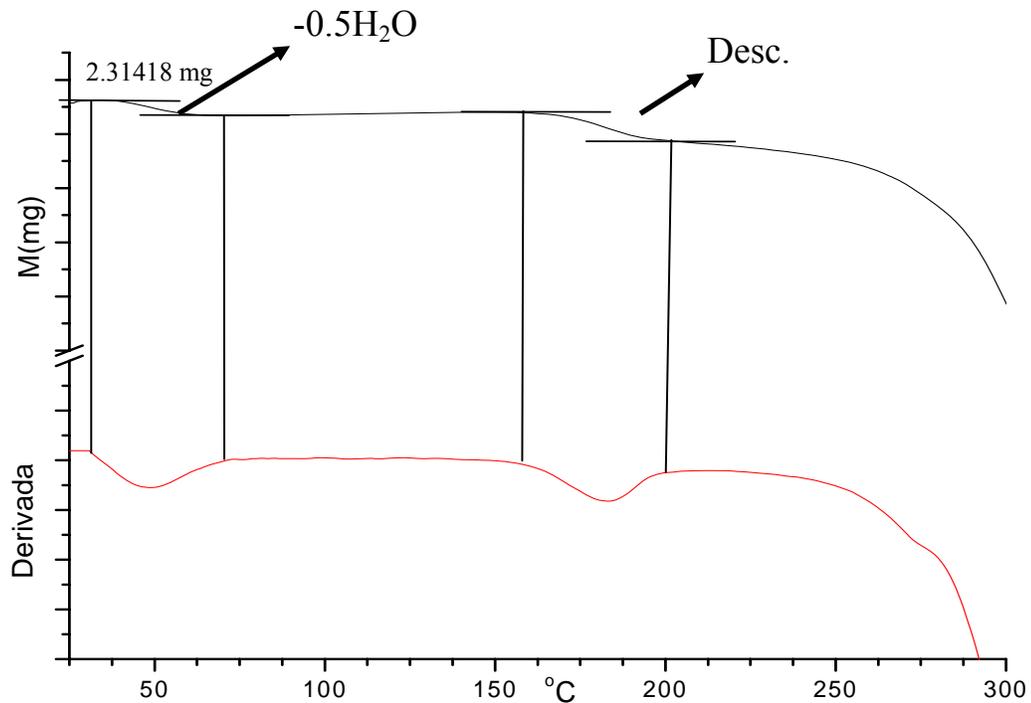


Figura 6.5. Termograma del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

El termograma del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, figura 6.6, presenta una pérdida en masa correspondiente 5.5 moléculas de agua de cristalización en un intervalo de 28 °C a 193 °C, y posteriormente arriba de los 210 °C se ve la curva de descomposición del compuesto de coordinación; estas pérdidas en masa concuerdan con las moléculas de agua de nuestra estructura propuesta.

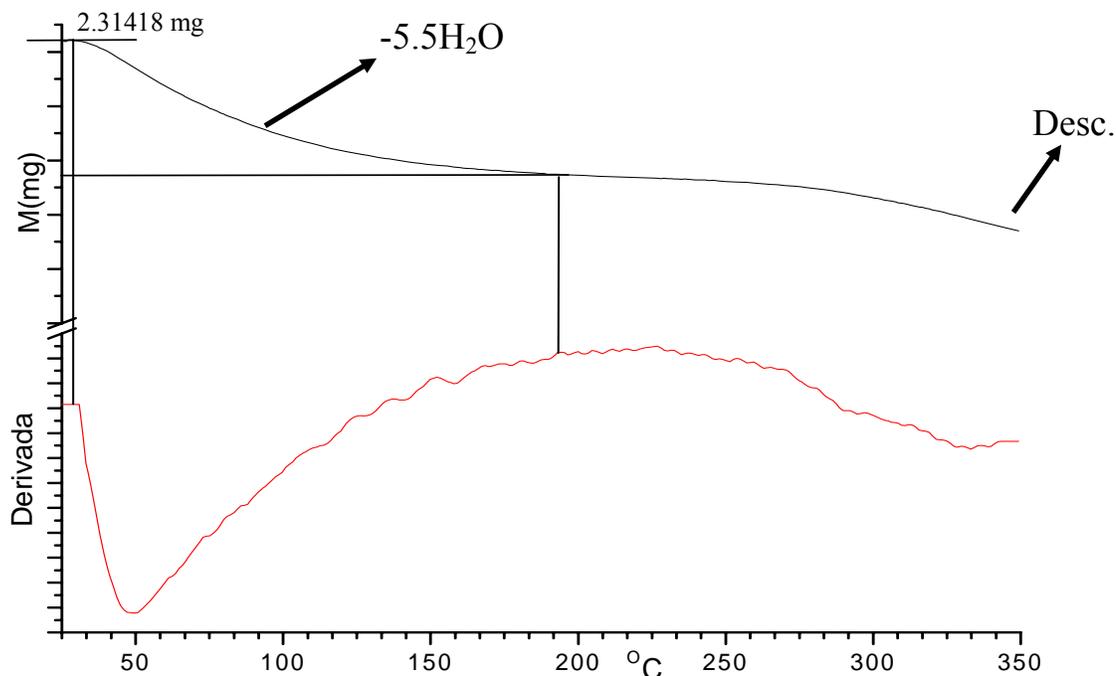


Figura 6.6. Termograma del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

En base a la caracterización que se llevó a cabo se proponen las estructuras para los compuestos de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, cuyas estructuras tienen una geometría octaédrica y es la que se muestra en las figuras 6.7 y 6.8. En las que el H_2imdc se coordina al ion metálico por medio de un nitrógeno del anillo imidazólico, y por un oxígeno de uno de los grupos carboxílicos; como estas reacciones se realizaron en EtOH (pH=3), el ligante no se desprotona en los compuestos de coordinación, por ende actúa como un ligante neutro, formando un compuesto trisquelato para el compuesto con cloruros y un compuesto bisquelato para el compuesto obtenido con bromuros.

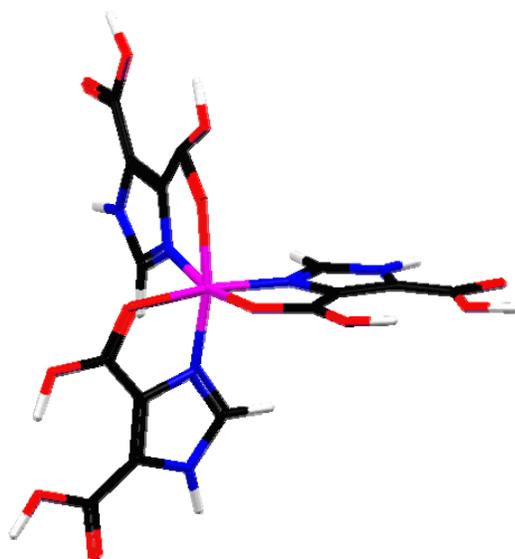


Figura 6.7. Estructura propuesta del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

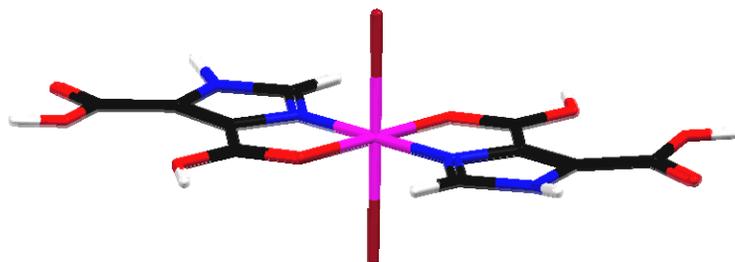


Figura 6.8. Estructura propuesta del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

Compuestos de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$.

Los compuestos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$ muestran un espectro IR similar, por lo cual, la discusión será la misma para los dos. Los respectivos espectros se muestran en las figuras 6.9 y 6.10. La asignación de las bandas más importantes que indican la coordinación del H_2imdc con el ion de níquel(II) se muestran en la tabla 6.3.

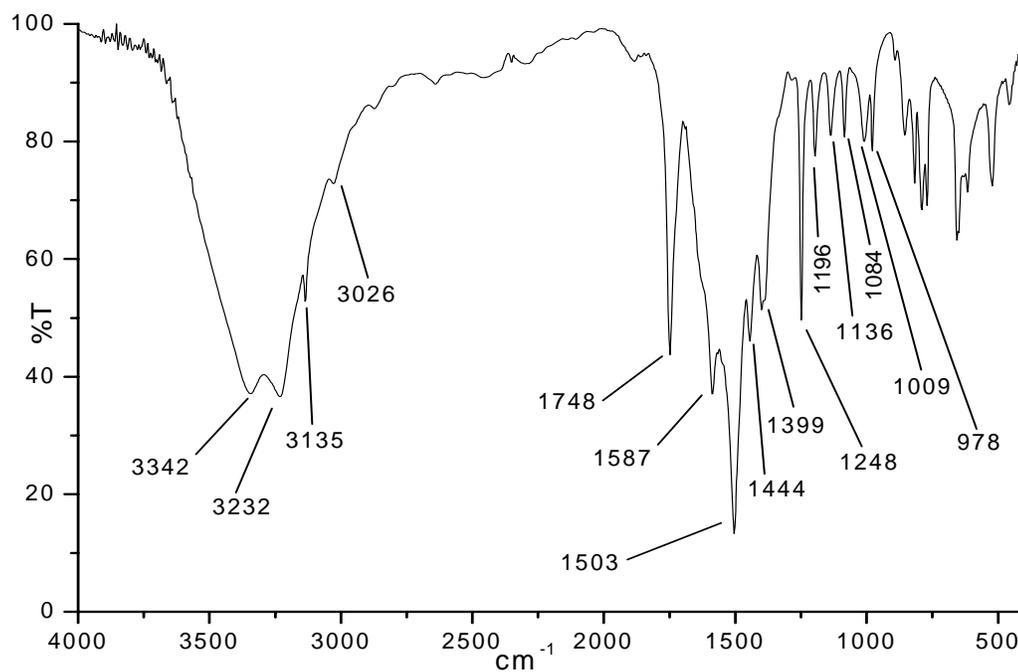


Figura 6.9. Espectro IR del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

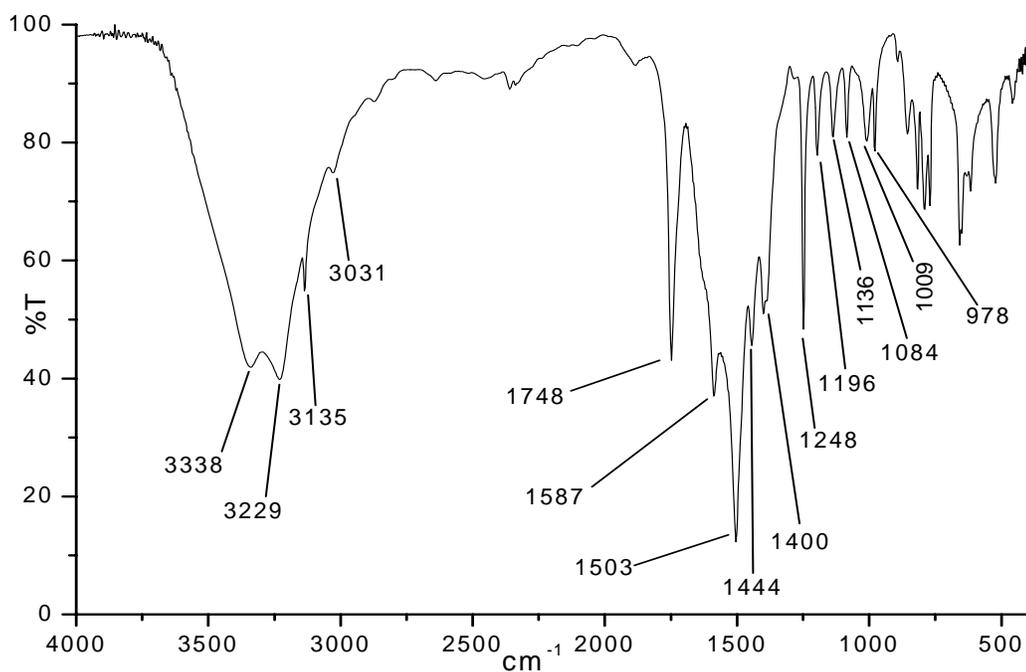


Figura 6.10. Espectro IR del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$.

Tabla 6.3. Bandas importantes de IR para los $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{X}_2$.

Vibración	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$ (cm^{-1})
$\nu(\text{OH})$	3342	3338
$\nu(\text{N-H})$	3232	3229
$\nu(\text{C-H})$	3135	3135
$\nu(\text{C=O})$	1748	1748
$\nu(\text{C=N})$	1587	1587
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1503, 1399	1503, 1400
$\nu(\text{COH}) + \delta(\text{C-H})$	1248	1248

Cabe mencionar aquí, que una de las características de todos los compuestos obtenidos con H₂imdc es que la asignación de las bandas originadas por las vibraciones, $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ no se pueden identificar de forma sencilla; y es debido a que en el primer caso, ya que esto, está en función de las interacciones intermoleculares que no son despreciables en este tipo de ligantes, un ejemplo es el mismo H₂imdc que al presentar un número grande de interacciones de tipo puentes de hidrógeno intermoleculares causa que algunas vibraciones no aparezcan en el espectro IR del ligante, sin embargo al momento de coordinarse el H₂imdc al ion metálico existe la ruptura de varias de estas interacciones permitiendo la vibración de los átomos del grupo carboxílico del ligante y por ende la aparición de nuevas señales como es el caso de la $\nu(\text{C=O})$ ^{1,44,55}.

Por efecto de los puentes de hidrógeno intermoleculares dan como resultado que la banda de $\nu(\text{N-H})$ y la banda $\nu(\text{C-H})$ se traslapen de hecho hay muchos casos en los cuales se informa que la banda $\nu(\text{C-H})$ puede aparecer a un número de onda mucho menor que la banda perteneciente a $\nu(\text{N-H})$ y viceversa⁵⁹, haciendo que sea difícil asignar de forma adecuada estas vibraciones. Con respecto a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ el H₂imdc tiene dos grupos carboxílicos, donde uno se puede coordinar al ion metálico mientras que el otro grupo carboxílico puede estar libre, en consecuencia el IR muestra tanto las bandas del grupo carboxílico coordinado al ion metálico y del grupo carboxílico libre.

En el caso de los compuestos de coordinación [Ni(H₂imdc)₃]Cl₂·1.5H₂O y [Ni(H₂imdc)₃]Br₂, se observan las bandas importantes en 1748 cm⁻¹ perteneciente a la vibración $\nu(\text{C=O})$ del grupo carboxílico libre⁵⁵, también se ve la señal en 1503 cm⁻¹ que es la banda asignada a $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y la señal de 1399 cm⁻¹ a $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ que indican la coordinación de los ligantes al ion metálico para ambos compuestos.

Por otro lado, también está la banda concerniente a $\nu(\text{C}=\text{N})$, que en el ligante libre se encuentra en 1539 cm^{-1} y que posteriormente se desplaza hacia mayor número de onda de 1587 cm^{-1} , este desplazamiento se debe a la coordinación del ion metálico al nitrógeno del anillo imidazólico^{45,56,57}. Ambos compuestos presentan en sus espectros de IR la banda $\nu(\text{OH})$ en un valor cercano a los 3340 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de las moléculas de agua o de los grupos $-\text{OH}$ de los ácidos carboxílicos.

Los valores obtenidos del momento magnético efectivo son para $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$ son respectivamente de $\mu_{\text{ef}} = 3.53 \text{ MB}$ y $\mu_{\text{ef}} = 3.49 \text{ MB}$, estos valores se encuentran dentro del intervalo informado en la literatura para un átomo de níquel(II) (2.80 a 3.50 MB)⁵⁷.

Tanto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ como el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$ se caracterizaron por espectroscopía electrónica por la técnica de reflectancia difusa; obteniéndose así, los espectros que se muestran en la figura 6.11. En el espectro del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ se pueden apreciar tres bandas centradas en 25568 cm^{-1} , 15331 cm^{-1} y 9352 cm^{-1} , y dichas bandas pertenecen a las correspondientes transiciones electrónicas: $\nu_3 \text{ } ^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}(\text{F})$, $\nu_2 \text{ } ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ y $\nu_1 \text{ } ^3\text{T}_{2g}(\text{P}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ respectivamente. Estas transiciones electrónicas son características de una geometría octaédrica; por otro lado el valor del 10Dq , será igual al valor de la banda correspondiente a la transición electrónica⁵⁸ ν_1 , es decir, el $10\text{Dq} = 9352 \text{ cm}^{-1}$.

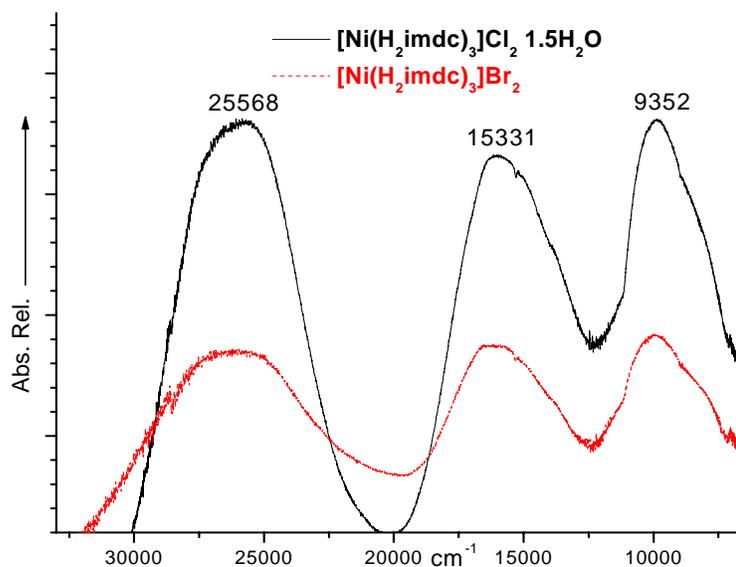


Figura 6.11. Espectros electrónicos de los compuestos de Ni^{2+} con H_2imdc .

El compuesto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$ presenta tres bandas similares a las del compuesto con cloruros, como sería de esperarse, ya que ambos compuestos muestran una coordinación similar del ligante, formando trisquelatos.

En forma semejante a la realizada para los compuestos de cobalto(II), la determinación por separado de los iones cloruros y bromuros en los compuestos de coordinación con níquel, se realizó mediante la precipitación de cloruros y bromuros con nitrato de plata en una disolución de agua-DMSO; en ambos compuestos se observó la formación de un precipitado blanco y lechoso, perteneciente a cada uno de los respectivos halogenuros de plata.

La determinación de las moléculas de agua para el compuesto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$ se realizó por medio de un análisis termogravimétrico, de donde se obtuvo el termograma que se muestra en la figura 6.12.

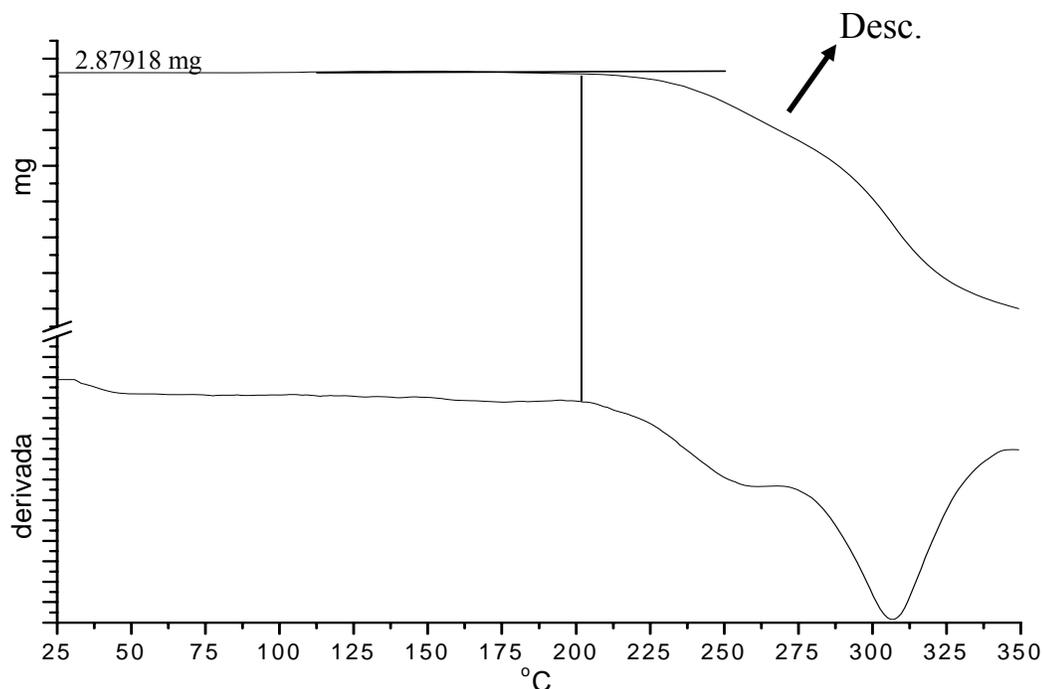


Figura 6.12. Termograma del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$.

El termograma de la figura 6.12, muestra claramente que no hay pérdida de masa debido a moléculas de agua, esto implica la ausencia de moléculas de agua en el compuesto de bromuros. La pérdida de masa que se ve en el termograma arriba de 200 °C, es debido a la descomposición del compuesto de coordinación.

Por último, el análisis de la información obtenida permite proponer para los compuestos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ la estructura que se presenta en la figuras 6.13; en donde, de manera similar a los compuestos de cobalto(II), H_2imdc se comporta como un ligante bidentado, el cual se coordina por medio del nitrógeno del anillo imidazólico y un oxígeno de un grupo carboxílico para dar como resultado la formación de trisquelatos.

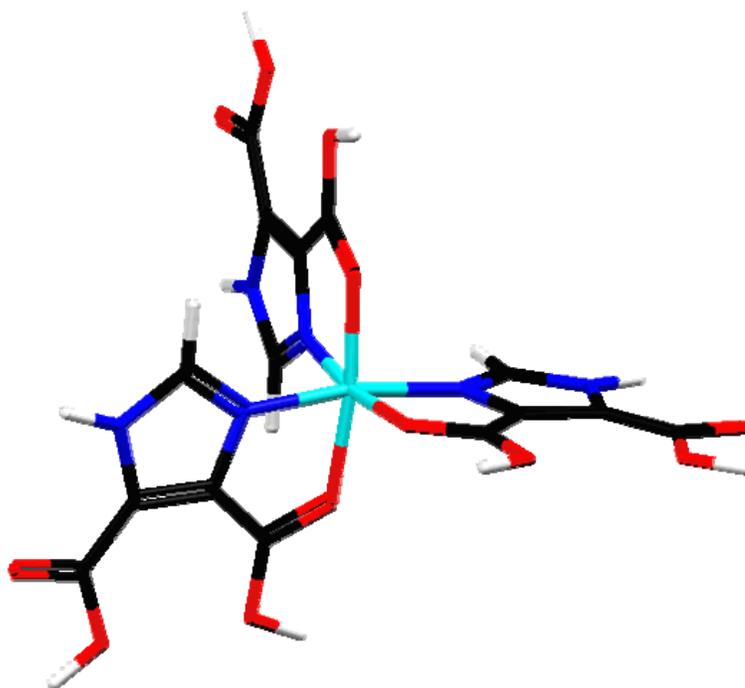


Figura 6.13. Estructura propuesta el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{imdc})_3]\text{Br}_2$.

Compuestos de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

Con las sales cobre(II) se obtuvieron dos compuestos, que son $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Estos compuestos presentaron espectros de IR muy similares, por lo que la discusión de estos espectros será de manera conjunta.

En los espectros de los compuestos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (figura 6.14) y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (figura 6.15) se pueden observar las bandas más relevantes que indican la coordinación del H_2imdc con el ion Cu^{2+} . La asignación de estas bandas se muestra en la tabla 6.4.

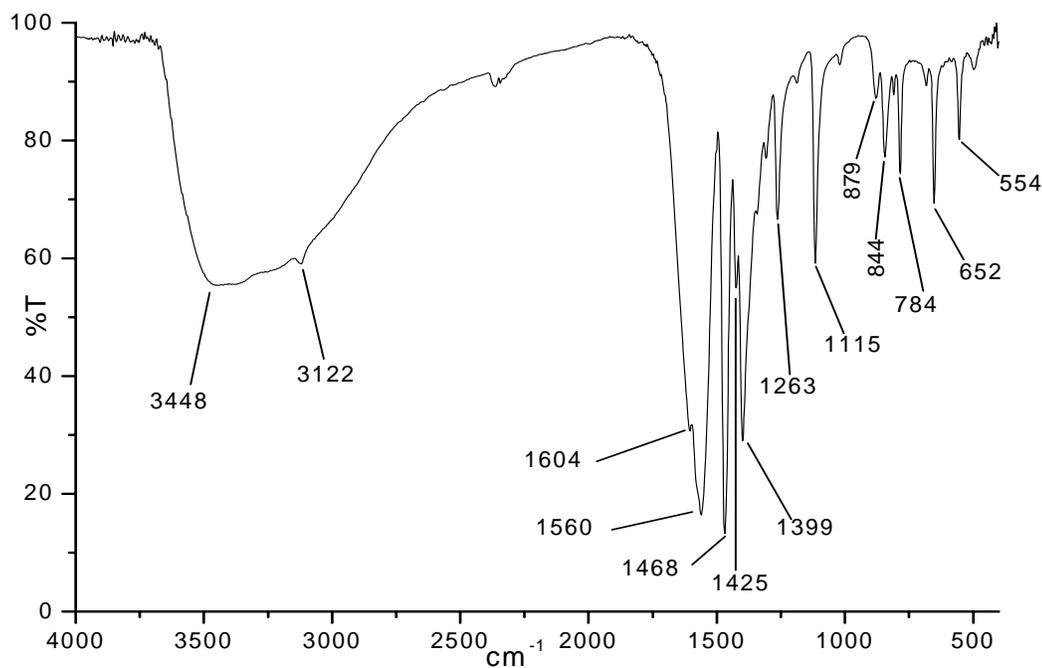


Figura 6.14. Espectro IR del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

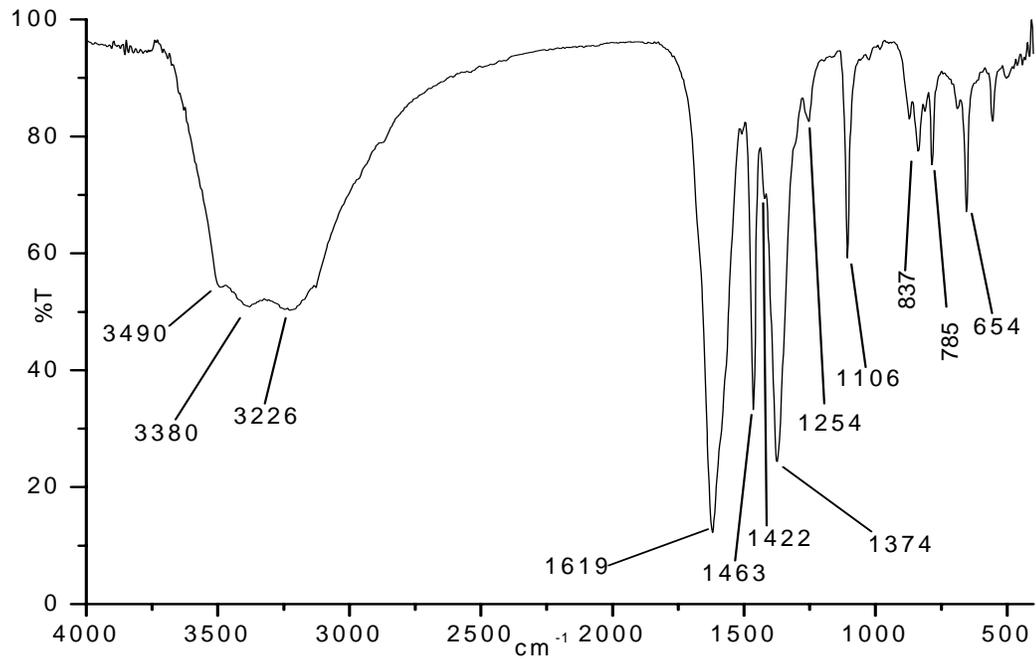


Figura 6.15. Espectro IR del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 6.4. Asignación de las bandas más importantes de IR para los compuestos con Cu^{2+} .

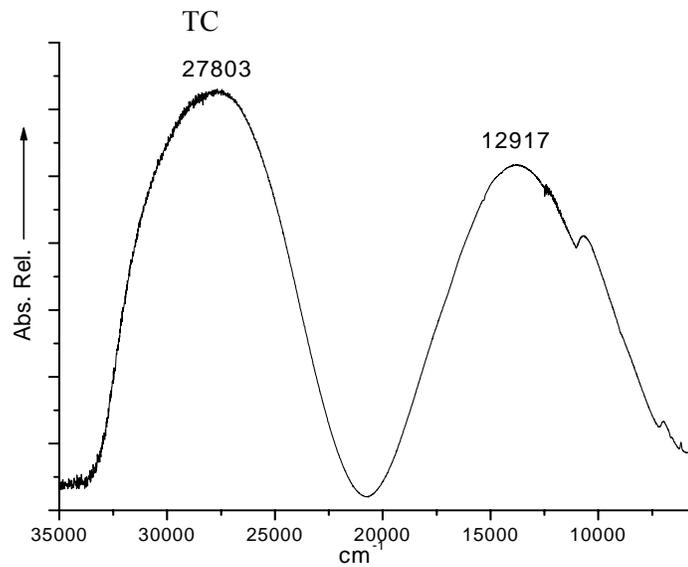
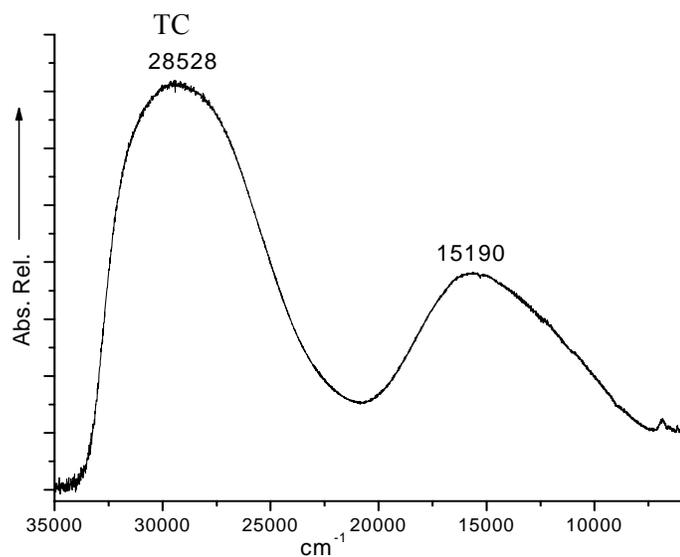
Vibración	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
	Banda (cm^{-1})	Banda (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$	3448	3490
$\nu(\text{N-H})$	3122	3226
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1604	1619
$\nu(\text{C=N})$	1560	----
$\nu(\text{C=C})$	1468	1463
$\nu(\text{C-O})$	1425	1422
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1399	1374
$\delta(\text{C-H})$	1263	1254

Ambos compuestos presentan una banda ancha e intensa que se ve en 3448 cm^{-1} que es característica a $\nu(\text{O-H})^{55}$ de las moléculas de agua. Mientras que para el compuesto de coordinación con cloruros se observa una banda en 1560 cm^{-1} que se asigna a $\nu(\text{C=N})$ corroborando de esta manera la unión del ligante por medio del nitrógeno perteneciente al anillo imidazólico, otras vibraciones que presenta el espectro del compuesto con cloruros son las que se encuentran en 1604 cm^{-1} asignada a $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y la $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ en 1399 cm^{-1} que indican la coordinación del H_2imdc al ion de cobre(II) por medio del grupo carboxílico. En el caso del compuesto con bromuros se observa que la banda correspondiente a $\nu(\text{C=N})$ se traslapa con la banda $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ en 1619 cm^{-1} debido a la coordinación del ligante al ion metálico^{45,56,57}; en ambos compuestos el H_2imdc actúa como un ligante bidentado coordinándose por un nitrógeno del imidazol y el oxígeno del ácido carboxílico.

Los valores experimentales obtenidos para el momento magnético de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ fue de $\mu_{\text{ef}} = 1.82\text{ MB}$ y de $\mu_{\text{ef}} = 2.23\text{ MB}$ para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$; estos valores concuerdan con lo informado en la literatura⁵⁷.

A continuación se presentan los espectros electrónicos obtenidos mediante la técnica de reflectancia difusa en estado sólido en las figuras 6.16 y 6.17, tanto para el compuesto con cloruros y bromuros.

En cada uno de los respectivos espectros electrónicos, se presenta una sola banda debido a la única transición permitida por espín para un átomo de cobre(II)^{54,57,60}. En el caso del compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ el cual presenta un hombro; esta banda centrada está en 12917 cm^{-1} que se encuentra en la región esperada para una geometría tetraédrica. La presencia del hombro en aproximadamente 10500 cm^{-1} indica que la geometría tetraédrica está distorsionada, este compuesto presenta una banda de transferencia de carga en 27803 cm^{-1} .

Figura 6.16. Espectro electrónico del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ Figura 6.17. Espectro electrónico del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

Como se ve en el espectro electrónico del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, figura 6.17, presenta la banda centrada en 15190 cm^{-1} la cual está asignada a la transición

electrónica $v \ ^2E_{2g}(D) \leftarrow \ ^2T_{2g}(D)$ correspondiente a una geometría octaédrica, esto se propone al comparar los espectros electrónicos obtenidos del *trans*- $[\text{Cu}(\text{emizco})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ y el espectro de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, en donde se puede observar que ambas bandas no difieren de forma significativa en la región en donde aparecen, por lo tanto se puede proponer que la geometría del átomo de cobre(II) es similar a la que presenta el compuesto octaédrico todo *trans* del emizco. Por último, el valor de $10Dq$ es 15190 cm^{-1} y se observa una banda de transferencia de carga en 28528 cm^{-1} . La diferencia en energía en el $10 Dq$ que hay entre la geometría tetraédrica y octaédrica se ilustra en el anexo 3.

De la misma manera que en los compuestos anteriores, la determinación de los halogenuros se realizó de forma cualitativa mediante la reacción de precipitación de cloruros y bromuros con nitrato de plata en agua - DMSO, en ambos compuestos se observó la formación de este precipitado; esto confirma la existencia de los halogenuros en nuestros compuestos de coordinación. Como el DMSO es un disolvente muy coordinante, éste tiende a reemplazar a los halogenuros dentro de la esfera de coordinación.

También se llevó a cabo el análisis termogravimétrico para la determinación de la cantidad y el tipo de moléculas de agua, que está presente en el compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$; su termograma se muestra en la figuras 6.18.

Como se puede observar en el termograma de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ hay una primera pérdida de masa que es proporcional a 3.5 moléculas de agua en un intervalo de temperatura de los $35 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $125 \text{ }^\circ\text{C}$, por último se observa una pérdida por arriba de los $325 \text{ }^\circ\text{C}$ debido a la descomposición del compuesto.

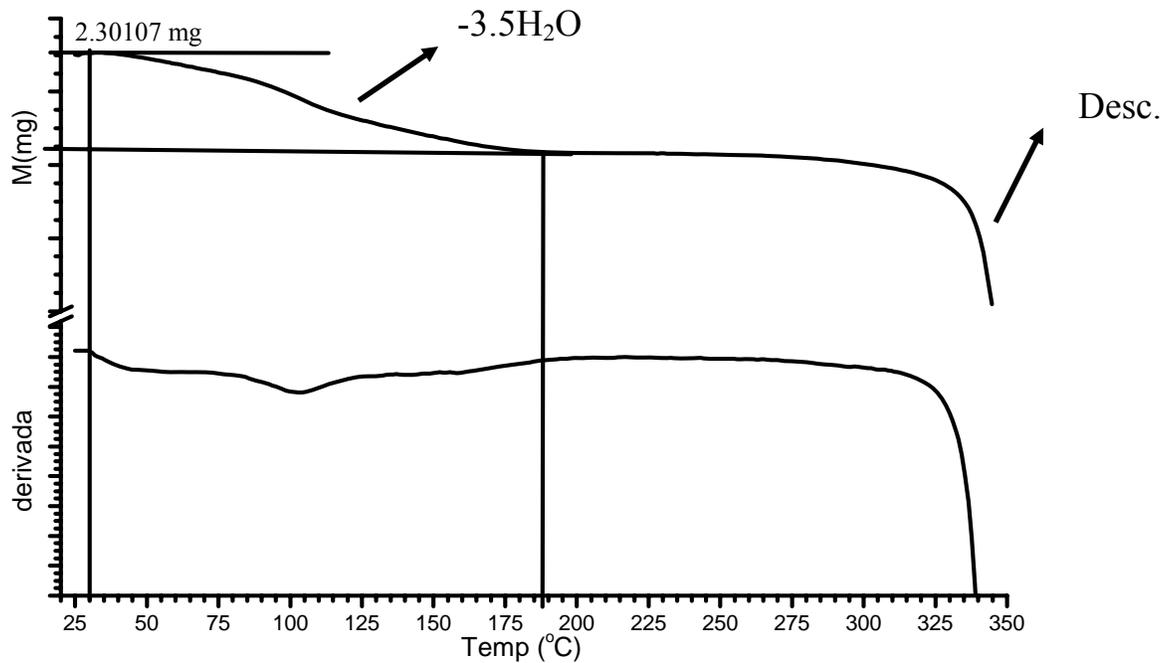


Figura 6.18. Termograma del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

En base a los resultados de la caracterización experimental, se pueden proponer las estructuras de los compuestos de coordinación para el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ que se muestran en las figuras 6.19 y 6.20.

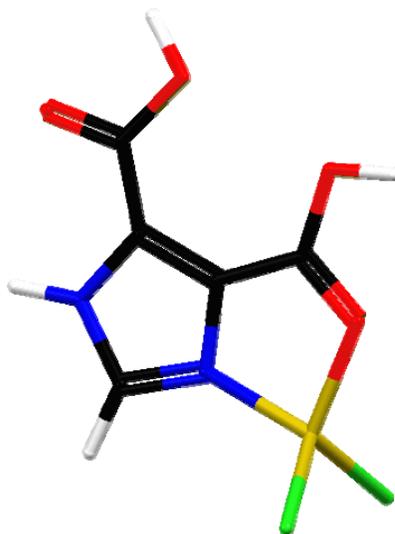


Figura 6.19. Estructura propuesta del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

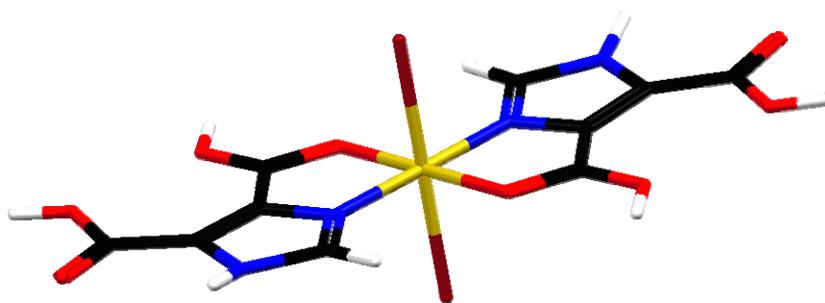


Figura 6.20. Estructura propuesta del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

De estas estructuras se propone que el H_2imdc al coordinarse con el ion de cobre(II) actúa como un ligante bidentado para formar compuestos quelato, los cuales se coordinan por un átomo de oxígeno de un grupo carboxílico y el nitrógeno del anillo imidazólico.



7. *COMPUESTO MIXTO*



Compuesto de coordinación mixto.

A continuación se discutirán los resultados obtenidos para el compuesto mixto del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, la discusión se inicia con el análisis del espectro IR que se muestra en la figura 7.1 y la asignación^{1,44,53-55,59,61,62} de las bandas más relevantes se presentan en la tabla 7.1.

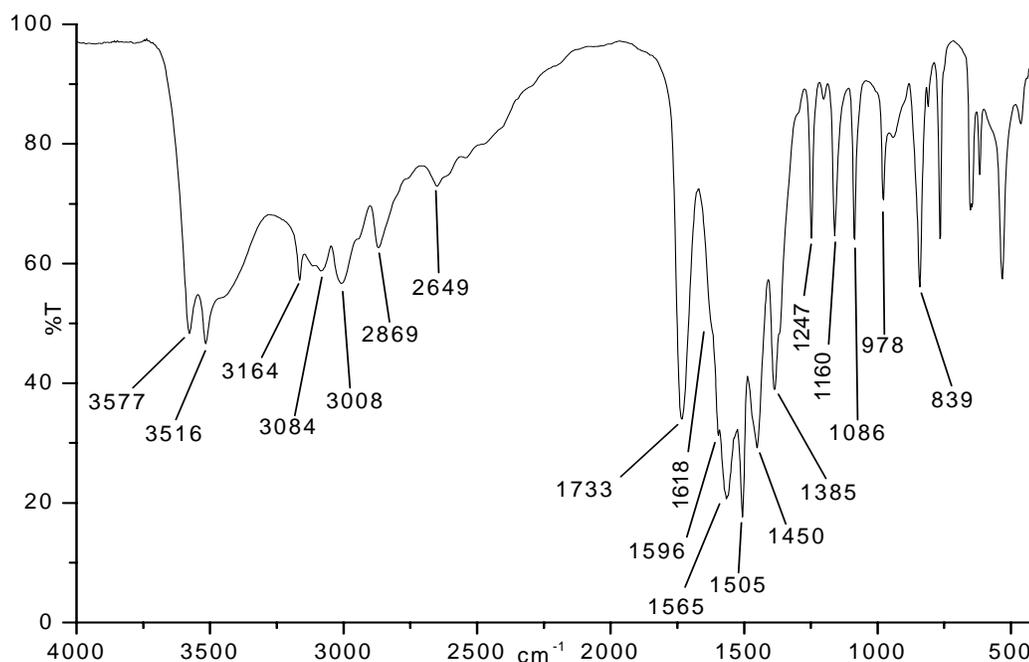


Figura 7.1. Espectro IR del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Como se puede ver en el espectro IR de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ presenta características diferentes con respecto a los espectros IR de los ligandos libres, esto se aprecia en las bandas en 3577 cm^{-1} y 3516 cm^{-1} respectivamente asignadas a $\nu(\text{O-H})$ ⁵⁵, también presenta una banda intensa de $\nu(\text{C=O})$ perteneciente al grupo carboxílico libre en 1733 cm^{-1} que pertenece al H_2imdc , que como ya se había visto es característica de los compuestos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})\text{Cl}_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})_2\text{Br}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ confirmando así la coordinación del H_2imdc al ion metálico^{53,54,59,61,62}.

Tabla 7.1. Principales bandas de IR para el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Vibración	H_2imdc (cm^{-1})	emizco (cm^{-1})	Compuesto mixto (cm^{-1})
$\nu(\text{N-H})$	3174	3134	3164
$\nu(\text{C-H})$	2977	3048-2792	3084-2869
$\nu(\text{C=O})$	1684 _h	1693	1733
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$,	1581	1578	1618 _h , 1596
$\nu(\text{C=N})$	1539	1508	1565, 1505
$\nu(\text{C-O})$	1438 _h	1400	1450
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1387	1382	1385
$\nu(\text{C-H})+\delta(\text{C-H})$	1252	1250	1247
$\nu(\text{N-H})$	1184, 880	1180,880	1160, 839

Por otro lado, al observar la desaparición de la banda en 1693 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del grupo éster del emizco libre, y retomando los estudios realizados por C. Escartín Guzmán⁵³ se llega a la conclusión, de que bajo las condiciones de trabajo usadas en la síntesis de este compuesto ($\text{pH}=3$) el emizco se hidroliza para formar la especie mizco y posteriormente coordinarse de forma bidentada al ion metálico, esta forma de coordinación del mizco ya se había observado en el compuesto $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, por lo tanto se espera que en el caso del compuesto mixto la coordinación del mizco se lleve a cabo de la misma manera; esto se confirma por el hombro en 1618 cm^{-1} y la banda en 1596 cm^{-1} pertenecientes a $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ de cada uno de los grupos carboxilato tanto del mizco como del H_2imdc , lo mismo sucede con la banda en 1385 cm^{-1} y su pequeño hombro que se traslapa con la vibración simétrica COO que nos indica que ambos ligantes se están coordinando por medio de los grupos carboxilatos de cada uno de los respectivos ligantes al ion metálico. Para saber como se está coordinando el caboxilato de la molécula de mizco se calculó $\Delta\nu = (1596\text{ cm}^{-1} -$

$1385\text{ cm}^{-1}) = 211\text{ cm}^{-1}$ y este resultado concuerda con lo esperado para un grupo carboxilato que se coordina de forma monodentada⁵⁶ por el $-\text{COO}^-$.

Por otro lado se aprecian dos $\nu(\text{C}=\text{N})$, una pertenece al H_2imdc en 1565 cm^{-1} y la otra al mizco en 1505 cm^{-1} , de donde se concluye que tanto el mizco y el H_2imdc se están coordinando por medio de sus respectivos nitrógenos de los anillos imidazólicos, a su vez, debido a la gran semejanza entre el mizco y el H_2imdc el espectro IR presenta bandas muy semejantes y difíciles de asignar. Para solucionar este problema se compararon las bandas del compuesto $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]$ con las del compuesto mixto. De aquí se observó que la banda de $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1505 cm^{-1} para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ está desplazada con respecto a la $\nu(\text{C}=\text{N})$ para $[\text{Cu}(\text{mizco})_2]$ en 1518 cm^{-1} y por lo tanto el mizco se está coordinando al cobre(II) por medio del átomo de nitrógeno del anillo imidazólico. Estos resultados del espectro de IR coinciden con la fórmula mínima propuesta para un compuesto mixto.

A su vez, se determinó el momento magnético nuclear de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ que es de $\mu_{\text{ef}} = 1.94\text{ MB}$, el cual se encuentra dentro del intervalo esperado para un átomo de cobre(II)⁵⁷.

De este compuesto se obtuvo el espectro electrónico mediante la técnica de reflectancia difusa, este se presenta en la figura 7.2. El compuesto muestra una banda centrada en 14166 cm^{-1} que concierne a la transición electrónica $\nu\ ^2\text{E}_{2g}(\text{D}) \leftarrow\ ^2\text{T}_{2g}(\text{D})$, y por ende, el valor del $10\text{Dq} = 14166\text{ cm}^{-1}$ y corresponde a una geometría octaédrica; los espectros e intervalos para las transiciones de diversos compuestos con diferentes geometrías de cobre(II), se analizan con detalle en *Inorganic Electronic Spectroscopy* de A.B.P. Lever⁵⁸.

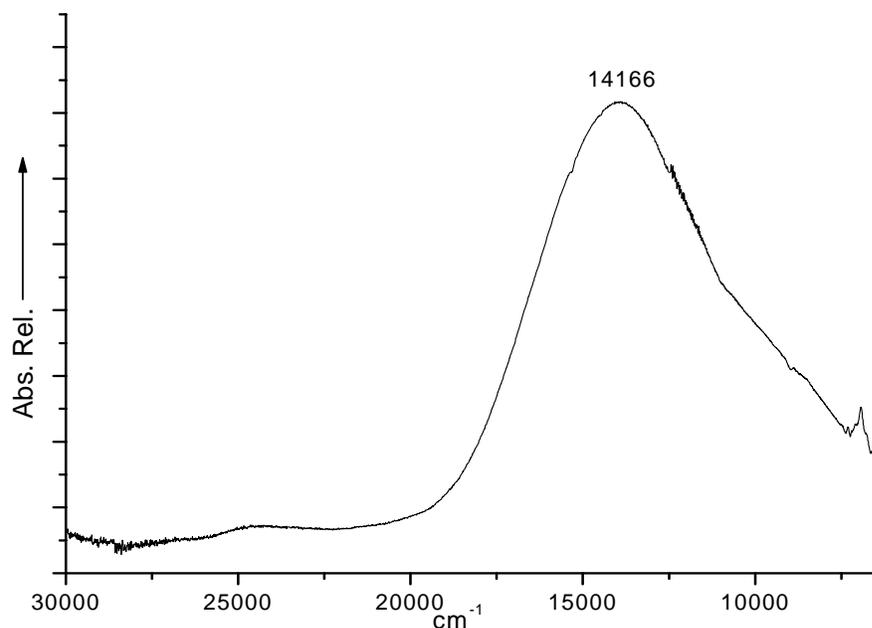


Figura 7.2. Espectro electrónico del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

A continuación se presenta el espectro de RPE (figura 7.3), en donde se puede observar la $g_{\parallel} = 2.301$ y $g_{\perp} = 2.101$, el hecho de que este espectro presente 2 valores de “g” nos dice que hay diferentes átomos coordinados al ion metálico, creando diferentes ambientes magnéticos, esto respalda a la formula mínima propuesta de que un átomo de cloro y uno de oxígeno (del agua) se coordinan al metal.

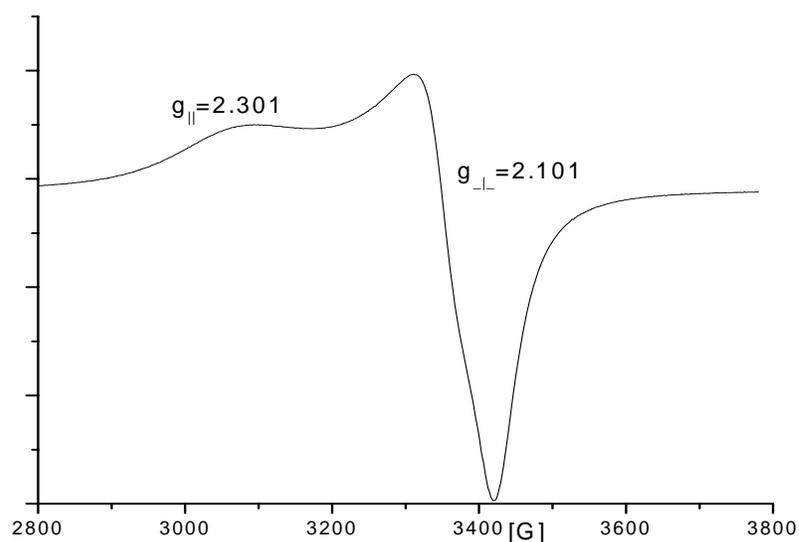


Figura 7.3. Espectro electrónico del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

De la misma forma que en los compuestos de cobre(II) con emizco, y para una señal de tipo axial la geometría de este compuesto se puede determinar por medio del valor de \bar{g} (g promedio) el cual se obtiene por la siguiente ecuación^{63,64}:

$$\bar{g} = \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3}$$

Y sustituyendo en la ecuación anterior se tiene:

$$\bar{g} = \frac{2.301 + 2(2.101)}{3} = 2.167$$

El valor obtenido de $\bar{g} = 2.167$ concuerda con lo descrito por G. Wilkinson⁶³ para un compuesto de coordinación de cobre(II) con una geometría octaédrica; lo anterior se corrobora por medio del espectro electrónico mostrado arriba.

La determinación de los cloruros se realizó de forma cualitativa mediante la reacción de precipitación de cloruros con nitrato de plata en una mezcla H₂O-DMSO en una proporción de 9:1. De la disolución efectivamente se formó El compuesto efectivamente presentó el precipitado característico de AgCl, y esto confirma nuestros resultados anteriores.

Para la determinación de las moléculas de agua, se realizó el análisis termogravimétrico de donde se obtuvo el termograma que se muestra a continuación en la figura 7.4.

El termograma del [Cu(H₂imdc)(mizco)(H₂O)Cl]·0.5H₂O (figura 7.4) se observa una primera pérdida de masa concerniente a 0.5 moléculas de agua de cristalización en un intervalo de temperatura que va desde 30 °C hasta 100 °C, inmediatamente después se observa una segunda pérdida de masa que es proporcional a 1 molécula de agua que se encuentra dentro de la esfera de coordinación que se desprende en el intervalo de

temperatura que va de los 100 °C hasta los 138 °C. Al final de la gráfica (arriba de los 300 °C) se puede observar la descomposición del compuesto de coordinación.

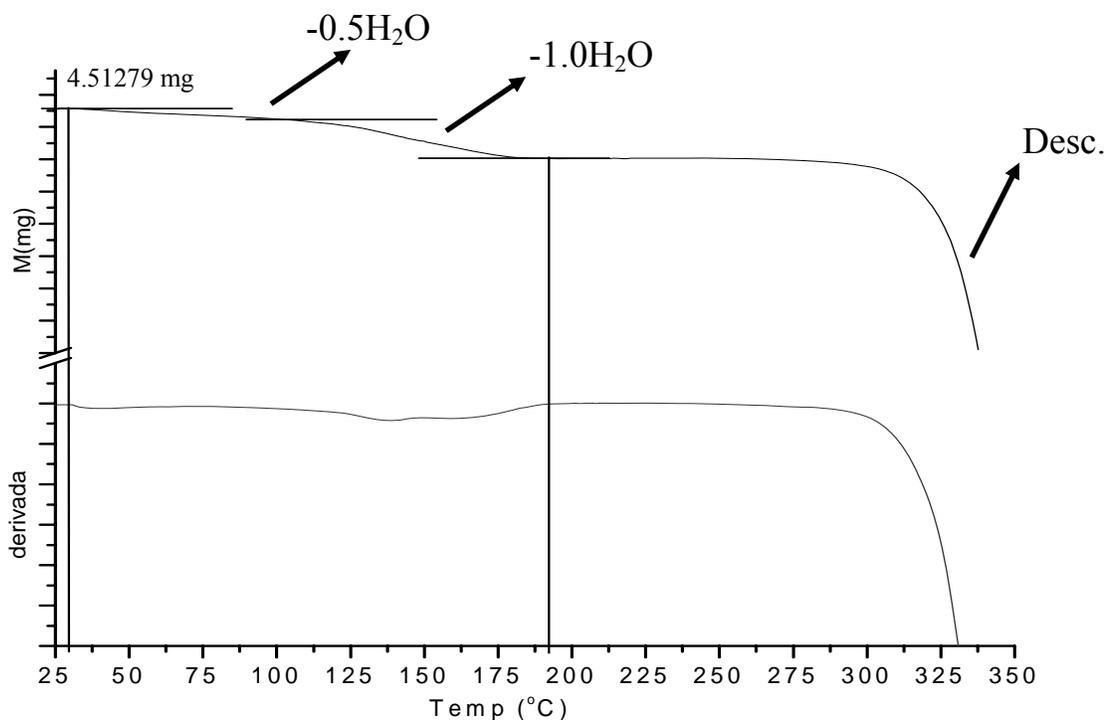


Figura 7.4. Termograma del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

De los resultados podemos proponer que la estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ es octaédrica como se muestra en la figura 7.5. De esta figura se puede observar que el H_2imdc se coordina al ion metálico, por medio de un nitrógeno del anillo imidazólico y por un oxígeno de uno de los grupos carboxílicos; por otro lado como estas reacciones se realizaron en MeOH a un $\text{pH}=3$ (y por ende el H_2imdc no se desprotona) se observa la hidrólisis del emizco para formar la especie mizco, y este a su vez se coordina por un oxígeno del grupo carboxilato y un átomo de nitrógeno del anillo imidazólico.

Por último, se muestra en la figura 7.5 la estructura propuesta en donde el H₂imdc y el mizco se coordinan de forma bidentada para formar un compuesto bisquelato.

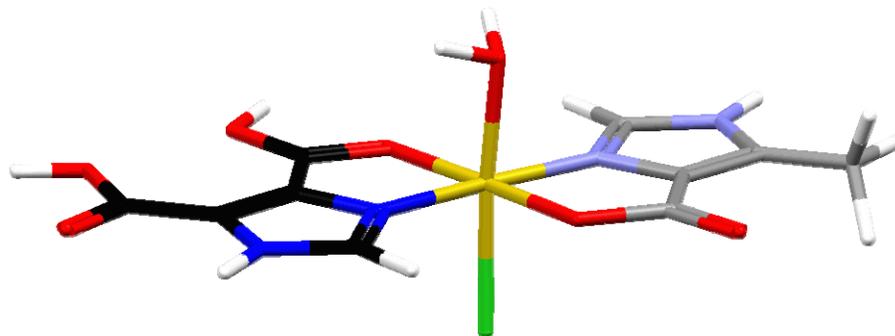


Figura 7.5. Estructura propuesta para el [Cu(H₂imdc)(mizco)(H₂O)Cl]·0.5H₂O.



8. CONCLUSIONES



Conclusiones.

Al inicio del presente trabajo se propuso estudiar la química de coordinación de los imidazoles con diferentes sustituyentes carboxílicos, es decir, el H₂imdc y el emizco.

Después de analizar los resultados presentados, se concluye para el caso del emizco, que el compuesto de coordinación que se obtiene en cada reacción está en función de la relación estequiométrica metal-ligante, ya que al variar uno u otro se modifica tanto la cantidad de ligantes en la esfera de coordinación como de la geometría de cada uno de los compuestos que se muestran a continuación: *cis*-[Cu(emizco)₂X₂], *trans*-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂, y [Cu(emizco)Cl₂]_n. En exceso de sal metálica se observó la hidrólisis del grupo éster, dando como producto final [Cu(mizco)₂].0.5H₂O.

En todos los compuesto el emizco este se comporta como un ligante bidentado que se coordina por medio de uno de los nitrógenos del anillo imidazólico y el oxígeno del enlace C=O en el grupo éster formando *mono*- y *bis*quelatos; de las estructuras de rayos-X se encontró que todos estos compuestos forman estructuras supramoleculares en 2D y 3D en zig-zag.

Para los compuestos de coordinación obtenidos del H₂imdc se concluye que el compuesto de coordinación que se obtiene en cada reacción también está en función de la relación estequiométrica metal-ligante, ya que al tener exceso de ión metálico, se evita la formación de polímeros obtuyéndose los *tris*quelatos [Co(H₂imdc)₃]Cl₂·0.5H₂O, [Ni(H₂imdc)₃]Cl₂·1.5H₂O y [Ni(H₂imdc)₃]Br₂; los *bis*quelatos [Co(H₂imdc)₂Br₂]·5.5H₂O y [Cu(H₂imdc)₂Br₂]·3.5H₂O; y el *mono*quelato [Cu(H₂imdc)Cl₂]·4.5H₂O. En todos estos compuestos de coordinación, se observa que el H₂imdc se coordina de forma bidentada, uniéndose al ión metálico por medio del nitrógeno imidazólico y el oxígeno de un grupo carboxílico.

Por último, se sintetizó y caracterizó el compuesto mixto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{imdc})(\text{mizco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ que presenta una geometría octaédrica y en donde el H_2imdc se coordina al ión metálico por medio de un átomo de nitrógeno del anillo imidazólico y un oxígeno del carboxílico. Mientras que el emizco se hidroliza para formar la especie mizco y este a su vez se coordina por medio de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y un átomo de nitrógeno del anillo imidazólico, formando un compuesto *bisquelato*.



9. BIBLIOGRAFÍA



Bibliografía.

1. J. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. Sordo; *Química Bioinorgánica*, Ed. Síntesis, España, 2002.
2. Y. Bao–Hui, I.D. Williams, L. Xiao–Yuan; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **92** (2002) 128–136.
3. F. Albert Cotton y G. Wilkinson; *Química Inorgánica Avanzada*, 4ª edición, Ed. Limusa S.A. de C.V., México, 2001.
4. Brown, Leway, Bursten; *Química La Ciencia Central*, 5ª edición, Ed. Prentice Hall Hispanoamericana S.A., México, 1996.
5. G.A. Goodman; *Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica*, 10ª edición, Ed. McGraw Hill, México, 2001.
6. A.L. Abuhijleh, C. Woods; *Inorganic Chemistry Communications*, **4** (2001) 119–123.
7. D. Yuan–Fu, Z. Zhao–Hui, C. Ze–Xing, T. Khi–Rui; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **98** (2004) 1110–1116.
8. A.B. Alloum, K. Bougrin, M. Soufiaoui; *Tetrahedron Letters*, **44** (2003) 5935–5937.
9. K. Kurdziel, T. Głowiak, J. Jezierska; *Inorganic Chemistry Communications*, **6** (2003) 459–461.
10. T. Premkumar, S. Govindarajan; *Thermochimica Acta*, **386** (2002) 35–42.
11. L. Zhao, S. Wang, Z. Xu, J. Fu, C. Wu, S. Cheng; *Materials Letters*, **57** (2003) 2116–2119.
12. K. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Hotta, N. Tanabe, S. Yanagida; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **164** (2004) 81–85.
13. E. Hardy, L.R. Castellanos–Serra; *Analytical Biochemistry*, **328** (2004) 1–13.
14. K. Feng, H. Fu–Lian, D.V. DerVeer, K. Bota, X.R. Bu; *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, **165** (2004) 223–228.

15. T. Hirose, B.G. Kopek, W. Zhao–Hui, R. Yusa, B.W. Baldwin; *Tetrahedron Letters*, **44** (2003) 1831–1833.
16. H. Otmačić, E. Stupnišek–Lisac; *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 985–991.
17. L. Woo – Jin; *Materials Science and Engineering A*, **348** (2003) 217–226.
18. J. Fubin, Du Juan, Y. Xiaoqi, B. Jinku and Z. Xiancheng; *Journal of Colloid and Interface Science*, **273** (2004) 497–504.
19. N. Nanbu, Y. Sasaki, F. Kitamura; *Electrochemistry Communications*, **5** (2003) 383–387.
20. T. Głowiak, K. Kurdziel; *Journal of Molecular Structure*, **516** (2000) 1–5.
21. N. Barba–Behrens, A.M. Mutio–Rico, P. Joseph–Nathan and R. Contreras; *Polyhedron*, **10** (1991) 1333–1341.
22. P. Drożdżewski, B. Pawlak, T. Głowiak; *Polyhedron*, **21** (2002) 2819–2825.
23. P. Drożdżewski, B. Pawlak; *Spectrochimica Acta Part A*, **60** (2004) 1527–1532.
24. D.C. Harris; *Análisis Químico Cuantitativo*, 2^a edición, Ed. Reverté S.A., España, 2001.
25. S. Materazzi, G. D`Ascenzo, S. Aquili, K. M. Kadish, J. L. Bear; *Thermochimica Acta*, **397** (2003) 129–134.
26. S.G. Baca, I.G. Filippova, N.V. Gerbeleu, Y.A. Simonov, M. Gdaniec, G.A. Timco, O.A. Gherco, Y.L. Malaestean; *Inorganica Chimica Acta*, **344** (2003) 109–116.
27. B. Barszcz, T. Głowiak, K. Detka; *Polyhedron*, **22** (2003) 1329–1334.
28. S. Graßmann, J. Apelt, W. Sippl, X. Ligneau, H.H. Pertz, Y.H. Zhao, A. Jean–Michel, C. R. Ganellin, S. Jean–Charles, W. Schunack, H. Stara; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **11** (2003) 2163–2174.
29. Quezada Buendía Xiomara; *Nuevos Compuestos de Coordinación de Co (III) y Cr (III) con ligantes bencimidazólicos*, Tesis de Licenciatura, F. Q. UNAM (2003).
30. K.F. Khaled; *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 2493–2503.

31. M.C. Mimmi, F. Micciché, H. Kooijman, A.L. Spek, S.T. Warzeska, E. Bouwman; *Inorganica Chimica Acta*, **340** (2002) 197–200.
32. M. Collins, D. Ewing, G. Mackenzie, E. Sinn, U. Sandbhor, S. Padhye; *Inorganic Chemistry Communications*, **3** (2000) 453–457.
33. F.D. Rochon, R. Melanson, N. Farrell; *Acta Crystallography*, **C49** (1993) 1703–1706.
34. J. Polzer, P. Gowik; *Journal of Chromatography B*, **761** (2001) 47–60.
35. J. Hu, L.R. McDougald; *Veterinary Parasitology*, **121** (2004) 233–238.
36. N. Galván–Tejada, S. Bernès, S.E. Castillo–Blum, H. Nöth, R. Vicente, N. Barba–Behrens; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **91** (2002) 339–348.
37. T.L. Fodey, L. Connolly, S.R.H. Crooks, P. Delahaut, C.T. Elliott; *Analytica Chimica Acta*, **483** (2003) 193–200.
38. W. Jian–Hua; *Journal of Chromatography A*, **918** (2001) 435–438.
39. E. Munoz, J. Castella, J.F. Gutierrez; *Veterinary Parasitology*, **78** (1998) 239–246.
40. P. Chan, M. Milosevic, A. Fyles, J. Carson, M. Pintilie, M. Rauth, G. Thomas; *Radiotherapy and Oncology*, **70** (2004) 295–299.
41. H. Hori, J. Cheng – Zhe, M. Kiyono, S. Kasai, M. Shimamura, S. Inayama; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **5** (1997) 591–599.
42. S. Gómez–Arroyo, S. Melchor–Castro, R. Villalobos–Pietrini, E.M. Camargo, H. Salgado–Zamora, Ma. E. Campos; *Toxicology in Vitro*, **18** (2004) 319–324.
43. C. Foulon, C. Danel, C. Vaccher, S. Yous, J.P. Bonte, J.F. Goossens; *Journal of Chromatography A*, **1035** (2004) 131–136.
44. B. King, N. Barba–Behrens, J. Montes–Ayala, J. Montes–Ayala, C. Escartín–Guzmán, S.E. Castillo–Blum, R. Iglesias–Prieto, B. Lotina–Hennsen; *Z. Naturforsch.*, **53c** (1998) 987–994.
45. P. Sengupta, R. Dinda, S. Ghosh, W.S. Sheldrick; *Polyhedron*, **20** (2001) 3349–3354.

46. E. Shimizu, M. Kondo, Y. Fuwa, R.P. Sarker, M. Miyazawa, M. Ueno; *Inorganic Chemistry Communications*, **7** (2004) 1191–1194.
47. *The Merck Index*; 12^a edición, Merck & Co., N. J. E. U., 1996.
48. Patente de Ricoh Co., Ltd., Yamada Chemical Co., Ltd., Japan; *Jpn. Kokai Tokio Koho JP 2002 129,052 (Cl. C09B47/00)*, 9 de mayo del 2002, Appl. 2000/325,761; 25 de octubre del 2000; Pág. 19 (Japón).
49. F.D. Goetz, J.V. Planas, S. MacKenzie; *Developmental & Comparative Immunology*, **28** (2004) 487–497.
50. Patente de Bayer A.–G., Germany, *Ger. Offen. DE 10,034,622 (Cl. C07D409/10)*, 31 de enero del 2002, Appl. 10,034,622; 17 de julio del 2000; Pág. 40 (Alemania).
51. Patente de Bayer A.–G., Germany, *Ger. Offen. DE 10,034,625 (Cl. C07D413/14)*, 31 de enero del 2002, Appl. 10,034,625; 17 de julio del 2000; Pág. 54 (Alemania).
52. Catálogo de Aldrich en línea <http://www.sigmaaldrich.com>
53. Concepción Escartín Guzmán; *Equilibrios en disolución y reacciones de sustitución de ligantes en compuestos de coordinación de Ni(II), Co(II), y Cu(II) con el ligante emizco*, Tesis de Licenciatura, F. Q. UNAM (1997).
54. J. Montes-Ayala, C. Escartín-Guzmán, S.E. Castillo-Blum, E.O. Rodríguez-Hernández, S. Bernès, M. J. Rosales-Hoz, N. Barba-Behrens; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **99** (2005) 1676–1684.
55. A. Horia-Sorin, N. Solcà, Otto Dopfer; *Journal of Physical Chemistry A*, **109** (2005) 3598–3607.
56. K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4^a edición, Ed. Wiley–Interscience Publication, 1986.
57. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter; *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad*, 4^a edición; Ed. Oxford University Press, México, 2003.
58. A.B.P. Lever; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^a edición, Ed. Elsevier, New York, 1986.

-
59. P. Drożdżewski, B. Pawlak, T. Głowiak; *Journal of Coordination Chemistry*, **55** (2002) 735-744.
 60. N.N. Greenwood and A. Earnshaw; *Chemistry of the Elements*, 1^{ra} edición, Ed. Pergamon Press, U.K., 1986.
 61. J.W. Cooper; *Spectroscopic Techniques for Organic Chemists*, 1^{ra} edición, Ed. Wiley-Interscience publication, U.S.A, 1980.
 62. P. Naumov, G. Jovanovski, A. Todorovska; *Journal of Molecular Structure*, **563-564** (2001) 341-345.
 63. G. Wilkinson; *Comprehensive Coordination Chemistry – The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, Vol. 5: Late Transition Elements, Ed. Pergamon Press, U.K., 1987.
 64. J.A. McCleverty, T.J. Meyer and A.B.P. Lever; *Comprehensive Coordination Chemistry II – From Biology to Nanotechnology*, Vol. 2: Fundamentals: Physical Methods, Theoretical Analysis and Case Studies, Ed. Elsevier Pergamon, U.K., 2003.



Anexo 2



Anexo 2.1.

Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el etil-4-metil-5-imidazolcarboxilato (emizco).

Fórmula empírica	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂
Peso fórmula	154.17
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 _{1/n}
Dimensiones de la celda	a = 5.0818(10) Å α = 90.00° b = 9.9505(10) Å β = 97.66(6)° c = 15.8547(10) Å γ = 90.00°
Volumen	794.57(18) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.289 g/cm ³
Temperatura	296(1) K
Radiación	λ = 0.71073 Å
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	0.096
F(000)	328
Dimensiones del cristal/mm	0.5x0.3x0.2
Intervalo de θ para la colección de datos	3.30 - 30.41
Intervalo de los índices	0 ≤ h ≤ 7, 0 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22
Reflecciones colectadas	2638
Reflecciones independientes	2399 (R _{int} = 1.13%)
Trans. Fac. (min., máx)	----
Índices finales de R > [I > 2σ(I)] (%)	R ₁ = 4.97, wR ₂ = 13.57
Índices de R (todos los datos) (%)	R ₁ = 9.87, wR ₂ = 16.34
Goodness-of-fit sobre F ²	0.962
Data to parameters ratio	2399/101

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

Longitudes de enlace y ángulos de enlace del etil-4-metil-5-imidazolcarboxilato (emizco).

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulos(°)
C(2)-N(3)	1.3123(19)	C(2)-N(1)-C(5)	108.17(13)
C(2)-N(1)	1.343(2)	C(2)-N(1)-H(1A)	125.90
C(2)-H(2A)	0.9300	C(2)-N(3)-C(4)	104.67(13)
C(4)-C(5)	1.373(2)	C(4)-C(5)-C(9)	133.52(15)
C(4)-N(3)	1.384(2)	C(5)-C(4)-N(3)	110.14(13)
C(4)-C(6)	1.460(2)	C(5)-C(4)-C(6)	130.71(14)
C(5)-N(1)	1.360(2)	C(5)-C(9)-H(9A)	109.50
C(5)-C(9)	1.491(2)	C(5)-C(9)-H(9B)	109.50
C(6)-O(6)	1.2055(18)	C(5)-C(9)-H(9C)	109.50
C(6)-O(7)	1.3370(19)	C(5)-N(1)-H(1A)	125.90
C(7)-O(7)	1.444(2)	C(6)-O(7)-C(7)	115.93(13)
C(7)-C(8)	1.495(3)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.50
C(7)-H(7A)	0.970	C(7)-C(8)-H(8B)	109.50
C(7)-H(7B)	0.970	C(7)-C(8)-H(8C)	109.50
C(8)-H(8A)	0.960	C(8)-C(7)-H(7A)	110.10
C(8)-H(8B)	0.960	C(8)-C(7)-H(7B)	110.10
C(8)-H(8C)	0.960	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.50
C(9)-H(9A)	0.960	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.50
C(9)-H(9B)	0.960	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.50
C(9)-H(9C)	0.960	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.50
N(1)-H(1A)	0.860	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.50
		H(9A)-C(9)-H(9C)	109.50
		H(9B)-C(9)-H(9C)	109.50
		N(1)-C(2)-H(2A)	124.0
		N(1)-C(5)-C(4)	105.00(13)
		N(1)-C(5)-C(9)	121.48(14)
		N(3)-C(2)-N(1)	112.03(14)
		N(3)-C(2)-H(2 ^a)	124.0
		N(3)-C(4)-C(6)	119.13(13)
		O(6)-C(6)-O(7)	123.05(14)
		O(6)-C(6)-C(4)	124.50(14)
		O(7)-C(6)-C(4)	112.44(13)
		O(7)-C(7)-C(8)	107.79(15)
		O(7)-C(7)-H(7A)	110.10
		O(7)-C(7)-H(7B)	110.10

Ángulos de torsión del etil-4-metil-5-imidazolcarboxilato (emizco).

Átomos	Ángulo (°)
N(3)-C(4)-C(5)-N(1)	0.00(19)
C(6)-C(4)-C(5)-N(1)	-178.49(16)
N(3)-C(4)-C(5)-C(9)	179.43(17)
C(6)-C(4)-C(5)-C(9)	0.9(3)
C(5)-C(4)-C(6)-O(6)	-177.52(18)
N(3)-C(4)-C(6)-O(6)	4.1(3)
C(5)-C(4)-C(6)-O(7)	3.6(3)
N(3)-C(4)-C(6)-O(7)	-174.80(13)
N(3)-C(2)-N(1)-C(5)	-0.7(2)
C(4)-C(5)-N(1)-C(2)	0.41(18)
C(9)-C(5)-N(1)-C(2)	-179.11(15)
N(1)-C(2)-N(3)-C(4)	0.67(19)
C(5)-C(4)-N(3)-C(2)	-0.40(19)
C(6)-C(4)-N(3)-C(2)	178.28(14)
O(6)-C(6)-O(7)-C(7)	2.3(2)
C(4)-C(6)-O(7)-C(7)	-178.80(14)
C(8)-C(7)-O(7)-C(6)	178.39(15)

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del etil-4-metil-5-imidazolcarboxilato (emizco).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(2)	0.0633(10)	0.0385(8)	0.0564(9)	0.0011(7)	0.0240(8)	-0.0028(7)
C(4)	0.0477(8)	0.0342(7)	0.0498(8)	-0.0013(6)	0.0146(7)	-0.0008(6)
C(5)	0.0453(8)	0.0343(7)	0.0528(9)	-0.0008(6)	0.0104(7)	-0.0005(6)
C(6)	0.0515(9)	0.0368(7)	0.0542(9)	-0.0001(6)	0.0162(7)	-0.0024(6)
C(7)	0.0640(10)	0.0560(10)	0.0682(11)	0.0083(8)	0.0299(9)	-0.0032(8)
C(8)	0.0650(12)	0.0851(14)	0.0655(12)	-0.0031(10)	0.0255(10)	0.0017(10)
C(9)	0.0661(11)	0.0361(8)	0.0790(12)	-0.0057(8)	0.0238(9)	0.0045(7)
N(1)	0.0575(8)	0.0320(6)	0.0573(8)	0.0041(5)	0.0186(6)	-0.0043(5)
N(3)	0.0613(8)	0.0347(6)	0.0577(8)	-0.0016(5)	0.0244(7)	-0.0014(5)
O(6)	0.0879(9)	0.0361(6)	0.0854(10)	0.0016(6)	0.0445(8)	-0.0022(6)
O(7)	0.0618(7)	0.0420(6)	0.0638(7)	-0.0002(5)	0.0300(6)	-0.0010(5)

Anexo 2.2.

Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto [Cu(emizco)Cl₂].

Fórmula empírica	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ CuN ₂ O ₂
Peso fórmula	288.61
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 _{1/c}
Dimensiones de la celda	a = 9.0438(8) Å α = 90.00°
	b = 14.9269(12) Å β = 99.044(7)°
	c = 8.0979(8) Å γ = 90.00°
Volumen	1079.59 Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.776 g/cm ³
Temperatura	296(1) K
Radiación	λ = 0.71073 Å
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	2.492
F(000)	580
Dimensiones del cristal/mm	0.65x0.38x0.22
Intervalo de 2θ para la colección de datos	4.56–55.00
Intervalo de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 1, -10 ≤ l ≤ 10
Reflecciones colectadas	5343
Reflecciones independientes	2487 (R _{int} = 2.42%)
Trans. Fac. (min., máx)	0.266–0.361
Índices finales de R > [I > 2σ(I)]	R ₁ = 2.68, wR ₂ = 7.35
Índices de R (todos los datos)	R ₁ = 3.06, wR ₂ = 7.65
Goodness-of-fit sobre F ²	1.027
Data to parameters ratio	2487/128

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

Longitudes de enlace y ángulos de enlace del [Cu(emizco)Cl₂].

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulos(°)
Cu(1)-N(3)	1.9541(17)	N(3)-Cu(1)-O(6)	79.38(6)
Cu(1)-O(6)	2.1668(16)	N(3)-Cu(1)-Cl(2)	166.03(5)
Cu(1)-Cl(2)	2.1955(5)	O(6)-Cu(1)-Cl(2)	90.79(4)
Cu(1)-Cl(1)	2.2781(6)	N(3)-Cu(1)-Cl(1)	92.41(5)
N(1)-C(2)	1.346(3)	O(6)-Cu(1)-Cl(1)	169.54(5)
N(1)-C(5)	1.377(3)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	96.10(2)
N(1)-H(1A)	0.860	C(2)-N(1)-C(5)	109.30(16)
C(2)-N(3)	1.308(2)	C(2)-N(1)-H(1A)	125.40
C(2)-H(2A)	0.930	C(5)-N(1)-H(1A)	125.40
N(3)-C(4)	1.383(2)	N(3)-C(2)-N(1)	110.24(17)
C(4)-C(5)	1.367(3)	N(3)-C(2)-H(2A)	124.90
C(4)-C(6)	1.452(3)	N(1)-C(2)-H(2A)	124.90
C(5)-C(9)	1.486(3)	C(2)-N(3)-C(4)	106.28(16)
C(6)-O(6)	1.229(3)	C(2)-N(3)-Cu(1)	138.31(14)
C(6)-O(7)	1.315(2)	C(4)-N(3)-Cu(1)	115.41(12)
C(7)-O(7)	1.462(3)	C(5)-C(4)-N(3)	110.19(17)
C(7)-C(8)	1.463(4)	C(5)-C(4)-C(6)	135.59(19)
C(7)-H(7A)	0.970	N(3)-C(4)-C(6)	114.22(16)
C(7)-H(7B)	0.970	C(4)-C(5)-N(1)	103.99(17)
C(8)-H(8A)	0.960	C(4)-C(5)-C(9)	132.82(19)
C(8)-H(8B)	0.960	N(1)-C(5)-C(9)	123.17(18)
		O(6)-C(6)-O(7)	124.54(19)
		O(6)-C(6)-C(4)	119.75(18)
		O(7)-C(6)-C(4)	115.70(17)
		C(6)-O(6)-Cu(1)	111.19(13)
		O(7)-C(7)-C(8)	106.9(2)
		O(7)-C(7)-H(7A)	110.30
		C(8)-C(7)-H(7A)	110.30
		O(7)-C(7)-H(7B)	110.30
		C(8)-C(7)-H(7B)	110.30
		H(7A)-C(7)-H(7B)	108.60
		C(6)-O(7)-C(7)	117.55(17)
		C(7)-C(8)-H(8A)	109.50
		C(7)-C(8)-H(8B)	109.50
		H(8A)-C(8)-H(8B)	109.50

Ángulos de torsión del [Cu(emizco)Cl₂].

Átomos	Ángulo (°)
C(2)-N(3)-C(4)-C(5)	-0.7(2)
C(2)-N(3)-C(4)-C(6)	179.45(16)
C(2)-N(1)-C(5)-C(4)	0.1(2)
C(2)-N(1)-C(5)-C(9)	178.51(19)
C(4)-C(6)-O(6)-Cu(1)	-2.3(2)
C(4)-C(6)-O(7)-C(7)	-177.82(19)
C(5)-N(1)-C(2)-N(3)	-0.5(2)
C(5)-C(4)-C(6)-O(6)	-177.5(2)
C(5)-C(4)-C(6)-O(7)	4.0(3)
C(6)-C(4)-C(5)-N(1)	-179.8(2)
C(6)-C(4)-C(5)-C(9)	2.0(4)
C(8)-C(7)-O(7)-C(6)	169.7(2)
Cl(1)-Cu(1)-N(3)-C(2)	-7.3(2)
Cl(1)-Cu(1)-N(3)-C(4)	173.44(13)
Cl(1)-Cu(1)-O(6)-C(6)	-37.5(4)
Cl(2)-Cu(1)-N(3)-C(2)	-134.8(2)
Cl(2)-Cu(1)-N(3)-C(4)	45.9(3)

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) [Cu(emizco)Cl₂].

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(2)	0.0436(10)	0.0308(9)	0.0306(9)	0.0004(7)	0.0021(7)	0.0017(8)
C(4)	0.0357(9)	0.0304(9)	0.0307(8)	0.0003(7)	0.0026(7)	0.0002(7)
C(5)	0.0391(9)	0.0305(9)	0.0329(9)	-0.0004(7)	0.0066(7)	-0.0016(7)
C(6)	0.0381(9)	0.0333(9)	0.0357(9)	0.0019(8)	0.0033(7)	0.0022(8)
C(7)	0.0495(13)	0.0540(14)	0.0569(14)	0.0139(11)	-0.0091(10)	0.0054(11)
C(8)	0.094(2)	0.092(3)	0.078(2)	-0.0072(19)	-0.0446(19)	0.019(2)
C(9)	0.0544(13)	0.0343(10)	0.0518(12)	-0.0035(9)	0.0004(10)	-0.0086(9)
Cl(1)	0.0505(3)	0.0311(2)	0.0446(3)	-0.00335(19)	-0.0096(2)	-0.0001(2)
Cl(2)	0.0619(3)	0.0258(2)	0.0415(3)	0.00076(18)	0.0033(2)	0.0033(2)
Cu(1)	0.04532(17)	0.02392(14)	0.03714(16)	-0.00109(8)	-0.00348(11)	0.00156(9)
N(1)	0.0461(9)	0.0266(7)	0.0337(8)	0.0029(6)	0.0041(6)	0.0033(7)

Anexo 2.3.

Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el cis-[Cu(emizco)₂Cl₂].

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₄	
Peso fórmula	442.78	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 _{1/c}	
Dimensiones de la celda	a = 8.2980(8) Å	α = 90.00°
	b = 25.492(3) Å	β = 106.354(8)°
	c = 9.5967(7) Å	γ = 90.00°
Volumen	1947.9(3) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.510 g/cm ³	
Temperatura	296(1) K	
Radiación	λ = 0.71073 Å	
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	1.421	
F(000)	908	
Dimensiones del cristal/mm	0.60x0.32x0.26	
Intervalo de 2θ para la colección de datos	4.70–52.48	
Intervalo de los índices	-10≤h≤3, -31≤k≤1, -11≤l≤11	
Reflecciones colectadas	6063	
Reflecciones independientes	3929 (R _{int} = 2.38%)	
Trans. Fac. (min., máx)	0.333–0.370	
Índices finales de R>[I>2σ(I)](%)	R ₁ = 3.53, wR ₂ = 8.91	
Índices de R (todos los datos)(%)	R ₁ = 4.62, wR ₂ = 9.49	
Goodness-of-fit sobre F ²	1.049	
Data to parameters ratio	3929/226	

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

Longitudes y ángulos de enlace del cis-[Cu(emizco)₂Cl₂].

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulos(°)
C(12)-N(13)	1.307(3)	N(13)-Cu(1)-N(3)	164.03(9)
C(12)-H(12A)	0.930	N(13)-Cu(1)-Cl(1)	92.95(7)
C(14)-C(15)	1.371(3)	N(3)-Cu(1)-Cl(1)	97.65(7)
C(14)-C(16)	1.456(4)	N(13)-Cu(1)-Cl(2)	95.71(7)
C(15)-C(19)	1.488(4)	N(3)-Cu(1)-Cl(2)	93.17(7)
C(16)-O(16)	1.218(3)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	104.49(3)
C(16)-O(17)	1.320(3)	N(13)-Cu(1)-O(6)	93.44(8)
C(17)-O(17)	1.457(4)	N(3)-Cu(1)-O(6)	74.90(8)
C(17)-C(18)	1.480(5)	Cl(1)-Cu(1)-O(6)	89.12(6)
C(17)-H(17A)	0.970	Cl(2)-Cu(1)-O(6)	163.14(5)
C(17)-H(17B)	0.970	N(13)-Cu(1)-O(16)	74.53(7)
C(18)-H(18A)	0.960	N(3)-Cu(1)-O(16)	91.79(8)
C(18)-H(18B)	0.960	Cl(1)-Cu(1)-O(16)	159.54(5)
C(18)-H(18C)	0.960	Cl(2)-Cu(1)-O(16)	93.00(5)
C(19)-H(19A)	0.960	O(6)-Cu(1)-O(16)	75.83(7)
C(19)-H(19B)	0.960	C(2)-N(1)-C(5)	109.3(2)
C(19)-H(19C)	0.960	C(2)-N(1)-H(1A)	125.30
C(2)-N(3)	1.312(3)	C(5)-N(1)-H(1A)	125.30
C(2)-H(2A)	0.930	N(3)-C(2)-N(1)	110.8(3)
C(4)-C(5)	1.367(4)	N(3)-C(2)-H(2A)	124.60
C(4)-C(6)	1.459(4)	N(1)-C(2)-H(2A)	124.60
Cu(1)-N(13)	1.938(2)	C(2)-N(3)-C(4)	105.6(2)
Cu(1)-N(3)	1.940(2)	C(2)-N(3)-Cu(1)	133.8(2)
Cu(1)-Cl(1)	2.4054(8)	C(4)-N(3)-Cu(1)	120.43(17)
Cu(1)-Cl(2)	2.4124(8)	C(5)-C(4)-N(3)	109.7(2)
Cu(1)-O(6)	2.480(2)	C(5)-C(4)-C(6)	134.2(3)
Cu(1)-O(16)	2.496(2)	C(12)-N(13)-C(14)	106.0(2)
N(1)-C(2)	1.337(3)	C(12)-N(13)-Cu(1)	132.71(19)
N(1)-C(5)	1.366(4)	C(14)-N(13)-Cu(1)	121.15(16)
N(1)-H(1A)	0.860	C(15)-C(14)-N(13)	109.7(2)
N(11)-C(12)	1.338(4)	C(15)-C(14)-C(16)	133.9(2)
N(11)-C(15)	1.367(4)	N(13)-C(14)-C(16)	116.4(2)
N(11)-H(11A)	0.860	N(11)-C(15)-C(14)	104.3(2)
		N(11)-C(15)-C(19)	122.6(2)
		C(14)-C(15)-C(19)	133.2(3)
		O(16)-C(16)-O(17)	124.8(2)
		O(16)-C(16)-C(14)	121.7(2)

Ángulos de torsión cis-[Cu(emizco)₂Cl₂].

Átomos	Ángulo (°)
C(5)-N(1)-C(2)-N(3)	-0.7(3)
N(1)-C(2)-N(3)-C(4)	0.1(3)
N(1)-C(2)-N(3)-Cu(1)	175.10(18)
N(13)-Cu(1)-N(3)-C(2)	134.9(3)
Cl(1)-Cu(1)-N(3)-C(2)	-93.9(3)
Cl(2)-Cu(1)-N(3)-C(2)	11.1(3)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(2)	179.1(3)
O(16)-Cu(1)-N(3)-C(2)	104.3(3)
N(13)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-50.7(4)
Cl(1)-Cu(1)-N(3)-C(4)	80.42(19)
Cl(2)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-174.49(18)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-6.58(18)
O(16)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-81.38(19)
C(2)-N(3)-C(4)-C(5)	0.4(3)
Cu(1)-N(3)-C(4)-C(5)	-175.36(17)
C(2)-N(3)-C(4)-C(6)	-177.2(2)
Cu(1)-N(3)-C(4)-C(6)	7.0(3)
C(15)-N(11)-C(12)-N(13)	0.4(3)
N(11)-C(12)-N(13)-C(14)	-0.8(3)
N(11)-C(12)-N(13)-Cu(1)	174.20(19)
N(3)-Cu(1)-N(13)-C(12)	148.6(3)
Cl(1)-Cu(1)-N(13)-C(12)	16.9(3)
Cl(2)-Cu(1)-N(13)-C(12)	-88.0(3)
O(6)-Cu(1)-N(13)-C(12)	106.2(3)
O(16)-Cu(1)-N(13)-C(12)	-179.5(3)
N(3)-Cu(1)-N(13)-C(14)	-37.0(4)
Cl(1)-Cu(1)-N(13)-C(14)	-168.68(19)
Cl(2)-Cu(1)-N(13)-C(14)	86.43(19)

*Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) del cis-
[Cu(emizco)₂Cl₂].*

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0560(2)	0.03503(17)	0.0543(2)	-0.00508(12)	0.02028(15)	-0.00321(13)
Cl(1)	0.0915(6)	0.0657(5)	0.0620(4)	-0.0156(3)	0.0363(4)	-0.0266(4)
Cl(2)	0.0592(4)	0.0505(4)	0.0625(4)	0.0056(3)	0.0178(3)	-0.0059(3)
N(1)	0.0627(14)	0.0400(11)	0.0672(14)	-0.0111(10)	0.0258(12)	-0.0053(10)
C(2)	0.0577(16)	0.0474(14)	0.0584(15)	-0.0054(12)	0.0202(13)	-0.0032(12)
N(3)	0.0541(13)	0.0406(11)	0.0535(12)	-0.0006(9)	0.0174(10)	0.0000(9)
C(4)	0.0540(15)	0.0396(12)	0.0543(14)	0.0010(11)	0.0209(12)	0.0001(11)
C(5)	0.0540(15)	0.0391(13)	0.0648(16)	0.0012(11)	0.0274(13)	0.0006(11)
C(6)	0.0569(16)	0.0513(16)	0.0567(15)	-0.0003(12)	0.0195(13)	-0.0018(13)
O(6)	0.0822(15)	0.0476(11)	0.0760(14)	-0.0117(10)	0.0231(12)	-0.0028(10)
C(7)	0.083(3)	0.106(3)	0.068(2)	-0.015(2)	0.0000(19)	-0.003(2)
O(7)	0.0704(14)	0.0657(13)	0.0684(13)	-0.0037(10)	0.0025(11)	0.0039(11)
C(8)	0.124(4)	0.155(5)	0.095(3)	0.001(3)	-0.017(3)	0.008(4)
C(9)	0.072(2)	0.0431(15)	0.092(2)	0.0091(14)	0.0355(18)	0.0093(13)
N(11)	0.0652(14)	0.0443(12)	0.0620(14)	-0.0129(10)	0.0184(12)	0.0061(11)
C(12)	0.0590(16)	0.0506(15)	0.0645(16)	-0.0082(12)	0.0253(14)	-0.0027(12)
N(13)	0.0529(12)	0.0410(11)	0.0589(12)	-0.0072(9)	0.0213(10)	-0.0047(9)
C(14)	0.0518(14)	0.0374(12)	0.0479(13)	-0.0038(10)	0.0138(11)	-0.0047(10)
C(15)	0.0594(16)	0.0382(12)	0.0461(13)	-0.0054(10)	0.0049(12)	-0.0011(11)
C(16)	0.0492(14)	0.0448(14)	0.0490(13)	-0.0026(11)	0.0110(11)	-0.0031(11)
O(16)	0.0666(12)	0.0419(10)	0.0759(13)	-0.0108(9)	0.0219(10)	0.0011(9)
C(17)	0.0594(18)	0.085(2)	0.085(2)	-0.0059(18)	0.0320(17)	-0.0010(17)
O(17)	0.0610(12)	0.0547(11)	0.0804(14)	-0.0048(10)	0.0342(11)	-0.0082(9)
C(18)	0.087(3)	0.123(4)	0.153(4)	0.024(3)	0.062(3)	-0.004(3)
C(19)	0.097(2)	0.0349(13)	0.0710(19)	-0.0022(12)	0.0156(17)	-0.0077(14)

Anexo 2.4.

Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el cis-[Cu(emizco)₂Br₂].

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₂₀ Br ₂ CuN ₄ O ₄
Peso fórmula	531.70
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 _{1/c}
Dimensiones de la celda	a = 8.3775 (13) Å α = 90.00° b = 25.710(4) Å β = 107.002(10)° c = 9.8139(17) Å γ = 90.00°
Volumen	2021.4(6) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.747 g/cm ³
Temperatura	296(1) K
Radiación	λ = 0.71073 Å
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	5.058
F(000)	1052
Dimensiones del cristal/mm	0.65x0.42x0.28
Intervalo de 2θ para la colección de datos	4.62–55.00
Intervalo de los índices	-10≤h≤3, -1≤k≤33, -12≤l≤12
Reflecciones colectadas	6792
Reflecciones independientes	4605 (R _{int} = 5.25%)
Trans. Fac. (min., máx)	0.115–0.190
Índices finales de R>[I>2σ(I)](%)	R ₁ = 5.28, wR ₂ = 11.57
Índices de R (todos los datos)(%)	R ₁ = 10.38, wR ₂ = 13.71
Goodness-of-fit sobre F ²	1.016
Data to parameters ratio	4605/226

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

Longitudes y ángulos de enlace del cis-[Cu(emizco)₂Br₂].

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulos(°)
Cu(1)-N(13)	1.936(4)	N(13)-Cu(1)-N(3)	164.71(18)
Cu(1)-N(3)	1.938(4)	N(13)-Cu(1)-O(6)	93.30(16)
Cu(1)-O(6)	2.435(4)	N(3)-Cu(1)-O(6)	75.91(15)
Cu(1)-O(16)	2.526(4)	N(13)-Cu(1)-O(16)	74.44(14)
Cu(1)-Br(2)	2.5549(10)	N(3)-Cu(1)-O(16)	92.26(14)
Cu(1)-Br(1)	2.5713(9)	O(6)-Cu(1)-O(16)	76.33(13)
N(1)-C(2)	1.349(7)	N(13)-Cu(1)-Br(2)	95.10(13)
N(1)-C(5)	1.374(7)	N(3)-Cu(1)-Br(2)	93.16(13)
N(1)-H(1A)	0.860	O(6)-Cu(1)-Br(2)	164.45(10)
C(2)-N(3)	1.293(6)	O(16)-Cu(1)-Br(2)	93.37(9)
C(2)-H(2A)	0.930	N(13)-Cu(1)-Br(1)	93.42(12)
N(3)-C(4)	1.393(6)	N(3)-Cu(1)-Br(1)	97.17(12)
C(4)-C(5)	1.357(7)	O(6)-Cu(1)-Br(19)	89.20(10)
C(4)-C(6)	1.455(8)	O(16)-Cu(1)-Br(1)	160.29(9)
C(5)-C(9)	1.496(7)	Br(2)-Cu(1)-Br(1)	103.30(3)
C(6)-O(6)8	1.215(7)	C(2)-N(1)-C(5)	108.4(5)
C(6)-O(7)	1.320(6)	C(2)-N(1)-H(1A)	125.80
C(7)-O(7)	1.454(7)	C(5)-N(1)-H(1A)	125.80
C(7)-C(8)	1.481(10)	N(3)-C(2)-N(1)	111.1(5)
C(7)-H(7A)	0.970	N(3)-C(2)-H(2A)	124.40
C(9)-H(9B)	0.960	N(1)-C(2)-H(2A)	124.40
C(9)-H(9C)	0.960	C(2)-N(3)-C(4)	105.9(4)
N(11)-C(12)	1.331(7)	C(2)-N(3)-Cu(1)	134.8(4)
N(11)-C(15)	1.382(7)	C(4)-N(3)-Cu(1)	119.2(3)
N(11)-H(11A)	0.860	C(5)-C(4)-N(3)	109.8(5)
C(12)-N(13)	1.301(6)	C(5)-C(4)-C(6)	133.7(5)
C(12)-H(12A)	0.930	N(3)-C(4)-C(6)	116.6(5)
N(13)-C(14)	1.392(6)	C(4)-C(5)-N(1)	104.8(5)
C(14)-C(15)	1.362(7)	C(4)-C(5)-C(9)	133.4(5)
C(14)-C(16)	1.436(7)	N(1)-C(5)-C(9)	121.8(5)
C(15)-C(19)	1.482(7)	O(6)-C(6)-O(7)	125.4(5)
C(16)-O(16)	1.219(6)	O(6)-C(6)-C(4)	121.4(5)
C(16)-O(17)	1.339(6)	O(7)-C(6)-C(4)	113.2(5)
		C(6)-O(6)-Cu(1)	106.6(4)
		O(7)-C(7)-C(8)	105.3(6)
		O(7)-C(7)-H(7A)	110.70
		H(7A)-C(7)-H(7B)	108.80

Ángulos de torsión cis-[Cu(emizco)₂Br₂].

Átomos	Ángulo (°)
C(5)-N(1)-C(2)-N(3)	-0.1(6)
N(1)-C(2)-N(3)-C(4)	-0.3(6)
N(1)-C(2)-N(3)-Cu(1)	175.7(3)
N(13)-Cu(1)-N(3)-C(2)	133.0(7)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(2)	179.1(5)
O(16)-Cu(1)-N(3)-C(2)	103.8(5)
Br(2)-Cu(1)-N(3)-C(2)	10.3(5)
Br(1)-Cu(1)-N(3)-C(2)	-93.5(5)
N(13)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-51.3(8)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-5.2(3)
O(16)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-80.5(4)
Br(2)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-174.0(3)
Br(1)-Cu(1)-N(3)-C(4)	82.2(4)
C(2)-N(3)-C(4)-C(5)	0.6(6)
Cu(1)-N(3)-C(4)-C(5)	-176.2(3)
C(2)-N(3)-C(4)-C(6)	-178.7(4)
Cu(1)-N(3)-C(4)-C(6)	4.5(6)
N(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-0.7(6)
C(6)-C(4)-C(5)-N(1)	178.5(5)
N(3)-C(4)-C(5)-C(9)	178.0(5)
C(6)-C(4)-C(5)-C(9)	-2.8(10)
C(2)-N(1)-C(5)-C(4)	0.5(6)
C(2)-N(1)-C(5)-C(9)	-178.4(5)
C(5)-C(4)-C(6)-O(6)	-177.4(6)
N(3)-C(4)-C(6)-O(6)	1.7(8)
C(5)-C(4)-C(6)-O(7)	1.5(9)
N(3)-C(4)-C(6)-O(7)	-179.4(4)
O(7)-C(6)-O(6)-Cu(1)	175.9(4)

*Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del cis-
[Cu(emizco)₂Br₂].*

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0584(4)	0.0401(3)	0.0558(4)	-0.0055(3)	0.0223(3)	-0.0036(3)
Br(1)	0.0929(5)	0.0773(5)	0.0627(4)	-0.0162(3)	0.0374(3)	-0.0273(4)
Br(2)	0.0617(4)	0.0555(3)	0.0636(4)	0.0046(3)	0.0214(3)	-0.0049(2)
N(1)	0.064(3)	0.045(3)	0.077(3)	-0.009(2)	0.031(3)	-0.007(2)
C(2)	0.062(3)	0.049(3)	0.064(4)	-0.001(3)	0.028(3)	-0.003(3)
N(3)	0.051(2)	0.042(2)	0.054(3)	-0.0043(19)	0.016(2)	-0.0009(19)
C(4)	0.049(3)	0.047(3)	0.056(3)	0.002(2)	0.019(3)	-0.005(2)
C(5)	0.058(3)	0.042(3)	0.070(4)	-0.002(2)	0.032(3)	-0.004(2)
C(6)	0.057(3)	0.052(3)	0.064(4)	0.004(3)	0.026(3)	0.001(3)
O(6)	0.075(3)	0.052(2)	0.081(3)	-0.010(2)	0.026(2)	0.002(2)
C(7)	0.076(4)	0.087(5)	0.068(4)	-0.015(4)	0.002(3)	-0.005(4)
O(7)	0.068(3)	0.070(3)	0.062(2)	-0.003(2)	0.009(2)	0.006(2)
C(8)	0.115(7)	0.139(8)	0.099(6)	0.000(6)	-0.010(5)	0.010(6)
C(9)	0.070(4)	0.044(3)	0.097(5)	0.005(3)	0.038(3)	0.010(3)
N(11)	0.075(3)	0.049(3)	0.067(3)	-0.014(2)	0.019(3)	0.009(2)
C(12)	0.070(4)	0.059(4)	0.066(4)	-0.012(3)	0.029(3)	-0.001(3)
N(13)	0.055(3)	0.042(2)	0.058(3)	-0.0092(19)	0.023(2)	-0.0028(19)
C(14)	0.049(3)	0.047(3)	0.050(3)	-0.010(2)	0.015(2)	-0.005(2)
C(15)	0.064(3)	0.040(3)	0.051(3)	-0.006(2)	0.008(3)	-0.002(2)
C(16)	0.053(3)	0.047(3)	0.054(3)	-0.005(2)	0.013(3)	-0.003(2)
O(16)	0.068(2)	0.044(2)	0.077(3)	-0.0110(19)	0.027(2)	-0.0013(18)
C(17)	0.065(4)	0.077(4)	0.094(5)	-0.006(4)	0.035(4)	-0.004(3)
O(17)	0.069(2)	0.052(2)	0.085(3)	-0.009(2)	0.039(2)	-0.0098(19)
C(18)	0.094(5)	0.103(6)	0.155(8)	0.025(6)	0.070(6)	0.003(5)
C(19)	0.092(5)	0.044(3)	0.076(4)	-0.001(3)	0.014(3)	-0.002(3)

Anexo 2.5.

*Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el trans-
[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.*

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₂₄ CuN ₆ O ₁₂
Peso fórmula	531.93
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 _{1/n}
Dimensiones de la celda	a = 9.9104(8) Å α = 90.00°
	b = 10.7267(10) Å β = 94.737(9)°
	c = 10.3110(9) Å γ = 90.00°
Volumen	1092.38(17) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.617 g/cm ³
Temperatura	296(1) K
Radiación	λ = 0.71073 Å
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	1.074
F(000)	550
Dimensiones del cristal/mm	0.45x0.28x0.24
Intervalo de 2θ para la colección de datos	5.48–55.00
Intervalo de los índices	-12<=h<=3, -13<=k<=1, -13<=l<=13
Reflecciones colectadas	3663
Reflecciones independientes	2496 (R _{int} = 1.62%)
Trans. Fac. (min., máx)	0.254–0.286
Índices finales de R>[I>2σ(I)](%)	R ₁ = 3.09, wR ₂ = 8.40
Índices de R (todos los datos)(%)	R ₁ = 4.03, wR ₂ = 8.91
Goodness-of-fit sobre F ²	1.036
Data to parameters ratio	2496/152

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

Longitudes y ángulos de enlace del trans-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulos(°)
Cu(1)-N(3)	1.9651(16)	N(3)-Cu(1)-N(3)	180.00
Cu(1)-N(3)	1.9651(16)	N(3)-Cu(1)-O(1)	88.86(7)
Cu(1)-O(1)	2.0114(15)	N(3)-Cu(1)-O(1)	91.14(7)
Cu(1)-O(1)	2.0114(15)	N(3)-Cu(1)-O(6)	104.82(5)
Cu(1)-O(6)	2.5198(15)	N(3)-Cu(1)-O(6)	75.18(5)
Cu(1)-O(6)	2.5198(15)	O(1)-Cu(1)-O(6)	86.45(5)
O(1)-H(11)	0.855	O(1)-Cu(1)-O(6)	93.55(5)
O(1)-H(12)	0.851	N(3)-Cu(1)-O(6)	75.18(5)
N(1)-C(2)	1.342(3)	O(1)-Cu(1)-O(6)	86.45(5)
N(1)-C(5)	1.363(3)	Cu(1)-O(1)-H(11)	114.30
N(1)-H(1B)	0.860	Cu(1)-O(1)-H(12)	116.70
C(2)-N(3)	1.313(3)	H(11)-O(1)-H(12)	104.90
C(2)-H(2A)	0.930	C(2)-N(1)-C(5)	109.00(17)
N(3)-C(4)	1.383(2)	C(2)-N(1)-H(1B)	125.50
C(4)-C(5)	1.367(3)	C(5)-N(1)-H(1B)	125.50
C(4)-C(6)	1.461(3)	N(3)-C(2)-N(1)	110.56(18)
C(5)-C(9)	1.493(3)	N(3)-C(2)-H(2A)	124.70
C(6)-O(6)	1.220(2)	N(1)-C(2)-H(2A)	124.70
C(6)-O(7)	1.326(2)	C(2)-N(3)-C(4)	105.90(16)
C(7)-O(7)	1.448(3)	C(2)-N(3)-Cu(1)	134.40(14)
C(7)-C(8)	1.482(4)	C(4)-N(3)-Cu(1)	119.62(12)
C(7)-H(7A)	0.970	C(5)-C(4)-N(3)	109.64(17)
C(7)-H(7B)	0.970	C(5)-C(4)-C(6)	132.34(18)
C(8)-H(8A)	0.960	N(3)-C(4)-C(6)	117.89(15)
C(8)-H(8B)	0.960	N(1)-C(5)-C(4)	104.91(17)
C(8)-H(8C)	0.960	N(1)-C(5)-C(9)	121.75(18)
C(9)-H(9A)	0.960	C(4)-C(5)-C(9)	133.3(2)
C(9)-H(9B)	0.960	O(6)-C(6)-O(7)	125.51(18)
C(9)-H(9C)	0.960	O(6)-C(6)-C(4)	122.57(17)
N(2)-O(4)	1.227(2)	O(7)-C(6)-C(4)	111.91(15)
N(2)-O(2)	1.239(2)	C(6)-O(6)-Cu(1)	104.74(12)
N(2)-O(3)	1.251(2)	O(7)-C(7)-C(8)	107.4(2)
Cu(1)-N(3)	1.9651(16)	O(7)-C(7)-H(7A)	110.20
		C(8)-C(7)-H(7A)	110.20
		O(7)-C(7)-H(7B)	110.20
		C(8)-C(7)-H(7B)	110.20
		H(7A)-C(7)-H(7B)	108.50

Ángulos de torsión del trans-[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.

Átomos	Ángulo (°)
C(5)-N(1)-C(2)-N(3)	0.2(3)
N(1)-C(2)-N(3)-C(4)	-0.4(2)
N(1)-C(2)-N(3)-Cu(1)	176.20(14)
O(1)-Cu(1)-N(3)-C(2)	-90.2(2)
O(1)-Cu(1)-N(3)-C(2)	89.8(2)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(2)	-176.2(2)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(2)	3.8(2)
O(1)-Cu(1)-N(3)-C(4)	85.99(14)
O(1)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-94.01(14)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(4)	-0.03(13)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(4)	179.97(13)
C(2)-N(3)-C(4)-C(5)	0.4(2)
Cu(1)-N(3)-C(4)-C(5)	-176.74(12)
C(2)-N(3)-C(4)-C(6)	176.75(16)
Cu(1)-N(3)-C(4)-C(6)	-0.4(2)
C(2)-N(1)-C(5)-C(4)	0.1(2)
C(2)-N(1)-C(5)-C(9)	-179.86(19)
N(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-0.3(2)
C(6)-C(4)-C(5)-N(1)	-175.92(19)
N(3)-C(4)-C(5)-C(9)	179.6(2)
C(6)-C(4)-C(5)-C(9)	4.0(4)
C(5)-C(4)-C(6)-O(6)	176.36(19)
N(3)-C(4)-C(6)-O(6)	1.1(3)
C(5)-C(4)-C(6)-O(7)	-2.2(3)
N(3)-C(4)-C(6)-O(7)	-177.53(16)
O(7)-C(6)-O(6)-Cu(1)	177.44(15)
C(4)-C(6)-O(6)-Cu(1)	-1.0(2)
N(3)-Cu(1)-O(6)-C(6)	-179.46(12)
N(3)-Cu(1)-O(6)-C(6)	0.54(12)
O(1)-Cu(1)-O(6)-C(6)	-91.58(12)
O(1)-Cu(1)-O(6)-C(6)	88.42(12)
O(6)-C(6)-O(7)-C(7)	-5.3(3)
C(4)-C(6)-O(7)-C(7)	173.21(17)

*Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del trans-
[Cu(emizco)₂(H₂O)₂](NO₃)₂.*

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.02694(17)	0.03777(19)	0.04222(19)	-0.0023(12)	0.00523(12)	0.00612(12)
O(1)	0.0434(8)	0.0527(8)	0.0474(8)	-0.0070(6)	-0.0012(6)	0.0113(6)
N(1)	0.0355(9)	0.0542(10)	0.0529(10)	0.0044(7)	0.0097(7)	-0.0084(7)
C(2)	0.0412(11)	0.0436(11)	0.0559(11)	0.0031(9)	0.0059(9)	-0.0006(9)
N(3)	0.0315(8)	0.0394(8)	0.0467(9)	0.0010(6)	0.0056(7)	0.0044(6)
C(4)	0.0292(8)	0.0415(9)	0.0377(9)	-0.0012(7)	0.0056(7)	0.0051(7)
C(5)	0.0289(9)	0.0511(11)	0.0408(9)	-0.0002(8)	0.0066(7)	0.0024(8)
C(6)	0.0325(9)	0.0428(10)	0.0362(8)	-0.0011(7)	0.0057(7)	0.0035(7)
O(6)	0.0320(7)	0.0514(8)	0.0518(8)	-0.0001(6)	0.0138(6)	0.0001(6)
C(7)	0.0661(15)	0.0417(10)	0.0563(12)	0.0036(9)	0.0127(11)	-0.0048(11)
O(7)	0.0427(8)	0.0399(7)	0.0573(8)	0.0019(6)	0.0162(6)	0.0043(6)
C(8)	0.109(3)	0.0534(15)	0.0750(17)	0.0018(13)	0.0148(17)	0.0170(16)
C(9)	0.0343(10)	0.0710(15)	0.0694(14)	-0.0058(12)	0.0186(10)	0.0075(10)
N(2)	0.0382(9)	0.0540(10)	0.0444(9)	0.0032(7)	0.0001(7)	-0.0031(8)
O(2)	0.0552(10)	0.0752(11)	0.0665(10)	0.0005(9)	0.0091(8)	0.0205(9)
O(3)	0.0465(8)	0.0487(8)	0.0685(9)	0.0057(7)	0.0112(7)	-0.0007(7)
O(4)	0.0614(11)	0.0768(12)	0.1035(15)	0.0039(11)	0.0206(10)	-0.0302(10)
Cu(1)	0.02694(17)	0.03777(19)	0.04222(19)	-0.0023(12)	0.00523(12)	0.00612(12)
O(1)	0.0434(8)	0.0527(8)	0.0474(8)	-0.0070(6)	-0.0012(6)	0.0113(6)
N(1)	0.0355(9)	0.0542(10)	0.0529(10)	0.0044(7)	0.0097(7)	-0.0084(7)
C(2)	0.0412(11)	0.0436(11)	0.0559(11)	0.0031(9)	0.0059(9)	-0.0006(9)
N(3)	0.0315(8)	0.0394(8)	0.0467(9)	0.0010(6)	0.0056(7)	0.0044(6)
C(4)	0.0292(8)	0.0415(9)	0.0377(9)	-0.0012(7)	0.0056(7)	0.0051(7)
C(5)	0.0289(9)	0.0511(11)	0.0408(9)	-0.0002(8)	0.0066(7)	0.0024(8)
C(6)	0.0325(9)	0.0428(10)	0.0362(8)	-0.0011(7)	0.0057(7)	0.0035(7)



Anexo 3



Esquema comparativo de la energía del 10Dq en diferentes geometrías.

