



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICO DE NUEVOS
COMPUESTOS DEL 2-FENILBENCIMIDAZOL CON IONES METÁLICOS DE
TRANSICIÓN.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

MARÍA DE LA LUZ ROMÁN MOLINA



MÉXICO, D.F. 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dra. Lena Ruiz Azuara
Vocal	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens
Secretario	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
1er. suplente	M.C. María Elena Bravo Gómez
2do. suplente	Dr. Horacio Clemente López Sandoval

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Horacio Clemente López Sandoval

SUSTENTANTE:

María de la Luz Román Molina

Para mi abuelito, Martín Román Guerrero[†], que no
pudo ver este trabajo terminado.

Para mi abuelita, María Luisa Quiroz Flores, por
todas sus palabras de aliento.

Para mis padres, Luis Ricardo Román Quiroz y
María del Rosario Molina Jaimes, por no dejarme
dar por vencida.

Para Paula, por estos 18 años.

Para toda mi familia por su apoyo incesante.

할 수 있죠

늘 꿈꿔왔던 행복할 웃음 가득한 곳 만들 수 있죠

- 김현중, 더블에스오공일

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada a papá **Dios**, por darme la vida, sus infinitas bendiciones, a mi familia y seres queridos.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y a la **Facultad de Química**, por darme la oportunidad de formar parte de ellas.

A la **Dra. Noráh Y. Barba Behrens** por aceptarme en su grupo de trabajo y por todo el apoyo moral e intelectual que me aportó a lo largo del desarrollo de este trabajo.

A la **Dra. Silvia Castillo Blum** y a la **Dra. Lena Ruiz Azuara**, por sus aportaciones a este trabajo.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, por los análisis realizados, en especial a: la **Q. Marisela Patricia Gutiérrez Franco**, por la obtención de los espectros de infrarrojo, a la **M.C. Nayeli López Balbiaux** y al **Q. Víctor Hugo Lemus Neri**, por la determinación de los análisis elementales y al **Dr. Alejandro Solano Peralta**, por los espectros de resonancia paramagnética electrónica.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), en especial al **Dr. Edgar E. Mijangos Aranda** por los estudios de difracción de rayos-X de monocristal.

Al **Dr. Horacio C. López Sandoval**, por su apoyo en la realización de este trabajo.

A la **Biol. Patricia Fierro**, por todo su apoyo tanto técnico como moral durante el tiempo que estuve trabajando en el laboratorio 211. A mis compañeros del laboratorio: **Alma, Yoe, Yenny, Diana, Omar, Arlette, Raúl, Víctor, Kenia** y **Gaby**.

A mis padres, **Luis Ricardo Román Quiroz** y **María del Rosario Molina Jaimes**, por estar ahí, por sus palabras de aliento y por todo su amor.

A mi mejor amiga, **Paula**, por apoyarme durante toda la carrera, por tus palabras y por ser la mejor hermana menor que alguien podría querer. 동생아 고맙다, 나 너 너무 사랑해!!! 유민아 파이팅!!!

A mis abuelitos, **Martín Román Guerrero⁺** y **María Luisa Quiroz Flores**, por enseñarme a siempre verle el lado bueno a la vida.

A la **familia Román Quiroz**, por enseñarme que no debes vencerte ni siquiera en los momentos en los que estas más herido.

A mis amigas, Gaby, Blanca, Chuy y Lizeth por todas esas palabras de aliento!

ÍNDICE

CAPÍTULO	PÁGINAS
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1-4
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	5-18
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	19
CAPÍTULO 4. LIGANTE	20-31
CAPÍTULO 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32-38
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39-65
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	66-67
PERSPECTIVAS	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69-74
ANEXO A. ANÁLISIS ELEMENTAL	A1
ANEXO B. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	A2-A7
ANEXO C. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR	A8-A12
ANEXO D. MOMENTOS MAGNÉTICOS	A13-A14
ANEXO E. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	A15-A17
ANEXO F. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	A18-A27

RESUMEN

El estudio de los compuestos de coordinación es de gran interés biológico, pues en los últimos años se han sintetizado un gran número de compuestos de coordinación que poseen características tales que pueden actuar como antihelmínticos, antivirales, antibacterianos, anticancerígenos, etc.

En este trabajo se informa la síntesis de compuestos de coordinación con el ligante heterocíclico 2-fenilbencimidazol (2-fbz), y diversas sales de los iones metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , así como su posterior aislamiento y caracterización por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas. Se pudo determinar, mediante la caracterización realizada, que el ligante se coordina al centro metálico por medio del nitrógeno imidazólico.

Los compuestos de coordinación obtenidos, presentaron dos diferentes tipos de geometrías: tetraédrica (compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} y un compuesto de Cu^{2+}) y octaédrica (cuatro compuestos de Cu^{2+}).

A la vez, se analizó el comportamiento del ligante (2-fbz) así como el del ligante protonado (2-Hfbz), obtenido en este trabajo.

ABREVIATURAS

°C	Grados Celsius
2ab	2-aminobencimidazol
2cmbz	N-Bencimidazol-2-il carbamato de metilo
2-fbz	2-fenilbencimidazol
2gbz	2-guanidinobencimidazol
2-Hfbz	2-fenilbencimidazol protonado
Å	Angstroms (10^{-10} cm)
Abs. Rel.	Absorción relativa
abz	Albendazol
ADN	Ácido desoxiribonucleico
AE	Análisis elemental
bz	Bencimidazol
Calc.	Calculado
DRX	Difracción de rayos-X
Exp.	Experimental
g	Constante giromagnética
g_{\parallel}	Constante giromagnética paralela
g_{\perp}	Constante giromagnética perpendicular
G	Gauss
GHz	Gigahertz
K	Kelvin
M	Molaridad
M:L	Metal:Ligante
MB	Magnetones de Bohr

ABREVIATURAS

mbz	2-metilbencimidazol
mg	Miligramos
mL	Militros
mmol	Milimoles
PM	Peso molecular
p.f.	Punto de fusión
r_{VDW}	Radio de van der Waals
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
USAI	Unidad de Servicio y Apoyo a la Investigación
UV-Vis-NIR	Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano
VIH	Virus de inmunodeficiencia humano
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
χ_A	Correcciones diamagnéticas de los átomos de la molécula
χ_B	Correcciones diamagnéticas de los enlaces múltiples de la molécula
χ_{corr}	Susceptibilidad magnética molar con correcciones diamagnéticas
χ_g	Susceptibilidad magnética
χ_M	Susceptibilidad magnética molar
$\nu_{as}(C=O)$	Vibración asimétrica del enlace C=O
$\nu_s(C=O)$	Vibración simétrica del enlace C=O
$\nu_{as}(NO_3)$	Vibración asimétrica del grupo NO_3
$\nu_s(NO_3)$	Vibración simétrica del grupo NO_3

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad, el hombre ha buscado la cura de enfermedades mediante hierbas, bayas, raíces y cortezas.

Fue hace 5100 años que el emperador chino Shen Nong describió dos de las primeras hierbas medicinales en su libro llamado "Pen Tsao Gong Mu". Una de éstas es Ch'ang Shan, la raíz de la *Dichroa febrifuga*, la cual era prescrita para la fiebre. La otra es Ma Huang (conocida como *Ephedra sinica*), la cual era usada como estimulante cardíaco, agente diaforético (productor de perspiración) y para aliviar la tos [1].

Aunque estas primeras pruebas clínicas fueron exitosas, no tenían ningún tipo de difusión; esta situación cambió con la invención de la imprenta en el siglo XV, lo cual conllevó a la publicación y circulación de farmacopeas, lo que a su vez resultó en el incremento del uso y abuso de hierbas y otros remedios. Fue hasta los siglos XVIII y XIX que la comunicación entre los practicantes de la farmacia incrementó y esto ayudó al desarrollo más racional de nuevos medicamentos. A principios del siglo XIX, se comenzaron las extracciones de sustancias puras de las plantas, con calidad consistente, pero sólo unos pocos compuestos aislados probaron ser eficaces como agentes terapéuticos. Se encontró que la mayoría eran tóxicos aunque muchos, como la morfina y la cocaína eran prescritos con frecuencia por médicos.

La búsqueda por encontrar sustancias menos tóxicas que las encontradas en las fuentes naturales resultó en la introducción de la síntesis de compuestos químicos con actividad terapéutica a finales del siglo XIX y su extensión en el siglo XX y XXI. El primer desarrollo de una

síntesis fue hecha por Paul Ehrlich y Sacachiro Hata quienes produjeron la arsfenamina (o salvarsán, figura 1.1) en 1910, la cual era utilizada para tratar la sífilis [2,3].

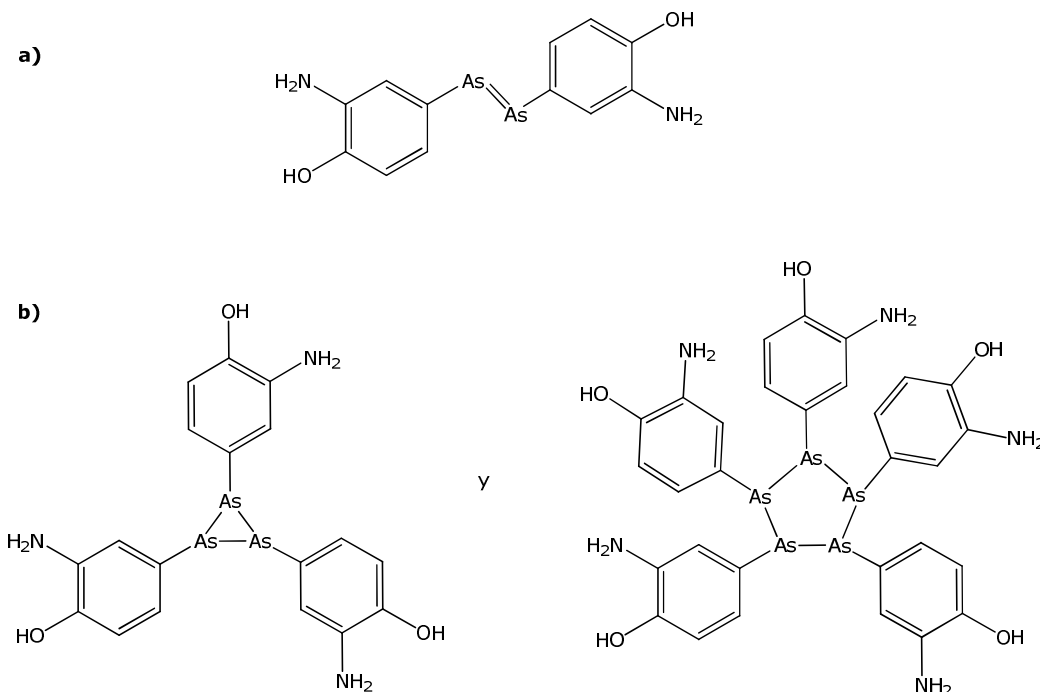


FIGURA 1.1. Arsfenamina: a) estructura propuesta por Ehrlich en 1909, que hasta 2005 se creía era la estructura real y b) estructuras cíclicas de la arsfenamina (determinadas por la técnica de ionización por electrospray) que se presentan de manera preferente en disolución [3].

Fue así que a mediados del siglo XX, la química medicinal comenzó a desarrollarse. La química medicinal es la rama de la ciencia que se encarga del descubrimiento o diseño de nuevas sustancias terapéuticas y su desarrollo a medicinas útiles. Ésta incluye, la síntesis de nuevos compuestos, investiga la relación entre la estructura de compuestos naturales y/o sintéticos y sus actividades biológicas, estudia la interacción de los medicamentos y los receptores de varias clases, incluyendo enzimas y ADN, así como la determinación de la absorción, transporte, propiedades de distribución y transformaciones metabólicas de los medicamentos [1].

Dentro de los productos naturales uno de los más importantes es el imidazol, que se encuentra en los seres vivos como es el caso del aminoácido histidina (figura 1.2).

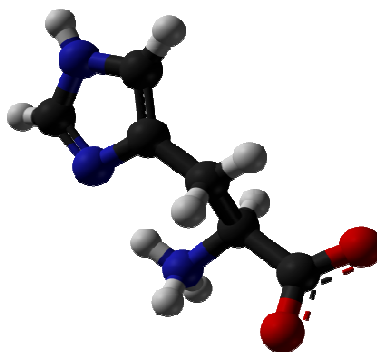


FIGURA 1.2. Estructura del aminoácido histidina.

Sin embargo, es el bencimidazol, uno de sus derivados, el que ha demostrado poseer más versatilidad que el mismo imidazol, puesto que ha sido utilizado como fungicida (a mediados de los años 60) y hasta como inhibidor de la corrosión [4]. El bencimidazol también puede ser encontrado naturalmente en los seres vivos, en forma de la vitamina B₁₂ (figura 1.3).

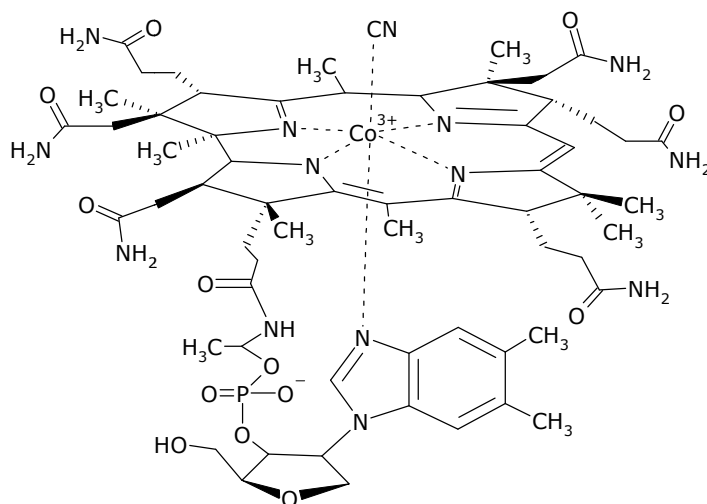


FIGURA 1.3. Estructura de la vitamina B₁₂.

El bencimidazol es un compuesto orgánico heterocíclico, formado por la fusión de un anillo de benceno con uno de imidazol. En disolución este compuesto presenta tautomería (figura 1.4) [5].

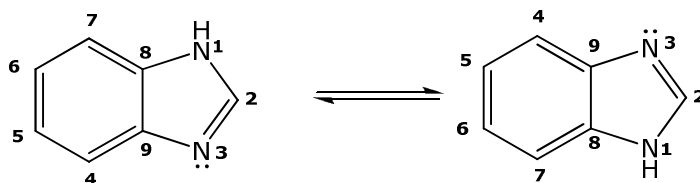


FIGURA 1.4. Tautomería en disolución del bencimidazol.

El bencimidazol es estructuralmente similar a las bases púricas del ADN (figura 1.5), lo que le permite unirse a este último con mayor facilidad; los bencimidazoles han demostrado tener, gracias a esta fácil unión con el ADN, actividades antitumorales e inhiben la síntesis de ácido nucleico en células cancerígenas [6].

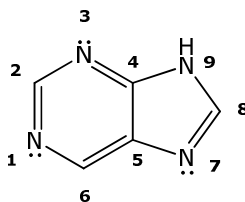


FIGURA 1.5. Estructura de la purina.

Por esto es de suma importancia la síntesis de derivados del bencimidazol y de compuestos de coordinación con iones metálicos de transición con dichos derivados, ya que algunos de estos compuestos de coordinación han sido usados para preparar modelos estructurales y espectroscópicos de los sitios activos de algunas metaloenzimas [4, 5, 7].

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

El bencimidazol, sus derivados y sus compuestos de coordinación, juegan un papel muy importante en el desarrollo de nuevos fármacos que poseen actividad biológica, la cual varía de acuerdo a la posición y el tipo de los sustituyentes del anillo bencimidazólico [8]. Algunas de las actividades biológicas que presentan, son:

- # Actividad antibacterial
- # Actividad anticancerígena
- # Actividad antifúngica
- # Actividad antihelmíntica
- # Actividad contra tumores sólidos
- # Actividad antiviral

ACTIVIDAD ANTIBACTERIAL

Muchos derivados del bencimidazol son conocidos por ser agentes antibacteriales, contra bacterias Gram (+) y (-).

Recientemente la actividad antibacterial inhibitoria *in vitro* de unos compuestos de coordinación de Co^{2+} sintetizados con derivados del 1-bencilbencimidazol, fue probada contra microorganismos persistentes como la *Pseudomona aeruginosa* (Gram (-)), *Bacillus cereus* (Gram (+)) y *Staphylococcus aureus* (Gram (+)) [8].

Los compuestos obtenidos, del tipo $\text{Co(L)}_2\text{Cl}_2$, fueron probados con derivados del 2-aminobencimidazol (figura 2.1) y demostraron tener

una actividad antibacterial inhibitoria *in vitro* significativa que, de acuerdo a los investigadores, es debida a la presencia del grupo amino.

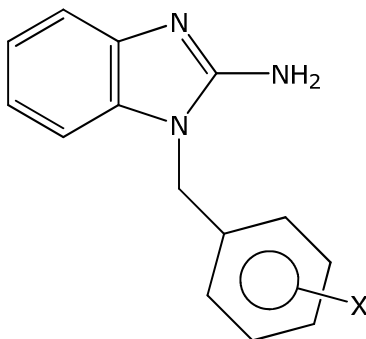


FIGURA 2.1. Ejemplo de algunos de los derivados del 2-aminobencimidazol utilizados, donde X: *m*-Cl ó *m*-F.

Dentro del grupo de trabajo de la Dra. Noráh Barba, se han sintetizado y caracterizado varios compuestos de coordinación con los iones metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} y varios derivados bencimidazólicos, que han presentado actividad antibacterial; a continuación se presentan algunos de ellos.

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE: BENCIMIDAZOL (bz), 2-AMINOBENCIMIDAZOL (2ab) Y ALBENDAZOL (abz).

Los compuestos de coordinación tetraédricos de estos derivados, $[\text{Co}(\text{bz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Zn}(\text{2ab})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{abz})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{abz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Zn}(\text{abz})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}(\text{abz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, demostraron tener una actividad antibacterial inhibitoria contra microorganismos Gram (+) y (-) (como *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* y *Proteus vulgaris*) comparables con los fármacos comerciales amoxicilina y cloramfenicol. Uno de los factores importantes para la actividad biológica es la geometría tetraédrica de los

compuestos, ya que los compuestos de coordinación de geometría octaédrica probados (obtenidos con estos mismos ligantes) no presentaron actividad inhibitoria significativa contra estos microorganismos [7, 9].

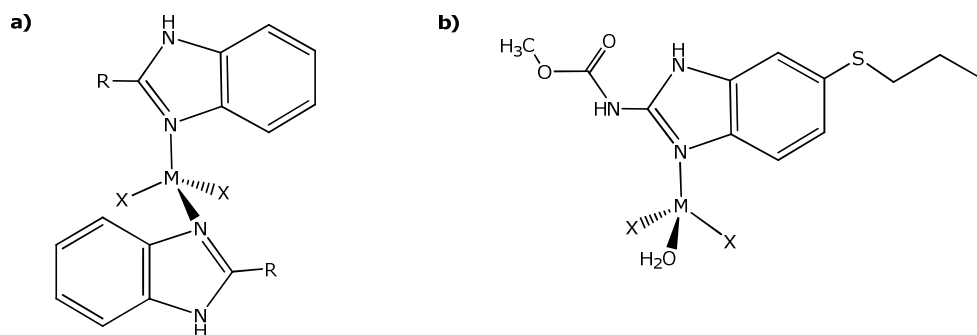


FIGURA 2.2. Estructuras generales de los compuestos de coordinación con a) bencimidazol ($R=H$), 2-aminobencimidazol ($R=-NH_2$) y b) albendazol, donde M : Co^{2+} , Zn^{2+} y X : Cl^- y Br^- .

Adicionalmente, se obtuvieron los siguientes compuestos con el albendazol, $[Co(abz)_2(NO_3)_2] \cdot H_2O$, $[Co(abz)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$, $[Cu(abz)_2Br_2] \cdot 3H_2O$, $[Zn(abz)Cl_2(H_2O)] \cdot 3H_2O$ y $[Cd(abz)Br_2(H_2O)]$, donde todos los compuestos presentan geometría tetraédrica, excepto el primero que es de geometría octaédrica. Estos compuestos presentaron actividad inhibitoria contra los microorganismos *Salmonella typhi*, *Staphylococcus aureus*, *Enterobacter aerogenes* y *Bacillus cereus* [10].

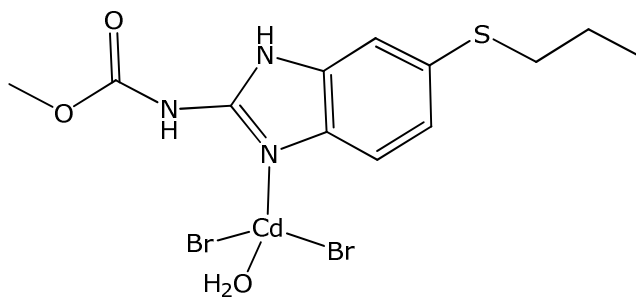


FIGURA 2.3. Estructura del compuesto $[Cd(abz)Br_2(H_2O)]$.

ACTIVIDAD ANTICANCERÍGENA

Los compuestos $[\text{Co}(\text{abz})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fueron probados en las líneas celulares HeLa (cáncer cervicouterino) y HET-15 (cáncer de colon), en donde se encontró que el primero solo tiene actividad citotóxica contra HeLa y el segundo contra ambas. Además de esta actividad citotóxica, estos compuestos presentaron actividad antibacterial inhibitoria contra *Escherichia coli*.

Cabe notar que estos compuestos fueron activos en bajas concentraciones [7, 9].



FIGURA 2.4. Estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{abz})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON: 2-METILBENZIMIDAZOL (mbz), N-BENCIMIDAZOL-2-IL CARBAMATO DE METILO (2cmbz) Y 2-GUANIDINOBENCIMIDAZOL (2gbz).

Los siguientes compuestos fueron probados en varias líneas celulares para determinar si tenían actividad citotóxica, y se encontró lo siguiente:

Los compuestos $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{2cmbz})\text{Br}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{2gbz})\text{Br}_2]$ fueron activos contra PC3 (cáncer de próstata), el compuesto $[\text{Cu}(\text{2cmbz})\text{Br}_2]$ contra MCF-7 (cáncer de mama) y el

compuesto $[\text{Zn}(\text{2gbz})\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ contra HCT-15 (cáncer de colon), estos compuestos, al igual que los anteriores, poseen geometría tetraédrica.

El compuesto más activo fue el de zinc(II), $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ donde el ligante es monodentado (figura 2.5). Los compuestos que le siguieron fueron los de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{2cmbz})\text{Br}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{2gbz})\text{Br}_2]$, en donde el ligante está coordinado en forma bidentada al centro metálico y adicionalmente hay dos átomos de bromo dentro de la esfera de coordinación [5, 11].

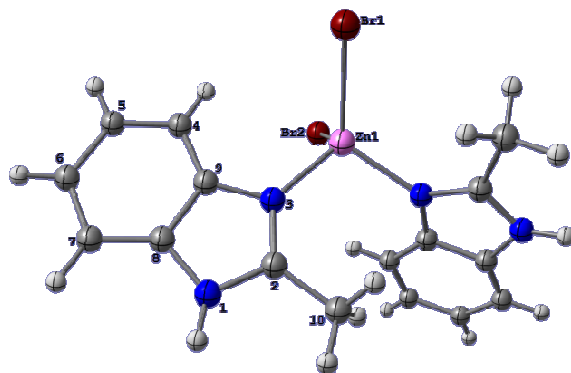


FIGURA 2.5. Estructura del compuesto $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

ACTIVIDAD ANTIFÚNGICA

Dentro de los derivados bencimidazólicos, los 2-(4-tiazolil)-1H-benzimidazoles son conocidos por tener actividad antifúngica. N.S. Pawar y colaboradores [12], sintetizaron varios derivados del 2-(4-tiazolil)-1H-benzimidazol (figura 2.6) que probaron con las siguientes cepas causantes de alteraciones pulmonares: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* y *Alternaria alternata* y la cepa del *Fusarium oxysporum* que provoca la enfermedad de Panamá en los plátanos, que ataca las raíces de la planta.

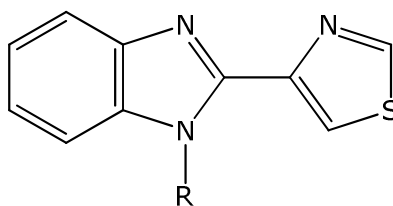


FIGURA 2.6. Estructura del 2-(4-tiazolil)-1*H*-bencimidazol, R: H-, CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH₂CH₂-, (CH₃)₂CH-, CH₃(CH₂)₂CH₂-, CH₂=CHCH₂-, C₆H₅CH₂-, HO₂CCH₂-, CH₃CO-, C₆H₅CO-, C₆H₅CH=CHCO-, C₆H₅CH₂CO-.

Sin embargo, de todos los derivados sintetizados, solamente los derivados con R: (CH₃)₂CH-, HO₂CCH₂-, C₆H₅CH₂- y C₆H₅CO- presentaron actividad antifúngica (en orden decreciente). No obstante, todos los compuestos presentaron actividad antibacteriana significativa.

Otros derivados estudiados fueron varios bis-bencimidazoles sustituidos, los cuales exhibieron una actividad antifúngica *in vitro* (comparable con los fármacos antifúngicos Anfotericina B y Fluconazol) contra *Cryptococcus neoformans*, *Aspergillus fumigatus*, *Fusarium solana*, varias especies de *Candida* y cepas resistentes de *Candida albicans* y *Cryptococcus neoformans* al usar bajas concentraciones [13]. Un ejemplo de uno de estos compuestos se muestra en la figura 2.7.

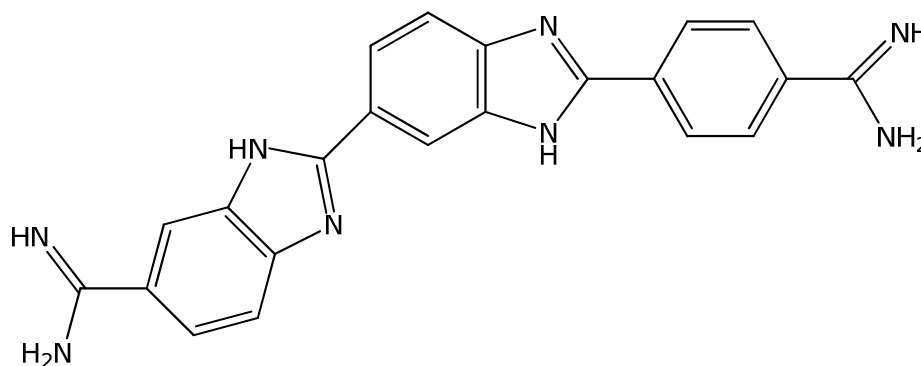


FIGURA 2.7. Ejemplo de un bis-bencimidazol que posee actividad antifúngica.

ACTIVIDAD ANTIHELMÍNTICA

Tres derivados del bencimidazol han probado tener una actividad antihelmíntica considerable, estos son el albendazol, el mebendazol y el tiabendazol (figura 2.8).

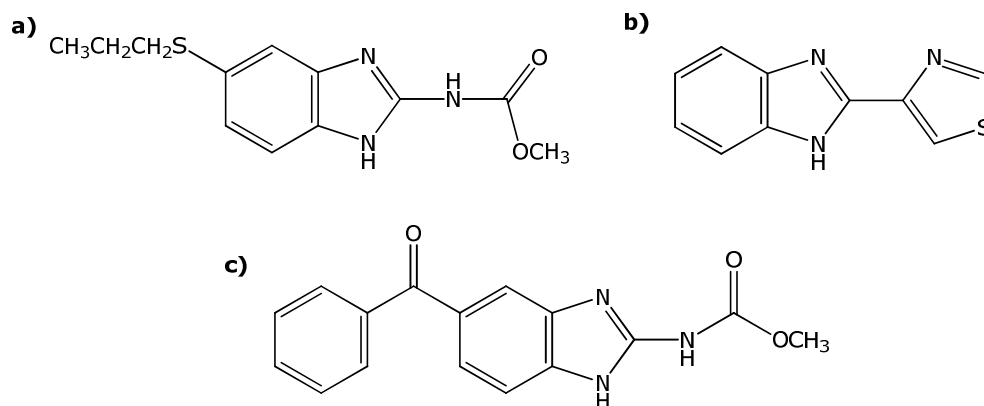


FIGURA 2.8. Estructuras de: a) albendazol, b) tiabendazol y c) mebendazol.

Uno de los posibles mecanismos de acción propuestos para explicar la acción de los bencimidazoles como agentes antihelmínticos es que al entrar en contacto con el helminto, los bencimidazoles son capaces de inhibir la enzima fumarato reductasa (aparentemente involucrada en la oxidación del NADH a NAD), lo cual hace que la fosforilación oxidativa, importante en la producción del ATP, se desacople [14].

ACTIVIDAD CONTRA TUMORES SÓLIDOS

La quimioterapia contra el cáncer continúa siendo desafiada por el surgimiento de tumores resistentes a ésta, y se ha encontrado que el aparato de Golgi está involucrado en el desarrollo de dicha resistencia. Las investigaciones (realizadas *in vitro* e *in vivo*) demostraron que un grupo de 2-fenilbencimidazoles sustituidos en el fenilo desplazan

proteínas contenidas en la región yuxtanclear del aparato de Golgi, degradándolas y resultando en una inhibición del crecimiento tumoral *in vitro* y suprimiéndolo *in vivo* (figura 2.9) [15].

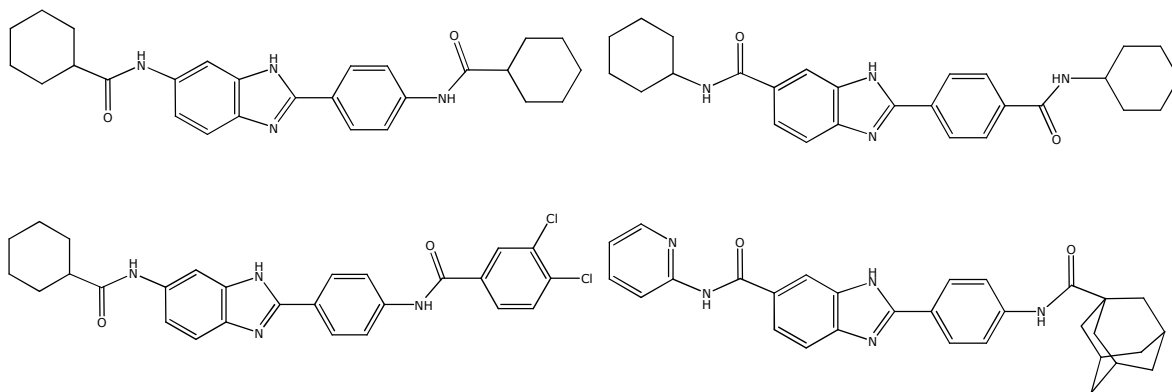


FIGURA 2.9. Ejemplos de algunos derivados del 2-fenilbencimidazol usados como agentes contra tumores sólidos.

ACTIVIDAD ANTIVIRAL

Los virus crean fácilmente una resistencia a agentes antivirales, lo cual requiere el uso de una combinación de medicamentos que ataquen diferentes proteínas virales.

Los virus son conocidos por utilizar el aparato de Golgi de las células huéspedes durante su ciclo de vida; sabiendo esto y el hecho que los derivados del 2-fenilbencimidazol presentan actividades probadas en dicho organelo [15], se probaron algunos derivados del 2-fenilbencimidazol (figura 2.10) contra varias cepas de virus (virus del herpes (*V. H. simplex* y *V. H. Hominis*), virus de la varicela, virus de la viruela, virus de la encefalitis de California, entre otros); sin embargo, se encontró que los derivados imidazopiridínicos son inhibidores más potentes que los bencimidazoles contra los virus [16].

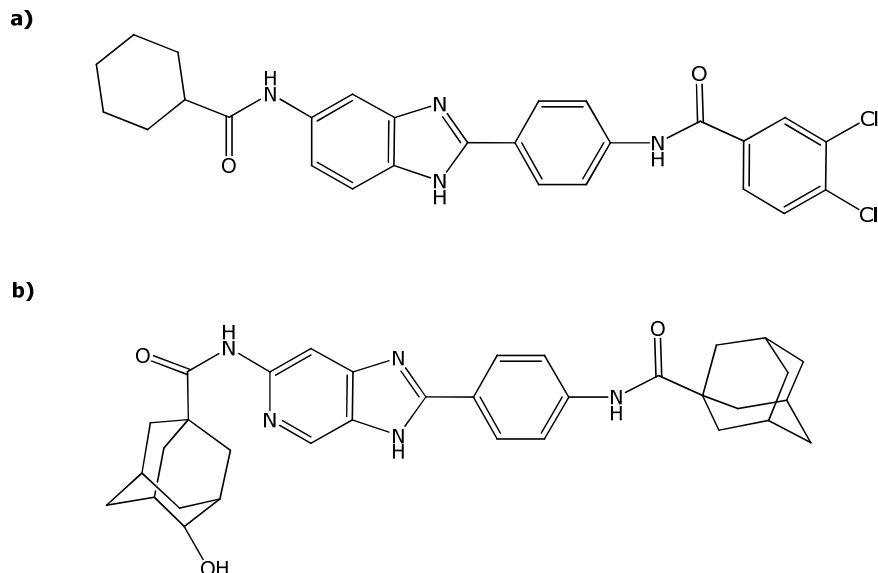


FIGURA 2.10. Ejemplos de: a) derivado del 2-fenilbencimidazol y b) derivado del 2-fenilimidazopiridina, usados como agentes antivirales.

Otro derivado del bencimidazol, el 1-(2',6'-difluorofenil)-1H,3H-tiazolo[3,4-a]bencimidazol (figura 2.11), es un inhibidor contra el VIH-1 y su replicación en una gran variedad de líneas celulares e inhibe selectivamente a la transcriptasa reversa del VIH-1 [17].

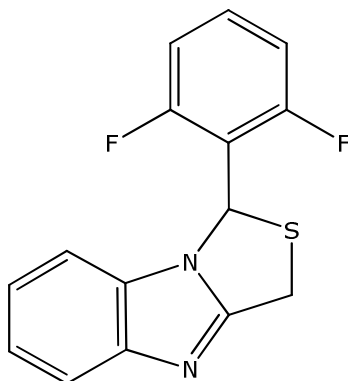


FIGURA 2.11. Estructura del 1-(2',6'-difluorofenil)-1H,3H-tiazolo[3,4-a]bencimidazol.

IMPORTANCIA DE LOS METALES EN LOS SERES VIVOS

Los seres vivos se encuentran constituidos por elementos químicos que presentan diferentes características y propiedades a los de la materia inerte. A dichos elementos se les conoce como bioelementos.

Los bioelementos (o elementos químicos esenciales), son una serie de elementos químicos que son importantes para la vida y subsistencia de los organismos de los seres vivos. [18]

La figura 2.12 muestra la clasificación de estos bioelementos.

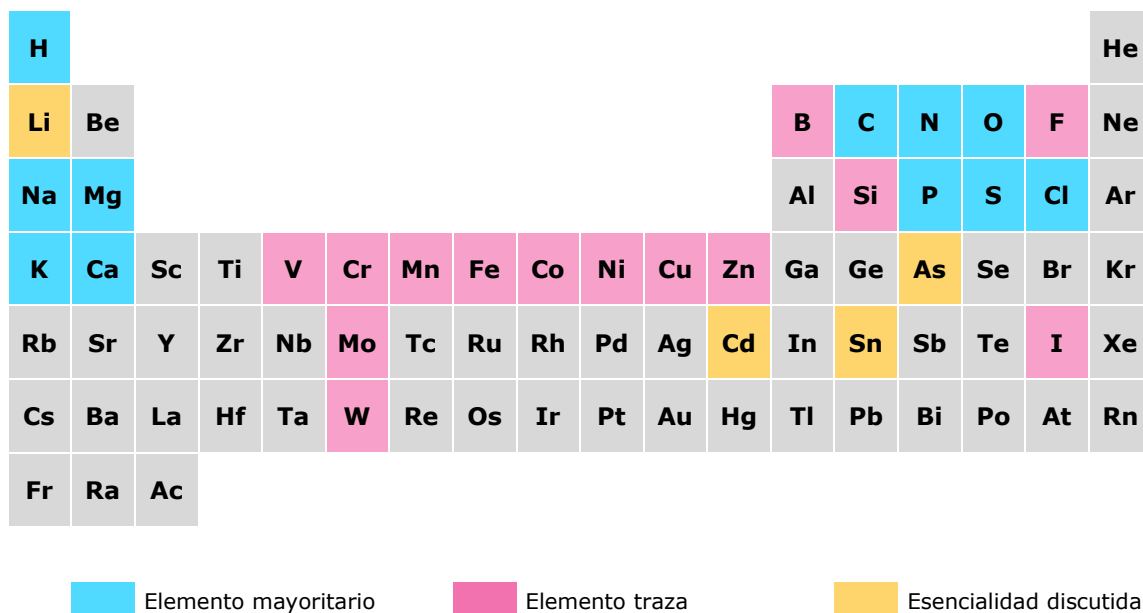


FIGURA 2.12. Tabla periódica de los bioelementos.

Algunas de las funciones más importantes de bioelementos seleccionados se muestran en la tabla 2.1.

TABLA 2.1. Algunas funciones biológicas de bioelementos seleccionados.

Elemento	Función biológica
Na	Transporte de carga, balance osmótico, funciones nerviosas en animales
K	Transporte de carga, balance osmótico, funciones nerviosas en animales
Mg	Importante en la clorofila, hidrolasas, isomerasas
Ca	Inductor de procesos celulares, coagulación de la sangre
V	Fijación de nitrógeno
Cr	Posible papel en la tolerancia a la glucosa
Mo	Fijación de nitrógeno
W	Oxidoreductasas
Mn	Fotosíntesis
Fe	Transporte y almacenamiento de oxígeno molecular, transferencia de electrones
Co	Transferencia de grupos alquilo
Ni	Hidrogenasas, ureasas
Cu	Transporte de oxígeno molecular, transferencia de electrones
Zn	Importante en la reproducción y maduración sexual, replicación del ADN

A continuación se describen algunas de las funciones biológicas de los metales de interés para este trabajo (cobalto, cobre y zinc(II)).

COBALTO(II)

Junto con el bencimidazol, el cobalto(II) se encuentra de forma natural en la vitamina B₁₂ (capítulo 1, figura 1.3). Este metal es importante en el mantenimiento y buen funcionamiento de los glóbulos rojos de la sangre [19]. Esta vitamina ha sido ampliamente estudiada [20, 21] y recientemente se estudiaron varios de sus derivados que muestran afinidad preferencial por tumores, inhibiendo así su crecimiento [21].

COBRE(II)

El cobre(II), es necesario para el crecimiento, el sistema inmunológico, la formación de huesos y el transporte de hierro, entre otras [19, 23]. Asimismo se encuentra presente en varias metaloenzimas del organismo de los seres vivos, en las cuales presenta diferentes funciones como son transporte de O_2 (Hemocianina), transporte de electrones (Plastocianina, Azurina, Rusticianina) y función protectora (Cu,Zn superóxido dismutasa).

Cu,Zn superóxido dismutasa

Durante la reducción biológica del oxígeno molecular, el organismo produce metabolitos parcialmente reducidos (H_2O_2 , $HClO$, OH^\cdot y $O_2^{\cdot-}$). Estos oxidantes pueden dañar las células comenzando reacciones químicas en cadena tales como la peroxidación de lípidos, oxidación del ADN u oxidación de proteínas. Los daños al ADN pueden provocar mutaciones, mientras que los daños a las proteínas causan la inhibición de enzimas así como la desnaturalización y degradación de dichas proteínas.

La Cu,Zn superóxido dismutasa es una metaloenzima esencial para la defensa contra la toxicidad producida por los metabolitos mencionados que se encuentra en organismos eucariontes. Esta enzima cataliza la dismutación del radical superóxido en oxígeno y peróxido de hidrógeno (figura 2.13b) [24].

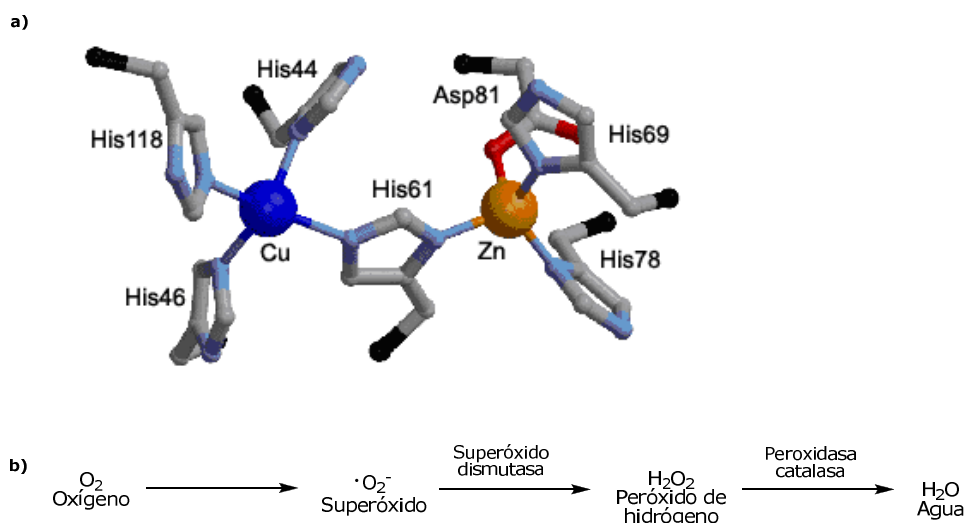


FIGURA 2.13. a) Estructura del centro activo de la Cu,Zn superóxido dismutasa.
b) Proceso general de la Cu,Zn superóxido dismutasa.

ZINC(II)

Por otra parte, el zinc(II) se involucra en varios procesos metabólicos, como la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos, promueve la cicatrización de heridas, colabora con el correcto funcionamiento de la glándula prostática y el desarrollo de los órganos reproductivos, incrementa la absorción de la vitamina A, etc. [19, 24].

Así mismo, el zinc actúa como un *factor* regulador de la transcripción del ADN, estos factores reciben el nombre específico de *dedos de zinc* [19, 24, 25]. Cabe notar que este ion metálico posee geometría tetraédrica y solamente participa como factor estructural ya que no se encuentra involucrado en la actividad de unión al ADN. Estos *dedos de zinc* también han sido estudiados ampliamente, y

recientemente se sintetizó un dedo de zinc inusual que mostró ser específico en la hidrólisis del ADN [25].

En base a lo anterior, se decidió trabajar con un derivado bencimidazólico, el 2-fenilbencimidazol (importante en el desarrollo de nuevos fármacos antitumorales [5, 15]) y los iones metálicos: Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , los cuales se encuentran naturalmente en los seres vivos y son de suma importancia.

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

- Sintetizar compuestos de coordinación con el 2-fenilbencimidazol y las sales de acetato, bromuro, cloruro y nitrato de los iones metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .
- Caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas tales como: análisis elemental (AE), espectroscopía de infrarrojo (IR), espectroscopía UV-Vis-NIR (en estado sólido), susceptibilidad magnética, resonancia paramagnética electrónica (RPE) y de ser posible, difracción de rayos-X de monocristal (DRX).
- Determinar las formas de coordinación de los contraiones utilizados en las síntesis (acetatos y nitratos).
- Analizar la geometría que adopten los centros metálicos.
- Determinar la estructura cristalina y las interacciones intermoleculares en los compuestos que puedan ser estudiados mediante difracción de rayos-X.

CAPÍTULO 4. LIGANTE

El 2-fenilbencimidazol (2-fbz) es un derivado del bencimidazol sustituido en la posición 2 por un benceno (figura 4.1).

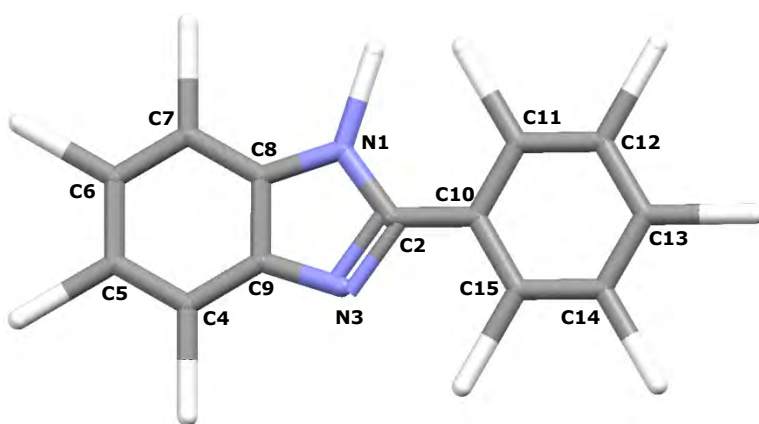


FIGURA 4.1. Estructura del 2-fenilbencimidazol (2-fbz).

Presenta sólo un posible sitio de coordinación (es decir es monodentado), en los nitrógenos imidazólicos y esto se debe a que este derivado presenta tautomería en disolución:

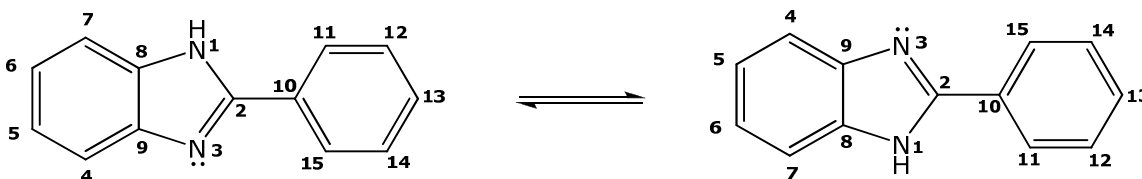


FIGURA 4.2. Tautomería en disolución del 2-fenilbencimidazol (2-fbz).

El 2-fenilbencimidazol es un sólido beige, de fórmula mínima $C_{13}H_{10}N_2$ y peso molecular de 194.23 g/mol. Es soluble en disolventes orgánicos comunes y su punto de fusión es de 293-296° C.

La síntesis de este derivado se ha informado tanto utilizando iodo hipervalente como oxidante [26], así como en agua a altas temperaturas [27].

Así mismo, se han informado sus propiedades termoquímicas, como la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de sublimación molar estándar; también se han informado las entalpías molares de formación de 2-R-bencimidazoles y de R-bencenos (donde R: H, CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH₂CH₂-, *i*CH₃CH₂CH₂-, C₆H₆- y C₆H₅CH₂-), encontrando que los valores de entalpía de los R-bencenos son menores que los de los 2-R-bencimidazoles [5, 28].

ANÁLISIS ELEMENTAL

La caracterización del ligante por medio de análisis elemental se muestra en la tabla 4.1.

TABLA 4.1. Datos de análisis elemental del 2-fenilbencimidazol.

Compuesto	%C		%N		%H		Fórmula Mínima
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
2-fbz	80.41	80.92	14.43	14.77	5.15	5.21	C ₁₃ H ₁₀ N ₂

ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

La figura 4.3 muestra el espectro de infrarrojo del ligante, en éste se muestran sus bandas características, las cuales sirvieron para la caracterización de los compuestos de coordinación.

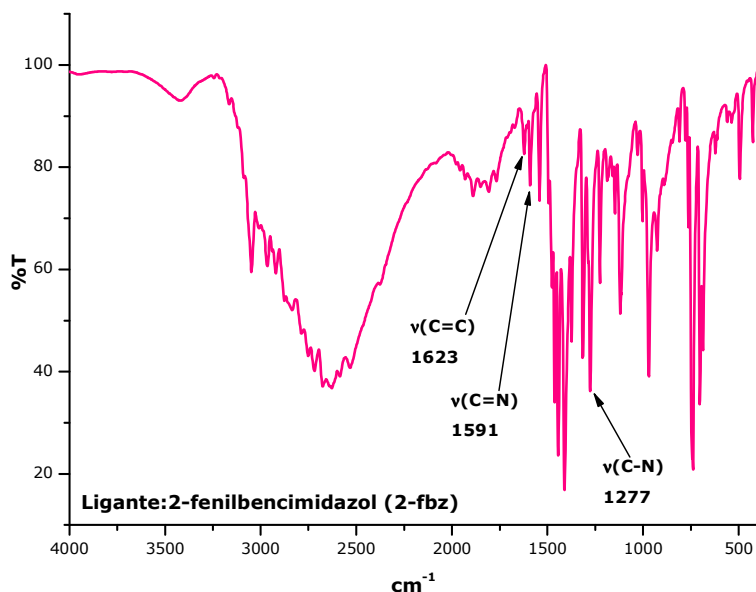


FIGURA 4.3. Espectro infrarrojo del 2-fenilbencimidazol (2-fbz).

ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR

En la figura 4.4 se muestra el espectro UV-Vis-NIR del ligante, obtenido por medio de la técnica de reflectancia difusa. Se observa una banda centrada en 34 908 cm⁻¹, que corresponde a las transiciones electrónicas $\pi^* \leftarrow \pi$, debidas a las dobles ligaduras (C=C y C=N) conjugadas de la molécula.

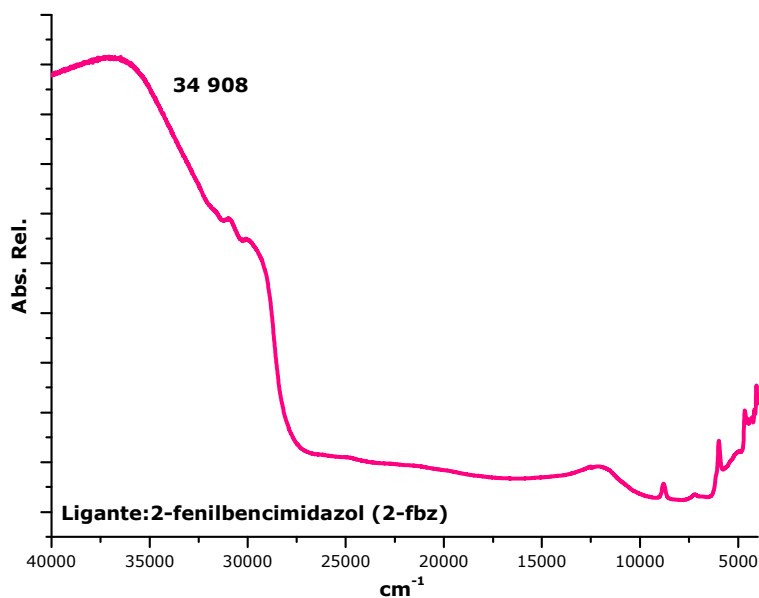


FIGURA 4.4. Espectro UV-Vis-NIR del 2-fenilbencimidazol.

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

En 2006, F. J. Zúñiga y colaboradores reportaron la estructura de difracción de rayos-X del 2-fbz a 90 K [29]. Con las coordenadas atómicas reportadas, se generó la estructura cristalina del 2-fbz, la cual se presenta en la figura 4.5.

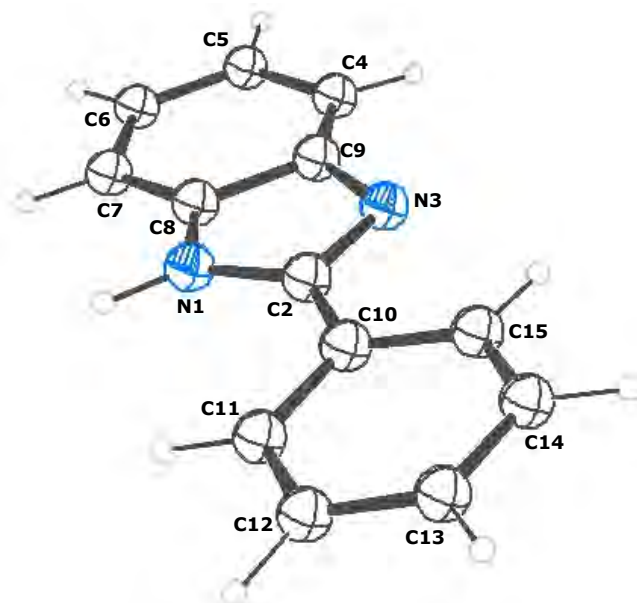


FIGURA 4.5. Estructura cristalina del 2-fbz.

La celda unitaria del 2-fenilbencimidazol (figura 4.6) presenta ocho moléculas de ligante; el sistema cristalino de este compuesto es el **monoclínico** y su grupo espacial el **C2/c**.

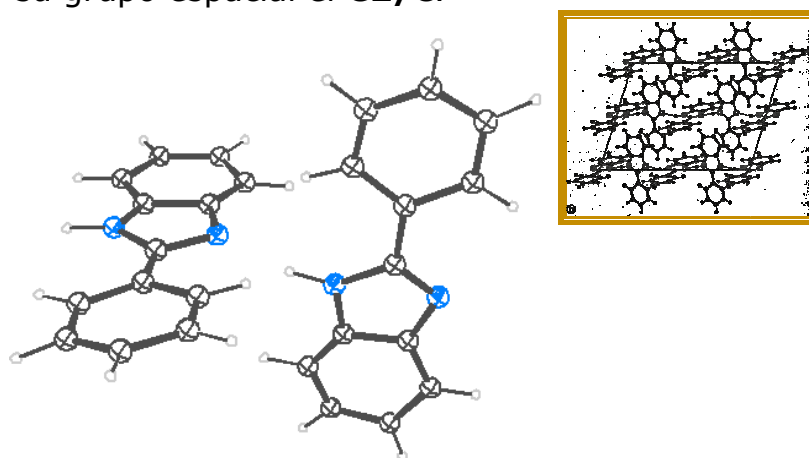


FIGURA 4.6. Celda unitaria del 2-fbz.

A continuación se presentan las distancias de enlace más importantes del 2-fbz (figura 4.7).

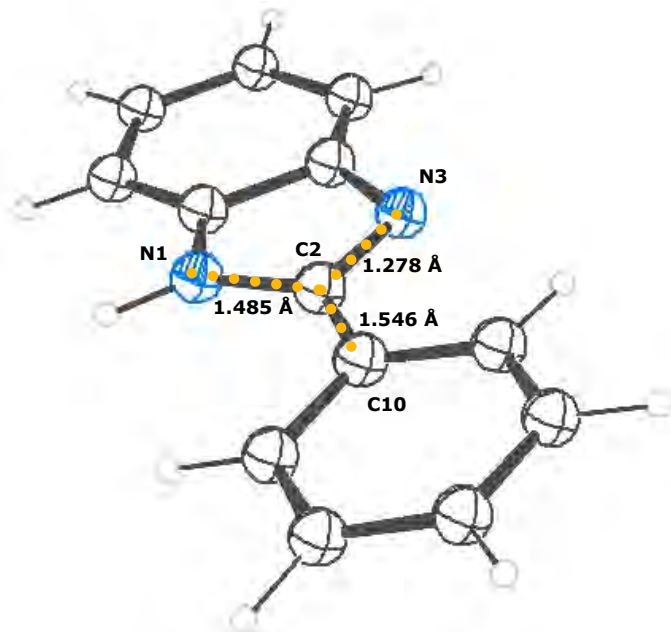


FIGURA 4.7. Longitudes de enlace seleccionadas del 2-fbz.

Las distancias de los enlaces C=C, C=N, C-N y C-C (1.33 Å, 1.38 Å, 1.54 Å y 1.43 Å respectivamente) fueron informadas por Chang [30], y de acuerdo a estas distancias y a las obtenidas en la estructura del 2-fbz, se observa que las distancias de los enlaces N1-C2 y C2-C10 corresponden a un enlace sencillo, mientras que el enlace N3-C2 tiene carácter de doble enlace.

Este carácter de enlace sencillo en los enlaces N1-C2 y C2-C10 nos indica que la densidad electrónica en la molécula no está muy deslocalizada.

El 2-fbz presenta puentes de hidrógeno intermoleculares, los cuales dan estabilidad a la estructura cristalina (figura 4.8).

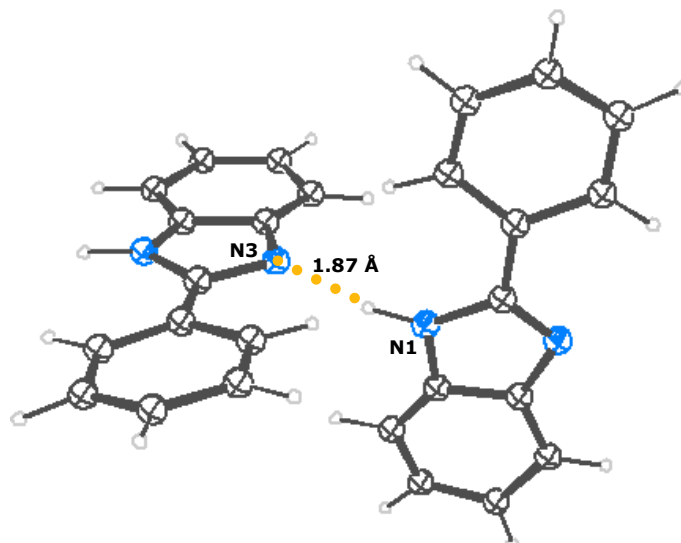


FIGURA 4.8. Puentes de hidrógeno intermoleculares presentes en la estructura cristalina del 2-fbz.

Esta interacción intermolecular (N3-N1(H)) de 1.87 Å es menor que la suma de los radios de van der Waals de los átomos (tabla 4.2) y es considerada como interacción de fuerza moderada al estar dentro del intervalo de 1.5-2.2 Å [31].

TABLA 4.2. Radios de van der Waals (r_{VDW}) de elementos seleccionados [32].

Elemento	r_{VDW} (Å)
Hidrógeno	1.20
Oxígeno	1.40
Nitrógeno	1.54
Carbono	1.85

Contrario a lo que se piensa, el 2-fenilbencimidazol no es una molécula completamente plana, puesto que en su estructura cristalina se presenta una pequeña torsión entre el anillo bencimidazólico y el fenilo de 5° (figura 4.9) [29].

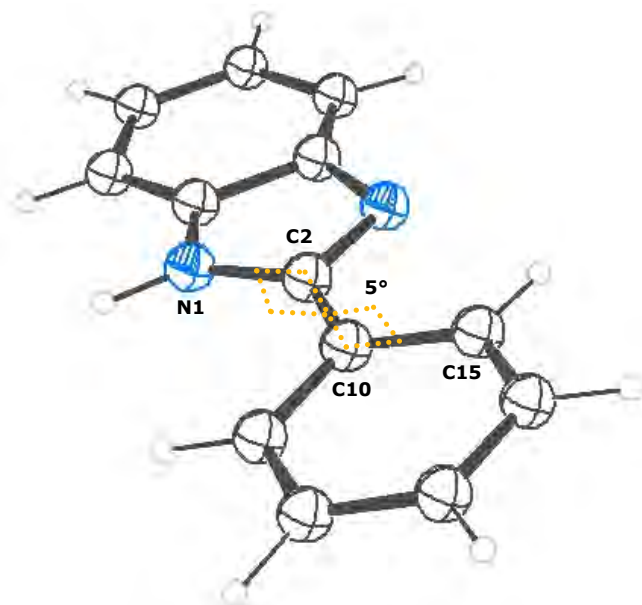


FIGURA 4.9. Ángulo de torsión entre el anillo benzimidazólico y el fenilo en el 2-fbz.

Esta torsión es debida principalmente al enlace sencillo C2–C10, que le da mayor libertad a la molécula para girar.

En este trabajo, se obtuvo como subproducto de la reacción entre el nitrato de zinc(II) y el 2-fbz, el ligante protonado (2-Hfbz) (figura 4.10).

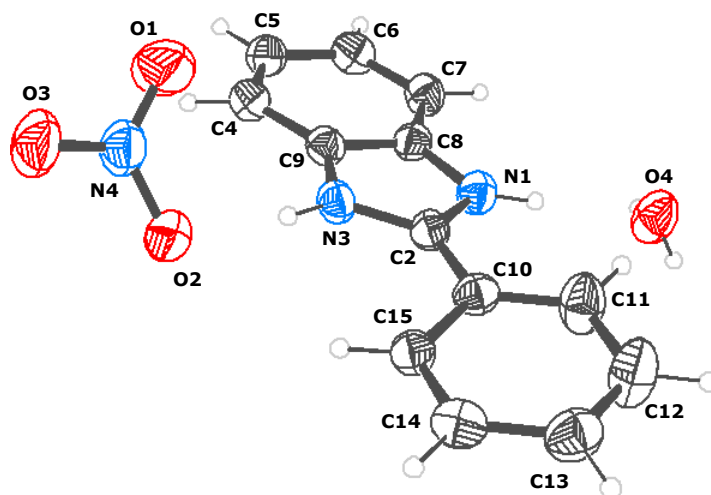


FIGURA 4.10. Estructura de difracción de rayos-X del ligante protonado (2-Hfbz).

Se puede observar que el 2-Hfbz está compuesto por el ligante protonado que posee una carga positiva la cual es neutralizada con el nitrato iónico, adicionalmente hay una molécula de agua interactuando con uno de los hidrógenos del anillo imidazólico por medio de puentes de hidrógeno.

La celda unitaria del 2-Hfbz está conformada por cuatro moléculas, cada una con el contraion (nitrato iónico) correspondiente y una molécula de agua (figura 4.11). El sistema cristalino de este compuesto es el **monoclínico** y el grupo espacial el **P 1 21/c 1**.

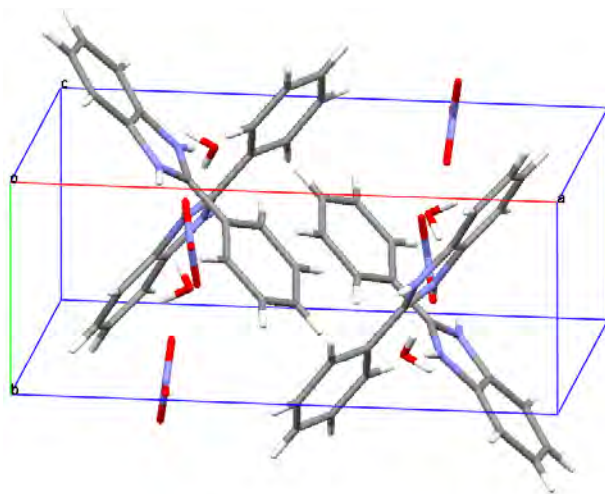


FIGURA 4.11. Celda unitaria del 2-Hfbz.

A continuación se presentan algunas longitudes seleccionadas del 2-Hfbz (figura 4.12).

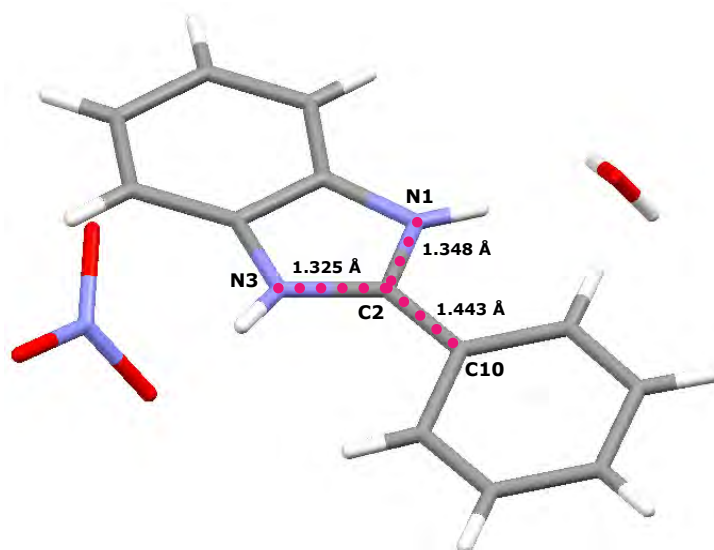


FIGURA 4.12. Longitudes de enlace seleccionadas del 2-Hfbz.

En el caso del 2-Hfbz, se observa que la distancia del enlace C2-C10 corresponde a la de un enlace sencillo, mientras que los enlaces N1-C2 y N3-C2 tienen más carácter de doble enlace [30].

Se observa a la vez que las distancias N1-C2 y C2-C10 en el 2-Hfbz (1.348 Å y 1.443 Å respectivamente) disminuyen con respecto a las obtenidas en la estructura generada para el 2-fbz (1.485 Å y 1.546 Å respectivamente); mientras que la distancia del enlace N3-C2 incrementa de 1.278 Å (en el 2-fbz) a 1.325 Å (en el 2-Hfbz), manteniendo el doble enlace.

El 2-Hfbz se estabiliza mediante interacciones intermoleculares entre los hidrógenos imidazólicos, el nitrato y la molécula de agua.

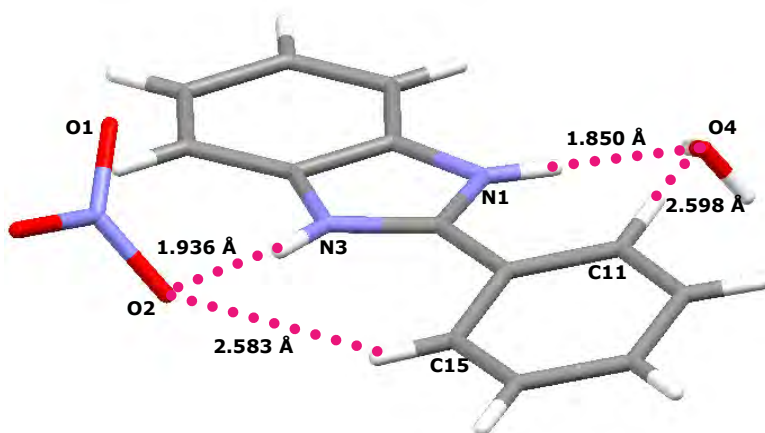


FIGURA 4.13. Longitudes de las interacciones intermoleculares entre los hidrógenos imidazólicos y el nitrato y el agua en el 2-Hfbz.

Las interacciones O2-N3(H) y O4-N1(H) son consideradas como moderadas, al estar dentro de un intervalo de 1.5-2.2 Å, sin embargo, las interacciones O2-C15(H) y O4-C11(H) son consideradas como interacciones débiles [31].

La figura 4.14 muestra los ángulos formados en estas interacciones intermoleculares; los ángulos de 174.25° y 175.15° son característicos de una interacción fuerte, mientras que los de 149.16° y 150.36° son característicos de una interacción moderada [31].

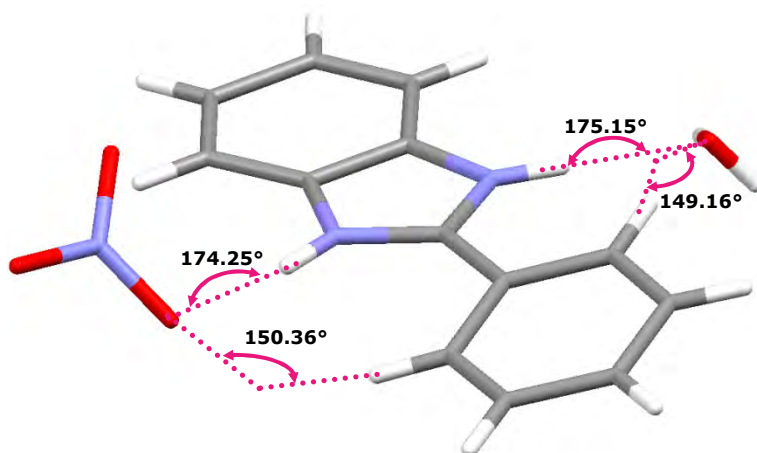


FIGURA 4.14. Ángulos de las interacciones intermoleculares entre los hidrógenos imidazólicos y el nitrato y el agua en el 2-Hfbz.

Al igual que el 2-fbz, el 2-Hfbz presenta una ligera torsión entre el grupo fenilo y el anillo bencimidazólico, como se muestra en la figura 4.15.

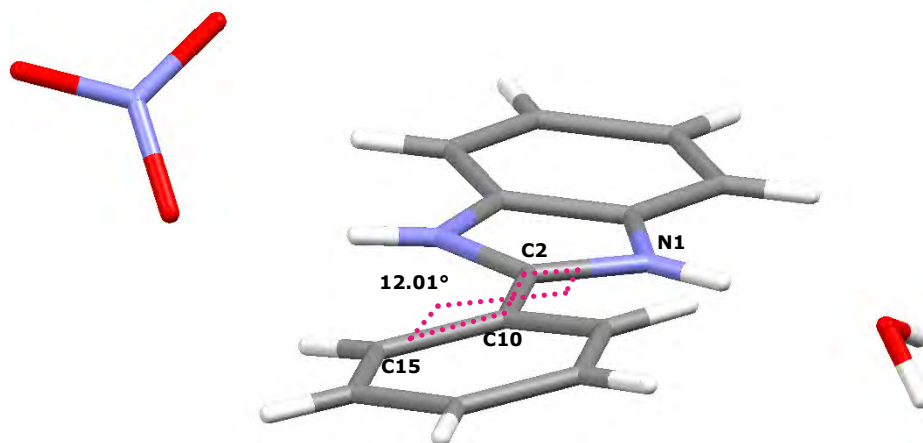


FIGURA 4.15. Ángulos de torsión entre el grupo fenilo y el anillo bencimidazólico en el 2-Hfbz.

El ángulo de 12.01° que presenta el 2-Hfbz, es mayor que el que presenta el 2-fbz (5°); esto se debe a que el 2-Hfbz presenta interacciones intermoleculares entre el ligante protonado, el nitrato y el agua, las cuales influyen en la torsión de la molécula.

Así mismo, estas interacciones promueven que las distancias de los enlaces N1–C2 y C2–C10 disminuyan con respecto a las obtenidas en la estructura generada para el 2-fbz.

El arreglo supramolecular que adopta el 2-Hfbz se muestra en la figura 4.16, se puede observar que sigue un patrón de zig-zag con las moléculas alternadas.

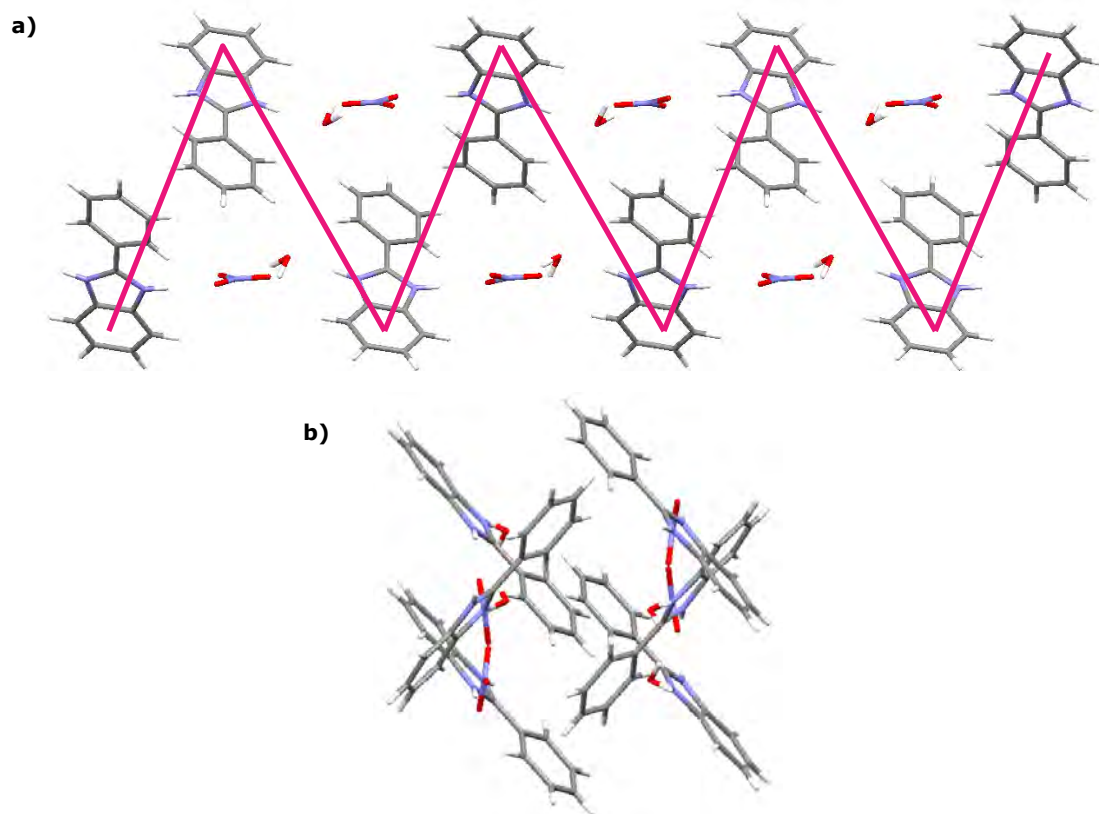


FIGURA 4.16. Arreglo supramolecular del 2-Hfbz: a) vista desde el eje b y b) vista desde el eje c.

CAPÍTULO 5.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

REACTIVOS

- El ligante, 2-fenilbencimidazol (2-fbz) empleado en este trabajo, fue de grado analítico adquirido de Aldrich Co.
- Las sales metálicas, también de grado analítico fueron adquiridas de Merck y de J.T. Baker.
- Los disolventes, grado analítico, fueron adquiridos de J.T. Baker.

Todos los reactivos fueron usados sin previa purificación.

INSTRUMENTACIÓN

La caracterización de los compuestos obtenidos se realizó por medio de las siguientes técnicas:

■ ANÁLISIS ELEMENTAL

Las determinaciones de los análisis elementales se realizaron en un analizador elemental Fisons EA1108 utilizando el estándar de cistina. Este se encuentra en la USAI, Edificio B, Facultad de Química.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros de los compuestos se realizaron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR 1605, utilizando pastillas de KBr, que se encuentra en la USAI, Edificio B, Facultad de Química.

ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR

Los UV-Vis-NIR se realizaron por el método de reflectancia difusa en un espectrómetro Cary-5000 Varian en el intervalo de 40,000-4000 cm^{-1} , que se encuentra en el laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química.

SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Las determinaciones de la susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza Johnson Matthey modelo MSB modelo MK II 13094-3002 por el método de Gouy a temperatura ambiente. Esta balanza se encuentra en el laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química.

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se realizaron en un equipo Bruker Elexsys E-500 a una frecuencia de 9.45 GHz (Banda X) en estado sólido a temperatura ambiente, que se encuentra en la USAI, Edificio B, Facultad de Química.

▣ PUNTOS DE FUSIÓN

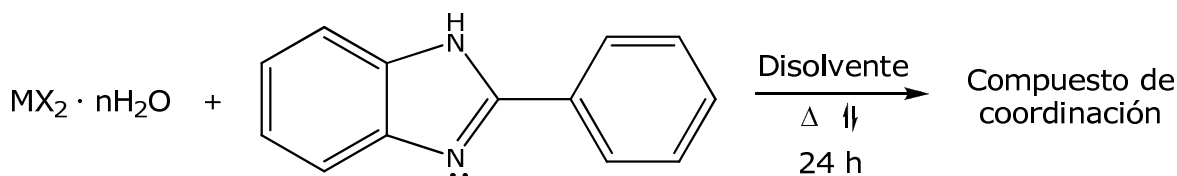
Los puntos de fusión de los diferentes compuestos fueron obtenidos en un aparato Fischer-Johns Modelo 4020 que se encuentra en el laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química.

▣ DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Los datos fueron recolectados en un equipo Nonius Kappa CCD con detector de área a 293 K y con la radiación Mo-K_α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), que se encuentra en el departamento de Química del CINVESTAV-IPN.

MÉTODO GENERAL DE SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

A continuación se presenta el método de síntesis empleado:



Donde:

M: Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺

X: Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻

Se realizaron disoluciones (en el disolvente elegido) tanto de la sal metálica como del ligante por separado y en diferentes estequiometrías ((M:L) 1:2, 2:1 y 4:1), con el fin de saber los diferentes

comportamientos del ligante ante diferentes cantidades de sal metálica. Se observó que las reacciones realizadas con estequiometría 2:1 (M:L) fueron en las que se obtuvo un mayor rendimiento. Todas las reacciones realizadas produjeron los mismos compuestos, excepto el compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$ que se obtuvo de manera exclusiva en la reacción de estequiometría 4:1 (M:L).

Las mezclas de la sal metálica y ligante fueron agitadas y calentadas hasta la disolución de éstos, y a continuación, se añadió la disolución de la sal metálica a la del ligante; en el caso de los compuestos de Cu^{2+} la mezcla se agitó por 10 minutos y se dejó reposar para la obtención del compuesto de coordinación. Para los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} la mezcla de reacción se puso a reflujo por 24 horas, al término del cual la disolución se dejó a temperatura ambiente hasta la precipitación del compuesto de coordinación.

A continuación se presenta el método de síntesis más detallado para los compuestos de coordinación; se presentan los que se obtuvieron en un mayor rendimiento.

COMPUESTOS DE COBALTO(II)

$[\text{Co}(2\text{-fbz})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Una disolución en 10 mL de etanol caliente de la sal metálica (953.4 mg, 4.0 mmol) se añadió a una disolución del ligante (389.2 mg, 2.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente. La mezcla de color azul ultramarino fue puesta a reflujo por 24 horas. El precipitado azul obtenido se filtró y secó al vacío. Rendimiento: 33.56%. AE (%Calc/%Exp): %C:

54.56/54.66, %N: 9.79/9.72, %H: 4.58/4.17, para la siguiente fórmula mínima: $\text{CoC}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_2$. p.f. 159-161° C.

[Co(2-fbz)₂Br₂].1½H₂O

Una disolución en 20 mL de etanol caliente de la sal metálica (219.3 mg, 1 mmol) fue añadida a una disolución del ligante (97.4 mg, 0.5 mmol) en 10 mL de etanol caliente. La mezcla, de color azul ultramarino, fue puesta a reflujo por 24 horas. El precipitado azul obtenido fue filtrado y secado con vacío. Rendimiento: 32.85%. AE (%Calc/%Exp): %C: 49.24/49.29, %N: 8.83/8.26, %H: 3.65/3.82, para la siguiente fórmula mínima: $\text{CoC}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_{1.5}\text{N}_4\text{Br}_2$. p. f. 158-160° C.

COMPUESTOS DE COBRE(II)

[Cu(2-fbz)₂Cl₂].½H₂O CH₃CH₂OH

Una disolución de la sal metálica (681.6 mg, 4.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente fue añadida a una disolución del ligante (389.6 mg, 2.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente, la mezcla de color verde olivo fue calentada por 10 minutos. Se dejó que el disolvente se evaporara, obteniendo un precipitado de color amarillo verdoso, que fue filtrado y secado con vacío. Rendimiento: 81.47%. AE (%Calc/%Exp): %C: 58.18/58.74, %N: 9.69/9.73, %H: 4.71/4.74, para la siguiente fórmula mínima: $\text{CuC}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_{1.5}\text{N}_4\text{Cl}_2$. p.f. > 250° C.

[Cu(2-fbz)₂Br₂].½H₂O CH₃CH₂OH

Una disolución de la sal metálica (898.5 mg, 4.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente fue añadida a una disolución del ligante (389.1 mg, 2.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente, la mezcla de color café fue calentada por 10 minutos. Se dejó que el disolvente se evaporara hasta

la obtención del precipitado de color café rojizo, que fue filtrado y secado con vacío. Rendimiento: 79.75%. AE (%Calc/%Exp): %C: 50.43/50.85, %N: 8.40/8.42, %H: 4.08/3.93, para la fórmula mínima: $\text{CuC}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_{1.5}\text{N}_4\text{Br}_2$. p.f. 218-219° C.

[Cu(2-fbz)Br₂(CH₃CH₂OH)]

Se usó el mismo procedimiento descrito anteriormente usando 390.6 mg de ligante (2.0 mmol) y 1791.5 mg de sal metálica (8.0 mmol), observando que la mezcla adquiriría un color café oscuro. El precipitado obtenido fue de color café oscuro. Rendimiento: 95.33%. AE (%Calc/%Exp): %C: 38.85/38.52, %N: 6.04/6.75, %H: 3.48/2.74, para la fórmula mínima siguiente: $\text{CuC}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Br}_2$. p.f. 205-208° C.

[Cu(2-fbz)₂(NO₃)₂(CH₃OH)(CH₃COCH₃)]

Una disolución en 10 mL de metanol caliente de la sal metálica (486.0 mg, 2.0 mmol) fue añadida a una disolución del ligante (97.3 mg, 0.5 mmol) en 10 mL de acetona caliente. La mezcla, de color verde, fue calentada por 10 minutos. El precipitado obtenido fue de color verde grisáceo y fue filtrado y secado al vacío. Rendimiento: 27.70%. AE (%Calc/%Exp): %C: 54.13/54.61, %N: 12.63/12.84, %H: 4.51/4.09, para la fórmula mínima: $\text{CuC}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_6$. p.f. > 250° C.

[Cu(2-fbz)₂(CH₃COO)₂]

A una disolución del ligante (389.9 mg, 2.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente, se le añadió una disolución de la sal metálica (799.4 mg, 4.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente, la mezcla de color verde fue calentada por 10 minutos. Se obtuvo un precipitado de color morado, que fue filtrado y secado con vacío. Rendimiento: 53.35%. AE

(%Calc/%Exp): %C: 63.20/63.45, %N: 9.83/9.75, %H: 4.60/4.64 para una fórmula mínima: $\text{CuC}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$. p.f. > 250° C.

COMPUESTOS DE ZINC(II)

[Zn(2-fbz)₂Br₂].H₂O 2CH₃CH₂OH

Una disolución en 10 mL de etanol caliente de la sal metálica (905.3 mg, 4.0 mmol) se adicionó a una disolución del ligante (388.7 mg, 2.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente. La mezcla transparente fue puesta a reflujo por 24 horas. Se dejó que el disolvente se evaporara, obteniendo un precipitado blanco que fue filtrado y secado con vacío. Rendimiento: 47.86%. AE (%Calc/%Exp): %C: 50.0/50.56, %N: 7.78/7.89, %H: 4.72/4.75, para la fórmula mínima siguiente: $\text{ZnC}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}_2$. p.f. > 250° C.

[Zn(2-fbz)(H₂O)(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂

Una disolución en 10 mL de etanol caliente de la sal metálica (1191.2 mg, 4.0 mmol) fue añadida a una disolución del ligante (388.5 mg, 2.0 mmol) en 10 mL de etanol caliente. La mezcla transparente fue puesta a reflujo por 24 horas. Se obtuvo un precipitado de color blanco que fue filtrado y secado al vacío. Rendimiento: 93.72%. AE (%Calc/%Exp): %C: 41.46/41.47, %N: 11.38/12.13, %H: 4.88/3.45, para la fórmula mínima: $\text{ZnC}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_4$. p.f. 178-180° C.

CAPÍTULO 6.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo discute la caracterización realizada a los nueve compuestos de coordinación obtenidos en este trabajo.

6.1. COMPUESTOS DE COBALTO(II):

[Co(2-fbz)₂Cl₂].3H₂O y [Co(2-fbz)₂Br₂].1½H₂O.

Se obtuvieron dos compuestos de coordinación de Co²⁺, uno a partir de la sal de cloruro y el otro de la sal de bromuro de cobalto(II).

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Para la caracterización de los compuestos de coordinación por medio de esta técnica, se observaron las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ del ligante, 2-fenilbencimidazol, ya que esta técnica espectroscópica nos da información del modo de coordinación del ligante al centro metálico.

La figura 6.1 muestra el espectro de infrarrojo del compuesto [Co(2-fbz)₂Cl₂].3H₂O, mientras que en la tabla 6.1 se presentan las vibraciones principales del ligante en ambos compuestos.

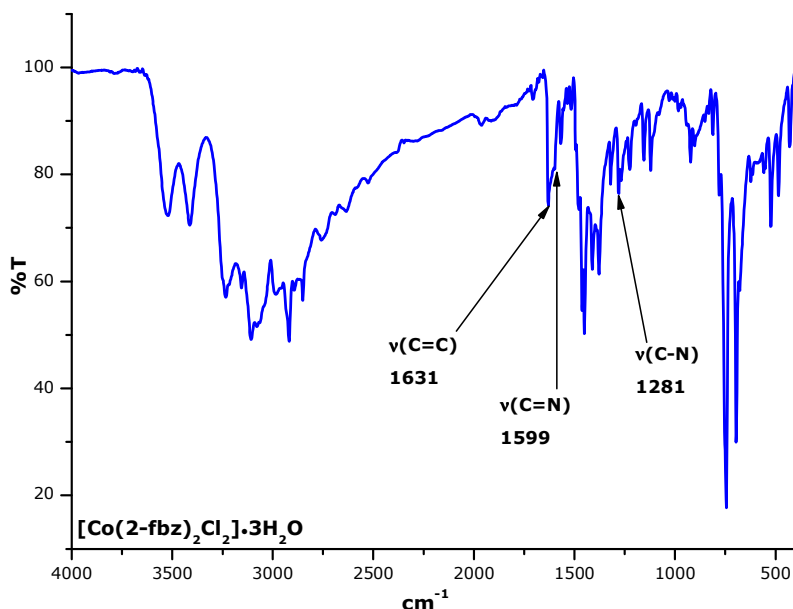


FIGURA 6.1. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

TABLA 6.1. Datos de espectroscopía de infrarrojo de los compuestos de coordinación con el ion Co^{2+} .

Compuesto	ν (cm^{-1})		
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2-fbz	1623	1591	1277
$[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1631	1599	1281
$[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1624	1598	1280

Se puede observar que las vibraciones correspondientes al anillo imidazólico se desplazan a mayor energía (comparadas con el ligante), lo cual indica que la tautomería del ligante desaparece cuando el nitrógeno imidazólico se coordina al ion metálico, es decir, el enlace carbono-nitrógeno adquiere carácter de doble enlace.

ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR

Por medio de esta técnica espectroscópica se pudo determinar la geometría que presentan los centros metálicos en los compuestos de coordinación. La figura 6.2 muestra los espectros UV-Vis-NIR mientras que en la tabla 6.2 se presentan los valores obtenidos.

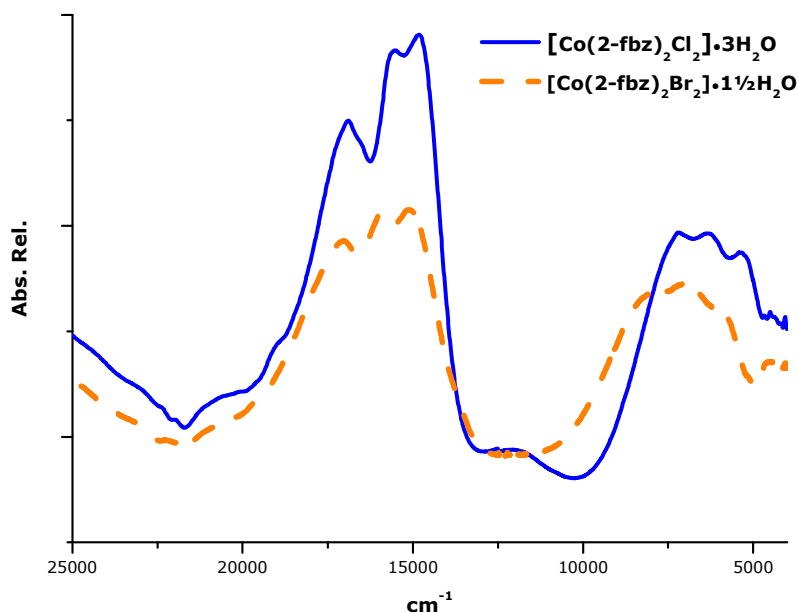


FIGURA 6.2. Espectros UV-Vis-NIR obtenidos por la técnica de reflectancia difusa de los compuestos $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

TABLA 6.2. Datos de espectroscopía UV-Vis-NIR obtenidos con la técnica de reflectancia difusa para los compuestos de Co^{2+} .

Compuesto	UV-Vis-NIR (cm^{-1})			Geometría
	ν_1	ν_2	ν_3	
$[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	---	6 405	16 012	Tetraédrica
$[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	---	7 187	16 304	Tetraédrica

En los espectros de la figura 6.2, se observan dos bandas centradas en 6 405 y 16 012 cm^{-1} para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y en 7 187 y 16 304 cm^{-1} para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, las cuales son características de un Co^{2+} con geometría tetraédrica [33] y

que corresponden a las transiciones $\nu_2=^4T_1(F)\leftarrow^4A_2(F)$ y $\nu_3=^4T_1(P)\leftarrow^4A_2(F)$ respectivamente; las diferencias en los valores de las transiciones electrónicas son indicativas de la coordinación de los halógenos al centro metálico. Las transferencias de carga no se presentan con el fin de que las transiciones electrónicas tengan una mejor resolución en el espectro, sin embargo, los espectros se presentan completos en el Anexo C.

En base a estos resultados, se proponen las siguientes estructuras para los compuestos con el ion metálico Co^{2+} :

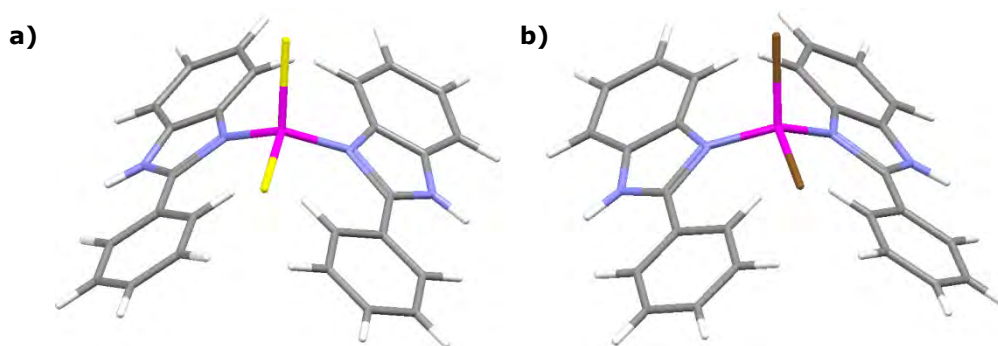


FIGURA 6.3. Estructuras propuestas para los compuestos
a) $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y b) $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

6.2. COMPUESTOS DE COBRE(II)

Se obtuvieron cinco diferentes compuestos a partir del cloruro, bromuro, nitrato y acetato de cobre(II).

Para facilitar la discusión de estos compuestos, se empezará describiendo el compuesto obtenido a partir de la sal de acetato de cobre, el $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

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

El espectro de infrarrojo de este compuesto muestra sólo la banda desplazada de la vibración $\nu(\text{C-N})$ del ligante en 1288 cm^{-1} , ya que la

vibración $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ correspondiente al grupo acetato se traslapa con las otras dos bandas del ligante ($\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$) (figura 6.4).

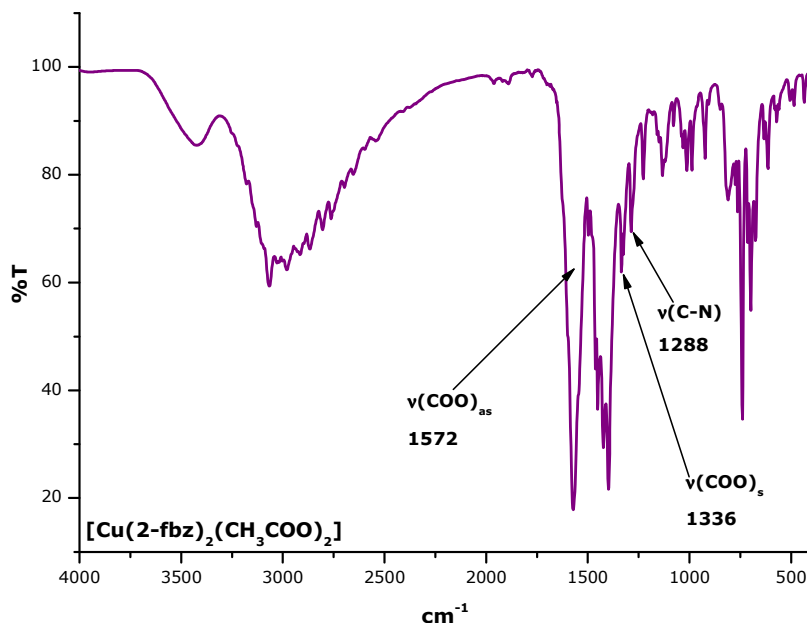


FIGURA 6.4. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

El modo de coordinación del ion acetato en este compuesto, se deduce de la diferencia de los valores de la vibración asimétrica del grupo acetato menos su vibración simétrica: $\Delta\nu = \nu(\text{COO})_{\text{as}} - \nu(\text{COO})_{\text{s}}$. De acuerdo a los datos obtenidos en el espectro de infrarrojo, se tiene lo siguiente: $\Delta\nu = \nu(\text{COO})_{\text{as}} - \nu(\text{COO})_{\text{s}} = 1572 \text{ cm}^{-1} - 1336 \text{ cm}^{-1} = 236 \text{ cm}^{-1}$

Por lo que se propone que el acetato se encuentra coordinado al centro metálico en forma monodentada [34] (figura 6.5).

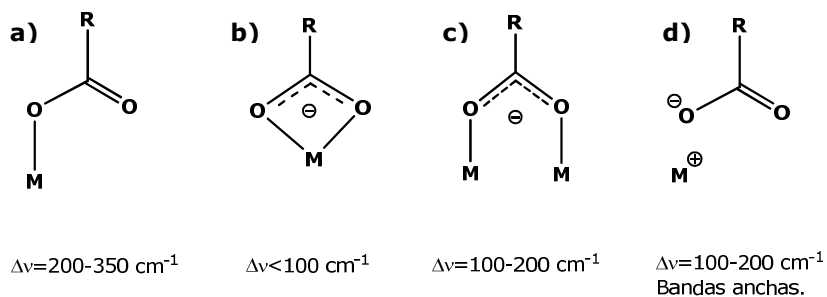


FIGURA 6.5. Diferentes modos de coordinación para los iones acetato:

a) monodentado, b) bidentado, c) puente y d) iónico.

La geometría de este compuesto, de acuerdo al espectro UV-Vis-NIR es octaédrica (figura 6.6). La banda centrada en $17\ 164\ \text{cm}^{-1}$, se encuentra desdoblada lo cual indica la presencia de la distorsión de Jahn-Teller [33].

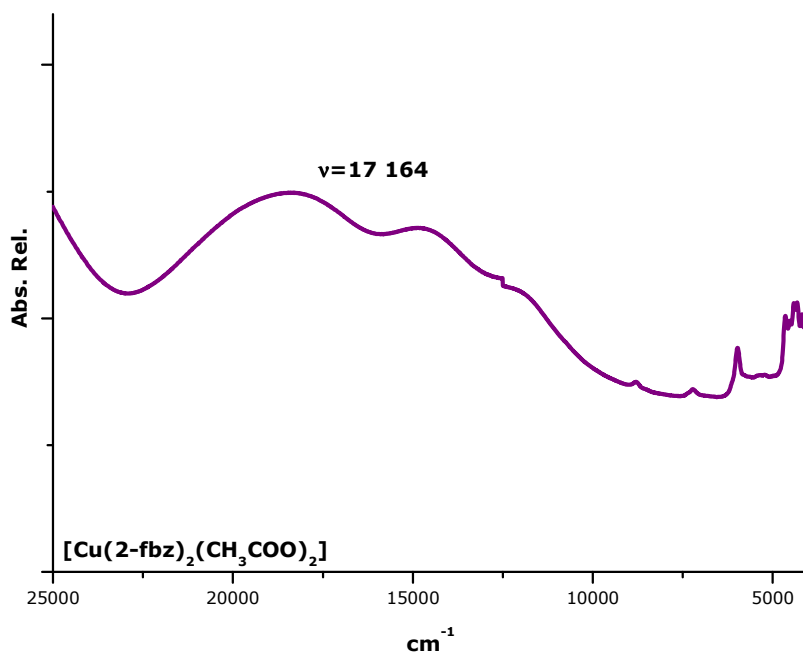


FIGURA 6.6. Espectro UV-Vis-NIR obtenido por la técnica de reflectancia difusa del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

El momento magnético efectivo (μ_{ef}), obtenido para corroborar el estado de oxidación del cobre fue de 1.80 MB, el cual, se encuentra dentro del intervalo de un cobre con estado de oxidación 2+ y un electrón desapareado [35].

Adicionalmente se obtuvo el espectro de RPE de este compuesto (figura 6.7); esta técnica nos permite determinar el ambiente químico de las especies metálicas que contienen al menos un electrón desapareado, a la vez nos aporta evidencia acerca de la simetría de la especie metálica. En el caso del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ se obtuvo una sola señal de tipo isotrópica.

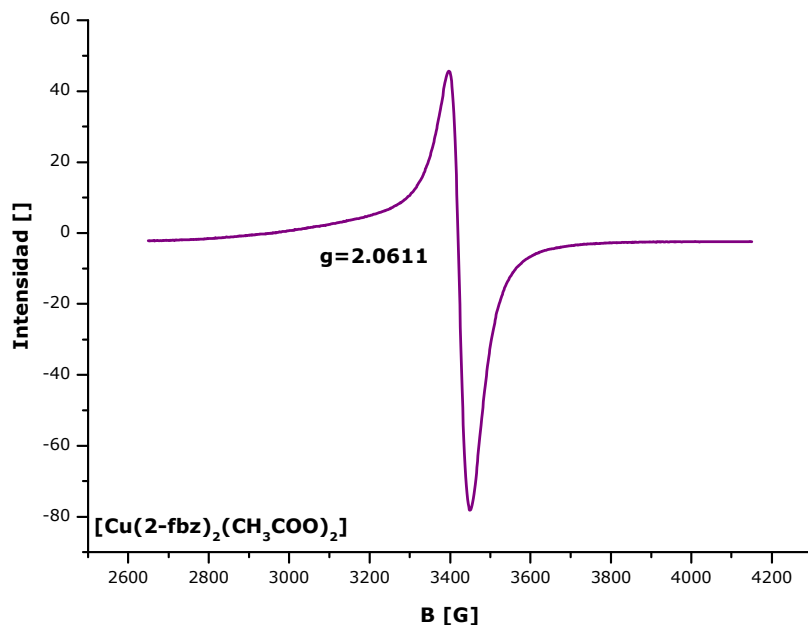


FIGURA 6.7. Espectro RPE del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

En el caso de este compuesto, se obtuvo un cristal adecuado para la difracción de rayos-X de monocristal. La estructura cristalina para este compuesto se presenta en la figura 6.8.

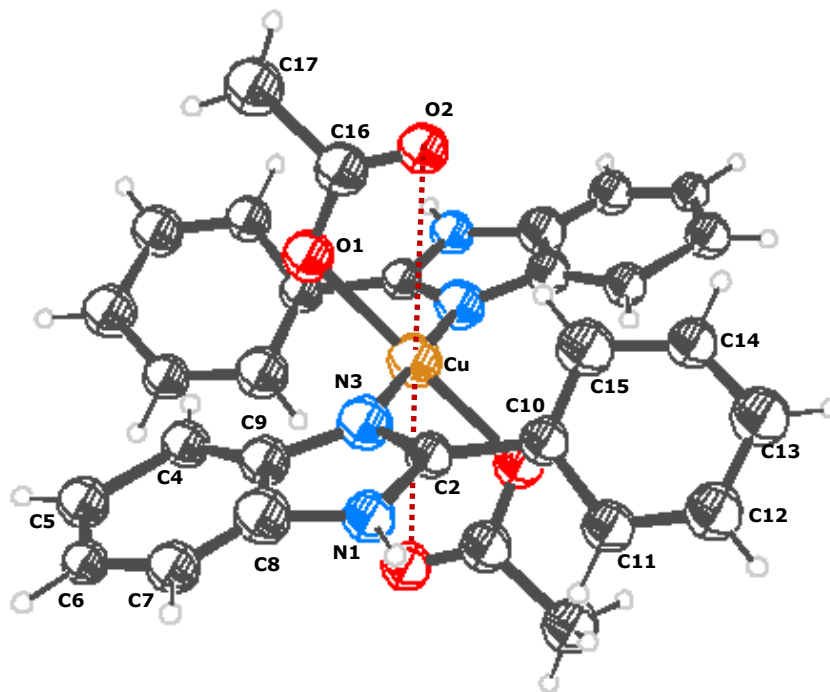


FIGURA 6.8. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Se puede observar en la figura 6.8 que el centro metálico está coordinado a dos ligantes por medio de los nitrógenos bencimidazólicos y a los oxígenos de dos grupos acetato.

La figura 6.9 muestra una selección de distancias del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

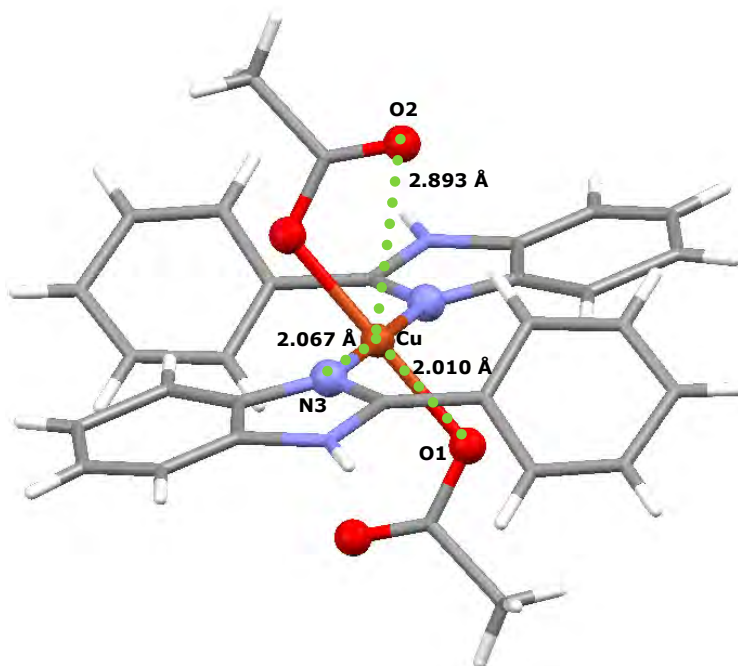


FIGURA 6.9. Longitudes de enlace selectas en el compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Las distancias de los enlaces ecuatoriales, Cu-N3 y Cu-O1, son similares (2.067 y 2.010 Å respectivamente); sin embargo, la distancia del cobre(II) con el oxígeno axial (Cu-O2) es significativamente más larga. No obstante, el enlace Cu-O2 es menor a la suma de los radios de van der Waals de ambos átomos ($r_{\text{VDW}}^{\text{Cu}} = 2.27 \text{ \AA}$ y $r_{\text{VDW}}^{\text{O}} = 1.71 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{VDW}} = 2.27 + 1.71 = 3.98 \text{ \AA}$) [36], esto es consistente con su espectro electrónico, en donde se observa esta distorsión (Jahn-Teller).

Los ángulos que presenta la molécula en las posiciones *cis* (en el plano XY) se encuentran cercanas a los 90° ($O1-Cu-N3$ y $O1'-Cu-N3'$ 91.44° ; $O1-Cu-N3'$ y $O1'-Cu-N3$ 88.56°) lo que indica que el octaedro en este plano es muy regular; a pesar de esto, los ángulos de las posiciones *cis* de los planos XZ y YZ se alejan de la geometría ideal (90°): $O2-Cu-N3'$ es de 103.46° y $O2-Cu-O1'$ es de 132.30° .

Por otra parte, los ángulos entre el cobre(II) y los átomos coordinados en las posiciones *trans* de la molécula son de 180° .

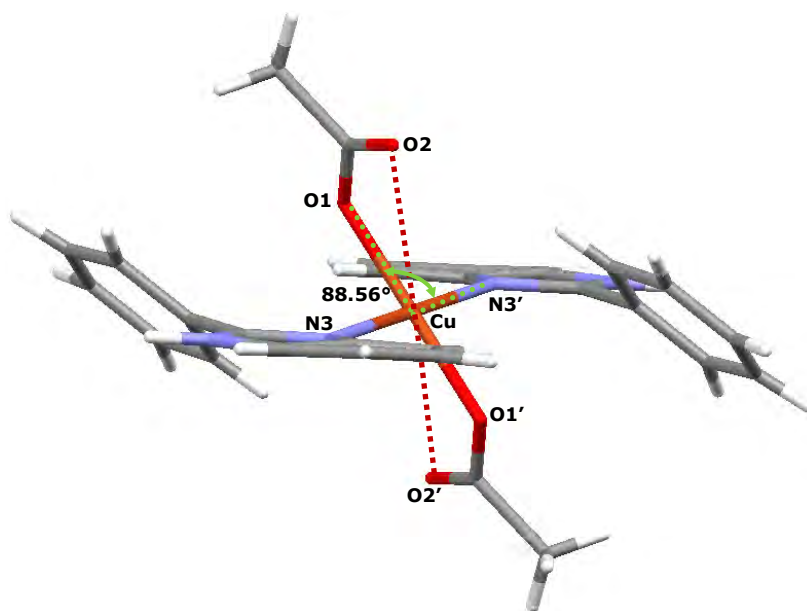


FIGURA 6.10. Ejemplo de un ángulo del compuesto $[Cu(2-fbz)_2(CH_3COO)_2]$.

Este compuesto se estabiliza debido a los puentes de hidrógeno intermoleculares que presenta (figura 6.11), los cuales son de fuerza moderada [31].

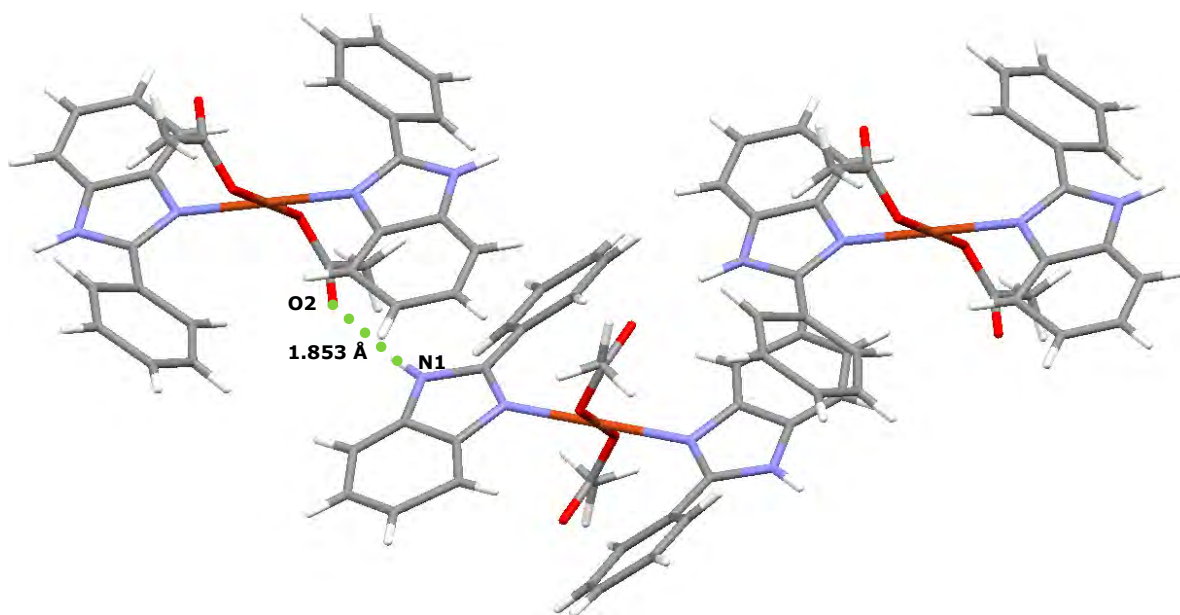


FIGURA 6.11. Longitud de enlace de la interacción intermolecular (O2-N1(H)) en el compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

La figura 6.12 muestra los ángulos formados entre los átomos en las interacciones intermoleculares, éstos son ángulos de una interacción intermolecular de fuerza moderada [31].

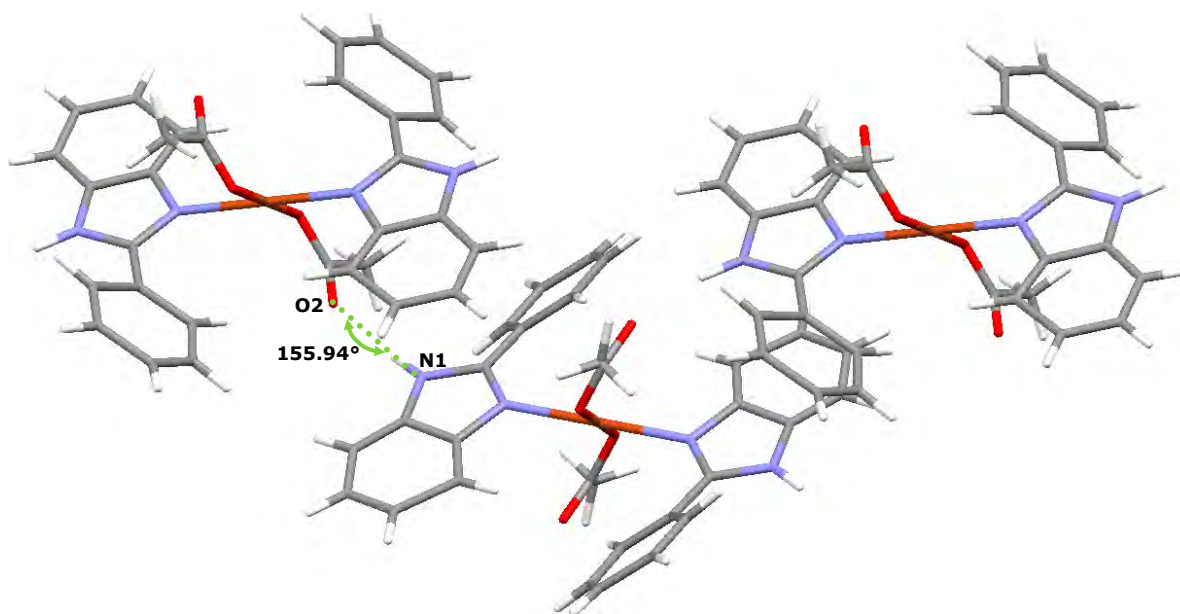


FIGURA 6.12. Ángulo de la interacción intermolecular (O2-N1(H)) en el compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Además de las interacciones intermoleculares, este compuesto presenta una interacción intramolecular de importancia, la cual se muestra en la figura 6.13.

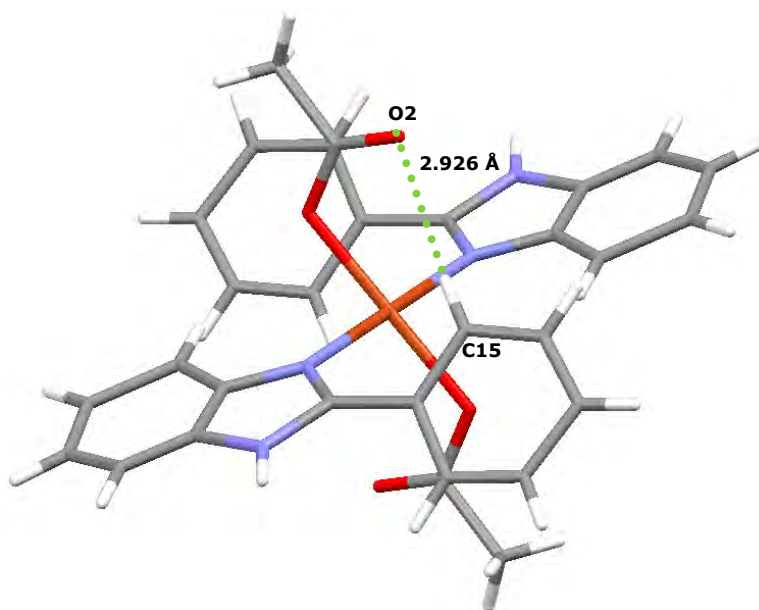


FIGURA 6.13. Interacción intramolecular entre C15(H)-O(2) en el compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Esta interacción es considerada como una interacción intramolecular débil, sin embargo, el ángulo que forman estos átomos C15(H)-O(2) es de 170.65° , el cual es característico de una interacción fuerte [31].

Este compuesto presenta, al igual que el ligante y el ligante protonado (capítulo 4), una torsión entre el anillo bencimidazólico y el fenilo, como se muestra en la figura 6.14.

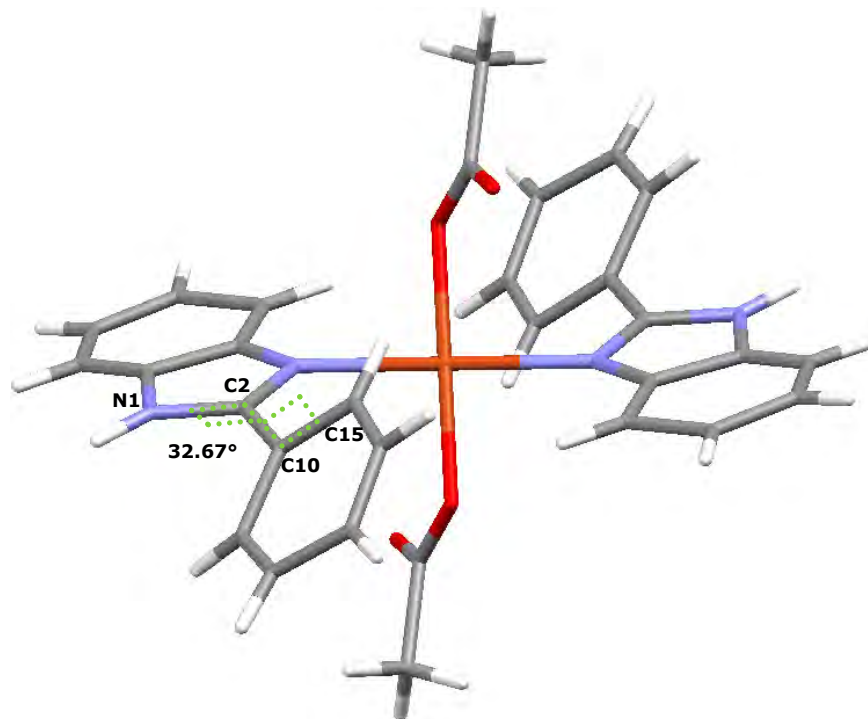


FIGURA 6.14. Ángulos de torsión entre el grupo fenilo y el anillo bencimidazólico del compuesto [Cu(2-fbz)₂(CH₃COO)₂].

Al comparar este ángulo (32.67°) con los ángulos de torsión del 2-fbz y del 2-Hfbz (5° y 12.01° respectivamente, capítulo 4), se observa que el ángulo de torsión que presenta este compuesto es mucho más grande, esto se debe principalmente al gran impedimento estérico que existe en la molécula y en menor medida a la interacción intramolecular C15(H)-O(2).

Como puede observarse, las moléculas del ligante al coordinarse al centro metálico se coordinan de manera alternada en posiciones *trans*; por ende, la densidad electrónica del grupo bencimidazólico de una de las moléculas repele al fenilo de la molécula que tiene en posición *trans*, ocasionando así la torsión del fenilo en esta última.

El sistema cristalino que presenta este compuesto es el **monoclínico** y el grupo espacial es el **P 1 21/a 1**. El arreglo cristalino de este compuesto se muestra en la figura 6.15, que como ya se dijo, se ve estabilizado por puentes de hidrógeno intermoleculares. Se observa también que las moléculas del compuesto están alternadas, siguiendo un patrón tipo zig-zag.

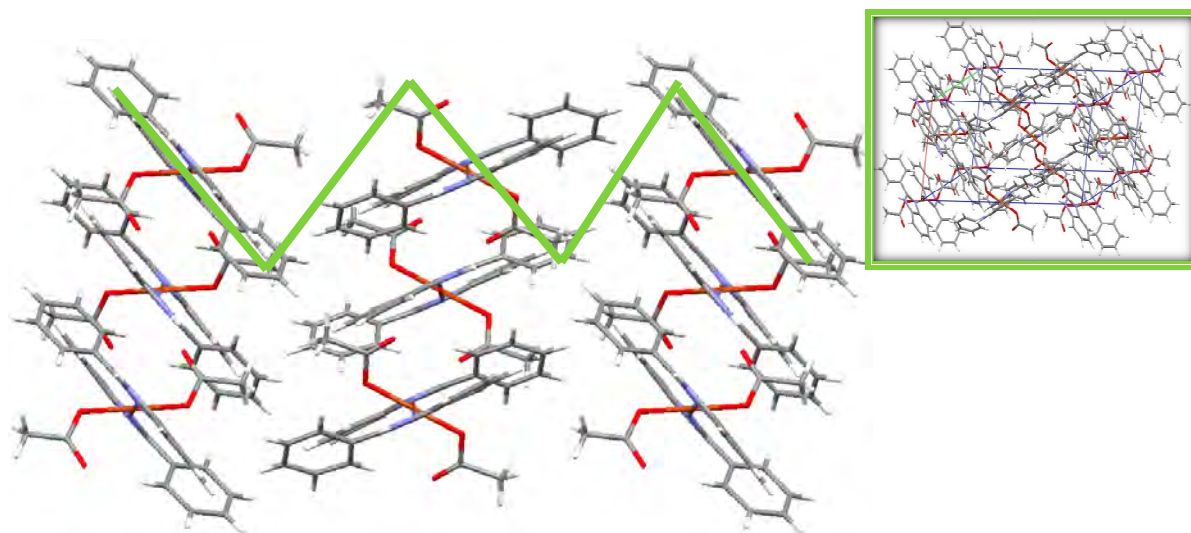


FIGURA 6.15. Arreglo cristalino en zig-zag del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

$[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$

El espectro de infrarrojo de este compuesto se presenta en la figura 6.16. Se observan las tres bandas del ligante ($\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$) desplazadas con respecto a este último. Adicionalmente se observan las bandas del grupo nitrato en 1417 cm^{-1} y en 1314 cm^{-1} .

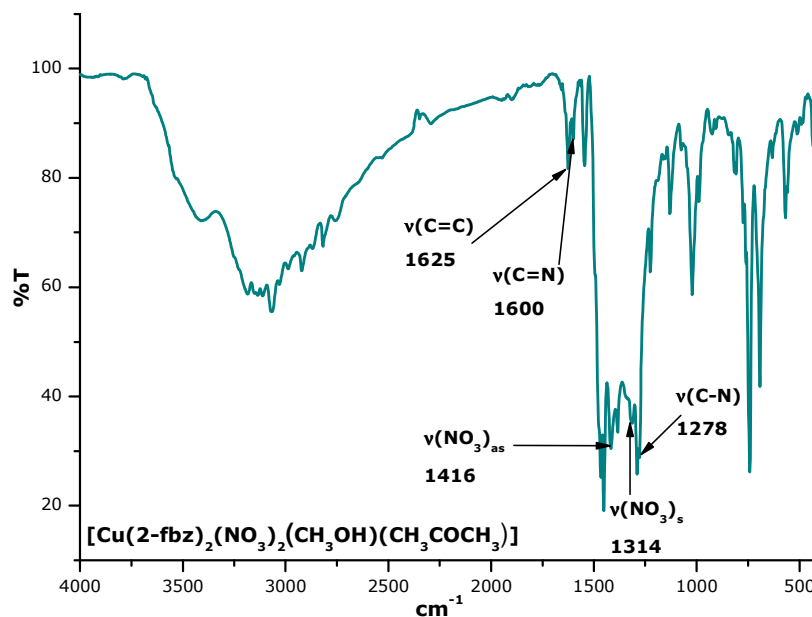


FIGURA 6.16. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$.

Al igual que el acetato, el nitrato puede coordinarse al centro metálico de diferentes formas (figura 6.17).

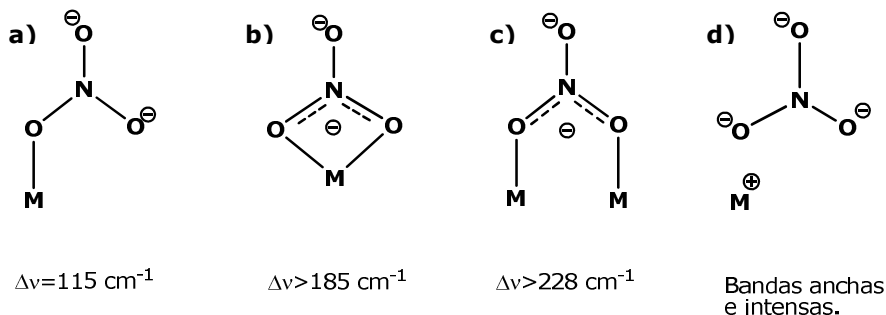


FIGURA 6.17. Diferentes modos de coordinación para los iones nitrato: a) monodentado, b) bidentado, c) puente y d) iónico.

En el caso de los nitratos, la diferencia que se hace para determinar su modo de coordinación al centro metálico es parecida a la de los acetatos: $\Delta\nu = \nu(\text{NO}_3)_{\text{as}} - \nu(\text{NO}_3)_{\text{s}}$; de acuerdo a lo obtenido en el espectro infrarrojo de este compuesto, se tiene lo siguiente:

$$\Delta\nu = \nu(\text{NO}_3)_{\text{as}} - \nu(\text{NO}_3)_{\text{s}} = 1416 \text{ cm}^{-1} - 1314 \text{ cm}^{-1} = 102 \text{ cm}^{-1}$$

Lo que indica que el nitrato se coordina al centro metálico en forma de nitrato monodentado [34].

El espectro UV-Vis-NIR obtenido se presenta en la figura 6.18. La banda, centrada en $14\,746\text{ cm}^{-1}$, indica que el centro metálico tiene una geometría octaédrica; además de que la banda está desdoblada, lo cual indica que el compuesto presenta una distorsión de Jahn-Teller [33].

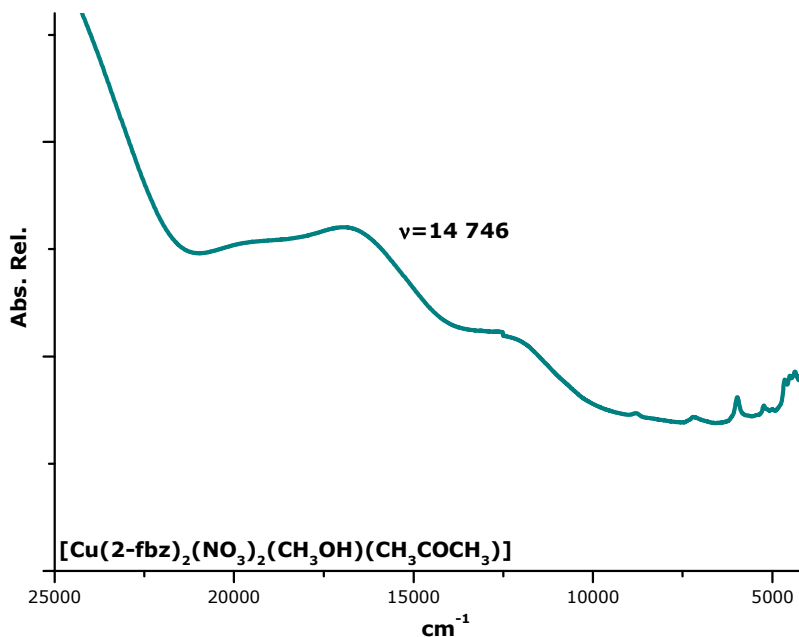


FIGURA 6.18. Espectro UV-Vis-NIR del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$.

El momento magnético efectivo de este compuesto es de 2.18 MB, valor que se encuentra dentro del intervalo de un cobre con estado de oxidación 2+ [35].

El espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ se muestra en la figura 6.18, este es un espectro axial que presenta dos valores de g : $g_{\parallel}=1.9773$ y $g_{\perp}=2.1955$. Este espectro, obtenido a temperatura ambiente, tiene una mejor resolución que el del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

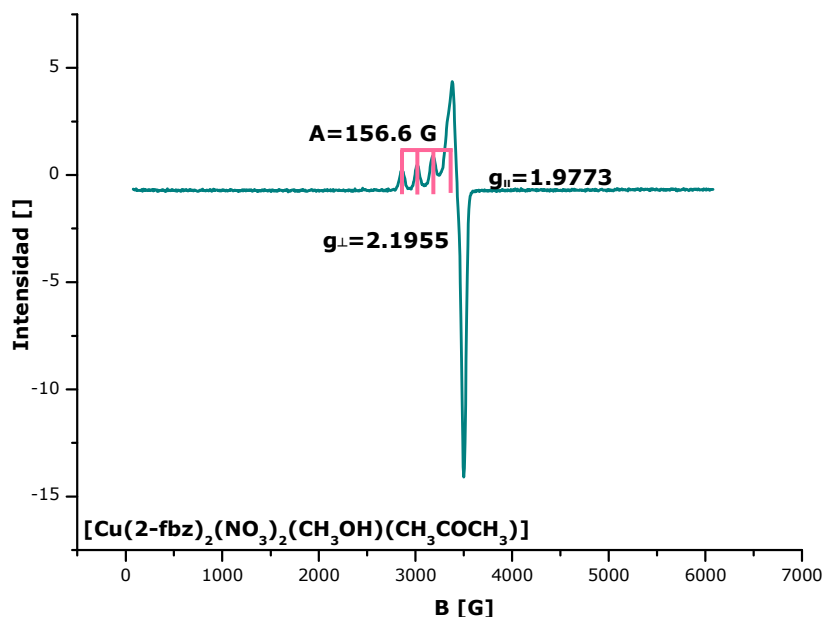


FIGURA 6.19. Espectro RPE del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ obtenido a temperatura ambiente.

Adicionalmente, se observa que este compuesto presenta un acoplamiento hiperfino entre el electrón del centro metálico y el momento del espín nuclear del mismo centro metálico [37], con una constante de acoplamiento de 156.6 G.

Aunque para el Cu(II) se esperan 4 señales (debido a que su espín nuclear es 3/2) [37], sólo se observan 3 en el espectro, pues una de estas señales se encuentra traslapada.

En base a los resultados obtenidos, se propone la siguiente estructura para el compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$:

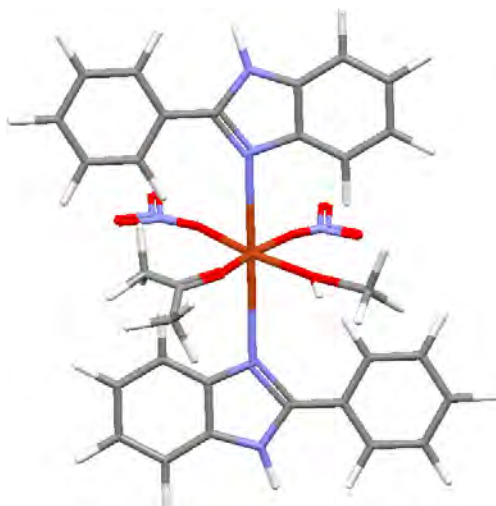


FIGURA 6.20. Estructura propuesta del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$.

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

Éste es uno de los dos compuestos que se obtuvieron a partir de la sal de bromuro de cobre(II), la figura 6.21 muestra su espectro de infrarrojo.

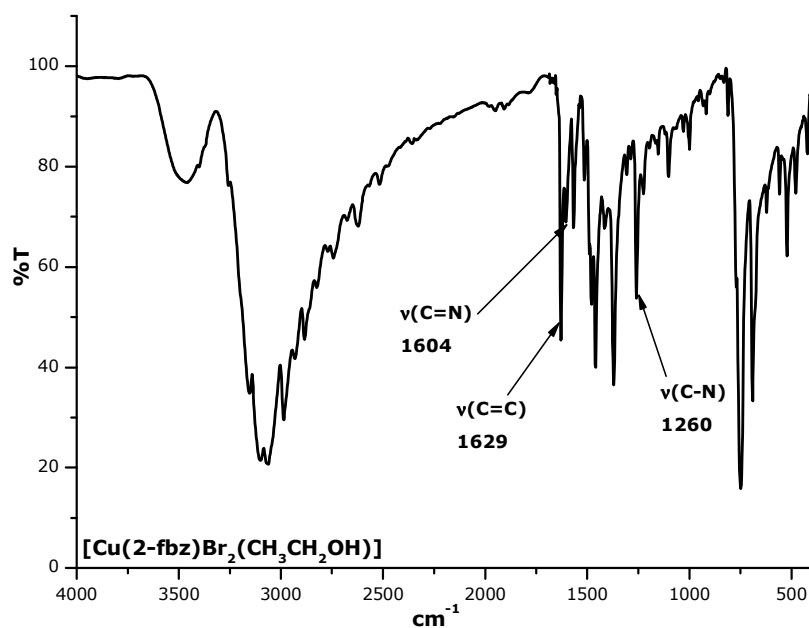


FIGURA 6.21. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$.

Se puede observar que las bandas del ligante se desplazan a mayor energía, como en los dos compuestos anteriores.

El espectro UV-Vis-NIR de este compuesto presenta dos bandas centradas en $17\,798\text{ cm}^{-1}$ y en $8\,953\text{ cm}^{-1}$, que pertenece a un cobre(II) de geometría de tetraedro distorsionado. Se ha mencionado que la diferencia en la posición de las bandas en el espectro electrónico, sugiere diferencias en el ángulo diedro (φ) entre los planos (CuNBr_2O) de la molécula en la estructura cristalina, como ha sido propuesto por E. M. Gouge y colaboradores. [38].

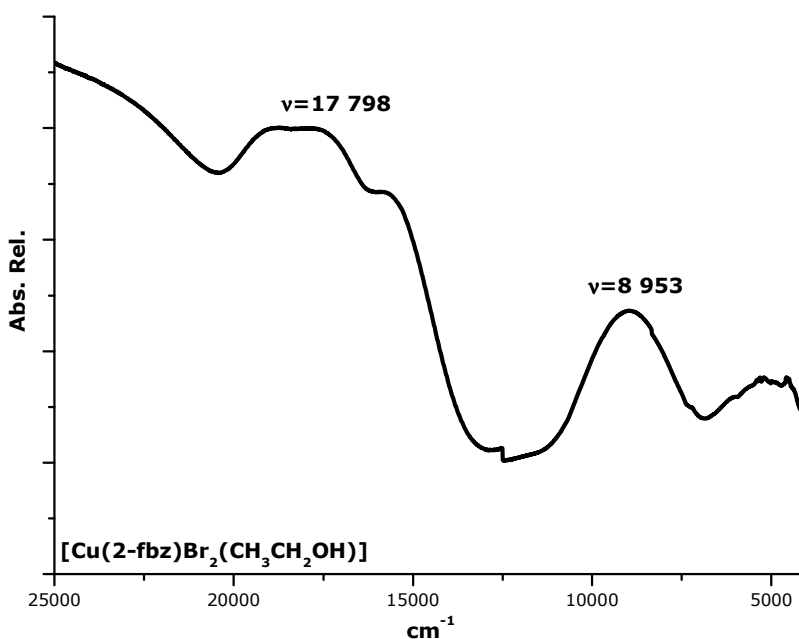


FIGURA 6.22. Espectro UV-Vis-NIR del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$.

El momento magnético efectivo de este compuesto es de 1.60 MB, que se encuentra por debajo de lo esperado para un cobre de estado de oxidación 2+ [35]; este valor sugiere que puede existir un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de cobre(II). Este comportamiento se ha informado previamente en compuestos de níquel y cobalto [19].

Por otra parte, el espectro de este compuesto presenta una señal con un valor de g de 2.0558 (figura 6.23).

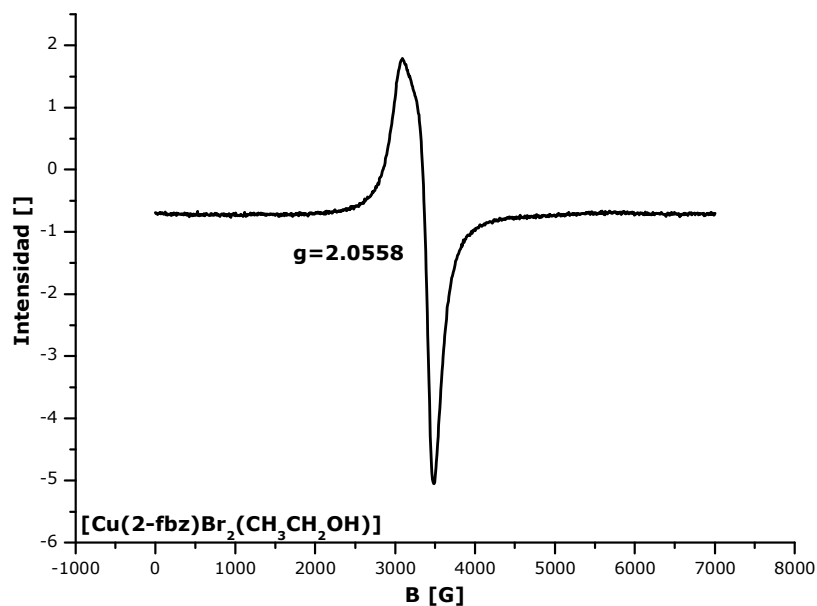


FIGURA 6.23. Espectro RPE del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$.

La estructura propuesta, en base a los resultados de la caracterización obtenidos, se muestra en la figura 6.24.

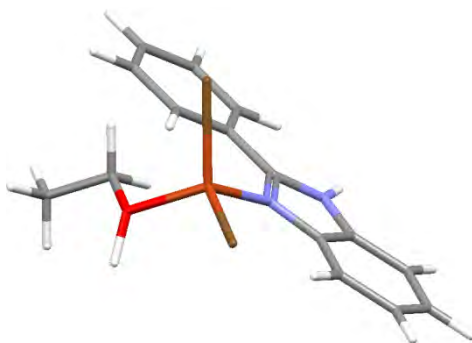


FIGURA 6.24. Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$.

[Cu(2-fbz)₂Cl₂].½H₂O CH₃CH₂OH y

[Cu(2-fbz)₂Br₂].½H₂O CH₃CH₂OH

Estos compuestos serán presentados juntos para facilitar la discusión de los resultados obtenidos.

ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

La figura 6.25 muestra el espectro de infrarrojo del compuesto [Cu(2-fbz)₂Cl₂].½H₂O CH₃CH₂OH, mientras que la tabla 6.3 muestra los resultados obtenidos para ambos compuestos.

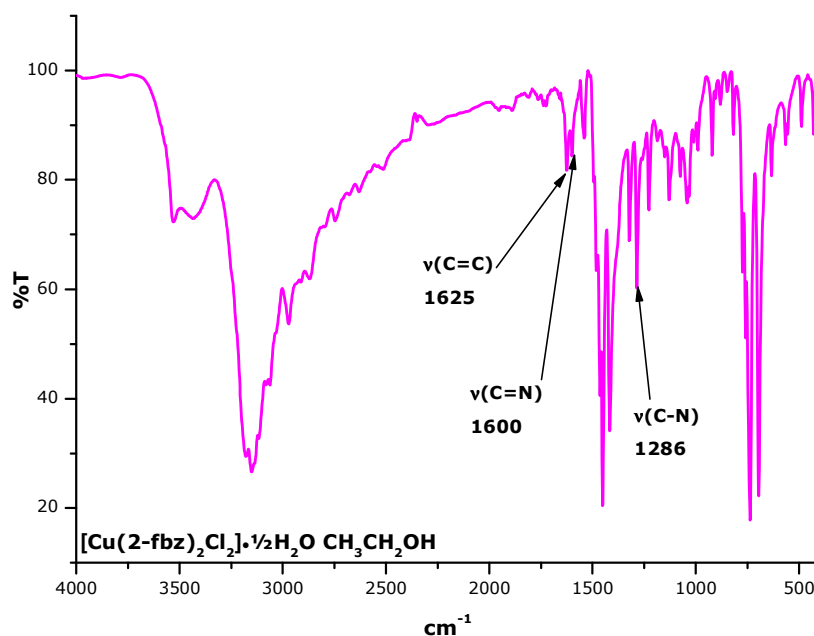


FIGURA 6.25. Espectro de infrarrojo del compuesto [Cu(2-fbz)₂Cl₂].½H₂O CH₃CH₂OH.

TABLA 6.3. Datos de espectroscopía de infrarrojo de los compuestos [Cu(2-fbz)₂Cl₂].½H₂O CH₃CH₂OH y [Cu(2-fbz)₂Br₂].½H₂O CH₃CH₂OH.

Compuesto	ν (cm ⁻¹)		
	ν(C=C)	ν(C=N)	ν(C-N)
2-fbz	1623	1591	1277
[Cu(2-fbz) ₂ Cl ₂].½H ₂ O CH ₃ CH ₂ OH	1625	1600	1286
[Cu(2-fbz) ₂ Br ₂].½H ₂ O CH ₃ CH ₂ OH	1625	1599	1284

Las vibraciones correspondientes al ligante ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$) en ambos compuestos, se desplazan a mayor energía indicando la coordinación al centro metálico por el nitrógeno imidazólico.

ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR

Los espectros UV-Vis-NIR de estos compuestos (figura 6.26) muestran que los centros metálicos poseen geometría octaédrica y distorsión de Jahn-Teller, como la observada en el compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$. La tabla 6.4 presenta los resultados obtenidos de estos espectros.

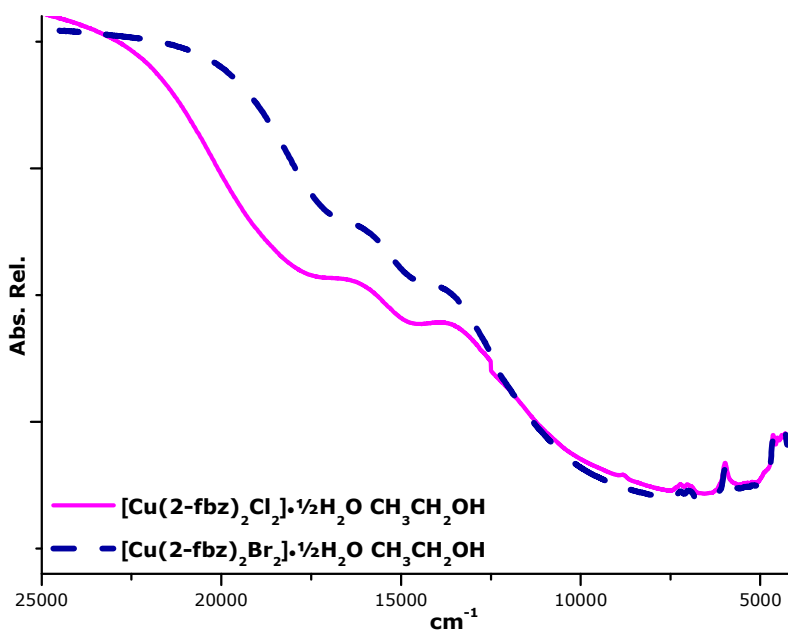


FIGURA 6.26. Espectro UV-Vis-NIR de los compuestos $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

TABLA 6.4. Datos de espectroscopía UV-Vis-NIR obtenidos con la técnica de reflectancia difusa para los compuestos $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Compuesto	ν [cm^{-1}]	Geometría
$[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15 019	Octaédrica
$[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15 100	Octaédrica

MOMENTO MAGNÉTICO EFECTIVO (μ_{ef})

El momento magnético efectivo obtenido para estos compuestos fue de 2.06 MB para $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y 2.04 MB para $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; valores que están dentro del intervalo de un cobre con estado de oxidación 2+ [35].

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)

La figura 6.27 muestra los espectros RPE de los compuestos $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, estos presentan una señal, con valores de g de 1.9762 y 2.0383 respectivamente.

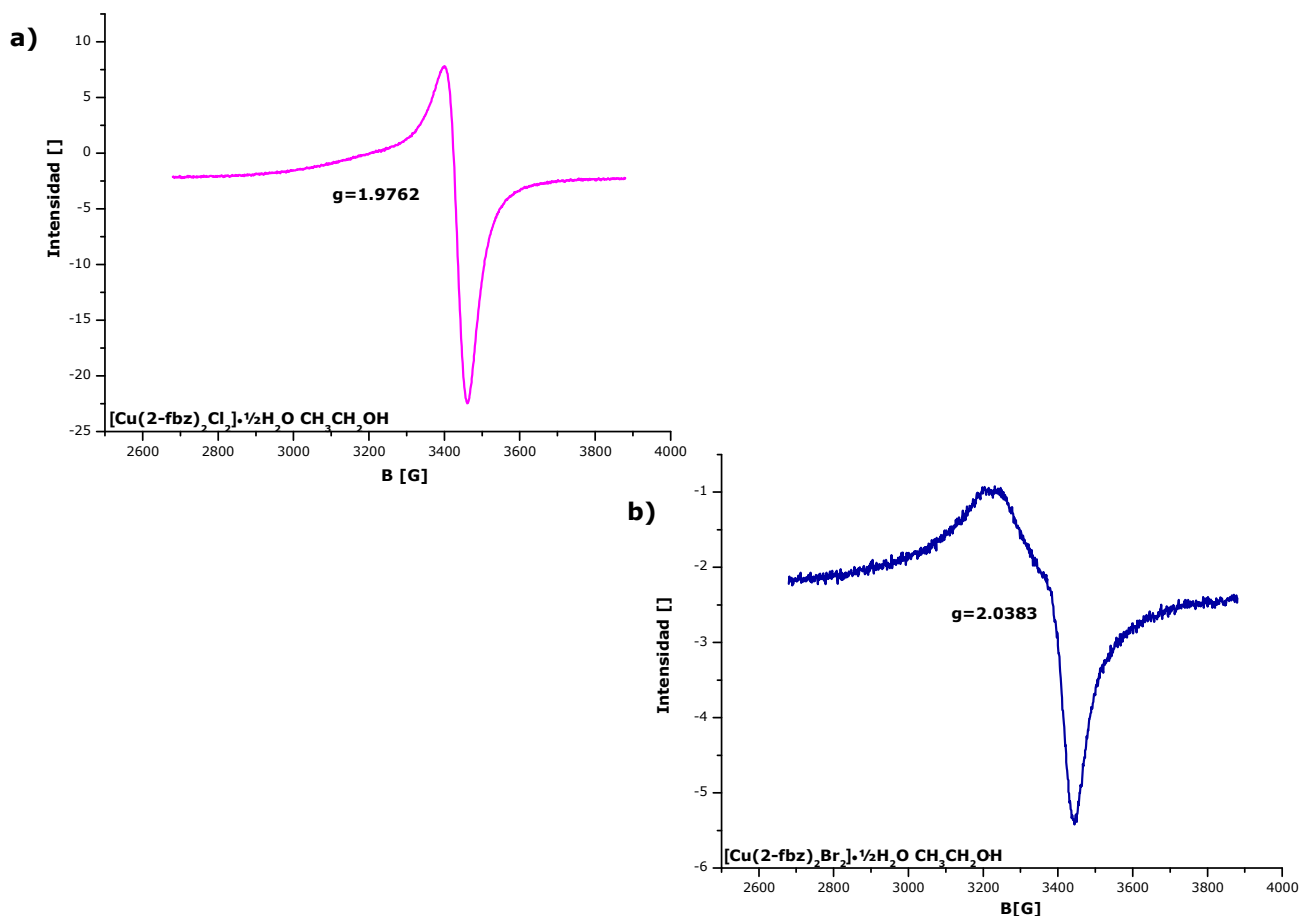


FIGURA 6.27. Espectros EPR de los compuestos
a) $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y b) $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

De acuerdo a los resultados presentados y debido a la similitud de éstos para ambos compuestos, se propone la siguiente estructura:

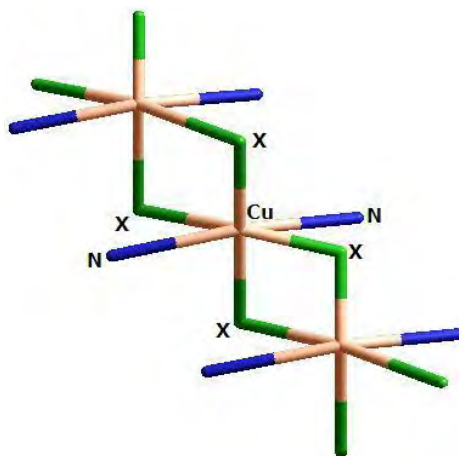


FIGURA 6.28. Estructura propuesta para los compuestos $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, donde X: Cl ó Br.

Este tipo de estructuras poliméricas ya ha sido descrito previamente para algunos compuestos de cobre(II) [5, 39, 40].

6.3. COMPUESTOS DE ZINC(II)

En el caso del ion metálico Zn^{2+} se obtuvieron dos compuestos, uno a partir de la sal de bromuro y el otro a partir de la sal de nitrato de zinc(II). Para facilitar su discusión se presentaran simultáneamente.

ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

La figura 6.29 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos de los compuestos de Zn^{2+} .

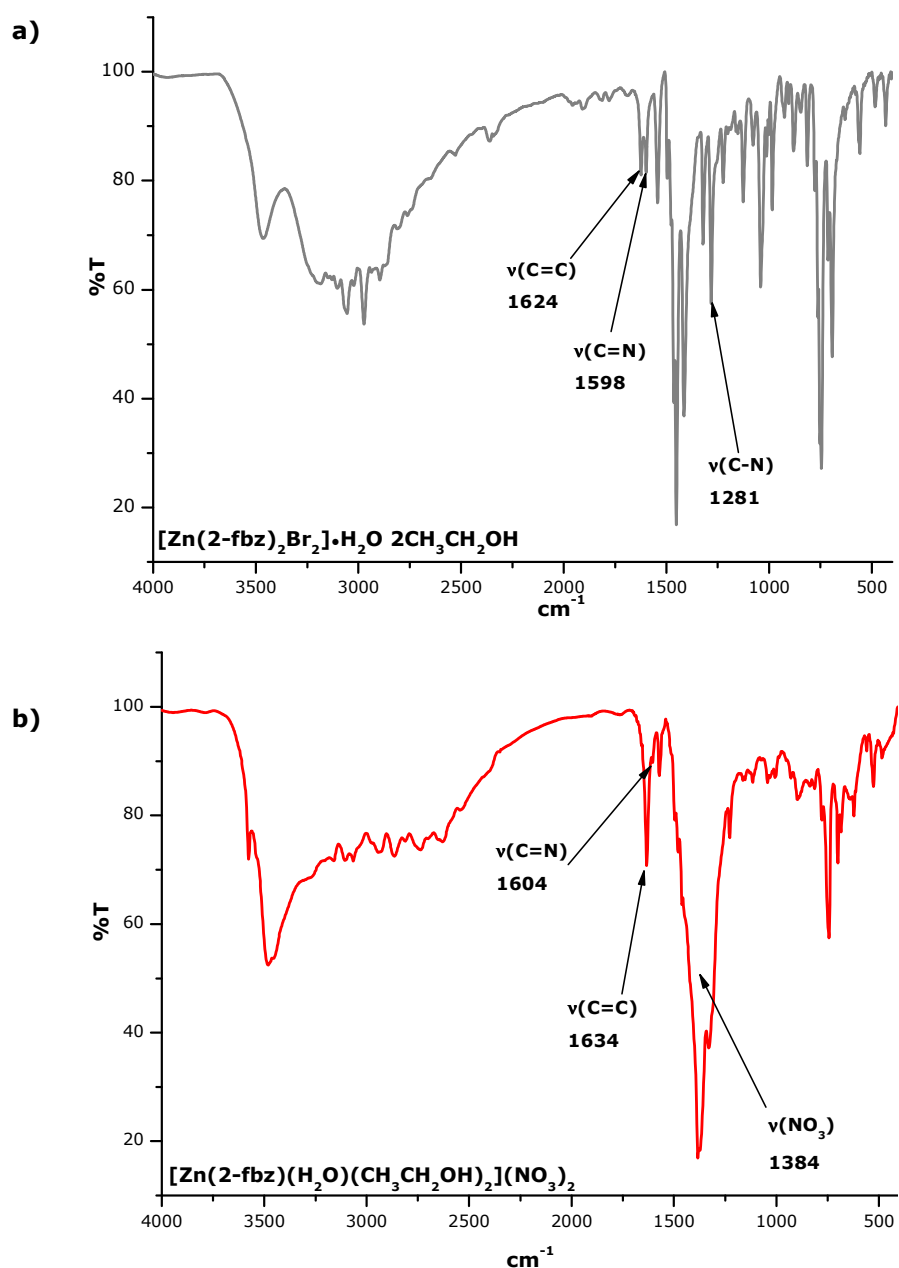


FIGURA 6.29. Espectros de infrarrojo de los compuestos:

a) $[\text{Zn}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y b) $[\text{Zn}(\text{2-fbz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$.

En la tabla 6.5 se presentan los valores de las vibraciones del ligante en los compuestos de Zn(II) obtenidos.

TABLA 6.5. Datos de espectroscopía de infrarrojo de los compuestos de Zn(II).

Compuesto	ν (cm^{-1})		
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2-fbz	1623	1591	1277
$[\text{Zn}(2\text{-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1624	1598	1281
$[\text{Zn}(2\text{-fbz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$	1634	1604	---

Se puede apreciar que las bandas del ligante se desplazan a mayor energía, indicando la coordinación al centro metálico por el nitrógeno imidazólico.

Para el compuesto $[\text{Zn}(2\text{-fbz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$, la banda correspondiente al grupo nitrato se encuentra en 1384 cm^{-1} , ésta a su vez es ancha e intensa, lo cual indica que el nitrato se presenta en forma iónica [34].

Ambos compuestos de zinc(II) son similares a los compuestos de cobalto(II) presentados previamente, la figura 6.30 muestra la comparación del espectro de infrarrojo de ambos compuestos con el compuesto $[\text{Co}(2\text{-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

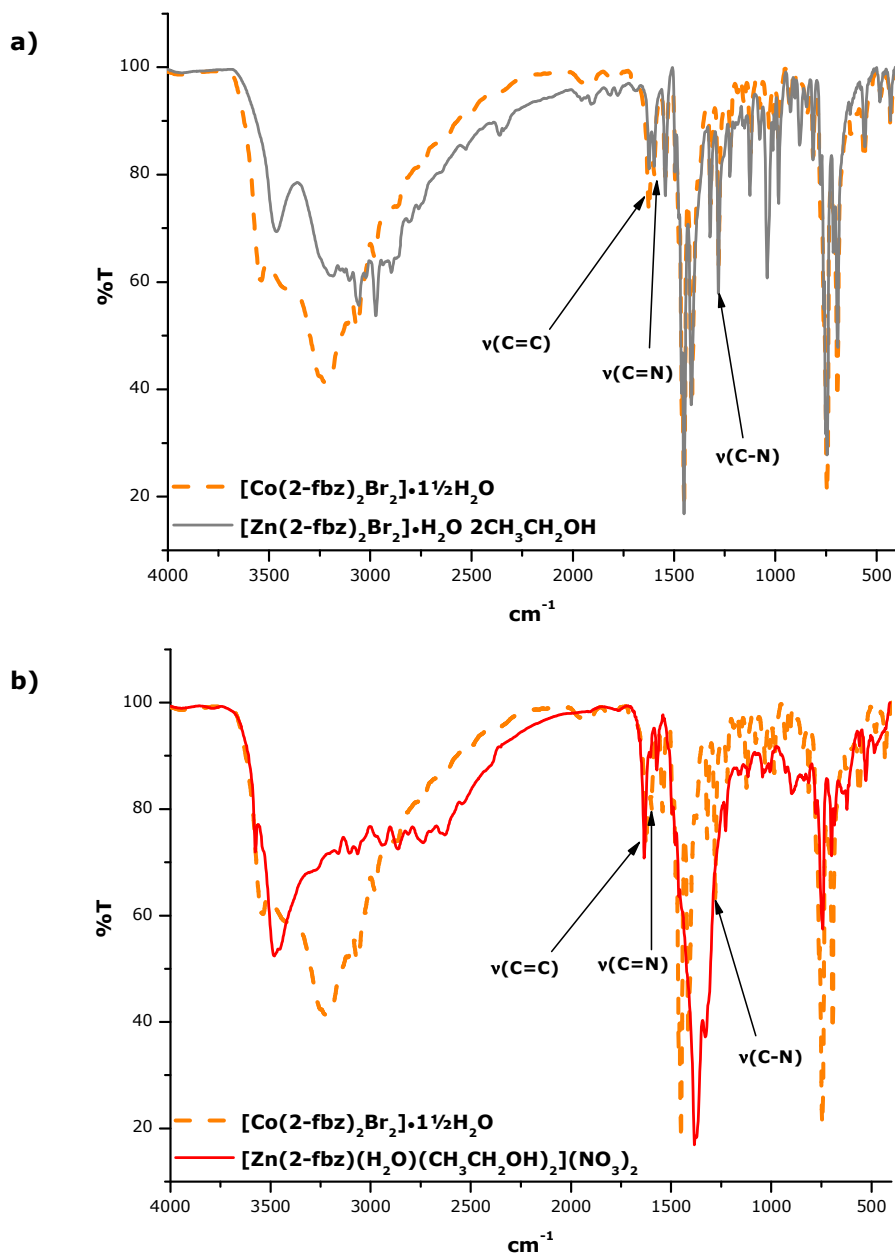


FIGURA 6.30. Comparación del compuesto $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ con: a) $[\text{Zn}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y b) $[\text{Zn}(\text{2-fbz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$.

De acuerdo a esta similitud con los compuestos de cobalto(II) obtenidos, y de acuerdo a los espectros electrónicos de estos últimos (que muestran que los centros metálicos adoptan una geometría tetraédrica), se proponen las siguientes estructuras para los compuestos de zinc(II):

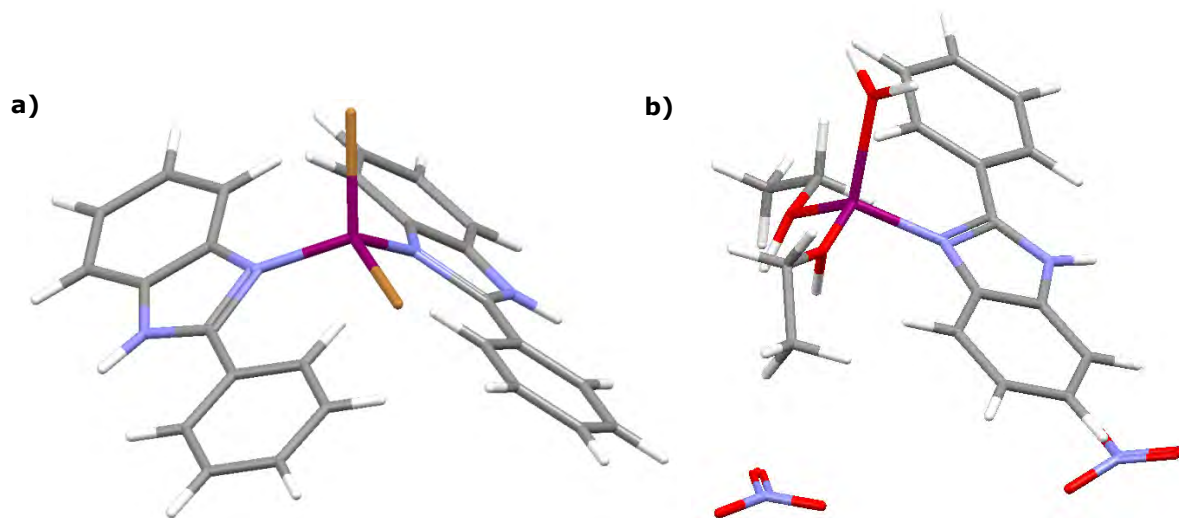


FIGURA 6.. Estructuras propuestas de los compuestos:

a) $[\text{Zn}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y b) $[\text{Zn}(\text{2-fbz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$.

CAPÍTULO 7.

CONCLUSIONES

- ‡ El 2-fenilbencimidazol (2-fbz) se comporta como un ligante monodentado, enlazándose a los átomos metálicos a través del nitrógeno imidazólico.
- ‡ En los compuestos obtenidos a partir de los cloruros y bromuros de Co^{2+} y Zn^{2+} , $[\text{M}(\text{2-fbz})_2\text{X}_2]$, los halogenuros se coordinan al centro metálico estabilizando una geometría tetraédrica.
- ‡ A diferencia de los halogenuros, en el compuesto tetraédrico $[\text{Zn}(\text{2-fbz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$, los nitratos se encuentran fuera de la esfera de coordinación, en donde un ligante y tres moléculas de disolvente se enlazan al átomo metálico.
- ‡ Para el ion metálico Cu^{2+} se promueve la formación de compuestos con una geometría octaédrica con los cloruros, bromuros, acetatos y nitratos coordinados al centro metálico.
- ‡ En el caso de los cloruros y bromuros, $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2]\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, se estabilizan compuestos poliméricos, dado que los halogenuros se comportan como puentes entre los átomos de cobre.

- ‡ En los compuestos de acetato y nitrato, $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ y $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$, los aniones se coordinan al centro metálico de manera monodentada.
- ‡ El ligante 2-fenilbencimidazol no se comporta como un ligante plano, ya que al analizar las estructuras cristalinas del ligante neutro (2-fbz), el catiónico (2-Hfbz⁺) y del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, se observa una torsión entre el anillo benzimidazólico y el fenilo. Esto se debe a la naturaleza del enlace sencillo que presenta C2–C10, lo cual le permite girar libremente. El ángulo de torsión varía de acuerdo a los siguientes factores:
 - A las interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno que existen en la molécula, como en el caso del 2-Hfbz.
 - Al impedimento estérico e interacciones intramoleculares presentes en la molécula, como se observa en $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

PERSPECTIVAS

1. Continuar con la caracterización magnética de los compuestos de Cu^{2+} obtenidos, en especial del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$.
2. Realizar la caracterización de actividad biológica de los compuestos de coordinación obtenidos.

REFERENCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. B. Silverman. "The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action". Academic Press, Inc. 1st edition. USA, 1992.
- [2] G. Thomas. "Medicinal Chemistry: An Introduction". John Wiley & Sons, Ltd. 2th edition. London, 2008.
- [3] N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus. "The Composition of Ehrlich's Salvarsan: Resolution of a Century-Old Debate". *Angewandte Chemie International Edition*. 44 (2005) 941-944.
- [4] F. J. Yoe-Reyes, S. Bernès, N. Barba-Behrens. "Dichlorobis(1*H*-benzimidazole- κN^3)Cobalt(II)". *Acta Crystallographica*. E61 (2005) m875-m877.
- [5] María Obdulia Sánchez Guadarrama. "Síntesis y Estudio Biológico de Compuestos de Coordinación de Cobalto(II), Cobre(II) y Zinc(II) con Derivados Benzimidazólicos". Maestría. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007.
- [6] F. Gümüş, Ö. Algül. "DNA Binding Studies with *cis*-Dichlorobis(5(6)-non/chlorosubstituted-2-hydroxymethyl-benzimidazole) Platinum (II) Complexes". *Journal of Inorganic Biochemistry*. 68 (1997) 71-74.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [7] Milton Enrique Londoño Lemos. "Compuestos de metales de transición con derivados benzimidazólicos. Estudio de su actividad antibacterial". Maestría. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2005.
- [8] S. O. Podunavac-Kuzmanović, V. M. Leovac, D. D. Cvetković. "Antibacterial activity of cobalt(II) complexes with some benzimidazole derivatives". *Journal of the Serbian Chemical Society*. 73 (2008) 1153-1160.
- [9] H. López-Sandoval, M. E. Londoño-Lemos, R. Garza-Velasco, I. Poblano-Meléndez, P. Granada-Macías, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens. "Synthesis, structure and biological activities of cobalt(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives". *Journal of Inorganic Biochemistry*. 102 (2008) 1267-1276.
- [10] Yuridia Méndez Vidal. "El antiparasitario albendazol y su interacción con iones metálicos, síntesis y caracterización". Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2003.
- [11] O. Sánchez-Guadarrama, H. López-Sandoval, F. Sánchez-Bartéz, I. Gracia-Mora, H. Höpfl, N. Barba-Behrens. "Cytotoxic activity, X-ray crystal structures and spectroscopic characterization of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-substituted benzimidazoles". *Journal of Inorganic Biochemistry*. 103 (2009) 1204-1213.
- [12] N. S. Pawar, D. S. Dalal, S. R. Shimpi, P. P. Mahulikar. "Studies of antimicrobial activity of *N*-alkyl and *N*-acyl 2-(4-thiazolyl)-1*H*-benzimidazoles". *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 21 (2004) 115-118.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [13] M. Del Poeta, W. A. Schell, C. C. Dykstra, S. K. Jones, R. R. Tidwell, A. Kumar, D. W. Boykin, J. R. Perfect. "In Vitro Antifungal Activities of a Series of Dication-Substituted Carbazoles, Furans and Benzimidazoles". *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 42 (1998) 2503-2510.
- [14] T. L. Lemke, D. A. Williams, V. F. Roche, S. W. Zito. "Foye's Principles of Medicinal Chemistry". Lippincott Williams & Wilkins. 6th edition. USA, 2008.
- [15] S. Cruz Lio, J. Johnson, A. Chatterjee, J. W. Ludwing, D. Millis, H. Banie, L. C. Surcar, A. Sinha, M. L. Richards. "Disruption of Golgi processing by 2-phenylbenzimidazole analogs blocks cell proliferation and slows tumor growth". *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*. 61 (2007) 1045-1058.
- [16] H. Banie, A. Sinha, R. J. Thomas, J. C. Surcar, M. L. Richards. "2-phenylimidazopyridines, a New Series of Golgi Compounds with Potent Antiviral Activity". *Journal of Medical Chemistry*. 50 (2007) 5984-5993.
- [17] G. Bruno, M. Cusumano, A. Giannetto, M. Zappalà, F. Nicolò, R. Romeo. "Synthesis and Characterization in Solid and Solution of trans-dichloro-1-(2',6'-difluorophenyl)-1H,3H-thiazolo[3,4-a]-benzimidazole(tri-n-propyl-phosphine)-palladium(II): A Palladium(II) Complex of a Ligand with Anti-HIV Properties". *Journal of Inorganic Biochemistry*. 65 (1997) 97-102.
- [18] Miessler, G. L., Tarr, D. A. "Inorganic Chemistry". Prentice Hall. 1st edition. USA, 1999.
- [19] Francisco Javier Yoe Reyes. "Síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de nuevos compuestos polinucleares del bencimidazol con los iones Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} ". Maestría. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2009.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [20] D. Heldt, A. D. Lawrence, M. Lindenmeyer, E. Deery, P. Heathcote, S. E. Rigby, M. J. Warren. "Aerobic synthesis of vitamin B12: ring contraction and cobalt chelation". *Biochemical Society Transactions*. 33 (2005) 815-819.
- [21] H. M. Marques, X. Zou, K. L. Brown. "The solution structure of adenosylcobalamin and adenosylcobinamide determined by nOe-restrained molecular dynamics simulations". *Journal of Molecular Structure*. 520 (2000) 75-95.
- [22] R. Waibel, H. Treichler, N. G. Schaefer, D. R. van Staveren, S. Mundwiler, S. Kunze, M. Kuenzi, R. Alberto, J. Nüesch, A. Knuth, H. Moch, R. Schibli, P. A. Schubiger. "New Derivatives of Vitamin B12 Show Preferential Targeting of Tumors". *Cancer Research*. 68 (2008) 2904-2911.
- [23] Y. Ogra, I. Sadakata, M. Ohmichi, K. T. Suzuki. "Selective removal of copper bound to metallothionein in the liver of LEC rats by tetrathiomolybdate". *Journal of Inorganic Biochemistry*. 67 (1997) 26.
- [24] J.S. Casas. "Química Bioinorgánica". Síntesis. España, 2002.
- [25] S. Negi, M. Imanishi, M. Matsumoto, Y. Sugiura. "New Redesigned Zinc-Finger Proteins: Design Strategy and Its Application". *Chemistry – A European Journal*. 14 (2008) 3236-3249.
- [26] L. H. Du, Y. G. Wang. "A Rapid and Efficient Synthesis of Benzimidazoles Using Hypervalent Iodine as Oxidant". *Synthesis*. 5 (2007) 675-678.
- [27] L. M. Dudd, E. Venardou, E. Garcia-Verdugo, P. Licence, A. J. Blake, C. Wilson, M. Poliakoff. "Synthesis of benzimidazoles in high-temperature water". *Green Chemistry*. 2 (2003) 187-192.
- [28] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, L. M. P. F. Amaral, J. Elguero, P. Jiménez, M. V. Roux, J. Z. Dávalos, M. Temprado, P.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cabildo, R. M. Claramunt, O. Mó, M. Yáñez. "Thermochemical properties of two benzimidazole derivatives: 2-Phenyl- and 2-benzylbenzimidazole". *Journal of Chemical Thermodynamics*. 37 (2005) 1168-1176.
- [29] F. J. Zúñiga, L. Palatinus, P. Cabildo, R. M. Claramunt, J. Elguero. "The molecular structure of 2-phenylbenzimidazole: a new example of incommensurate modulated intramolecular torsion". *Zeitschrift für Kristallographie*. 221 (2006) 281-287.
- [30] R. Chang. "Química". Editorial Ultra. 6ª edición. México, 1999.
- [31] T. Steiner. "The Hydrogen Bond in the Solid State". *Angewandte Chemie International Edition*. 41 (2002) 48-76.
- [32] C. Valenzuela. "Introducción a la Química Inorgánica". Editorial McGraw Hill. España, 1999.
- [33] A. B. P. Lever. "Inorganic Electronic Spectroscopy". Elsevier Science Publishers. 2th edition. The Netherlands, 1984.
- [34] K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley & Sons. 4th edition. Canada, 1986.
- [35] J.E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. "Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad". Oxford University Press. 4ª edición. México, 2005.
- [36] S. S. Batsanov. "Van der Waals Radii of Elements". *Inorganic Materials*. 37 (2001) 871-885.
- [37] J. Ribas Gispert. "Química de Coordinación". Omega. 1ª edición. Barcelona, 2000.
- [38] E. M. Gouge, J. F. Geldard, E. Sinn. "Relation between the Structure and Spectra of Pseudotetrahedral CuN₄ Complexes and the Crystal Structure

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- of $[\text{CuL}_2](\text{ClO}_4)_2$, L=2-Pyridyl-2-pyrimidylamine". *Inorganic Chemistry*. 19 (1980) 3356-3359.
- [39] J. Montes Ayala, C. Escartín-Guzmán, S. E. Castillo-Blum, E. O. Rodríguez-Hernández, S. Bernès, M. J. Rosales-Hoz, N. Barba-Behrens. "Crystal structure, solid state and solution characterisation of copper(II) coordination compounds of ethyl 5-methyl-4-imidazolecarboxylate (emizco)". *Journal of Inorganic Biochemistry*. 99 (2005) 1676-1684.
- [40] Edgar Omar Rodríguez Hernández. "Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con el ácido 4,5-imidazoldicarboxílico y el etil 4-metil-5-imidazolcarboxilato". Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2006

ANEXOS

ANEXO A



Los resultados obtenidos de análisis elemental para los compuestos de coordinación así como para el ligante, se presentan en la siguiente tabla.

TABLA A1. Datos de análisis elementales y fórmulas mínimas de los compuestos de coordinación y el ligante (2-fbz).

Compuesto	%C		%N		%H		Fórmula mínima
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
2-fbz	80.41	80.92	14.43	14.77	5.15	5.21	C ₁₃ H ₁₀ N ₂
[Co(2-fbz) ₂ Cl ₂] \cdot 3H ₂ O	54.56	54.66	9.79	9.72	4.58	4.17	CoC ₂₆ H ₂₆ O ₃ N ₄ Cl ₂
[Co(2-fbz) ₂ Br ₂] \cdot 1½H ₂ O	49.24	49.29	8.83	8.26	3.65	3.82	CoC ₂₆ H ₂₃ O _{1.5} N ₄ Br ₂
[Cu(2-fbz) ₂ Cl ₂] \cdot ½H ₂ O CH ₃ CH ₂ OH	58.18	58.74	9.69	9.73	4.71	4.74	CuC ₂₈ H ₂₇ O _{1.5} N ₄ Cl ₂
[Cu(2-fbz) ₂ Br ₂] \cdot ½H ₂ O CH ₃ CH ₂ OH	50.43	50.85	8.40	8.42	4.08	3.93	CuC ₂₈ H ₂₇ O _{1.5} N ₄ Br ₂
[Cu(2-fbz)Br ₂ (CH ₃ CH ₂ OH)]	38.85	38.52	6.04	6.75	3.48	2.74	CuC ₁₅ H ₁₆ ON ₂ Br ₂
[Cu(2-fbz) ₂ (NO ₃) ₂ (CH ₃ OH)(CH ₃ COCH ₃)]	54.13	54.61	12.63	12.83	4.51	4.08	CuC ₃₀ H ₃₀ O ₈ N ₆
[Cu(2-fbz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]	63.20	63.45	9.83	9.75	4.60	4.64	CuC ₃₀ H ₂₆ O ₄ N ₄
[Zn(2-fbz) ₂ Br ₂] \cdot H ₂ O 2CH ₃ CH ₂ OH	50.00	50.56	7.78	7.89	4.72	4.75	ZnC ₃₀ H ₃₄ O ₃ N ₄ Br ₂
[Zn(2-fbz)(H ₂ O)(CH ₃ CH ₂ OH) ₂](NO ₃) ₂	41.46	41.47	11.38	12.13	4.88	3.45	ZnC ₁₇ H ₂₄ O ₉ N ₄

ANEXO B



A continuación se presenta una tabla con la recopilación de las bandas de las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ que nos permitieron determinar la coordinación del ligante al centro metálico.

TABLA B1. Datos de espectroscopía de infrarrojo de los compuestos de coordinación y el ligante (2-fbz).

Compuesto	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2-fbz	1623	1591	1277
$[\text{Co}(2\text{-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1631	1599	1281
$[\text{Co}(2\text{-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1624	1598	1280
$[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1625	1600	1286
$[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1625	1599	1284
$[\text{Cu}(2\text{-fbz})\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$	1629	1604	1260
$[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$	1625	1600	1278
$[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	---	---	1288
$[\text{Zn}(2\text{-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 2CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1624	1598	1281
$[\text{Zn}(2\text{-fbz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$	1634	1604	---

Adicionalmente, se presentan los espectros infrarrojo de todos los compuestos de coordinación obtenidos así como el del ligante.

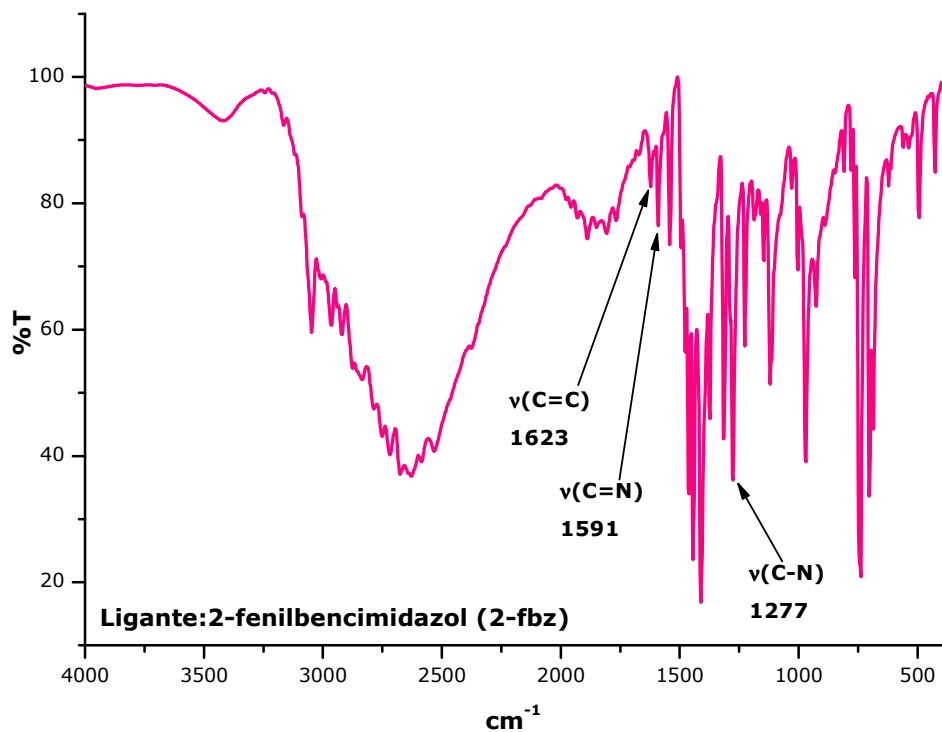
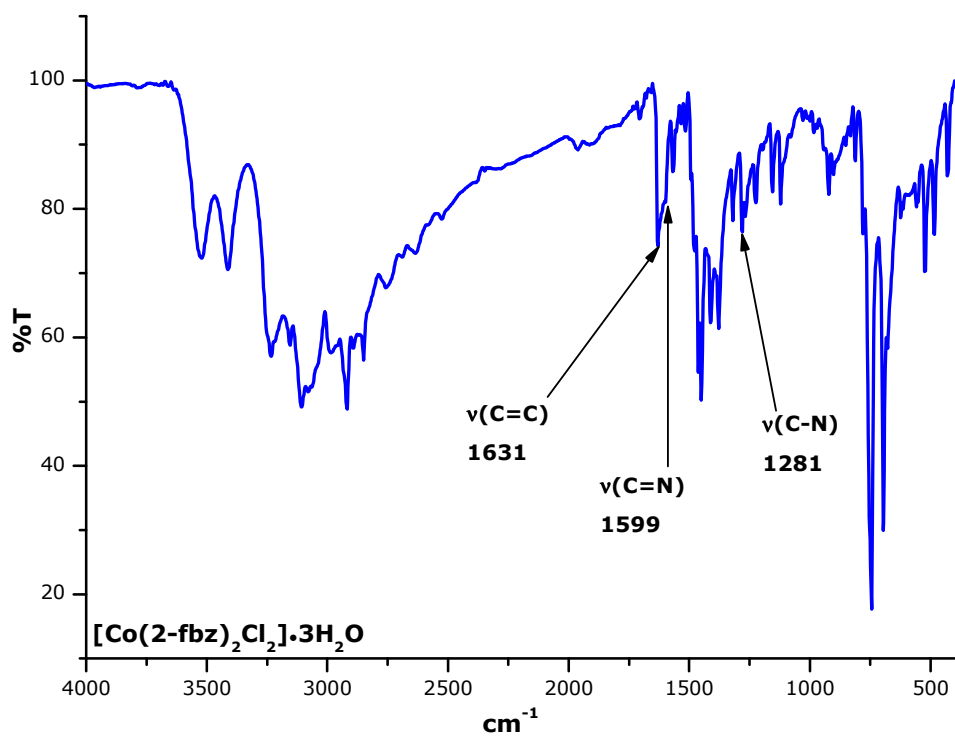


FIGURA B1. Espectro infrarrojo del ligante, 2-fenilbencimidazol (2-fbz).

FIGURA B2. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

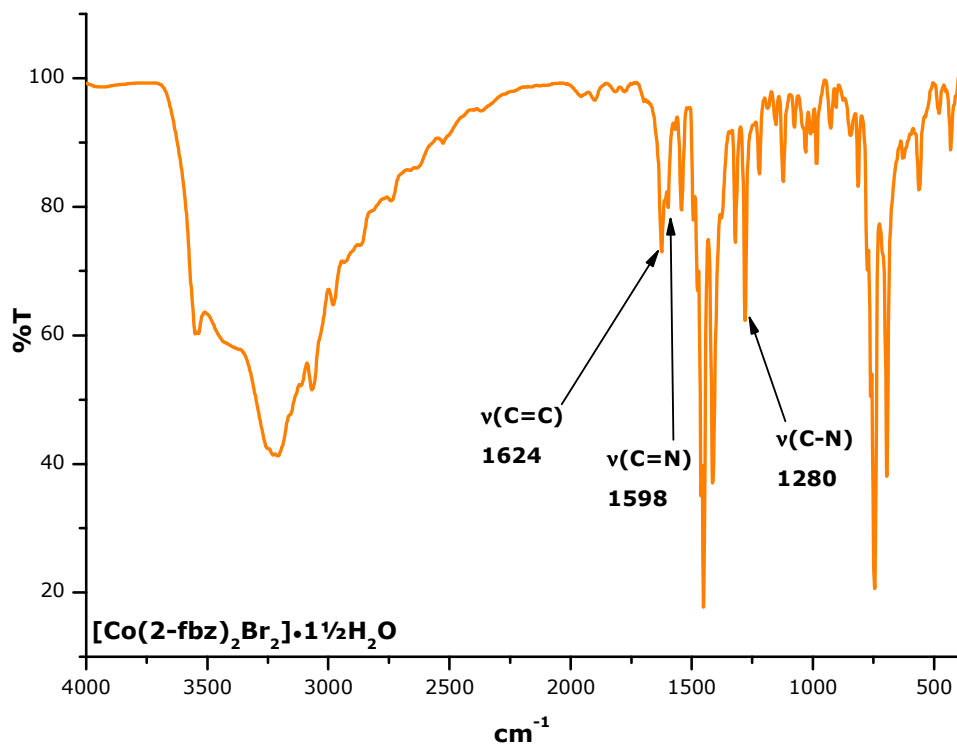


FIGURA B3. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

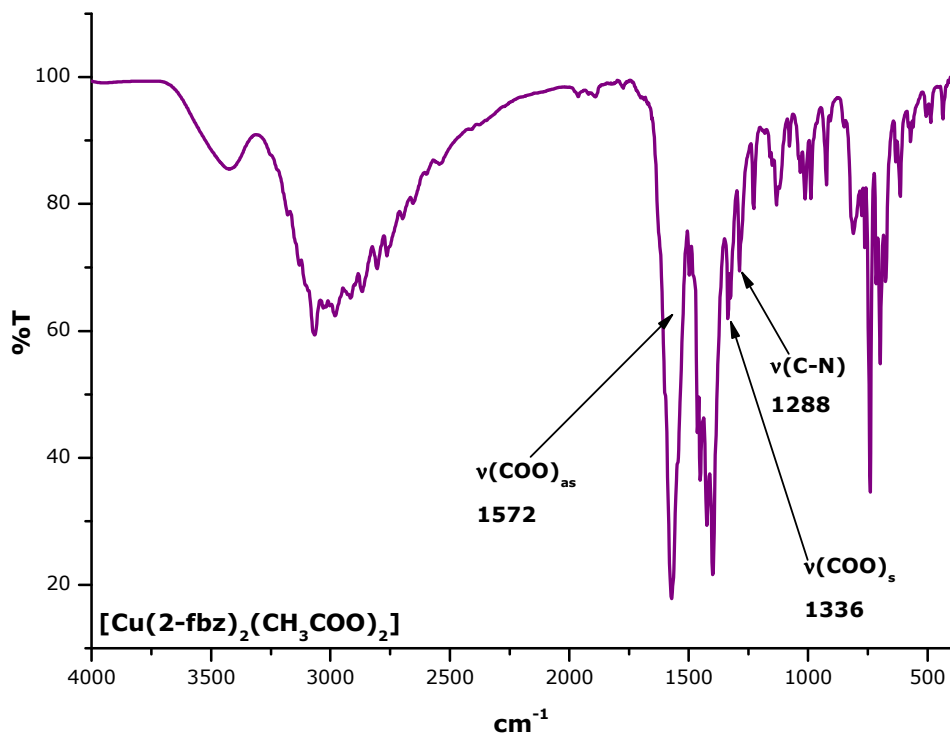


FIGURA B4. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

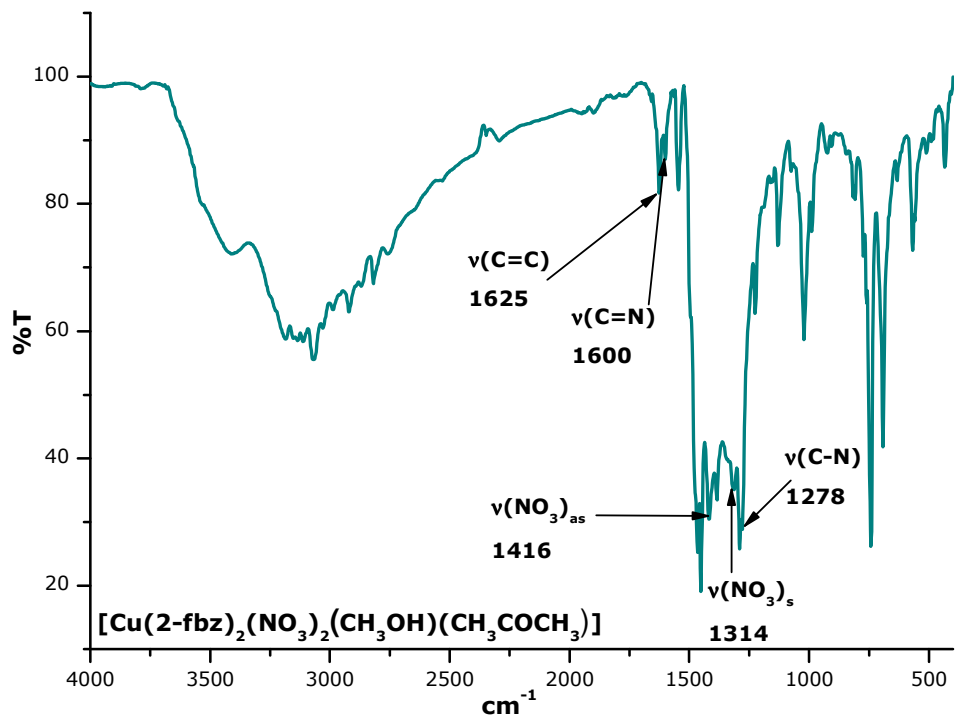


FIGURA B5. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$.

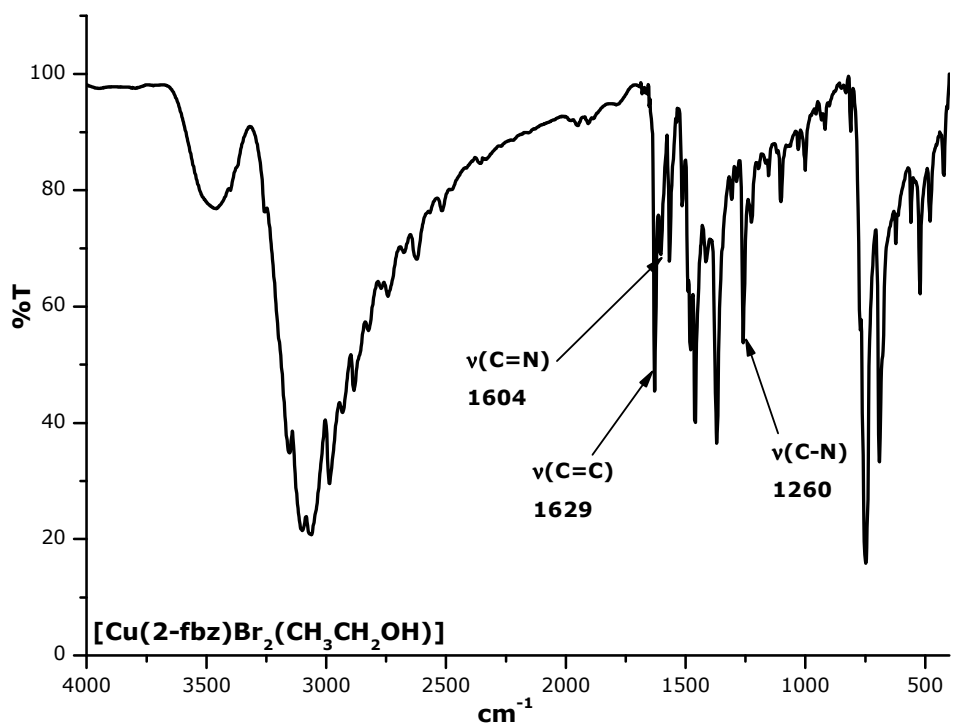


FIGURA B6. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$.

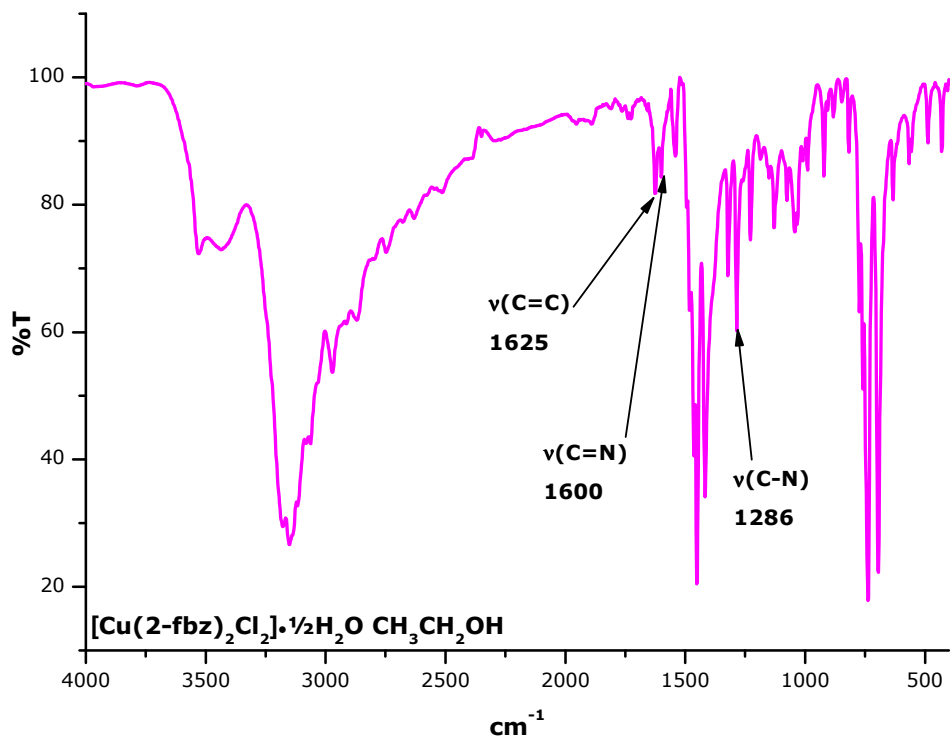


FIGURA B7. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

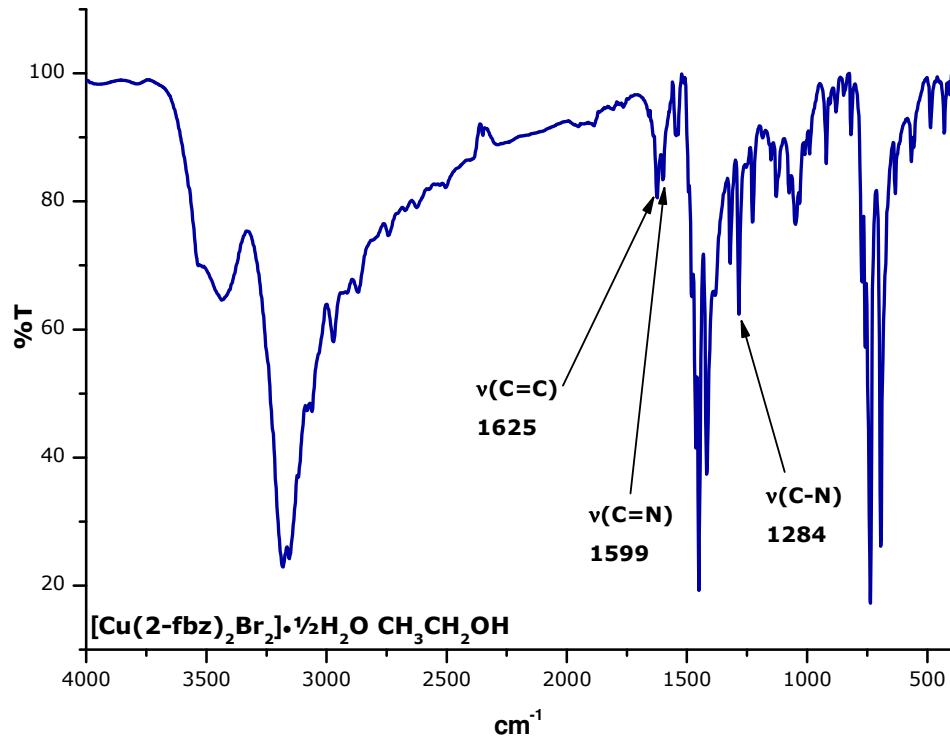


FIGURA B8. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

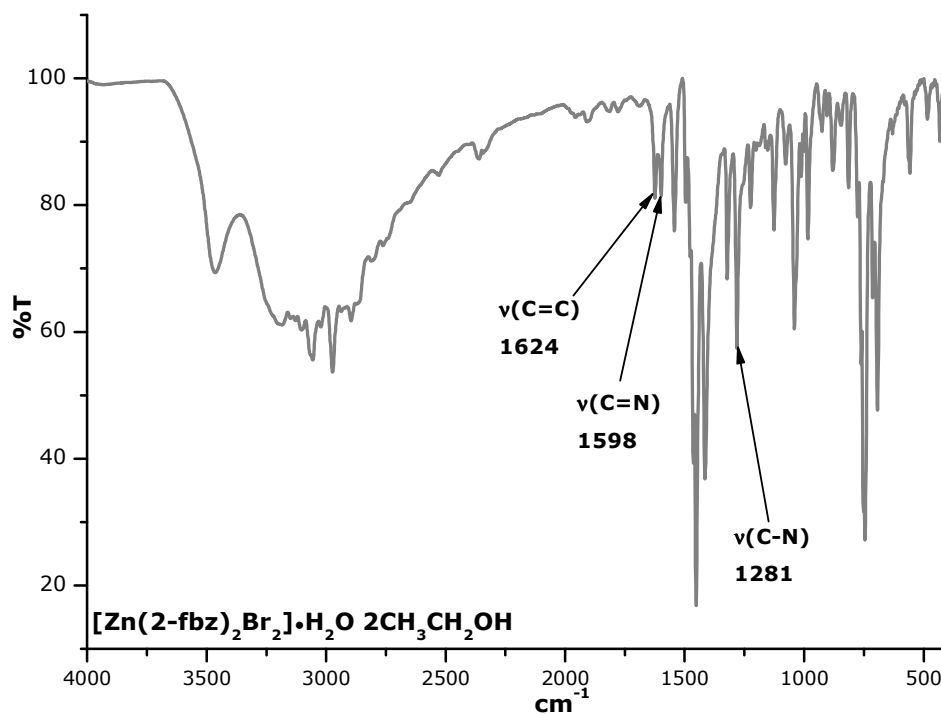


FIGURA B9. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Zn}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

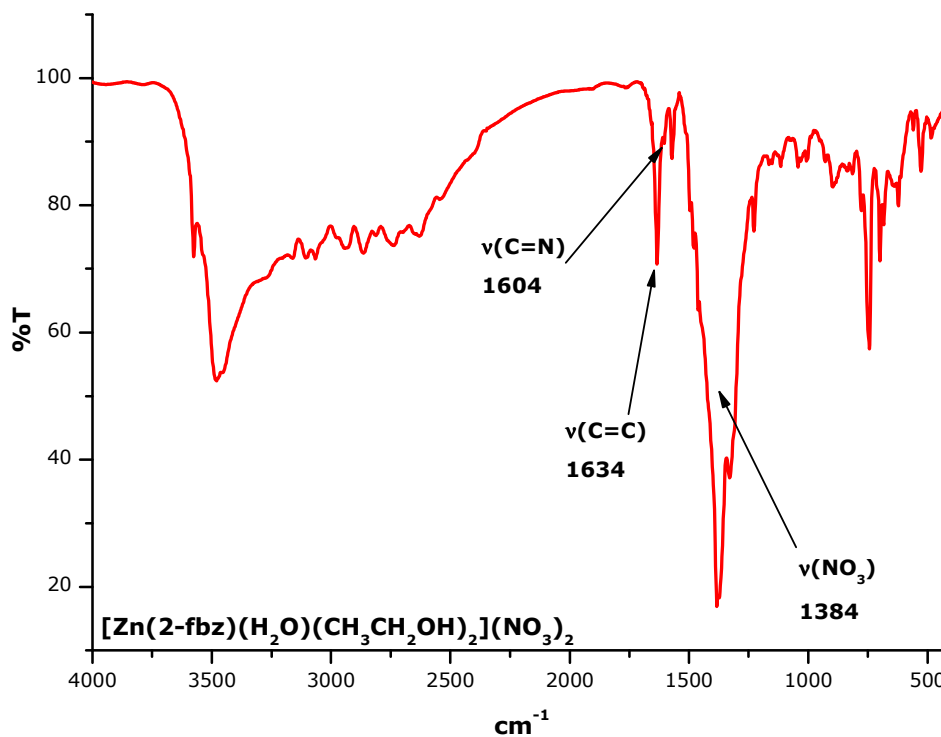


FIGURA B10. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Zn}(\text{2-fbz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$.

ANEXO C



Se presentan los espectros UV-Vis-NIR obtenidos de los compuestos de coordinación en estado sólido con la técnica de reflectancia difusa.

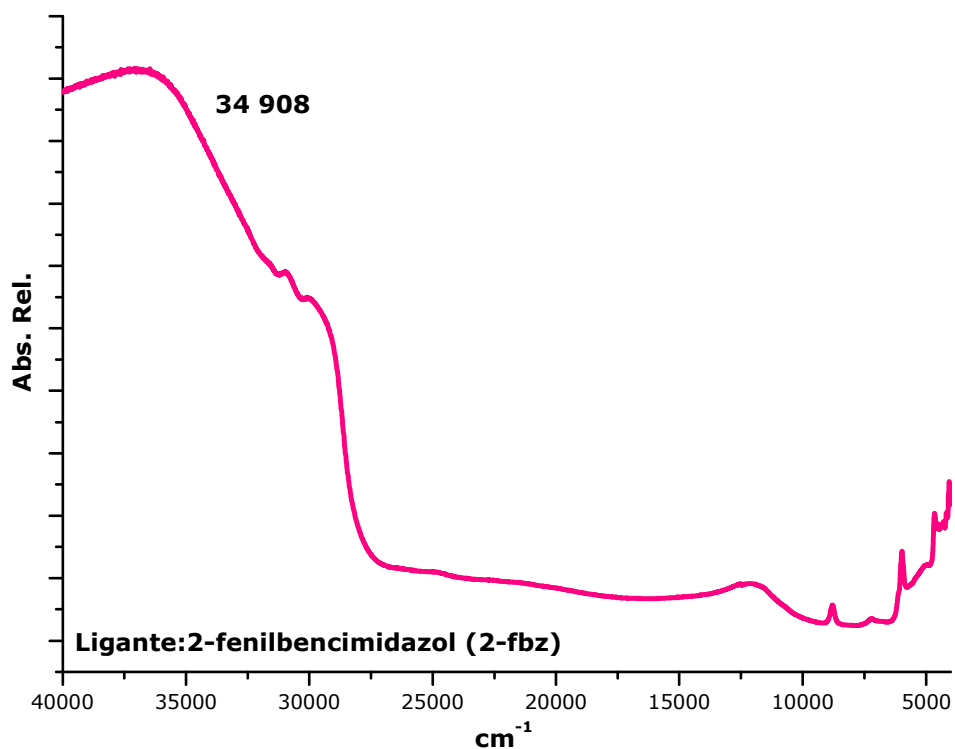


FIGURA C1. Espectro UV-Vis-NIR del ligante, 2-fenilbencimidazol.

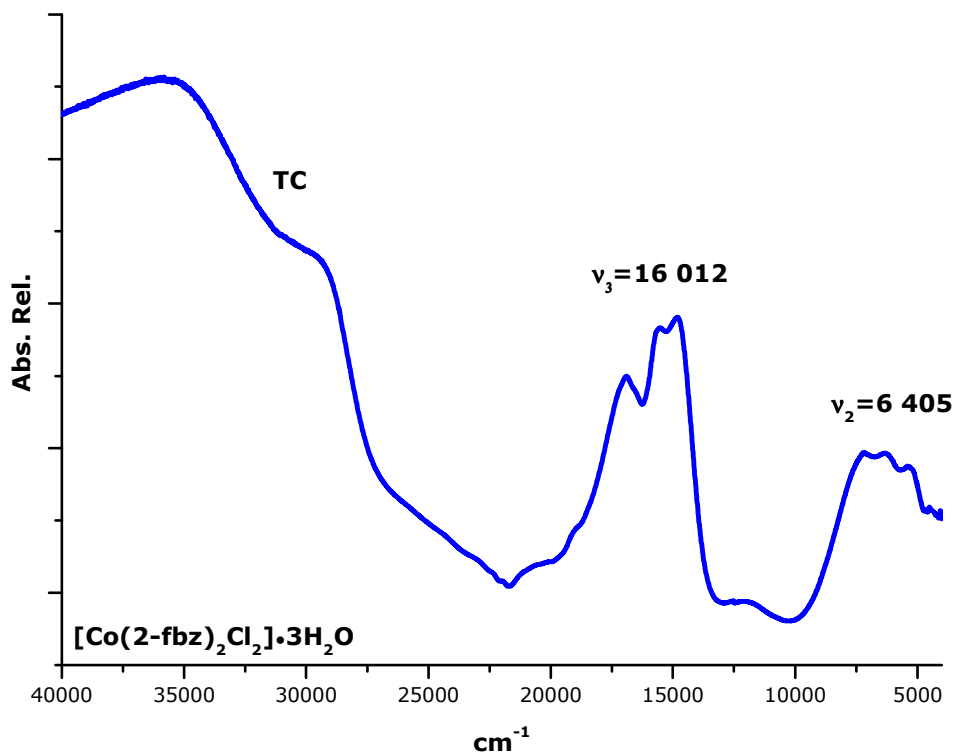


FIGURA C2. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

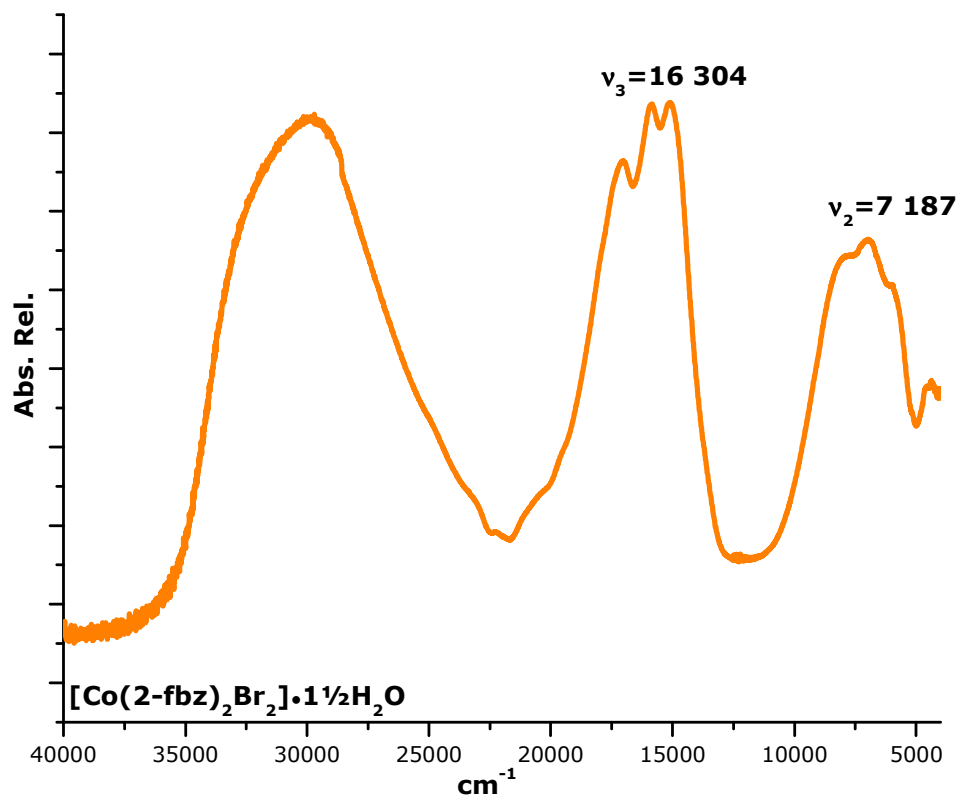


FIGURA C3. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

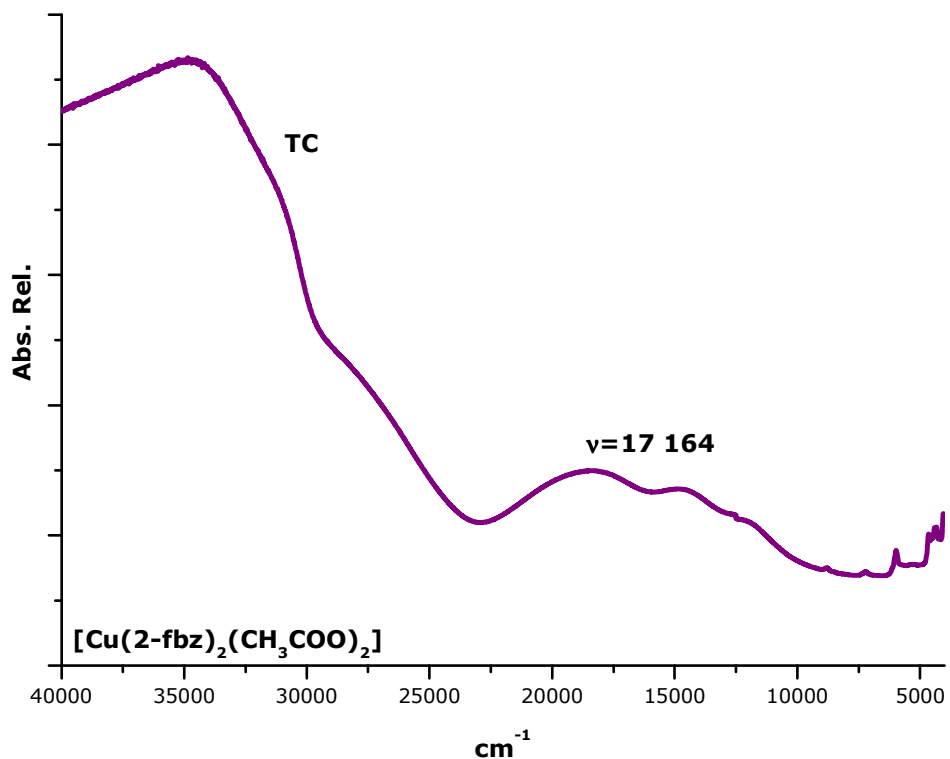


FIGURA C4. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

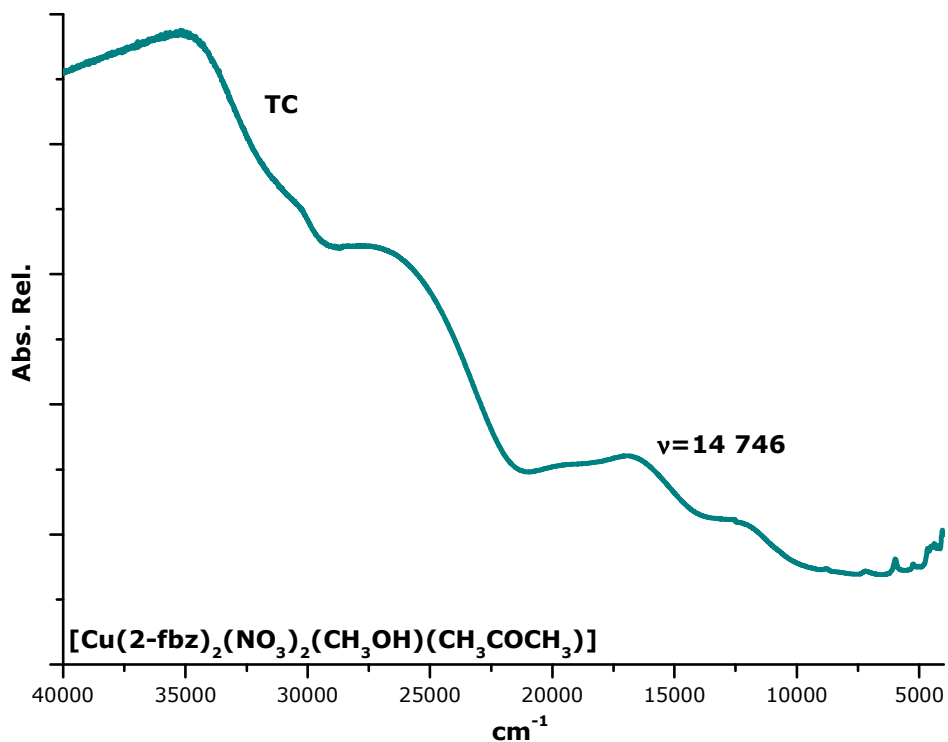


FIGURA C5. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$.

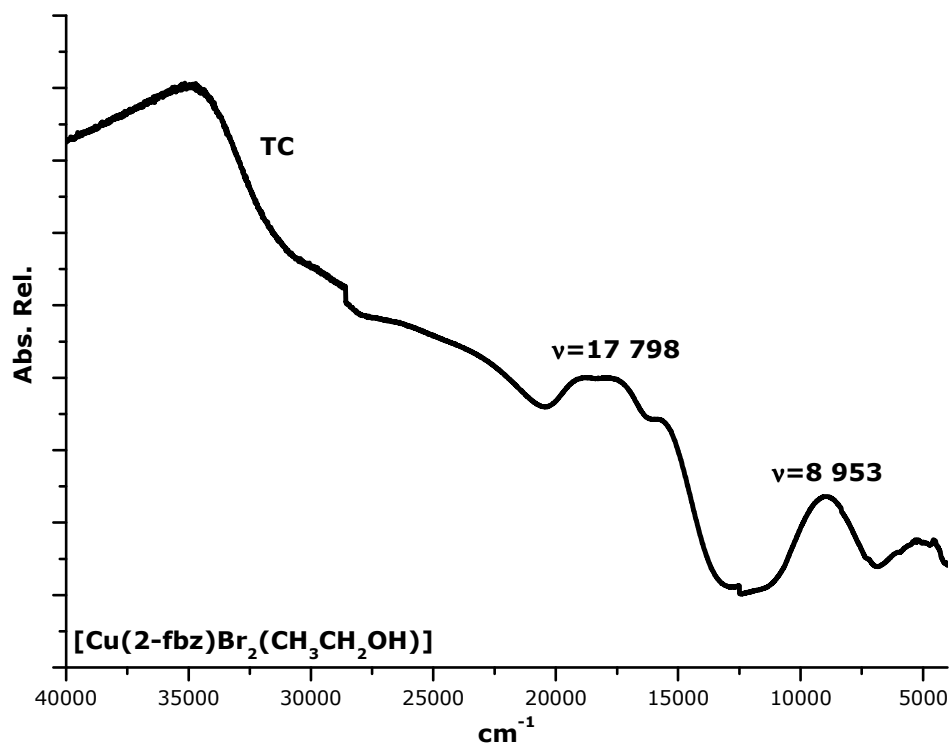


FIGURA C6. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$.

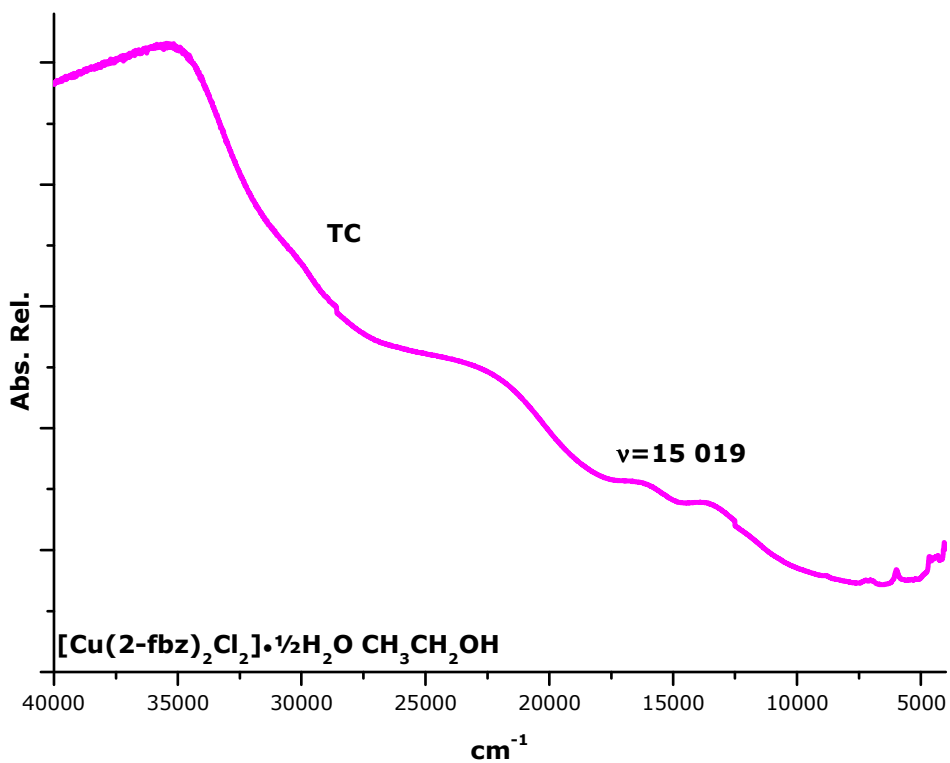


FIGURA C7. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

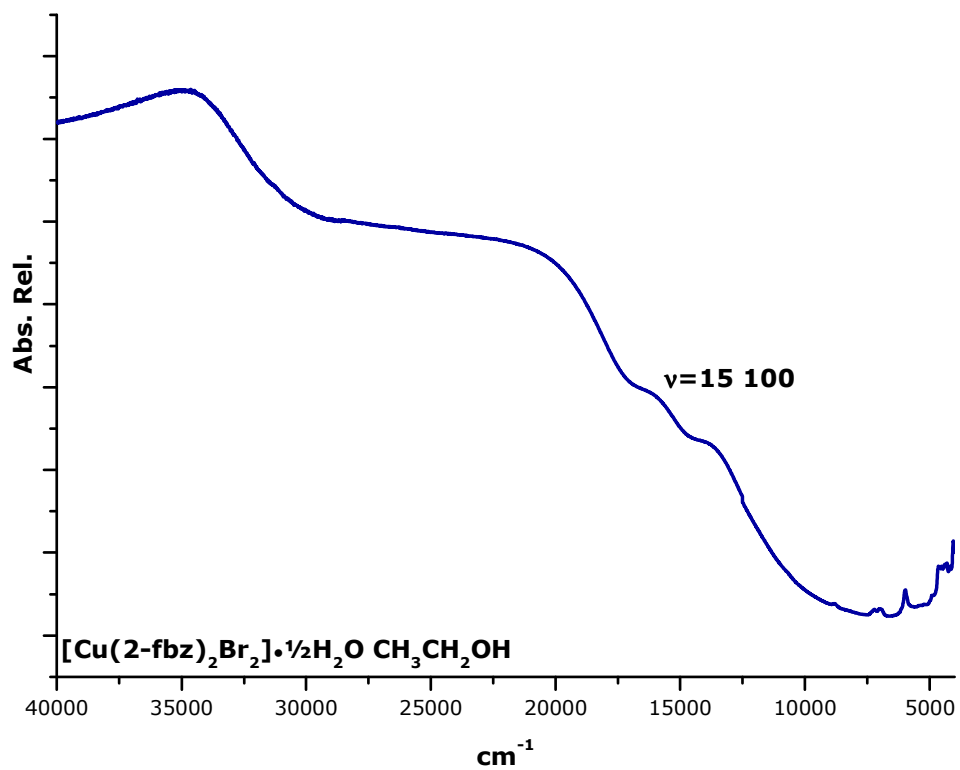


FIGURA C8. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

ANEXO D



E l siguiente algoritmo de cálculo fue utilizado para calcular los momentos magnéticos (μ_{ef}) de los compuestos de Cu^{2+} .

1. Se calcula la χ_M por medio de la siguiente fórmula:

$$\chi_M = (\text{PM}_{\text{compuesto}})(\chi_g) = [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$$

NOTA: El valor de χ_g se obtiene experimentalmente de la balanza Johnson Matthey.

2. Una vez que se tiene el valor de χ_M , se calcula el valor de χ_{corr} , el cual se refiere a la susceptibilidad magnética una vez que ya se le restaron las correcciones diamagnéticas que aportan tanto los átomos como los enlaces múltiples presentes en la molécula.

$$\chi_{\text{corr}} = \chi_M - (\chi_A + \chi_B) = [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$$

donde:

χ_A , se refiere a las correcciones que se hacen por los átomos presentes en la molécula.

χ_B , se refiere a las correcciones que se hacen por los enlaces múltiples presentes en la molécula.

3. Por último se realiza el cálculo del momento magnético efectivo (μ_{ef}).

$$\mu_{\text{ef}} = (\chi_{\text{corr}})(T) = 2.84[(\chi_{\text{corr}})(T)]^{1/2} = [\text{MB}]$$

donde:

T, es la temperatura que se registra al realizar la medición de la susceptibilidad magnética, debe ser utilizada en K.

La tabla D1 muestra los momentos magnéticos (μ_{ef}) obtenidos de los compuestos de Cu^{2+} .

TABLA D1. Datos de los momentos magnéticos (μ_{ef}) obtenidos de los compuestos de Cu^{2+} .

Compuesto	μ_{ef} [MB]
[Cu(2-fbz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]	1.80
[Cu(2-fbz) ₂ (NO ₃) ₂ (CH ₃ OH)(CH ₃ COCH ₃)]	2.18
[Cu(2-fbz)Br ₂ (CH ₃ CH ₂ OH)]	1.61
[Cu(2-fbz) ₂ Cl ₂]•½H ₂ O CH ₃ CH ₂ OH	2.06
[Cu(2-fbz) ₂ Br ₂]•½H ₂ O CH ₃ CH ₂ OH	2.04

ANEXO E



Se presentan a continuación los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) obtenidos para los compuestos de Cu^{2+} .

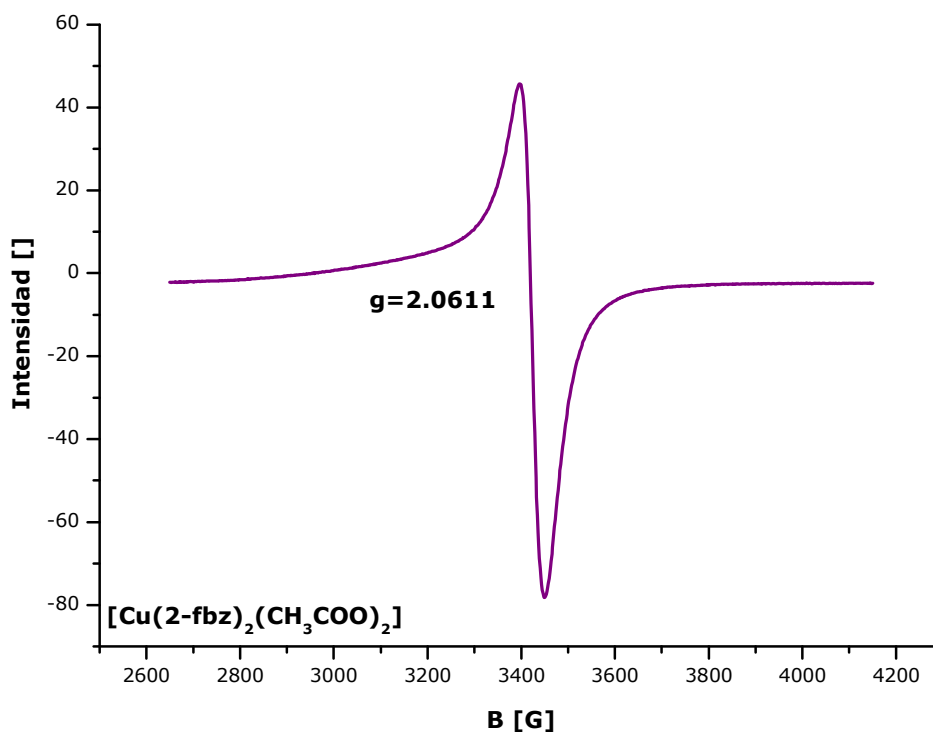


FIGURA E1. Espectro RPE del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

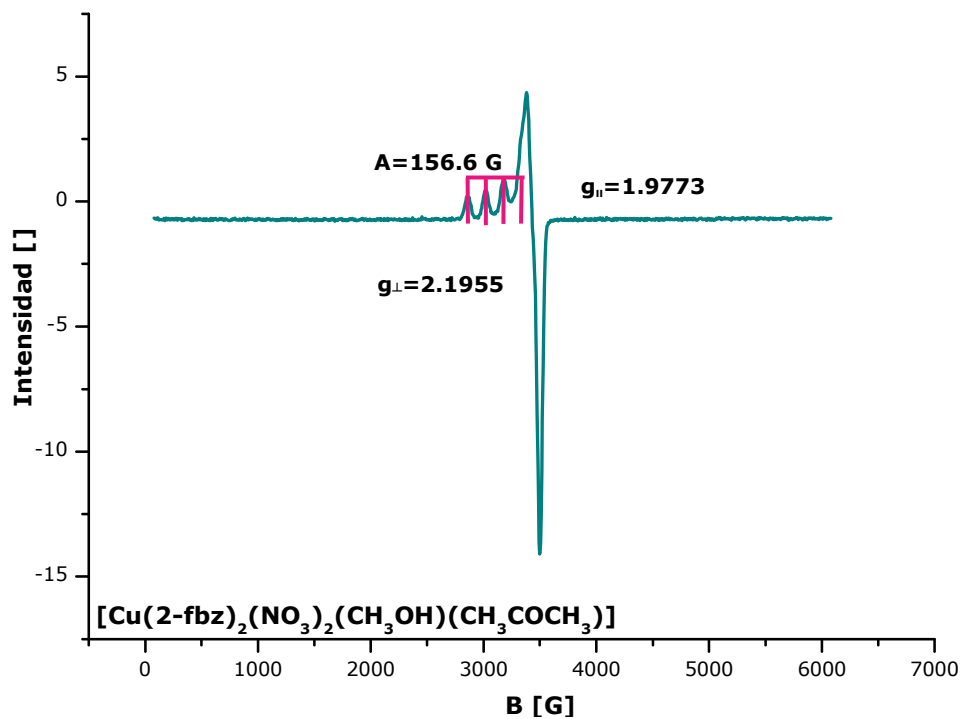


FIGURA E2. Espectro RPE del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$.

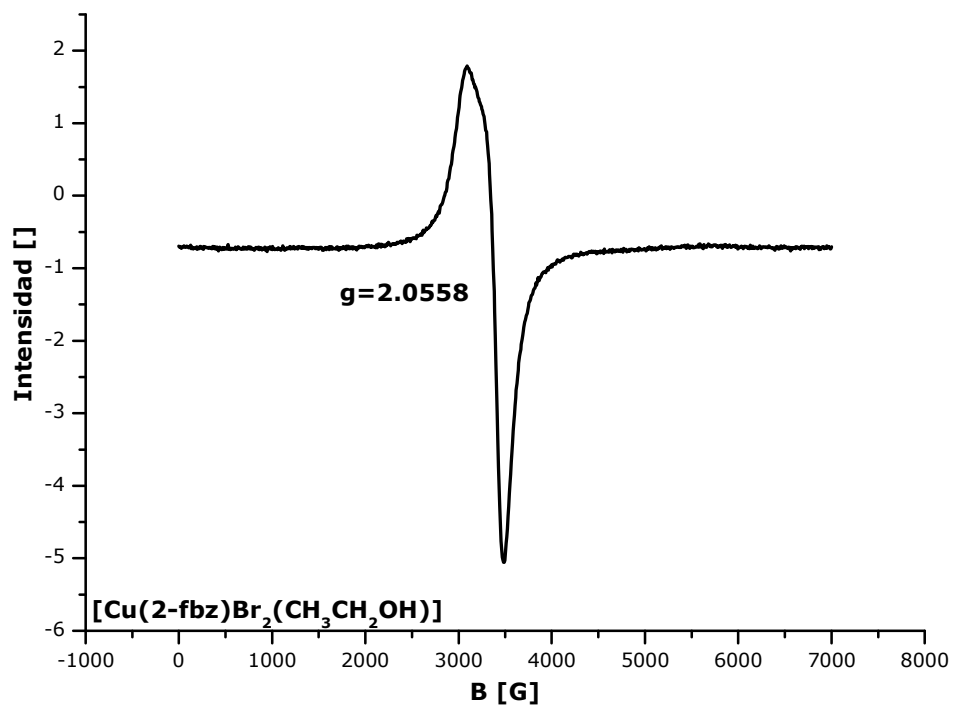


FIGURA E3. Espectro RPE del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$.

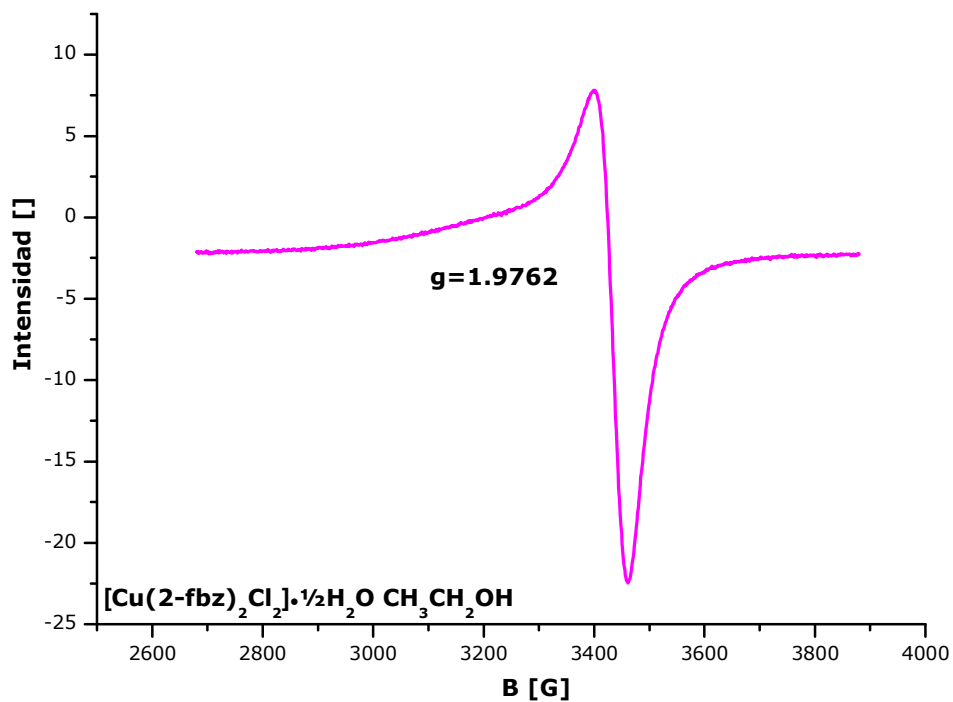


FIGURA E4. Espectro RPE del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

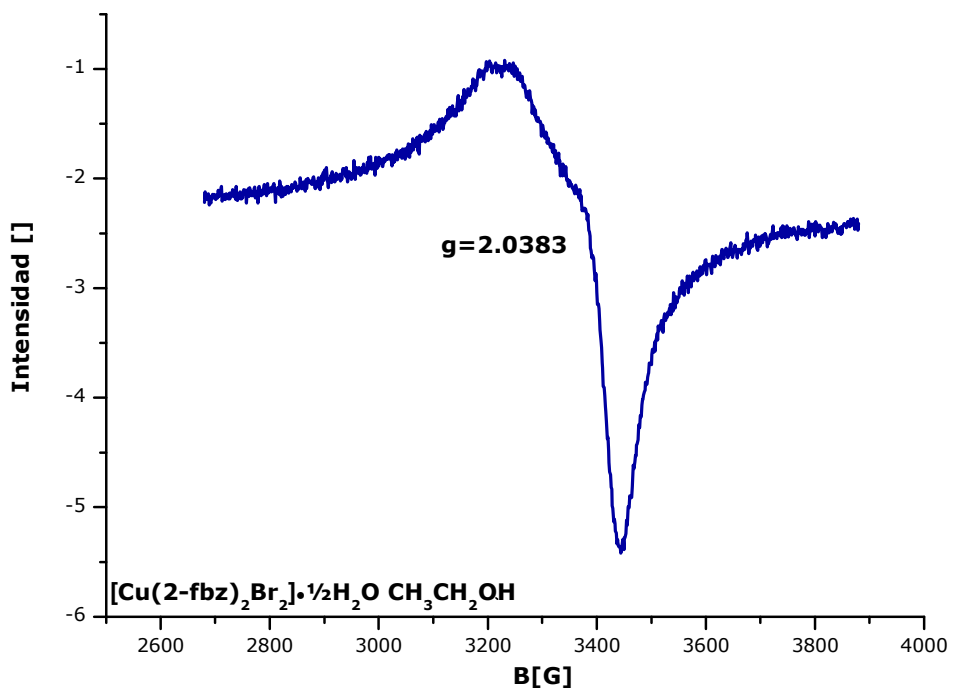


FIGURA E5. Espectro RPE del compuesto $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

ANEXO F



A continuación se presentan los datos obtenidos de difracción de rayos-X para el 2-fbz, el 2-Hfbz y el compuesto $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Tabla G1.1. Datos cristalográficos del 2-fbz [29].

Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₀ N ₂					
Color del cristal	Incoloros					
Dimensiones del cristal [mm]	0.24 x 0.15 x 0.07					
Peso molecular (g/mol)	194.2					
Sistema cristalino	Monoclínico					
Grupo espacial	C2/c					
Dimensiones de la celda	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
	17.579(8)	8.970(2)	13.842(3)	90	104.94(1)	90
Volumen de la celda	2108.9(12)					
Z	8					
Densidad (calculada)	1.2231					
Temperatura [K]	90					
Radiación (Mo k\α)	0.71073					
μ [mm⁻¹]	0.074					
F (000)	408					

TABLA G1.2. Distancias de enlace [\AA] del 2-fbz.

Átomos	Distancia [\AA]
N1-C2	1.485
N1-C8	1.470
C2-C10	1.546
N3-C2	1.278
N3-C9	1.474
C4-C5	1.520
C4-C9	1.437
C5-C6	1.403
C6-C7	1.373
C7-C8	1.365
C8-C9	1.446
C10-C11	1.402
C10-C15	1.529
C11-C12	1.431
C12-C13	1.414
C13-C14	1.341
C14-C15	1.476

TABLA G2.1. Datos cristalográficos del 2-Hfbz.

Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₄					
Color del cristal	Incoloros					
Dimensiones del cristal [mm]	0.25 x 0.20 x 0.05					
Peso molecular (g/mol)	275.26					
Sistema cristalino	Monoclínico					
Grupo espacial	P 1 21/c 1					
Dimensiones de la celda	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
	14.7315(4)	5.4982(2)	20.0251(8)	90	103.6920(10)	90
Volumen de la celda	1575.87(10)					
Z	4					
Densidad (calculada)	1.16					
Temperatura [K]	293					
Radiación (Mo Kα)	0.71073					
μ [mm⁻¹]	0.088					
F (000)	576					
Intervalo de θ [°]	3.109-27.512					
Reflecciones colectadas	15158					
Reflecciones independientes	3576					
Reflecciones observadas [I>2.0σ(I)]	1540					
R_{final} [σ]	0.097					
WR²_{final}	0.11					

TABLA G2.2. Distancias de enlace [\AA] del 2-Hfbz.

Átomos	Distancia [\AA]
N1-C2	1.348(6)
N1-C8	1.397(6)
C2-C10	1.443(7)
N3-C2	1.325(5)
N3-C9	1.391(6)
C4-C5	1.342(8)
C4-C9	1.390(7)
C5-C6	1.434(8)
C6-C7	1.364(7)
C7-C8	1.377(7)
C8-C9	1.374(6)
C10-C11	1.366(7)
C10-C15	1.416(7)
C11-C12	1.385(8)
C12-C13	1.361(9)
C13-C14	1.373(7)
C14-C15	1.370(7)
N4-O1	1.216(6)
N4-O2	1.256(6)
N4-O3	1.219(6)

TABLA G2.3. Ángulos de enlace [°] del 2-Hfbz.

Átomos	Ángulo [°]
N1-C2-N3	108.5(4)
N1-C2-C10	124.9(4)
C2-C10-C11	121.8(4)
C2-C10-C15	120.4(4)
N3-C2-C10	126.6(4)
C4-C9-C8	121.3(4)
C4-C9-N3	132.4(4)
C4-C5-C6	121.3(5)
C5-C6-C7	120.4(5)
C6-C7-C8	117.6(4)
C7-C8-C9	121.8(4)
C7-C8-N1	131.3(4)
C8-C9-N3	106.2(4)
C8-N1-C2	108.5(4)
C9-N3-C2	109.9(4)
C9-C8-N1	106.9(4)
C9-C4-C5	117.6(5)
C10-C11-C12	120.9(5)
C10-C15-C14	120.9(4)
C11-C10-C15	117.7(4)
C11-C12-C13	120.5(5)
C12-C13-C14	120.2(5)
C13-C14-C15	119.7(5)
O1-N4-O2	119.9(4)
O1-N4-O3	120.8(5)
O2-N4-O3	119.3(5)

TABLA G2.4. Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópico equivalente [\AA^2] del 2-Hfbz.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
N1	0.2728(3)	-0.0263(7)	0.36635(19)	0.0594
C2	0.2965(3)	0.1027(8)	0.3158(2)	0.0517
N3	0.2486(3)	0.0174(7)	0.25587(17)	0.0559
C4	0.1314(3)	-0.3268(9)	0.2214(3)	0.0645
C5	0.0878(4)	-0.5017(10)	0.2486(3)	0.0682
C6	0.1033(4)	-0.5314(10)	0.3216(3)	0.0691
C7	0.1631(3)	-0.3805(10)	0.3652(2)	0.0629
C8	0.2070(3)	-0.2014(8)	0.3364(2)	0.0536
C9	0.1918(3)	-0.1738(8)	0.2664(2)	0.0533
C10	0.3634(3)	0.2989(8)	0.3264(2)	0.0544
C11	0.4228(4)	0.3408(11)	0.3889(3)	0.0781
C12	0.4851(5)	0.5334(13)	0.3983(3)	0.0948
C13	0.4904(4)	0.6808(10)	0.3448(3)	0.0758
C14	0.4341(3)	0.6390(9)	0.2806(3)	0.0632
C15	0.3706(3)	0.4527(8)	0.2711(2)	0.0578
N4	0.2749(3)	-0.0339(9)	0.0921(2)	0.0766
O1	0.2834(4)	-0.2305(8)	0.1206(2)	0.1149
O2	0.2621(3)	0.1535(7)	0.12455(18)	0.0901
O3	0.2804(4)	-0.0151(8)	0.03256(19)	0.0998
O4	0.3275(3)	0.0295(7)	0.50412(17)	0.0885

TABLA G3.1. Datos cristalográficos del $[\text{Cu}(2\text{-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Fórmula empírica	C ₃₀ H ₂₆ CuN ₄ O _{4.5}					
Color del cristal	Morado					
Dimensiones del cristal [mm]	0.28 x 0.32 x 0.35					
Peso molecular (g/mol)	578.11					
Sistema cristalino	Monoclínico					
Grupo espacial	P 1 21/a 1					
Dimensiones de la celda	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
	8.9001(4)	14.8980(7)	20.4341(11)	90	102.763(2)	90
Volumen de la celda	2642.5(2)					
Z	4					
Densidad (calculada)	1.453					
Temperatura [K]	293					
Radiación (Mo kα)	0.71073					
μ [mm⁻¹]	0.873					
F (000)	1196					
Intervalo de θ [°]	1.707-27.510					
Reflecciones colectadas	15373					
Reflecciones independientes	4736					
Reflecciones observadas [$I > 2.0\sigma(I)$]	2546					
R_{final} [σ]	0.1853					
wR_{final}²	0.1841					

TABLA G3.2. Distancias de enlace [Å] del [Cu(2-fbz)₂(CH₃COO)₂].

Átomos	Distancia [Å]
Cu-N3	2.07(2)
Cu-O1	2.01(17)
Cu-O2	2.893
N1-C2	1.37(3)
N1-C8	1.40(3)
C2-C10	1.47(3)
N3-C2	1.34(3)
N3-C9	1.38(3)
C4-C5	1.56(3)
C4-C9	1.30(3)
C5-C6	1.30(3)
C6-C7	1.30(3)
C7-C8	1.28(4)
C8-C9	1.36(4)
C10-C11	1.40(3)
C10-C15	1.38(3)
C11-C12	1.34(4)
C12-C13	1.44(4)
C13-C14	1.32(4)
C14-C15	1.38(4)
C16-O1	1.26(3)
C16-C17	1.61(4)
C17-O2	1.14(3)

TABLA G3.3. Ángulos de enlace [°] del [Cu(2-fbz)₂(CH₃COO)₂].

Átomos	Ángulo [°]
N1-C2-N3	107(2)
N1-C2-C10	125(2)
N1-C8-C9	109(3)
C2-N1-C8	107(2)
C2-N3-Cu	123.6(18)
C2-C10-C11	119(2)
C2-C10-C15	119(2)
N3-C2-C10	128(2)
C4-C5-C6	118(2)
C4-C9-C8	127(3)
C4-C9-N3	128(2)
C5-C4-C9	111(2)
C5-C6-C7	121(2)
C6-C7-C8	124(3)
C7-C8-C9	118(3)
C7-C8-N1	133(3)
C8-C9-N3	105(2)
C9-N3-C2	111(2)
C9-N3-Cu	123.2(18)
C10-C11-C12	118(3)
C10-C15-C14	114(3)
C11-C10-C15	122(2)
C11-C12-C13	122(3)
C12-C13-C14	114(3)
C13-C14-C15	128(3)
C16-Cu-N3	97.97(9)
O1-Cu-N3	91.44
O1'-Cu-N3'	91.44
O1-Cu-N3'	88.56
O1'-Cu-N3	88.56
O2-Cu-N3	76.54
O2'-Cu-N3'	76.54
O2-Cu-N3'	103.46
O2'-Cu-N3	103.46
O1-Cu-N3	91.5(8)
O1'-Cu-N3'	91.5(8)
N3-Cu-N3'	179.994
O1-Cu-O1'	179.994
O2-Cu-O2'	179.994

TABLA G3.4. Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópico equivalente [\AA^2] del $[\text{Cu}(\text{2-fbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Cu	0.5000	0.5000	0.5000	0.0880(15)
N1	0.4290(2)	0.2264(14)	0.5244(11)	0.0670(5)
C2	0.4100(3)	0.3152(15)	0.5385(12)	0.0560(6)
N3	0.4610(2)	0.3632(15)	0.4925(12)	0.0800(7)
C4	0.5750(3)	0.3323(17)	0.3981(12)	0.0620(6)
C5	0.6260(3)	0.2490(16)	0.3623(15)	0.0700(7)
C6	0.6080(2)	0.1696(15)	0.3861(11)	0.0510(5)
C7	0.5410(3)	0.1588(19)	0.4362(13)	0.0690(6)
C8	0.4910(3)	0.223(2)	0.4671(16)	0.0830(8)
C9	0.5180(3)	0.3085(17)	0.4490(13)	0.0670(7)
C10	0.3580(3)	0.3484(16)	0.5972(12)	0.0620(6)
C11	0.4040(3)	0.3026(18)	0.6581(13)	0.0720(7)
C12	0.3520(3)	0.3320(2)	0.7110(16)	0.0890(8)
C13	0.2650(3)	0.4130(2)	0.7094(18)	0.0960(9)
C14	0.2260(3)	0.4501(18)	0.6494(14)	0.0700(7)
C15	0.2710(3)	0.4260(2)	0.5914(16)	0.0910(9)
C16	0.2670(3)	0.5530(2)	0.3937(16)	0.0830(8)
C17	0.206(4)	0.5770(2)	0.3156(17)	0.1000(10)
O1	0.3929(18)	0.5114(12)	0.4029(9)	0.0760(5)
O2	0.2063(19)	0.5762(11)	0.4345(9)	0.0750(5)