



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICA DE NUEVOS COMPUESTOS  
POLINUCLEARES DEL BENCIMIDAZOL CON LOS IONES  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  Y  $\text{Cd}^{2+}$**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I. Q. FRANCISCO JAVIER YOE REYES



TUTOR: DRA. NORAH. Y. BARBA BEHRENS

AÑO: 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



## Resumen

Las metaloenzimas son biomoléculas que contienen centros activos en los que se encuentran metales de transición, ciertas propiedades observadas en estas biomoléculas son reproducidas por algunos compuestos de coordinación, los cuales son diseñados y sintetizados con ligantes de bajo peso molecular capaces de realizar transformaciones similares a las que la naturaleza ha efectuado durante millones de años.

En este trabajo se empleó el bencimidazol como ligante, en la obtención de compuestos dinucleares que asemejen los sitios activos de algunas metaloenzimas, utilizando sales de acetato, nitrato y sulfato, de los metales cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II) y cadmio(II).

Se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas, espectroscópicas y térmicas; como resultados se obtuvieron compuestos dinucleares y tetranucleares los cuales presentan diferentes fenómenos magnéticos (acoplamiento antiferromagnético y ferrimagnético) y luminiscentes (fenómeno de fluorescencia).

*Yoe Reyes Francisco Javier*

## AGRADECIMIENTOS

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

Al proyecto DGAPA IN206707 por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo y por la beca otorgada para su impresión.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), de la facultad de Química, por los análisis que se realizaron; en especial: a la **Q. Maricela Gutiérrez Franco**, por la obtención de los espectros de Infrarrojo, a la **M.C. Nayeli López** y **Q. Victor Lemus**, por la determinación de análisis elemental orgánico, al **Dr. Alejandro Solano**, por la determinación de espectros de resonancia paramagnética electrónica, a la **Q. Margarita Portilla** y **Q. Elvia Reynoso**, por los análisis térmicos, a la **Q. Georgina Durante** y **Q. F. B. Margarita Guzmán**, por los análisis de espectrometría de masas,

Al Instituto de Materiales (IM) de la UNAM, en especial al **Dr. Roberto Escudero** por los estudios de susceptibilidad magnética a temperatura variable.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, en especial a la **Dra. América Vázquez Olmos** por los estudios realizados de espectro de emisión.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), en especial al grupo de trabajo de la **Dra. Rosalinda Contreras** por los estudios de resonancia magnética nuclear, así como de difracción de monocristal.

Al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, en especial al **Dr. Herbert Höpfl** por los estudios de difracción de monocristal.

A la Biol. **Patricia Fierro** por el apoyo técnico e instrumental, al igual que al **Dr. Horacio López Sandoval** por el apoyo y asesoramiento brindado para su término.

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

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría con el número de registro: 206027; y por el apoyo brindado a través del proyecto 60894CB-2006

# ÍNDICE

<b>1. Introducción</b>	1
<b>Cobalto</b>	2
<b>Níquel</b>	2
<b>Cobre</b>	3
<b>Zinc</b>	3
<b>Cadmio</b>	3
<i>Metaloenzimas</i>	5
<b>Metaloenzimas dinucleares</b>	5
Hidrolasas	5
Superóxido dismutasa	8
<b>Metaloenzimas trinucleares</b>	10
Ascorbato oxidasa	10
<b>Metaloenzimas tetranucleares</b>	11
Óxido nitroso reductasa	11
<i>Aniones presentes en los seres vivos</i>	12
<b>Halogenuros</b>	12
<b>Carboxilatos</b>	13
<b>Nitratos</b>	13
<b>Sulfatos</b>	13
<b>2. Antecedentes</b>	14
<i>Bencimidazol</i>	14
<b>Antecedentes</b>	14
<b>Compuestos de coordinación:</b>	16
<i>Principios del fenómeno de fotoluminiscencia</i>	21
<i>Propiedades magnéticas en los compuestos de coordinación</i>	24
<i>Hipótesis</i>	26

<b>3. Objetivos</b>	27
<i>General</i>	27
Particular	27
<b>4. Desarrollo Experimental</b>	28
<i>Reactivos y equipo de laboratorio</i>	28
<b>Síntesis de los compuestos de coordinación del bencimidazol</b>	30
<b>Síntesis de los compuestos con cobalto(II)</b>	31
$[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$	31
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$	31
<b>Síntesis de los compuestos con níquel (II)</b>	32
$[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$	32
$[\text{Ni}(\text{bz})_4] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	32
$[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_6(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	32
<b>Síntesis de los compuestos de cobre(II)</b>	33
$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$	33
$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	33
<b>Síntesis de los compuestos con zinc(II)</b>	34
$[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{bz})_2]$	34
$[\text{Zn}(\text{bz})_2]_n$	34
$[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$	34
<b>Síntesis de los compuestos con cadmio(II)</b>	35
$[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	35
$[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	35
$[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2]$	35
<b>5. Discusión de resultados</b>	36
5.1. <i>Características generales del bencimidazol.</i>	36
Espectro de infrarrojo	36
Espectro electrónico en estado sólido	36
Espectro de emisión	37
Termogravimetría	38
Espectro de resonancia magnética nuclear (NMR)	28
Espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE)	39

<i>5.2. Compuestos de cobalto(II)</i>	40
<b>Caracterización del compuesto [Co<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>]</b>	40
Difracción de rayos-X	40
Espectrometría de masas	43
Espectroscopía de infrarrojo	43
Espectro electrónico (Reflectancia difusa)	43
Termogravimetría	45
Susceptibilidad magnética	46
Espectro de resonancia paramagnética electrónica	48
<b>Caracterización del compuesto</b>	
<b>[Co<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]</b>	50
Difracción de rayos-X	50
Espectrometría de masas	55
Espectroscopía de infrarrojo	55
Espectro electrónico (Reflectancia difusa)	56
Termogravimetría	57
Susceptibilidad magnética	58
Espectro de resonancia paramagnética electrónica	58
 <i>5.3. Compuestos de níquel(II)</i>	 60
<b>Caracterización de [Ni<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>]</b>	60
Difracción de rayos-X	60
Espectrometría de masas	65
Espectroscopía de infrarrojo	65
Espectro electrónico (Reflectancia difusa)	66
Termogravimetría	67
Susceptibilidad magnética	67
Espectro de resonancia paramagnética electrónica	68
<b>Caracterización del compuesto {[Ni(bz)<sub>4</sub>][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}·EtOH·H<sub>2</sub>O</b>	70
Difracción de rayos-X	70
Espectroscopía de infrarrojo	73
Espectro electrónico (Reflectancia difusa)	73
Termogravimetría	74

<b>Caracterización del compuesto, <math>[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]</math></b>	76
Espectrometría de masas	76
Espectroscopía de infrarrojo	76
Espectro electrónico (Reflectancia difusa)	77
Termogravimetría	77
Susceptibilidad magnética	78
Espectro de emisión (Fluorescencia)	79
Propuesta	80
<b>5.4. Compuestos de cobre(II)</b>	81
<b>Caracterización del compuesto, <math>[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]</math></b>	81
Difracción de rayos-X	81
Espectroscopía de infrarrojo	85
Espectro electrónico (Reflectancia difusa)	86
Termogravimetría	86
Susceptibilidad magnética	87
Espectro resonancia paramagnética electrónica	87
<b>Caracterización del compuesto, <math>[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]</math></b>	89
Espectrometría de masas	89
Espectroscopía de infrarrojo	89
Espectro electrónico (Reflectancia difusa)	90
Termogravimetría	90
Susceptibilidad magnética	91
Espectro resonancia paramagnética electrónica.	91
Propuesta	93
<b>5.5. Compuesto de zinc(II) y cadmio(II)</b>	94
<b>Caracterización de los compuestos con acetato, de los metales zinc(II) y cadmio(II).</b>	94
Espectrometría de masas	94
Espectroscopía de infrarrojo	94
Espectro resonancia Magnética Nuclear	96
Espectro de emisión (Fluorescencia)	97
Propuesta	98

<b>Caracterización de los compuestos con nitrato, de los metales zinc(II) y cadmio(II).</b>	100
Conductividad eléctrica	100
Espectrometría de masas	100
Espectroscopía de infrarrojo	100
Termogravimetría	102
Espectro de emisión (Fluorescencia)	104
Propuesta	105
<b>Caracterización de los compuestos con sulfato, de los metales zinc(II) y cadmio(II).</b>	107
Espectrometría de masas	107
Espectroscopía de infrarrojo	107
Espectro resonancia magnética nuclear	109
Termogravimetría	110
Espectro de emisión (Fluorescencia)	112
Propuestas	113
<b>6. Discusión de resultados</b>	115
<i>Infrarrojo de los compuestos de coordinación</i>	115
<i>Espectro electrónico de los compuestos de coordinación</i>	116
<i>Espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de los compuestos de coordinación</i>	118
<i>Susceptibilidad magnética de los compuestos de coordinación</i>	119
<i>Espectrometría de masas de los compuestos de coordinación</i>	121
<i>Termogravimetría de los compuestos de coordinación</i>	122
<i>Espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de los compuestos de coordinación</i>	122
<i>Espectroscopia de emisión de los compuestos de coordinación</i>	123
<b>7. Conclusiones y perspectivas</b>	125
<b>8. Apéndice</b>	127
<b>9. Referencias</b>	163

# 1- INTRODUCCIÓN

La biología se asocia tradicionalmente con la química orgánica, sin embargo al menos veinte elementos inorgánicos tienen un papel fundamental en los procesos biológicos, esto se debe a que los seres vivos habitan en un entorno esencialmente inorgánico; durante las sucesivas etapas de la evolución, los seres vivos han debido adaptarse a dicho entorno mediante mecanismos altamente eficientes y selectivos que les permitan aprovechar al máximo los elementos inorgánicos<sup>1</sup>.

No obstante, estos elementos se presentan en cantidades muy pequeñas (microgramos, picogramos y femtogramos) y sólo a partir de los años setenta se desarrollaron las técnicas y metodologías adecuadas para detectar su presencia, así como para conocer la importancia y función que realiza en los seres vivos (Tabla 1.1).

Tabla 1. 1. Funciones biológicas más importantes de los elementos inorgánicos

ELEMENTO	FUNCIÓN BIOLÓGICA
Sodio	Transporte de cargas, balance osmótico
Potasio	Transporte de cargas, balance osmótico
Magnesio	Estructural, hidrolasas, isomerasas
Calcio	Estructural, transporte de cargas, inductor de procesos celulares.
Vanadio	Fijación de nitrógeno, oxidasas
Cromo	Posible papel en la tolerancia a la glucosa
Molibdeno	Fijación de nitrógeno, oxidasas, transferencia de oxígeno
Tungsteno	Deshidrogenasas
Manganeso	Fotosíntesis, estructura, oxidasas
Hierro	Oxidasas, transporte y almacenamiento de oxígeno molecular, transferencia de electrones.
Cobalto	Oxidasas, transferencia de grupos alquilo
Níquel	Hidrogenasas, hidrolasas
Cobre	Oxidasas, transporte de oxígeno molecular, transferencia de electrones
Zinc	Estructural, hidrolasas



En esta novedosa área de investigación se están llevando a cabo avances significativos, y se encuentra en la frontera de la química inorgánica y las ciencias biológicas. A la fusión de estas dos disciplinas se le denomina Química Bioinorgánica, la cual se define como la disciplina encargada del estudio de la reactividad química de los elementos y compuestos inorgánicos en los sistemas biológicos. Los procesos biológicos dependientes de iones metálicos varían enormemente en su función y complejidad<sup>2-4</sup>.

A continuación se mencionan algunas funciones biológicas que llevan a cabo los metales de transición que son de interés para este trabajo como son cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II) y cadmio(II).

## Cobalto

El cobalto es un elemento que contribuye a la formación de los glóbulos rojos, ya que constituye el centro activo de la vitamina B<sub>12</sub>. Dentro de la estructura de la vitamina B<sub>12</sub>, se encuentra un bencimidazol coordinado en el ápice. El cofactor de la vitamina B<sub>12</sub>, la adenocincobalamina es la primera biomolécula en que se reconoce la presencia del metal y ha sido ampliamente estudiada<sup>5, 6</sup> (Figura 1.1).

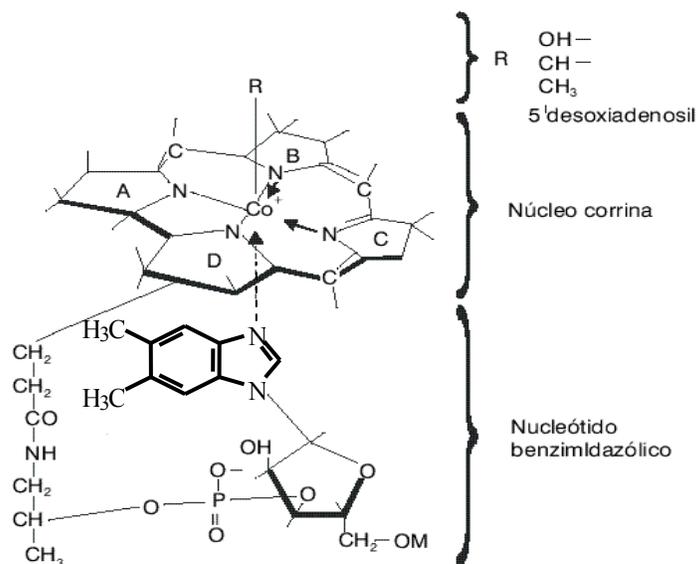


Figura 1. 1 Estructura de la vitamina B<sub>12</sub>, se ilustran las partes más importantes en su constitución.

## Níquel

El níquel es un elemento necesario para el buen funcionamiento del páncreas. Se encuentra en las legumbres, en los cereales integrales, en las espinacas, etc. Es un



mineral que puede desencadenar reacciones alérgicas<sup>7</sup> tanto por el contacto con la piel como por la ingestión de los alimentos que lo contengan. La cantidad diaria recomendada no está todavía determinada.

## Cobre

El cobre(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ) es un elemento esencial para los sistemas biológicos. Su proximidad con el zinc(II) en la tabla periódica hace que posea algunas características químicas muy parecidas y que participe con éste en procesos comunes<sup>8</sup>. Un tercio del cobre(II) en el organismo humano se halla en el músculo y el resto, en tejidos y fluidos corporales<sup>9</sup>, aproximadamente el 90% del cobre(II) plasmático se encuentra unido a la ceruloplasmina (CP) y el 10% restante a la albúmina<sup>10</sup>. Este metal de transición es necesario para una gran variedad de funciones que incluyen el crecimiento, el sistema inmunológico, la formación y fortaleza ósea, la maduración de hematíes y leucocitos, el transporte de hierro, entre otras<sup>11</sup>.

## Zinc

El zinc(II) ( $\text{Zn}^{2+}$ ) es un elemento traza esencial para los seres vivos, se encuentra presente en todos los órganos, tejidos y secreciones del cuerpo humano. La cantidad corporal total de  $\text{Zn}^{2+}$  en un adulto de 70 kg oscila entre 1.4 y 2.3 g. Los requerimientos nutricionales diarios de zinc(II) para un adulto oscilan entre 12 y 15 mg/d<sup>12</sup>. Este metal de transición se halla involucrado en multitud de procesos metabólicos como son la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos, el metabolismo de los hidratos de carbono, la espermatogénesis, la ovulación, etc<sup>13</sup>.

Una de sus funciones más importantes es la de actuar como cofactor en gran número de enzimas. Se han descrito más de 100 metaloenzimas que contienen zinc(II) en su centro catalítico, la mayoría localizadas en el hígado<sup>14</sup>. El zinc(II) proporciona estabilidad estructural a un gran número de proteínas, como es el caso de los dedos de zinc(II)<sup>15</sup>.

## Cadmio

El cadmio es un elemento de transición que es tóxico para los organismos, sin embargo puede aumentar el crecimiento de algunas algas diatomeas marinas en la ausencia de una cantidad suficiente de zinc(II). El cadmio se absorbe por las vías respiratoria y



digestiva. Se elimina por las vías urinarias e intestinales principalmente. Se trata, sin embargo, de una eliminación lenta (la vida media del cadmio en el organismo es de más de 10 años) lo que condiciona su acumulación.

Su principal modo de toxicidad es como un inhibidor de las enzimas. Por ejemplo en las plantas, puede inhibir la nitrato reductasa o la hierro(III) reductasa lo cual bloquea el flujo de energía y conduce a interrumpir la fotosíntesis<sup>16</sup>. A diferencia de hierro(II), el cadmio(II) no produce radicales de oxígeno, en lugar de ello, inhibe las enzimas responsables de la protección contra los radicales de oxígeno<sup>17</sup>.

La forma libre del metal que es la biodisponible, es la forma más tóxica, por lo que cualquier proceso que forme un compuesto supone una reducción en la toxicidad. En su forma catiónica  $\text{Cd}^{2+}$  presenta analogías bioquímicas con dos elementos esenciales, el  $\text{Zn}^{2+}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$ . De alguna manera, estas analogías dan cuenta de sus principales efectos tóxicos. Por un lado, puede desplazar al zinc(II) de algunos de sus sitios activos en metaloenzimas<sup>18</sup> y por el otro, compite con el calcio en las hidroxapatitas biológicas<sup>19</sup>.

Las metalotioneínas (MTs) son una familia de proteínas de bajo peso molecular (aproximadamente 7 kDa), las cuales están encargadas del transporte de cobre(II) o zinc(II). Están formadas por 61 aminoácidos, de los cuales, la tercera parte son cisteínas. Se ha propuesto que la MT puede jugar un papel importante en varios aspectos del proceso carcinogénico, ya que protege al ADN del estrés oxidativo<sup>20</sup>. Se pudo aislar y resolver la estructura por difracción de rayos-X de la metaloenzima mutada con cadmio CdHah<sup>18</sup> (Figura 1.2), la cual sirve de modelo para esclarecer su mecanismo, al igual que provee de información sobre el mecanismo de transporte y su posible vía de inhibición.

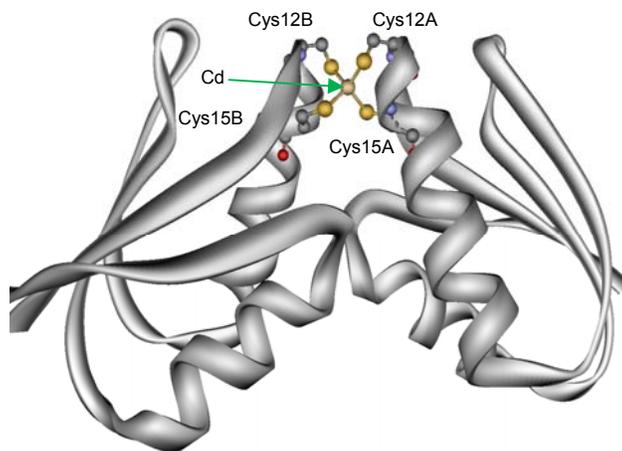


Figura 1. 2 Estructura resuelta por difracción de rayos-X, de la metalotioneína CdHah1.



## Metaloenzimas

Las proteínas (del griego *proteion*, primero) son macromoléculas en forma de cadenas constituidas por aminoácidos y son de las biomoléculas más abundantes. Las enzimas, que forman parte de las proteínas, tienen la capacidad de facilitar y acelerar las reacciones químicas en los seres vivos; las metaloenzimas son proteínas caracterizadas por contener cantidades estequiométricas de uno o varios elementos metálicos, su actividad específica está íntimamente relacionada con la estructura alrededor de su centro activo (el metal). Los metales se encuentran en un tercio de las enzimas conocidas, donde los aminoácidos se unen por medio de átomos donadores como nitrógeno, oxígeno y azufre con el átomo metálico.

El modelado de determinadas metaloenzimas, consiste en el diseño y síntesis de algunos compuestos de coordinación, los cuales han permitido obtener datos acerca de la relación que existe entre las propiedades de las metaloenzimas con los sustratos, al igual que en la preparación de especies de bajo peso molecular capaces de realizar reacciones similares a las que ocurren en los seres vivos. El modelado químico ha ayudado a esclarecer cuál es la estructura activa, su función y el mecanismo por el cual ejercen su actividad<sup>21-22</sup>.

Existen diferentes formas de clasificación de las metaloenzimas, desde el tipo de centro metálico que poseen, la actividad que realizan, los sustratos que catalizan, etc. En los sitios activos de estas enzimas pueden encontrarse de uno a varios átomos metálicos. A continuación se presentan algunos ejemplos de metaloenzimas que poseen más de un átomo metálico en su sitio activo.

### *Metaloenzimas dinucleares*

#### **Hidrolasas**

Las hidrolasas son una familia de enzimas que llevan a cabo la ruptura homolítica de una molécula de agua, e intervienen en un gran número de procesos. Estructuralmente son enzimas con centros dinucleares en su sitio activo, los cuales están unidos por dos tipos de puentes: a) carboxilato y b) agua.

La *Metionina aminopeptidasa* (MetAP) pertenece a esta familia. La metaloenzima de la *Escherichia coli*<sup>23</sup>, posee un centro dinuclear de cobalto(II), y es similar a la del ser

humano. Esta metaloenzima posee un centro dinuclear cuyos centros metálicos están unidos por puentes carboxilato (Asp108 y Glu 235), así como por una molécula de agua que también funciona como puente (Figura 1.3). En esta metaloenzima se ha observado que algunos heterociclos inhiben su actividad, como ejemplo tenemos el tiabendazol<sup>24</sup>.

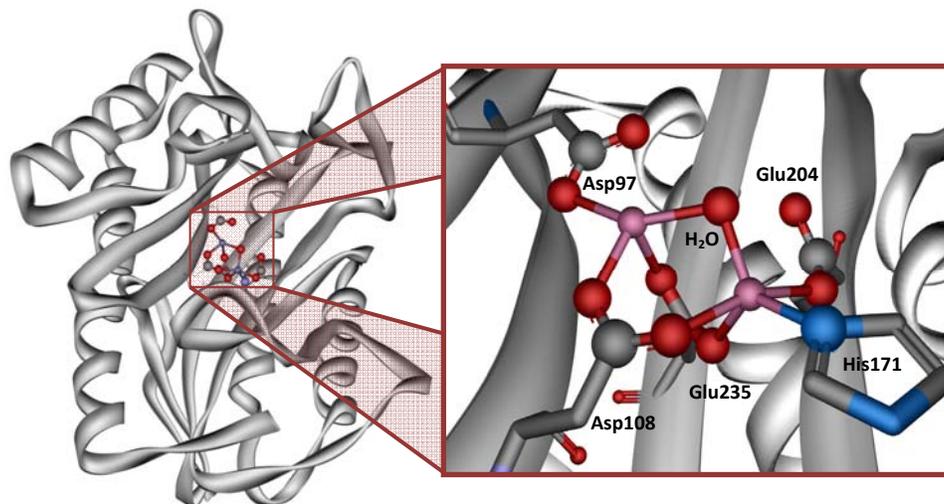


Figura 1. 3 Estructura de la Metionina aminopeptidasa, que pertenece a la familia de hidrolasas. Esta biomolécula tiene un centro dinuclear de cobalto(II), el cual posee dos diferentes tipos de puentes carboxilato y acua.

La *Ureasa*<sup>27</sup> es una de estas enzimas y fué la primera metaloenzima que se cristalizó en 1926, y la resolución de la estructura por difracción de rayos-X se obtuvo 50 años después, con una resolución de 2.5 Å, con lo cual se identificó la primera metaloenzima de níquel. Un modelo de este sitio activo es el que se muestra en la siguiente figura (Figura 1.4.), que no solo es un modelo la estructural, sino también espectroscópico. La ureasa es una de estas metaloenzimas que posee dos átomos de níquel(II) unidos por dos puentes: acua y carboxilato.

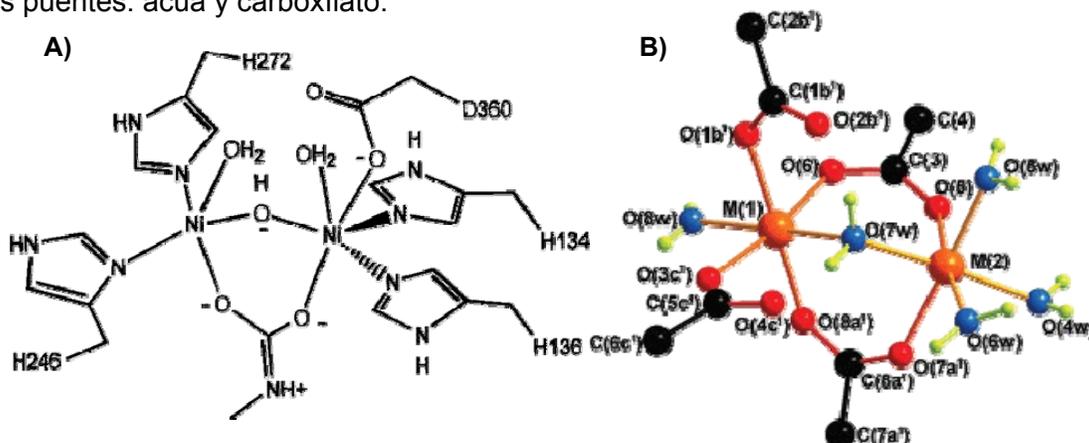


Figura 1. 4. A) Esquema de la Ureasa, en el que se observan dos tipos de puentes, de carboxilato (Glu217) y una molécula de agua; B) Compuesto de coordinación  $[M_2(\mu_2-1, 2, 3, 4\text{-butanotetracarboxilato})(H_2O)_5]$ ,  $M = Mn^{2+}, Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  que modela estructuralmente el sitio activo de estas metaloenzimas<sup>28</sup>

En el año 2000 Lippard y colaboradores<sup>29</sup>, sintetizaron una serie de compuestos de coordinación, que se caracterizan por tener puentes acua e hidroxilo, utilizan el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{bdptz})(\text{urea})_2](\text{ClO}_4)_3$  (bdptz = 1, 4-bis(2, 2'-dipiridilmetil)ftaloazina) como modelo para proponer el mecanismo de acción de la ureasa (Figura 1.5.).

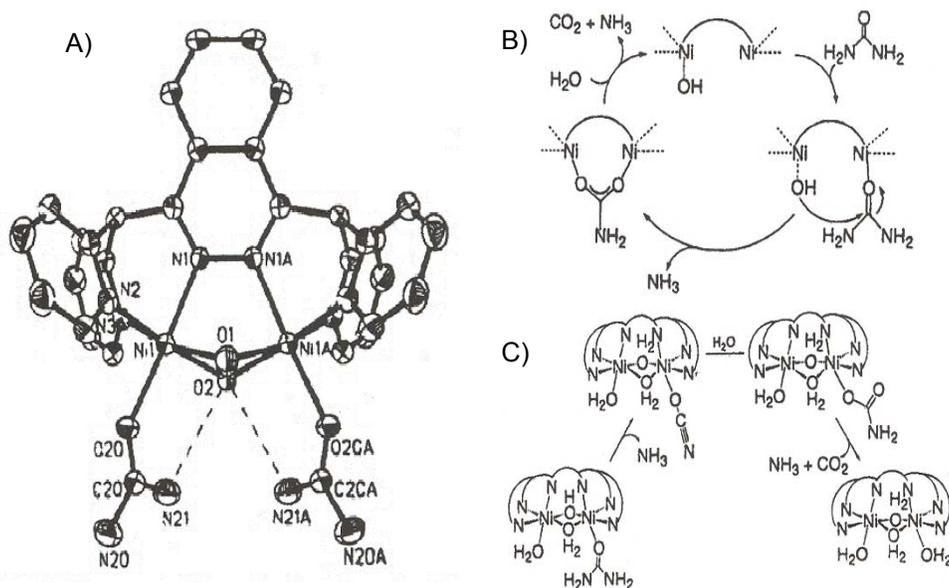


Figura 1. 5. A) Compuesto de coordinación  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{bdptz})(\text{urea})_2](\text{ClO}_4)_3$ , uno de los compuestos empleados para proponer el mecanismo de acción (B y C), de la urea de la bacteria *Klebsiella aerogenes*

La *Fosfatasa alcalina* (ALP), es una enzima dinuclear de zinc(II) responsable de quitar el grupo fosfato de las posiciones 5' y 3' de muchas moléculas, incluyendo nucleótidos, proteínas, y alcaloides<sup>30</sup>. Ésta es una enzima producida en las vías biliares, intestinos, riñones, placenta y huesos; se libera en la sangre durante una herida, durante el crecimiento de los huesos y en el embarazo. El estudio de esta metaloenzima se ha desarrollado principalmente en la sustitución de los centros activos de zinc(II) por otros metales de transición que pueden ser manganeso(II), hierro(II) y cobalto(II), los cuales se pueden seguir espectroscópicamente. De tal forma que se puede responder preguntas como cuál es su mecanismo de acción, entre otras (Figura 1.6.).



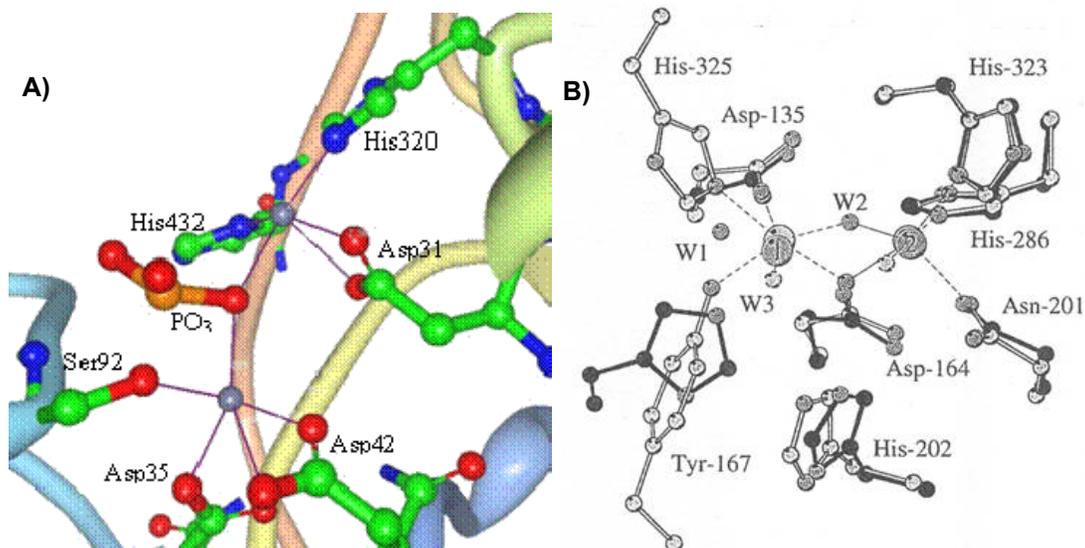
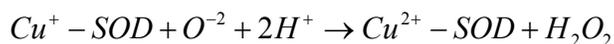
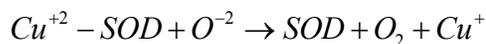


Figura 1.6. A) Sitio dinuclear de zinc(II) de la metaloenzima Fosfatasa alcalina de placenta humano; B) Sitio modificado de la metaloenzimas con átomos de cobalto(II).

## Superóxido dismutasa

La *Superóxido dismutasa* (SOD) es una metaloenzima encargada de la dismutación del anión superóxido a peróxido y oxígeno (la dismutación es una reacción por la cual, de un grupo de moléculas iguales, una se oxidan y otra se reduce), lo cual se expresa en la siguiente ecuación:



Una variedad de esta metaloenzima, de reciente descubrimiento (1996), es aquella en donde su centro activo es heterodinuclear dependiente de cobre y zinc ZnCuSOD (Figura 1.7.), ésta se encuentra en la bacteria procariótica *Photobacterium leiognathi*<sup>31</sup>; no obstante también la encontramos en bacterias eucarióticas, sin embargo la actividad que desempeña en estos organismo es muy diferente, lo que sugiere que cada una tiene un origen evolutivo diferente. La SOD es abundante en el hígado así como en otros tejidos, su actividad se ha estudiado a través de modelos que mimeticen la metaloenzima.



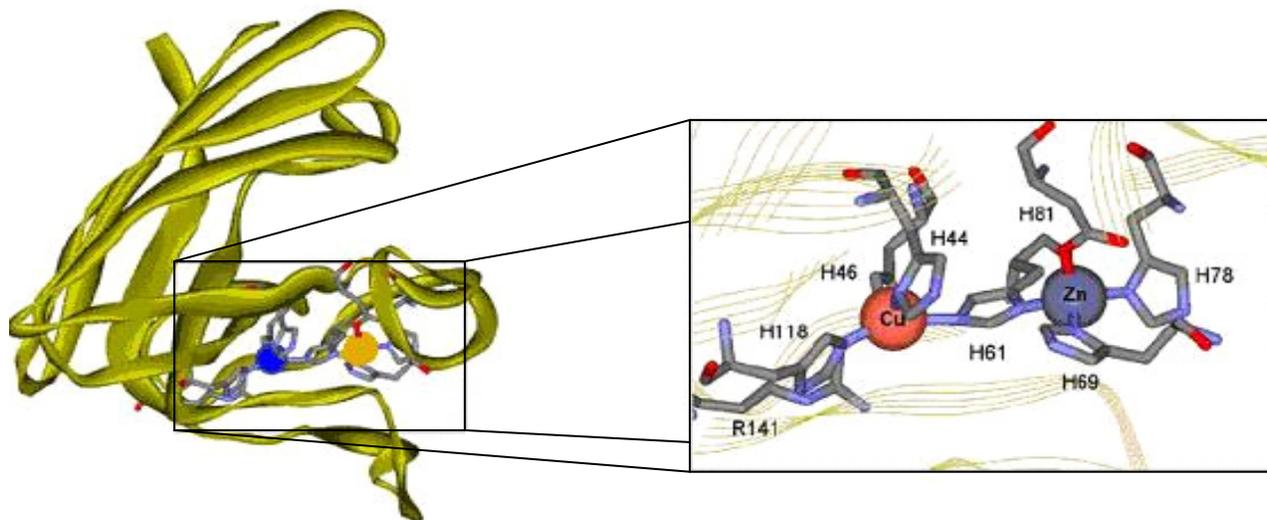


Figura 1. 7. Estructura de la metaloenzima ZnCuSOD, se observa que los iones metálicos presentan geometrías tetraédricas, al igual que están unidos entre sí por un puente imidazolato.

F. Saczewski y colaboradores<sup>32</sup> informan un compuesto de coordinación de cobre(II) con un bencimidazol 2-sustituido el cual presenta actividad similar a la de la metaloenzima Superóxido dismutasa (Figura 1.8.); al igual que el compuesto descrito por D. Pursche y colaboradores<sup>33</sup>, sólo que este modelo es un compuesto dinuclear de manganeso.

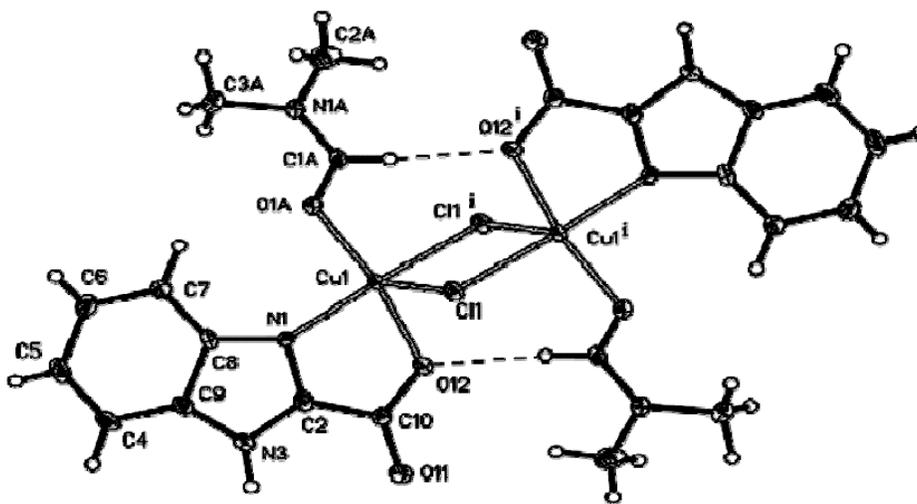


Figura 1. 8. Estructura del compuesto Bis[Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)-(2-carboxilbencimidazol)-dimetilformamida], que presenta actividad biológica, como modelo cinético de la metaloenzima ZnCuSOD.

Las enzimas dependientes de Cu<sup>2+</sup> (denominadas cuproenzimas), presentan propiedades pro-oxidantes (promueven la formación de radicales libres); por consiguiente, un desequilibrio en el metabolismo del cobre(II) podría condicionar la aparición de un estado de estrés oxidativo, síntoma característico del síndrome de Down y del Alzheimer<sup>34</sup>.

## Metaloenzimas trinucleares

### Ascorbato oxidasa

Un ejemplo de una metaloenzima con tres centros metálicos es la *Ascorbato oxidasa*, que pertenece al grupo de las oxidases azules de cobre<sup>35, 36</sup>. El centro trinuclear es un sitio catalítico encargado del transporte de electrones en la metaloenzima. Dos de los tres átomos que constituyen el sitio catalítico están coordinados por tres residuos de histidina, y uniendo a estos dos átomos, un puente oxo o hidroxilo. El tercer ion metálico está coordinado a dos residuos de histidina y una molécula de agua; la distancia que existe entre los tres centros metálicos en promedio es de 3.64 Å. Existen pocos modelos estructurales de este tipo de sitios activos, sin embargo, dentro del grupo de trabajo se sintetizó un compuesto de coordinación trinuclear con cobre(II) utilizando el ligante ácido 2β(1H-bencimidazolil)propiónico<sup>37</sup>, en este compuesto se observa que los tres iones metálicos están unidos entre sí por puentes carboxilato, la distancia entre los centros metálicos es en promedio de 3.86 Å (Figura 1.9.)

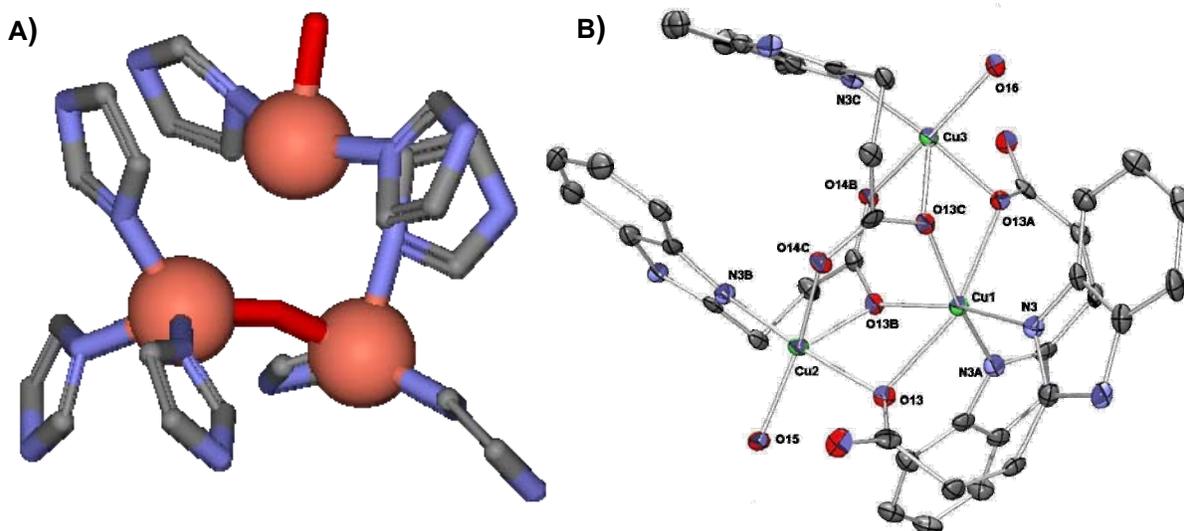


Figura 1. 9. A) Esquema del sitio activo de la Ascorbato oxidasa, en el que se observan el sitio trinuclear de la metaloenzima; B) Compuesto de coordinación  $[Cu_3\mu(2bpa)_4] 2NO_3$  que modela estructuralmente el sitio activo de este tipo de metaloenzima, [2bpa = ácido 2β(1H-bencimidazolil)propiónico desprotonado]

## Metaloenzimas tetranucleares

### Óxido nítrico reductasa

La *Óxido nítrico reductasa* ( $N_2OR$ ) es una metaloenzima tetranuclear de cobre(II) constituida por dos subunidades, cataliza la reducción de  $N_2O$  a  $N_2$  como parte de la vía de desnitrificación<sup>36</sup>. Esta metaloenzima posee dos cúmulos metálicos por cada subunidad, el primero es un centro dinuclear de cobre(II) denominado  $Cu_A$ , y el segundo es un centro tetranuclear de cobre(II) denominado  $Cu_Z$ <sup>38, 39</sup> (Figura 1.10.). La distancia que hay entre el sitio  $Cu_A$  y el cúmulo  $Cu_Z$  es aproximadamente de 40 Å (en una misma subunidad); sin embargo, la distancia en el intermonómero (entre las subunidades) es de 10 Å, que está dentro del intervalo para realizar eficientemente la transferencia de electrones en la proteína. El intervalo en el cual ocurre el proceso de transferencia electrónica se ha observado que los centros activos se encuentran a una distancia de 7 a 13 Å. El  $Cu_A$  en el  $N_2OR$ , tiene una estructura muy parecida a la del sitio activo de las Citocromo oxidasas.

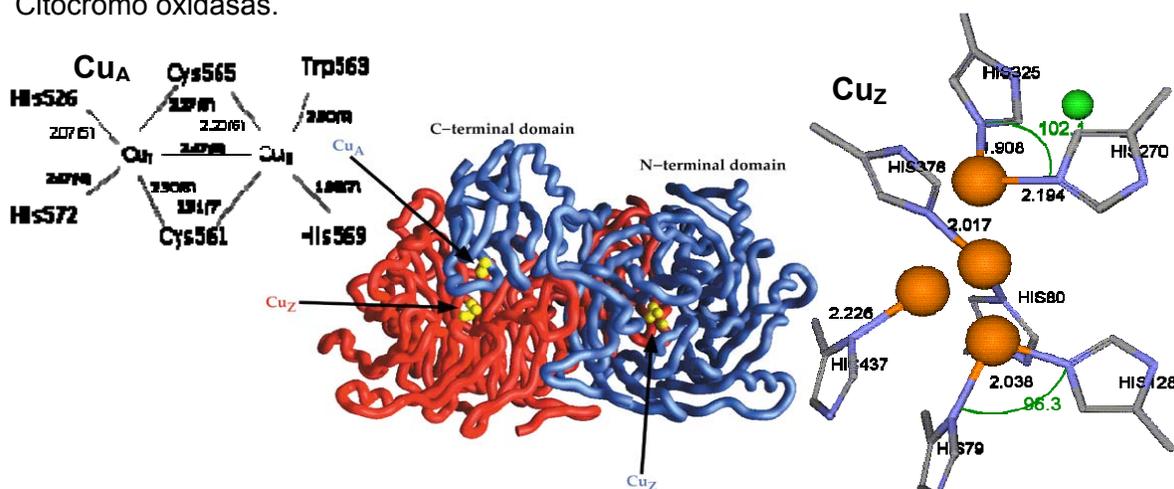


Figura 1. 10. Vista de la metaloenzima *Óxido nítrico reductasa*, en la que se observan los centros activos de la misma; a la izquierda se ilustra la conformación del centro de  $Cu_A$ , a la derecha el centro polinuclear  $Cu_Z$ .

Las cuproenzimas poseen alta afinidad por el oxígeno, en función del número de átomos de  $Cu^{2+}$  incorporados. Todas las cuproenzimas que contienen cuatro átomos de  $Cu^{2+}$ , excepto la Citocromo oxidasa, son capaces de reducir el oxígeno a agua. De este tipo de arreglo de cuatro átomos de cobre existen pocos modelos, la mayoría son de tipo estructural y espectroscópico, por ejemplo  $[Cu_4(\mu_4-O)(\mu_2-Cl)_6(bencimidazol-\kappa N)_4]2EtOH$ <sup>40</sup>,<sup>41</sup> y  $[Cu_4(\mu_4-O)(\mu_2-Cl)_6(2-metil-imidazol-\kappa N)_4]2EtOH$ <sup>42</sup>, son dos ejemplos de compuestos de coordinación que modelan este tipo de cúmulo de cuatro átomos metálicos (Figura 1.11.).

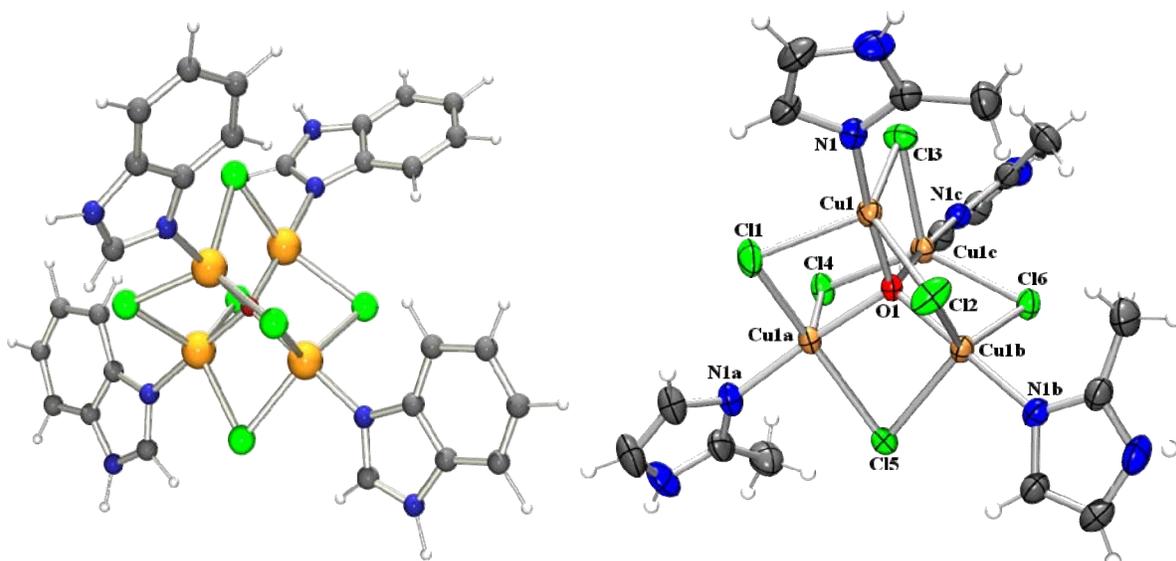


Figura 1. 11. Modelos del centro tetranuclear de la *Óxido nítrico reductasa*, A) Compuesto de coordinación con el ligante bencimidazol B) Compuesto de coordinación con el ligante 2-metilimidazol.

## Aniones presentes en los seres vivos

Los aniones en el organismo sirven para conservar la polaridad eléctrica de la membrana celular, para mantener la presión osmótica y para producir las señales nerviosas. Al igual que actúan como coenzimas, activando o inhibiendo la acción de muchas enzimas. Son componentes de los tejidos duros, como huesos y dientes. A continuación se describen las propiedades de algunos de estos aniones.

### *Halogenuros*

Los halógenos tienen una gran participación en los procesos biológicos, por ejemplo los iones fluoruro, pueden penetrar rápidamente en el interior de las células, e intervenir en equilibrios intra- y extra-celulares, al igual que son un potentes inhibidores enzimáticos<sup>43</sup>. El yodo, cuya presencia en el organismo humano resulta esencial y cuyo defecto produce bocio, se localiza casi en su totalidad en la glándula tiroides<sup>44</sup>. El ión cloruro desempeña un papel vital en el equilibrio electrolítico del cuerpo humano, también se ha estudiado que es responsable de mantener la estructura cuaternaria de las metaloenzimas.

## ***Carboxilatos***

Los grupos carboxilato forman parte de la estructura de los aminoácidos, sin embargo aquellos aminoácidos que poseen un grupo carboxilato que pueden unirse a iones metálicos son el aspartato y el glutamato. Estos aniones pueden coordinarse de diferentes formas, principalmente en forma monodentada o de puente, sin embargo, su coordinación como quelato es bastante frecuente. Los carboxilatos participan en el sistema de regulación de los electrolitos, así como en el mecanismo de regulación del pH. En las metaloenzimas, los grupos carboxilato se unen a los centros activos en estas biomoléculas.

## ***Nitratos***

Los nitratos se encuentran presentes en la naturaleza, principalmente en bacterias<sup>45-46</sup>. Las plantas superiores asimilan iones nitrato del suelo por diferentes reacciones reductoras catalizadas por diversas enzimas (nitrato reductasa y nitrito reductasa). Así como muchas bacterias pueden reducir nitrato a nitrito.

## ***Sulfatos***

El anión sulfato, es una especie química que abunda en la naturaleza; por lo que algunos seres vivos utilizan este anión. Algunos organismos, como moluscos, cangrejos, etc. construyen materias duras y blandas para su protección. Este proceso conocido como biomineralización da origen a estas estructuras biológicas de base inorgánica; por ejemplo, capas de cristales de calcita con la sustancia proteoglicano, que es una macromolécula que participa en el control y en la regulación del proceso de formación del caparazón<sup>47-52</sup>. Esta proteína queratán sulfato que se encuentra en el medio, para formar conglomerados orgánicos que actúan como centros de nucleación. En el hombre se ha visto que el sulfato de glucosamina detiene o retarda la degeneración articular<sup>53</sup>.

# 2: ANTECEDENTES

## Bencimidazol

### *Antecedentes*

El bencimidazol se ha empleado como agente contra parásitos sanguíneos, hemoterapéutico, desde los años cincuenta cuando se constató que es parte integral de la estructura de la vitamina B<sub>12</sub><sup>54</sup> (5,6-dimetil-( $\alpha$ -D-ribofuranosil)bencimidazol). Por lo que se amplió su estudio, en busca de mejores tratamientos de enfermedades parasitarias<sup>55</sup>. Gran parte de este trabajo ha sido realizado en la industria farmacéutica, por lo que se encuentran como patentes<sup>56</sup>.

En las últimas décadas se han visto notables avances en el combate de parásitos y bacterias<sup>57</sup>; se han encontrado que los derivados del bencimidazol tienen actividad antiinflamatoria<sup>58</sup>, antagonista de neurotransmisores<sup>59, 60</sup>, inhibición de la angiogénesis<sup>61</sup>, antioxidante<sup>62</sup>, antitumoral<sup>63</sup>; al igual que interacciona con el ADN<sup>64</sup> y ARN<sup>65</sup>, por lo que se puede emplear como modelo, por ejemplo del surco menor de ADN<sup>66</sup> o como fármaco antiviral<sup>67</sup>. La introducción de los bencimidazoles, ha tenido un importante impacto, seguro y eficaz en el combate de importantes infecciones intestinales y sistémicas contra nemátodos; dentro de los fármacos más importantes se encuentran el tiabendazol<sup>68</sup>, el mebendazol<sup>69</sup>, el albendazol<sup>70</sup>, el flubendazol<sup>71</sup>, el carbendazol<sup>72</sup>, el ciclobendazol, y el triclabendazol<sup>73</sup>.

El 1H-benzimidazol (bz), es un anillo bicíclico en el que el benceno se ha fusionado a los carbonos 4 y 5 del imidazol<sup>74</sup>. Los compuestos derivados del bencimidazol, en general son materiales cristalinos, con puntos de fusión elevados y son relativamente insolubles en agua. Las modificaciones al sistema bencimidazólico se han efectuado durante años en búsqueda de mejorar su actividad biológica (Figura 2.1). Las distintas combinaciones

de los grupos en las posiciones 2-, 3-, 5- y 6- de la molécula han proporcionado la mayor parte de los fármacos activos<sup>54</sup>. La síntesis de los distintos derivados de este ligante, parten del 2-diaminobenceno (o-fenilendiamina)<sup>75</sup>. Sin embargo, en otros casos es seguido por una extensa ramificación del sistema, en la cual se adicionan otros ciclos y/o grupos funcionales<sup>66, 76</sup>; así mismo hay otras variantes en la construcción este tipo de moléculas<sup>77</sup>.

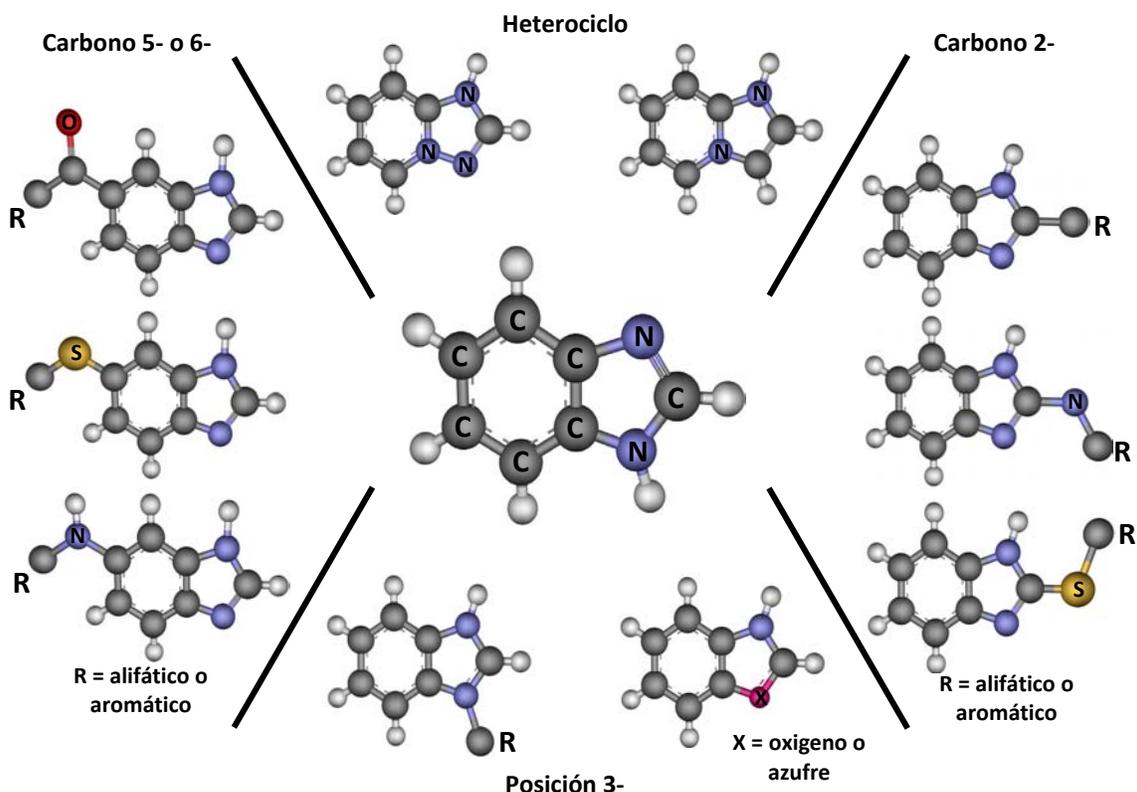


Figura 2. 1 Ejemplo de las diferentes modificaciones al biciclo del bencimidazol en busca de incrementar su actividad biológica C-negro, N-azul, S-amarillo, O-rojo.

Los bencimidazoles se introdujeron en el mercado veterinario, principalmente para el control de nematodos gastrointestinales. Fueron formulados tanto para animales de granja (ovejas, bovinos, caprinos, porcinos, aves de corral), como para animales de compañía (caballos, perros)<sup>78</sup>. Su uso se extendió rápidamente debido a que ofrecen grandes ventajas sobre otros medicamentos, ya que estos son de amplio espectro. Los bencimidazoles también se han empleado como medicamentos en tratamientos epidemiológicos y no terapéuticos<sup>79-81</sup>. El problema de la infección por helmintos (animales invertebrados de cuerpo alargado, sin extremidades, que parasitan otros organismos), es de gran interés para los veterinarios y la industria farmacéutica, ya que se

ha observado un aumento en la infecciones a nivel mundial<sup>55, 82</sup>. La anquilostomiasis es de los pocos parásitos que afectan directamente al hombre<sup>83</sup>.

La observación de que la resistencia a los bencimidazoles detectados tanto en las técnicas *in vitro* como *in vivo*, se asocian directamente a la tubulina<sup>84-85</sup>, así como ligeras mutaciones en las cuales aumentan su resistencia al fármaco<sup>86</sup>. Sin embargo, es evidente que la tasa actual de descubrimiento y desarrollo de antibióticos, es muy inferior comparada con aquella época en que se descubrieron las principales familias de antibióticos<sup>87</sup>. Mucha gente de varios países está tratando de hacer frente a este problema, desarrollando nuevos fármacos para satisfacer la demanda<sup>88</sup>. Una de estas alternativas, es la formulación de compuestos de coordinación que potencialicen su actividad.

### ***Compuestos de coordinación***

Existe un gran número de compuestos de coordinación del bencimidazol y sus derivados<sup>89</sup>, en general el número máximo de bencimidazoles coordinados al ion metálico es de cuatro; siendo éste el límite debido a factores estéricos del ligante. Los compuestos de cobalto(II) contienen uno, dos y cuatro ligantes dentro de su esfera de coordinación<sup>90</sup>. La mayoría de los compuestos son mononucleares; principalmente de la primera serie de transición, por ejemplo la estructura de  $[\text{Co}(\text{bz})_2\text{Cl}_2]$ <sup>91</sup> que presenta una geometría tetraédrica (Figura 2.2A), al igual que el compuesto  $[\text{Co}(2\text{-}(4\text{-piridil})\text{bencimidazol})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ <sup>92a</sup>. Con níquel (II), tienen fórmula  $[\text{Ni}(\text{bz})_4\text{X}_2]$ , X = halogenuros. Son compuestos inestables en medio acuoso, intercambiando los iones halogenuro por moléculas de disolvente; posee seis formas estructurales básicas en donde el contraión está dentro o fuera de la esfera de coordinación haciendo la diferencia en los espectros electrónicos y en las propiedades magnéticas<sup>93</sup>. En el caso de los compuestos de coordinación con cobre se han informado varios compuestos con su estado de oxidación 2+, con una gran variedad de contraiones<sup>94-98</sup>,  $[\text{Cu}(\text{bz})_4\text{X}_2]$ , (X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). El átomo de cobre presenta números de coordinación de 3 a 6, siendo el menor (plano trigonal)<sup>96</sup> para estados de oxidación  $\text{Cu}^+$ , y para estados de oxidación  $\text{Cu}^{+2}$ , presenta números de coordinación cuatro (plano cuadrado y tetraédrica), cinco<sup>97</sup> (bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada) y seis (octaédrica). En la figura 2.2B se muestra un ejemplo de cobre(II) con geometría de pirámide de base cuadrada<sup>98</sup>.

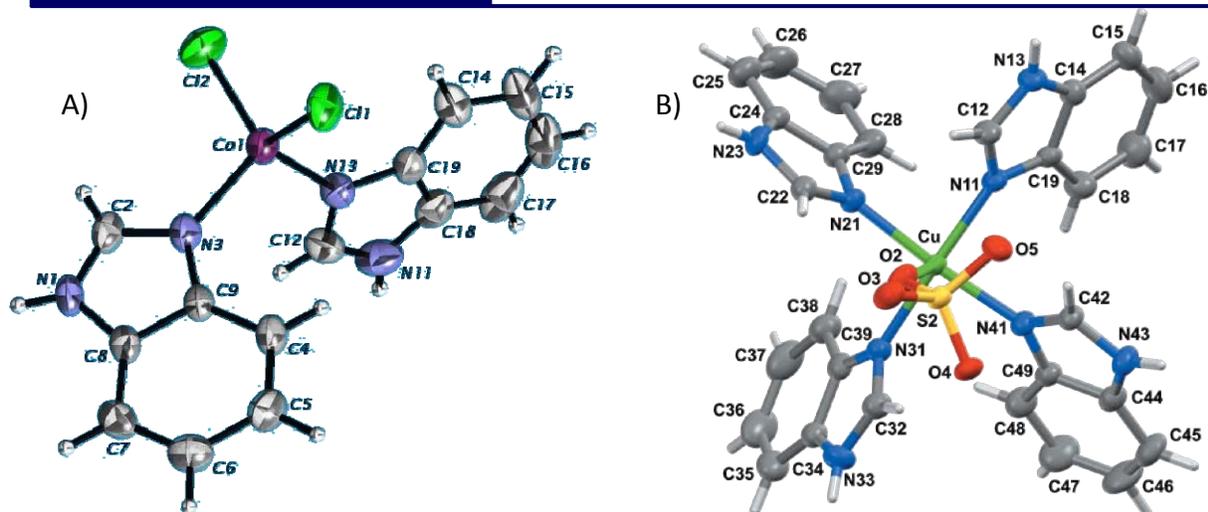


Figura 2. 2 Ejemplos de compuestos de coordinación con un centro metálico;  
 A) de cobalto(II)  $[Co(bz)_2(Cl)_2]$ , B) de cobre(II)  $[Cu(bz)_4SO_4]$

En los últimos años, se ha observado un gran interés en el estudio del bencimidazol y sus derivados con metales de la primera y segunda series de transición, con una gran variedad de derivados carboxilatos<sup>99-100</sup>; ya que se pueden formar compuestos monoméricos y poliméricos en donde el número de ligantes varía al igual que las geometrías que se estabilizan alrededor del ion metálico, un ejemplo es el compuesto polimérico de cobre(II) con el ligante ácido 2β(1H-bencimidazolil)propiónico (2bpa), que forma un cadena en un solo eje, en donde el ligante cumple la función de puente<sup>101</sup>. (Figura 2.3).

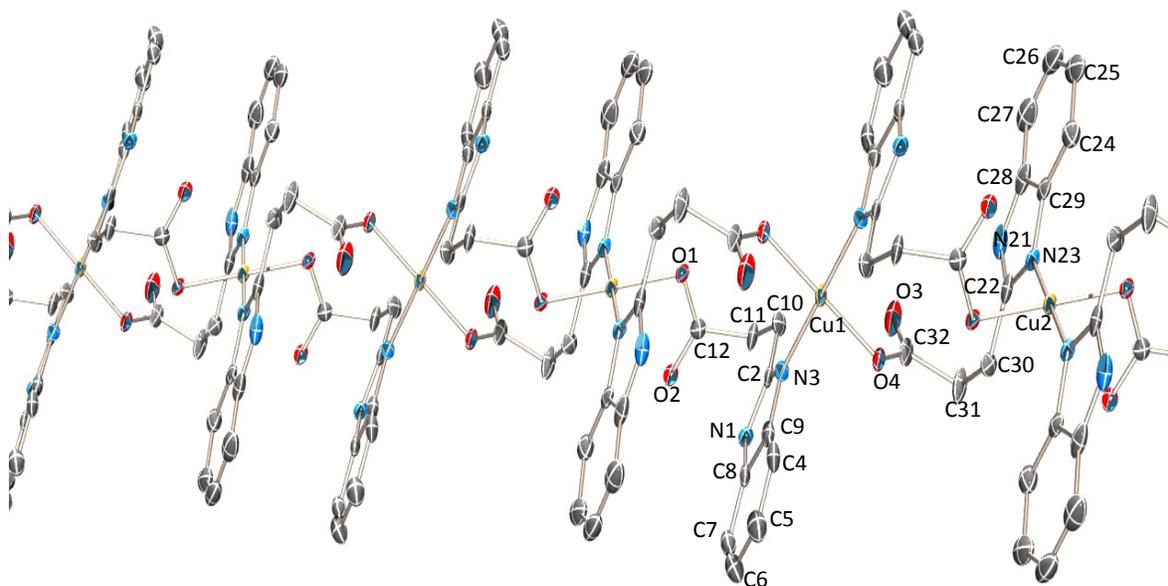


Figura 2. 3 Compuestos poliméricos de cobre(II)  $[Cu_2(\mu_2-2bpa)_2]_n$ , en el que se forman cadenas sobre el eje b.

Existen ejemplos de compuestos de coordinación con zinc, cadmio y mercurio, sin embargo los que se encuentran en la literatura presentan geometrías lineales y trigonales para mercurio; y para todo el grupo presentan geometrías tetraédricas<sup>102-104</sup>, pentacoordinadas<sup>105</sup>, y octaédricas<sup>106-107</sup>, en el caso de cadmio se ha visto que llega a estabilizar estructuras heptacoordinadas<sup>108</sup>. A continuación en la figura 2.4, se ilustra la estructura resuelta por difracción de rayos-X con zinc(II)<sup>109</sup>.

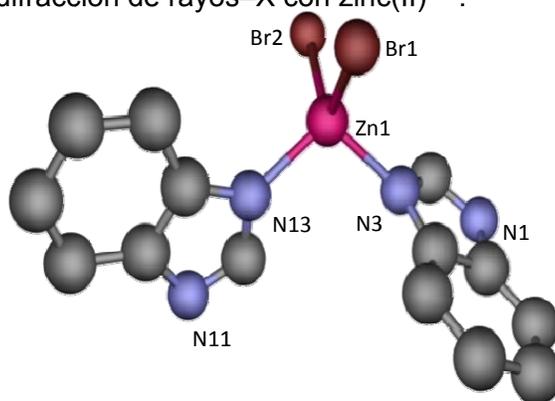
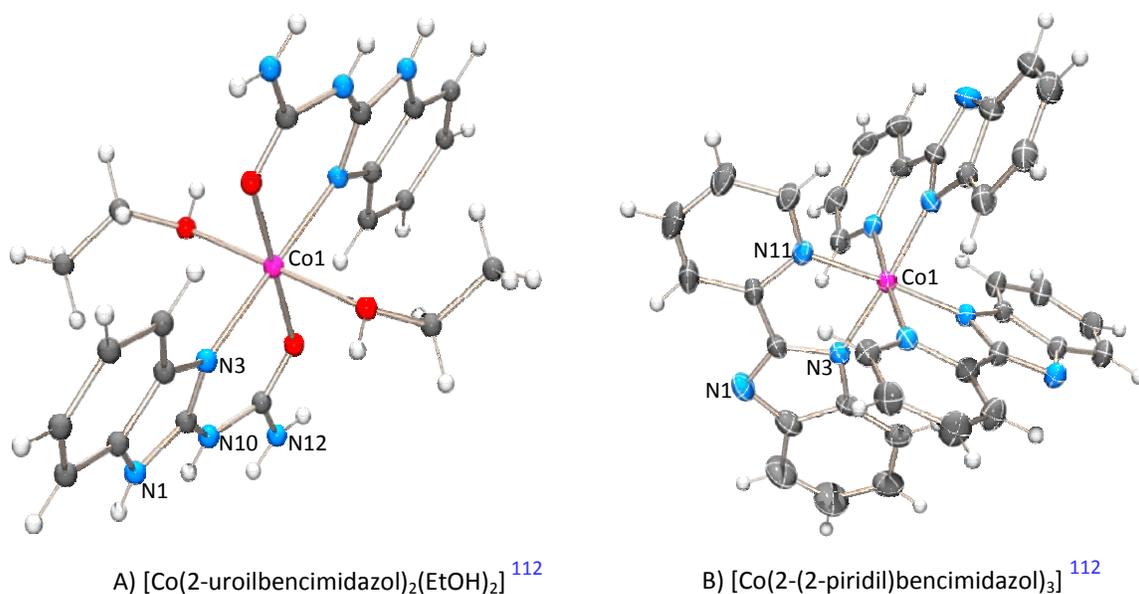


Figura 2. 4 Compuesto de coordinación de zinc(II),  $[Zn(bz)_2(Br)_2]$

Los compuestos de coordinación con los metales de la primera serie de transición y los derivados del bencimidazol 2-sustituidos, presentan de uno a tres ligantes como máximo, coordinados al centro metálico<sup>110, 111</sup>. Algunos ejemplos de compuestos tipo quelato se muestran en la siguiente figura (Figura 2.5)



A)  $[Co(2\text{-uroilbencimidazol})_2(EtOH)_2]$ <sup>112</sup>

B)  $[Co(2\text{-(2-piridil)bencimidazol})_3]$ <sup>112</sup>

Figura 2. 5 Ejemplos de compuestos de coordinación de cobalto (II) con derivados del bencimidazol 2-sustituidos.

También se han resuelto las estructuras de compuestos dinucleares y polinucleares en donde el átomo metálico, presenta números de coordinación 4, 5 y 6, por ejemplo Lin y colaboradores, informan de un compuesto dinuclear de zinc con geometría tetraédrica<sup>114</sup>, de igual forma en nuestro grupo de trabajo, han obtenido un compuesto dinuclear de cobalto(II), en el que el ligante que es un derivado del bencimidazol (ácido 2β(1H-bencimidazolil)propiónico), hace la función de puente entre los dos centros metálicos al desprotonarse<sup>101</sup> (figura 2.6A). Otro ejemplo en el cual el puente es un bencimidazol 2-sustituido<sup>115</sup>, es el que informa J. Yang y colaboradores, el cual es un compuesto de cobalto en donde el nitrato está en la esfera de coordinación y el metal presenta una geometría de bipirámide trigonal<sup>116</sup>.

Con puentes halogenuro, principalmente cloro, encontramos ejemplos con níquel(II)<sup>117</sup> y cobre(I)<sup>118</sup> y cobre(II)<sup>119</sup>. Hay un gran número de ejemplos de compuestos dinucleares con cobre, por ejemplo  $[\text{Cu}_2(\text{S-1,2-bis}(\text{bencimidazol-2-il})\text{-1-hidroxietano})(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})_2(\text{MeOH})]$ , es un compuesto en el cual los centros metálicos presentan dos geometrías: de pirámide de base cuadrada y plano cuadrado<sup>119</sup>. Otro ejemplo es la estructura del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\text{bz})_8] \cdot 3\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ <sup>120</sup> que presenta un puente cloro la geometría que tienen los  $\text{Cu}^{+2}$  es de pirámide de base cuadrada (figura 2.6B).

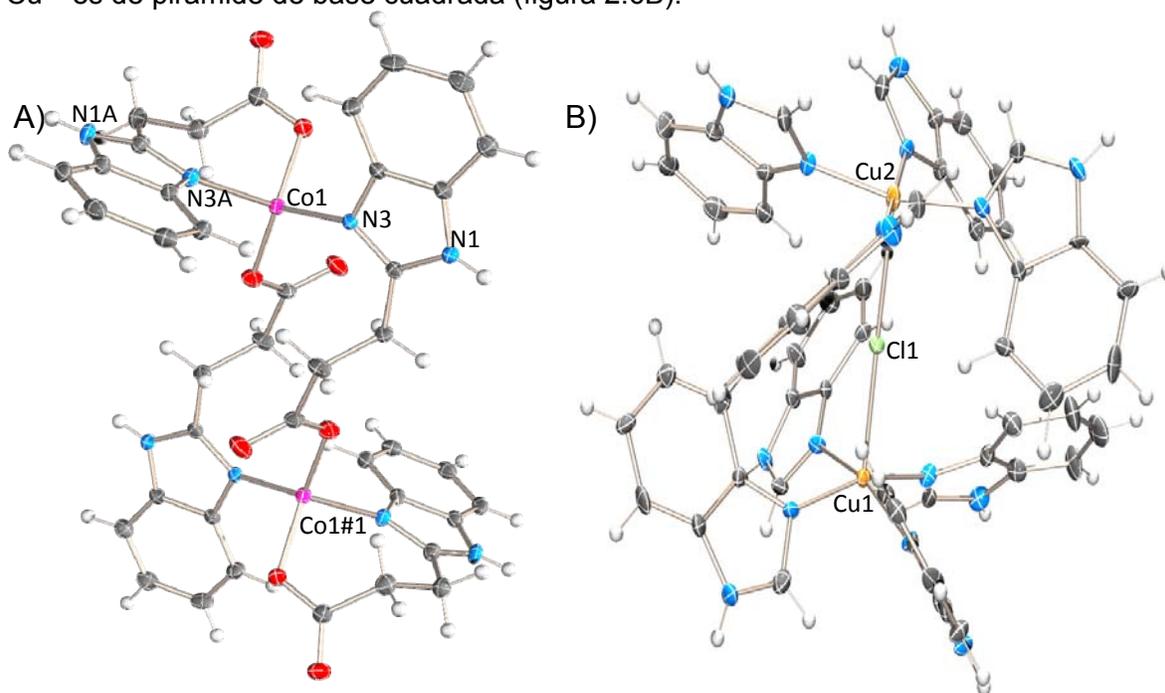


Figura 2. 6 Ejemplos de compuestos dinucleares: A)  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-2bpa})_4]$  con geometría tetraédrica, B)  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{bz})_8] \cdot 3\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  con geometría pirámide de base cuadrada.

Diferentes autores han sintetizado compuestos de coordinación del bencimidazol con magnesio, boro<sup>121</sup>, plata<sup>102c</sup>, hierro<sup>122</sup>, rodio, rutenio<sup>123</sup>, renio<sup>124</sup>, paladio, platino<sup>125</sup>. Se ha resuelto la estructura de compuestos con manganeso<sup>126</sup> y silicio<sup>76</sup>, se observa que el ion metálico presenta una geometría octaédrica. En la figura 2.7 se ilustra un ejemplo de un compuesto con boro(II) y hierro(III).

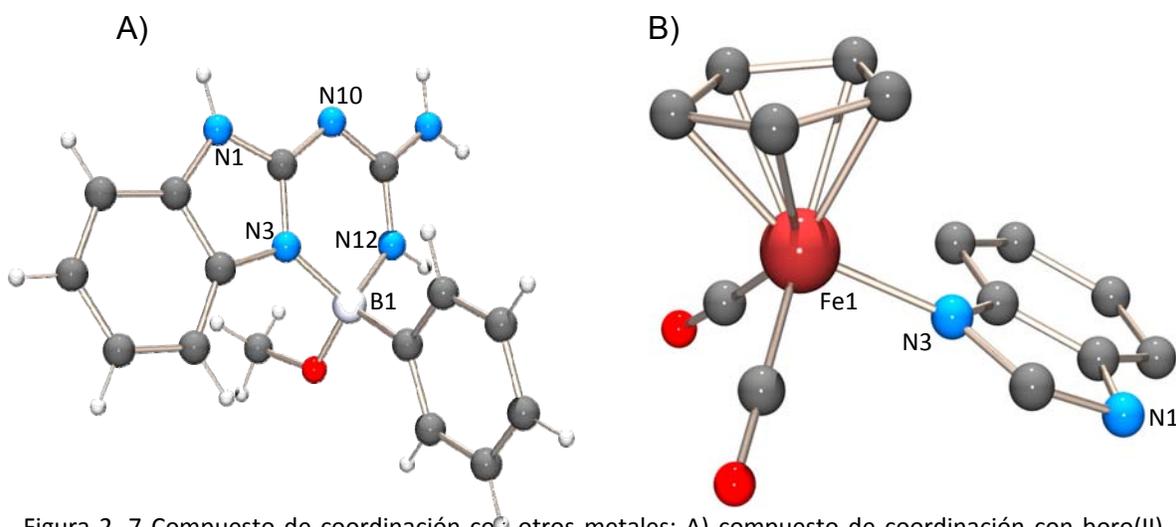


Figura 2. 7 Compuesto de coordinación con otros metales: A) compuesto de coordinación con boro(II) [B(2-gbz)(metanol)(bencilo)]; B) compuesto de coordinación con hierro(III) [Fe(bz)(CO)<sub>2</sub>(pentano)].  
2-gbz = 2 guanidino bencimidazol, bz = bencimidazol

También se han sintetizado compuestos con algunos lantánidos como uranio y torio, sin embargo no se ha podido resolver su estructura<sup>127</sup>.

### ***Principios del fenómeno de fotoluminiscencia.***

El fenómeno de fotoluminiscencia ocurre cuando una especie química es excitada por medio de radiación electromagnética y como consecuencia la especie pierde la energía adquirida reemitiendo esta en forma parcial o total. Esto es, parte de la energía adquirida por la especie química se pierde en forma de choques moleculares y parte en forma de energía luminosa o el total de la energía adquirida se libera en forma de radiación. La fluorescencia cesa casi inmediatamente después de que a la muestra se le suspende la radiación incidente ( $<10^{-6}$  s.). Este fenómeno no está restringida a un estado físico determinado de la materia, esta puede existir en: gases, sólidos o líquidos. Uno de los aspectos más atractivos de la luminiscencia es su sensibilidad inherente, con límites de detección que son a menudo tres órdenes de magnitud más pequeños que los encontrados en espectroscopía de absorción<sup>128-130</sup>. Los límites de detección típicos son del orden de partes por billón.

Cuando se forma un enlace entre dos átomos en una molécula, los orbitales atómicos de cada uno de los átomos que forman el enlace generan dos orbitales: uno enlazante de baja energía y otro antienlazante de mayor energía. Cuando la molécula no está excitada, los electrones que forman un enlace específico se encuentran ocupando los orbitales enlazantes, debido a que estos son de energía menor y por lo tanto de esta manera la molécula es más estable. Asociados a cada nivel electrónico se encuentran diferentes niveles vibracionales, por lo que, cuando una molécula es irradiada con energía de cierta frecuencia o longitud de onda puede pasar a diferentes niveles vibracionales de alguno de los estados excitados  $S_0$  y  $S_1$ .

La excitación de una molécula que presenta el fenómeno de fotoluminiscencia (Figura 2.8) puede tener lugar por absorción de dos bandas de radiación, una centrada alrededor de la longitud de onda  $\lambda_1$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) y la segunda alrededor de la longitud de onda más corta  $\lambda_2$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). El paso directo de la molécula de un estado singulete basal  $S_0$  a un triplete excitado  $T_1$  no ocurre debido a que ciertas transiciones están prohibidas por las Leyes cuánticas, pero es posible tener la molécula en un triplete excitado a través de una transición indirecta<sup>131-132</sup>. En este proceso denominado conversión interna, una molécula excitada pasa del estado electrónico más alto al estado electrónico más bajo ocasionando una serie de relajaciones vibracionales sin emisión de radiación, se favorece cuando dos niveles electrónicos son de energía similar y puede ocurrir un traslapamiento.

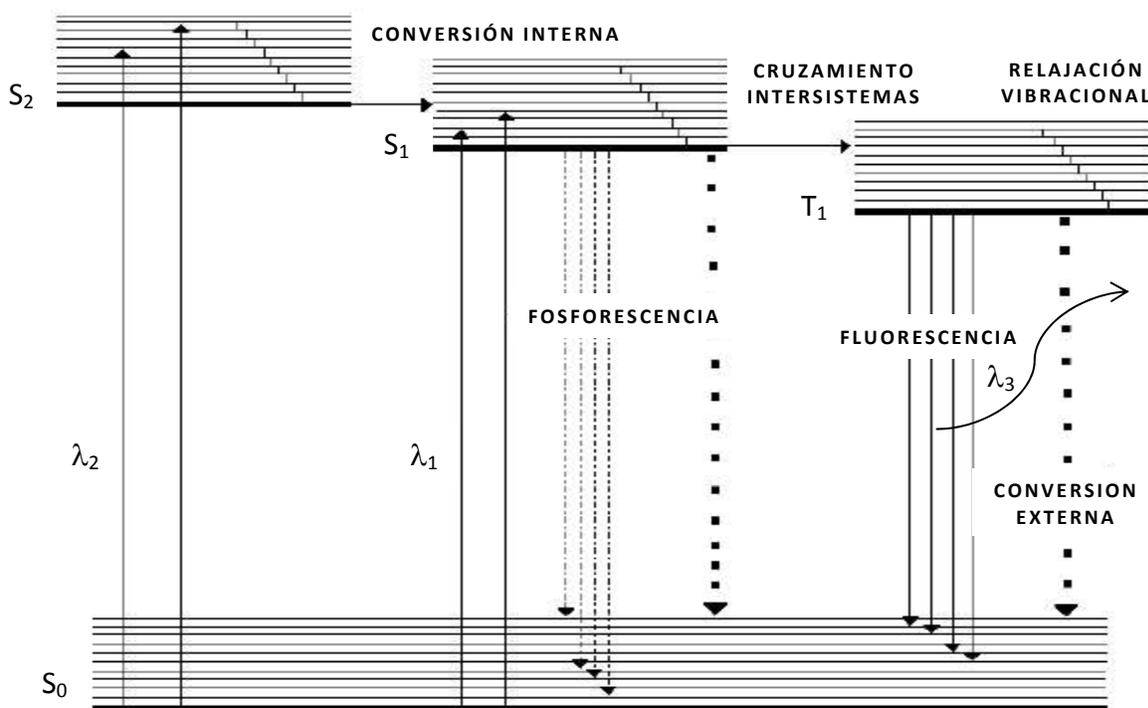


Figura 2. 8 Diagrama parcial de energía para un sistema fotoluminiscente.

En estas circunstancias la fluorescencia tiene lugar solamente a  $\lambda_3$ . A pesar de que la radiación de longitud de  $\lambda_1$  o  $\lambda_2$  fue la responsable de la excitación. Un espectro de fluorescencia siempre implica longitud de onda de mayor que la utilizada para la excitación de la especie, pues como se ve en el diagrama parte de la energía que recibe la molécula se disipa en forma de calor (procesos no radiativos) y solo parte de esta energía se reemite como radiación electromagnética (Fluorescencia).

Una vez que la especie ha sido excitada a niveles energéticos superiores, la desactivación o pérdida de la energía en exceso se puede efectuar a través de diferentes procesos. El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por tanto, si la desactivación por fluorescencia es rápida con respecto a los procesos sin radiación, se observa tal emisión.

En la mayor parte de las especies químicas, la desactivación por relajaciones no radiativas (choques moleculares de la especie excitada con el solvente) es la ruta cinéticamente favorecida, ya que el número de especies fluorescentes es muy pequeña en comparación con las especies no fluorescentes. El fenómeno de fluorescencia está restringido a un número relativamente pequeño de sistemas que poseen características estructurales y ambientales que hacen que la velocidad de los procesos de relajación o

desactivación sin radiación se reduzca hasta el punto que la reacción de emisión puede competir cinéticamente.

Otros factores que afectan el fenómeno de fluorescencia, así como su intensidad son los siguientes:

- **Estructura:** La fluorescencia se presenta más comúnmente y en forma más intensa con compuestos que tienen grupos funcionales aromáticos con bajas energías de transición  $\pi \leftarrow \pi^*$ . Compuestos que tienen estructuras de carbonilos alifáticos y alicíclicos o de dobles enlaces conjugados con un alto grado de estabilidad de resonancia también pueden presentar fluorescencia, pero el número de estos es relativamente pequeño comparado con el número de sistemas aromáticos fluorescentes.
- **Temperatura y naturaleza del disolvente:** El efecto de un aumento en la temperatura incrementa el número de choques moleculares, por lo que la desactivación tiende a efectuarse a través de procesos no radiativos y por lo tanto se inhibe la fluorescencia. La viscosidad del solvente tiene efectos similares, a mayor viscosidad menor número de choques moleculares y mayor intensidad de fluorescencia. La polaridad del solvente también tiene influencia en la fluorescencia, debido al efecto hipsocrómico y batocrómico que el solvente ejerce sobre el compuesto.
- **Efecto del pH:** Debido a las diferentes formas químicas que son posibles de existir a diferentes condiciones de pH, la intensidad de fluorescencia también es afectado por este factor. Ejemplo: el fenol y el ión fenolato tienen diferentes propiedades fluorescentes, por lo que si las condiciones son de pH básico la especie estará en el equilibrio químico en la forma del fenol y/o ion fenolato, afectando así la intensidad de fluorescencia.
- **Efecto del oxígeno disuelto:** Debido al paramagnetismo de la molécula de oxígeno, esta tiende a desactivar cualesquier estado activado por oxidación fotoquímica de la especie fotoluminiscente, provoca cruzamiento intersistemas y conversiones de las moléculas excitadas al estado triplete por lo que es deseable que el oxígeno no se encuentra presente en solución o su concentración sea mínima

### *Propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación.*

El estudio del comportamiento magnético de compuestos polinucleares de metales de transición es, sin duda, un campo relacionado con el magnetismo molecular que ha experimentado un importante desarrollo en las últimas dos décadas<sup>133, 134</sup>. Gracias a los estudios en este campo se ha podido modelar y entender el funcionamiento de muchos procesos bioinorgánicos. Casi todos los estudios realizados hasta la fecha se han llevado a cabo con compuestos polinucleares de iones de la primera serie de transición que no presentan acoplamiento espín-orbita.

Cuando se forma un enlace entre dos átomos en una molécula, los orbitales atómicos de cada uno de los átomos que forman el enlace generan dos orbitales: uno enlazante de baja energía y otro antienlazante de energía mucho mayor. Cuando la molécula no está excitada, los electrones que forman un enlace específico se encuentran ocupando los orbitales enlazantes, debido a que estos son de energía menor y por lo tanto de esta manera la molécula es más estable.

El fundamento cualitativo se puede abordar con el caso más simple: el acoplamiento magnético entre dos electrones, cada uno en un centro metálico. Los electrones pueden presentar dos posibilidades, la primera es que se encuentren en un mismo orbital molecular; y la segunda es que se encuentren en orbitales moleculares diferentes. Si se encuentran en un mismo orbital el estado final es un singulete de espín ( $S_T = 0$ ) y el fenómeno producido se llama antiferromagnetismo; si se encuentran en orbitales diferentes, el estado final es un triplete de espín ( $S_T = 1$ ), y el fenómeno producido se denomina ferromagnetismo (Figura 2.9).

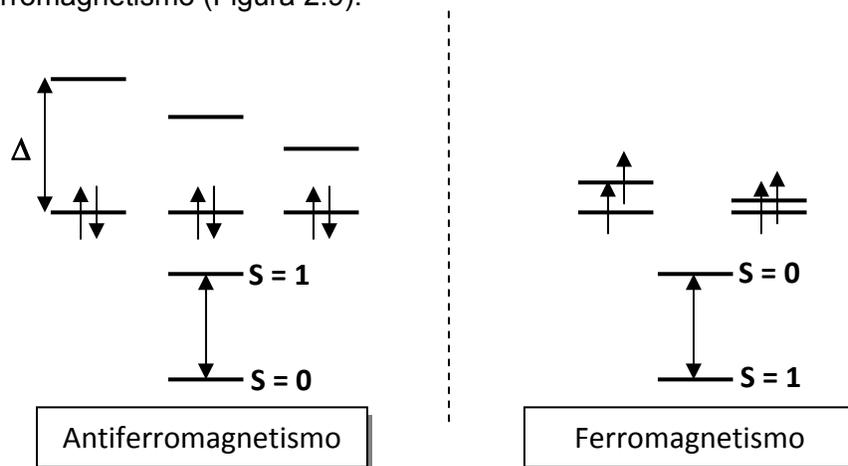


Figura 2. 9 Distribución de los electrones en los orbitales moleculares: ferromagnetismo y antiferromagnetismo molecular

El origen de las dos posibilidades fenomenológicas se puede entender si hay una apreciable diferencia de energía entre los dos orbitales moleculares, los electrones tienen tendencia a aparearse, haciendo que el singulete sea el término fundamental. A cero grados kelvin (0 K), sólo estará poblado el término singulete, pero a medida que aumenta la temperatura la agitación térmica permite que algunos electrones pasen a orbitales de mayor energía, con lo que hay que hablar del triplete como estado excitado. Si la diferencia energética entre el estado basal y el excitado es muy grande (límite  $J \rightarrow \infty$ ), la diferencia energética es tan grande que el término triplete excitado no estará poblado ni siquiera a la temperatura ambiente, por lo que en lugar de antiferromagnetismo hay que hablar de diamagnetismo. Esto solamente sucede cuando existe un enlace que une los dos metales<sup>135</sup>.

En la química de coordinación, se estudia las interacciones magnéticas que se generan cuando dos centros metálicos paramagnéticos están unidos por un puente, lo que permite un cierto traslape entre los orbitales de los iones metálicos, este solapamiento es de tipo indirecto mediante un intermediario (el que constituye el puente). A este fenómeno se le denomina superintercambio. Otro fenómeno magnético que presenta algunos materiales, consiste en que dentro de la estructura de éstos materiales, poseen distintas magnitudes para sus momentos magnéticos y cuando se ven inmersos en un campo estos momentos magnéticos se alinean de forma antiparalela, lo que produce un momento magnético neto en alguna dirección (a favor o en contra del campo magnético), a este fenómeno se le denomina ferrimagnetismo.

Entre las técnicas más usuales de estudio de la materia, las diversas espectroscopías juegan un papel especialmente importante. En ellas se utiliza una radiación que incide sobre el material en estudio, analizándose la radiación saliente después de la interacción. La resonancia paramagnética electrónica (RPE) se engloba dentro de las técnicas espectroscópicas modernas utilizadas en el estudio de la estructura y propiedades de la materia. La condición de resonancia a la que se produce la absorción de energía está dada como la transición entre dos estados energéticos, debido a que el nivel de menor energía se encuentra más poblado, por lo tanto, el campo requerido es directamente proporcional a la frecuencia del espectrómetro, esto lo podemos expresar en la siguiente ecuación:

$$h \nu = g \mu_b B_0$$

Donde  $h$  es la constante de Plank,  $\nu$  es la frecuencia de radiación,  $\mu_b$  es el momento magnético orbital,  $B_0$  es el campo magnético aplicado a la muestra y  $g$  se le conoce como Factor de Landé, y es característico de la muestra, por lo que debe determinarse experimentalmente. Para radicales orgánicos libres las desviaciones son pequeñas con respecto al valor del electrón libre, normalmente menores que 1%, pero para sistemas que contienen átomos más pesados, las variaciones pueden ser mucho mayores. Los valores de  $g$ , observados experimentalmente, son un reflejo directo del estado electrónico del átomo paramagnético. Uno de los resultados que nos proporciona los espectros de resonancia paramagnética de gran importancia a la hora de determinar el comportamiento magnético de los sistemas con metales de transición, es el desdoblamiento de Kramer. El teorema de Kramer, establece que para todo sistema con un número impar de electrones, cualquiera que sea su entorno, sus niveles deben presentar degeneración par en ausencia de campo magnético aplicado (sistemas Kramer).

### ***Hipótesis***

El bencimidazol es un ligante muy versátil el cual se propone emplear en la obtención de compuestos de coordinación como posibles modelos de sitios activos de metaloenzimas de bajo peso molecular, fácilmente aislables y con una disposición de los átomos similar a la observada alrededor de los iones metálicos en el centro activo. Para las enzimas dinucleares que poseen puentes carboxilato y acua, como son las hidrolasas, fosfatasa y ureasas, es de gran importancia el comprender la participación de los puentes carboxilato y acua en las propiedades del sitio activo, así como su estructura y estabilidad.

En los seres vivos se presentan otro tipo aniones que tienen la posibilidad de comportarse como puentes, como son los iones nitrato y sulfato. En este trabajo se plantea el investigar compuestos de coordinación dinucleares con bencimidazol y metales de importancia biológica como son: cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II) y cadmio(II), con puentes carboxilato, acua, nitrato y sulfato, con el objetivo de contribuir al entendimiento del papel de los puentes en estos sistemas dinucleares, como las propiedades químicas, estructurales, magnéticas y físicas.

# 3-OBJETIVOS

## ***General***

Sintetizar los compuestos de coordinación dinucleares, con el ligante bencimidazol y los metales cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II) y cadmio(II), con puentes acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y el sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) como posibles modelos de sitios activos de metaloenzimas.

## **Particulares**

- Sintetizar los compuestos de coordinación del 1H-bencimidazol con acetatos, nitratos y sulfatos de los iones metálicos de cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II) y cadmio(II).
- Caracterizar los compuestos mediante análisis elemental, susceptibilidad magnética, análisis termogravimétrico, análisis espectroscópico (infrarrojo, reflectancia difusa, resonancia magnética nuclear, resonancia paramagnética electrónica, emisión) y por difracción de rayos-X, en los casos que sea posible.
- Establecer la geometría alrededor de los iones metálicos en los compuestos de coordinación obtenidos, y en los casos que sea posible obtener la estructura correspondiente mediante difracción de rayos-X.
- Analizar las formas de coordinación del contraión hacia los átomos metálicos.
- Investigar el tipo de puentes que pueden estabilizar los aniones estudiados, así como las propiedades físicas y químicas, en los compuestos de coordinación dinucleares.

# 4.-DESARROLLO EXPERIMENTAL

## ***Reactivos y equipo de laboratorio.***

El ligante 1H-Bencimidazol (bz), fue adquirido de *Aldrich Co.*, mientras que las sales metálicas empleadas:  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; fueron adquiridos de *J. T. Baker* y etanol absoluto de *Merck Co.*, todos los reactivos empleados son grado analítico y fueron empleados sin previa purificación.

Los espectros de infrarrojo (IR) fueron obtenidos en un espectrofotómetro *Perkin-Elmer* de transformada de Fourier, en el intervalo de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , empleando pastillas de KBr. Los análisis elementales (AE) se realizaron en un equipo *Fisons Instruments* modelo *EA-1108*, haciendo uso de cistina como estándar. Los termogramas (TGA) se obtuvieron utilizando una balanza termogravimétrica *Mettler Toledo Shir*, bajo atmósfera de nitrógeno, con un incremento de temperatura de  $5^\circ\text{C}$  por minuto desde una  $T_{amb.} = 25^\circ\text{C}$  hasta  $T_{lim.} = 350^\circ\text{C}$ . Los espectros de  $\text{FAB}^+$  se obtuvieron con un equipo *Thermo-Electron*; modelo: DFS (Double Focus Sector) con un analizador másico: doble sector (magnético y eléctrico, geometría inversa). La matriz empleada en la obtención de los espectros de masas por  $\text{FAB}^+$  fue alcohol nitrobencílico y se bombardeó con iones de cesio. Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE), se realizaron en sólido a temperatura ambiente ( $298.75 \text{ K}$ ); y en disolución congelada de metanol a baja temperatura ( $77 \text{ K}$ ,  $20 \text{ K}$ ,  $10 \text{ K}$ ,  $5 \text{ K}$ ) en un equipo *Bruker Elexsys E-500* a una frecuencia de  $9.45 \text{ GHz}$  (Banda X), con capacidad de generar un campo magnético con una intensidad de  $0.0000 - 12,000$  gauss. Estos equipos pertenecen a la Unidad de Servicio y Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química.

Los espectros electrónicos (reflectancia difusa) se obtuvieron en un espectrofotómetro *Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR*, en el intervalo de 4,000 a 40,000  $\text{cm}^{-1}$ . Las mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente se realizaron en una balanza *Johnson Matthey* modelo 13094-3002 empleando el método de Gouy a una temperatura de 297 K. La medición de conductividad eléctrica se realizó con un conductímetro *Cole Parmer* modelo 1481-40. Estos equipos se encuentran en el laboratorio 211, del Departamento de Química Inorgánica, de la División de Posgrado de la Facultad de Química.

El análisis de susceptibilidad magnética a temperatura variable se realizó en un magnetómetro modelo *MPMS* de la compañía *Quantum Design*, este equipo tiene una bobina de 5 Teslas y trabaja en el intervalo 2 K a 300K; posee una sensibilidad de  $10^{-7}$  emu, el equipo pertenece al Instituto de Materiales, en Ciudad Universitaria.

Los espectros de emisión (fluorescencia), se efectuaron en un fluorómetro *FluoroMax-3* de la compañía *Jobin Yvon Horiba*, en un intervalo de 200 a 800 nanómetros, este equipo pertenece al CCADET en ciudad Universitaria.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón ( $^1\text{H}$ ) se obtuvieron en un equipo *Bruker 300* con un campo de 300 MHz, mientras que los espectros de carbono ( $^{13}\text{C}$ ), se obtuvieron en un equipo *Jeol Eclipse* en un campo de 400 MHz, utilizando como disolventes dimetilsulfóxido ( $\text{DMSO}-d_6$ ) y cloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ). Este equipo se encuentra en el Departamento de Química en el CINVESTAV, IPN.

Los estudios por difracción de rayos-X se llevaron a cabo en los siguientes equipos:

- a) Un difractómetro *Bruker P4*, perteneciente al Centro de Química, IC-UAP, Puebla, Puebla.
- b) Un difractómetro *Bruker-Apex* perteneciente al CIQ, UAEM, Cuernavaca, Morelos.
- c) Un difractómetro *Nonius Kappa CCD*, con detector de área, perteneciente al departamento de química en el CINVESTAV, IPN.

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, con la radiación  $\text{Mo-K}_\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å), con condiciones de medición estándar<sup>135</sup> y aplicando una corrección por fenómenos de absorción. Las estructuras se resolvieron por métodos directos<sup>136</sup>. Los modelos estructurales, incluyendo parámetros de agitación térmica

anisotrópica se refinaron por mínimos cuadrados, con los átomos de H puestos en posiciones calculadas<sup>137</sup>. En los últimos ciclos de refinamiento, se aplicó un esquema de ponderación a los datos de difracción y se corrigió el efecto de la extinción secundaria mediante una fórmula semi-empírica<sup>138</sup>. Finalmente, la ausencia de errores en el modelo final se comprobó aplicando el programa *PLATON* incluido en *WinGX*<sup>139</sup>.

### **Síntesis de los compuestos de coordinación del bencimidazol**

El método general de síntesis consistió en disolver por separado 0.118 g del bencimidazol (1.0 mmol) en 5 mL de etanol, mientras que las sales metálicas (0.5 a 0.25 mmol) se disolvieron en 10 mL del mismo disolvente. Las estequiometrias empleadas fueron en exceso de ligante (2:1 y 4:1, M:L). Posteriormente se efectuó la mezcla de las disoluciones del ligante y la sal metálica, dejando la reacción a reflujo durante dos horas, con agitación constante<sup>140-142</sup>. En la figura 4.1, se ilustra el método de síntesis general para todos los compuestos de coordinación.

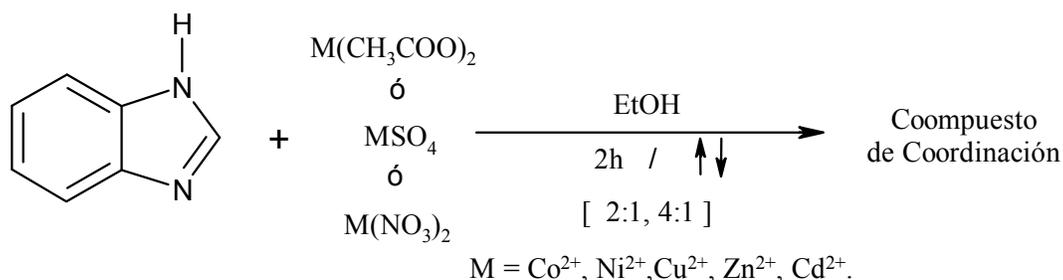
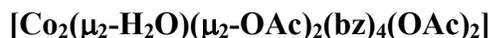


Figura 4.1 Esquema de mecanismo de síntesis para los compuestos de coordinación

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

**Síntesis de los compuestos con cobalto(II)**

Se pesaron 0.1189 g (0.5 mmol) de acetato de cobalto(II), y 0.118 g (1.0 mmol) de bz; al instante de efectuarse la mezcla de reactivos, la disolución de un color beige traslucido se tornó de un color morado. Se mantuvo a reflujo durante 2 horas, de esta solución se obtuvo un precipitado del mismo color, el cual se lavó con etanol frío, las aguas madres se dejaron a una temperatura de  $-5^\circ\text{C}$ , y se obtuvieron los cristales en cuatro semanas por el método de evaporación lenta, de color morado, que resultaron adecuados para el análisis por difracción de rayos-X. Para rectificar que el precipitado es el mismo compuesto que el cristal obtenido, se efectuó todos los análisis descritos a continuación a las dos especies; esto mismo se hizo en todos los casos que se obtuvo tanto el cristal como el precipitado. *Rendimiento (R): 0.181 g (75%); Análisis Elemental (AE): Encontrado: C, 51.19; H, 4.53; N, 13.26%, Calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_9\text{Co}_2$ : C, 51.17; H, 4.53; N, 13.27%; IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,629\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,605\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,273\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1,550\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1,416\text{cm}^{-1}$ ; UV-Vis-IR:  $\nu_1 = 8,523\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 19,723\text{cm}^{-1}$ .  $\mu_{\text{ef.}}$ : 4.74 MB.*



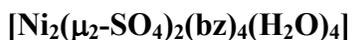
Este compuesto se obtuvo en las relaciones estequiométricas 2:1 y 4:1 Ligante – Metal. Se prepararon las disoluciones de sulfato de cobalto(II) [0.1315 g (0.5 mmol) en 10 mL de etanol] y del bencimidazol [0.118 g (1.0 mmol) en 5 mL de etanol] para posteriormente efectuarse la mezcla de reactivos, la disolución resultante se tornó paulatinamente de color lila a un color morado; el medio de reacción se dejó a reflujo por 2 horas. De la reacción se obtuvo un precipitado de color morado. Las aguas madres se dejaron a temperatura ambiente y después de dos semanas de evaporación lenta, se obtuvieron unos cristales de color morado adecuados para la difracción de rayos-X. *R: 0.111 g (43%); AE: Encontrado: C, 28.16; H, 4.14; N, 8.21%, Calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{28}\text{S}_4\text{Co}_4$ : C, 28.15; H, 4.13; N, 8.21%; IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,625\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,596\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,273\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SO}_3-\text{O}-\text{M}) = 1,135\text{cm}^{-1}$ ,  $1,096\text{cm}^{-1}$ ,  $975\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{M}-\text{SO}_4-\text{M}) = 612\text{cm}^{-1}$ ; UV-Vis-IR:  $\nu_1 = 8,554\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 19,300\text{cm}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{ef.}}$ : 4.16 MB.*

**Síntesis de los compuestos con níquel (II)**

Se disolvieron 0.118 g del bz (1.0 mmol) en 5 mL de etanol, por otra parte se disolvieron 0.1244 g de acetato de níquel(II) (0.5 mmol) en 10 mL del mismo disolvente, se adicionó la disolución de la sal metálica a la de ligante en caliente y se mantuvo a reflujo durante 2 horas. Se filtró un polvo fino de color verde. Ocho semanas después se obtuvieron unos cristales muy pequeños de un color verde, por evaporación lenta de la solución madre, se filtraron y se llevó a cabo el estudio por difracción de rayos-X. *R*: 0.145 g (60%); *AE*: *Encontrado*: C, 51.29; H, 4.54; N, 13.30%, *Calculado para*  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_9\text{Ni}_2$ : C, 51.22; H, 4.53; N, 13.27%; *IR*:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,629\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,603\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,273\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1,548\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1,414\text{cm}^{-1}$ ; *UV-Vis-IR*:  $\nu_1 = 8,945\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 15,123\text{cm}^{-1}$  y  $\nu_3 = 19,723\text{cm}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{ef}}$ : 2.7 MB.



Este compuesto con nitrato de níquel(II) se obtuvo en las relaciones estequiometrías 2:1 y 4:1 Ligante – Metal, obteniendo un mayor rendimiento en la relación estequiométrica 4:1. Se pesaron 0.054 g de la sal metálica nitrato de níquel(II), (0.25 mmol) y se disolvió en 10 mL de etanol, aparte se disolvieron 0.118 g de bz (1.0 mmol) en 5 mL del mismo disolvente, se mezclan las disoluciones y se mantuvieron a reflujo por 2 horas. Se filtró un precipitado de color amarillo; las aguas madres se dejaron a evaporación lenta a una temperatura de -5 °C, se obtuvieron unos cristales de color anaranjado después de tres semanas. *R*: 0.146 g (85%); *AE*: *Encontrado*: C, 50.12; H, 4.49; N, 19.49%; *Calculado para*  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Ni}$ : C, 50.09; H, 4.48; N, 19.47%; *IR*:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,629\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,605\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,273\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1,420\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NO}_3) = 1,383\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1,307\text{cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{N}-\text{O}) = 1,009\text{cm}^{-1}$ ; *UV-Vis-IR*:  $\nu = 22,865\text{cm}^{-1}$ .  $\mu_{\text{ef}}$ : 0 MB.



El compuesto con sulfato de níquel(II), se obtuvo de la siguiente manera: se pesaron 0.1134 g (0.5 mmol) de sulfato de níquel(II), y 0.118 g (1.0 mmol) de bz, los cuales se disolvieron en 10 y 5 mL de etanol, respectivamente; se mezclaron las disoluciones y se dejó a reflujo por 2 horas. Se obtuvo un precipitado de color verde, se filtró y se empleó una parte para hacer sus respectivos análisis. La disolución restante se mantuvo en evaporación lenta por tres semanas, obteniéndose unos cristales de color verdoso. *R*:

0.122 g (49%); AE: Encontrado: C, 39.38; H, 3.78; N, 13.12%, Calculado para  $C_{28}H_{32}N_8O_{12}S_2Ni_2$ : C, 38.93; H, 3.73; N, 12.97%; IR:  $\nu(C=C) = 1,623cm^{-1}$ ,  $\nu(C=N) = 1,594cm^{-1}$ ,  $\nu(C-N) = 1,276cm^{-1}$ ,  $\nu(SO_3-O-M) = 1,142cm^{-1}$ ,  $1,095cm^{-1}$ ,  $967cm^{-1}$ ,  $\nu(M-SO_4-M) = 621cm^{-1}$ ; UV-Vis-IR:  $\nu_1 = 8,487cm^{-1}$ ,  $\nu_2 = 14,223cm^{-1}$ ,  $\nu_3 = 23,636cm^{-1}$ .  $\mu_{ef.}$ : 2.91 MB. Fluorescencia:  $\lambda(abs.) = 300nm$ ,  $\lambda_{m\acute{a}x. (emisi\acute{o}n) = 316, 330 y 360nm$ .

## Síntesis de los compuestos de cobre(II)

### [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

A 5 mL de etanol con 1.0 mmol de bz (0.118 g) a temperatura ambiente, se le adicionó una disolución de 10 mL de EtOH con 0.1453g de nitrato de cobre(II) (0.5 mmol), se mantuvo la reacción a reflujo durante 2 horas. La disolución se dejó reposar durante 5 semanas a una temperatura de -5°C, se obtuvieron unos cristales de color verde los cuales se emplearon para difracción de rayos-X. R: 0.197 g (75%); AE: Encontrado: C, 39.71; H, 2.86; N, 19.86%, y Calculado para  $C_{28}H_{24}N_{12}O_{12}Cu_2$ : C, 39.71; H, 2.84; N, 19.85%; IR:  $\nu(C=C) = 1,623cm^{-1}$ ,  $\nu(C=N) = 1,594cm^{-1}$ ,  $\nu(C-N) = 1,273cm^{-1}$ ,  $\nu_{as}(NO_2) = 1,498cm^{-1}$  y  $1,418cm^{-1}$ ,  $\nu(NO_3) = 1,383cm^{-1}$ ,  $\nu_s(NO_2) = 1,326cm^{-1}$  y  $1,303cm^{-1}$  y  $\nu(N-O) = 1,032cm^{-1}$  y  $1,010cm^{-1}$ ; Uv-Vis-IR:  $14,228cm^{-1}$ ;  $\mu_{ef.}$ : 1.68 MB.

### [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Este compuesto se obtuvo al disolver 0.5 mmol de sulfato de cobre(II) (0.1478g) en 10 mL de EtOH; por aparte se disolvió 1.0 mmol de bz (0.118 g) en 5 mL del mismo disolvente. Se mezclaron y se dejó a reflujo durante 2 horas; Se obtuvo un precipitado de color azul cielo, se filtró al vacío y se lavó con etanol frío. Parte de este precipitado se disolvió en una mezcla agua-etanol (1:6) y se dejó a evaporación lenta por dos semanas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se obtuvieron unos cristales de color azul, adecuados para difracción de rayos-X. R: 0.114 g (47%); AE: Encontrado: C, 41.82; H, 4.39; N, 12.20%, y Calculado para  $C_{32}H_{40}N_8O_{12}S_2Cu_2$ : C, 41.77; H, 4.38; N, 12.18%; IR:  $\nu(C=C) = 1,624cm^{-1}$ ,  $\nu(C=N) = 1,595cm^{-1}$ ,  $\nu(C-N) = 1,277cm^{-1}$ ,  $\nu(SO_3-O-M) = 1,169cm^{-1}$ ,  $1,113cm^{-1}$ ,  $1,073cm^{-1}$ ,  $973cm^{-1}$ ,  $\nu(M-SO_4-M) = 618cm^{-1}$ ; UV-Vis-IR:  $15,353cm^{-1}$ ;  $\mu_{ef.}$ : 1.53 MB.



**Síntesis de los compuestos con zinc(II)****[Zn(bz)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]**

A una disolución de 5 mL de etanol con 1.0 mmol de bz (0.118 g), se le adicionó 10 mL de etanol con 0.5 mmol de acetato de zinc(II) (0.1277g), se mantuvo a reflujo durante 2 horas. En el momento de llevarse a cabo la mezcla de reactivos, se observó la formación de un precipitado de color blanco, el cual se filtró al terminar el tiempo establecido. *R*: 0.043 g (19%); *AE*: Encontrado C, 51.67; H, 4.30; N, 13.40%, y Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Zn: C, 51.66; H, 4.33; N, 13.39%; *IR*:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,629\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,605\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,273\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1,544\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1,453\text{cm}^{-1}$ ; *Fluorescencia*:  $\lambda(\text{abs.}) = 270\text{nm}$ ,  $\lambda_{\text{máx.}}(\text{emisión}) = 400, 414, 440, 453, 470, 484 \text{ y } 493\text{nm}$ .

**[Zn(bz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>**

Para este compuesto, se disolvieron 1.0 mmol de bz (0.118 g) en 5 mL de etanol, y se le adicionó 10 mL de una disolución de 0.5 mmol de nitrato de zinc(II) (0.1479 g). En el momento de efectuar la mezcla de disoluciones se observó la formación de un precipitado de color blanco. Se mantuvo a reflujo por 2 horas; se filtró y caracterizó. *R*: 0.135 g (51%); *AE*: Encontrado: C, 56.11; H, 3.36; N, 18.69%, y Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Zn: C, 56.12; H, 3.36; N, 18.70%; *IR*:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,610\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,590\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,281\text{cm}^{-1}$ ; *Fluorescencia*:  $\lambda(\text{abs.}) = 270\text{nm}$ ,  $\lambda_{\text{máx.}}(\text{emisión}) = 300\text{nm}$ .

**[Zn<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]**

Este compuesto se sintetizó a partir de una disolución de 1.0 mmol de bz (0.118 g) en 5 mL de etanol, por aparte se disolvió en 10 mL de etanol, 0.5 mmol de sulfato de zinc(II) (0.1167g), se mezcló y dejó la reacción por dos horas en reflujo. Se obtuvo un precipitado de color blanco, el cual se lavó con etanol frío y se empleó para hacer su caracterización. *R*: 0.130 g (50%); *AE*: Encontrado: C, 28.49; H, 3.89; N, 8.31%, Calculado para C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>O<sub>26</sub>S<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>: C, 28.37; H, 3.86; N, 8.27%; *IR*:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,627\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,601\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1,279\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SO}_3-\text{O}-\text{M}) = 1,119\text{cm}^{-1}$ ,  $1,105\text{cm}^{-1}$ ,  $982\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{M}-\text{SO}_4-\text{M}) = 620\text{cm}^{-1}$ ; *Fluorescencia*:  $\lambda(\text{abs.}) = 220\text{nm}$ ,  $\lambda_{\text{máx.}}(\text{em.}) = 294\text{nm}$ .

**Síntesis de los compuestos con cadmio(II)****[Cd<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>]**

A 0.118 g de bz (1.0 mmol) se disolvieron en 5 mL de etanol, a esta disolución se le agregó una disolución con 0.5 mmol de acetato de cadmio(II) (0.1512) en 10 mL de EtOH. La mezcla se dejó a reflujo por 2 horas. Se obtuvo un precipitado de color blanco. *R*: 0.075 g (30%); *AE*: *Encontrado*: C, 45.28; H, 3.98; N, 11.74%, *Calculado para* C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>O<sub>9</sub>Cd<sub>2</sub>: C, 44.27; H, 4.01; N, 11.74%; *IR*: ν(C=N) = 1,611cm<sup>-1</sup>, ν(C-N) = 1,278cm<sup>-1</sup>, ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) = 1,549cm<sup>-1</sup>, ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) = 1,420cm<sup>-1</sup>; *Fluorescencia*: λ(abs.) = 270nm, λ<sub>máx.</sub>(emisión) = 294nm.

**[Cd(bz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O**

Este compuesto se sintetizó de 1.0 mmol de bz (0.118 g) disueltos en 5 mL de etanol, por aparte se disolvieron en 10 mL de EtOH, 0.5 mmol de nitrato de cadmio(II) (0.1542g); se mezcló y dejó a reflujo durante 2 horas. Por evaporación lentamente de la disolución, a temperatura ambiente; después de dos semanas se obtuvieron unos cristales en forma de agujas, las cuales se emplean para realizar su caracterización. *R*: 0.068 g (25%); *AE*: *Encontrado*: C, 40.24; H, 3.54; N, 17.88%, *Calculado para* C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Cd: C, 40.23; H, 3.53; N, 17.87%; *IR*: ν(C=C) = 1,625cm<sup>-1</sup>, ν(C=N) = 1,598cm<sup>-1</sup>, ν(C-N) = 1,271cm<sup>-1</sup>, ν<sub>as</sub>(NO<sub>2</sub>) = 1,493cm<sup>-1</sup>, 1,422cm<sup>-1</sup>, ν(NO<sub>3</sub>) = 1,384cm<sup>-1</sup>; ν(N-O) = 1,041cm<sup>-1</sup> y 1,008cm<sup>-1</sup>.

**[Cd<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

Para este compuesto se hicieron reaccionar 0.118 g (1.0 mmol) de bz disueltos en 5 mL de etanol, y 0.1402g de sulfato de cadmio(II) (0.5 mmol) disueltos en 10 mL de etanol, la mezcla de reactivos se mantuvo a reflujo durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se filtró un precipitado de color blanco. Las aguas madres se dejaron a temperatura ambiente, después de 3 semanas se obtuvieron cristales en forma de aguja. *R*: 0.216 g (88%); *AE*: *Encontrado*: C, 26.70; H, 2.81; N, 7.79%, *Calculado para* C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>20</sub>S<sub>4</sub>Cd<sub>4</sub>: C, 26.79; H, 2.81; N, 7.81%; *IR*: ν(C=C) = 1,625cm<sup>-1</sup>, ν(C=N) = 1,596cm<sup>-1</sup>, ν(C-N) = 1,273cm<sup>-1</sup>, ν(SO<sub>3</sub>-O-M) = 1,142cm<sup>-1</sup>, 1,116cm<sup>-1</sup>, 965cm<sup>-1</sup>, ν(M-SO<sub>4</sub>-M) = 618cm<sup>-1</sup>; *Fluorescencia*: λ(abs.) = 270nm, λ<sub>máx.</sub>(emisión) = 290nm.

# 5- RESULTADOS

## 5.1 Caracterización del bencimidazol

Como parte de la caracterización del bencimidazol, a continuación se presenta los análisis espectroscópicos (infrarrojo<sup>143-149</sup>, espectro electrónico<sup>148-151</sup>, resonancia paramagnética electrónica<sup>152, 153</sup>, resonancia magnética nuclear<sup>148, 154</sup> y fluorescencia<sup>155</sup>) y su análisis termogravimétrico<sup>140, 141</sup>, comparado con lo informado en la literatura.

### Espectro de infrarrojo

Se asignaron las principales bandas del espectro; la información que nos proporcionan acerca de las vibraciones que se observan es relevante para poder determinar si éste se enlaza al ion metálico en los compuestos de coordinación. En la tabla 5.1 se resume la información obtenida por ésta técnica.

Tabla 5. 1 Principales bandas del espectro de IR, del bencimidazol

Bencimidazol (bz)	cm <sup>-1</sup>			
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$
	3,157	1,619	1,587	1,273

### Espectro electrónico en estado sólido

En el espectro de reflectancia difusa del bencimidazol se observó una banda de absorción en la región cercana al ultravioleta, asignada en 24,351 cm<sup>-1</sup>, la cual se asigna a la transición entre los orbitales  $\pi^* \leftarrow \pi$  de los enlaces carbono-carbono (C=C), y carbono-nitrógeno (C=N) de antienlace (Figura 5.1).



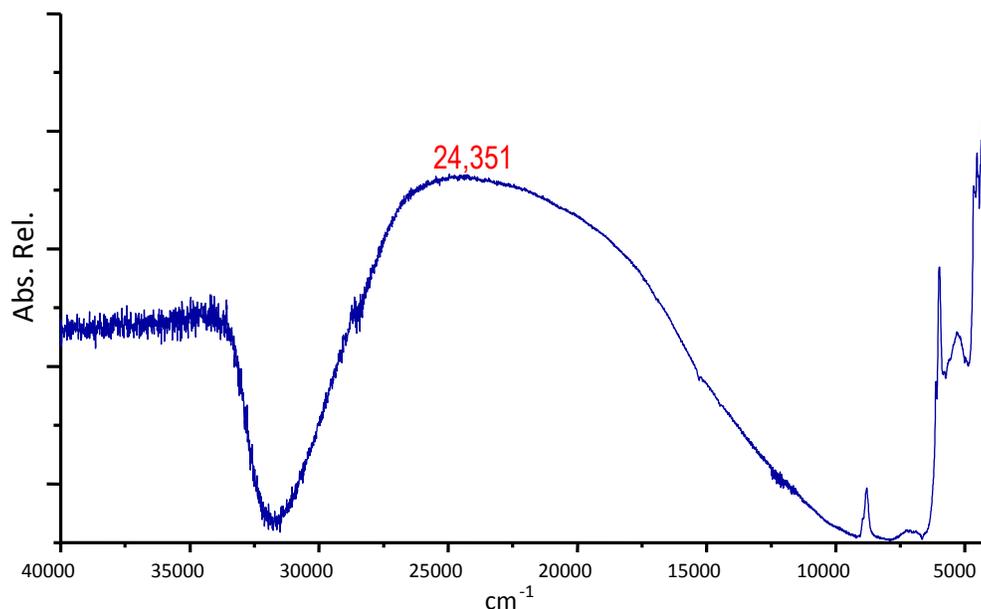


Figura. 5. 1 Espectro de reflectancia difusa del ligante

### Espectro de emisión

En el espectro de emisión del ligante (fluorescencia), se observan varios máximos en 330, 350, 360, y 390 nm (Figura 5.2), lo que sugiere la existencia de estados intermedios de excitación entre los orbitales HOMO y LUMO, los cuales son responsables de la fluorescencia que presenta el ligante<sup>155</sup>.

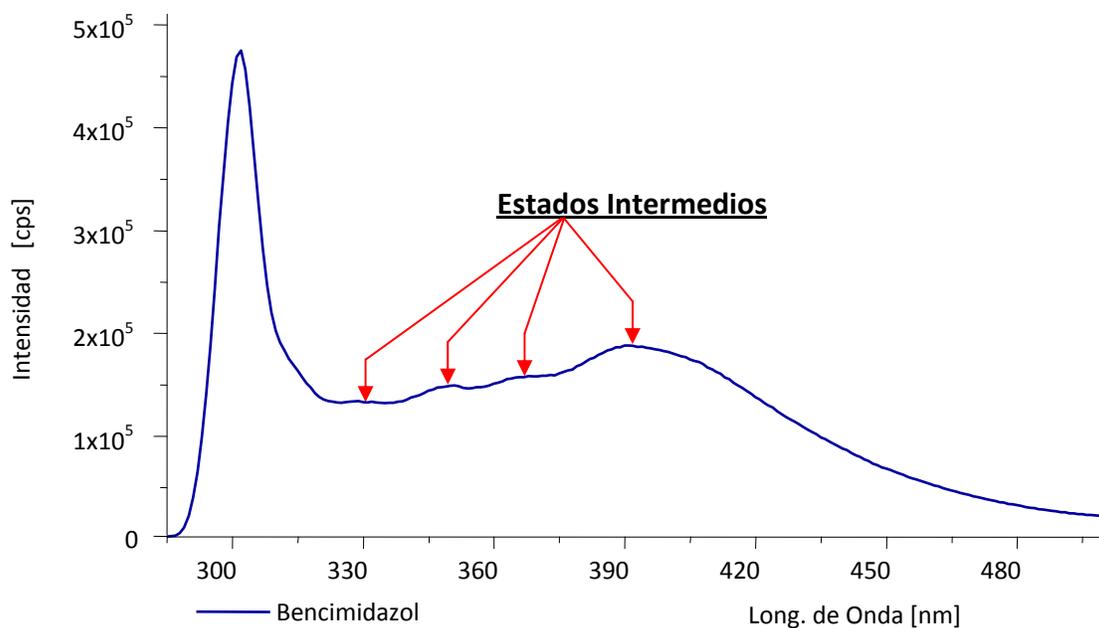


Figura. 5. 2 Espectro de emisión (Fluorescencia) del ligante

## Termogravimetría

El estudio termogravimétrico se llevó a cabo en un intervalo de 25 °C a 350 °C en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min (Figura 5.3). A partir de 173.5 °C, se comienza a descomponer el ligante

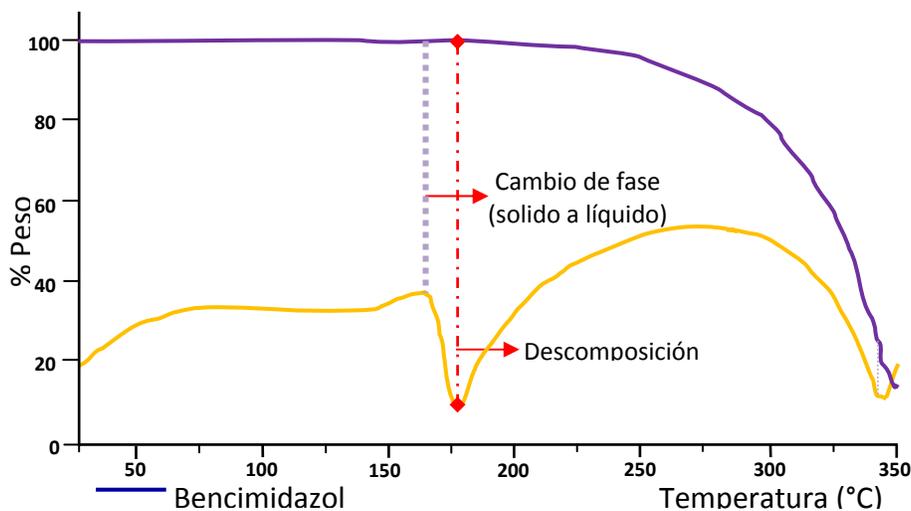


Figura. 5. 3 Termograma del ligante (bencimidazol).

## Espectro de resonancia magnética nuclear (NMR)

Los espectro de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ), se obtuvieron en disolución empleando dimetil sulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) como disolvente. Dado el equilibrio tautomérico que presenta esta molécula, sólo se observa la mitad de las señales.

En la Figura 5.4 se resume el espectro de protón, se observa una señal muy débil en 12.44 ppm, asignada al hidrógeno que está unido al heteroátomo (N1); el cual es más electronegativo que los carbonos, lo que causa un efecto de desprotección; enseguida se encuentra el protón en 8.23 ppm, correspondiente al carbono dos (C2) en el anillo imidazólico, que se encuentra en posición  $\alpha$  al heteroátomo. Finalmente encontramos dos señales dobles en 7.60 ppm y 7.18 correspondientes a los protones en las posiciones C4, C7 y C5, C6.

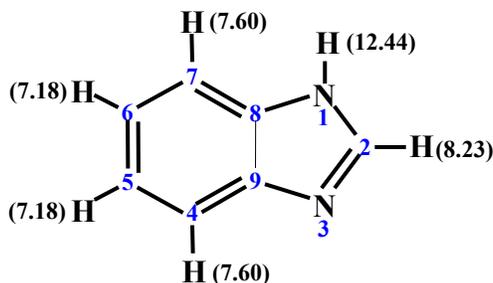


Figura. 5. 4 Señales observadas en (RMN) del  $^1\text{H}$ -Bencimidazol de  $^1\text{H}$

En el espectro de carbono (Figura 5.5), podemos ver cuatro señales correspondientes a los diferentes tipos de carbono en el ligante.

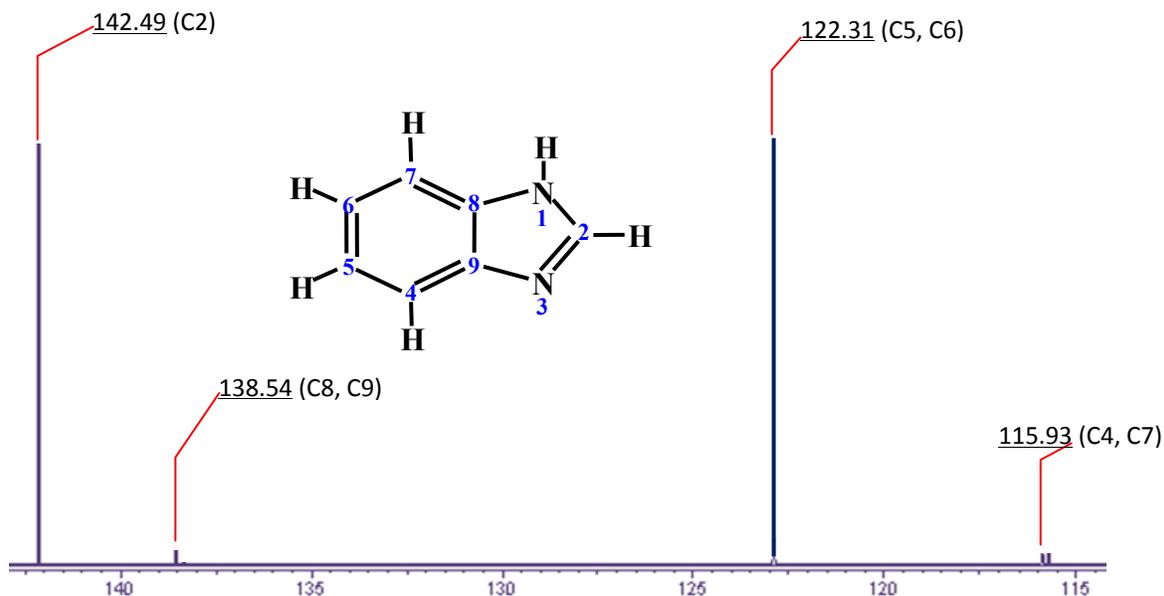


Figura. 5. 5 Espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) del 1H-Bencimidazol de <sup>13</sup>C

### Espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

En el espectro de resonancia paramagnética electrónica (Figura 5.6), hay un señal fina, ésta tiene una valor de  $g = 2.0023$ , lo que corresponde al valor esperado para un electrón desapareado, por lo que el ligante estabiliza un radical libre.

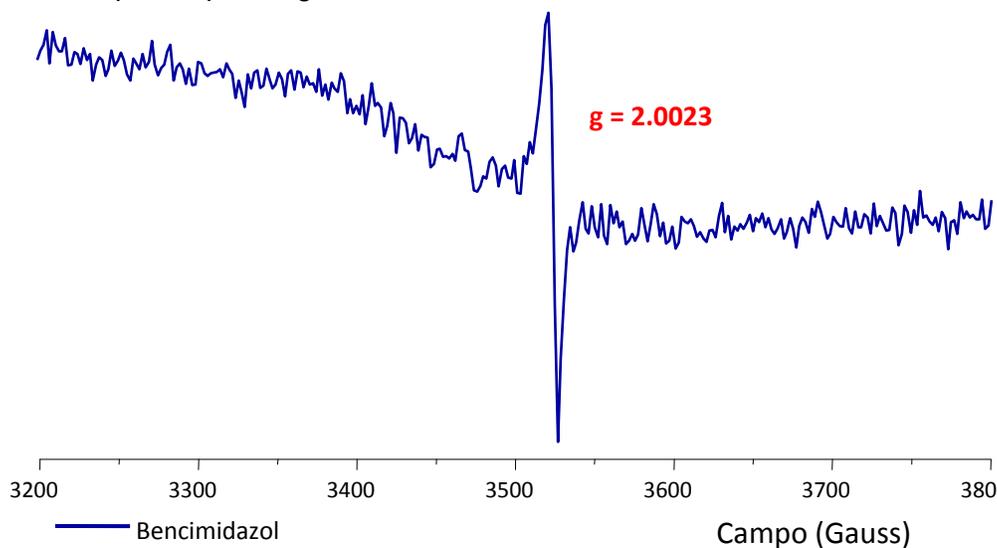


Figura. 5. 6 Espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR), del ligante.

## 5.2. Compuestos de cobalto(II)

### *Caracterización del compuesto $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$*

Cuando se lleva a cabo la reacción con acetato de cobalto(II), en la relación estequiométrica 2:1 (ligante-metal), se obtiene como producto un compuesto dinuclear, se obtuvo inicialmente en el trabajo de licenciatura; sin embargo en el presente trabajo se llevó a cabo una caracterización mediante diferentes técnicas espectroscópicas y magnéticas.

### Difracción de rayos-X

Se obtuvieron cristales del compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , después de cuatro semanas en evaporación lenta del etanol a temperatura ambiente, se determinó su estructura por difracción de rayos-X, (Figura 5.7). Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice A, de este trabajo.

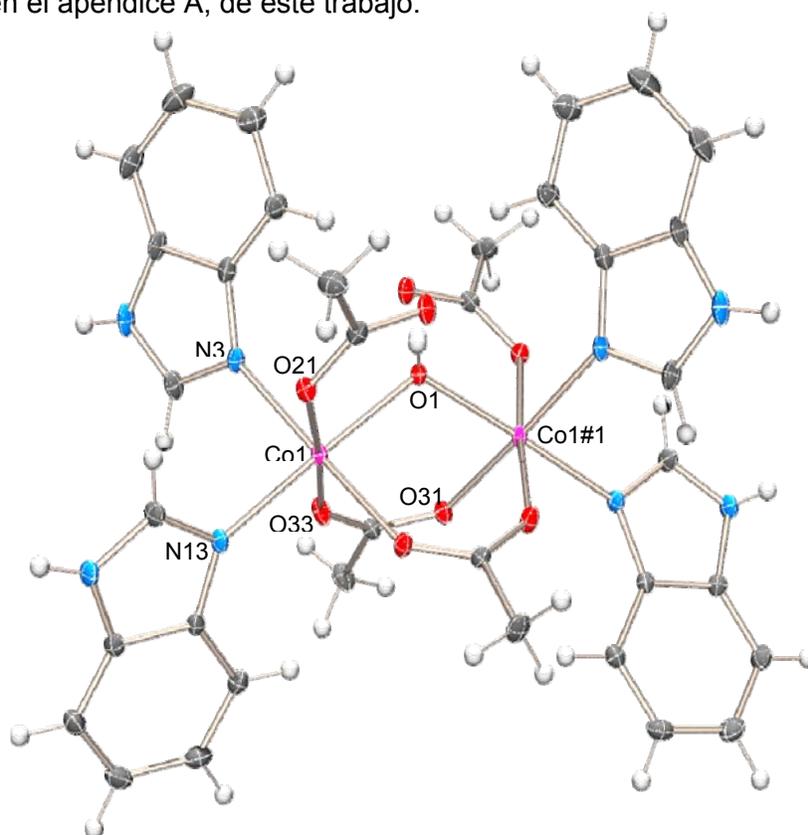


Figura 5.7 Estructura de  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$

Las distancias (Tabla 5.2) (Co(1)–O(21)) y (Co(1)–O(33)) de los acetatos en posición axial son similares (2.118(3) Å), aún cuando un acetato se comporta como puente y el otro monodentado; sin embargo, las distancias Co(1)–O(33) y Co(1)–O(33)#1 ecuatoriales son más cortas (2.057(3) Å). Así mismo la distancia que hay entre Co(1)–O(1), 2.189(2) Å, es similar a la de Co(1)–N(13), 2.139(3) Å, siendo poco usual ya que uno es un nitrógeno del anillo imidazólico y el otro es un oxígeno del acetato; estos dos enlaces están en posición *trans*.

Tabla 5.2 Distancias seleccionadas del compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$  en (Å)

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

Por otra parte, los ángulos que presenta el metal y cualquiera de los átomos de los ligantes (X–Co(1)–Y), en posición cis, que se encuentran en la esfera de coordinación están alrededor de los 90°, lo que indica que es un octaedro muy regular, el ángulo que hay entre O(33)---Co---O(21) es de 174.12(13)° está más lejano de la geometría ideal, mientras que el O(31)---Co---N(3) es de 174.59(14)°. En la tabla 5.3 se presentan los ángulos seleccionados.

Tabla 5.3 Ángulos seleccionados del compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$ , en (°)

N(3)–Co(1)–N(13)	91.93(15)	N(3)–Co(1)–O(33)	88.70(14)
N(3)–Co(1)–O(1)	89.35(13)	N(3)–Co(1)–O(21)	87.13(11)
N(3)–Co(1)–O(31)	174.59(14)	N(13)–Co(1)–O(33)	89.26(13)
N(13)–Co(1)–O(21)	88.35(11)	O(21)–Co(1)–O(31)	87.46(13)
O(21)–Co(1)–O(33)	175.12(13)	O(1)–Co(1)–O(31)	89.59(12)
O(1)–Co(1)–O(21)	92.91(11)	Co(1)–O(1)–Co(1)#1	117.37(2)

El  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$  pertenece al sistema ortorrómbico centrado en las caras, este arreglo cristalino es compacto, por lo que no permite moléculas de disolvente dentro de la red. En su arreglo cristalino se observan las interacciones intermoleculares

de puentes de hidrógenos entre los protones del grupo imidazólico y los oxígenos de los acetatos de la molécula vecina, por lo que se presentan puentes sencillos y bifurcados a través de la red (Figura 5.8); hay catorce interacciones por molécula, estos enlaces tanto por su distancias, (1.8 a 2.7 Å), como por los ángulos que presentan (entre 117° y 166°) se consideran de fuerza media<sup>156</sup>.

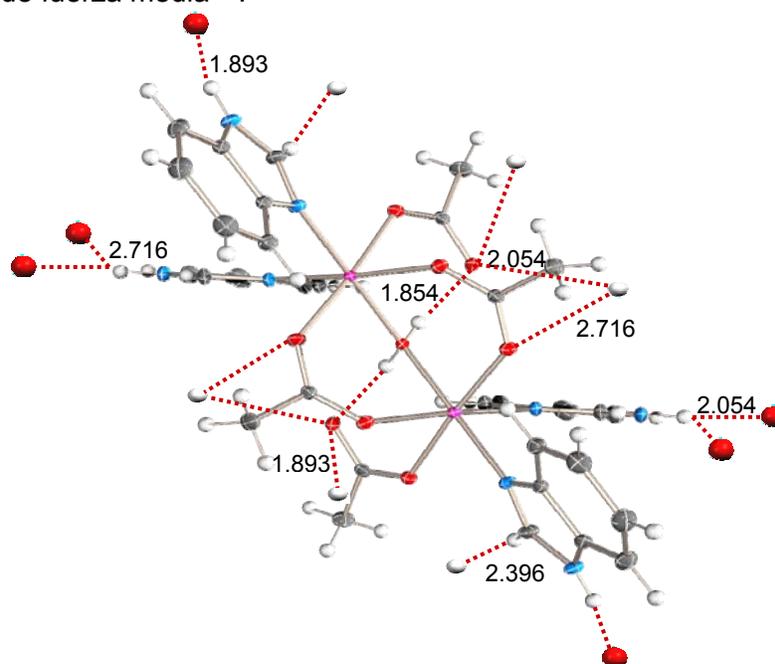


Figura 5. 8 Interacciones de puentes de hidrógeno intermoleculares que presenta el compuesto.

En la figura 5.9 se puede apreciar que forma una estructura supramolecular en forma de hoja plegada, la red se extiende a lo largo de los ejes a y c, por lo que corresponde a una estructura en dos dimensiones (2D).

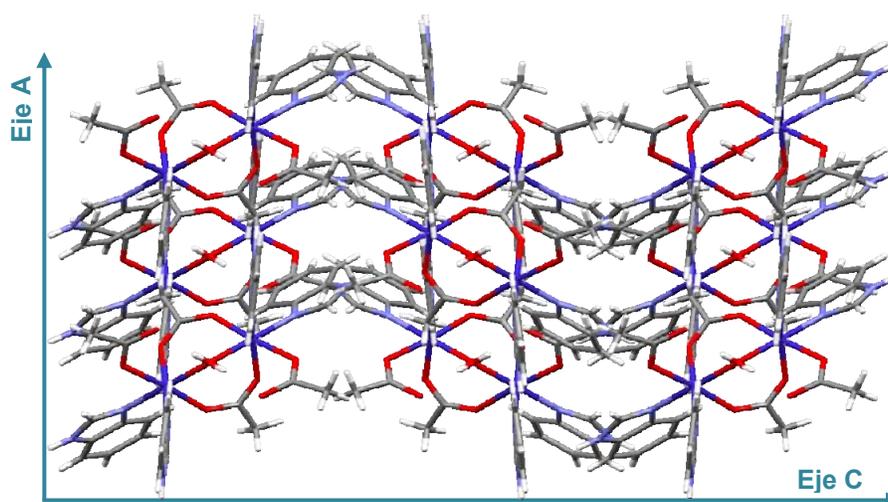


Figura 5. 9 Arreglo supramolecular del compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$ , en el que se aprecia el acomodo de las moléculas y el grado de compactación: vista en el plano  $[0, 0, 1]$ .

### Espectrometría de masas

El compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , se solubilizó en dimetilsulfóxido (DMSO) en una matriz de alcohol nitrobenílico, para el estudio de FAB+; del patrón de fragmentación obtenido se pueden determinar algunas de las especies como:  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_3(\text{OAc})]^+$  en 667 (m/z) (25%),  $[\text{Co}_2(\text{OAc})_2(\text{bz})_2]^{+2}$  en 236 (m/z) (10%) y la especie  $[\text{Co}(\text{bz})]^{+2}$  en 147 (m/z) (15%).

### Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo del complejo  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , se observa que las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se desplazan a mayor energía con respecto a las del ligante, mientras que la vibración  $\nu(\text{C}-\text{N})$  se desplaza ligeramente lo que indica que el ligante se está coordinando por uno de los nitrógenos; este comportamiento se observa en casi todos los compuestos de coordinación presentados en este trabajo en los que el ligante conserva el protón imidazólico.

Las vibraciones de acetato se observan en el espectro de infrarrojo, estas al hacer una diferencia ( $\Delta\nu$ ) entre la vibración simétrica ( $\nu_s(\text{COO}^-)$  en  $1,550 \text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica de ( $\nu_{as}(\text{COO}^-)$   $1,416 \text{ cm}^{-1}$ ) del acetato coordinado es de  $134 \text{ cm}^{-1}$  valor que se encuentra en el intervalo donde el acetato se comporta como puente entre dos átomos de cobalto(II). No fue posible asignar las vibraciones correspondientes al acetato monodentado ya que en esa región se traslapan con las del ligante (Tabla 5.4).

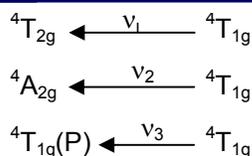
Tabla 5.4 Principales bandas de infrarrojo del compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ .

COMPUESTO	(cm <sup>-1</sup> )				
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_a(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$
Bencimidazol	1,619	1,587	1,272	-----	-----
$[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$	1,629	1,605	1,273	1,550	1,416

### Espectro electrónico (reflectancia difusa)

El compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , presenta un espectro electrónico característico de un cobalto(II) con una geometría octaédrica, donde las transiciones electrónicas son:  $\nu_1 = 8,523 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3 = 19,723 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$  aparece como un hombro de  $\nu_3$ , por lo que se dificulta su asignación. Las transiciones electrónicas son las siguientes:

YOE REYES, FRANCISCO JAVIER



Para asignar el valor de  $\nu_2$  se puede calcular con ayuda de los datos experimentales, mediante un diagrama de Tanabe–Sugano<sup>157</sup>; haciendo uso de este gráfico obtenemos el valor del parámetro de Racah del compuesto de coordinación(B’):

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} = \frac{E({}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g})}{E({}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g})} = \frac{19,723 \text{ cm}^{-1}}{8523 \text{ cm}^{-1}} = 2.31 \quad \frac{\Delta_0}{B'} = 0.94 \quad B' = 869 \text{ cm}^{-1}$$

Con este valor, podemos recalculamos las transiciones electrónicas permitidas por espín que se observan en el espectro electrónico, con la ventaja de precisar en donde se espera la transición correspondiente a  $\nu_2$ .

$$E({}^4T_{2g}) = 9.9 \times 869 \text{ cm}^{-1} = 8,603 \text{ cm}^{-1}$$

$$E({}^4A_{2g}) = 18.2 \times 869 \text{ cm}^{-1} = 15,815 \text{ cm}^{-1}$$

$$E({}^4T_{1g}(P)) = 22.8 \times 869 \text{ cm}^{-1} = 19,813 \text{ cm}^{-1}$$

Estos resultados difieren en un factor constante de 1.105 del valor observado, lo cual nos indica que el valor de B’ es igual al 89.5% del valor correspondiente al ion libre (B = 971  $\text{cm}^{-1}$ ), lo que significa que el grado de traslape que presenta los orbitales d del metal con los átomos donadores, por lo que no es muy eficiente (un traslape del 10.5%). En la siguiente figura (Figura 5.10) se muestra el espectro de reflectancia difusa del compuesto de coordinación  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ .

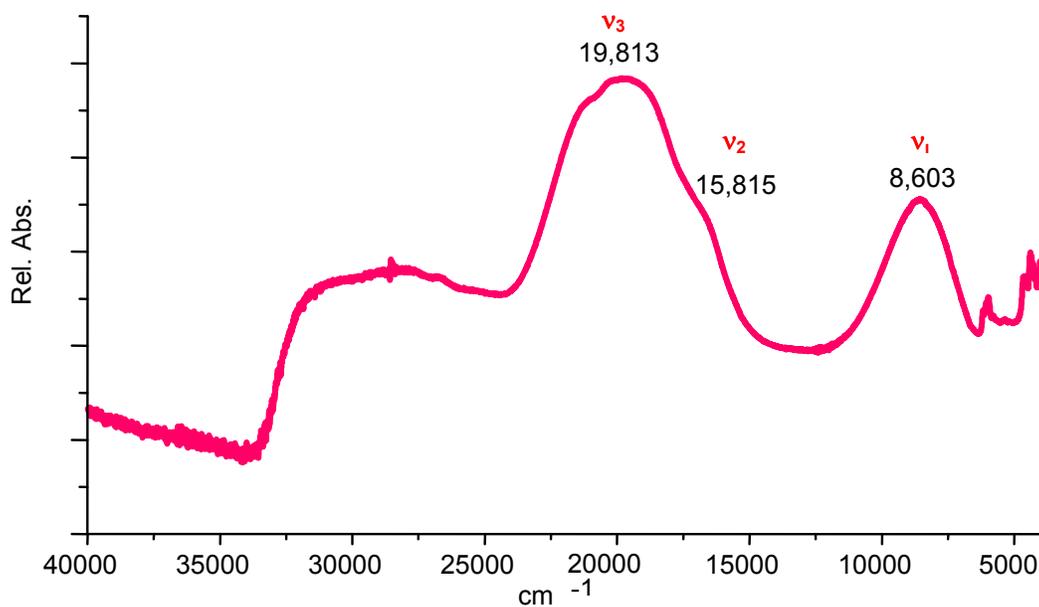


Figura 5. 10 Espectro de reflectancia difusa del  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$

**Termogravimetría**

En el análisis termogravimétrico del compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , (Figura 5.11), se observan dos pérdidas en peso, la primera equivale a perder una molécula de agua y dos de acetato ( $\approx 16\%$ ), mientras que en la segunda pérdida en peso observada equivale a la descomposición de dos moléculas de acetato; por los intervalos en los que se observan ocurren las pérdidas, nos indica que las especies (la molécula de agua y las cuatro moléculas de acetato), están enlazadas al ion metálico. En la tabla 5.5, se resume este estudio.

Tabla 5.5 Resultados del análisis termogravimétrico.

COMPUESTO	Especie Perdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Exp. (g/mol)	Intervalo de Temp. (°C)
$[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$	$2\text{OAc} + \text{H}_2\text{O}$	135.9	136.06	98 – 164
	$2\text{OAc}$	119.02	118.02	164 – 253

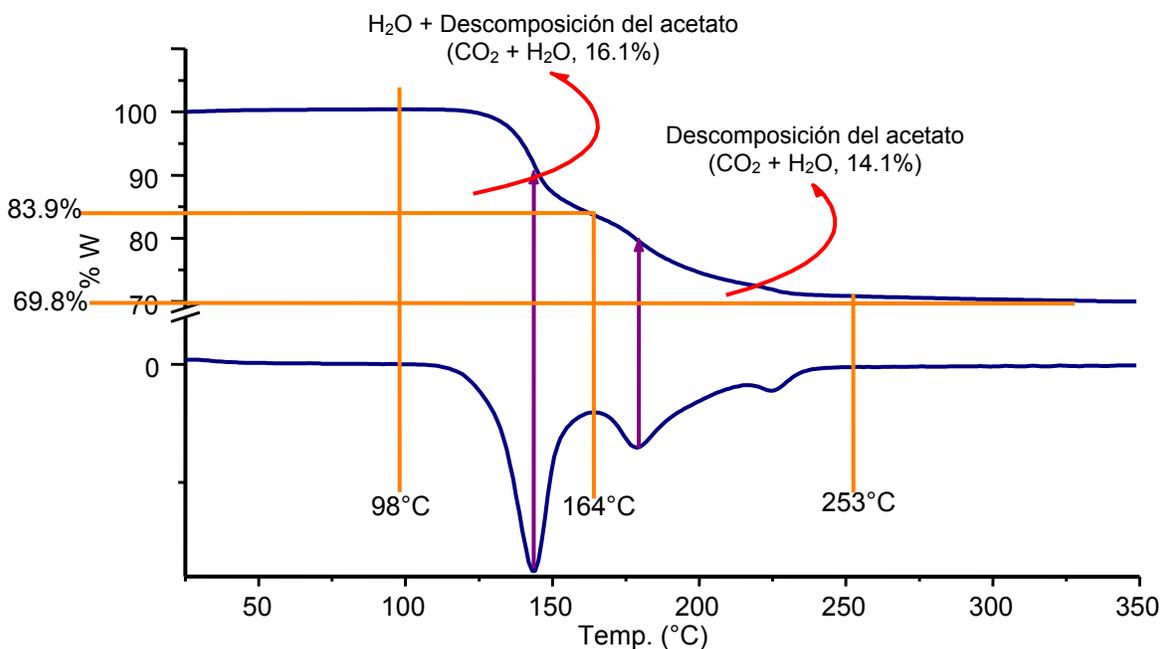


Figura 5. 11 Termograma (TG) y su derivada (DTG) de  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ .

## Susceptibilidad Magnética

La susceptibilidad magnética que presenta este compuesto fue medida en condiciones normales de presión y temperatura. El valor esperado para un cobalto(II) con tres electrones desapareados y con una geometría octaédrica está entre 4.8 y 5.2 M.B.<sup>158</sup>; el valor experimental para el compuesto de coordinación es de 4.74 M.B. por cada átomo de cobalto(II), lo que nos indica que hay un ligero acoplamiento magnético; por lo tanto se hizo una medida de la susceptibilidad magnética, variando la temperatura.

Lo primero que se hizo fue hacer las mediciones magnéticas a diferentes campos magnéticos. El experimento consistió en bajar la temperatura de la muestra hasta 2 K, una vez en equilibrio térmico, se aplicó un campo magnético y se procedió a medir el fenómeno que induce el campo magnético en el compuesto de coordinación; la medición se hace en forma cíclica, primero se aumenta la temperatura de 2 a 300 K, a la que se le denomina corrida cero (ZFC), y posteriormente se baja la temperatura hasta llegar a la temperatura en que se inició el experimento (FC), con lo que se cierra el ciclo.

Para este compuesto,  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , se observa que de 2 a 6 K hay un incremento en la respuesta magnética del compuesto, ésta se acentúa hasta llegar a un máximo en 11 K; posteriormente disminuye ligeramente hasta un mínimo en 13 K, a partir de este mínimo vuelve a subir de forma asintótica. Este comportamiento nos indica que hay un acoplamiento magnético el cual sigue la ley de Curie-Weiss. Este comportamiento es reversible hasta 12 K, a partir de este punto siguió otro camino de intercambio magnético (Figura 5.12).

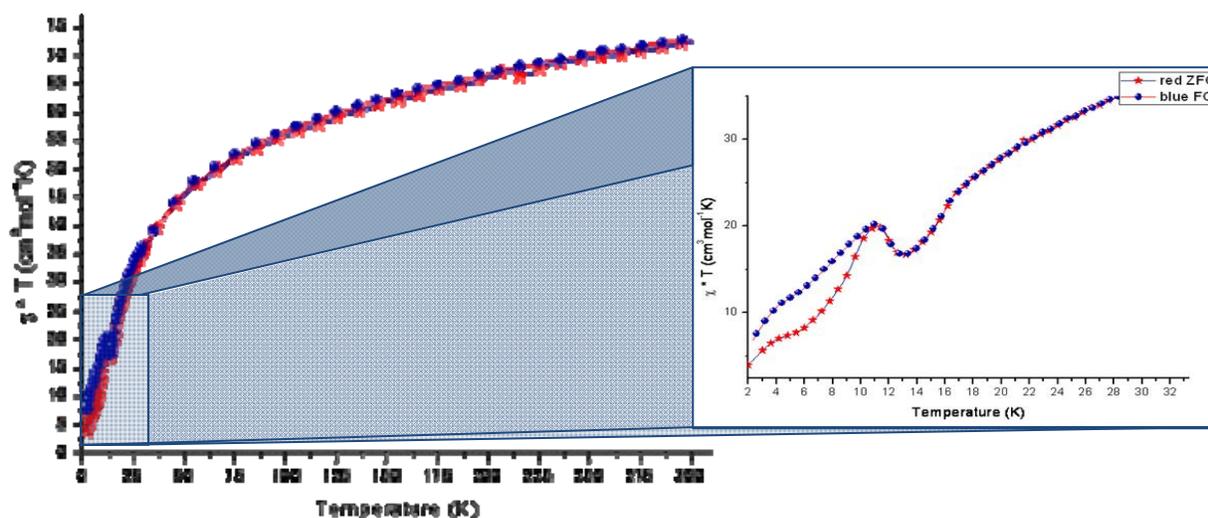


Figura 5. 12 Análisis de susceptibilidad magnética a temperatura variable del compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , ZFC – aumento en la temperatura, FC – descenso de la temp.

Podemos apreciar dos tipos de comportamientos: a) El que se percibe de 13 a 300 K, este fenómeno es un acoplamiento antiferromagnético el cual se da entre los átomos de cobalto(II). Los puentes carboxilato y acua son los responsables de este fenómeno, lo que explicaría el acoplamiento antiferromagnético (Figura 5.13). b) Entre 2 y 13 K, se observan varios cambios en la pendiente de la curva, sin duda hay más fenómenos magnéticos involucrados, lo cual complica el análisis de este compuesto. Sin embargo solamente se discutirá el fenómeno que ocurre entre 4 y 13 K.

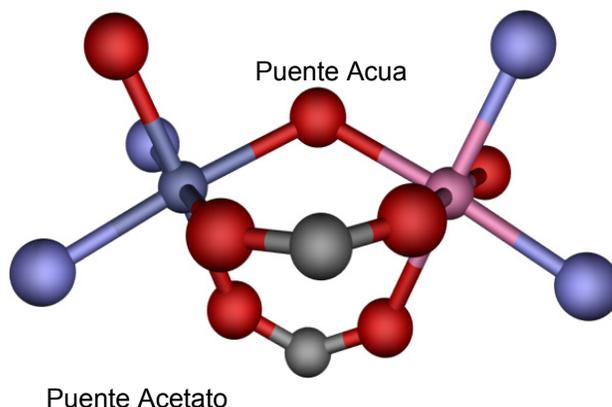


Figura 5. 13 Perspectiva de  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , en el que se muestra la distorsión que presentan los átomos de cobalto(II) por los puentes que posee.

Para esclarecer este comportamiento se hicieron las curvas de histéresis a diferentes temperaturas (Figura 5.14), y subsecuentemente se midió el campo coercitivo existente en cada una de las curvas.

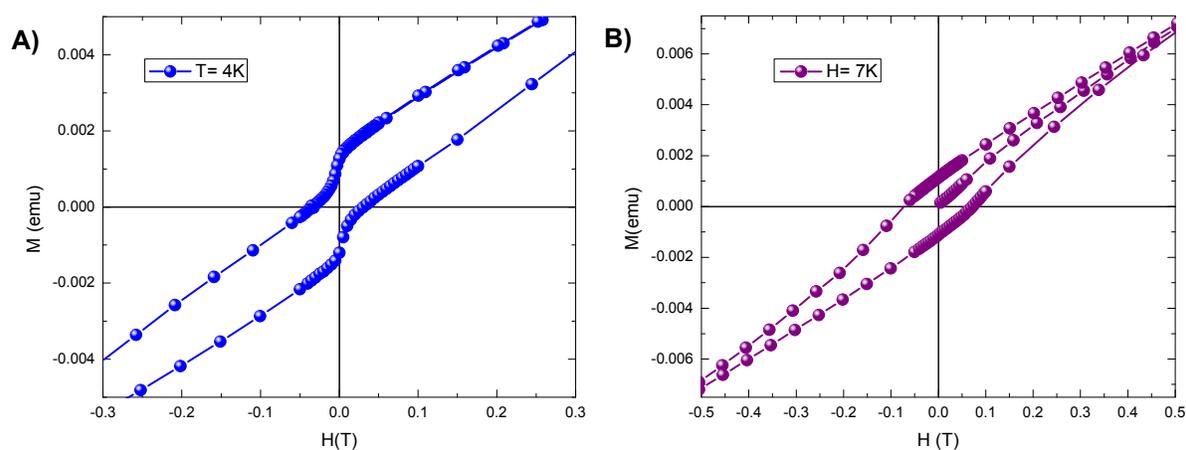


Figura 5. 14 Curvas de Histéresis ( Magnetización Vs. Campo) del compuesto de coordinación  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , a diferentes temperaturas; A) 4 K, B) 7 K.

Lo que se observa en este experimento (Figura 5.15), es un cambio en la magnetización que se ejerce al compuesto en este intervalo, se infiere que los átomos de cobalto(II) manifiestan una distorsión magnética (ferrimagnetismo), producido por la diferente naturaleza de los puentes, al igual que por el acomodo que adopta el compuesto en la red cristalina, este fenómeno se observa en materiales magnéticamente blandos que poseen memoria magnética.

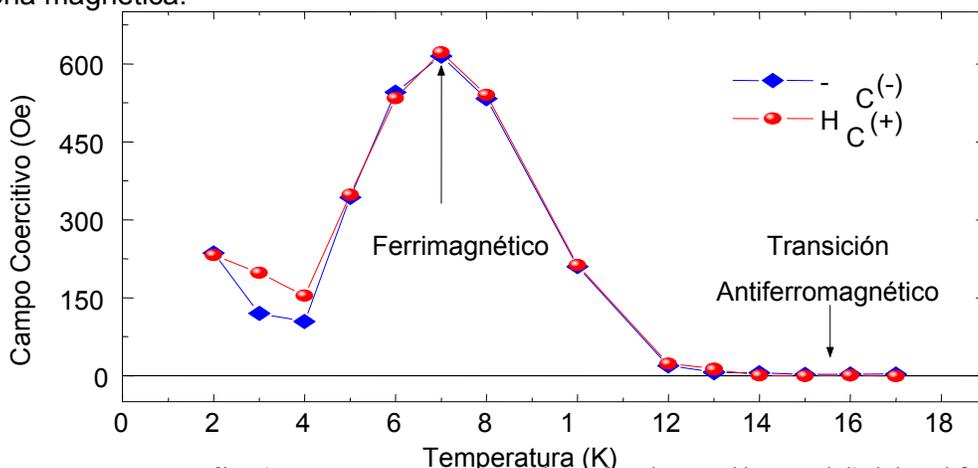


Figura 5. 15 Gráfica de temp. Vs. campo magnético,  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ .

### Espectro de resonancia paramagnética electrónica

El espectro de RPE, se obtuvo a baja temperatura (20 K) en estado sólido y a 5 K en disolución congelada ( $1 \times 10^{-3}$  M, MeOH); se obtuvo un espectro con dos señales, las cuales corresponden a los siguientes valores de g,  $g_{\parallel} = 5.27$  y  $g_{\perp} = 2.075$ , estos valores se encuentran en el intervalo esperado para una especie de cobalto(II) dinuclear<sup>159-161</sup>. El tipo de espectro que se observa es axial, por lo que el átomo metálico presenta una geometría octaédrica (Figura 5.16).

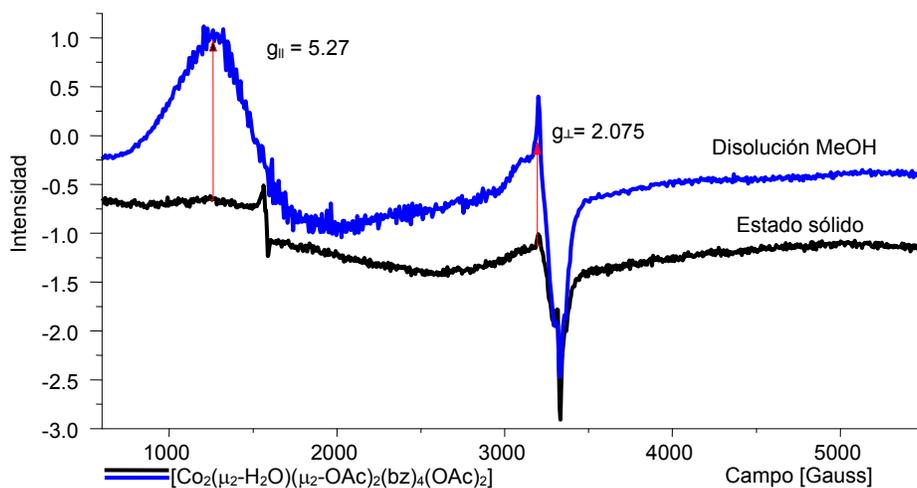


Figura 5. 16 Espectro de RPE a temperatura ambiente en estado sólido (negro) y 5 K en disolución (azul)

Para poder diferenciar la interacción magnética entre los dos núcleos metálicos en el compuesto de coordinación de sus interacciones en la red cristalina, se hizo una dilución magnética del compuesto. Consiste en diluir magnética el compuesto de coordinación  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$  en una matriz de un compuesto diamagnético,  $[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$ . El espectro a temperatura ambiente (Figura 5.17), muestra el acoplamiento hiperfino entre el espín electrónico y el espín nuclear.

Para cada átomo de cobalto(II) el espín nuclear es de  $7/2$ , y se observan 7 de las 8 señales esperadas, con una constante de acoplamiento  $A = 90.1 \text{ G}$ . En el espectro a baja temperatura (5 K), se observan dos valores de  $g$ ,  $g_{\parallel} = 4.397$  y  $g_{\perp} = 2.222$ , que son consistentes con un compuesto dinuclear<sup>160</sup>.

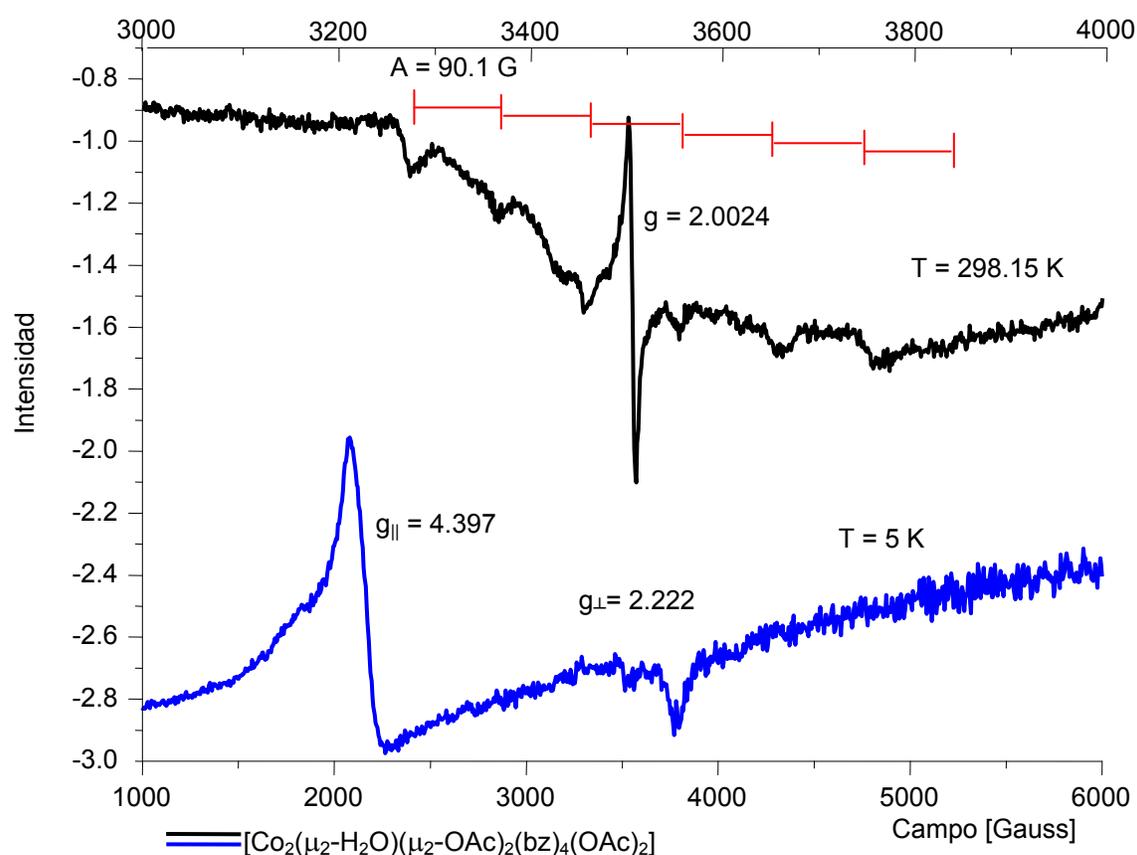


Figura 5.17 Espectro de RPE del compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bzH})_4(\text{OAc})_2]$ , en una matriz diamagnética a temperatura ambiente,  $T = 298.15 \text{ K}$  (negro) y a baja temperatura,  $T = 5 \text{ K}$  (azul).

**Caracterización del compuesto,  $[Co_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_{10}]$** 

Este compuesto se obtiene en las proporciones en que se efectuaron las reacciones (relaciones estequiométricas, metal–ligante (M:L) 1:2 y 1:4). Éste es un compuesto polinuclear  $[Co_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_{10}]$ .

**Difracción de rayos-X**

Se obtuvieron cristales del compuesto  $[Co_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_{10}]$ , después de cuatro semanas, por lo que se determinó su estructura por difracción de rayos-X, (Figura 5.18). Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice B, de este trabajo. En las tablas 5.6 y 5.7 se muestran las distancias y ángulos más importantes.

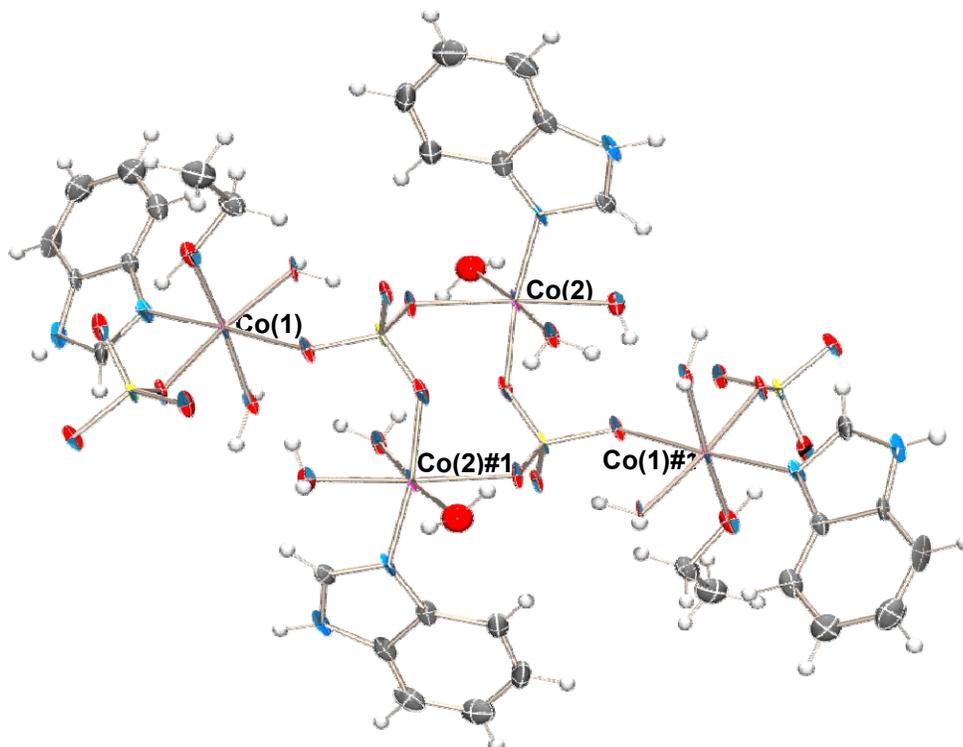


Figura 5. 18 Estructura de  $[Co_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_{10}]$ .

Éste es un compuesto tetranuclear de cobalto(II), en donde ambos átomos presentan una geometría octaédrica. La molécula se genera por un plano de simetría debido a un eje de rotación impropio, situado entre los dos átomos de cobalto(II), que conforman un ciclo. Para hacer una descripción más clara, se discutirá la estructura en dos partes, tomando como referencia los átomos de cobalto(II).

Los átomos de cobalto(II), que forman el ciclo interno presentan una geometría octaédrica (Figura 5.19A), con un bencimidazol coordinado en posición ecuatorial (Co(2)–N(3)); los demás grupos donadores que están en el plano son átomos de oxígeno provenientes de una molécula de agua (Co(2)–O(11)) y dos sulfatos [Co(2)–O(8), Co(2)–O(9)]; estos sulfatos forman un ciclo al estar puenteando al Co(2)#1. Estos sulfatos puentes están coordinados a tres átomos de cobalto(II) (Figura 5.19B), este comportamiento es inusual ya que únicamente hay dos ejemplos similares informados en la literatura<sup>162-164</sup>.

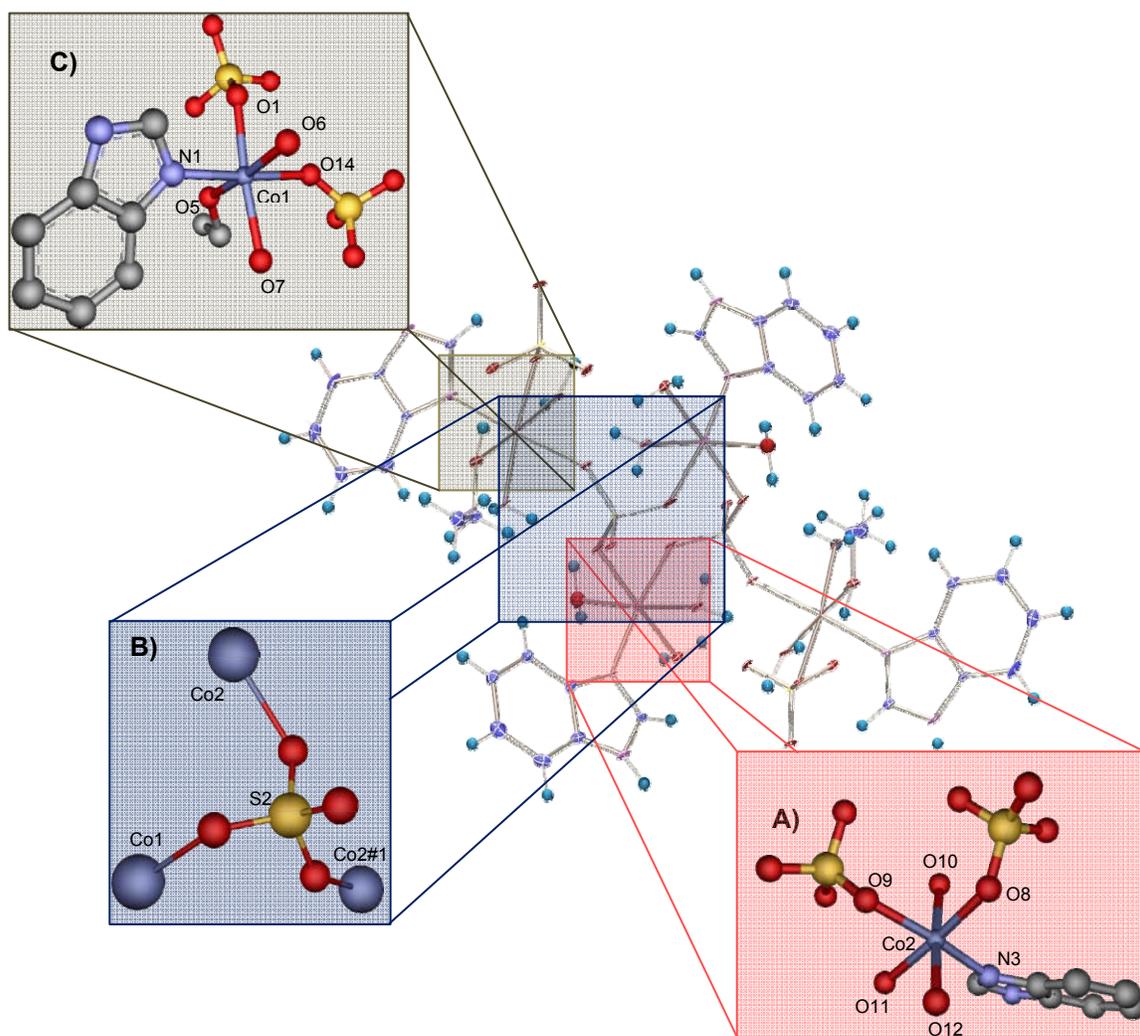


Figura 5. 19 Estructura de  $[Co_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_{10}]$ , resuelta por difracción de rayos-X.

Los átomos metálicos que se encuentran más externos en la estructura, están unidos a un sulfato monodentado terminal, (Co(1)). En la Figura 5.19C se muestra la esfera de coordinación de Co(1); posee una geometría octaédrica y tiene en la esfera de coordinación dos moléculas de agua [Co(1)–O(6), Co(1)–O(7)], una de etanol (Co(1)–O(5)), y una molécula de bencimidazol coordinado por el ápice (Co(1)–N(3)). En posición *trans* al ligante, se encuentra coordinado un oxígeno de un grupo sulfato que actúa como puente (Co(1)–O(14)), hacia otros dos átomos de cobalto(II), y completando el octaedro, un oxígeno de un grupo sulfato terminal (Co(1)–O(1)). Las distancias interatómicas se encuentran en la Tabla 5.6.

El pequeño ciclo que se forma alrededor del centro de la molécula, está constituido por dos centros metálicos unidos por dos grupos sulfato, por lo que el ciclo lo constituyen ocho átomos. Las distancias que existen entre los dos átomos de cobalto(II) Co(2)–Co(2)# es de 4.611(3) Å, mientras que la distancia entre los dos átomos de azufre S(2)–S(2)# es de 4.619(3) Å.

Tabla 5. 6 Distancias seleccionadas del compuesto [Co<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>] en (Å)

Co(2)–N(1)	2.087(3)	Co(1)–N(3)	2.070(3)
Co(2)–O(1)	2.109(3)	Co(1)–O(8)	2.147(3)
Co(2)–O(14)	2.140(3)	Co(1)–O(9)	2.114(3)
Co(2)–O(6)	2.128(3)	Co(1)–O(10)	2.072(3)
Co(2)–O(7)	2.103(3)	Co(1)–O(11)	2.166(3)
Co(2)–O(5)	2.100(3)	Co(1)–O(12)	2.081(3)
S(2)–S(2)#1	4.619(3)	Co(1)–Co(1)#1	4.611(3)

Los ángulos que presenta el átomo de Co(2), con los átomos donadores están sutilmente fuera de ser ángulos rectos siendo el más pequeño, (N(1)–Co(2)–O(6) 88.74°(11), y el más grande, (O(1)–Co(2)–O(14) a 97.42°(15), lo que nos indica que el octaedro está ligeramente distorsionado, los ángulos que presenta con los átomos en posición *trans* son aproximadamente de 175°, siendo el mayor el que contiene al nitrógeno del ligante (N(1)–Co(1)–O(14) = 177.07°(2)). Por otro lado, el átomo de Co(1) presenta ángulos con los grupos donadores con una distorsión aun mayor en posición *cis* (entre 84° y 97°),

debido a que al formar parte de un ciclo este sistema es más rígido, así mismo el ángulo que hay entre los átomos donadores en posición trans está alrededor de  $173^\circ$ , por lo que su distorsión es aún mayor. En la tabla 5.7 se presentan los ángulos seleccionados.

Tabla 5. 7 Ángulos seleccionados de  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  en ( $^\circ$ ).

N(3)-Co(1)-O(10)	94.0(2)	N(1)-Co(2)-O(1)	90.40(19)
N(3)-Co(1)-O(12)	87.5(2)	N(1)-Co(2)-O(7)	95.30(2)
N(3)-Co(1)-O(9)	172.30(19)	N(1)-Co(2)-O(14)	177.0(2)
O(12)-Co(1)-O(9)	90.58(19)	O(5)-Co(2)-O(7)	89.80(2)
O(11)-Co(1)-O(8)	173.34(17)	O(1)-Co(2)-O(14)	89.59(17)

En el compuesto  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , los puentes de hidrógeno juegan un papel muy importante, se presentan dos tipos de puentes: intramoleculares e intermoleculares (Figura 5.20). La molécula tetranuclear presenta cuarenta y ocho puentes de hidrógeno con las moléculas vecinas, los cuales se encuentran pueden clasificar de fuerza media a fuerte<sup>156</sup>; las interacciones en la red se presentan en los ejes a y b, (2D), el cristal pertenece al sistema monoclinico.

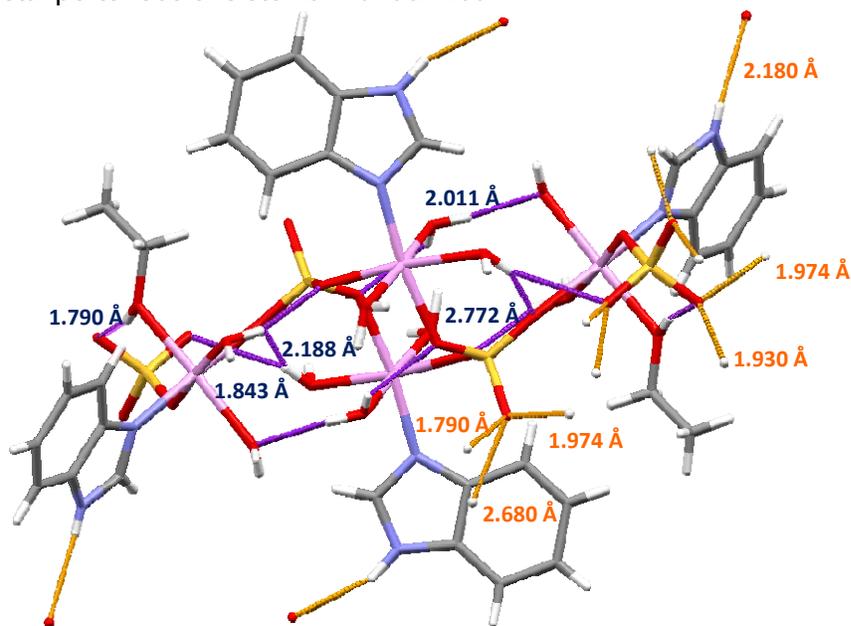


Figura 5. 20 El compuesto  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtO})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , presenta 48 enlaces de hidrógeno, sólo 9 de éstos son intramoleculares (morado), en color naranja se presentan 14 puentes intermoleculares, los cuales son monodireccionales y bifurcados.

Se puede apreciar que forma un arreglo cristalino en forma de hoja plegada de manera alternada, la cual se puede apreciar con sus vector base en:  $v_1 = [1, 0, 0]$  y  $v_2 = [0, 0, 1]$ , en los planos a y c. En la figura 5.21 se ilustra el arreglo cristalino que posee el compuesto de coordinación.

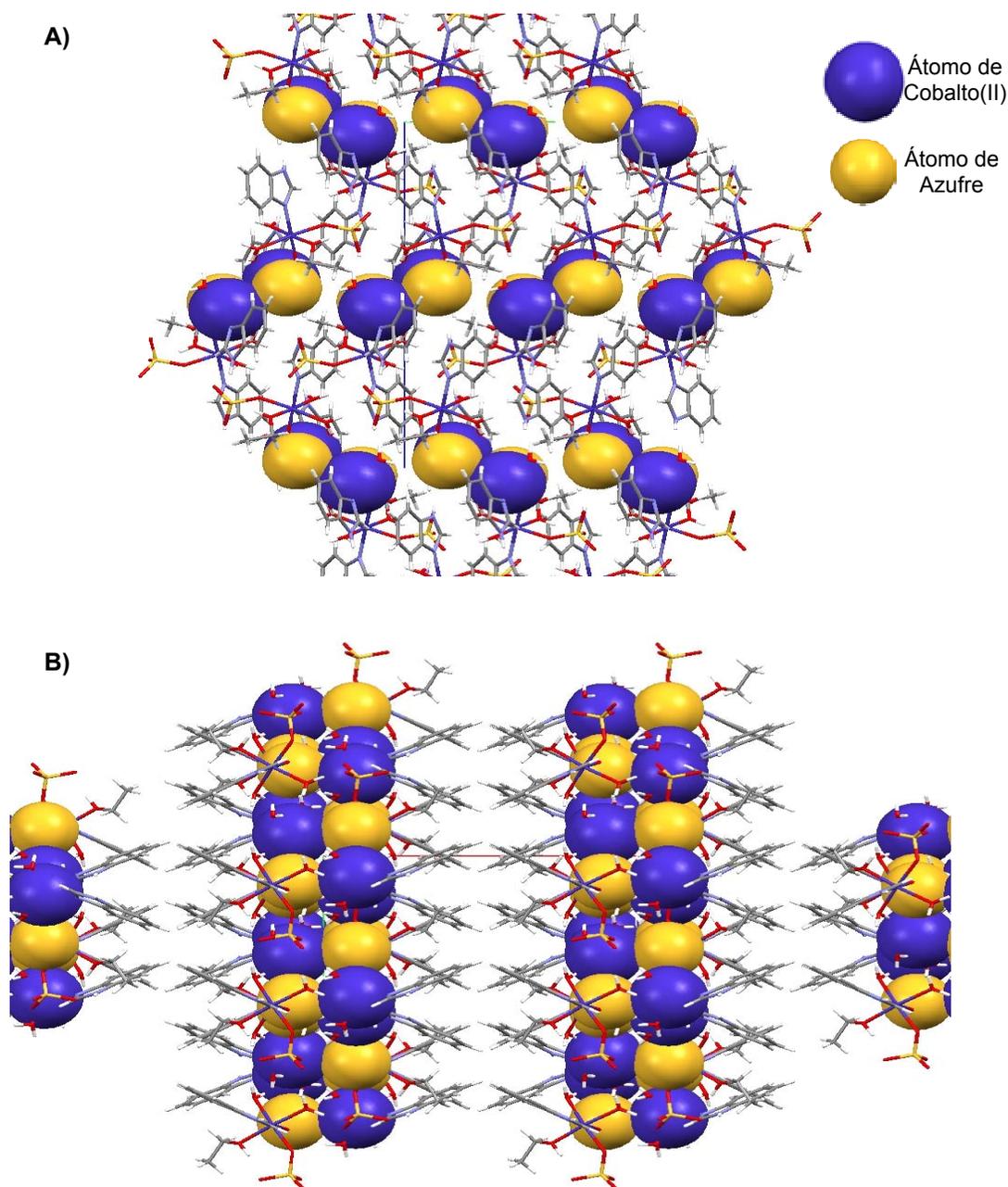


Figura 5. 21 Arreglo del compuesto  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  en la red cristalina, en el que se aprecia el ordenamiento de las moléculas; se observan los átomos de  $\text{Co}^{2+}$  en azul y de azufre en amarillo. A) Vista desde el eje A, B) Vista desde el eje C.

### Espectrometría de masas

El compuesto  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , se solubilizó en DMSO, en una matriz de alcohol nitrobenílico. En la tabla 5.8 se observa el patrón de fragmentación de este compuesto.

Tabla 5.8 Patrón de fragmentación del compuesto polinuclear.

	Fragmento (m/z)	Abundancia relativa
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{+2}$	632	15%
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{+2}$	615	15%
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{+2}$	609	20%
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{+2}$	601	29%
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$	598	10
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{+2}$	576	40%
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$	552	100%
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$	494	24%
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$	471	11%
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})]^{+2}$	461	33%
$\text{Bz}^+$	119	46%

### Espectroscopía de infrarrojo

En el caso del anión sulfato, se observan un conjunto de bandas correspondientes a las vibración del sulfato cuando éste se coordina por un oxígeno,  $\nu(\text{O}_3\text{S-O-M})$ , al igual que la banda cuando está coordinando por dos oxígenos en forma de puente entre los dos centros metálicos,  $\nu(\text{M-SO}_4\text{-M})$ , en la siguiente tabla (Tabla 5.9) se presentan las vibraciones más relevantes de este compuesto.

Tabla 5. 9. Principales bandas de IR, del compuesto obtenido del sulfato de cobalto(II).

COMPUESTO	$(\text{cm}^{-1})$				
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{O}_3\text{S-O-M})$	$\nu(\text{M-SO}_4\text{-M})$
Bencimidazol	1619	1587	1272	-----	-----
$[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$	1,625	1,595	1,275	1135, 1096, 1,006	612

**Espectro electrónico (reflectancia difusa)**

El compuesto  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , presenta un espectro electrónico característico de un cobalto(II) con geometría octaédrica, donde las transiciones electrónicas se asignan en:  $\nu_1 = 8,554 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3 = 19,300 \text{ cm}^{-1}$ . El valor de  $\nu_2$ , se calculó con ayuda de los datos experimentales por medio de un método gráfico<sup>165</sup>. Los datos obtenidos por este método se muestran a continuación:

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} = \frac{19,300 \text{ cm}^{-1}}{8,554 \text{ cm}^{-1}} = 2.25 \quad \frac{Dq}{B'} = 1.8$$

$$B' = 647.13 \quad Dq = 1,164.83 \quad \frac{\nu_3}{B'} = 29.82 \quad \frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.12 \quad \therefore \nu_2 = 17,229 \text{ cm}^{-1}$$

En la Figura 5.22 se muestra el espectro electrónico del compuesto.

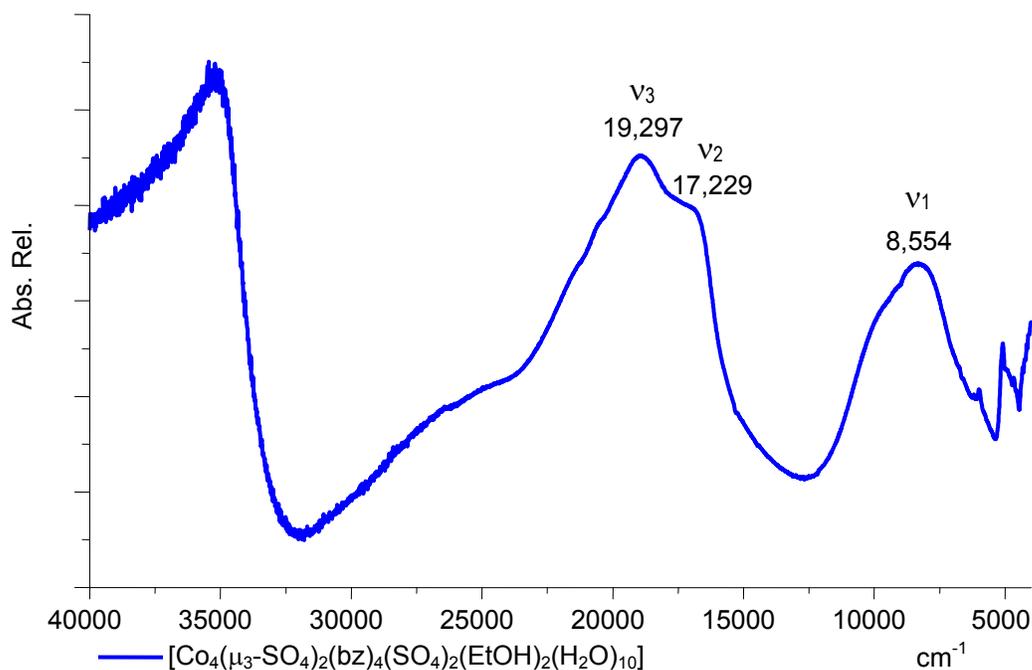


Figura 5. 22 Espectro de reflectancia difusa de  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ .

El valor  $B'$  es de  $647.13 \text{ cm}^{-1}$ , lo que nos indica que los orbitales d del átomo de cobalto(II) presentan un traslape del 33.4% con los orbitales de los grupos donadores, lo cual sugiere que es más eficiente el traslape en este compuesto que en el compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ .

**Termogravimetría**

Del compuesto  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , se obtuvo el termograma en un intervalo de temperatura desde 25 a 550 °C, al igual que su curva de enfriamiento con el motivo de verificar que el compuesto no tiene ningún proceso adicional (por ejemplo que continúe el proceso de descomposición).

En este termograma (Figura 5.23), se pueden apreciar cinco cambios en el peso de la muestra. Los dos primeros ocurren antes de los cien grados centígrados (25 °C – 46 °C y 46 °C – 83 °C), esta disminución en el peso se asocia a perder el peso equivalente de 9 moléculas de agua. Posteriormente entre 89 °C y 175 °C, se observa a la pérdida de dos moléculas de disolvente y una de agua lo que corresponde al 7.7 % en peso. El siguiente cambio en la pendiente, ocurre entre 175 °C y 405 °C, en este punto se observa la descomposición de una molécula de ligante. Por último entre 405 °C y 550 °C se pierde el 6.9 % en peso, lo que equivaldría a la descomposición de un sulfato.

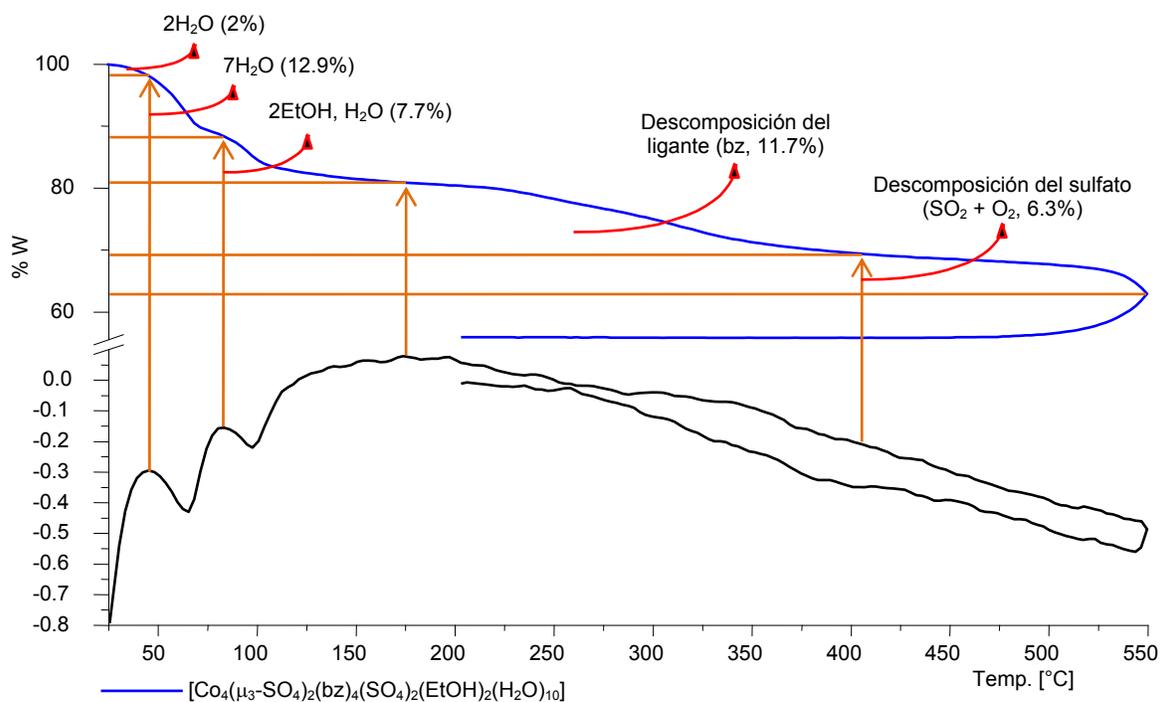


Figura 5. 23 TG y DTG del compuesto  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ .

Al terminar el experimento, se obtuvo un espectro de infrarrojo con la muestra que se empleó en el análisis termogravimétrico. El resultado se presenta en la figura 5.24, se aprecia que los ligantes restantes y los sulfatos monodentados siguen en la esfera de coordinación.

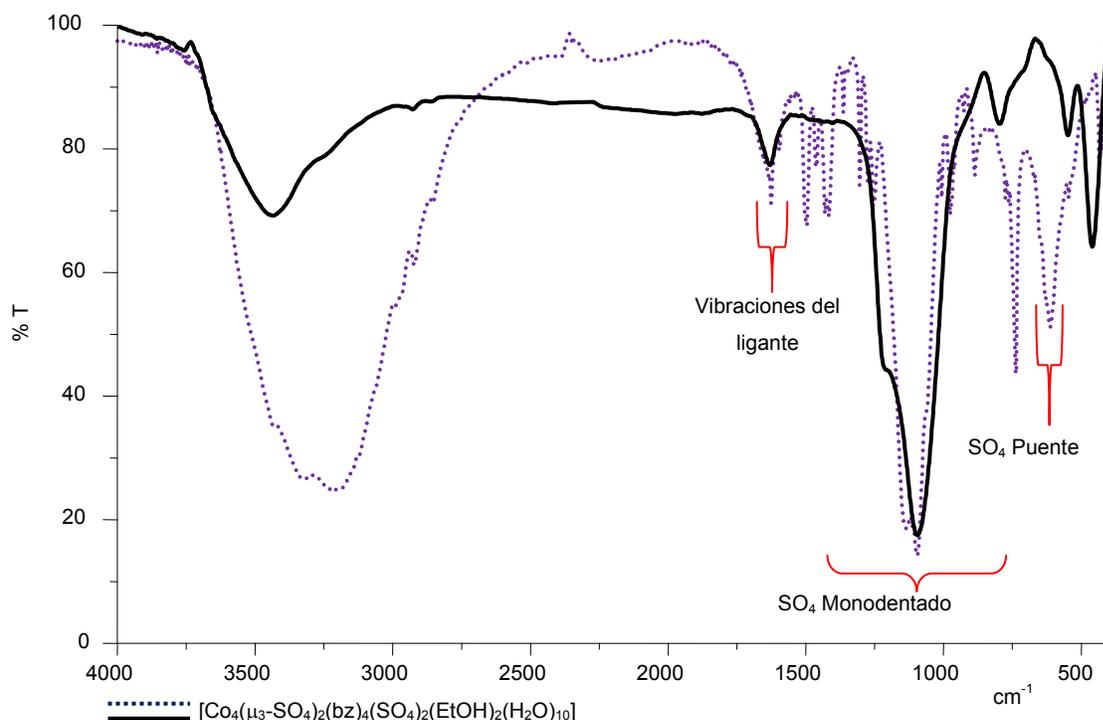


Figura 5. 24 Espectro de infrarrojo de  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  (línea punteada) y el producto después de calentar hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (línea continua).

### Susceptibilidad magnética

Se determinó la susceptibilidad magnética del compuesto para cada ion cobalto(II) con una geometría octaédrica, el momento magnético efectivo se encuentra en el intervalo de  $4.8 - 5.2\text{ M.B.}$ <sup>166</sup>; sin embargo el compuesto  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , presenta un momento magnético efectivo por átomo de cobalto de  $4.64\text{ M.B.}$ , lo que indica que hay un acoplamiento magnético entre los átomos de cobalto(II) del compuesto.

### Espectro de resonancia paramagnética electrónica

Se obtuvo el espectro de resonancia paramagnética electrónica a temperatura ambiente (Figura 5.25), de  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ . En el espectro se observa una señal poco definida, con un valor de  $g = 2.498$  (que se muestra en el siguiente espectro), este valor es característico de metales con tres electrones desapareados ( $d^3$  y  $d^7$ ), con una geometría octaédrica distorsionada<sup>159</sup>; dada su baja resolución se realizó el estudio

del compuesto diluido magnéticamente en una matriz diamagnética con el compuesto  $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  a baja temperatura ( 5 K).

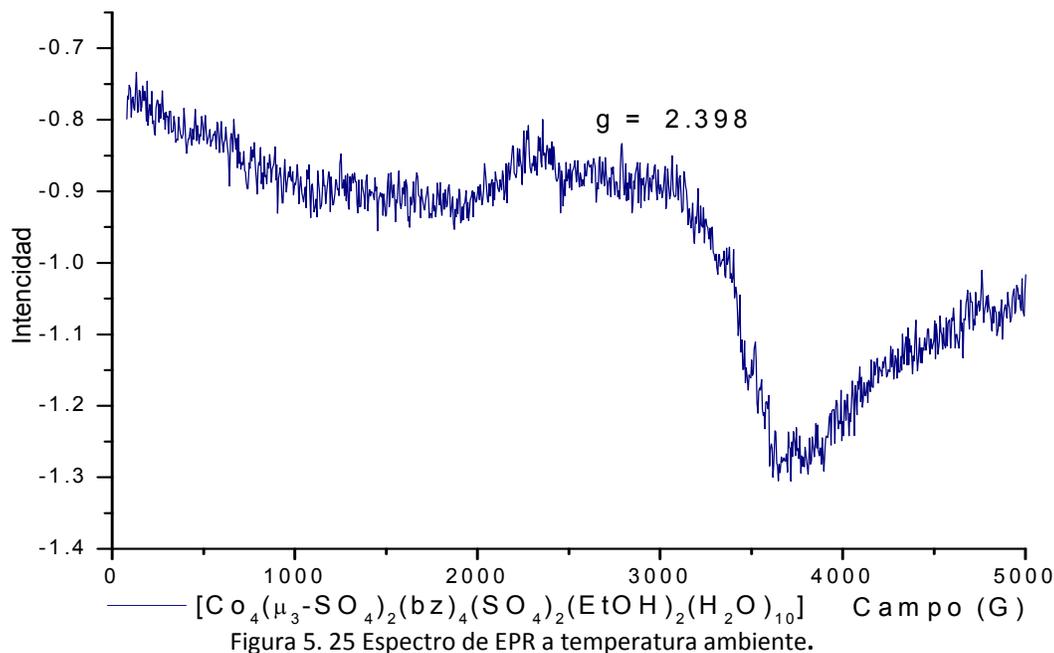


Figura 5. 25 Espectro de EPR a temperatura ambiente.

Este experimento (Figura 5.26), dio un espectro con mejor definición; se observan dos valores de g:  $g_{\parallel} = 5.222$  y  $g_{\perp} = 2.323$ , por lo que se dice que es un espectro axial. El primer valor es característico de una especie de cobalto(II).

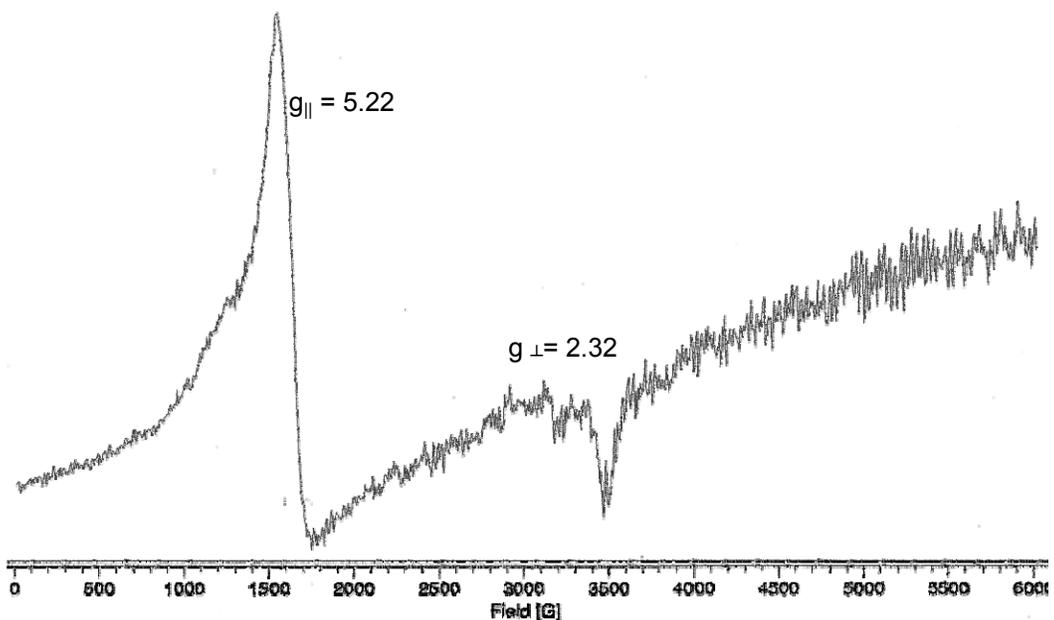


Figura 5. 26 Espectro de EPR a baja temperatura.

### 5.3. Compuesto de níquel(II)

A continuación se presenta la caracterización de los compuestos de níquel(II) obtenidos

#### *Caracterización de $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$*

En las reacciones en donde se utilizaron diferentes estequiometrías M:L (1:2 y 1:4), se obtuvo el mismo compuesto. A continuación se muestran los resultados de los diferentes estudios que se le realizaron.

#### Difracción de rayos-X

Se obtuvieron cristales del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , después de ocho semanas en evaporación muy lenta a temperatura ambiente, por lo que se determinó su estructura por difracción de rayos-X, (Figura 5.27). Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice C, de este trabajo. En las tablas 5.11 y 5.12 se muestran las distancias y ángulos más importantes de enlace.

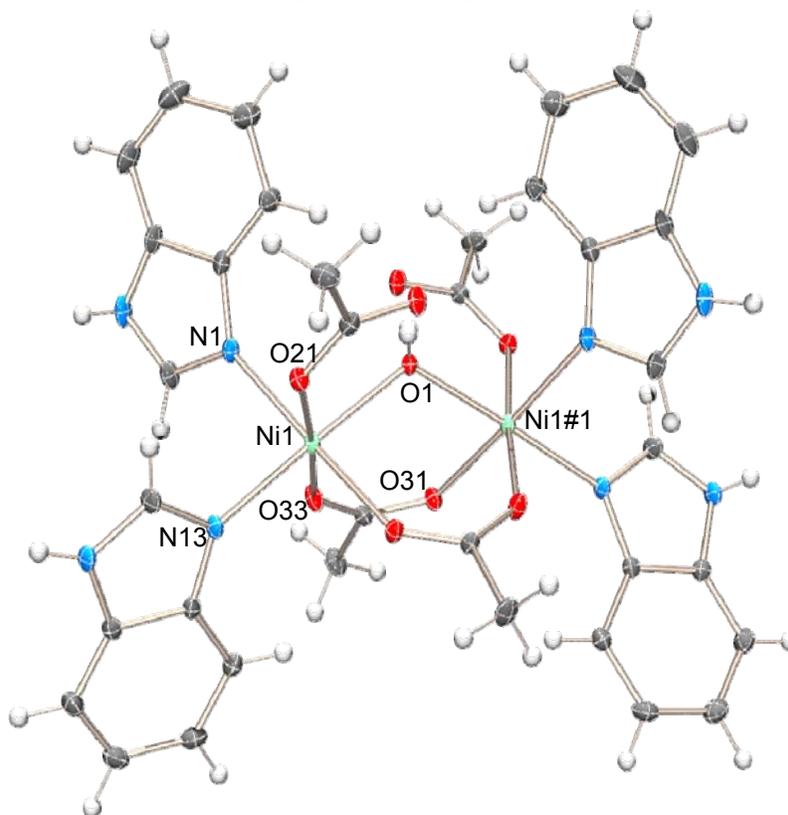


Figura 5. 27 Estructura de  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$

Este compuesto es isoestructural al compuesto de cobalto(II)  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ . Es un compuesto dimérico en donde los átomos de níquel(II) presentan una geometría octaédrica. En el plano xy se encuentran coordinados al níquel(II) dos bencimidazoles ( $\text{Ni}(1)\text{-N}(3)$  y  $\text{Ni}(1)\text{-N}(13)$ ), un oxígeno del acetato puente ( $\text{Ni}(1)\text{-O}(33)$ ) y el oxígeno de la molécula de agua puente ( $\text{Ni}(1)\text{-O}(1)$ ) que unen los dos iones  $\text{Ni}^{2+}$ . Al igual que la molécula de agua dos moléculas de acetato actúan como puente (enlazadas por el ápice ( $\text{Ni}(1)\text{-O}(31)$ ), y por el plano xy ( $\text{Ni}(1)\text{-O}(33)$ ), mientras que otras dos moléculas de acetato se coordinan de forma monodentada, por el eje z a los átomos de níquel(II). En este caso el oxígeno de acetato monodentado que no participa directamente en la esfera de coordinación ( $\text{O}(23)$ ), forma un puente de hidrógeno entre el acetato y los hidrógenos de la molécula de agua ( $\text{O}(23)\text{---H}(1)\text{-O}(1)$ ). Para ayudar a su visualización, se emplea un esquema más sencillo de la molécula (Figura 5.28)

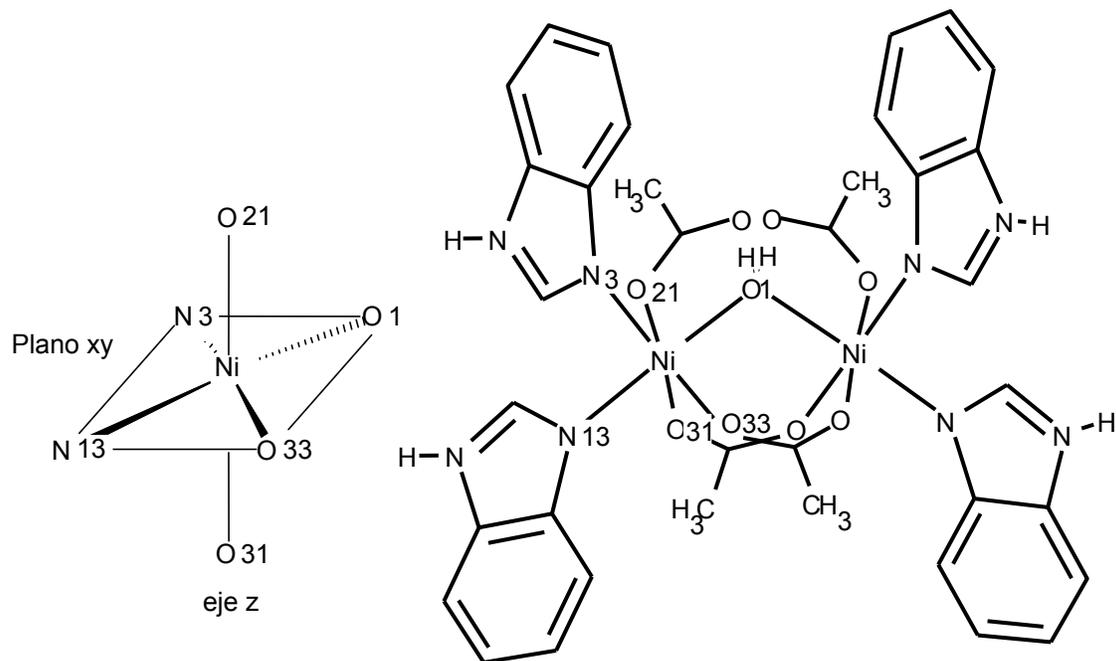


Figura 5. 28 Esquema del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$

Como se puede observar, este compuesto dimérico es similar al que se discutió en la sección 5.1, correspondiente a los compuestos de cobalto(II) (Figura 5. 29). En este punto nos enfocaremos en las diferencias y semejanzas que presentan ambas estructuras.

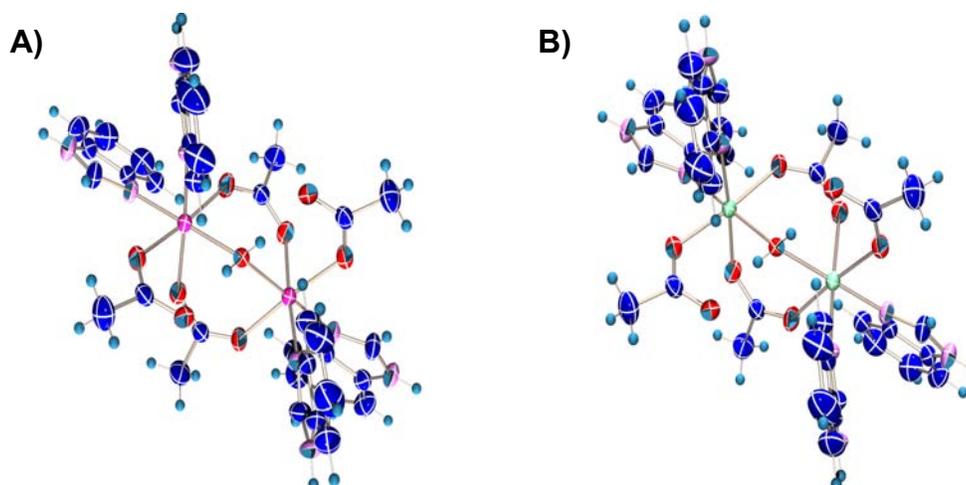


Figura 5. 29 Comparación entre el compuesto de cobalto(II) (A) y el de níquel(II) (B).

En cuanto a las distancias (Tabla 5.11) entre el ion metálico y los oxígenos de los puentes monodentados son ligeramente diferentes. En el caso de níquel(II) esta distancia es más corta, en general todas las distancias con los átomos donadores son un 2 % más corta en el compuesto de níquel que en el de cobalto(II). Por lo que la distancia que hay entre iones metálicos igualmente es más corta en el níquel ( $\text{Ni1-Ni\#1} = 3.588(2) \text{ \AA}$ ) que en el cobalto ( $\text{Co1-Co\#1} = 3.651(2) \text{ \AA}$ ). La única distancia que es más larga en el compuesto de níquel es el puente de hidrógeno que presenta el oxígeno del acetato monodentado con el protón de la molécula de agua puente.

Tabla 5. 11 Comparacion en las distancias de los compuestos isoestructurales, en ( $\text{\AA}$ )

	$[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$		$[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$
Co(1)–O(33)#1	2.057(3)	Ni(1)–O(33)#1	2.034(3)
Co(1)–O(1)	2.138(2)	Ni(1)–O(1)	2.077(2)
Co(1)–Co(1)#1	3.651(2)	Ni(1)–Ni(1)#1	3.588(2)
Co(1)–O(31)	2.118(3)	Ni(1)–O(31)	2.078(2)
Co(1)–N(13)	2.139(3)	Ni(1)–N(13)	2.112(3)
Co(1)–O(21)	2.118(3)	Ni(1)–O(21)	2.084(2)
Co(1)–N(3)	2.160(4)	Ni(1)–N(3)	2.089(2)
O(1)–H(1)	0.840(4)	O(1)–H(1)	0.740(4)
O(1)–H(1)---O(23)	1.786(3)	O(1)–H(1)---O(23)	1.958(3)

Ambos compuestos presentan ángulos cis, muy cercanos a los 90°, lo que indica que son octaedros bastante regulares, así mismo el ángulo que hay entre O(33)---M---O(21) es de 175.19(13)° prácticamente la misma distorsión, mientras que el O(21)---M---N(33) es de 175.12(13)° para cobalto(II) y 174.46(13)° para el compuesto de níquel(II). Otros ángulos que son de nuestro interés es el que presenta entre los átomos metálicos y la molécula de agua, el ángulo más cerrado es el del compuesto dinuclear de níquel(II) (119.48(2)°) mientras que el de cobalto(II) sólo es de 117.37(2)°. En la tabla 5.12 se presentan los ángulos seleccionados.

Tabla 5. 12 Comparacion en los angulos de los compuestos isoestructurales, en (°).

[Co <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O)(μ <sub>2</sub> -OAc) <sub>2</sub> (bz) <sub>4</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]		[Ni <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O)(μ <sub>2</sub> -OAc) <sub>2</sub> (bz) <sub>4</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	
N(3)-Co(1)-N(13)	91.93(15)	N(3)-Ni(1)-N(13)	91.55(15)
N(3)-Co(1)-O(1)	89.35(13)	N(3)-Ni(1)-O(1)	90.17(15)
N(3)-Co(1)-O(31)	174.59(14)	N(3)-Ni(1)-O(31)	175.19(13)
N(13)-Co(1)-O(21)	88.35(11)	N(13)-Ni(1)-O(21)	87.58(13)
O(21)-Co(1)-O(33)	175.12(13)	O(21)-Ni(1)-O(33)	174.46(13)
O(1)-Co(1)-O(21)	92.91(11)	O(1)-Ni(1)-O(21)	93.87(11)
N(3)-Co(1)-O(33)	88.70(14)	N(3)-Ni(1)-O(33)	88.07(13)
N(3)-Co(1)-O(21)	87.13(11)	N(3)-Ni(1)-O(21)	87.69(11)
N(13)-Co(1)-O(33)	89.26(13)	N(13)-Ni(1)-O(33)	88.97(14)
O(21)-Co(1)-O(31)	87.46(13)	O(21)-Ni(1)-O(31)	93.87(11)
O(1)-Co(1)-O(31)	89.59(12)	O(1)-Ni(1)-O(31)	90.95(12)
Co(1)-O(1)-Co(1)#1	117.37(2)	Ni(1)-O(1)-Ni(1)#1	119.48(2)

Ambos cristales pertenecen al grupo puntual ortorrómbico centrado en las caras, este arreglo cristalino es bastante compacto. Las interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno son entre los protones del grupo imidazólico y los oxígenos de los acetatos de

la molécula vecina, por lo que se presentan puentes sencillos y bifurcados que estabilizan el arreglo cristalino mostrado en la figura 5.30, hay catorce interacciones por molécula.

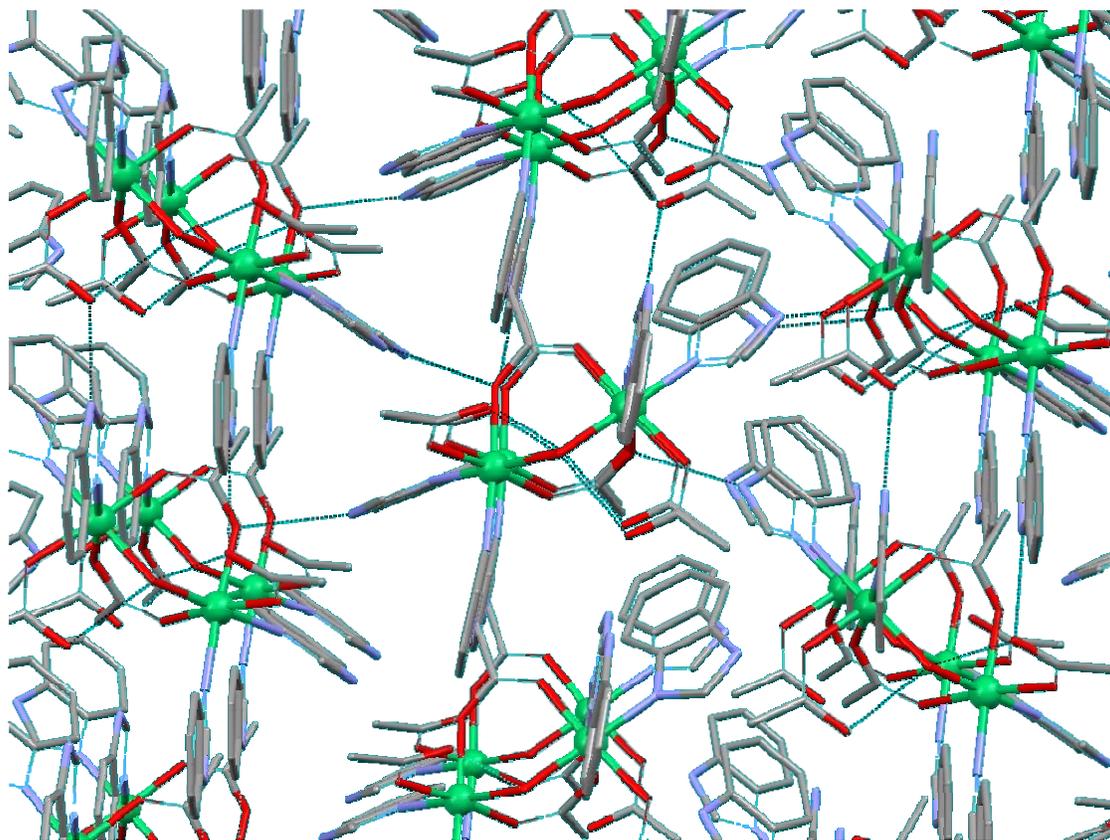


Figura 5. 30 Interacciones intermoleculares que presenta el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$

Se forma un arreglo cristalino de hoja plegada, las moléculas del compuesto dentro de la red cristalina se acomodan en forma alternada (la red crece a lo largo de los ejes a y c, por lo que es un compuesto que se extiende en dos dimensiones (2D)).

### Espectrometría de masas

El espectro de masas de  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , se obtuvo en DMSO, la matriz empleada fue alcohol nitrobenílico; para este compuesto de níquel(II) se observaron las especies  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})(\text{OAc})]^+$  en 413 (m/z) (10%) y  $[\text{Ni}_2(\text{OAc})_2(\text{bz})_2]^{+2}$  en 235 (m/z) (10%).

### Espectroscopía de infrarrojo

Las bandas correspondientes a las vibraciones de los acetatos  $\nu_s(\text{COO}^-)$  y  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ , están en  $1,548\text{ cm}^{-1}$  y  $1,418\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, en este caso el  $\Delta\nu = 134\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que se coordina de forma bidentada por medio de sus dos oxígenos, formando puentes entre los átomos de níquel(II). En la figura 5.31 se muestra el espectro de este compuesto junto con el espectro del dímero de cobalto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , el cual es muy similar.

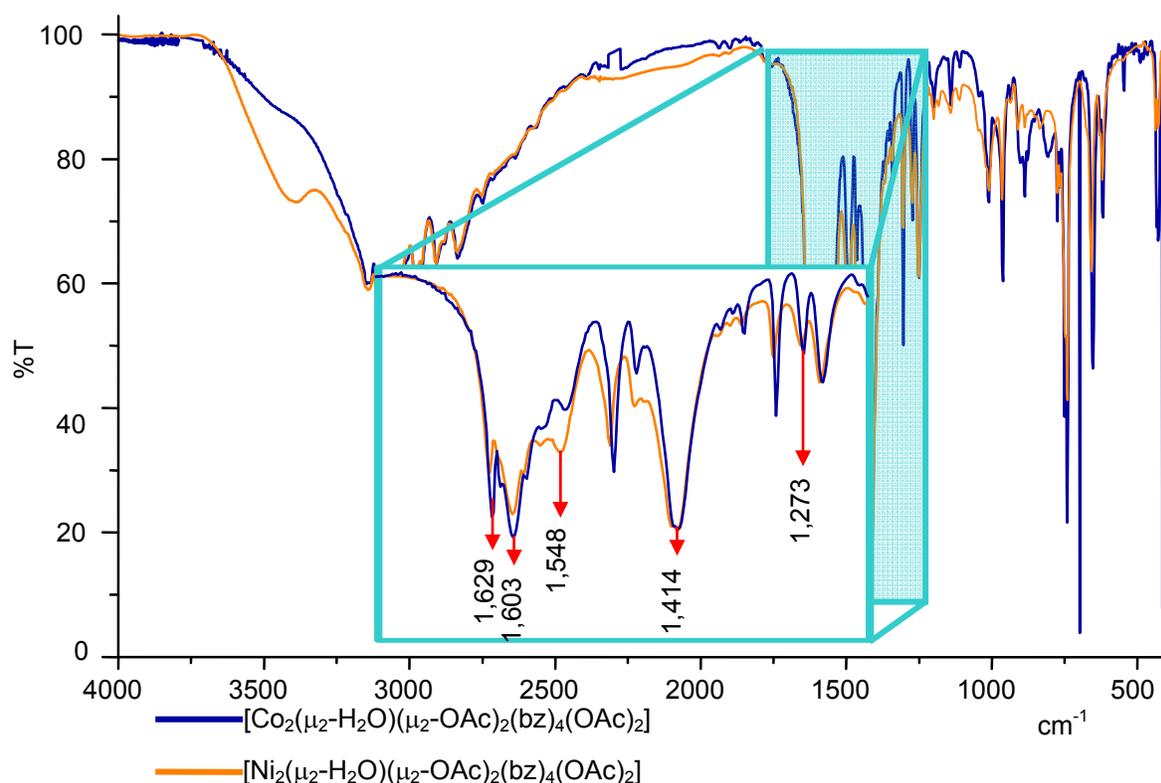


Figura 5. 31 Espectro de infrarrojo del compuesto

**Espectro electrónico (reflectancia difusa)**

El espectro electrónico del compuesto de coordinación, presenta tres bandas, (Figura 5. 32), las cuales se asignan a las siguientes transiciones permitidas por espín, correspondientes a un níquel(II) con geometría octaédrica.

$$\begin{aligned} \nu_1 &= {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F) & \nu_1 &= 8,945 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 &= {}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F) & \nu_2 &= 15,123 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3 &= {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F) & \nu_3 &= 24,930 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

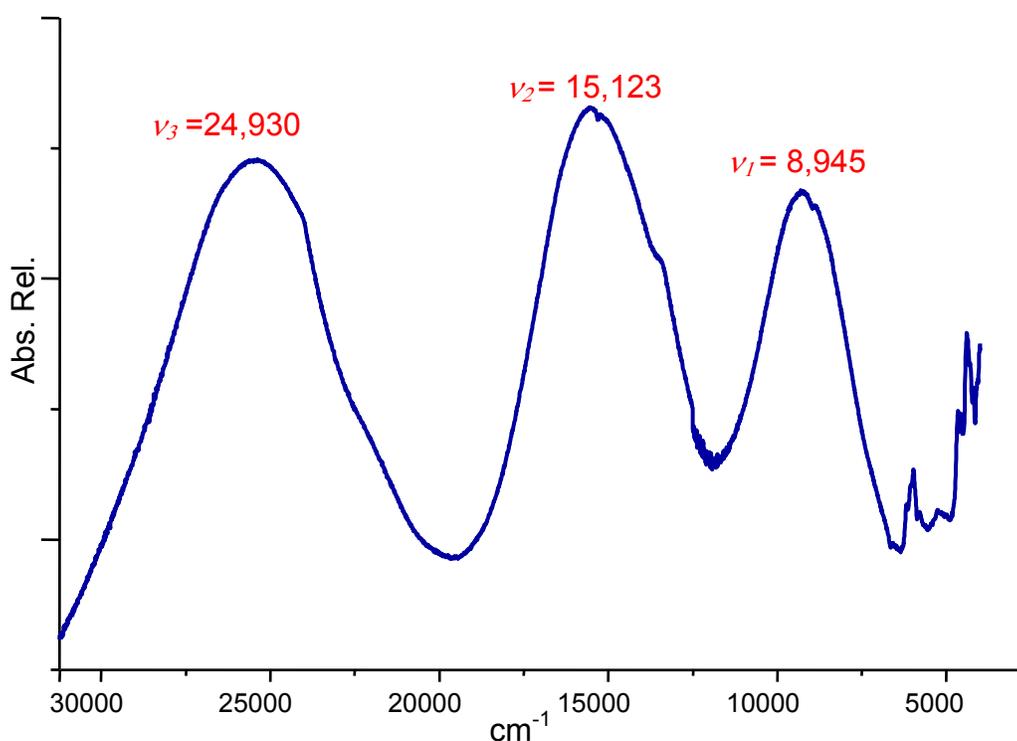


Figura 5. 32 Espectro de electrónico en estado sólido del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ .

**Termogravimetría**

En este análisis se pueden apreciar dos pérdidas, en la primera se observa la disminución de 20% en peso, que equivale en peso a la descomposición de dos acetato y una

molécula de agua; seguida inmediatamente de un nuevo cambio en la pendiente lo cual equivale al 10% en peso, y equivaldría a la descomposición de dos acetato (Figura 5.33).

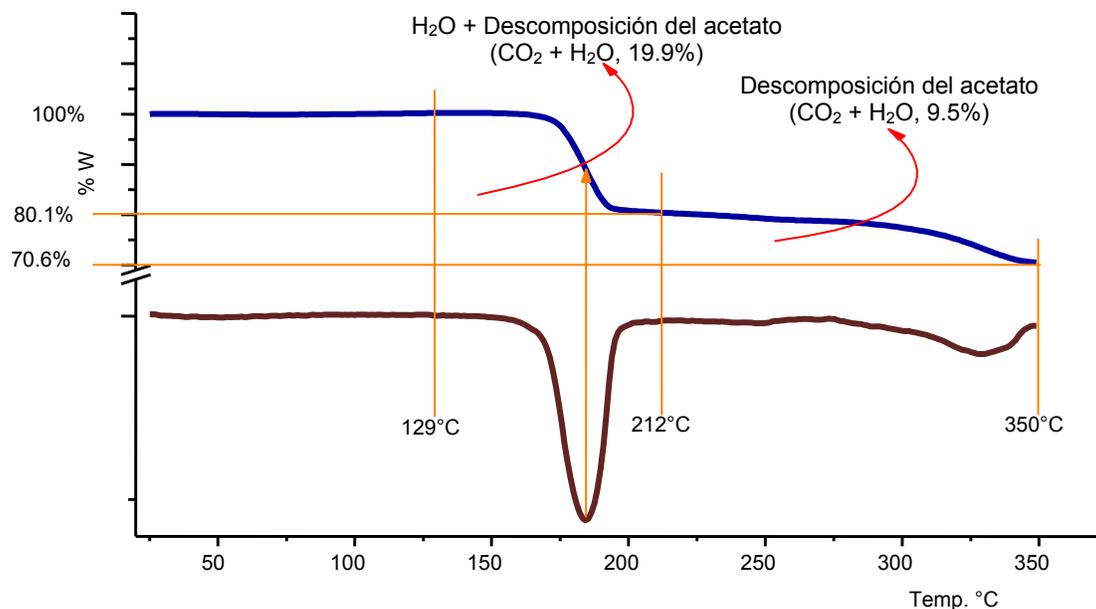


Figura 5. 33 TG y DTG del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ .

### Susceptibilidad magnética

Para un níquel(II) que tiene dos electrones desapareados, el momento magnético efectivo se encuentra entre el intervalo de 2.9 – 3.3 M.B.<sup>158</sup>. Aunque en este caso está ligeramente más bajo, ya que experimentalmente se calculó el momento magnético efectivo el cual es de 2.7M.B.

Al igual que el compuesto de cobalto(II), se hizo el estudio de la susceptibilidad a baja temperatura. El experimento consistió en bajar la temperatura de la muestra a 2 K hasta que el campo fuera uniforme; posteriormente se fue incrementando la temperatura hasta 300 K a lo que se le denomina la corrida cero (ZCF), inmediatamente después se inicia el proceso inverso; se observa un cambio en la pendiente entre 2 K y 14 K, el cual nos indica de un acoplamiento antiferromagnético entre los núcleos del compuesto de coordinación. Al igual que el compuesto de cobalto(II), aparentemente la imantación y desimantación no siguen el mismo camino, sin embargo en el compuesto de níquel es más discreto este acoplamiento magnético (Figura 5.34).

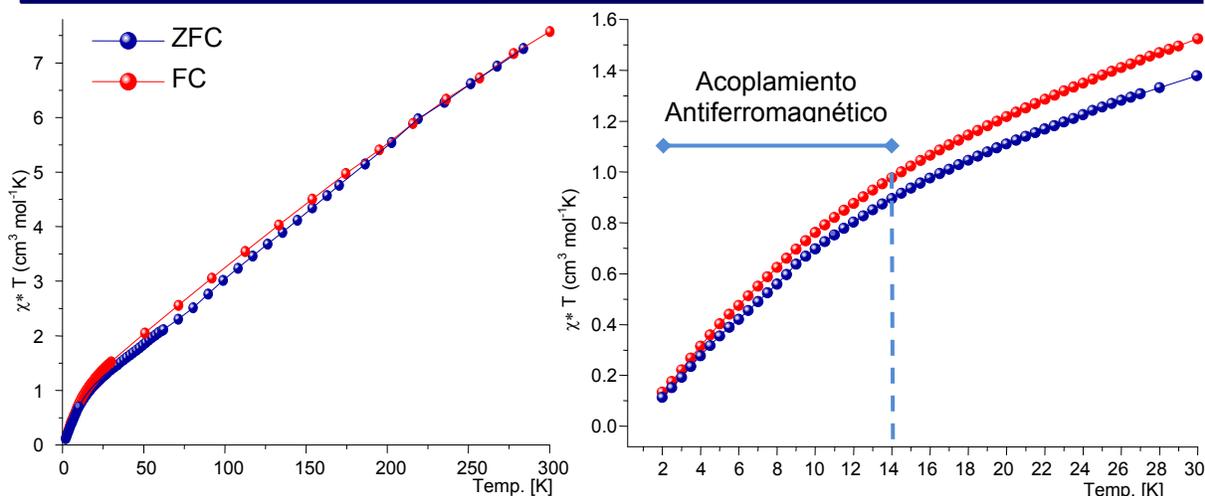


Figura 5. 34 Análisis de susceptibilidad magnética a temperatura variable del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , a la izquierda se muestran los datos completos del experimento de susceptibilidad a temperatura variable (de 2 a 300 K); mientras que a la derecha se muestra la zona en donde se presenta el fenómeno ( de 2 a 30 K).

### Espectro de resonancia paramagnética electrónica

El espectro de RPE, para el compuesto de níquel(II) se resuelve a baja temperatura (10 K), en este espectro se pueden ver una serie de señales, de las cuales se identifican dos: la primera aparece en 1380 G y tiene un valor de  $g = 4.876$ , característica de un compuesto dinuclear; otra señal en 3425 G con una  $g = 1.957$ , característica de especies de configuración  $d^8$ , de geometría octaédrica distorsionada<sup>166</sup>.

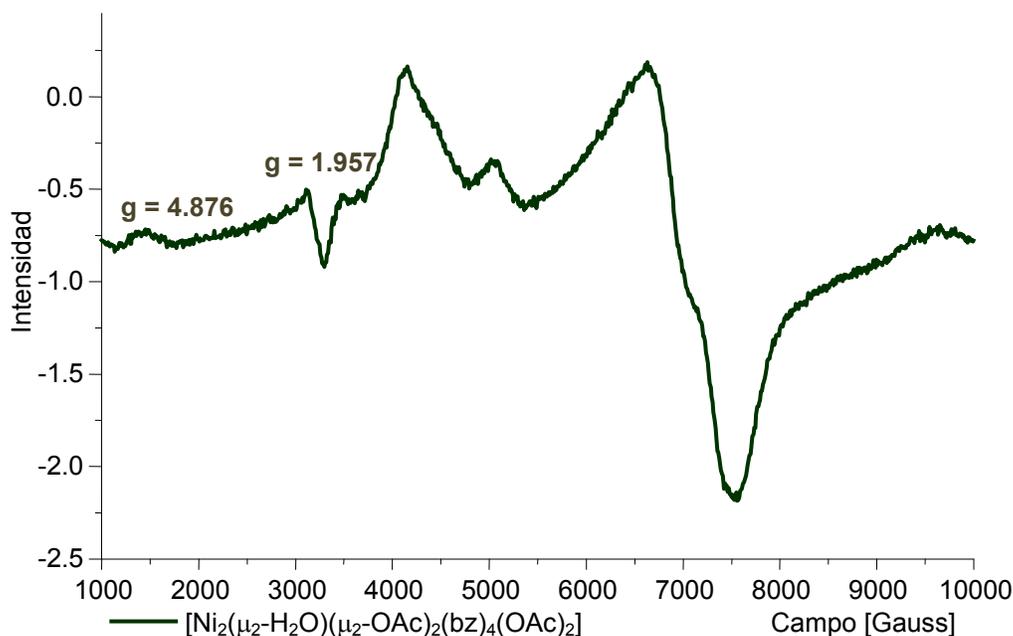


Figura 5. 35 Espectro de resonancia paramagnética electrónica a baja temperatura (10 K) de  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ .

Con la finalidad de resolver el espectro de este compuesto se diluyó en una matriz de un compuesto diamagnético ( $[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{OAc})_2]$ ) y se corrió la muestra a baja temperatura. Se obtuvo un espectro axial (Figura 5.36), con valores de  $g$ :  $g_{\parallel} = 2.186$  y  $g_{\perp} = 1.959$ . De igual forma se aprecia el desdoblamiento hiperfino de  $g_{\parallel}$ , la cual expone el acoplamiento entre el espín electrónico y el espín nuclear.

El espín nuclear de  $^{61}\text{Ni}$  es de  $3/2$ ; por lo que en el espectro de resonancia paramagnética electrónica se observan tres de las cuatro señales esperadas y tiene una constante de acoplamiento  $A = 132.6$  G. Sin embargo se observan más señales de las esperadas, éstas tienen una constante de  $7.4$  G y nos revelan un desdoblamiento superhiperfino ( $A(N^{14})$ ) que expresa el acoplamiento que hay entre el espín electrónico y el espín nuclear de los átomos de nitrógenos del ligante.

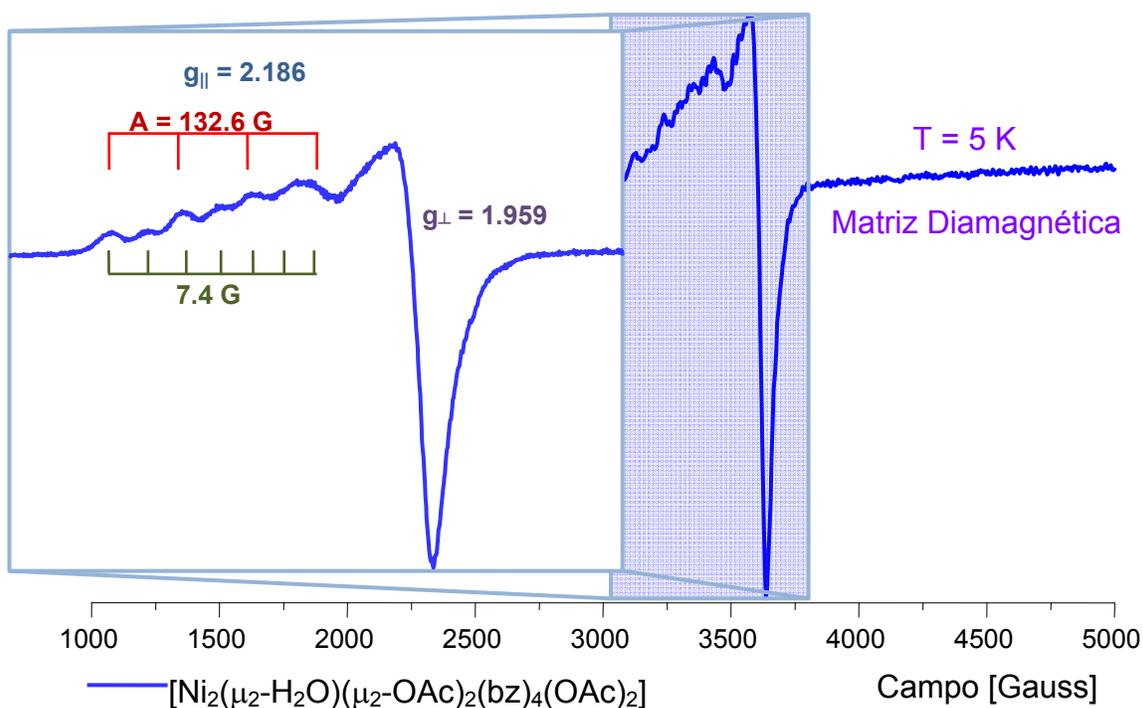


Figura 5. 36 Espectro de resonancia paramagnética electrónica a baja temperatura (5 K) del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$  diluido magnéticamente en una matriz diamagnética  $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{bz})_2]$ .

**Caracterización del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$** 

El compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  es de color amarillo pálido, el rendimiento de la reacción es del 80%, a continuación se hace la discusión de los resultados obtenidos

**Difracción de rayos-X**

Se obtuvieron los cristales del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , por lo que se determinó su estructura por difracción de rayos-X, Figura 5.37. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice D, de este trabajo.

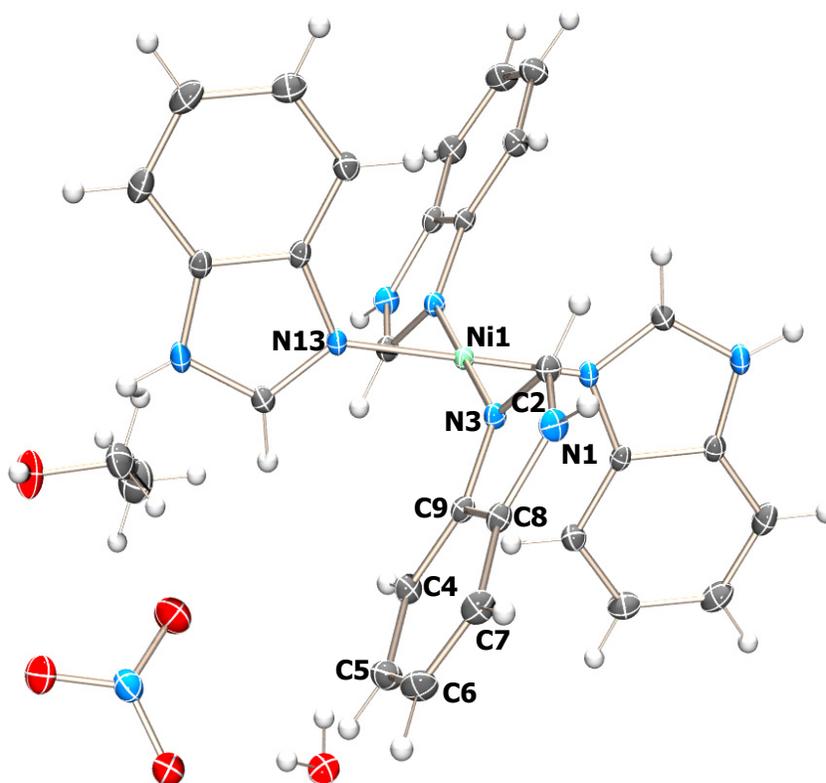


Figura 5. 37 Estructura de  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se observa que el compuesto es un monómero, en donde el níquel(II) tiene cuatro ligantes coordinados por medio del nitrógeno imidazólico, formando un plano cuadrado. Alrededor del compuesto, se encuentran los contraiones, así como una molécula de etanol y una de agua; estas especies ayudan a estabilizar la red cristalina del compuesto.

En la molécula del compuesto de coordinación, la fuerza del enlace entre el metal y los átomos donadores del ligante es fuerte ( $\text{Ni}(1)\text{--N}(3) = 1.887(2)\text{\AA}$  y  $\text{Ni}(1)\text{--N}(13) = 1.892(2)\text{\AA}$ ), si los comparamos contra otros ejemplos que se informan en la literatura (Tabla 5.13). Los ángulos presentes entre  $(\text{N}(3)\text{---Ni}(1)\text{---N}(13))$  y  $(\text{N}(13)\text{---Ni}(1)\text{---N}(3)\#1)$  son de  $89.46(9)^\circ$  y  $90.54(9)^\circ$ , respectivamente, de tal forma que la suma de estos ángulos es de  $180^\circ$  (Figura 5.38).

Tabla 5. 13 Cuadro comparativo en la fuerza del enlace entre el metal con ligantes bencimidazolicos

Compuesto	M---N(Å)	(N---M---N)(°)	Ref.
$\{\text{Ni}(\text{bz})_4\}[\text{NO}_3]_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.892(2)	180	
$[\text{Ni}(\text{bz})_4\text{Cl}]\text{Cl}$	2.061	171.92	167
$[\text{Cu}_2(\text{bz})_8\mu\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2.038	171.42	119
$[\text{Cu}\mu_2(\text{bbmo})_2\text{Cl}_2]_n$	1.984	164.47	168

bbmo – N,N'-bis(2-metil bencimidazol)-2,2'-oxidietanoamida

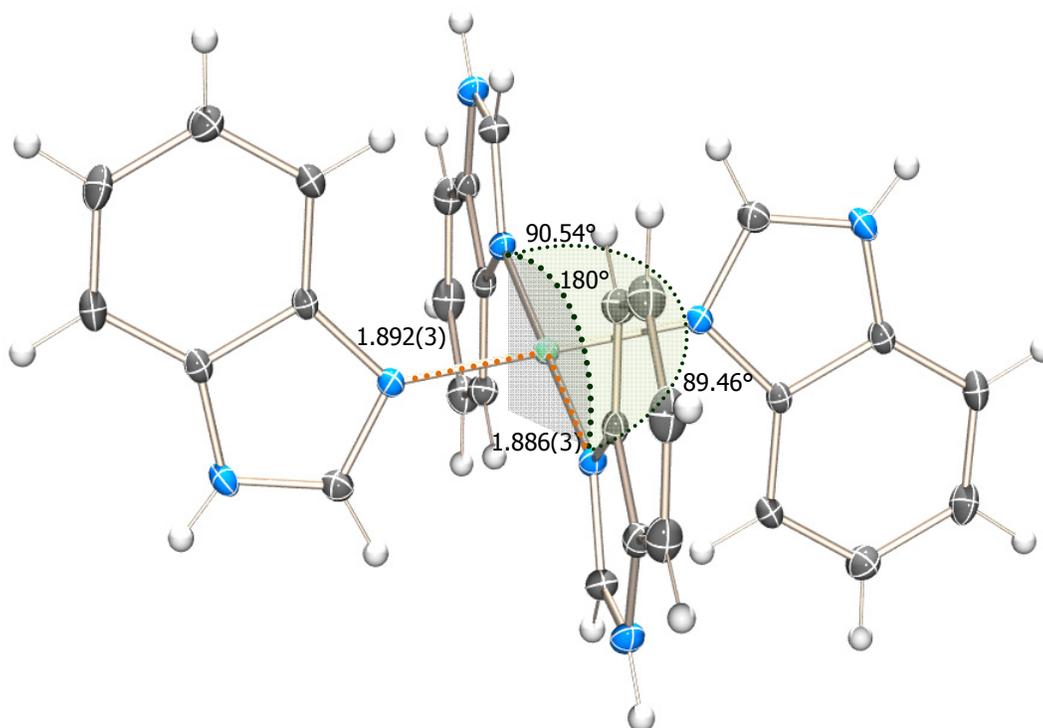


Figura 5. 38 Ángulos y distancias del compuesto  $\{\text{Ni}(\text{bz})_4\}[\text{NO}_3]_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

El  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pertenece al sistema monoclinico, la celda está constituida por dos moléculas de este compuesto. Su red cristalina se estabiliza por las interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno entre los protones del anillo bencimidazólico y los oxígenos de los nitratos  $[\text{N}(13)\text{--H}(13)\text{---O}(24) = 1.935(4) \text{ \AA}$  y  $\text{N}(3)\text{--H}(3)\text{---O}(27) = 1.943(4) \text{ \AA}$ ], los ángulos que presentan son de  $167.4^\circ$  y  $172.3^\circ$ , respectivamente, por lo tanto, se puede decir que los enlaces de hidrógenos son de tipo fuerte<sup>156</sup>, tanto por su distancia como por el ángulo que mantienen. Su arreglo cristalino es en 2D. En la figura 5.39 se muestra el arreglo supramolecular que adquiere en forma de cadena.

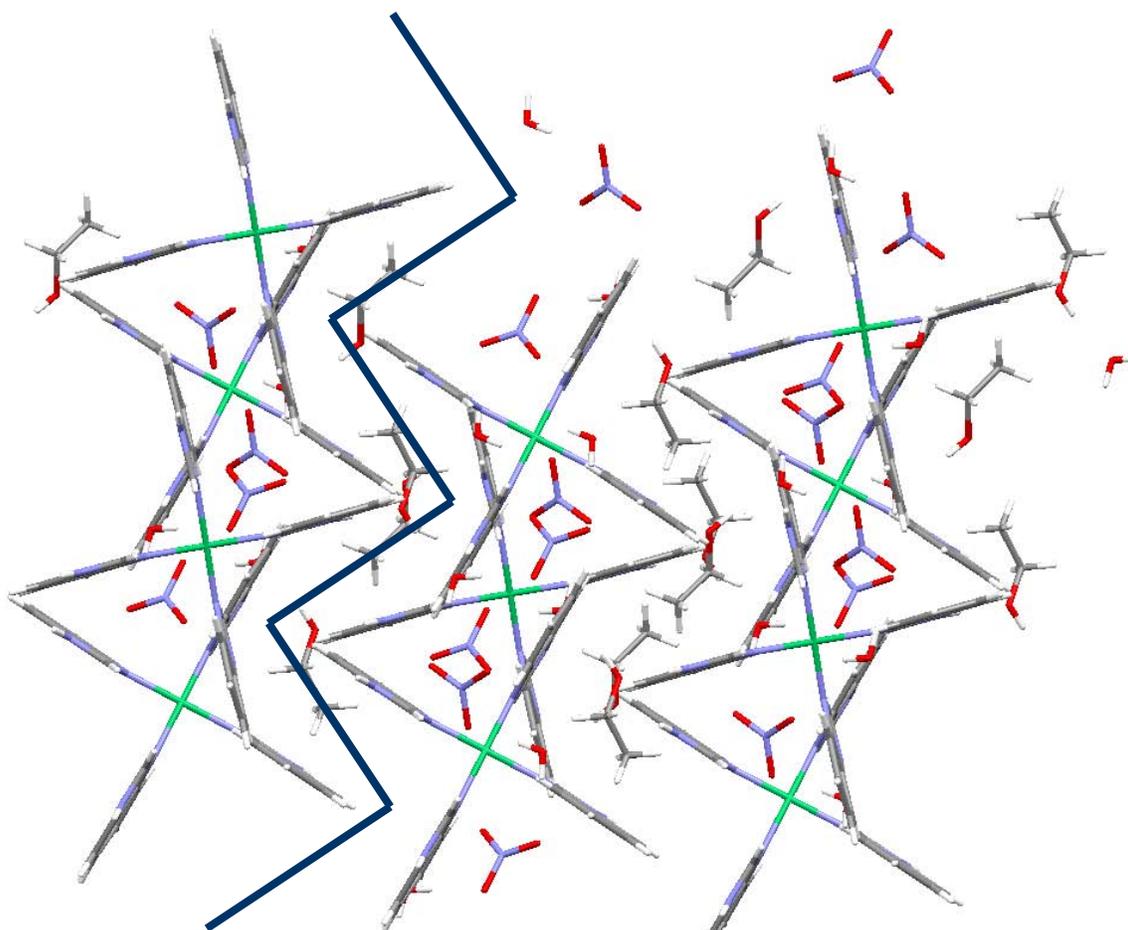


Figura 5. 39 Estructura supramolecular del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , como se observa esta estructura se extiende en forma de cadena

### Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de infrarrojo del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se observa las vibraciones correspondientes a las del ion nitrato en:  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1,420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NO}_3) = 1,383 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1,307 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{N-O}) = 1,009 \text{ cm}^{-1}$ , la vibración más ancha e intensa es la correspondiente al nitrato iónico, por lo que se establece que está fuera de la esfera de coordinación. En la figura 5.40 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto.

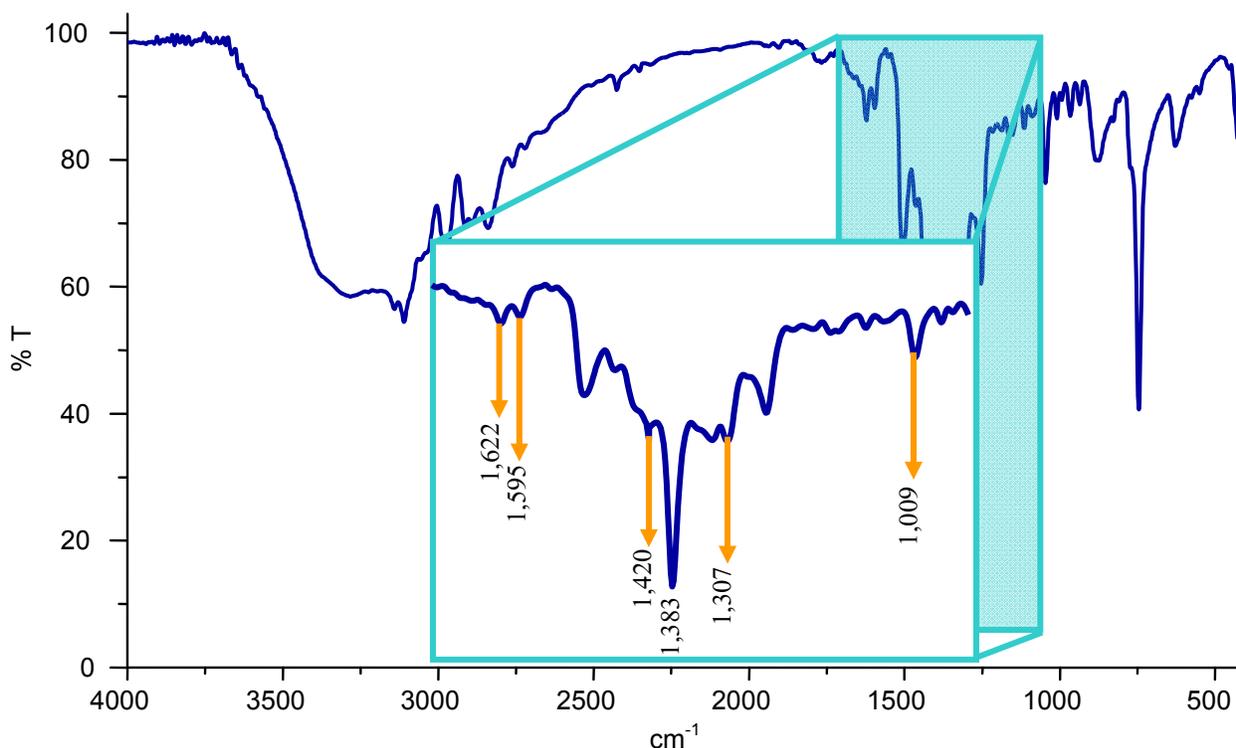


Figura 5. 40 Espectro de infrarrojo del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Espectro electrónico (reflectancia difusa)

Se observó un espectro característico de un compuesto de níquel(II) con geometría de plano cuadrado. La transición permitida por espín, para un  $\text{Ni}^{2+}$  con una simetría de plano cuadrado es:



En la figura 5.41, se aprecia el espectro de reflectancia difusa del compuesto de coordinación.

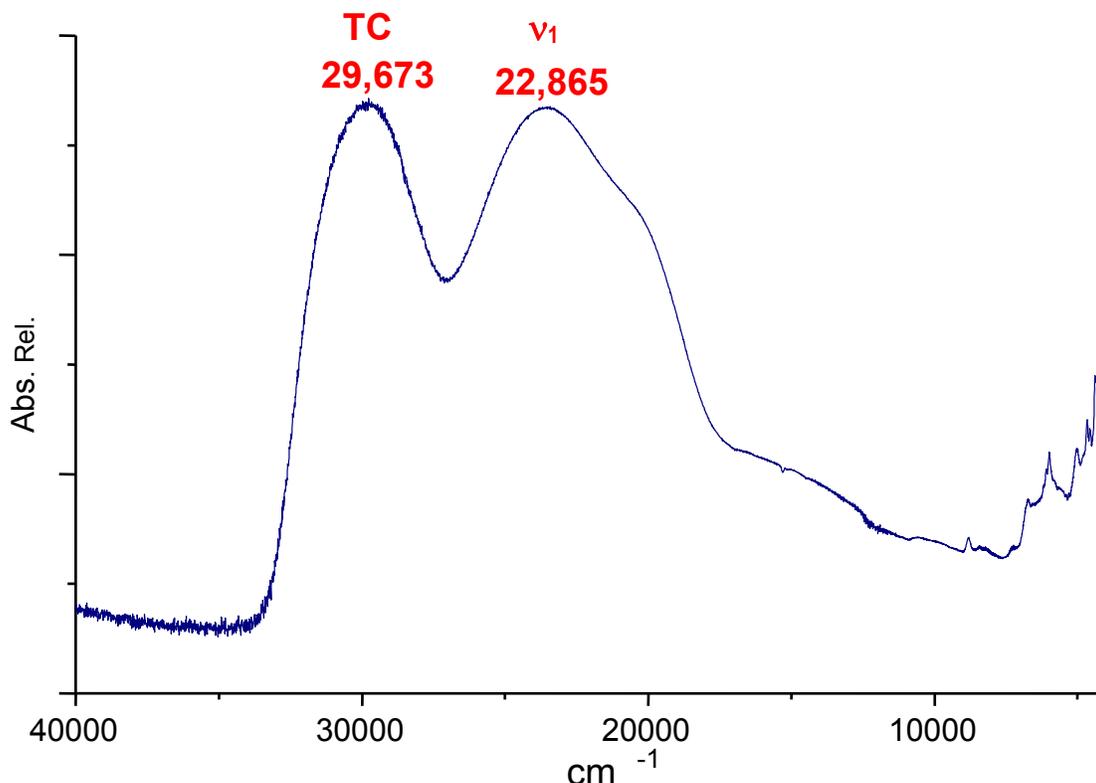


Figura 5. 41 Espectro de reflectancia difusa del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Termogravimetría

En el termograma del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figura 5.42), se pueden observar tres pérdidas en peso; la primera ocurre entre  $50^\circ\text{C}$  y  $145^\circ\text{C}$ , la cual es de 16% (88.48 g/mol) y equivaldría a la descomposición de un nitrato y una molécula de etanol; en el intervalo entre  $145^\circ\text{C}$  a  $233^\circ\text{C}$ , se observa una disminución del 22.3% en peso del compuesto (113.8 g/mol), y se aproxima a la descomposición del ligante, por último se observa un tercer cambio de pendiente entre  $233^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , equivalente al 14% en peso y se asocia a la descomposición de un nitrato y una molécula de agua. En la tabla 5. 14 se muestran los resultados de este análisis.

Tabla 5. 14 Termograma del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Compuesto	Especie Perdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo de Temp. °C
$\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3 + \text{EtOH}$	85.0	88.48	50 – 145
	Bz	118.1	113.81	145 – 233
	$\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	71.0	76.57	233 - 350

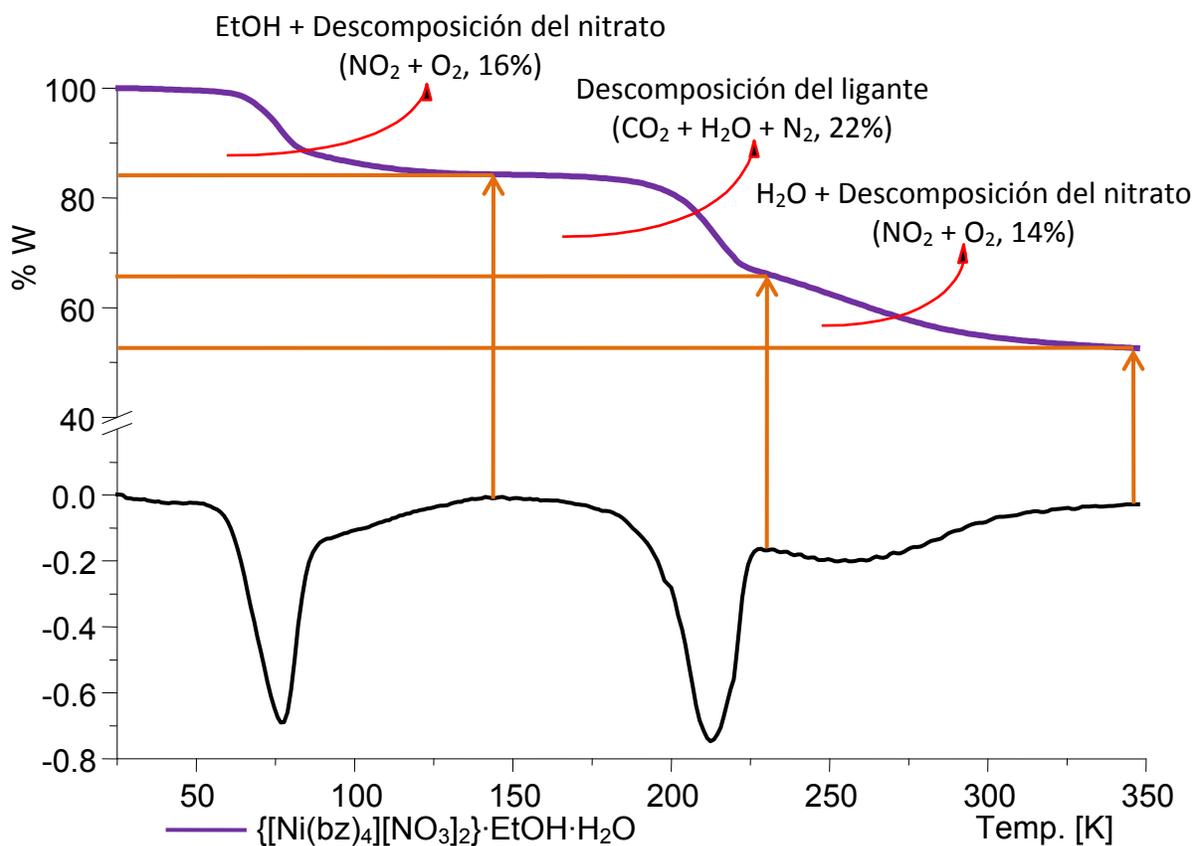


Figura 5. 42 Termograma (TG y DTG) de  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Caracterización del compuesto,  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$** 

El compuesto de coordinación,  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , se obtuvo en la relación estequiométrica 2:1 ligante–metal, con un rendimiento del 48%. A continuación se discuten los resultados de los análisis efectuados al compuesto dinuclear.

**Espectrometría de masas**

El compuesto obtenido a partir de la sal de sulfato de níquel(II), se solubilizó parcialmente en DMSO y se empleó como referencia una matriz de alcohol nitrobenílico. Por esta técnica es posible determinar algunas especies en la fragmentación del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ : en 310 m/z correspondiente a  $[\text{Ni}_2(\text{SO}_4)(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$  con una abundancia relativa del 17%; 291 m/z correspondiente a  $[\text{Ni}_2(\text{SO}_4)(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$  con una abundancia relativa del 10%; 156 m/z correspondiente a  $[\text{Ni}(\text{bz})_2(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$  con una abundancia relativa del 15%.

**Espectroscopía de infrarrojo**

En el espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , se observa que las bandas que corresponden a las vibraciones de sulfato coordinado de forma monodentada,  $\nu(\text{O}_3\text{S-O-M})$  en 1,142, 1,095 y 967  $\text{cm}^{-1}$ , y sulfato puente,  $\nu(\text{M-SO}_4\text{-M})$  en 618  $\text{cm}^{-1}$ ; en la tabla 5.15, se muestran las principales bandas observadas en el espectro de infrarrojo.

Tabla 5. 15 Bandas principales del espectro de infrarrojo  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

Compuesto	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu(\text{C} = \text{C})$	$\nu(\text{C} = \text{N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{O}_3\text{S-O-M})$	$\nu(\text{M-SO}_4\text{-M})$
bencimidazol	1,619	1,587	1,272	-----	-----
$[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	1,623	1,594	1,273	1,142, 1,095, 967	621

**Espectro electrónico (reflectancia difusa)**

Para este compuesto,  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , se observa un espectro en el cual se aprecian tres transiciones con bandas centradas en:  $\nu_1 = 8,487 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 14,223 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_3 = 23,636 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a un níquel(II) octaédrico; en la figura 5.43 se muestra el espectro obtenido.

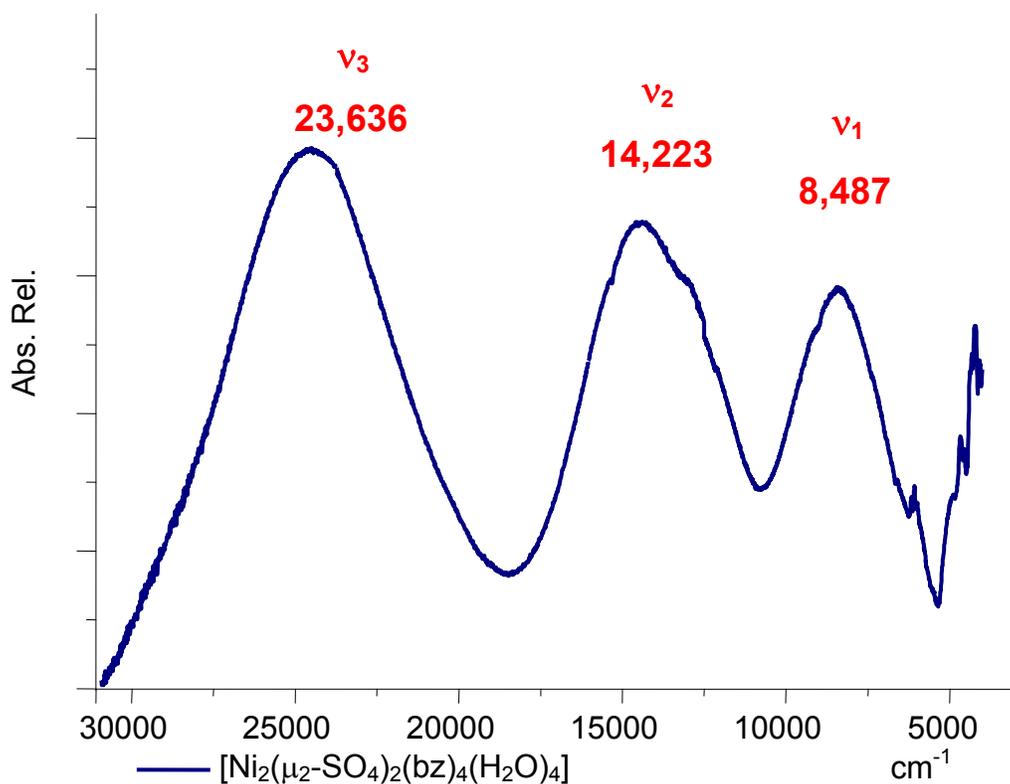


Figura 5. 43 Espectro de reflectancia difusa de  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$

**Termogravimetría**

En el análisis térmico del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  (Figura 5.44), presenta tres cambios importantes en peso, en el termograma; el primer cambio se asocia a la pérdida en peso, equivalente a tres moléculas de agua (5.17%) en el intervalo de 75.2 °C a 127.5 °C. Entre 127.5 y 238 °C se observa una disminución en peso equivalente a una molécula de agua (4.19%); y finalmente entre 238 y 350 °C, la pendiente se hace más pronunciada y se observa la pérdida en peso equivalente a la descomposición de un sulfato (22.3%).

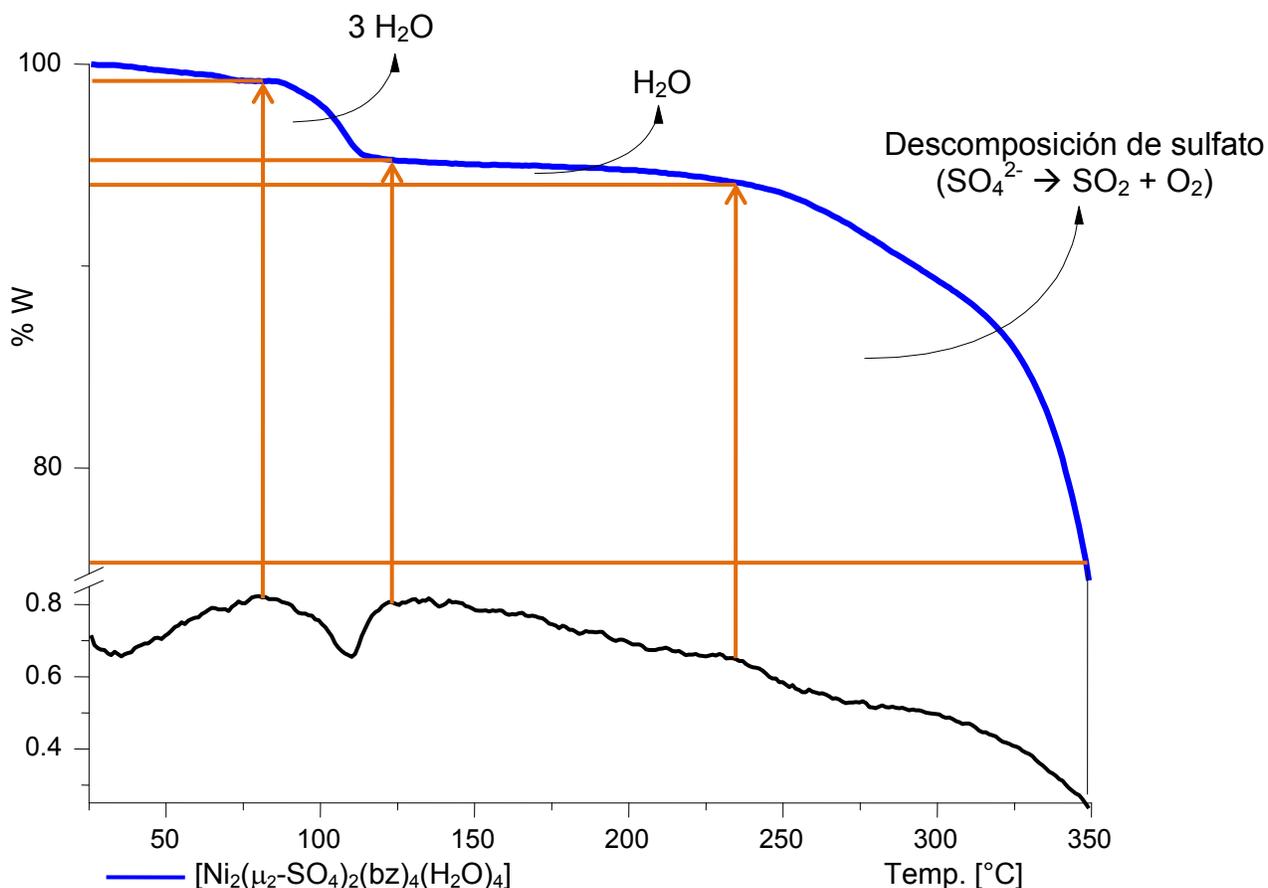


Figura 5. 44 TG y DTG del compuesto [Ni<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]

### Susceptibilidad magnética

Se determinó la susceptibilidad magnética del compuesto; para cada átomo de níquel(II) en condiciones normales de temperatura y presión, el momento magnético efectivo se encuentra en el intervalo de 2.9 – 3.3 M.B.<sup>158</sup> de acuerdo con un Ni<sup>2+</sup> con geometría octaédrica; para este compuesto de coordinación [Ni<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] el momento magnético efectivo es de 3.06 MB por cada átomo de níquel(II).

**Espectro de emisión (fluorescencia)**

El análisis del espectro de emisión del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , muestra un máximo de emisión en 300 nm, esta señal está desdoblada, lo cual hace suponer la existencia de niveles intermedios (haciendo la analogía con lo observado en el espectro de emisión del ligante libre), entre los orbitales HOMO y el LUMO que se forman en el compuesto de coordinación; la intensidad de esta señal es 3.96 veces mayor en este compuesto que la que presenta el ligante (Figura 5.45).

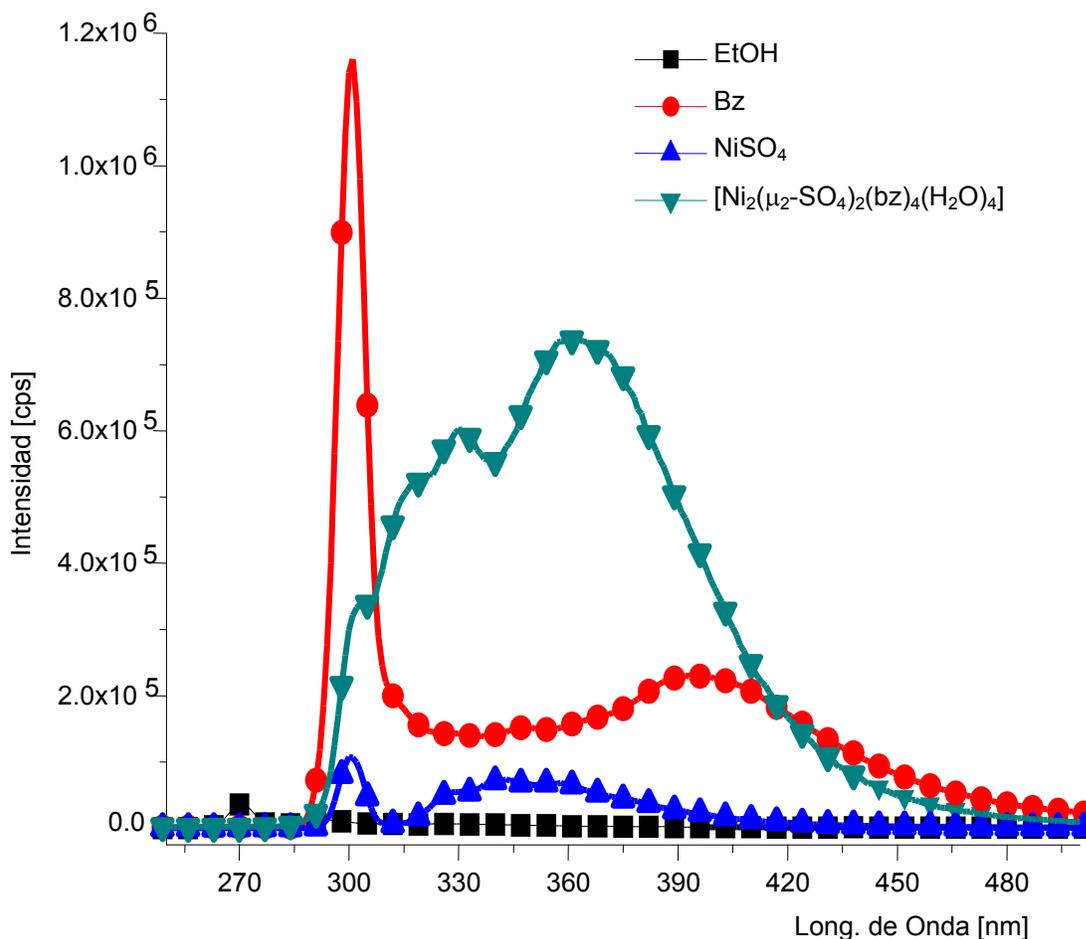


Figura 5. 45 Espectro de emisión (fluorescencia del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , en el cual se observa una señal compuesta

### Propuesta

Analizando los resultados obtenidos para el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , se propone que es un compuesto dinuclear, con una geometría octaédrica de ambos centros metálicos; los cuales están unidos entre sí por medio de puentes sulfato. Cada uno de los cationes de níquel(II) tiene coordinado dos ligantes por medio del nitrógeno imidazólico, los demás átomos donadores alrededor del ion son átomos de oxígeno, provenientes de moléculas de agua o del grupo sulfato. En la figura 5.46 se muestra la estructura propuesta para  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , dibujada mediante el programa HyperChem 8.00 pro.

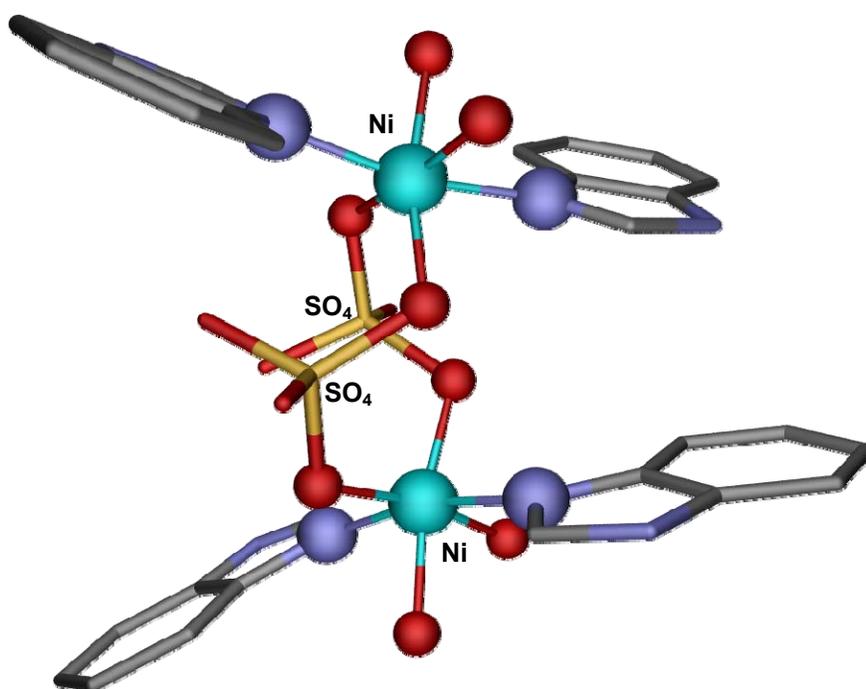


Figura 5. 46 Propuesta del compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

## 5.4. Compuestos de cobre(II)

El estado de oxidación más común para el cobre es 2+ con configuración electrónica  $d^9$ . Se obtuvieron dos compuestos con las sales metálicas de cobre(II) en diferentes estequiometrías, por lo que al igual que en los anteriores resultados se dividirá este análisis por contraión asociado en el compuesto de coordinación.

### *Caracterización del compuesto, $[Cu_2(\mu_2-NO_3)_2(bz)_4(NO_3)_2]$*

El compuesto sintetizado con nitrato de cobre se obtuvo en dos relaciones estequiométricas (1:2 y 1:4); en la relación 1:2 metal – ligante se obtuvo el mayor rendimiento: 75%.

### Difracción de rayos-X

Se obtuvieron cristales del compuesto  $[Cu_2(\mu_2-NO_3)_2(bz)_4(NO_3)_2]$  y se determinó su estructura por difracción de rayos-X, figura 5.47. Los datos cristalográficos pueden consultarse en el apéndice D, de este trabajo.

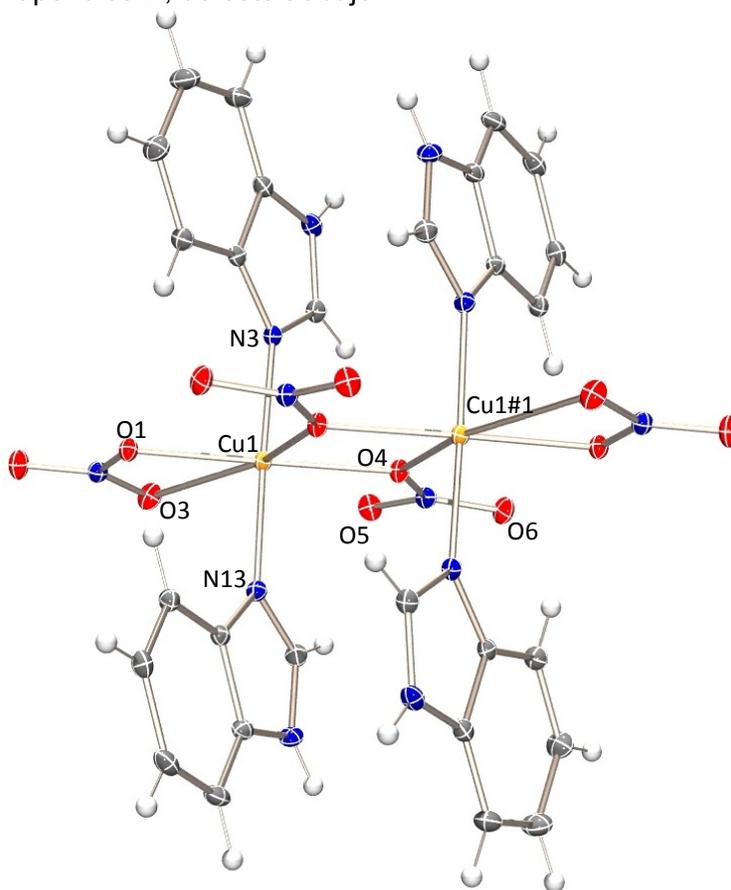


Figura 5. 47 Estructura del compuesto  $[Cu_2(\mu_2-NO_3)_2(bz)_4(NO_3)_2]$ , obtenida por difracción de rayos-X

Se observa que el compuesto en cuestión es un dímero. En el ecuador de la molécula (plano xy) se localizan los iones nitrato, éstos se coordinan en dos formas, el ion nitrato se coordina de forma bidentada (nitrato externo) y también se comporta como puente entre los átomos de  $\text{Cu}^{2+}$  (nitrato interno). La forma de enlazarse el nitrato puente es por un oxígeno; en el ápice se coordinan las moléculas de bencimidazol, de tal manera la geometría que posee el átomo metálico es de un octaedro distorsionado. En la figura 5.48 se muestra un dibujo de esta descripción.

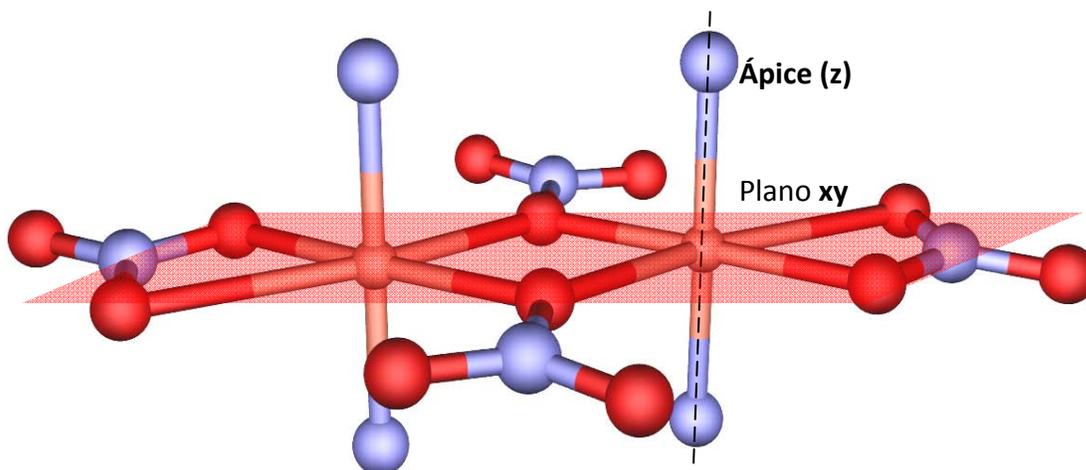


Figura 5. 48 Diagrama del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

El enlace que presenta el ion metálico con el ligante es fuerte (1.972(18) Å) si lo comparamos con otros compuestos en la literatura (Tabla 5.16).

Tabla 5. 16 Cuadro comparativo de distancias entre el metal con ligantes bencimidazólicos.

Compuesto	M – N(Å)	M – X (Å)	(M--X--M)(°)	(N--M--N)(°)	Ref.
$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$	1.972	2.055	108.55	177.06	
$[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-bbmea})_2(\text{azida})_2]2\text{ClO}_4$	2.066	1.944	107.30	145.40	169
$[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-bbmea})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$	2.027	1.948	105.99	145.53	170
$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{bz})_5(\text{Cl})]4\text{H}_2\text{O}$	1.974	2.424	89.09	175.30	171
$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2(\text{bz})_5(\text{Br})]4\text{H}_2\text{O}$	1.976	2.556	85.58	176.18	172

bbmea → N, N-bis(2-metil bencimidazol)hidroxiethylamina

Por otra parte al centrar la atención en los nitratos ecuatoriales, observamos que el enlace  $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$  es de 2.022(15) Å, mientras que el de su imagen especular, formada por un plano de simetría,  $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)\#1$  es de 2.475(15) Å, de igual forma sucede con los

enlaces Cu(1)-O(3) = 2.644(15) Å y Cu(1)-O(4) = 2.055(15) Å, la fuerza de enlace disminuye entre el cobre(II) y los oxígenos de los nitratos, tabla 5.17; en la molécula, los anillos del imidazol están muy cercanos ( $\approx 3.6$  Å en promedio), lo que indica que presentan interacciones  $\pi - \pi$ , dada la coordinación de los nitratos puentes entre los átomos de cobre. La distancia Cu(1)-Cu(1)#1 es de 3.684(15) Å.

Tabla 5. 17 Distancias Seleccionados [Cu<sub>2</sub>( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], en (Å)

<b>Cu(1)-N(13)</b>	<b>1.972(18)</b>	<b>Cu(1)-N(3)</b>	<b>1.976(18)</b>
<b>Cu(1)-O(1)</b>	<b>2.022(15)</b>	<b>Cu(1)-O(4)</b>	<b>2.055(15)</b>
<b>Cu(1)-O(4)#1</b>	<b>2.475(15)</b>	<b>Cu(1)-O(3)</b>	<b>2.644(15)</b>
	<b>Cu(1)-Cu(1)#1</b>	<b>3.684(15)</b>	

En la tabla 5.18 se muestran los ángulos que se forman alrededor del ion metálico. En cuanto a los ángulos que existen entre N(3)---Cu(1)---O-NO<sub>2</sub> son cercanos a 90°, mientras los ángulos que mantiene los iones nitrato con el átomo de cobre(II), están muy lejos de ser un ángulo recto, lo que conduce a la distorsión de la geometría (distorsión de Jahn-Teller); de modo que los ángulos más distorsionados se forman entre los oxígenos puente (O(4)---Cu(1)---O(4#1)), el cual es de 71.45°, así como el ángulo de mordida del nitrato externo (O(1)---Cu(1)---O(3)) que es de 53.26°.

Tabla 5. 18 Ángulos seleccionados de [Cu<sub>2</sub>( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], en (°)

<b>N(13)-Cu(1)-N(3)</b>	<b>177.06(7)</b>	<b>N(13)-Cu(1)-O(1)</b>	<b>91.09(7)</b>
<b>N(13)-Cu(1)-O(4)</b>	<b>88.56(7)</b>	<b>N(13)-Cu(1)-O(4)#1</b>	<b>89.6(7)</b>
<b>N(3)-Cu(1)-O(1)</b>	<b>90.7(7)</b>	<b>N(3)-Cu(1)-O(4)</b>	<b>89.7(7)</b>
<b>N(3)-Cu(1)-O(4)#1</b>	<b>92.18(6)</b>	<b>O(1)-Cu(1)-O(4)</b>	<b>175.4(6)</b>
<b>O(1)-Cu(1)-O(4)#1</b>	<b>103.9(6)</b>	<b>O(4)-Cu(1)-O(4)#1</b>	<b>71.45(6)</b>
	<b>O(1)-Cu(1)-O(3)</b>	<b>53.26(6)</b>	

En la red cristalina se presentan interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno entre los protones del grupo del bencimidazol y los oxígenos de los nitratos (Figura 5.49), N(11)H(11)---O(1) la distancia que hay entre éstos es de 2.232 Å. También se presentan otro tipo de puente de hidrógeno entre los protones del anillo aromático y los oxígenos de los nitratos [C(17)H(17)---O(5) = 2.551 Å y C(2)H(2)---O(2) = 2.613 Å], los ángulos que presentan los diferentes enlaces de hidrógeno son fuertes a medio, y se asignaron de esa forma debido a la distancia como a la amplitud del ángulo que poseen<sup>156</sup>. El arreglo cristalino crece a lo largo de los tres ejes (3D).

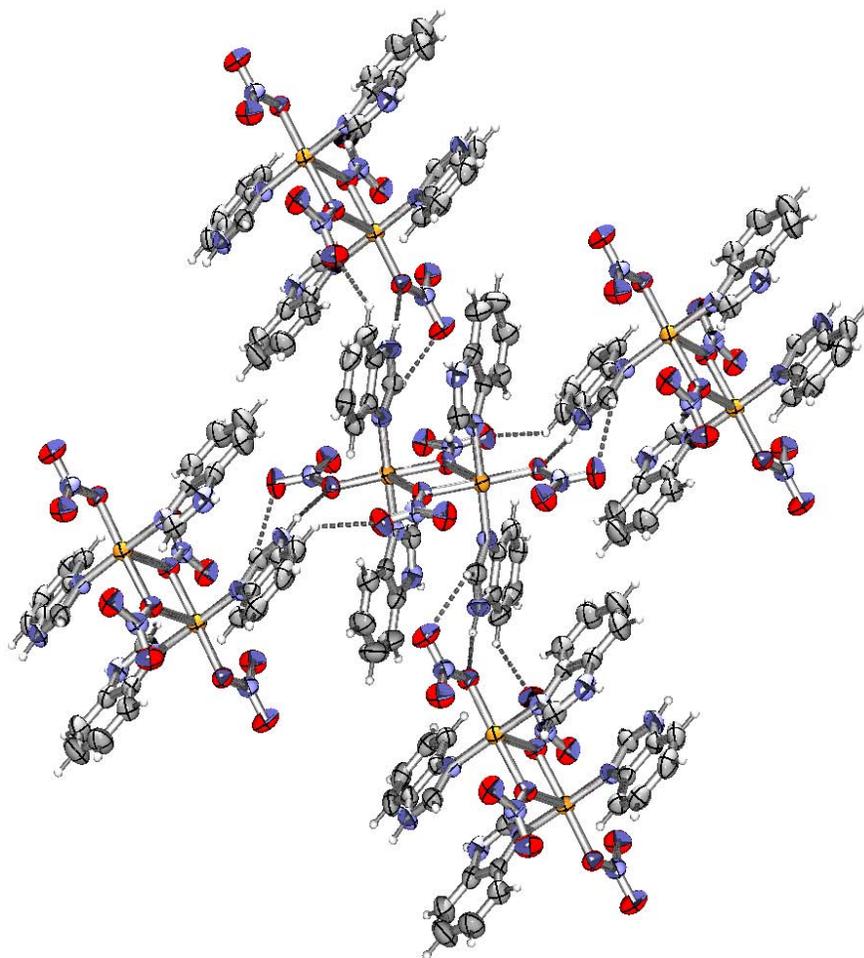


Figura 5. 49 Enlaces de hidrógeno en el compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

**Espectroscopía de infrarrojo**

En la tabla 5.19, se hace una comparación entre las principales bandas del espectro de infrarrojo del ligante y las del compuesto de coordinación.

Tabla 5. 19 Bandas principales del espectro de infrarrojo  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$						
	(C=C)	(C=N)	(C—N)	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{NO}_3)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$	(N—O)
$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$	1,623	1,594	1,273	1,498 1,418	1,383	1,303 1,326	1,010 1,032

Las bandas correspondientes a la vibración del grupo nitrato coordinado se encuentran en:  $\nu_{as}(\text{NO}_2) = 1,498\text{cm}^{-1}$  y  $1,418\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NO}_3) = 1,383\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{NO}_2) = 1,326\text{cm}^{-1}$  y  $1,303\text{cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{N—O}) = 1,032\text{cm}^{-1}$  y  $1,010\text{cm}^{-1}$ , a partir de la diferencia entre  $\nu_a - \nu_s$  se obtiene un  $\Delta\nu$  que es de  $172\text{ cm}^{-1}$  y  $115\text{ cm}^{-1}$ ; lo que indica que el ion nitrato se comporta como monodentado y puente<sup>149</sup>. En la siguiente figura, se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$  (Figura 5.50).

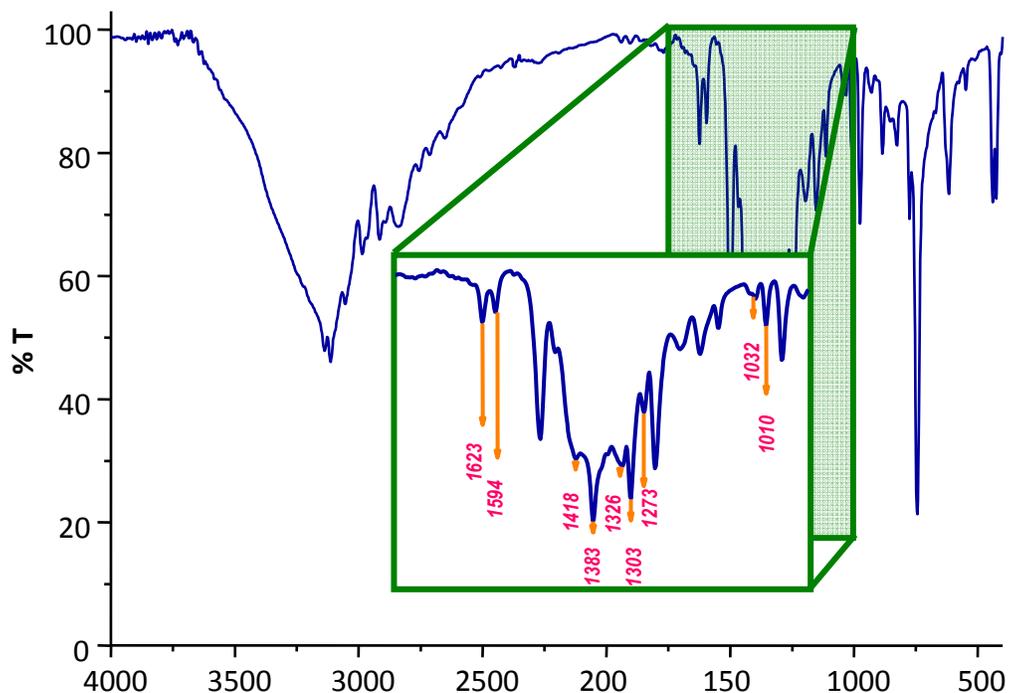


Figura 5. 50 Espectro de infrarrojo del  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

**Espectro electrónico (reflectancia difusa)**

Para este compuesto,  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ , se observa un espectro característico de geometría octaédrica distorsionada por efecto de la distorsión de Jahn–Teller, con una banda centrada en  $14,228 \text{ cm}^{-1}$ ; y una segunda banda centrada en  $27,178 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la transferencia de carga (Figura 5.51).

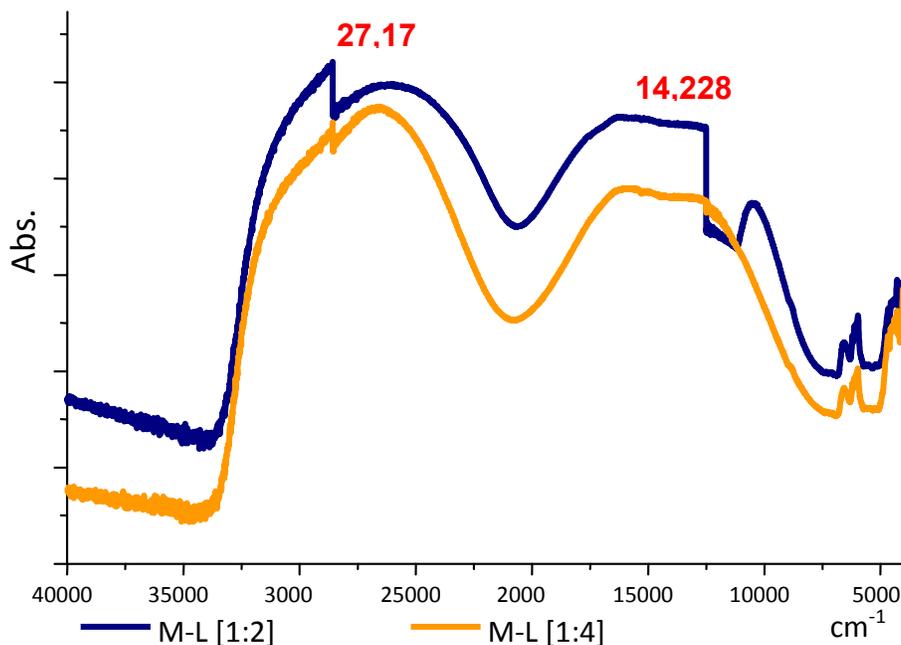


Figura 5. 51 Espectro de reflectancia difusa de  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$

**Termogravimetría**

En el termograma del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ , (Figura 5.52), se observan dos pérdidas en peso; la primera ocurre entre  $178^\circ\text{C}$  y  $256^\circ\text{C}$  la pérdida es de 18.2% (155.6 g/mol), y equivale a la descomposición del ligante y del nitrato; la siguiente disminución en peso ocurre entre  $256^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , y equivale a la descomposición de un nitrato. En la tabla 5.20 se presentan los resultados para ambos compuestos.

Tabla 5. 20 Análisis Termogravimétrico

Compuesto	Especie Perdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo de Temp. (°C)
$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$	bz + NO <sub>3</sub>	180.04	155.6	178 – 256
	NO <sub>3</sub>	61.98	71.98	256 - 350

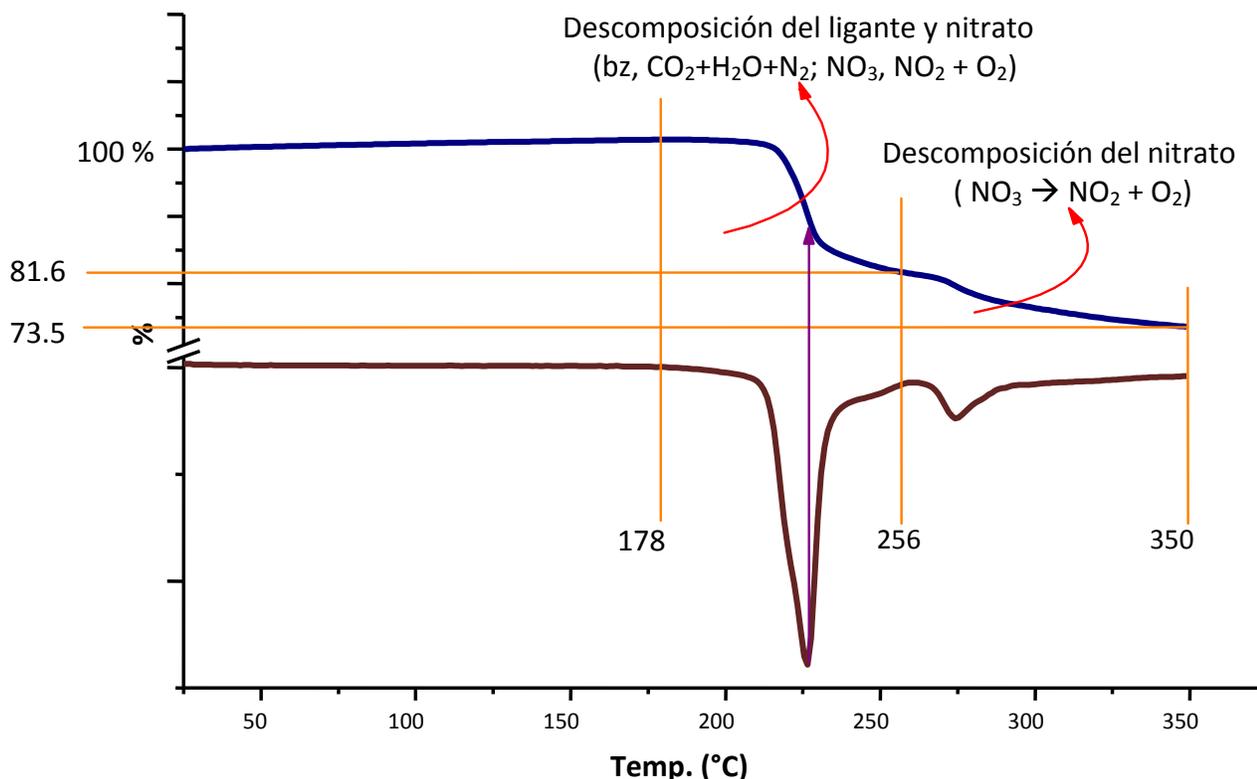


Figura 5. 52 Termograma del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

### Susceptibilidad magnética

Se obtuvo la susceptibilidad magnética de los compuestos; en condiciones normales de temperatura y presión, el momento magnético efectivo para cada  $\text{Cu}^{2+}$  en el compuesto de coordinación es de 1.68 M.B.<sup>158</sup>, que está por abajo del esperado para un átomo de cobre(II) por lo que presenta una interacción magnética.

### Espectro de resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE), de los compuestos de cobre(II) octaédricos son generalmente anisotrópicos ( $g_z = g_{\parallel}$  y  $g_x, g_y = g_{\perp}$ ) debido a la distorsión de Jahn-Teller, por lo tanto los valores de  $g$  son diferentes, ya sea la distorsión por elongación, en donde el orbital involucrado es el  $d_{x^2-y^2}$  y el valor es  $g_{\parallel} \gg g_{\perp} > 2.0$ ; y/o cuando la distorsión es por compresión, en este caso, el orbital involucrado es el  $d_z^2$  y el valor es de  $g_{\perp} \gg g_{\parallel} = 2.0$ <sup>159</sup>.

El RPE, que presenta el compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$  es un espectro Axial con valores de  $g$  en:  $g_{\parallel} = 2.199$  y  $g_{\perp} = 2.006$ . En la figura 5.53 se presenta el espectro de RPE del compuesto de coordinación.

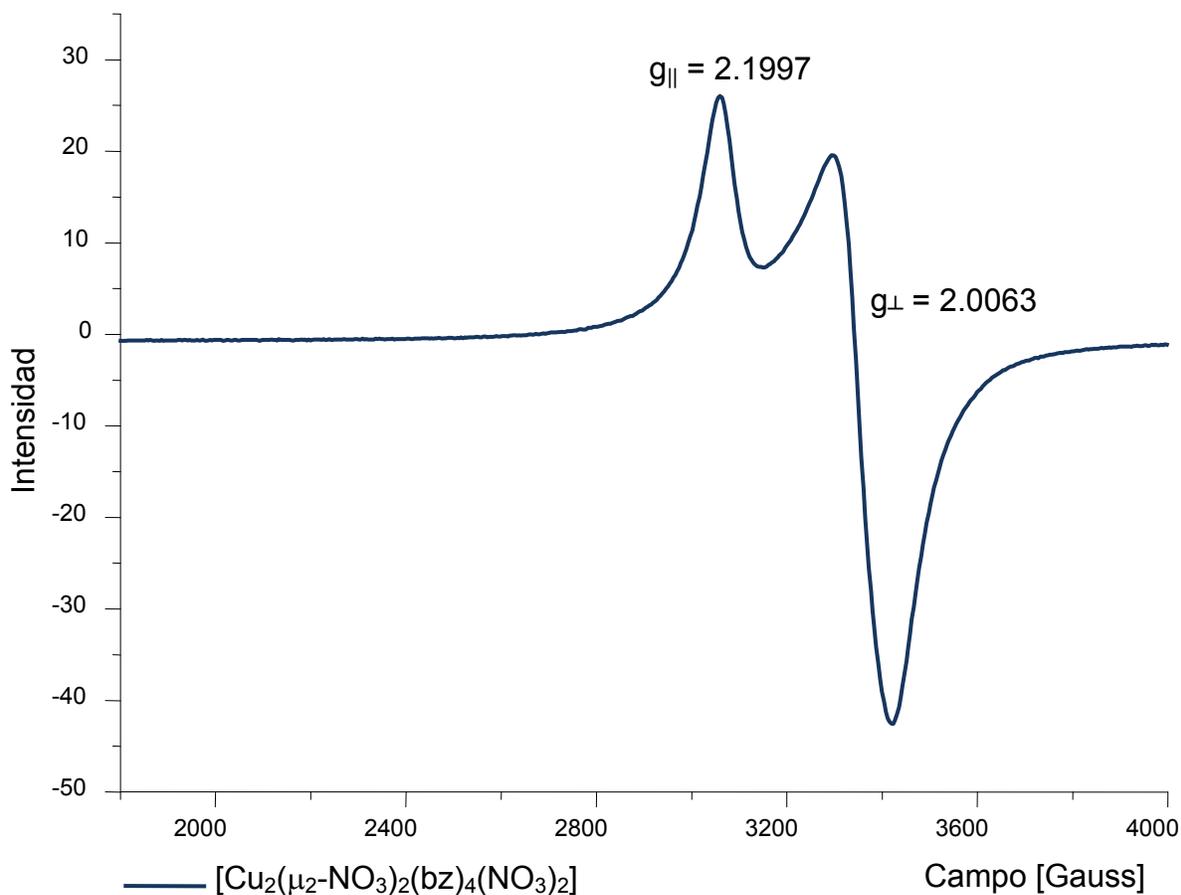


Figura 5. 53 Espectro de resonancia paramagnética electrónica de  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ .

**Caracterización del compuesto,  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$** 

El compuesto de coordinación,  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , se obtuvo en la estequiometría 1:2 metal–ligante, con un rendimiento del 47%. A continuación se discuten los resultados de los análisis efectuados sobre el compuesto dinuclear.

**Espectrometría de masas**

El compuesto obtenido a partir de la sal de sulfato de cobre, se solubilizó parcialmente en alcohol nitrobenzílico; por esta técnica se observaron los fragmentos del compuesto de coordinación, éstas se aprecian en la tabla 5.21.

Tabla 5. 21 Patron de fragmentación del compuesto polinuclear.

	Fragmento (m/z)	Abundancia relativa
$[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{Bz})_3(\text{EtOH})]^{+2}$	310	22%
$[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{Bz})_3(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$	299	19%
$[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{Bz})_3]^{+2}$	289	13%
$[\text{Cu}(\text{Bz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]^{+2}$	181	10%

**Espectroscopía de infrarrojo**

En el espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , las bandas que corresponden a las vibraciones de sulfato coordinado de forma monodentada,  $\nu(\text{O}_3\text{S-O-M})$  se observan en 1169, 1113, 1073 y 973  $\text{cm}^{-1}$ , y del sulfato puente,  $\nu(\text{M-SO}_4\text{-M})$  en 618  $\text{cm}^{-1}$ , en la tabla 5.22, se muestran las principales bandas observadas del espectro de infrarrojo.

Tabla 5. 22 Bandas principales del espectro de infrarrojo  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]$ .

Compuesto	$\nu (\text{cm}^{-1})$				
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{O}_3\text{S-O-M})$	$\nu(\text{M-SO}_4\text{-M})$
Bencimidazol	1,619	1,587	1,272	-----	-----
$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1,624	1,595	1,277	1169, 1113, 1073, 973	618

**Espectro electrónico (reflectancia difusa)**

Para este compuesto,  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , se observa una distorsión de Jahn–Teller, con una banda centrada en  $15,353\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.54); y la transición observada en  $29,372\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la transferencia de carga.

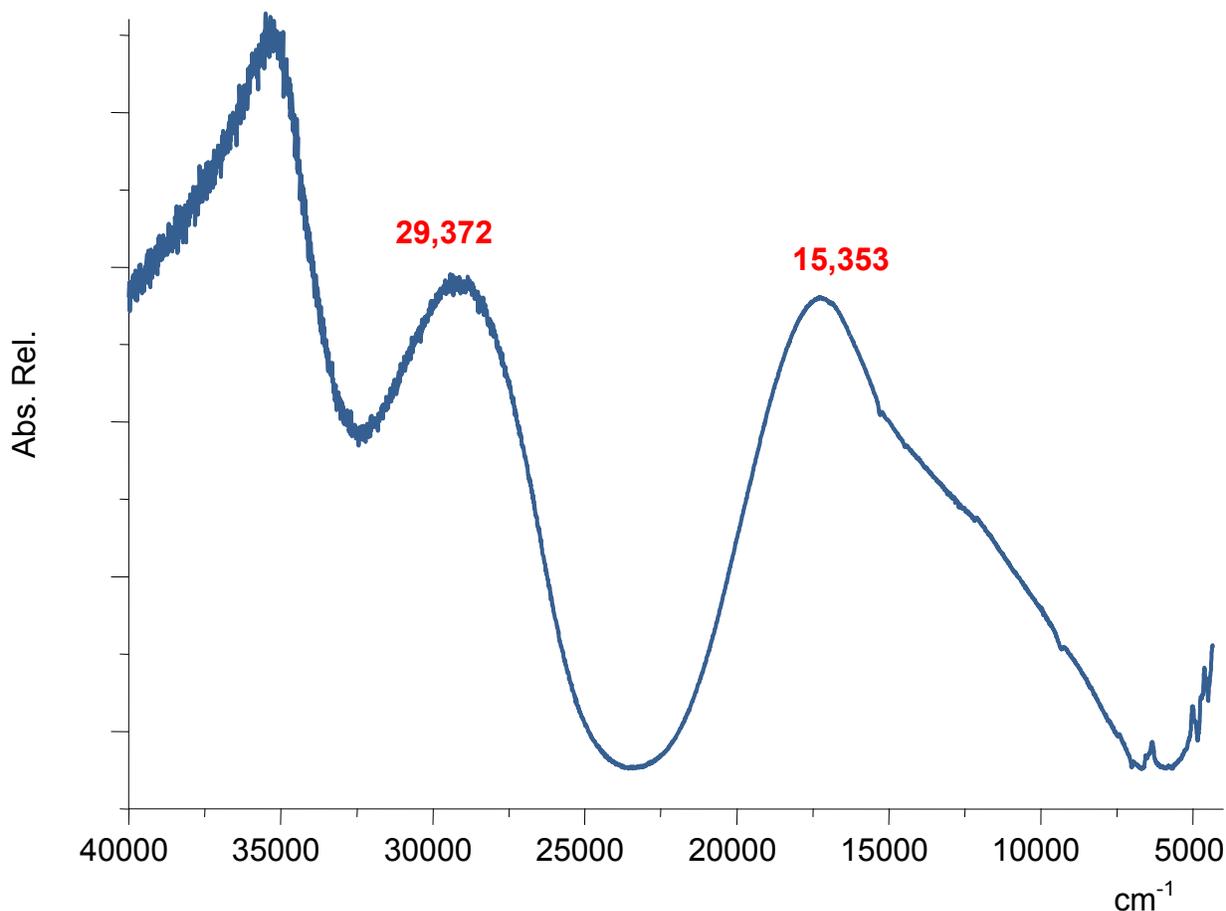


Figura 5. 54 Espectro de reflectancia difusa del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

**Termogravimetría**

El análisis termogravimétrico del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Figura 5.55), nos dice que la muestra es higroscópica, debido a la caída tan pronunciada que presenta el DTG. La primera pérdida de peso significativa equivale a perder el 5.17% y ocurre en el intervalo de  $107\text{ °C}$  a  $203\text{ °C}$ , lo que corresponde a la salida de una molécula de etanol. Entre  $203\text{ °C}$  y  $244\text{ °C}$  se observa la salida de dos moléculas de agua (4.19%), subsecuentemente ocurre la descomposición de un sulfato entre  $244\text{ °C}$  y  $301\text{ °C}$ , que se aproxima a la pérdida en peso del 9.6% del compuesto.

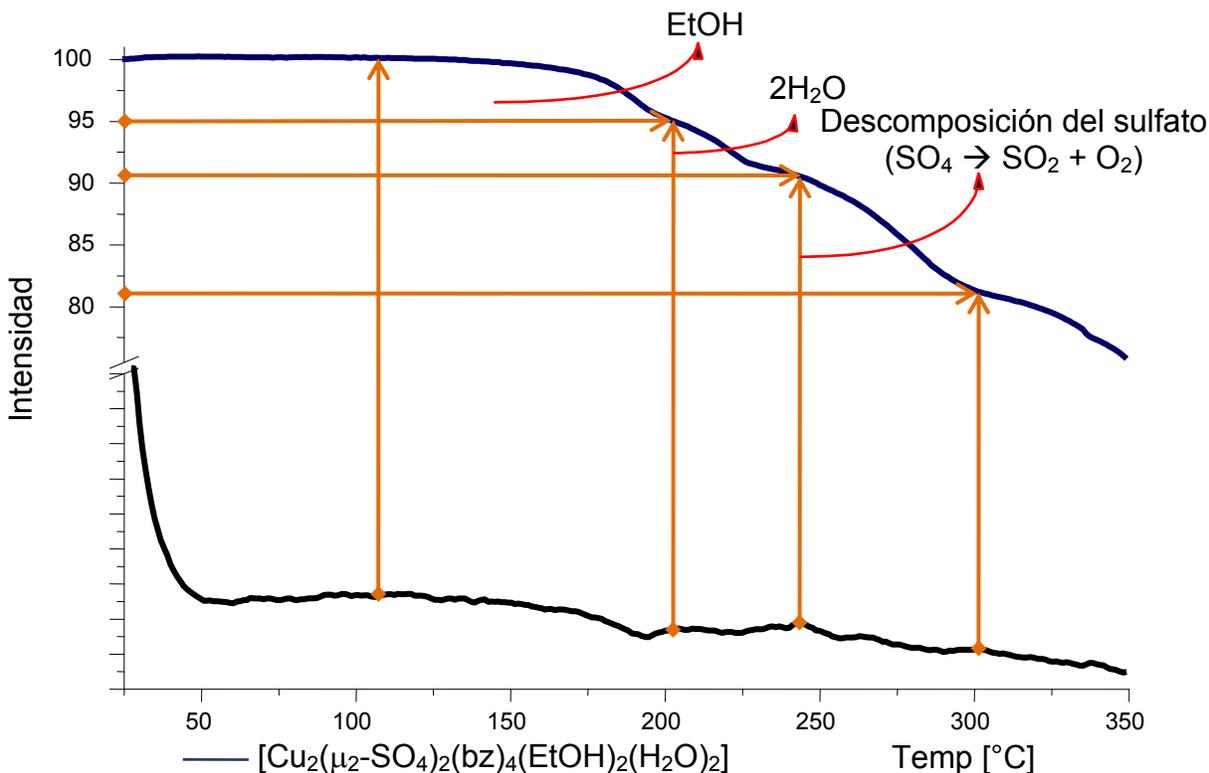


Figura 5. 55 TG y DTG del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

### Susceptibilidad magnética

Se determinó la susceptibilidad magnética del compuesto; para cada cobre(II) en condiciones normales de temperatura y presión, el momento magnético efectivo del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  es de 2.0 M.B. para un  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Espectro de resonancia paramagnética electrónica

El espectro de RPE del compuesto de cobre(II) se obtuvo a temperatura ambiente (Figura 5.56), en éste se observa un espectro axial con valores del tensor g en:  $g_{\parallel} = 2.283$  y  $g_{\perp} = 2.097$  y un desdoblamiento hiperfino en  $g_{\parallel}$  el desdoblamiento se asocia a una interacción entre el electrón desapareado y el núcleo del átomo metálico al que pertenece ( $\text{Cu}^{2+}$ ). El espín nuclear de un  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  es de 3/2, por lo que en el espectro de resonancia

paramagnética electrónica se observan tres de las cuatro señales esperadas, estas tiene una constante de acoplamiento de  $A = 180$  G.

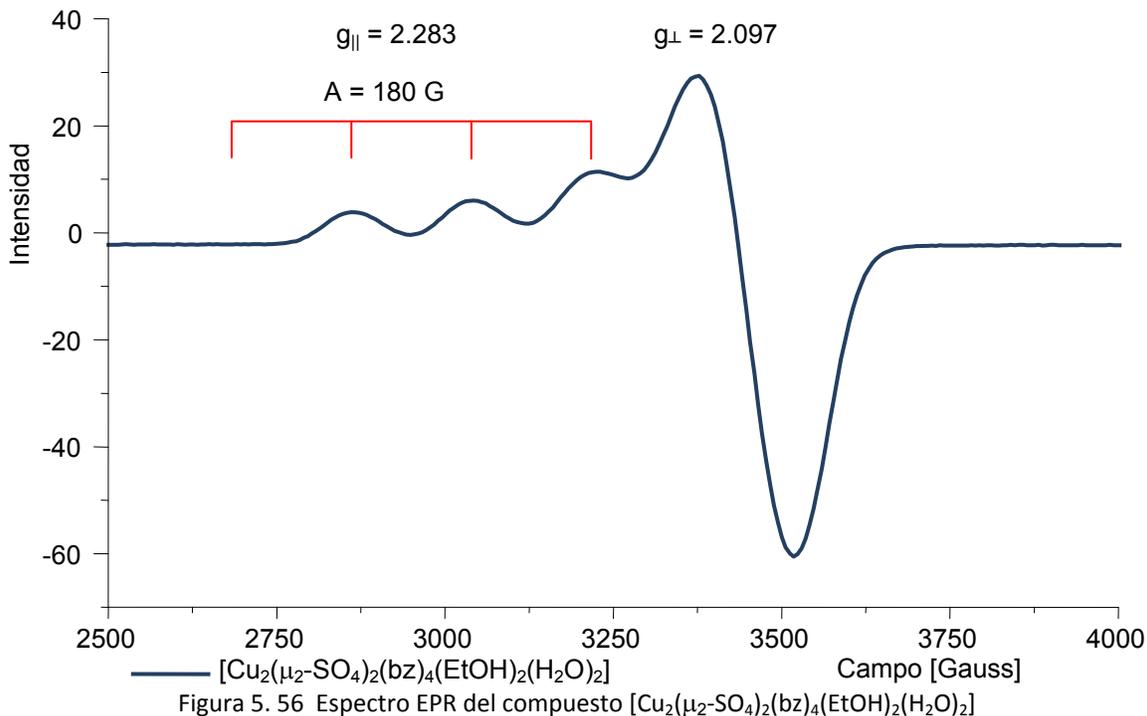


Figura 5. 56 Espectro EPR del compuesto  $[Cu_2(\mu_2-SO_4)_2(bz)_4(EtOH)_2(H_2O)_2]$

Como se propone una especie dinuclear, se hizo el experimento a campo alto en busca de una señal característica de estas especies. El resultado se muestra en la siguiente figura en esta se encontró una señal a 1,707 Gauss, por lo que el valor del tensor es  $g = 4.1333$ ; por lo que corrobora que se trata de una especie dimetálica (Figura 5.57).

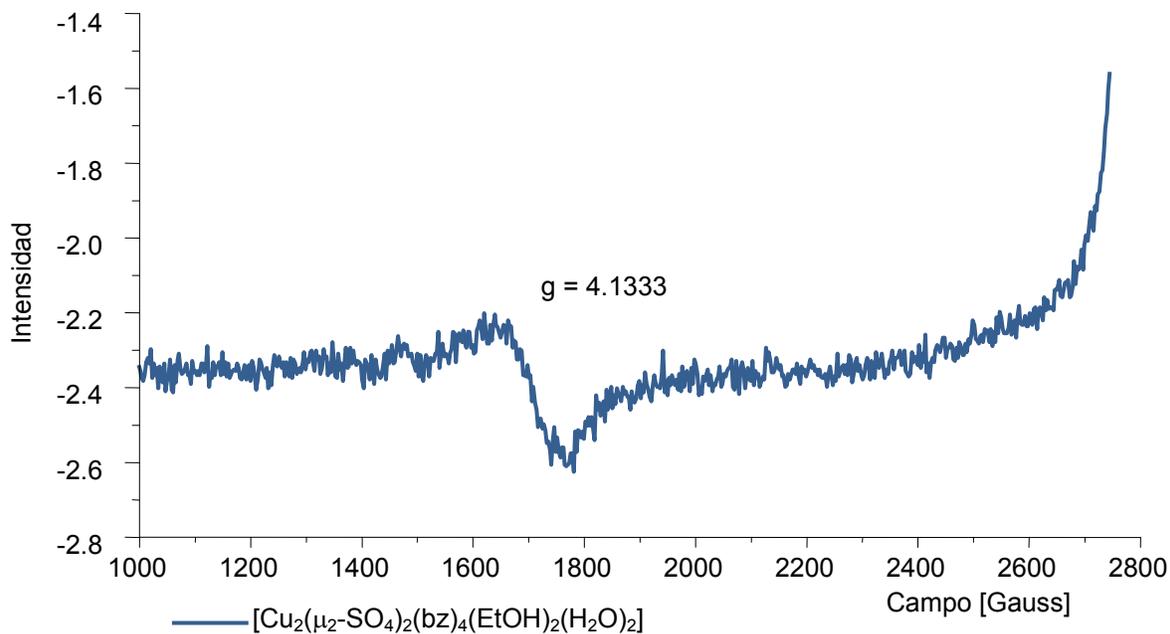


Figura 5. 57 Espectro de RPE de  $[Cu_2(\mu_2-SO_4)_2(bz)_4(EtOH)_2(H_2O)_2]$

### Propuesta

Analizando los resultados obtenidos para el compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , se propone que el compuesto presenta una estructura similar a la de su análogo de sulfato de níquel(II). Es un compuesto dinuclear en el que se presenta una geometría octaédrica en los centro metálicos; estos están unidos entre sí por medio de puentes sulfato. Cada uno de los cationes de cobre(II) tiene coordinado dos ligantes por medio del nitrógeno imidazólico, los demás grupos donadores alrededor del ion son átomos de oxígeno, provenientes de moléculas de agua, disolvente o del grupo sulfato. En la figura 5.58 se muestra la estructura propuesta para este compuesto, la cual se modeló por métodos empíricos con ayuda del programa HyperChem 8.00 pro.

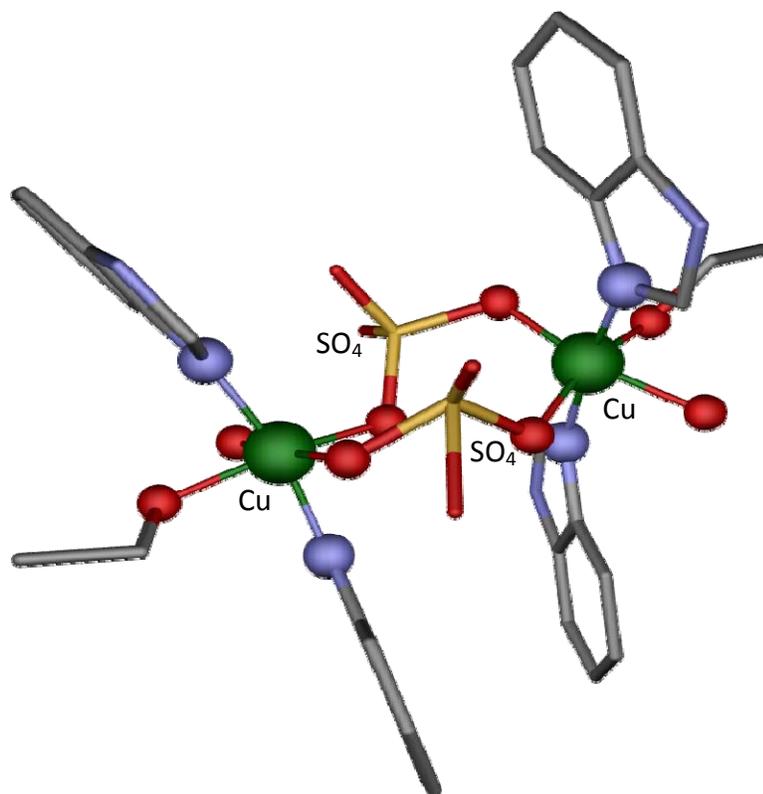


Figura 5. 58 Propuesta del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

## 5.5. Compuestos de zinc(II) y cadmio(II)

Se obtuvieron seis nuevos compuestos de coordinación a partir de los acetatos, nitratos y sulfatos de los metales zinc(II) y cadmio(II). A continuación se discuten los resultados de la caracterización de los compuestos mediante las técnicas analíticas, espectroscópicas y termogravimétricas.

### *Caracterización de los compuestos con acetato, de los metales zinc(II) y cadmio(II).*

La relación estequiométrica 2:1, en exceso de ligante es en la que se obtiene el mejor rendimiento. Con la sal de acetato de zinc(II), se obtuvo un compuesto monomérico,  $[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$ , mientras que con la sal de cadmio(II) se obtuvo un compuesto dinuclear,  $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_4(\text{AcO})_2]$ . A continuación se presentan los resultados de los análisis que se les hicieron.

### **Espectrometría de masas**

Los compuestos fueron parcialmente solubles en DMSO, lo que permitió realizar la técnica espectrométrica de masas (FAB<sup>+</sup>), la matriz que se empleó fue alcohol nitrobenílico; para el compuesto de zinc(II) se observó el fragmento  $[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{AcO})]^+$  en 359 (m/z) con una abundancia relativa del 14%. Así mismo se observó una señal muy poco intensa en 851 (m/z) que correspondería a la especie dinuclear.

Para cadmio se observó algunos fragmentos como  $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_2]^{+2}$ , en 299 (m/z), con una abundancia relativa del 17%;  $[\text{Cd}_2(\text{AcO})_2(\text{bz})_2]^{+2}$ : en 289 (m/z), con una abundancia relativa del 11%; por último  $[\text{Cd}(\text{bz})_2]^{+2}$ : en 175 (m/z) con una abundancia relativa del 21%.

### **Espectroscopía de infrarrojo**

Las bandas que corresponden a las vibraciones del acetato coordinado  $\nu_s(\text{COO}^-)$  y  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ , aparecen en ambos espectros, al calcular la diferencia entre ellas obtenemos un  $\Delta\nu$ , para el compuesto de zinc(II),  $\Delta\nu = 182 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al comportamiento del acetato como monodentado; para cadmio(II), la diferencia entre las vibraciones simétrica y asimétrica del ion acetato es de:  $\Delta\nu = 124 \text{ cm}^{-1}$ , valor que se encuentra en el intervalo donde el acetato se comporta como puente. Se puede concluir que el ligante se

coordina al ion metálico por medio del nitrógeno imidazólico. En la Figura 5.59 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto de cadmio(II).

Tabla 5. 23 Principales bandas de infrarrojo del compuesto obtenido a partir del acetato de los metales zinc (II) y cadmio (II).

<i>Compuesto</i>	$\nu(\text{cm}^{-1})$				
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
<i>bencimidazol</i>	1,619	1,587	1,272	-----	-----
$[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$	1,629	1,605	1,273	1,550	1,363
$[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$	1,610	1,585	1,278	1,549	1,425

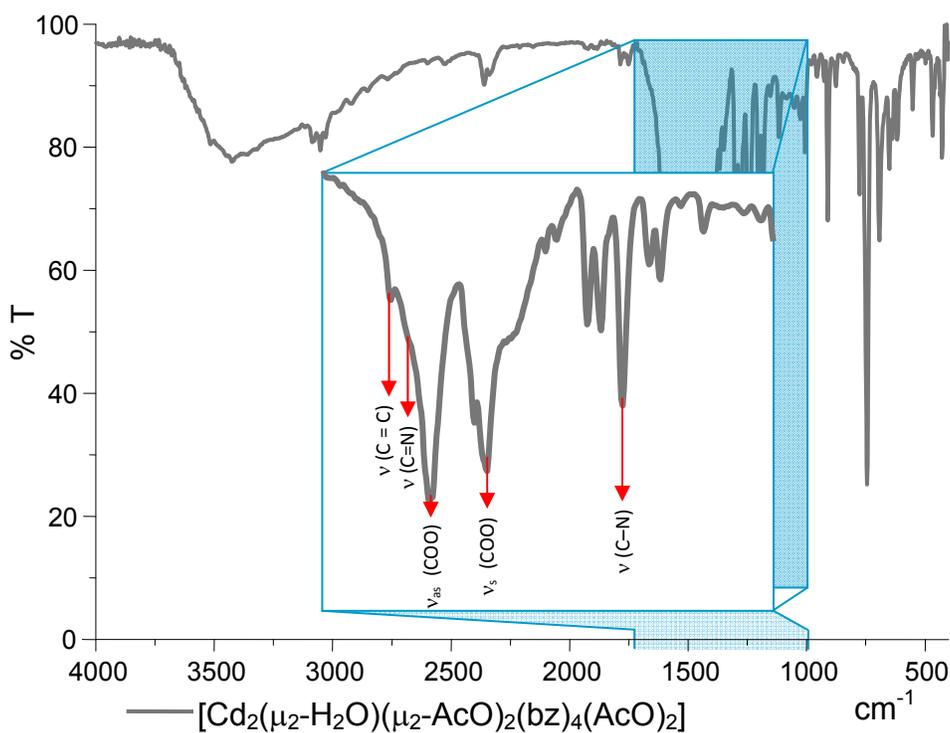


Figura 5. 59 Espectro de infrarrojo del compuesto cadmio

### Espectro de resonancia magnética nuclear

Para el compuesto  $[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$ , se pudo obtener su espectro de resonancia magnética nuclear. Sin embargo el compuesto de cadmio(II) no se obtuvo ya que no fue soluble. A continuación se discutirá lo observado en el espectro de RMN del compuesto de zinc(II).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  presenta más señales de las que se esperaban, debido a que el disolvente que se empleó es más coordinante que el ligante empleado, por lo que se ve que una parte de este se encuentra en estado libre.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 5.61) se observó las señales correspondientes al compuesto de coordinación, así como las del ligante libre (las cuales se muestran con un asterisco (\*)). Las señales correspondientes al compuesto de coordinación se desdoblan más, al igual que se desplazan a mayor energía, por ejemplo H2 se desplaza hasta 11.7 ppm, lo que nos indica que el ligante se está coordinando por medio de uno de los nitrógenos imidazólico. La señal correspondiente a H1 se asigna en 9.9 ppm esto se debe a que en la muestra está contaminada con disolvente (EtOH). En la región en la que se esperan las señales correspondientes al anillo aromático (8 a 6.8 ppm), se observan un conjunto que integran para 16 protones (Tabla 5.24).

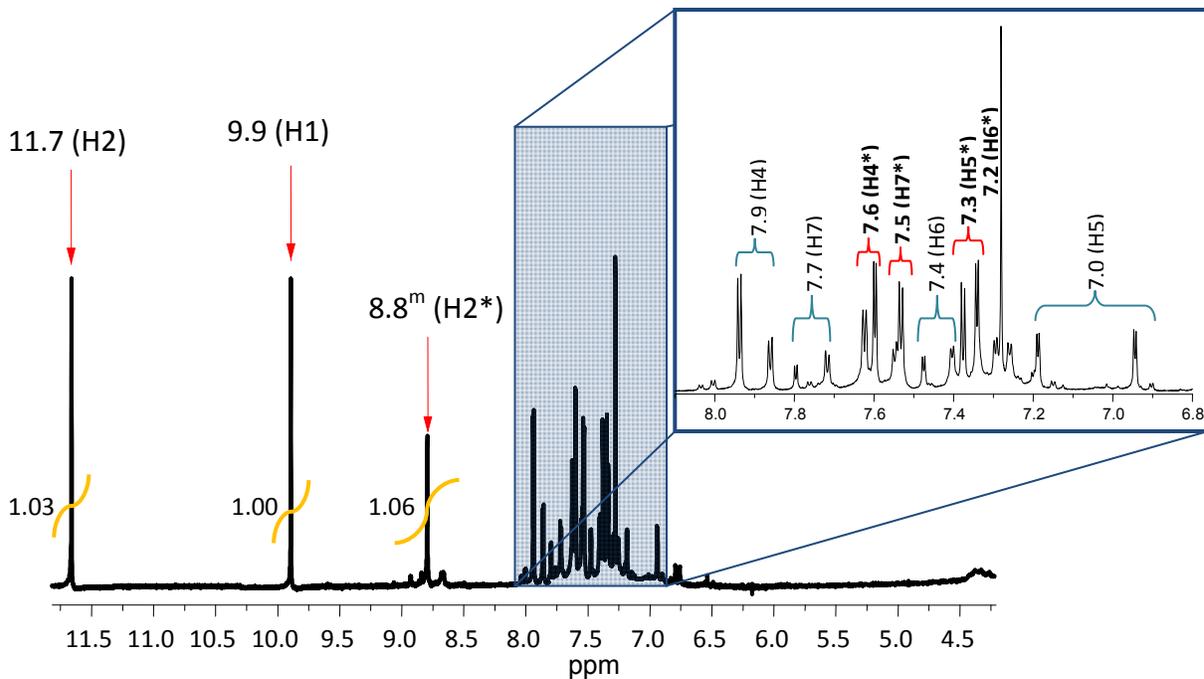
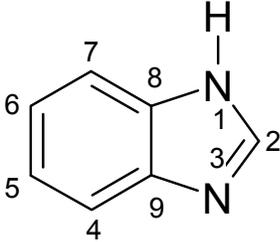


Figura 5. 60 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , del compuesto  $[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$

Tabla 5. 24 Desplazamientos químicos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del bencimidazol y [Zn(bz)<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub>], en DMSO-d<sub>6</sub>.

	bz ppm	#H/Int.	<u>Zn(bz)<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub></u>		J	<u>bz(*)</u>		J	
			ppm			ppm			
	1	12.4	1	s		9.9		9.9	
	2	8.2	1	s		8.8		11.7	
	4	7.6	2	dd		7.6	2.12 7.76	7.9	2.50 23.33
	5	7.2	2	dd		7.3	2.17 10.51	7.0	1.99 12.49
	6	7.2	2	dd		7.2	2.35 10.60	7.4	1.93 21.51
	7	7.6	2	dd		7.5	2.21 23.68	7.7	2.51 4.57

### Espectro de emisión (fluorescencia)

El estudio de la emisión de estos compuestos, consistió en analizar a que se debe este fenómeno, si al disolvente, al ligante, a la sal de cual proviene o es característica de la formación del compuesto. El espectro de emisión (fluorescencia) de del compuestos [Zn(bz)<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub>] (Figura 5.62), se aprecia un aumento considerable en la emisión con respecto al ligante, el disolvente y la sal de acetato de zinc(II), los máximos observados son: 400, 414, 440, 453, 470, 484 y 493. Solo por este experimento, se puede decir que el compuesto de Zn(II) posee el fenómeno de emisión (fluorescencia), suponemos que ocurre algo similar a lo observado en el ligante<sup>154</sup>, la formación de estados intermedios entre el ligante y el ion metálico (entre HOMO y LUMO), los cuales son los responsables del fenómeno.

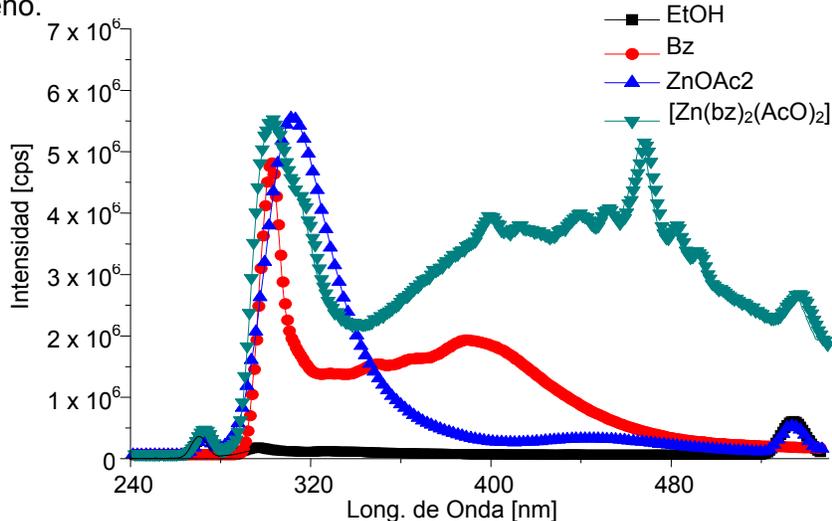


Figura 5. 61 Espectro de emisión (Fluorescencia) del compuesto [Zn(bz)<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub>].

En el caso de cadmio(II) sólo hay un máximo de emisión en 365 nm, que se encuentra en la región donde emite el ligante, la intensidad de esta radiación es menor (0.7 veces) a la que emite el ligante en estado libre, por lo que no se determina efecto alguno por la presencia del ion metálico. Por tanto, el compuesto de coordinación no presenta un fenómeno de fluorescencia propio. En la tabla 5.25, se resumen estas asignaciones para el compuesto de cadmio(II).

Tabla 5. 25 Datos del espectro de emisión del compuesto  $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_4(\text{AcO})_2]$ .

	EtOH	Cd(AcO)2	Bz	Comp. Cd
$\lambda_{\text{Absorción}}$	300nm	310nm	300nm	300nm
$\lambda_{\text{máx. Em}}$	330nm	340nm	400nm	365nm
CPS	12,233	25,214	233,409	165,649

### Propuesta

De acuerdo con los resultados observados, se propone que el ligante se coordina al átomo de zinc(II) por el nitrógeno imidazólico, de tal manera que la esfera de coordinación está integrada por dos ligantes y dos acetatos coordinados de forma monodentada, estabilizando una geometría tetraédrica alrededor del átomo metálico. En la figura 5.62 se muestra el compuesto modelado en el programa HyperChem 8.0 pro.

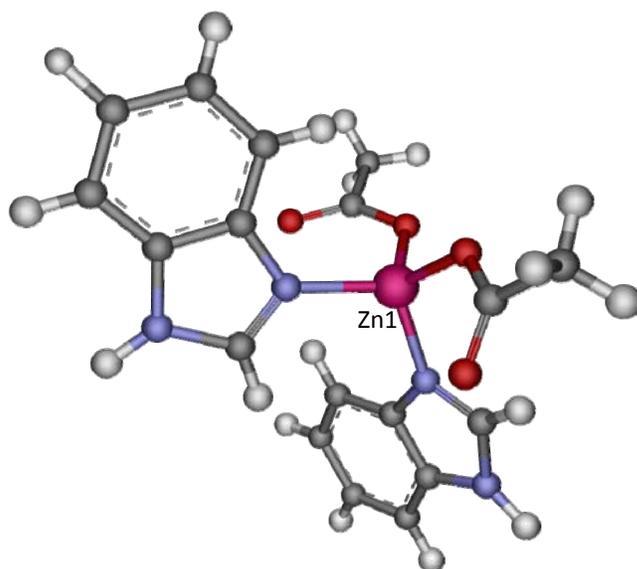


Figura 5. 62 Propuesta del compuesto  $[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$ .

Para el caso de cadmio(II) se propone que el compuesto presenta una estructura similar al de su análogo de cobalto(II) y níquel(II) (figura 5.64); Un compuesto dinuclear, en donde dos acetatos y una molécula de agua están haciendo la función de puente entre ambos centros metálicos; otros dos acetatos están enlazados de forma monodentada y finalmente dos ligantes coordinados a cada átomo de cadmio(II), de tal forma que la geometría de cada centro metálico es de un octaedro.

En la literatura se puede observar compuestos que presentan esta misma estructura con los iones de manganeso, hierro y cobre con un gran número de ligantes<sup>173</sup>. Para los metales de configuración electrónica  $d^{10}$ , se ha propuesto que generan geometrías similares a las que presenta el cobalto(II)<sup>174</sup>, de igual forma el espectro de masas corrobora que la muestra del compuesto de acetato de cadmio(II), aparecen fragmentos de un mayor peso molecular que aseguran la existencia de una especie dinuclear.

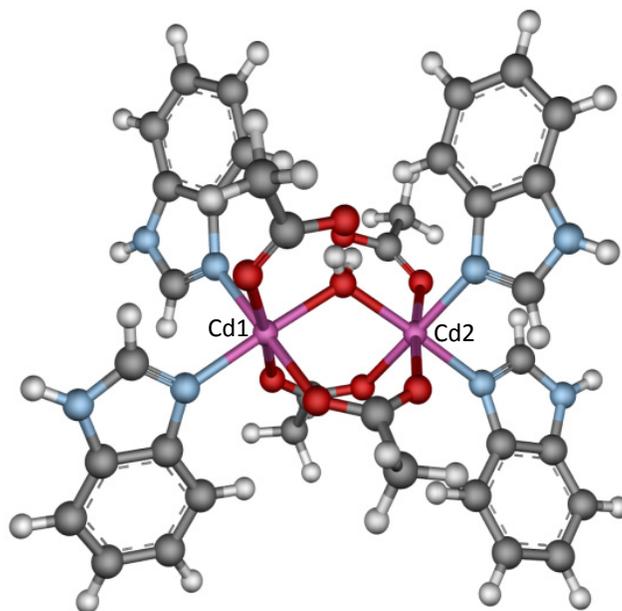


Figura 5. 63 Propuesta del compuesto  $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_4(\text{AcO})_2]$ .

## ***Caracterización de los compuestos con nitrato, de los metales zinc(II) y cadmio(II).***

Ambos compuestos se obtuvieron con la misma relación estequiométrica (1:2 metal – ligante). En el caso de zinc(II) se obtiene una mezcla de compuestos, sin embargo el que se obtiene mayoritariamente tiene la fórmula mínima  $[Zn(bz)_2]$ ; mientras que con cadmio(II) se obtiene un único producto, el compuesto de coordinación en cuestión es  $[Cd(bz)_3(NO_3)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ .

### **Conductividad eléctrica**

Se determinó la conductividad eléctrica de los compuestos con nitratos para determinar si los contraiones se encuentran dentro o fuera de la esfera de coordinación. El compuesto de cadmio(II) no conduce la corriente eléctrica; mientras que para el compuesto  $[Zn(bz)_2]$ , se obtuvo una conductividad de  $185.7 \mu S/cm$ , lo cual indica que el compuesto de coordinación se comporta como un electrolito 2:1 por tanto, los nitratos están fuera de la esfera de coordinación.

### **Espectrometría de masas**

Los compuestos fueron parcialmente solubles en DMSO, lo que permitió realizar la técnica espectrométrica de masas; la matriz de referencia empleada fue el alcohol nitrobenzílico. Para el compuesto de zinc(II) se observó el ion de la especie  $[Zn(bz)_2]^{+2}$  en 150 (m/z) con una abundancia relativa del 12%; también se logra obtener otros fragmentos de mayor peso molecular, lo cual nos dice que puede tratarse de un compuesto polimérico.

Para el compuesto de nitrato de cadmio(II) se observan diferentes fragmentos del patrón, por ejemplo:  $[Cd(bz)_3(NO_3)]^+$  en 530 (m/z) con una abundancia del 100%;  $[Cd(bz)_3(NO_3)]^+$  en 412 (m/z) con una abundancia del 34%;  $[Cd(bz)(NO_3)]^+$  en 294 (m/z) con una abundancia de 32%; y  $[Cd(bz)(H_2O)_2]^{+2}$  en 134 (m/z) con una abundancia del 10%.

### **Espectroscopía de infrarrojo**

Los espectros de infrarrojo son muy distintos entre sí; para  $[Zn(bz)_2]_n$  (Figura 5.64), se observa una disminución considerable en la vibración de  $\nu(N-H)$ , la cual se encuentra en  $3,150 \text{ cm}^{-1}$  en el ligante, indicando que el benzimidazol se desprotona en el transcurso de la reacción. También se observa un desplazamiento hacia menor energía de las bandas

correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1,610 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1,585 \text{ cm}^{-1}$ ; mientras que la vibración de la banda de  $\nu(\text{C}-\text{N})$  se desplaza a mayor energía ( $1,281 \text{ cm}^{-1}$ ). Lo que nos indica que el ligante se coordina al átomo de zinc(II) por medio de uno de los nitrógenos del heterociclo, mientras que el otro nitrógeno del ligante atrae con mayor fuerza la densidad electrónica del protón volviéndolo más ácido.

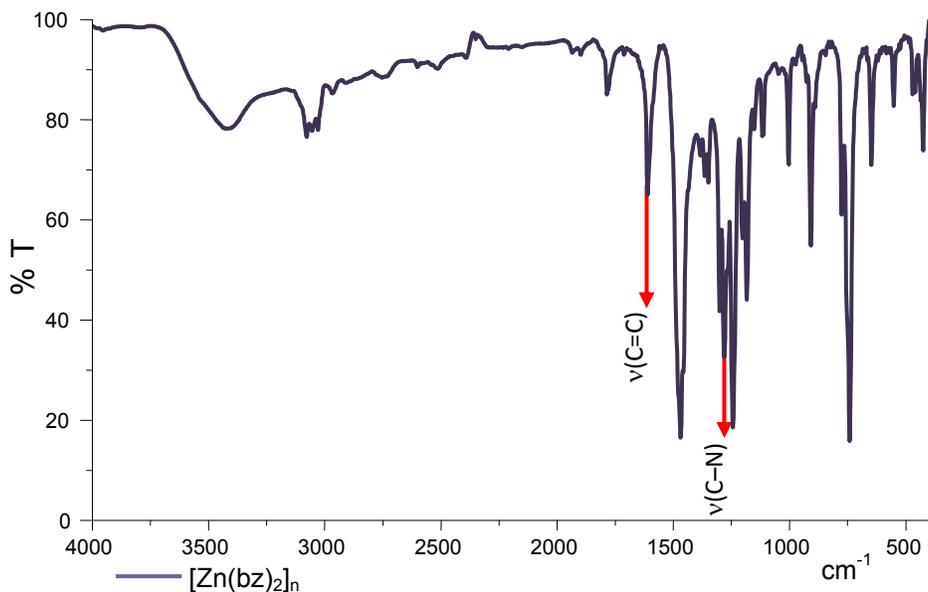


Figura 5. 64 Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Zn}(\text{bz})_2]_n$ .

En el espectro del compuesto de cadmio,  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}-\text{N})$  se comportan de igual forma que los compuestos descritos con anterioridad para cobalto(II), níquel(II) y cobre(II) (Figura 5.65).

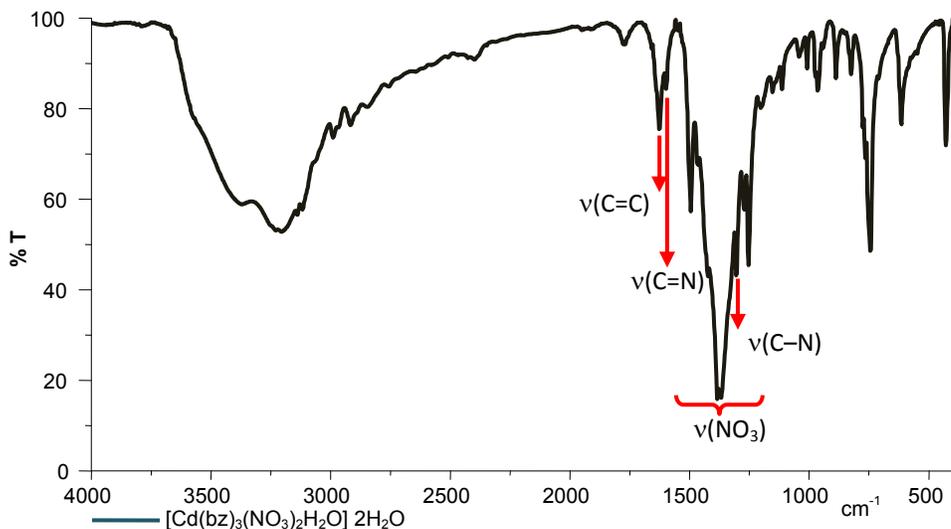


Figura 5. 65 Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Las bandas correspondientes a la vibración del grupo nitrato coordinado,  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , son definidas y conforman un conjunto de señales que se encuentran en:  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1,493 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,462 \text{ cm}^{-1}$  y  $1,422 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NO}_3) = 1,383 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1,367 \text{ cm}^{-1}$  y  $1,303 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{N-O}) = 1,041 \text{ cm}^{-1}$  y  $1,008 \text{ cm}^{-1}$ , a partir de la diferencia entre  $\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}$  se obtiene un  $\Delta\nu$  que es de  $190 \text{ cm}^{-1}$ ; lo que indica que el ion nitrato se coordina al centro metálico de forma monodentada.

En el compuesto  $[\text{Zn}(\text{bz})_2]_n$ , en la región donde se esperaba observar las vibraciones del grupo nitrato, no hay señales lo suficientemente intensas para poder asignar alguna vibración correspondiente a esta especie, por lo que esta técnica no arroja evidencia experimental que el grupo nitrato se encuentre en el compuesto (tabla 5.26).

Tabla 5. 26 Datos del espectro de infrarrojo de los compuestos con sales nitrato.

C o m p u e s t o	$\nu(\text{cm}^{-1})$						
	(C = C)	(C = N)	(C—N)	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	(NO <sub>3</sub> )	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	(N—O)
bencimidazol	1,619	1,587	1,272	-----	-----		
$[\text{Zn}(\text{bz})_2]_n$	1,610	1,585	1,280	-----	-----	-----	-----
$[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,625	1,598	1,271	1,462	1,383	1,367	1,041

### Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TG) de  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , muestra dos pérdidas en peso (entre 55 y 99 °C) correspondientes a las moléculas de agua que están fuera de la esfera de coordinación, entre 120 y 228 °C tenemos otra pérdida en peso, equivalente a una molécula de agua y a la descomposición de un nitrato; finalmente a la temperatura de 228 °C, se observa que continúa el descenso en peso de la muestra y la derivada del termograma (DTG) nos indica que comienza otro proceso de descomposición de la muestra (entre 228 y 350 °C). Al evaluar el porcentaje en peso que se perdió se determinó que equivale al peso de la descomposición de un nitrato. En la figura 5.66, se muestra el termograma obtenido para el compuesto  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

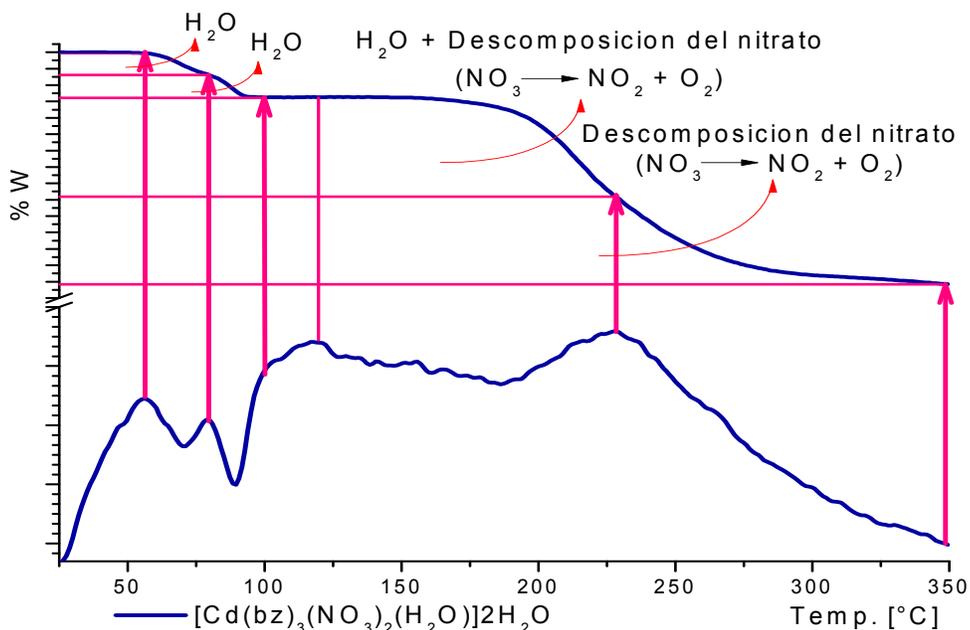


Figura 5. 66 Termograma del compuesto  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Para el compuesto de nitrato de zinc(II), en el intervalo que se efectuó el experimento (entre 93 y 350 °C) no arroja suficiente información, ya que solo se observa una la perdida de una molécula de agua de hidratación (entre 25 y 93 °C). La curva del termograma desciende muy lentamente y no se logra observar una descomposición del compuesto (Figura. 5.67).

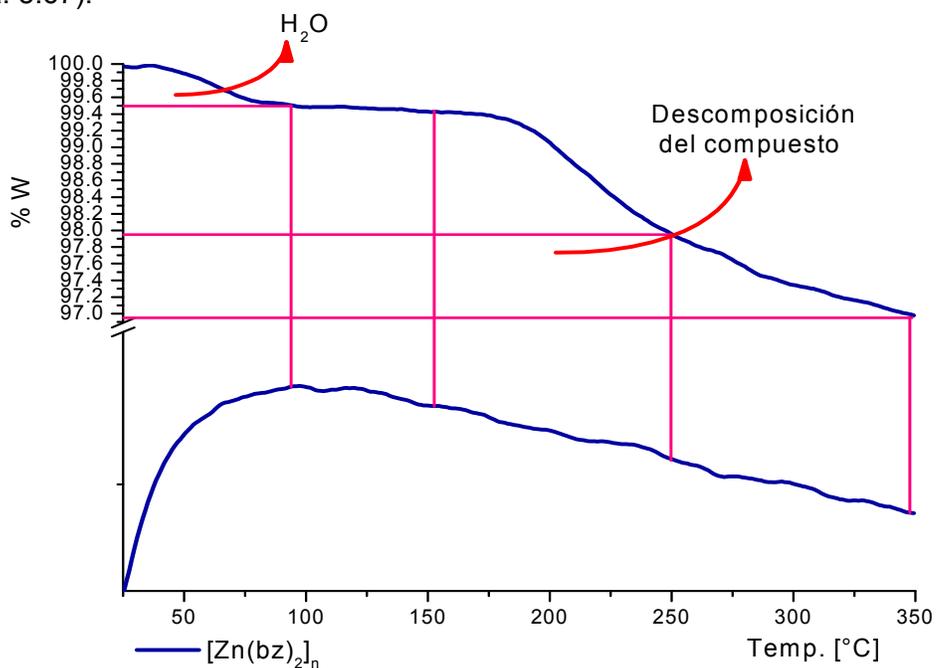


Figura 5. 67 Termograma del compuesto  $[\text{Zn}(\text{bz})_2]_n$ .

**Espectro de emisión (fluorescencia)**

El análisis del espectro de emisión del compuesto de zinc(II), presenta un máximo de emisión en 300 nm el cual es 4.52 veces mayor al máximo de absorción del ligante, y 9.71 veces mayor al máximo de emisión del ligante; la longitud de excitación ( $\lambda_{abs.} = 270$  nm) indica que el compuesto tiene emisión independiente de la emisión que presenta el ligante en el mismo disolvente (Figura 5.68).

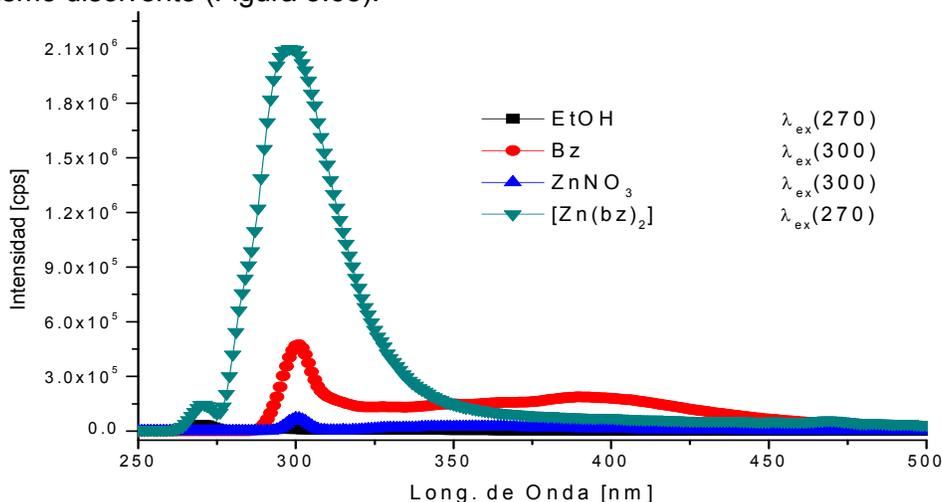


Figura 5. 68 Espectro de emisión del compuesto  $[Zn(bz)_2]_n$

Por el contrario, el compuesto de coordinación  $[Cd(bz)_3(NO_3)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ , no presenta una emisión significativa. En la siguiente figura 5.69, se muestran los espectros de emisión del compuesto  $[Cd(bz)_3(NO_3)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ ; comparando su emisión contra la del ligante, el disolvente y la sal de la cual proviene.

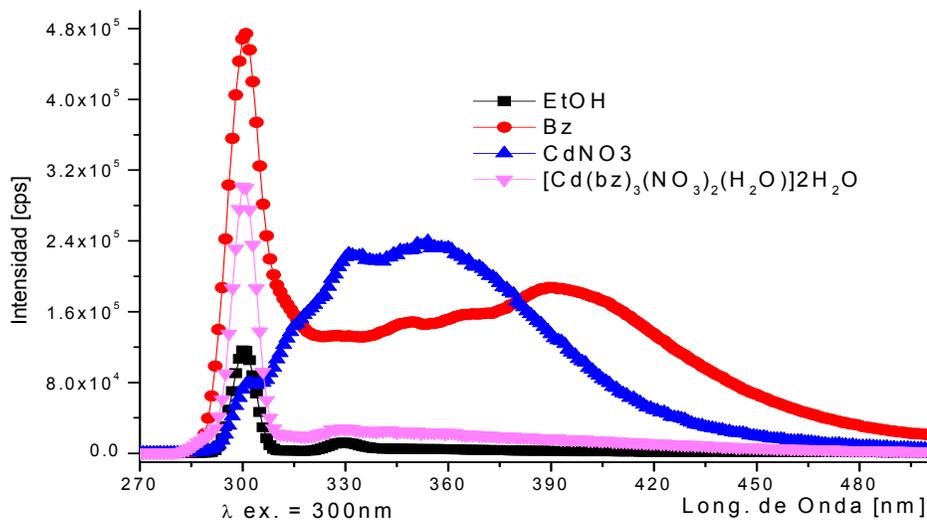


Figura 5. 69 Espectro de emisión del compuesto  $[Cd(bz)_3(NO_3)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$

### Propuesta

Analizando los resultados obtenidos para el compuesto  $[Zn(bz)_2]_n$ , se propone que el compuesto presenta una estructura tetraédrica, en la cual solo el benzimidazol está coordinado, el ligante se desprotonó, por lo que cada molécula de benzimidazol funciona como puente uniendo a dos átomos de zinc(II) a través de ambos nitrógenos imidazólicos, de tal manera que se forma un compuesto polimérico; este compuesto se propone conforme a lo observado en la literatura. Donde se ha informado de compuestos poliméricos de cobalto(II) y cobre(II), con este ligante<sup>175</sup>. En la figura 5.70 se muestra la estructura propuesta para el compuesto  $[Zn(bz)_2]_n$  modelado en el programa HyperChem 8.0 pro.

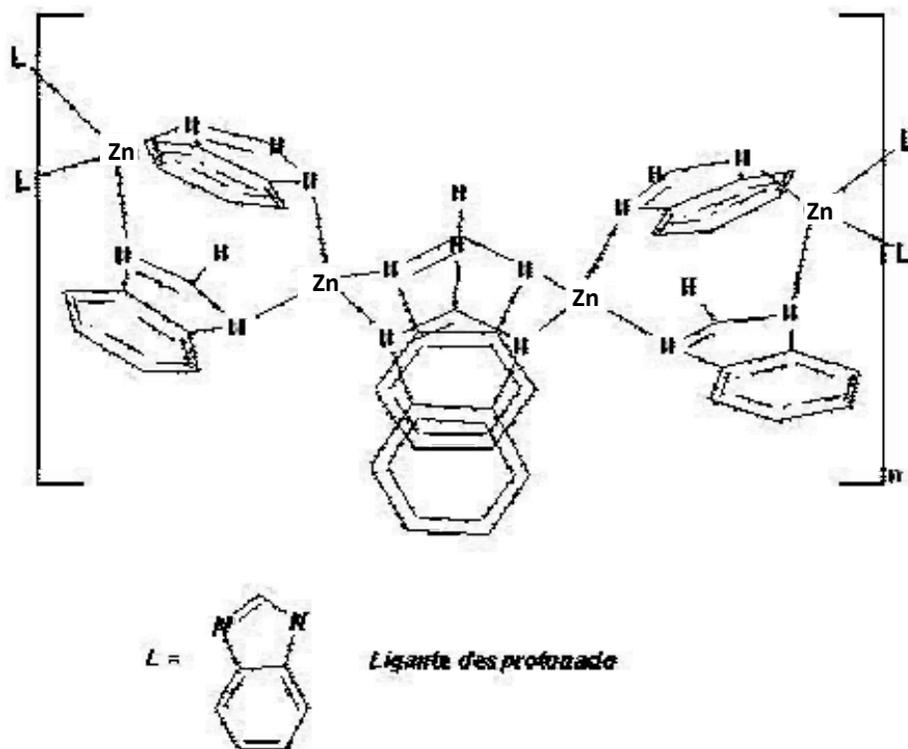


Figura 5. 70 Propuesta del compuesto  $[Zn(bz)_2]_n$ .

Para el compuesto  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se propone que el ligante se coordina por el nitrógeno imidazólico con el átomo de cadmio, en la esfera de coordinación se encuentran tres moléculas de ligante, dos nitratos coordinados de forma monodentada y finalmente una molécula de agua, la cual complementa los seis ligantes que conforman la especie octaédrica; fuera de la esfera se encuentran una molécula de agua. En la figura 5.71 se muestra la estructura propuesta para el compuesto  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , dibujado y modelado por métodos empíricos con ayuda del programa HyperChem 8.00 pro.

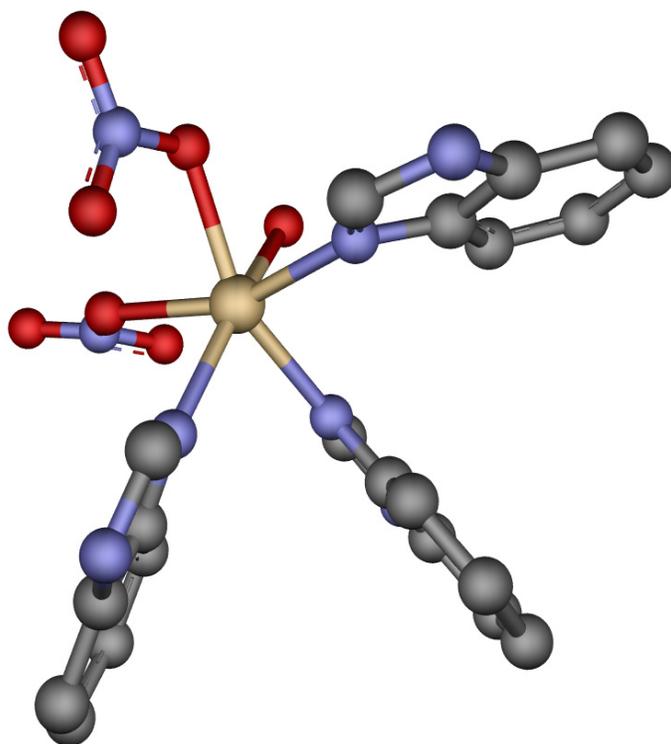


Figura 5. 71 Propuesta del compuesto  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### ***Caracterización de los compuestos con sulfato, de los metales zinc(II) y cadmio(II).***

En ambos metales la única estequiometría en la que se obtiene un compuesto de coordinación es 1:2 metal–ligante. En ambos casos se propone que el compuesto es un polinuclear con una fórmula  $[M_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_x]$  ( $M = \text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $x =$  ocho (en el compuesto de zinc(II)), ó dos (en el caso de cadmio(II)) con una geometría octaédrica y tetraédrica respectivamente.

#### **Espectrometría de masas**

Los compuestos se solubilizan en DMSO, mientras que el alcohol nitro bencílico fue empleado como patron de referencia (matriz); tanto el compuesto de sulfato de zinc(II) como el compuesto de sulfato de cadmio(II) presenta un patrón de fragmentación de la especie  $[M_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_x]$ ; en la tabla 5.27 se muestra el patrón de fragmentación.

Tabla 5. 27 Patron de fragmentacion de los compuestos polinucleares.

	Fragmento (m/z)	Abundancia Relativa
$[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	671	25%
$[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$	639	65%
$[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)]^{+2}$	608	18%
$[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$	607	30%
$[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})_2]^{+2}$	553	84%
$[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{SO}_4)(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$	539	42%
$[\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	461	82%
$[\text{Zn}_3(\text{SO}_4)_2(\text{bz})_3(\text{EtOH})]^{+2}$	391	76%

#### **Espectroscopía de infrarrojo**

En el espectro de infrarrojo, para ambos compuestos, las bandas correspondientes a la vibración del grupo sulfato coordinado del compuesto, son definidas y conforman un conjunto de señales características, éstas se muestran en la tabla 5.28. A diferencia de

los aniones nitrato y acetato, con este contraion se observa una banda característica de sulfato tipo puente,  $\nu(M-SO_4-M)$ , esta señal se encuentra entre 625 y 615  $cm^{-1}$ , la cual se aprecia en ambos compuestos. En la figura 5.72 se ilustra uno de los espectros de infrarrojo de los compuestos de coordinación obtenidos a partir de la sal de sulfato.

Tabla 5. 28 Datos del espectro de infrarrojo de los compuestos con sales sulfato.

COMPUESTO	$\nu(cm^{-1})$				
	(C=C)	(C=N)	(C-N)	(O <sub>3</sub> S-O-M)	(M-SO <sub>4</sub> -M)
bencimidazol	1619	1587	1272	-----	-----
$[Zn_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_8]$	1627	1601	1279	1119, 1105, 1028, 982	620
$[Cd_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_2]$	1621	1599	1271	1144, 1116, 1051, 965	619

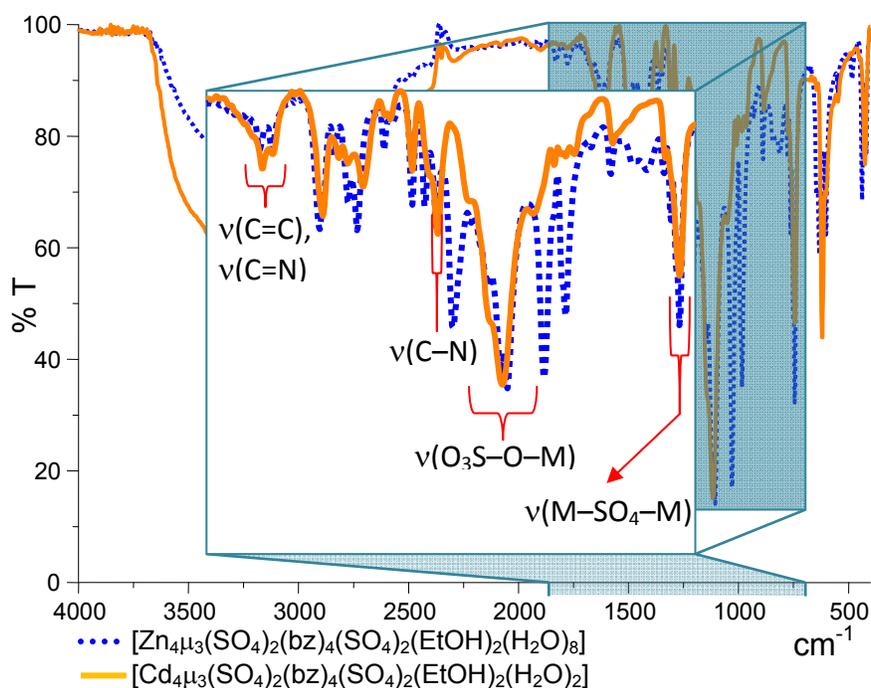


Figura 5. 72 Comparación entre los espectros de infrarrojo, mostrando la similitud en la coordinación del ligante en los compuestos de coordinación de zinc(II) y cadmio(II).

### Espectro de resonancia magnética nuclear

Al compuesto de  $[Zn_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_8]$ , se le hizo el estudio de resonancia magnética nuclear empleando DMSO-d<sub>6</sub> como disolvente. En el espectro de

protón se observan cuatro señales, pertenecientes a los diferentes tipos de protón; En la figura 5.73, se presentan los valores de desplazamiento químico de  $^1\text{H}$ ; el cambio más significativo en el cambio de desplazamiento de H1, de 1 ppm a mayor campo, lo cual nos dice que este protón es más ácido, el otro desplazamiento significativo se observa en H2 lo que nos dice que el ligante se está coordinando al átomo metálico mediante el nitrógeno imidazólico.

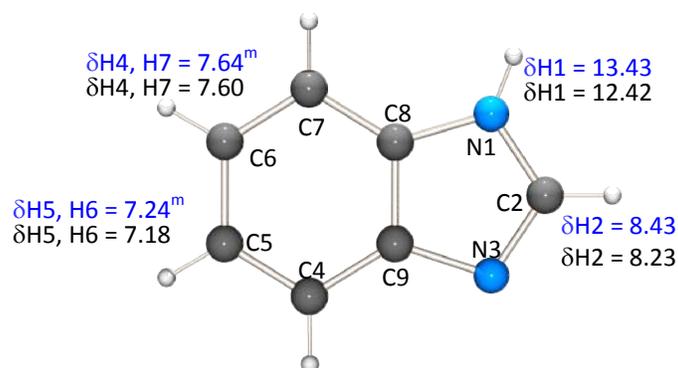


Figura 5. 73 Comparación en los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  en DMSO- $d_6$ , (de arriba hacia abajo) del compuesto  $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]$  y el ligante (bencimidazol)

Al compuesto de  $[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , se le hizo el estudio de resonancia magnética nuclear empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. En el espectro de protón se observan cuatro señales, sin embargo la señal correspondiente al protón unido al heteroátomo (H1) no se observa. En el espectro de  $^{13}\text{C}$  se observan las señales para cada carbono. Prácticamente hay un pequeño cambio en las señales, los desplazamiento más significativos son en los C2, C8 y C9 lo cual nos indica que el ligante se está coordinando al átomo de cadmio(II), por medio del nitrógeno imidazólico (Figura 5.74).

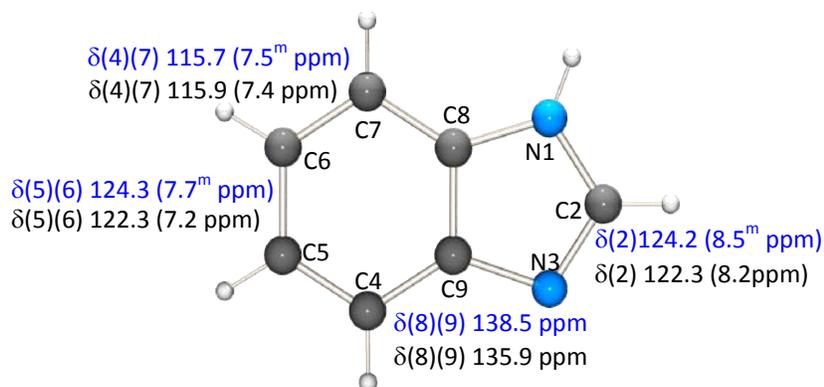


Figura 5. 74 Comparación en los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$ , (de arriba hacia abajo) del compuesto  $[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  y el bencimidazol.

**Termogravimetría**

En el termograma para el compuesto  $[Zn_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_8]$ , sólo se observa un cambio en la pendiente del TG, ésta comienza en 178 °C y termina a la temperatura de 350 °C. Este abatimiento equivale a perder el 10.9% en peso (tabla 5.29). Equivalente a perder una y media moléculas de agua y la descomposición de un ligante.

Tabla 5. 29 Datos del espectro de infrarrojo de los compuestos con sales sulfato.

Compuesto	Especie Perdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo Temp. (°C)
$[Zn_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_8]$	$1\frac{1}{2}H_2O$ bz	143.5	145 (10.9%)	178 – 350

El análisis termogravimétrico (TG) de  $[Cd_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_2]$ , muestra cinco pérdidas en peso correspondientes a dos moléculas de disolvente y una molécula de agua (entre 25 °C y 145 °C), la descomposición de dos ligante (entre 173 °C y 289 °C) y la descomposición de un sulfato entre 289 °C y 350 °C; estos cambios se observan en la siguiente figura (5.75).

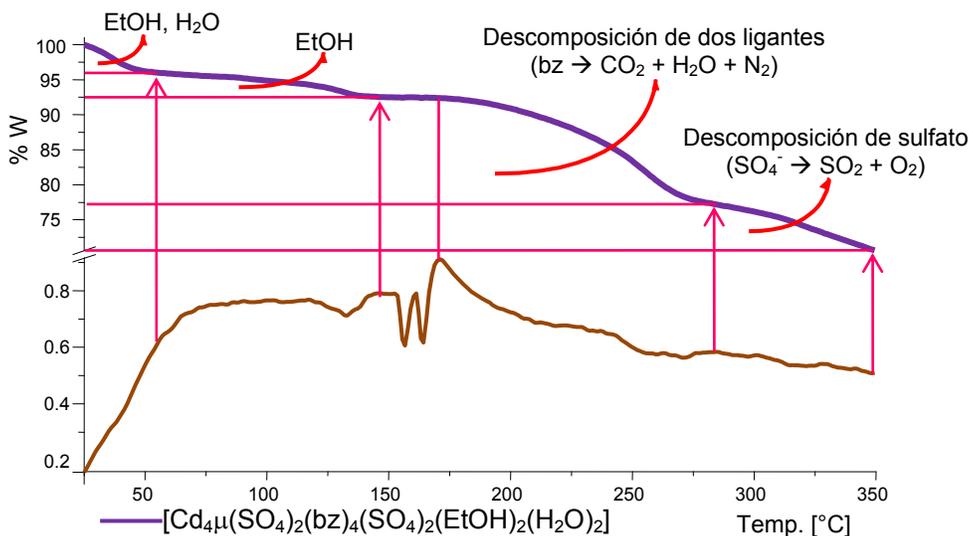


Figura 5. 75 Termograma del compuesto  $[Cd_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_2]$ .

Las primeras moléculas en desprenderse son las del disolvente que son moléculas más volátiles y que están enlazadas con menor fuerza dentro de la esfera de coordinación, el intervalo en que se desprenden se muestran en la siguiente tabla (5.30). Entre 146 y

170.4 °C se observan dos cambios en el DTG, uno de ellos está implicado en el cambio de fase del ligante<sup>155</sup>, posteriormente entre 170.4 °C y 283 °C se pierde el 15.28% en peso, éste es equivalente al peso de dos moléculas de ligante. Finalmente en el intervalo que existe entre 283.5 a 349.5 °C se desprende un sulfato, lo cual muestra que especies están más fuertemente unidas al ion metálico.

Tabla 5. 30 Datos del espectro de infrarrojo de los compuestos con sales sulfato.

COMPUESTO	Especie Perdida	Pérdida en peso Calculada (g/mol)	Pérdida en peso Experimental (g/mol)	Intervalo Temp. (°C)
[Cd <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (bz) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	EtOH H <sub>2</sub> O	63	57.1(4.08%)	25 – 54
	EtOH	45	47.8(3.41%)	178 – 146
	2 Bz	236	231.9(16.5%)	170 – 283
	SO <sub>4</sub>	96	93.8(6.7%)	283 – 350

Al terminar el experimento, se obtuvo el espectro de infrarrojo de la muestra que se empleó en el análisis térmico. El resultado se muestra en la tabla 5.31, en esta tabla se comparan los espectros de infrarrojo de las muestras empleadas en el análisis térmico contra los que se usaron en la discusión de la técnica de infrarrojo. Se puede apreciar que no hubo un desplazamiento significativo en las señales  $\nu(\text{C} = \text{C})$  y  $\nu(\text{C} = \text{N})$ , sin embargo éstas se hicieron más anchas en especial las vibraciones correspondientes al ion sulfato; de los valores de estas señales se puede deducir que el ion sulfato se comporta de manera monodentada.

Tabla 5. 31 Datos del espectro de infrarrojo de los compuestos con sales de nitrato.

COMPUESTO	$\nu(\text{cm}^{-1})$					
	(C=C)	(C=N)	(C—N)	(O <sub>3</sub> S—O—M)	(M—SO <sub>4</sub> —M)	
[Zn <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (bz) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ]		1627	1601	1279	1119, 1105, 1028, 982	620
	C TG	1624	1595	1274	1143, 1098	-----
[Cd <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (bz) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]		1621	1599	1271	1144, 1116, 1051, 965	619
	C TG	1610	1585	1266	1081, 1029	-----

C TG – Compuesto después de realizar la termogravimetría

**Espectro de emisión (fluorescencia)**

El análisis del espectro de emisión, para el compuesto  $[Zn_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_8]$  cuando se excita a 220 nm (A), emite en 300 nm, esta emisión es compuesta en el que se observan por lo menos dos máximos, lo cual se puede decir que hay niveles intermedios que se forman en el compuesto de coordinación. Es interesante que la intensidad de esta señal es 242 veces mayor que la del ligante, por la región en la que fluoresce podría tener aplicaciones prácticas como sonda o medio de contraste. Cuando la excitación de las muestras es a 300 nm (en la región donde emite el ligante libre), el compuesto de coordinación no presenta de manera significativa el fenómeno de fluorescencia (Figura 5.76).

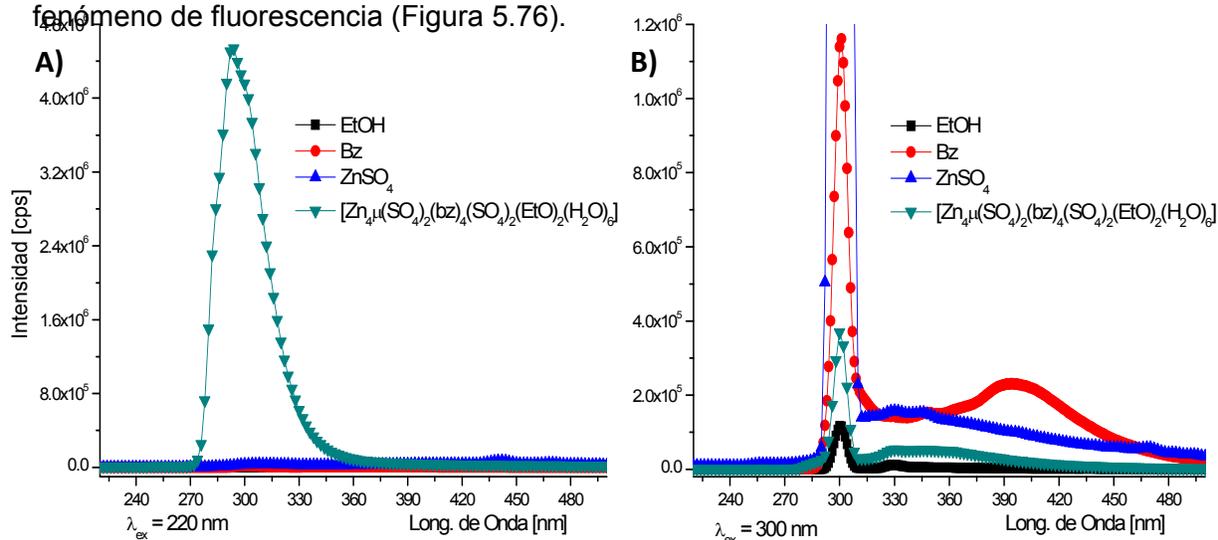


Figura 5. 76 Espectro de emisión de los compuesto  $[Zn_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_8]$

Por el contrario, el compuesto con sulfato de cadmio (figura 5.77), no presenta una emisión significativa.

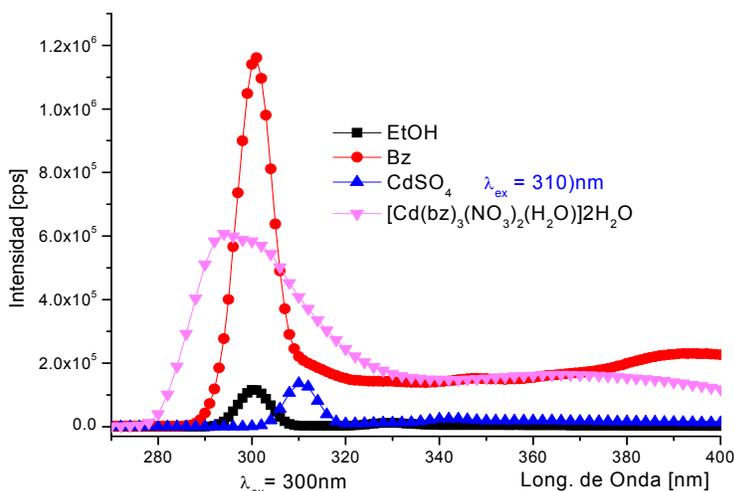


Figura 5. 77 Espectro de emisión de los compuesto  $[Cd_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_2]$

### Propuestas

Analizando los resultados obtenidos para el compuesto  $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]$ , se propone que el compuesto presenta una estructura similar a la de su análogo de sulfato de cobalto(II). Es un compuesto tetranuclear en el que se presenta una geometría octaédrica en todos los centros metálicos; éstos están unidos entre sí por medio de puentes sulfato. Cada uno de los átomos de zinc(II) tiene coordinado un ligante por medio del nitrógeno imidazólico, el resto de los átomos donadores en torno del ion metálico son oxígenos, provenientes de moléculas de agua, disolvente o del sulfato. En la figura 5.78 se muestra la estructura propuesta para el compuesto de sulfato de zinc(II) haciendo uso del programa HyperChem 8.0 pro.

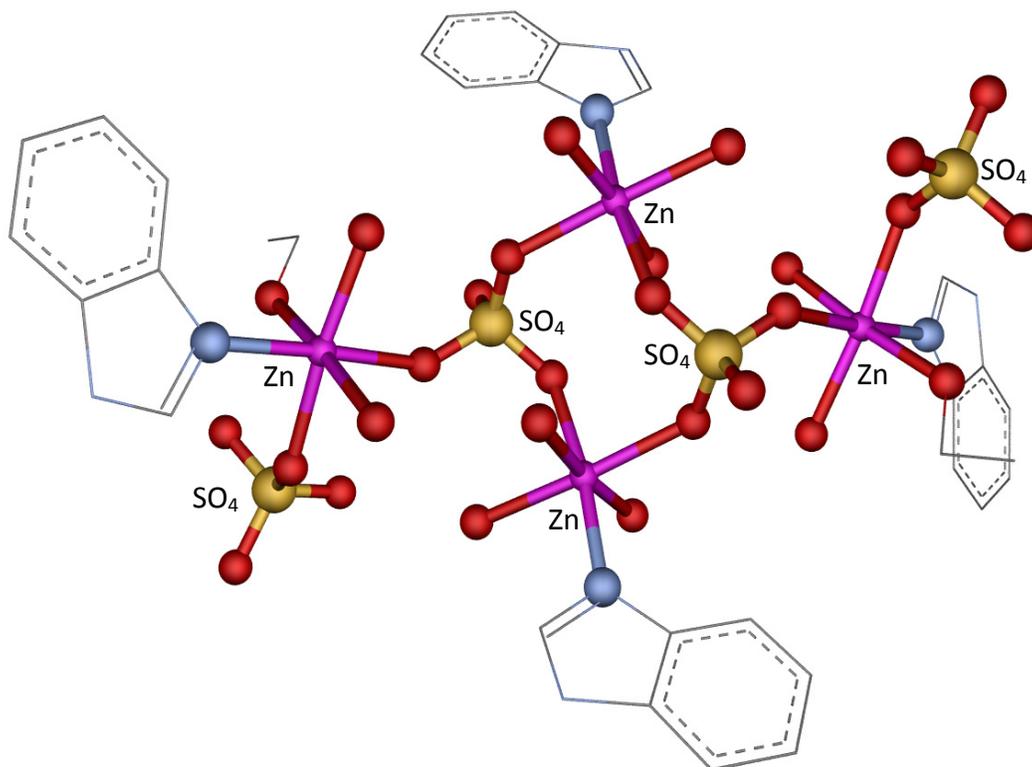


Figura 5. 78 Modelo de la propuesta del compuesto  $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]$

Para el compuesto con sulfato de cadmio(II) se propone una estructura similar, al compuesto de sulfato de cobalto(II) y sulfato de zinc(II). Un compuesto tetranuclear en el que los iones de  $\text{Cd}^{2+}$  este unidos entre sí por puentes sulfato, cada átomo de cadmio posee un bencimidazol coordinado por medio del nitrógeno, los demás grupos donadores son oxígenos provenientes del disolvente o del grupo sulfato. La geometría que se propone para cada átomo de cadmio es tetraédrica, debido a que si observamos el compuesto de cobalto, las moléculas de agua coordinadas a cada catión completan la esfera de coordinación. Se propone que el compuesto en particular tiene una cantidad mínima de molécula de agua coordinada (solo se proponen dos por el análisis elemental), por lo que la geometría resultante es tetraédrica. En la figura 5.79 se muestra la estructura propuesta del compuesto  $[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , modelado por métodos empíricos con ayuda del programa HyperChem 8.00 pro.

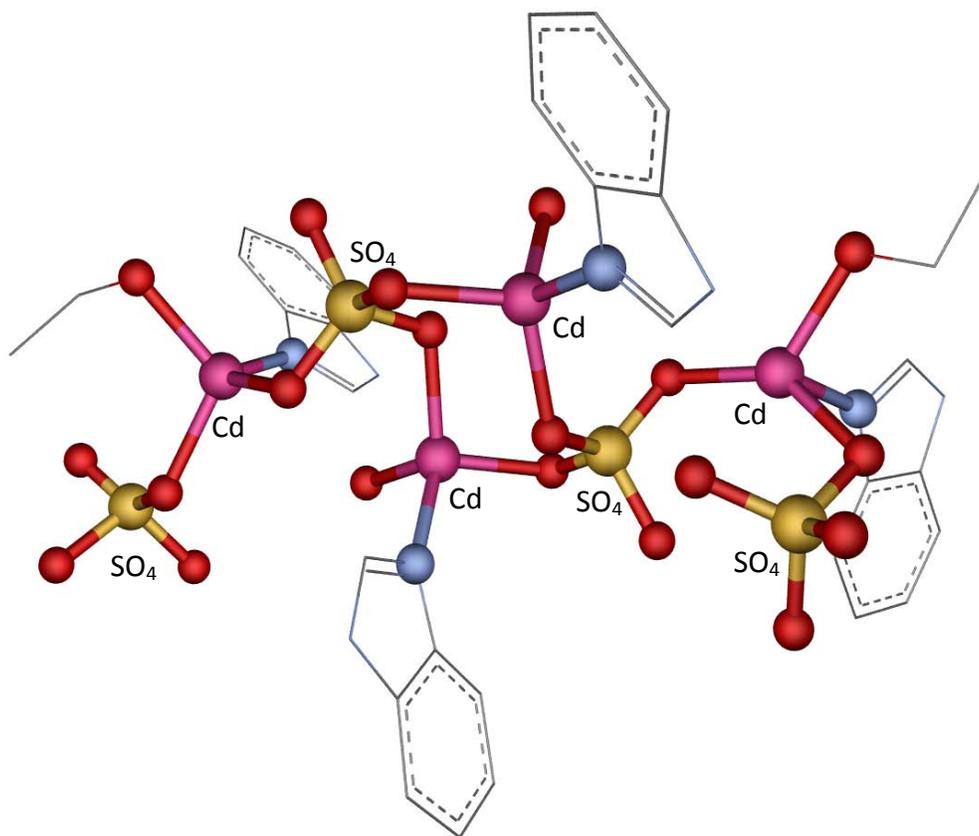


Figura 5. 79 Modelo de la propuesta del compuesto  $[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

# 6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La sales metálicas (acetatos y sulfatos) de las que se obtienen los compuestos de coordinación se sabe que son compuestos dinucleares o polinucleares. A su vez poseen dos (acetato), tres (nitrato) y cuatro (sulfato) átomos donares de electrones, que tiene una geometría idónea para formar puentes entre los cetros metálicos.

Se emplearon diferentes técnicas en la caracterización de los diferentes compuestos de coordinación obtenidos, las cuales provén de información valiosa de las moléculas que constituyen los compuestos de coordinación, su conformación, geometría, etc. A continuación se debaten los resultados obtenidos refiriéndose a cada una de las técnicas empleadas para su caracterización.

## ***Infrarrojo de los compuestos de coordinación***

Mediante el análisis por medio de la técnica de infrarrojo se observan las vibraciones de los grupos funcionales que se encuentran en las moléculas orgánicas enlazadas a los compuestos, en nuestro caso, la molécula de interés es el bencimidazol, del cual hay estudios en diferentes fases (sólida y gaseosa)<sup>142-144</sup>.

En los compuestos de coordinación se observan dos comportamientos del ligante. El primero, que es muy común, es la coordinación por medio de uno de los nitrógenos del anillo imidazólico, por lo que las vibraciones (C=C), (C=N) y (C – N), se ven desplazadas a mayor energía; la otra forma de coordinarse es como puente, este comportamiento es poco usual y hay pocos artículos que discuten este fenómeno. La vibraciones (C=C) y (C=N) se desplaza a menor energía, no así la vibración (C–N) la cual se desplaza a mayor energía. Este fenómeno se debe a la desprotonación del ligante, los dos nitrógenos poseen un par electrónico el cual pueden ceder al átomo metálico y el doble enlace se ve

atenuado por efecto de la deslocalización electrónica, por tanto intensifica enlace sencillo. En la literatura se ha observado este fenómeno en compuestos de coordinación con átomos de cobalto(II) y cobre(II)<sup>171</sup>.

El contraion, proveniente de la sal inorgánica, neutraliza la carga del átomo metálico y da estabilidad estructural, sus vibraciones se observan en diferentes zonas del espectro de infrarrojo (acetatos entre  $1,550-1,450\text{cm}^{-1}$ ; nitratos entre  $1,490-1,300$  y  $1000\text{cm}^{-1}$ ; sulfatos entre  $1,200-1,000\text{cm}^{-1}$  y  $620\text{cm}^{-1}$ ), las cuales facilitan su discusión. Los aniones que se emplearon en este trabajo tienen la particularidad de poseer diferentes formas de coordinarse (monodentado, quelato o como puente), en los compuestos obtenidos se encontraron las tres formas de coordinación<sup>149</sup>. De igual modo si los contraiones se encuentran fuera de la esfera de coordinación sus vibraciones son característica y generalmente se observan una señal intensa (acetato  $1,578 - 1,414\text{cm}^{-1}$ , nitrato  $1,383\text{cm}^{-1}$  y sulfato  $1,104\text{cm}^{-1}$ ).

Los compuestos con acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), presentaron los dos comportamientos, como puente y monodentado, sin embargo, debido a que las vibraciones simétrica y asimétrica de ambos comportamientos se traslapan, solo fué posible asignar las correspondientes a una forma de coordinación, como puente en los compuestos dinucleares de cobalto(II), níquel(II) y cadmio(II) o monodentado para el compuesto de zinc(II).

Con el nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), en los espectros de infrarrojo de los compuestos se determinó que el nitrato se comporta como contraion, fuera de la esfera de coordinación del átomo metálico (compuestos de níquel(II) y zinc(II)), como monodentado y quelato (compuesto de cadmio(II)) o como puente (compuesto de cobre(II)), siendo este último poco usual.

En el caso de los compuestos con sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), las vibraciones correspondientes a una coordinación monodentada o como puente aparecen en zonas diferentes del espectro, por lo que es posible determinar los diferentes modos en que se coordinan<sup>149</sup>. En todos los compuestos se observaron ambos comportamientos. Por lo tanto, el sulfato es una especie que se coordina, por uno o dos átomos de oxígeno, le sigue el anión acetato cuando se comporta como puente, en los compuestos dinucleares, y en el caso de  $\text{Zn}^{2+}$  monodentado; finalmente los nitratos pueden encontrarse dentro (monodentado o bidentado), o fuera de la esfera de coordinación.

***Espectro electrónico de los compuestos de coordinación***

El espectro electrónico es una de las técnicas que mas información nos proporciona acerca de la geometría que adquiere el centro metálico. Debido a que solo los iones paramagnéticos presentan bandas que se asocian a las transiciones electrónicas permitidas por espín. Por tal motivo solo los compuestos de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II) se estudiaron por medio de esta técnica.

Los compuestos de cobalto(II) con geometría octaédrica, presentan tres transiciones permitidas por espín ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$ ), generalmente en el espectro electrónico solo se observan dos señales ( $\nu_1$  y  $\nu_3$ ). Existen diferentes métodos para calcular  $\nu_2$ <sup>168, 172</sup>. Para los compuestos de coordinación de cobalto(II):  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$  y  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  se determinaron dos de las tres bandas asignadas a las transiciones permitidas por espín,  $\nu_2$  se cálculo por un método grafico, obteniéndose el valor del parámetro de Raccah ( $B'$ ), asociado al grado de covalencia del enlace entre el átomo metálico y los átomos donadores. Para el compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$ ,  $B'$  es igual al 89.5% del valor correspondiente al ion libre ( $B = 971 \text{ cm}^{-1}$ ) y para  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$   $B'$  es igual al 66.6%, consecuentemente el enlace entre los átomos donadores en el compuesto de sulfato presentan un enlace mas covalente que en el compuesto con los puentes acetato o acua.

Para los compuestos de níquel(II) se observan dos tipos de compuestos: A) Dinuclear, en donde se observa una geometría octaédrica, el espectro electrónico presenta tres bandas correspondientes a las transiciones electrónicas permitidas por espín, una ventaja que presentan estos compuestos es que la banda asignada a  $\nu_1$ , coincide con el valor del  $10Dq$ , el cual corresponde al desdoblamiento del orbital  $t_{2g}$  y  $e_g$ . El compuesto de  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_2(\text{AcO})_2]$  desdobra ligeramente menos el campo ( $B' = 881.2$ , 85.55% del valor correspondiente del ion libre ( $B = 1030 \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $B' = 826.53$ , presenta un 80.24% del valor correspondiente al del ion libre ( $\text{Ni}^{2+}$ )), por lo tanto el traslape es más eficiente con los puentes sulfato que con los puentes acetato y acua; B) Mononuclear, posee una geometría de un plano cuadrado; para un ion metálico con una configuración electrónica  $d^8$ , con una banda permitida por espín a muy alta energía, característica de esta geometría.



Los compuestos de cobre(II) solo presentan una banda relacionada a la única transición electrónica permitida por espín (configuración electrónica  $d^9$ ), lo que dificulta determinar la geometría que adquiere el catión en los compuestos de coordinación. Los compuestos  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$  y  $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  presentan una banda centrada en  $14,228\text{ cm}^{-1}$  y  $15,353\text{ cm}^{-1}$  respectivamente; sin embargo, la región en donde aparecen estas bandas se asocian a diferentes geometrías por lo que, a diferencia de los átomos de cobalto(II) y níquel(II), esta técnica no es concluyente para asignar una determinada geometría a los átomos de cobre(II)<sup>151</sup>, se requiere de otras técnicas espectroscópicas como es la resonancia paramagnética electrónica para obtener mayor información acerca de su geometría.

### ***Espectro de resonancia paramagnética electrónica de los compuestos de coordinación***

En principio, la única condición necesaria que debe cumplir un material para poder ser estudiado por la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE) es tener un momento neto de espín electrónico, por lo tanto, es una técnica que nos da información acerca del entorno magnético que presenta el catión (en el caso de los compuestos de coordinación). Uno de los iones más estudiados es el cobre(II)<sup>173</sup>, ya que por medio de esta técnica es fácilmente distinguible una geometría de otra (por los valores de  $g$  que presenta, así como por la interacción hiperfina que el electrón establece con el espín nuclear ( $I=3/2$ )). Los espectros de RPE de los compuestos de cobre(II) que se obtuvieron en este trabajo son característicos de una geometría octaédrica axial ( $g_{\parallel} = g_z$ ,  $g_{\perp} = g_x, g_y$ ): A)  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , con valores del tensor  $g$ ,  $g_{\parallel} = 2.283$  y  $g_{\perp} = 2.097$ , en este compuesto se observa el acoplamiento hiperfino entre el espín electrónico y el núcleo de cobre(II) con una constante  $A_{\parallel} = 180\text{ G}$ , estos valores comprueban que el átomo de cobre(II) presenta una distorsión de Jahn–Teller, sea de elongación o compresión. Adicionalmente se observó a campo bajo el valor del tensor  $g = 4.133$  que corresponde al doblete de Kramer, lo cual indica que se trata de una especie dinuclear; B)  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$ , donde los valores del tensor  $g$ :  $g_{\parallel} = 2.199$  y  $g_{\perp} = 2.006$  muestran una distorsión de Jahn–Teller. En este caso no se observó el acoplamiento hiperfino, ni su doblete de Kramer a campo bajo, lo que permite proponer

que la transferencia electrónica a través del puente nitrato debe ser poco eficiente, sin embargo se requieren más estudios para comprobar esta propuesta.

Los compuestos de níquel(II), de configuración electrónica  $d^8$  con una geometría octaédrica distorsionada, por ser un sistema con dos electrones se considera como un sistema *no Kramer*, sin embargo se puede producir un desdoblamiento del singulete, que si está suficientemente separado en energía no permitirá la observación de señal de resonancia a las frecuencias usuales de trabajo. En este sentido se habla de que es una especie “carente” de RPE. Sin embargo, para observar el espectro de resonancia de algunos de estos sistemas, se ha acudido a la utilización de espectrómetros de alta frecuencia al igual que al empleo de condiciones que favorezcan la resolución de estos sistemas<sup>174</sup>.

Para el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , fue posible obtener su espectro de RPE a baja temperatura (77 K y 5 K), para lograr una mejor definición de las bandas se efectuó una dilución magnética en una matriz de un compuesto diamagnético. Los valores del tensor  $g$  para este compuesto fueron:  $g_{\parallel} = 2.186$  y  $g_{\perp} = 1.959$ ; a su vez, se observa un acoplamiento hiperfino entre el espín electrónico y el núcleo con una constante de  $A_{\parallel} = 136.2$  G, y un desdoblamiento de la estructura superhiperfina con una constante de  $A_{\parallel} (^{14}\text{N}) = 7.4$  G, la cual corresponde al acoplamiento que hay entre el espín electrónico con los núcleos de nitrógeno de los átomos donadores, con esta información se comprobó que los átomos metálicos presentan una distorsión en uno de los ejes, a la vez que los átomos donadores del ligante (bencimidazol) se encuentran en la esfera de coordinación presentando un acoplamiento entre su espín nuclear y el espín electrónico del  $\text{Ni}^{2+}$ .

Una situación similar se presenta en el caso de los sistemas  $d^7$ , cobalto(II), sin embargo presentan un acoplamiento spin-órbita, por lo que solo es posible observar las señales de RPE a baja temperatura. Como el estado fundamental es el único poblado a bajas temperaturas y éste es un doblete de Kramer, sólo cabe esperar una señal, con valores de  $g$  alrededor de 4. Además, estos complejos suelen presentar una anisotropía axial o total, por lo que la banda puede aparecer desdoblada en dos y hasta en 3 bandas<sup>160</sup>. En el compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , se observaron dos valores del tensor  $g$ :  $g_{\parallel} = 5.274$  y  $g_{\perp} = 2.075$ , lo que concuerda con una distorsión en su entorno magnético. Cuando se hizo la dilución magnética del compuesto se observó un acoplamiento hiperfino entre el espín electrónico y el núcleo con una constante  $A_{\parallel} = 90.1$  G. Por otra

parte, el espectro de RPE para el compuesto con sulfatos  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , se definió al diluirlo magnéticamente, a baja temperatura (5 K) observándose dos valores del tensor g:  $g_{\parallel} = 5.222$  y  $g_{\perp} = 2.323$ ; al igual que el compuestos anteriores se observa una distorsión sobre uno de los ejes, en éste compuesto no se definió el acoplamiento hiperfino.

### ***Susceptibilidad magnética de los compuestos de coordinación***

Los momentos magnéticos de los compuestos de coordinación dan información acerca del número de electrones desapareados en el compuesto, cuando estos momentos magnéticos se encuentran fuera del intervalo esperado muy probablemente se deba a que el compuesto sea una especie polinuclear, que cuente con más de un centro metálico y que presente una interacción magnética entre ellos. El valor esperado para un cobalto(II) con tres electrones desapareados y con una geometría octaédrica está entre 4.8 y 5.2 magnetones de Bohr (M.B.)<sup>175</sup>, para el compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , el momento magnético efectivo evaluado a temperatura ambiente es de 4.74MB y para  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  su momento magnético efectivo es de 4.64 MB. Ambos valores se encuentran ligeramente por debajo del valor estimado. Solo para el compuesto con acetatos se hizo el estudio a baja temperatura, el cual indicó que el compuesto presenta un acoplamiento antiferromagnético (en el intervalo de 13 K a 300 K) este fenómeno es ocasionado por la diferente naturaleza de los enlaces indirectos (puentes acetato y agua); y por debajo de la temperatura de 13 K, un acoplamiento ferrimagnético, el cual se debe al arreglo que adopta el compuesto en la red cristalina.

Para los compuestos de níquel(II), con dos electrones desapareados, el momento magnético efectivo se encuentra en el intervalo de 2.9 – 3.3 M.B.<sup>175</sup> Para el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$  el momento magnético efectivo evaluado a temperatura ambiente es de 2.7 MB y para  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  de 3.06 MB por átomo de níquel(II), el cual aparentemente se encuentra en el intervalo esperado y por tanto no hay acoplamiento magnético. Finalmente para el compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  el momento magnético es de 0 MB, debido a la geometría que posee el átomo metálico (plano cuadrado) el desdoblamiento del campo cristalino es más grande que la energía necesaria para aparear sus electrones con la resultante que el compuesto es

diamagnético; por lo tal motivo solo para el compuesto  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$  se estudió su comportamiento magnético a temperatura variable. Este compuesto presenta un acoplamiento antiferromagnético entre 14 K y 2 K, similar al del compuesto de cobalto(II), sin embargo no presenta el otro fenómeno magnético observado en el compuesto de cobalto(II), lo cual se debe a que el níquel(II) tiene sus 2 electrones acoplados y no puede darse el acoplamiento ferrimagnético.

Los compuestos de cobre(II) de configuración electrónica  $d^9$ , poseen un momento magnético efectivo entre 1.8 – 2.1 M.B.<sup>175</sup>, para el compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4(\text{NO}_3)_2]$  el momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) es de 1.68 MB, al igual que para el compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  es de  $\mu_{\text{ef}} = 2.0$  M.B, estos datos se obtuvieron a temperatura ambiente en una balanza de Gouy. Para el compuesto con nitrato se observa que presenta un acoplamiento magnético, por lo que se requiere hacer un estudio a baja temperatura; mientras que para el compuesto con sulfato aparentemente se encuentra en el intervalo esperado y no hay fenómeno magnético por analizar.

### ***Espectrometría de masas de los compuestos de coordinación***

Esta técnica espectrométrica<sup>148</sup> fue útil, ya que por medio de esta se determinan los fragmentos de los compuestos de coordinación, lo que ayudo en determinar si el compuesto en estudio se trataba de un compuesto dinuclear o no.

La discusión de los diferentes compuestos se llevará a cabo en base a los aniones que se encuentran dentro o fuera de la esfera de coordinación. En el caso de los compuestos de acetato, se observaron especies de fragmentación con un peso molecular elevado ( $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_3(\text{AcO})]^+$  en 667 (m/z) (25%),  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})(\text{AcO})]^+$  en 413 (m/z) (10%),  $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_2]^{+2}$ , en 299 (m/z) (17%)); al igual que fragmentos correspondientes a una especie mononuclear ( $[\text{Co}(\text{bz})]^{+2}$  en 147 (m/z) (15%),  $[\text{Zn}(\text{bz})_2(\text{AcO})]^+$  en 359 (m/z) (14%) y  $[\text{Cd}(\text{bz})_2]^{+2}$ : en 175 (m/z) (21%)); en los casos de cobalto(II) y níquel(II) la abundancia relativa de la especie dinuclear es mayor que la del monómero; para cadmio(II) y zinc(II) ocurre lo contrario, la especie monomérica presenta una mayor abundancia que el dinuclear, a pesar de estos datos, se propone que el compuesto de cadmio(II) es una especie dinuclear y la de zinc(II) un monómero ya que en

este último la abundancia relativa del dinuclear se encuentra alrededor del 1%, y en el compuesto de cadmio hay otras especies de un mayor peso molecular.

En los compuestos obtenidos con las sales de nitrato se obtienen patrones de fragmentación para especies mononucleares ( $[\text{Zn}(\text{bz})_2]^{+2}$  en 150 (m/z) con una abundancia relativa del 12% y  $[\text{Cd}(\text{bz})_3(\text{NO}_3)]^+$  en 530 (m/z) con una abundancia del 100%) lo que nos indica que con este tipo de anion (nitrato) se ve favorecida la formación de monómeros sobre especies de mayor peso molecular.

Para los compuestos obtenidos a partir de las sales de sulfato, en todos los casos se observan fragmentos de pesos moleculares altos, lo cual indica que se tratan de especies polinucleares (compuestos de dos o más centros metálicos), por lo tanto, podemos inferir que los aniones sulfatos favorecen la formación de especies dinucleares seguidos de acetatos, finalmente los aniones nitrato favorecen la formación de especies de bajo peso molecular (monómeros).

### ***Termogravimetría de los compuestos de coordinación***

La termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El análisis térmico diferencial (DT) se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El DT mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. El análisis termogravimétrico, da información acerca de la energía que requieren los ligantes para separarse del átomo metálico, así como de las moléculas que se encuentran fuera de la esfera de coordinación, como son moléculas de hidratación y/o de cristalización.

En los compuestos obtenidos con las sales de acetato, se observa que estos aniones se desprenden en un intervalo entre 113 y 180 °C, para los acetatos que se comportan como monodentados; y entre 180 y 300 °C para los acetatos que se comportan como puentes. Para los compuestos con nitrato se observaron tres comportamientos: A) que los nitratos estuvieran fuera de la esfera de coordinación (esto ocurre entre 50 y 145 °C); B) que se

encuentre de forma monodentada (en un intervalo entre 120 y 228 °C) y finalmente, C) como puente o quelato, en ambos caso el átomo u átomos de oxígeno se coordinan a dos centros metálicos, para el comportamiento como puente se asignó el desprendimiento del anión nitrato en un intervalo de 178 a 256 °C, y para el comportamiento como quelato en un intervalo de 240 a 350°C. Por último, el sulfato coordinado es el anión que se desprende a mayor energía, en algunos casos la temperatura no fue lo suficientemente alta para observa su descomposición. Se propone que entre 253 y 333 °C se desprende el sulfato que se comporta como puente entre dos centros metálicos, y entre 402 a 550 °C el anión sulfato que se comporta como puente entre tres átomos metálicos.

Por tanto esta técnica corrobora, que el anión sulfato es una especie que se enlaza más fuertemente y favorece compuestos polinucleares, mientras que los acetatos dan lugar tanto a compuestos dinucleares como mononucleares, en esta comparación lo clasificamos como de fuerza intermedia entre el sulfato y el nitrato. Por último, los nitratos forman compuestos mononucleares preferentemente, aún cuando también puede comportarse como puente, por lo que este anión puede presentar dos comportamientos, como contraión, o coordinado de forma monodentada o bidentada (quelato o puente).

### ***Espectroscopía de emisión de los compuestos de coordinación***

El fenómeno de fotoluminiscencia ocurre cuando una especie química es excitada por medio de radiación electromagnética y como consecuencia la especie pierde la energía adquirida reemitiendo esta en forma parcial o total. La espectroscopía de emisión<sup>129, 131, 154</sup> se realizó a todos los compuestos de coordinación que se presentan en este trabajo, en el anexo B, se ponen todos los espectros obtenidos por esta técnica espectroscópica.

Los compuestos que presentaron espectro de emisión fueron dos compuestos de zinc(II), cadmio(II) y níquel(II). Lo que se puede discutir de esta técnica es muy poco, ya que faltan estudios teóricos que corroboren estos datos, solamente se determinó que estos compuestos presentan el fenómeno de fluorescencia, el cual es independiente del disolvente y de las materias primas (el ligante y la sal metálica).

# 7: CONCLUSIONES

Se sintetizaron catorce nuevos compuestos con el ligante bencimidazol, de éstos nueve resultaron ser dinucleares.

- ✓ Los compuestos mononucleares  $\{[\text{Ni}(\text{bz})_4][\text{NO}_3]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  y  $[\text{Zn}(\text{AcO})^2(\text{bz})_2]$  presentan un numero de coordinación de cuatro (con geometría tetraédrica o de plano cuadrado alrededor de los iones metalicos).
- ✓ Casi todos los compuestos dinucleares, presentan un numero de coordinacion de seis (con una geometria octaédrica alrededor del ion metalico)
- ✓ Los compuestos dinucleares obtenidos tienen diferentes tipos de puentes (carboxilato, nitrato, sulfato y acua) entre los dos iones metalicos.
- ✓ Los compuestos dinucleares sintetizados a partir de las sales de acetatos  $[\text{M}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{m}_2\text{-AcO})_2(\text{bz})_4(\text{AcO})_2]$ , donde M = cobalto(II) y níquel(II). Presentan un acoplamiento magnetico antiferromagnético, a medida que se va decendiendo la temperatura. Para el compuesto de cobalto(II) se observa adicionalmente un acoplamiento ferrimagnetico entre 2 y 13 K debido al empaquetamiento de la red cristalina.
- ✓ El compuesto dinuclear obtenido con la sal de nitrato  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{bz})_4](\text{NO}_3)_2]$  prenentaa un puente inusual con el nitrato uniendo indirectamente los iones de cobre(II) por un solo oxigeno del anion.

- ✓ Con la sal de sulfato, sólo se obtienen compuestos dinucleares, donde el catión presenta una geometría octaédrica, solo en el caso del compuesto de cadmio(II) se propone que la geometría de este átomo es de un tetraedro.
  
- ✓ Los compuestos  $[M_4(\mu_3-SO_4)_2(bz)_4(SO_4)_2(EtOH)_2(H_2O)_x]$ , donde M = cobalto(II), zinc(II) y cadmio(II) y X = # de moléculas de agua, 10, 8 y 2 respectivamente. Son compuestos tetranucleares en donde un sulfato une indirectamente tres iones metálicos, este tipo de comportamiento es poco usual según lo reportado en la literatura.
  
- ✓ Los compuestos de zinc(II), presentan emisión, al ser excitados en la región del ultravioleta (200 a 300 nm). Lo mismo ocurre con los compuestos de cadmio(II) y con algunos de los compuestos de níquel(II), en los cuales el fenómeno de emisión se ve disminuido.

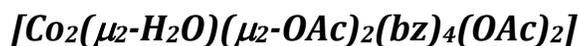
# PERSPECTIVAS

- ❖ Dada la estructura de los compuestos  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$  y  $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$  éstos son posibles modelos estructurales de los sitios activos de algunas de las metaloenzimas, en específico de las hidrolasas.
- ❖ El compuesto  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{bz})_4(\text{OAc})_2]$ , también puede emplearse en el diseño de nuevos materiales, debido a las propiedades magnéticas que presenta. Así mismo puede hacerse uso de este en el diseño y desarrollo de maquinas moleculares.
- ❖ Los compuestos de zinc(II), cadmio(II) y níquel(II) presentan fluorescencia, siendo el que presenta mayor emisión  $[\text{Zn}_4\mu_3(\text{SO}_4)_2(\text{bz})_4(\text{SO}_4)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Esto lo hace atractivo ya que se puede emplear en práctica como elementos en la fabricación de sensores químicos al igual que su empleo como medio de contraste en la industria farmacéutica..



# 8- APÉNDICE

**Tabla 7.1A. Datos cristalográficos del compuesto**



Fórmula Empírica	$C_{36}H_{38}Co_2N_8O_9$
Color	Placas Rosadas
Tamaño del Cristal	$0.60 \times 0.16 \times 0.06 \text{ mm}^3$
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	$Aba2$
Dimensión de la Celda Unitaria	$a = 18.801(2) \text{ \AA}$ $b = 8.834(2) \text{ \AA}$ $c = 23.098(3) \text{ \AA}$
Volumen	$3836.3(12) \text{ \AA}^3$
Z	4
Peso Molecular	844.60
Densidad (Calc.)	$1.462 \text{ g/cm}^{-3}$
Coefficiente de Absorción	$0.929 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1744
$2\theta$ Rango	$4.34 - 50.00^\circ$
Num. de reflexiones colectadas	2715
Num. de reflexiones independientes	2257 ( $R_{\text{int}} = 6.9 \%$ )
Índices $R$ [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 3.18 \%$ , $wR_2 = 7.74 \%$
Índices $R$ [todos los datos]	$R_1 = 4.27 \%$ , $wR_2 = 8.69 \%$
Datos/Parámetros	2257 / 253
Residuales min./max.	$0.266 \text{ e.\AA}^{-3}$ , $-0.268 \text{ e.\AA}^{-3}$



**Tabla 7.2A. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y factores de temperatura isotrópico equivalente ( $\times 10^3$ )( $\text{Å}^2$ )**

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Co1	4182(1)	8885(1)	7226(1)	37(1)
O1	5000	10000	6744(2)	37(1)
N1	4118(2)	4645(5)	6340(3)	67(1)
C2	4166(2)	5634(6)	6783(3)	58(1)
N3	4202(2)	7048(4)	6609(2)	44(1)
C4	4218(2)	8068(7)	5581(2)	59(1)
C5	4190(3)	7634(9)	5006(3)	79(2)
C6	4115(4)	6098(10)	4853(4)	95(3)
C7	4078(3)	4995(9)	5268(4)	84(2)
C8	4119(2)	5454(6)	5836(3)	56(1)
C9	4179(2)	6964(6)	6003(2)	47(1)
N11	2399(2)	6421(5)	7854(2)	53(1)
C12	2780(2)	7315(6)	7497(2)	52(1)
N13	3381(2)	7791(4)	7732(2)	43(1)
C14	3869(3)	7322(6)	8743(2)	52(1)
C15	3718(3)	6567(7)	9252(2)	70(2)
C16	3100(3)	5708(8)	9319(3)	77(2)
C17	2613(3)	5563(7)	8881(2)	65(2)
C18	2759(2)	6317(5)	8369(2)	45(1)
C19	3381(2)	7182(5)	8291(2)	41(1)
O21	3360(1)	9856(4)	6721(1)	45(1)
C22	3422(2)	10891(5)	6355(2)	43(1)
O23	3999(2)	11569(4)	6244(2)	55(1)
C24	2773(3)	11343(8)	6013(2)	68(2)
O31	4088(1)	10780(4)	7782(1)	47(1)
C32	4443(2)	11953(5)	7881(2)	41(1)
O33	5052(2)	12232(4)	7697(2)	54(1)
C34	4119(3)	13109(7)	8279(3)	68(2)

**Tabla 7.3A. Distancias de enlace (Å) para  
[Co<sub>2</sub>μ<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)μ<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>]**

Co1—O33#1	2.057(3)	Co1—O31	2.118(3)
Co1—O21	2.118(3)	Co1—O1	2.138(2)
Co1—N13	2.139(3)	Co1—N3	2.160(4)
O1—H1	0.80(4)		
N1—C2	1.348(8)	N1—C8	1.366(7)
C2—N3	1.315(7)	N3—C9	1.402(6)
C4—C9	1.382(7)	C4—C5	1.383(8)
C5—C6	1.410(11)	C6—C7	1.369(10)
C7—C8	1.375(9)	C8—C9	1.393(7)
N11—C12	1.348(6)	N11—C18	1.371(6)
C12—N13	1.322(5)	N13—C19	1.398(6)
C14—C15	1.382(8)	C14—C19	1.396(6)
C15—C16	1.397(9)	C16—C17	1.369(8)
C17—C18	1.386(6)	C18—C19	1.408(6)
O21—C22	1.250(5)	C22—O23	1.266(5)
C22—C24	1.508(6)	O31—C32	1.253(6)
C32—O33	1.246(5)	C32—C34	1.504(7)

**Tabla 7.4A. Ángulos de enlace (°) para**



O33#1—Co1—O31	96.71(13)	O33#1—Co1—O21	175.22(13)
O31—Co1—O21	87.29(13)	O33#1—Co1—O1	89.60(10)
O31—Co1—O1	90.69(12)	O21—Co1—O1	92.99(11)
O33#1—Co1—N13	89.27(13)	O31—Co1—N13	88.07(13)
O21—Co1—N13	88.24(11)	O1—Co1—N13	178.21(15)
O33#1—Co1—N3	88.67(14)	O31—Co1—N3	174.62(14)
O21—Co1—N3	87.34(13)	O1—Co1—N3	89.47(13)
N13—Co1—N3	91.88(15)		
Co1#1—O1—Co1	117.3(2)	Co1#1—O1—H1	93(4)
Co1—O1—H1	128(4)		

**Tabla 7.4A. Ángulos de enlace (°) continuación.**

C2—N1—C8	107.9(4)	N3—C2—N1	112.8(5)
C2—N3—C9	104.7(5)	C2—N3—Co1	120.8(4)
C9—N3—Co1	134.3(4)	C9—C4—C5	118.7(6)
C4—C5—C6	120.8(7)	C7—C6—C5	121.0(7)
C6—C7—C8	117.1(6)	N1—C8—C7	131.2(6)
N1—C8—C9	105.4(5)	C7—C8—C9	123.4(7)
C4—C9—C8	119.0(5)	C4—C9—N3	131.7(5)
C8—C9—N3	109.3(5)		
C12—N11—C18	107.8(4)	N13—C12—N11	112.9(4)
C12—N13—C19	104.9(4)	C12—N13—Co1	121.5(3)
C19—N13—Co1	132.7(2)	C15—C14—C19	117.3(5)
C14—C15—C16	121.9(5)	C17—C16—C15	121.7(5)
C16—C17—C18	117.0(5)	N11—C18—C17	132.4(5)
N11—C18—C19	105.3(4)	C17—C18—C19	122.3(5)
C14—C19—N13	131.0(4)	C14—C19—C18	119.9(4)
N13—C19—C18	109.1(4)		
C22—O21—Co1	126.8(3)	O21—C22—O23	124.3(4)
O21—C22—C24	118.2(4)	O23—C22—C24	117.5(4)
C32—O31—Co1	136.0(3)	O33—C32—O31	126.2(4)
O33—C32—C34	116.6(4)	O31—C32—C34	117.2(4)
C32—O33—Co1#1	136.8(3)		

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

**Tabla 7.5A. Puentes de hidrógeno (Å y °)**

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

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

D: Átomo Donador

A: Átomo Aceptor

**Tabla 7.1B. Datos cristalográficos del compuesto**

Fórmula Empírica	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{CoN}_2\text{O}_4\text{S}$
Color	Placas Rosadas
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P 21/c$
Dimensión de la Celda Unitaria	$a = 15.690(2) \text{ \AA}$ $b = 7.549(11) \text{ \AA}$ $c = 21.803(3) \text{ \AA}$  $\beta = 91.326(3)$
Volumen	$2581.8(7) \text{ \AA}^3$
Z	2
Peso Molecular	573.55
Densidad (Calc.)	$1.476 \text{ g/cm}^3$
Coefficiente de Absorción	$0.786 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1400
$2\theta$ Rango	$1.3 - 25.00^\circ$
Num. de reflexiones colectadas	11619
Num. de reflexiones independientes	4531 ( $R_{\text{int}} = 5.9\%$ )
Índices $R$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 3.18\%$ , $wR_2 = 7.74\%$
Índices $R$ [todos los datos]	$R_1 = 4.57\%$ , $wR_2 = 8.00\%$
Datos/Parámetros	4531 / 390
Residuales min./max.	$1.14 \text{ e.\AA}^{-3}$ , $-1.05 \text{ e.\AA}^{-3}$

**Tabla 7.2B. Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópico equivalente( $\text{Å}^2$ )**

Átomo	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
H206	0.007 (7)	1.023 (15)	0.369 (5)	0.07 (4)*
H205	0.064 (5)	0.987 (13)	0.712 (4)	0.04 (3)*
H202	0.230 (5)	1.077 (12)	0.647 (4)	0.03 (3)*
H204	0.267 (7)	1.160 (14)	0.273 (5)	0.07 (4)*
H200	0.136 (6)	1.336 (13)	0.562 (5)	0.05 (3)*
H203	0.196 (5)	0.800 (10)	0.886 (3)	0.00 (2)*
H201	0.073 (5)	1.498 (11)	0.419 (4)	0.02 (2)*
H103	0.002 (7)	0.843 (16)	0.715 (5)	0.08 (4)*
H110	0.242 (12)	0.51 (3)	0.663 (9)	0.22 (9)*
H102	0.014 (5)	0.938 (12)	0.413 (4)	0.03 (3)*
H101	0.164 (4)	1.422 (10)	0.514 (3)	0.00 (2)*
O9	0.0134 (3)	0.7803 (6)	0.49717 (19)	0.0136 (10)
Co1	0.10291 (6)	1.17769 (11)	0.45798 (4)	0.0096 (2)
Co2	0.16517 (6)	0.75734 (11)	0.67153 (4)	0.0091 (2)
S1	0.11006 (11)	0.3442 (2)	0.68745 (7)	0.0096 (4)
S2	0.10121 (11)	0.7846 (2)	0.52051 (7)	0.0087 (4)
O12	0.0437 (3)	0.9994 (7)	0.3980 (2)	0.0131 (11)
O6	0.0531 (3)	0.8927 (7)	0.6985 (2)	0.0109 (10)
O13	0.1535 (3)	0.6742 (6)	0.48009 (19)	0.0120 (10)
O8	0.1334 (3)	0.9681 (6)	0.52135 (19)	0.0125 (10)
O3	0.2025 (3)	0.3011 (6)	0.6888 (2)	0.0138 (10)
O10	0.1634 (3)	1.3321 (7)	0.5244 (2)	0.0123 (11)
N3	0.2100 (4)	1.1576 (7)	0.4047 (2)	0.0124 (12)
O7	0.2218 (3)	0.9816 (6)	0.6323 (2)	0.0117 (10)
O11	0.0648 (3)	1.4040 (7)	0.4028 (2)	0.0153 (11)
O5	0.2706 (3)	0.6038 (7)	0.6468 (2)	0.0171 (11)
O4	0.0734 (3)	0.3046 (6)	0.62653 (19)	0.0151 (11)

**Tabla 7.2B. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y factores de temperatura isotrópico equivalente ( $\times 10^3$ )( $\text{Å}^2$ ), continuación.**

Átomo	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O14	0.1062 (3)	0.7111 (6)	0.58350 (19)	0.0124 (10)
O1	0.0993 (3)	0.5326 (6)	0.70294 (18)	0.0122 (10)
O2	0.0675 (3)	0.2355 (6)	0.73437 (19)	0.0126 (10)
N1	0.2167 (4)	0.7996 (7)	0.7594 (2)	0.0134 (13)
C1	0.3227 (5)	0.6197 (10)	0.5940 (3)	0.0217 (17)
C2	0.2033 (4)	1.1951 (9)	0.3448 (3)	0.0137 (15)
N4	0.2713 (4)	1.1421 (8)	0.3140 (3)	0.0161 (14)
C3	0.1740 (5)	0.7545 (9)	0.8084 (3)	0.0164 (15)
N2	0.2151 (4)	0.8054 (8)	0.8604 (3)	0.0163 (15)
C4	0.3303 (5)	1.0098 (10)	0.4645 (3)	0.0189 (16)
C5	0.2879 (4)	0.8924 (9)	0.8454 (3)	0.0122 (15)
C6	0.3286 (5)	1.0671 (9)	0.3551 (3)	0.0156 (15)
C7	0.4184 (5)	1.0480 (11)	0.8492 (4)	0.0280 (19)
C8	0.4202 (5)	1.0405 (10)	0.7850 (4)	0.0246 (18)
C9	0.4080 (5)	0.9924 (10)	0.3484 (4)	0.0256 (18)
C10	0.2896 (5)	1.0776 (9)	0.4119 (3)	0.0149 (15)
C11	0.3519 (5)	0.9740 (10)	0.8799 (3)	0.0243 (19)
C12	0.4079 (5)	0.9361 (10)	0.4583 (3)	0.0246 (18)
C13	0.3574 (5)	0.9598 (9)	0.7507 (3)	0.0195 (17)
C14	0.2894 (4)	0.8860 (9)	0.7811 (3)	0.0128 (15)
C15	0.4482 (5)	0.9282 (11)	0.4012 (4)	0.031 (2)
C100	0.3678 (5)	0.4525 (11)	0.5807 (4)	0.0293 (19)

**Tabla 7.3B. Distancias de enlace (Å) para  
[Co<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]**

O9—S2	1.458	(5)	N3—C10	1.394	(9)
O9—Co1 <sup>i</sup>	2.114	(5)	O5—C1	1.433	(8)
Co1—N3	2.070	(5)	N1—C3	1.318	(8)
Co1—O10	2.072	(5)	N1—C14	1.389	(9)
Co1—O12	2.080	(5)	C1—C100	1.479	(11)
Co1—O9 <sup>i</sup>	2.114	(5)	C2—N4	1.336	(9)
Co1—O8	2.148	(4)	N4—C6	1.377	(9)
Co1—O11	2.166	(5)	C3—N2	1.348	(9)
Co2—N1	2.087	(5)	N2—C5	1.365	(10)
Co2—O5	2.100	(5)	C4—C12	1.349	(10)
Co2—O7	2.103	(5)	C4—C10	1.396	(9)
Co2—O1	2.109	(4)	C5—C11	1.386	(10)
Co2—O6	2.129	(5)	C5—C14	1.402	(9)
Co2—O14	2.140	(4)	C6—C9	1.378	(10)
S1—O4	1.466	(4)	C6—C10	1.397	(9)
S1—O1	1.472	(5)	C7—C11	1.371	(11)
S1—O2	1.483	(5)	C7—C8	1.403	(10)
S1—O3	1.485	(5)	C8—C13	1.366	(10)
S2—O8	1.474	(5)	C9—C15	1.388	(11)
S2—O13	1.476	(4)	C12—C15	1.409	(11)
S2—O14	1.481	(4)	C13—C14	1.386	(10)
N3—C2	1.337	(8)			

**Tabla 7.4B. Ángulos de enlace (°) para  
[Co<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]**

S2—O9—Co1 <sup>i</sup>	130.8 (3)	O8—S2—O13	110.1 (3)
N3—Co1—O10	94.0 (2)	O9—S2—O14	110.1 (3)
N3—Co1—O12	87.5 (2)	O8—S2—O14	109.2 (3)
O10—Co1—O12	173.6 (2)	O13—S2—O14	108.9 (3)
N3—Co1—O9 <sup>i</sup>	172.30 (19)	S2—O8—Co1	127.8 (3)
O10—Co1—O9 <sup>i</sup>	88.75 (19)	C2—N3—C10	104.6 (5)
O12—Co1—O9 <sup>i</sup>	90.58 (19)	C2—N3—Co1	119.1 (5)
N3—Co1—O8	97.8 (2)	C10—N3—Co1	134.9 (4)
O10—Co1—O8	82.69 (19)	C1—O5—Co2	128.9 (4)
O12—Co1—O8	90.98 (19)	S2—O14—Co2	141.5 (3)
O9 <sup>i</sup> —Co1—O8	89.70 (17)	S1—O1—Co2	130.0 (3)
N3—Co1—O11	87.9 (2)	C3—N1—C14	105.9 (6)
O10—Co1—O11	93.5 (2)	C3—N1—Co2	120.8 (5)
O12—Co1—O11	92.7 (2)	C14—N1—Co2	133.1 (4)
O9 <sup>i</sup> —Co1—O11	84.75 (18)	O5—C1—C100	111.8 (6)
O8—Co1—O11	173.34 (18)	N4—C2—N3	112.5 (6)
N1—Co2—O5	91.7 (2)	C2—N4—C6	108.2 (6)
N1—Co2—O7	95.3 (2)	N1—C3—N2	111.5 (7)
O5—Co2—O7	89.8 (2)	C3—N2—C5	108.7 (6)
N1—Co2—O1	90.40 (19)	C12—C4—C10	117.8 (7)
O5—Co2—O1	91.94 (19)	N2—C5—C11	133.1 (6)
O7—Co2—O1	173.95 (17)	N2—C5—C14	104.9 (6)
N1—Co2—O6	88.7 (2)	C11—C5—C14	122.0 (7)
O5—Co2—O6	175.2 (2)	C9—C6—N4	132.7 (7)
O7—Co2—O6	94.9 (2)	C9—C6—C10	122.1 (7)
O1—Co2—O6	83.24 (19)	N4—C6—C10	105.2 (6)
N1—Co2—O14	177.0 (2)	C11—C7—C8	120.3 (7)
O5—Co2—O14	90.41 (18)	C13—C8—C7	122.2 (8)

**Tabla 7.4B. Ángulos de enlace (°), continuación.**

O7—Co2—O14	86.78 (17)	C6—C9—C15	116.7 (7)
O1—Co2—O14	87.43 (17)	N3—C10—C6	109.5 (6)
O6—Co2—O14	89.04 (18)	N3—C10—C4	130.1 (6)
O4—S1—O1	111.1 (3)	C6—C10—C4	120.4 (7)
O4—S1—O2	109.8 (3)	C7—C11—C5	117.7 (6)
O1—S1—O2	108.7 (3)	C4—C12—C15	122.0 (7)
O4—S1—O3	109.7 (3)	C8—C13—C14	118.0 (7)
O1—S1—O3	108.9 (3)	C13—C14—N1	131.4 (6)
O2—S1—O3	108.7 (3)	C13—C14—C5	119.7 (6)
O9—S2—O8	110.2 (3)	N1—C14—C5	108.9 (6)
O9—S2—O13	108.2 (3)	C9—C15—C12	120.9 (7)

Operación de simetría: (i)  $-x, -y+2, -z+1$ .

Tabla 7.1C. Datos cristalográficos del compuesto



Fórmula Empírica	$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Ni}_2\text{N}_8\text{O}_9$
Color	Placas verdes
Tamaño del Cristal	$0.50 \times 0.11 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>Aba</i> 2
Dimensión de la Celda Unitaria	$a = 18.636(2) \text{ \AA}$ $b = 8.790(2) \text{ \AA}$ $c = 23.090(3) \text{ \AA}$
Volumen	$3736.7(13) \text{ \AA}^3$
Z	4
Peso Molecular	842.14
Densidad (Calc.)	$1.501 \text{ g/cm}^{-3}$
Coefficiente de Absorción	$0.952 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1742
$2\theta$ Rango	$1.8 - 30.00^\circ$
Num. de reflexiones colectadas	5048
Num. de reflexiones independientes	3698 ( $R_{\text{int}} = 3.42 \%$ )
Índices $R [I > 2 \sigma(I)]$	$R_1 = 3.51 \%$ , $wR_2 = 7.82 \%$
Índices $R$ [todos los datos]	$R_1 = 4.27 \%$ , $wR_2 = 8.69 \%$
Datos/Parámetros	5048 / 252
Residuales min./max.	$0.361 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ , $-0.572 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

**Tabla 7.2C. Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópico equivalente( $\text{Å}^2$ )**

Átomo	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni1	0.39043 (6)	0.22767 (7)	0.08122 (3)	0.60957
N1	0.1454 (5)	0.1662 (2)	0.2603 (2)	0.8546
C2	0.2345 (7)	0.2019 (2)	0.2209 (3)	0.7655
N3	0.2830 (5)	0.1791 (2)	0.1611 (2)	0.717
C4	0.2370 (7)	0.0776 (3)	0.1119 (3)	0.763
C5	0.1625 (9)	0.0259 (3)	0.1285 (4)	0.8375
C6	0.0774 (9)	0.0191 (3)	0.1896 (4)	0.9226
C7	0.0605 (7)	0.0632 (3)	0.2381 (4)	0.9395
C8	0.1370 (6)	0.1149 (3)	0.2234 (3)	0.863
C9	0.2218 (6)	0.1224 (2)	0.1610 (3)	0.7782
O10	0.5	0.2730 (3)	0.304 (3)	0.9
N11	-0.0319 (6)	0.3140 (3)	0.0887 (3)	1.0319
C12	0.0662 (6)	0.2704 (3)	0.0827 (3)	0.9338
N13	0.2095 (5)	0.2878 (2)	0.0789 (2)	0.7905
C14	0.3123 (7)	0.3906 (3)	0.0777 (3)	0.6877
C15	0.2671 (9)	0.4488 (3)	0.0814 (4)	0.7329
C16	0.1154 (11)	0.4645 (3)	0.0896 (5)	0.8846
C17	0.0030 (10)	0.4224 (4)	0.0930 (4)	0.997
C18	0.0491 (6)	0.3647 (3)	0.0883 (3)	0.9509
C19	0.2019 (6)	0.3485 (3)	0.0816 (3)	0.7981
O21	0.4867 (4)	0.27723 (18)	0.16292 (19)	0.5133
C22	0.5922 (6)	0.3136 (2)	0.1568 (3)	0.4078
O23	0.6602 (4)	0.3240 (2)	0.09832 (19)	0.3398
C24	0.6361 (9)	0.3493 (3)	0.2205 (3)	0.3639
O31	0.5748 (4)	0.17191 (18)	0.09131 (18)	0.4252
C32	0.6935 (6)	0.1620 (2)	0.0541 (3)	0.3065
O33	0.2767 (4)	0.18070 (19)	0.0061 (2)	0.7233
C34	0.8101 (8)	0.1219 (3)	0.0877 (4)	0.1899

**Tabla 7.3C. Distancias de enlace (Å) para  
[Ni<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>(bz)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>]**

Ni1—O33#1	2.034(3)	Ni1—O31	2.078(3)
Ni1—O21	2.084(3)	Ni1—O10	2.077(2)
Ni1—N13	2.112(3)	Ni1—N3	2.089(4)
O10—H10	0.748(4)		
N1—C2	1.354(8)	N1—C8	1.372(7)
C2—N3	1.3045(7)	N3—C9	1.415(6)
C4—C9	1.388(7)	C4—C5	1.396(8)
C5—C6	1.371(11)	C6—C7	1.370(10)
C7—C8	1.397(9)	C8—C9	1.392(7)
N11—C12	1.330(6)	N11—C18	1.370(6)
C12—N13	1.324(5)	N13—C19	1.404(6)
C14—C15	1.403(8)	C14—C19	1.375(6)
C15—C16	1.390(9)	C16—C17	1.387(8)
C17—C18	1.395(6)	C18—C19	1.400(6)
O21—C22	1.256(5)	C22—O23	1.266(5)
C22—C24	1.496(6)	O31—C32	1.274(6)
C32—O33	1.230(5)	C32—C34	1.517(7)

**Tabla 7.4C. Ángulos de enlace (°) para  
[Ni<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>(bzH)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>]**

O33#1—Ni1—O31	96.61(13)	O33#1—Ni1—O21	174.46(13)
O31—Ni1—O21	87.56(13)	O33#1—Ni1—O10	89.71(10)
O31—Ni1—O10	90.95(12)	O21—Ni1—O10	93.87(11)
O33#1—Ni1—N13	88.07(13)	O31—Ni1—N13	175.19(13)
O21—Ni1—N13	87.69(11)	O10—Ni1—N13	90.17(15)
O33#1—Ni1—N3	88.97(14)	O31—Ni1—N3	87.45(14)
O21—Ni1—N3	87.58(13)	O10—Ni1—N3	177.80(13)
N13—Ni1—N3	91.55(15)		
Ni1#1—O10—Ni1	119.4(2)	Ni1#1—O10—H1	89.2(4)
Ni1—O10—H1	139.8(4)		

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

**Tabla 7.5C. Puentes de hidrógeno (Å y °)**Puentes de hidrógeno con  $H \dots A < r(\text{Å}) + 2,000 \text{ Å}$  y  $D-H \dots A > 110^\circ$ .

D	H	A	Simetría para A	D—H	H ... A	D ... A	D—H ... A
O10	H1	O23	-x+1, -y+2, z	0.748	1.958	2.594	142.83
O10	H1	O21	-x+1, -y+2, z	0.796	2.649	3.087	116.48
N1	H11A	O31	-x+1/2, y-1/2, z	0.969	1.975	2.837	147.03

D: Átomo Donador

A: Átomo Aceptor

**Tabla 7.1D. Datos cristalográficos del compuesto**  
 **$\{[Ni(bz)_4][NO_3]_2\} \cdot EtOH \cdot H_2O$**

Fórmula Empírica	$C_{30}H_{32}NiN_{10}O_8$
Color	Prisma café
Tamaño del Cristal	$0.20 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensión de la Celda Unitaria	$a = 9.5633(2) \text{ \AA}$ $b = 9.6444(2) \text{ \AA}$ $c = 20.0529(5) \text{ \AA}$  $\beta = 101.8655(9)$
Volumen	$1810.01(7) \text{ \AA}^3$
Z	2
Peso Molecular	783.44
Densidad (Calc.)	$1.437 \text{ g/cm}^{-3}$
Coefficiente de Absorción	$0.061 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	820
$2\theta$ Rango	$2.1 - 30.0^\circ$
Num. de reflexiones colectadas	7328
Num. de reflexiones independientes	4521 ( $R_{\text{int}} = 4.2 \%$ )
Índices $R$ [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 3.96 \%$ , $wR_2 = 4.71 \%$
Índices $R$ [todos los datos]	$R_1 = 4.46 \%$ , $wR_2 = 5.21 \%$
Datos/Parámetros	2592 / 256
Residuales min./max.	$0.27 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ , $-0.26 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

**Tabla 7.2D. Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópico equivalente( $\text{Å}^2$ )**

Átomo	X	Y	Z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Ni1	0.5	0.5	0	0.023
C2	0.5841 (3)	0.2808 (3)	0.10061 (14)	0.032
C4	0.7044 (3)	-0.0140 (3)	0.02053 (18)	0.0433
C5	0.7010 (4)	-0.0235 (3)	-0.0480 (2)	0.05
C6	0.6474 (3)	0.0834 (3)	-0.09324 (18)	0.0452
C7	0.5984 (3)	0.2054 (3)	-0.07058 (14)	0.0351
C8	0.6019 (3)	0.2161 (3)	-0.00125 (13)	0.0272
C9	0.6528 (3)	0.1088 (3)	0.04341 (14)	0.0306
C12	0.7615 (3)	0.5879 (3)	0.08632 (14)	0.0328
C14	1.0192 (3)	0.7074 (3)	-0.00590 (17)	0.0408
C15	1.0012 (3)	0.7046 (4)	-0.07539 (18)	0.0471
C16	0.8777 (3)	0.6502 (4)	-0.11700 (17)	0.0438
C17	0.7669 (3)	0.5989 (3)	-0.08997 (14)	0.0338
C18	0.7822 (3)	0.6044 (3)	-0.01940 (13)	0.0266
C19	0.9080 (3)	0.6562 (3)	0.02161 (14)	0.0304
C25	0.8711 (4)	0.3333 (4)	0.26718 (19)	0.0632
C26	0.9571 (5)	0.4457 (5)	0.3060 (3)	0.0834
H3	0.657 (3)	0.107 (4)	0.1444 (17)	0.0427*
H13	0.946 (3)	0.663 (3)	0.1235 (17)	0.0414*
H24	0.838 (5)	0.150 (5)	0.288 (3)	0.0956*
H271	0.306 (4)	0.444 (5)	0.263 (2)	0.0706*
H272	0.390 (4)	0.540 (5)	0.254 (2)	0.0702*
N1	0.5596 (2)	0.3245 (2)	0.03669 (11)	0.0266
N3	0.6402 (2)	0.1530 (3)	0.10729 (13)	0.035
N11	0.6914 (2)	0.5625 (2)	0.02318 (11)	0.0267
N13	0.8902 (2)	0.6443 (3)	0.08753 (13)	0.0352
N20	0.3935 (3)	0.1819 (3)	0.26928 (14)	0.0484
O21	0.4662 (4)	0.2465 (3)	0.23537 (17)	0.0881
O22	0.4327 (3)	0.0637 (3)	0.29169 (14)	0.0634
O23	0.2854 (3)	0.2361 (3)	0.28324 (13)	0.0624
O24	0.8926 (3)	0.2091 (3)	0.30458 (15)	0.0684
O27	0.3143 (3)	0.5238 (2)	0.26559 (12)	0.046

**Tabla 7.3D. Distancias de enlace (Å) para  
 $\{[Ni(bz)_4][NO_3]_2\} \cdot EtOH \cdot H_2O$**

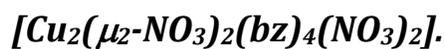
C2—N1	1.324	(3)	C15—C16	1.400	(4)
C2—N3	1.339	(4)	C16—C17	1.378	(4)
C4—C5	1.371	(5)	C17—C18	1.394	(4)
C4—C9	1.396	(4)	C18—C19	1.402	(3)
C5—C6	1.399	(5)	C18—N11	1.397	(3)
C6—C7	1.378	(4)	C19—N13	1.372	(4)
C7—C8	1.388	(4)	C25—C26	1.481	(6)
C8—C9	1.389	(4)	C25—O24	1.406	(5)
C8—N1	1.401	(3)	N1—Ni1	1.887	(2)
C9—N3	1.379	(4)	N11—Ni1	1.892	(2)
C12—N11	1.328	(3)	N20—O21	1.236	(4)
C12—N13	1.341	(4)	N20—O22	1.254	(4)
C14—C15	1.369	(5)	N20—O23	1.241	(3)
C14—C19	1.386	(4)			

**Tabla 7.4D. Ángulos de enlace (°) para  $\{[Ni(bz)_4][NO_3]_2\} \cdot EtOH \cdot H_2O$** 

N1—C2—N3	112.2 (2)	C18—C19—C14	122.0 (3)
C5—C4—C9	116.7 (3)	C18—C19—N13	105.9 (2)
C5—C6—C7	121.3 (3)	C14—C19—N13	132.1 (3)
C4—C5—C6	122.0 (3)	C26—C25—O24	109.8 (3)
C6—C7—C8	117.0 (3)	C8—N1—C2	106.0 (2)
C7—C8—C9	121.6 (3)	C8—N1—Ni1	123.76 (17)
C7—C8—N1	130.5 (2)	C2—N1—Ni1	129.98 (19)
C9—C8—N1	107.9 (2)	C9—N3—C2	107.5 (2)
C4—C9—C8	121.4 (3)	C18—N11—C12	105.9 (2)
C4—C9—N3	132.2 (3)	C18—N11—Ni1	129.31 (17)
C8—C9—N3	106.4 (2)	C12—N11—Ni1	124.48 (18)
N11—C12—N13	111.9 (2)	C19—N13—C12	108.2 (2)
C15—C14—C19	116.9 (3)	O21—N20—O22	119.7 (3)
C14—C15—C16	121.9 (3)	O21—N20—O23	120.0 (3)
C15—C16—C17	121.5 (3)	O22—N20—O23	120.2 (3)
C16—C17—C18	117.2 (3)	N11 <sup>i</sup> —Ni1—N1 <sup>i</sup>	89.45 (9)
C17—C18—C19	120.5 (2)	N11—Ni1—N1 <sup>i</sup>	90.55 (9)
C17—C18—N11	131.4 (2)	N11 <sup>i</sup> —Ni1—N1	90.55 (9)
C19—C18—N11	108.1 (2)	N11—Ni1—N1	89.45 (9)

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ .

Tabla 7.1E. Datos cristalográficos del compuesto



Fórmula Empírica	$\text{C}_{28} \text{H}_{24} \text{Cu}_2 \text{N}_{12} \text{O}_{12}$
Color	Prisma Azul
Tamaño del Cristal	$0.38 \times 0.26 \times 0.26 \text{ mm}^3$
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensión de la Celda Unitaria	$a = 8.5818(9)$ $b = 13.7878(17)$ $c = 14.399(2) \text{ \AA}$  $\beta = 105.846(10)^\circ$
Volumen	$1639.1(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Peso Molecular	847.67
Densidad (Calc.)	$1.718 \text{ g/cm}^{-3}$
Coefficiente de Absorción	$1.382 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	860
Rango $2\theta$	$4.16 - 55.00^\circ$
Num. de reflexiones colectadas	4968
Num. de reflexiones independientes	3748 ( $R_{\text{int}} = 2.02 \%$ )
Índices $R [I > 2 \sigma(I)]$	$R_1 = 3.22 \%$ , $wR_2 = 7.59 \%$
Índices $R$ [todos los datos]	$R_1 = 4.47 \%$ , $wR_2 = 8.20 \%$
Datos/Parámetros	3748 / 245
Residuales min./max.	$0.240 \text{ e.\AA}^{-3}$ , $-0.324 \text{ e.\AA}^{-3}$

**Tabla 7.2E. Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópico equivalente ( $\text{Å}^2$ )**

Átomo	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.61463 (3)	0.888506 (19)	0.044044 (18)	0.03415 (10)
N1	0.9616 (2)	1.03722 (15)	0.24836 (15)	0.0475 (5)
C2	0.8940 (3)	0.99581 (18)	0.16308 (18)	0.0446 (5)
N3	0.7501 (2)	0.95730 (13)	0.15809 (13)	0.0368 (4)
C4	0.5938 (3)	0.95300 (19)	0.28454 (18)	0.0479 (5)
C5	0.6038 (4)	0.9817 (2)	0.3776 (2)	0.0641 (7)
C6	0.7379 (4)	1.0328 (3)	0.4333 (2)	0.0746 (9)
C7	0.8664 (4)	1.0563 (2)	0.3987 (2)	0.0630 (7)
C8	0.8561 (3)	1.02667 (17)	0.30472 (17)	0.0439 (5)
C9	0.7233 (3)	0.97605 (15)	0.24819 (15)	0.0371 (5)
N11	0.4162 (3)	0.77377 (15)	-0.22542 (14)	0.0487 (5)
C12	0.5326 (3)	0.81087 (18)	-0.15367 (17)	0.0461 (5)
N13	0.4881 (2)	0.82114 (14)	-0.07315 (13)	0.0391 (4)
C14	0.2202 (3)	0.78004 (17)	-0.03881 (17)	0.0433 (5)
C15	0.0679 (3)	0.74463 (18)	-0.0823 (2)	0.0506 (6)
C16	0.0230 (3)	0.71513 (19)	-0.1792 (2)	0.0563 (7)
C17	0.1280 (3)	0.72021 (18)	-0.23538 (19)	0.0544 (6)
C18	0.2825 (3)	0.75644 (16)	-0.19169 (16)	0.0419 (5)
C19	0.3282 (3)	0.78620 (15)	-0.09529 (15)	0.0369 (4)
N21	0.7044 (2)	0.71330 (14)	0.12935 (13)	0.0409 (4)
O1	0.58937 (18)	0.77475 (11)	0.12732 (11)	0.0408 (3)
O2	0.7157 (2)	0.64122 (14)	0.18094 (14)	0.0602 (5)
O3	0.7986 (2)	0.73172 (15)	0.08078 (13)	0.0590 (5)
N22	0.7431 (2)	1.00199 (15)	-0.07737 (13)	0.0416 (4)
O4	0.62270 (17)	1.00813 (11)	-0.03967 (11)	0.0399 (3)
O5	0.7614 (2)	1.06545 (15)	-0.13299 (13)	0.0571 (5)
O6	0.8352 (2)	0.93113 (14)	-0.05393 (14)	0.0555 (4)

**Tabla 7.3E. Distancias de enlace (Å) para  $[Cu_2(\mu_2-NO_3)_2(bz)_4(NO_3)_2]$ .**

Cu1—N13	1.9719 (18)	N11—C18	1.383 (3)
Cu1—N3	1.9763 (18)	C12—N13	1.323 (3)
Cu1—O1	2.0217 (15)	N13—C19	1.406 (3)
Cu1—O4	2.0552 (15)	C14—C15	1.375 (3)
Cu1—O4 <sup>i</sup>	2.4725 (15)	C14—C19	1.393 (3)
N1—C2	1.335 (3)	C15—C16	1.403 (4)
N1—C8	1.379 (3)	C16—C17	1.367 (4)
C2—N3	1.328 (3)	C17—C18	1.395 (3)
N3—C9	1.402 (3)	C18—C19	1.397 (3)
C4—C5	1.377 (4)	N21—O2	1.229 (2)
C4—C9	1.388 (3)	N21—O3	1.231 (2)
C5—C6	1.401 (4)	N21—O1	1.295 (2)
C6—C7	1.367 (4)	N22—O5	1.225 (3)
C7—C8	1.393 (4)	N22—O6	1.244 (3)
C8—C9	1.393 (3)	N22—O4	1.295 (2)
N11—C12	1.328 (3)		

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

**Tabla 7.4E. Ángulos de enlace (°) para  $[Cu_2(\mu_2-NO_3)_2(bz)_4(NO_3)_2]$ .**

N13—Cu1—N3	177.06 (7)	C8—C9—N3	108.57 (19)
N13—Cu1—O1	91.09 (7)	C12—N11—C18	108.27 (19)
N3—Cu1—O1	90.77 (7)	N13—C12—N11	112.8 (2)
N13—Cu1—O4	88.56 (7)	C12—N13—C19	105.17 (18)
N3—Cu1—O4	89.76 (7)	C12—N13—Cu1	125.25 (16)
O1—Cu1—O4	175.40 (6)	C19—N13—Cu1	129.07 (14)
N13—Cu1—O4 <sup>i</sup>	89.58 (7)	C15—C14—C19	117.2 (2)
N3—Cu1—O4 <sup>i</sup>	92.18 (6)	C14—C15—C16	121.6 (2)

**Tabla 7.4E. Ángulos de enlace (°), continuación.**

O1—Cu1—O4 <sup>i</sup>	103.96 (6)	C17—C16—C15	121.8 (2)
O4—Cu1—O4 <sup>i</sup>	71.45 (6)	C16—C17—C18	116.7 (2)
C2—N1—C8	107.82 (19)	N11—C18—C17	132.9 (2)
N3—C2—N1	112.6 (2)	N11—C18—C19	105.2 (2)
C2—N3—C9	105.14 (19)	C17—C18—C19	121.9 (2)
C2—N3—Cu1	124.34 (16)	C14—C19—C18	120.7 (2)
C9—N3—Cu1	130.51 (14)	C14—C19—N13	130.7 (2)
C5—C4—C9	117.2 (2)	C18—C19—N13	108.54 (19)
C4—C5—C6	121.7 (3)	O2—N21—O3	123.7 (2)
C7—C6—C5	122.0 (3)	O2—N21—O1	118.45 (18)
C6—C7—C8	116.2 (3)	O3—N21—O1	117.84 (18)
N1—C8—C9	105.8 (2)	N21—O1—Cu1	108.44 (12)
N1—C8—C7	131.5 (2)	O5—N22—O6	123.60 (19)
C9—C8—C7	122.6 (2)	O5—N22—O4	119.1 (2)
C4—C9—C8	120.4 (2)	O6—N22—O4	117.27 (19)
C4—C9—N3	131.1 (2)	N22—O4—Cu1	110.61 (13)

Operación de simetría: (i)  $-x+1, -y+2, -z$ .

**Tabla 5E. Puentes de hidrógeno (Å y °)**

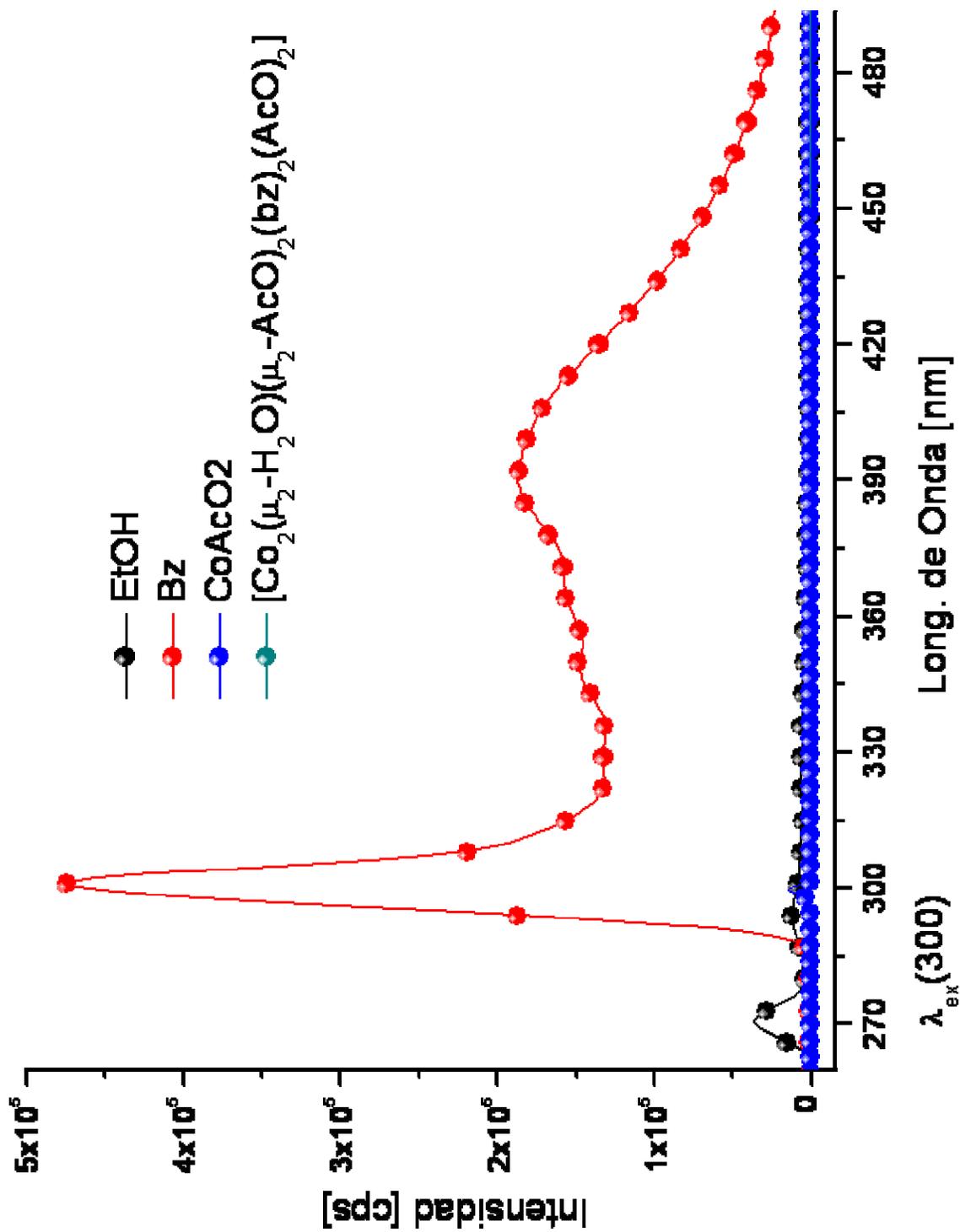
Puentes de hidrógeno con H... A  $< r$  (Å) + 2,000 Å y D—H... A  $> 110^\circ$ .

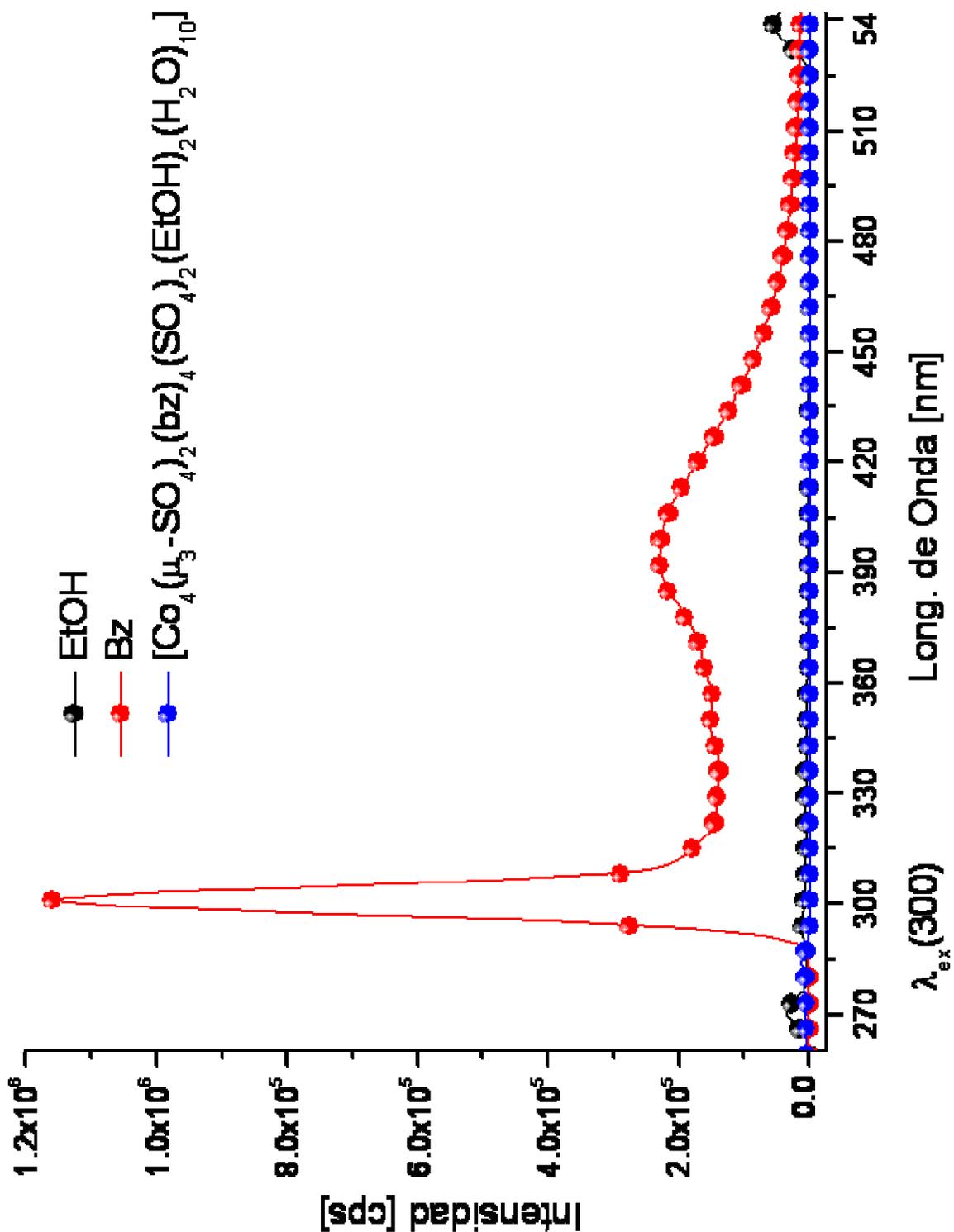
D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1A...O2 <sup>ii</sup>	0.86	2.18	3.037	175
N11—H11A...O1 <sup>iii</sup>	0.86	2.23	2.979	145

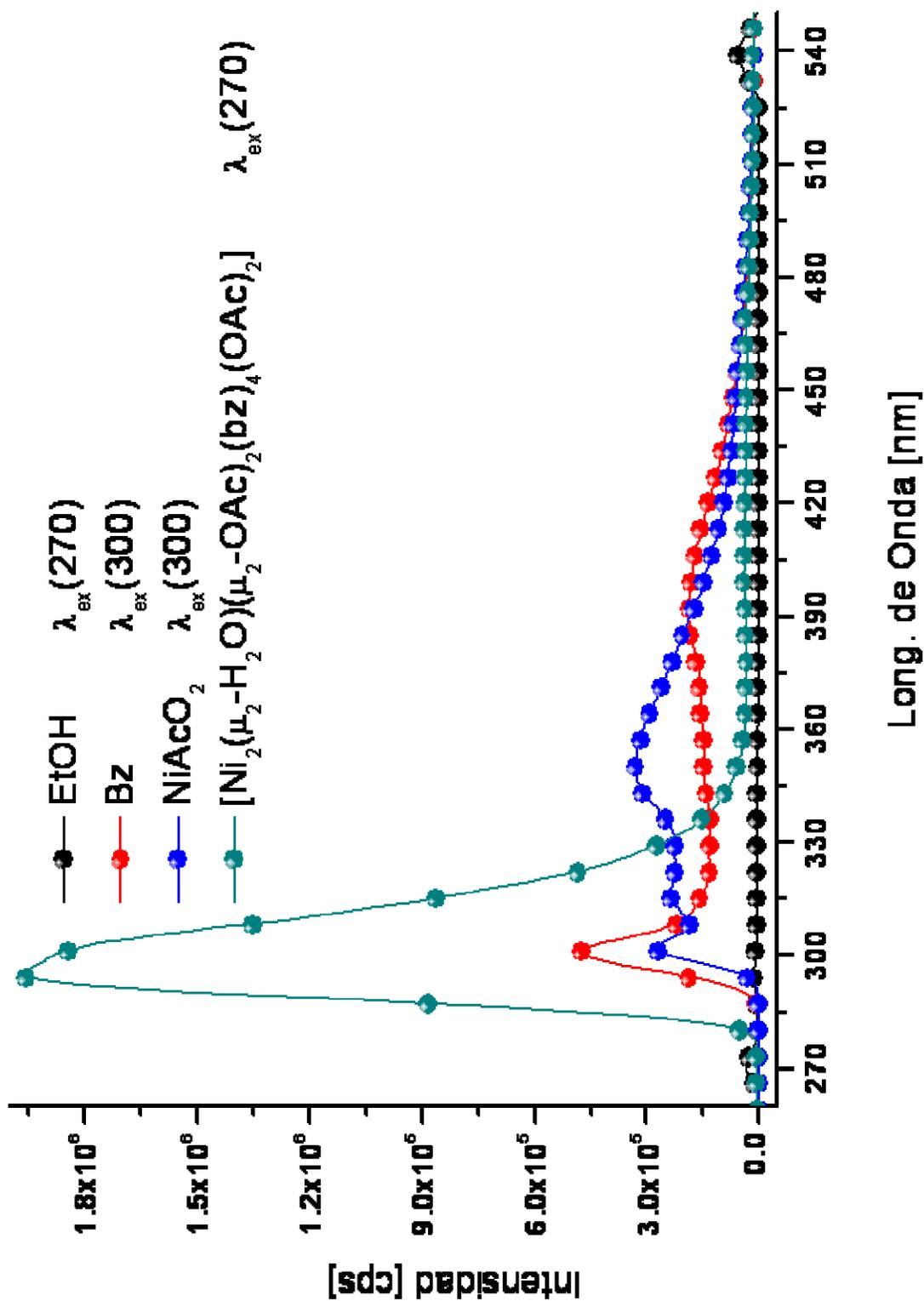
Operación de simetría: (ii)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x, -y+3/2, z-1/2$ .

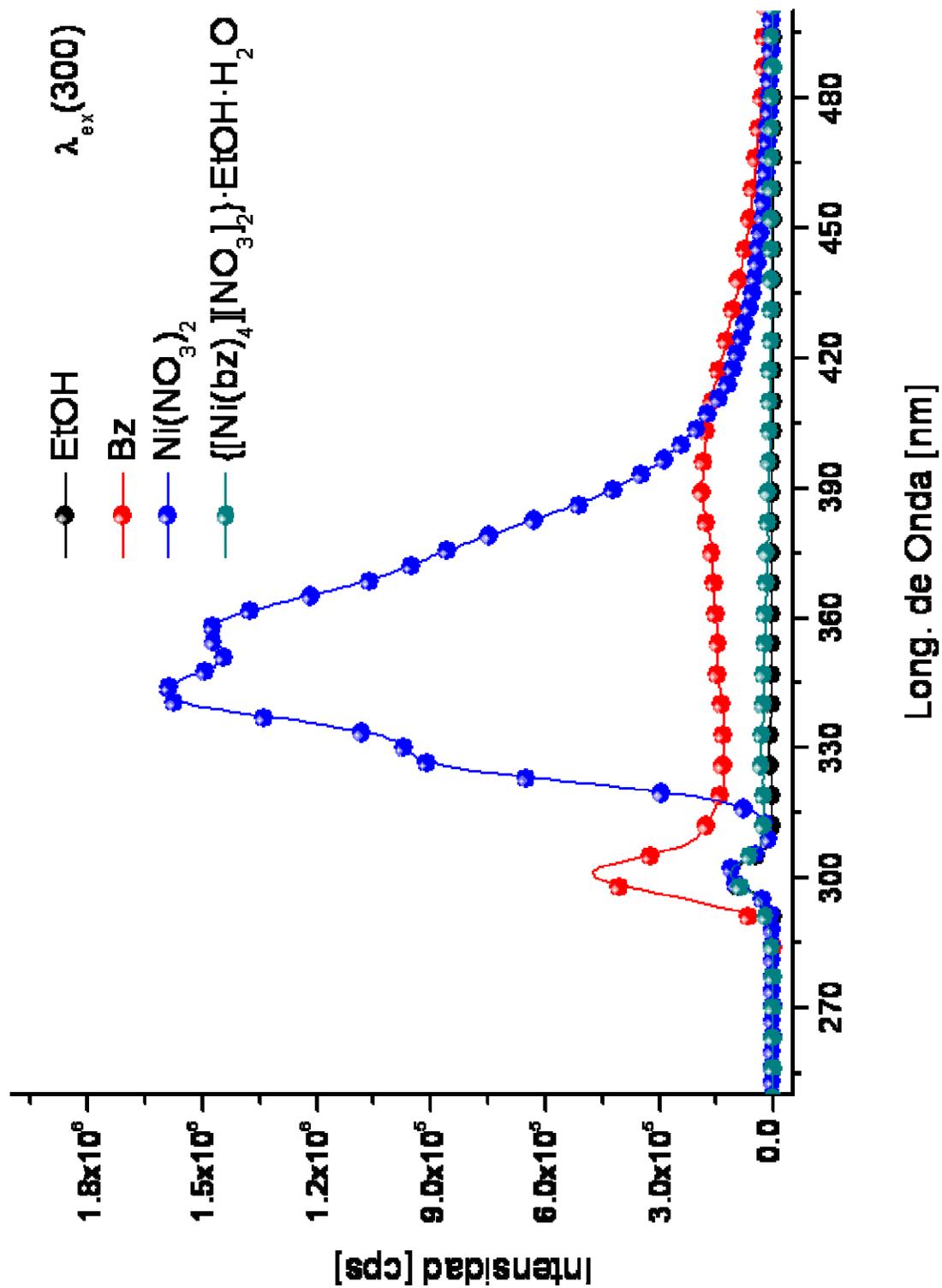
D: Átomo Donador

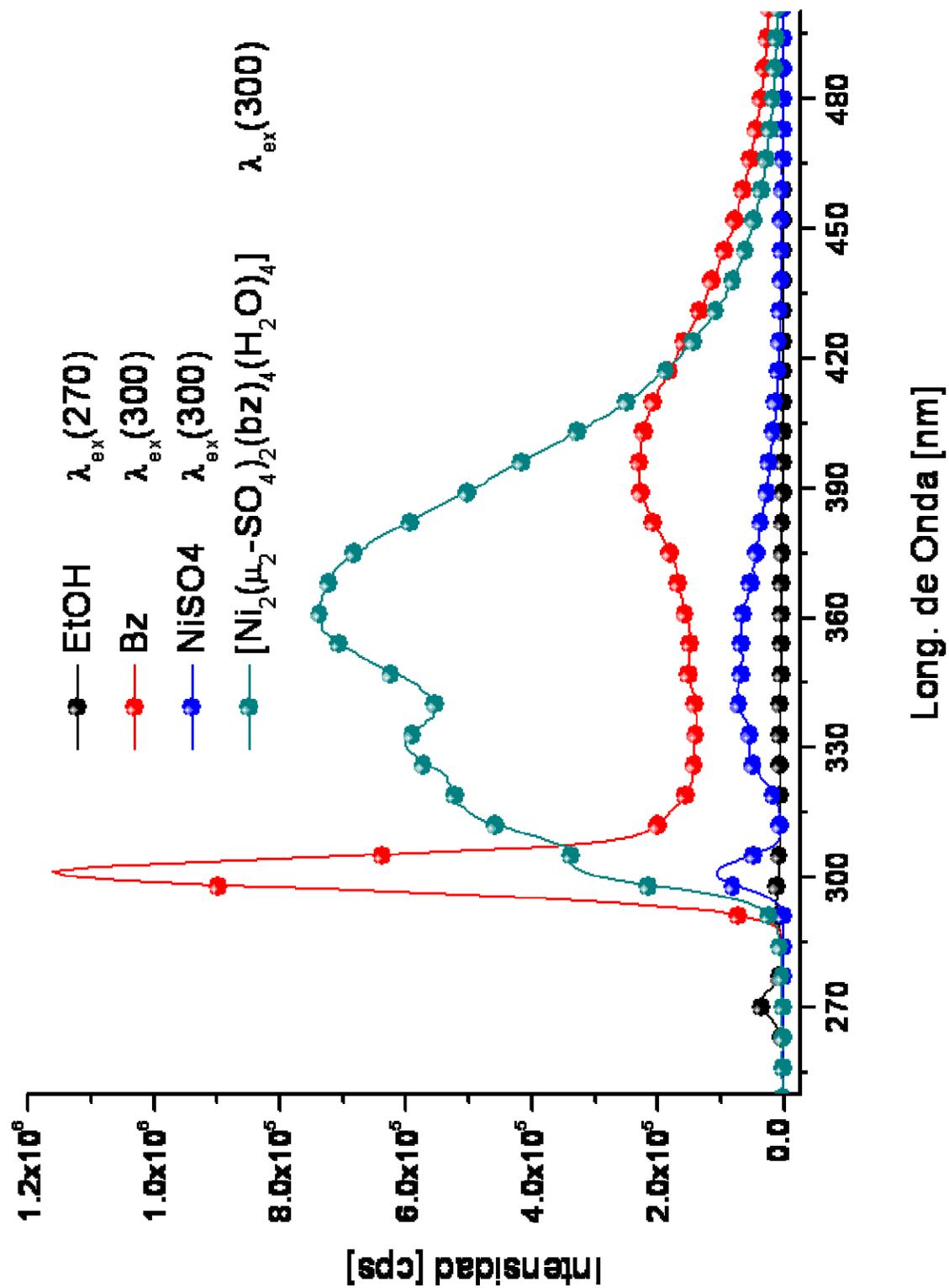
A: Átomo Aceptor

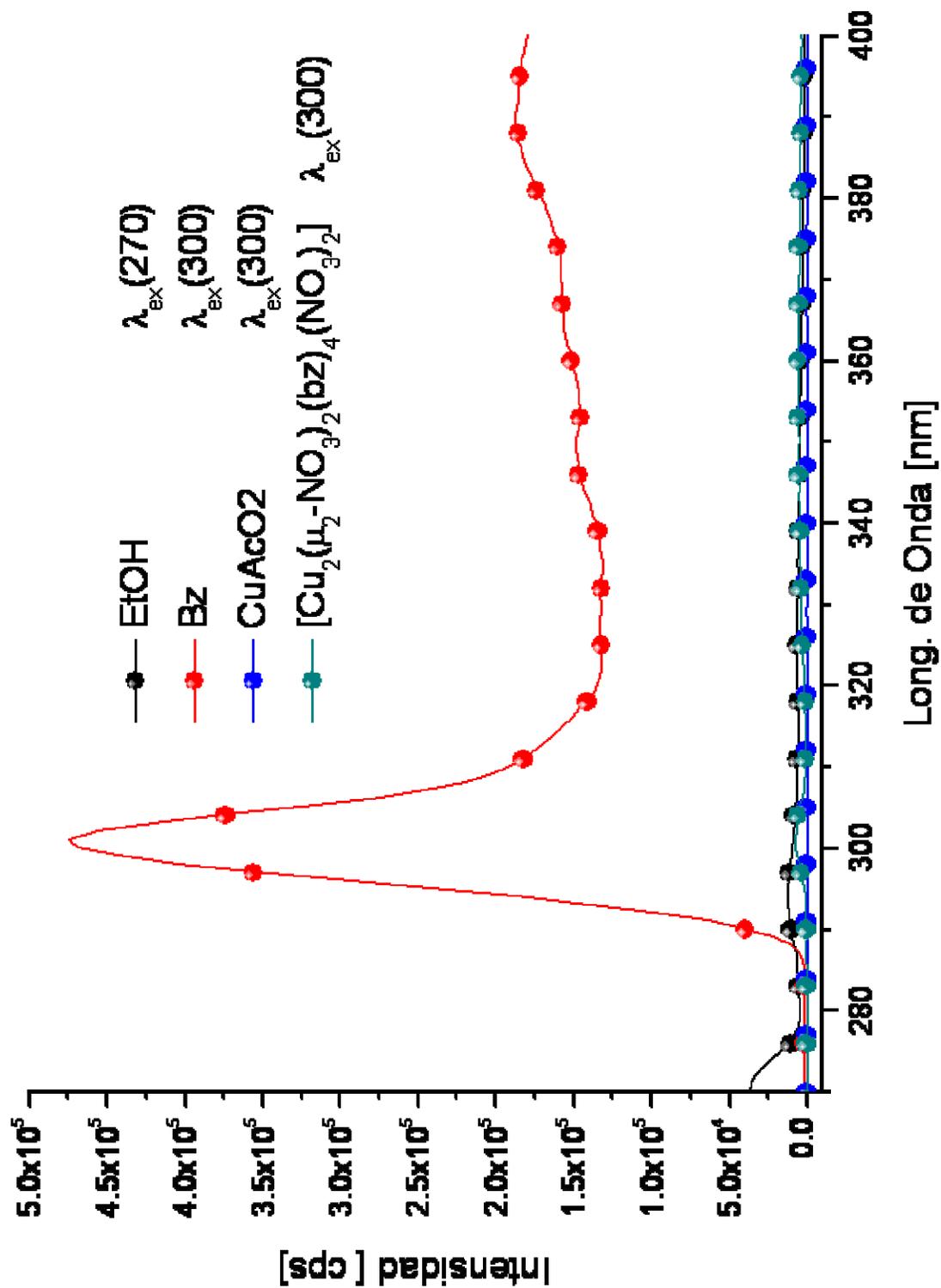


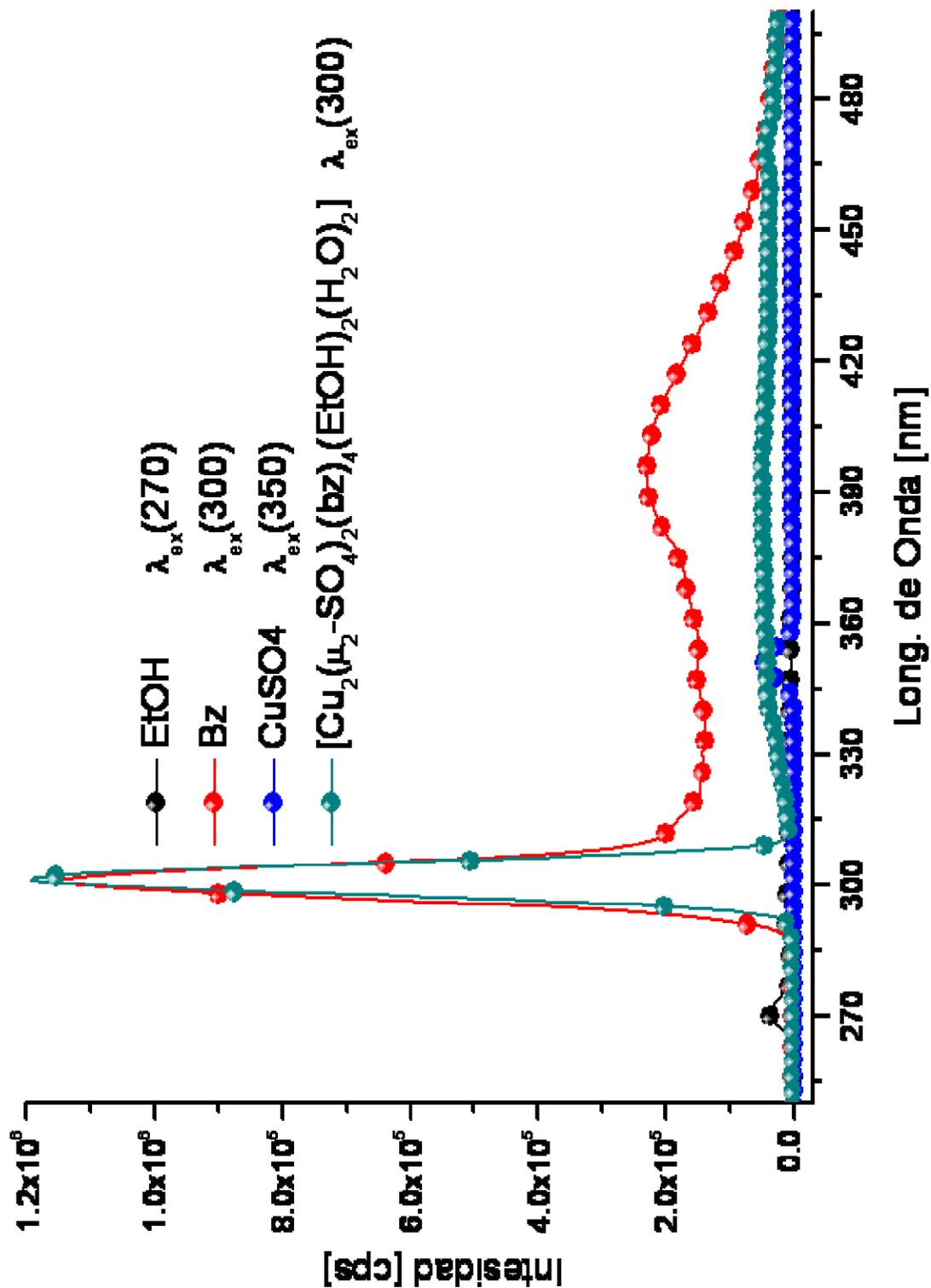


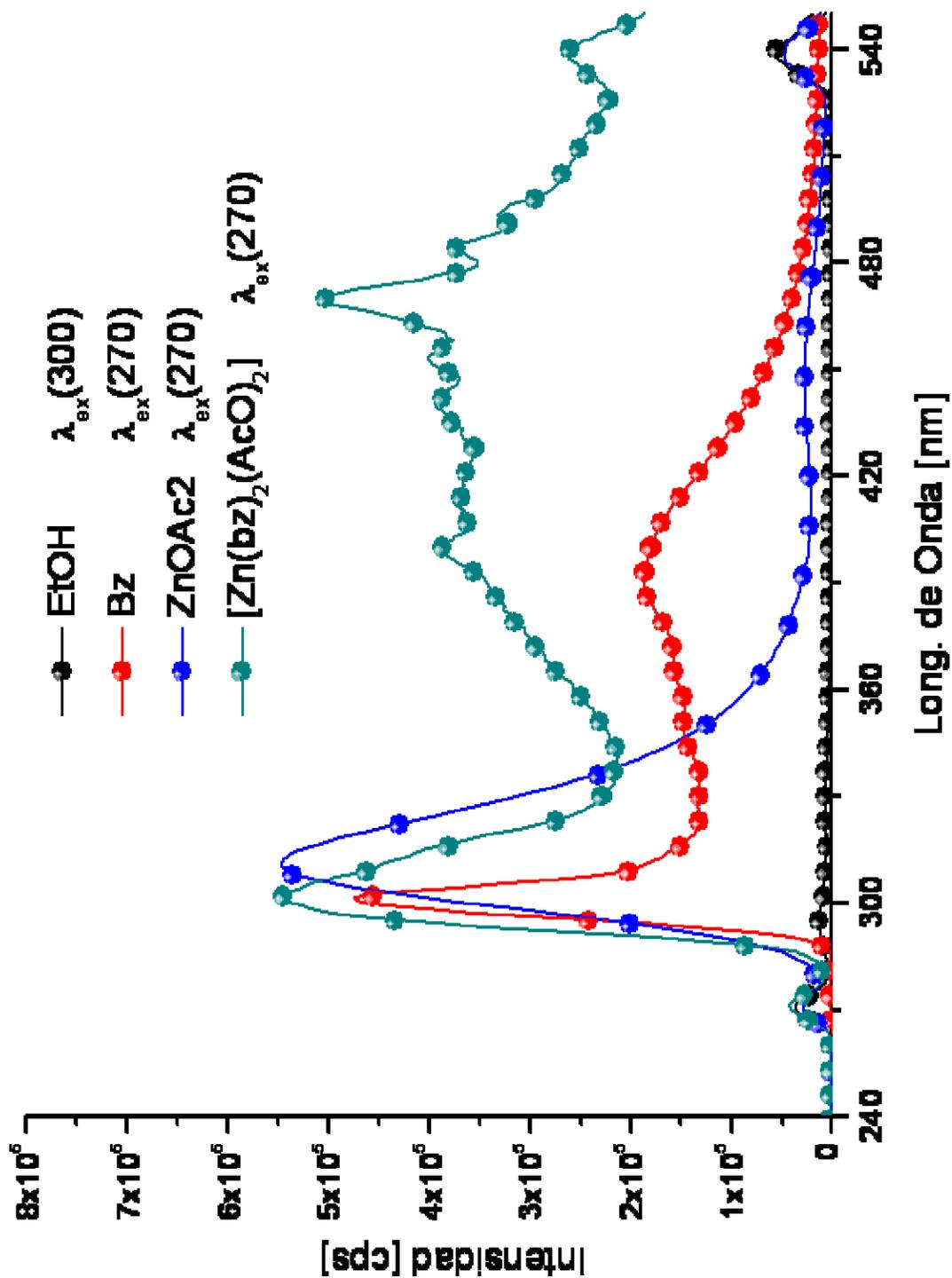


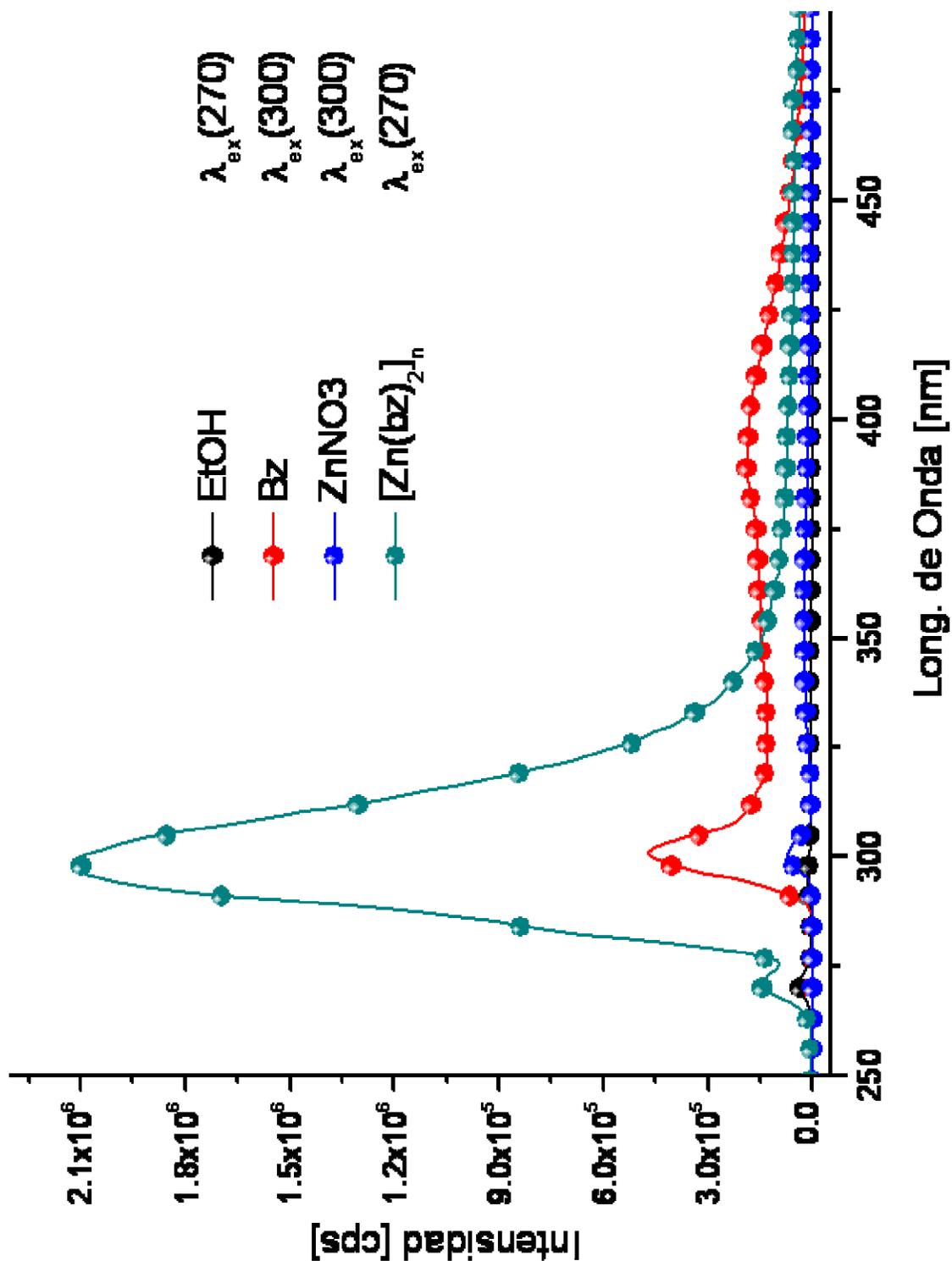


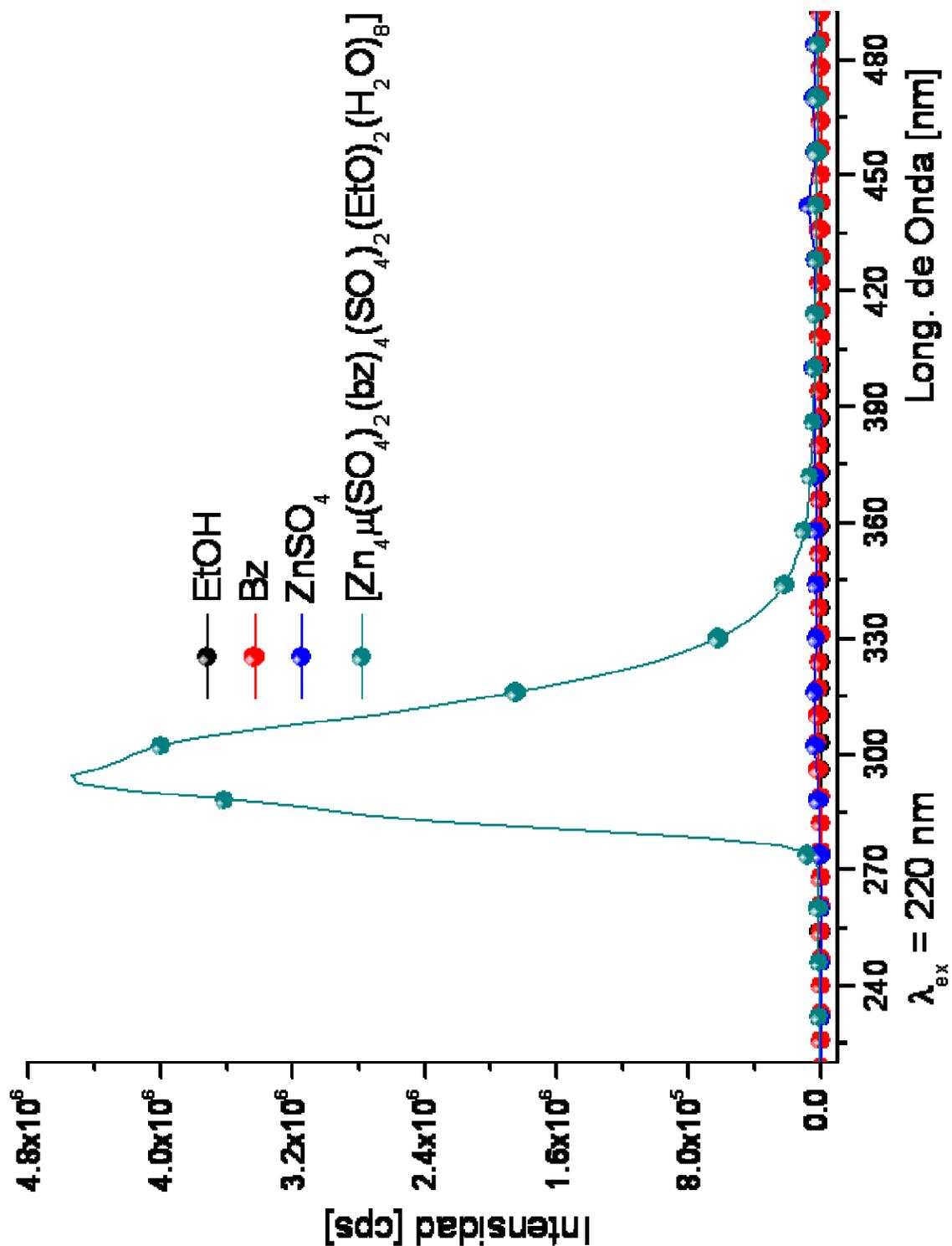


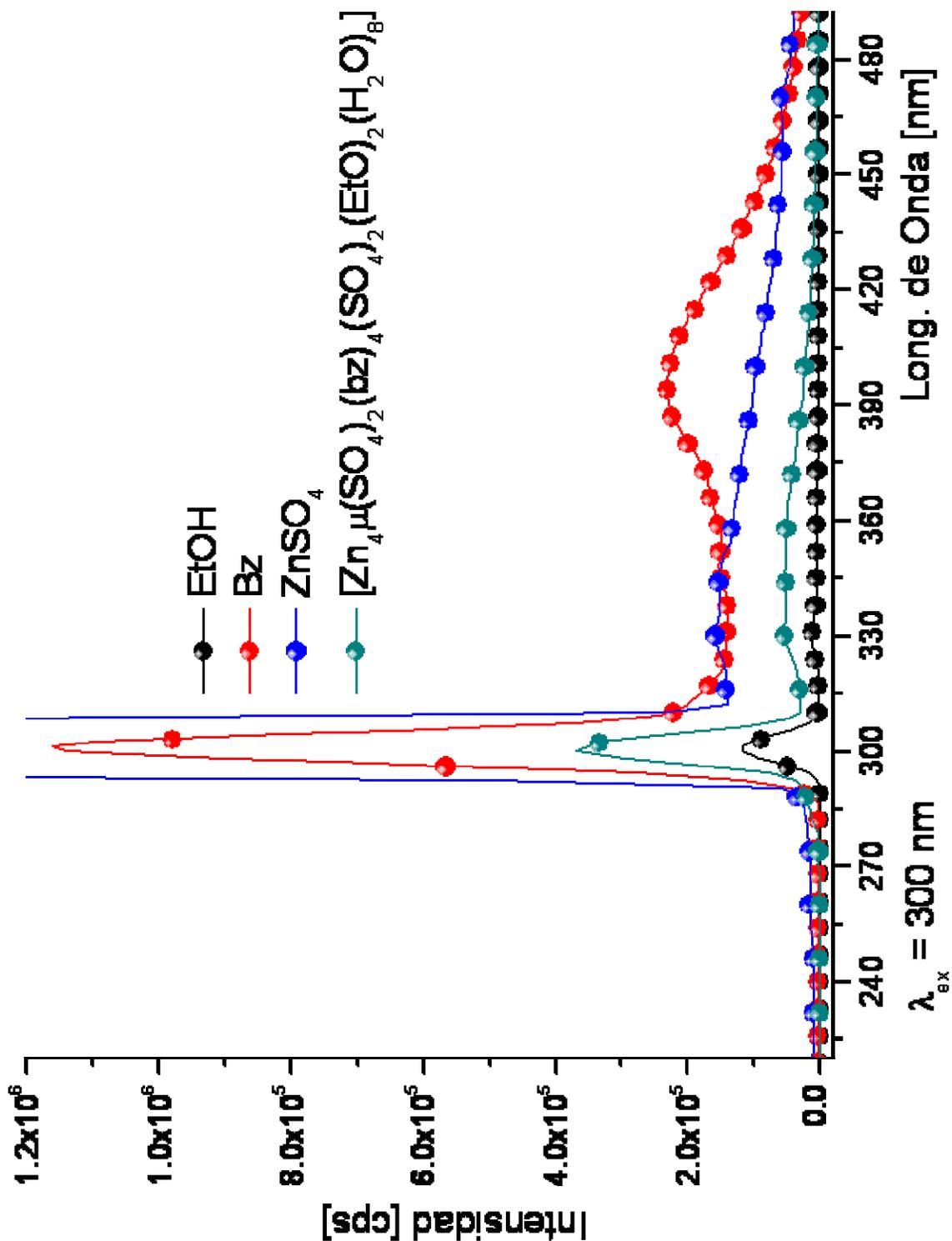


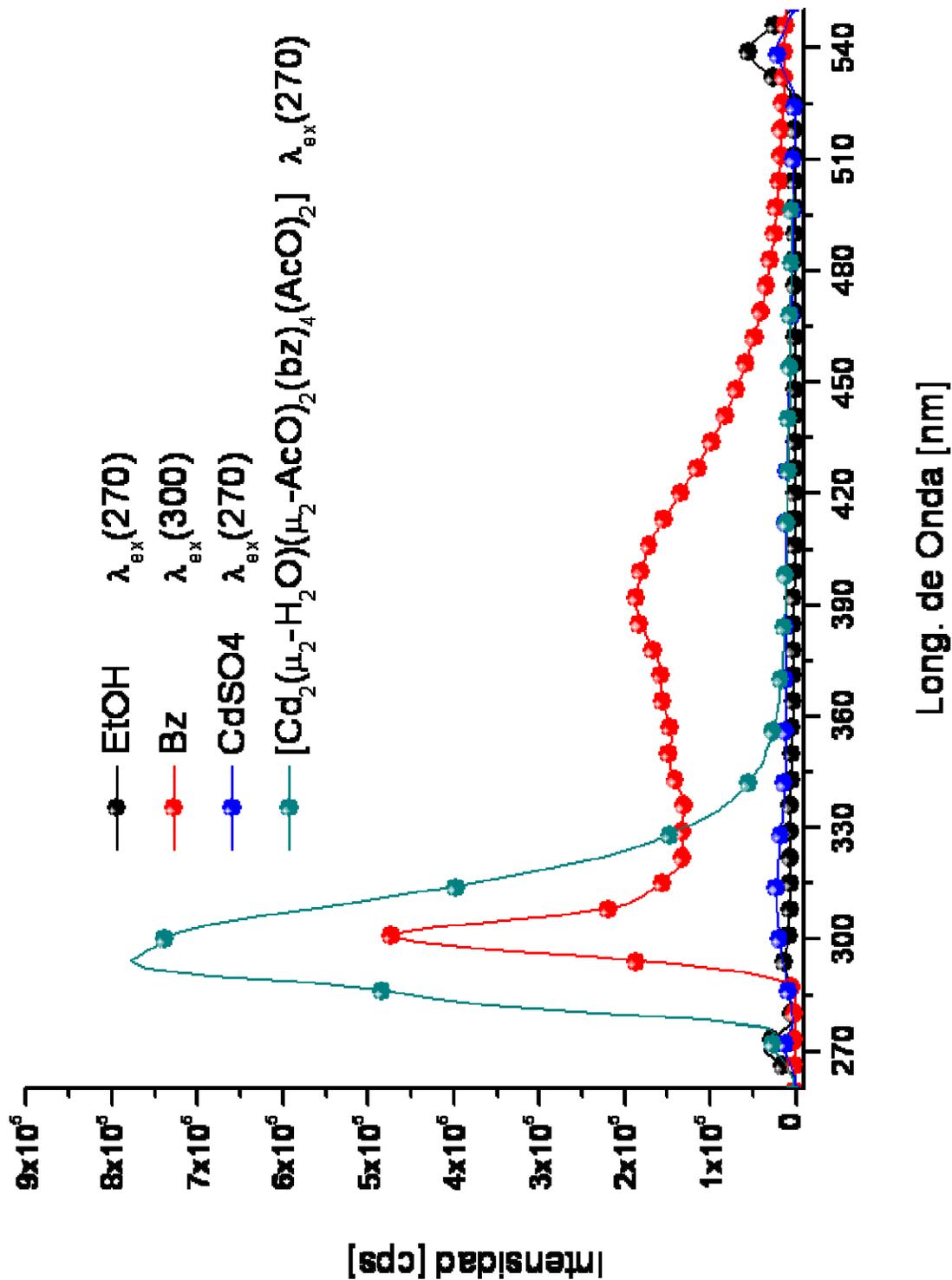


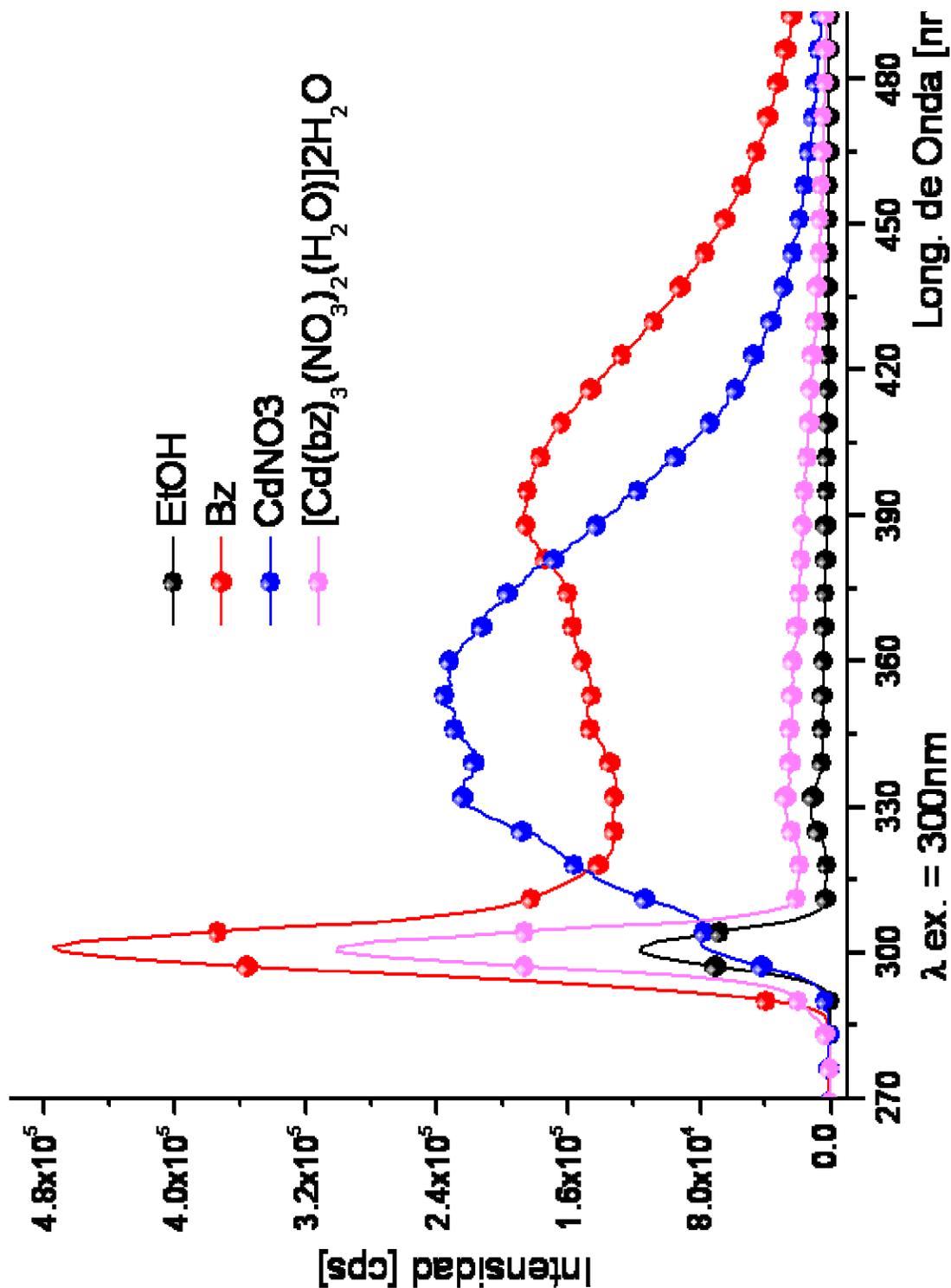


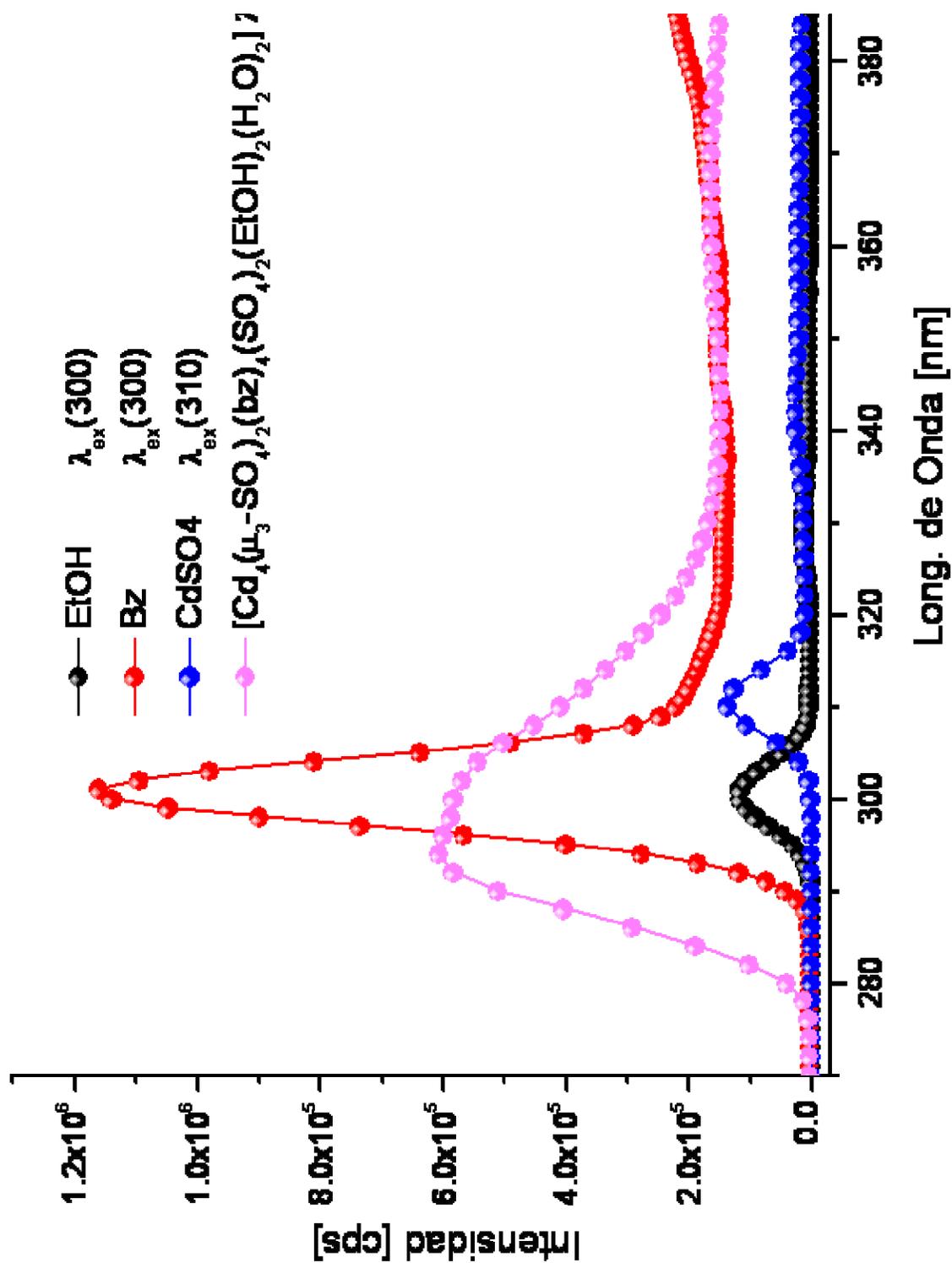












# 9- REFERENCIAS.

1. R. M. Roat-Malone. *"Bioinorganic Chemistry. A Short Course"*. 2nd Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2007.
2. H. Otmacic, E. Stupnišek-Lisac. *Electrochim. Acta* 48, (2003), 985.
3. Q. Liu, B. Zhang, Z. Shen, H. Lu. *Appl. Surf. Sci.* 253, (2006), 2625.
4. J. A. Ibers, R. H. Holm, *Science* 204, (1980), 4453a.
5. D. Heldt, A.D. Lawrence, M. Lindenmeyer, E. Deery, P. Heathcote, S.E. Rigby, M.J. Warren. *Biochem. Soc. Trans.* 33, (2005), 815.
6. K. L. Brown, X. Zou, H. M. Marques. *J. Mol. Struct.* 453, (1998), 209.
7. L. A. Romero, C. Aparicio–Garcilazo. *Rev. Cent. Dermatol. Pascua* 15, (2006), 99.
8. E. J. Underwood, Vol. 3. Copper. En: Trace Elements in Human and Animal Nutrition. Academic Press, Nueva York, 1977, p.56.
9. R. J. Cousins. *Phys. Rev.* 65, (1985), 238.
10. M. Olivares, R. Uauy. *Am. J. Clin. Nutr.* 63, (1996), 791S.
11. Y. Bourne, S. M. Redford, H. M. Steinman, J. R. Lepock, J. A. Tainer, E. D. Getzoff. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 93, (1996), 12774.
12. D. B. Milne. *"Trace Elements"*. Ed. Carl A. Burtis y Edward R. Ashwood. W.B. Saunders Company, Filadelfia, 1994, pp.1317-1339.
13. J. Caballero. *Zinc Quim. Clin.* 71, (1992), 15.



14. R. J. P. Williams. "Zinc: what is its role in biology?". Endeavour, New Series, Volume 8, No.2, 1984.
15. J. W. Homeister, C. Patterson. *Circ. Res.* 103, (2008), 687.
16. M. Zana, Z. Janka, J. Kálmán. *Neurobiol. Aging* 28, (2007), 648.
17. M. Ishido, C. Tohyama, T. Suzuki. *Life Sci.* 64, (1999), 797.
18. A. K. Wernimont, D. L. Huffman, A. L. Lamb, T. V. O'Halloran, A. C. Rosenzweig. *Nature*, 7, (2000), 766.
19. S. S. Wang, L. Chen, S. K. Xia. *Physiol. Res.* 56(2), (2007), 193; b) Y. Shen, S. Sangiah. *Vet. Hum. Toxicol.* 37(3), (1995), 193.
20. Y. Ogra, K. T. Suzuki. *Cell Mol. Biol. (Noisy.-le-grand)* 46, (2000), 357;
21. D. E. Wilcox. *Chem. Rev.* 96, (1996), 2435.
22. K. M. Wilcoxon, Y. Zhu, P. J. Connors Jr., J. Saunders, T. D. Gross, Y. Gao, G. J. Reinhart, R. S. Struthers, C. Chen. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 12, (2002), 2179.
23. F. Arnesano, L. Banci, I. Bertini, F. Capozzi, S. Ciofi-Baffoni, S. Ciurli, C. Luchinat, S. Mangani, A. Rosato, P. Turano, M. S. Viezzoli. *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006), 1419.
24. M. Sivasankara-Nair, M. A. Neelakantan, S. S. Sunu. *Indian J. Chem.* 38A, (1999), 1307.
25. a) W. Maret, B. L. Vallee. *Meth. Enzymol.* 226, (1993), 52; b) T. H. Tahirov, H. Oki, T. Tsukihara, K. Ogasahara, K. Yutani, K. Ogata, Y. Izu, S. Tsunasawa, I. Kato. *J. Mol. Biol.* 284, (1998), 101a.
26. a) R. Schiffmann, A. Heine, G. Klebe, C. D. P. Klein. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, (2005), 3620; b) R. Schiffmann, A. Neugebauer, C. D. Klein. *J. Med. Chem.* 49, (2006), 511.
27. E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus. *Science.* 268, (1995), 998.
28. L. Cañadillas-Delgado, O. Fabelo, J. Pasán, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez. *Inorg. Chem.* 46, (2007), 7458.

29. M. Barrios & S. J. Lippard. *J. Am. Chem. Soc.* 122, (2000), 9172.
30. a) J. K. Bashkin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 3, (1999), 752; b) J. Chin. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 1, (1997), 514.
31. M. E. Stroppolo, A. Pesce, M. D'Orazio, P. O'Neill, D. Bordo, C. Rosano, M. Milani, A. Battistoni, M. Bolognesi, A. Desideri. *J. Mol. Biol.* 312, (2001), 1191.
32. F. Saczewski, E. Dziemidowicz-Borys, P. J. Bednarski, R. Grünert, M. Gdaniec, P. Tabin. *J. Inorg. Biochem.* 100, (2006), 1389.
33. D. Pursche, M.U. Triller, C. Slinn, N. Reddig, A. Rompel, B. Krebs. *Inorg. Chim. Acta*, 357, (2004), 1695.
34. Mezzetti, S. D. Pierdomenico, F. Costantini, F. Romano, D. De Cesare, F. Cuccurullo, T. Imbastaro, G. Riario-Sforza, F. Di Giacomo, G. Zuliani, R. Fellin. *Free Radic. Biol. Med.* 25, (1998), 676.
35. N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs. *Chem. Int. Ed. Engl.* 35, (1996), 2024.
36. J. M. Harrowfield. *C. R. Chimie* 8, (2005), 199.
37. O. D. Walls Flores. Tesis de licenciatura presentada a la Universidad Nacional Autónoma de México (2007).
38. M. Sommerhalter, R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig. *Inorg. Chem.* 44, (2005), 770.
39. K. Brown, M. Tegoni, M. Prudêncio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura, C. Cambillau. *Nat. Struct. Biol.* 7, (2000), 191.
40. a) A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Belousov, V. N. Babin, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, N. S. Kochetkova. *Inorg. Chim. Acta*, 23, (1977), 155; b) A. Tosik, M. Bukowska-Strzyzewska, J. Mrozinski. *J. Coord. Chem.* 24, (1991), 113.
41. Y.-Q. Zhang, D.-J. Xu, J.-R. Su. *Acta Cryst. E* 59, (2003), m919.
42. M. E. Cruz Nuñez. Tesis de licenciatura presentada a la Universidad Nacional Autónoma de México (2007).

43. N. C. Tkacs, Y. Pan, R. Raghupathi, A. A. Dunn-Meynell, B. E. Levin. *J. Cereb. Blood Flow Metab.* 25, (2005), 1645. Fluor
44. S. Lissitzky, J. L. Codaccioni, J. Bismuth, R. Depieds. *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 27, (1967), 185. Yodo
45. Peter Bartels, W. von Tümpling. *Sci. Total Environ.* 405, (2008), 215.
46. H. I. Park, J. S. Kim, D. K. Kim, Y.-J. Choi, D. Pak. *Environ. Microbiol.* 39, (2006), 453.
47. Mann S. "*Biom mineralization Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*". Oxford University Press, UK, 2001, pp. 198.
48. a) A. H. Heuer, D. J. Fink, V. J. Laraia, J. L. Arias, P. D. Calvert, K. Kendall, G. L. Messing, P. C. Rieke, D. H. Thompson, A. P. Wheeler, A. Veis, A. I. Caplan. *Science* 255, (1992), 1098; b) J. L. Arias, D. J. Fink, S. Q. Xiao, H. A. Heuer, A. I. Caplan. *Inter. Rev. Cytol.* 145, (1993), 217.
49. a) J. L. Arias, D. A. Carrino, M. S. Fernández, J. P. Rodríguez, J. E. Dennis, A. I. Caplan. *Arch. Biochem. Biophys.* 298, (1992), 293; b) M. S. Fernández, M. Araya, J. L. Arias. *Matrix. Biol.* 16, (1997), 13; c) M. S. Fernández, A. Moya, L. López, J. L. Arias. *Matrix. Biol.* 19, (2001), 793.
50. a) H. A. Lowenstam, S. Weiner. "*On Biom mineralization*". Oxford University Press, New York, 1989, pp. 324; b) K. Simkiss, K. M. Wilbur. "*Biom mineralization: Cell Biology and Mineral Deposition*". Academic Press, San Diego, 1989, pp. 337.
51. M. S. Fernández, I. Vergara, A. Oyarzún, J. I. Arias, R. Rodríguez, J. P. Wiff, V. M. Fuenzalida, J. L. Arias. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 724, (2002), 3.
52. D. Uebelhart, E. J. Thonar, P. D. Delmas, A. Chantraine, E. Vignon. *Osteoarthritis Cartilage* 6 (Suppl. 1), (1998), 39.
53. a) L. B. Townsend, D. S. Wise. *Parasitol. Today* 6, (1990), 107; b) J. Velik, V. Baliharová, J. Fink-Gremmels, S. Bull, J. Lamka, L. Skálová. *Res. Vet. Sci.* 76, (2004), 95.
54. Q. A. McKellar, F. Jackson. *Trends. Parasitol.* 20, (2004), 456.

55. a) H. H. Buschmann, J.-R. Quintana-Ruiz, J. Corbera-Arjona, X. Codony-Soler. Laboratorios Dr. Esteve S.A., GB2435825, 2007, Gran Bretaña; b) C. Nemecek, F. Clerc. Aventis Pharma S.A., EP1934187, 2008, Unión Europea.
56. G. C. Cook. *Parasitol. Today* 6, (1990), 133.
57. L. K. Labanauskas, A. B. Brusktus, P. G. Gaidelis, V. A. Buchinskaite, E. B. Udrenaite, V. K. Dauksas. *J. Pharm. Chem.* 34, (2000), 353.
58. M. Backlund, L. Weidolf, M. Ingelman-Sundberg. *Eur. J. Biochem.* 261, (1999), 66.
59. L. Sun, D. Chiu, D. Kowal, R. Simon, M. Smeyne, R. S. Zukin, J. Olney, R. Baudy, S. Lin. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 310, (2004), 563.
60. A. Horia, Y. Imaedab, K. Kubob, M. Kusaka. *Cancer Lett.* 183, (2002), 53.
61. B. Can-Eke, M. O. Puskullu, E. Buyukbingol, M. Iscan. *Chem. Biol. Interact.* 113, (1998), 65.
62. M. M. Ramla, M. A. Omar, H. Tokudab, H. I. El-Diwani. *Bioorg. Med. Chem.* 15, (2007), 6489.
63. a) Y. Kubota, S. Tani, J. Nakamura. *Nucleic Acids Res. (Suppl. 2)*, (2002), 193; b) R. B. Baudy, H. Fletcher III, J. P. Yardley, M. M. Zaleska, D. R. Bramlett, R. P. Tasse, D. M. Kowal, A. H. Katz, J. A. Moyer, M. Abou-Gharbia. *J. Med. Chem.* 44, (2001), 1516; c) R. J. Visalli, D. M. Nicolosi, K. L. Irvén, B. Goshorn, T. Khan, M. A. Visalli. *Virus Res.* 129, (2007), 200.
64. T. A. Steitz, J. A. Stitz. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 90, (1993), 6498.
65. S. Singh, B.S. Dwarakanath, T. L. Mathew. *Photochem. Photobiol.* 77, (2004), 45.
66. a) K. K. Biron. *Antiviral Res.* 71, (2006), 154; b) T. Middleton, H. B. Lim, D. Montgomery, T. Rockway, H. Tang, X. Cheng, L. Lu, H. Mo, W. E. Kohlbrenner, A. Molla, W. M. Kati. *Antiviral Res.* 64, (2004), 35.

67. a) K. K. Mothilal, C. Karunakaran, A. Rajendran, R. Murugesan. *J. Inorg. Biochem.* 98, (2004), 322; b) M. Devereux, M. McCann, D. O Shea, R. Kelly, D. Egan, C. Deegan, K. Kavanagh, V. McKee, G. Finn. *J. Inorg. Biochem.* 98, (2004), 1023.
68. J. El-On. *Acta Trop.*, 85, (2003), 243.
69. N. Casado, M. J. Moreno, M. A. Urrea-Paris, F. Rodríguez-Caabeiro. *Parasitol. Res.* 88, (2002), 153.
70. H. Yoshimura. *Reprod. Toxicol.* 17, (2003), 377.
71. J. C. Kawalek, R. S. Rew, J. Heaver., *Int. J. Parasitol.* 14, (1984), 173.
72. M. Meaney, J. Allister, B. McKinstry, K. McLaughlin, G. P. Brennan, A. B. Forbes, I. Fairweather. *Parasitol. Res.* 100, (2007), 1091.
73. C. M. Smith. "History of Benzimidazole Use and Resistance: Fungicide Resistance in North America", Edit. Delp, Cap. 9, U.S. A., (1988), pp. 133.
74. Ö, Ö Güven, T. Erdogan, H. Goker, S. Yıldız. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Lett.* 17, (2007), 2233.
75. T. M. Aminabhavi, N. S. Biradar, S. B. Patil, D. E. Hoffman. *Inorg. Chim. Acta* 125, (1986), 125.
76. a) N. Boufatah, A. Gellis, J. Maldonado, P. Vanelle. *Tetrahedron* 60, (2004), 9131; b) Q. J. J. Li, F. Ding, J. Han, M. Pang, S. Liu, J. Meng. *Tetrahedron* 62, (2006), 2529.
77. W. C. Campbell. *Parasitol. Today* 6, (1990), 130.
78. M. Boiani, M. González. *Mini Rev. Med. Chem.* 5, (2005), 409.
79. D. W. Gottschall, V. J. Theodorides, R. Wang. *Parasitol. Today* 6, (1990), 115.
80. M. H. Roos. *Parasitol. Today* 6, (1990), 125.
81. R. J. Horton. *Parasitol. Today* 6, (1990), 106.

82. a) E. D. Carter, *Journal of Historical Geography*, 33(3), (2007), 619; b) D. Walker. Tesis de doctorado presentada a la Universidad de Strathclyde (2007).
83. E. Lacey. *Parasitol. Today* 6, (1990), 112.
84. P. J. Waller. *Parasitol. Today* 6, (1990), 127.
85. J. I. Toohey, H. A. Barker. *J. Bacteriol.* 87, (1963), 504; b) A. W. White, R. Almassy, A. H. Calvert, N. J. Curtin, R. J. Griffin, Z. Hostomsky, K. Maegley, D. R. Newell, S. Srinivasan, B. T. Golding. *J. Med. Chem.* 43, (2000), 4084.
86. H. Heslot, C. Louis, A. Goffeau. *J. Bacteriol.* 104, (1970), 482.
87. C. J. Thomson, E. Power, H. Ruebsamen-Waigmann, H. Labischinski. *Curr. Opin. Microbiol.* 7, (2004), 445.
88. F. Téllez, H. López-Sandoval, S. E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens. *ARKIVOC* (2008), 245.
89. F. J. Yoe, S. Bernès, N. Barba-Behrens. *Acta Cryst. E* 61, (2005), m875.
90. a) T. Johnson, Z. Wang, S. R. Wilson, B. M. Foxman, W. Lin. *Cryst. Eng.* 2, (1999), 91; b) F. Téllez, A. Peña-Hueso, Noráh Barba-Behrens, R. Contreras, A. Flores-Parra. *Polyhedron*, 25, (2006), 2363.
91. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, M. J. Weeks. *J. Chem. Soc. Am.* (1967), 1676.
92. M. Goodgame, L. I. B. Haines. *J. Chem. Soc. Am.* (1966), 174.
93. K. S. Bose, B. C. Sharma, C. C. Patel. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, (1970), 1742.
94. S. P. Ghosh, L. K. Mishra. *J. Indian Chem. Soc.* 47, (1970), 1153.
95. R. Balamurugan, M. Palaniandavar. *Inorg. Chem.* 40, (2001), 2246.
96. a) N. Barba-Behrens, F. Salazar-García, A. M. Bello-Ramírez, E. García-Báez, M. J. Rosalez-Hoz, R. Contreras, A. Flores-Parra. *Trans. Met. Chem.* 19, (1994), 575; b) J. Montes-Ayala, C. Escartín-Guzmán, S. E. Castillo-Blum, E. O. Rodríguez-Hernández, S. Bernès, M. J. Rosales-Hoz, N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem.* 99, (2005), 1676.

97. L. Sierón. *Acta Cryst.* E63, (2007), m579.
98. L. Sierón, M. Bukowska-Strzyżewska. *Acta Cryst.* C54, (1998), 1431.
99. Y.-C. Cui, J.-J. Wang, G.-B. Che, C.-B. Li. *Acta Cryst.* E62, (2006), m2761.
100. E. O. Rodríguez, Informe de trabajo presentado en la Universidad Nacional Autónoma de México (2009).
101. a) H.-L. Wu, Y.-C. Gao, K.-B. Yu. *Trans. Met. Chem.* 29, (2004), 175; b) F. Sbai, R. Regragui, E. Essassi, A. Kenz, M. Pierrot. *Acta Cryst.* C59, (2003), m334 ; c) L. Zhu, Z.-R. Liao, Y.-F. Long, S.-L. Liu, L. Tian, X. Zhang. *Chin. J. Inorg. Chem.* 20, (2004), 399.
102. M.-L. Hu, X.-Q. Caia, Z.-M. Jinb. *Acta Cryst.* E61, (2005), m2411.
103. S.-M. Yue, H.-B. Xu, J.-F. Ma, Z.-M. Su, Y.-H. Kan, H.-J. Zhang. *Polyhedron* 25, (2006), 635.
104. C. J. Matthews, W. Clegg, S. L. Heath, N. C. Martin, M. N. S. Hill, J. C. Lockhart. *Inorg. Chem.* 37, (1998), 199.
105. J. M. Grevy, F. Tellez, S. Bernès, H. Nöth, R. Contreras, N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta* 339, (2002), 532.
106. a) L. Wen, Y. Li, D. Dang, Z. Tian, Z. Ni, Q. Meng. *J. Solid State Chem.* 178, (2005), 3336; b) H. Zhao, L.-H. Huo, S. Gao, J.-G. Zhao. *Acta Cryst.* E61 (2005), m2686; c) M. A. Harvey, S. Baggio, J. C. Munoz, R. Baggio. *Acta Cryst.* C59, (2003), m283.
107. a) K.-Y. Choi, Y.- M. Jeon. *Chem. Commun.* 6, 2003, 1294; b) J.-L. Tian, M.-J. Xie, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, P. Cheng. *Acta Cryst.* E60, (2004), m1689.
108. E. Sahin, S. Ide, M. Kurt, S. Yurdakul. *J. Mol. Struct.* 616, (2002), 259.
109. J. Wang, L. Shuai, X. Xiao, Y. Zeng, Z. Li, T. Matsumura-Inoue. *J. Inorg. Biochem.* 99, (2005), 883.
110. V. Sethuraman, N. Stanley, P. T. Muthiah, C. Karunakaran. *Acta Cryst.* E58, (2002), m392.

111. I. Alfaro Fuentes. Tesis de maestría presentada a la Universidad Nacional Autónoma de México (2008).
112. a) X. Quezada. Tesis de licenciatura presentada a la Universidad Nacional Autónoma de México (2003); b) X. Quezada-Buendía, A. Esparza-Ruiz, A. Peña-Hueso, N. Barba-Behrens, R. Contreras, A. Flores-Parra, S. Bernès, S. E. Castillo-Blum. *Inorg. Chim. Acta* 361, (2008), 2759.
113. X.-J. Lin, Z. Shen, H.-J. Xu, Y.-Z. Li, H.-T. Zhang, X.-Z. You. *Inorg. Chem. Commun.* 7, (2004), 1167.
114. J.-L. Tian, L. Feng, W. Gu, G.-J. Xu, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, P. Cheng. *J. Inorg. Biochem.* 101, (2007), 196.
115. J. Yang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu. *Acta Cryst. C* 61, (2005), m101.
116. a) R. Carballo, A. Castineiras, W. Hiller, J. Strahle. *Polyhedron* 12, (1993), 1083 ; b) Q.-X. Li, Q. -H. Luo, Y.-Z. Li, C.-Y. Duan, Q.-Y. Tu. *Inorg. Chim. Acta* 358, (2005), 504.
117. a) A. Toth, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. *Inorg. Chem.* 26, (1987), 3897; b) V. I. Sokol, V. V. Davydov, M. A. Porai-Koshits, B. E. Zaitsev, M. V. Palishkin, S. S. Kukalenko. *Russ. J. Inorg. Chem.* 34, (1989), 2573.
118. G.A. Van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *Polyhedron*, 25, (2006), 81.
119. F. J. Yoe Reyes. Tesis de licenciatura presentada a la Universidad Nacional Autónoma de México (2005).
120. a) N. Andrade-Lopez, R. Cartas-Rosado, E. Garcia-Baez, R. Contreras, H. Tlahuext. *Heteroat. Chem.* 9, (1998), 399; b) M.-P. Fialon, E. García-Baéz, N. Andrade-Lopez, G. Osorio-Monreal, G. Canseco-Melchor, I. Velázquez-Montes, N. Barba-Behrens, R. Contreras. *Heteroat. Chem.* 10, (1999), 577.
121. a) A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Belousov, V. N. Babin, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, N. S. Kochetkova. *Inorg. Chim. Acta* 23, (1977), 155; b) Y. J. León Paredes Tesis de licenciatura presentada a la Universidad Nacional Autónoma de México (2006).

122. M. I. Miranda–Martínez. Tesis de licenciatura presentada a la Universidad Nacional Autónoma de México (2008).
123. L. Wei, J. W. Babich, W. Ouellette, J. Zubieta. *Inorg. Chem.* **45**, (2006), 3057.
124. H. Trigós Jiménez. Tesis de licenciatura presentada a la Universidad Nacional Autónoma de México (2005).
125. H. Li, J.-G. Liu, D.-J. Xu. *Acta Cryst. E61*, (2005), m761.
126. P. S. Mansingh, R. R. Mohanty, S. Jena, K. C. Dash. *Indian J. Chem.* **35A**, (1996), 479.
127. J. N. Miller. “*Standards in Fluorescence Spectrometry*”. Chapman and Hall Ltd., USA, New York, 1981.
128. W. Retting, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert. “*Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*”. -Springer, Berlín, Alemania, 1999.
129. Joseph R. Lakowicz. “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*”. 2nd Ed., Plenum Publishers, New York, 1999.
130. Petra Schwille y Elke Haustein. “*Fluorescence Correlation Spectroscopy: An Introduction to its Concepts and Applications*”. Experimental Biophysics Group ax-Planck-Institute, Göttingen, Alemania, 2001.
131. Bernard Valeur. “*Molecular Fluorescence: Principles and Applications*”. Wiley-VCH, Alemania, 2002.
132. E. Błaszczak, J. Aksamit. *Phys. Stat. Sol. b23*, (2002), 85.
133. B. Vertruyen, R. Cloots, M. Ausloos, J.-F. Fagnard, Ph. Vanderbemden. *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007), 062514.
134. Joan Ribas Gispert. “*Química de Coordinación*”. Ediciones Omega S.A., España, 2000, pp. 653.
135. J. D. Eiler. “*Biochem Genet*”, Vol. 9 - 10, 13, (1975), 635. **Difracción RX**
136. B. H. Rumack. Englewood. CO. (2004); *CCIS Vol. 121*, Edit. Expires, Aug. 2004.

137. A. H. Hall, B. H. Rumarck. Englewood. CO. (2004); *CCIS Vol. 121*, Edit. Expires, Aug. 2004.
138. S. Budavari, *An Encyclopedia of Chemical Drugs & Biologicals*. Whitehouse Station, NJ, Merc
139. D. R. Lide. Ed. CRC, 79th Ed. Boca Raton, Fl: CRC Press Inc. 1998 - 1999, 3.
140. R. Curini, S. Materazzi. *Thermochim. Acta*, 161, (1990), 297.
141. S. Materazzi, R. Curini, G. D'Ascenzo. *Thermochim. Acta*, 286, (1996), 1.
142. Young K. Yun, John A. Porco, Jr. *Argonaut Technologies*, (2000), CA, APN # 025, pp. 4.
143. L. E. Kapinos, A. Holý, J. Günter, H. Sigel. *Inorg. Chem.*, 40, (2001), 2500.
144. T. D. Klots, P. Devlin, W. B. Collier. *Spectrochim. Acta Part A*, 53, (1997), 2445.
145. S. Mohan, N. Sundaraganesan. *Spectrochim. Acta A*, 47, (1991), 1111.
146. R. Chang, J. C. Jiang, P. J. Hsieh, H. C. Chang, S. H. Lin. *J. Chin. Chem. Soc.*, 46, (1999), 417.
147. I. S. Ahuja, I. Prasad. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12 (1976), 777
148. R. M. Silverstein & F. X. Webster. "Spectrometric Identification of Organic Compounds". 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1997, pp. 426
149. K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley & Sons, U.S.A., 1986, pp. 484.
150. J. E. Huheey, E. A. Keiter & R. L. Keiter. "Inorganic Chemistry: Principles of Estructure and Reactivity". 4th Ed. OUP- HARLA, pp. 1130
151. A. B. P. Lever. "Inorganic Electronic Spectroscopy". 2nd Ed., Elsevier Science Publishers B. V., 1986, Netherlands, pp. 863
152. R. S. Drago, "Physical Methods for Chemists". W.B. Saunders Company, London (1977), pp. 647.

153. P. J. Alonso. "*Electron Paramagnetic Resonance of Paramagnetic Metallomesogens en Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*". Edit. J. L. Serrano VCH, Weinheim, Alemania, 1996, pp 349-383.
154. Á. A. Ramos–Organillo. Tesis de doctorado presentada a el Centro de Investigacion y Estudios Avanzados del IPN (2004).
155. T. Kanagasekaran, P. Mythili, P. Srinivasan, N. Vijayan, D. Kanjilal, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy. *Mater. Res. Bull.* 43, (2008), 852.
156. T. Steiner. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, (2000), 48.
157. D. Sutton. "*Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición*". Reverté, Barcelona, España, 1975.
158. N. N. Greenwood, A. Earnshaw. "*Chemistry of the Elements*". 2nd Ed., Butterworth Heinemann, Gran Bretana, 1997.
159. B. A. Goodman, J. B. Raynor. "*Advance in Inorganic Chemistry an Radiochem*". Ed. H. J. Emoleica, A. G. Shorpe. Academic Press, N. Y. 1970, 135 – 362.
160. a) S. Chandra, R. Kumara, R. Singh, A. Kr. Jain. *Spectrochim. Acta Part A*, 65, (2006), 852; b) S. Chandra, A. Kumar. *Spectrochim. Acta Part A*, 67, (2007), 697.
161. V. Rosa, P. J. González, T. Avilés, P. T. Gomes, R. Welter, A. C. Rizzi, M. C. G. Passeggi, C. D. Brondino. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4761.
162. K. Kanamori. *Coord. Chem. Rev.* 237, (2003), 147.
163. A. de Andrés, J. Sánchez-Benítez, C. Cascales, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge. *Chem. Phys. Lett.* 451, (2008), 106.
164. S. Hiraoka, T. Yi, M. Shiro, M. Shionoya. *J. Am.Chem.Soc.* 124, (2002), 14510.
165. A. B. P. Lever. *J. Chem. Educ.* 45, (1968), 711.
166. M. A. García-Monforte. Tesis doctoral presentada a la Universidad de Zaragoza (2004).
167. M. G. B. Drew, D. H. Templeton, A. Zalkin. *Inorg. Chem.* 7, (1968), 2618.

168. M. Gupta, S. K. Das, P. Mathur, A. W. Cordes. *Inorg. Chim. Acta* 353, (2003), 197
169. E.-Q. Gao, L.-H. Yin, J.-K. Tang, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan. *Polyhedron* 20, (2001), 669.
170. Y. Nishida, H. Shimo, K. Takahashi, S. Kida. *Mem. Fac. Sci. Kyushu U. Ser. C* 14, (1984), 301.
171. A. Tosik, W. Maniukiewicz, M. Bukowska-Strzyzewska, J. Mrozinski, M. P. Sigalas, C. A. Tsipis. *Inorg. Chim. Acta* 190, (1991), 193.
172. A. Tosik, M. Bukowska-Strzyzewska. *J. Chem. Cryst.* 24, (1994), 139.
173. a) G. Christou, S. P. Perlepes, E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, R. J. Webb, D. N. Hendrickson. *Inorg. Chem.* 29, (1990), 36571; b) K. S. Hagen, R. Lachicotte. *J. Am. Chem. Soc.* 114, (1992), 8741.
174. W. Maret, B. L. Vallee. *Meth. Enzymol.* 226, (1993), 52.
175. R. Bastida, A. de Blas, D. E. Fenton, T. Rodríguez. *Inorg. Chim. Acta*, 206, (1993), 47.
176. P. L. W. Tregenna-Piggott, H. Weihe, J. Bendix, A. L. Barra, H. U. Güdel. *Inorg. Chem.*, 38, (1999), 5928. *Vandia [d2 → d8]*