



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE LOS METALES DE
TRANSICIÓN Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} Y Zn^{2+} CON EL LIGANTE
3-(BENZOTIAZOL-2-ILTIO)-1-PROPANOSULFONATO DE SODIO
(2-PR SO_3 BTZ)**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

RICARDO DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO: 2012



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: **Profesor:** **Noráh Yolanda Barba Behrens**

VOCAL: **Profesor:** **Silvia Elena Castillo Blum**

SECRETARIO: **Profesor:** **Anatoli Iatsimirski**

1er. SUPLENTE: **Profesor:** **Jorge Luis López Zepeda**

2º SUPLENTE: **Profesor:** **María Kenia Zamora Rosete**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 211, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

SUSTENTANTE:

Ricardo Domínguez González

“El motor que impulsa a la humanidad es la búsqueda de la verdad y la mejor manera de acercarse a ella, es disfrutar la resolución de sus acertijos.

Cada logro en la vida, es un peldaño más en el camino por alcanzar la grandeza de los sueños y darse cuenta que los límites sólo existen en la mente.”

Ricardo Domínguez González



Dedicatorias

- * A mis padres, Ma. Bernardita y José Carlos, porque siempre me apoyaron y nunca han dejado de creer en mí, en lo que soy y en lo que puedo llegar a ser, por que gracias a ellos, a sus enseñanzas y consejos soy una persona de bien.*
- * A mi hermana Karla con quien compartí innumerables alegrías en las vivencias de nuestra infancia, a mi hermana Doris que siempre me tiende sus brazos para mostrarme su cariño.*
- * A mis abuelitos, Agustina, Joaquín[†], Agustina, Martín[†], a mis tíos, Rosa y Lolo así como mis primos y todos los miembros de mi amada familia, porque todos ellos me han apoyado y tenido siempre palabras que me han impulsado a seguir adelante.*
- * A Alma Lilia García, porque me ha brindado su apoyo y su confianza, por el impulso que me brindan sus palabras, porque me ha hecho ser una mejor persona y por todos los momentos que hemos compartido y todo lo que hemos aprendiendo en el camino y también a toda su familia (en especial a Bety, Jorge, Sandy y Benji), por su amistad y el apoyo que me han brindado.*
- * A todos mis amigos y compañeros del laboratorio, Raúl R., Minerva, Yenny, Raúl C., Daniela, Daniel, Pamela, Adriana B., Horacio, Francisco J., Israel, Omar, Diana S., Diana M., Lorena, Karla, Paula, Pablo, Milton y Patricia Fierro, por brindarme su apoyo y su amistad.*
- * Finalmente, a todos mis amigos, compañeros y a todas las personas que han contribuido de alguna manera en mi formación personal y profesional.*



Agradecimientos

- 👍 A la Dra. Noráh Barba Béhrens por su apoyo, sus asesorías, su paciencia y por sus conocimientos transmitidos, durante la realización de esta tesis.
- 👍 A todos los profesores que contribuyeron en las diferentes etapas de mi formación personal y profesional.
- 👍 A la profesora Irma Gavilán García, por su apoyo y sus conocimientos compartidos, durante mi colaboración en su grupo de trabajo.
- 👍 A la Bióloga Patricia Fierro, por el gran apoyo que me brindó día a día, en los aspectos moral, personal y profesional.
- 👍 A la Q. Maricela Gutiérrez Franco, por la determinación de los espectros de infrarrojo, además de su amistoso apoyo.
- 👍 A la M. en C. Nayeli López y al Q. Víctor Lemus por su apoyo y la realización de los análisis elementales.



- 👍 *Al Dr. Marcos Flores Alamos, por la colección de datos para la determinación de las estructuras de difracción de rayos X.*

- 👍 *A la Q. F. B. Margarita Guzmán y a la Q. Georgina Duarte, por la determinación de los espectros de masas.*

- 👍 *A los miembros del jurado por sus aportaciones en la revisión de ésta tesis.*

- 👍 *Al SNI-CONACyT, por el estímulo económico otorgado como parte del programa de ayudantes de investigador SNI nivel III.*

- 👍 *A DGAPA por el apoyo económico otorgado al proyecto IN 212210.*



Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de los metales de transición de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , con el ligante 3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propanosulfonato de sodio (2-prSO₃btz), con el objetivo de estudiar sus propiedades químicas y espectroscópicas; de entre los resultados obtenidos se encontraron compuestos de en los cuales el ligante se comportaba de manera bidentada y los metales adquirirían geometrías octaédricas o tetraédricas.

Por otro lado se observó que al disolver los compuestos isoestructurales $\text{Na}[\text{M}(\text{2-prSO}_3\text{btz})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ de Co^{2+} y Ni^{2+} , cristalizaron en estructuras con fórmula mínima $[\text{M}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{2-prSO}_3\text{btz})_2$ indicando que el ligante se coordina débilmente al centro metálico y es sustituido por moléculas de MeOH, obteniéndose arreglos en forma de capas hidrofílicas e hidrofóbicas alternadas.

ÍNDICE

Dedicatorias	IV
Agradecimientos	V
Resumen	VII
Introducción	1
<i>La radiación electromagnética</i>	2
<i>La química de coordinación</i>	4
<i>Derivados 2-sustituídos de benzotiazol</i>	6
<i>Propiedades del ligante 2-prSO₃btz</i>	7
Antecedentes	9
<i>Propiedades del ligante 2-prSO₃btz</i>	12
Objetivos	16
Caracterización del ligante	18
Desarrollo experimental	23
<i>Reactivos</i>	24
<i>Instrumentación</i>	24
<i>Método de síntesis de los compuestos de coordinación</i>	25
<i>Compuestos de cobalto(II)</i>	26
<i>Compuestos de níquel(II)</i>	28
<i>Compuestos de cobre(II)</i>	29

<i>Compuesto de zinc(II)</i>	30
Resultados y discusión	31
<i>Compuestos de coordinación de cobalto(II)</i>	32
<i>Análisis elemental</i>	32
<i>Espectroscopía infrarroja</i>	33
<i>Espectrometría de masas</i>	38
<i>Espectroscopía electrónica</i>	40
<i>Estructuras propuestas</i>	44
<i>Análisis por difracción de rayos X (polvos)</i>	45
<i>Análisis por difracción de rayos X (monocristal)</i>	46
<i>Compuestos de coordinación de níquel(II)</i>	55
<i>Análisis elemental</i>	55
<i>Espectroscopía infrarroja</i>	56
<i>Espectrometría de masas</i>	58
<i>Espectroscopía electrónica</i>	59
<i>Estructuras propuestas</i>	61
<i>Análisis por difracción de rayos X (polvos)</i>	62
<i>Análisis por difracción de rayos X (monocristal)</i>	64
<i>Compuestos de coordinación de cobre(II)</i>	68
<i>Análisis elemental</i>	68

<i>Espectroscopía infrarroja</i>	68
<i>Espectrometría de masas</i>	70
<i>Espectroscopía electrónica</i>	71
<i>Estructuras propuestas</i>	72
<i>Compuesto de coordinación de Zinc(II)</i>	73
<i>Análisis elemental</i>	74
<i>Espectroscopía infrarroja</i>	74
<i>Estructura propuesta</i>	75
Conclusiones	76
Referencias	79
Apéndice A: Datos cristalográficos	83
<i>Compuesto de cobalto(II)</i>	84
<i>Compuesto de níquel(II)</i>	94
Apéndice B: Diagramas de Orgel	104
Apéndice C: Gráficas de Tanabe Sugano	107
Apéndice D: Asignación de bandas (Espectroscopía IR)	110



INTRODUCCIÓN



La radiación electromagnética

El espectro electromagnético se divide en diferentes tipos de radiación, según su longitud de onda. Podemos tomar como referencia la región del visible que es la radiación electromagnética que detecta el ojo humano. Debajo de esta región, energéticamente hablando, se encuentran las regiones del espectro clasificadas como ondas de radio, microondas e infrarrojo, otras regiones de mayor energía que el visible son las clasificadas como ultravioleta, rayos X, y rayos γ . Todas estas regiones se encuentran ordenadas en la figura 1.1, en relación con su interacción con la materia, en las que estas regiones están involucradas.

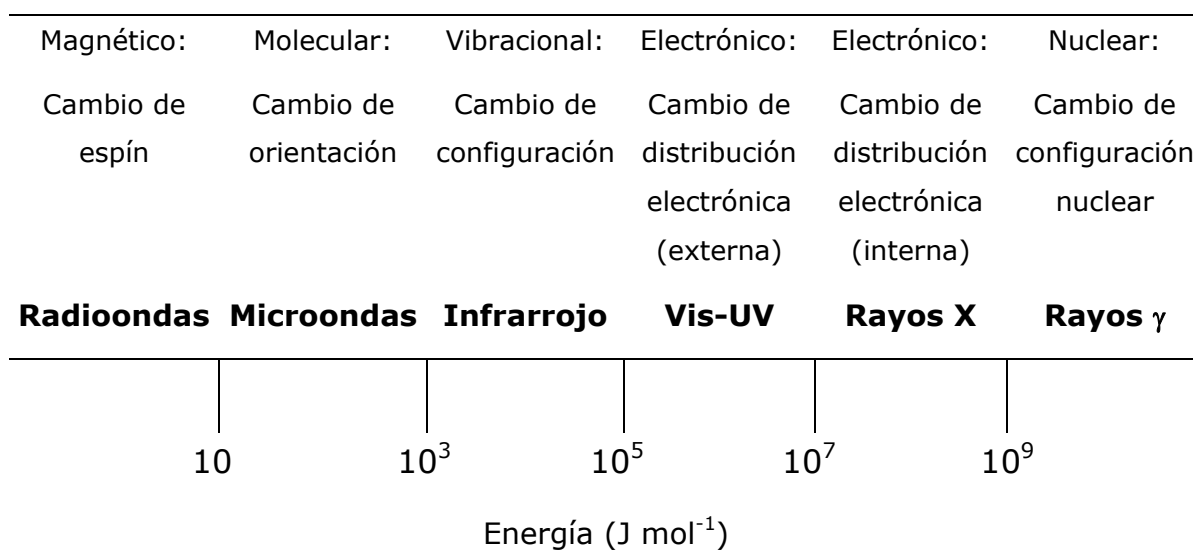


Figura 1.1 Espectro electromagnético y la interacción de la radiación con la materia.

La naturaleza de varias de las radiaciones mostradas en la figura 1 ha sido interpretada por la teoría clásica de Maxwell de la electro- y magneto-dinámica, por esto se le da el nombre de radiación electromagnética. De acuerdo a esta teoría, la radiación es considerada como dos campos, eléctrico y magnético mutuamente perpendiculares,



oscilando en planos simples que forman un ángulo recto entre sí, estos campos se encuentran en la misma fase y se propagan en forma de una onda senoidal como la que se muestra en la en la figura 1.2, las magnitudes de los campos eléctrico y magnético son representados por E y B respectivamente.

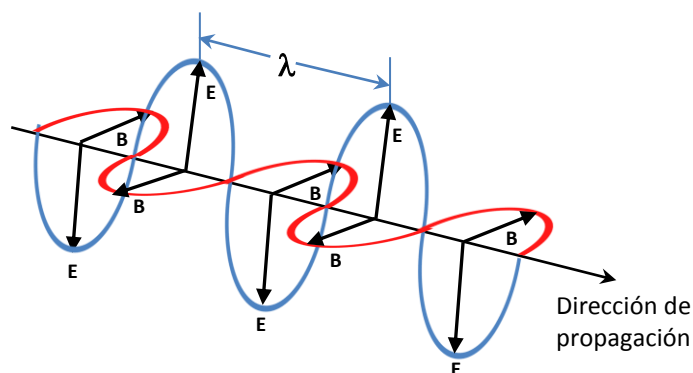


Figura 1.2 Representación de un campo electromagnético

Es importante conocer la naturaleza de la radiación electromagnética, ya que, de su correcta manipulación se han desarrollado diferentes técnicas de análisis que hoy en día son utilizadas casi de manera rutinaria, técnicas que ayudan a los investigadores a elucidar y formular explicaciones sobre comportamiento de los compuestos químicos, así como a caracterizar estos compuestos.

Entre las técnicas de análisis que se utilizaron para la realización del presente trabajo se encuentran, espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR), espectrometría de masas y difracción de rayos X.



La química de coordinación¹

Los compuestos de coordinación y su caracterización han significado un reto para los químicos inorgánicos a lo largo de la historia, antes de que se sentaran las bases de lo que hoy es propiamente la química de coordinación, a estos compuestos se les llamaba "complejos", término que hasta la fecha se sigue utilizando de vez en cuando, esto debido a que los compuestos desafiaban las reglas normales de valencia.

Alfred Werner y Sophus Mads Jørgensen son considerados como los fundadores de la Química de Coordinación. Aún que la historia se encargó de darle el lugar principal a Werner, ya que se juzgó a Jørgensen como el "equivocado" sin embargo su trabajo experimental fue excepcional y no se debe menospreciar, pues en parte, la competitividad entre estos dos personajes fue el motor que llevó a lo que hoy se conoce como los fundamentos de la química de coordinación.

El trabajo de Werner consistió en caracterizar compuestos de cobalto(III) que ya se conocían, pero se les daban nombres que hacía alusión a los colores que poseían, nombres como "*complejo purpúreo*" ($\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$) o "*complejo violeo*" ($\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$), mediante técnicas sencillas de análisis y brillantes razonamientos, desarrolló las primeras teorías acerca de las geometrías y tipos de coordinación (isomería) que presentaban estos compuestos y sus análogos o similares.

Gracias a esto, se establecerían teorías para explicar los resultados obtenidos por Wener, una de las teorías que trató de explicar este comportamiento fue la teoría de enlace de valencia (1920-1950), que explicaba la formación de un complejo con la unión de bases de



Lewis (ligante) con un ácido de Lewis (metal) y proponía hibridación de orbitales como los s, p y los d.

Años más tarde (1935-1960's), surgiría la llamada teoría de campo cristalino (TCC) que introducía los conceptos de distribución de los orbitales d y otros conceptos como la energía de estabilización de campo cristalino EECC, a partir de la teoría de CC, se logran explicar las propiedades espectroscópicas y magnéticas que los compuestos de coordinación comúnmente presentaban, sin embargo existían fenómenos como las transferencias de carga que ocurren entre el metal y sus ligantes que no se podían explicar con esta teoría.

Desde los años 50 y hasta la actualidad la teoría que ha prevalecido por su alcance en explicar mayor cantidad de fenómenos relacionados a los compuestos de coordinación, así como a los compuestos organometálicos es la teoría de orbitales moleculares, con la que se introducen nuevos conceptos como la deslocalización electrónica, los enlaces σ , π , δ , el orbital molecular o el concepto de retrodonación.

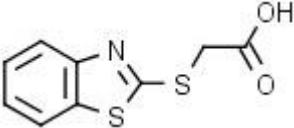
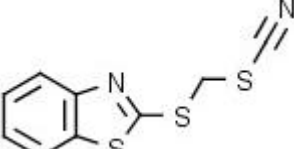
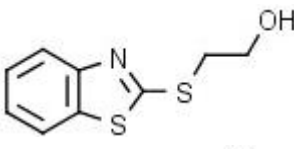
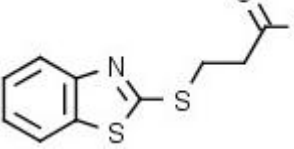
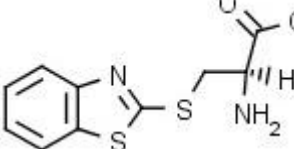
En la actualidad, se conocen gran cantidad de técnicas de análisis, tanto químicas como físicas, que ayudan en la elucidación de las estructuras y el comportamiento de los ya más bien llamados compuestos de coordinación, estas técnicas se ha desarrollado a la par con las teorías que van surgiendo y explicando cada vez más fenómenos, mientras más se conocen y caracterizan nuevos compuestos se espera encontrar una teoría que sea sólida y capaz de explicar de manera simple todos los fenómenos de los que se encarga de estudiar la química de coordinación.



Derivados 2-sustituídos de benzotiazol

Los compuestos derivados del benzotiazol son estudiados en la química bioinorgánica, debido que muchos de ellos, presentan actividad biológica, al igual que ocurre con los compuestos de coordinación que forman este tipo de moléculas heterocíclicas con algunos metales de transición.⁽²⁻⁶⁾ Compuestos derivados del benzotiazol, sustituido en la posición 2 por azufre, seguido de una cadena hidrocarbonada, han sido estudiados y varios de ellos han resultado tener actividad biológica, como ejemplo de las propiedades que puede poseer, basta referir el caso de los compuestos mostrados en la tabla 1.1, los cuales se informa en la literatura⁽⁷⁻¹⁴⁾.

Tabla 1.1 Ejemplo de compuestos derivados 2-sustituídos de benzotiazol.

Compuesto	Efecto
	Antihipóxico, sedante, anticonvulsivo (Ratón blanco).
	Inhibidor de crecimiento, estrogénico (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>).
	Antifúngico (<i>Aspergillus niger</i>).
	Inhibidor de la enzima (AmpC β -lactamasa recombinante).
	Inhibidor de la enzima (BCAT citosólica recombinante humana).



Propiedades del ligante 2-prSO₃btz

Así como se ha encontrado que varios compuestos derivados de benzotiazol 2-sustituídos, poseen algún tipo de actividad biológica,⁽⁷⁻¹³⁾ estudios sobre el ligante 3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propanosulfonato de sodio (2-prSO₃btz) han indicado que posee por sí sólo, actividad como potencial inhibidor del *tripanosoma cruzi*, parásito que causa la “enfermedad de chagas” también conocida como *tripanosomiasis americana*.

Se considera que la enfermedad de Chagas es endémica de América, distribuyéndose desde México hasta Argentina, aunque existen vectores y reservorios incluso en el sur de los Estados Unidos, y en la actualidad se considera una enfermedad, aunque esporádica, con casos identificados en Canadá y EE.UU.¹⁴ Se estima que son infectadas por la enfermedad de Chagas entre 15 y 17 millones de personas cada año, de las cuales mueren unas 50 000. Su principal vector es la *triatoma infestans*, también llamada chinche besucona. La enfermedad tiene mayor prevalencia en las regiones rurales más pobres de América Latina.

La *etapa aguda* infantil se caracteriza por fiebre, linfadenopatía, aumento del tamaño de hígado y bazo y, en ocasiones, miocarditis o meningoencefalitis con pronóstico grave. En la *etapa crónica*, a la cual llegan entre el 30% y el 40% de todos los pacientes chagásicos, suele haber cardiomiopatía difusa grave, o dilatación patológica (megasíndromes) del esófago y colon, megaesófago y megacolon respectivamente. La importancia de la parasitosis radica en su elevada prevalencia, grandes pérdidas económicas por incapacidad laboral, y muerte repentina de personas aparentemente sanas.¹⁵



Estudios realizados con el ligante 2-prSO₃btz han encontrado que el mecanismo por el que actúa el compuesto es evitando el funcionamiento de la *triosafosfato isomerasa* del *tripanosoma cruzi*, deteniendo así el metabolismo del parásito.¹⁶⁻¹⁸

Estos estudios indican que la clave del mecanismo se encuentra en la forma en que el 2-prSO₃btz interacciona con los aminoácidos de la *triosafosfato isomerasa* del parásito, la figura 1.3 muestra esta interacción con los residuos tyr102B, phe75A y arg71A de la TcTIM (PBD ID: 1SUX6). Donde las letras A y B denotan el monómero al cual el aminoácido pertenece.¹⁶

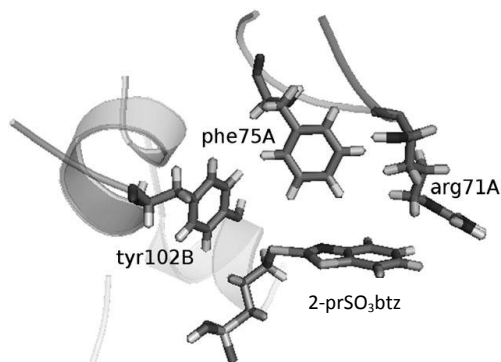


Figura 1.3 Imagen que muestra la interacción de compuesto 2-prSO₃btz, con aminoácidos presentes en la TcTIM adaptación de ref. 16



ANTECEDENTES



Revisando en la literatura se encontraron diversos compuestos de coordinación de metales de la primera serie de transición con diferentes ligantes derivados de benzotiazoles, los cuales tenían la propiedad de generar arreglos supramoleculares interesantes, además de poseer actividad biológica, ya que muchos compuestos derivados de benzotiazol, poseen por sí sólo este tipo de actividad.

En 1995 Wang Bo y colaboradores utilizaron como ligante el compuesto derivado de benzotiazol *S*-(2-benzotiazoliltio)acetato de etilo (figura 2.1) para sintetizar compuestos de coordinación de cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II) y manganeso(II), partiendo de sales metálicas de acetato.

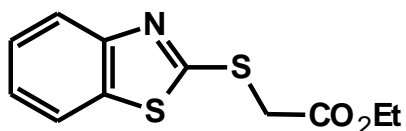


Figura 4.1. *S*-(2-benzotiazoliltio)acetato de etilo

De esta síntesis obtuvieron compuestos que presentaron tres tipos de comportamiento del ligante (figura 4.2), a) bidentado quelato, coordinado por azufre y oxígeno, con cobalto(II), cobre(II) y níquel(II), b) bidentado quelato, coordinado por nitrógeno y oxígeno, con zinc(II), c) monodentado, coordinado por nitrógeno con manganeso(II).²

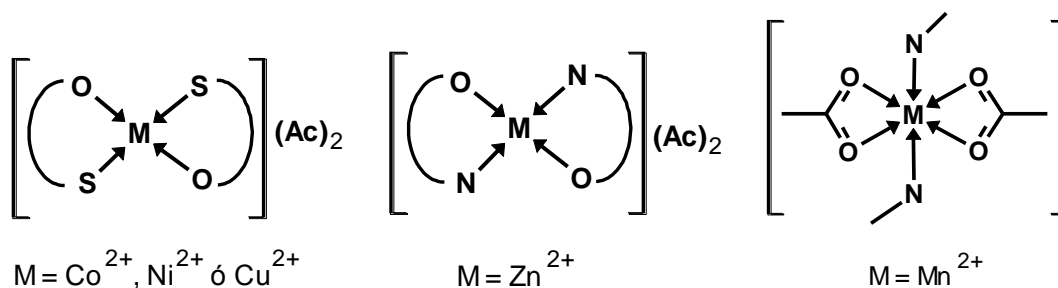


Figura 4.2. Comportamientos del ligante *S*-(2-benzotiazoliltio)acetato de etilo, de izquierda a derecha: a), b) y c) según lo descrito en el texto.



Isabel de Hierro y colaboradores, sintetizaron compuestos de coordinación de mercurio(II) con ligantes derivados de benzotiazoles 2-iltio-sutituídos (figura 4.3), en donde se observó que los ligantes se coordinaban formando un quelato de 4 miembros siendo los átomos donadores los 2 átomos de azufre y en un tercer ligante piridínico se observaba el mismo comportamiento, con la diferencia de que uno de los átomos donadores era nitrógeno.³

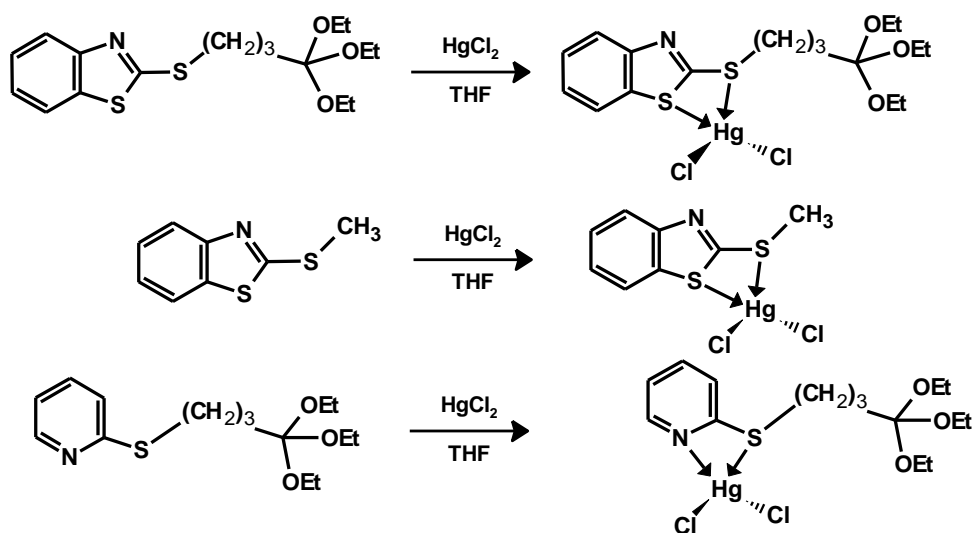


Figura 4.3. Compuestos de coordinación de mercurio(II) que forman quelatos de cuatro miembros.

En 2011, M. G. Voronkov y colaboradores, sintetizan un compuesto de cobalto(II) a partir de otro ligante derivado de benzotiazol 2-iltio-sutituído, el cual fue sintetizado en benceno seco, con agitación magnética y en baño maría de 60-70°, se recristalizó de acetonitrilo y se obtuvo su estructura de rayo X, se observa un compuesto tetraédrico con una coordinación de dos moléculas de ligante de forma monodentada por medio del átomo de nitrógeno imínico y la esfera de coordinación es completada con dos átomos de cloro, también se



observan apilamientos de las moléculas de ligante con interacciones H- π con distancias de 2.900Å con respecto a la nube pi, a donde se encuentra direccionado el protón (figura 4.4).⁴

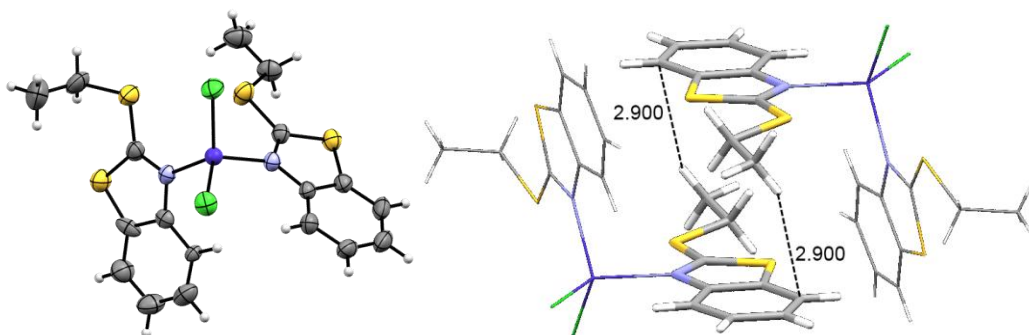
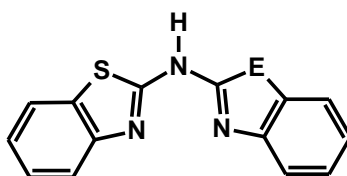


Figura 4.4. Compuesto de coordinación reportado con el ligante 2-etiltio-4,5-benzo-1,3-tiazol (izquierda) y las interacciones de apilamiento H- π que presenta (derecha).

En el grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba, se han sintetizado compuestos de coordinación de metales de la primera serie de transición con ligantes derivados de benzotiazol 2-sustituídos, como los sintetizados por Fabiola Téllez en 2006, utilizando una serie de ligantes formados por benzazoles unidos en la posición 2 por un grupo amino (figura 4.5).⁵



- 1 E = S, bis-btz
- 2 E = O, bis-boz
- 3 E = NH, bis-bz

Figura 4.5. Serie de ligantes sintetizados en el grupo de trabajo.



Obteniendo así, compuestos de coordinación de cobalto(II), níquel(II), zinc(II) y mercurio(II), con diferentes propiedades y tres geometrías distintas, tetraédrica, pirámide de base cuadrada y octaédrica, sustituidos por una o dos moléculas de ligante coordinadas de forma bidentada como se puede observar en la figura 4.6.

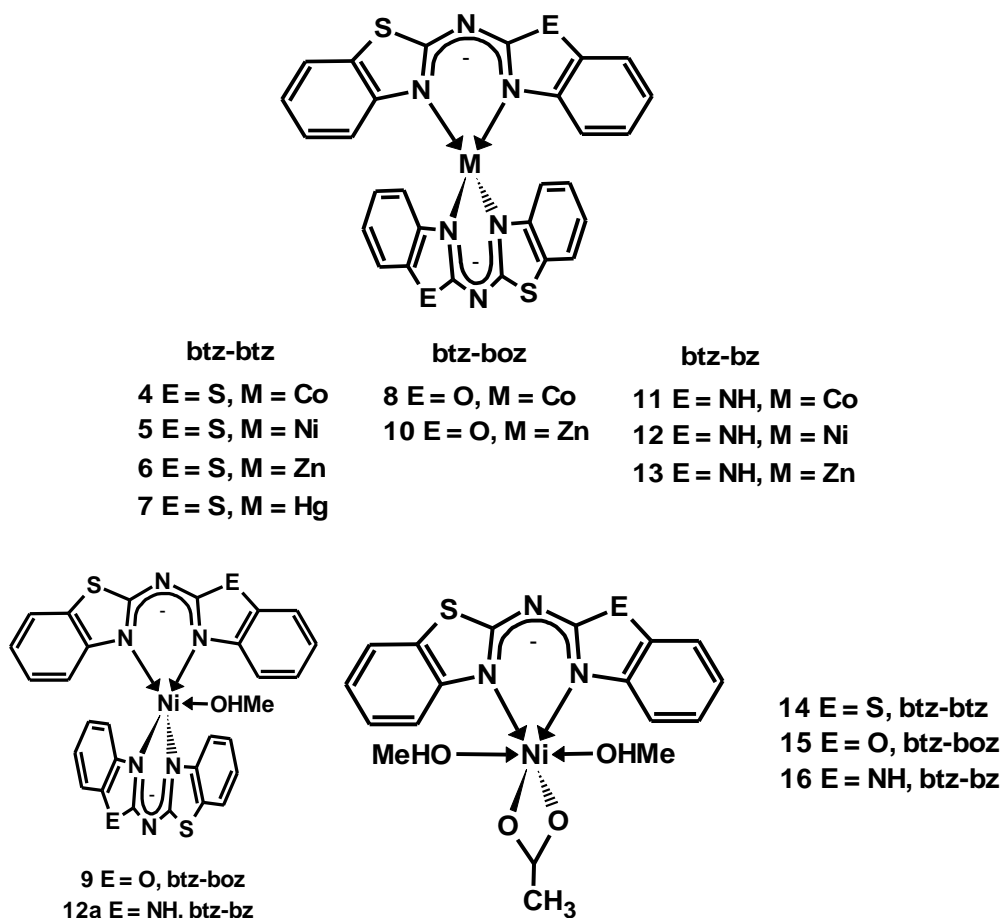


Figura 4.6. Esquema condensado de los diferentes compuestos de coordinación formados con los ligantes btz-btz, btz-boz y btz-bz.



Estos compuestos presentan también arreglos cristalinos con interacciones inter- e intra-moleculares, por puentes de hidrógeno y apilamientos de tipo pi, que estabilizan la red cristalina, en la figura 4.7 se ilustran este tipo de arreglos presentados como ejemplo por el compuesto de níquel(II) $[Ni(btz-boz)(OAc)(MeOH)_2]$ pueden observarse en líneas punteadas la interacciones que mantienen a la red cristalina.⁵

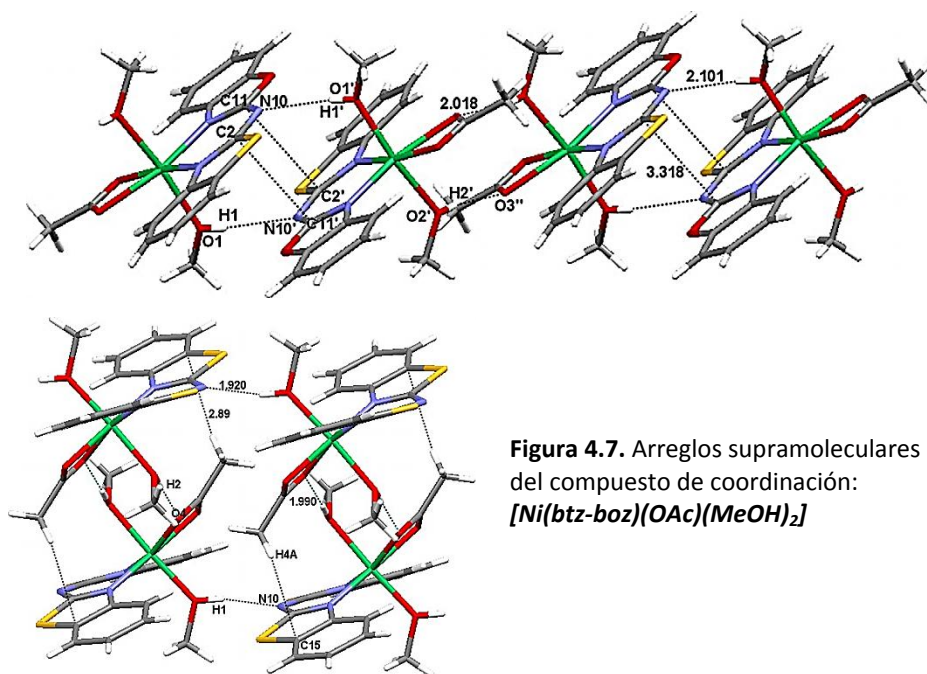


Figura 4.7. Arreglos supramoleculares del compuesto de coordinación: $[Ni(btz-boz)(OAc)(MeOH)_2]$

Otros compuestos de coordinación sintetizados en el grupo de investigación de la Dra. Barba, son los informados en 2006, $[Zn(btz-SMe_2)_2Cl_2]$ y $[Co(btz-SMe)_2]$, cuyos ligantes son también derivados de benzotiazol 2-sustituídos (figura 4.8), en estos compuestos, el ligante btz-SMe presenta una coordinación monodentada con zinc(II) y bidentada con cobalto(II), la geometría de ambos es tetraédrica.⁶

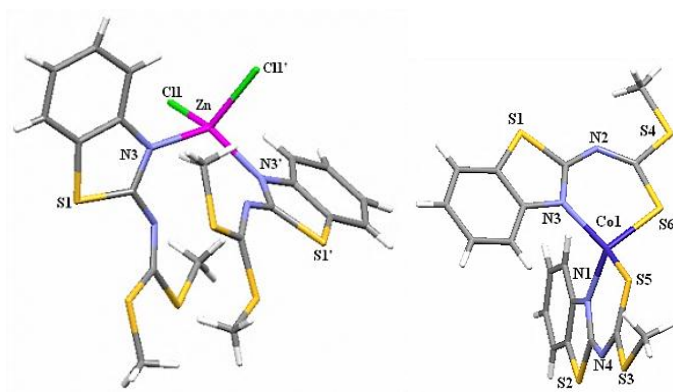


Figura 4.8. Estructura de los compuestos $[\text{Zn}(\text{btz-SMe}_2)_2\text{Cl}_2]$ (izquierda) y $[\text{Co}(\text{btz-SMe}_2)_2]$ (derecha).

En base estos antecedentes, resulta de interés estudiar las propiedades que puedan presentar los compuestos de coordinación de los metales de transición como Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , y Zn^{2+} que se encuentran de forma natural en los seres vivos, con el 2-prSO₃btz dada la actividad biológica que presenta esta molécula.



OBJETIVOS



Objetivo general

- ❖ Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con el 2-prSO₃btz y los metales de la primera serie de transición Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺.

Objetivos particulares

- Caracterizar los compuestos de coordinación mediante diferentes técnicas de análisis químico y espectrométrico.
- Estudiar el enlace del ligante con los iones de los metales de transición cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II) con los contraiones Cl⁻, NO₃⁻ y CH₃COO⁻.



CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE



Nombre:	3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propano-sulfonato de sodio
Formula condensada:	$C_{10}H_{10}O_3NS_3Na$
Peso molecular:	311.38 g/mol
Punto de fusión:	≥ 320 °C

El ligante 3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propanosulfonato de sodio abreviado como 2-prSO₃btz (figura 4.1), es un heterociclo que posee 6 átomos donadores que pueden actuar como bases de Lewis, de los cuales el S1, N3 y cualquiera de los oxígenos del grupo sulfonato se consideran los más susceptibles a coordinar algún centro metálico.

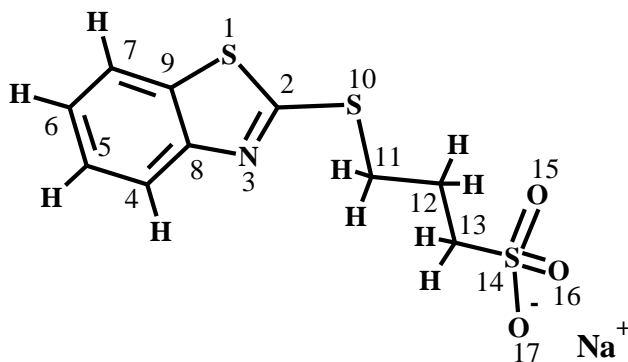


Figura 4.1. 3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propanosulfonato de sodio (2-prSO₃btz).

Con el objeto de conocer mejor las propiedades y comportamiento de este compuesto se realizó su caracterización espectroscópica, así se tiene un punto de comparación entre el ligante solo y los compuestos de coordinación que forma con los distintos metales de transición, en la



tabla 4.1 se muestra el análisis elemental del ligante, se muestran los valores calculados comparados con los valores determinados experimentalmente.

Tabla 4.1. Análisis elemental del ligante 2-prSO₃btz.

%C_{Calc}	%C_{Exp}	%H_{Calc}	%H_{Exp}	%N_{Calc}	%N_{Exp}	%S_{Calc}	%S_{Exp}
38.59	38.95	3.24	3.37	4.50	3.95	30.84	30.64

Se determinó el espectro infrarrojo del ligante (figura 4.2), del cual se identifican las principales bandas correspondientes a los grupos susceptibles a coordinación, estos grupos y la posición a la que aparecen en el espectro infrarrojo se enlistan en la tabla 4.2. Es importante notar que hay dos bandas asociadas a la vibración asimétrica del grupo sulfonato, ya que al coordinarse al ión metálico se espera que sólo aparezca una banda, esto al reducirse los modos vibracionales.

Tabla 4.2. Bandas de vibración de los principales grupos presentes en el ligante.

Vibración	νC=N	νC=C	νS-C=N	νC-N	ν_{as}SO₃	ν_sSO₃	νC-S
(cm ⁻¹)	1632	1589	1455, 1424	1263	1220, 1172	1061	610

Se observan dos bandas de vibración del grupo S-C=N^+ pues el ligante presenta 2 triadas de átomos seguidos de esta naturaleza, una de ellas, la del anillo de 5 miembros aparece a mayor energía que la triada que se forma con el azufre unido en la posición 2 del heterociclo.

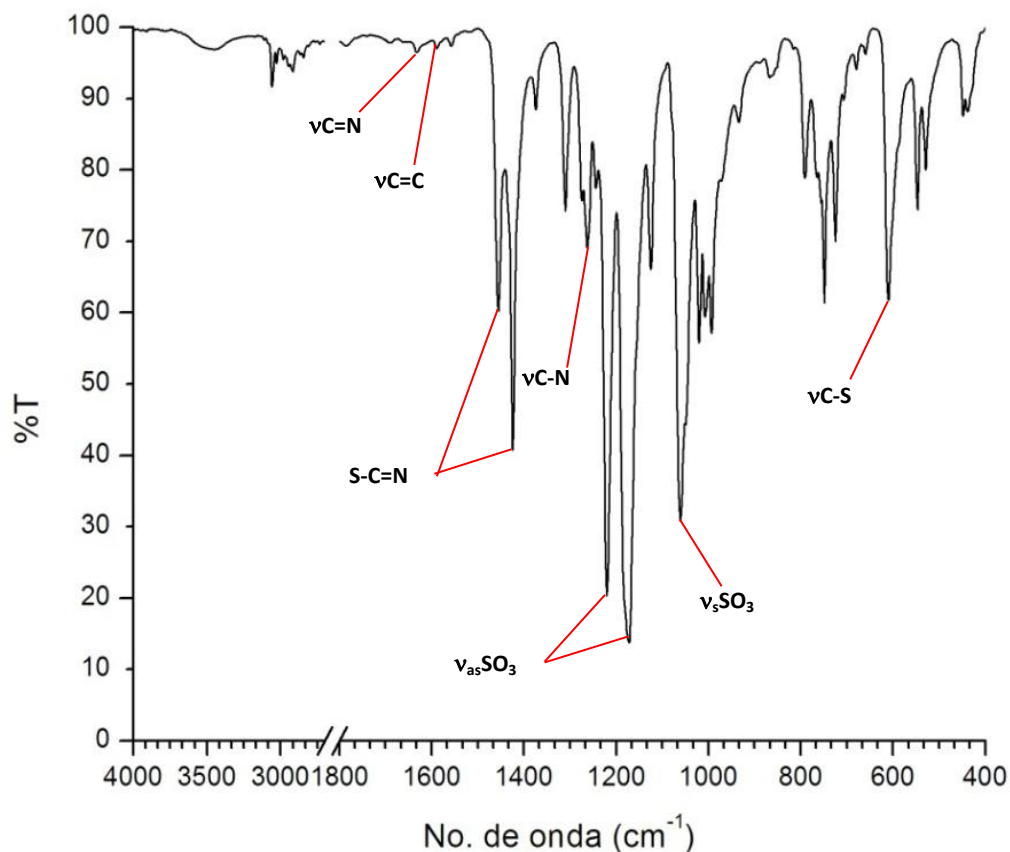


Figura 4.2. Espectro infrarrojo del ligante 2-prSO₃btz.

Se realizó también la determinación del espectro electrónico en sólido por la técnica de reflectancia difusa del ligante (figura 4.3), encontrando que presenta una banda de transición electrónica de $\pi \rightarrow \pi^*$ en 29537 cm^{-1} , dado que es una banda ancha puede quedar superpuesta con alguna banda de la transición electrónica d-d en los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación.

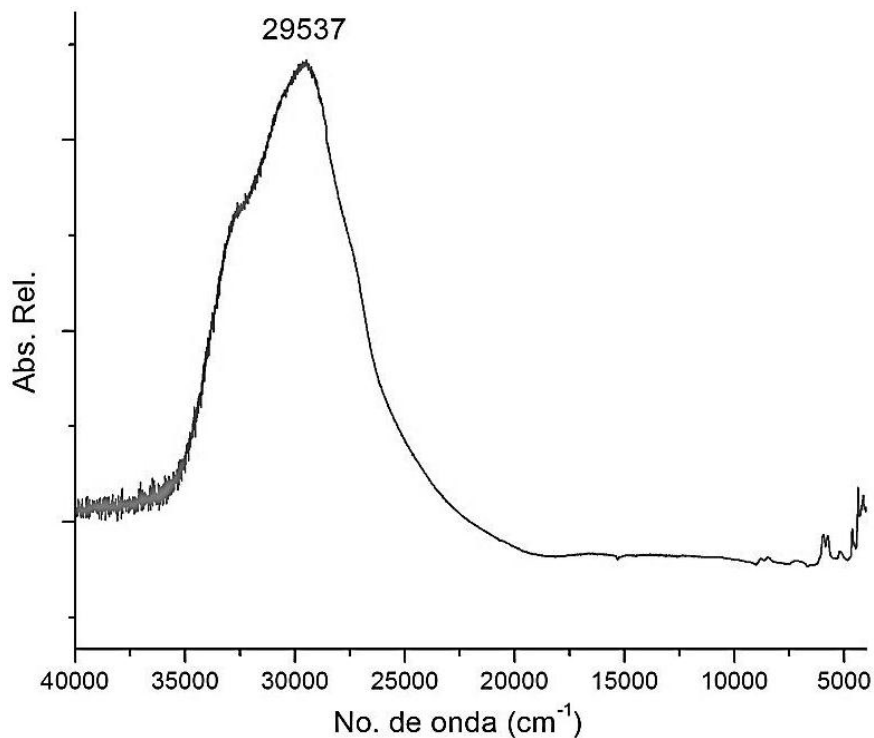
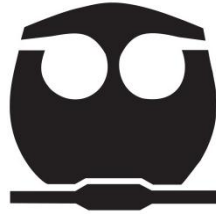


Figura 4.3. Espectro electrónico del ligante 2-prSO₃btz.

Pruebas de solubilidad:

Se probó la solubilidad del ligante en diferentes disolventes:

- Soluble: agua destilada, metanol, DMSO
- Insoluble: en: hexano, acetonitrilo, etanol, acetato de etilo, acetona, etilamina, alcohol isopropílico, heptano, THF, diclorometano, tetracloruro de carbono.



DESARROLLO EXPERIMENTAL



Reactivos

El ligante 3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propanosulfonato de sodio fue obtenido de Sigma – Aldrich, las sales metálicas utilizadas, así como los disolventes metanol y etanol, fueron obtenidos en J.T. Baker. Los disolventes son de pureza grado analítico, y el agua destilada, se obtuvo de un destilador estándar. No se realizó ningún tipo de purificación de las materias primas o de los disolventes utilizados.

Instrumentación

Los espectros infrarrojos fueron determinados en un espectrofotómetro FTIR/FTFIR *Spectrum 400*, por el método de reflectancia / ATR medio en un intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ con muestras sólidas.

Los análisis elementales se determinaron en un microanalizador Fison EA1108, utilizando acetanilida como patrón de referencia.

Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro de masas marca Thermo-Electron, modelo DFS (Double Focus Sector) con analizador másico de Doble sector (magnético y eléctrico, geometría inversa) por la técnica de FAB: Bombardeo con iones de cesio a una temperatura de cámara menor a 50°C por detección de iones positivos.

La difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini "A" a una temperatura de 130K , con radiación $\text{Mo-K}\alpha$. Las estructuras fueron resueltas utilizando el programa SHELXLS-97 (Sheldrick, 1997) y fueron refinadas con SHELXL-97. Los parámetros de colección de las estructuras de rayos X se encuentran presentadas en esta tesis en el Apéndice A.²⁴⁻³⁹



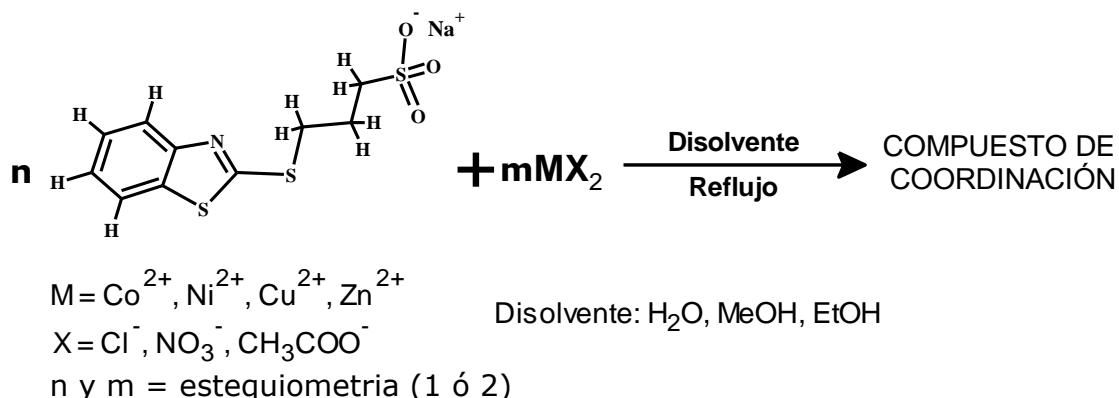
Los difractogramas de polvos fueron realizados en un equipo BRUKER D8 ADVANCE con una longitud de onda de $\text{Cu-K}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ con monocromador de germanio.

Los equipos mencionados arriba, se encuentran en la USAI, en la Facultad de Química de la UNAM.

Los espectros electrónicos se realizaron con muestras sólidas mediante la técnica de reflectancia difusa, en un espectrofotómetro CARY 5000 UV-Vis-NIR, en un intervalo de 250-2500 nm ($4000\text{-}40000 \text{ cm}^{-1}$). Este equipo se encuentra ubicado en el laboratorio 211 de Química Inorgánica, Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Método de síntesis de los compuestos de coordinación

Para la síntesis de los compuestos de coordinación se utilizó un método general como el que se ilustra en el esquema 5.1.



Esquema 5.1. Método general de síntesis de los compuestos de coordinación.



En algunas reacciones los tiempos de reacción fueron de 4 h y en otros de 24h a reflujo. Se realizó la síntesis de los compuestos de coordinación en estequiometrías 1:2, 1:1 y 2:1 (M:L). Los cristales obtenidos para la difracción de rayos X, se adquirieron después de redissolver los compuestos de coordinación $[Co(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O$, $NaNO_3$ y $[Ni(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O$, $NaNO_3$ en metanol

COMPUESTOS DE COBALTO(II)

$[Co(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (1)

Se pesaron 312mg (1.00 mmol) de ligante y 120 mg (0.51 mmol) de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ambos se disolvieron en 20 mL de MeOH, se pusieron en agitación hasta su completa disolución y se comenzó el reflujo, mismo que continuó durante 24h, al término de la reacción el disolvente se evaporó con calentamiento casi hasta sequedad, se dejó enfriar, para después filtrar el precipitado, el cual se lavó con EtOH frío. Rendimiento 91%. Análisis elemental, (calculado/experimental): %C: 34.84/34.99, %H: 3.80/3.92, %N: 4.07/4.29, %S: 27.77/27.76.

$[Co(2\text{-prSO}_3\text{btz})Cl(H_2O)_3]$ (2)

Se pesaron 158mg (0.51 mmol) de ligante y 125 mg (0.53 mmol) de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ambos se disolvieron en 20 mL de MeOH, se pusieron en agitación hasta su completa disolución y se comenzó un reflujo de 24h, al término de la reacción el disolvente se evaporó con calentamiento casi hasta sequedad, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró el precipitado, mismo que se lavó con EtOH frío. Rendimiento 86%.



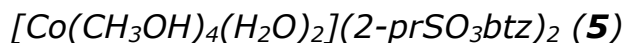
Análisis elemental, (calculado/experimental): %C: 27.53/27.79, %H: 3.69/3.62, %N: 3.21/3.26, %S: 22.00/18.76.

[Co(2-prSO₃btz)₂(H₂O)₂].4H₂O (3)

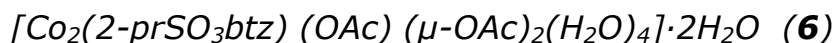
Se pesaron 316 mg (1.02 mmol) de ligante y 502 mg (2.12 mmol) de CoCl₂·6H₂O, los cuales se disolvieron en 20 mL de H₂O destilada con agitación magnética, se pusieron a reflujo durante 24h, pasado el tiempo de reflujo, se evaporó el disolvente casi en su totalidad, para después filtrar el precipitado formado, mismo que se lavó con porciones de 2mL de EtOH frío. Rendimiento: 84%. Análisis elemental: (calculado/experimental): %C: 32.15/32.29, %H: 4.32/4.34, %N: 4.18/3.77, %S: 25.55/25.87.

Na[Co(2-prSO₃btz)₂(NO₃)(H₂O)].6H₂O (4)

Se pesaron 312 mg (1.02 mmol) de ligante y 611 mg (2.10 mmol) de Co(NO₃)₂·6H₂O, los cuales se disolvieron en 20 mL de H₂O destilada con agitación magnética, se pusieron a reflujo durante 24 h, pasado el tiempo de reflujo, se evaporó el disolvente casi en su totalidad, para después filtrar el precipitado formado, mismo que se lavó con 5 porciones de 2 mL de EtOH frío. Rendimiento: 84%. Análisis elemental: (calculado/experimental): %C: 28.84/28.37, %H: 4.30/4.05, %N: 4.73/4.97, %S: 21.39/22.68.

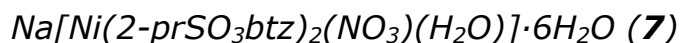


Una cantidad de 100 mg del compuesto **4** disolvió en 5 mL de metanol, de esta disolución se obtuvieron cristales de color rosa pálido, los cuales fueron adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal.

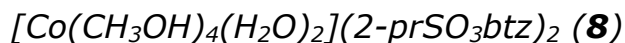


Se pesaron 315 mg (1.02 mmol) de ligante y 505 mg (2.03 mmol) de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, los cuales se disolvieron en 40 ml de H_2O destilada con agitación magnética, se pusieron a reflujo durante 24 h, pasado el tiempo de reflujo, se evaporó el disolvente casi en su totalidad, para después filtrar el precipitado formado, mismo que se lavó con 5 porciones de 2 mL de EtOH frío. Rendimiento: 84%. Análisis elemental: (calculado/experimental): %C: 27.77/27.79, %H: 3.27/4.51, %N: 2.07/2.03, %S: 9.80/10.91.

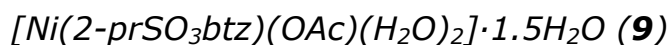
COMPUESTOS DE NÍQUEL(II)



Se pesaron 308 mg (1.00 mmol) de ligante y 588 mg (2.02 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los cuales se disolvieron en 20 mL de H_2O destilada con agitación magnética, se pusieron a reflujo durante 24 h, pasado el tiempo de reflujo, se evaporó el disolvente casi en su totalidad, para después filtrar el precipitado formado, mismo que se lavó con 5 porciones de 2 mL de EtOH frío. Rendimiento: 82%. Análisis elemental: (calculado/experimental): %C: 28.38/28.40, %H: 4.29/4.06, %N: 4.92/4.97, %S: 19.70/22.70.

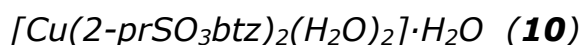


Una parte del compuesto **7** (100 mg) se disolvió en 5 mL de metanol, de esta disolución se obtuvieron cristales de color verde tenue, los cuales fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal.



Se pesaron 312 mg (1.00 mmol) de ligante y 597 mg (2.05 mmol) de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los cuales se disolvieron en 40 mL de H_2O destilada con agitación magnética, se pusieron a reflujo durante 24 h, pasado el tiempo de reflujo, se evaporó el disolvente casi en su totalidad, para después filtrar el precipitado formado, mismo que se lavó con 5 porciones de 2 mL de EtOH frío. Rendimiento: 75%. Análisis elemental: (calculado/experimental): %C: 30.45/30.71, %H: 3.84/4.29, %N: 3.25/2.98, %S: 20.62/20.50.

COMPUESTOS DE COBRE(II)



Se pesaron 309 mg (1.00 mmol) de ligante y 88 mg (0.52 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ambos se disolvieron en 20 mL de MeOH, se pusieron en agitación hasta su completa disolución y se comenzó el reflujo, mismo que continuó durante 24 h, al término de la reacción el disolvente se evaporó con calentamiento casi hasta sequedad, se dejó enfriar, para después filtrar el precipitado, el cual se lavó con EtOH frío. Rendimiento 92%. Análisis elemental, (calculado/experimental): %C: 34.63/34.53, %H: 3.78/3.64, %N: 4.04/4.11, %S: 27.68/26.53.



[Cu(2-prSO₃btz)Cl(H₂O)] (11)

Se pesaron 313 mg (1.00 mmol) de ligante y 173 mg (1.02 mmol) de CuCl₂·2H₂O ambos se disolvieron en 20 mL de MeOH, se pusieron en agitación hasta su completa disolución y se comenzó el reflujo, mismo que continuó durante 24 h, al término de la reacción el disolvente se evaporó con calentamiento casi hasta sequedad, se dejó enfriar, para después filtrar el precipitado, el cual se lavó con EtOH frío. Rendimiento 86%. Análisis elemental, (calculado/experimental): %C: 29.71/29.70, %H: 2.99/3.20, %N: 3.47/3.37, %S: 23.74/21.89.

COMPUESTO DE ZINC(II)

[Zn(2-prSO₃btz)Cl(H₂O)] (12)

Se pesaron 315 mg (1.01 mmol) de ligante y 143 mg (1.05 mmol) de ZnCl₂ ambos se disolvieron en 20 mL de MeOH, se pusieron en agitación hasta su completa disolución y se comenzó el reflujo, mismo que continuó durante 24 h, al término de la reacción el disolvente se evaporó con calentamiento casi hasta sequedad, se dejó enfriar, para después filtrar el precipitado, el cual se lavó con EtOH frío. Rendimiento 74%. Análisis elemental, (calculado/experimental): %C: 29.63/29.38, %H: 2.99/3.17, %N: 3.46/3.66, %S: 23.68/22.48.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN



A continuación se discuten los resultados de los análisis realizados a los compuestos de coordinación obtenidos, los análisis que se realizaron para caracterizar los compuestos de coordinación fueron, espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica, análisis elemental, espectrometría de masas y en algunos casos difracción de rayos X.

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE COBALTO(II)

Se obtuvieron 6 compuestos de coordinación de cobalto(II), los cuales se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas y espectrométricas. Algunos de los compuestos obtenidos son isoestructurales a pesar de que el método de síntesis fue distinto.

Análisis elemental

El análisis elemental confirma que las fórmulas mínimas propuestas, inicialmente en base a lo esperado por las estequiometrías de reacción utilizadas son adecuadas, ya que los valores experimentales obtenidos corresponden con los de los valores calculados. En la tabla 6.1 se enlistan los compuestos de coordinación que se obtuvieron en relación con sus análisis elementales.

**Tabla 6.1.** Análisis elementales de los compuestos de coordinación de cobalto(II).

No.	Compuesto	%C _{calc.} /	%H _{calc.} /	%N _{calc.} /	%S _{calc.} /
		%C _{exp.}	%H _{exp.}	%N _{exp.}	%S _{exp.}
1	$[Co(2-prSO_3btz)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	34.84/	3.80/	4.07/	27.77/
		34.99	3.92	4.29	27.76
2	$[Co(2-prSO_3btz)Cl(H_2O)_3]$	27.15/	3.69/	3.21/	22.00/
		27.79	3.62	3.26	18.76
3	$[Co(2-prSO_3btz)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$	32.15/	4.32/	4.18/	25.55/
		32.29	4.34	3.77	25.87
4	$Na[Co(2-prSO_3btz)_2(NO_3)(H_2O)] \cdot 6H_2O$	28.84/	4.30/	4.73/	21.39/
		28.37	4.05	4.97	22.68
6	$[Co_2(2-prSO_3btz)(ac)(\mu-ac)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	27.77/	3.27/	2.07/	9.80/
		27.79	4.51	2.03	13.91

Espectroscopía infrarroja

Se analizaron todos los compuestos de cobalto(II), obteniendo un espectro característico para los compuestos **1**, **3** y **4**, la figura 6.1 muestra este espectro, en donde se puede observar cómo cambian las bandas de vibración de los grupos principales en la molécula del ligante. Se observa una señal intensa asociada a la vibración $\nu_{C=N}$ y de las 2 bandas asociadas a la vibración $\nu_{as}(SO_3)$ que está presentes en el ligante sin coordinar, aparece sólo una de ellas en los compuestos de coordinación.

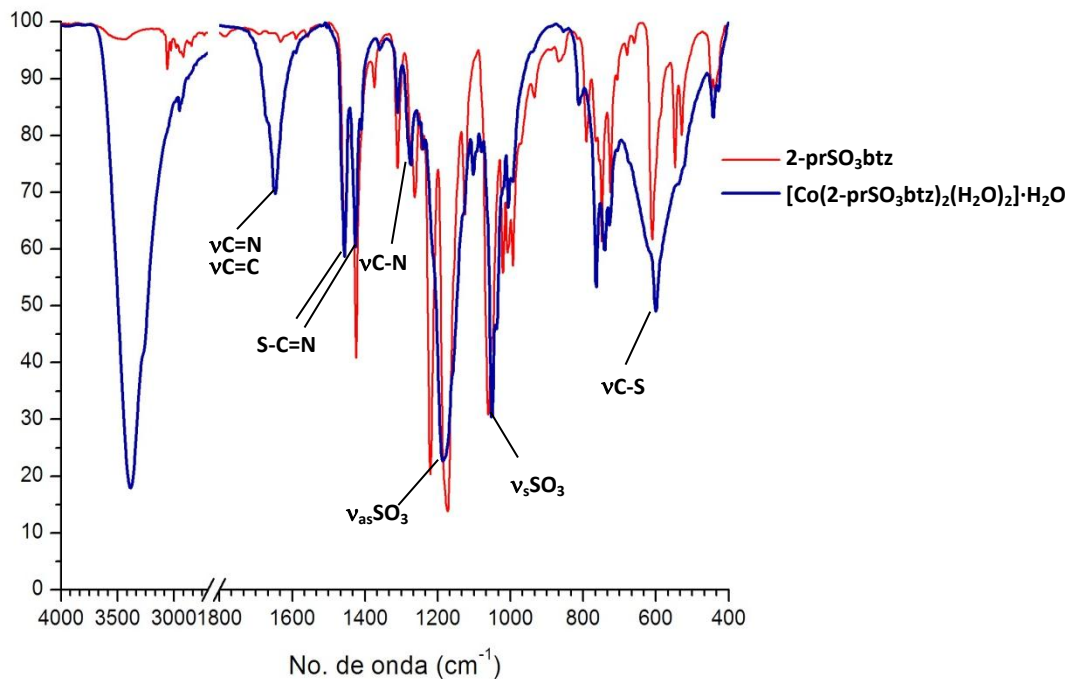


Figura 6.1. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-prSO}_3\text{btz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La tabla 6.2 muestra una comparación entre las señales, que se observan en el espectro infrarrojo de los compuestos de cobalto(II) y del ligante, claramente se observa el desplazamiento de las bandas de cada uno de los grupos de ligante y principalmente de los grupos susceptibles a coordinar al centro metálico de cobalto(II).



Tabla 6.2. Tabla comparativa de las vibraciones de los compuestos de cobalto(II) obtenidos y el ligante.

No.	Compuesto	Vibración (cm ⁻¹)				
		vC=N	vC-N	v(SO ₂) _{as}	v(SO ₂) _s	NO ₃
	2-prSO ₃ btz	1632	1263	1220, 1172	1062	-
1	[Co(2-prSO ₃ btz) ₂ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	1646	1274	1186	1052	-
2	[Co(2-prSO ₃ btz)Cl(H ₂ O) ₃]	1600	1290	1173	1040	-
3	[Co(2-prSO ₃ btz) ₂ (H ₂ O) ₂].4H ₂ O	1645	1273	1168	1048	-
4	Na[Co(2-prSO ₃ btz) ₂ (NO ₃)(H ₂ O)].6H ₂ O	1645	1273	1168	1048	1385
6	[Co ₂ (2-prSO ₃ btz)(OAc)(μ-OAc) ₂ (H ₂ O) ₄].2H ₂ O	-	1221	1178	1065	-
		CH ₃ OO ⁻ :		v(COO ⁻) _s 1554, 1532	v(COO ⁻) _{as} : 1435, 1383	

Como puede verse en la tabla 6.2, las señales de las vibraciones correspondientes a los enlaces que poseen átomos con pares electrónicos libres y por tanto que pueden coordinar al centro metálico, se ven desplazadas, lo que indica que en todos los casos existe una coordinación bidentada en forma de quelato.

Puede observarse que en los compuestos de coordinación una de las señales asociadas a la vibración $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ desaparece, lo que nos indica la coordinación del ligante por parte de su grupo $-\text{SO}_3$, ya que cuando el ligante se encuentra libre, existen tres posibles formas de vibración en este grupo, de las cuales dos están asociadas a la vibración asimétrica, cuando el grupo $-\text{SO}_3$ de ligante se encuentra coordinando al metal, sólo se observa una señal, correspondiente a la única forma posible de vibración asimétrica de este grupo en el ligante. Por otro lado la evidencia de que existe una coordinación por el nitrógeno imínico del ligante, es el desplazamiento de las señales asociadas a las vibraciones de los enlaces de este átomo, además del cambio en la intensidad de la banda de vibración $\nu\text{C}=\text{N}$ del ligante.



También se observó, como se muestra en la tabla 6.2, que el compuesto **4** presenta una banda que corresponde a la vibración del NO_3 de forma monodentada en 1385 cm^{-1} .

Analizando el compuesto **2**, al comparar su espectro infrarrojo con el del compuesto **1** (figura 6.2) se observan algunas diferencias estructurales, sin embargo las bandas características se mantienen en posiciones muy similares, indicando también que este compuesto se encuentra coordinado por el ligante de manera bidentada por su átomo de nitrógeno y el grupo sulfonato.

Por otro lado, en el espectro del compuesto **6** se observa un comportamiento muy diferente a los otros compuestos de coordinación de cobalto(II), en la figura 6.3, se hace una comparación entre los compuestos **5** y **1**, pueden observarse las bandas de vibración $\nu(\text{COO}^-)_{as}$ y $\nu(\text{COO}^-)_s$ correspondientes a los acetatos, en donde se presentan dos bandas de cada vibración, si se calcula la diferencia entre los pares de bandas $\nu(\text{COO}^-)_{as}$ y $\nu(\text{COO}^-)_s$ se tienen diferencias de 97cm^{-1} y 171cm^{-1} que corresponden respectivamente a la presencia de acetatos de tipo bidentado y de tipo puente. El análisis elemental revela la presencia de tres moléculas de acetato, de las cuales se propone que 2 actúan como puente y una como bidentada.

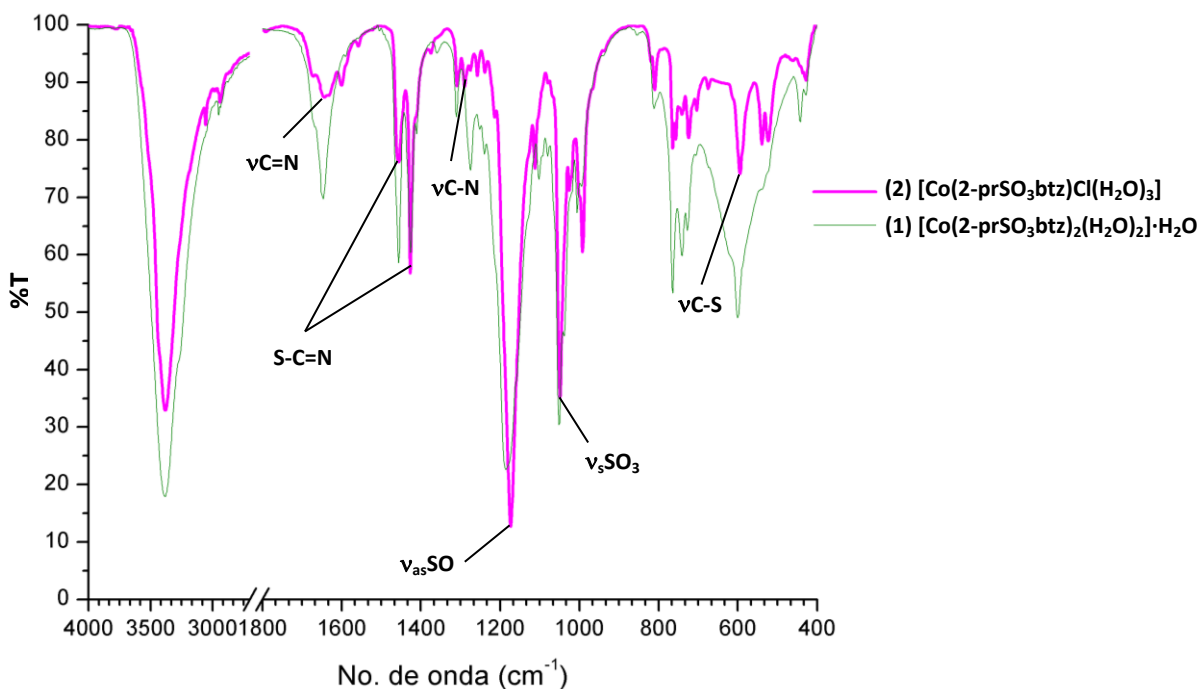


Figura 6.2 Espectro infrarrojo del compuesto **2** (mono quelato), comparado con el compuesto **1** (bisquelato).

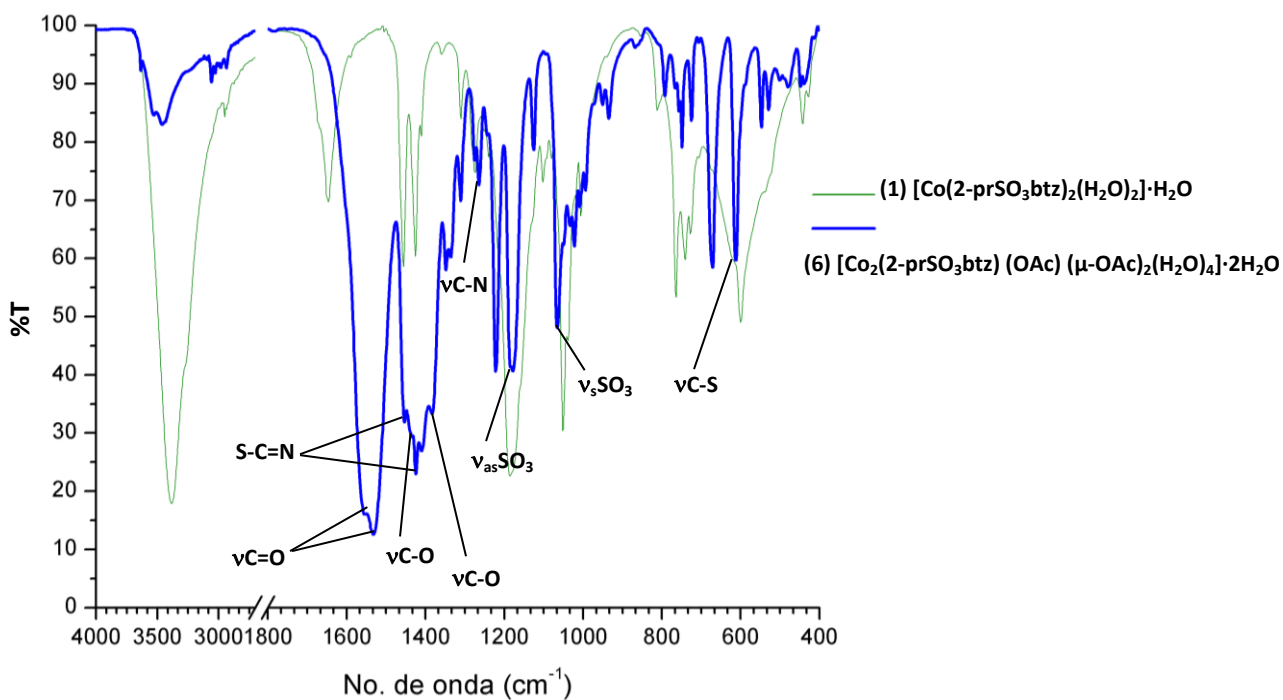


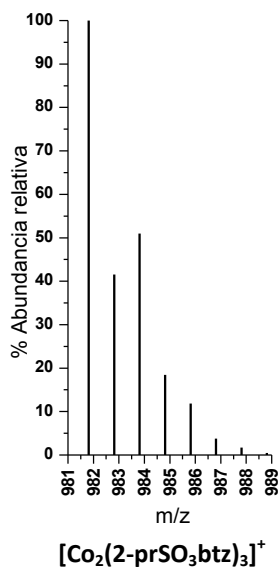
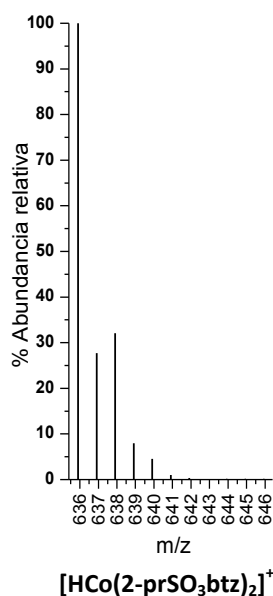
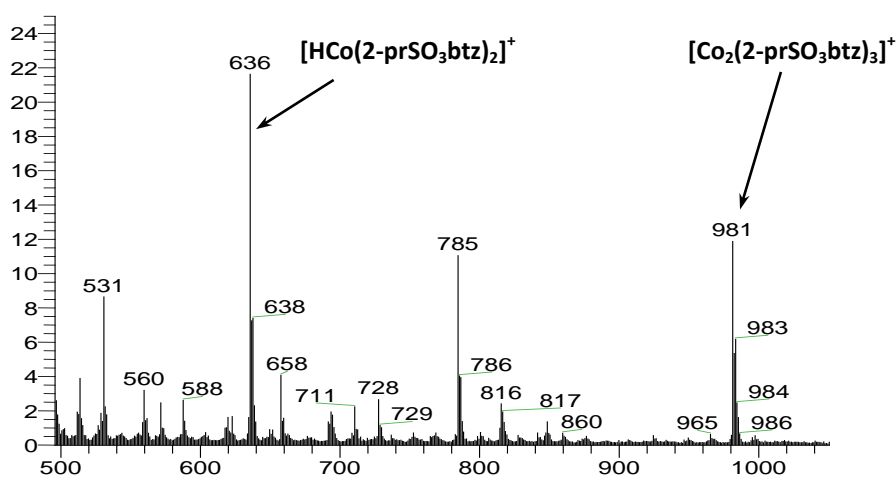
Figura 6.3. Espectro infrarrojo del compuesto **6**, comparado con el compuesto **1**.



Espectrometría de masas

Se analizaron los compuestos **1** y **3** por espectrometría de masas, en los espectros de masas de los compuestos se pueden observar los fragmentos correspondientes al metal con una y dos moléculas de ligante, que corresponden a una masa de 347 y 636 m/z respectivamente, los espectros se muestran en la figura 6.4, en ellos se indica los picos del espectro correspondientes a los fragmentos mencionados y la distribución isotópica de cada fragmento a la derecha.

OT5843_1 #1-4 RT: 0.00-0.82 AV: 4 NL: 1.81E7
T: + c FAB Full ms [49.50-2000.50]



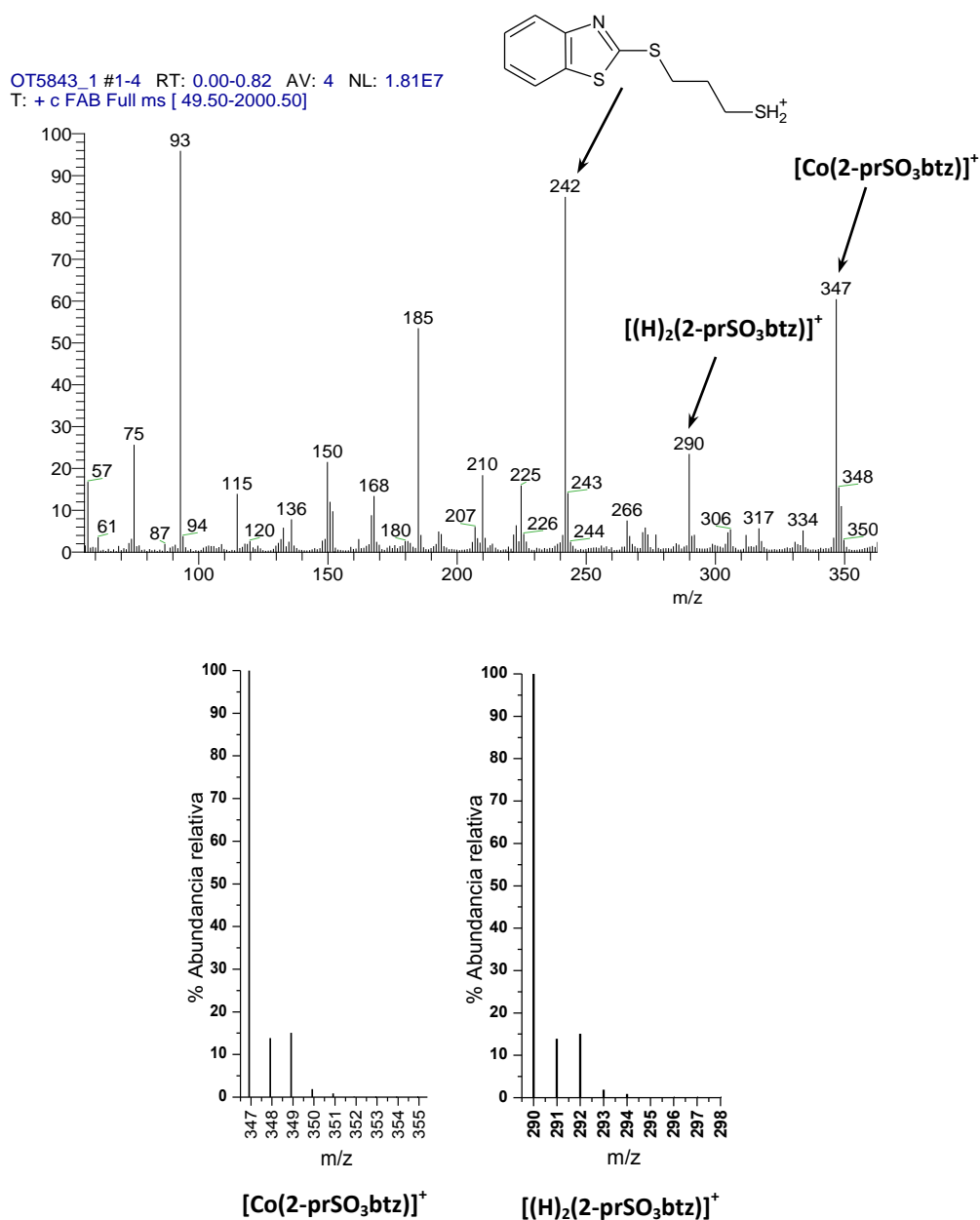


Figura 6.4. Espectro de masas del compuesto **3** $[\text{Co}(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Este análisis confirma la formación de los compuestos de coordinación, pues se pueden apreciar los fragmentos completos que corresponden a los ligandos coordinados al ión metálico, con una y dos moléculas de ligante y que la distribución isotópica modelada para los



fragmentos corresponde a la obtenida experimentalmente. En el compuesto **1**, al igual que en el **3**, se pueden apreciar los picos con abundancia relativa mayor correspondientes a los fragmentos del compuesto en 636 y 347 m/z equivalentes a una y dos moléculas de ligante coordinadas.

Espectroscopía electrónica

Esta técnica da información acerca de la geometría que presentan los metales en los compuestos de coordinación, los análisis realizados mostraron que todos los compuestos de coordinación de cobalto(II) tienen una geometría octaédrica²⁰, en la figura 6.4 se presenta el espectro electrónico del compuesto **1** que es similar al de los compuestos de coordinación de cobalto(II) **3** y **4**. En éste espectro se pueden ver las bandas de transición electrónica d-d que presenta el compuesto.

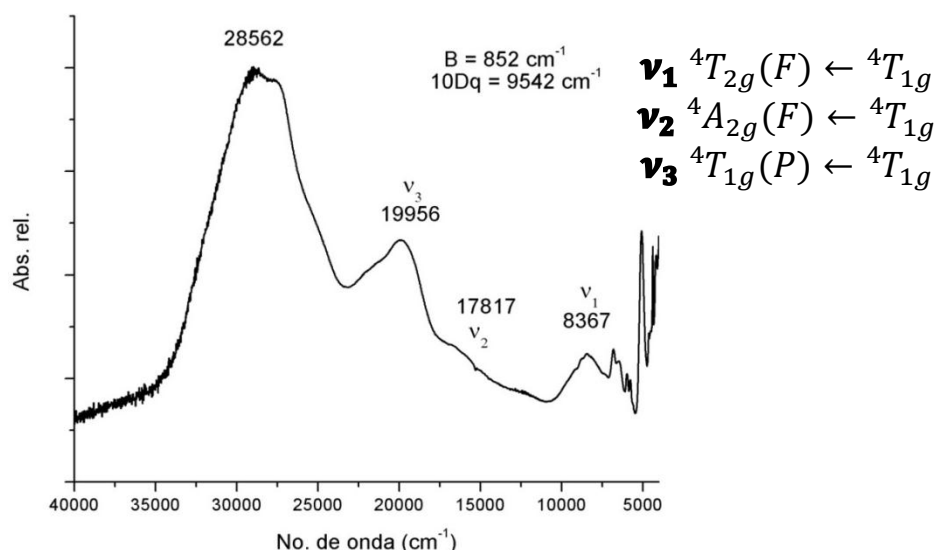


Figura 6.4. Espectro electrónico del compuesto (**1**) $[\text{Co}(\text{2-prSO}_3\text{btz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y las transiciones electrónicas con sus términos espectroscópicos.



La banda ν_2 , dado que se ve como un hombro y no está bien definida en los espectros electrónicos de los compuestos de cobalto(II), se calculó de acuerdo al método descrito en el artículo de Lever²¹.

Para calcular la banda ν_2 se necesita el cociente de las bandas definidas ν_3 y ν_1 de tal forma que para el espectro electrónico de la figura 6.4 se tiene:

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} = \frac{19956\text{cm}^{-1}}{8367\text{cm}^{-1}} = 2.39$$

Ubicando el resultado de dicho cociente en la ordenada de la gráfica de Tanabe Sugano para un átomo metálico con estado basal T (apéndice C) y extrapolando con la línea correspondiente a dicho cociente se encuentra el valor de Dq/B' , si a su vez es extrapolado este valor con las líneas de ν_3/ν_2 y ν_3/B' se tiene que:

$$\frac{Dq}{B'} = 1.12; \quad \frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.12 \quad \text{y} \quad \frac{\nu_3}{B'} = 23.42$$

Por lo que:

$$\nu_2 = \frac{\nu_3}{1.12} = \frac{19956\text{cm}^{-1}}{1.12} = 17817\text{cm}^{-1}$$

$$B = \frac{\nu_3}{23.42} = \frac{19956\text{cm}^{-1}}{23.42} = 852\text{cm}^{-1}$$

$$Dq = B \times 1.12 = (852\text{cm}^{-1}) \times (1.12) = 954.2\text{cm}^{-1}$$

Por lo tanto:

$$10Dq = 9542\text{cm}^{-1}.$$



En la tabla 6.3 se enlistan los compuestos de coordinación y los valores a los que se observan las bandas de sus respectivas transiciones electrónicas, puede notarse que en el caso del compuesto **2** las tres bandas de transición en el espectro aparecen desplazadas con respecto al resto de los compuestos y que además el **10Dq** es menor, esto debido a la diferencia en la esfera de coordinación del centro metálico por la presencia de cloruro.

Tabla 6.3. Muestra las bandas de transición electrónica d-d observadas en los espectros, en donde: $v_1 = {}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$; $v_2 = {}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$; $v_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$.

No.	Compuesto	v_1	v_2	v_3	B'	$10Dq$	$\mu_{\text{efec.}}$ (MB)
1	$[Co(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	8363	17896	19954	849	9422	5.19
2	$[Co(2\text{-prSO}_3\text{btz})Cl(H_2O)_3]$	8062	15962	19134	852	8515	4.16
3	$[Co(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$	8307	17881	19848	845	9510	4.60
4	$Na[Co(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(NO_3)(H_2O)] \cdot 6H_2O$	8367	17817	19956	852	9542	5.33
6	$[Co_2(2\text{-prSO}_3\text{btz}) (OAc)$ $(\mu\text{-OAc})_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	8209	17489	20463	892	9362	3.57

Al analizar el espectro electrónico del compuesto **6** (figura 6.5) que tiene acetatos, se puede notar que las bandas correspondientes a las transiciones d-d, se observan en posiciones correspondientes a una geometría octaédrica y que además presentan una mayor intensidad con respecto a las la banda de transición electrónica $\pi^* \leftarrow \pi$, al contrario de lo observado en espectro del compuesto **1**, esto debido a que el compuesto **6** posee una estructura dinuclear con puentes de acetato, la forma de este espectro ya se ha observado anteriormente en para compuestos puenteados por acetatos en trabajos anteriores a este en el grupo de trabajo.



Los momentos magnéticos de los compuestos de cobalto(II) se encuentran dentro del rango esperado para los compuestos de coordinación de Co^{2+} .¹

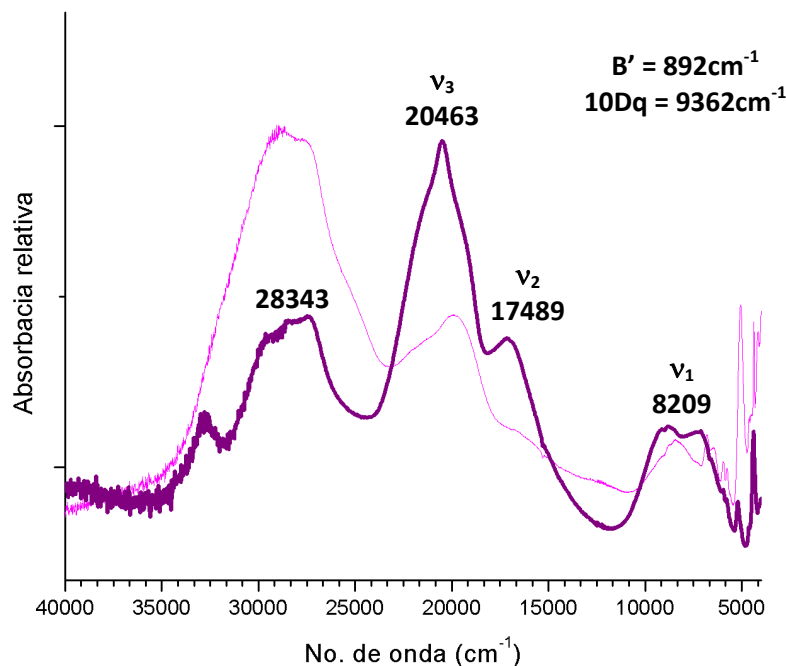


Figura 6.5. Espectro electrónico del compuesto **6** $[\text{Co}_2(2\text{-prSO}_3\text{btz})(\text{OAc})(\mu\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en morado, en rosa se presenta el compuesto **1** a manera de comparación.

En general analizando los resultados enlistados en la tabla 6.3 se observa que los compuestos de coordinación en donde participan más átomos donadores de nitrógeno presentan los valores de **10Dq** más altos seguidos por los que poseen más oxígenos donadores y al final, en orden decreciente se encuentra el que posee cloro como átomo ligado al centro metálico, con el **10q** más bajo.



Estructuras propuestas para los compuestos de cobalto(II)

En base a los resultados expuestos, se proponen 3 estructuras generales (figura 6.6), para los compuestos de coordinación de cobalto(II), que poseen una geometría octaédrica. En los compuestos **1**, **3** y **4** se propone la coordinación de dos moléculas de ligante en forma de quelato y 2 moléculas de agua para completar la esfera de coordinación octaédrica. El compuesto **2**, por otro lado, presenta una sola molécula de ligante coordinada de manera bidentada, así como un cloruro y tres moléculas de agua.

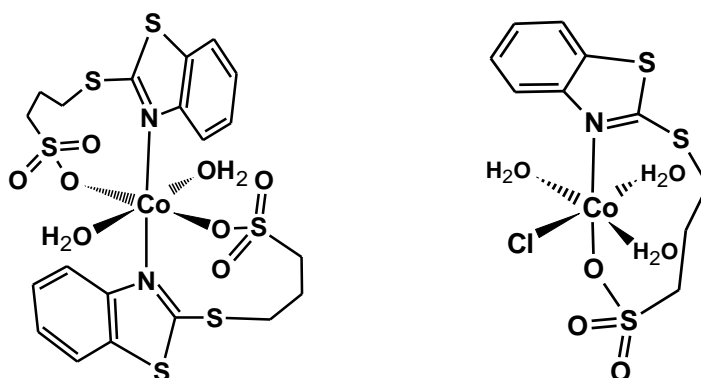


Figura 6.6. Estructuras de los compuestos de coordinación monoquelato y bisquelato de cobalto(II) con geometrías octaédricas.

En el caso del compuesto de coordinación $[\text{Co}_2(2\text{-prSO}_3\text{btz})(\text{OAc})(\mu\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6**) se propone una estructura dinuclear (figura 6.7) que posee dos centros de Co^{2+} octaédricos unidos entre sí por dos acetatos puente, a la vez que uno de los centros se encuentra coordinado de forma bidentada por una molécula de ligante y en otro centro por una molécula de acetato coordinado también de manera bidentada, dos moléculas de agua adicionales completan ambas esferas de coordinación.

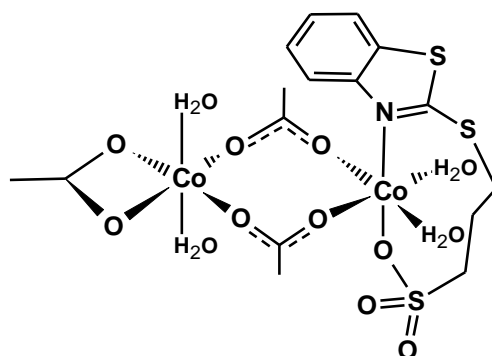


Figura 6.7. Estructura del compuesto $[\text{Co}_2(2\text{-prSO}_3\text{btz})(\text{OAc})(\mu\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**).

Cabe señalar que las estructuras se han propuesto de acuerdo a la caracterización espectroscópica y la isomería más probable.

Análisis por difracción de rayos X (polvos) del compuesto 4

$\text{Na}[\text{Co}(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Para determinar si el compuesto 4 se encontraba mezclado con nitrato de sodio como coproducto de la reacción o el nitrato estaba coordinado al centro metálico dejando la esfera de coordinación cargada y al Na^+ como contra-ión fuera de ésta, se realizó un análisis de difracción de rayos X en polvo del compuesto. El difractograma obtenido se comparó con el PDF (*Powder Data File*) correspondiente al nitrato de sodio (figura 6.8) y así se observó que los picos asociados a los planos de la estructura cristalina del nitrato de sodio compuesto no se encuentran presentes en el difractograma de compuesto 4, por lo que el nitrato de sodio no se encuentra coprecipitado en una mezcla con el compuesto de coordinación y al descartar esto se puede afirmar la alternativa de que el nitrato se encuentra dentro de la esfera de coordinación, dejando al Na^+ fuera de la misma haciendo de contra-ión.

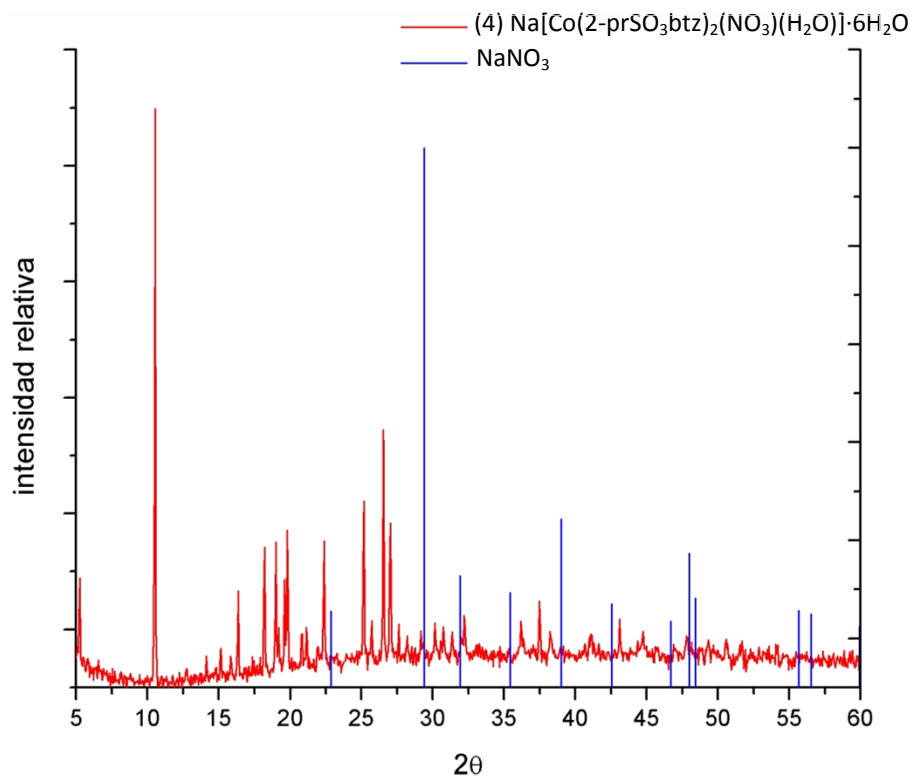


Figura 6.8. Difractograma del compuesto **4** (en rojo), en azul se muestran los picos correspondientes al nitrato de sodio.

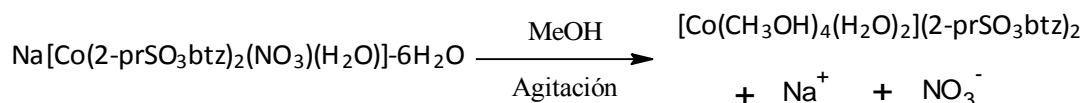
Análisis por difracción de rayos X (monocristal) del compuesto 5 **$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$**

El compuesto **4** con fórmula $\text{Na}[\text{Co}(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ originalmente sintetizado en disolvente acuoso, fue redissuelto en metanol y puesto en un recipiente para su evaporación lenta, de esta mezcla se obtuvieron cristales de color rosa pálido, lo cuales se analizaron por difracción de rayos X.

De la resolución y refinamiento de la estructura de rayos X se observó que al redissolver el compuesto, el metanol se coordina al átomo



de cobalto(II) en la posiciones ocupadas por el ligante, desplazándolo y formando un compuesto que posee una esfera de coordinación cargada positivamente, el ligante, originalmente coordinado pasa a comportarse como contraión, se obtiene así el compuesto $[Co(CH_3OH)_4(H_2O)_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**5**) (figura 6.10), en el esquema 6.1 se resume la reacción de sustitución que ocurre.



Esquema 6.1. Reacción de sustitución al disolver el compuesto 4 en MeOH.

Para comprobar el cambio presentado del compuesto **4** en su estructura cristalina, se realizó un análisis por refracción de rayos x en polvo de este compuesto, en la figura 6.9 se comparan los difractogramas de los compuestos **4** y **5**, en esta comparación se puede constatar este cambio estructural, ya que los picos de difracción de las dos especies se observan a valores distintos de 2θ y con diferentes intensidades, esto es, que los compuestos presentan patrones de difracción distintos, también se muestra en la misma figura el difractograma del ligante, en donde se puede observar el claro cambio en el patrón de difracción de los compuestos de coordinación formados con respecto al ligante.

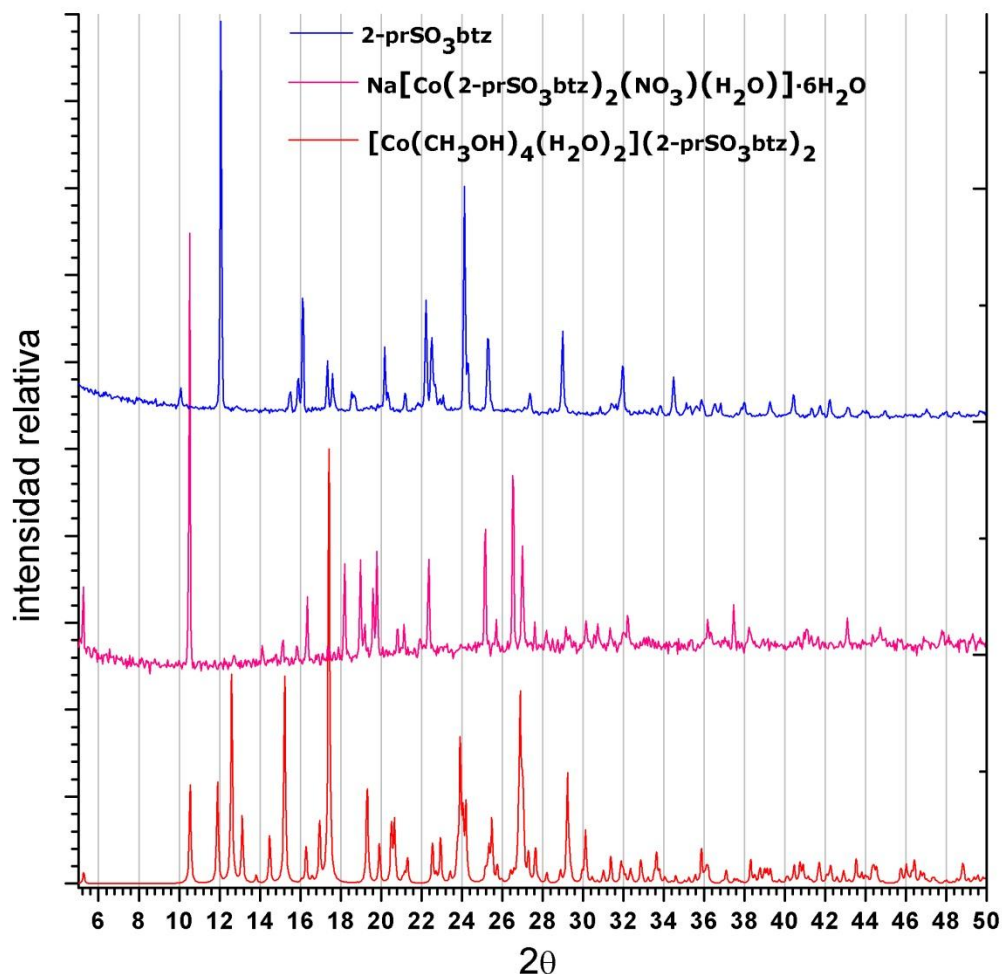


Figura 6.9 Difractogramas de los compuestos (de arriba hacia abajo) **2-prSO₃btz**, **4** obtenidos por DRX de polvos y **5** obtenido de los datos de DRX en monocristal.

El compuesto de coordinación obtenido por la disolución del compuesto **4** en MeOH se analizó por difracción de rayos X en monocristal, el cristal analizado es un prisma de color rosa pálido con dimensiones 0.2809 x 0.1492 x 0.1204 mm, con un sistema cristalino triclinico con un grupo espacial P -1.

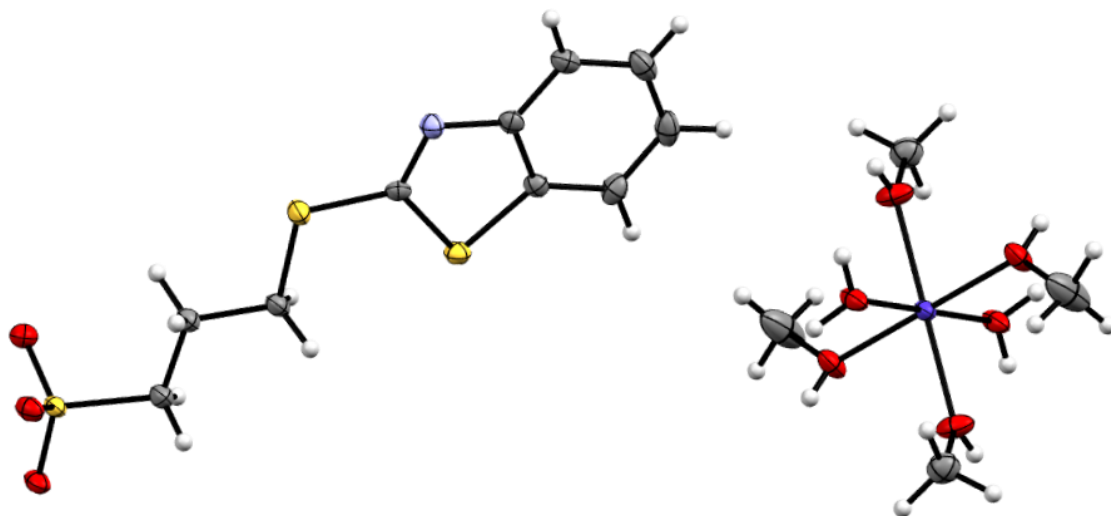


Figura 6.10. Estructura de rayos X del compuesto de coordinación generado $[Co(CH_3OH)_4(H_2O)_2] (2-prSO_3btz)_2$ (**5**)

La celda unitaria (figura 6.11) tiene las dimensiones (\AA): $a = 6.8627 (5)$, $b = 7.5786 (5)$ y $c = 16.8568 (9)$, con ángulos: $\alpha = 94.296 (5)$, $\beta = 93.076 (5)$ y $\gamma = 100.111 (6)$ y una $Z = 1$.

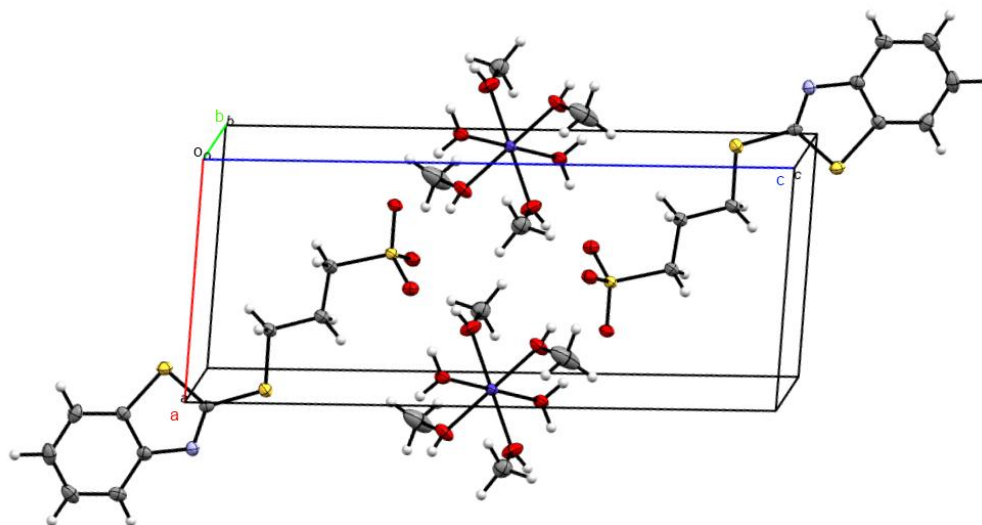


Figura 6.11. Celda unitaria del compuesto $(2-prSO_3btz)_2[Co(CH_3OH)_4(H_2O)_2]$.

En la estructura cristalina se presenta una interacción $H \cdots \pi$ entre los protones del carbono 12 de una molécula y el anillo aromático de



otra molécula vecina, estas moléculas se apilan entre sí una sobre otra de manera alternada, con una distancia H...centroide de 3.029 Å y un ángulo de 70.38° de desfase del protón del carbono 12 con respecto al centroide de la molécula vecina (figura 6.12).

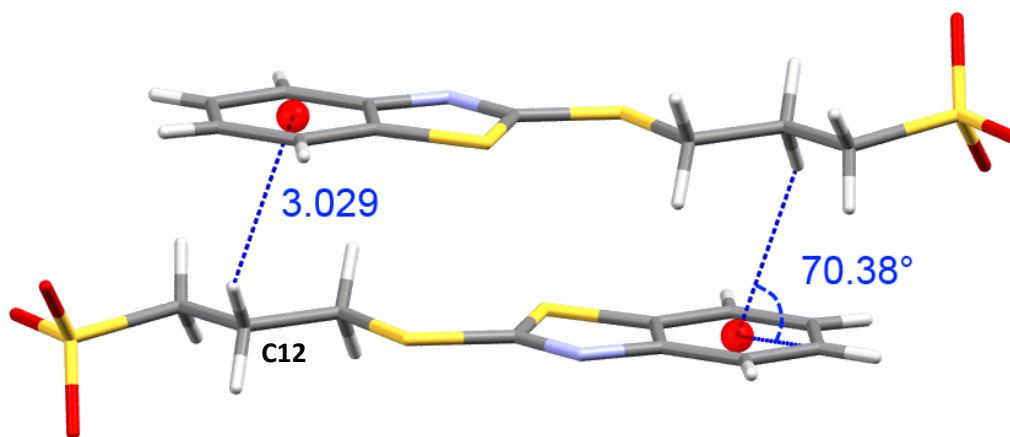


Figura 6.12. Interacciones por la que se apilan alternadamente las moléculas de ligante.

También se observan interacciones de puente de hidrógeno en los planos en los que se encuentran las moléculas de ligante, en la figura 6.13 se observan las interacciones por puente de hidrógeno entre el nitrógeno 3 del anillo heterocíclico de la molécula de ligante (**L**) y el protón del carbono 9 del anillo aromático de la molécula vecina de ligante (**C**), con distancias N...H de 2.663 Å, otro puente de hidrógeno observado es el que se encuentra entre el azufre unido a la posición 2 del heterociclo (**L**) y un protón del carbono 13 de la molécula "**D**" con una distancia S...H de 2.990 Å, este puente de hidrógeno se observa también entre la molécula "**L**" y la molécula "**A**", por último se pueden observar dos puentes de hidrógeno equidistantes entre las moléculas "**L**" y "**B**" que se presentan de mutuamente entre el protón del carbono 6 de una molécula y el átomo de oxígeno del grupo sulfonato de la otra molécula, con una distancia O...H de 2.464 Å.

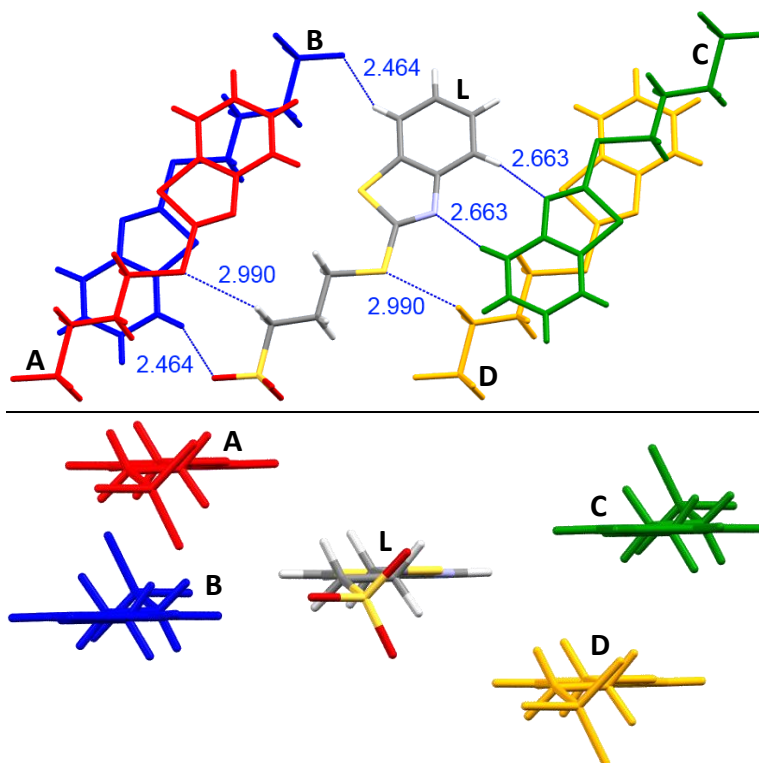


Figura 6.13. Interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno que se observan entre moléculas de ligante. Se han coloreado y etiquetado las moléculas adyacentes a la molécula central, para ayudar a explicar las interacciones que se presentan, de manera más simple y clara.

Por otro lado, se presentan interacciones de puente de hidrógeno entre los protones encontrados en las moléculas de disolvente H_2O y MeOH coordinadas al centro metálico (figura 6.14), con los oxígenos del sulfonato del ligante ($\text{O-H}\cdots\text{O-S}$) con distancias promedio de 1.9 \AA , haciendo notar que las distancias con protones pertenecientes a moléculas de agua son ligeramente más cortas que las que se observan con protones de moléculas de metanol. Se observa que hay un puente de hidrógeno bifurcado entre un S-O y los protones de dos moléculas de metanol coordinadas a dos diferentes centros metálicos de cobalto(II).

Es importante destacar que todos los protones involucrados en los puentes de hidrógeno analizados fueron encontrados durante el refinamiento de la estructura.

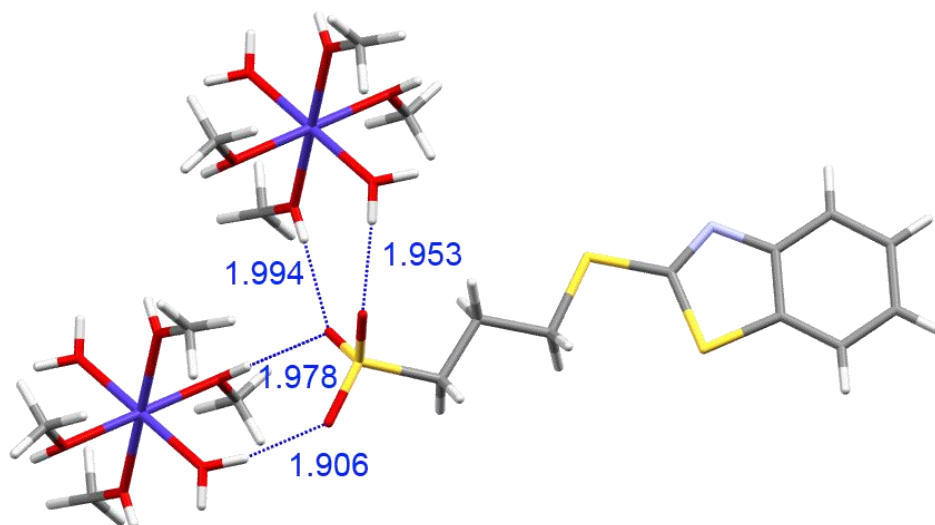


Figura 6.14. Interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno que se observan entre el ligante y las moléculas coordinadas a los centros metálicos cercanos.

La esfera de coordinación está compuesta por cuatro moléculas de MeOH y dos moléculas de agua coordinadas a un centro metálico de cobalto(II), con una carga neta de $2+$ $[Co(CH_3OH)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (figura 6.15), esta parte de la estructura de rayos X fue resuelta por simetría, en ésta molécula, todos los ligantes coordinados se encuentran a una distancia de aproximadamente 2.1 \AA con ángulos muy cercanos a 90° , lo que muestra una geometría octaédrica ligeramente distorsionada.

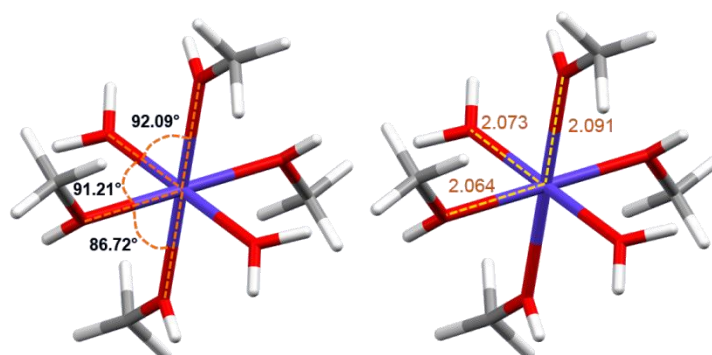


Figura 6.15. Ángulos y distancias que presenta la esfera de coordinación octaédrica en el compuesto $[Co(CH_3OH)_4(H_2O)_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**5**).



También se puede observar que en general la estructura presenta arreglos en capas hidrofóbicas e hidrofílicas de forma alternada (figura 6.16), en los ejes **a** y **b** este arreglo se da en forma de pilares hidrofílicos compuestos por esferas de coordinación cargadas $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ y capas hidrofóbicas compuestas por moléculas de $(2\text{-prSO}_3\text{btz})^-$ apiladas entre sí y direccionadas alternadamente con su parte cargada hacia los pilares hidrofílicos, esto con una relación estequiométrica 1:2 (M:L).

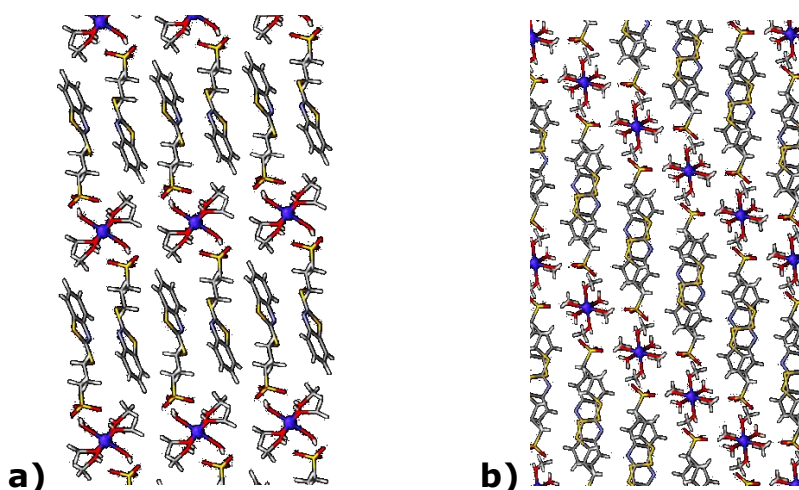


Figura 6.16. Arreglos cristalinos presentes en los ejes **a** y **b** de la estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**5**).

Mientras tanto en el eje **c** se observan capas delgadas con propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas (figura 6.17), en donde las capas hidrofílicas se componen por esferas de coordinación cargadas $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, situadas cada una, entre 2 capas de moléculas de ligante $(2\text{-prSO}_3\text{btz})^-$, así, las capas hidrofóbicas están compuestas por dos capas de moléculas de ligante separadas entre sí por un “espacio vacío” hacia el que se encuentran direccionados, los carbonos de las moléculas de MeOH coordinadas a los centro metálicos.

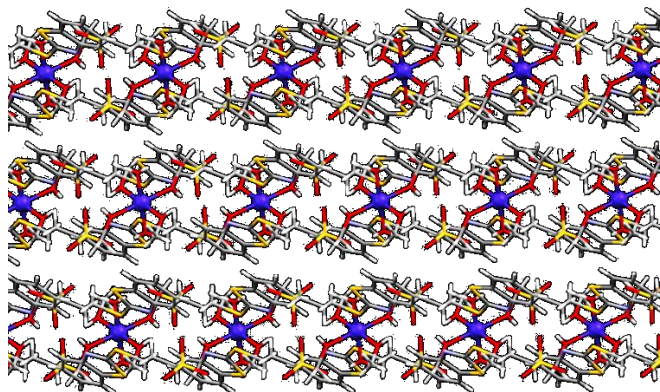


Figura 6.17. Arreglo cristalino que se puede observar desde el eje **c** de la estructura del compuesto $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**5**).

Además se pueden observar desde otras orientaciones, las capas hidrofílicas e hidrofóbicas en las que se arregla el compuesto, la figura 6.18 muestra estas orientaciones intermedias entre los ejes principales y cómo se acomodan las moléculas para dar lugar a la formación de estas capas.

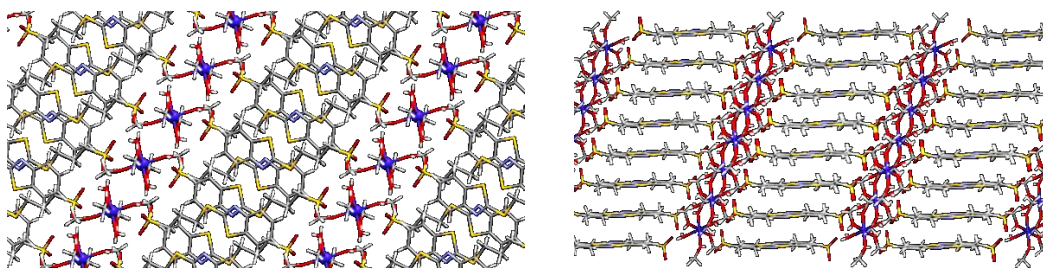


Figura 6.18. Vistas intermedias entre los ejes principales, en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**5**).

Se puede resumir el comportamiento que siguen los arreglos supramoleculares del compuesto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ por medio de un diagrama ilustrativo (figura 6.19), en donde se muestran en azul las zonas hidrofílicas en forma de planos y en morado las zonas hidrofóbicas en forma de pilares o cilindros, así mismo se muestra cómo están organizadas las moléculas en los planos y cilindros indicados.

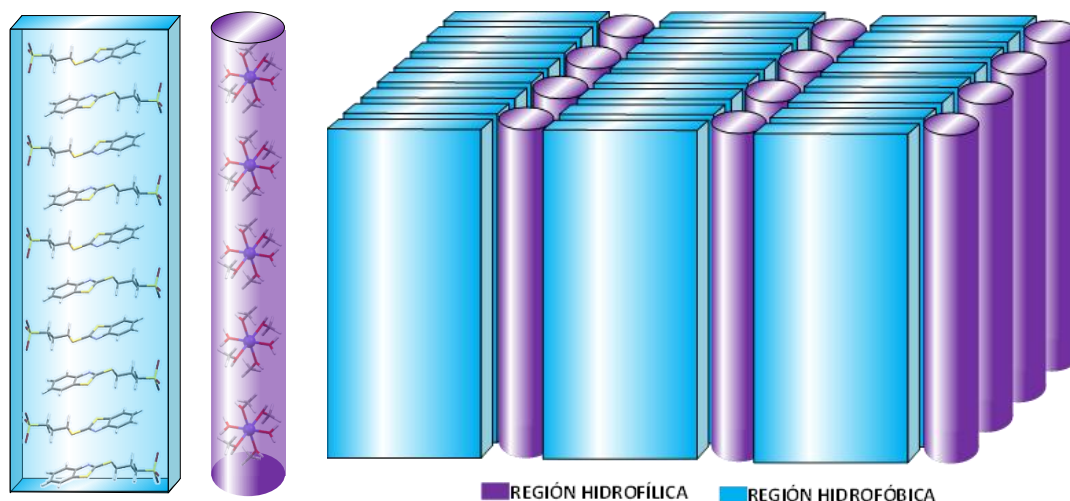


Figura 6.19. Diagrama que ilustra el acomodo que presenta la red cristalina del compuesto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**5**), en morado se muestran las regiones hidrofílicas y en azul las regiones hidrofóbicas en el arreglo supramolecular formado.

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE NÍQUEL(II)

Se obtuvieron 3 compuestos de coordinación. Estos compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica, análisis elemental, espectrometría de masas y difracción de rayos x cuando fue posible.

Análisis elemental

La tabla 6.4 muestra las fórmulas propuestas y sus análisis elementales, en donde se comparan los porcentajes de los elementos principales calculados con respecto a los valores experimentales.

Tabla 6.4. Análisis elementales de los compuestos de coordinación de níquel (II).

No.	Compuesto	%C _{calc.} /	%H _{calc.} /	%N _{calc.} /	%S _{calc.} /
		%C _{exp.}	%H _{exp.}	%N _{exp.}	%S _{exp.}
7	$\text{Na}[\text{Ni}(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28.38/	4.29/	4.92/	19.70/
		28.40	4.06	4.97	22.70
9	$[\text{Ni}(2\text{-prSO}_3\text{btz})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	30.45/	3.84/	3.25/	20.62/
		30.71	4.29	2.98	20.50



Espectroscopía infrarroja

Se realizaron los correspondientes estudios por espectroscopía infrarroja para determinar la forma en que se encuentra coordinado el ligante al centro metálico, encontrándose desplazamientos en las bandas de vibración que corresponden a los grupos principales del ligante, la tabla 6.5 muestra los datos de estos desplazamientos.

Tabla 6.5. Tabla comparativa de las vibraciones de los compuestos de níquel(II) obtenidos y el ligante.

No.	Compuesto	Vibración (cm ⁻¹)				
		vC=N	vC-N	v(SO ₃) _{as}	v(SO ₃) _s	NO ₃ ⁻
	2-prSO ₃ btz	1632	1263	1220, 1172	1062	-
7	Na[Ni(2-prSO ₃ btz) ₂ (NO ₃)(H ₂ O)]·6H ₂ O	1645	1273	1168	1048	1387
		-	1221	178	1065	-
9	[Ni(2-prSO ₃ btz)(OAc)(H ₂ O) ₂]·1.5H ₂ O	CH ₃ COO ⁻ :		v(COO ⁻) _s : 1557	v(COO ⁻) _{as} : 1447	

En la figura 6.20 se puede apreciar el espectro de los compuestos de coordinación de Ni²⁺ junto con el espectro infrarrojo del ligante a manera de comparación.

Es notorio en primer lugar que las bandas que se ven desplazadas corresponden a las vibraciones vC=N y vSO₃ (simétrica y asimétrica), también podemos observar que las de las dos bandas correspondientes a la vibración v_{as}(SO₃) que originalmente presenta el ligante, sólo se observa una en los compuestos de coordinación.

Estas dos observaciones indican que el ligante se encuentra coordinado al centro metálico en los compuestos **7** y **9** de manera bidentada, por medio del átomo de nitrógeno imínico y uno de los



átomos de oxígeno pertenecientes al grupo sulfonato, esto se propone, por el desplazamiento de las bandas asociadas vibraciones de los enlaces con dicho nitrógeno, y por otro lado, la coordinación del sulfonato se deduce al observarse una sola de las dos bandas originales de la vibración $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ del ligante, esto debido a que al estar coordinado se reducen o cambian los modos vibracionales de este grupo.

Otra observación que podemos realizar es la banda tan intensa que se observa en el espectro a valores alrededor de 3400cm^{-1} , esta banda bien definida nos indica la presencia de moléculas de agua de hidratación.

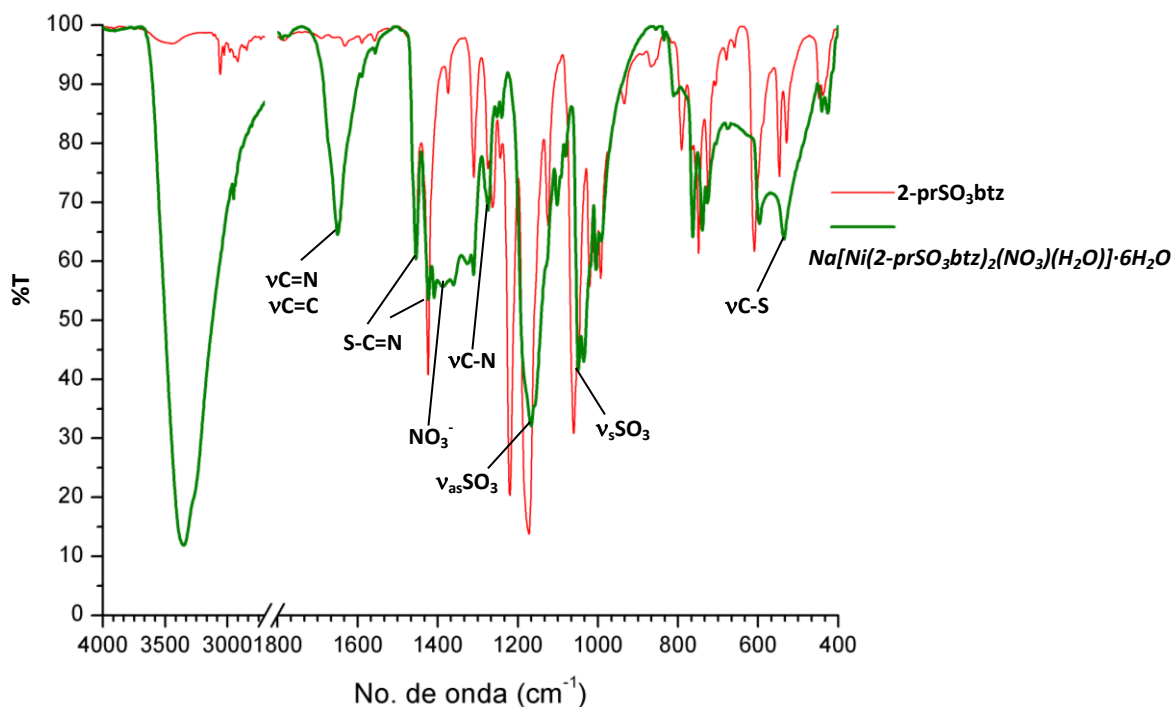


Figura 6.20 Espectro infrarrojo del compuesto **7**, comparado con el ligante.

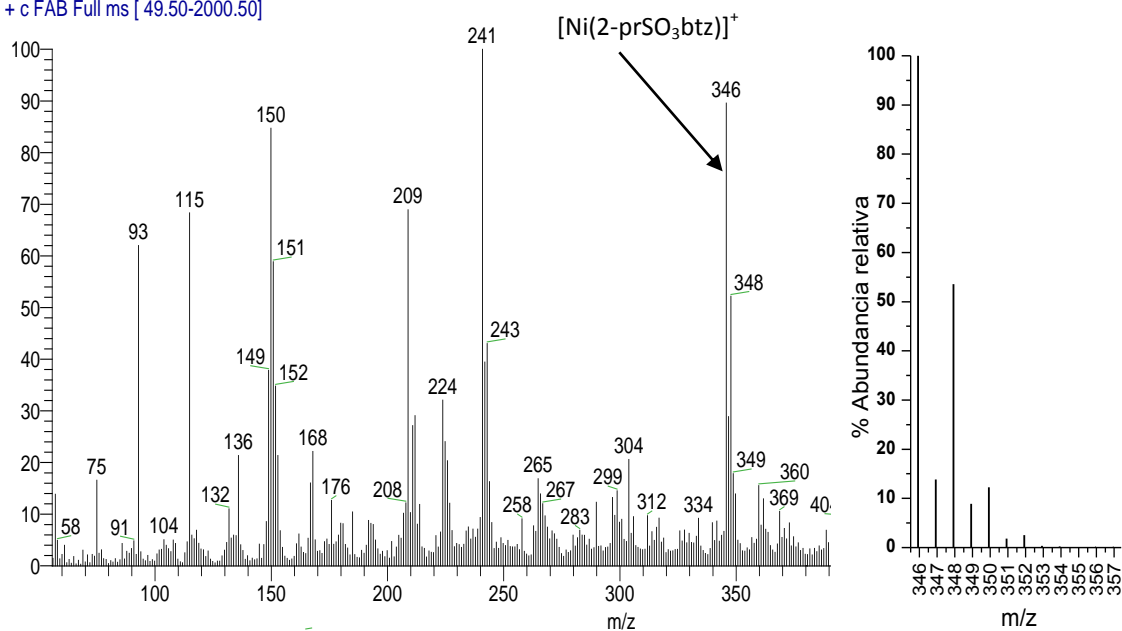


Espectrometría de masas

La figura 6.21 muestra el espectro de masas del compuesto **7**, en este espectro se pueden observar los fragmentos positivos correspondientes al compuesto con una y dos moléculas de ligante coordinadas, a un centro metálico de Ni^{2+} , estos fragmentos se encontraron en forma de $[\text{Ni}(2\text{-prSO}_3\text{btz})]^+$ y $[\text{HNi}(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2]^+$ con pesos moleculares de 346 y 635 m/z respectivamente.

Se pueden observar también a la derecha de los espectros, los modelados de distribución isotópica de los fragmentos señalados, mismos que corresponden con los patrones encontrados experimentalmente, lo que confirma la presencia de dichos fragmentos procedentes del compuesto de coordinación.

OT5839_1 #1-4 RT: 0.00-0.82 AV: 4 NL: 5.84E6
T: + c FAB Full ms [49.50-2000.50]





OT5839_1 #1-4 RT: 0.00-0.82 AV: 4 NL: 5.84E6
T: + c FAB Full ms [49.50-2000.50]

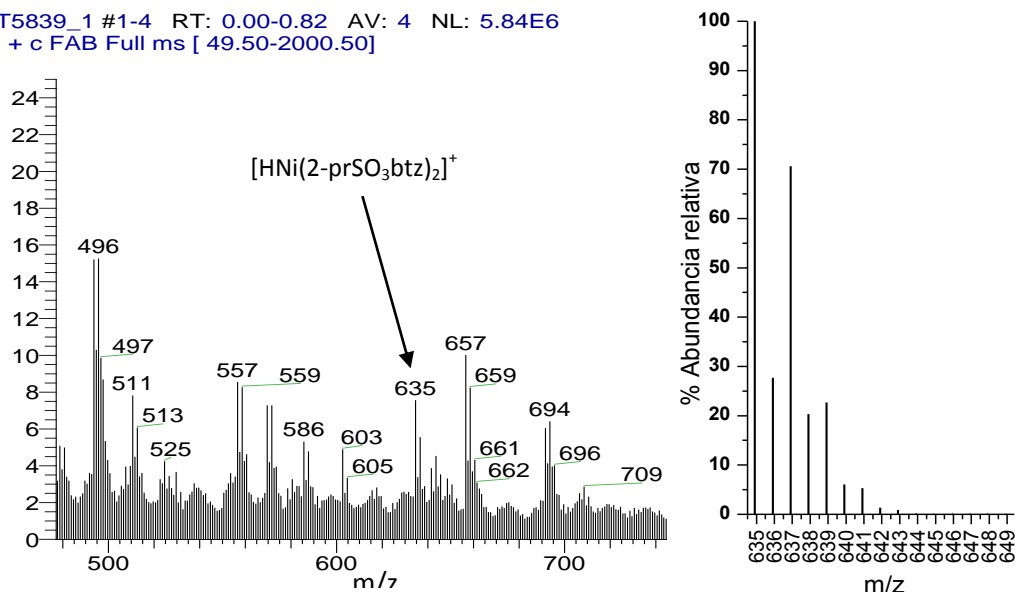


Figura 6.21 Espectro de masas del compuesto **7**, en donde pueden observarse los fragmentos positivos del compuesto con una y dos moléculas de ligante coordinadas al centro metálico.

Espectroscopía electrónica

Mediante esta técnica se obtuvo un espectro para los compuestos **7** y **9** (figura 6.22), en el que se pueden observar dos bandas bien definidas y una tercera en forma de hombro, estas bandas indican, por su posición a la que aparecen, que se trata de compuestos de coordinación de níquel(II) con geometría octaédrica.

En el espectro electrónico se pueden observar de manera definida las dos primeras bandas de transición electrónica correspondientes a un compuesto de coordinación de níquel(II) con geometría octaédrica, $v_1: {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ y $v_2: {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, mientras que se observa un hombro para la tercera banda v_3 que corresponde a la transición electrónica ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$, por lo que se calcularon los valores de estas bandas¹³.

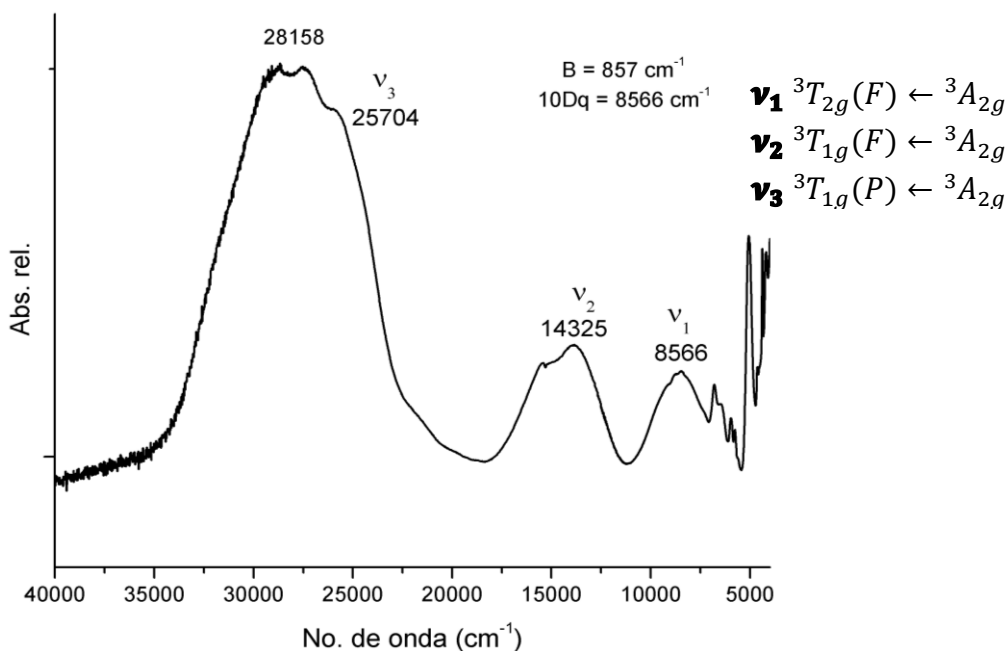


Figura 6.22. Espectro electrónico del compuesto (**7**) $[\text{Ni}(\text{2-prSO}_3\text{btz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y los términos espectroscópicos asociados a las transiciones que presenta el compuesto.

Para calcular la banda ν_3 , primero es necesario obtener el valor del cociente ν_2/ν_1 para poder extrapolarlo con el valor del cociente Dq/B' y a su vez con el cociente ν_3/B' de la gráfica de Tanabe Sugano para un compuesto de coordinación con estado basal A (apéndice C), para finalmente obtener la posición de la banda buscada con una sustitución simple. Así pues, para el caso del espectro mostrado en la figura 6.20, se tiene:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{14325\text{cm}^{-1}}{8566\text{cm}^{-1}} = 1.67$$

Ubicando el resultado de dicho cociente en la ordenada de la gráfica de Tanabe Sugano y extrapolando con las líneas de los cocientes Dq/B' y ν_3/B' se tiene que:

$$\frac{Dq}{B'} = 0.99 \quad \text{y} \quad \frac{\nu_3}{B'} = 29.99$$



Sabiendo que para un compuesto de níquel(II) con geometría octaédrica el valor de ν_1 el igual al del **10Dq** tenemos lo siguiente:

$$B' = \frac{Dq}{1.0} = \frac{856.6\text{cm}^{-1}}{1.0} = 857\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = B' \times 29.99 = (857\text{cm}^{-1}) \times (29.99) = 25701\text{cm}^{-1}$$

En la tabla 6.6 se enlistan los datos obtenidos de los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación de níquel(II) **7** y **9**: las bandas de transición d-d, el parámetro espectroscópico B' y los valores del 10Dq de estos compuestos.

Tabla 6.6 Bandas de transición electrónica d-d observadas en los espectros, en donde: $\nu_1: {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$; $\nu_2: {}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$; $\nu_3: {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$.

No.	Compuesto	ν_1	ν_2	ν_3	B'	10Dq	$\mu_{\text{efec.}}$ (MB)
7	$\text{Na}[\text{Ni}(\text{2-prSO}_3\text{btz})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8566	14325	25704	857	8566	-
9	$[\text{Ni}(\text{2-prSO}_3\text{btz})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	8920	14822	26065	939	8920	3.57

El momento magnético efectivo del compuesto **9** se encuentra dentro del rango esperado para un compuesto de Ni^{2+} con geometría octaédrica.¹

Estructuras propuestas para los compuestos de níquel(II)

De los resultados obtenidos a partir de las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos de níquel(II) que se obtuvieron, se puede concluir que los compuestos poseen geometría octaédrica, que el compuesto **7** es un compuesto bisquelato, con dos moléculas de agua



completando su esfera de coordinación. Por otro lado, la esfera de coordinación del compuesto **9**, se encuentra constituida por una molécula de ligante coordinada de manera bidentada, un acetato bidentado y coordinado en forma de quelato y dos moléculas de agua completando la geometría octaédrica (figura 6.23).

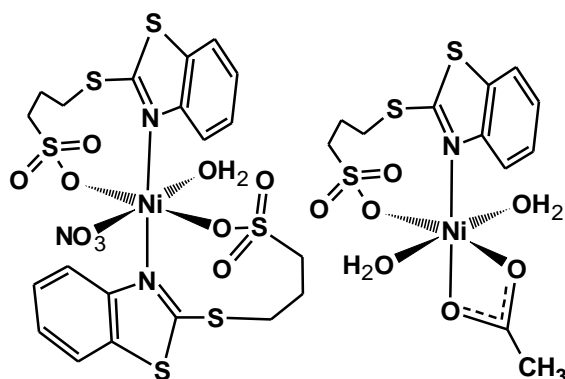


Figura 6.23 Estructuras de los compuestos de coordinación de níquel(II) **7** (izquierda) y **9** (derecha) con geometrías octaédricas.

Las estructuras mostradas en la figura 6.23, se propusieron en base a su caracterización espectroscópica y se proponen los isómeros que probablemente son los más estables estéricamente hablando.

Análisis por difracción de rayos X (polvos) del compuesto **7** **$\text{Na}[\text{Ni}(\text{2-prSO}_3\text{btz})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

De igual forma que con el compuesto de **4** de cobalto(II), para determinar si el compuesto **7** se encontraba mezclado con nitrato de sodio como coproducto de la reacción o si el ión nitrato estaba coordinado al centro metálico dejando la esfera de coordinación cargada y al Na^+ como contra-ión fuera de ésta, se realizó un análisis de difracción de rayos x en polvo de este compuesto. El difractograma



obtenido se comparó con el PDF (*Powder Data File*) correspondiente al nitrato de sodio (figura 6.24) y así se observó que los picos asociados a los planos de la estructura cristalina del nitrato de sodio compuesto no se encuentran presentes en el difractograma de compuesto **7**, por lo que se descarta que el nitrato de sodio se encuentre coprecipitado en una mezcla con el compuesto de coordinación y al descartar esto se puede afirmar la alternativa de que el nitrato se encuentra dentro de la esfera de coordinación, dejando al Na^+ fuera de la misma haciendo de contra-ión.

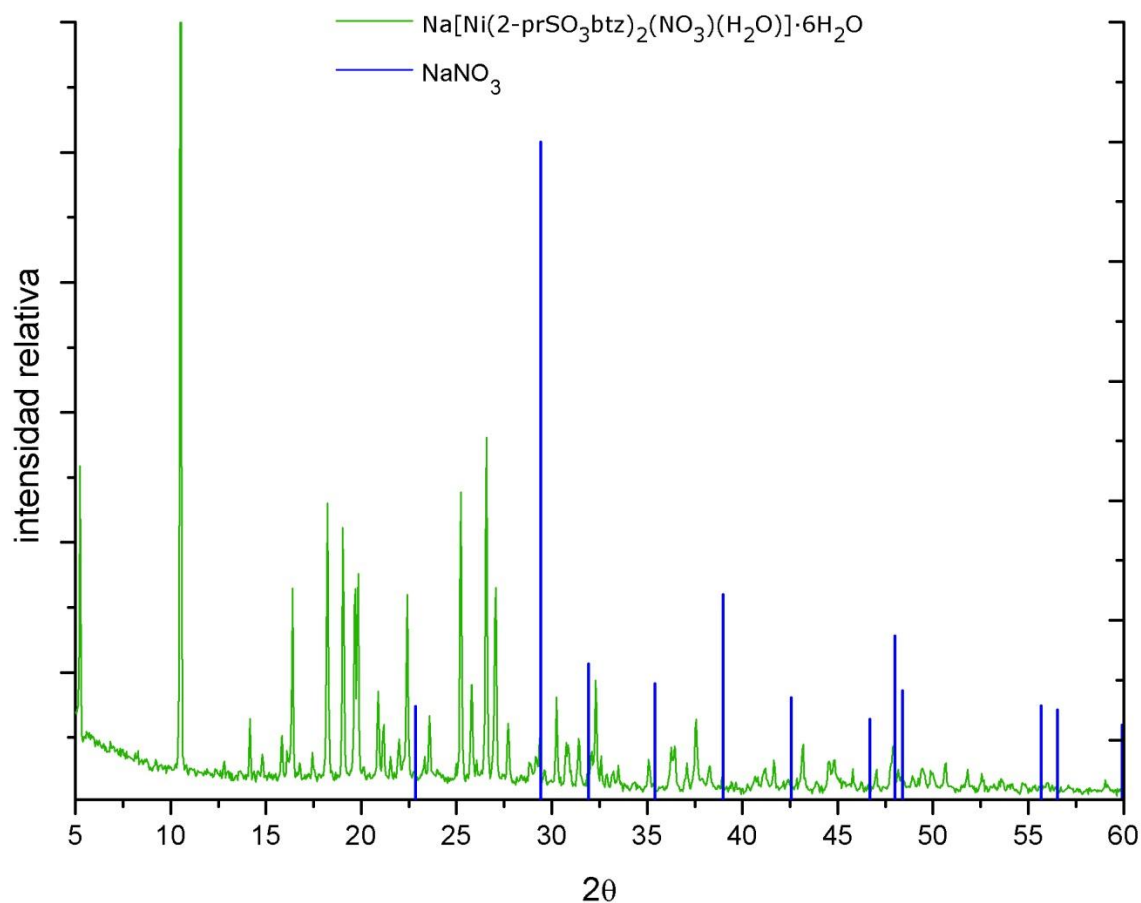
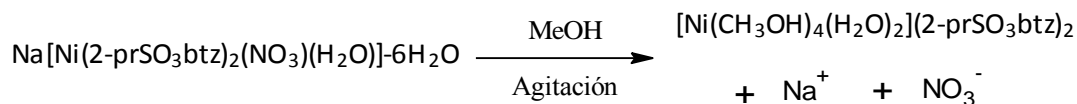


Figura 6.24 Difractograma del compuesto **7** (en verde), en azul se muestran los picos correspondientes al nitrato de sodio



Análisis por difracción de rayos X (monocristal) del compuesto **8** **$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$**

El compuesto **7** $\text{Na}[\text{Ni}(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se disolvió en metanol con el objetivo de obtener monocristales útiles para su análisis por difracción de rayos X, la disolución se colocó en refrigeración para su evaporación lenta, al cabo de una semana, se obtuvieron cristales de con un color verde tenue, los cuales se analizaron por difracción de rayos X, al resolver y refinar la estructura, se encontró que había ocurrido una reacción de sustitución, en donde las posiciones que ocupaban las moléculas de ligante coordinadas al centro metálico, fueron sustituidas por moléculas de disolvente de cristalización. El esquema 6.2, muestra de manera simple la reacción ocurrida en la disolución en metanol del compuesto **7** con lo que se obtuvo el compuesto (**8**) $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$.



Esquema 6.2. Reacción de sustitución al disolver el compuesto **7** en MeOH.

Para comprobar el cambio presentado en el esquema 6.2 del compuesto **7** en su estructura cristalina, se realizó un análisis por refracción de rayos x en polvo de este compuesto, en la figura 6.25 se comparan los difractogramas de los compuestos **7** y **8**, en esta comparación se puede constatar este cambio de configuración estructural, ya que los picos de difracción de las dos especies se observan a valores distintos de 2θ y con diferentes intensidades, esto



es, que los compuestos presentan patrones de difracción distintos, también se muestra en la misma figura el difractograma del ligante, en donde se puede observar el claro cambio en el patrón de difracción de los compuestos de coordinación formados con respecto al ligante.

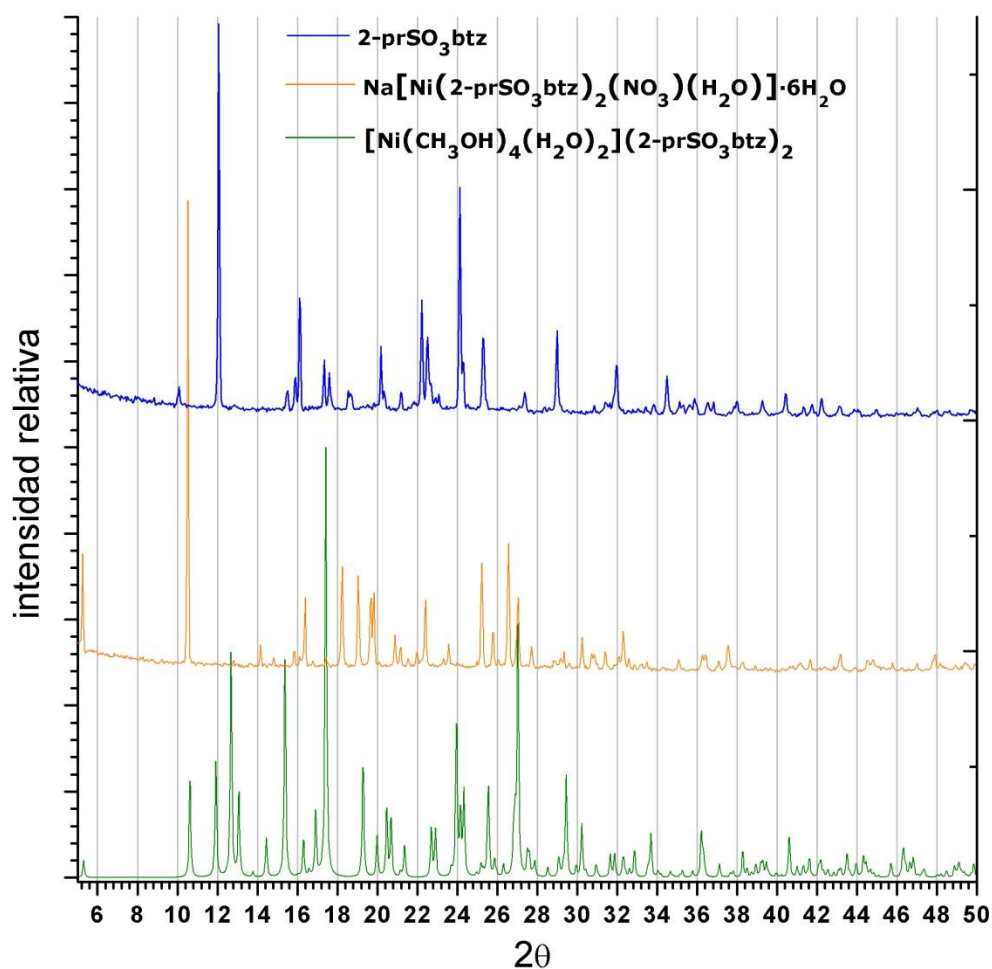


Figura 6.25 Difractogramas de los compuestos (de arriba hacia abajo) **2-prSO₃btz, 7** obtenidos por DRX de polvos y **8** obtenido de los datos de DRX en monocristal.

La estructura presentada en la figura 6.26 es un diagrama ORTEP de la estructura del compuesto obtenido según el esquema 6.2, a partir de la disolución en metanol del compuesto **7**.

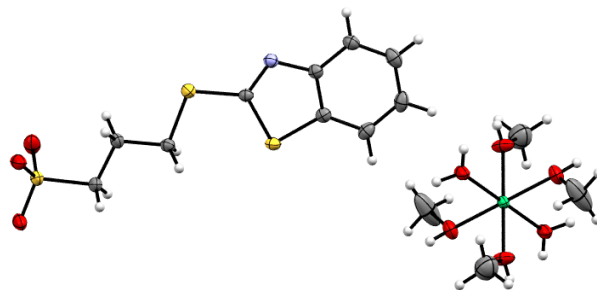


Figura 6.26 Diagrama Ortep de la estructura de rayos x del compuesto $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**8**).

Observando la estructura del compuesto **8** de níquel(II), se puede notar que la estructura de rayos X presenta el mismo arreglo y parámetros de celda que los del compuesto **5** de cobalto(II) analizado anteriormente, la figura 6.27 muestra la celda unitaria del compuesto de coordinación de níquel(II) $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**8**).

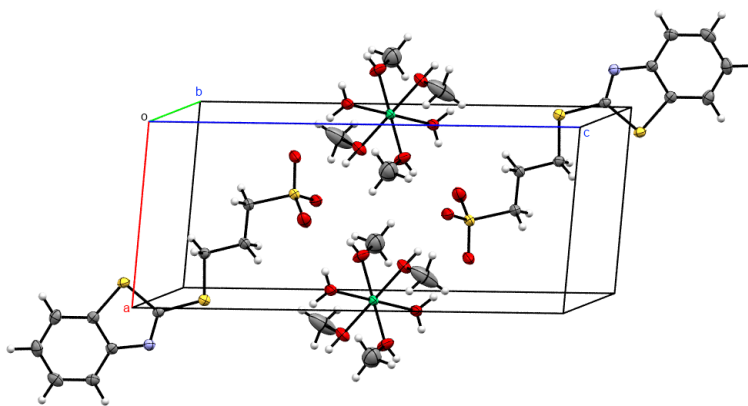


Figura 6.27 Celda unitaria del compuesto $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ (**8**).

Se encontró que ambas estructuras de rayos X, poseen las mismas características, en cuanto a los arreglos cristalinos e interacciones intermoleculares se refiere. De hecho las distancias intermoleculares son muy similares y no varían más allá de ± 0.05 Å. Así mismo los ángulos de los enlaces moleculares y de las interacciones



intermoleculares no superan una diferencia en $\pm 2^\circ$ entre una estructura y la otra.

En la tabla 6.7 se muestra una tabla comparativa de los parámetros cristalográficos básicos de ambas estructuras, en donde se observa que la variación entre estos parámetros es muy pequeña y que la estructura de cobalto(II) presenta una mejor resolución.

Tabla 6.7. Tabla comparativa entre las dos estructuras obtenidas mediante difracción de rayos x.

Compuesto:	[Co(CH₃OH)₄(H₂O)₂] (2-prSO₃btz)₂ (5)	[Ni(CH₃OH)₄(H₂O)₂] (2-prSO₃btz)₂ (8)
Fórmula mínima	C ₂₄ H ₃₀ Co N ₂ O ₁₂ S ₆	C ₂₄ H ₃₀ Ni N ₂ O ₁₂ S ₆
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo de simetría	P -1	P -1
a	6.8627(5)	6.8892(6)
b	7.5786(5)	7.5577(5)
c	16.8568(9)	16.7090(11)
α	94.296(5)	93.710(6)
β	93.076(5)	93.134(6)
γ	100.111(6)	100.140(6)
Z	2	2
R(%)	3.18	5.36



COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE COBRE(II)

Se sintetizaron dos compuestos de coordinación de cobre(II), siguiendo la metodología general ya mencionada, variando la estequiometría de la reacción, con lo que se pudieron obtener dos compuestos.

Análisis elemental

El análisis elemental confirmó que las fórmulas mínimas propuestas para los compuestos son correctas, la tabla 6.8 muestra los valores calculados comparados con los experimentales para el análisis elementales de los compuestos de cobre (II) obtenidos **10** y **11**.

Tabla 6.8. Análisis elementales de los compuestos de coordinación de cobre(II).

No.	Compuesto	%C _{calc.} /	%H _{calc.} /	%N _{calc.} /	%S _{calc.} /
		%C _{exp.}	%H _{exp.}	%N _{exp.}	%S _{exp.}
10	[Cu(2-prSO ₃ btz) ₂ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	34.63/	3.78/	4.04/	27.68/
		34.53	3.64	4.11	25.53
11	[Cu(2-prSO ₃ btz)Cl(H ₂ O)]	29.71/	2.99/	3.47/	23.74/
		29.70	3.20	3.37	21.89

Espectroscopía infrarroja

El estudio por espectroscopía infrarroja indica que el ligante se encuentra coordinado, por el grupo sulfonato cargado del ligante y por medio del átomo de nitrógeno del heterociclo, esto se deduce al observar el desplazamiento en las bandas de vibración de los enlaces pertenecientes a los átomos donadores mencionados, además, como en



los compuestos de cobalto(II) y níquel(II), se observa sólo una banda de vibración asimétrica del grupo sulfonato del ligante en lugar de las dos bandas que aparecen en el 2-prSO₃btz libre.

En la figura 6.28 se puede apreciar (en línea verde) el espectro característico de los compuestos de coordinación de cobre(II) obtenidos, junto con el espectro infrarrojo del ligante (en azul) a manera de comparación.

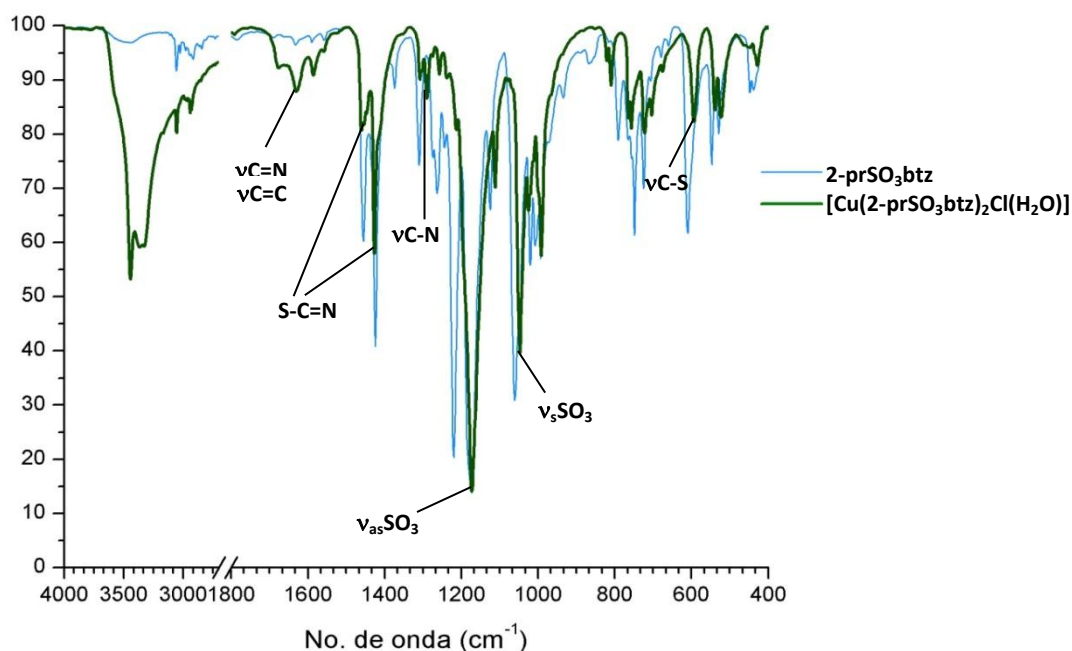


Figura 6.28 Espectro infrarrojo del compuesto **11**

La tabla 6.9 enlista todas las bandas de vibración principales que aparecen en los compuestos de coordinación **10** y **11** en esta tabla se puede ver el desplazamiento de las bandas vibracionales de los compuestos con respecto a las bandas del ligante.



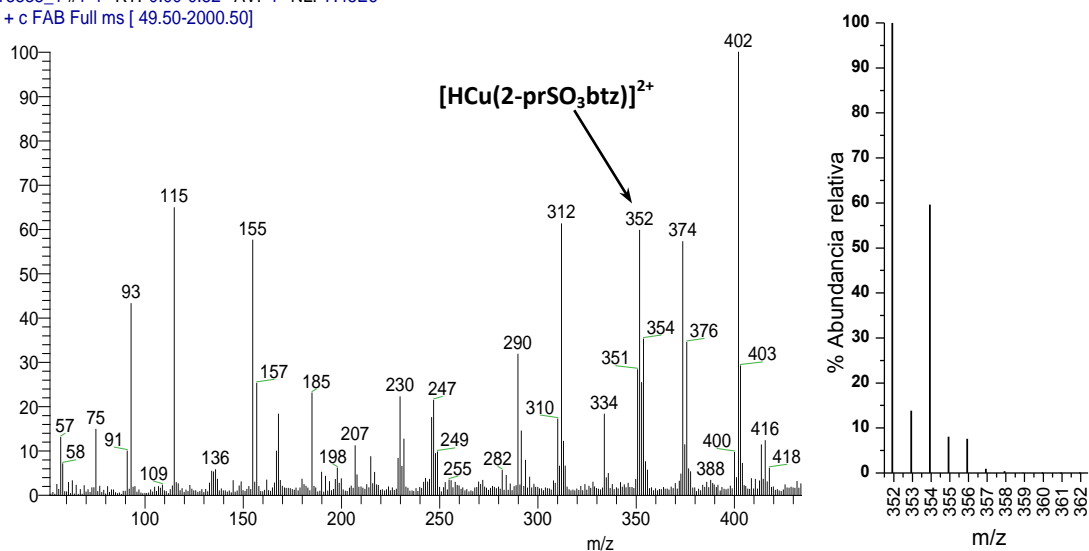
Tabla 6.9. Tabla comparativa de las vibraciones de los compuestos de cobre(II) obtenidos y el ligante

No.	Compuesto	Vibración (cm ⁻¹)			
		vC=N	vC-N	v(SO ₃) _{as}	v(SO ₃) _s
	2-prSO ₃ btz	1632	1263	1220, 1172	1062
10	[Cu(2-prSO ₃ btz) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O	1629	1289	1172	1048
11	[Cu(2-prSO ₃ btz)Cl(H ₂ O)]	1630	1289	1172	1047

Espectrometría de masas

Esta técnica nos aporta otra evidencia de la coordinación del ligante al centro metálico de cobre(II), ya que en el espectro de masas (figura 6.29), se observan los patrones isotópicos correspondientes a los fragmentos de centro metálico unido a una y dos moléculas de ligante, confirmándose así la presencia de esferas de coordinación con moléculas de ligante coordinadas.

OT5838_1 #1-4 RT: 0.00-0.82 AV: 4 NL: 7.45E6
T: + c FAB Full ms [49.50-2000.50]





OT5838_1 #1-4 RT: 0.00-0.82 AV: 4 NL: 7.45E6
T: + c FAB Full ms [49.50-2000.50]

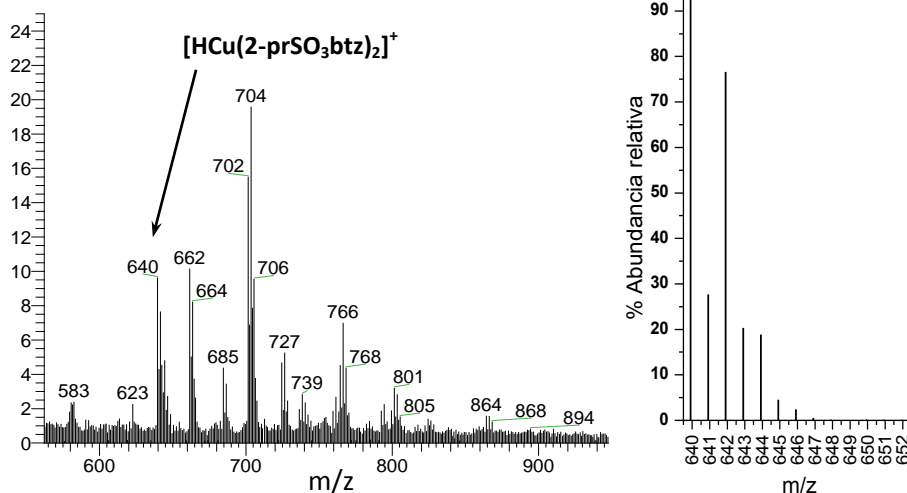


Figura 6.29 Espectro de masas del compuesto **10** en donde pueden observarse los fragmentos positivos del compuesto con una y dos moléculas de ligante coordinadas al centro metálico.

Los fragmentos correspondientes al ión metálico con una y dos moléculas de ligante tienen un peso de 352 y 640 m/z completados por algún protón que los hace fragmento positivos identificables, a la derecha de los espectros se muestran las distribuciones isotópicas de los fragmentos correspondientes, que confirman la identidad de los mismos.

Espectroscopía electrónica

Para conocer la geometría que presentan los compuestos de **10** y **11**, se realizó un análisis por espectroscopía electrónica, se obtuvieron los espectros electrónicos de los compuestos de cobre(II) (figura 6.30), en donde se observó que la única banda asociada a la transición d-d para un d^9 con geometrías tetraédrica u octaédrica, aparece en 17111cm^{-1} para el compuesto bisustituído y en 12100cm^{-1} para el compuesto monosustituído, de estos resultados se puede concluir que el



compuesto **10** tiene una geometría octaédrica, mientras que el compuesto **11** adquiere una geometría tetraédrica.

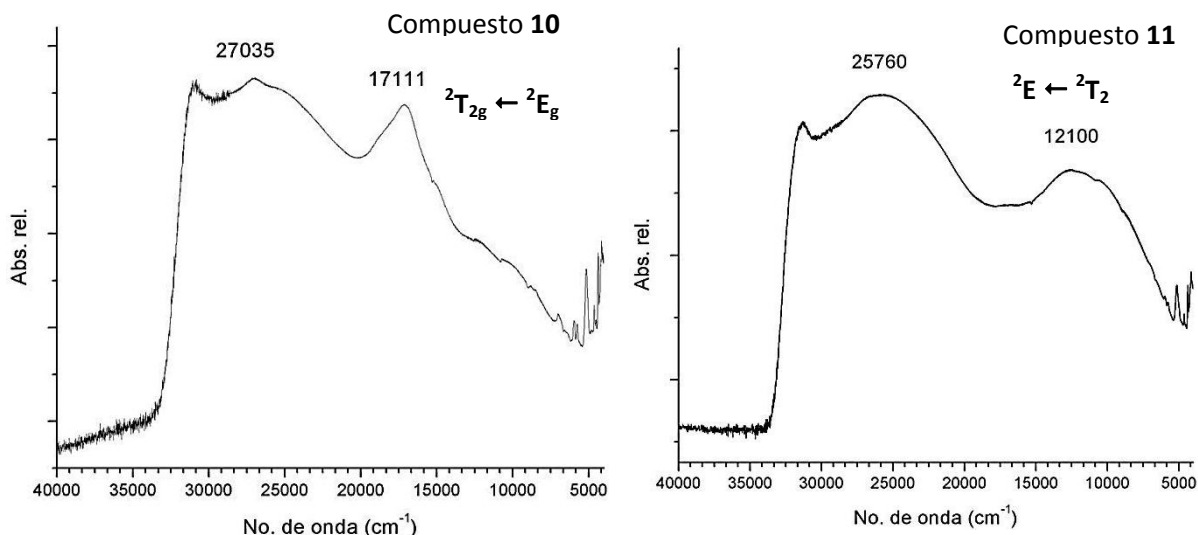


Figura 6.30 Espectro electrónico de los compuestos de cobre (II) **10** y **11**.

Los momentos magnéticos de los compuestos de cobre(II) **10** (1.89 MB) y **11** (3.4 MB) se encuentran dentro del intervalo esperado para los compuestos de coordinación de Cu^{2+} .¹

Estructuras propuestas para los compuestos de cobre(II)

Con la información obtenida de la caracterización de los compuestos de coordinación de cobre(II), se proponen las estructuras para los compuestos **10** y **11** que se ilustran en las representaciones mostradas de la figura 6.31.

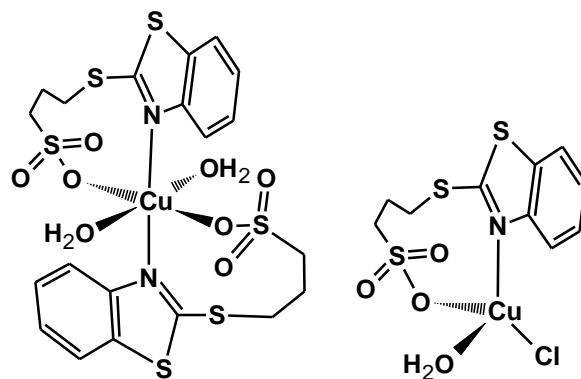


Figura 6.31 Estructura de los compuestos **10** (izquierda) y **11** (derecha).

La esfera de coordinación del compuesto **10** presenta dos moléculas de ligantes coordinadas quelatando al centro metálico de manera bidentada y dos moléculas de agua completando la esfera de coordinación octaédrica, mientras que el compuesto **11** se encuentra formado por una molécula de ligante quelatando al centro metálico de cobre(II), un anión cloruro y una molécula de agua completando la geometría tetraédrica.

Para la estructura propuesta del compuesto octaédrico de cobre(II) se dibujó el isómero que probablemente es el más estable en cuanto a impedimento estérico se refiere.

COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE ZINC(II)

Se obtuvo un compuesto de zinc(II), el cual fue caracterizado, por diferentes métodos de análisis espectroscópico, encontrándose que el compuesto de coordinación obtenido se compone de una molécula de ligante y un ión cloruro.



Análisis elemental

Se realizó un análisis elemental al compuesto de coordinación de zinc(II), el cual concuerda con los datos calculados para la fórmula mínima propuesta (tabla 6.10).

Tabla 6.10. Análisis elemental del compuesto de coordinación de zinc(II).

No.	Compuesto	%C _{calc.} /	%H _{calc.} /	%N _{calc.} /	%S _{calc.} /
		%C _{exp.}	%H _{exp.}	%N _{exp.}	%S _{exp.}
12	[Zn(2-prSO ₃ btz)Cl(H ₂ O)]	29.63/	2.99/	3.46/	23.68/
		29.38	3.17	3.66	22.48

Espectroscopía infrarroja

En el espectro infrarrojo del compuesto de zinc(II) (figura 6.32) puede verse como las bandas principales se desplazan con respecto al ligante solo, así como cambios apreciables en alguna banda o conjuntos de bandas.

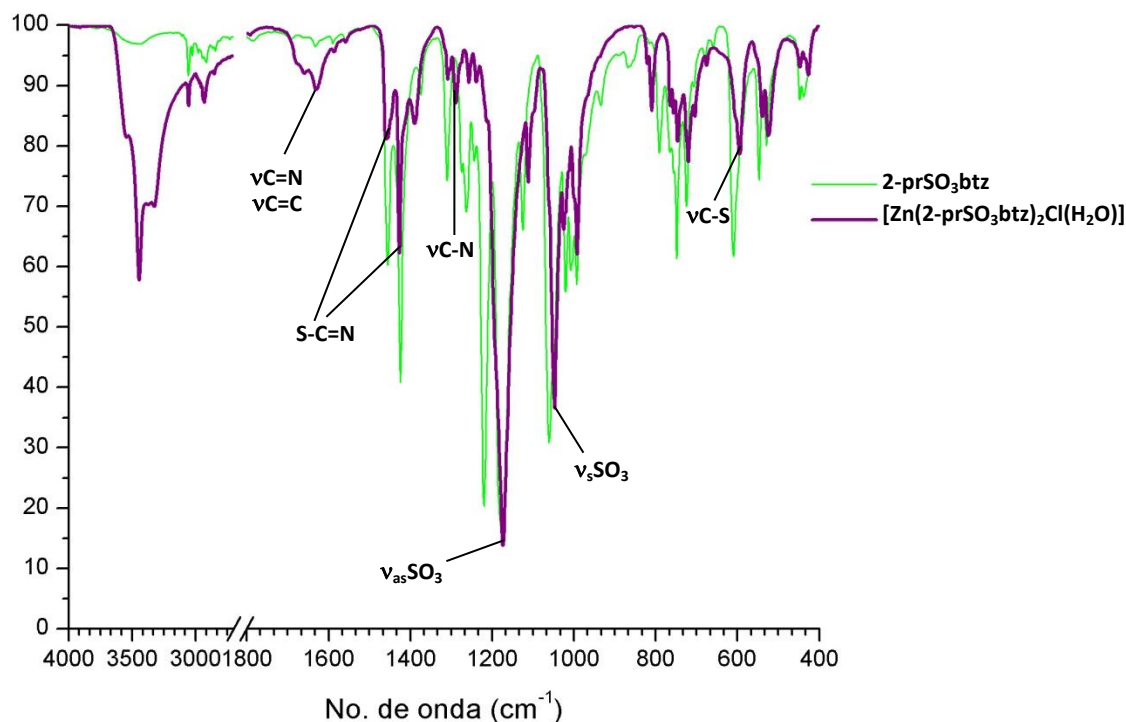


Figura 6.32 Espectro infrarrojo del compuesto **12** de zinc(II)



Como se aprecia en el espectro infrarrojo y en la tabla 6.11, las bandas que corresponden a las vibraciones de grupos principales $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}-\text{N}$ y νSO_3 se ven desplazadas y como en los compuestos de coordinación con los otros metales de transición se observa una sola banda correspondiente a las vibraciones asimétricas del grupo sulfonato, cuando en el ligante sin coordinar se observan dos bandas asociadas a este tipo de vibración.

Tabla 6.11. Tabla comparativa de las vibraciones de los compuestos de zinc(II) obtenido y el ligante

No.	Compuesto	Vibración (cm^{-1})			
		$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$	$\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$
	2-prSO ₃ btz	1632	1263	1220, 1172	1062
12	$[\text{Zn}(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1630	1308	1174	1048

Estructura propuesta para el compuesto de zinc(II)

Observando los resultados de los análisis realizados y por analogía con el compuesto **11** de cobre(II), se propone que el compuesto **12** de zinc (II) tiene una geometría tetraédrica y el ligante se encuentra coordinado en forma de quelato de forma bidentada (figura 6.33).

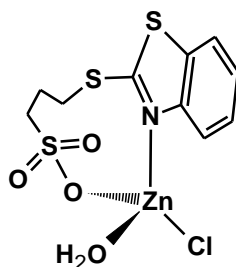


Tabla 6.33 Representación de la estructura del compuesto **12**

El centro metálico está coordinado por una molécula de ligante bidentada, un átomo de cloro y una molécula de agua, completando la esfera de coordinación con geometría tetraédrica.



CONCLUSIONES



- El ligante, en general se comporta como quelato bidentado, coordinado a los centros metálicos de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II) por los átomos de nitrógeno del heterociclo y el oxígeno del grupo sulfonato.
- Todos los compuestos de cobalto(II) y níquel(II), así como el compuesto bisquelato de cobre(II) $[\text{Cu}(2\text{-prSO}_3\text{btz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ adquieren una geometría octaédrica.
- Los compuestos monoquelato de cobre(II) y zinc(II), adquieren una geometría tetraédrica completada por un átomo de cloro y una molécula de agua coordinados al centro metálico, presentado una fórmula $[\text{M}(2\text{-prSO}_3\text{btz})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$.
- En los compuestos de cobalto(II) $[\text{Co}_2(2\text{-prSO}_3\text{btz})(\text{OAc})(\mu\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y níquel(II) $[\text{Ni}(2\text{-prSO}_3\text{btz})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ que contiene acetato, este grupo se coordina de manera bidentada en forma de quelato y en el compuesto dinuclear de cobalto(II) hay dos acetatos puente.
- En el caso de los compuestos **5** de cobalto(II) y **8** de níquel(II), obtenidos por disolución en metanol de los compuestos **4** y **7** respectivamente se observa mediante difracción de rayos X, una cocrystalización del ligante $(2\text{-prSO}_3\text{btz})^-$ con la esfera de coordinación $[\text{M}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ obteniendo así los compuestos con fórmula $[\text{M}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$.



- Los compuestos **5** y **8** forman arreglos supramoleculares en forma de pilares hidrofílicos alternados con placas hidrofóbicas ordenadas en estequiometría 1:2 respectivamente, estos arreglos se encuentra sostenidos por interacciones de puente de hidrógeno y apilamientos de tipo π ---H.
- El ligante 2-prSO₃btz es un ligante débil, dado que puede ser sustituido por moléculas de disolvente MeOH que es clasificado como un ligante de fuerza baja.



REFERENCIAS



1. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Química inorgánica: Principios y reactividad*. Cuarta edición, Ed. Oxford, 1997, p. 411-460.
2. W. Bo, M. Hongzhu, Y. Shiyan. *Transition Met. Chem.* 1995, (20), 391-395.
3. I. del Hierro, I. Sierra, D. Pérez-Quintanilla, F. Carrillo-Hermosilla, I. López-Solera, M. Fajardo. *Inorg. Chim. Act.* 2003, (355), 347-353.
4. M. G. Voronkov, É. A. Zel'bst, A. D. Vasiliev, A. S. Soldatenko, Yu. I. Bolgova, O. M. Trofimova. *J. Struct. Chem.* 2011, (52), 1033-1036.
5. F. Téllez, A. Peña-Hueso, N. Barba-Behrens, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Polyhedron*. 2006, (25), 2363-2374.
6. F. Téllez, H. López-Sandoval, S. E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens. *ARKIVOC*. 2008, (v), 245-275.
7. M. Kidwai, P. Misra, K. R. Bhushan, K. R. Saxena, M. Singh. *Monatshefte fuer Chemie*. 2000, (131), 937 - 944.
8. E. V. Bakhareva, M. G. Voronkov, M. S. Sorokin, V. A. Lopyrev, S. B. Seredenin, G. M. Gaidarov. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 1996, (30), 89 - 91.
9. A. E. G. Hammam, N. M. Youssif, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1982, (27), 207 - 208.
10. L. Muthusubramanian, R. B. Mitra, V. S. S. Rao, K. V. Raghavan. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*. 1996, (35), 1331 - 1334.
11. Weibull, Thorsell, *Acta Chemica Scandinavica*. 1962, (16), 2010 -2014.
12. K. Kouge, T. Koizumi, N. Ishibashi, H. Okai. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1987, (51), 1941 - 1946.



13. A. J. L. Cooper, S. A. Bruschi, M. Conway, S. M. Hutson. *Biochemical Pharmacology*. 2003, (65), 181 – 192. H. A. Lennox, D. A. Karcz, H Tales, M El Masri. *Medsurg Nurs*. 2007, (16) 229-235.
14. H. A. Lennox, D. A. Karcz, H Tales, M El Masri. *Medsurg Nurs*. 2007, (16) 229-235.
15. M. S. Duthie, M. Kahn, M. White, R. P. Kapur, S. J. Kahn. *Infect. Immun*. 2005, (73) 181-192.
16. N. Hassan, M. P. Garate, T. Sandoval, L. Espinoza, A. Pineiro, J. M. Ruso. *Langmuir*. 2010, (22), 16681–16689.
17. R. Chavez-Calvillo, M. Costas, J. Hernandez-Trujillo. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2010, (12), 2067–2074.
18. L. M. Espinoza-Fonseca, J. G. Trujillo-Ferrara. *Biochem. and Biophys. Res. Comm*. 2005, (328), 922–928.
19. A. B. P. Lever. *Inorganic electronic spectroscopy*. Second edition, Elsevier, 1984, p. 24-29, 507-552.
20. A. B. P. Lever. *J. Chem. Ed.*, Elsevier, 1968, (45), 711-712.
21. K. Nakamoto. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Fourth edition, Jhon Wiley & Sons, 1986, p. 231-239.
22. P. Larkin. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. 2011, p. 110-133.
23. R. H. Blessing. *Acta Cryst*. 1995, (A51), 33-38.
24. R. H. Blessing. *Cryst. Rev*. 1987, (1), 3-58.
25. R. H. Blessing. *J. Appl. Cryst*. 1989, (22), 396-397.
26. D. Cremer, J. A. Pople. *J. Am. Chem. Soc*. 1975, (97) 1354-1358.
27. H. D. Flack, G. Bernardinelli. *Acta Cryst*. 1999, (A55), 908-915.
28. H. D. Flack, G. Bernardinelli. *J. Appl. Cryst*. 2000, (33), 1143-1148.



29. M. S. Lehman, F. K. Larsen, *Acta. Cryst.* 1974, (A30), 580.
30. Y. LePage. *J. Appl. Cryst.* 1987, (20), 264-269.
31. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta. Cryst.* 1968, (A24), 351-359.
32. V. A. Streltsov, V. E. Zavodnik. *Sov. Phys. Crystallogr.* 1989, (34), 824-828.
33. V. A. Streltsov, V. E. Zavodnik. *Sov. Phys. Crystallogr.* 1990, (35), 281.
34. enCIFer: F. H. Allen, O. Johnson, G. P. Shields, B. R. Smith, M. Towler. *J. Appl. Cryst.* 2004, (37), 335-338.
35. Mercury: C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. *J. Appl. Cryst.* 2006, (39), 453-457.
36. PLATON: A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* 2003, (36), 7-13.
37. SHELX: G. M. Sheldrick. *Acta Cryst.* 2008, (A64), 112-122.
38. WinGX: L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.* 1999, (32), 837-838.



APÉNDICE A:
DATOS
CRISTALOGRÁFICOS



[Co(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂

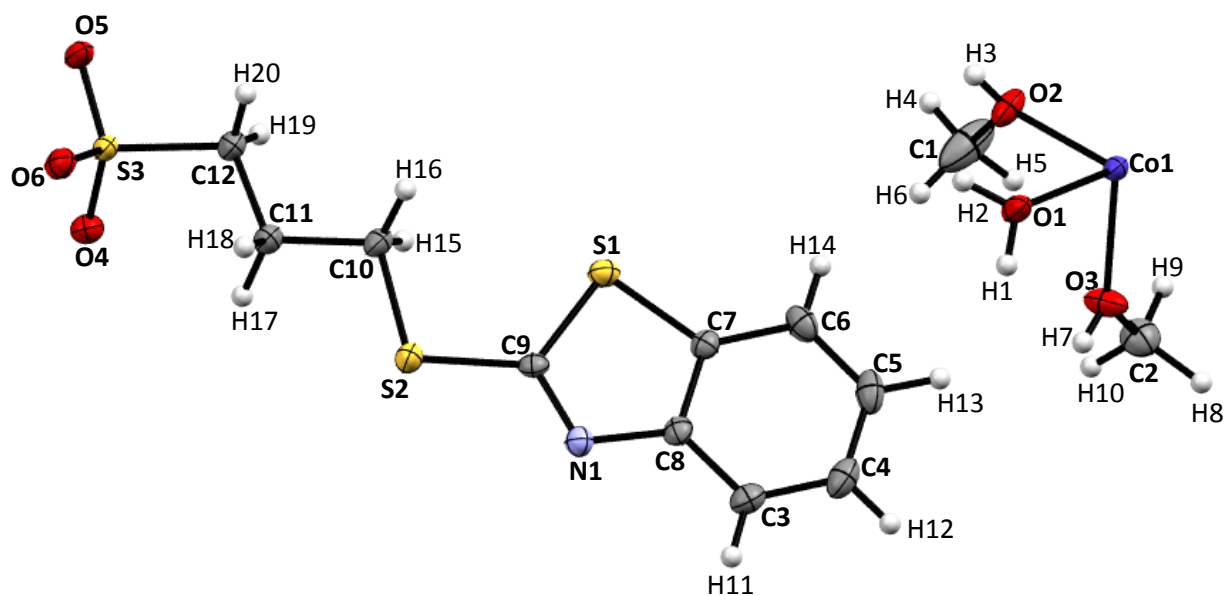
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₄₀ Co N ₂ O ₆ S ₆
Peso fórmula	799.02
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda	a = 6.8627(5) Å α = 94.296(5)° b = 7.5786(5) Å β = 93.076(5)° c = 16.8568(9) Å γ = 100.111(6)°
Volumen	858.68(10) Å ³
Z	1
Densidad (calculada)	1.547 g/cm ³
Temperatura	134 (4) K
Radiación	μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹ 0.71073
F(000)	349
Dimensiones del cristal/mm	0.2809x0.1492x0.1204
Intervalo de θ para la colección de datos	3.50 a 29.24°
Intervalo de los índices	-9 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	7117
Reflexiones independientes	3994 [R(int) = 0.0207]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F ²
Datos /restricciones /parámetros	3994 / 0 / 280
Goodness-of-fit sobre F²	1.076
Índices finales de R > [I > 2σ(I)] (%)	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0712
Índices de R (todos los datos) (%)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0757

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



Diagrama Ortep del compuesto (unidad asimétrica).
[Co(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂





Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico (\AA^2) de los átomos pesados del compuesto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	0.5000	0.5000	0	0.0145(1)
O1	0.5787(3)	0.7315(2)	0.07679(10)	0.0232(5)
O2	0.3045(3)	0.3841(2)	0.07829(10)	0.0239(5)
O3	0.7347(3)	0.3887(2)	0.04699(10)	0.0268(5)
C1	0.3300(6)	0.2486(5)	0.1286(3)	0.0532(14)
C2	0.78331	0.21214	0.03815	0.0298(8)
S1	0.61421(8)	0.83028(7)	0.54401(3)	0.0186(2)
S2	0.50271(8)	0.63099(7)	0.37775(3)	0.0200(2)
S3	1.08718(7)	0.74946(7)	0.17818(3)	0.0161(2)
O4	0.9598(2)	0.8545(2)	0.13794(9)	0.0209(4)
O5	1.2973(2)	0.8212(2)	0.17602(8)	0.0211(4)
O6	1.0393(2)	0.55808(19)	0.14919(9)	0.0212(5)
N1	0.2614(3)	0.6579(2)	0.49263(10)	0.0179(5)
C3	0.0753(3)	0.7000(3)	0.61168(13)	0.0209(7)
C4	0.0841(4)	0.7723(3)	0.68942(14)	0.0265(7)
C5	0.2600(4)	0.8710(3)	0.72679(14)	0.0269(7)
C6	0.4323(4)	0.8982(3)	0.68710(13)	0.0225(7)
C7	0.4241(3)	0.8247(3)	0.60845(12)	0.0168(6)
C8	0.2480(3)	0.7269(3)	0.57069(12)	0.0172(6)
C9	0.4423(3)	0.7018(3)	0.47212(12)	0.0152(6)
C10	0.7635(3)	0.7254(3)	0.37587(13)	0.0182(6)
C11	0.8159(3)	0.6870(3)	0.29036(13)	0.0187(6)
C12	1.0325(3)	0.7612(3)	0.27993(13)	0.0193(6)

***U(eq)* es definido como un tercio del tensor *Uij* ortogonalizado.**



Posición de los protones y sus parámetros de desplazamiento isotrópico (\AA^2) del compuesto. $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$

Atom	x	y	z	U(iso)
H1	0.691(5)	0.767(4)	0.0965(17)	0.041(9)
H2	0.504(5)	0.762(4)	0.1113(18)	0.043(8)
H3	0.235(4)	0.438(4)	0.0943(16)	0.033(8)
H4	0.219(6)	0.204(5)	0.150(2)	0.072(11)
H5	0.404(7)	0.170(6)	0.104(3)	0.109(16)
H6	0.414(6)	0.316(5)	0.174(2)	0.070(12)
H7	0.814(5)	0.449(4)	0.0721(17)	0.036(9)
H8	0.90230	0.21780	-0.00050	0.083(12)
H9	0.675(5)	0.114(5)	0.013(2)	0.077(11)
H10	0.807(5)	0.170(4)	0.0871(19)	0.068(11)
H11	-0.044(4)	0.632(3)	0.5883(14)	0.026(6)
H12	-0.031(4)	0.757(3)	0.7169(15)	0.030(7)
H13	0.264(4)	0.928(3)	0.7828(16)	0.032(7)
H14	0.550(4)	0.961(3)	0.7126(14)	0.023(6)
H15	0.781(4)	0.852(3)	0.3892(13)	0.023(6)
H16	0.842(4)	0.669(3)	0.4140(14)	0.024(6)
H17	0.728(4)	0.736(3)	0.2529(14)	0.020(6)
H18	0.786(3)	0.558(3)	0.2764(13)	0.021(6)
H19	1.067(3)	0.885(3)	0.2979(13)	0.017(6)
H20	1.113(4)	0.693(3)	0.3077(14)	0.025(6)

El factor de temperatura se obtuvo de $\text{Exp}(-T)$ donde $T = 8x(\pi^2) \times Ux(\text{sen}\theta/\lambda)^2$ para los átomos isotrópicos.



**Parámetros de desplazamiento anisotrópico para el compuesto
[Co(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Co1	0.0115(2)	0.0169(2)	0.0149(2)	-0.0008(2)	0.0022(2)	0.0028(2)
O1	0.0137(8)	0.0294(9)	0.0240(9)	0.0112(7)	0.0017(7)	0.0025(7)
O2	0.0242(9)	0.0232(9)	0.0283(9)	0.0068(7)	0.0141(7)	0.0093(7)
O3	0.0210(9)	0.0206(8)	0.0369(10)	-0.0053(7)	-0.0111(8)	0.0061(7)
C1	0.048(2)	0.054(2)	0.074(3)	0.043(2)	0.036(2)	0.0292(17)
C2	0.0337(14)	0.0260(13)	0.0309(14)	0.0024(10)	-0.0005(11)	0.0097(11)
S1	0.0140(3)	0.0201(3)	0.0207(3)	0.0001(2)	0.0005(2)	0.0014(2)
S2	0.0173(3)	0.0252(3)	0.0167(3)	-0.0011(2)	0.0038(2)	0.0025(2)
S3	0.0121(2)	0.0199(3)	0.0156(3)	-0.0030(2)	0.0024(2)	0.0023(2)
O4	0.0165(7)	0.0243(8)	0.0221(8)	0.0019(6)	0.0012(6)	0.0041(6)
O5	0.0124(7)	0.0278(8)	0.0209(8)	-0.0054(6)	0.0030(6)	0.0005(6)
O6	0.0175(8)	0.0210(8)	0.0239(8)	-0.0063(6)	0.0023(6)	0.0034(6)
N1	0.0175(9)	0.0184(9)	0.0175(9)	-0.0015(7)	0.0013(7)	0.0036(7)
C3	0.0170(11)	0.0206(11)	0.0263(12)	0.0035(9)	0.0037(9)	0.0052(9)
C4	0.0293(13)	0.0259(12)	0.0284(12)	0.0058(10)	0.0128(11)	0.0116(10)
C5	0.0414(14)	0.0238(12)	0.0185(11)	-0.0001(9)	0.0060(10)	0.0138(11)
C6	0.0289(12)	0.0178(11)	0.0198(11)	-0.0022(8)	-0.0032(10)	0.0043(10)
C7	0.0178(10)	0.0151(10)	0.0182(10)	0.0013(8)	0.0019(8)	0.0046(8)
C8	0.0184(10)	0.0157(10)	0.0188(10)	0.0007(8)	0.0019(8)	0.0068(8)
C9	0.0130(9)	0.0144(10)	0.0187(10)	0.0019(8)	0.0000(8)	0.0043(8)
C10	0.0156(10)	0.0205(11)	0.0197(11)	0.0025(8)	0.0050(9)	0.0051(9)
C11	0.0160(10)	0.0217(11)	0.0184(11)	0.0006(8)	0.0034(9)	0.0036(9)
C12	0.0162(10)	0.0246(12)	0.0177(11)	-0.0011(9)	0.0029(9)	0.0058(9)

El factor de temperature tiene la forma de $\text{Exp}(-T)$ donde: $T = 8x(\pi^2) * U * (\text{sen}\theta/\lambda)^2$ para los átomos isotrópicos y $T = 2\pi^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a * b * U^{12}]$ para los átomos anisotrópicos



**Distancias de enlace (Å) para el compuesto
[Co(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂**

Co1-O1	2.0730(16)	C1-H5	0.94(5)
Co1-O2	2.0647(18)	C1-H4	0.88(4)
Co1-O3	2.0913(19)	C2-H8	1.0700
Co1-O1_a	2.0730(16)	C2-H9	1.0100
Co1-O2_a	2.0647(18)	C2-H10	0.9200
Co1-O3_a	2.0913(19)	C3-C4	1.376(3)
S1-C9	1.754(2)	C3-C8	1.396(3)
S1-C7	1.739(2)	C4-C5	1.394(4)
S2-C9	1.735(2)	C5-C6	1.381(4)
S2-C10	1.810(2)	C6-C7	1.393(3)
S3-O4	1.4559(15)	C7-C8	1.396(3)
S3-O5	1.4524(15)	C10-C11	1.524(3)
S3-O6	1.4696(15)	C11-C12	1.519(3)
S3-C12	1.774(2)	C3-H11	0.94(3)
O2-C1	1.408(5)	C4-H12	0.93(3)
O3-C2	1.4339	C5-H13	1.01(3)
O1-H1	0.81(3)	C6-H14	0.93(3)
O1-H2	0.84(3)	C10-H15	0.95(2)
O2-H3	0.73(3)	C10-H16	0.99(3)
O3-H7	0.74(3)	C11-H17	0.99(3)
N1-C8	1.393(3)	C11-H18	0.97(2)
N1-C9	1.300(3)	C12-H19	0.95(2)
C1-H6	0.99(4)	C12-H20	0.95(3)



Ángulos de enlace (°) para el compuesto [Co(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂.

O1-Co1-O2	91.26(7)	Co1-O2-H3	117(2)
O1-Co1-O3	92.09(7)	C1-O2-H3	110(2)
O1-Co1-O1_a	180.00	Co1-O3-H7	118(2)
O1-Co1-O2_a	88.74(7)	C2-O3-H7	109.00
O1-Co1-O3_a	87.91(7)	C8-N1-C9	109.77(18)
O2-Co1-O3	93.27(7)	O2-C1-H4	112(3)
O1_a-Co1-O2	88.74(7)	O2-C1-H6	103(2)
O2-Co1-O2_a	180.00	H4-C1-H5	119(4)
O2-Co1-O3_a	86.73(7)	O2-C1-H5	110(3)
O1_a-Co1-O3	87.91(7)	H5-C1-H6	107(4)
O2_a-Co1-O3	86.73(7)	H4-C1-H6	104(3)
O3-Co1-O3_a	180.00	O3-C2-H9	116.00
O1_a-Co1-O2_a	91.26(7)	O3-C2-H10	111.00
O1_a-Co1-O3_a	92.09(7)	H8-C2-H10	115.00
O2_a-Co1-O3_a	93.27(7)	H9-C2-H10	101.00
C7-S1-C9	88.28(10)	H8-C2-H9	106.00
C9-S2-C10	104.05(10)	O3-C2-H8	107.00
O4-S3-O5	113.42(9)	C4-C3-C8	118.3(2)
O4-S3-O6	111.73(9)	C3-C4-C5	121.3(2)
O5-S3-O6	111.81(9)	C4-C5-C6	121.0(2)
O5-S3-C12	106.80(9)	C5-C6-C7	117.8(2)
O4-S3-C12	106.40(10)	S1-C7-C6	128.84(18)
O6-S3-C12	106.13(10)	S1-C7-C8	109.80(15)
Co1-O2-C1	127.7(2)	C6-C7-C8	121.3(2)
Co1-O3-C2	132.98	N1-C8-C3	124.4(2)
Co1-O1-H1	123(2)	N1-C8-C7	115.44(19)
H1-O1-H2	105(3)	C3-C8-C7	120.18(19)
Co1-O1-H2	123(2)	S1-C9-S2	123.57(12)
S1-C9-N1	116.71(15)	S2-C10-H16	109.9(15)
S2-C9-N1	119.72(16)	C11-C10-H15	110.2(14)
S2-C10-C11	105.63(15)	C11-C10-H16	111.8(14)
C10-C11-C12	111.29(18)	H15-C10-H16	111(2)
S3-C12-C11	111.94(15)	C10-C11-H17	110.4(15)
C4-C3-H11	119.7(15)	C10-C11-H18	108.9(13)
C8-C3-H11	122.0(16)	C12-C11-H17	111.0(15)
C3-C4-H12	118.9(16)	C12-C11-H18	110.8(13)
C5-C4-H12	119.7(16)	H17-C11-H18	104.2(18)
C4-C5-H13	120.9(16)	S3-C12-H19	104.9(13)
C6-C5-H13	118.0(16)	S3-C12-H20	108.3(15)
C5-C6-H14	120.8(15)	C11-C12-H19	111.8(13)
C7-C6-H14	121.4(15)	C11-C12-H20	109.0(15)
S2-C10-H15	108.5(17)	H19-C12-H20	110.7(19)



Ángulos de torsión ($^{\circ}$) para el compuesto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$

O1-Co1-O2-C1	-104.4(3)
O3-Co1-O2-C1	-12.3(3)
O1_a-Co1-O2-C1	75.6(3)
O3_a-Co1-O2-C1	167.7(3)
O1-Co1-O3-C2	168.81
O2-Co1-O3-C2	77.43
O1_a-Co1-O3-C2	-11.19
O2_a-Co1-O3-C2	-102.57
C7-S1-C9-S2	-179.31(16)
C7-S1-C9-N1	0.03(18)
C9-S1-C7-C8	0.06(17)
C9-S1-C7-C6	178.5(2)
C10-S2-C9-N1	179.08(17)
C10-S2-C9-S1	-1.60(17)
C9-S2-C10-C11	-172.80(15)
O6-S3-C12-C11	-59.76(17)
O4-S3-C12-C11	59.37(17)
O5-S3-C12-C11	-179.18(15)
C8-N1-C9-S2	179.24(15)
C8-N1-C9-S1	-0.1(2)
C9-N1-C8-C3	-178.2(2)
C9-N1-C8-C7	0.2(3)
C8-C3-C4-C5	0.3(3)
C4-C3-C8-N1	178.4(2)
C4-C3-C8-C7	0.1(3)
C3-C4-C5-C6	-0.6(4)
C4-C5-C6-C7	0.4(3)
C5-C6-C7-S1	-178.25(18)
C5-C6-C7-C8	0.1(3)
C6-C7-C8-C3	-0.3(3)
S1-C7-C8-C3	178.30(17)
C6-C7-C8-N1	-178.8(2)
S1-C7-C8-N1	-0.2(2)
S2-C10-C11-C12	179.49(15)
C10-C11-C12-S3	-170.78(15)



**Distancias de los contactos (Å) para el compuesto
[Co(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂**

S1...C3_f	3.629(2)	O2...O3_a	2.854(2)
S1...S1_g	3.6076(8)	O3...C1	3.214(5)
S1...S2_e	3.7978(8)	O3...O2_a	2.854(2)
S1...C9_g	3.663(2)	O3...O2	3.022(3)
S1...N1	2.610(2)	O3...O6	2.707(2)
S2...C7_e	3.599(2)	O3...O1_a	2.891(3)
S2...C8_e	3.586(2)	O3...O1	2.998(2)
S2...S1_e	3.7978(8)	O4...O1	2.735(2)
S1...H11_f	3.09(3)	O5...O1_h	2.762(2)
S1...H15	2.91(2)	O5...C6_k	3.273(3)
S1...H16	3.06(3)	O5...C1_j	3.367(4)
S2...H20_b	2.99(3)	O6...O3	2.707(2)
S3...H2_h	3.12(3)	O6...C1_h	3.346(4)
S3...H3_h	3.02(3)	O6...C2	3.2800
S3...H1	3.01(3)	O6...O2_h	2.705(2)
S3...H8_i	3.0300	O1...H7	2.90(3)
S3...H7	3.07(3)	O1...H9_a	2.72(4)
O1...O4	2.735(2)	O3...H5	2.82(5)
O1...O5_b	2.762(2)	O3...H3_a	2.81(3)
O1...O3	2.998(2)	O4...H4_j	2.91(4)
O1...O2_a	2.894(2)	O4...H13_g	2.76(3)
O1...O3_a	2.891(3)	O4...H17	2.68(2)
O1...O2	2.958(2)	O4...H8_i	2.6100
O1...C2_a	3.1762	O4...H1	1.92(3)
O2...O6_b	2.705(2)	O5...H2_h	1.93(3)
O2...O1	2.958(2)	O5...H14_k	2.46(2)
O2...O3	3.022(3)	O6...H7	1.98(3)
O2...O1_a	2.894(2)	O6...H3_h	1.98(3)
O6...H18	2.83(2)	C7...H15_g	3.03(2)
N1...S1	2.610(2)	C8...H16_e	2.99(2)
N1...H11_l	2.66(2)	H1...O4	1.92(3)
C1...O5_c	3.367(4)	H1...S3	3.01(3)
C1...O6_b	3.346(4)	H2...O5_b	1.93(3)
C1...C2	3.5814	H2...S3_b	3.12(3)
C2...O6	3.2800	H3...S3_b	3.02(3)
C2...C1	3.5814	H3...O6_b	1.98(3)
C3...S1_b	3.629(2)	H4...O4_c	2.91(4)
C5...C11_g	3.510(3)	H5...H9	2.55(6)
C6...C10_g	3.566(3)	H5...O3	2.82(5)
C6...O5_k	3.273(3)	H5...C2	2.8600
C7...S2_e	3.599(2)	H7...S3	3.07(3)



C8...C10_e	3.598(3)	H7...O6	1.98(3)
C8...S2_e	3.586(2)	H8...S3_d	3.0300
C9...S1_g	3.663(2)	H8...O4_d	2.6100
C9...C9_e	3.474(3)	H9...O1_a	2.72(4)
C10...C8_e	3.598(3)	H9...H5	2.55(6)
C10...C6_g	3.566(3)	H10...H13_e	2.42(4)
C11...C5_g	3.510(3)	H11...S1_b	3.09(3)
C2...H5	2.8600	H11...N1_l	2.66(2)
C3...H18_e	3.05(2)	H13...O4_g	2.76(3)
C3...H16_e	2.96(2)	H13...H10_m	2.42(4)
C4...H19_g	2.96(2)	H14...O5_k	2.46(2)
C4...H18_e	2.89(2)	H15...S1	2.91(2)
C5...H17_g	2.96(2)	H15...H19	2.55(3)
C5...H15_g	3.01(2)	H15...C5_g	3.01(2)
C6...H15_g	2.92(2)	H15...C6_g	2.92(2)
H15...C7_g	3.03(2)	H18...O6	2.83(2)
H16...S1	3.06(3)	H18...C3_e	3.05(2)
H16...C3_e	2.96(2)	H18...C4_e	2.89(2)
H16...C8_e	2.99(2)	H19...H15	2.55(3)
H17...O4	2.68(2)	H19...C4_g	2.96(2)
H17...C5_g	2.96(2)	H20...S2_	2.99(3)

Puentes de hidrógeno (Å, °) para el compuesto [Co(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂

Puente	X-H	H...Y	X-H...Y	ángulo	.
O1-H1...O4	0.81(3)	1.92(3)	2.735(2)	177(3)	.
O1-H2...O5	0.84(3)	1.93(3)	2.762(2)	170(3)	1_455
O2-H3...O6	0.73(3)	1.98(3)	2.705(2)	172(3)	1_455
O3-H7...O6	0.74(3)	1.98(3)	2.707(2)	167(3)	.
C6-H14...O5	0.93(3)	2.46(2)	3.273(3)	146(2)	2_776

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes:

$$\begin{aligned}
 a &= [2665.00] = 1-x, 1-y, -z \\
 b &= [1455.00] = -1+x, y, z \\
 c &= [1445.00] = -1+x, -1+y, z \\
 d &= [2765.00] = 2-x, 1-y, -z \\
 e &= [2666.00] = 1-x, 1-y, 1-z \\
 f &= [1655.00] = 1+x, y, z \\
 g &= [2676.00] = 1-x, 2-y, 1-z
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h &= [1655.00] = 1+x, y, z \\
 i &= [2765.00] = 2-x, 1-y, -z \\
 j &= [1665.00] = 1+x, 1+y, z \\
 k &= [2776.00] = 2-x, 2-y, 1-z \\
 l &= [2566.00] = -x, 1-y, 1-z \\
 m &= [2666.00] = 1-x, 1-y, 1-z
 \end{aligned}$$



[Ni(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂

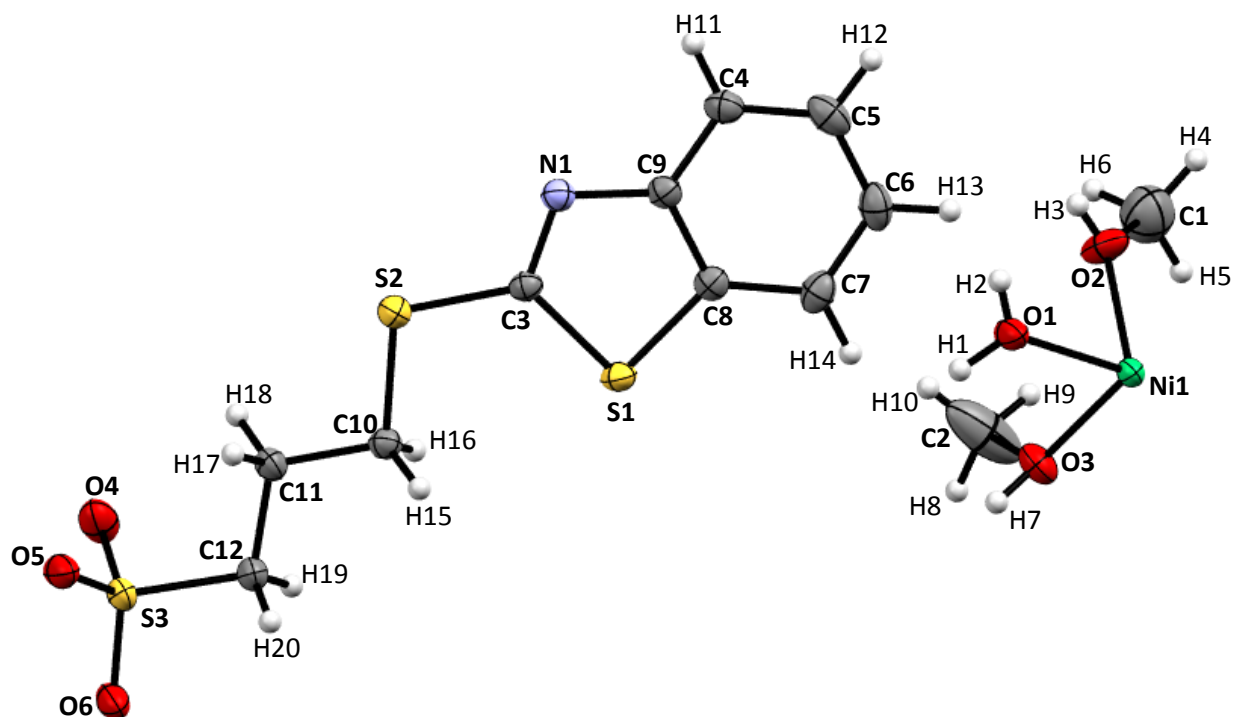
Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₄₀ N ₂ Ni O ₆ S ₆
Peso fórmula	799.69
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda	a = 6.8892(6) Å a = 93.710(6)° b = 7.5577(5) Å β = 93.134(6)° c = 16.7090(11) Å γ = 100.140(6)°
Volumen	852.66(11) Å ³
Z	1
Densidad (calculada)	1.557 g/cm ³
Temperatura	131 (3) K
Radiación	μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹ 0.71073
F(000)	446
Dimensiones del cristal/mm	0.4004x0.1877x0.1784
Intervalo de θ para la colección de datos	3.53 a 29.38°
Intervalo de los índices	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	6443
Reflexiones independientes	3943 [R(int) = 0.0225]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre la matriz completa F ²
Datos /restricciones /parámetros	3943 / 0 / 264
Goodness-of-fit sobre F²	1.056
Índices finales de R > [I > 2σ(I)] (%)	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1354
Índices de R (todos los datos) (%)	R1 = 0.0677, wR2 = 0.1475

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



Diagrama Ortep del compuesto (unidad asimétrica).
[Ni(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂





Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico (\AA^2) de los átomos pesados del compuesto $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni1	1	0.5000	0.5000	0.0171(2)
O1	0.9220(5)	0.2717(4)	0.42495(18)	0.0263(9)
O2	0.7754(5)	0.6090(4)	0.4500(2)	0.0316(10)
O3	1.1979(4)	0.6155(4)	0.42268(17)	0.0275(9)
C1	0.7263(10)	0.7855(8)	0.4593(4)	0.059(2)
C2	1.1557(10)	0.7242(9)	0.3613(4)	0.074(3)
S1	0.88509(13)	0.17038(12)	-0.04413(6)	0.0202(3)
S2	0.99481(14)	0.36586(13)	0.12382(6)	0.0219(3)
S3	0.40786(14)	0.24544(13)	0.32384(5)	0.0211(3)
O4	0.5323(5)	0.1374(4)	0.36475(18)	0.0332(9)
O5	0.4617(4)	0.4361(4)	0.35337(17)	0.0283(8)
O6	0.1977(4)	0.1786(4)	0.32527(17)	0.0283(8)
N1	1.2366(5)	0.3411(4)	0.00833(19)	0.0200(9)
C3	1.0549(5)	0.2970(5)	0.0283(2)	0.0175(10)
C4	1.4245(6)	0.3019(5)	-0.1109(2)	0.0235(11)
C5	1.4168(7)	0.2312(5)	-0.1890(3)	0.0297(12)
C6	1.2411(7)	0.1342(5)	-0.2274(3)	0.0286(11)
C7	1.0679(7)	0.1054(5)	-0.1879(2)	0.0251(11)
C8	1.0758(5)	0.1772(5)	-0.1086(2)	0.0193(10)
C9	1.2514(5)	0.2743(5)	-0.0700(2)	0.0190(10)
C10	0.7344(5)	0.2714(5)	0.1253(2)	0.0192(10)
C11	0.6823(6)	0.3086(5)	0.2116(2)	0.0215(11)
C12	0.4645(6)	0.2350(6)	0.2211(2)	0.0226(11)

U(eq) es definido como un tercio del tensor Uij ortogonalizado.



Posición de los protones y sus parámetros de desplazamiento isotrópico (\AA^2) del compuesto. $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$

Atom	x	y	z	U(iso)
H1	0.995(9)	0.251(8)	0.390(4)	0.049(16)
H2	0.819(9)	0.234(7)	0.413(3)	0.038(16)
H3	0.696(8)	0.550(7)	0.429(3)	0.034(15)
H4	0.61604	0.78252	0.49221	0.0884
H5	0.83781	0.86864	0.48437	0.0884
H6	0.69212	0.82355	0.40744	0.0884
H7	1.270(8)	0.547(7)	0.402(3)	0.046(16)
H8	1.27684	0.77992	0.34044	0.1108
H9	1.08811	0.81580	0.38251	0.1108
H10	1.07345	0.65130	0.31893	0.1108
H11	1.546(7)	0.368(6)	-0.085(3)	0.032(12)
H12	1.530(7)	0.249(6)	-0.218(3)	0.029(12)
H13	1.239(7)	0.083(6)	-0.282(3)	0.036(13)
H14	0.950(7)	0.037(6)	-0.214(3)	0.032(12)
H15	0.660(6)	0.330(5)	0.085(2)	0.015(10)
H16	0.714(7)	0.152(6)	0.115(3)	0.021(11)
H17	0.709(7)	0.444(6)	0.228(3)	0.024(11)
H18	0.765(6)	0.255(5)	0.252(2)	0.016(10)
H19	0.435(6)	0.107(5)	0.203(2)	0.011(9)
H20	0.384(7)	0.309(6)	0.192(3)	0.033(12)

El factor de temperatura se obtuvo de $\text{Exp}(-T)$ donde $T = 8x(\pi^2) * U * (\text{sen}\theta/\lambda)^2$ para los átomos isotrópicos.



**Parámetros de desplazamiento anisotrópico para el compuesto
[Ni(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ni1	0.0144(3)	0.0200(3)	0.0168(3)	-0.0027(2)	0.0017(2)	0.0040(2)
O1	0.0176(15)	0.0305(16)	0.0291(16)	-0.0111(12)	0.0016(12)	0.0043(12)
O2	0.0236(16)	0.0245(15)	0.0453(19)	-0.0072(13)	-0.0130(14)	0.0085(12)
O3	0.0273(15)	0.0285(15)	0.0287(15)	0.0039(12)	0.0123(12)	0.0071(12)
C1	0.063(4)	0.065(4)	0.052(3)	0.002(3)	-0.001(3)	0.021(3)
C2	0.071(4)	0.084(5)	0.093(5)	0.065(4)	0.051(4)	0.049(4)
S1	0.0151(4)	0.0205(4)	0.0238(5)	-0.0004(3)	-0.0014(3)	0.0019(3)
S2	0.0185(4)	0.0255(5)	0.0211(5)	-0.0015(3)	0.0020(3)	0.0034(3)
S3	0.0197(5)	0.0261(5)	0.0181(4)	-0.0033(3)	0.0021(3)	0.0073(4)
O4	0.0373(17)	0.0417(17)	0.0265(15)	0.0072(13)	0.0051(13)	0.0209(14)
O5	0.0204(14)	0.0319(15)	0.0308(15)	-0.0124(12)	0.0008(11)	0.0056(12)
O6	0.0227(14)	0.0331(15)	0.0266(15)	-0.0080(12)	0.0071(11)	0.0003(12)
N1	0.0178(15)	0.0210(15)	0.0213(16)	0.0007(12)	0.0002(12)	0.0045(12)
C3	0.0164(17)	0.0165(16)	0.0199(17)	0.0018(13)	-0.0003(13)	0.0038(13)
C4	0.0202(19)	0.0232(19)	0.028(2)	0.0020(15)	0.0020(16)	0.0060(15)
C5	0.030(2)	0.026(2)	0.037(2)	0.0063(17)	0.0121(18)	0.0112(17)
C6	0.041(2)	0.0245(19)	0.023(2)	-0.0005(16)	0.0055(17)	0.0129(18)
C7	0.032(2)	0.0190(18)	0.0236(19)	-0.0009(15)	-0.0036(16)	0.0054(16)
C8	0.0215(18)	0.0156(16)	0.0215(18)	0.0012(13)	-0.0003(14)	0.0056(14)
C9	0.0199(18)	0.0164(16)	0.0216(18)	0.0008(13)	0.0006(14)	0.0061(14)
C10	0.0166(17)	0.0196(18)	0.0215(18)	0.0003(14)	0.0006(14)	0.0044(14)
C11	0.0208(19)	0.0254(19)	0.0193(18)	-0.0002(14)	0.0031(14)	0.0075(15)
C12	0.0194(18)	0.030(2)	0.0182(18)	-0.0033(15)	0.0015(14)	0.0056(16)

*El factor de temperature tiene la forma de $\text{Exp}(-T)$ donde: $T = 8x(\pi^2) * U * (\text{sen}\theta/\lambda)^2$ para los átomos isotrópicos y $T = 2\pi^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a * b * U^{12}]$ para los átomos anisotrópicos*



Distancias de enlace (Å) para el compuesto [Ni(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂

Ni1-O1	2.039(3)	C1-H5	0.9600
Ni1-O2	2.041(3)	C1-H4	0.9600
Ni1-O3	2.052(3)	C2-H8	0.9600
Ni1-O1_a	2.039(3)	C2-H9	0.9600
Ni1-O2_a	2.041(3)	C2-H10	0.9600
Ni1-O3_a	2.052(3)	C4-C5	1.372(6)
S1-C8	1.740(4)	C4-C9	1.397(5)
S1-C3	1.747(4)	C5-C6	1.399(7)
S2-C3	1.741(4)	C6-C7	1.386(7)
S2-C10	1.812(4)	C7-C8	1.394(5)
S3-O4	1.457(3)	C8-C9	1.400(5)
S3-O5	1.469(3)	C10-C11	1.525(5)
S3-O6	1.449(3)	C11-C12	1.526(6)
S3-C12	1.781(4)	C4-H11	0.96(5)
O2-C1	1.434(7)	C5-H12	0.94(5)
O3-C2	1.404(7)	C6-H13	0.97(5)
O1-H1	0.82(6)	C7-H14	0.95(5)
O1-H2	0.73(6)	C10-H15	1.00(4)
O2-H3	0.70(5)	C10-H16	0.89(4)
O3-H7	0.85(5)	C11-H17	1.02(5)
N1-C3	1.305(5)	C11-H18	1.01(4)
N1-C9	1.388(5)	C12-H19	0.98(4)
C1-H6	0.9600	C12-H20	0.99(5)



Ángulos de enlace (°) para el compuesto [Ni(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂

O1-Ni1-O2	91.26(13)	Ni1-O2-H3	118(5)
O1-Ni1-O3	91.92(12)	C1-O2-H3	109(5)
O1-Ni1-O1_a	180.00	Ni1-O3-H7	116(4)
O1-Ni1-O2_a	88.74(13)	C2-O3-H7	105(4)
O1-Ni1-O3_a	88.09(12)	C3-N1-C9	109.7(3)
O2-Ni1-O3	92.77(12)	O2-C1-H4	109.00
O1_a-Ni1-O2	88.74(13)	O2-C1-H6	109.00
O2-Ni1-O2_a	180.00	H4-C1-H5	110.00
O2-Ni1-O3_a	87.24(12)	O2-C1-H5	109.00
O1_a-Ni1-O3	88.09(12)	H5-C1-H6	109.00
O2_a-Ni1-O3	87.24(12)	H4-C1-H6	109.00
O3-Ni1-O3_a	180.00	O3-C2-H9	110.00
O1_a-Ni1-O2_a	91.26(13)	O3-C2-H10	110.00
O1_a-Ni1-O3_a	91.92(12)	H8-C2-H10	109.00
O2_a-Ni1-O3_a	92.77(12)	H9-C2-H10	109.00
C3-S1-C8	88.20(17)	H8-C2-H9	109.00
C3-S2-C10	103.81(17)	O3-C2-H8	109.00
O4-S3-O5	110.80(17)	S1-C3-S2	123.9(2)
O4-S3-O6	114.26(18)	S1-C3-N1	117.0(3)
O5-S3-O6	112.09(17)	S2-C3-N1	119.2(3)
O5-S3-C12	106.04(19)	C5-C4-C9	118.3(4)
O4-S3-C12	106.29(19)	C4-C5-C6	121.4(4)
O6-S3-C12	106.75(18)	C5-C6-C7	121.2(4)
Ni1-O2-C1	132.2(3)	C6-C7-C8	117.4(4)
Ni1-O3-C2	125.6(3)	S1-C8-C7	128.6(3)
Ni1-O1-H1	119(4)	S1-C8-C9	109.8(2)
H1-O1-H2	112(6)	C7-C8-C9	121.6(3)
Ni1-O1-H2	122(4)	N1-C9-C4	124.5(3)
N1-C9-C8	115.3(3)	S2-C10-H16	111(3)
C4-C9-C8	120.2(3)	C11-C10-H15	114(2)
S2-C10-C11	105.3(2)	C11-C10-H16	107(3)
C10-C11-C12	110.6(3)	H15-C10-H16	112(4)
S3-C12-C11	111.6(2)	C10-C11-H17	111(3)
C5-C4-H11	121(3)	C10-C11-H18	113(2)
C9-C4-H11	121(3)	C12-C11-H17	108(3)
C4-C5-H12	120(3)	C12-C11-H18	109(2)
C6-C5-H12	119(3)	H17-C11-H18	105(3)
C5-C6-H13	120(3)	S3-C12-H19	105(2)
C7-C6-H13	119(3)	S3-C12-H20	108(3)
C6-C7-H14	121(3)	C11-C12-H19	109(2)
C8-C7-H14	122(3)	C11-C12-H20	109(3)
S2-C10-H15	108(2)	H19-C12-H20	114(4)



Ángulos de torsión (°) para el compuesto $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$

O1-Ni1-O2-C1	-171.5(5)
O3-Ni1-O2-C1	-79.5(5)
O1_a-Ni1-O2-C1	8.5(5)
O3_a-Ni1-O2-C1	100.5(5)
O1-Ni1-O3-C2	90.7(4)
O2-Ni1-O3-C2	-0.7(4)
O1_a-Ni1-O3-C2	-89.3(4)
O2_a-Ni1-O3-C2	179.3(4)
C8-S1-C3-S2	179.7(3)
C8-S1-C3-N1	-0.3(3)
C3-S1-C8-C7	-178.3(4)
C3-S1-C8-C9	0.0(3)
C10-S2-C3-S1	1.3(3)
C10-S2-C3-N1	-178.7(3)
C3-S2-C10-C11	173.1(2)
O4-S3-C12-C11	-59.6(3)
O6-S3-C12-C11	178.0(3)
O5-S3-C12-C11	58.4(3)
C9-N1-C3-S2	-179.5(3)
C9-N1-C3-S1	0.5(4)
C3-N1-C9-C8	-0.4(4)
C3-N1-C9-C4	178.0(4)
C5-C4-C9-C8	-0.2(6)
C9-C4-C5-C6	0.2(6)
C5-C4-C9-N1	-178.6(4)
C4-C5-C6-C7	-0.2(6)
C5-C6-C7-C8	0.1(6)
C6-C7-C8-C9	-0.2(6)
C6-C7-C8-S1	178.0(3)
S1-C8-C9-C4	-178.3(3)
S1-C8-C9-N1	0.2(4)
C7-C8-C9-C4	0.2(6)
C7-C8-C9-N1	178.7(3)
S2-C10-C11-C12	180.0(3)
C10-C11-C12-S3	171.1(3)



**Distancias de los contactos (Å) para el compuesto
[Ni(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂**

S1...C3_h	3.653(4)	O3...O5_b	2.716(4)
S1...C4_g	3.629(4)	O3...O2	2.963(4)
S1...S1_h	3.6036(13)	O3...O1_a	2.844(4)
S2...C9_e	3.586(4)	O3...O1	2.941(4)
S2...C8_e	3.594(4)	O4...O1	2.804(5)
S1...H15	3.03(4)	O5...C1	3.283(7)
S1...H11_g	3.06(5)	O5...C2_i	3.288(7)
S1...H16	2.97(5)	O5...O2	2.709(4)
S2...H20_b	2.97(5)	O5...O3_i	2.716(4)
S3...H1_i	3.11(6)	O6...O1_i	2.746(4)
S3...H4_j	3.1100	O6...C7_l	3.278(5)
S3...H7_i	2.88(5)	O1...H3	2.83(5)
S3...H2	3.15(6)	O1...H5_a	2.5900
S3...H3	3.13(5)	O2...H9	2.7700
O1...O3	2.941(4)	O2...H7_a	2.81(5)
O1...O2	2.917(4)	O3...H1	2.87(6)
O1...C1_a	3.125(8)	O3...H2_a	2.92(5)
O1...O4	2.804(5)	O4...H18	2.64(4)
O1...O6_b	2.746(4)	O4...H4_j	2.7200
O1...O2_a	2.854(5)	O4...H6_k	2.9000
O1...O3_a	2.844(4)	O4...H13_h	2.83(5)
O2...O3_a	2.824(4)	O4...H2	2.08(6)
O2...O5	2.709(4)	O5...H7_i	1.88(5)
O2...O1_a	2.854(5)	O5...H3	2.02(5)
O2...O1	2.917(4)	O5...H17	2.77(5)
O2...O3	2.963(4)	O6...H1_i	1.94(6)
O2...C2	3.100(8)	O6...H14_l	2.44(5)
O3...O2_a	2.824(4)	N1...H11_f	2.64(5)
C1...O5	3.283(7)	H1...S3_b	3.11(6)
C1...C2	3.544(10)	H2...O4	2.08(6)
C2...O5_b	3.288(7)	H2...S3	3.15(6)
C2...C1	3.544(10)	H3...S3	3.13(5)
C3...C3_e	3.464(5)	H3...O5	2.02(5)
C3...S1_h	3.653(4)	H4...O4_c	2.7200
C4...S1_b	3.629(4)	H4...S3_c	3.1100
C6...C11_h	3.503(5)	H5...H9	2.5500
C7...O6_l	3.278(5)	H5...O1_a	2.5900
C7...C10_h	3.557(5)	H6...C6_e	3.1000
C8...S2_e	3.594(4)	H6...H13_e	2.3000
C9...S2_e	3.586(4)	H6...O4_d	2.9000
C9...C10_e	3.599(5)	H7...O5_b	1.88(5)



C10...C9_e	3.599(5)	H7...S3_b	2.88(5)
C10...C7_h	3.557(5)	H8...H12_f	2.5200
C11...C6_h	3.503(5)	H9...C1	2.8500
C1...H9	2.8500	H9...H5	2.5500
C4...H17_e	3.05(5)	H9...O2	2.7700
C4...H15_e	2.95(4)	H11...S1_b	3.06(5)
C5...H19_h	2.92(4)	H11...N1_f	2.64(5)
C5...H17_e	2.85(5)	H12...H8_n	2.5200
C6...H16_h	3.00(5)	H13...O4_h	2.83(5)
C6...H6_m	3.1000	H13...H6_m	2.3000
C6...H18_h	2.94(4)	H14...O6_l	2.44(5)
C7...H16_h	2.94(5)	H15...S1	3.03(4)
C8...H16_h	3.09(5)	H15...C4_e	2.95(4)
C9...H15_e	2.98(4)	H15...C9_e	2.98(4)
H1...O6_b	1.94(6)	H16...S1	2.97(5)
H16...H19	2.47(6)	H17...C5_e	2.85(5)
H16...C6_h	3.00(5)	H18...O4	2.64(4)
H16...C7_h	2.94(5)	H18...C6_h	2.94(4)
H16...C8_h	3.09(5)	H19...H16	2.47(6)
H17...O5	2.77(5)	H19...C5_h	2.92(4)
H17...C4_e	3.05(5)	H20...S2_g	2.97(5)

**Puentes de hidrógeno (Å, °) para el compuesto
[Ni(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂**

Puente	X-H	H...Y	X-H...Y	ángulo	.
O1-H1...O6	0.82(6)	1.94(6)	2.746(4)	168(7)	1_655
O1-H2...O4	0.73(6)	2.08(6)	2.804(5)	173(5)	.
O2-H3...O5	0.70(5)	2.02(5)	2.709(4)	165(6)	.
O3-H7...O5	0.85(5)	1.88(5)	2.716(4)	169(5)	1_655
C1-H5...O1	0.96	2.59	3.125(8)	115	2_766

Transformaciones de simetría usadas para generar los átomos equivalentes:

$$\begin{aligned}
 a &= [2766.00] = 2-x, 1-y, 1-z \\
 b &= [1655.00] = 1+x, y, z \\
 c &= [2666.00] = 1-x, 1-y, 1-z \\
 d &= [1565.00] = x, 1+y, z \\
 e &= [2765.00] = 2-x, 1-y, -z \\
 f &= [2865.00] = 3-x, 1-y, -z \\
 g &= [1455.00] = -1+x, y, z
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h &= [2755.00] = 2-x, -y, -z \\
 i &= [1455.00] = -1+x, y, z \\
 j &= [2666.00] = 1-x, 1-y, 1-z \\
 k &= [1545.00] = x, -1+y, z \\
 l &= [2655.00] = 1-x, -y, -z \\
 m &= [2765.00] = 2-x, 1-y, -z \\
 n &= [2865.00] = 3-x, 1-y, -z
 \end{aligned}$$



**APÉNDICE B:
DIAGRAMAS
DE
ORGEL**



Diagrama de Orgel¹⁴

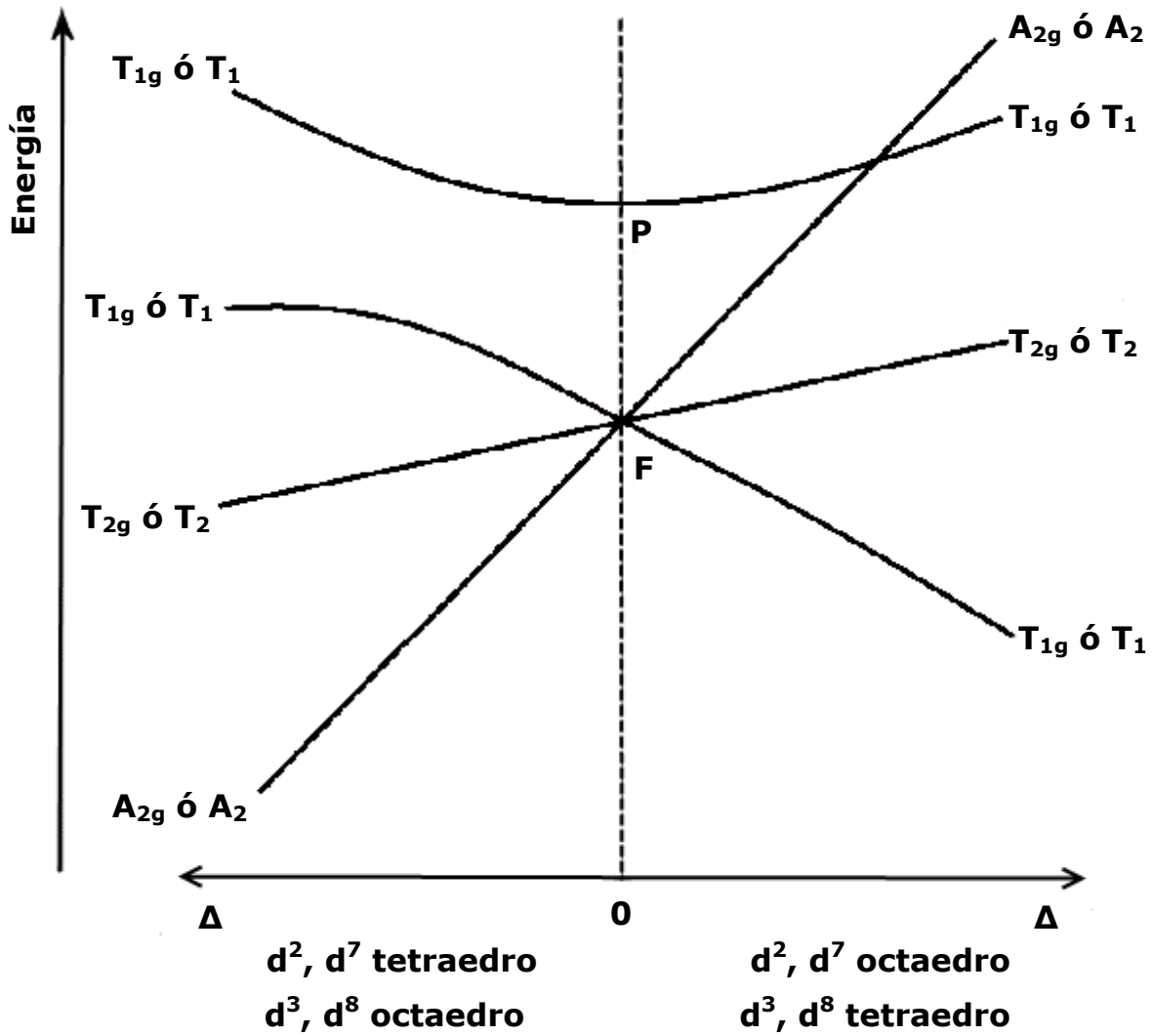
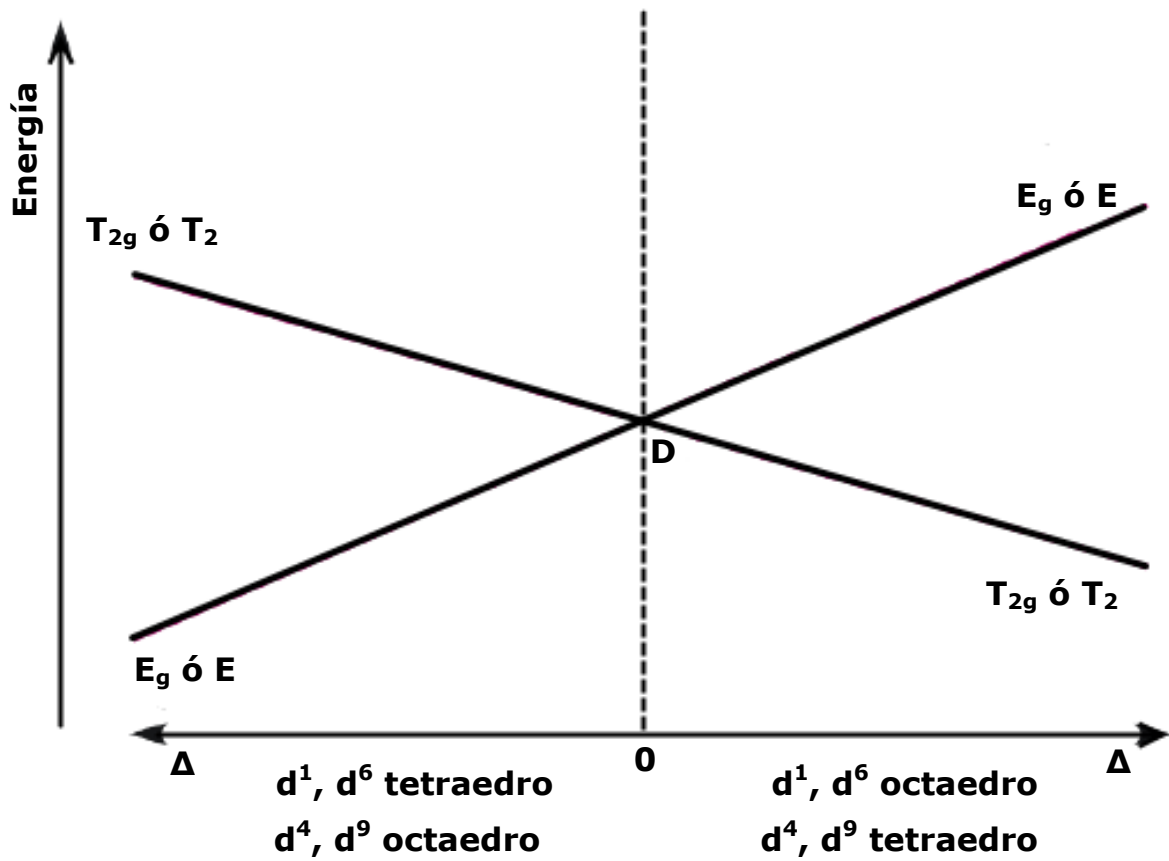




Diagrama de Orgel

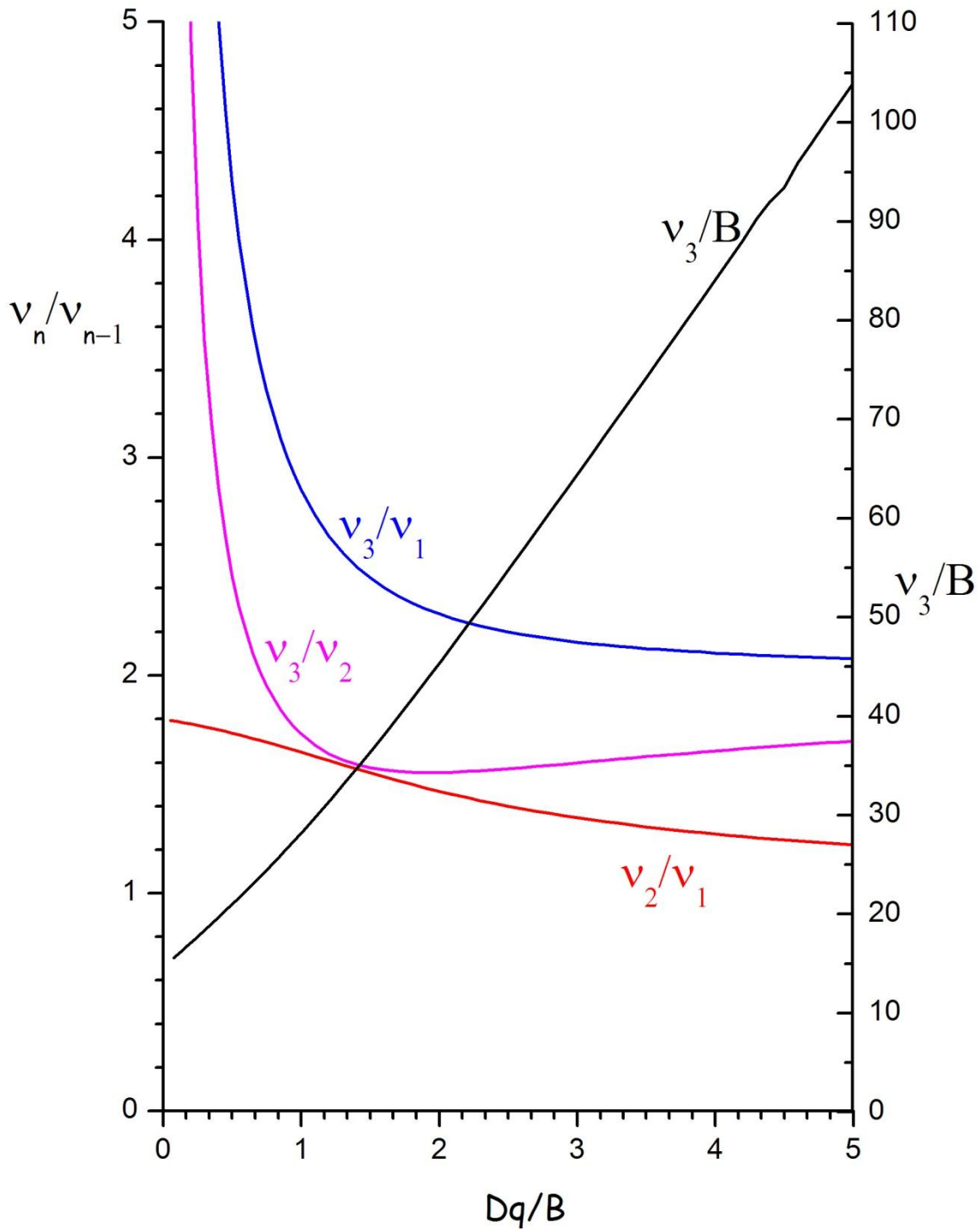




APÉNDICE C: GRÁFICAS DE TANABE SUGANO

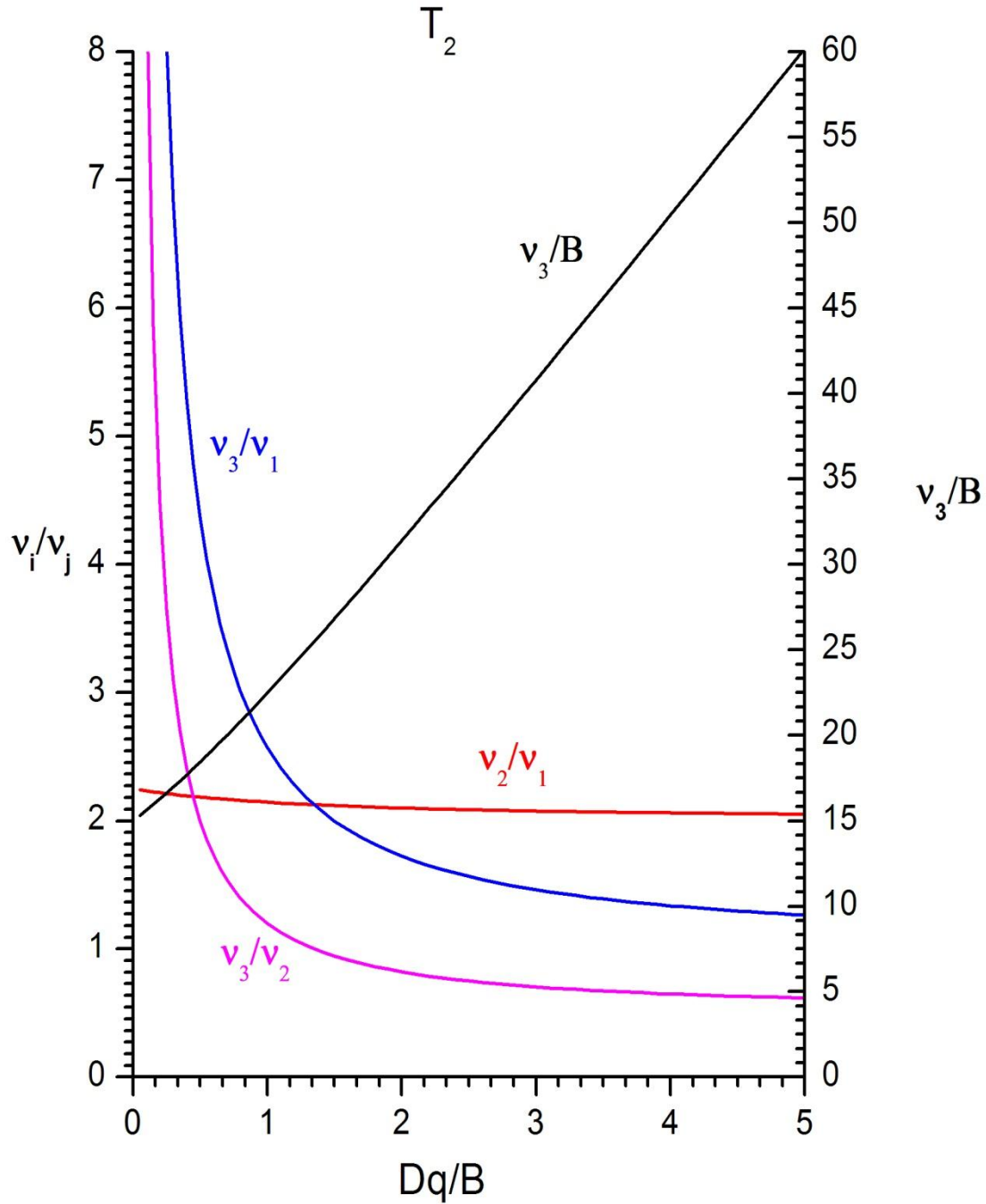


Gráfica de Tanabe Sugano¹³ para el cálculo de las bandas electrónicas de un metal de transición con estado basal A





Gráfica de Tanabe Sugano¹³ para el cálculo de las bandas electrónicas de un metal de transición con estado basal T





**APÉNDICE D:
ASIGNACIÓN DE
BANDAS
(ESPECTROSCOPÍA
IR)**



Asignación de bandas, espectroscopía IR¹⁵⁻¹⁶

Grupo	Asignación	No. de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
C=C	ν C=C	1600-1690	Débil
C=N	ν C=N	1670-1690	Débil
C=O	ν C=O	1450-1420	Media-Fuerte
⁺ N=C-S ⁻	-	1240-1270	Débil
C-N	ν C-N	1070-1030	Fuerte
SO ₃	ν_s (SO ₃)	1250-1140	Fuerte
	ν_{as} (SO ₃)	1162-1150	Fuerte
COO ⁻	ν_s (COO ⁻)	1315-1465	f-m
	ν_{as} (COO ⁻)	1510-1630	f-m
	$\Delta_{iónico}$	160-200	
	$\Delta_{unidentado}$	210-320	
	Δ_{puente}	130-170	
NO ₃ ⁻	$\Delta_{bidentado}$	0-120	
	-	1350-1450	Media