



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN DE Co^{2+} , Ni^{2+} Y Cu^{2+} CON EL 2-METILIMIDAZOL**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

**PRESENTA
MARÍA ELENA CRUZ NÚÑEZ**

MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Profa. I.Q. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez
Vocal: Profa. Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens
Secretario: Profa. Dra. Silvia Elena Castillo Blum
1er. Suplente: Prof. Dr. Armando Marín Becerra
2do Suplente: Prof. Dr. Jesús Gracia Mora

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, UNAM.

Asesora

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Supervisor Técnico

Dr. Horacio Clemente López Sandoval

Sustentante

María Elena Cruz Núñez

Dedico esta tesis a:

Mi madre, por ser la razón y el impulso
para llegar hasta aquí el día de hoy.

AGRADECIMIENTOS I

A la UNAM, por ser mí segundo hogar, en el que recibí grandes lecciones académicas y de vida.

A la Dra. Noráh por su apoyo, orientación y grandes enseñanzas durante todo este tiempo.

A la Biol. Patricia Fierro por todo su apoyo, comprensión y paciencia para cada uno de los integrantes del laboratorio, no sé que haríamos sin ella.

A la I.Q. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez, la Dra. Silvia Elena Castillo Blum, miembros del jurado, por su apoyo en la revisión de esta tesis.

A la Q. Maricela Gutiérrez Franco por la obtención de todos los espectros de infrarrojo para la realización de este trabajo de investigación.

A la Q. Margarita Portilla Bauza y la Q. Elvia del Socorro Reynoso Herrera por la obtención de los termogramas para este trabajo de investigación.

A la QFB Nayeli López Balbiaux y QFB Victor Hugo Lemus Neri por la realización de los análisis elementales y toda su comprensión y paciencia para el laboratorio 211.

Al CINVESTAV, en particular, al Q. Adrián Peña Hueso por la realización y solución de la estructura de rayos-X que aparece en este trabajo.

Al Proyecto DGAPA IN206707 por el apoyo económico para la realización de esta investigación.

AGRADECIMIENTOS II

Ahora que llego al final de esta primera gran etapa de mi vida y miro hacia atrás, descubro a todas las personas que me apoyaron a lo largo del camino y que, en muchas ocasiones, ni siquiera noté lo importante que en ese momento fue su presencia. Esta ocasión es ideal para recordarlas, también para tomarme un tiempo y agradecer a todos ellos el haber estado conmigo en el momento y lugar adecuado.

Así, las primeras personas a quienes quiero manifestarles mi agradecimiento son a mis padres:

Mamá: Necesitaría volver a nacer para poder agradecerte, a ti en particular, todo lo que has hecho por mí. Gracias por darme la vida, por todos tus cuidados, desvelos y preocupaciones, por reír, soñar y llorar conmigo, por los consuelos en las derrotas, por darme tu mano y no dejarme rendir cuando creía que todo estaba perdido, por haberte convertido en mi mejor amiga y así lograr mostrarme un excelente camino en el que, la responsabilidad, la perseverancia, la honestidad y el amor son las mejores armas para alcanzar mis metas. Gracias por enseñarme a enfrentar las consecuencias de mis actos, a nunca perder el honor y la dignidad en la tempestad, simplemente, a ser una mejor persona. También quiero que sepas que te admiro por tu lucha cotidiana e incansable, por enfrentar todas las adversidades que se presentan en tu andar y, sin importar lo que sea, siempre sales adelante por nosotros, tus hijos. Sin lugar a dudas, a ti te debo todo lo que soy ahora y espero que nunca olvides que ¡te quiero mucho mami!

Papá: Se que siempre te ha sido difícil demostrar tus sentimientos, pero son los hechos los que expresan más que las palabras. Gracias por procurar mi buena formación académica, porque se que siempre has pensado que es una herencia invaluable. Gracias por recordarme día a día que debo luchar por ser la mejor en todo lo que haga, ahora sé que “los lentos se mueren en la guerra”. Gracias por ser un gran ejemplo para mí de honradez y empeño y por, sencillamente, dejarme ser María Elena y nunca reprimir mis sueños. ¡Te quiero papá!

Mis hermanos, compañeros de toda la vida.

Roberto: Gracias por estar conmigo cuando saltaba a la casa abandonada, por aguantarme jugando a la escuelita y a las Barbies (aunque las rompieras) y por todos los momentos de alegría que me has hecho pasar. También debo agradecerte los corajes, pelitos y canas verdes que me sacas porque, ahora tengo un gran reto: lograr una verdadera hermandad, ya que sólo nos tenemos nosotros tres. Sabes que, a pesar de todo, te quiero mucho.

Ricardito: Gracias por haber llegado a la vida de la familia, definitivamente, has sido mi más grande alegría. Gracias por tu inmenso corazón lleno de amor, comprensión, tranquilidad y apoyo inagotable para todos. Nunca dejes de brillar y espero siempre ser el mejor ejemplo y protección para ti. ¡Te adoro bebé!

Ahora, cambiando un poco el estilo, quisiera darle las gracias a toda mi familia. Para empezar, a mi tío Rich y mi tía Lupita por convertirse en mis segundos padres y auxiliarme en todo momento. A mi tío Sergio y mi tía Rosita por estar siempre al pendiente de mí y mi buen desempeño, por ser los mejores padrinos. Gracias a mi tío Rubén y mi tía Mireya por acortar y

no dejar sentir la lejanía, por estar siempre con los brazos abiertos para recibirnos. Gracias a mis primos Ma. Elena, Paty, Rubén, Roberto y Juanito porque, a pesar de la distancia, siempre han estado conmigo. Gracias a Riquis por ser mi compañero de parrandas y a Carmina e Iván por ser, más que mis primos, mis hermanos.

Existe gente que, después de tantos años de vivencias, se ha vuelto parte de mi familia, así, quiero agradecerle a mi tía Delita, a mis primos, Luis Felipe y René y a mi tía Güerita por todo el amor brindado a la familia y, en particular, a mi.

También quisiera agradecer a todos y cada uno mis maestros, desde el kinder hasta la facultad, porque pusieron su “granito de arena” que me ayudó a llegar tan lejos. En especial a la “Miss Erny”, porque no sólo me enseñó los colores y los números, también me mostró que con un poco de esfuerzo las metas se logran y, más que mi maestra, ha sido una gran amiga para la familia.

En los salones de clases tuve la oportunidad de conocer y convivir con personas maravillosas a las que ahora tengo la fortuna de poder llamar amigos. Primero quiero darle las gracias a mi camarada de toda la vida, Abraham, y a sus papás, Paty y Pascual, por estar juntos durante todos estos años, siempre apoyando en las buenas y en las malas y, a pesar de la actual distancia, seguir siendo un gran respaldo, espero que continuemos juntos por mucho tiempo más. Gracias a mis compañeras de la primaria, Ximena y Alejandra, por correr y jugar conmigo. A mis queridas amigas Sabrina, Nayeli, Tania y Norma por todos los momentos tan divertidos que pasamos juntas. Gracias a “la raza” de la secundaria por todas las aventuras inolvidables, en particular a Cummings, por su cariño, enseñanzas y apoyo. A mis inigualables aliadas de la prepa, Ambar, Emma, Dulce, Odile, Sara, Margarita y Aidee por vivir juntas una de las etapas más extraordinarias de la vida y, en especial a Lorena, por haber sido la mejor amiga que he tenido. Terminando esta parte, pero no por eso menos importantes, mil gracias a todos mis compañeros de la facultad por el gran apoyo en el largo y tortuoso camino de la carrera, porque sin ellos seguro el recorrido hubiera sido más doloroso. Gracias a Adriana Álvarez, Adriana Martínez, Arlene, Aurora, Caro, Dorys, Eric, Faby, JC, Laura, Montse, Nahum y Sofy.

También quiero agradecerle con mucho cariño al “Comité 2003” por enseñarme el verdadero trabajo en equipo, a escuchar las ideas de los demás, a luchar y defender los ideales, a negociar y a pensar bien las cosas antes de actuar. Además, gracias por aguantarme y convertirse en grandes amigos. Gracias Mabel, Suizo, Armando, Bele, Alma, Angélica, Lorena, Fer, Oliver, Oscar y Ramón.

Muchas gracias a Oliver y Adriana Vázquez por estar siempre dispuestos a escucharme, a prestarme su hombro para llorar, por hacerme ver mis errores y apoyarme en todo momento... ¡gracias por ser mis mejores amigos!

Continuando con la facultad, quiero agradecerle a todos mis compañeros del laboratorio por ser mi segunda casa. Gracias a Obdulia, Yoe, Israel y Alma. Además, a Horacio por su asesoría académica y su apoyo en los conflictos existenciales. Gracias querido tío Omar por estar siempre dispuesto a ayudarme, por hacerme reír tanto y por ser tan lindo. Particularmente quisiera agradecerle a Fabiola por ayudarme a salir de los baches mentales, por sus grandes

enseñanzas químicas y filosóficas, por la presión ejercida, por todo el tiempo que me dedicó y por ser una gran persona a la que admiro.

Ahora, quiero dar un agradecimiento especial y con mucho cariño a Ramón, por mostrarme otro ángulo para ver las cosas y demostrarme que no tiene porque ser malo lo que es diferente. Gracias por construir y mejorar día a día nuestra relación pero, sobre todo, por luchar incansablemente para comprenderme, conocerme y ser mejor cada día. Gracias por quererme tanto.

Finalmente, quiero agradecer a una persona que no entra en ninguna de las clasificaciones anteriores y, sin embargo, ha sido muy importante en mi vida.

Pedro: Tengo tanto que agradecerte. Gracias por ser mí mejor amigo, mi confidente, mi conciencia, mi apoyo incondicional, mi confianza y seguridad, mi paño de lágrimas, mi consejero, mi maestro, mi compañero y un gran ejemplo. Gracias por comprenderme, porque no importa lo que yo haga bien o mal, tú nunca me das la espalda ni me juzgas, gracias por estar siempre pendiente de mi y preocupado por mi felicidad. Gracias por saber si estoy triste, enojada, feliz o melancólica sin necesidad de que yo diga una sola palabra, por aguantar mis malos humores y, sobre todo, por enseñarme lo que es amar sin condiciones.

ÍNDICE

	Página
Resumen	x
CAPÍTULO 1. Introducción, Antecedentes y Objetivos	
1.1 Introducción	2
1.1.1 Cobalto(II)	3
1.1.2 Níquel(II)	6
1.1.3 Cobre(II)	10
1.2 Antecedentes	14
1.2.1 Cobalto(II)	14
1.2.2 Níquel(II)	16
1.2.3 Cobre(II)	18
1.2.4 Otros	20
1.3 Objetivos	24
CAPÍTULO 2. Ligante 2-metilimidazol	
2.1 Propiedades	26
2.2 Método de síntesis	27
2.3 Técnicas de análisis	29
2.3.1 Infrarrojo	29
2.3.2 Espectrometría de masas	30
2.3.3 Resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C)	31
2.3.4 Difracción de rayos-X	33

CAPÍTULO 3. Desarrollo Experimental

3.1 Reactivos	38
3.2 Equipos	38
3.3 Método general de síntesis	39
3.3.1 Compuestos de cobalto(II)	40
3.3.2 Compuestos de níquel(II)	43
3.3.3 Compuestos de cobre(II)	45

CAPÍTULO 4. Análisis de Resultados

4.1 Compuestos tetraédricos	49
4.1.1 Cobalto(II)	51
4.1.2 Cobre(II)	55
4.2 Compuestos pentacoordinados: pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal	58
4.2.1 Cobalto(II)	60
4.2.2 Níquel(II)	64
4.2.3 Cobre(II)	67
4.3 Compuestos octaédricos	71
4.3.1 Cobalto(II)	71
4.3.2 Níquel(II)	79
4.3.3 Cobre(II)	92

CAPÍTULO 5. Compuesto Tetranuclear de Cobre

5.1 Antecedentes	101
5.2 Análisis de resultados	105
5.2.1 Centros de cobre	106
5.2.2 Oxígeno central	109
5.2.3 Celda unitaria	110
Conclusiones	115
Bibliografía	117

RESUMEN

En este trabajo de tesis se presentan los compuestos de coordinación obtenidos a partir del ligante 2-metilimidazol y diferentes sales de los metales Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} .

Se sintetizaron y caracterizaron 18 compuestos, todos ellos diferentes a los publicados en la literatura; particularmente, se obtuvo la estructura cristalina de un novedoso cúmulo de cobre(II).

La caracterización de todos estos compuestos se realizó mediante las técnicas espectroscópicas y analíticas: infrarrojo, UV-vis, análisis elemental, termogravimetría, susceptibilidad magnética y, para el cúmulo, difracción de rayos-X.

A partir de las sales de Co^{2+} y el 2-metilimidazol se obtuvieron seis compuestos: $[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{2-miz})_5]\text{Br}_2\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Co}(\text{2-miz})_6](\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{CH}_3\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

A partir de las sales de Ni^{2+} y el 2-metilimidazol se obtuvieron seis compuestos: $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

A partir de las sales de Cu^{2+} y el 2-metilimidazol se obtuvieron seis compuestos: $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Br}_2]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$,

$[\text{Cu}(2\text{-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$, $[\text{Cu}(2\text{-miz})_4(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y el cúmulo cuya fórmula mínima es $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\text{Cl}_6\text{O}]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$.

El ligante 2-metilimidazol, se coordina a través del nitrógeno imidazólico, comportándose como un ligante monodentado y debido a su tamaño pequeño puede estabilizar diversas geometrías principalmente tetraédricas, pirámides de base cuadrada, bipirámides trigonales y octaédricas.

El cúmulo $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\text{Cl}_6\text{O}]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ es un compuesto polinuclear de cobre que podría servir, debido a su analogía estructural, como modelo de la enzima oxido nitroso reductasa.

Por lo anterior, la discusión de los resultados de este trabajo está organizada por el número de coordinación que presenta cada metal; mientras que el cúmulo de cobre se encuentra en un capítulo independiente para su mejor discusión.

Asimismo, los superíndices alfabéticos indican los pies de página y los numéricos las referencias bibliográficas.

1.1 INTRODUCCIÓN

Es interesante descubrir que más de la cuarta parte de los elementos que se encuentran en la tabla periódica son esenciales para la vida. Los metales se requieren, por ejemplo, en las membranas celulares para enlazar las moléculas y así mantener su integridad. Incluso la doble hélice del ácido desoxirribonucleico (ADN) se mantiene por la presencia de cationes mono y divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}), que reducen la repulsión de las cargas negativas del grupo fosfato de los nucleótidos. Los impulsos eléctricos del sistema nervioso y otros mecanismos más complejos para el control de la contracción muscular, son iniciados por los rápidos cambios en los iones inorgánicos de diferentes tamaños y cargas (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}).¹

Los metales de transición requeridos para los procesos biológicos de los seres vivos son diez: Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Cr, Sn, V y Ni. Cada uno de estos elementos tiene funciones catalíticas específicas en los sistemas biológicos, porque la formación, metabolismo y degradación de compuestos orgánicos frecuentemente requiere de catálisis, ácida o básica, que incluye iones metálicos.²

La conversión energética en los organismos depende fundamentalmente de la actividad redox de los centros metálicos. Cuando estos núcleos metálicos están presentes en condiciones fisiológicas, se ha comprobado que forman grupos redox (metal/metal o metal/metal/metal) con estados de oxidación inusuales para ellos. Los grupos redox y sus principales estados de oxidación con relevancia biológica son los siguientes: $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$, $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$,

Mo^{IV}/Mo^V/Mo^{VI}, **Co^I/Co^{II}**, **Ni^I/Ni^{II}/Ni^{III}**. Los menos comunes, que están marcados en *negritas*, son estabilizados por los bioligantes.¹

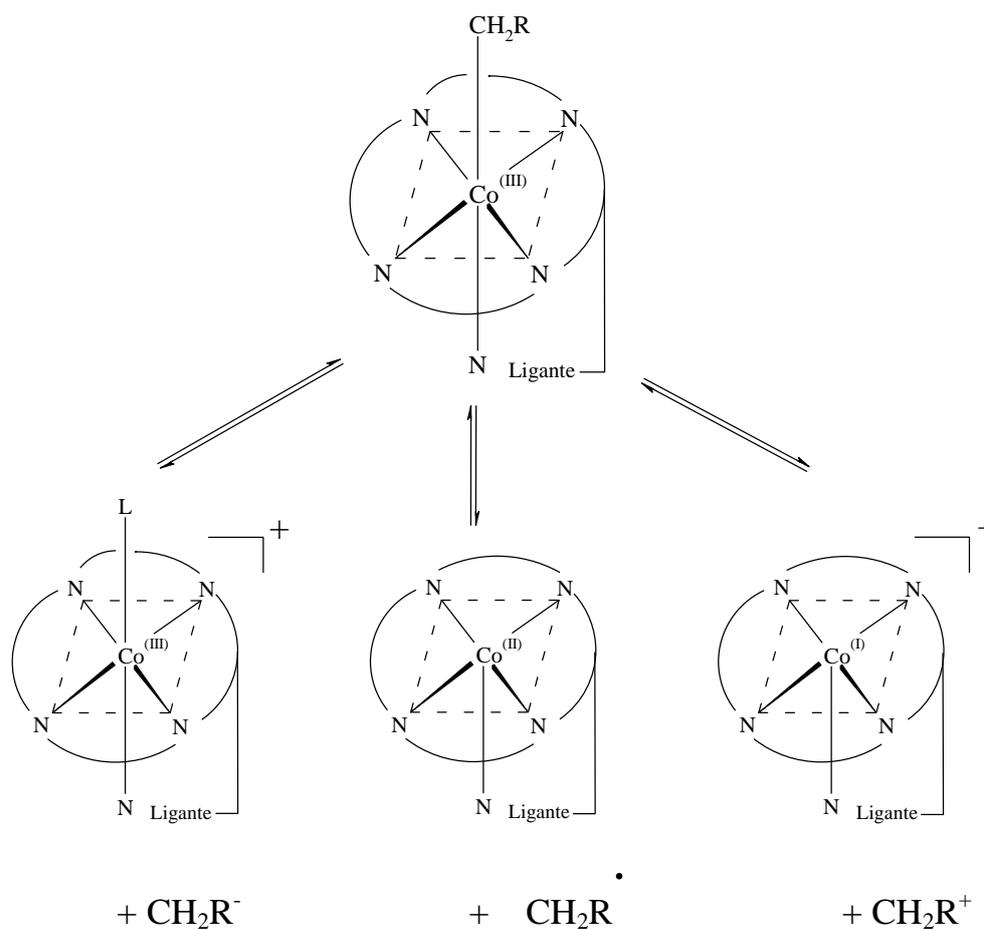
En el contexto de la importancia de los metales de transición en los organismos vivos, se discutirá el rol biológico de los iones de cobalto, níquel y cobre en estado de oxidación 2+.

1.1.1 Cobalto(II)

El cobalto es el elemento de la primera serie de los metales de transición que se encuentra en menor cantidad tanto en la corteza terrestre como en el mar. En la biología, las enzimas que contienen cobalamina (coenzima B₁₂) participan en la inducción de rearrreglos moleculares a través de radicales libres con alta estereoselectividad; especialmente en las reacciones de desplazamiento 1,2. Dichas reacciones vía radicales requieren de *a*) un radical libre catalizador y *b*) el control de un radical libre central. El control se refiere a que el radical no debe ser tan reactivo como para ocasionar daños a los tejidos.² En este contexto, el cobalto(II) es un estabilizador en este tipo de reacciones puesto que, en su configuración de bajo *spin*, tiene un solo electrón desapareado por ser un d⁷.

La estabilidad de otros iones metálicos de bajo spin como Fe²⁺ y Ni²⁺, no proveen de un electrón adecuado para llevar a cabo reacciones vía radicales libres.³

También estas enzimas participan en alquilaciones y reacciones redox (Fig. 1).⁴



Tipo de reacción	Heterólisis	Homólisis	Heterólisis
Configuración del metal en el producto	d^6 bajo-spin, estable, inerte	d^7 bajo-spin, un electrón desapareado en d_{z^2}	d^8 supernucleofílico
El ligante alquilo se elimina como:	Carbanión, nucleofílico	Radical alquil primario. Muy reactivo	Carbocatión, electrofílico

Figura 1. Reactividad del centro metálico en la coenzima B₁₂

La mayor cantidad de cobalto encontrado en el cuerpo humano es como cobalto-corrina, es decir, como Vitamina B₁₂, que es un derivado de la coenzima B₁₂ (Fig. 2). En los sistemas biológicos existen aproximadamente once reacciones que dependen de esta vitamina, que es, de todas, la que se encuentra en menor concentración en la sangre con 0.01 mg/L.⁵

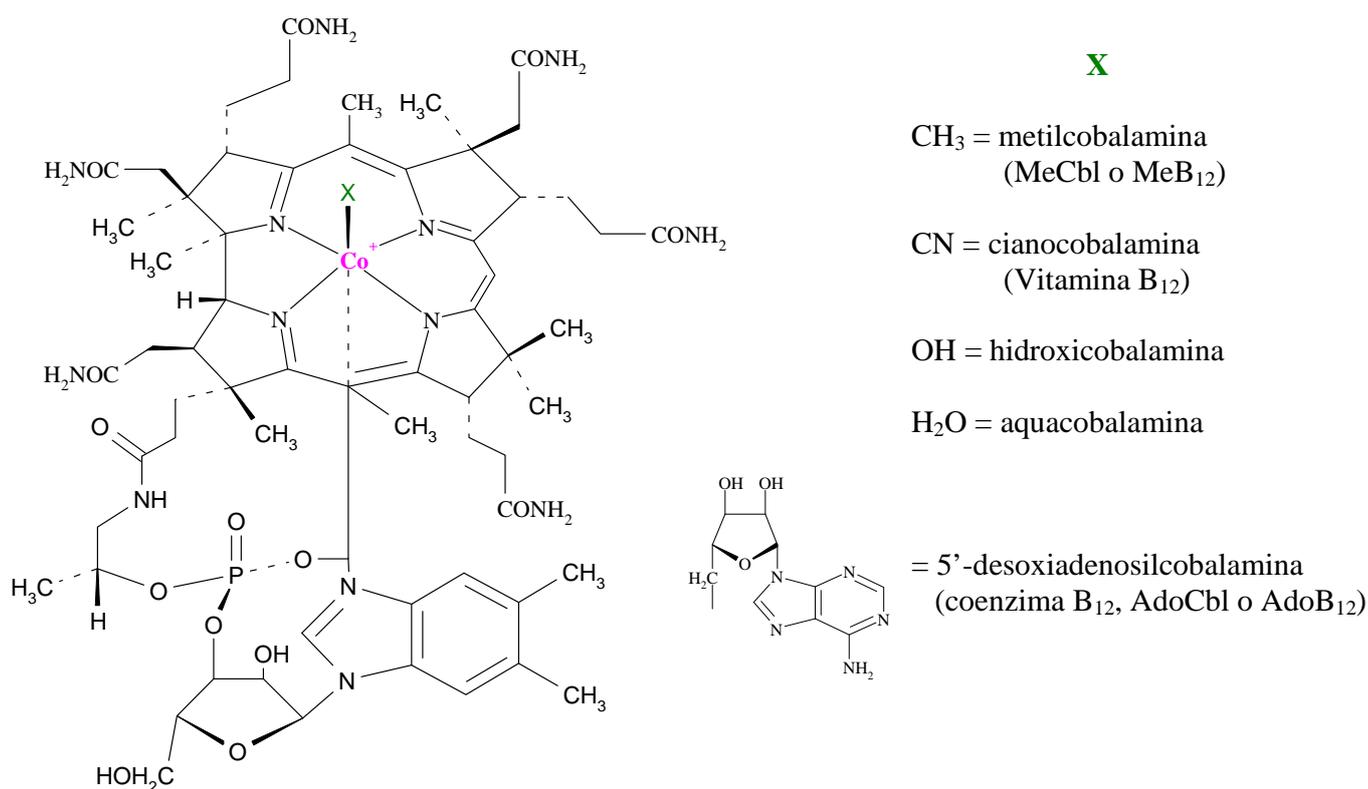


Figura 2. Estructura de la coenzima B₁₂ con sus derivados

Al obtener la estructura de rayos-X de la coenzima B₁₂ se observó que el macrociclo está formado por un átomo de cobalto enlazado al carbono del grupo 5'-desoxiadenosina y al nitrógeno del grupo 5,6-dimetilbencimidazol, ambos coordinados en forma axial. La última molécula forma parte de una larga cadena que se une a la estructura de la corrina, la cual se coordina con cuatro átomos de nitrógeno. A pesar de presentar enlaces π conjugados, la corrina no es

completamente plana, adopta una ligera forma de mariposa. Su distorsión se debe a que el centro metálico se encuentra encapsulado por cuatro heterociclos, tres de ellos de seis y uno de cinco miembros, lo cual da lugar a 15 átomos, en lugar de 16 que sería lo esperado para una estructura plana.⁶

A pesar de la abundante información acerca de la reactividad y estructura de la coenzima B₁₂ y sus derivados, es poco lo que se conoce sobre las condiciones y mecanismos de reacción del centro catalítico. Finalmente, lo único claro es que la función del cobalto en los sistemas B₁₂ (metilcobalamina, cianocobalamina, hidroxicobalamina, etc.) consiste en transferir, hacer reaccionar y activar moléculas específicas, así como volver reversibles algunas reacciones con dichas moléculas.⁷

1.1.2 Níquel(II)

El níquel es un elemento abundante en la Tierra ya que está presente en aproximadamente el 0.01% de la corteza y el 8% del núcleo terrestre. A pesar de ello, este metal es poco común en los sistemas biológicos ya que sólo se conocen cuatro sistemas enzimáticos en la naturaleza en los que desempeña una importante función. Dichas proteínas son: ureasas, hidrogenasas, metilcoenzima M reductasa (Factor F-430) y carbonildeshidrogenasa (CO-deshidrogenasa). Las propiedades químicas y físicas de estas proteínas se muestran en la tabla 1.⁸

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de las enzimas de níquel en la naturaleza

Enzima	Fuente/(Localización)	Función
Ureasa	Bacterias, plantas/(extracelular en las vesículas)	Hidrólisis de la urea
Hidrogenasa	La mayoría de las bacterias/(membrana)	Catálisis de la reacción $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Metilcoenzima M reductasa (Factor F-430)	Bacteria metanogénica/ (membrana)	Catálisis de la reacción $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
CO-deshidrogenasa	Bacterias acetogénicas/ (membrana)	Catálisis de la reacción $4H_2 + 2CO_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$

Debido a su abundancia, se tratará brevemente las propiedades de la ureasa. La urea aminohidrolasa cataliza la degradación de la urea a dióxido de carbono y amoníaco. La actividad catalítica de la enzima acelera la reacción aproximadamente en un factor de 10^4 . La aceleración se debe a que la enzima utiliza el grupo carbamato como primer intermediario de la hidrólisis, lo cual facilita los pasos siguientes de la reacción (Fig. 3).⁹



Figura 3. Reacción general de la ureasa con el carbamato

Existe poca información estructural sobre el centro activo de níquel en las ureasas. La primera ureasa que se estudió fue la del *Canavalia ensiformis* (frijol

mantequilla), donde se determinó que la enzima posee dos subunidades de Ni^{2+} puenteadas por una lisina y que ambas coordinan átomos de oxígeno y nitrógeno (Fig. 5, 6). Además, se observó que cada subunidad tiene una función diferente, la primera se encarga de polarizar el grupo carbonilo de una molécula de urea al coordinarse al átomo de oxígeno y la otra subunidad, incrementa el carácter nucleofílico de una molécula de agua coordinada al ión metálico para atacar al carbonilo de la urea generando el grupo carbamato y amonio. Posteriormente el grupo carbamato, que ahora puentea las subunidades de níquel, es hidrolizado a dióxido de carbono y otra molécula de amonio (Fig. 4).^{8a, 8b}

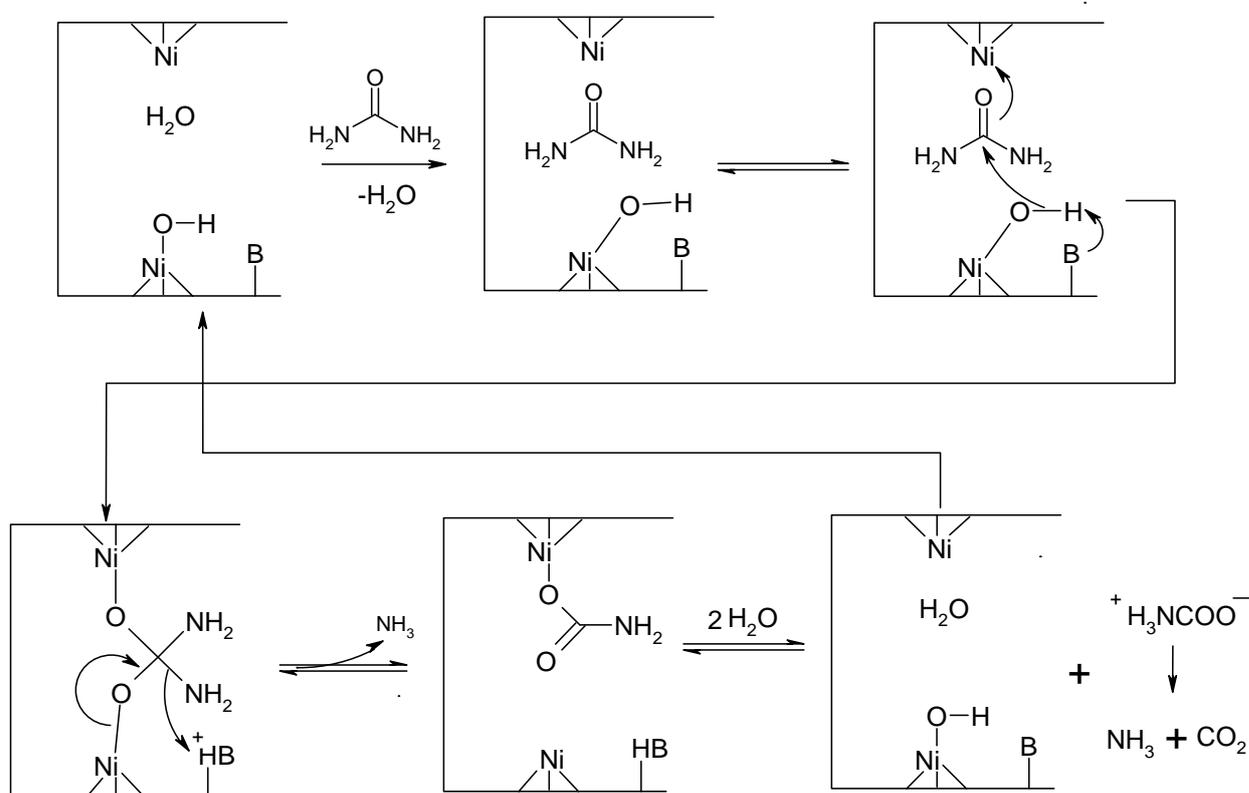


Figura 4. Mecanismo de reacción propuesto de la ureasa con el carbamato (B = base de Lewis)

En la figura 5 se puede observar la estructura de una subunidad de la ureasa donde se muestra la coordinación del átomo de níquel al ligante imidazólico, mientras que en la figura 6 se muestra la enzima con los dos centros metálicos.

Finalmente, no se tiene registro de que el níquel, presente en la ureasa, realice reacciones redox para la hidrólisis de la urea, las cuales sí son llevadas a cabo por las otras tres enzimas mostradas en la tabla 1.¹⁰

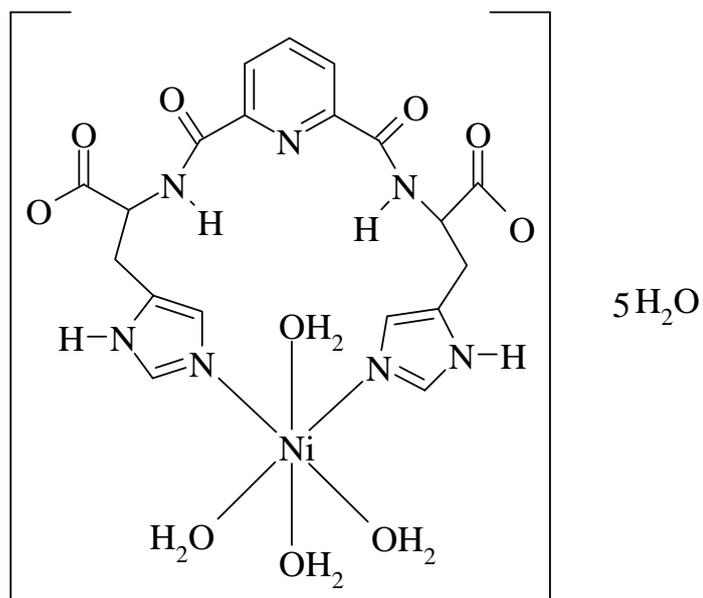


Figura 5. Subunidad de la ureasa¹¹

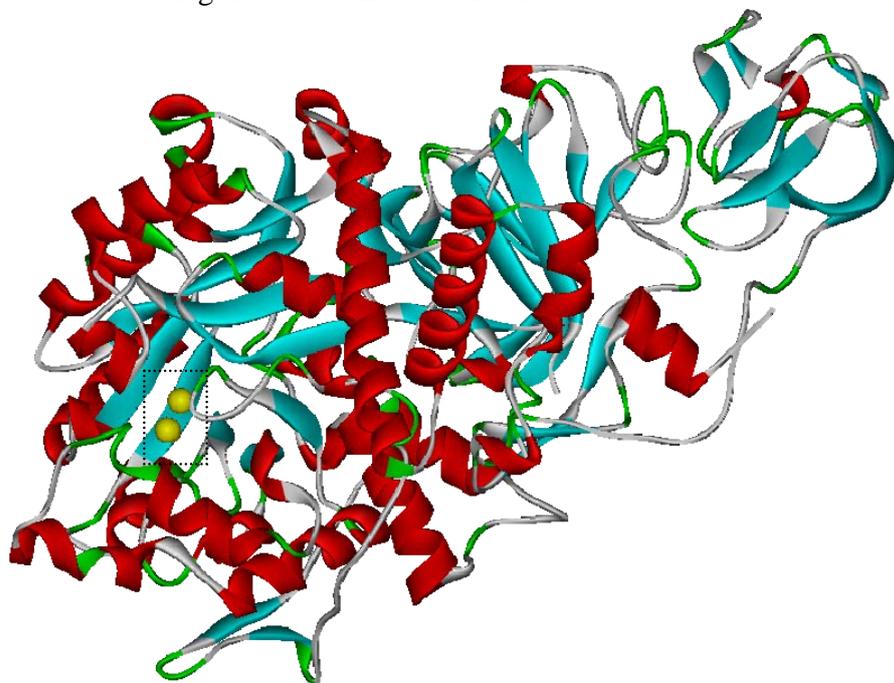


Figura 6. Imagen de la ureasa con los dos centros de Ni²⁺ marcados en el cuadro punteado¹²

1.1.3 Cobre(II)

La actividad más común del cobre, en los sistemas biológicos, es llevar a cabo la transferencia de electrones, especialmente en enzimas oxidativas y para almacenar energía. La cantidad de iones de este metal presente en un humano adulto es relativamente baja, aproximadamente 150 mg. Sin embargo, el exceso de cobre puede originar la enfermedad de Wilson, que produce daño hepático, demencia y la muerte. Por otro lado, su carencia causa, incluso, una ineficiente utilización del oxígeno en el cerebro y por lo tanto daños permanentes. También su deficiencia se puede presentar el síndrome de Menkes, que genera en el paciente deterioro mental progresivo, cabello frágil, ensortijado o enroscado y cambios esqueléticos. Finalmente, otra enfermedad que cabe destacar, es la esclerosis lateral amiotrófica, que produce mutación en la enzima superóxido dismutasa dependiente de cobre. En esta enfermedad las células nerviosas y motoneuronas^a gradualmente disminuyen su funcionamiento y mueren, provocando debilidad y atrofia muscular.¹³

El cobre se encuentra principalmente formando parte de proteínas en los seres vivos, cuyos centros metálicos se han dividido en tres tipos: Tipo I o proteínas azules, Tipo II o proteínas normales de cobre, Tipo III o centros binucleares de cobre, basándose en las propiedades de absorción y espectro de EPR^{b,14}.

Tipo I o proteínas azules. Estas proteínas muestran una intensa banda de absorción a 600 nm, que es responsable del intenso color azul, y corresponde a una transferencia de carga del ligante-metal. Asimismo, dejan ver un pequeño

^a Células que controlan el movimiento de la musculatura voluntaria

^b Resonancia Paramagnética Electrónica

acoplamiento hiperfino paralelo en los espectros de EPR debido a la alta covalencia que hay en el sitio de cobre. Este acoplamiento ocurre cuando el electrón desapareado del cobre se encuentra sumamente deslocalizado en el ligante, lo que reduce su interacción con el spin nuclear del metal. Estos centros activos se encuentran en proteínas con cobre mononuclear que se encarga de las transferencias electrónicas intermoleculares y en enzimas multinucleares cuya función es la transferencia electrónica intramolecular.

Tipo II o proteínas normales de cobre. Estas proteínas presentan una señal en EPR similar a la de los compuestos tetraédricos de Cu^{2+} y, a menudo, no se observan las transiciones del ligante en el espectro de absorción debido a su baja intensidad. Estos sitios activos se encuentran donde el cobre reducido reacciona con el oxígeno molecular, ya sea para reducirlo a peróxido de hidrógeno o activarlo para la hidroxilación del sustrato. Cuando dos centros mononucleares se encuentran a una distancia mayor a 6 \AA las características espectroscópicas de éstas son las esperadas. Si la distancia de dos centros de cobre está en el intervalo de $4 - 6 \text{ \AA}$, el dipolo magnético de cada cobre produce un ensanchamiento en la señal normal de EPR, pero si se encuentran a una distancia menor a 4 \AA se manifiesta un desdoblamiento propio de un triplete.

Tipo III o centros binucleares de cobre: También se les conoce como “proteínas con EPR silencioso”. Estas proteínas contienen dos centros de cobre pero no muestran ninguna señal en EPR debido al fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los dos iones metálicos. Dicho acoplamiento sucede cuando se tiene un traslape covalente debido a una molécula de ligante que funciona como puente. Estas enzimas también unen oxígeno molecular y la tirocianina activa al ligante para la hidroxilación de sustratos fenólicos.

Tabla 2. Algunas proteínas o enzimas de cobre y sus funciones

Proteína o enzima	Localización	Función
Citocromo oxidasa	Cara externa de la membrana mitocondrial	Reducción de O ₂ a H ₂ O
Lacasa, tirosinasa Fenol oxidasa	Extracelular	Oxidación de fenoles (reducción de O ₂ a H ₂ O)
Ceruloplasmina	Plasma	Oxidación de Fe(II) a Fe(III) (reducción de O ₂ a H ₂ O)
Hemocianina	Plasma	Transportador de O ₂
Lisina oxidasa	Extracelular	Entrecruzamiento del colágeno
Ascorbato oxidasa	Extracelular	Oxidación de ascorbato
Amino oxidasa	Extracelular	Eliminación de hormonas (adrenalina)
Proteínas azules	Membranas (alto potencial) Vesículas tilacoidales	Transfieren electrones
Superóxido dismutasa	Citosol	Dismutación de superóxido (eucariontes)

A continuación trataré sobre la proteína hemocianina, la cual tiene funciones análogas a la hemoglobina como transportadora de oxígeno, siendo esta última de gran importancia en el ser humano.

La hemocianina es una metaloproteína que se utiliza para el transporte de oxígeno en los moluscos y artrópodos. Esta metaloproteína alcanza el equilibrio cuando el oxígeno molecular (O_2) se une a dos centros metálicos de cobre formando un puente, y este proceso de reducción es reversible (Fig. 7). Cuando la molécula de oxígeno se encuentra coordinada (oxihemocianina), el color de la hemolinfa del molusco es azul y cuando no hay oxígeno presente (desoxihemocianina) es incoloro.¹⁵

Cada átomo de cobre(II), en la oxihemocianina, adopta una geometría de pirámide de base cuadrada cuando cada átomo de la molécula de oxígeno se coordina al centro metálico y su esfera de coordinación se completa con tres residuos de histidina a través de los átomos de nitrógeno imidazólico (Fig. 7).¹⁵

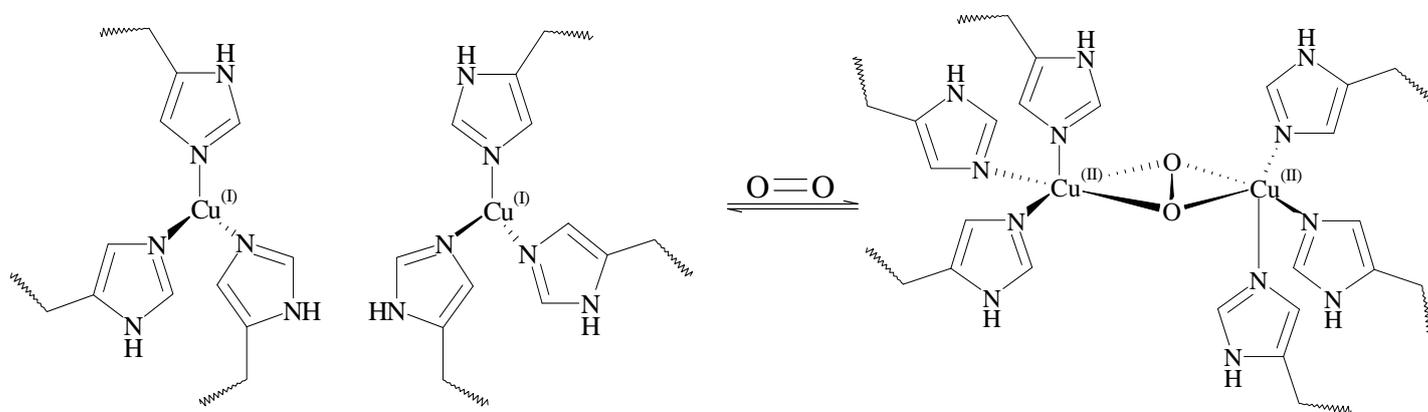


Figura 7. Proceso de equilibrio en la hemocianina

En la figura 8 se muestra la estructura cuaternaria de la hemocianina con los centros activos de cobre marcados en cuadros punteados.

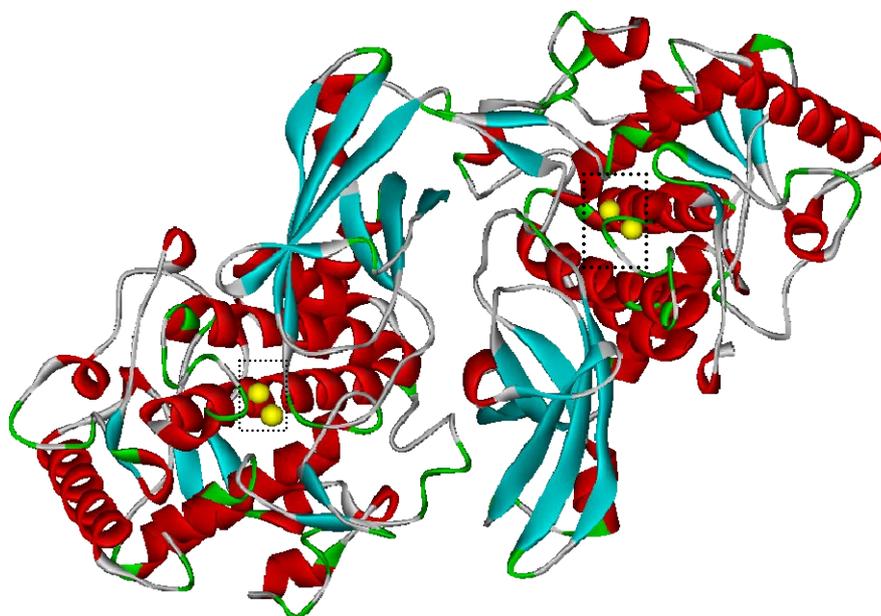


Figura 8. Estructura de la hemocianina¹²

1.2 ANTECEDENTES

En este apartado, se presentan algunos compuestos de coordinación derivados del ligante 2-metilimidazol con diversos metales de transición, principalmente los derivados de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II).

1.2.1 Cobalto(II)

La importancia biológica del 2-metilimidazol y el átomo de cobalto ha llevado a diversos grupos de investigación a realizar el estudio de sus compuestos de coordinación. Hvastijová y colaboradores han observado que los imidazoles y sus derivados, en presencia de pseudohalógenos [$\text{N}(\text{CN})_2^-$ o $\text{C}(\text{CN})_3^-$] forman

compuestos coloridos (rosa, violeta y rojo) con características muy interesantes; por ejemplo, en el compuesto rojo α -[Co{N(CN)₂}₂(2-miz)₂], el ticianometanuro forma un puente bidentado que une a dos átomos de cobalto a través de los átomos de nitrógeno. Cada cobalto(II) tiene una geometría octaédrica que consta de dos moléculas de 2-metilimidazol en posición *trans* y cuatro aniones ticianometanuro en el plano ecuatorial.¹⁶

También, este grupo encontró moléculas que tienen cuatro ligantes de 2-metilimidazol y dos pseudocalcógenos (NO₂NCN⁻) coordinados al centro metálico dando lugar a un compuesto de color azul-violeta con geometría tetraédrica [Co(2-miz)₄] (Fig. 9).¹⁷

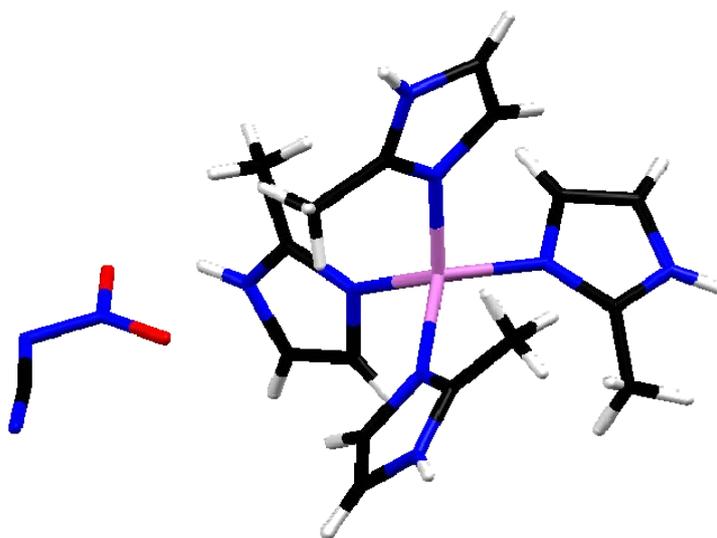


Figura 9. Estructura del compuesto [Co(2-metilimidazol)₄](NO₂NCN)₂

La geometría octaédrica la ha observado Akhtar *et. al.* en el compuesto [Co(2-miz)₄(NO₃)](NO₃) que cuenta con cuatro sustituyentes 2-metilimidazol y un grupo nitrato coordinado de forma bidentada que le confiere distorsión al arreglo. La carga (1+) del átomo central se neutraliza con otro grupo nitrato que se encuentra fuera de la esfera de coordinación (Fig. 10).¹⁸

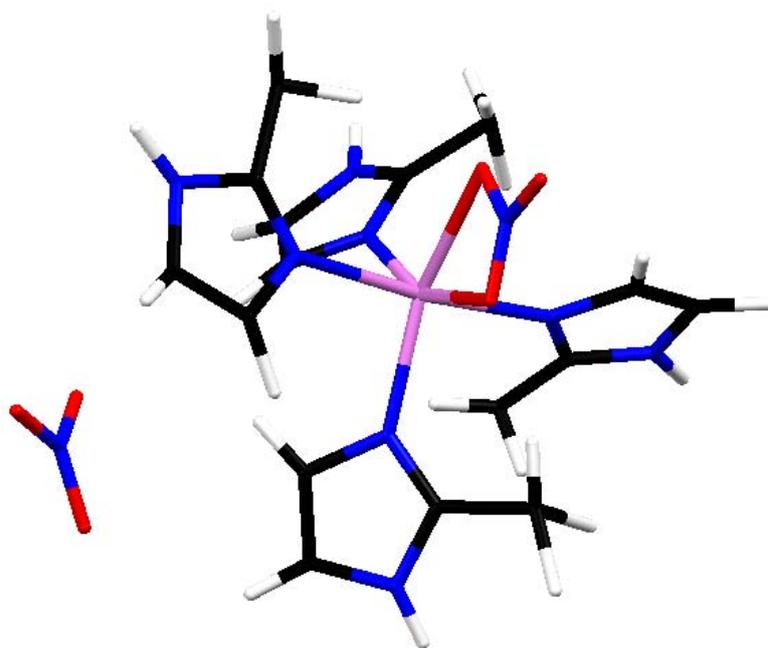


Figura 10. Estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$

1.2.2 Níquel(II)

Existen pocos compuestos de coordinación informados con este metal. Anthony J. Finney y colaboradores sintetizaron algunas moléculas con grupos nitrato y nitrito, entre ellas la *cis*-tetrakis(2-metilimidazol)nitrito-*O, O'* níquel(II) la cual presenta un centro de níquel al que se coordinan cuatro moléculas de ligante 2-miz y un grupo nitrito. Este último tiene un ángulo de mordida pequeño, $57.3(2)^\circ$ lo cual permite a los autores proponer una pseudocoordinación en la que el ligante ocupa una sola posición de coordinación, dando lugar a una geometría de bipirámide trigonal. En la estructura se observa que un grupo nitrato se encuentra fuera de la esfera de coordinación estabilizando la carga (1+) (Fig. 11).¹⁹

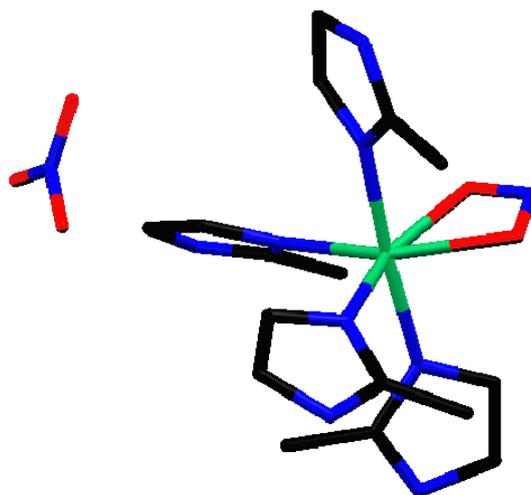


Figura 11. Estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)$

M. Hvastijová y su equipo de trabajo sintetizaron un compuesto de coordinación a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, KNO_2NCN y 2-metilimidazol y obtuvieron pequeños cristales azules, los cuales fueron analizados por diversas técnicas espectroscópicas ya que no eran adecuados para realizar una difracción de rayos-X. En el espectro infrarrojo se obtuvo una señal en 2199 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ y otra en 1275 cm^{-1} que se debe a la vibración $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$. En el espectro electrónico se observaron las tres transiciones esperadas para una geometría octaédrica de Ni^{2+} y, finalmente, con el análisis elemental corroboraron la fórmula mínima $[\text{Ni}(\text{NO}_2\text{NCN})_2(\text{2-miz})_4]$.²⁰

Por otro lado, Barkigia y colaboradores, obtuvieron un compuesto con imidazol, porfirinas^c y níquel(II), donde este último ligante es la estructura principal de un gran polímero enlazado a través de moléculas de cristalización del 2-metilimidazol, ya que participan con un puente de hidrógeno (Fig. 12).²¹

^c Estructura plana polidentada con anillos aromáticos de cinco miembros.

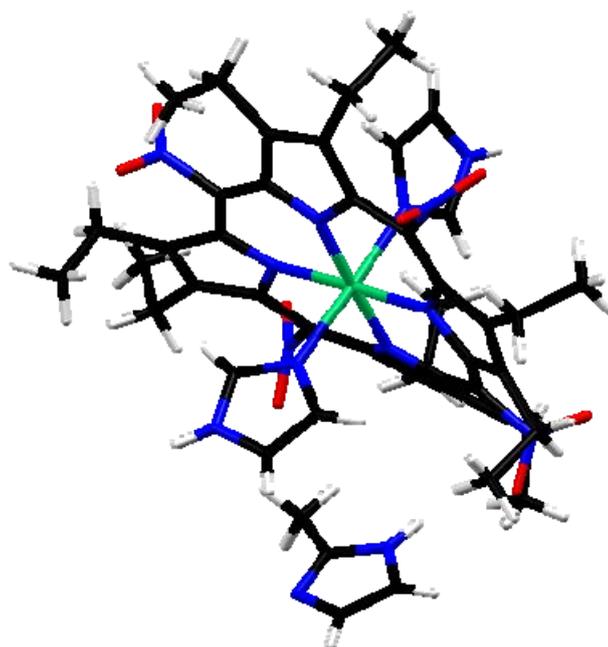


Figura 12. Estructura del compuesto obtenido de Ni^{2+} , porfirina e imidazol-2-metilimidazol

1.2.3 Cobre(II)

Ivarsson y su grupo de trabajo, a partir de sales de cobre, el 2-metilimidazol y la presencia de perclorato, obtuvieron un compuesto con estructura dinuclear donde los átomos metálicos están puenteados por los oxígenos de dos grupos perclorato y dos grupos hidroxilo, la geometría octaédrica distorsionada *trans*, se completa con dos moléculas de ligante unidas monodentadamente a cada ion metálico a una distancia promedio de 2.02\AA ($1.981 - 2.053\text{\AA}$).²²

A partir de $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2-metilimidazol en acetonitrilo, el grupo de trabajo de Liu sintetizó un compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (CF_3SO_3), donde el átomo metálico se coordina con cuatro moléculas del ligante colocadas en posición ecuatorial y un trifluorometilsulfonatos en la posición axial. El cobre tiene una geometría de pirámide de base cuadrada (Fig. 13).²³

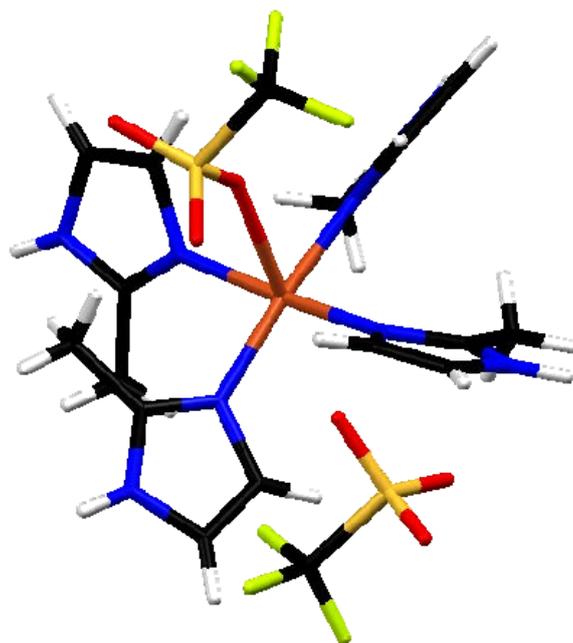


Figura 13. Estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$

También se encuentra publicada por Atria una especie catiónica $[\text{Cu}(\text{2-miz})\text{Cl}]\text{Cl}$ donde el átomo metálico tiene una geometría de pirámide de base cuadrada. En esta molécula se localizan cuatro ligantes (2-metilimidazol) formando la base y un átomo de cloro en la posición apical.²⁴

Asimismo, se ha informado un compuesto de cobre con el ligante tridentado N-salicilidenoglutamato y el 2-metilimidazol que, al igual que la especie catiónica, tiene una geometría de pirámide de base cuadrada. La base, formada por el ligante tridentado y el 2-miz, muestra una distorsión que se observa en las distancias ($\text{Cu-N1} = 1.946(5) \text{ \AA}$, $\text{Cu-N2} = 1.979(5) \text{ \AA}$, $\text{Cu-O1} = 1.948(4) \text{ \AA}$ y $\text{Cu-O2} = 1.982(4) \text{ \AA}$) y los ángulos ($\text{N1-Cu1-O1} = 93.2^\circ(2)$, $\text{O1-Cu1-N2} = 93.41^\circ(18)$, $\text{N1-Cu1-O2} = 83.31^\circ(17)$ y $\text{N2-Cu1-O2} = 88.86^\circ(17)$). El ápice se forma por un enlace débil con el oxígeno del grupo carbonilo de una molécula adyacente, su distancia es $\text{Cu-O} = 2.479(4) \text{ \AA}$ (Fig. 14).²⁵

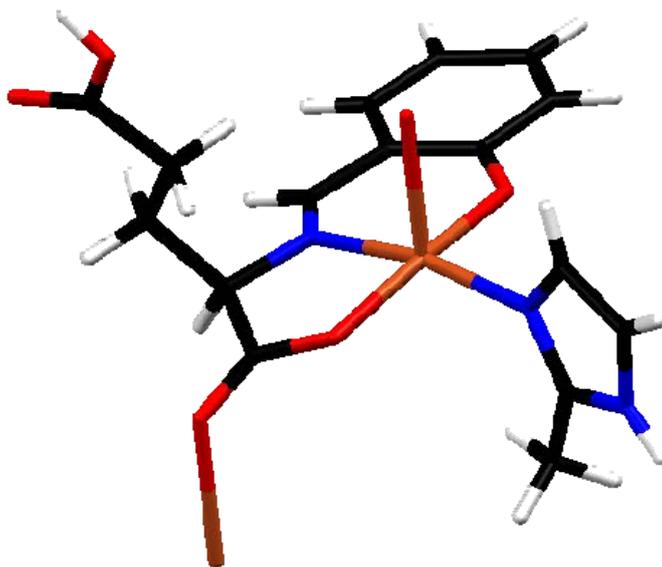
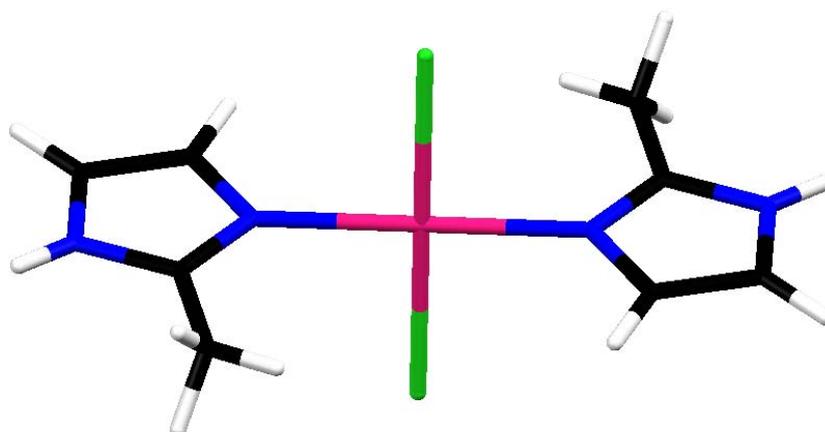


Figura 14. [Cu(N-salicilideno-D,L-glutamato)(2-metilimidazol)]

1.2.4 Otros

Por otro lado, el ligante 2-miz ha evidenciado ser muy eficiente para coordinarse a otros iones metálicos. Por ejemplo, con paladio(II) Navarro-Ranninger sintetizó un compuesto *trans*-cuadrado plano donde dos 2-miz y dos cloros se encuentran unidos al átomo central (Fig. 15).²⁶

Figura 15. Estructura del compuesto [Pd(2-miz)Cl₂]

Con el hierro(III), el 2-metilimidazol y el octaetilporfirinato se estabiliza un compuesto de geometría octaédrica, donde en la posición axial se encuentran los imidazoles y se completa con una porfirina. La fórmula del compuesto obtenido es $[\text{Fe}(\text{octaetilporfirinato})(2\text{-miz})_2]\text{ClO}_4$. Este compuesto fue obtenido por el grupo de trabajo de E. Elkaim (Fig. 16).²⁷

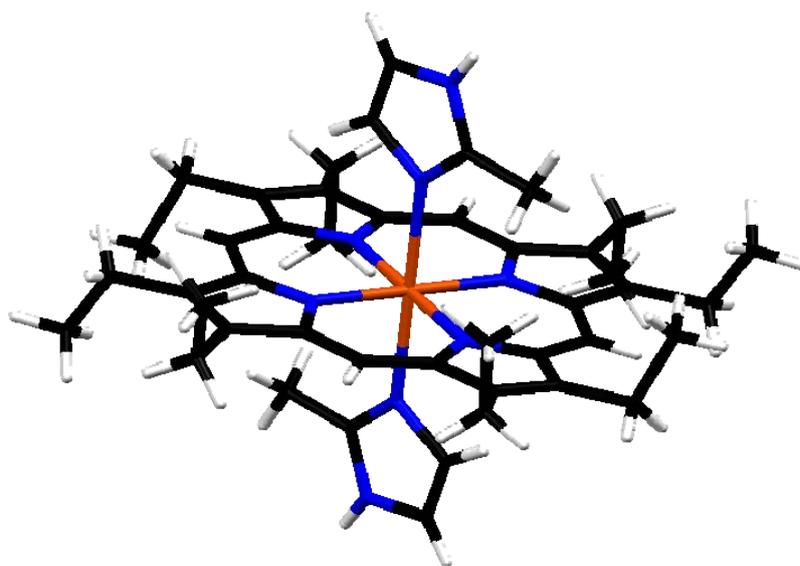


Figura 16. Estructura del compuesto de coordinación $[\text{Fe}(\text{octaetilporfirinato})(2\text{-miz})_2]$

Con manganeso(II), Phillips y colaboradores, obtuvieron el catión $[\text{Mn}(2\text{-metilimidazol})_3\text{Cl}_2]^+$ con una geometría de bipirámide trigonal, donde un átomo de cloro y una molécula de 2-miz están en posición axial, mientras que la posición ecuatorial es ocupada por otro cloro y dos moléculas de 2-miz. El compuesto de coordinación tiene una simetría C_s usando como referencia un plano perpendicular (σ) que pasa entre las dos moléculas de 2-miz.²⁸

Soma y su equipo, estabilizó un compuesto de cadmio(II) y 2-metilimidazol, con geometría octaédrica, formada por cuatro ligantes y teniendo como contraión (AgCN_2^-) .²⁹

Cheng y colaboradores publicaron el catión $[\text{Ag}(\text{2-miz})_2]^+$ con geometría lineal a partir de $\text{Ag}(\text{I})$ y 2-miz, donde la carga se estabiliza con un anión de 3,5-dinitrobenzoato. El ligante 2-metilimidazol es neutro, las distancias de enlace entre el Ag-N son similares (2.1139(18) y 2.1194(19) Å) y el ángulo ($\text{N} - \text{Ag} - \text{N}$) es de $161.37(8)^\circ$, alejándose del valor esperado de 180° , lo cual forma una estructura plegada (Fig. 17).³⁰

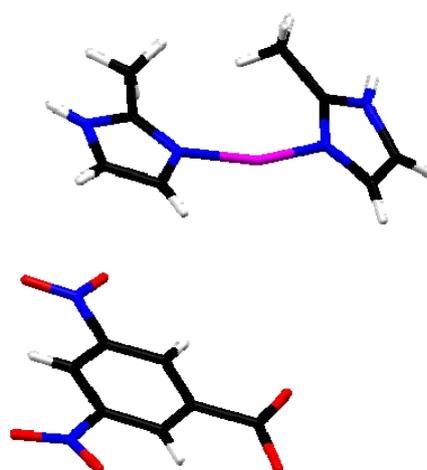


Figura 17. Catión $[\text{Ag}(\text{2-miz})_2]^+$ con sus aniones 3,5-dinitrobenzoato

Finalmente, hay información acerca de un polímero, cuya unidad monomérica está formada por un catión de zinc(II), una molécula de ácido *o*-ftálico y una de 2-miz. Cada ion metálico está puentado por tres moléculas del ácido de manera monodentada y la tetracoordinación se logra con el 2-miz (Fig. 18). Este arreglo en la red cristalina conforma una cadena infinita con interacciones de puentes de hidrógeno. El 2-miz se localiza siempre en posición perpendicular al plano que contiene a cada ión metálico en un arreglo *syn-syn* (Fig. 18).³¹

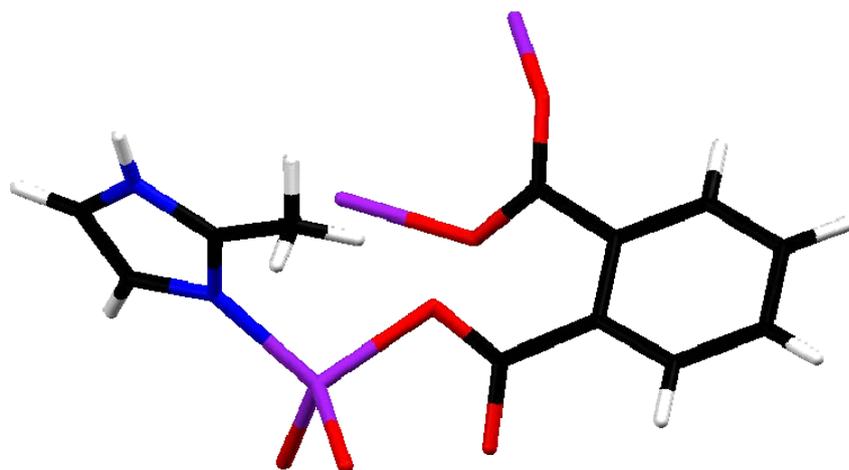


Figura 18. Estructura del monomero $[Zn(Pht)(2-MeIm)]_n$

1.3 OBJETIVOS

⇒ **General**

Obtener nuevos compuestos de coordinación a partir del 2-metilimidazol.

⇒ **Particulares**

- Sintetizar compuestos con el ligante 2-metilimidazol (2-miz) y sales metálicas de Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} .
- Caracterizar los productos obtenidos mediante espectroscopía infrarroja y electrónica UV-vis, análisis elemental, termogravimetría, susceptibilidad magnética y, cuando sea posible, difracción de rayos-X.
- Estudiar el comportamiento químico del ligante 2-metilimidazol y su capacidad coordinante.
- Determinar la geometría de los compuestos de coordinación.
- Realizar un estudio comparativo entre los compuestos de coordinación obtenidos.

2.1 PROPIEDADES

El 2-metilimidazol (2-miz) es un heterociclo aromático que pertenece al grupo de los azoles. Se encuentra como polvo cristalino amarillo pálido, es estable en condiciones normales (1 atm y 25°C). Tiene un punto de fusión de 143 °C y un punto de ebullición de 267 °C que pueden considerarse altos, esto se debe a que forma puentes de hidrógeno intramoleculares con el protón del nitrógeno imidazólico ($pK_a = 7.85$),³² por lo que se generan polímeros estables (Fig. 19). En solución, presenta tautomerismo entre los nitrógenos (Fig. 20). Es soluble en agua y alcohol pero insoluble en benceno, además, es ligeramente higroscópico. Tiene un peso molecular de 82.10 g/mol y una fórmula mínima $C_4H_6N_2$ (%C = 58.51, %N = 43.11, %H = 7.36).³³

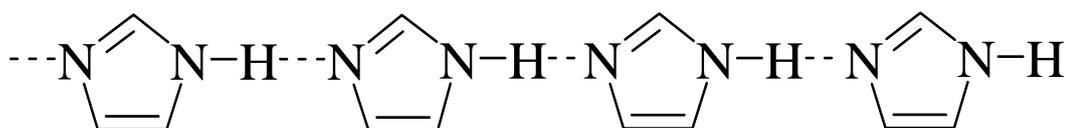


Figura 19. Polímero formado por puentes de hidrógeno intramoleculares

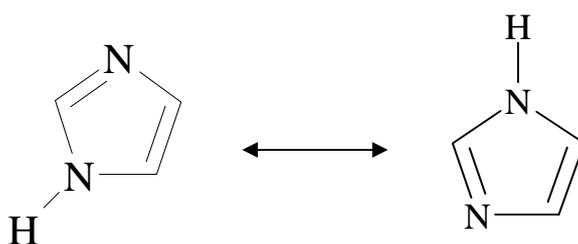


Figura 20. Tautomerismo del 2-metilimidazol

El 2-metilimidazol se utiliza como intermediario en la síntesis del metronidazol y se emplea en la fabricación de material fotográfico, tintes y pigmentos, productos

agrícolas y caucho. Se ha identificado como subproducto en alimentos y ha sido detectado en el humo del tabaco.³³ Después de un largo estudio realizado al 2-metilimidazol, debido a las frecuentes exposiciones que tiene el ser humano a este compuesto, fue declarado por el Instituto Nacional de Cáncer como un agente no cancerígeno. Sin embargo, es irritante para la piel y las mucosas.³⁴

2.2 MÉTODO DE SÍNTESIS

A continuación se describen algunos métodos de síntesis del ligante.

a) Reacción con diaminoalcanos

El 1,2-diaminoetano, a altas temperaturas, se trata con alcohol, un aldehído o un ácido carboxílico en presencia de un agente deshidratante como Pt/Al₂O₃. Si no se utiliza tal agente, lo que se obtiene son imidazolinas, que se generan por la interacción de las diaminas con cloruro de iminoéter, hidrolina de amida, tioamidas o nitrilos. Uno de los problemas que se manifiestan con este método de síntesis es la purificación de los productos. En el caso del 2-metilimidazol, la purificación se lleva a cabo por destilación con el 1 ó 2-metilnaftaleno y después de aislado se lava con tolueno o pentano que son disolventes en los cuales los azoles son poco solubles³⁵ (Fig. 21).

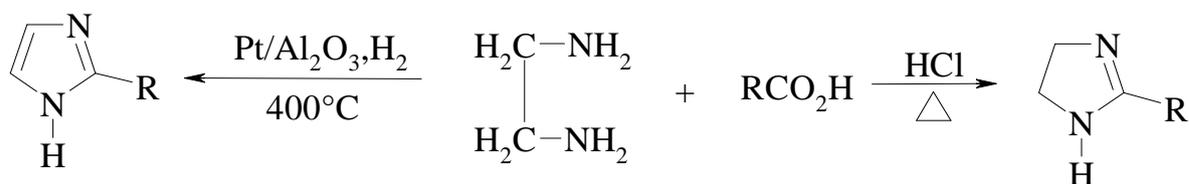


Figura 21. Reacción con 1,2-diaminoetano

También, a 180 °C el anhídrido acético reacciona con el 1,2-dibenzoilaminoetileno para dar 2-metilimidazol. Aunque pudieran utilizarse otros anhídridos para llevar a cabo esta reacción, los rendimientos no son tan altos (Fig. 22).³⁶

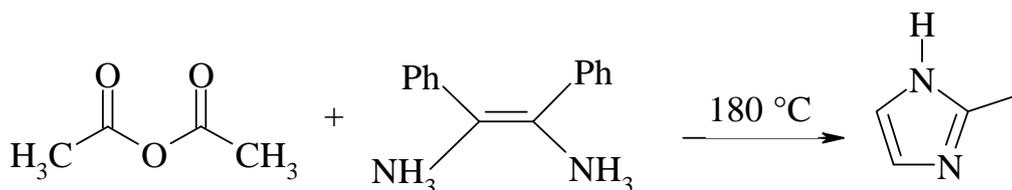


Figura 22. Síntesis de 2-metilimidazol a partir de 1,2-dibenzoilaminoetileno

b) Transformación de anillos de cinco miembros

La fotólisis de pirazoles sustituidos puede dar lugar a una mezcla de imidazoles. Así, del 3-metilpirazol se obtiene una mezcla de 2 y 4-metilimidazol y los rendimientos son de moderados a altos (20-90%) (Fig. 23).³⁷

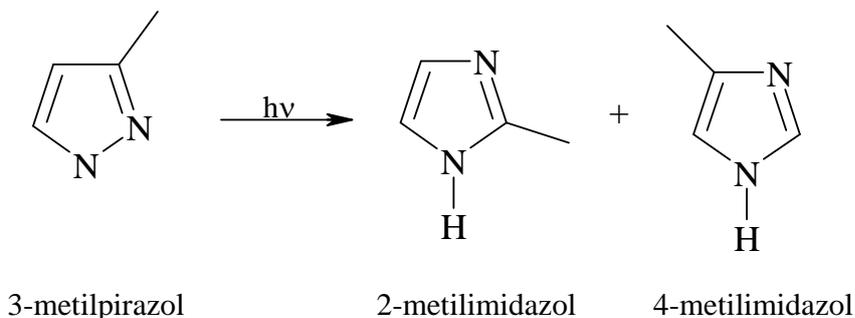


Figura 23. Síntesis de 2-metilimidazol con fotólisis

El compuesto, 2-metilimidazol, puede ser analizado por diversas técnicas que se describen a continuación.

2.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

2.3.1 Infrarrojo

La técnica de espectroscopia de infrarrojo, nos permite determinar las vibraciones características del ligante a través de las señales que se observan en el espectro mostrado en la figura 24.

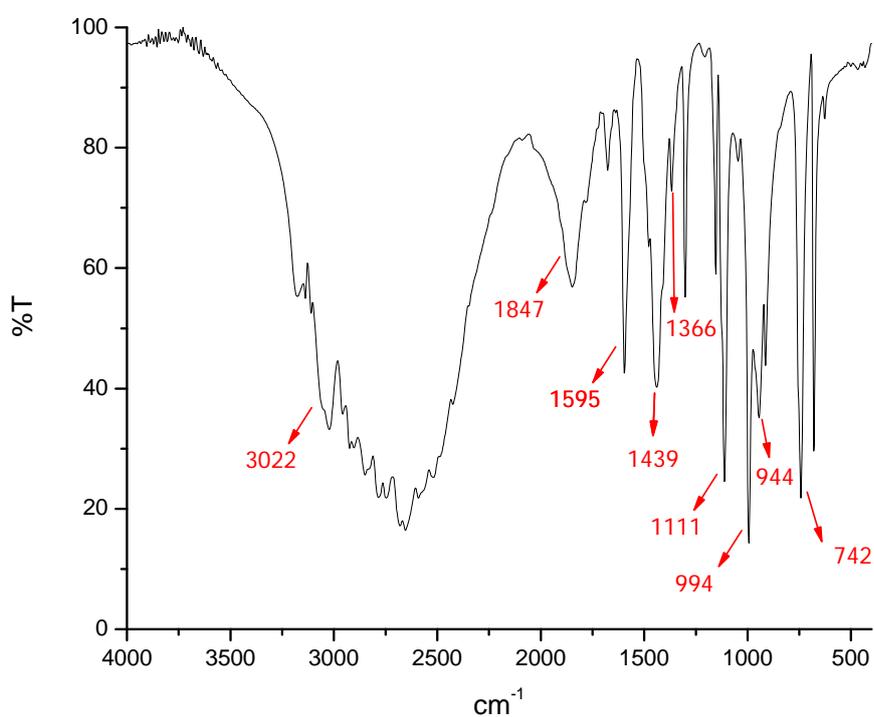


Figura 24. Espectro de infrarrojo del compuesto 2-metilimidazol

Las bandas mostradas en la figura anterior corresponden a las siguientes asignaciones:

Tabla 3. Principales bandas de IR en el 2-miz

Vibración	Banda (cm ⁻¹)
$\nu(\text{NH})_{st} + =\text{CH}_{st}$	3022
N-CR-N	1847
$\nu(\text{C}=\text{N}), \nu(\text{C}=\text{C})$	1595
$\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$	1439
$\gamma(\text{CH}_3)$	1366
C-N <i>st</i>	1111
$\gamma(=\text{CH})$	994
-N=CR-N	944
$\gamma(\text{NH})$	742

Las señales que aparecen en 1595 y 1439 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$, respectivamente, son las bandas en las que se centrará este estudio porque ayudarán a identificar más fácilmente el sitio de coordinación del ligante.³⁸

2.3.2 Espectrometría de masas

En el espectro de masas, obtenido por impacto electrónico, se observa el pico base en $m/z = 82$ que corresponde a la molécula del 2-metilimidazol (Fig. 25).³⁹

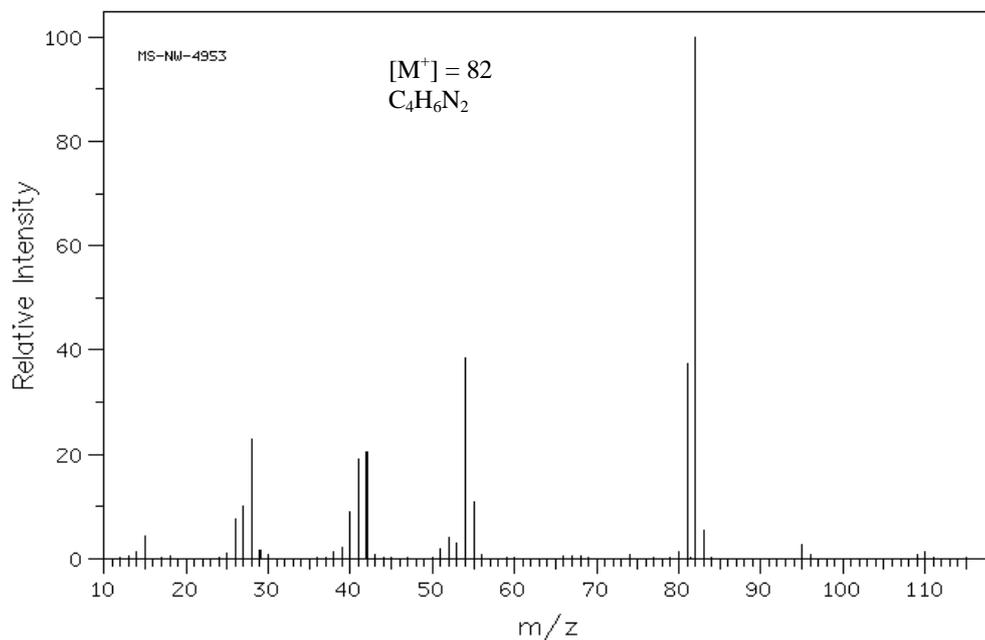


Figura 25. Espectro de masas del ligante 2-metilimidazol

2.3.3 Resonancia magnética nuclear (1H y ^{13}C)

El análisis por RMN de 1H y ^{13}C del 2-miz en $CDCl_3$ muestra espectros sencillos ya que el número de señales corresponde, en ambos casos, a la mitad de las señales esperadas para este sistema. Esto se debe a que, como ya se mencionó, la molécula presenta tautomerismo en sus nitrógenos, lo que los hace equivalentes.⁴⁰

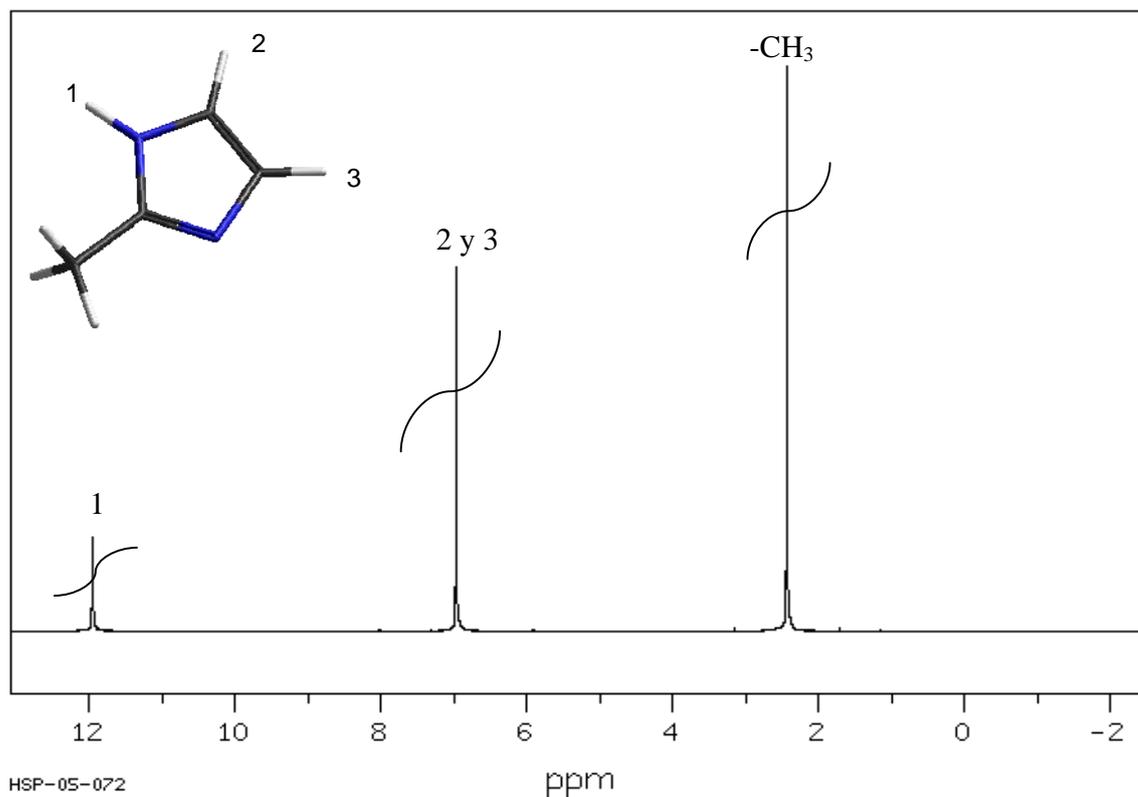


Figura 26. Espectro de RMN ^1H del 2-metilimidazol (89.56 MHz)

En el espectro de ^1H , la señal que se observa en 11.95 ppm corresponde al protón del nitrógeno imidazólico. La señal que aparece en 6.96 ppm corresponde a los protones de los carbonos que están en el anillo, por lo tanto integra para dos. Finalmente, la señal que aparece en 2.42 ppm corresponde a los protones del metilo e integra para tres (Fig 26).⁴⁰

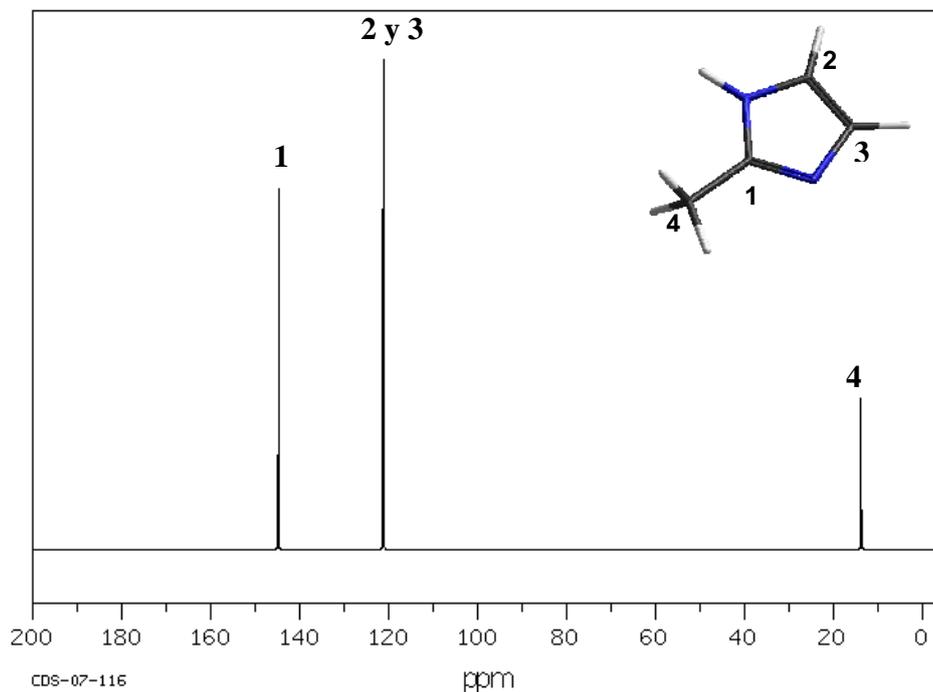


Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C del ligante 2-metilimidazol (25.16 MHz)

En el espectro de ^{13}C , la señal que se observa en 144.8 ppm corresponde al C1 que tiene un doble enlace con el nitrógeno, la señal que está en 121.2 ppm corresponde a los C2 y C3 que tienen un doble enlace entre ellos y, finalmente, la señal que está en 13.7 ppm corresponde al C4 que es del grupo metilo (Fig. 27).⁴⁰

2.3.4 Difracción de rayos-X

La estructura de rayos-X del 2-metilimidazol siempre se ha obtenido con moléculas de disolvente de cristalización. Los datos cristalográficos que se encuentran en la base de datos de Cambridge⁴¹ (CCDC)^d contienen diferentes moléculas en la red cristalina, por ejemplo, oxamato,⁴² amino ácidos,⁴³ D-

^d Cambridge Crystallographic Data Centre

tartrato,⁴⁴ y ácido p-toluensulfónico.³² En estos casos se han utilizado principalmente compuestos que contienen átomos de oxígeno para formar puentes de hidrógeno que estabilizan la molécula durante la cristalización.

A continuación se tratará sobre la molécula que cristalizó en presencia del ácido p-toluensulfónico ya que presenta los mejores parámetros de colección y refinamiento. La celda es triclínica (P-1) con un $Z = 2$ y en la unidad asimétrica hay una molécula de ligante y una de ácido.

Como se observa en las figuras 28 y 29, la molécula de 2-miz es completamente plana y se encuentra protonada en los nitrógenos 1 y 3, formando un imidazolato. Esto último vuelve indistinguible las posiciones del N1 y N3 así como de los C4 y C5, generando un nuevo plano de simetría que pasa por el C6, C2 y entre los C4 y C5.

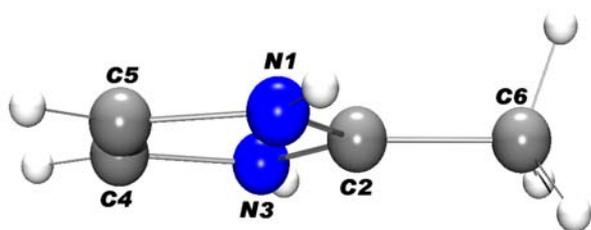


Figura 28. El 2-miz en vista horizontal

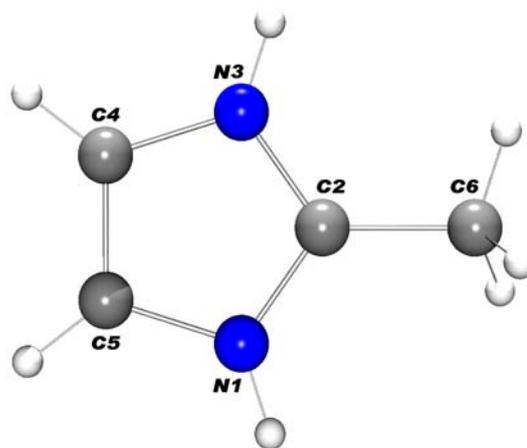


Figura 29. El 2-miz vista vertical

Como se advierte también en la tabla 4, las distancias en el anillo imidazólico no presentan variaciones significativas, lo que se origina por la protonación de la

molécula. Estos datos fueron obtenidos del archivo CIF^c depositados en la CCDC los cuales no incluyen desviaciones estandar.³²

Tabla 4. Distancias del 2-miz

ÁTOMOS	DISTANCIA (Å)
C2-N3	1.325
C2-N1	1.331
N1-C5	1.374
C4-C5	1.341
C4-N3	1.381
C2-C6	1.475

En la tabla 5, se ven los valores de los ángulos que tiene el anillo del imidazol, donde se observa la regularidad de los mismos, dando lugar a un arreglo pentagonal cercano a lo ideal.

Tabla 5. Ángulos que presenta el 2-miz

ÁTOMOS	ÁNGULOS (°)
N1-C2-N3	107.27
C2-N3-C4	109.66
N3-C4-C5	106.52
C4-C5-N1	107.13
C2-N1-C5	109.41

^c Crystallographic Information File

La presencia del ácido p-toluensulfónico en la red cristalina favorece la formación de interacciones intermoleculares. Estas interacciones que se presentan en el entorno del ligante son puentes de hidrógeno entre los protones del 2-miz y los átomos de oxígeno del ácido. El ligante forma cuatro interacciones con cada uno de los protones del anillo imidazólico, como es de esperarse, las distancias que corresponden a los protones de los nitrógenos (NH...O) son más cortas (1.846 y 1.886 Å) en relación a las distancias de los hidrógenos los carbonos insaturados (C-H...O) (2.473 y 2.348 Å) (Fig. 30).

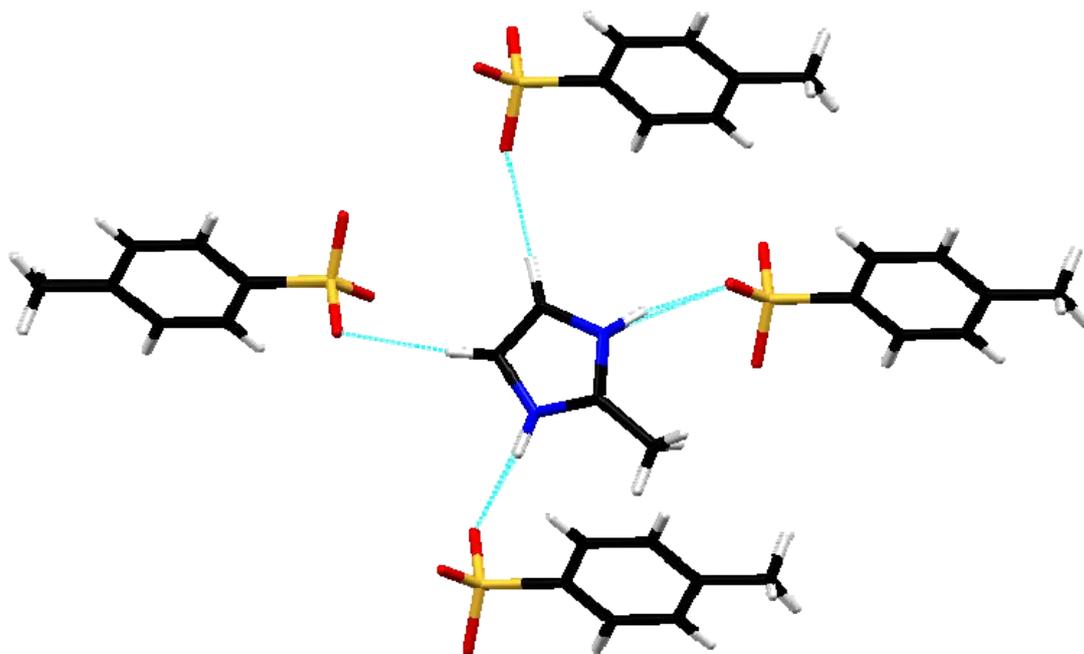


Figura 30. Interacciones del ligante 2-miz y el ácido p-toluensulfónico

3.1 REACTIVOS

El 2-metilimidazol y las sales metálicas fueron de grado reactivo y se utilizaron sin purificación previa, en su mayoría de la marca J.T. Baker; también se empleó Sigma-Aldrich y Merck-Schuchardt. Las sales metálicas fueron: cloruro de cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cloruro de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cloruro de cobre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bromuro de cobalto CoBr_2 , bromuro de níquel $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bromuro de cobre CuBr_2 , nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, acetato de cobalto $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, acetato de níquel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y acetato de cobre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El disolvente empleado para todas las reacciones fue metanol grado analítico de la marca J.T. Baker.

3.2 EQUIPOS

Los espectros de infrarrojo se determinaron en el intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ utilizando un equipo Nicolet FT-IR 740, empleando en todos los casos pastillas de KBr.

El análisis elemental (A.E.) de los compuestos se llevó a cabo en un Analizador Elemental Fisons EA1108 utilizando cistina como patrón de referencia.

Los espectros de ultravioleta visible (UV-Vis-NIR) se obtuvieron en un espectrofotómetro CARY 5E, en el intervalo de $250\text{-}2500\text{ nm}$ ($40000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) utilizando la técnica de reflectancia difusa en estado sólido.

La susceptibilidad magnética de los compuestos se determinó en una balanza Johnson Matthey MSB modelo MK II 13094-3002 empleando el método de Gouy a temperatura ambiente.

Los equipos de infrarrojo y análisis elemental se encuentran en la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI), División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

El equipo de UV-Vis-NIR se encuentra en el laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Los datos de difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\text{Cl}_6\text{O}]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ fueron colectados en un difractómetro Bruker Nonius Kappa CCD a 293 ± 2 K. La solución y el refinamiento de la estructura se llevó a cabo utilizando los programas Shelxs-97 y CRYSTALS, respectivamente. El equipo se encuentra en el Departamento de Química en el Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del IPN.

3.3 MÉTODO GENERAL DE SÍNTESIS

El método descrito a continuación, para la síntesis de todos los compuestos de coordinación fue realizado con dos estequiometrías diferentes 1:2 y 1:4 (metal:ligante), para cada sal metálica.

El 2-miz y la sal metálica correspondiente fueron disueltas por separado en 20 y 10 mL de metanol a $25\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Ambas soluciones fueron

mezcladas y puestas a reflujo durante 2 h; al término de este tiempo, se dejó enfriar el producto a temperatura ambiente y después fue colocado en el refrigerador para la precipitación lenta del compuesto (Fig. 31).

El precipitado obtenido para cada reacción se analizó por distintas técnicas espectrométricas y espectroscópicas.

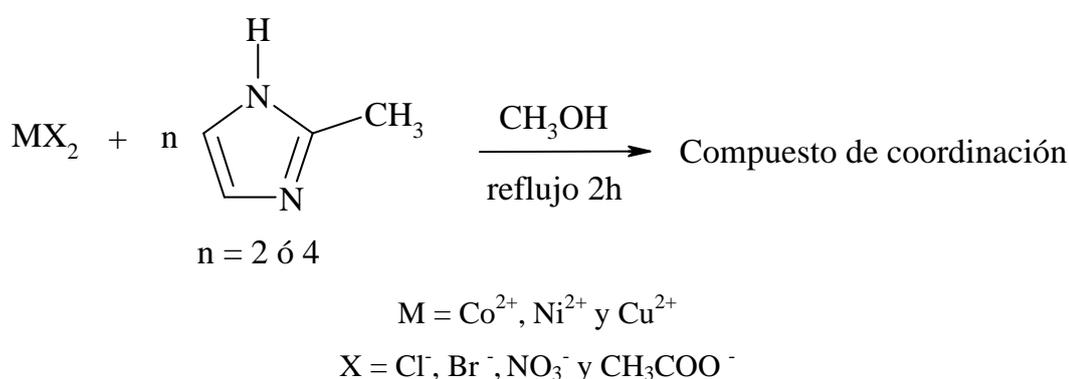


Figura 31. Método general de síntesis

3.3.1 Compuestos de cobalto(II)

a) Relación estequiométrica 1:2 (M:L)

[Co(2-miz)₂Cl₂]

Se pesaron 0.2378 g (1 mmol) de la sal metálica y 0.1642 g (2 mmol) del ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color azul rey con un rendimiento de 95% (0.2781 g, 0.9459 mmol). Es soluble en acetona, DMSO, acetonitrilo, etanol y metanol, además, es parcialmente soluble en acetato de etilo e insoluble en agua y hexano. p.f. 167 – 168 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula

mínima $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2\text{Cl}_2$: %C 32.67, %N 19.05, %H 4.11; encontrado: %C 32.68, %N 19.36, %H 4.21.

b) Relación estequiométrica 1:4 (M:L)

[Co(2-miz)₄Cl]Cl

Se pesaron 0.2378 g (1 mmol) de sal metálica y 0.3282 g (4 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado azul marino con un rendimiento del 90% (0.4140 g, 0.9039 mmol). Es soluble en acetona, DMSO, acetonitrilo, etanol y metanol, es parcialmente soluble en acetato de etilo e insoluble en agua y hexano. p.f. 98 – 99 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Cl}_2$: %C 41.93, %N 24.45, %H 5.27; encontrado: %C 41.94, %N 25.28, %H 5.29.

c) Relación estequiométrica 1:2 (M:L)

[Co(2-miz)₃Br]Br · 4(H₂O)

Se pesaron 0.2187 g (1 mmol) de la sal metálica y 0.1642 g del ligante (2 mmol), de donde se obtuvo un precipitado de color azul marino con un rendimiento del 66% (0.3531 g, 0.6574 mmol). Es soluble en acetona, DMSO, acetonitrilo, etanol y metanol, además, es parcialmente soluble en acetato de etilo e insoluble en agua y hexano. p.f. 167 – 168 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_3\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_4$: %C 26.83, %N 15.64, %H 4.87; encontrado: %C 26.70, %N 15.43, %H 3.55.

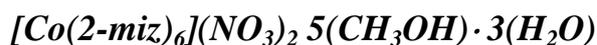
d) Relación estequiométrica 1:4 (M:L)

[Co(2-miz)₅]Br₂ · 2(H₂O)

Se pesaron 0.2187 g (1 mmol) de sal metálica y 0.3284 g (4 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color azul marino oscuro con un rendimiento del 71% (0.4747 g, 0.6652 mmol). Es soluble en acetona, DMSO, acetonitrilo,

etanol y metanol, además, es parcialmente soluble en acetato de etilo e insoluble en agua y hexano. p.f. 111 – 112 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_5\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$: %C 36.10, %N 21.05, %H 5.15; encontrado %C 36.64, %N 21.23, %H 4.49.

e) Relación estequiométrica 1:2 y 1:4 (M:L)



Se pesaron 0.1642 g (1 mmol) de sal metálica y de ligante 0.2910 g (2 mmol) para la relación estequiométrica 1:2 y 0.3284 g (4 mmol) para la relación 1:4. De ambas reacciones el compuesto obtenido es de color morado, para el primer caso se obtuvo un rendimiento de 0.82% (0.0125 g, 0.0165 mmol) y para el segundo el rendimiento fue de 7% (0.1176 g, 0.1321 mmol). Es parcialmente soluble en acetona, DMSO, acetonitrilo, acetato de etilo, etanol y metanol e insoluble en agua y hexano. p.f. 156 – 157 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_6(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_3$: %C 39.14, %N 22.03, %H 7.02; encontrado: %C 39.93, %N 22.68, %H 3.84.

f) Relación estequiométrica 1:2 (M:L)



Se pesaron 0.2490 g (1 mmol) de sal metálica y 0.1642 g (2 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color lila con un rendimiento del 95% (0.3405 g, 0.9484 mmol). Es soluble en DMSO y metanol, además, parcialmente soluble en etanol e insoluble en acetona, agua, acetonitrilo, acetato de etilo y hexano. p.f. 147 – 148 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$: %C 40.11, %N 15.59, %H 5.61; encontrado %C 40.14, %N 14.62, %H 4.85.

3.3.2 Compuestos de níquel(II)

a) Relación estequiométrica 1:4 (M:L)



Se pesaron 0.2377 g (1 mmol) de sal metálica y 0.3284 g (4 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color verde lima con un rendimiento del 35% (0.1973 g, 0.3485 mmol). Es soluble en agua, DMSO y metanol e insoluble en acetona, acetonitrilo, acetato de etilo, etanol y hexano. p.f. 219 – 220 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_5\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$: %C 42.35, %N 24.69, %H 5.86; encontrado %C 42.01, %N 24.20, %H 5.36.

b) Relación estequiométrica 1:2 (M:L)



Se pesaron 0.2725 g (1 mmol) de sal metálica y 0.1642 g (2 mmol) de ligante, obteniéndose un precipitado de color verde hoja con un rendimiento del 19% (0.1284 g, 0.1907 mmol). Es soluble en agua, DMSO y metanol e insoluble en acetona, acetonitrilo, acetato de etilo, etanol y hexano. Se descompone a los 170 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_7$: %C 28.55, %N 16.64, %H 5.69; encontrado: %C 28.81, %N 16.67, %H 4.34.

c) Relación estequiométrica 1:4 (M:L)



Se pesaron 0.2725 g (1 mmol) de sal metálica y 0.3284 g (4 mmol) de ligante. Se obtuvo un precipitado de color verde con un rendimiento de 0.15%. Es soluble en agua, etanol y metanol, además, es parcialmente soluble en acetona y DMSO e insoluble en acetonitrilo, acetato de etilo y hexano. Inicia su descomposición a los 210 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima

$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$: %C 33.18, %N 19.52, %H 4.74; encontrado %C 33.92, %N 19.22, %H 4.36.

d) Relación estequiométrica 1:2 y 1:4 (M:L)



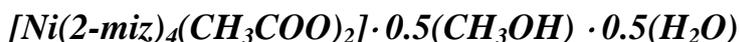
Se pesaron 0.2902 g (1 mmol) de sal metálica y de ligante 0.1642 g (2 mmol) para la relación estequiométrica 1:2 y 0.3284 g (4 mmol) para la relación 1:4. Para ambos casos se obtuvo un precipitado de color verde con un rendimiento del 13% (0.1542 g, 0.2686 mmol) para el primer caso y 54% (0.6192 g, 1.078 mmol) para el segundo. Es soluble en metanol, parcialmente soluble en DMSO e insoluble en acetona, agua, acetonitrilo, acetato de etilo, etanol y hexano. Se descompone a los 192 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4(\text{NO}_3)_2$: %C 37.59, %N 27.40, %H 4.73; encontrado %C 37.19, %N 27.05, %H 5.12.

e) Relación estequiométrica 1:2 (M:L)



Se pesaron 0.2488 g (1 mmol) de sal metálica y 0.1642 g (2 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color verde pálido con un rendimiento de 15% (0.0559 g, 0.1498 mmol). Es soluble en agua, DMSO, etanol y metanol e insoluble en acetona, acetonitrilo, acetato de etilo y hexano. Cambia a color amarillo antes de descomponerse a los 344 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})$: %C 41.37, %N 15.01, %H 5.94; encontrado %C 42.37, %N 15.98, %H 5.37.

f) Relación estequiométrica 1:4 (M:L)



Se pesaron 0.2488 g (1 mmol) de sal metálica y 0.3284 g (4 mmol) de ligante, obteniéndose un precipitado de color aguamarina con un rendimiento del 89% (0.4745 g, 0.8949 mmol). Es soluble en agua, DMSO, etanol y metanol, además, es parcialmente soluble en acetona e insoluble en acetonitrilo, acetato de etilo y hexano. Cambia a color amarillo a los 191 °C y se descompone a los 334 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: %C 46.43, %N 21.13, %H 6.27; encontrado: %C 46.07, %N 21.52, %H 6.29.

3.3.3 Compuestos de cobre(II)

a) Relación estequiométrica 1:2 (M:L)



Se pesaron 0.1704 g (1 mmol) de sal metálica y 0.1642 g (2 mmol) de ligante. El $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en 10 mL de metanol y el 2-metilimidazol en 20 mL del mismo disolvente. Después de 2 h de reflujo, la solución se colocó en un vaso de precipitados de 50 mL y se dejó enfriar a temperatura ambiente, a continuación, se puso en el refrigerador para la evaporación lenta del metanol. Después de dos semanas se obtuvieron cristales verde oscuro que se descomponen en ausencia de disolvente, dando lugar a un precipitado color café. Este compuesto es soluble en metanol y etanol. Inicia su descomposición a los 182 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4$: %C 29.09, %N 14.28, %H 5.65; encontrado: %C 29.62, %N 12.77, %H 4.46.

b) Relación estequiométrica 1:4 (M:L)



Se pesaron 0.1704 g (1 mmol) de sal metálica y 0.3284 g (4 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color azul rey con un rendimiento de 90% (0.4140 g, 0.9040 mmol). Es soluble en agua y metanol, además, parcialmente soluble en DMSO, acetona y etanol e insoluble en acetonitrilo, acetato de etilo y hexano. p.f. 210 – 211 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima Cu(C₄H₆N₂)₄Cl₂: %C 41.51, %N 24.20, %H 5.22; encontrado %C 41.57, %N 24.89, %H 5.33.

c) Relación estequiométrica 1:2 (M:L)



Se pesaron 0.2234 g (1 mmol) de sal metálica y 0.1642 g (2 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color café con un rendimiento de 83% (0.1622 g, 0.386 mmol). Es soluble en acetona, DMSO, acetonitrilo, acetato de etilo y metanol, además, parcialmente soluble en acetato de etilo y etanol e insoluble en agua y hexano. Descompone a los 133 °C y funde a los 144 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima Cu(C₄H₆N₂)₂Br₂(CH₃OH) %C 25.76, %N 13.35, %H 3.84; encontrado %C 25.77, %N 13.95, %H 3.30.

d) Relación estequiométrica 1:4 (M:L)



Se pesaron 0.2234 g (1 mmol) de sal metálica y 0.3284 g (4 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color azul rey con un rendimiento del 45% (0.2594 g, 0.4481 mmol). Es parcialmente soluble en acetona, DMSO, acetonitrilo, etanol y metanol e insoluble en agua, acetato de etilo y hexano. Se descompone a los 193 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$: %C 33.20, %N 19.35, %H 4.70; encontrado %C 33.15, %N 19.45, %H 4.32.

e) Relación estequiométrica 1:4 (M:L)



Se pesaron 0.2416 g (1 mmol) de sal metálica y 0.3263 g (4 mmol) de ligante, de donde se obtuvo un precipitado de color verde oscuro con un rendimiento del 74% (0.3955 g, 0.7407 mmol). Es soluble en agua, DMSO, acetonitrilo, etanol y metanol, además, parcialmente soluble en acetona e insoluble en acetato de etilo y hexano. p.f. 166 – 167 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$: %C 35.98, %N 26.23, %H 4.90; encontrado: %C 35.67, %N 26.67, %H 5.10.

f) Relación estequiométrica 1:2 y 1:4 (M:L)



Se pesaron 0.1996 g (1 mmol) de sal metálica y de ligante 0.1642 g (2 mmol) para la relación estequiométrica 1:2 y 0.3284 g (4 mmol) para la relación 1:4. Se obtuvo en ambos casos un precipitado de color azul rey con un rendimiento, para el primer caso, del 62% (0.3293 g, 0.6221 mmol) y en el segundo 4% (0.0126 g, 0.0348 mmol). Es soluble en agua y metanol, además, parcialmente soluble en DMSO y etanol e insoluble en acetona, acetonitrilo, acetato de etilo y hexano. p.f. 190 – 191 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$: %C 41.67, %N 16.20, %H 5.24; encontrado: %C 42.61, %N 16.48, %H 5.39.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos se han organizado para su análisis de acuerdo al número de coordinación, iniciando así con los compuestos tetraédricos, continuando con los pentacoordinados, en los que se proponen geometrías de pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal y, finalmente, con los productos octaédricos. Debido a que se sintetizaron compuestos con tres metales diferentes Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , cada sección está dividida en este mismo orden.

4.1 COMPUESTOS TETRAÉDRICOS

Los compuestos sintetizados se caracterizaron por diversas técnicas como se mencionó en el capítulo 3. Se discutirán a continuación los espectros de infrarrojo. En estos se observó un comportamiento análogo y sistemático en los compuestos $[\text{Co}(2\text{-miz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(2\text{-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(2\text{-miz})_2\text{Br}_2]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Esto se debe a que el ligante 2-miz es neutro, por lo que sólo hay un sitio disponible para la coordinación, que es el nitrógeno que no posee un protón. En todos estos casos el ligante se comporta como monodentado. A pesar de que el metal (Co^{2+} o Cu^{2+}) tiene coordinado al menos un halógeno ($\text{X} = \text{Cl}^-$ o Br^-), las bandas características del enlace M-X no se observan en la zona en que estos espectros fueron obtenidos ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), puesto que se encuentran en una región menor ($400 - 150 \text{ cm}^{-1}$).⁴⁵ De igual forma, las bandas metal-nitrógeno (M-N) están en este mismo intervalo espectral, por lo cual tampoco son analizadas en esta discusión.

En los tres casos, la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ y la suma de las señales $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$, asignadas en el ligante en 1595 y 1439 cm^{-1} , respectivamente, se desplazan a menor energía. Esto se debe a que el anillo imidazólico se coordina al centro metálico a través del par de electrones libres del nitrógeno, lo que disminuye la densidad electrónica en los enlaces del anillo, provocando vibraciones de menor energía en éste.

Tabla 6. Principales señales de IR de los compuestos tetraédricos

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo + $\nu(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})
2-miz	1595	1439
$[\text{Co}(2\text{-miz})_2\text{Cl}_2]$	1568	1429
$[\text{Co}(2\text{-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1565	1426
$[\text{Cu}(2\text{-miz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	1563	1414

En la figura 32 se muestra el espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-miz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ que es representativo de los compuestos con geometría tetraédrica.

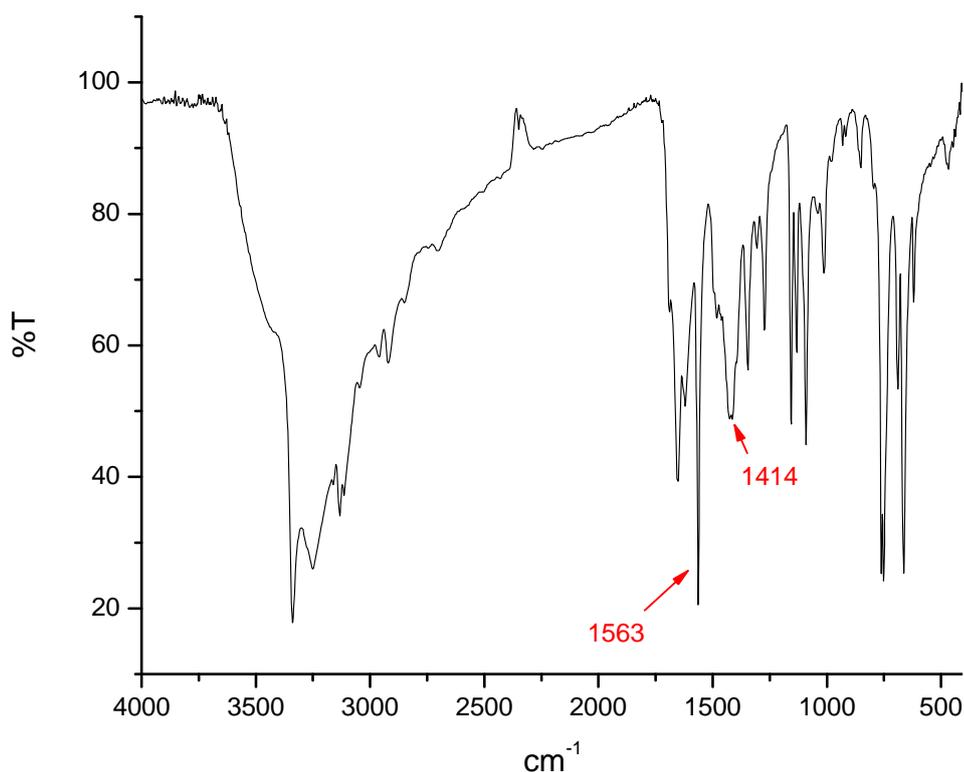


Figura 32. Espectro IR del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

A continuación se analizan los resultados de la caracterización de estos tres compuestos ($[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$) por las técnicas de análisis elemental, espectroscopia UV-vis y susceptibilidad magnética.

4.1.1 Cobalto(II)

La reacción del ligante 2-miz con cloruro de cobalto o bromuro de cobalto(II) en relación estequiométrica 1:2 dio lugar a los compuestos $[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

a) [Co(2-miz)₂Cl₂] y [Co(2-miz)₃Br]Br· 4H₂O

⇒ *Análisis Elemental*

El análisis elemental para el compuesto de coordinación obtenido con CoCl₂·6H₂O corresponde a dos moléculas del ligante, dos átomos de cloro y un átomo de cobalto, mientras que el compuesto obtenido con CoBr₂ concuerda con tres moléculas de ligante, dos átomos de bromo y un átomo de cobalto. Este último compuesto fue ajustado con cuatro moléculas de agua (Tabla 7).

Tabla 7. Análisis elemental de los compuestos tetraédricos de cobalto

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
[Co(2-miz) ₂ Cl ₂]	32.67/32.68	19.05/19.36	4.11/4.21
[Co(2-miz) ₃ Br]Br·4H ₂ O	26.83/26.70	15.64/15.43	4.87/3.55

⇒ *Espectro de UV-vis*

En el espectro electrónico de [Co(2-miz)₂Cl₂] podemos observar dos bandas, una en 7409 cm⁻¹ que es ν_2 y otra en 16012 cm⁻¹ que corresponde a ν_3 . Para el compuesto [Co(2-miz)₃Br]Br·4H₂O se observa ν_2 en 8462 y ν_3 en 16684 cm⁻¹. En ambos casos estas transiciones se encuentran en el intervalo esperado para un compuesto de Co²⁺ con geometría tetraédrica. Como se puede notar, existe un ligero desplazamiento a mayor energía del compuesto de bromuro, esto se debe al cambio de un halógeno por un nitrógeno en la esfera de coordinación, lo que genera un desdoblamiento más grande del campo cristalino (Fig. 33).

Las transiciones se asignan a:

$$\nu_2 = {}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$$

$$\nu_3 = {}^4T_1(P) \leftarrow {}^4T_2(F)$$

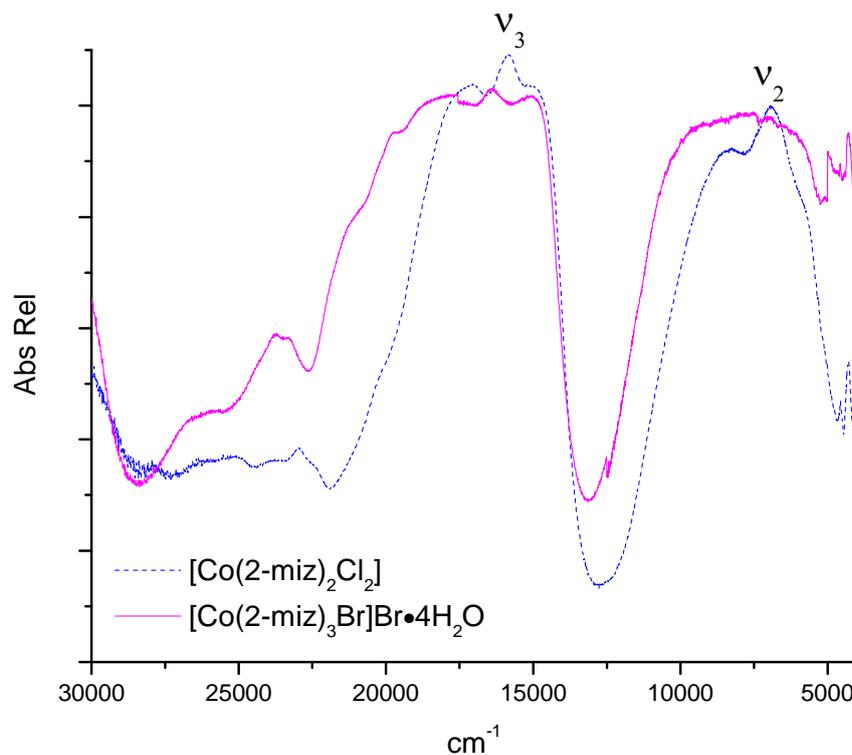
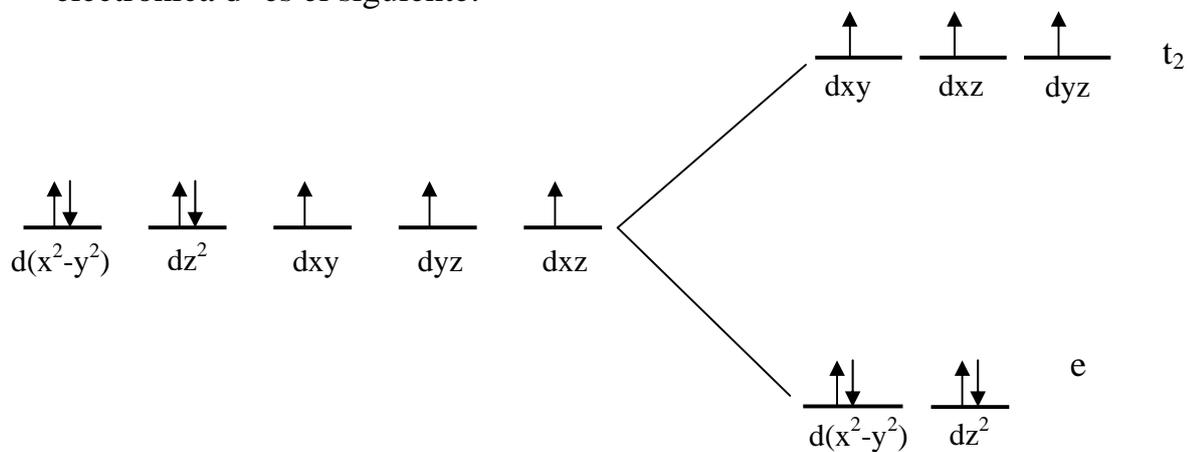


Figura 33. Espectros electrónicos de los compuestos $[Co(2-miz)_2Cl_2]$ y $[Co(2-miz)_3Br]Br \cdot 4H_2O$

El desdoblamiento del campo cristalino para un Co^{2+} con configuración electrónica d^7 es el siguiente:



⇒ Susceptibilidad magnética

Para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$ se obtuvo un momento magnético de 4.3 M.B. mientras que para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ el momento magnético fue de 5.1 M.B. estos valores están en el intervalo esperado para un Co^{2+} con tres electrones desapareado que se encuentran en el intervalo de 4.4 – 5.2 M.B., lo cual confirma el estado de oxidación del ión metálico.

⇒ Estructuras Propuestas

Con base en todos los resultados anteriormente expuestos, se propone que el compuesto con la fórmula $[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$ tiene una geometría tetraédrica, donde dos ligantes 2-miz neutros están coordinados mediante uno de los nitrógenos imidazólicos monodentadamente y dos átomos de cloro. Se propone la estructura que favorece los puentes de hidrógeno que se forman entre los cloros y los hidrógenos del grupo metilo (Fig. 34).

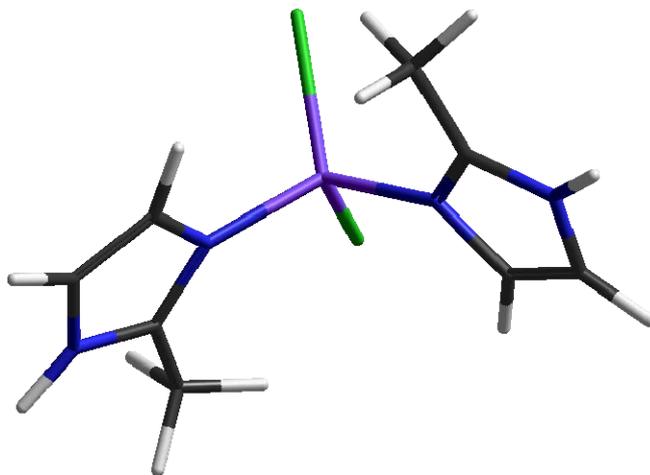


Figura 34. Estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$

Al igual que el compuesto anterior, la geometría que se propone para $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es tetraédrica, en donde el átomo de cobalto tiene tres moléculas de ligante y un bromo dentro de la esfera de coordinación. Esto último se sugiere puesto que, en la literatura, se han observado compuestos de coordinación que contienen tres o más ligantes 2-miz,^{17, 18} y a que el espectro de UV-vis es característico de un compuesto de coordinación con un sustituyente halogenuro (Fig. 35).

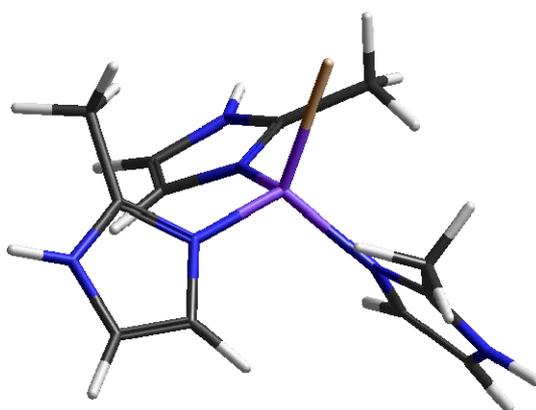


Figura 35. Estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4.1.2 Cobre(II)

a) $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

La reacción de 2-metilimidazol con la sal de bromuro de cobre(II) en la relación estequiométrica 1:2, dio lugar a un compuesto que se caracterizó con las técnicas descritas a continuación:

⇒ *Análisis Elemental*

El análisis elemental del compuesto de coordinación obtenido se ajusta a la propuesta de un átomo de cobre, dos moléculas de ligante y dos átomos de bromos. En este caso se ajustó la fórmula con una molécula de metanol que proviene del disolvente utilizado en la síntesis del compuesto (Tabla 8).

Tabla 8. Análisis elemental del compuesto tetraédrico de cobre

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
[Cu(2-miz) ₂ Br ₂].CH ₃ OH	25.76/25.77	13.35/13.95	3.84/3.30

⇒ *Espectro de UV-vis*

En el espectro electrónico obtenido mediante la técnica de reflectancia difusa, se observan dos señales, la primera fue asignada a la única transición del ion de cobre(II) y la segunda corresponde a la transferencia de carga del metal al ligante. Debido a la región en la que se encuentra esta transición (9290 cm^{-1}), se propone una geometría tetraédrica (Fig. 36).

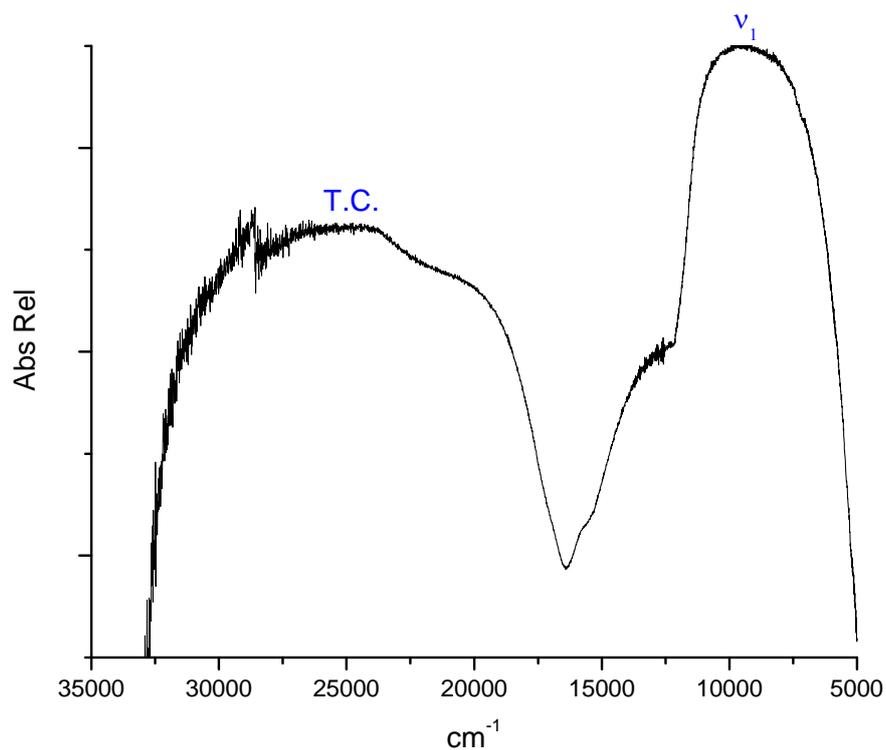
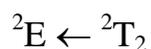


Figura 36. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Br}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Para esta geometría se asigna la siguiente transición:



⇒ *Susceptibilidad magnética*

Se obtuvo un momento magnético de 1.9 M.B., lo que corresponde al valor esperado (1.7 - 2.2 M.B.) para un Cu^{2+} con un electrón desapareado.

⇒ *Estructura Propuesta*

Con base en los resultados obtenidos, se propone una geometría tetraédrica con la fórmula $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Br}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, donde dos ligandos y dos bromuros se

encuentran coordinados al centro metálico, la cual es análoga a la propuesta para el compuesto de cloruro de cobalto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2\text{Cl}_2]$ (Fig. 37).

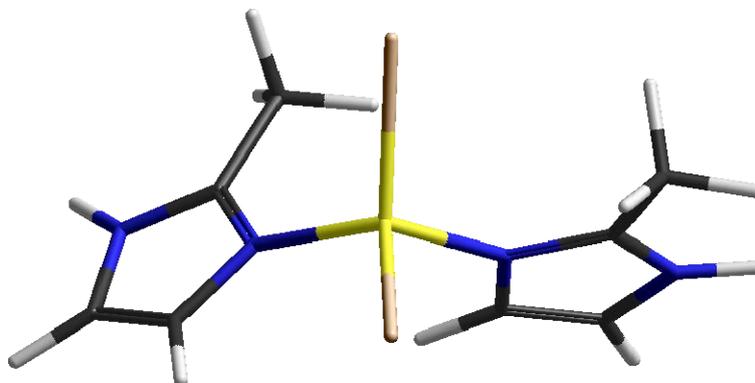


Figura 37. Estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2\text{Br}_2](\text{CH}_3\text{OH})$

4.2 COMPUESTOS PENTACOORDINADOS: PIRÁMIDE DE BASE CUADRADA Y BIPIRÁMIDE TRIGONAL

Los compuestos que se proponen pentacoordinados son seis: $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{2-miz})_5]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, que pueden agruparse de acuerdo a su fórmula general en $[\text{M}(\text{2-miz})_4\text{X}]^+$ y $[\text{M}(\text{2-miz})_5]^{2+}$ donde $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} y Cu^{2+} y $\text{X} = \text{Cl}^-$ y Br^- .

En estos casos, al igual que en los compuestos tetraédricos, se tiene que el ligante es neutro y se coordina de manera monodentada. Por ello, se ha seleccionado para su discusión los espectros de IR de $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Los datos espectroscópicos de los compuestos restantes se encuentran en la tabla 9.

Tabla 9. Principales bandas en los espectros de IR de los compuestos pentacoordinados

Compuesto	C=N (cm ⁻¹)	$\nu\text{C-N} + \delta \text{ anillo} + \nu\text{CH}_2$ (cm ⁻¹)
2-miz	1595	1439
[Co(2-miz) ₄ Cl]Cl	1564	1426
[Co(2-miz) ₅]Br ₂ ·2H ₂ O	1562	1424
[Ni(2-miz) ₅]Cl ₂ ·1.5H ₂ O	1566	1425
[Ni(2-miz) ₄ Br]Br·1.5H ₂ O	1572	1416
[Cu(2-miz) ₄ Cl]Cl	1567	1418
[Cu(2-miz) ₄ Br]Br·1.5H ₂ O	1565	1417

En los espectros de IR de [Ni(2-miz)₅]Cl₂·1.5H₂O y [Ni(2-miz)₄Br]Br·1.5H₂O podemos observar que la señal $\nu(\text{C}=\text{N})$ en el ligante (1595 cm⁻¹) se desplaza a 1566 y 1572 cm⁻¹ respectivamente. Asimismo, la suma de las señales $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$, asignadas en 1439cm⁻¹, se encuentran en 1425 cm⁻¹ para [Ni(2-miz)₅]Cl₂·1.5H₂O y en 1416 cm⁻¹ para [Ni(2-miz)₄Br]Br·1.5H₂O. Para ambos derivados de níquel, como puede observarse, las bandas se encuentran desplazadas a menor energía. Este comportamiento es el mismo al observado en los compuestos tetraédricos.

En la figura 38 se muestran los espectros de IR de los compuestos de níquel con geometría de pirámide de base cuadrada a partir de sus halogenuros.

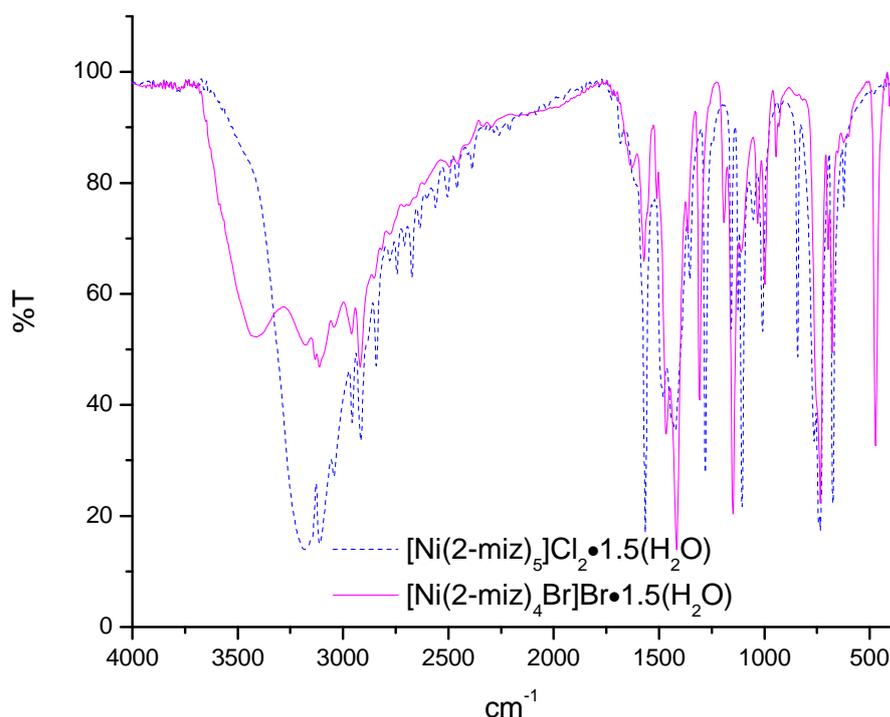


Figura 38. Espectro IR de los compuestos $[\text{Ni}(2\text{-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
y $[\text{Ni}(2\text{-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

4.2.1 Cobalto(II)

En la relación estequiométrica 1:4 para las reacciones con las sales de cloruro y bromuro de cobalto(II), se obtuvo un producto para cada una de ellas $[\text{Co}(2\text{-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Co}(2\text{-miz})_5]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ambos con geometría de bipirámide trigonal. A continuación analiza la caracterización de estos compuestos.

a) $[\text{Co}(2\text{-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Co}(2\text{-miz})_5]\text{Br}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

⇒ *Análisis Elemental*

El análisis elemental para el compuesto obtenido a partir de la sal de cloruro, concuerda con la propuesta de cuatro moléculas de ligante y dos átomos de

cloro, mientras que, el compuesto obtenido a partir de la sal de bromo se ajustó adecuadamente con cinco moléculas de ligante, dos átomos de bromo y dos moléculas de agua (Tabla 9).

Tabla 10. Análisis elemental de los compuestos pentacoordinados de cobalto

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
[Co(2-miz) ₄ Cl]Cl	41.93/41.94	24.45/25.28	5.27/5.29
[Co(2-miz) ₅]Br ₂ ·2H ₂ O	36.10/36.64	21.05/21.23	5.15/4.49

⇒ *Espectro de UV-vis*

En el espectro electrónico de estos compuestos de cobalto, se observan cinco transiciones, lo que puede asignarse a derivados pentacoordinados con geometría de bipirámide trigonal. La primera transición que se asigna para esta geometría es $\nu_1 = {}^4A_1''$, ${}^4A_2''$ (F) \leftarrow ${}^4A_2'$ (F), en este caso no se ve porque está situada en una región menor a 4800 cm^{-1} . Las cuatro bandas restantes corresponden a las transiciones siguientes:

$$\nu_2 = {}^4E''$$
(F) \leftarrow ${}^4A_2'$ (F)

$$\nu_3 = {}^4E'$$
(F) \leftarrow ${}^4A_2'$ (F)

$$\nu_4 = {}^4A_2''$$
(P) \leftarrow ${}^4A_2'$ (F)

$$\nu_5 = {}^4E''$$
(P) \leftarrow ${}^4A_2'$ (F)

Para el compuesto [Co(2-miz)₄Cl]Cl ν_2 está en 8061, ν_3 en 13284, ν_4 está en 17345 y ν_5 se localiza en 21275 cm^{-1} . Para [Co(2-miz)₅]Br₂·2H₂O ν_2 se tiene en 7888, ν_3 está en 13 564, ν_4 está en 17559 y, finalmente, ν_5 se encuentra en 21975 cm^{-1} . En este último producto se presentó el mismo comportamiento que en el

compuesto tetraédrico $[\text{Co}(\text{2-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, donde el cambio de un halógeno por un nitrógeno en la esfera de coordinación generó un desplazamiento a mayor energía en el espectro electrónico (Fig. 39).

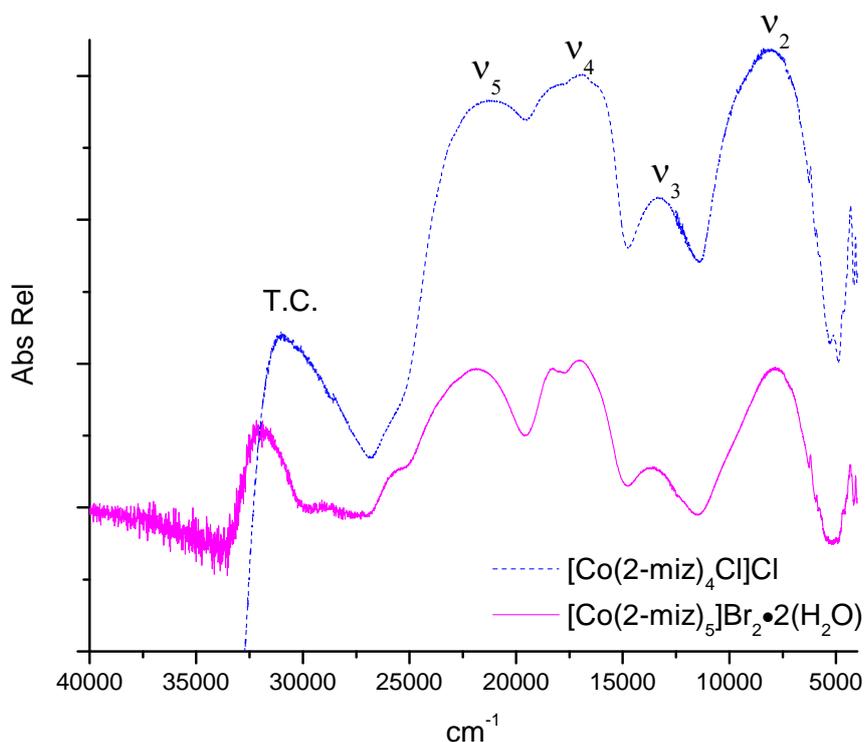


Figura 39. Espectros electrónicos de los compuestos $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Co}(\text{2-miz})_5]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Las señales que se encuentra en el intervalo de $2750 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ fueron asignadas a la transferencia de carga del metal al ligante.

⇒ Susceptibilidad magnética

Se obtuvo para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ un dato de momento magnético de 5.0 M.B., mientras que para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_5]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fue de 5.6 M.B. Este último valor es ligeramente alto en relación a lo esperado (4.4 – 5.2 M.B.).

M.B.) para un Co^{2+} con tres electrones desapareados. Esto puede deberse a que el cobalto puede presentar acoplamiento *spin-órbita*.

⇒ *Estructuras Propuestas*

Con base en los resultados anteriores, se propone para ambos compuestos una geometría de bipirámide trigonal. Para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ se encuentran cuatro moléculas de ligante neutro y un átomo de cloro coordinados al centro metálico, y para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_5]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se tienen cinco moléculas de ligante coordinadas al átomo metálico. La carga (2+) del compuesto se ve neutralizada por dos iones bromuro fuera de la esfera de coordinación (Fig. 40).

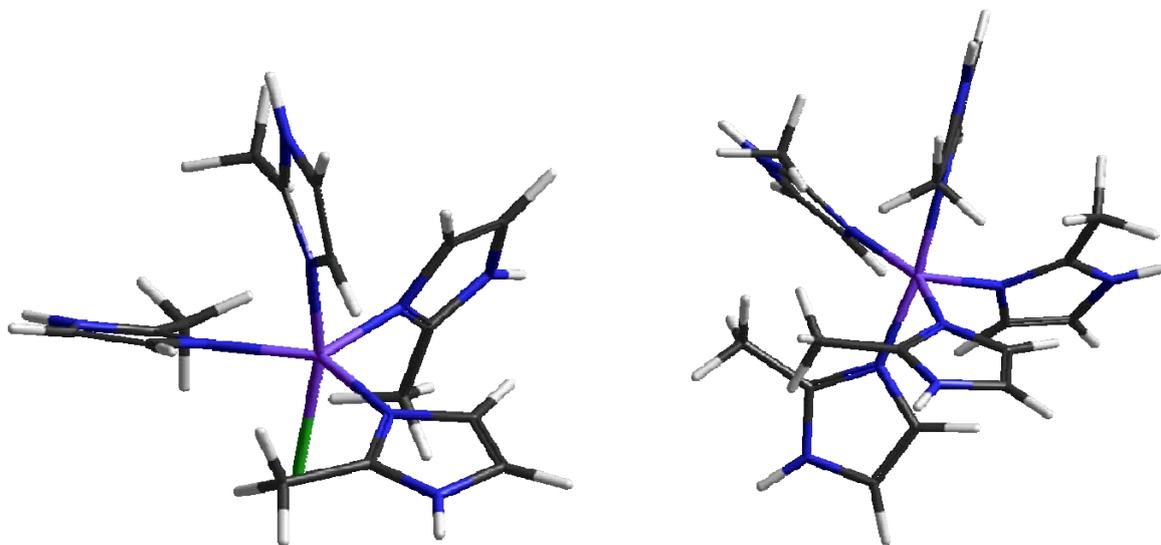


Figura 40. Estructura de los compuestos $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Co}(\text{2-miz})_5]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.2.2 Níquel(II)

a) $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

Estos compuestos se obtuvieron de la síntesis de 2-miz y las sales de cloruro y bromuro de níquel(II) en una relación estequiométrica 1:4 presentando una geometría tetraédrica.

⇒ *Análisis Elemental*

El análisis elemental del compuesto con la sal de cloruro permite proponer una fórmula mínima con cinco ligantes 2-miz, dos cloros y un centro metálico de níquel y, a diferencia de éste, el obtenido con la sal de bromo contiene sólo cuatro moléculas de ligante 2-miz y dos átomos de halogenuro en la esfera de coordinación.

Tabla 11. Análisis elemental de los compuestos pentacoordinados de níquel

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Ni}(\text{2-miz})_5\text{Cl}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	42.35/42.01	24.69/24.20	5.86/5.36
$[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	33.48/33.92	19.52/19.22	4.74/4.36

⇒ *Espectro de UV-vis*

Los espectros electrónicos para los compuestos pentacoordinados $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ son complejos, puesto que se esperan cinco transiciones para cada uno de ellos. Dichas transiciones se

encuentran informadas en la literatura⁴⁶ y corresponden a un níquel(II) con una geometría de pirámide de base cuadrada y se asignan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= {}^3B_2 \leftarrow {}^3E \\ \nu_2 &= {}^3A_2 \leftarrow {}^3E \\ \nu_3 &= {}^3E({}^3T_1) \leftarrow {}^3E({}^3T_2) \\ \nu_4 &= {}^3A_2(P) \leftarrow {}^3E \\ \nu_5 &= {}^3E(P) \leftarrow {}^3E \end{aligned}$$

Para el compuesto $[\text{Ni}(2\text{-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ la primera transición fue asignada en 5296, la segunda en 10029, la tercera en 12048, la cuarta en 14562 y la quinta en 24342 cm^{-1} . Para el compuesto $[\text{Ni}(2\text{-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ν_1 se asignó a 5168, ν_2 a 9733, ν_3 a 11503, ν_4 a 14594 y ν_5 a 24582 cm^{-1} . La banda observada en el intervalo de 2570 a 3500 cm^{-1} es característica de la transferencia de carga del metal al ligante para estos compuestos imidazólicos.

En la figura 41, se pueden observar las señales con sus respectivas asignaciones:

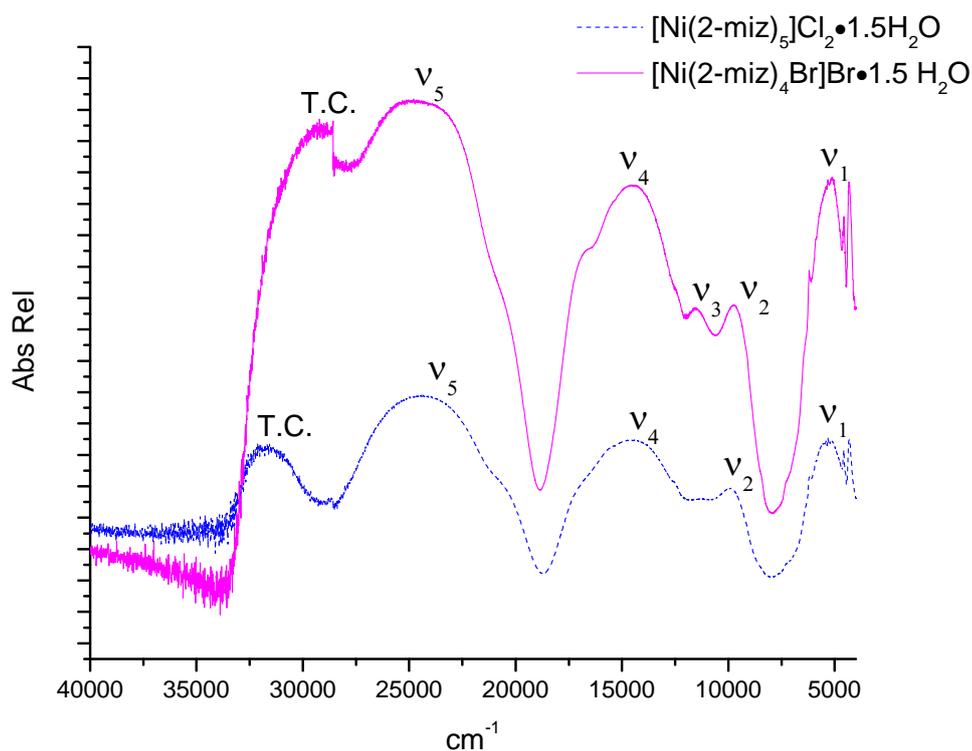


Figura 41. Espectros electrónicos de los compuestos $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

⇒ Susceptibilidad magnética

Para el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ el valor es de 3.6 M.B, mientras que para el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ el valor obtenido es de 3.3 M.B. Esos valores se encuentran dentro del intervalo de 2.9 – 4.1 M.B. esperado para un Ni^{2+} con configuración electrónica d^8 y dos electrones desapareados.

⇒ Estructuras Propuestas

Lo anterior permite proponer para ambos compuestos una geometría de pirámide de base cuadrada donde, en el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ se tienen cinco moléculas de ligante coordinadas al centro metálico y los cloruros están fuera de

la esfera de coordinación. Para el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ hay cuatro moléculas del ligante 2-miz y sólo un átomo de bromo se encuentra coordinados al átomo metálico (Fig. 42).

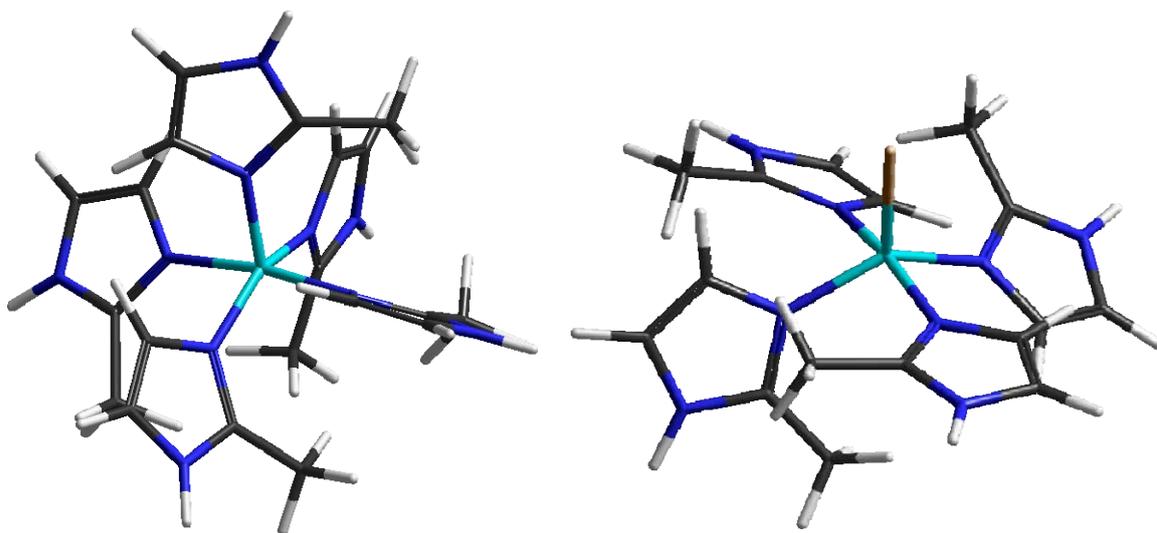


Figura 42. Estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_5]\text{Cl}_2\cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$ y $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$

4.2.3 Cobre(II)

a) $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

En la relación estequiométrica 1:4 con las sales de cloruro y bromuro de cobre(II) se obtuvo un producto, $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$, para cada una de las reacciones. El análisis de los resultados se presenta a continuación.

⇒ *Análisis Elemental*

El análisis elemental para cada compuesto concuerda para la fórmula mínima $M(2\text{-miz})_4X_2$. Para el compuesto obtenido con la sal de bromuro, contiene además una molécula y media de agua (tabla 12).

Tabla 12. Análisis elemental de los compuestos pentacoordinados de cobre

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Cu}(2\text{-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$	41.51/41.57	24.20/24.89	5.22/5.33
$[\text{Cu}(2\text{-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	33.20/33.15	19.35/19.45	4.70/4.32

⇒ *Espectro de UV-vis*

En el espectro electrónico para el compuesto $[\text{Cu}(2\text{-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ se obtuvo una banda bien definida en 15797 cm^{-1} y un hombro en 10937 cm^{-1} que, debido a la región en la que se encuentran, se propone un número de coordinación de cinco con geometría de pirámide de base cuadrada. Este mismo tipo de espectro se observó para el compuesto $[\text{Cu}(2\text{-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ en el cual hay una banda en 15917 cm^{-1} y el hombro en 10966 cm^{-1} . La posición de estas bandas para cada compuesto es congruente con la serie espectroquímica, ya que para el compuesto con cloruros se espera un desplazamiento de estas bandas a mayor energía. Esto se debe a que el desdoblamiento del campo cristalino que produce el Cl^- es más grande que el del Br^- (Fig. 43).^{47, 48}

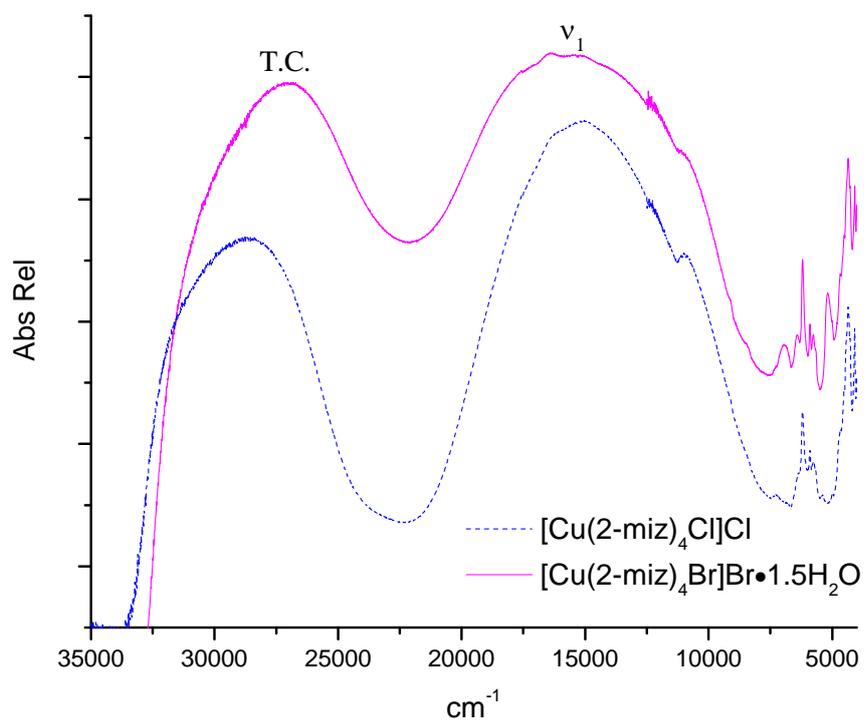
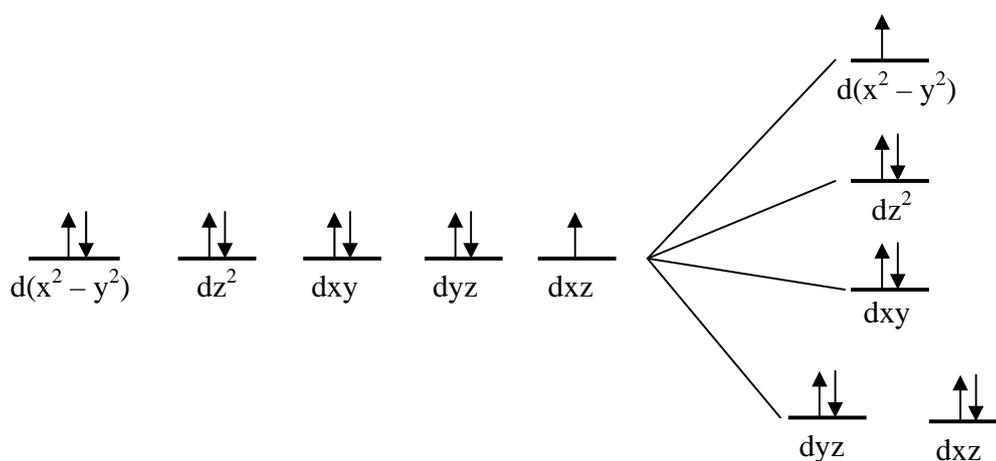


Figura 43. Espectros electrónicos de los compuestos $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

Para una pirámide de base cuadrada, el desdoblamiento del campo cristalino es el siguiente:



⇒ *Susceptibilidad magnética*

Para ambos compuestos, tanto el de cloruro como el de bromuro, el valor obtenido es de 2.0 M.B. Este valor se encuentra dentro del intervalo esperado de 1.7 - 2.2 M.B. para un Cu^{2+} con un electrón desapareado.

⇒ *Estructuras Propuestas*

Para los compuestos con fórmula general $[\text{M}(2\text{-miz})_4\text{X}]\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{Cl}$ o Br), se propone una geometría de pirámide de base cuadrada, donde cuatro ligantes y un halógeno se encuentran coordinados al centro metálico. La carga 1+ del catión se neutraliza con un halogenuro que se encuentra fuera de la esfera de coordinación (Fig. 44).

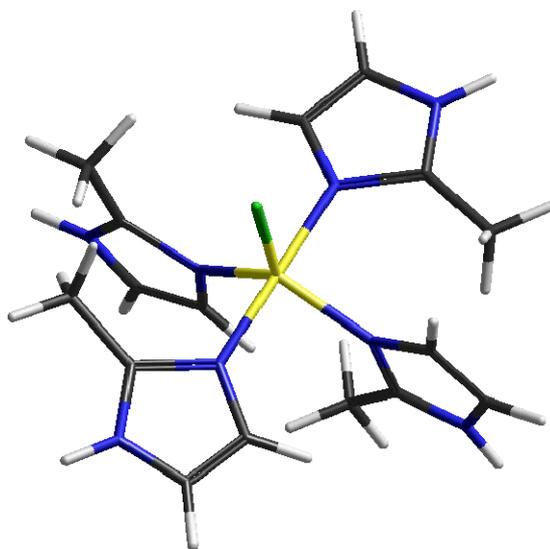


Figura 44. Estructura del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

4.3 COMPUESTOS OCTAÉDRICOS

A continuación se describen los compuestos octaédricos de los metales Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} que fueron obtenidos a partir de la reacción del ligante 2-miz con tres diferentes sales de bromuro, nitrato y acetato. Estas reacciones fueron llevadas a cabo en relación estequiométrica 1:2 y 1:4.

4.3.1 Cobalto(II)

a) $[\text{Co}(\text{2-miz})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La reacción del 2-miz con la sal de nitrato de cobalto en la relación estequiométrica 1:2 y 1:4 dan lugar al mismo producto.

⇒ *Análisis Elemental*

Los datos del análisis elemental obtenido para este compuesto nos permiten proponer una fórmula mínima que consta de un ion metálico, con seis moléculas de ligante, dos grupos nitrato, cinco moléculas de metanol y tres de agua (Tabla 14).

Tabla 14. Análisis elemental del compuesto con nitrato de cobalto

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Co}(\text{2-miz})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39.14/39.93	22.03/22.68	7.02/3.84

⇒ Espectro de Infrarrojo

En el espectro de infrarrojo podemos observar el desplazamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$ a una región de menor energía, situándose en 1569 y 1491 cm^{-1} respectivamente. Este comportamiento ha sido descrito anteriormente para los compuestos tetra y pentacoordinados, sin embargo, para este caso observamos una nueva banda ancha en 1383 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu(\text{NO}_3^-)$ de un nitrato iónico.

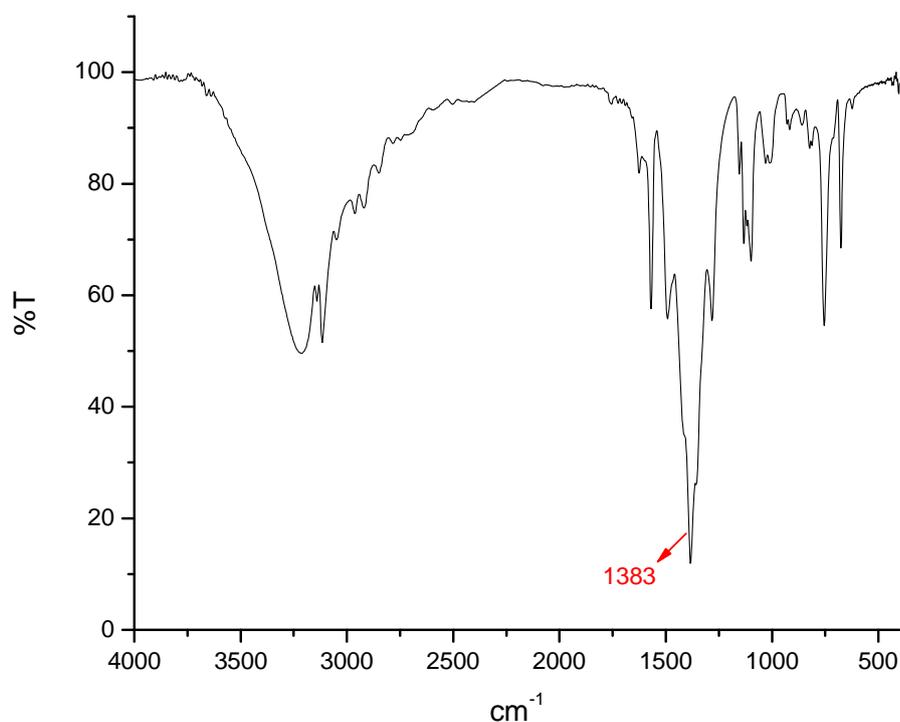


Figura 48. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(2\text{-miz})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

⇒ *Espectro de UV-vis*

En el espectro electrónico, se ubican dos transiciones, la primera que corresponde a ν_1 que está en 8323 cm^{-1} y la segunda es ν_3 que se encuentra en 19200 cm^{-1} . En los espectros de compuestos octaédricos de cobalto(II) suele observarse una banda adicional en la región de $15000 - 17000 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a ν_2 , pero en este caso se encuentra traslapada con ν_3 . Las transiciones electrónicas son:

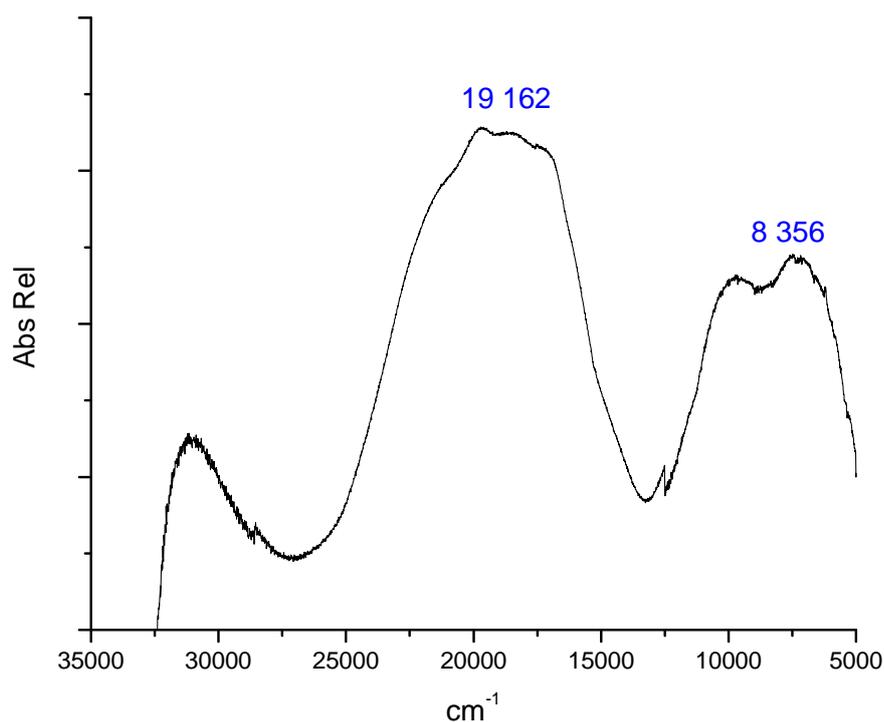
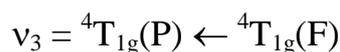
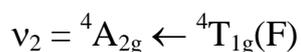
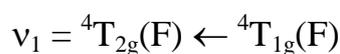


Figura 49. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(2\text{-miz})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

⇒ *Susceptibilidad magnética*

El valor obtenido es de 5.9 M.B. que es muy alto para el intervalo esperado (4.4 - 5.2 M.B.) para un Co^{2+} con tres electrones desapareados. Este comportamiento fue observado en el compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$, y como se dijo anteriormente, puede deberse a que este metal presenta acoplamientos *spin-órbita*.

⇒ *Estructura Propuesta*

De lo anterior se propone una geometría octaédrica donde seis ligantes neutros se encuentran coordinados al centro metálico con carga 2+, la cual es neutralizada por dos nitratos que se encuentran fuera de la esfera de coordinación (Fig. 50).

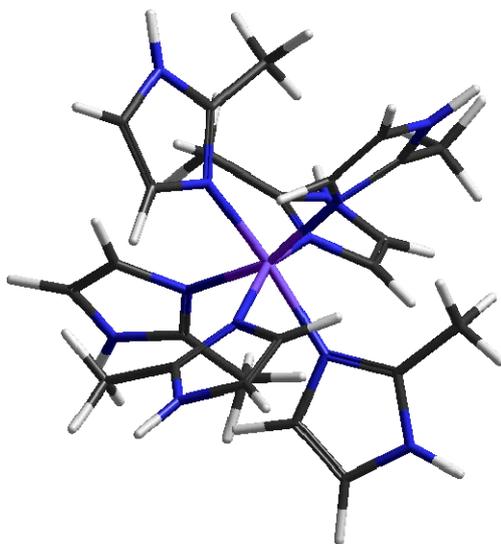


Figura 50. Estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

b) $[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

\Rightarrow Análisis Elemental

Para el compuesto sintetizado a partir de la sal de acetato de cobalto con el ligante 2-miz en relación 1:2, se obtuvo una fórmula mínima que consiste en dos moléculas de ligante y dos grupos acetato y una molécula de agua (Tabla 15).

Tabla 15. Análisis elemental del compuesto octaédrico de cobalto

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	40.11/40.14	15.59/14.62	5.61/4.85

\Rightarrow Espectro de Infrarrojo

Las señales características para la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ y para $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$ que aparecen en el ligante 2-miz, en 1595 y en 1439cm^{-1} respectivamente, en el compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ están traslapadas por las bandas que corresponden a las vibraciones de acetatos $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ en 1575 y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ en 1421cm^{-1} . La diferencia que se obtuvo de las señales antes mencionadas nos indica la forma de coordinarse del acetato. El valor obtenido para $\Delta\nu_{(\text{vas} - \text{vs})} = 154\text{cm}^{-1}$, que corresponde a acetato unido al centro metálico en forma bidentada. Los intervalos conocidos para esta determinación son de $100 - 200\text{cm}^{-1}$ el acetato se comporta como bidentado en forma de puente, menos a 100cm^{-1} es quelato y si el valor es mayor a 200cm^{-1} el grupo funcional se coordina de forma monodentada (Fig. 45).⁴⁹

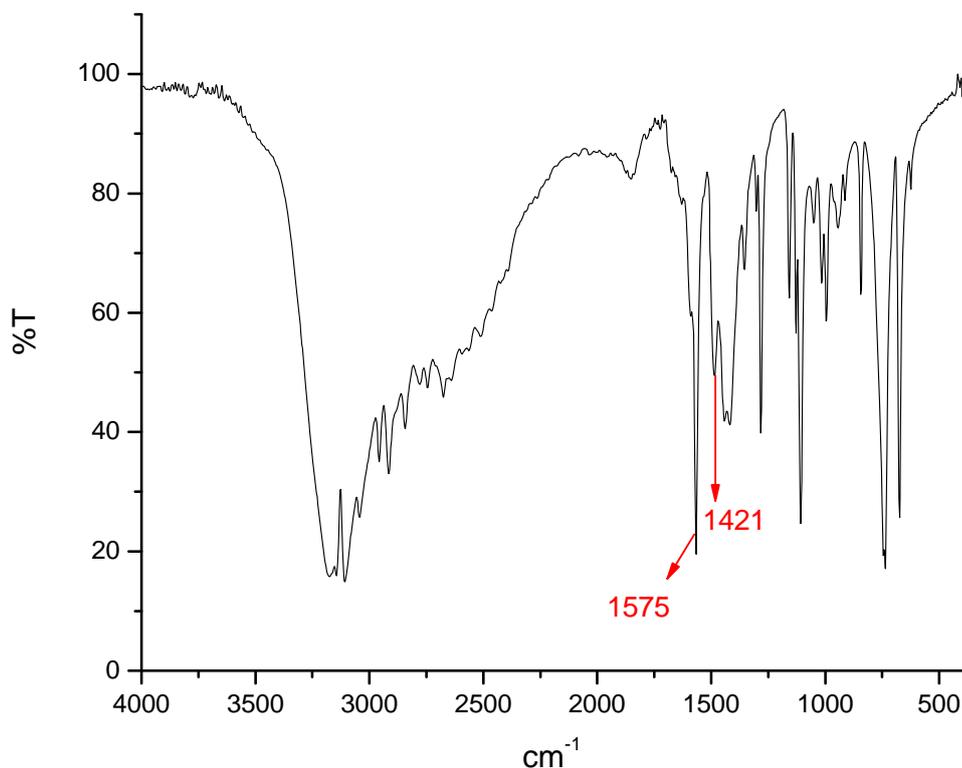


Figura 51. Espectro IR del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

⇒ *Termograma*

Al realizar el análisis termogravimétrico, el termograma muestra que la primera pérdida en peso de 1.87% corresponde a humedad en la molécula, la segunda de 5.43%, que se da en el intervalo de 128 – 152 °C, tiene una masa de 19.49 g, que se atribuyen a una molécula de agua de cristalización, finalmente, entre 152 – 425 °C, está la pérdida de 29.33 % equivalente a 99.6 g, que puede deberse a dos iones acetato. El peso de este ion es de 59 g/mol (Fig. 52).

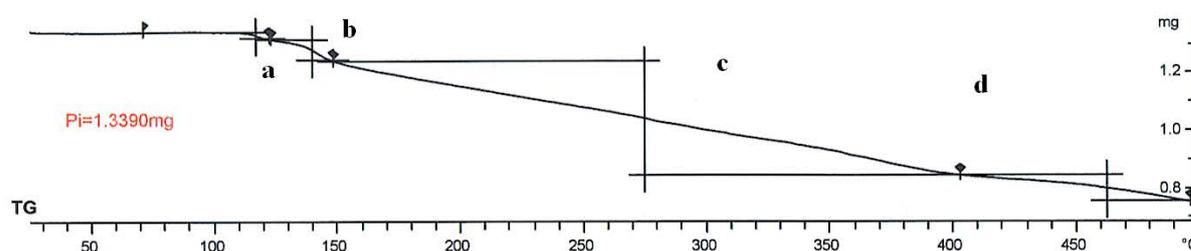


Figura 52. Termograma del compuesto $[\text{Co}(2\text{-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Donde:

- | | |
|---|---|
| a) -1.87%, -25.081×10^{-3} mg | c) -29.33%, -0.39 mg |
| b) -5.43%, -72.7843×10^{-3} mg | d) -6.95%, -93.1051×10^{-3} mg |

Con lo anterior, podemos concluir que la molécula de agua presente no se encuentra coordinada al centro metálico y son los acetatos los que se están en la esfera de coordinación.

⇒ *Espectro de UV-vis*

En el espectro electrónico, se observan dos transiciones, la primera que corresponde a ν_1 que está en 8323 cm^{-1} y la segunda es ν_3 que se encuentra en 19200 cm^{-1} . En este caso ν_2 no se observa, aunque en ocasiones se ve un hombro. Este comportamiento también fue observado en el compuesto $[\text{Co}(2\text{-miz})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A continuación se muestran las transiciones:

$$\nu_1 = {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$$

$$\nu_2 = {}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$$

$$\nu_3 = {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$$

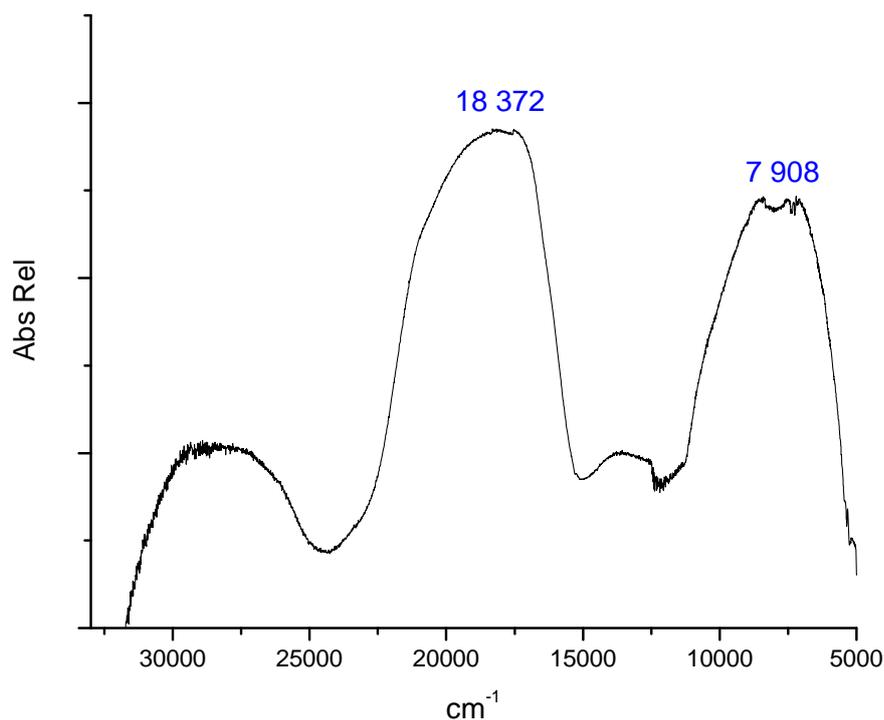


Figura 53. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

⇒ *Susceptibilidad magnética*

El valor obtenido es de 4.8 M.B. el cual se encuentra en el intervalo de 4.4-5.2 M.B. que confirma un compuesto con Co^{2+} tres electrones desapareados.

⇒ *Estructura Propuesta*

De acuerdo a los resultados obtenidos se propone una geometría octaédrica donde dos ligantes y dos acetatos se encuentran coordinados al átomo metálico, estos últimos de forma bidentada. En la imagen se observa la estructura *trans* puesto que es la que tendría menor impedimento estérico (Fig. 54).

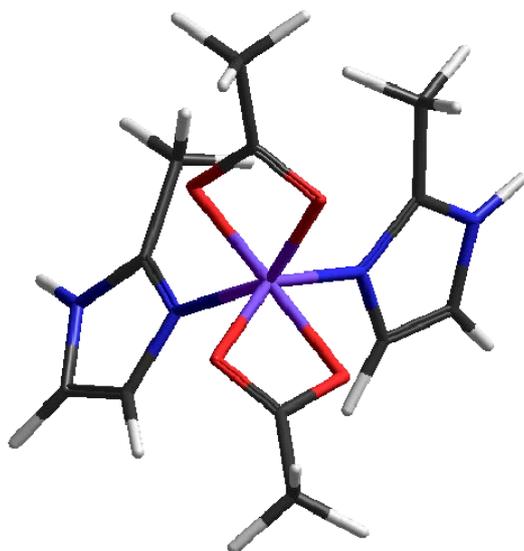


Figura 54. Estructura del compuesto $[\text{Co}(2\text{-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

4.3.2 Níquel(II)

a) $[\text{Ni}(2\text{-miz})_4\text{Br}_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

En la relación estequiométrica 1:2 con la sal de bromuro de níquel(II) se obtuvo un compuesto que se presenta a continuación:

⇒ *Análisis Elemental*

La fórmula mínima que concuerda con el análisis elemental obtenido es $\text{Ni}(2\text{-miz})_4\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_7$ que corresponde a un átomo metálico, cuatro moléculas de ligante, dos átomos de bromo y siete moléculas de agua (Tabla 16).

Tabla 16. Análisis elemental del compuesto octaédrico de níquel

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Ni}(\text{2-miz})_4 \text{Br}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28.55/28.81	16.64/16.67	5.69/4.34

⇒ *Espectro de Infrarrojo*

En el espectro de IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4 \text{Br}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ podemos observar que las señales $\nu(\text{C}=\text{N})$ y la suma de las señales $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$, se desplazan a menor energía respecto al ligante, $\nu = 31$ y 16 cm^{-1} respectivamente. Esto se debe al modo de coordinación del anillo imidazólico a través de un nitrógeno (Fig. 55).

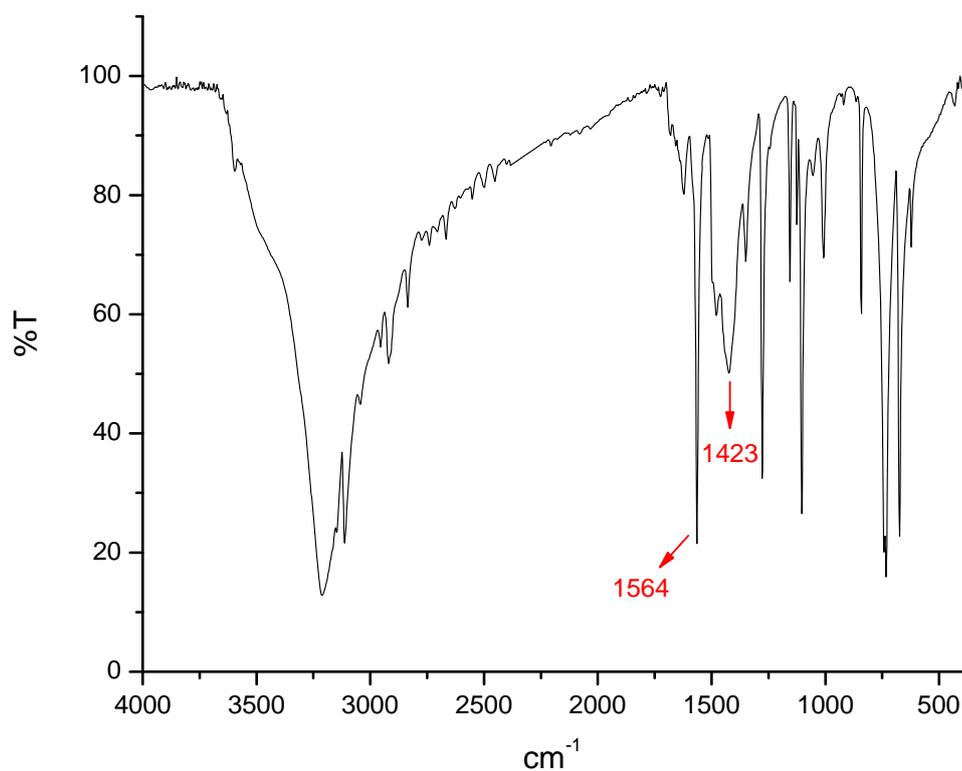


Figura 55. Espectro IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4 \text{Br}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

⇒ *Termograma*

En éste podemos observar tres pérdidas graduales de peso. La primera se da en el intervalo de 56 – 108 °C que corresponden a dos moléculas de agua (5.32%, 35.81 g), la segunda en el intervalo de 132 – 236 °C asignada 5 moléculas de agua de cristalización (13.28%, 84.65 g) y, finalmente, en el intervalo de 242 – 346 °C se tiene una pérdida del 33.40% (552.54 g) atribuida a una molécula de ligante y un átomo de bromo (Fig. 56).

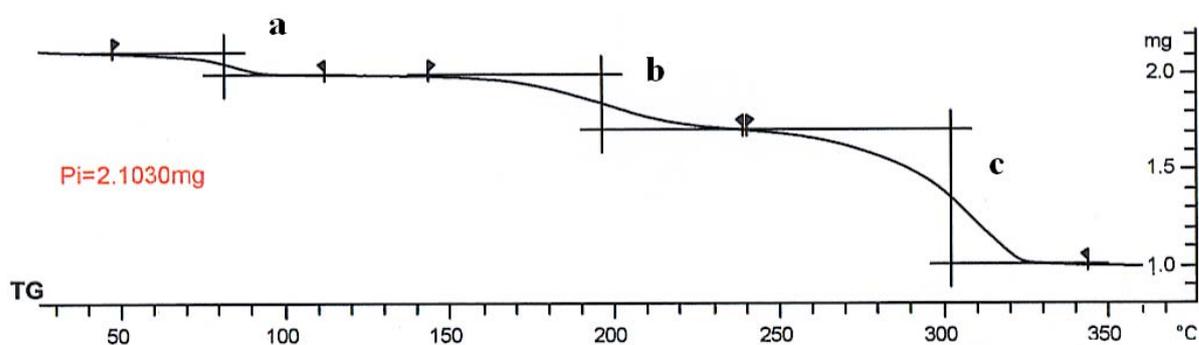


Figura 56. Termograma de compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4 \text{Br}_2] \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$

Donde:

a) -5.32%, -0.11 mg; b) -13.28%, -0.27 mg; c) -33.40%, -0.70 mg

Con lo anterior, podemos concluir que las moléculas de agua no se encuentran coordinadas al centro metálico porque se pierden antes de los 250 °C, por ello los dos bromos deben estar coordinados al átomo de níquel.

⇒ *Espectro de UV-vis*

El espectro obtenido es típico de níquel(II) octaédrico donde se observan tres bandas que corresponden a ν_1 en 9621, ν_2 en 14763 y ν_3 en 24886 cm^{-1} . La

banda que se encuentra en la región de 2750 a 3500 cm^{-1} fue asignada a la transferencia de carga del metal al ligante. Las transiciones son las siguientes:

$$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F) = 10 Dq$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

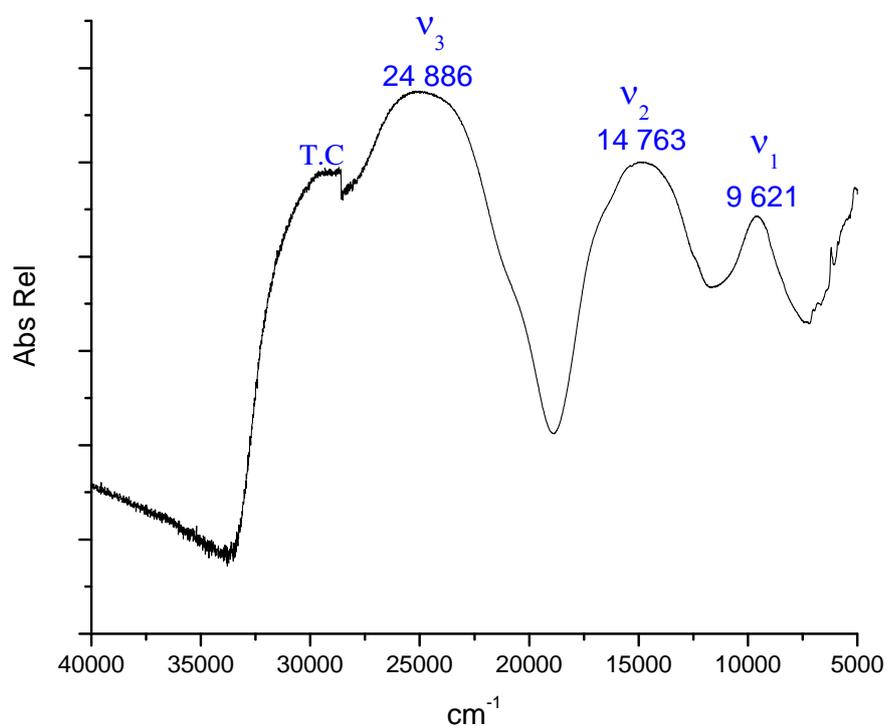


Figura 57. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

\Rightarrow *Susceptibilidad magnética*

El valor obtenido es de 4.2 M.B. el cual confirma la presencia de un Ni^{2+} con dos electrones desapareados puesto que se encuentra en el intervalo esperado (2.9 – 4.1 M.B.).

⇒ *Estructura Propuesta*

Con los resultados obtenidos se sugiere que en el compuesto de coordinación la geometría alrededor del ion metálico es octaédrica, donde cuatro ligantes y dos átomos de bromo se encuentran coordinados al centro de níquel (Fig. 58).

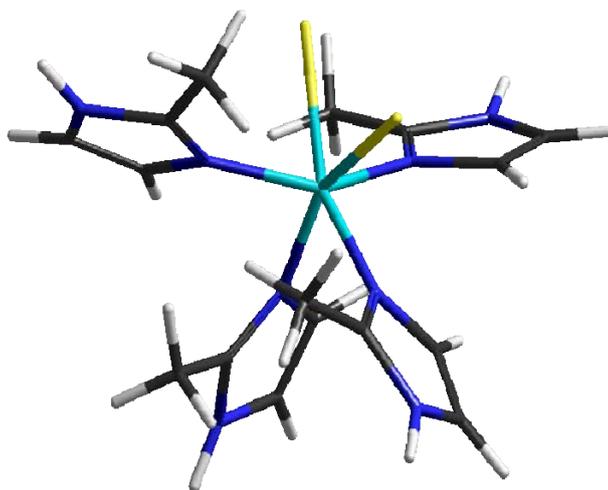


Figura 58. Estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

b) $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2]$

Con las relaciones estequiométricas 1:2 y 1:4 y la sal de nitrato de níquel(II), se obtuvo un mismo producto de reacción $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2]$.

⇒ *Análisis Elemental*

Con el análisis elemental se tiene una propuesta de un átomo de níquel, cuatro moléculas de ligante y dos iones nitratos (Tabla 17).

Tabla 17. Análisis elemental del compuesto de nitrato de níquel

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
[Ni(2-miz) ₄ (NO ₃) ₂]	37.59/37.19	27.40/27.05	4.73/5.12

⇒ *Espectro de Infrarrojo*

En el espectro de infrarrojo se observa el comportamiento típico del ligante coordinado monodentadamente como se ha descrito en los compuestos anteriores. Además, observamos una nueva banda en 1383 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu(\text{NO}_3)$ de un nitrato, confirmando así su presencia y que, en comparación con la banda que aparece en esta misma región para el compuesto $[\text{Co}(2\text{-miz})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, es más fina. Asimismo, se encuentran las bandas características de una coordinación monodentada del grupo nitrato. Dichas bandas son en 1489 cm^{-1} que corresponde a $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2^-)$, en 1308 cm^{-1} debida a la vibración $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2^-)$ y en 1278 cm^{-1} a $\nu(\text{NO})$. Finalmente, el valor de $\Delta\nu_{(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})} = 181\text{ cm}^{-1}$ concuerda también con un nitrato monodentado (Fig. 59).

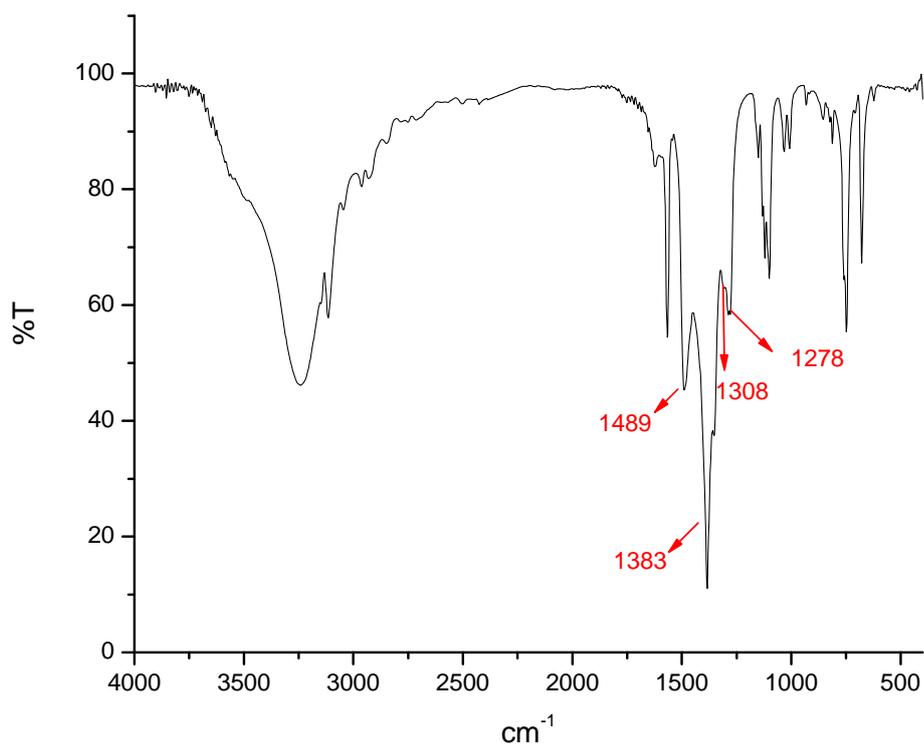


Figura 59. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2]$

⇒ *Espectro de UV-vis*

El espectro obtenido es análogo al de $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4\text{Br}_2]$, que corresponden a una geometría octaédrica para Ni^{2+} . Para este caso las bandas se encuentran: ν_1 en 9316, ν_2 en 15996 y, finalmente ν_3 en 25807 cm^{-1} .

La asignación de las transiciones es:

$$\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) = 10 \text{ Dq}$$

$$\nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$$

$$\nu_3 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$$

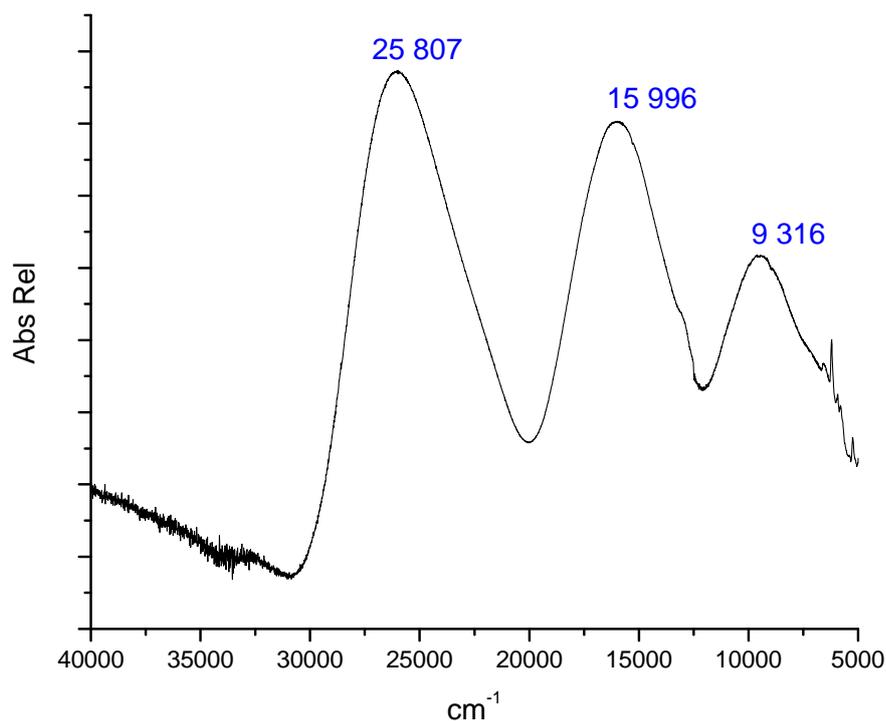


Figura 60. Espectro electrónico del compuesto [Ni(2-miz)₄(NO₃)₂]

⇒ *Susceptibilidad magnética*

El valor obtenido fue de 3.2 M.B. que se encuentra dentro del intervalo 2.9 – 4.1 M.B. esperado para un Ni²⁺ con dos electrones desapareados.

⇒ *Estructura Propuesta*

Para esta estructura [Ni(2-miz)₄(NO₃)₂] se propone un átomo central con geometría octaédrica, donde se encuentran cuatro moléculas de ligante y dos iones nitrato coordinados al átomo metálico, todos de forma monodentada (Fig. 61).

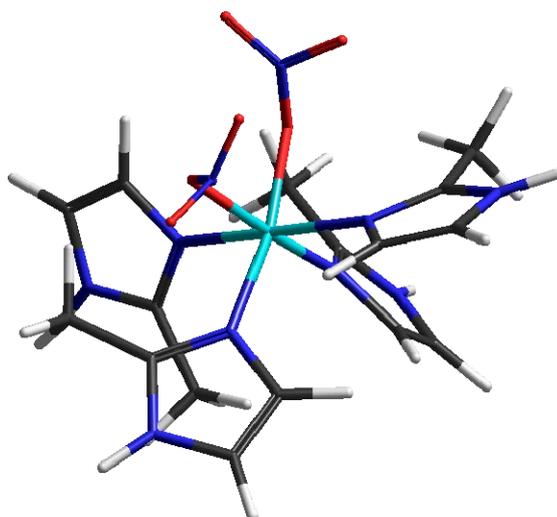


Figura 61. Estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2]$

c) $[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y

$[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Finalmente, para la relación estequiométrica 1:2 y 1:4 con la sal de acetato de níquel(II) se obtuvieron dos compuestos diferentes los cuales presentaron propiedades similares.

⇒ *Análisis Elemental*

Con los análisis elementales se proponen las fórmulas mínimas de la tabla 18, donde se puede observar la dependencia del número de ligantes presentes en el compuesto con respecto a la relación estequiométrica utilizada en la reacción de síntesis. En ambos casos están presentes dos moléculas de acetato, sin embargo la proporción de disolvente (CH_3OH) es diferente en cada uno. Para el compuesto con relación 1:4 el análisis indicó que contiene media molécula de agua.

Tabla 18. Análisis elemental de los compuestos con acetato de níquel

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	41.85/42.37	15.01/15.98	5.94/5.37
$[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	46.43/46.07	21.13/21.52	6.27/6.29

⇒ *Espectro de Infrarrojo*

Como se discutió en los compuestos anteriores de acetato, la presencia de las señales características de este grupo se localizan en la misma región que las bandas principales del ligante 2-miz, lo que dificulta la asignación. Al obtener el valor de $\Delta v_{(\text{vas-vs})} = 134\text{cm}^{-1}$ para el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ se sugiere que este grupo funcional está coordinado bidentadamente formando un puente entre dos átomos metálicos. Por otro lado, el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ tiene un $\Delta v = 192\text{cm}^{-1}$ que corresponde a acetatos coordinados de forma monodentada (Tabla. 19).

Tabla 19. Valores de las señales más importantes y Δv en los compuestos hexacoordinados de níquel

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	Δv
$[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	1568cm^{-1}	1434cm^{-1}	134cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1596cm^{-1}	1404cm^{-1}	192cm^{-1}

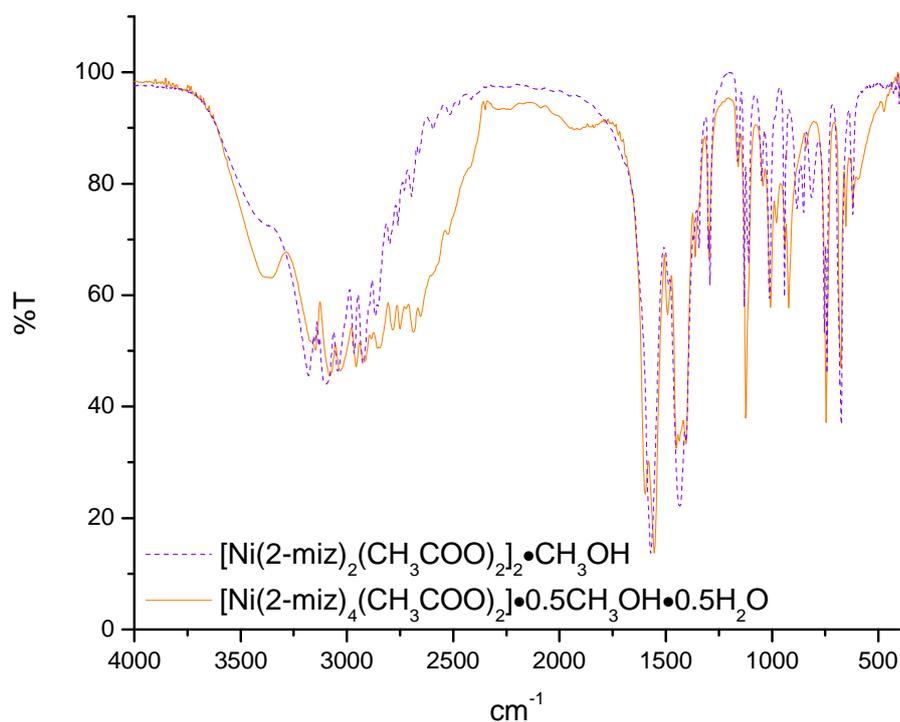


Figura 62. Espectro de infrarrojo de $[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

⇒ *Espectro de UV-vis*

Para ambos compuestos se observan tres bandas características de un Ni^{2+} octaédrico. El compuesto obtenido de la relación estequiométrica 1:2 $[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, tiene ν_1 , ν_2 y ν_3 en 8596, 14780 y 24140 cm^{-1} , respectivamente. Para el compuesto en relación 1:4 $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ la primera transición está en 9280, la segunda en 15870 y, finalmente, la tercera en 25822 cm^{-1} .

$$\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) = 10 \text{ Dq}$$

$$\nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$$

$$\nu_3 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$$

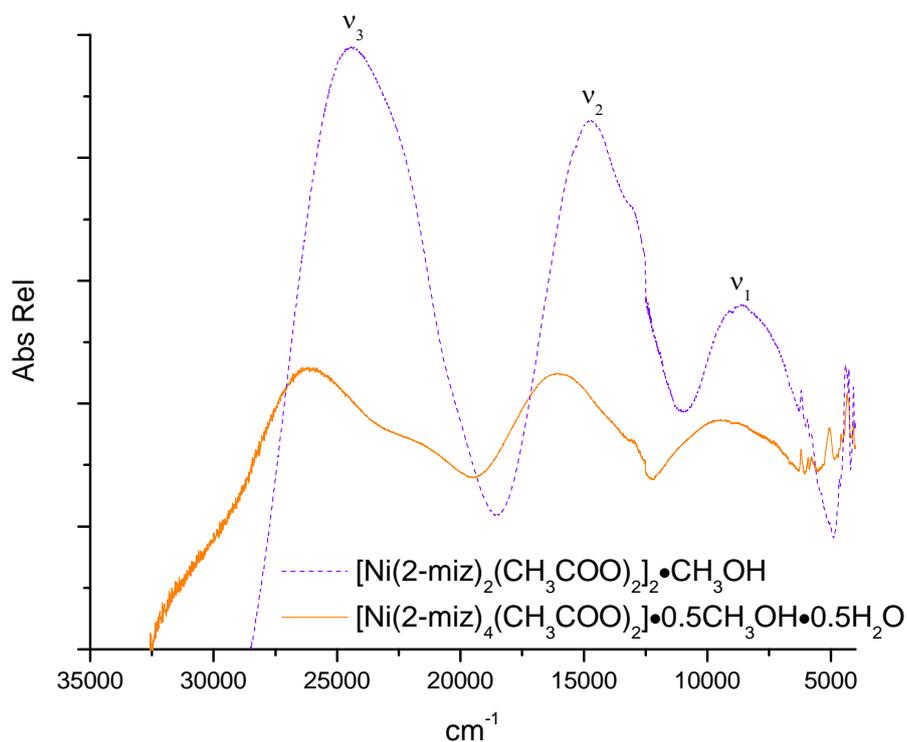


Figura 63. Espectros electrónicos de los compuestos de acetato de níquel

⇒ Susceptibilidad magnética

El momento magnético obtenido experimentalmente para el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ fue de 2.2 M.B. y para el producto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ fue de 3.4 M.B. Este último se encuentran en el intervalo de 2.9 - 4.1 M.B. esperado para un Ni^{2+} con dos electrones desapareados, mientras que, el primer valor está de acuerdo a un compuesto dimérico de níquel(II), información sugerida por el espectro IR donde se observa la vibración asignada a un acetato puente.

⇒ Estructura Propuesta

Para el primer compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ se propone un dímero con dos puentes de acetato y una geometría octaédrica alrededor de cada

níquel, la esfera de coordinación se completa con dos moléculas del ligante 2-miz (Fig. 64).

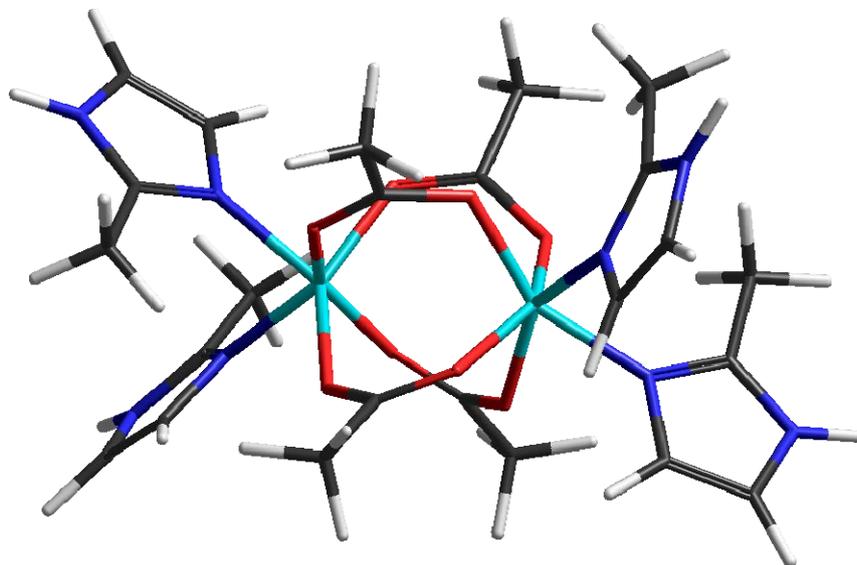


Figura 64. Estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Para el segundo producto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, se propone también una geometría octaédrica, pero a diferencia del anterior, los dos iones acetato actúan de forma monodentada y los cuatro sitios de coordinación restantes son ocupados por moléculas del ligante 2-miz (Fig. 65).

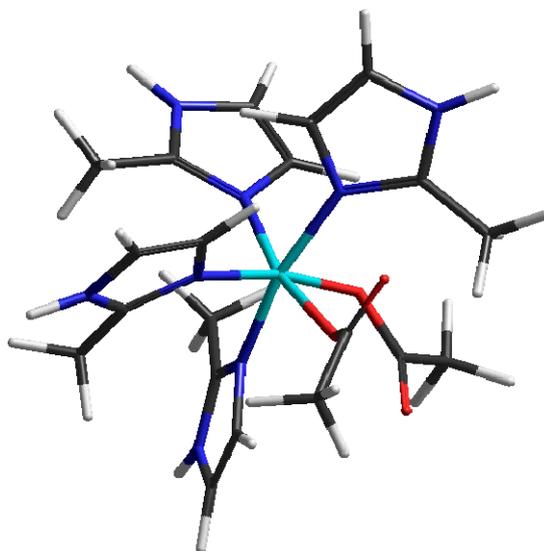


Figura 65. Estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

4.3.3 Cobre(II)

a) $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

En este caso se obtuvo un solo producto a partir de la sal de nitrato de cobre en la relación estequiométrica 1:4 el cual se discute a continuación.

⇒ *Análisis Elemental*

El análisis elemental para este compuesto concuerda con la fórmula mínima $\text{ML}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ que contiene cuatro moléculas del 2-miz y dos iones nitrato y una molécula de agua (Tabla 20).

Tabla 20. Análisis elemental del compuesto de nitrato de cobre octaédrico

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Cu}(2\text{-miz})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.98/35.67	26.23/26.67	4.90/5.10

⇒ *Espectro de Infrarrojo*

En el espectro de IR del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-miz})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ las señales $\nu(\text{C}=\text{N})$ y la suma de las señales $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$, se asignaron a las bandas en 1566 y 1493 cm^{-1} respectivamente. Este comportamiento se ha observado de manera sistemática para todos los compuestos anteriormente discutidos. Además, podemos notar la presencia de una banda fina en 1384 cm^{-1} , que corresponde a $\nu(\text{NO}_3)$, y de bandas características de un comportamiento monodentado del nitrato, ésto se observó antes en el compuesto $[\text{Ni}(2\text{-miz})_4(\text{NO}_3)_2]$. Para este compuesto de cobre la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ se encuentra en 1414 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ en 1326 cm^{-1} . Finalmente, el valor de $\Delta\nu_{(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})} = 88 \text{ cm}^{-1}$ confirma el carácter monodentado del grupo nitrato.

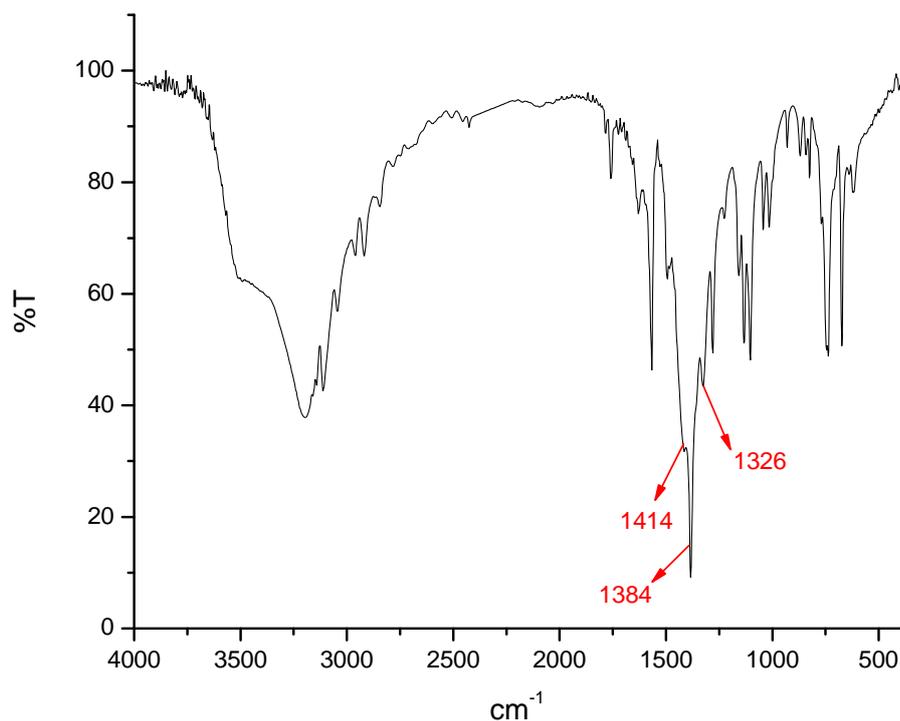


Figura 66. Espectro IR del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

⇒ *Espectro de UV-vis*

En el espectro electrónico podemos observar una banda ancha centrada en 12482 cm^{-1} , debido a la región de $5000 - 12550 \text{ cm}^{-1}$ en la que aparece esta banda, se asigna a una geometría octaédrica distorsionada. Asimismo, se presentan dos máximos, uno en 14864 y otro en 9949 cm^{-1} . Este desdoblamiento es debido a que el cobre(II) presenta una distorsión de Jahn Teller y, considerando que el impedimento estérico entre los imidazoles que se encuentran en el plano es alto, y que esto ocasiona que los grupos nitrato se alejen del centro metálico, se propone que dicha distorsión es de elongación.

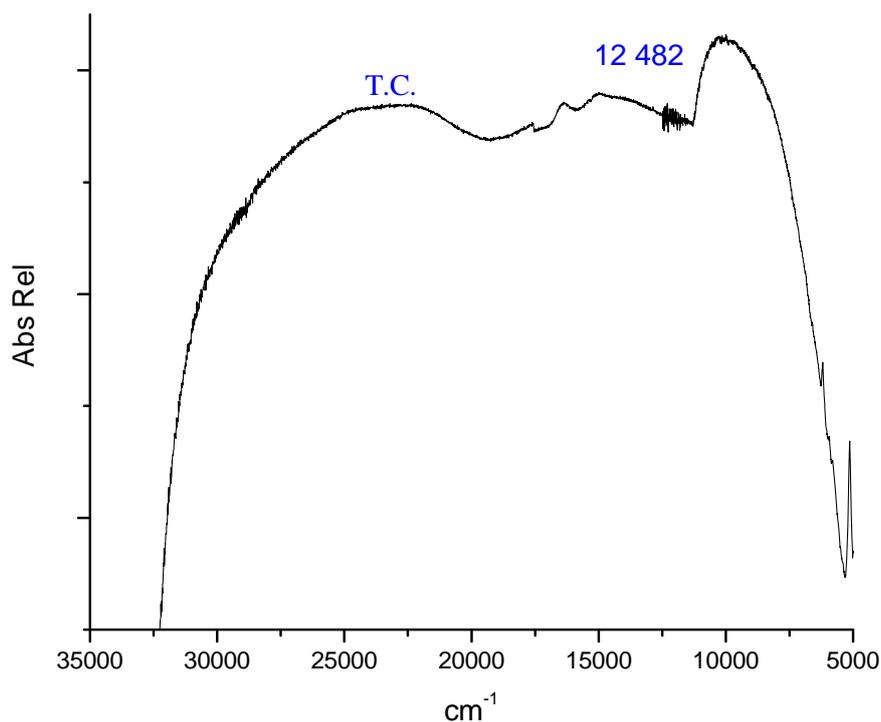


Figura 67. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

⇒ *Susceptibilidad magnética*

El momento magnético efectivo es de 1.6 M.B. que se encuentra ligeramente fuera del intervalo de 1.7 – 2.2 M.B. esperado para un Cu^{2+} con un electrón desapareado

⇒ *Estructura Propuesta*

En este caso se propone una geometría octaédrica donde cuatro moléculas de ligante y dos iones nitrato se encuentran coordinados al centro metálico, todos ellos enlazados de manera monodentada (Fig. 68).

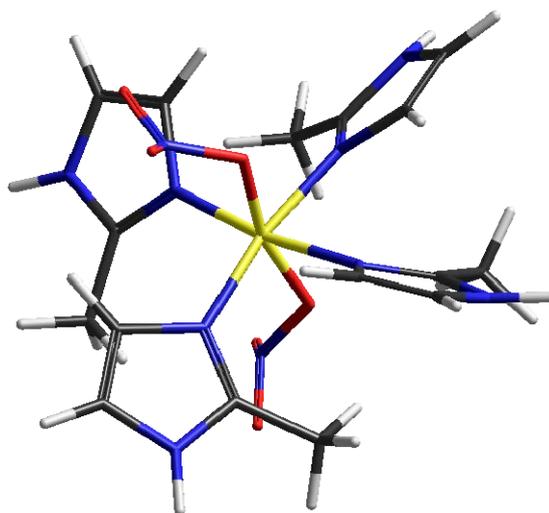


Figura 68. Estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$

b) $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$

La reacción del 2-miz con la sal de acetato de cobre en la relación estequiometrica 1:2 y 1:4 dan lugar al mismo producto.

⇒ *Análisis Elemental*

El análisis elemental del compuesto obtenido concuerda para un átomo metálico, dos moléculas de ligante y dos acetatos, como se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Análisis elemental del compuesto de acetato de cobre octaédrico

Compuesto	%C	%N	%H
	Calc/Exp	Calc/Exp	Calc/Exp
$[\text{Cu}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$	41.48/41.80	15.48/15.95	5.57/5.13

⇒ *Espectro de Infrarrojo*

Las vibraciones del ion acetato se traslapan con aquellas que son grupo imidazol, $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta$ anillo imidazólico + $\nu(\text{CH}_2)$, por lo que estas son indistinguibles. El $\Delta\nu_{(\text{vas}-\text{vs})} = 114 \text{ cm}^{-1}$ de las vibraciones de acetato, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ en 1557 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ en 1443 cm^{-1} , nos indica la forma de coordinarse del acetato, que en este caso, es de manera bidentada como puente (Fig. 51).

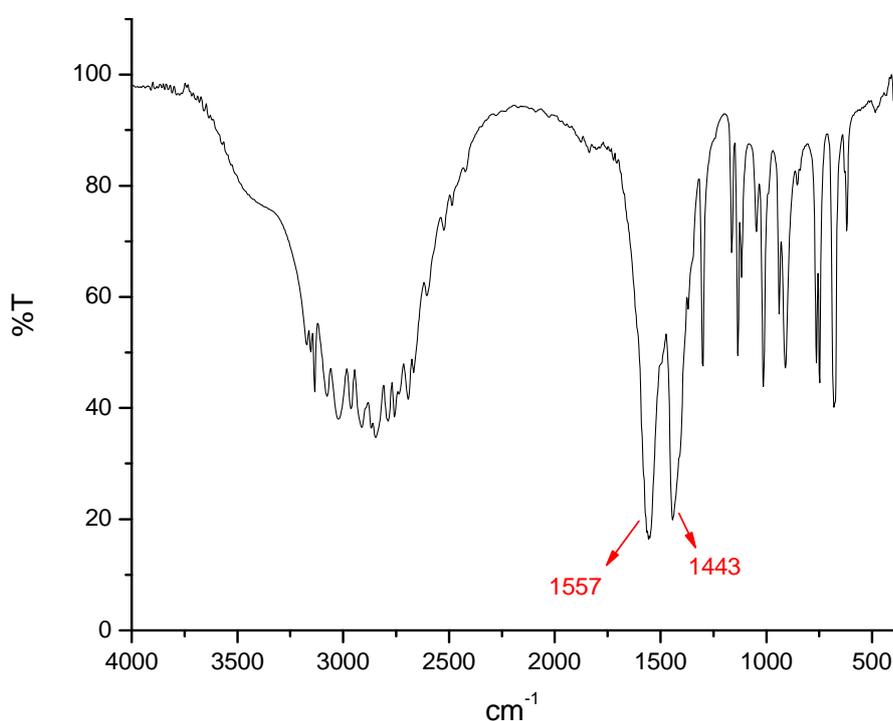


Figura 45. Espectro de infrarrojo de $[\text{Cu}(2\text{-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$

⇒ *Espectro de UV-vis*

El espectro de reflectancia difusa presenta una banda ancha en 12482 cm^{-1} que se encuentra desdoblada presentando dos máximos, el primero en 11096 cm^{-1} y el en segundo en 14308 cm^{-1} . Este tipo de espectro es característico en compuestos donde el Cu^{2+} con geometría octaédrica distorsionada (Fig. 46).^{49b}

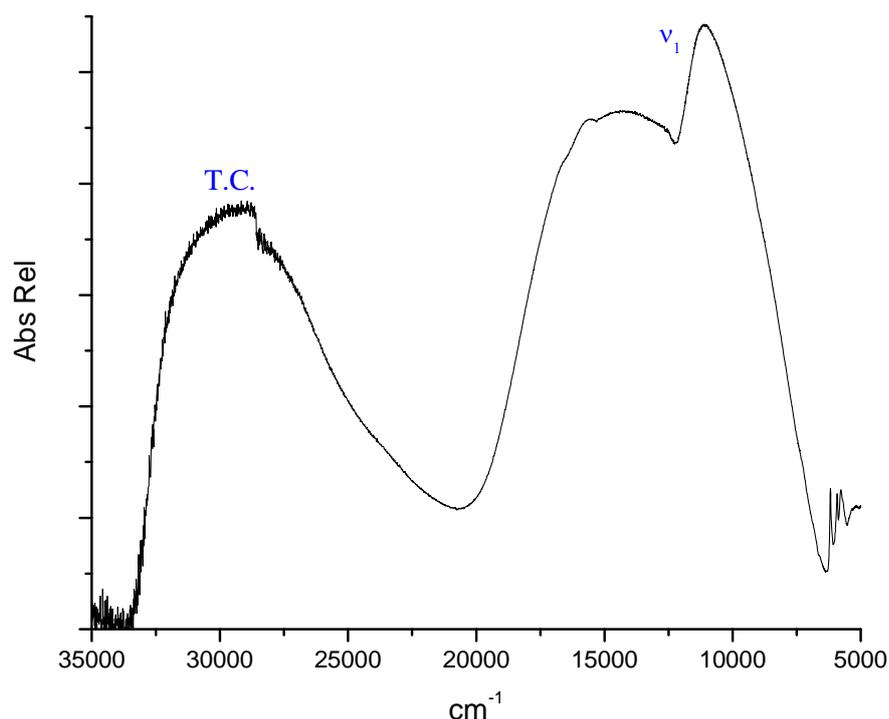


Figura 46. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$

⇒ *Susceptibilidad magnética*

El valor obtenido fue de 0.9 M.B., éste se encuentra muy por debajo de lo esperado (1.9 - 2.2 M.B.), esto sugiere que existe un acoplamiento antiferromagnético entre los núcleos de cobre, lo cual permite proponer un sistema dimérico.

⇒ *Estructura Propuesta*

De acuerdo a los resultados obtenidos, se propone un compuesto de coordinación dimérico en el cual cada átomo de Cu^{2+} adquiere una geometría octaédrica. La estructura del monómero $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ tiene dos ligantes, un acetato coordinado bidentadamente y otro formando un puente con el segundo átomo metálico (Fig. 47).

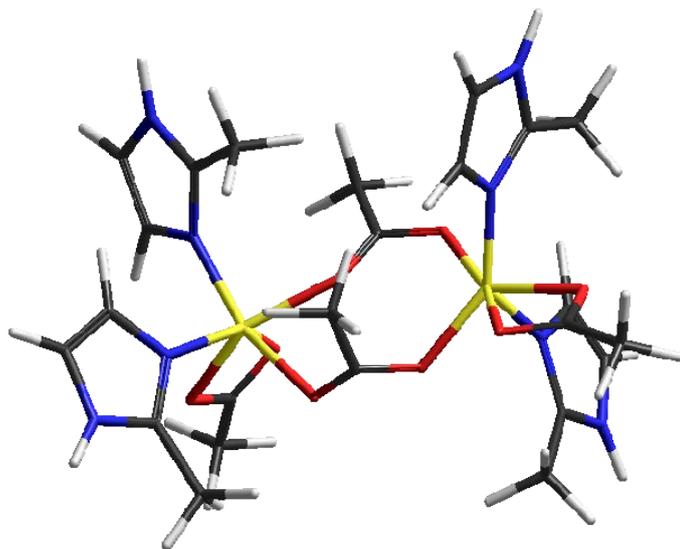


Figura 47. Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Cu}(2\text{-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$

5. COMPUESTO TETRANUCLEAR DE COBRE

A partir de la reacción del cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con 2-metilimidazol, se obtuvo un compuesto poco común que contiene cuatro átomos de cobre unidos a través de puentes de cloro. En la literatura correspondiente se ha encontrado que estructuras análogas de cobre realizan funciones biológicas importantes, razón por la cual he dedicado un capítulo especial al análisis de este compuesto.

5.1 ANTECEDENTES

La palabra “cúmulo” fue acuñada por el Dr. Frank Albert Cotton en 1960 para definir a compuestos que tienen un enlace metal-metal. Así, un cúmulo es un grupo de átomos metálicos directamente enlazados entre ellos, que dan lugar a un núcleo poliatómico que puede ser aislado o estar asociado con un número diverso de ligantes.⁵³ El cúmulo más pequeño consta de tres átomos que forman un triángulo, pero también es posible obtenerlos con un mayor número de átomos y en diversas estequiometrías, así mismo, se ha encontrado que los metales de transición y los del grupo principal tienden a formar estructuras voluminosas.⁵⁴

Los cúmulos se encuentran presentes en varios sistemas biológicos como la ferredoxina, que son proteínas formadas de hierro que transfieren electrones; la nitrogenasa, que se encarga de la fijación de nitrógeno o la óxido nitroso reductasa, que cataliza el paso final de la desnitrificación, es decir, la reducción de dos electrones de N_2O a N_2 .⁵³

Esta última enzima, la óxido nitroso reductasa (N_2OR), es un dímero en el que cada monómero consta de dos distintos dominios formados por segmentos contiguos de secuencias de aminoácidos: el amino terminal, la propela β y el carbonilo terminal con un pliegue de cupredoxina (Fig. 69).⁵²

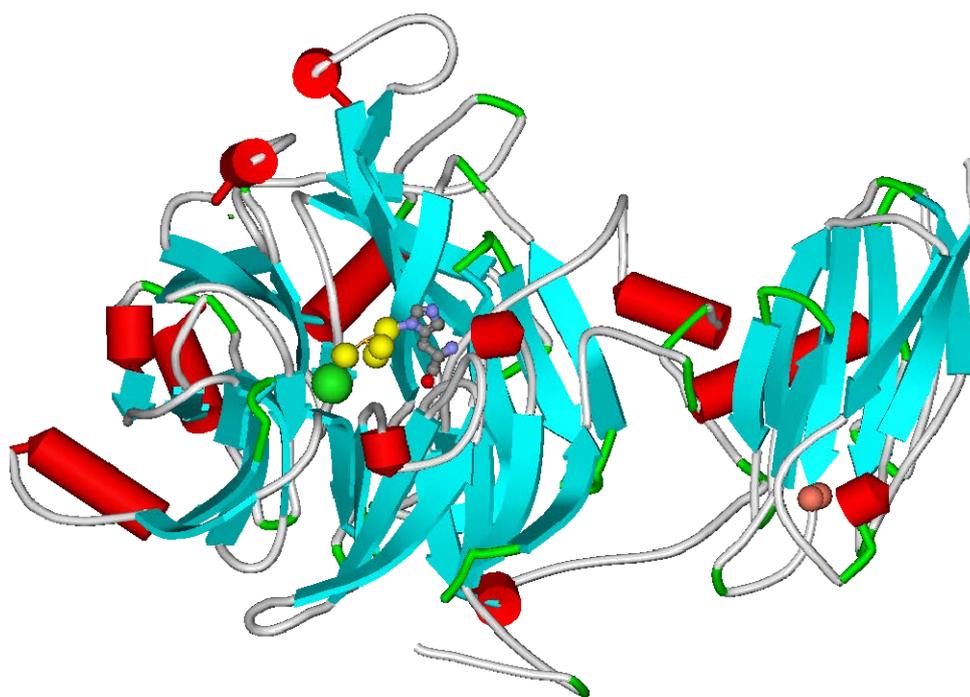


Figura 69. Dímero de la óxido nitroso reductasa

En el año 2000, Kieron Brown y colaboradores, publicaron un nuevo cúmulo presente en la enzima óxido nitroso reductasa (N_2OR) de la *Pseudomonas nautica* denominado “CuZ”. Este cúmulo es el centro catalítico de la enzima y consta de cuatro átomos de cobre coordinados por diez ligantes: 7 histidinas y 3 grupos hidroxilo.

En la figura 70, podemos observar que el Cu1 y Cu2 se encuentran enlazados a dos átomos de cobre, mientras que el Cu3 y Cu4 están enlazados a tres átomos de cobre. Los átomos de Cu1, Cu2 y Cu3 tienen cada uno de ellos dos histidinas

coordinadas y el Cu4 sólo tiene una (His₄₃₇), ya que la segunda histidina es sustituida por un grupo OH⁻(1). Un segundo ion OH⁻(2) está unido al Cu1 y el tercero OH⁻(3) está enlazado al Cu3 y al Cu4. El centro del CuZ adopta una geometría de tetraedro distorsionado, porque la distancia Cu1-Cu3 y Cu1-Cu4 es en promedio de 3.1 Å, mientras que la del Cu2-Cu3 y Cu2-Cu4 es de sólo 2.5 Å. Esta asimetría puede deberse a que los grupos hidroxilo están coordinados a los centros metálicos. El par Cu1-Cu2 está unido a través de un hidroxilo al igual que el par Cu3-Cu4, en ambos casos, sólo el Cu1 y Cu4, respectivamente, están unidos a un OH⁻ adicional. Esta distorsión también puede deberse a los diferentes estados de oxidación que tienen los metales cuando esta enzima no está completamente reducida.

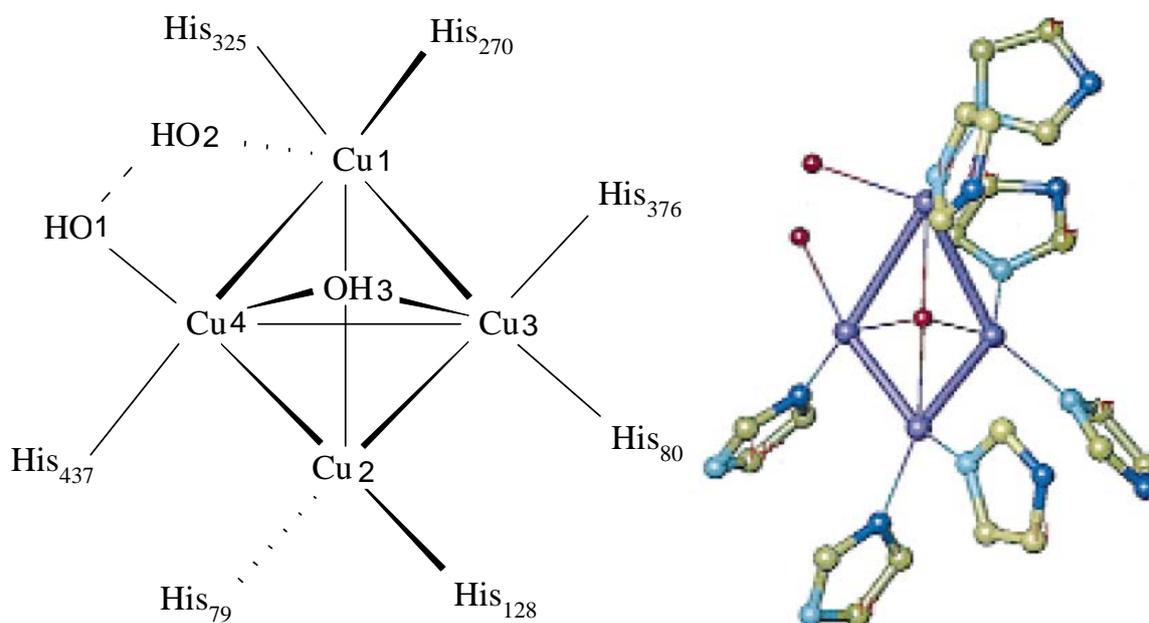


Figura 70. Representaciones esquemáticas del centro de CuZ con sus ligantes

En el Cu1 y Cu4 se encuentran unidas la His270 y la His437, respectivamente, que pertenecen al *loop* localizado en la parte superior del dominio de la propela, y las cinco histidinas restantes (His79, His80, His128, His325, His376) pertenecen a la hebra de la hoja. En la figura 71 se encuentra la representación de la cinta del dominio de la propela con los siete ligantes de histidina.

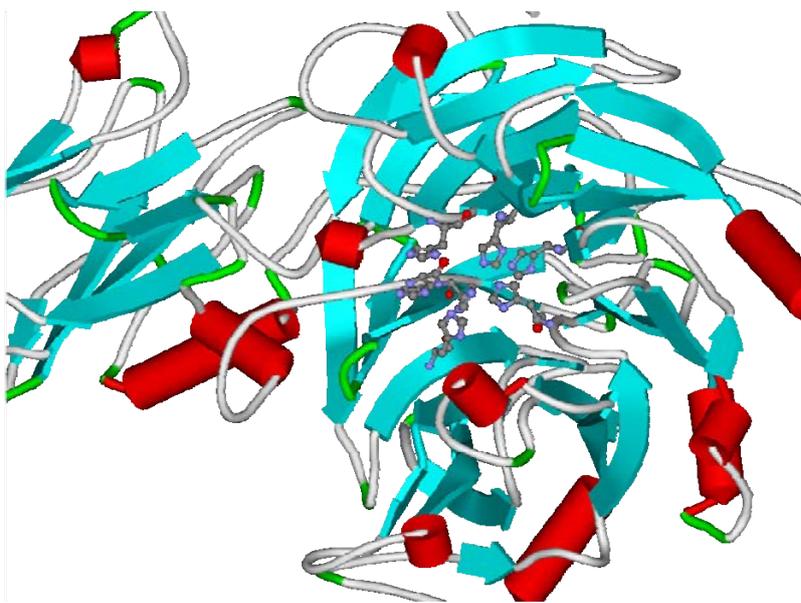


Figura 71. Representación de la cinta del dominio de la propela

Existen otras estructuras análogas a los cúmulos en las cuales los átomos metálicos no están unidos entre sí. En algunos casos estos átomos que sirven de unión pueden ser halógenos o átomos de oxígenos entre otros, éste es el caso de la estructura publicada por Bukowska-Strzyzewska con bencimidazol⁵³ y el compuesto que se presentará a continuación.

5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

El compuesto derivado de metilimidazol se obtuvo a través de la reacción previamente descrita en el capítulo 3, sección 3.3 y su tratamiento posterior se encuentra en el apartado 3.3.3 inciso a. Los resultados obtenidos de la difracción de rayos-X de monocristal se analizarán en esta sección.

La molécula $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\text{Cl}_6\text{O}]$ contiene cuatro centros de cobre(II), cada átomo metálico se encuentra puentado a otro por un átomo de cloro, además, están presentes cuatro moléculas de ligante 2-miz, cada una de ellas coordinada a un átomo de cobre y, finalmente, tres moléculas de metanol se encuentran fuera de la esfera de coordinación. La numeración que se utilizará en el desarrollo de este capítulo se presenta en la figura 72.

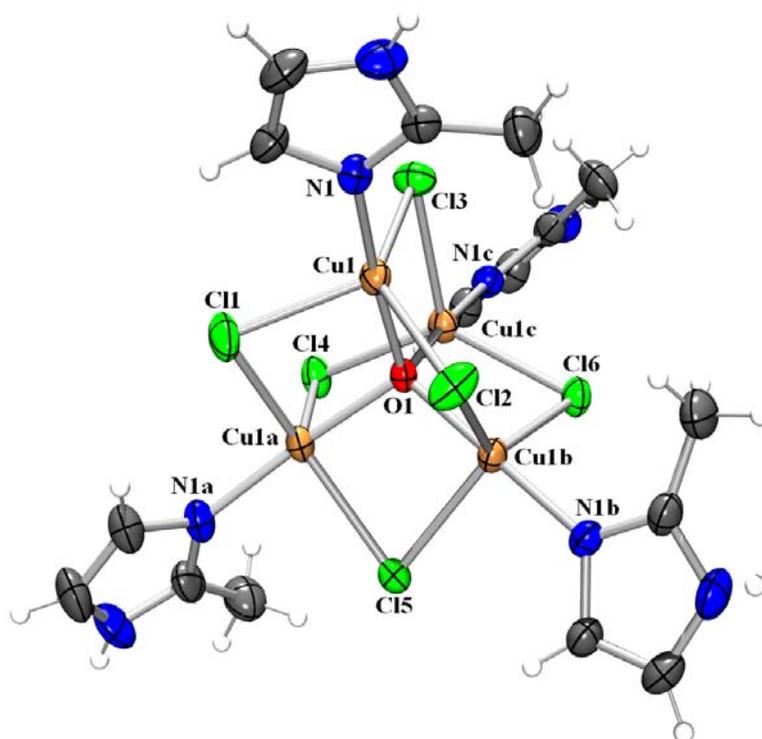


Figura 72. Estructura del compuesto tetranuclear de cobre con la numeración a utilizar

5.2.1 Centros de cobre

Se iniciará el análisis de la molécula a partir del poliedro que forman los iones de cobre. La geometría de cada uno de éstos es de bipirámide trigonal con átomos de oxígeno y nitrógeno en posición axial, y tres cloros en el plano ecuatorial (Fig. 73). Las distancias del átomo de cobre a cada cloro ecuatorial varían en promedio 0.05 Å, lo cual las hace significativamente diferentes una de la otra, por ejemplo, Cu1B-Cl2 2.3728(11), Cu1B-Cl6 2.3902(10) y Cu1B-Cl5 2.4605(10) (Tabla 21). Así mismo, podemos observar que los ángulos que se forman entre los centros de cobre y los cloros Cl-Cu-Cl, son diferentes al ángulo ideal esperado de 120°. Al igual que el comportamiento discutido para las distancias, se observa una variación sistemática de los ángulos, dando lugar a tres intervalos diferentes 104 – 108°, 110 – 115° y 130 – 137°.

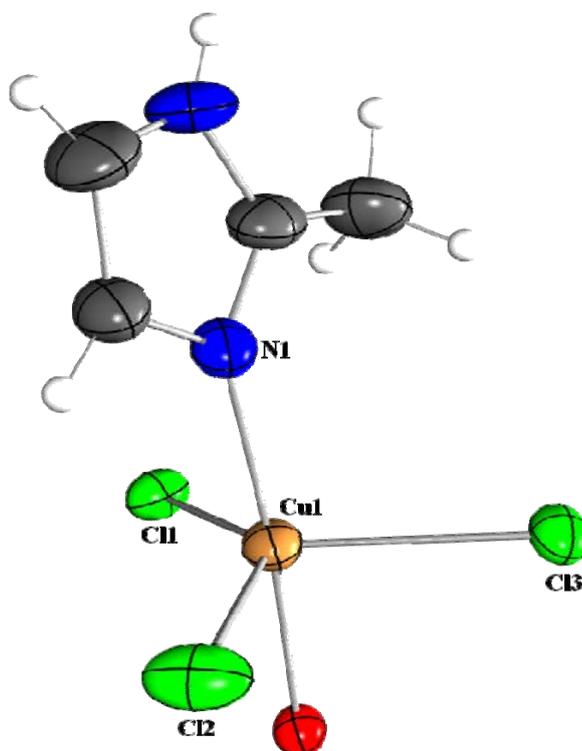


Figura 73. Centro de cobre donde se observa la geometría de bipirámide trigonal

Por otro lado, el ángulo ideal para los átomos situados en posición apical O-Cu-N es de 180° pero, como se puede observar en la tabla 22, se presenta una compresión en dos de ellos: O(1)-Cu(1)-N(1) $174.48(12)^\circ$ y O(1) Cu(1A) N(1A) $174.64(13)^\circ$, sin embargo en O(1) Cu(1C) N(3C) y en O(1) Cu(1B) N(1B) la distorsión es menor.

De lo anterior, podemos concluir que la geometría alrededor de cada uno de los átomos de cobre es de una bipirámide trigonal distorsionada.

Tabla 21. Distancias de enlace seleccionadas (Å) para los centros de cobre y oxígeno

Cu(1) O(1)	1.906(2)	Cu(1B) N(1B)	1.946(3)
Cu(1) N(1)	1.940(3)	Cu(1B) Cl(2)	2.3728(11)
Cu(1) Cl(3)	2.3635(11)	Cu(1B) Cl(6)	2.3902(10)
Cu(1) Cl(1)	2.4190(11)	Cu(1B) Cl(5)	2.4605(10)
Cu(1) Cl(2)	2.4936(12)	Cu(1C) O(1)	1.908(2)
Cu(1A) O(1)	1.920(2)	Cu(1C) N(3C)	1.941(3)
Cu(1A) N(1A)	1.949(3)	Cu(1C) Cl(4)	2.3963(10)
Cu(1A) Cl(1)	2.3785(11)	Cu(1C) Cl(6)	2.4348(10)
Cu(1A) Cl(5)	2.4295(11)	Cu(1C) Cl(3)	2.4711(11)
Cu(1A) Cl(4)	2.4956(11)		
Cu(1B) O(1)	1.923(2)		

Tabla 22. Ángulos seleccionados de los centros de cobre (°)

O(1) Cu(1) N(1)	174.48(12)
O(1) Cu(1) Cl(3)	86.36(8)
N(1) Cu(1) Cl(3)	95.31(10)
O(1) Cu(1) Cl(1)	85.73(7)
N(1) Cu(1) Cl(1)	98.27(10)
Cl(3) Cu(1) Cl(1)	115.23(5)
O(1) Cu(1) Cl(2)	81.90(8)
N(1) Cu(1) Cl(2)	93.39(10)
Cl(3) Cu(1) Cl(2)	137.91(4)
Cl(1) Cu(1) Cl(2)	104.06(5)
O(1) Cu(1A) N(1A)	174.64(13)
O(1) Cu(1A) Cl(1)	86.59(8)
N(1A) Cu(1A) Cl(1)	94.17(11)
O(1) Cu(1A) Cl(5)	83.98(8)
N(1A) Cu(1A) Cl(5)	91.87(11)
Cl(1) Cu(1A) Cl(5)	136.70(5)
O(1) Cu(1A) Cl(4)	83.17(8)
N(1A) Cu(1A) Cl(4)	101.54(11)
Cl(1) Cu(1A) Cl(4)	109.20(5)
Cl(5) Cu(1A) Cl(4)	111.44(4)

O(1) Cu(1B) N(1B)	179.42(12)
O(1) Cu(1B) Cl(2)	84.88(8)
N(1B) Cu(1B) Cl(2)	95.62(10)
O(1) Cu(1B) Cl(6)	84.52(7)
N(1B) Cu(1B) Cl(6)	94.93(10)
Cl(2) Cu(1B) Cl(6)	130.72(4)
O(1) Cu(1B) Cl(5)	83.07(8)
N(1B) Cu(1B) Cl(5)	96.96(10)
Cl(2) Cu(1B) Cl(5)	115.61(4)
Cl(6) Cu(1B) Cl(5)	110.60(4)
O(1) Cu(1C) N(3C)	176.00(12)
O(1) Cu(1C) Cl(4)	86.18(7)
N(3C) Cu(1C) Cl(4)	96.72(10)
O(1) Cu(1C) Cl(6)	83.59(7)
N(3C) Cu(1C) Cl(6)	92.41(10)
Cl(4) Cu(1C) Cl(6)	134.00(4)
O(1) Cu(1C) Cl(3)	83.30(8)
N(3C) Cu(1C) Cl(3)	98.35(10)
Cl(4) Cu(1C) Cl(3)	108.06(4)
Cl(6) Cu(1C) Cl(3)	115.02(4)

5.2.2 Oxígeno central

En cuanto al átomo central de oxígeno, sus distancias a los átomos metálicos se presentan en la tabla 21. Respecto a dichas distancias, podemos observar que son bastante regulares entre ellas (1.90 – 1.92 Å), así mismo, los ángulos se encuentran cercanos al esperado, que es de 109° para un tetraedro (tabla 23). Con lo anterior, podemos ver que la geometría alrededor del átomo de oxígeno es tetraédrica (Td) (Fig. 74).

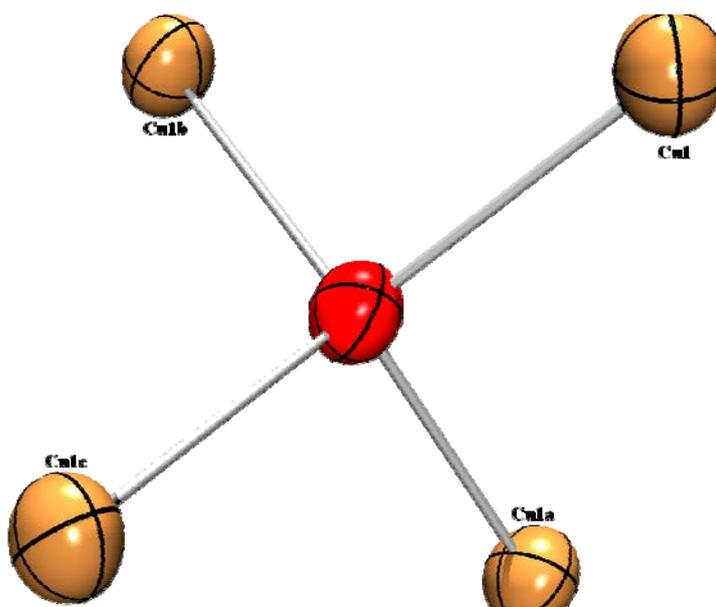


Figura 74. Imagen del centro de oxígeno con geometría tetraédrica enlazado a los centros de cobre

Tabla 23. Ángulos seleccionados del átomo de oxígeno

Cu(1) O(1) Cu(1C)	109.88(13)
Cu(1) O(1) Cu(1 ^a)	107.54(11)
Cu(1C) O(1) Cu(1A)	110.11(12)
Cu(1) O(1) Cu(1B)	109.53(12)
Cu(1C) O(1) Cu(1B)	110.14(11)
Cu(1A) O(1) Cu(1B)	109.60(13)

5.2.3 Celda unitaria

En la celda unitaria podemos ver tres diferentes interacciones de puente de hidrógeno. En dos de ellas interviene el átomo de cloro, una con el protón del metanol donde la distancia entre estos dos átomos Cl...O es 3.188 Å y la otra es con el protón del nitrógeno imidazólico donde la distancia Cl...N es 3.208 Å. Finalmente, la tercera interacción es entre el oxígeno del disolvente y el protón del nitrógeno del anillo con una distancia N...O de 2.503 Å (Fig. 75).

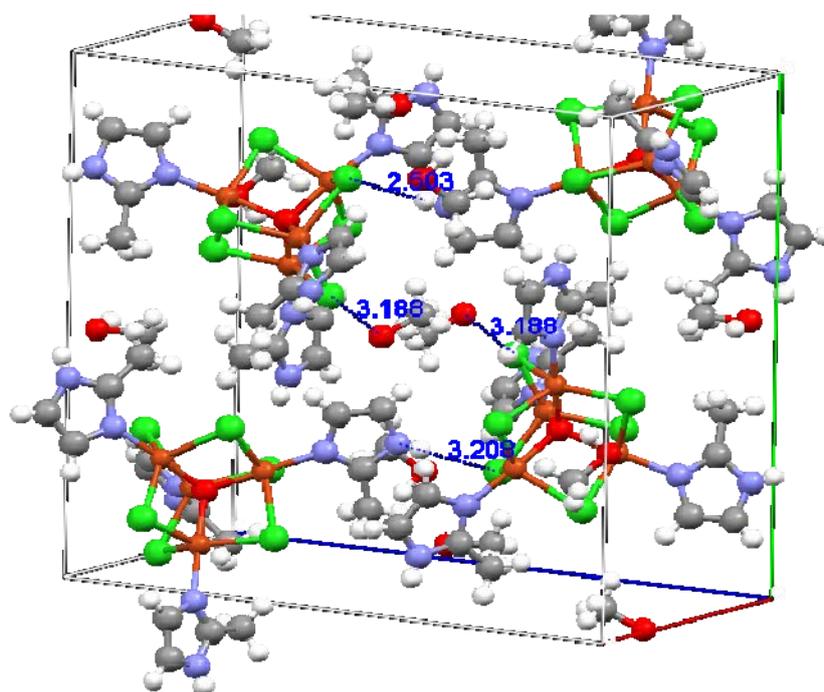


Figura 75. Celda unitaria del compuesto $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\text{Cl}_6\text{O}] \cdot 3(\text{CH}_3\text{OH})$

Respecto al empaquetamiento de las moléculas en la celda, se puede apreciar que es compacto (2.073 mg/m^3).

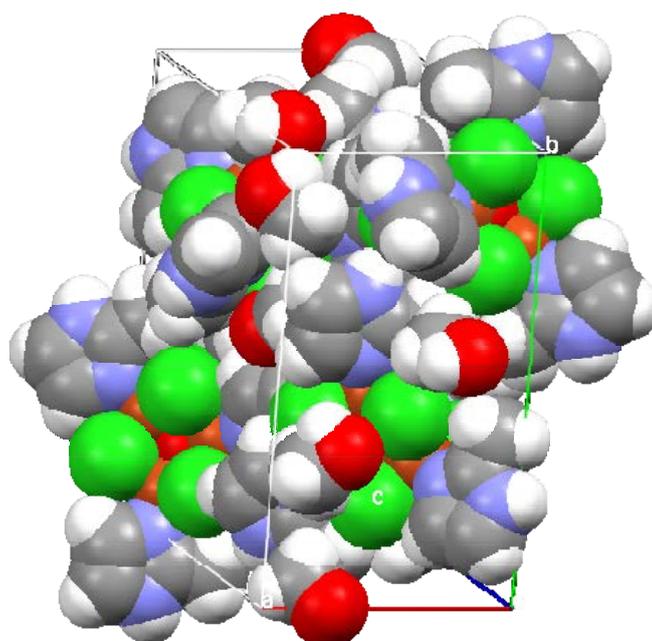


Figura 76. Empaquetamiento en la celda

Mientras que el arreglo en la red cristalina es bidimensional en el plano (c b), como se observa en la figura 77.

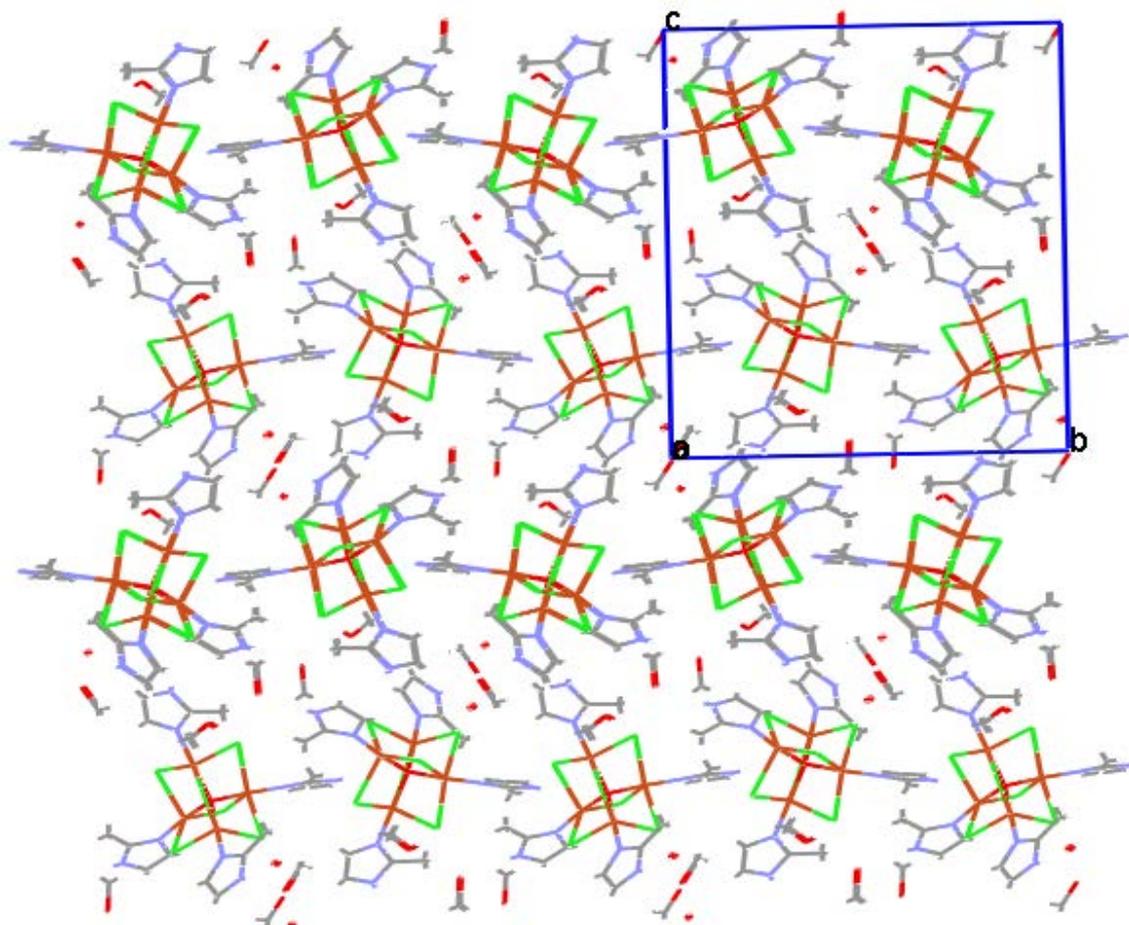


Figura 77. Arreglo en la red cristalina

En el 1991 Bukowska-Strzyzewska⁵³ y colaboradores sintetizaron $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_4] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, que consiste en una estructura análoga a la estudiada en este trabajo, que contiene bencimidazol como ligante (Fig. 78). Se puede observar una gran semejanza entre ambos compuestos como lo es la distorsión en los átomos de cobre, la regularidad en el átomo de oxígeno y las interacciones con el disolvente⁵⁴.

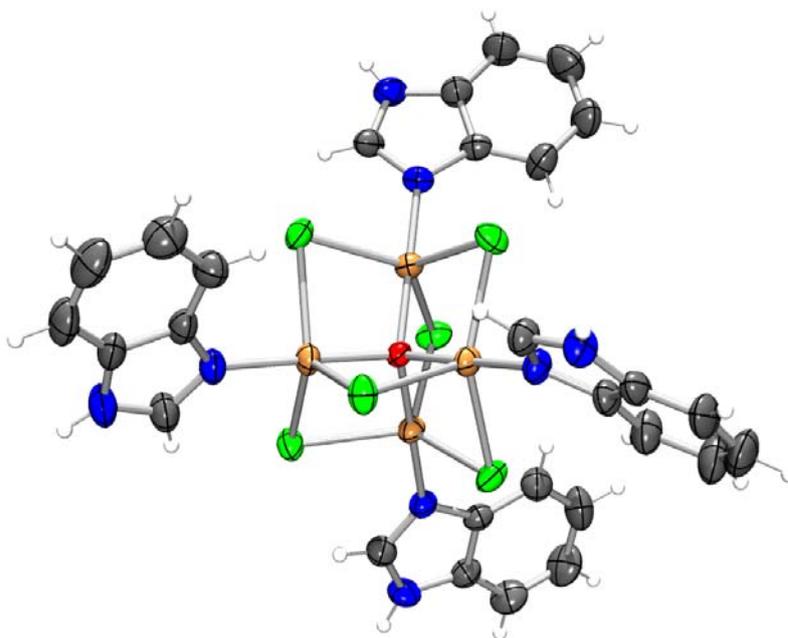


Figura 78. Estructura del compuesto $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_4] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Finalmente, cabe mencionar que el cristal del compuesto imidazólico, al perder el disolvente se descompone, obteniéndose un polvo café. Se propone que las interacciones que tiene el compuesto tetranuclear con el metanol le dan estabilidad al cristal, cuando éste decae (pierde disolvente) se obtiene el compuesto amorfo. Debido al interés y la importancia de esta molécula, se requerirá realizar un mayor número de estudios como posible modelo para centros multinucleares de cobre.

Tabla 24. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\text{Cl}_6\text{O}]\cdot 3(\text{CH}_3\text{OH})$

Fórmula Química	$\text{C}_{18} \text{H}_{30} \text{C}_{16} \text{Cu}_4 \text{N}_8 \text{O}_3$
Peso molecular (g/mol)	873.36
Tamaño del cristal (mm)	0.25 x 0.2 x 0.2
Tamaño y color del cristal	Prisma verde oscuro
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
a, [Å]	10.1870(10)
b, [Å]	17.7610(3)
c, [Å]	19.4182(4)
α , [°]	90
β , [°]	95.2280(10)
γ , [°]	90
Z	4
ρ (calculada) [mg/m ³]	2.073
μ [mm ⁻¹]	3.611
F(000)	2180
Intervalo de θ [°]	3.59 - 27.47
Temperature [K]	293(2)
Reflexiones colectadas	40346
Reflexiones independientes	7984
Reflexiones observadas [$>2\sigma$]	5501
R (interna)	0.0877
Goof	1.005
R final [σ]	0.0401
wR2 final	0.0786
Respuesta maxima [e/Å ⁻³]	0.455

CONCLUSIONES

1. Las características que presenta el ligante son, en primer lugar, el carácter básico del nitrógeno capaz de donar su par electrónico a un ácido de Lewis, además, cuenta con un sustituyente electrodonador que le da estabilidad a la molécula cuando se encuentra coordinada, finalmente, el tamaño del ligante minimiza el impedimento estérico.
2. Lo anterior, favorece que haya una coordinación fuerte del nitrógeno al ion metálico, lo que se observa en los altos puntos de fusión o descomposición de la mayoría de los compuestos a excepción de $[\text{Cu}(2\text{-miz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(2\text{-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Co}(2\text{-miz})_5]\text{Br}_2$.
3. Debido a lo poco voluminoso del ligante se coordinaron hasta seis moléculas de ligante a un centro metálico; esto último se favorece con relaciones estequiométricas 1:4 y se observa claramente en los derivados de halogenuro.
4. Con los halogenuros en la relación estequiométrica 1:2 se obtuvieron compuestos con geometrías tetraédricas de cobalto(II) y cobre(II): $[\text{Co}(2\text{-miz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(2\text{-miz})_3\text{Br}]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(2\text{-miz})_2\text{Br}_2]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$
5. Con los halogenuros (cloruro y bromuro) en la relación estequiométrica 1:4 para los tres metales (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) se obtuvieron compuestos con un número de coordinación de cinco con dos geometrías, bipirámide trigonal: $[\text{Co}(2\text{-miz})_5]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(2\text{-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ y pirámide de base cuadrada: $[\text{Ni}(2\text{-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(2\text{-miz})_5]\text{Cl}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(2\text{-miz})_4\text{Br}]\text{Br}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(2\text{-miz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$.

6. Únicamente con bromuro de níquel en relación estequiométrica 1:2 se obtuvo un centro metálico con geometría octaédrica, ya que este metal estabiliza más esta geometría.
7. En la relación 1:2 y 1:4 con nitrato de cobalto(II) y níquel(II) se obtuvieron los compuestos $[\text{Co}(\text{2-miz})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2]$, la geometría de los iones metálicos fue octaédrica. El compuesto de cobre $[\text{Cu}(\text{2-miz})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ únicamente se obtuvo en la relación 1:4 y presentó una geometría similar.
8. Los compuestos obtenidos a partir de los acetatos en una relación estequiométrica 1:2 y 1:4 presentaron diferentes formas de coordinación del acetato hacia el ion metálico, de manera monodentada ($[\text{Ni}(\text{2-miz})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), como quelato ($[\text{Co}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$) y como puente ($[\text{Ni}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y $[\text{Cu}(\text{2-miz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$). Todos ellos presentan una geometría octaédrica.
9. El compuesto polinuclear de cobre(II) $[\text{Cu}_4(\text{2-miz})_4\text{Cl}_6\text{O}]$, presenta características estructurales que permiten investigar sus propiedades como posible modelo de la enzima oxido nitroso reductasa. Cada cobre presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, formada por tres átomos de cloro, un átomo de oxígeno y una molécula del ligante 2-metilimidazol. El oxígeno central tiene una geometría tetraédrica Td formada por cuatro átomos de cobre. La reacción ha sido reproducible y se requerirán más estudios para conocer su actividad biológica y tener mayor información sobre sus propiedades físicas y químicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. W. Kaim, B. Schwederski. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1994, pp. 15-16.
2. M. J. Kendrick. *Metals in Biological Systems*. Ellis Horwood, Inglaterra, 1992, p. 11.
3. Op. at. p. 73.
4. W. Kaim, B. Schwederski. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1994, p. 46.
5. M. J. Kendrick. *Metals in Biological Systems*. Ellis Horwood, Inglaterra, 1992, p. 12.
6. W. Kaim, B. Schwederski. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1994, p. 40.
7. Op. at. p. 54.
8. a) M. J. Kendrick. *Metals in Biological Systems*. Ellis Horwood, Inglaterra, 1992, p.150. b) H-S. Tseng, M-Y. Ku, T-S. Kuo, W-Z Lee *J. Biol. Inorg. Chem* 12 (2007) S156
9. W. Kaim, B. Schwederski. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1994, pp. 172-173.
10. M. J. Kendrick. *Metals in Biological Systems*. Ellis Horwood, Inglaterra, 1992, p. 151.
11. A. C. Joussef, A. S. Ceccato, A. J. Bortoluzzi, M. A. de Brito, S. M. Drechsel *Acta Crystallogr.* E57 (2001) m224.

12. H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T.N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne. The Protein Data Bank Internet, 28 de junio de 2007. Disponible en: <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>
13. W. Kaim, B. Schwederski. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1994, pp. 188, 190.
14. E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin *Chem. Rev.* 96 (1996) 2563.
15. J. L. Stephen, M. B. Jeremy. *Principles of Bioinorganic Chemistry*. University Science Books, EEUU, 1994, pp. 3, 4.
16. M. Hvastijová, J. Kozisek, J. Kohout *Transit. Met. Chem.* 20 (1995) 276.
17. M. Hvastijová, R. Boca, J. Kohout, L. Jäger, I. Císarová, J. Kozisek *Inorg. Chem. Acta.* 343, (2003), 217.
18. F. Akhtar, F. Hug, A. C. Skapski *J. Chem. Soc. Dalton* 1 (1971) 2147.
19. A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White *Aust. J. Chem.* 34 (1981) 2113.
20. M. Hvastijová, J. Kohout, J. Kozisek, L. Jäger, J. García *Polyhedron* 19 (2000) 1021.
21. K. M. Barkigia, M. W. Renner, M. O. Senge, J. Fajer *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 2173.
22. G. J. M. Ivarsson *Acta Chim. Scandinavica.* A33 (1979) 323.
23. S. J. Liu, R. J., Wang, C. C. Su *Acta Crystallogr.* E58 (2002) m554.
24. A. M. Atria, P. Cortés, T. Garland, R. Baggio *Acta Crystallogr* E59 (2003) m1075.
25. V. Langer, E. Scholtzová, D. Gyepesová, M. Kohútová, A. Valent *Acta Cryst.* E60 (2004) m129.

26. C. Navarro-Ranninger, S. Martínez-Carrera, S. García-Blanco *Acta Cryst.* C39 (1983) 188.
27. E. Elkaim, K. Tanaka, P. Coppens, W. Robert Scheidt *Acta Cryst.* B43 (1987) 457.
28. F. L. Phillips, F. M. Shreeve, A. C. Skapski *Acta Cryst.* B32 (1976) 687.
29. T. Soma, T. Iwamoto *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1849.
30. A. W. Xu, C. Y. Su, Z. F. Zhang, Y. P. Cai, C. L. Chen *New J. Chem* 25 (2001) 479.
31. S. G. Baca, I. G. Filippova, N. V. Gerbeleu, Y. A. Simonov, M. Gdaniec, G. A. Timco, O. A. Gherco, Y. L. Malaestean *Inorg. Chim. Acta* 344 (2004) 109.
32. O. V. Koval'chukova, N. E. Kuz'mina, B. E. Zaitsev, S. B. Strashnova, K. K. Palkina, D. A. Nauk *Proc. Nat. Acad. Sci. USSR* 386 (2002) 645.
33. Arokor Holdings Inc. Chemical Land21, 2 de Julio de 2007. Disponible en: <http://www.chemicalland21.com/arokorhi/industrialchem/organic/2-METHYLIMIDAZOLE.htm>
34. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. National Institutes of Health. NTP TR 516. NIH Publication No. 05-4456.
35. Alan R. Katritzky. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*. Volumen 5, Parte 6, Pergamon Press, Londres, 1984, p. 469.
36. Op. at. p. 473.
37. Op. at. p. 489.
38. M. M. Cordes, J. L. Walter *Spectrochim. Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 24 (1968) 1421.
39. Alan R. Katritzky. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*. Volumen 5, Parte 6, Pergamon Press, Londres, 1984. p. 358.

40. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 5 de marzo de 2007. Disponible en: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>
41. Base de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC) v. 1.9. Consultada el día 27 de junio de 2007.
42. C. H. Gorbitz, J. Husdal *Acta Chem. Scand.* 50 (1996) 796.
43. J. Fuller, R. T. Carlin, L. J. Simpson, T. E. Furtak *Chem. Mater* 7 (1995) 909.
44. J. Fuller *Z. Kristallogr.* 211 (1996) 125.
45. K. Nakamoto, *Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry* en *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, Inc., N.Y., EEUU, 1997, p. 188.
46. A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, N.Y., EEUU, 1986.
47. M. Ciampolini, N. Nardi *Inorg. Chem.* 5[1] (1966) 41.
48. E. D. McKenzie *J. Chem. Soc. A* (1970) 3095.
49. a) K. Nakamoto, *Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry* en *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds*. John Wiley & Sons, Inc., N.Y., EEUU, 1997, p. 60. b) J. Montes-Ayala, E. O. Rodriguez, S. E. Castillo-Blum, S. Bernès, N. Barba-Behrens *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 1676.
50. G. González-Moraga. *Cluster Chemistry. Introduction to the Chemistry of Transition Metal and Main Group Element Molecular Cluster*. Springer-Verlang. Alemania. 1993. p. 54.
51. J. E. Huheey. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4a, Harper Collins, EEUU, 1993, p.108.

52. K. Brown, M. Tegoni, M. Prudêncio, A. Pereira, S. Besson, J. Moura, I. Moura, C. Cambillau *Nature Structural Biology* 7 (2000) 191.
53. A. Tosik, M. Bukowska-Strzyewska, J. Mrozinski *J. Coord. Chem.* 24 (1990) 113.
54. Y. Q. Zhang, D. J. Xu, J. R. Su *Acta Cryst.* E59 (2003) m919.