

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química

Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con el ácido 2- β (1*H*-bencimidazolil) propiónico.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIOLÓGICO

PRESENTA:

OLIVER DANIEL WALLS FLORES

México, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

<i>Presidente</i>	<i>Prof. Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens</i>
<i>Vocal</i>	<i>Prof. Dr. Alberto Alarcón Díaz.</i>
<i>Secretario</i>	<i>Prof. Dra. Silvia Elena Castillo Blum</i>
<i>1er suplente</i>	<i>Prof. Dr. Armando Marín Becerra</i>
<i>2do suplente</i>	<i>Prof. Dr. Jesús Gracia Mora</i>

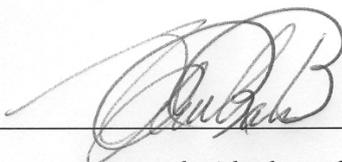
Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica

División de Estudios de Posgrado

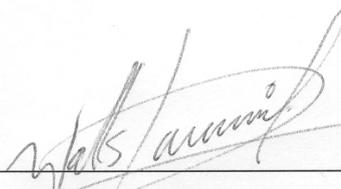
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesora



Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Sustentante



Oliver Daniel Walls Flores

Dedico esta tesis a:

Mi madre que ha dado y sacrificado todo
por mi bienestar y seguridad.

Te amo ma.

Agradecimientos

A la UNAM, por darme la oportunidad de tener logros académicos.

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

A la Biol. Patricia Fierro por su paciencia y su apoyo técnico.

A la Dra. Silvia Castillo Blum y al Dr. Alberto Alarcón Díaz por su apoyo en la revisión de la tesis.

Al Dr. Herbert Höpfl Bachner por la realización y solución de la estructura de rayo-X.

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

A la Q. Margarita Portillo y la Q. Elvia del Socorro Reynoso por la obtención de los termogramas para este trabajo.

A la QFB Nayeli López Balbiaux y al QFB Victor Lemus Neri por realizar los análisis elementales.

Al CINVESTAV, por la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear.

Al programa No. 127 de la Facultad de Química por el apoyo económico para la realización de este proyecto de investigación.

Al Dr. Horacio López Sandoval y a la Dra. Fabiola Téllez por su apoyo y consejo académico para la buena realización de mi tesis.

Y al resto de los compañeros y amigos del laboratorio 211 y 214.

A mi familia por ser siempre un impulso aliciente para ser mejor persona cada día.

A mis amigos y compañeros de vida que me han acompañado desde la secundaria.

A mis amigos de la facultad que sin ellos el camino hubiera sido duro y complicado.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	V
ABREVIATURAS.....	VI
RESUMEN.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	11
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	13
LIGANTE.....	26
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.....	37
COMPUESTOS TRINUCLEARES DE COBRE(II).....	63
CONCLUSIONES.....	83
BIBLIOGRAFÍA.....	85
ANEXOS.....	89

Abreviaturas

bz	bencimidazol
2Hbzpr	ácido β (1 <i>H</i> -bencimidazolil) propiónico
2bzpr	β (1 <i>H</i> -bencimidazolil) propionato
DMG	dimetilglioximato
Otdg	O-terbutil-dimetil-glioximato
Zn-SOD	Zinc-superóxido dismutasa
bisbzS	<i>bis</i> -bencimidazol-2-tiopropano

Resumen

En este trabajo de tesis se presentan los compuestos de coordinación obtenidos a partir del ácido β (1*H*-bencimidazolil) propiónico y diferentes sales de los metales Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Se sintetizaron y caracterizaron 12 compuestos, todos ellos diferentes a los publicados en la literatura; particularmente, se obtuvo la estructura cristalina de un compuesto trinuclear de cobre(II).

La caracterización de todos estos compuestos se realizó con las técnicas espectroscópicas y analíticas de infrarrojo, UV-vis-NIR, resonancia paramagnética electrónica, resonancia magnética nuclear, análisis elemental, termogravimetría, susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, y únicamente para el compuesto trinuclear de cobre, difracción de rayos-X.

A partir de las sales de cobalto(II) se obtuvieron tres compuestos: $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, los dos primeros con geometría tetraédrica y el último con geometría octaédrica.

A partir de las sales de cobre(II) se obtuvieron tres compuestos: $[\text{Cu}_3(\text{2bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_3(\text{2bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{Cu}_3(\text{2bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ y $[\text{Cu}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$, los tres primeros son compuestos trinucleares y el último un compuesto de coordinación con geometría octaédrica.

A partir de las sales de cinc(II) se obtuvieron tres compuestos: $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})_2\text{Cl}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})_2\text{Br}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{2bzpr})_2](\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y $[\text{Zn}(\text{2bzpr})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, todos ellos con geometría tetraédrica.

El ácido β (1*H*-bencimidazolil) propiónico, se coordina a través del nitrógeno bencimidazólico y del grupo carboxílico, comportándose como un ligante bidentado y debido a su tamaño y estabiliza geometrías tetraédrica, octaédrica y pirámide de base cuadrada.

Por lo anterior, la discusión de los resultados de este trabajo está organizada por el tipo de geometría que presenta cada metal; mientras que el compuesto trinuclear de cobre(II) se encuentra en un capítulo independiente para su mejor discusión.



Introducción



Uno de los conceptos más importantes dentro de la química, y probablemente uno de los más estudiados dentro de la química inorgánica, es el fenómeno de los compuestos de coordinación, el cual comenzó a ser descrito por Alfred Werner a principios del siglo XIX. La esencia de la teoría de coordinación propuesta por Werner radica en la interacción que existe entre un ion metálico con una molécula que dispone de átomos con pares de electrones libres denominados ligantes, el carácter del enlace metal-ligante y el arreglo geométrico del metal.¹ En la figura 1.1 se muestra como ejemplo la molécula de niacinamida, la cual posee dos átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno como posibles sitios de coordinación.

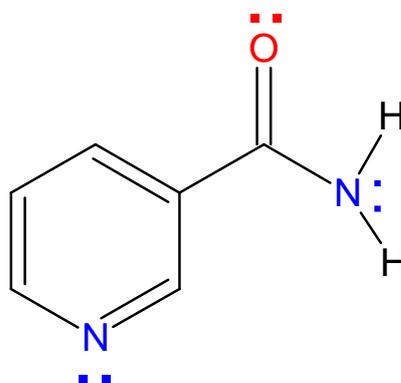


Figura 1.1. Niacinamida (Vitamina B₃). Molécula con átomos donadores de pares electrónicos.

Todos los metales de transición son capaces de formar compuestos de coordinación, sin embargo, no todos los metales de transición participan en los procesos existentes en los sistemas biológicos², y la rama de la química inorgánica que se dedica al estudio del papel que desempeñan en los seres vivos los metales es la bioinorgánica.³

La figura 1.2 muestra una representación de la tabla periódica en la que se han señalado en recuadros de color rojo los elementos esenciales, denominados así porque son necesarios para el correcto funcionamiento del metabolismo de los seres vivos.

1 H																	2 He																												
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																												
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																												
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	76 Re	78 Os	79 Ir	80 Pt	81 Au	82 Hg	83 Tl	84 Pb	85 Bi	86 Po	87 At	88 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Uue	110 Uun																																				
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																

Figura 1.2. Tabla periódica de los elementos.

Por lo tanto, de acuerdo con la figura 1.2 la química bioinorgánica se encarga, dentro de otras cosas, de analizar el papel bioquímico de los 26 elementos esenciales, de los cuales 10 son metales de transición. Para fines de este proyecto, sólo nos centraremos en los iones de cobalto, cobre y zinc, en estado de oxidación 2+.

1.1. Cobalto

El cobalto es un metal de transición perteneciente al grupo IXB y al periodo 3 de la tabla periódica, que tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^74s^2$. Representa únicamente 29 ppm de la corteza terrestre, lo que lo convierte en el elemento de la primera serie de transición menos abundante después del escandio. Desde el punto de vista bioquímico, sus estados de oxidación más relevantes son el Co^{3+} , Co^{2+} y Co^{1+} .³

El cobalto(II) es capaz de formar compuestos de coordinación con geometría octaédrica y tetraédrica con mucha facilidad, y en general no se oxida espontáneamente para originar cobalto(III). En la figura 1.1.1 se muestra un ejemplo de compuestos de coordinación con geometría octaédrica y otro con geometría tetraédrica.

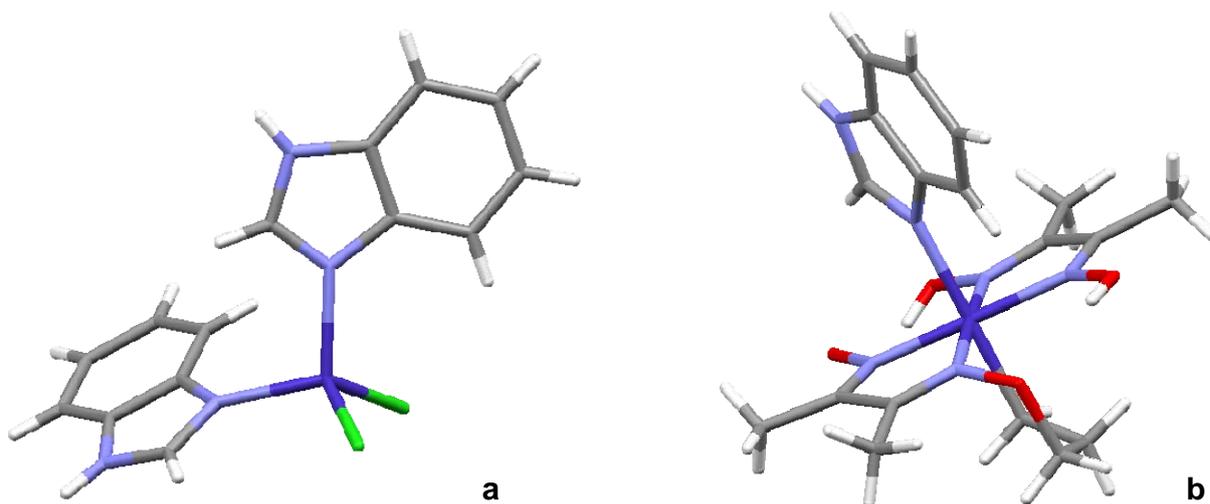


Figura 1.1.1. Estructura de dos compuestos de coordinación con cobalto(II): a) $[\text{Co}(\text{bz})_2\text{Cl}_2]$ geometría tetraédrica.²³ b) $[\text{Co}(\text{bz})(\text{DMG})_2(\text{Otdg})]$ octaédrica.¹⁷

El cobalto realiza funciones biológicas muy específicas y difíciles, así como otras más habituales que pueden hacer otros metales. Por lo que, las biomoléculas donde se ve implicado el cobalto se dividen en: enzimas que utilizan coenzimas derivadas de la vitamina B₁₂ (figura 1.1.2), como la metilmalonil-CoA mutasa, y el resto de metaloproteínas que contienen al metal, como la metionina aminopeptidasa.³

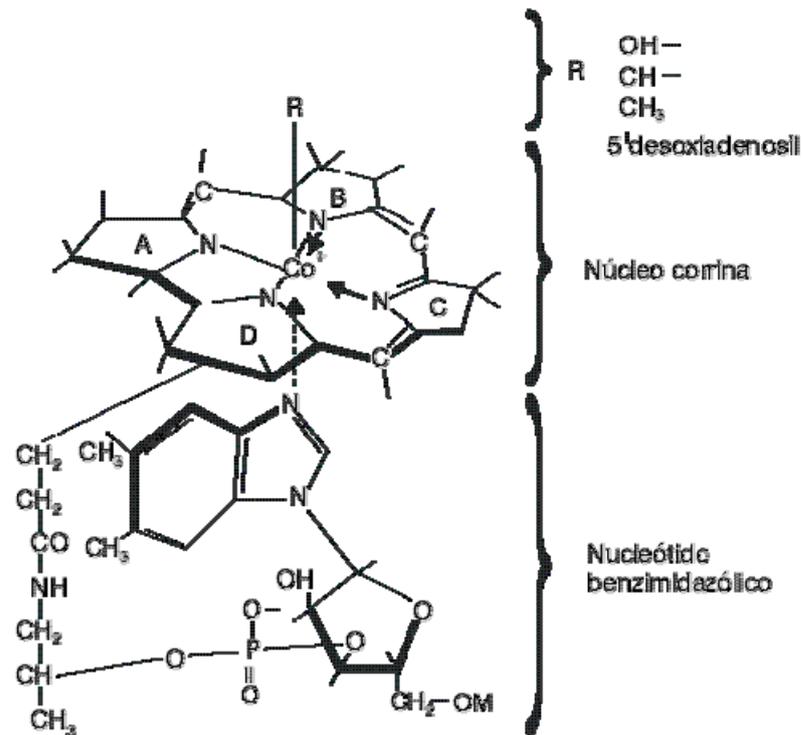


Figura 1.1.2. Estructura de la vitamina B₁₂.

1.2. Cobre

El cobre representa 68 ppm de la corteza terrestre, donde se encuentra fundamentalmente como sulfuro, óxido o carbonato. Forma junto con la plata y el oro, el grupo XI de la tabla periódica. Tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$. Los estados de oxidación más relevantes en medios biológicos son el cobre(I) (d^{10}) y el cobre(II) (d^9).

El Cu^{2+} es un ácido de Lewis, que puede formar numerosos compuestos, los más estables tienen números de coordinación 4, 5 y 6. Un ejemplo de lo anterior es el compuesto de coordinación mostrado en la figura 1.2.1, donde se observa que cada átomo de cobre(II) presenta una geometría de bipirámide trigonal con distorsión de tipo axial en cada uno de los centros metálicos.⁴

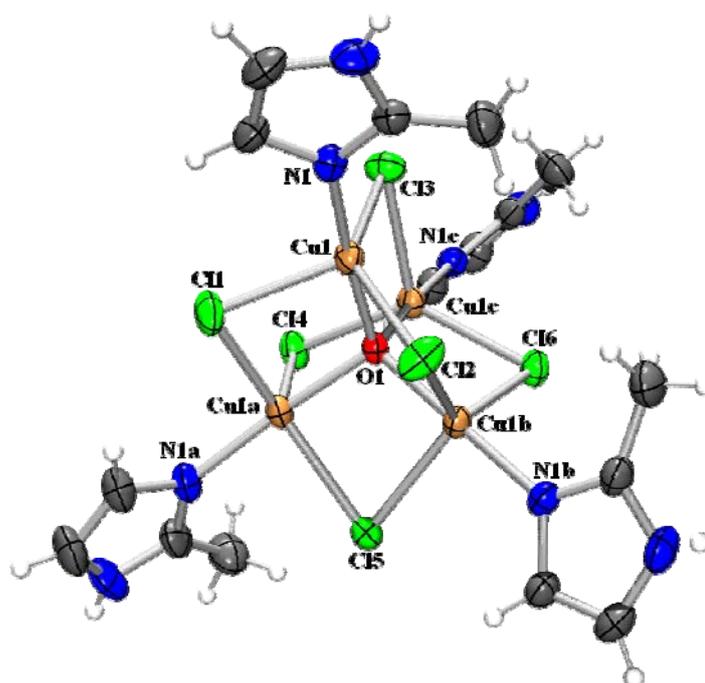


Figura 1.2.1. Estructura del compuesto $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_4] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.⁴

En los sistemas biológicos el cobre forma parte de numerosas proteínas y sus funciones están relacionadas fundamentalmente con la transferencia de electrones, como las plastocianinas o las azurinas, y con el transporte activo y metabolismo del dióxígeno, un ejemplo de este último es la ascorbato oxidasa (figura 1.2.2).⁵

Dada la complejidad de las metaloenzimas con cobre, se estableció una clasificación de acuerdo al centro activo que éstas presentan, la cual se muestra en la tabla 1.2.1.

Tabla 1.2.1. Clasificación de las biomoléculas de Cu de acuerdo a su centro metálico.

Tipo de Cu	Función (ejemplo)	Entorno del Cu
Tipo 1 (<i>mononuclear</i>)	Transporte de e^- (<i>plastocianina</i>)	
Tipo 2 (<i>mononuclear</i>)	Catálisis, redox (<i>Cu, Zn-SOD</i>)	
Tipo 3 (<i>dinuclear</i>)	Transporte de O_2 (<i>hemocianina</i>)	
Tipo (2+3) (<i>trinuclear</i>)	Transporte de e^- (<i>ascorbato oxidasa</i>) <i>Figura 1.2.2</i>	
Cu_A (<i>dinuclear</i>)	Transporte de e^- (<i>citocromo c oxidasa</i>)	
Cu-MT (<i>multinuclear</i>)	Regulación, almacenamiento, transporte [Cu-MT] de <i>Saccharomices cerevisiae</i>	

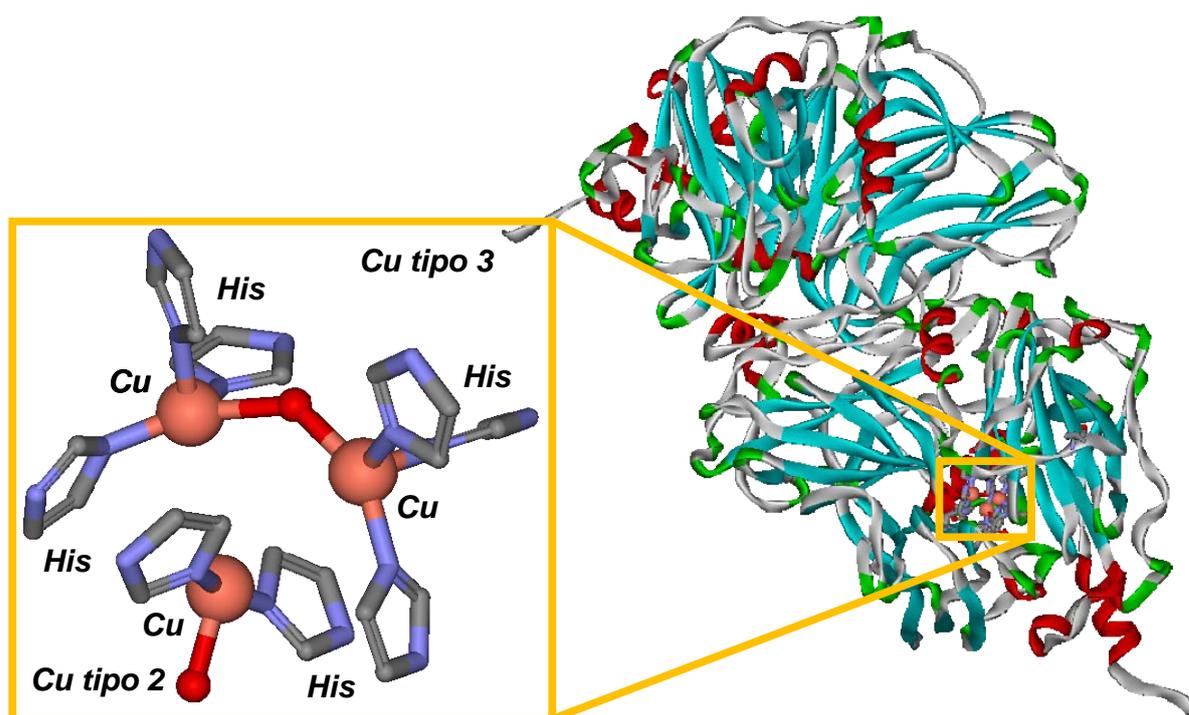


Figura 1.2.2. Centro activo de la ascorbato oxidasa procedente de *Cacubita pepo medullosa*.

La ascorbato oxidasa pertenece al grupo de las *oxidases azules de cobre* formado por enzimas que contienen uno o más centros de *Cu tipo 1* que se encuentra a 12 Å de un centro *trinuclear Cu(2+3)* que formalmente consiste en un *Cu tipo 2* y *Cu tipo 3*, aunque funciona como un centro catalítico distinto a como si se encontraran cada uno de ellos de forma independiente.

Los dos Cu, formalmente de tipo 3, están coordinados, cada uno, por tres residuos de histidina (*His*) y, adicionalmente, por un OH^- (o un O^{2-}) puente, lo que permite un acoplamiento antiferromagnético entre ambos. El cobre de tipo 2 está unido a dos residuos de *His* y un OH^- o (H_2O).^{3,5}

1.3. Cinc

El cinc, junto con el cadmio y el mercurio, se encuentra en el grupo XII de la tabla periódica. Tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$ y es el segundo elemento en abundancia entre los metales de transición. Representa 76 ppm de la corteza terrestre, donde se encuentra principalmente como ZnS , esfalerita, también denominada blenda de cinc.

En condiciones normales adopta un único estado de oxidación estable Zn^{2+} , por lo que no es de esperar que pueda intervenir en procesos biológicos redox directos; es decir, reacciones donde el cinc(II) cambie de estado de oxidación.

La química de coordinación de Zn^{2+} está dada por el hecho de que es un catión pequeño en tamaño (0.69 Å) y un ácido de Lewis. Su tamaño favorece los números de coordinación bajos y su carácter de ácido hace frecuentes las uniones con átomos donadores, sin importar si son duros o blandos³ (figura 1.3.1).

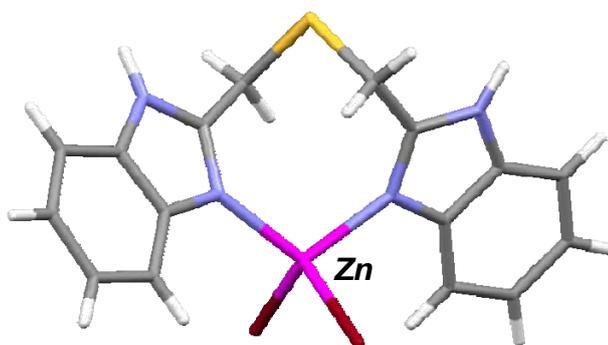


Figura 1.3.1. Estructura del $[\text{Zn}(\text{bisbzS})\text{Br}_2]$ el cual forma un anillo quelato de siete miembros.¹⁶

Desde el punto de vista bioquímico, el cinc(II) es un metal importante por diversas razones, que van desde su rol enzimático hasta sus funciones en la transcripción génica, pasando por su papel regulador en la neurotransmisión⁶ y en las defensas inmunológicas⁷. Por ello es un metal esencial para el crecimiento y desarrollo de todas las formas de vida.

El cinc puede desarrollar distintas funciones dependiendo de la enzima en la que se encuentra, estas pueden ser:

- i. *Catalítica*: Cuando el ion metálico está implicado directamente en la catálisis y su eliminación origina la pérdida de la actividad enzimática. La *carboxipeptidasa A* (CPA) se encuentra dentro de este grupo (figura 1.3.2.a).³
- ii. *Cocatalítica*: Cuando son necesarios dos o tres metales para que la enzima alcance su actividad completa y el cinc ocupa una posición dentro de un puente entre aminoácidos. Un ejemplo de estas enzimas es la *fosfatasa alcalina* (FA).
- iii. *Estructural*: Cuando el ion sólo es necesario para mantener la estructura terciaria y, frecuentemente, la cuaternaria de una enzima. Los dedos de cinc son el ejemplo de este grupo de enzimas (figura 1.3.2.b).³

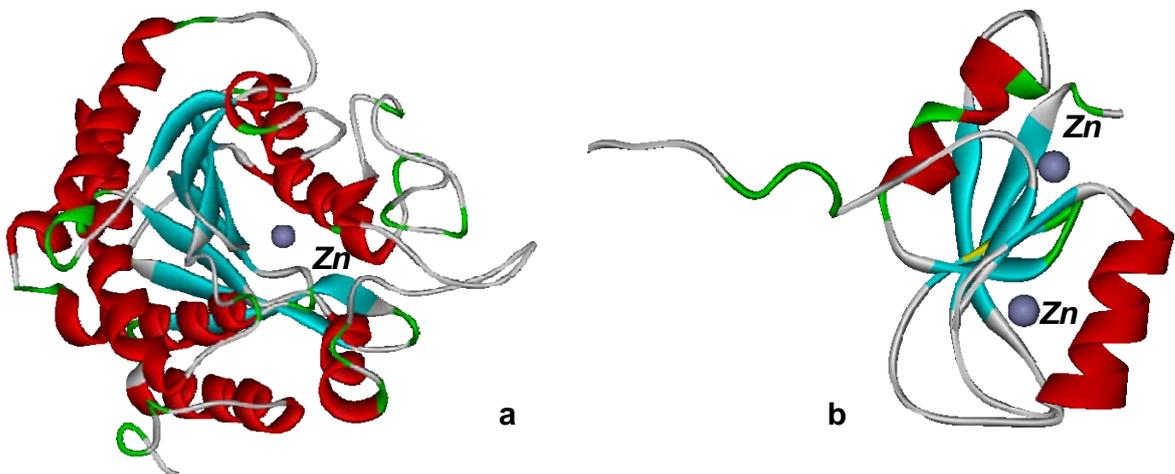


Figura 1.3.2. a) Estructura de la enzima carboxipeptidasa A de *Bos taurus*. b) Estructura de una región de los dedos de cinc obtenidos de células humanas.



Objetivos



Objetivo General

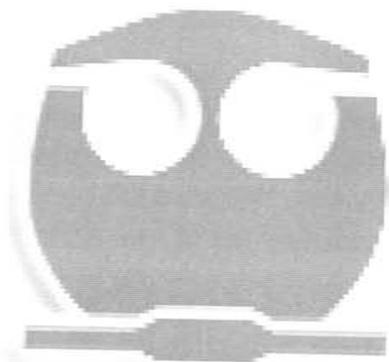
- Investigar la influencia en el ácido $\beta(1H\text{-bencimidazolil})$ propiónico (2Hbzpr) del sustituyente carboxílico en la posición 2 del bencimidazol y la manera de coordinarse con los iones metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , en la síntesis de los compuestos de coordinación.

Objetivos particulares.

- Estudiar las propiedades físicas y químicas del ácido $\beta(1H\text{-bencimidazolil})$ propiónico.
- Sintetizar los compuestos de coordinación utilizando el ácido $\beta(1H\text{-bencimidazolil})$ propiónico y las sales de cloruro, bromuro, nitrato, acetato de los iones metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .
- Caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, como son: análisis elemental, espectroscopia electrónica por medio de la técnica de reflectancia difusa, susceptibilidad magnética, resonancia paramagnética electrónica, resonancia magnética nuclear y termogravimetría, y difracción de rayos-X, de ser posible.
- Determinar los sitios de coordinación del ácido $\beta(1H\text{-bencimidazolil})$ propiónico.
- Analizar la geometría del ión metálico en cada uno de los compuestos de coordinación y sus propiedades magnéticas y espectroscópicas.



Desarrollo experimental



DESARROLLO EXPERIMENTAL

REACTIVOS

Las sales metálicas empleadas fueron: cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (*Merck*), cloruro de zinc (ZnCl_2), cloruro cúprico ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bromuro cúprico (CuBr_2), bromuro de zinc (ZnBr_2), bromuro de cobalto (CoBr_2), acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acetato cúprico ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato cúprico ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (*J.T. Baker Inc.*) Todas las sales fueron de grado analítico.

El disolvente empleado para todas las reacciones fue una mezcla de acetato de etilo (AcOEt) - metanol (CH_3OH) en proporciones (1:1), ambas de grado analítico. Los disolventes para las pruebas de solubilidad fueron: acetona, metanol, etanol, propanol, acetato de etilo, agua destilada, benceno, acetonitrilo, dicloro metano, cloroformo, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) y tetrahidrofurano (THF), (*J.T. Baker Inc.* grado analítico).

El ácido β (1*H*-bencimidazolil) propiónico (Sigma-Aldrich) al 97% de pureza.

Todos los reactivos y disolventes fueron utilizados sin previa purificación.

EQUIPOS

Los compuestos obtenidos se caracterizaron con las siguientes técnicas:

- Análisis espectroscópicos

Los espectros de UV-Vis-NIR se obtuvieron en un espectrofotómetro CARY 5E y en un espectrofotómetro CARY-500, en el intervalo de 250-2500 nm ($40000-4000\text{ cm}^{-1}$) utilizando la técnica de reflectancia difusa en estado sólido.

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

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se realizaron en sólido a temperatura ambiente (298.15 K) en un equipo Bruker Elexsys E-500 a una frecuencia de 9.45 GHz (banda X), con capacidad de generar un campo magnético con una intensidad de 0.000 – 12 000 gauss. Todos los equipos anteriores pertenecen a la USAI, UNAM.

Los espectros de RMN de ^1H se obtuvieron en un equipo Bruker 300 a 300 MHz y los espectros de RMN de ^{13}C fueron obtenidos en un equipo Jeol Eclipse a 400 MHz, utilizando DMSO- d_6 como disolvente y $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) como referencia. Estos equipos se encuentran en el departamento de química del CINVESTAV, IPN.

- Mediciones Físicas

El análisis elemental de los compuestos se llevó a cabo en un Analizador Elemental Fisons EA1108 y cistina como patrón de referencia.

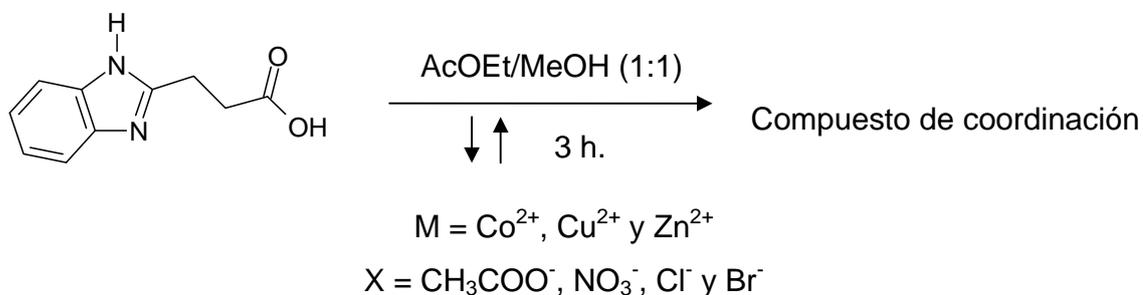
La susceptibilidad magnética de los compuestos se determinó en una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II 13094-3002 empleando el método de Gouy a temperatura ambiente ($298 \pm 2\text{ K}$).

La determinación de los valores de pKa se realizaron en solución con agua desionizada, en un potenciómetro ORION model 710A, a una temperatura de 20 °C. Los equipos anteriores pertenecen a la USAI, UNAM.

Los estudios de difracción de rayos-X para monocristales se analizaron en un difractómetro Bruker-Smart, y se utilizó para la solución y refinamiento el programa SHELEX-97. Este equipo pertenece al CIQ, UAEM.

MÉTODO GENERAL DE SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones y se utilizó la misma metodología. Se realizaron dos estequiometrías diferentes, 2:1 y 1:1 (ligante:metal), para cada sal metálica.



Los precipitados obtenidos se sometieron a distintas técnicas espectroscópicas y físicas.

Las pruebas de solubilidad se realizaron a una temperatura de 20° C.

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Compuestos con cobalto(II)

4.1.- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hbzpr} \longrightarrow [\text{Co}(2\text{Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (AcOEt/MeOH 1:1) 0.1 mmol (0.0238 g) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.0190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene en reflujo por 2 horas hasta obtener un precipitado color azul rey. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante filtración al vacío. Por último, se lava el precipitado con etanol a temperatura ambiente. Se obtuvo el mismo compuesto para ambas estequiometrías. Rendimiento de la reacción 2:1, 88% (0.049 g). Rendimiento de la reacción 1:1, 40% (0.025 g). Punto de descomposición 361.6-369.2 °C. Fórmula mínima $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_{6.5}\text{CoCl}_2$ (555.27 g/mol). Es soluble en DMF. Es parcialmente soluble en DMSO, benceno y acetona. Es insoluble en metanol, etanol, propanol, acetato de etilo, agua destilada, acetonitrilo, dicloro metano, cloroformo y THF.

4.2.- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hbzpr} \longrightarrow [\text{Co}(2\text{bzpr})_2]\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (AcOEt/MeOH 1:1) 0.1 mmol (0.0249 g) de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C se mantiene en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color violeta. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante filtración al vacío. Por último, se lava el precipitado con etanol a temperatura ambiente. Se obtuvo el mismo compuesto para

ambas estequiometrías. Rendimiento de la reacción 2:1 69.1% (0.037 g). Rendimiento del la reacción 1:1 41.1% (0.019 g). Punto de descomposición 254.3-271.2 °C. Fórmula mínima $C_{22.5}H_{30}N_4O_{7.5}Co$ (535.43 g/mol). Es parcialmente soluble en DMSO, DMF, benceno y acetona. Es insoluble en metanol, etanol, propanol, acetato de etilo, agua destilada, acetonitrilo, dicloro metano, cloroformo y THF.

4.3.- $CoBr_2 + 2Hbzpr \longrightarrow [Co(2Hbzpr)_2]Br_2 \cdot 1.5H_2O$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0218 g) de $CoBr_2$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color azul rey. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último, se lava el precipitado con etanol a temperatura ambiente. Se obtuvo el mismo compuesto para ambas estequiometrías. Rendimiento de la reacción 2:1 78.5%. (0.048 g) Rendimiento del la reacción 1:1 46.4% (0.032 g). Punto de descomposición 360.2-370.3 °C. Fórmula mínima $C_{20}H_{23}N_4O_{5.5}CoBr_2$ (624 g/mol). Es soluble en DMF. Es soluble parcialmente en DMSO, benceno y acetona. Es insoluble en metanol, etanol, propanol, acetato de etilo, agua destilada, acetonitrilo, dicloro metano, cloroformo y THF.

Compuestos con cobre(II)

4.4.- $CuCl_2 \cdot 2H_2O + 2Hbzpr \longrightarrow [Cu_3(2bzpr)_4(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0170 g) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color verde claro. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y

se centrifuga tres veces a 5000 r.p.m., lavándose con etanol entre cada una de las veces que se centrifuga, el precipitado es separado de las aguas de lavado mediante desecación. Rendimiento 25.8% (0.014 g) Punto de descomposición 210.1-219.9 °C. Fórmula mínima $C_{40}H_{42}N_8O_{11}Cu_3Cl_2$ (1072.35 g/mol). Es soluble en benceno, DMSO, acetato de etilo y acetonitrilo. Es parcialmente soluble en acetona, metanol, etanol y propanol. Es insoluble en acetato de etilo, agua destilada, dicloro metano, cloroformo, DMF y THF.



Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0199 g) de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color azul claro. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último se lava el precipitado con etanol a temperatura ambiente. Se obtuvo el mismo compuesto para ambas estequiometrías. Rendimiento de la reacción 2:1 76.6% (0.041 g). Rendimiento de la reacción 1:1 64.3% (0.037 g). Punto de descomposición 236-245.3 °C. Fórmula mínima $C_{22.5}H_{29}N_4O_7Cu$ (482.97 g/mol). Es soluble en benceno, DMSO, cloroformo y acetonitrilo. Es parcialmente soluble en acetona, metanol, etanol y propanol. Es insoluble en agua, dicloro metano, THF y acetato de etilo.



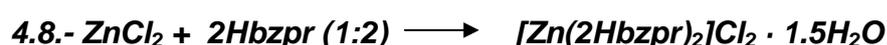
Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0223 g) de $CuBr_2$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color verde pastel. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de

las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último se lava el precipitado con metanol a temperatura ambiente. Rendimiento 24.6% (0.016 g). Fórmula mínima $C_{41}H_{45}N_8O_{11.5}Cu_3Br_2$ (1184.28 g/mol). Es soluble en benceno y DMSO. Es soluble parcialmente en acetona, metanol, etanol y propanol. Es insoluble en el resto de disolventes. No se obtuvo compuesto en la reacción 1:1.



Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0241 g) de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C en reflujo por 2 horas hasta obtener una solución verde aqua. Por último se deja cristalizando a temperatura ambiente por el método de evaporación de disolvente hasta obtener cristales de color verde bosque. Rendimiento 11.3 % (0.021 g). Punto de descomposición 223.2-235 °C. Fórmula mínima $C_{40}H_{56}N_{10}O_{18}Cu$ (1199.57 g/mol). Es soluble en benceno y DMSO. Es soluble parcialmente en acetona, metanol, etanol y propanol. Es insoluble en el resto de disolventes.

Compuestos con cinc(II)



Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0136 g) de $ZnCl_2$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color blanco. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último se lava el precipitado con metanol a temperatura ambiente. Rendimiento 77.2% (0.042 g). Punto de descomposición 348.2-357.1 °C. Fórmula mínima $C_{20}H_{23}N_4O_{5.5}ZnCl_2$ (493.82 g/mol).

Es soluble en DMSO, benceno y acetonitrilo. Es parcialmente soluble en acetona y es insoluble en metanol, etanol, propanol, cloroformo, dicloro metano, THF y DMF.

4.9.- $ZnCl_2 + 2Hbzpr (1:1) \longrightarrow [Zn(2Hbzpr)Cl_2H_2O]$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.2 mmol (0.0272 g) de $ZnCl_2$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color blanco. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último se lava el precipitado con metanol a temperatura ambiente. Rendimiento 32.5% (0.030 g). Punto de descomposición 287.3-295 °C. Fórmula mínima $C_{10}H_{12}N_2O_3ZnCl_2$ (343.5 g/mol). Es soluble parcialmente en DMSO, benceno y acetona. Es insoluble en el resto de disolventes.

4.10.- $Zn(CH_3COO)_2 + 2Hbzpr (1:2) \longrightarrow [Zn(2bzpr)_2] CH_3OH \cdot (H_2O)$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0219 g) de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol (0.0380 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color blanco. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último, se lava el precipitado con metanol a temperatura ambiente. Se obtuvo el mismo compuesto para ambas estequiometrías. Rendimiento de la reacción 2:1 76.1%, Rendimiento del la reacción 1:1 33%. Punto de descomposición 243.2 °C. Fórmula mínima $C_{21}H_{26}N_4O_7Zn$ (493.82 g/mol). Es soluble en DMSO, benceno y acetona. Es insoluble en metanol, etanol, propanol, acetato de etilo, agua destilada, acetonitrilo, dicloro metano, cloroformo y THF.

4.11.- $ZnBr_2 + 2Hbzpr (1:2) \longrightarrow [Zn(2bzpr)_2 Br_2] 3H_2O$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0225 g) de $ZnBr_2$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color blanco. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último, se lava el precipitado con metanol a temperatura ambiente. Rendimiento 81.86% (0.054 g). Punto de descomposición 343.2-346.1 °C. Fórmula mínima $C_{20}H_{23}N_4O_7Zn$ (659.64 g/mol). Es soluble en DMSO, benceno y acetona. Es insoluble en metanol, etanol, propanol, acetato de etilo, agua destilada, acetonitrilo, dicloro metano, cloroformo y THF.

4.12.- $ZnBr_2 + 2Hbzpr (1:1) \longrightarrow [Zn(2Hbzpr)Br_2 H_2O] 0.5H_2O$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.2 mmol (0.0450 g) de $ZnBr_2$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color blanco. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último, se lava el precipitado con metanol a temperatura ambiente. Rendimiento 54.24% (0.024 g). Punto de descomposición 275.4-284 °C. Fórmula mínima $C_{10}H_{13}N_2O_{5.5}Zn$ (441.41 g/mol). Es soluble en DMSO, benceno y acetona. Es insoluble en metanol, etanol, propanol, acetato de etilo, agua destilada, acetonitrilo, dicloro metano, cloroformo y THF.

4.13.- $Zn(NO_3)_2 + 2Hbzpr (1:2) \longrightarrow [Zn(2Hbzpr)_2(NO_3)](NO_3) \cdot 0.5CH_3OH \cdot H_2O$

Se disuelve en 10 mL de la mezcla de disolventes (MeOH/AcOEt 1:1) 0.1 mmol (0.0297 g) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, por separado se disuelve en 25 mL de la mezcla de disolventes 0.2 mmol, 0.0380 g (ó 0.1 mmol, 0.190 g) de 2Hbzpr, ambas disoluciones se mezclan en un matraz de bola de 125 mL, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene en reflujo por 3 horas hasta obtener un precipitado color blanco. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado es separado de las aguas madres mediante una extracción del disolvente con una pipeta pasteur. Por último, se lava el precipitado con metanol a temperatura ambiente. Se obtuvo el mismo compuesto para ambas estequiometrías. Rendimiento de la reacción 2:1 74.5% (0.045 g). Rendimiento de la reacción 1:1 61.3% (0.039 g). Punto de descomposición 301.4-311.2 °C. Fórmula mínima $C_{20.5}H_{24}N_6O_{11.5}Zn$ (585.51 g/mol). Es soluble en DMSO, benceno y acetona. Es insoluble en metanol, etanol, propanol, acetato de etilo, agua destilada, acetonitrilo, dicloro metano, cloroformo y THF.



Ligante



En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos después de someter a distintos análisis físicos y espectroscópicos al ligante ácido $\beta(1H$ -bencimidazolil) propiónico (2Hbzpr), el cual pertenece a la amplia familia de los derivados del bencimidazol que tienen un sustituyente en la posición 2 del anillo heterocíclico.

3.1. Antecedentes

El bencimidazol comenzó a estudiarse a mediados del siglo XX, exactamente en 1960 por W. G. Katritzky⁸ quien determinó la existencia de un equilibrio tautomérico entre el N1 y el N3 del anillo imidazólico (figura 3.1.1).

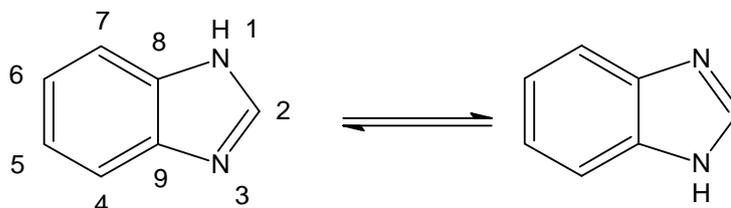


Figura 3.1.1. Equilibrio tautomérico presente en el bencimidazol y sus derivados.

El bencimidazol es un componente activo que se encuentra involucrado en diversos procesos biológicos⁹ y cuenta con una gran variedad de aplicaciones; como: anticorrosivo¹⁰, componente de geles que sirven como base para el corrimiento de material genético¹¹, fungicida¹², herbicida¹³, fármacos con actividad antihelmíntica, los cuales actúan sobre la agregación de la tubulina, impidiendo la formación del huso acromático, y en consecuencia, la división celular¹⁴ (figura 3.1.2). Recientemente se ha observado que el bencimidazol con sustituyentes específicos en las posiciones 3, 5 y 6, puede actuar como un fármaco antiviral¹⁵.

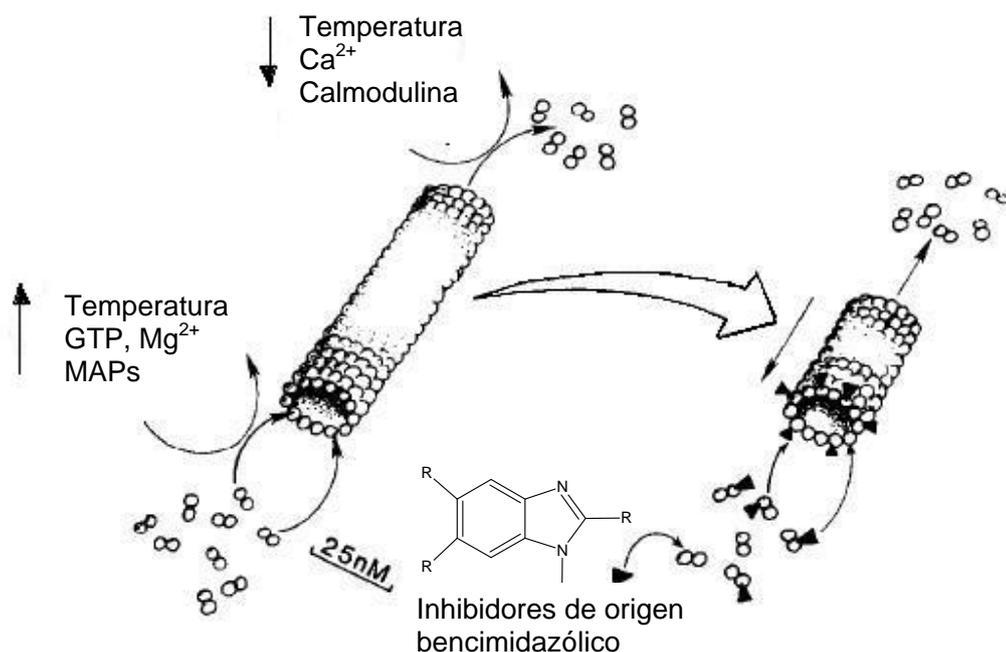


Figura 3.1.2. Mecanismo de acción de los derivados del benzimidazol sobre la tubulina de células helmínticas.

La formación de compuestos de coordinación entre derivados del benzimidazol y los metales de transición de importancia biológica, así como su actividad antibacteriana y antiviral, se encuentra ampliamente publicada¹⁶; uno de estos casos se presenta en la figura 3.1.3, donde se observa un compuestos pentacoordinado de cobre(II), el cual cuenta con geometría de pirámide de base cuadrada.¹⁷ Su actividad se basa en la inhibición de la síntesis de proteínas involucradas en la formación de la pared celular en el caso de las bacterias, y la cápside en el caso de los virus.

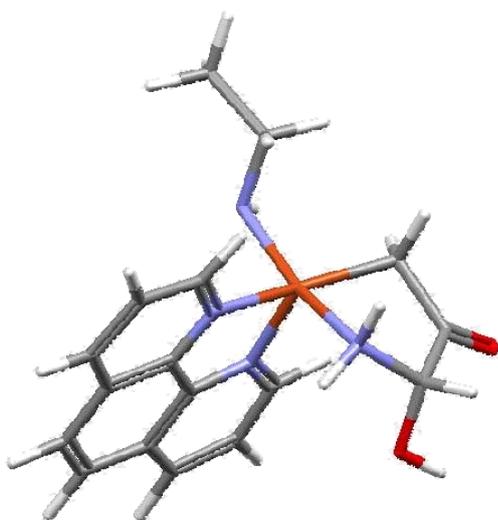


Figura 3.1.3. Estructura del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Thr})(\text{BPEI})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹⁷

El ácido $\beta(1H\text{-bencimidazolil})$ propiónico (figura 3.1.4) es una molécula heterocíclica derivada del bencimidazol, que tiene la característica de contar con un ácido carboxílico como sustituyente en el C2. Tanto los oxígenos de este grupo funcional como el N3 del anillo tienen pares de electrones libres, que pueden actuar como bases de Lewis y formar enlaces covalentes coordinados con los metales, los cuales actúan como ácidos de Lewis.¹⁸

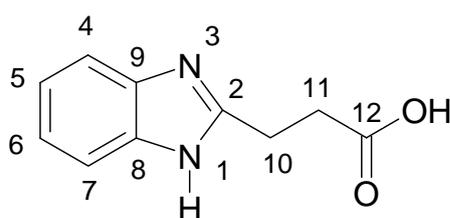


Figura 3.1.4. Estructura del ácido $\beta(1H\text{-bencimidazolil})$ propiónico (2Hbzpr).

La síntesis orgánica del ácido β (1*H*-bencimidazolil) propiónico (2Hbzpr) se realiza a partir de la *o*-fenilendiamina y el ácido succínico en medio de reacción ácido y en condiciones de reflujo por 7 horas, obteniéndose un rendimiento del 42% (figura 3.1.5).^{8,19, 20.}

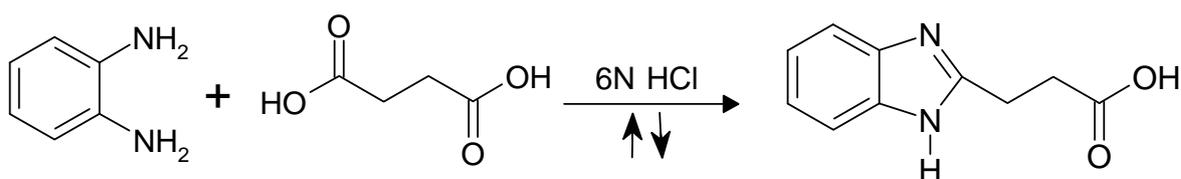


Figura 3.1.5. Reacción de síntesis orgánica para el ácido β (1*H*-bencimidazolil) propiónico.

El 2Hbzpr es un polvo cristalino blanco, soluble en benceno, acetona, DMSO, acetonitrilo, acetato de etilo, cloroformo, CCl_4 y NaOH 0.1N, poco soluble en metanol, etanol, propanol e insoluble en agua. Su fórmula mínima es $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, con un peso molecular de 190.2 g/mol. No. CAS: 23249-97-0 y un punto de fusión de 229-232 °C.

A continuación se presenta la caracterización del 2Hbzpr por diferentes técnicas espectroscópicas y analíticas.

3.2. Caracterización

El 2Hbzpr se caracterizó por análisis elemental para corroborar la composición en carbono, nitrógeno e hidrógeno del ligante, el resultado se muestra en la tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1. Análisis elemental del 2Hbzpr (C₁₀H₁₀N₂O₂).

Experimental (Calculado)		
%C	%N	%H
62.94 (63.15)	14.28 (14.72)	5.52 (5.29)

3.2.1. Espectroscopia IR

Una herramienta indispensable que se utiliza dentro de la química para reconocer los grupos funcionales de una molécula y el ambiente químico de la misma es la espectroscopia infrarroja, ya que mediante la asignación de bandas de acuerdo a la región en la que aparecen es posible determinar como está constituida la molécula en estudio.

El espectro de IR para el 2Hbzpr obtenido en pastilla de KBr se muestra en la figura 3.2.1.1 y la asignación de las bandas más importantes se encuentra en la tabla 3.2.2.

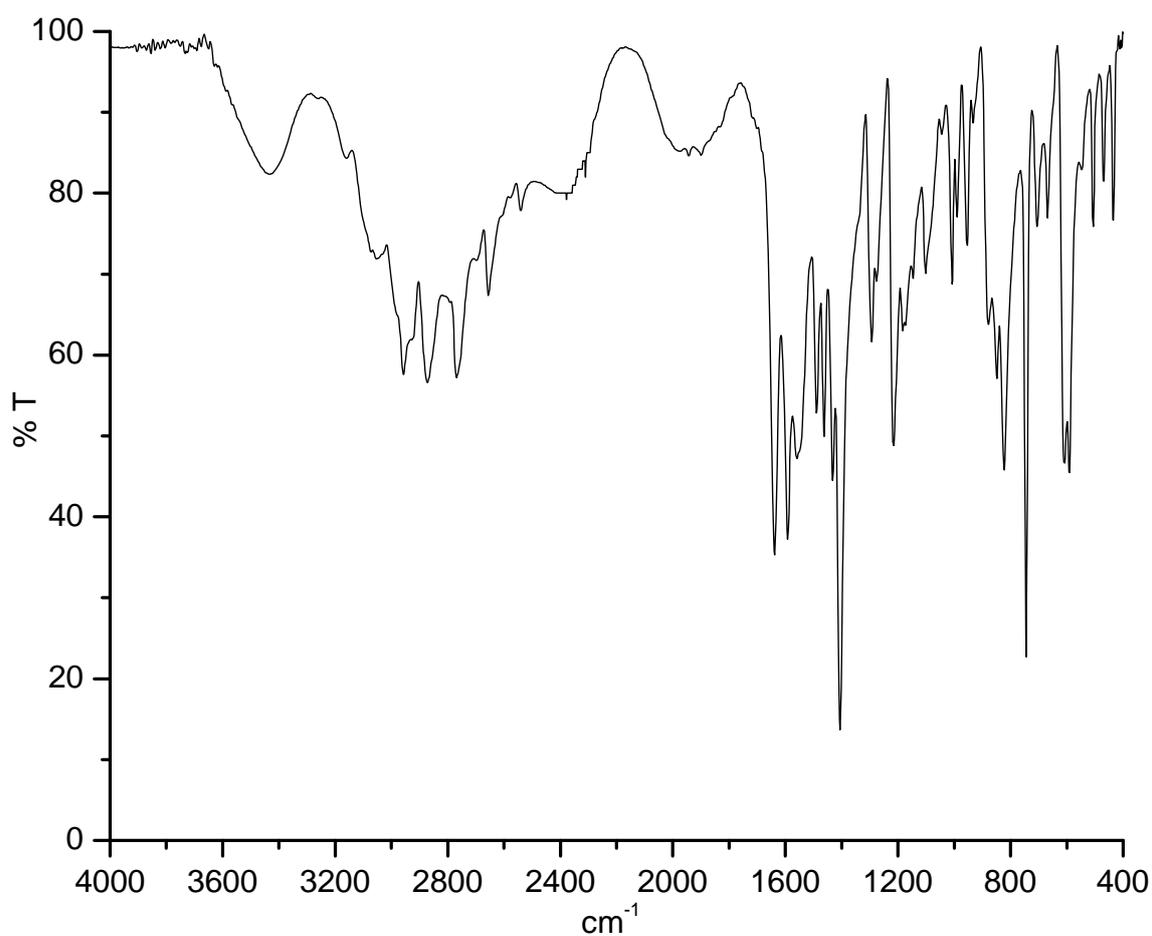


Figura 3.2.1.1. Espectro de IR del 2Hbzpr en estado sólido.

Tabla 3.2.2. Asignación de las bandas más importantes en el IR del 2Hbzpr.

Tipo de vibración	Banda (cm ⁻¹)
ν (O-H)	3434
ν (N-H)	3159
ν (C=N)	1592
ν (C=O)	1638
δ (orto)	744

En el espectro del 2Hbzpr se observa una banda en 3434 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu(\text{O-H})$ proveniente principalmente del grupo carboxílico del ligante.²¹

La banda en 1638 cm^{-1} corresponde a la vibración $\nu(\text{C=O})$; ésta banda se observa debido a la presencia del grupo carboxilo en la molécula.²²

La banda en 1592 cm^{-1} corresponde a la vibración $\nu(\text{C=C})$, la cual se encuentra asignada ampliamente en la literatura.²³⁻²⁵

Las bandas en 1559 cm^{-1} corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C=N})$. Esta banda se presenta debido al doble enlace que hay entre los nitrógenos y el carbono dentro del anillo imidazólico, permitiendo que el sistema aromático no pierda la resonancia de sus electrones π .²⁶

La banda en 744 cm^{-1} corresponde a la vibración de torsión fuera del plano en anillo aromático. Ésta se presenta porque el anillo de benceno se encuentra fusionado al anillo imidazólico, lo cual corresponde a una sustitución orto en el C9 con respecto al C8.²²

3.2.2. Espectroscopia electrónica

También se obtuvo el espectro electrónico UV-Vis-NIR por medio de la técnica de reflectancia difusa en estado sólido (figura 3.2.2.1) donde no se observa alguna transición electrónica por parte del 2Hbzpr. El espectro electrónico del ligante se obtuvo para que sirviera como referencia para los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación.

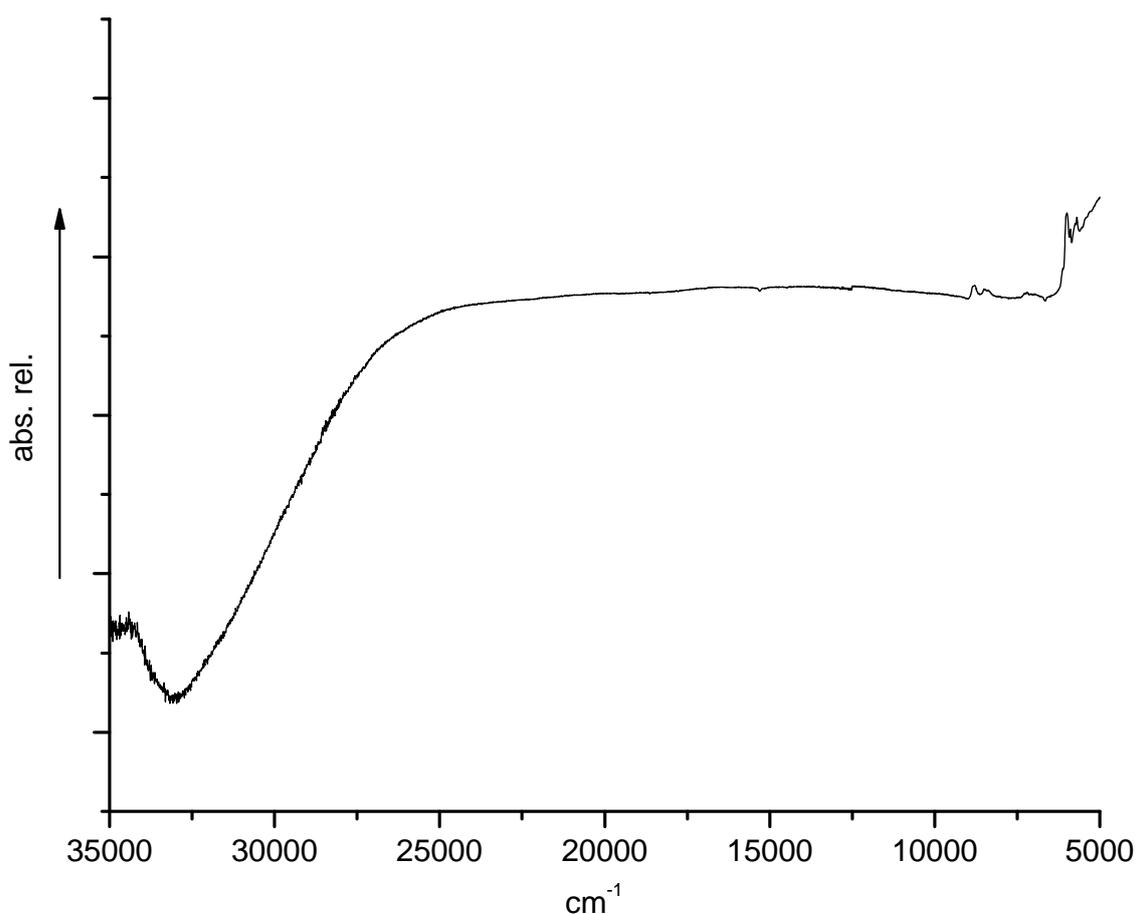


Figura 3.2.2.1. Espectro electrónico obtenido en estado sólido del 2Hbzpr.

3.2.3. Resonancia magnética nuclear

Para llevar a cabo la caracterización de los compuestos de coordinación a partir del 2Hbzpr y sales de Zn²⁺ por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C fue necesario obtener en primera instancia el espectro de RMN de ¹H y ¹³C del ligante.

El espectro de resonancia magnética nuclear de ¹H realizado al 2Hbzpr se observa en la figura 3.2.3.1, utilizando como disolvente DMSO-d₆, a 300 MHz y a una temperatura de 300 K.

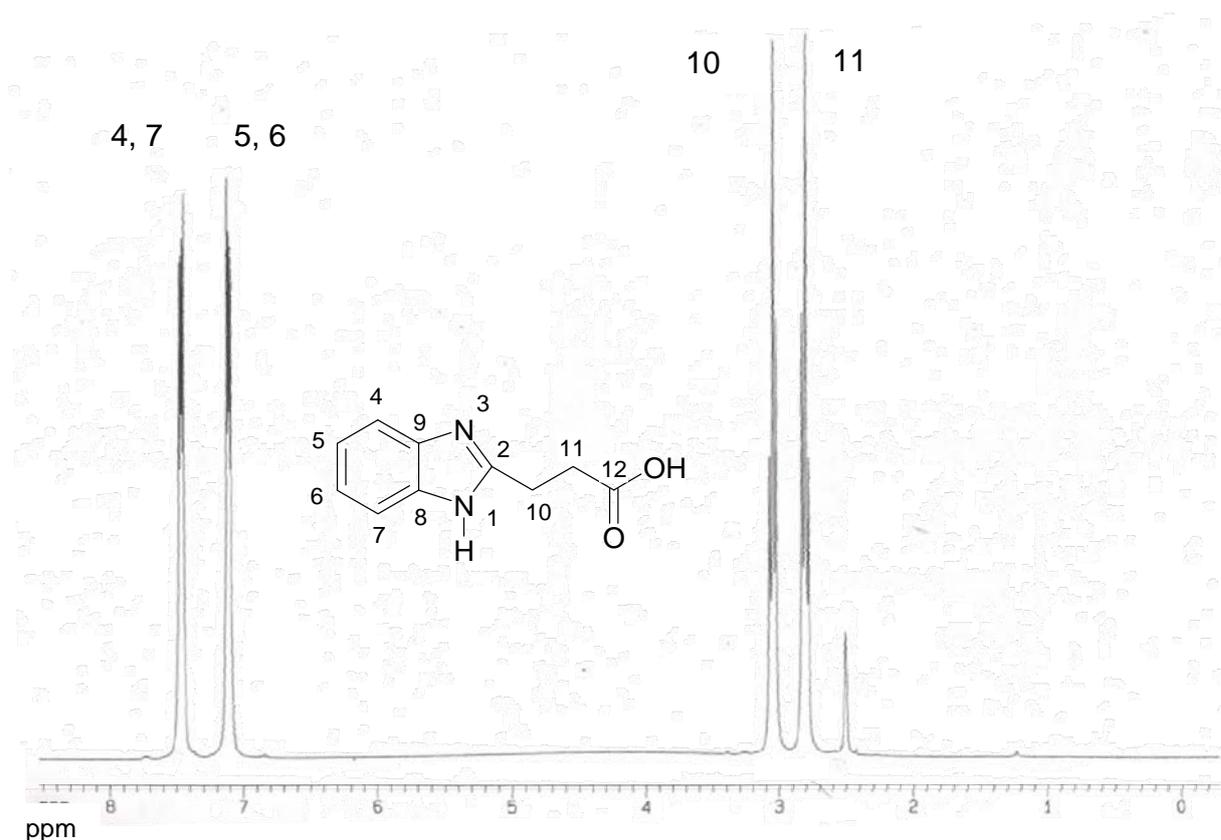


Figura 3.2.3.1. Espectro de RMN de ^1H del 2Hbzpr, DMSO- d_6 .

En el espectro de RMN de ^1H del 2Hbzpr se observan cinco señales. La señal ubicada en 2.50 ppm corresponde a las moléculas de agua que se encontraban en el disolvente al momento de realizar el análisis.²¹ Las señales que se localizan en 3.05 y 2.80 ppm corresponden a los hidrógenos unidos a los C10 y C11, respectivamente. La señal presente en 7.11 ppm se asigna a los C5 y C6 debido a que son equivalentes; mientras que la señal localizada en 7.46 ppm se asigna a los hidrógenos enlazados a los C4 y C7 ya que estos también son equivalentes entre si.

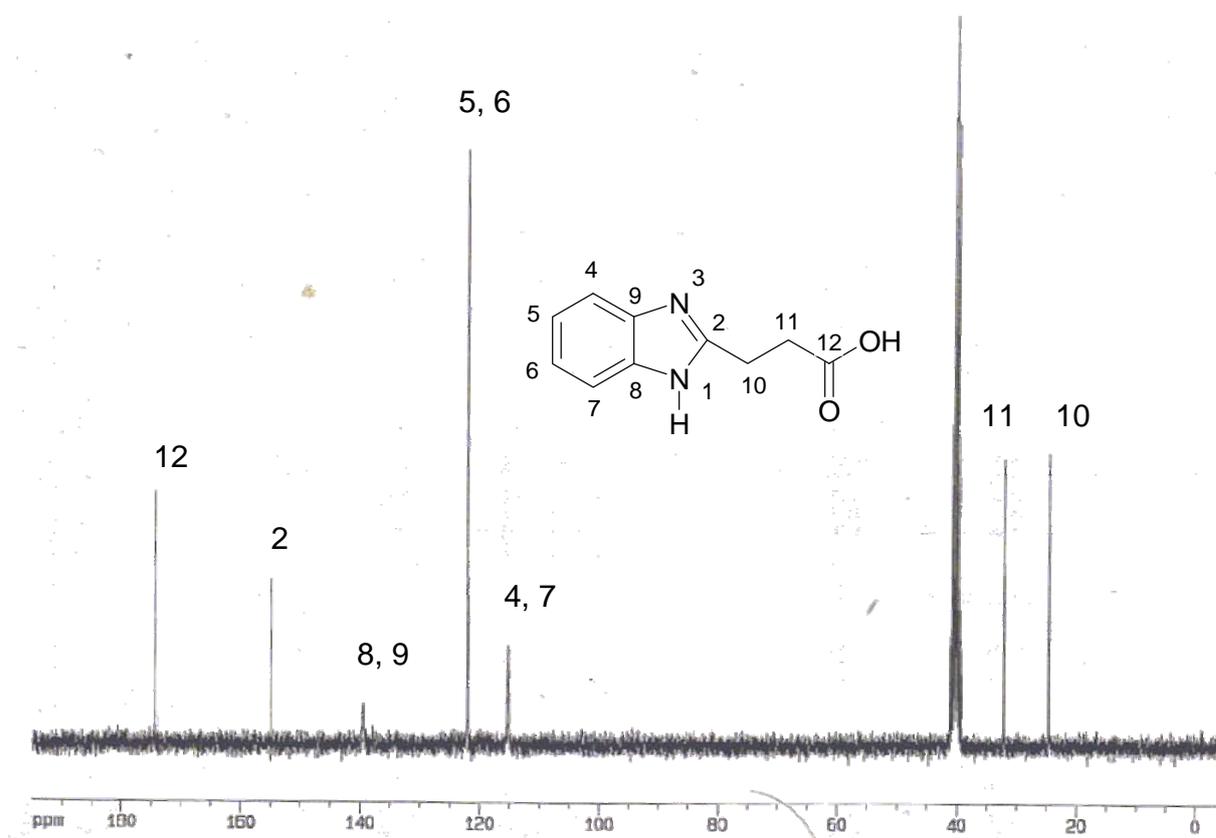


Figura 3.2.3.2 Espectro de RMN de ^{13}C del 2Hbzpr, DMSO-d_6 .

En el espectro de RMN de ^{13}C del 2Hbzpr es posible observar ocho señales. La señal en 40.6 ppm corresponde al DMSO-d_6 , tomando como referencia al tetrametilsilano.²² Las señales en 24.6 y 32.1 ppm corresponden a los C10 y C11 respectivamente, que son carbonos secundarios. Los C4 y C7 son equivalentes, por lo cual solo se observa una sola señal en 115.2 ppm; ésta es la misma razón que permite observar una señal en 122.1 ppm que corresponde a los C5 y C6, por otro lado también se encuentra una sola señal en 139.5 ppm para los C8 y C9; esto concuerda con lo esperado ya que el anillo bencimidazólico presenta un eje de simetría. Las señales que se encuentran en 154.9 y 175.3 ppm corresponden a los C2 y C12, respectivamente. Ambos son carbonos cuaternarios.

3.2.4. Determinación de los valores de pKa

Para poder calcular los valores de pKa, del ácido carboxílico y del nitrógeno bencimidazólico, se realizó por triplicado una valoración potenciométrica por retroceso, bajo las condiciones que se muestran en la tabla 3.2.3.

Tabla 3.2.3. Condiciones experimentales para obtener los valores de pKa del 2Hbzpr

Temperatura	26.9 °C
Disolvente	Agua desionizada
[2Hbzpr]	0.0002 mM
[NaOH]	0.0004 mM
[NaCl]	0.1 mM
[HCl]	0.0838 M
Actividad	1

En la figura 3.2.4.1 se muestra la gráfica obtenida en este experimento, donde se puede observar los puntos de inflexión en 680 μL y 1132 μL , que corresponden al nitrógeno del anillo bencimidazólico y al ácido carboxílico, respectivamente.

Para obtener los valores de pKa se ocupó un paquete de software llamado Hyperquad 2000²⁷, el cual se basa en la siguiente fórmula para realizar los cálculos:

$$\text{mL de HCl gastados hasta el punto de inflexión} = \frac{[\text{HCl}] [\text{2Hbzpr}] + 10^{(x-13.98)} - \frac{1}{10^x}}{[\text{NaOH}] + \frac{1}{10^x - 10^{(x-13.98)}}$$

Donde, x= pKa

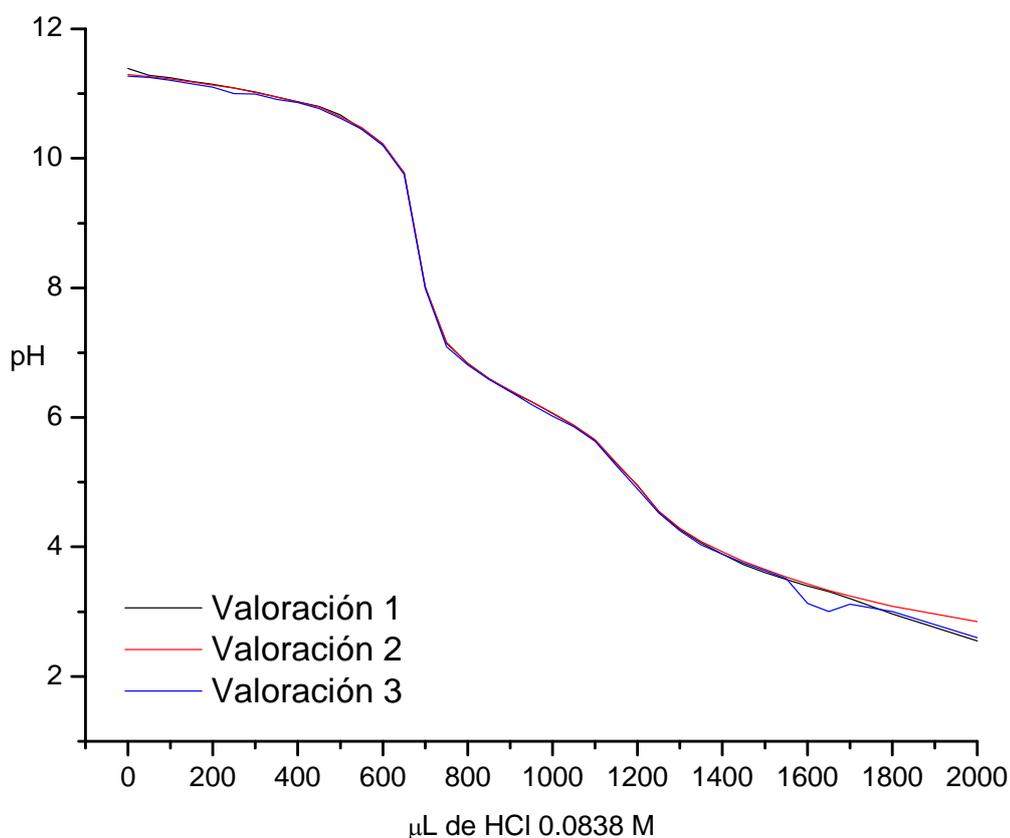


Figura 3.2.4.1 Gráficas de la valoración por retroceso del 2Hbzpr.

En la tabla 3.2.4 se presentan los valores de pKa obtenidos.

Tabla 3.2.4 Valores de pKa para el ácido carboxílico y del nitrógeno en el 2Hbzpr.

Valoración	pka del (COOH)	pKa (N-H)
1 ^{ra}	6.23	9.30
2 ^{da}	6.25	9.32
3 ^{ra}	6.22	9.30

Los valores de pKa promedio fueron: para el ácido carboxílico (COOH) de 6.23 y para el nitrógeno imidazólico de 9.31. Estos valores indican que el ácido carboxílico se comporta como un ácido débil, mientras que el nitrógeno del anillo se comporta como una base de fuerza media.



Resultados



5.1 Compuestos de coordinación con cobalto(II)

De acuerdo con la reacción de síntesis mostrada en el capítulo IV, se obtuvieron de las reacciones realizadas con las sales de cloruro y bromuro de cobalto(II), para cada uno de ellos, un polvo fino de color azul rey.

Como primer paso, los compuestos se caracterizaron por análisis elemental, de acuerdo a los resultados obtenidos se proponen las fórmulas mínimas que se muestran en la tabla 5.1. Como se puede observar en la tabla, se propone que se encuentran dos moléculas de ligante coordinadas a un ion metálico. Para complementar esta técnica y determinar, como se encuentran los halogenuros dentro de los compuestos, se realizó la determinación de los mismos por medio de la prueba por precipitación con nitrato de plata²⁸ utilizando DMF como disolvente, en la cual se produce un precipitado de color blanco correspondiente a los halogenuros de plata, según corresponda. Para los compuestos con cobalto(II) la prueba resultó positiva. Esto confirma las fórmulas mínimas propuestas en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación con Co^{2+} .

	Experimental / Calculado		
	%C	%H	%N
$[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	43.27 / 43.26	3.54 / 4.53	9.85 / 10.08
$[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	38.76 / 38.46	3.61 / 3.68	8.75 / 8.97

5.1.1. Espectroscopia IR

Para saber los sitios de coordinación del ligante 2Hbzpr al ion metálico, los compuestos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo. Para los compuestos con Co^{2+} se obtuvieron los espectros que se muestran en la figura 5.1.1, donde se observa que existe un desplazamiento de las bandas en el espectro IR de los compuestos de coordinación de cobalto(II) con respecto al espectro del ligante libre, lo cual nos confirma la coordinación del 2Hbzpr con el ion metálico. En la Tabla 5.1.1 se muestran las bandas más importantes para los compuestos de coordinación obtenidos.

Tabla 5.1.1. Principales bandas en el IR para los compuestos de coordinación con Co^{2+} y Zn^{2+} como centro metálico.

Tipo de vibración	Banda (cm^{-1})		
	2Hbzpr	CoCl_2	CoBr_2
$\nu(\text{N-H})$	3434	3281	3308
$\nu(\text{C=C})$	-	1622	1622
$\nu(\text{C=O})$	1638	1533	1530
$\nu(\text{C=N})$	1592	1534 _h	1530 _h

En la figura 5.1.1 se observan dos bandas en 3281 y 3308 cm^{-1} que corresponden a la vibración $\nu(\text{N-H})$ del compuesto $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y del compuesto $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Dicha vibración se presenta cuando el hidrógeno permanece enlazado a uno de los nitrógenos, originando que el equilibrio tautomérico del anillo bencimidazólico deje de estar presente, debido a que el otro nitrógeno se coordina con el centro metálico; lo anterior se confirma con el desplazamiento de la banda $\nu(\text{C=N})$ desde 1592 cm^{-1} hacia 1533 cm^{-1} , que está en la misma región donde se observa la vibración $\nu(\text{C=O})$, por lo que sólo se observa como un hombro. El desplazamiento que presenta la vibración $\nu(\text{C=O})$ es de $\Delta\nu = 105 \text{ cm}^{-1}$, que en comparación con la banda del espectro del 2Hbzpr libre (figura 2.2.1) indica que también existe una coordinación entre el oxígeno del grupo carboxílico y el ion metálico Co^{2+} .

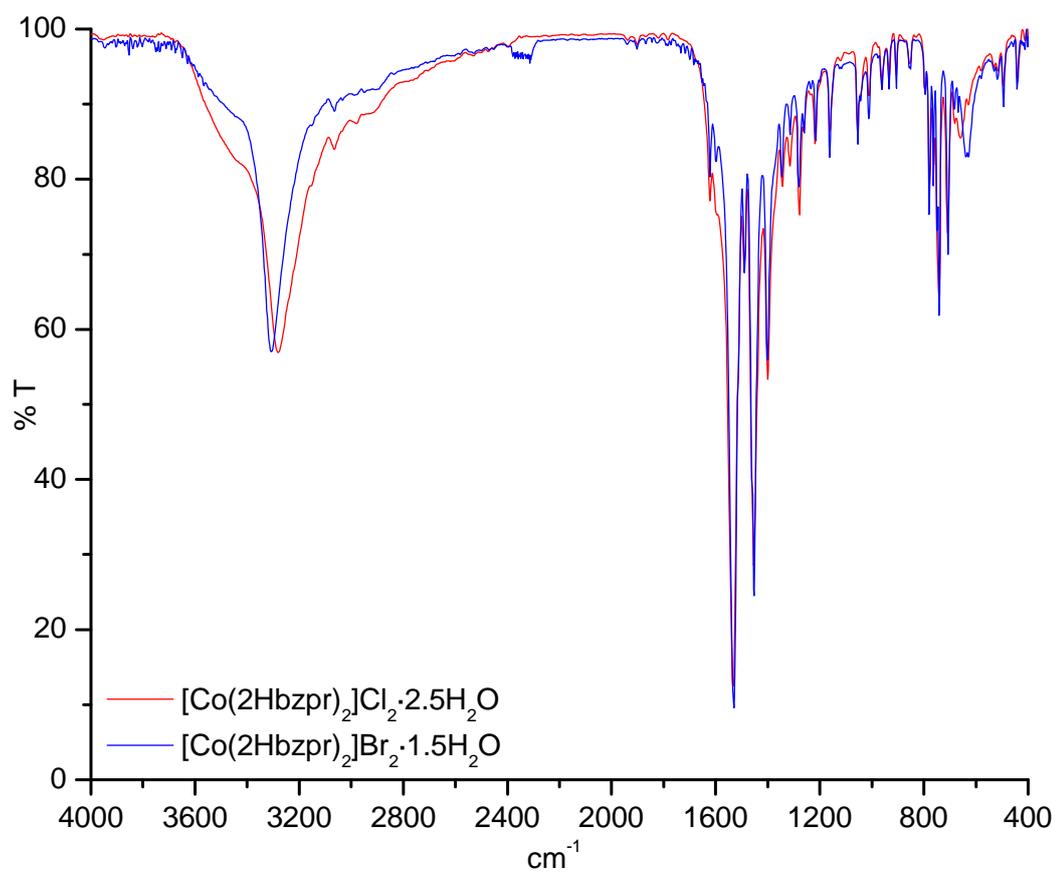


Figura 5.1.1. Espectros IR de los compuestos de coordinación con cobalto(II).

5.1.2 Espectroscopía electrónica

Los compuestos con cobalto(II) también se caracterizaron por medio de espectroscopía electrónica de UV-vis-NIR por la técnica de reflectancia difusa en estado sólido (figura 5.1.2.1).

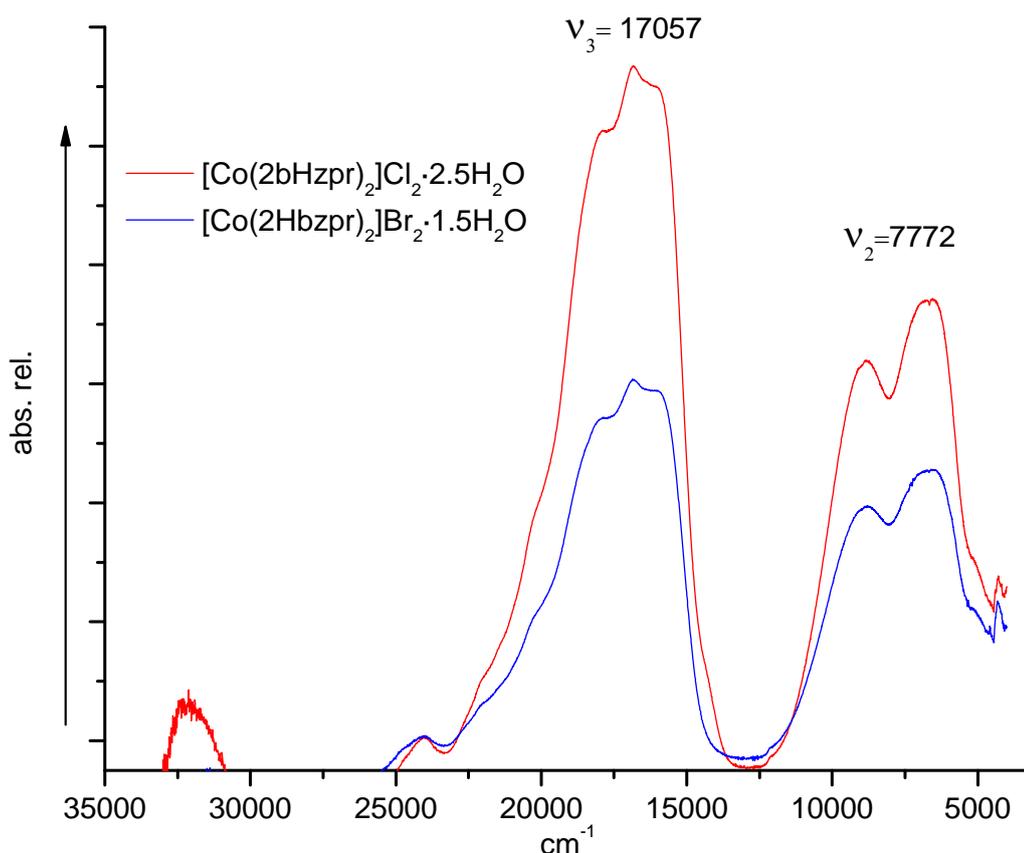


Figura 5.1.2.1. Espectros electrónicos de los compuestos de coordinación con cobalto(II).

En el espectro anterior se observan dos bandas centradas en 17671 cm^{-1} y 7772 cm^{-1} , que corresponden a las transiciones electrónicas $\nu_3 = {}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$ y $\nu_2 = {}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$, respectivamente; éstas son las transiciones permitidas por spin para una geometría tetraédrica, características de un ion cobalto(II).³¹⁻³² Con base en la información obtenida del espectro electrónico se confirma que los compuestos sintetizados a partir de CoCl_2 y CoBr_2 son isoestructurales.

5.1.3. Magnetismo y conductividad

Para corroborar que el cobalto(II) en los compuestos de coordinación correspondientes no tuvo un cambio en el estado de oxidación, se obtuvo el momento magnético efectivo a temperatura ambiente para ambos compuestos. Para un átomo con configuración electrónica d^7 y de espín alto se tienen 3 electrones desapareados, esperándose un momento magnético efectivo en el intervalo de 4.3 – 4.8 MB^{19, 31}, las mediciones experimentales para el compuesto $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ dan un $\mu_{\text{ef}} = 4.58$ MB, mientras que para el compuesto $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ se tiene un $\mu_{\text{ef}} = 4.53$ MB.

Además se midió la conductividad eléctrica para determinar que tipo de electrolito son los compuestos de coordinación obtenidos a partir de los halogenuros de cobalto(II) y cinc(II), dimetilformamida (DMF) fue el disolvente usado en el primer caso y dimetilsulfóxido (DMSO) en el segundo caso, usando como referencia electrolitos de tipo 2:1 se emplearon el cloruro y el sulfato de cobre(II), a una temperatura de 25 °C.³³ Como se puede observar en la tabla 5.1.2, los compuestos con Co^{2+} presentan valores de conductividad similares a los valores de las referencias, por lo tanto se puede decir que ambos compuestos con cobalto(II) son electrolitos de tipo 2:1. Este resultado sirve de apoyo a la propuesta de que los compuestos con Co^{2+} tienen sus respectivos halogenuros fuera de la esfera de coordinación.

Tabla 5.1.2. Conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación en DMF a 25 °C.

Compuesto	Conductividad (mS/cm)
CuCl_2	24.4
$\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	19.7
$[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	23.6
$[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	23.8

Con base en los resultados anteriores se propone que los compuestos sintetizados a partir de los halogenuros de cobalto(II) y el 2Hbzpr, se encuentran coordinados de forma bidentada por medio del nitrógeno bencimidazólico y del oxígeno del grupo carboxílico. La estructura propuesta se muestra en la figura 5.1.3.

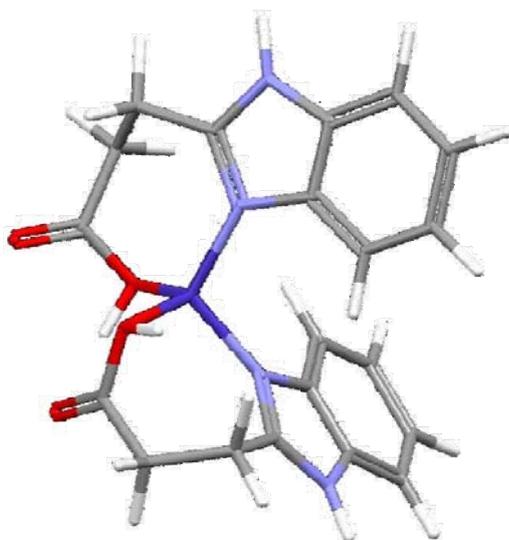


Figura 5.1.3. Estructura propuesta de los compuestos de coordinación $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

5.2 Compuestos de coordinación con cinc(II)

En esta sección se discutirán los compuestos obtenidos a partir de las sales de cloruro y bromuro de cinc(II) en estequiometría 2:1 y 1:1, también se hablará de los compuestos de coordinación sintetizados a partir de $Zn(NO_3)_2$ y el 2Hbzpr, en estequiometría 1:2 y 1:1.

5.2.1. Compuestos de coordinación con $ZnCl_2$ y $ZnBr_2$; estequiometría 2:1

De las reacciones realizadas con las sales de cloruro y bromuro cinc(II) se obtuvo un precipitado color blanco y de igual forma a los compuestos con cobalto(II), se caracterizaron por análisis elemental; de acuerdo a los resultados obtenidos se proponen las fórmulas mínimas que se muestran en la tabla 5.2.1.

Tabla 5.2.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación con Zn^{2+} como centro metálico.

	Experimental / Calculado		
	%C	%H	%N
$[Zn(2Hbzpr)_2Cl_2] \cdot 1.5H_2O$	43.96/44.18	4.26/3.90	10.22/10.30
$[Zn(2Hbzpr)_2Br_2] \cdot 3H_2O$	36.44/36.42	2.63/3.97	8.49/8.49

De igual manera que en los compuestos antes discutidos, se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo. En la Tabla 5.2.2 se muestran las bandas más importantes para los compuestos de coordinación obtenidos. El espectro obtenido se muestra en la figura 5.2.1.1.

Tabla 5.2.2. Principales bandas en el IR para los compuestos de coordinación con Zn^{2+} como centro metálico.

Tipo de vibración	Bandas (cm^{-1})		
	2Hbzpr	ZnCl ₂	ZnBr ₂
$\nu(N-H)$	3434	3282	3311
$\nu(C=C)$	-	1627	1623
$\nu(C=O)$	1638	1729	1727
$\nu(C=N)$	1592	1547	1548

De forma análoga a los compuestos de cobalto(II), los compuestos $[Zn(2Hbzpr)_2Cl_2] \cdot 3H_2O$ y $[Zn(2Hbzpr)_2Br_2] \cdot 1.5H_2O$ presentan las mismas bandas en 3282 y 3311 cm^{-1} , respectivamente (figura 5.1.2). De igual manera, los compuestos de cinc(II) presentan un desplazamiento de la vibración $\nu(C=N)$ desde 1592 cm^{-1} hacia 1547 cm^{-1} , que es característica de la formación de un compuesto de coordinación. También se observa la vibración $\nu(C=C)$ en 1627 cm^{-1} ; para estos compuestos se observa que la banda de vibración $\nu(C=O)$ en 1729 cm^{-1} pertenece a un grupo carboxílico libre, lo cual indica que el 2Hbzpr no se está coordinando al ión metálico por los oxígenos.^{23, 24}

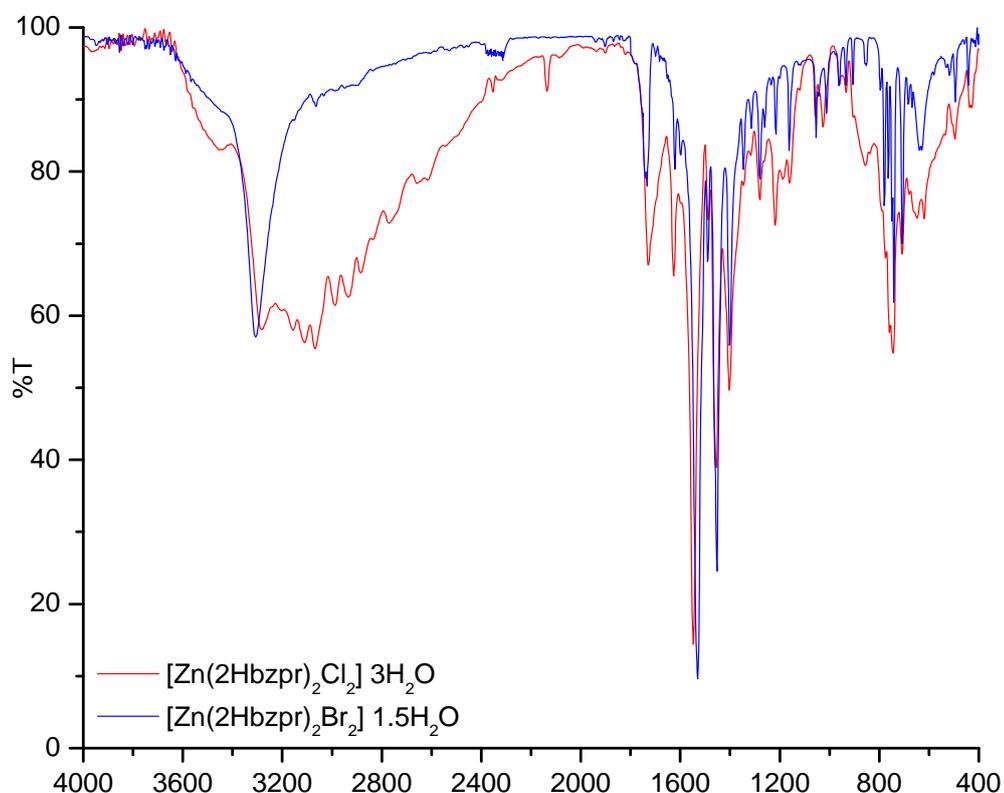


Figura 5.2.1.1. Espectros IR de los compuestos de coordinación con zinc(II), estequiometría 2:1.

Con base en los resultados obtenidos y en la similitud que tienen los espectros de IR de los compuestos de cobalto(II) con geometría tetraédrica y los espectros de IR para los compuestos con cinc(II), se propone que 2 iones cloruro (o bromuro), según el caso, se encuentran coordinadas al ion metálico, además de 2 moléculas de 2Hbzpr por medio del átomo de nitrógeno perteneciente al anillo del bencimidazol (figura 5.2.1.2).

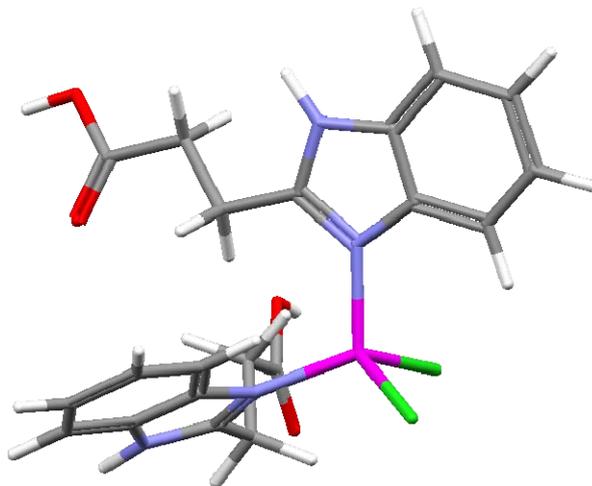


Figura 5.2.1.2. Estructura propuesta de los compuestos de coordinación $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})_2\text{Cl}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})_2\text{Br}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

5.3. Compuestos de coordinación con ZnCl_2 y ZnBr_2 ; estequiometría 1:1

De las reacciones realizadas con la sal de cloruro de cinc(II) y bromuro de cinc(II), en estequiometría 1:1, se obtuvo un polvo fino de color blanco.

Los resultados obtenidos del análisis elemental realizado a estos compuestos de coordinación se muestran en la tabla 5.3.1, que de acuerdo a éstos se propone que existe una molécula de 2Hbzpr, una molécula de agua y dos moléculas de iones halogenuro por cada ion Zn^{2+} . De la misma manera que se realizó en los compuestos que tienen iones cloruro se determinó de manera cualitativa la presencia de estos iones con base en la prueba para presencia de cloruros.²⁹ Para este compuesto la prueba resultó negativa, esto nos dice que probablemente los iones cloruros se encuentran coordinados al centro metálico Zn^{2+} .

Tabla 5.3.1. Análisis elemental del compuesto de coordinación.

	Experimental / Calculado		
	%C	%H	%N
[Zn(2Hbzpr)Cl ₂ H ₂ O]	34.56 / 34.86	3.36 / 3.51	8.09 / 8.13
[Zn(2Hbzpr)Br ₂ H ₂ O] 0.5H ₂ O	27.42 / 27.15	2.33 / 2.96	6.36 / 6.33

De manera análoga a la caracterización realizada en los compuestos de coordinación sintetizados a partir de las sales de cobalto(II) y el 2Hbzpr, se obtuvo el espectro de espectroscopía infrarroja (figura 5.3.1.1); en el espectro obtenido se observa que existe un desplazamiento en la bandas correspondientes a los grupos funcionales más importantes²⁵ mostradas en la tabla 5.3.2.

Tabla 5.3.2. Principales bandas en el IR para los compuestos de coordinación con cinc(II)

Tipo de vibración	Banda (cm ⁻¹)		
	2Hbzpr	ZnCl ₂	ZnBr ₂
$\nu(\text{N-H})$	3434	3282	3311
$\nu(\text{C=C})$	-	1627	1623
$\nu(\text{C=O})$	1638	1729	1729
$\nu(\text{C=N})$	1592	1547	1547

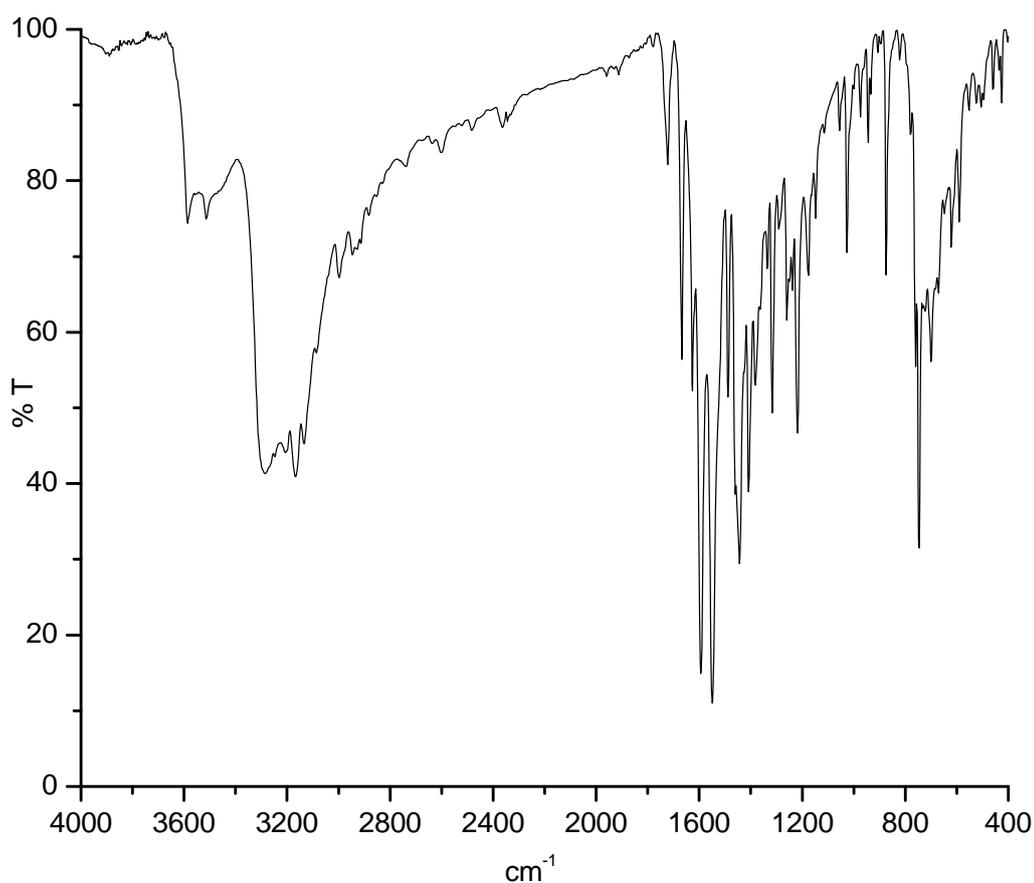


Figura 5.3.1.1. Espectro IR del compuesto de coordinación $[Zn(2Hbzpr)Cl_2H_2O]$, estequiometría 1:1.

En el espectro anterior se observan varias bandas en la región de los 3000 cm^{-1} , de las cuales las localizadas a mayor energía corresponden a las vibraciones del sistema aromático, mientras que las bandas entre 3000 y 2700 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones producidas por la presencia de la cadena hidrocarbonada en la posición C2 del bencimidazol. La banda que se observa en 1729 cm^{-1} corresponde a las vibraciones $\nu(C=O)$, esta banda se puede observar debido a que el grupo carboxílico se encuentra libre, es decir que no existe una coordinación entre los oxígenos y el ión metálico. La banda en 1627 cm^{-1} corresponde a la vibración $\nu(C=C)$, esta banda es característica de los compuestos de coordinación sintetizados con bencimidazol y sus derivados.²⁴⁻²⁶ La vibración $\nu(C=N)$ se observa en 1547 cm^{-1} . Esta banda se encuentra desplazada hacia menor energía con respecto a la observada para el 2Hbzpr, esto ocurre porque el doble enlace entre el C2 y el N3 adquiere carácter de enlace sencillo, debido a la interrupción

del equilibrio tautomérico existente en el bencimidazol al formarse un enlace de coordinación entre el N3 y el ión metálico.

Para el caso de los compuestos de coordinación que tienen como centro metálico un átomo cinc(II) fue posible obtener espectros de resonancia magnética nuclear tanto de ^1H como de ^{13}C , debido a que son compuestos diamagnéticos³⁰, el espectro obtenido de RMN de ^1H para el $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ se muestra en la figura 5.3.1.2 y el espectro de RMN de ^{13}C para él mismo se muestra en la figura 5.3.1.3.

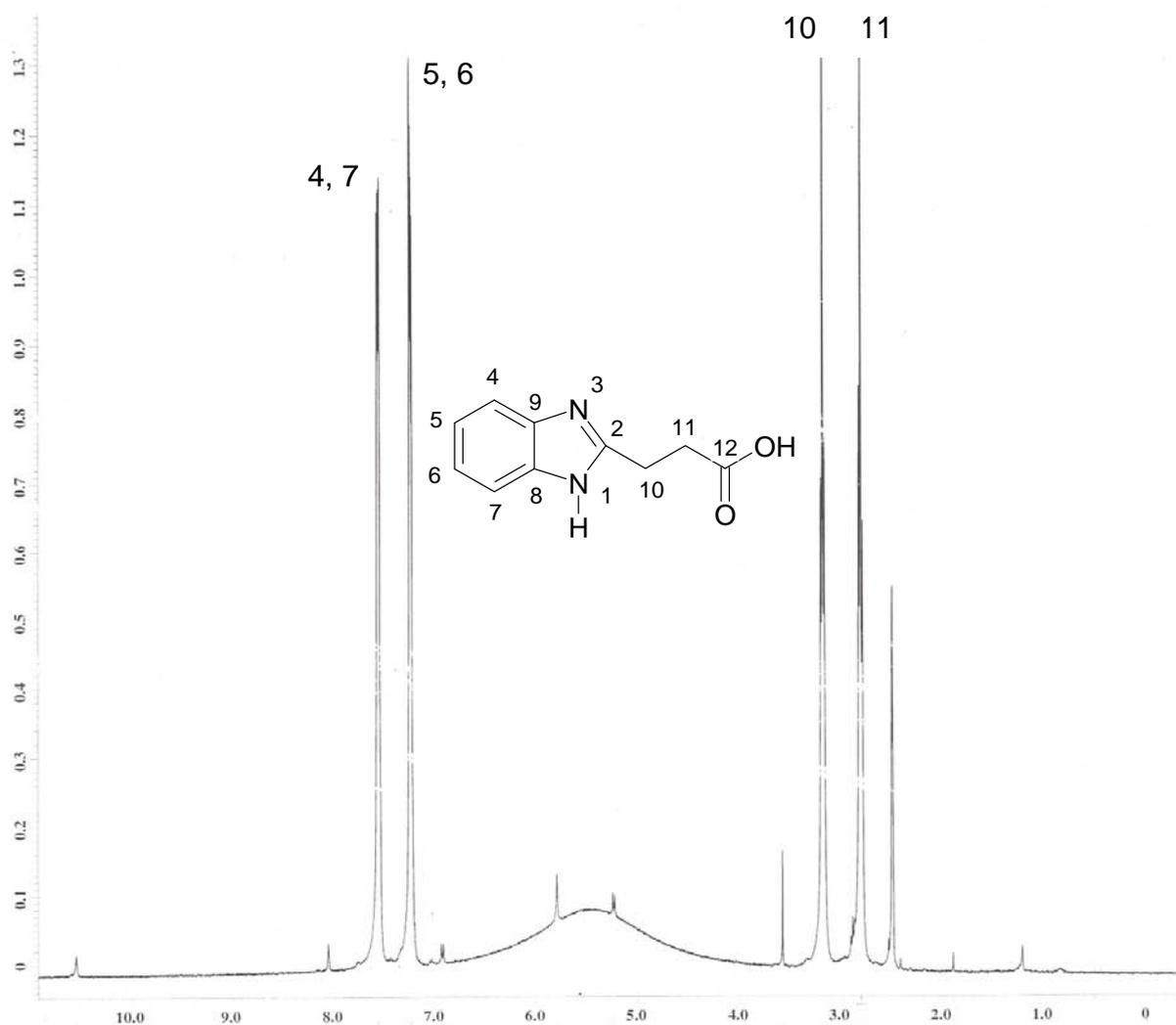


Figura 5.3.1.2. Espectro de ^1H del compuesto de coordinación $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de ^1H (figura 5.3.1.2) se observa un grupo de 5 señales: una sencilla en 2.49 ppm, dos triples en 2.80 y 3.18 ppm, y finalmente dos cuádruples en 7.24 y 7.56 ppm. Aplicando la regla de multiplicidad se puede deducir que los núcleos que originan las señales triples se encuentran acoplados con dos hidrógenos y que los núcleos de las señales cuádruples lo están con tres hidrógenos. La señal en 2.49 ppm se presenta debido a que hay de moléculas de agua en el compuesto de coordinación.³⁶ Las señales en 2.80 y 3.18 ppm corresponden al C10 y al 11, respectivamente. La señal en 7.24 ppm se origina por los C5 y C6, que son equivalentes; mientras que la señal en 7.56 ppm se asignan a los C4 y C7, que también son equivalentes entre sí.

En la figura 5.3.1.3 se muestra el espectro de ^{13}C en el que se observa un grupo de 8 señales simples: en 24.1, 32.2, 40.2, 114.8, 123.6, 136.3, 155.5 y 174.7 ppm. La señal que se presenta en 40.2 ppm corresponde al desplazamiento del DMSO- d_6 .³⁶ El resto de las señales indican que sólo existen siete átomos de carbono diferentes.

Esto se debe a que algunos de los átomos de esta molécula están relacionados y como consecuencia son equivalentes y aparecen en la misma señal. Como se observa, en la región aromática hay tres señales en 114.8, 123.6 y 136.3 ppm, lo cual confirma la existencia de un anillo aromático disustituido. El plano de simetría que presenta el anillo de bencimidazol hace equivalentes a los C4 y C7 entre sí, así como los C5 y C6, respectivamente.

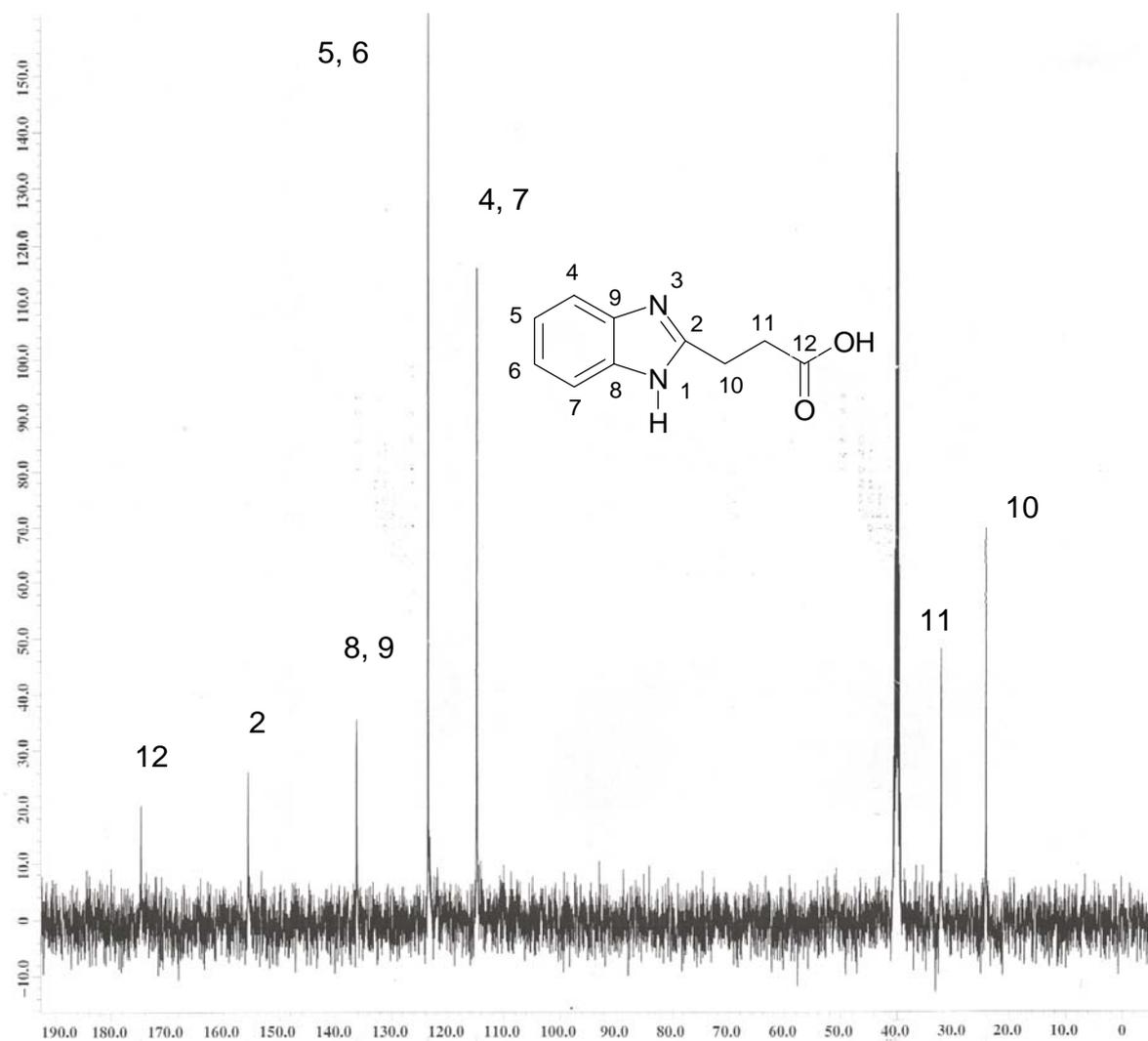


Figura 5.3.1.3. Espectro de ^{13}C del compuesto de coordinación $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros de RMN obtenidos para el compuesto de coordinación $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ presentan el mismo número de señales en las mismas regiones que los espectros del 2Hbzpr, por lo que es posible afirmar que los compuestos de coordinación que tienen cinc(II) como centro metálico, son inestables en solución de DMSO-d_6 ; y por lo tanto, esta herramienta espectroscópica no proporciona información acerca de la estructura de los compuestos de coordinación.

Así, la propuesta estructural para los compuestos obtenidos a partir de los halogenuros de cinc(II) se presenta en la figura 5.3.1.4. Donde se puede observar que se encuentra una molécula de 2Hbzpr, una molécula de agua y los halogenuros, enlazados al ion metálico; mientras que el cinc(II) se encuentra estabilizado en una geometría tetraédrica.

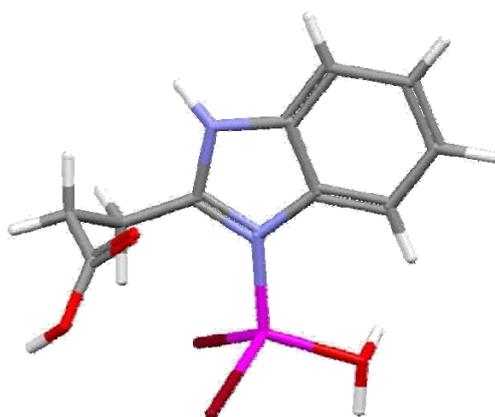


Figura 5.3.1.4. Estructura propuesta para los compuestos de coordinación obtenidos a partir de los halogenuros de cinc(II).

5.4. Compuestos de coordinación con $Zn(NO_3)_2$

En cuanto a los compuestos de coordinación obtenidos a partir de la sal de nitrato de cinc(II) y el 2Hbzpr, bajo las condiciones de reacción mostradas en el capítulo IV y en estequiometría 1:1 y 1:2, el resultado del análisis elemental se encuentra en la tabla 5.4.1, el espectro de IR se muestra en la figura 5.4.1.1 y los asignaciones más importantes se presentan en la tabla 5.4.2.

Tabla 5.4.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación con cinc(II).

Compuesto	Experimental / Calculado		
	%C	%H	%N
$[Zn(2bzpr)_2(NO_3)](NO_3) \cdot 0.5CH_3OH \cdot H_2O$	40.53 / 40.78	3.49 / 4.01	13.93 / 13.92
$[Zn(2bzpr)_2(NO_3)](NO_3) \cdot 1.5CH_3OH \cdot H_2O$	40.59 / 40.61	3.09 / 4.44	13.04 / 13.22

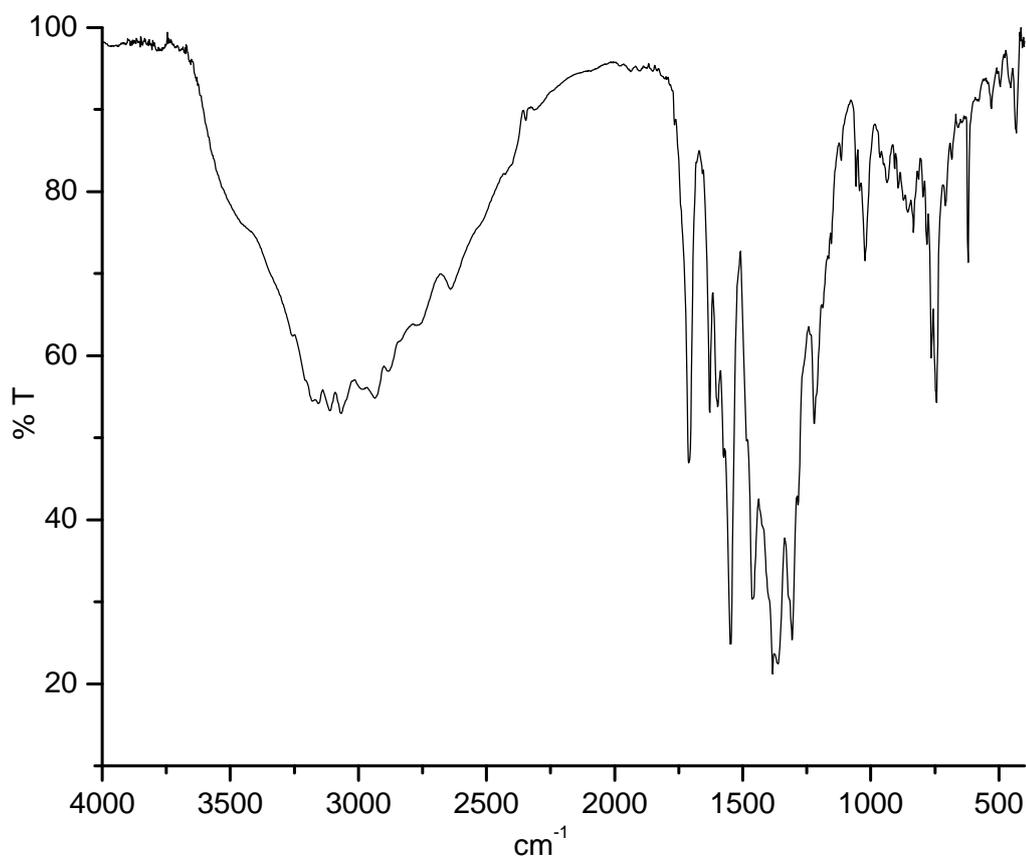


Figura 5.4.1.1. Espectro de IR del compuesto de coordinación $[\text{Zn}(\text{2bzpr})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 5.4.2. Principales bandas en el IR para los compuestos sintetizados a partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Tipo de vibración	Banda (cm^{-1})		
	2Hbzpr	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1:2)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1:1)
ν (N-H)	3434	3175	3189
ν (C=C)	-	1629	1629
ν (C=O)	1638	1711	1712
ν (C=N)	1592	1547	1548
ν (N=O)	-	1484	1483
ν_{as} (NO_2)	-	1284	1284
ν_{s} (NO_2)	-	1022	1025
ν (NO_3) iónico	-	1384	1384

En el espectro mostrado en la figura 5.4.1.1 se presentan tres bandas: en 1484, 1284 y 1022 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones ν (N=O), ν_{as} (NO_2) y ν_{s} (NO_2) respectivamente, siendo estas bandas características de un ion nitrato coordinado al metal de manera bidentada, formando un anillo quelato de tres miembros.²⁶ También se puede observar una banda en 1384 cm^{-1} que corresponde a la presencia de un ion nitrato no coordinando en el compuesto de coordinación, el cual está actuando como contraión del centro metálico.²¹

Así, la propuesta estructural se presenta en la figura 5.4.1.2, en la cual se observa que se encuentra una molécula de nitrato coordinada al centro metálico de manera bidentada.

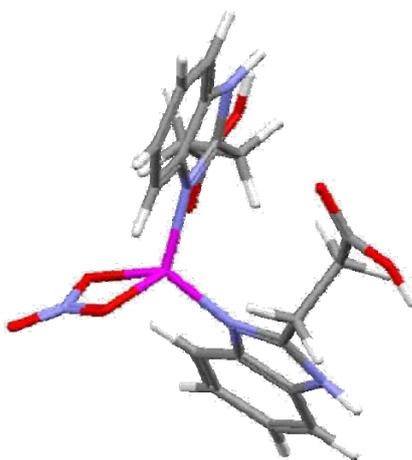


Figura 5.4.1.2. Estructura propuesta para los compuestos de coordinación obtenidos a partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

5.5. Compuestos de coordinación a partir de acetato de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

A continuación se discutirán los compuestos obtenidos a partir de las sales de $\text{Co}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el 2Hbzpr, de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo IV, debido a que éstos presentaron un comportamiento similar. Cabe mencionar que se obtuvo el mismo compuesto tanto para la estequiometría 2:1, como para la estequiometría 1:1.

En la tabla 5.5.1 se muestran los resultados para el análisis elemental de estos compuestos, así como el color que presentaron. Se propone que por cada ion metálico se encuentran coordinadas dos moléculas del ligante desprotonado por la parte carboxílica, formándose así un carboxilato (2bzpr).

Tabla 5.5.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación.

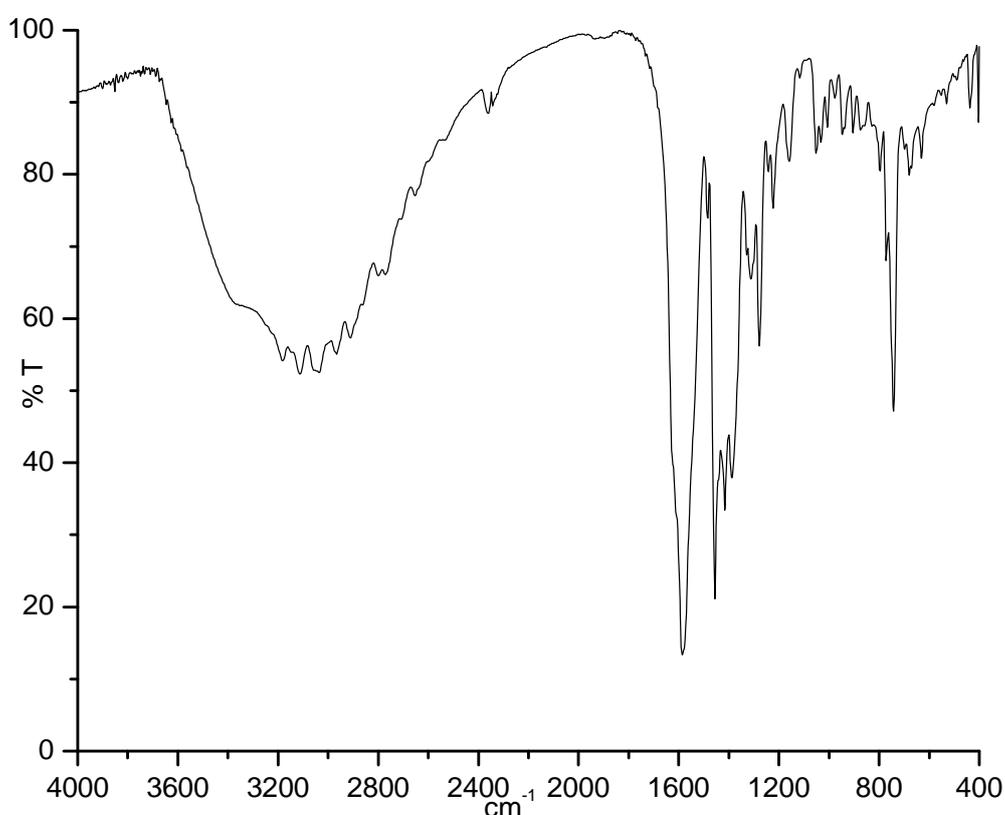
Compuesto	Experimental / Calculado			Color
	%C	%H	%N	
$[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	50.28 / 49.91	4.87 / 5.18	10.84 / 11.09	Violeta
$[\text{Cu}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$	52.64 / 52.22	4.78 / 4.80	11.60 / 11.60	Azul cielo
$[\text{Zn}(\text{2bzpr})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51.39 / 51.07	4.43 / 4.89	11.48 / 11.34	Blanco

5.5.1. Espectroscopía IR

De manera análoga a los compuestos anteriores, fue necesario caracterizar el compuesto por espectroscopia de infrarrojo. En la tabla 5.5.2 se muestran los valores para las vibraciones más significativas. En la figura 5.5.1.1 se presenta el espectro de $[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ como ejemplo de este tipo de compuestos, ya que todos son similares.

Tabla 5.5.2. Principales bandas en el IR para los compuestos de coordinación.

Tipo de vibración	Banda (cm^{-1})			
	2Hbzpr	Co(COO) ₂	Cu(COO) ₂	Zn(COO) ₂
ν (N-H)	3434	3371	3376	3394
ν (C=C)	-	1624 _h	1627 _h	1625 _h
ν_{as} (COO)	-	1587	1574	1584
ν_{s} (COO)	-	1387	1405	1404
ν (C=N)	1592	1546 _h	1545 _h	1546 _h

Figura 5.5.1.1. Espectro de IR del compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{CH}_3\text{OH}$.

En el espectro anterior se observan varias bandas en la región de los 3000 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones producidas por la presencia de iones carboxilato dentro del sistema en estudio. La banda en 3371 cm^{-1} corresponde a la vibración ν (N-H), la cual se puede observar debido al anclaje del protón en el N1. Las bandas encontradas en el intervalo de $1587 - 1574 \text{ cm}^{-1}$ y $1405 - 1387 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones

$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ y $\nu_s(\text{COO}^-)$ respectivamente; estas bandas se observan debido a la coordinación existente entre uno de los oxígenos del grupo carboxilato y el ion metálico presentando un $\Delta\nu = 200 \text{ cm}^{-1}$. El resultado anterior, con base en lo informado en la bibliografía, indica que el grupo carboxílico se está coordinando por medio de uno de los oxígenos, de forma monodentada al ión metálico.²⁶ La banda característica de los compuestos de coordinación con bencimidazol o sus derivados se observa como un hombro en 1627 cm^{-1} . La vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ se encuentra en el valor de 1546 cm^{-1} en forma de un hombro²³, debido a que se presenta en la misma región del infrarrojo la banda muy intensa correspondiente a la vibración $\nu_{as}(\text{COO}^-)$.^{26,27}

5.5.2. Espectroscopía electrónica

Los compuestos con cobalto(II) y cobre(II) también fueron caracterizados por medio de espectroscopía electrónica de UV-vis-NIR por la técnica de reflectancia difusa. El espectro correspondiente al compuesto $[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ se presenta en la figura 5.5.2.1, mientras que el espectro electrónico obtenido para el compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$ se muestra en la figura 5.5.2.2.

En el siguiente espectro se observan dos bandas centradas en 18038 cm^{-1} y 8160 cm^{-1} que corresponden a las transiciones $\nu_3 = {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ y $\nu_2 = {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, respectivamente; éstas son las transiciones características permitidas por spin para una geometría octaédrica para un ion cobalto(II).³¹

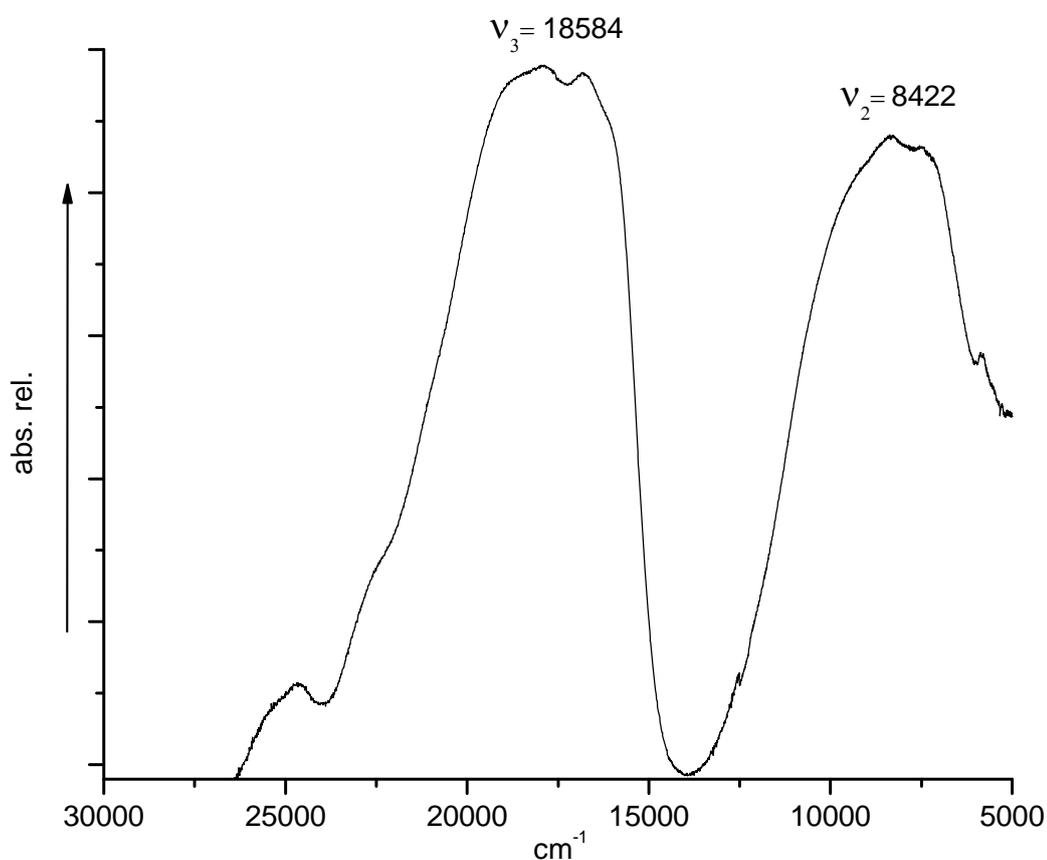


Figura 5.5.2.1 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{CH}_3\text{OH}$.

En el espectro de la figura 5.5.2.2 se observan dos bandas centradas en 27840 cm^{-1} y 14140 cm^{-1} que corresponden a la transferencia de carga del ligante hacia el metal, y la transición $\nu_1 = {}^2T_{2g}(\text{D}) \leftarrow {}^2E_g(\text{D})$ respectivamente; que por la región en la que se encuentra, es posible decir que la mayoría de los átomos que rodean al metal son oxígenos. Además, por la forma de la banda que se encuentra desdoblada, el ión Cu^{2+} presenta un efecto de Jahn-Teller.³¹

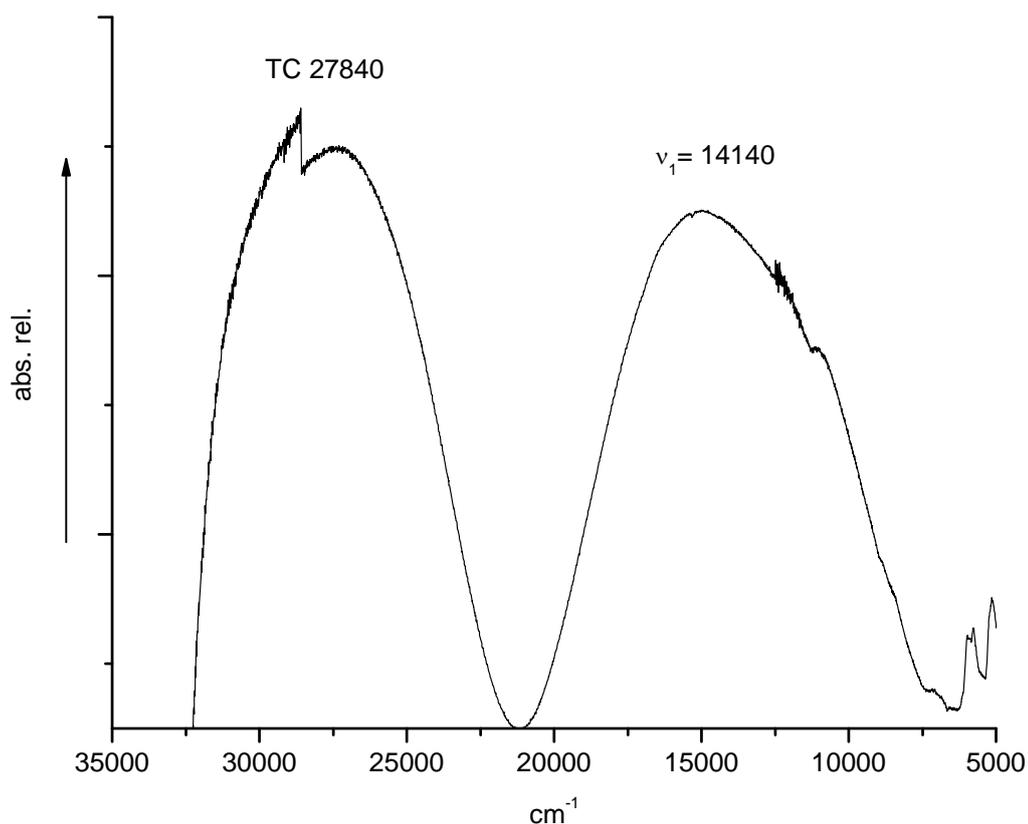


Figura 5.5.2.2. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$.

5.5.3. Magnetismo, conductividad y termogravimetría

De igual manera, se determinó la susceptibilidad magnética de los compuestos con Co^{2+} y Cu^{2+} , a temperatura ambiente; para el sistema con cobalto(II) se espera un momento magnético efectivo en el intervalo de 4.8 – 5.2 M.B. por cada átomo metálico, mientras que para los sistemas con cobre(II) el intervalo esperado es de 1.8 – 2.2 MB.³¹ Los valores de ambos compuestos se muestran en la tabla 5.5.3.

Tabla 5.5.3. Momento magnético efectivo de los compuestos de coordinación.

Compuesto	$\mu_{\text{ef.}}$ (M.B.)
$[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	4.87
$[\text{Cu}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$	1.83

Así mismo, se midió la conductividad eléctrica para determinar que tipo de electrolito son estos compuestos de coordinación, utilizando como disolvente dimetilformamida (DMF) y usando como referencia de electrolitos de tipo 2:1 se empleó el cloruro y el sulfato de cobre(II), a una temperatura de 25 °C³³; obteniéndose como resultado un valor de 1.2 mS/cm. Esto indica que los compuestos de coordinación presentan una conductividad prácticamente nula en comparación con las sales que se utilizaron como referencia (tabla 5.1.3), por lo tanto no es un electrolito.

Adicionalmente, se realizó un análisis por termogravimetría en un intervalo de temperatura de 25 – 350 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, y en atmósfera de N₂; ésto se realizó para confirmar que las moléculas de agua se encuentran coordinadas al ion metálico. El termograma se muestra en la figura 5.5.3.1.

En el termograma se observan tres pérdidas en peso, la primera se encuentra en el intervalo de T.A. - 110 °C que corresponde al 6.1% del peso total y es equivalente a la pérdida de una molécula de metanol, la segunda se ubica en el intervalo de 140 - 220 °C que corresponde al 7.1% del peso restante y es equivalente a la pérdida en peso de dos moléculas de agua, y la tercera se observa en el intervalo de temperatura 220 - 280 °C, la cual se debe a la descomposición del compuesto de coordinación.

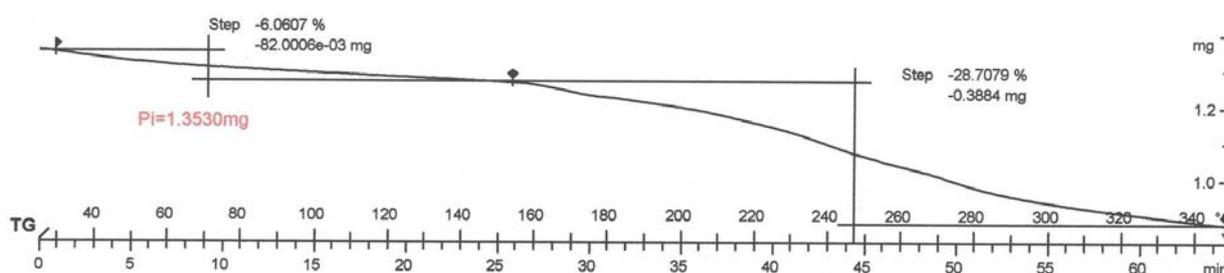


Figura 5.5.3.1. Termograma de compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{CH}_3\text{OH}$.

Con base en la información obtenida en el análisis elemental, en el espectro de IR y el espectro de UV-Vis, y de las técnicas complementarias, conductividad eléctrica y termogravimetría; se propone que los compuestos de coordinación con Co^{2+} , Cu^{2+} , tienen geometría octaédrica y contienen anillos quelato en su estructura^{34,35}, adicionalmente se encuentran dos moléculas de ligante y dos moléculas de agua coordinadas al ion metálico. La estructura propuesta se muestra en la figura 5.5.3.2.

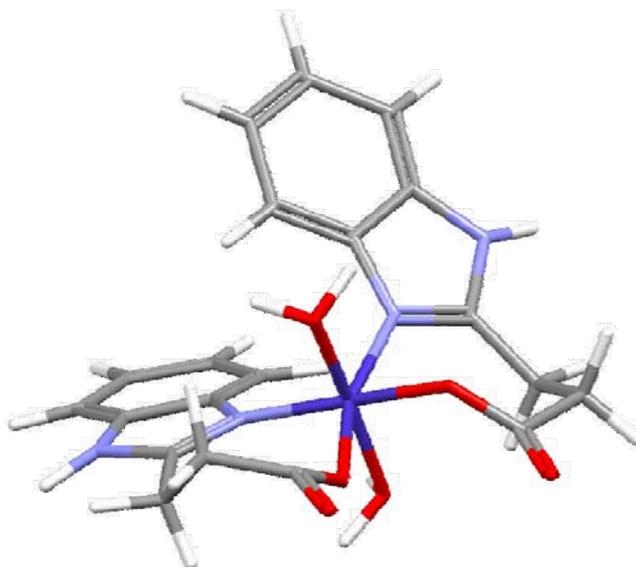


Figura 5.5.3.2. Estructura propuesta para los compuestos $[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y $[\text{Cu}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$.

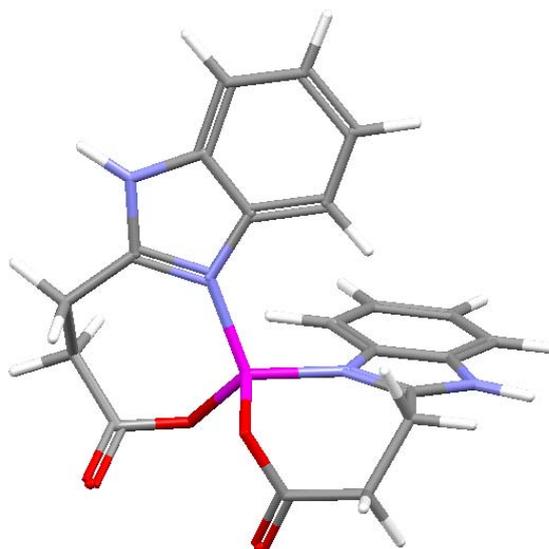
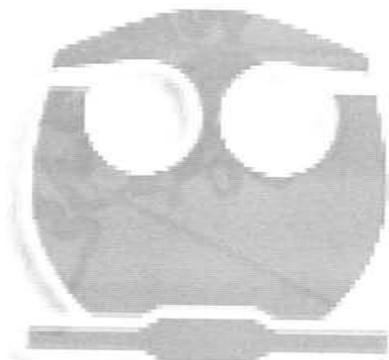


Figura 5.5.3.3. Estructura propuesta para el compuesto de coordinación $[\text{Zn}(\text{2bzpr})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Compuestos trinucleares de cobre(II)



6. Compuestos trinucleares de cobre(II)

En éste capítulo se discutirán los compuestos de coordinación trinucleares obtenidos a partir de las sales metálicas de cloruro, bromuro y nitrato de cobre(II) y el 2Hbzpr. Cabe mencionar que del compuesto sintetizado a partir del nitrato de cobre(II) se obtuvieron cristales adecuados para llevar a cabo el estudio de difracción de rayos-X, tras la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente.

6.1. Antecedentes

En el capítulo I se mencionó la clasificación de las proteínas que contienen cobre, en función del centro activo que presentan (tabla 1.2.1). Dentro de las enzimas del tipo (2+3) se encuentra la ceruloplasmina humana (figura 6.1.1), la cual fue aislada por primera vez en 1944 por Holmberg y Laurell.³⁷

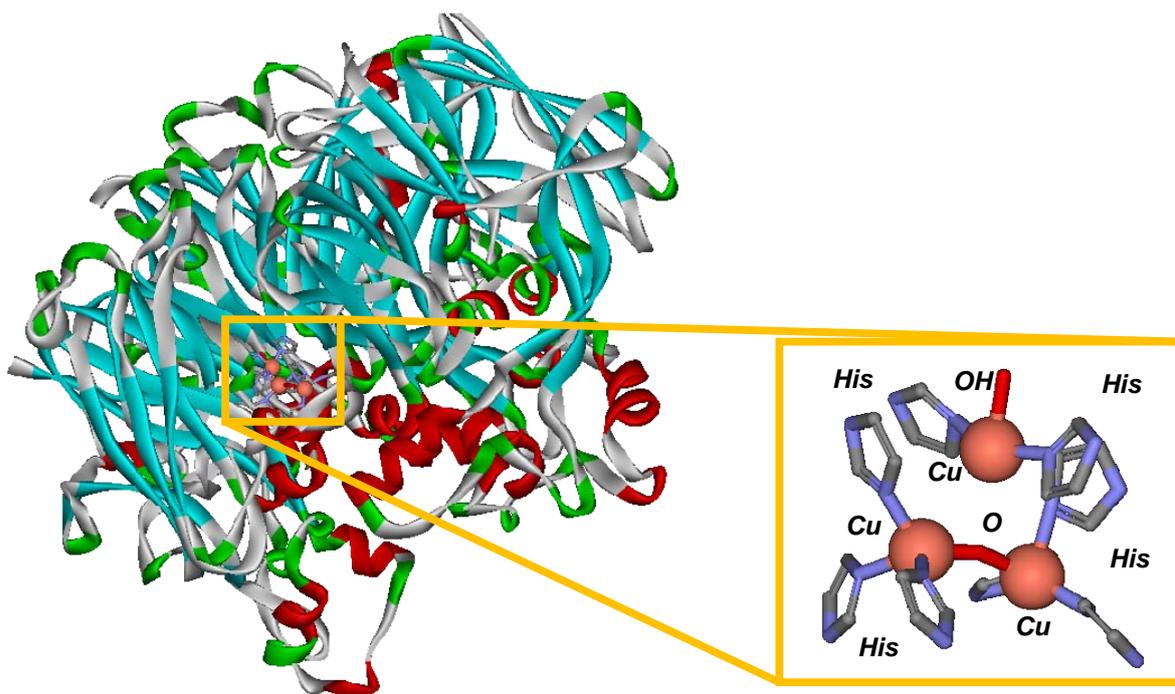


Figura 6.1.1. Estructura de la ceruloplasmina humana: plegamiento proteico.³⁸

La importancia de las enzimas con centros trinucleares de cobre, radica principalmente en la capacidad que tienen para catalizar reacciones de oxido-reducción.³⁹ Sin embargo, actualmente se sugiere un papel multifuncional de las mismas, debido al tamaño y a la complejidad que presentan⁴⁰; además, se asocian con las siguientes actividades enzimáticas:

- i. *Ferroxidasa*: Capacidad para oxidar Fe(II) a Fe(III), que contribuye a movilizar el hierro a través de la transferrina; que lo transporta como Fe(III), y a eliminar el hierro libre del plasma.
- ii. *Antioxidante*: Eliminando los radicales derivados de dioxígeno, u otros radicales, del plasma.
- iii. *Amino oxidasa*: Controlando los niveles de aminas en el plasma.

El centro trinuclear que se encuentra en la ceruloplasmina humana tiene la misma disposición espacial presente en la ascorbato oxidasa (figura 1.2.2). Se considera, por lo tanto, altamente probable que esta enzima pueda funcionar de manera similar reduciendo una molécula de oxígeno molecular en dos moléculas de agua.

6.2. Resultados de difracción de rayos-X

De la reacción con nitrato de cobre(II) se obtuvieron cristales de color verde bandera, con los cuales se realizó la difracción de rayos-X en monocristal del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (figura 6.2.1) cuyos datos cristalográficos se encuentran en el apéndice A. Se observa que el compuesto de coordinación se encuentra formado por tres átomos de cobre(II); cuatro moléculas de 2bzpr coordinadas a los iones metálicos por el nitrógeno bencimidazólico y por los oxígenos del grupo carboxilato; dos moléculas de agua; y fuera de la esfera de coordinación se encuentran dos moléculas de disolvente y dos nitratos que actúan como contraiones.

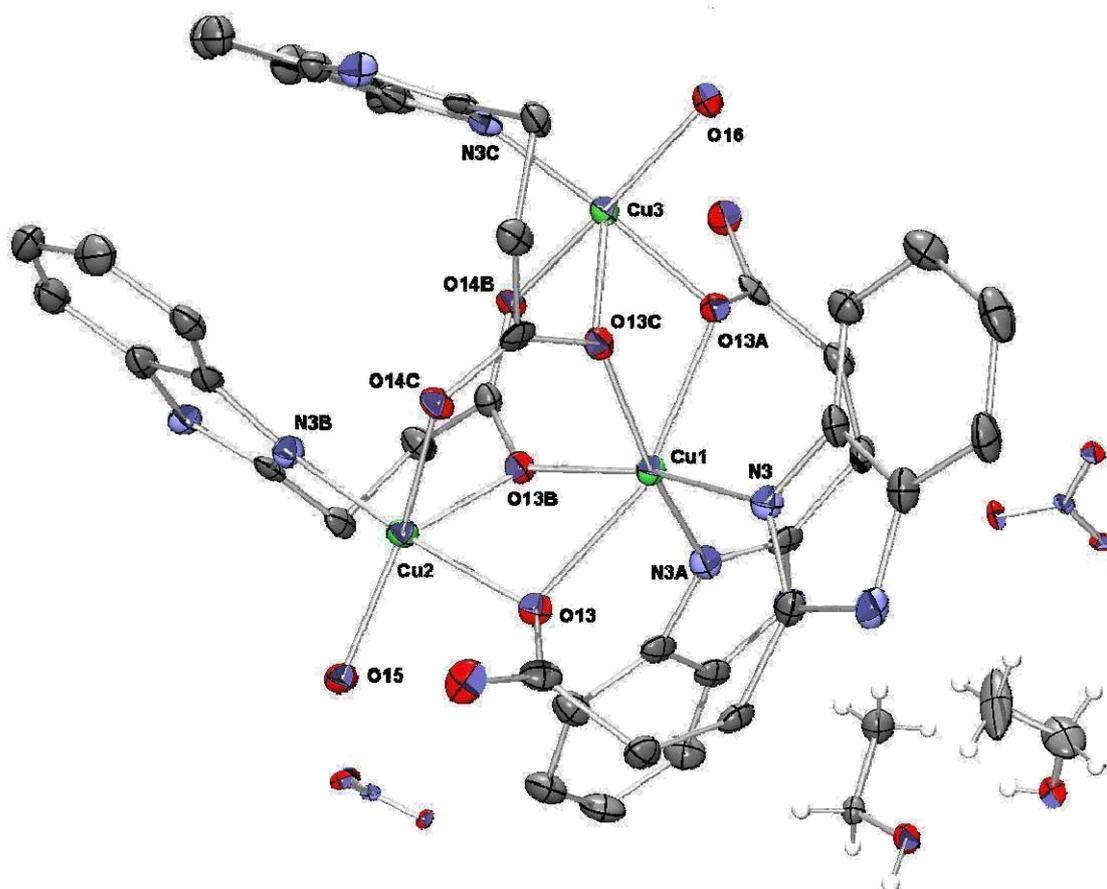


Figura 6.2.1. Estructura del compuesto de coordinación $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$, obtenida por difracción de rayos-X al 30% de probabilidad.

La discusión se realizará analizando cada átomo de cobre(II) de manera independiente, y enseguida se discutirán las interacciones intermoleculares junto con el arreglo supramolecular que presenta.

6.2.1. Átomo Cu(1)

El Cu(1) es el átomo con mayor número de coordinación dentro del compuesto trinuclear, al estar enlazado a dos átomos de nitrógeno y cuatro átomos de oxígeno, la disposición de estos átomos obligan al Cu(1) a mantenerse estable en una geometría octaédrica.

En la figura 6.2.1.1 se muestra que el ion metálico forma parte de un par de anillos quelato de siete miembros con dos moléculas de 2bzpr, donde los dos átomos de nitrógeno se encuentran en posición *cis*, mientras que los oxígenos que se encuentran formando parte de los anillos quelato se encuentran en posición *trans*, uno con respecto al otro. El ángulo de mordida en el anillo quelato 1 es de $86.93(14)^\circ$ y para el anillo quelato 2 es de $87.84(14)^\circ$; adicionalmente, las distancias entre el Cu(1) y los átomos O(13) y O(13A) son más largas que las presentes entre los demás átomos y el centro metálico, siendo éstas de $2.554(3)$ y $2.483(3)$ Å, respectivamente; esto quiere decir que el octaedro presenta una distorsión de *Jahn-Teller*, el cual dice que cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico degenerado será inestable y experimentará una distorsión para formar un sistema de simetría más baja y menor energía, eliminando de esta manera la degeneración, lo anterior es posible debido a que los anillos quelato formados son de 7 miembros, siendo éstos poco comunes debido al impedimento estérico en el que se ven involucrados.⁴¹

El Cu(1) se encuentra coordinado a los átomos O(13B) y O(13C), los cuales se encuentran formando puentes carboxilato entre el Cu(1)-Cu(2) y el Cu(1)-Cu(3), respectivamente;²⁷ estos átomos donadores de electrones pertenecen a las otras dos moléculas de 2bzpr que están dentro del compuesto de coordinación y esto se discutirá más adelante.

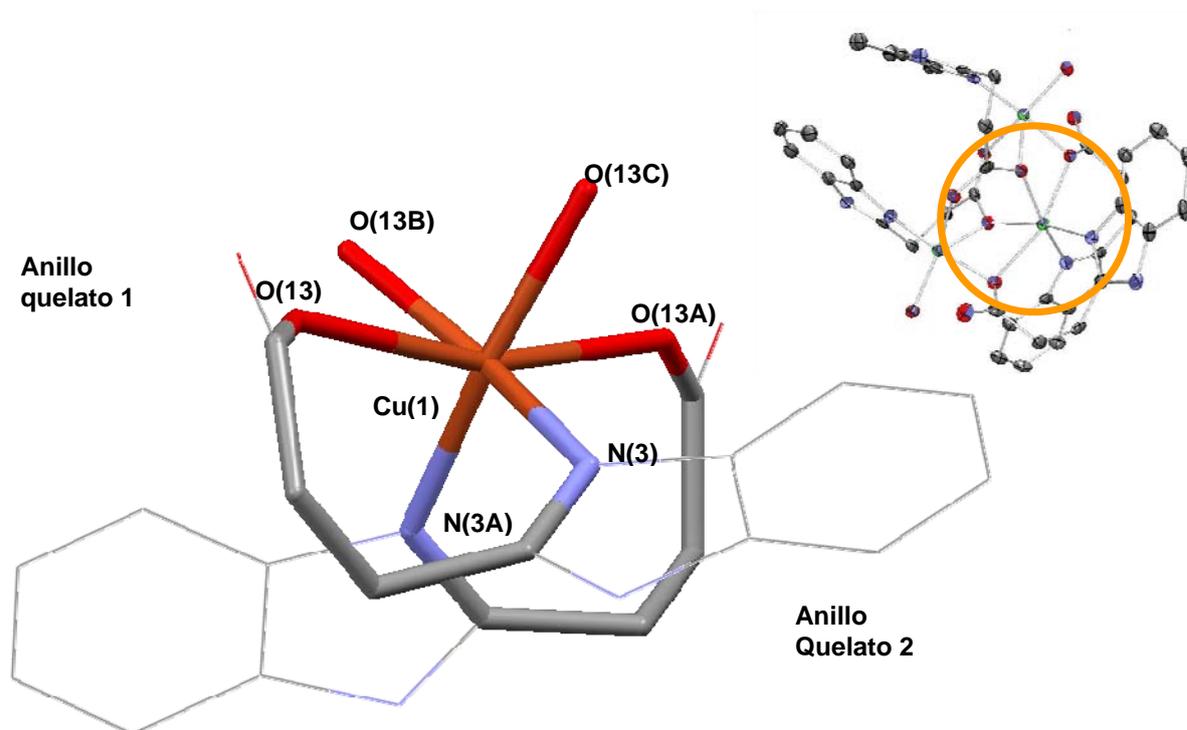


Figura 6.2.1.1. Formación de los anillos quelato entre dos moléculas de 2bzpr y el Cu(1).

Las distancias de enlace entre el centro metálico Cu(1) y el átomo de Cu(2) es de 3.347 Å y la de Cu(1) con Cu(3) es de 3.298 Å (tabla 6.2.1.1). Estas distancias son más cortas comparados con las distancias que se han observado para compuestos trinucleares de cobre(II) las cuales están entre 3.5 y 3.7 Å,⁴²⁻⁴⁴ los cuales presentan un acoplamiento antiferromagnético. Lo anterior se discutirá con mayor profundidad en la sección de caracterización espectroscópica y magnética, mostrada más adelante.

Tabla 6.2.1.1. Distancias seleccionadas para el Cu(1) (Å).

	Distancia (Å)
Cu(1) N(3)	1.997(4)
Cu(1) N(3A)	1.981(4)
Cu(1) O(13)	2.554(3)
Cu(1) O(13A)	2.483(3)
Cu(1) O(13B)	1.986(3)
Cu(1) O(13C)	1.964(3)
Cu(1) Cu(2)	3.347
Cu(1) Cu(3)	3.298

Tabla 6.2.1.2. Ángulos seleccionados para el Cu(1) (°).

Cu(1)	Ángulo (°)
O(13C) Cu(1) N(3A)	164.07(16)
O(13C) Cu(1) O(13B)	89.44(14)
N(3A) Cu(1) O(13B)	89.59(15)
O(13C) Cu(1) N(3)	87.25(15)
N(3A) Cu(1) N(3)	97.41(17)
O(13B) Cu(1) N(3)	165.47(16)
O(13C) Cu(1) O(13A)	76.30(12)
N(3A) Cu(1) O(13A)	87.84(14)

O(13B) Cu(1) O(13A)	91.45(12)
N(3) Cu(1) O(13A)	101.48(14)
O(13C) Cu(1) O(13)	90.37(12)
N(3A) Cu(1) O(13)	105.04(14)
O(13B) Cu(1) O(13)	78.95(12)
N(3) Cu(1) O(13)	86.93(14)
O(13A) Cu(1) O(13)	163.72(11)

6.2.2. Átomos de Cu(2) y Cu(3)

Los átomos de Cu(2) y Cu(3) tienen un número de coordinación 5, y se encuentran estabilizados en una geometría piramidal de base cuadrada. Cada uno de estos metales está enlazados a un átomo de nitrógeno y a un átomo de oxígeno perteneciente a una molécula de 2bzpr, formando un anillo quelato de 7 miembros, así mismo se encuentran coordinados a un átomo de oxígeno de otra molécula de 2bzpr no perteneciente a los anillos quelato; por otro lado, el Cu(2) y Cu(3) están unidos, cada uno, a una molécula de agua.

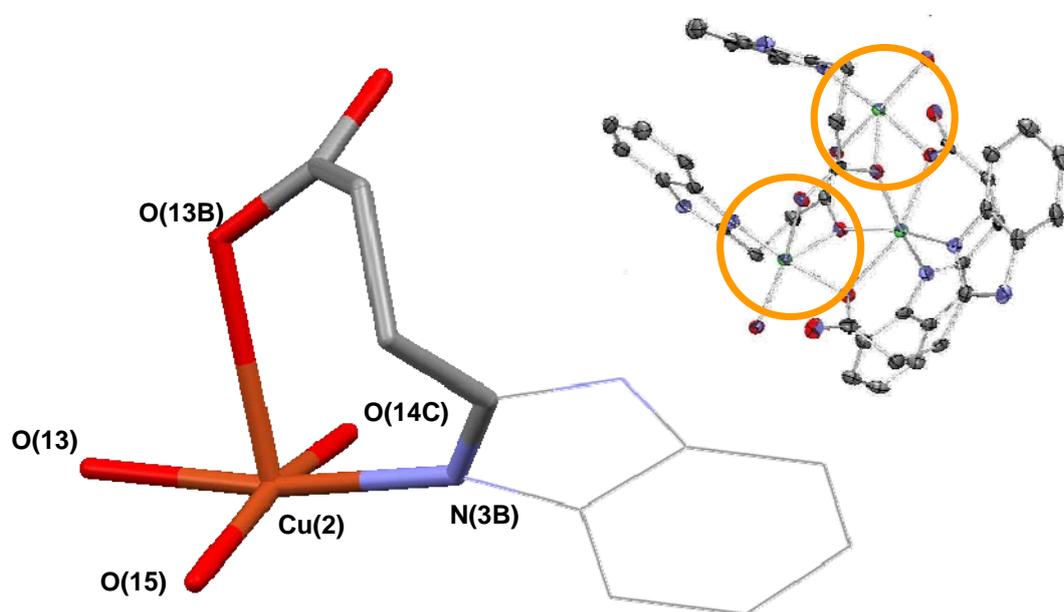


Figura 6.2.2.1. Formación del anillo quelato en el Cu(2), que presenta geometría de pirámide de base cuadrada.

El ángulo de mordida entre N(3B)-Cu(2)-O(13B) es de $91.36(14)^\circ$, mientras que para el ángulo N(3C)-Cu(3)-O(13C) es de $88.33(14)^\circ$ lo cual confirma que para poder estabilizar las geometrías de cada metal, dentro de este compuesto de coordinación, debe existir una distorsión. El enlace más largo para cada uno de los metales es el que se establece con el oxígeno del anillo quelato, siendo este de $2.585(3) \text{ \AA}$ para el enlace O(13B)-Cu(2) y de $2.427(2) \text{ \AA}$ para el enlace O(13C)-Cu(3); el hecho anterior, además de los ángulos presentados en las tablas 6.2.2.1 y 6.2.2.2, confirman la geometría de pirámide de base cuadrada presente en ambos iones metálicos.

Tabla 6.2.2.1. Distancias seleccionadas para el Cu(2) y Cu(3) (Å).

	Distancia (Å)		
Cu(2) N(3B)	1.965(4)	Cu(3) N(3C)	1.984(4)
Cu(2) O(13)	1.923(3)	Cu(3) O(13A)	1.937(3)
Cu(2) O(15)	1.981(4)	Cu(3) O(16)	1.949(4)
Cu(2) O(14C)	1.976(3)	Cu(3) O(14B)	1.943(3)
Cu(2) O(13B)	2.585(3)	Cu(3) O(13C)	2.427(3)
		Cu(2) Cu(3)	4.942

Tabla 6.2.2.2. Ángulos seleccionados para el Cu(2) y Cu(3) (°).

Cu(2)	Ángulo (°)	Cu(3)	Ángulo (°)
O(13) Cu(2) N(3B)	170.57(15)	O(13A) Cu(3) O(14B)	91.16(14)
O(13) Cu(2) O(15)	89.22(15)	O(13A) Cu(3) O(16)	88.99(14)
O(13) Cu(2) O(14C)	89.29(14)	O(13A) Cu(3) O(13C)	78.14(13)
O(13) Cu(2) O(13B)	79.22(13)	N(3C) Cu(3) O(13A)	165.90(16)
N(3B) Cu(2) O(15)	92.90(16)	N(3C) Cu(3) O(14B)	93.29(15)
N(3B) Cu(2) O(14C)	90.67(15)	N(3C) Cu(3) O(16)	92.59(16)
N(3B) Cu(2) O(13B)	91.36(14)	N(3C) Cu(3) O(13C)	88.33(14)
O(14C) Cu(2) O(13B)	92.26(12)	O(13B) Cu(3) O(13C)	91.97(13)
O(15) Cu(2) O(14C)	166.97(15)	O(16) Cu(3) O(13C)	112.55(14)
O(15) Cu(2) O(13B)	100.17(13)	O(16) Cu(3) O(14B)	154.93(16)

6.2.3. Puentes de tipo carboxilato

Dentro del compuesto trinuclear de cobre(II) se encuentran dos tipos de puentes carboxilato, que los definiremos como de tipo 1 y tipo 2. En los puentes carboxilato de tipo 1 los átomos participantes son los oxígenos O(13) y O(13A), provenientes de dos moléculas de ligante, donde cada uno de ellos se coordina a dos iones metálicos de manera bifurcada²⁷, esto se observa en la figura 6.2.3.1 y los ángulos de cada uno de los puentes se presentan en la tabla 6.2.3.1, los cuales se encuentran dentro del ángulo esperado para un enlace entre el oxígeno de un grupo carboxílico y un átomo metálico.⁴⁵

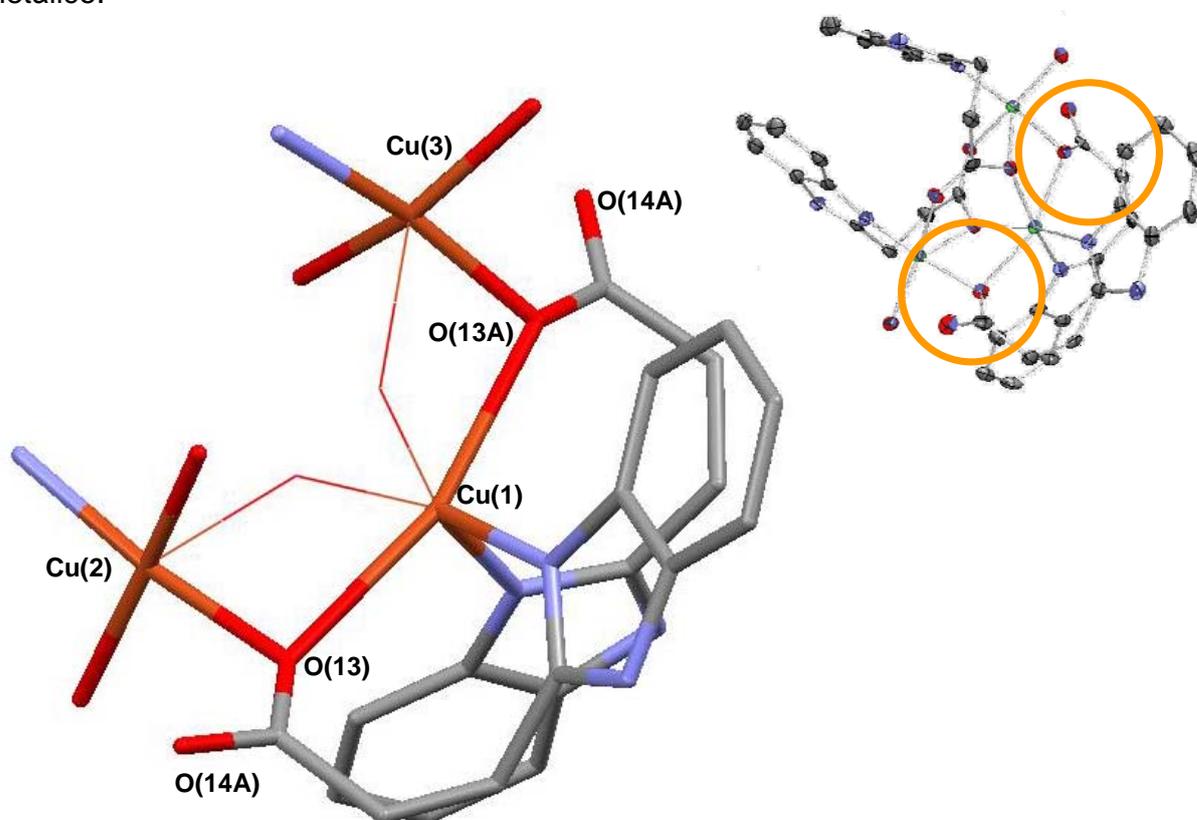


Figura 6.2.3.1. Formación de los puentes carboxilato tipo 1 entre los tres átomos de cobre(II).

En los puentes carboxilato de tipo 2, ambos oxígenos del grupo carboxilato de cada molécula de 2bzpr, están formando enlaces de coordinación con los tres iones metálicos simultáneamente; los átomos participantes en éste tipo de puentes son los oxígenos O(13B), O(13C), O(14B) y O(14C), así como los tres átomos de cobre(II). Los átomos de oxígeno O(13B) y O(13C) son los que establecen puentes carboxilato de manera bifurcada hacia los átomos Cu(1) y Cu(2) en el primer caso, mientras que en el segundo caso es hacia los átomos Cu(1) y Cu(3). Los átomos de oxígeno O(14B) y O(14C) solo se encuentran coordinados a un átomo metálico, estos son Cu(3) y Cu(2), respectivamente. Lo anterior se observa en la figura 6.2.3.2 y los ángulos de cada uno de los puentes se presentan en la tabla 6.2.3.1. La formación de enlaces de coordinación por parte de los oxígenos de forma bifurcada, origina que la distancia entre Cu(1)–Cu(2) y Cu(1)–Cu(3) sea muy corta con respecto a lo que se ha observado en sistemas trinucleares con cobre(II).⁴²⁻⁴⁴

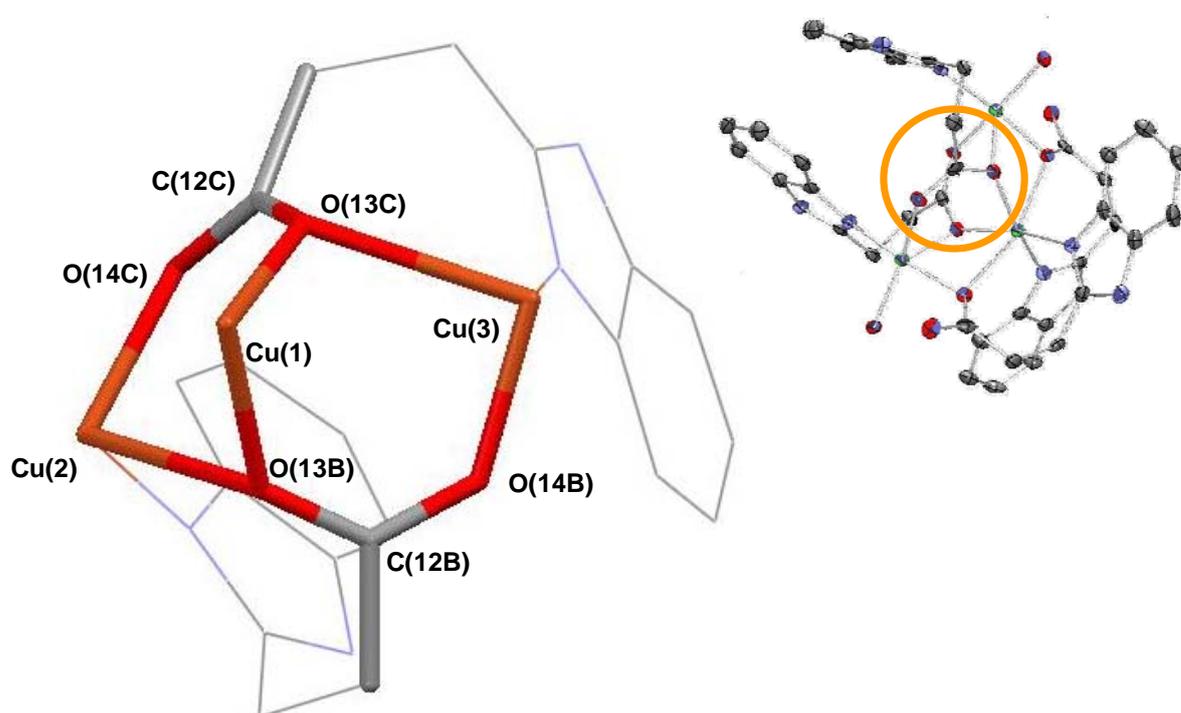


Figura 6.2.3.2. Formación de los puentes carboxilato tipo 2 entre los tres átomos de cobre(II).

Tabla 6.2.3.1. Ángulos ($^{\circ}$) seleccionados en los puentes de tipo carboxilato.

	Ángulos ($^{\circ}$)
Cu(1) O(13) Cu(2)	95.75(3)
O(13) Cu(1) O(13A)	163.72(2)
Cu(1) O(13A) Cu(3)	95.75(1)
C(12B) O(13B) Cu(1)	130.1(3)
C(12B) O(13B) Cu(2)	117.6(3)
C(12B) O(14B) Cu(3)	132.5(3)
C(12C) O(13C) Cu(1)	130.5(3)
C(12C) O(13C) Cu(3)	120.0(3)
C(12C) O(14C) Cu(2)	130.8(3)
Cu(1) O(13B) Cu(2)	93.21(13)
Cu(1) O(13C) Cu(3)	96.79(13)

6.2.4. Puentes de Hidrógeno

En la celda unitaria podemos observar la presencia de 6 diferentes interacciones de puente de hidrógeno. En dos de ellas interviene un oxígeno de una molécula de nitrato, una con el protón de la molécula de agua coordinada al Cu(3) donde la distancia entre estos dos átomos O(15)···O(21) es 2.759 Å y la otra es con el protón del nitrógeno bencimidazólico donde la distancia N(1A)···O(20) es 2.808 Å. Otras dos interacciones de puente de hidrógeno se presentan entre las moléculas de etanol, una entre el protón de la molécula de agua coordinada al Cu(2) y el oxígeno de una molécula de etanol donde la distancia O(16)···O(52) es 2.643 Å y la otra entre el protón del oxígeno de esta misma molécula de etanol y el oxígeno de la molécula de etanol vecina, siendo la distancia entre estos dos átomos O(51)···O(52) de 2.640 Å. Finalmente, en las últimas dos interacciones participan los grupos carboxilato, una entre el protón de la molécula de agua unida al Cu(3) y el O(14) donde la distancia O(14)···O(16) es de 2.705 Å, y la otra entre el protón del nitrógeno bencimidazólico y el oxígeno perteneciente al carboxilato cuya distancia N(1B)···O(14A) es de 2.753 Å (figura 6.2.4.1).

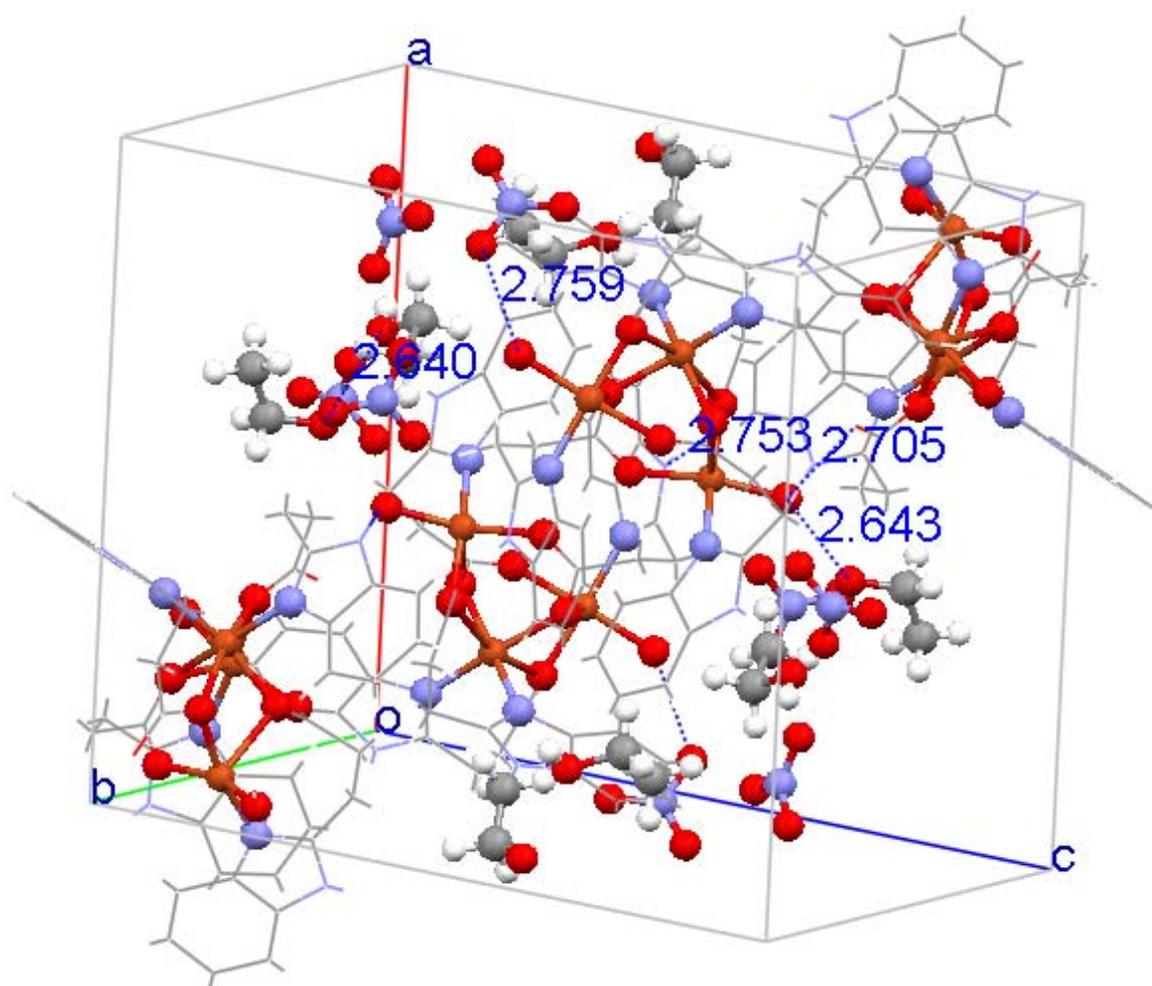


Figura 6.2.4.1. Celda unitaria del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

Con base en lo anterior, las moléculas del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ se ordenan sobre el eje *a* debido a las interacciones de puente de hidrógeno entre el O(16) de la molécula de agua unida al Cu(2) y el O(52) de una molécula de etanol, el O(52) de esta misma molécula de etanol el O(51) de la molécula de disolvente vecina, finalmente entre el O(51) y el O(4) de una molécula de nitrato (figura 6.2.4.2), mientras que sobre el eje *b* las moléculas de compuesto se van ordenando debido a los puentes de hidrógeno que se presentan entre el O(9) de la molécula de agua coordinada al Cu(2) y el O(14) del grupo carboxilato de la molécula vecina, presentando una distancia de 2.705(2) Å (figura 6.2.4.3).

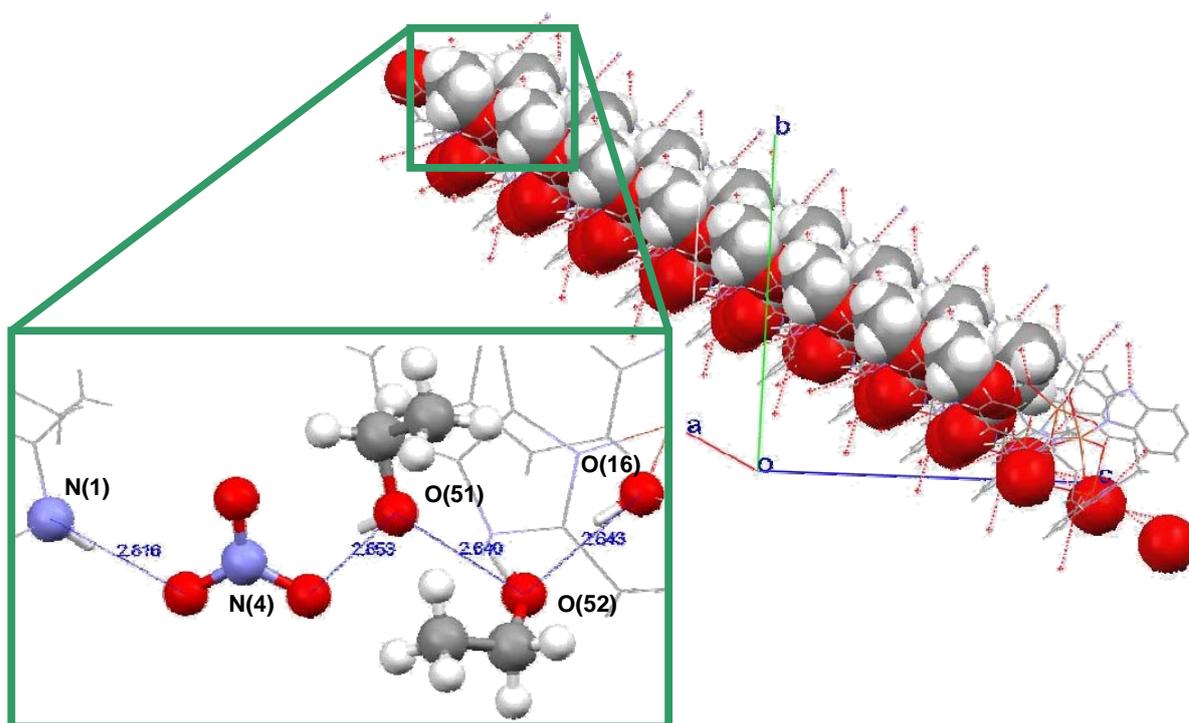


Figura 6.2.4.2. Interacciones por puente de hidrógeno presentes sobre el eje *a*, entre la molécula de agua unida al Cu(2) y las moléculas de disolvente, nitrato y N(1) del anillo bencimidazólico vecino.

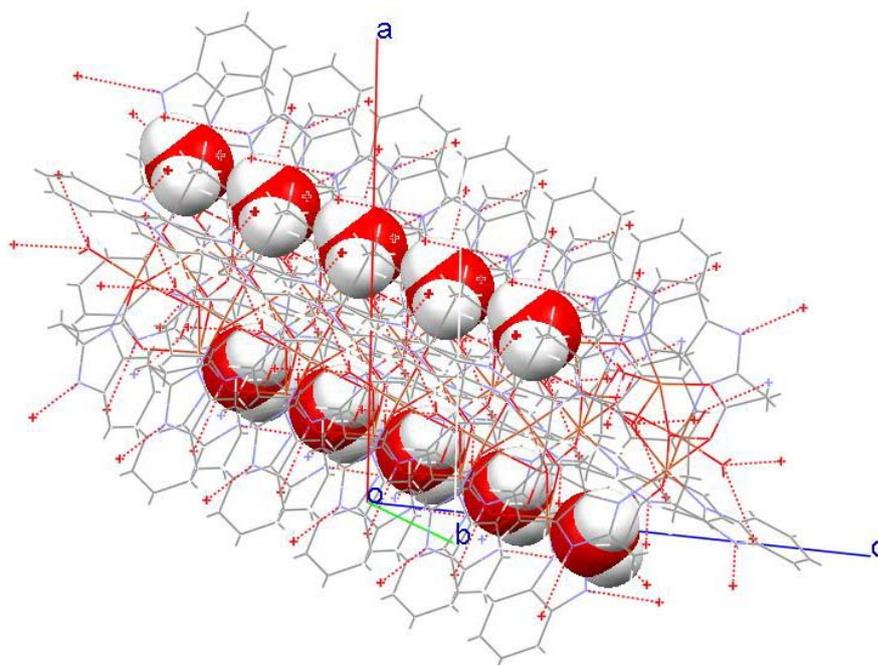


Figura 6.2.4.3. Interacciones por puentes de hidrógeno presentes en el eje *b*, entre la molécula de agua coordinada al Cu(2) y el O(14) del grupo carboxílico.

Como consecuencia el arreglo en la red cristalina es bidimensional en el plano (a,b), alternado sobre el *eje b*, lo cual se observa en la figura 6.2.4.4. Donde se observa una orientación alternada entre las moléculas del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$; también se observa que paralelo al *eje b* existen canales donde sólo se encuentran presentes las moléculas de disolvente y de nitrato estableciendo puentes de hidrógeno entre si.

Cabe mencionar que el crecimiento sobre el *eje c* es también alternado entre una molécula del compuesto trinuclear y las moléculas de disolvente. El arreglo supramolecular observado es consecuencia de las interacciones por puente de hidrógeno que se presentan entre cada molécula de compuesto, las moléculas de disolvente y los iones nitrato.

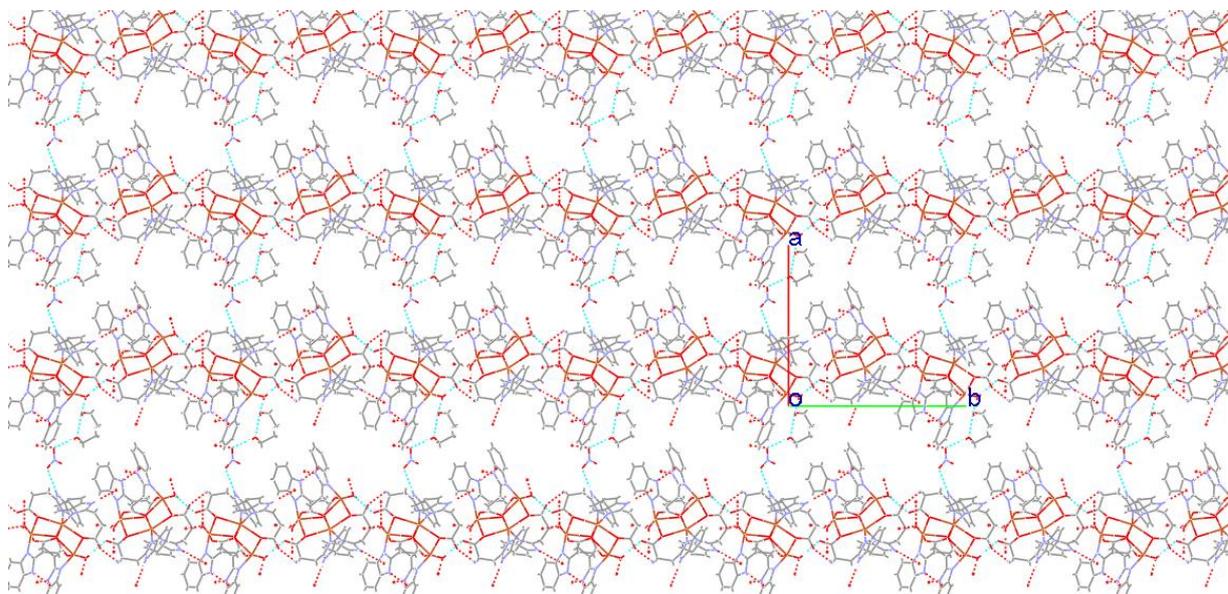


Figura 6.2.4.4. Arreglo supramolecular en la red cristalina.

6.3. Caracterización espectroscópica y magnética

Los resultados del análisis elemental de los compuestos trinucleares de cobre(II) obtenidos a partir de las sales de cloruro, bromuro y nitrato de cobre(II) se encuentran en la tabla 6.3.1 y el espectro IR del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ se muestra en la figura 6.3.1, en donde se pueden observar diversas bandas que indican la coordinación del 2bzpr hacia el átomo metálico Cu^{2+} . La asignación de las bandas se muestra en la tabla 6.3.2., los espectros de los compuestos con cloruro y bromuro son similares, con excepción de la banda asignada al nitrato que se encuentra como costraion.

Tabla 6.3.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación con Cu^{2+} .

	Experimental / Calculado		
	%C	%H	%N
$[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	44.63 / 44.80	4.26 / 3.95	10.45 / 10.45
$[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	41.51 / 41.58	3.57 / 3.83	9.47 / 9.46
$[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$	42.62 / 42.52	3.64 / 4.85	11.98 / 11.90

Tabla 6.3.2. Principales bandas de IR para el compuesto trinuclear de cobre(II).

Tipo de vibración	Bandas (cm^{-1})			
	2Hbzpr	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuCl_2	CuBr_2
ν (N-H)	3434	3381	3424	3382
ν (C=C)	-	1626 _h	1623 _h	1623 _h
ν_{as} (COO)		1573	1573	1575
ν_{s1} (COO)		1454	1454	1454
ν_{s2} (COO)	-	1318	1311	1309
ν (NO_3) ₂	-	1384	-	-

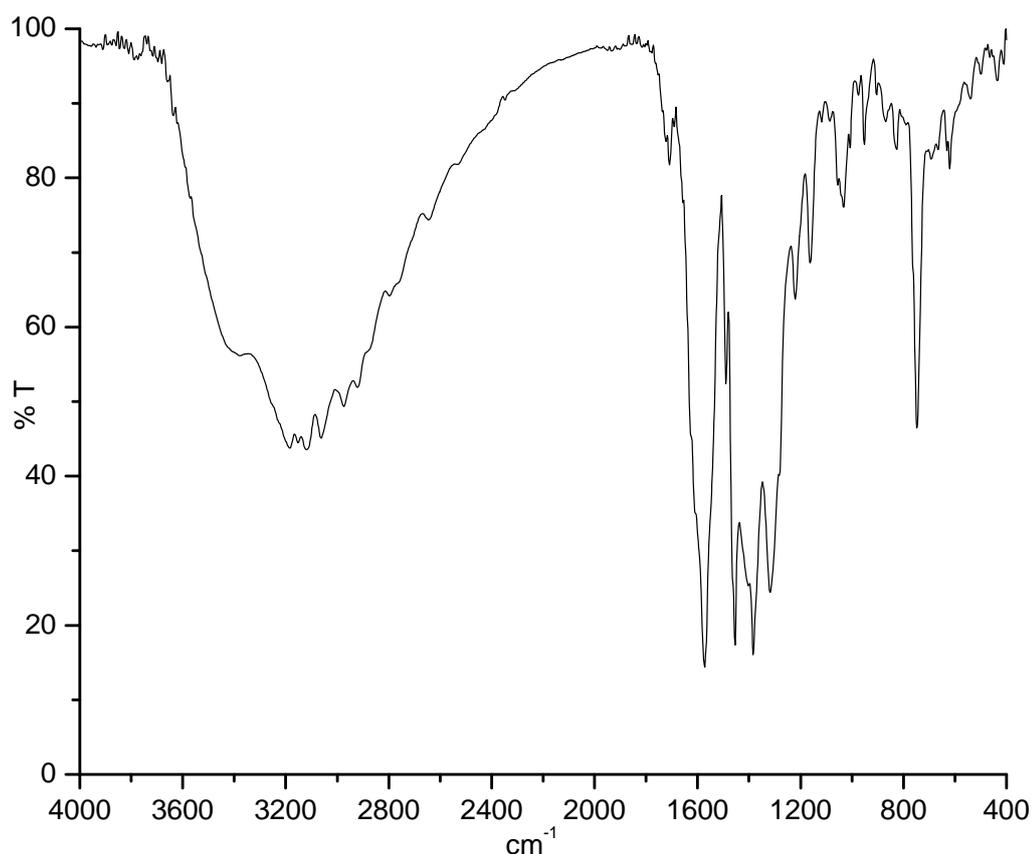


Figura 6.3.1. Espectro de IR del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

En el espectro mostrado en la figura 6.3.1. se observan 4 bandas. La banda en 1384 cm^{-1} corresponde a la vibración $\nu(\text{N}=\text{O})$, la cual se debe a la presencia de los iones nitrato en el compuesto. Por el análisis elemental se sabe que existen cuatro moléculas de 2bzpr en el compuesto, dos de ellas se encuentran en un mismo ambiente químico, formando puentes acetato entre los átomos de cobre(II). Lo anterior se observa con la presencia de las bandas en 1573 y 1454 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s1}}(\text{COO})$, respectivamente, y que presentan un $\Delta\nu=119 \text{ cm}^{-1}$. Las otras 2 moléculas de 2bzpr se encuentran coordinadas al centro metálico únicamente por uno de los oxígenos del grupo carboxilato; en este caso las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s2}}(\text{COO})$ se observan en 1573 y 1318 cm^{-1} , respectivamente, presentando un $\Delta\nu=255 \text{ cm}^{-1}$.

Los compuestos trinucleares $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ presentaron un momento magnético efectivo, calculado para el compuesto trinuclear, es de 2.37 y 2.46 M.B., respectivamente, para el compuesto con bromuros no fue posible determinarlo dado que la muestra fue insuficiente. Estos valores están por debajo del valor esperado para el sistema con tres átomos de cobre(II) (4.2-4.8 M.B.). Este hecho nos indica que los tres átomos metálicos presentan un acoplamiento antiferromagnético, ya que debido al tipo de puentes carboxilato de tipo 1 presentes en el sistema se encuentran a una distancia muy corta.⁴²⁻⁴⁴ El cálculo del momento magnético efectivo se muestra en el anexo B.

En la figura 6.3.2 se muestra el espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$, obtenido por la técnica de reflectancia difusa en estado sólido, los espectros de los compuestos con cloruros y bromuros son similares.

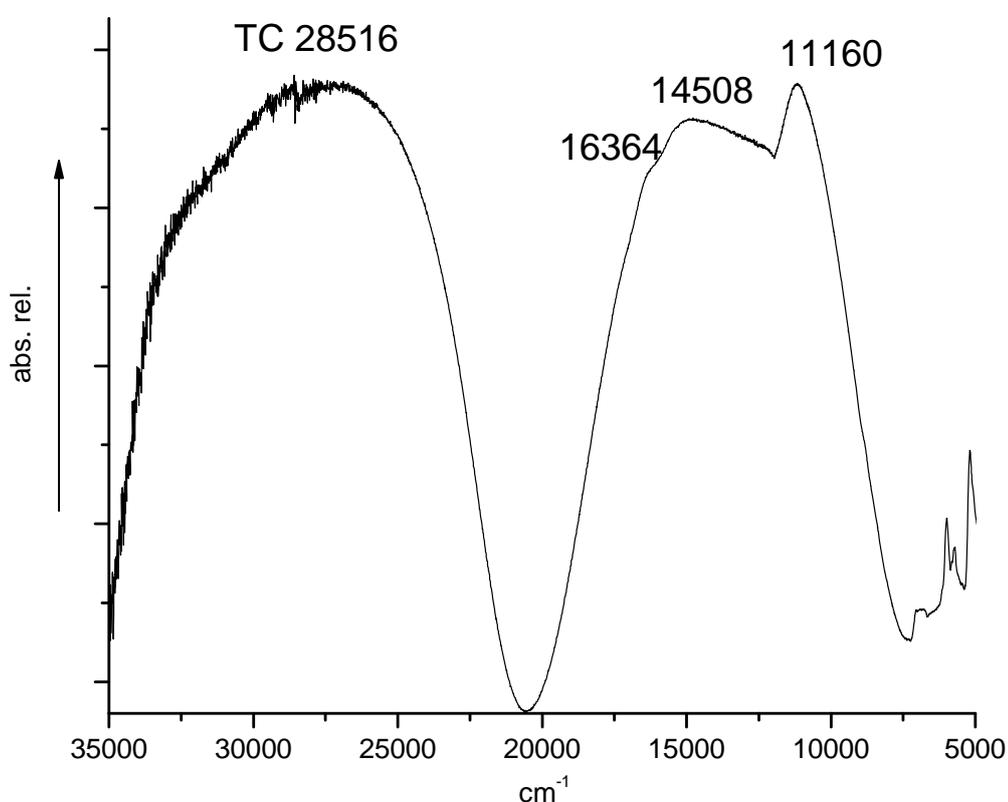


Figura 6.3.2. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

En el espectro electrónico anterior se observa una banda en 14508 cm^{-1} y un hombro en 16363 cm^{-1} , observadas debido a la presencia de los átomos de cobre que tienen dos geometrías diferentes, por la estructura de rayos-X se sabe que éstas geometrías son de pirámide de base cuadrada y octaédrica. En 11160 cm^{-1} se observa otro hombro, que muy probablemente se origina por la presencia de la distorsión del tipo Jahn Teller en el átomo de cobre que tiene geometría octaédrica.³¹

En la figura 6.3.3 se muestra el espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), obtenido a una frecuencia de $9.43 \times 10^9\text{ Hz}$ y a temperatura ambiente.

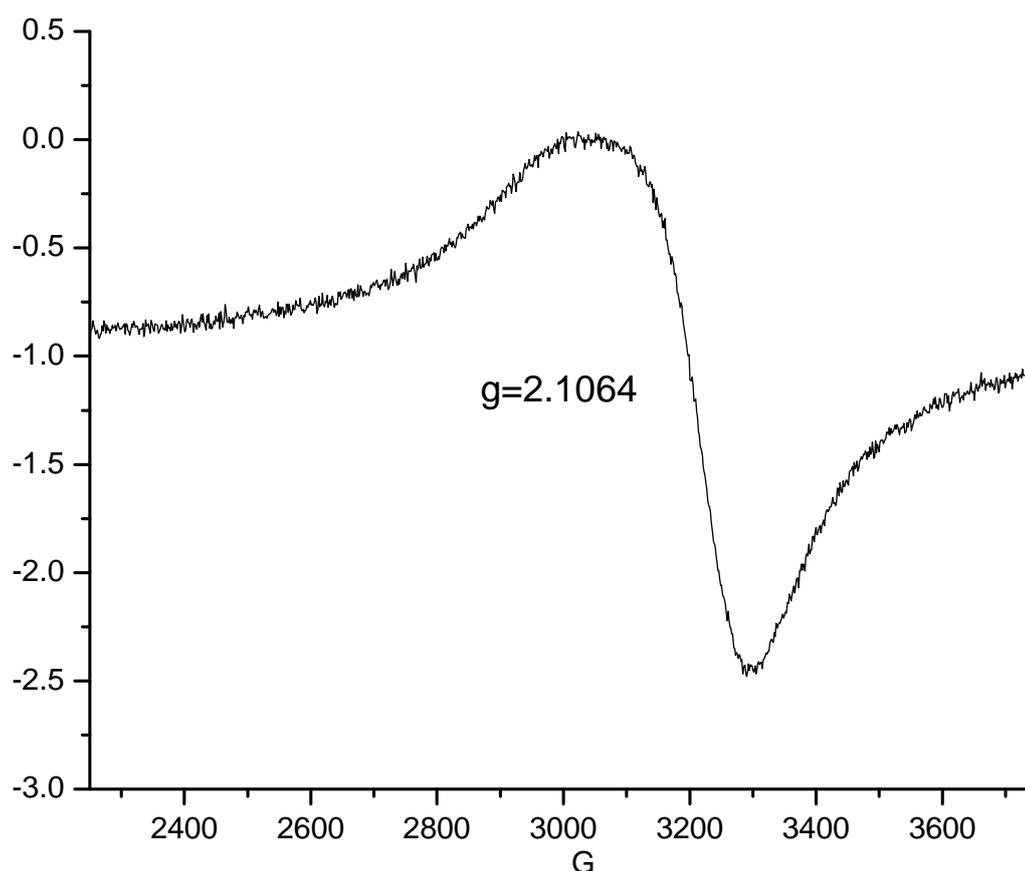


Figura 6.3.3. Espectro de RPE obtenido del compuesto de coordinación $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

El espectro anterior es de tipo isotrópico, es decir que sólo se observa una transición por parte del único electrón no apareado que se encuentra en cada Cu^{2+} , presentado una $g=2.1064$, para el cálculo de este valor, se aplica la fórmula fundamental de la RPE:

$$h\nu = g\beta H$$

Por consiguiente, $g = h\nu / \beta H$

$$g = (6.625 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{seg})(9.43 \times 10^9 \text{ seg}^{-1}) / (9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss})(3199.43 \text{ gauss})$$

Dada la forma que tiene el espectro, no es posible obtener mucha información, sin embargo, se puede decir que dentro del sistema se encuentra un cobre(II) con geometría octaédrica y que éste presenta una distorsión, lo último, debido a que el espectro presenta entre 2800 G y 3200 G, una señal más ancha de la que se presenta entre 3200 G y 3400 G, y que únicamente existe un electrón desapareado dentro de todo el sistema, sin embargo se requiere hacer otros estudios a temperatura variable, tanto de RPE como de susceptibilidad magnética, para poder determinar el comportamiento magnético del sistema.

Al realizar la medición de la conductividad eléctrica a 25 °C y utilizando DMF como disolvente, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 5.4.4, donde se observa que ambos compuestos son electrolitos del tipo 2:1, al comparar los valores con los obtenidos en los compuestos de referencia.³¹

Tabla 6.4.3. Conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación con Cu^{2+} , en DMF y a 25 °C.

Compuesto	Conductividad (mS/cm)
CuCl_2	24.4
$\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	19.7
$[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	21.3
$[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	22.1
$[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$	23.4

Así, con base en los resultados obtenidos, y en que se obtuvo la estructura de rayos-X del compuesto que se sintetizó a partir del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y el 2Hbzpr, la propuesta estructural para los compuestos $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ es la misma que la presentada en el compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

CONCLUSIONES

1. Las características estructurales que presenta el ligante son, en primer lugar, el carácter básico del nitrógeno capaz de donar su par de electrones a un ácido de Lewis, además, cuenta con un sustituyente carboxílico el cual también puede ceder su par electrónico haciendo del 2Hbzpr una molécula bidentada, finalmente, el tamaño del ligante genera un impedimento estérico considerable.
2. Lo anterior, indica que la coordinación de ambos átomos donadores de electrones hacia un mismo centro metálico genera un anillo quelato de siete miembros, o bien puentes de tipo acetato en caso de que exista dos o más átomos metálicos dentro de un compuesto.
3. Debido al volumen del ligante, sólo se coordinaron 2 moléculas de ligante por cada centro metálico, por lo cual sólo se ven favorecidas las reacciones con relación estequiométrica 1:1 y 1:2.
4. Con halogenuros (cloruro y bromuro) de cobalto(II) en ambas relaciones estequiométricas, así como con las sales de nitrato de cinc(II) se obtuvieron compuestos con geometría tetraédrica: $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Br}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Con la sal de nitrato de cobalto(II) no se obtuvo compuesto de coordinación.
5. Con halogenuros (cloruro y bromuro) y nitratos de cinc(II) se obtuvieron compuestos con geometría tetraédrica: $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})_2]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{2bzpr})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en estequiometría 2:1 y $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zn}(\text{2Hbzpr})\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{2bzpr})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en estequiometría 1:1.

6. Cuando se ocuparon las sales de acetato de cobalto(II), cobre(II) y cinc(II) se observó que el ligante se desprotonaba el ácido carboxílico, coordinándose de manera bidentada y formando anillos de tipo quelato de siete miembros. Los compuestos de coordinación con geometría octaédrica fueron $[\text{Co}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y $[\text{Cu}(\text{2bzpr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$ mientras que el que tenía geometría tetraédrica fue el $[\text{Zn}(\text{2bzpr})_2] \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
7. Con CuCl_2 , CuBr_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en relación estequiométrica 1:2, se obtuvieron compuestos trinuclear de cobre(II) los cuales podrán servir como referencia cuando se trabaje con moléculas con sustituyentes carboxílicos. En los compuestos de coordinación los ligantes se encuentran desprotonados y formando anillos quelato de 7 miembros; mientras que un átomo de cobre(II) presenta geometría octaédrica y los otros dos átomos de cobre(II) se encuentran estabilizados en una geometría de pirámide de base cuadrada.
8. Dentro de éstos compuestos se encuentran dos tipos de puentes carboxilato. En los de tipo 1, un solo oxígeno está formando dos enlaces de coordinación con dos centros metálicos; mientras que en los del tipo 2 ambos oxígenos se participan, formando enlaces de coordinación con los tres átomos de cobre(II).
9. El sistema trinuclear de cobre presenta un acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos, propiciados por los puentes carboxilato. El espectro de RPE muestra una señal que nos indica la geometría octaédrica de uno de los centros de cobre(II) y no podemos observar los centros metálicos pentacoordinados debido a que la señal es muy ancha.

Bibliografía

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ta. Edición, E.U.A., Wiley- Interscience publication, 1988, p. 1052.
2. S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, E.U.A., University Science Books, 1994, p.p. 1-3.
3. J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez , J. Sordo, *Química Bioinorgánica*, España, Editorial Síntesis, 2004, p.p. 14-17).
4. M. E. Cruz Nuñez, *Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} con el 2-metilimidazol*, Tesis de licenciatura, F. Q. UNAM (2007).
5. A. Volbeda, W. G. Hol, *J. Mol. Biol.*, 1989, **209**, 249-279.
6. W. Maret, *BioMetals*, 2001, **14**, 187-190.
7. E. Mocchegiani, M. Muzzioli, C. Cipriano, R. Gianconni, *Mech. Ageing. Dev.*, 1998, **106**, 183-204.
8. A. R. Katritzky, A. J. Boulton, J. M. Lagowski, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, United Kingdom, Academy Press, 1963, 27-31.
9. S. E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, **196**, 3-30.
10. K. F. Khaled, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 2493-2503.
11. H. Yu, H. Kawanishi, H. Koshima, *J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry*, 2006, **178**, 62-69.
12. J. P. Escalada, A. Pajares, J. Gianotti, W.A. Massad, S. Bertolotti, F. Amat-Guerri, N. A. García, *Chemosphere*, 2006, **65**, 237-244.
13. M. H. Ho, K.-Y. Lin, Y. S. Wang, *Chemosphere*, 2007, **68**, 1465-1473.
14. G. Navarrete-Vázquez, L. Yépez, A. Hernández-Campos, A. Tapia, F. Hernández-Luis, R. Cedillo, J. González, A. Martínez-Fernández, M. Martínez-Grueiro, R. Castillo, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003, **11**, 4615-4622.

15. R. Lozytska, D. Chikhichin, V. Lozitsky, A. Fedchuk, V. Kuz'min, A. Artemenko, L. Shitikova, L. Mudrik, T. Gridina, E. Muratov, *Antiviral research*, 2007, **74**, A80.
16. S. Bandyopadhyay, A. Das, G. N. Mukherjee, A. Cantoni, G. Bocelli, S. Chaudhuri, J. Ribas, *Inorganica Chimica Acta*, 2004, **357**, 3563-3573.
17. G. A. Van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Polyhedron*, 2006, **25**, 81-86.
18. K. R. Senthil, S. Arunachalam, *Polyhedron*, 2007, **26**, 3255-3262.
19. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad*, 4ª edición, México, 1993.
20. B. Can-Eke, M. O. Puskullu, E. Buyukbingol, M. Iscan, *Chemico-Biological Interactions*, 1998, **113**, 65-77.
21. A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*, Gran Bretaña, Pergamon Press, 1984.
22. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, España, Editorial Alhambra, 1980.
23. T. D. Klots, P. Devlin, W. B. Collier, *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, **53**, 2445-2456.
24. F. J. Yoe Reyes, *Compuestos de coordinación de bencimidazol con iones metálicos de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II)*, Tesis de licenciatura, F. Q. UNAM (2005).
25. M. E. Londoño Lemos, *Síntesis y actividad antibacteriana de compuestos de coordinación de cobalto(II) y zinc(II) con derivados del bencimidazol*, Tesis de Maestría en Ciencias, F. Q. UNAM (2006).
26. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed. Wiley –Interscience Publication, 1986.
27. G. B. Bacon, R. J. Phillips, *Coordination Chemistry Reviews*, 1980, **33**, 227-250.
28. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, 1996, **43**, 1739-1753.
29. *Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos*, Secretaria de Salud, 2006, México.

30. A. Vázquez Olmos, *Estudio de la relación magneto-estructural en compuestos de Ni(II) y Cu(II) con un ligante bencimidazólico sustituido*, Tesis de doctorado, F. Q. UNAM (1998).
31. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 3ra. Edición, Gran Bretaña, Pergamon Press, 1986.
32. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2da. Edición, Holanda, Elsevier, 1986.
33. R. J. Angelici, *Synthesis and technique in inorganic chemistry*, 2° edición, EUA, University Science Books, 1986, p. 213.
34. N. Bellec, J. Massue, T. Roisnel, D. Lorcy, *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, **10**, 1172-1176.
35. M.-H. Zeng, Y.-L. Zhou, S. W. Ng, *Acta Cryst.*, 2006, **E62**, m2099-m2100.
36. C. A. Ariza, V. Bakhmutov, G. N. Farfán, P. A. Flores, R. B. Gordillo, C. E. Juaristi, S. A. Paz, H. M. J. Rosales, B. R. L. Santillán, *Ejemplos prácticos del uso de la Resonancia Magnética Nuclear en la Química*, México, Editorial Cinvestav, 2006, p. 64.
37. H. Markowitz, C. J. Gubler, J. P. Mahoney, G. E. Cartwright, M. M. Wintrobe, *J. Clin. Invest.*, 1955, **(10)**, 1498-1508.
38. I. Zaitseva, V. Zaitsev, G. Card, K. Moshkov, B. Bax, A. Ralph, P. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1996, **1**, 15-23.
39. V. Pelmeshnikov, P. E. Siegbahn, *Inorg. Chem.*, 2005, **(9)**, 3311-3320.
40. M. A. Castañeda-Reyna, R. Ubilluz, C. Avalos, D. Escalante, *Rev. Neurol.*, 2002, **(8)**, 745-750.
41. M. Gupta, D. Kumar, P. Mathur, C. A. Wally, *Inorganica Chimica Acta*, 2003, **353**, 197-20
42. (a) A. Messerschmidt, A. Rossi, R. Ladenstein, R. Huber, M. Bolognesi, G. Gatti, A. Marchesini, R. Petruzzelli, A. Finazzi-Agro, *J. Mol. Biol.*, 1989, **206**, 513; (b) A. Messerschmidt, , R. Ladenstein, R. Huber, M. Bolognesi, L. Avigliano, A. Marchesini, R. Petruzzelli, A. Rossi, A. Finazzi-Agro, *J. Mol. Biol.*, 1992, **224**, 179; (c) A. Messerschmidt, H. Luecke, R. Huber, *J. Mol. Biol.*, 1993, **230**, 997.
43. (a) E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 521. (b) E. I. Solomon, U. M. Sundaran, T. E. Machokin, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2564.

44. H. López Sandoval, R. Contreras, A. Escuer, R. Vicente, S. Bernès, H. Noth, G. J. Leigh, N. Barba-Behrens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2648-2653.
45. T. Steiner, *Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48-76.

Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}_3(2\text{bzpr})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

Fórmula mínima	$\text{C}_{44} \text{H}_{52} \text{Cu}_3 \text{N}_{10} \text{O}_{18}$
Peso molecular (g/mol)	1199.58
Tamaño del cristal (mm)	0.14 x 0.10 x 0.08
Color del cristal	Verde oscuro
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
a, [Å]	16.0287(10)
b, [Å]	17.5562(11)
c, [Å]	17.5935(11)
α , [°]	90
β , [°]	95.6420(10)
γ , [°]	90
Z	4
ρ (calculada) [mg/m ³]	1.617
μ [mm ⁻¹]	1.369
F(000)	2468
Intervalo de θ [°]	1.64 – 25.00
Temperatura [K]	100(K)
Reflexiones colectadas	45564
Reflexiones independientes	8676
R(interna)	0.0966
Goof	1.105
R final [σ]	0.0620
wR2 final	0.1204
Respuesta máxima [e/Å ⁻³]	0.648