



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

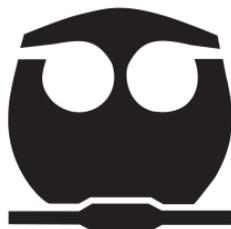
**COMPUESTOS DE COORDINACIÓN
CON METALES DE TRANSICIÓN
Y EL ANTIHELMÍNTICO
MEBENDAZOL**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

KAREN YTZEL ROBLES LÓPEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS

VOCAL: DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

SECRETARIO: DR. ARMANDO MARÍN BECERRA

1^{ER}. SUPLENTE: DR. JUAN PABLO SAUCEDO VÁZQUEZ

2° SUPLENTE: DR. HORACIO CLEMENTE LÓPEZ SANDOVAL

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 211, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
Y NUCLEAR**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESORA DEL TEMA:

DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. HORACIO CLEMENTE LÓPEZ SANDOVAL

SUSTENTANTE:

KAREN YTZEL ROBLES LÓPEZ

Índice

Abreviaturas	1
1. Introducción	3
1.1 Grado de covalencia en los compuestos de coordinación	5
1.2 Metales de transición	7
1.2.1 Cobalto	8
• Compuestos de coordinación con cobalto(II)	8
• Importancia biológica del cobalto	10
1.2.2 Níquel	12
• Compuestos de coordinación con níquel(II)	12
• Importancia biológica del níquel	14
1.2.3 Cobre	15
• Compuestos de coordinación con cobre(II)	15
• Importancia biológica del cobre	19
1.2.4 Zinc, cadmio y mercurio	20
• Compuestos de coordinación con zinc(II), cadmio(II) y mercurio(II)	20
• Importancia biológica del zinc	23
1.3 Aplicaciones de la química de coordinación	24
1.4 Referencias	27
2. Antecedentes	35
2.1 Bencimidazol y sus derivados	36
2.1.1 Compuestos de coordinación con derivados bencimidazólicos	37
2.2 Mebendazol (mebz)	43
2.2.1 Caracterización del ligante mebendazol (mebz)	44
• Análisis elemental	45
• Espectroscopía de infrarrojo	46
• Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)	47
2.2.2 Compuestos de coordinación con el ligante mebendazol	48
2.3 Referencias	51
3. Objetivos	53
3.1 Objetivo general	54
3.2 Objetivos particulares	54
4. Desarrollo experimental	56
4.1 Reactivos	57

4.2 Disolventes	57
4.3 Instrumentación	57
4.4 Síntesis de los compuestos de coordinación	59
4.4.1 Reacción general de síntesis	59
4.4.2 Procedimiento sintético	60
5. Resultados y discusión	67
5.1 Análisis elemental	68
5.2 Compuestos de coordinación con cobre(II)	70
5.2.1 Compuestos tetraédricos con Cu ^{II}	70
• Espectroscopía infrarroja	70
• Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)	72
• Susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica	74
• Propuesta estructural de los compuestos tetraédricos con Cu ^{II}	75
5.2.2 Compuestos octaédricos con Cu ^{II}	75
• Espectroscopía infrarroja	76
• Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)	79
• Susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica	81
• Propuesta estructural de los compuestos octaédricos con Cu ^{II}	82
5.3 Compuestos de coordinación con níquel(II)	83
5.3.1 Compuestos octaédricos con Ni ^{II}	83
• Espectroscopía infrarroja	83
• Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)	87
• Susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica	89
• Propuesta estructural de los compuestos octaédricos con Ni ^{II}	90
5.4 Compuesto de coordinación con cobalto(II)	92
5.4.1 Compuesto tetraédrico con Co ^{II}	92
• Espectroscopía infrarroja	92
• Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)	93
• Susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica	95
• Propuesta estructural del compuesto tetraédrico con Co ^{II}	95
5.5 Compuestos de coordinación con cadmio(II)	97
5.5.1 Compuesto tetraédrico con Cd ^{II}	97
• Espectroscopía infrarroja	97
• Conductividad eléctrica	99
• Propuesta estructural del compuesto tetraédrico con Cd ^{II}	99
5.5.2 Compuestos octaédricos con Cd ^{II}	100
• Espectroscopía infrarroja	100
• Conductividad eléctrica	103

• Propuesta estructural de los compuestos octaédricos con Cd ^{II}	104
5.6 Compuestos de coordinación con zinc(II) y mercurio(II)	105
5.6.1 Compuesto tetraédrico con Zn ^{II}	105
• Espectroscopía infrarroja	105
• Conductividad eléctrica	107
• Propuesta estructural del compuesto tetraédrico con Zn ^{II}	107
5.6.2 Compuesto octaédrico con Hg ^{II}	108
• Espectroscopía infrarroja	109
• Conductividad eléctrica	110
• Propuesta estructural del compuesto octaédrico con Hg ^{II}	111
5.7 Referencias	112
6. Conclusiones	114
7. Anexos	
Anexo 1	117
Anexo 2	124

Abreviaturas

Abs Rel.	Absorbancia relativa
AcOEt	Acetato de etilo
ADN	Ácido desoxirribonucleico
abz	Albendazol
B'	Parámetro de Racah
bipy	Bipiridina
bz	Bencimidazol
Calc	Calculado
cbm	carbamato
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
en	Etilendiamina
EtOH	Etanol
Exp	Experimental
IR	Infrarrojo
M	Molar (mol/L)
M.B.	Magnetones de Bohr
MeOH	Metanol
mebz	Mebendazol
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mmol	Milimol
ntb	tris(2-bencimidazolilmetil)amina

phen	Fenantrolina
TC	Transferencia de carga
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano
1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
2ab	2-aminobencimidazol
2cmbz	Metil 2-bencimidazolcarbamato
2gbz	2-guanidinobencimidazol
β	Parámetro nefelauxético
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
λ	Constante de acoplamiento espín-orbita
Λ	Conductividad eléctrica
μS	Microsiemens
ν_{as}	Vibración de estiramiento asimétrico
ν_{s}	Vibración de estiramiento simétrico
% T	Por ciento de transmitancia

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

Aunque desde la antigüedad ya se conocían los compuestos de coordinación, los cuales eran utilizados entre otras cosas como pigmentos, siendo los más conocidos el azul de Prusia ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) o la aureolina ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de color amarillo ^[1], estos compuestos fueron denominados por mucho tiempo “**complejos**”, debido a que su química se mostraba inusual, pues no seguían las reglas conocidas hasta ese momento sobre las valencias de los elementos. ^[2]

Actualmente diversos estudios han propiciado un mayor entendimiento de los mismos, desde aquellos que contienen enlaces metal-carbono, tratados por la “**Química organometálica**”, hasta aquellos compuestos de coordinación presentes en sistemas vivos, estudiados en el campo de la bioinorgánica. ^[1-2]

El estudio de la química de coordinación, comenzó propiamente con el químico Alfred Werner (1866 - 1919), quien estudio y formuló sus ideas acerca de la estructura de cuatro compuestos de cloruro de cobalto(III) y amoniac, los cuales eran nombrados de acuerdo a sus colores. ^[2]

Tabla 1.1. Compuestos de coordinación estudiados por Alfred Werner

Complejo	Color	Formula mínima actual
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Amarillo	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Púrpura	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violeta	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Werner realizó experimentos en los que observó, mediante la adición de nitrato de plata, que la reactividad de los iones cloruro era diferente en cada uno de los compuestos, precipitando distinto número de equivalentes de AgCl. Con dichos experimentos, y sabiendo que el cobalto presentaba un estado de oxidación de III, pudo concluir que algunos iones cloruro desplazaban a las moléculas de amonio, de modo que el número de coordinación que presentaba el cobalto en todos los casos era seis. ^[2]

Otro punto interesante fue que dos de los compuestos presentaron fórmulas empíricas idénticas ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$), pero mostraban distintas propiedades, siendo la más notable el color de cada uno de ellos.

A partir de esto, el segundo aporte importante que realizó fue postular la posición de los ligantes en un espacio equidistante al centro metálico, además de investigar el número de isómeros esperado para un compuesto octaédrico (hexacoordinado). Con esto, se explicó que el compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mostrara dos colores: violeta y verde, debido a que se trataba de los isómeros cis y trans del mismo. Estos estudios permitieron a Werner proponer la estructura geométrica correcta de muchos más compuestos de coordinación. ^[2]

1.1 Grado de covalencia en los compuestos de coordinación

La teoría de campo cristalino inicialmente se utilizó como apoyo para la explicación de los colores y las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación, ampliándose después a la interpretación de espectros electrónicos. Sin embargo, posteriormente se observó que no es posible suponer que el ion metálico y los átomos del ligante que lo rodean, interaccionen en forma puramente electrostática, sin mezclar sus

orbitales o compartir electrones, por lo que ha sido necesario realizar modificaciones a dicha teoría, considerando entre otros factores, la superposición de los orbitales, lo cual toma en cuenta parámetros relacionados con las interacciones electrónicas, tales como la constante de acoplamiento espín-orbita (λ) y los parámetros de Racah. [7-8,10]

Al considerar la repulsión interelectrónica, es de esperarse que se produzcan diferencias energéticas entre los diversos microestados de los términos de Russell-Saunders de un átomo, por lo que el cálculo de dichas energías se realiza mediante integrales que se agrupan en tres combinaciones específicas, denominadas parámetros de Racah A, B y C. El parámetro A hace referencia a un promedio de repulsión interelectrónica total, mientras que los parámetros B y C se relacionan con las energías de repulsión particulares de los electrones d. Los valores de estos parámetros para los iones libres suelen ser obtenidos de manera empírica por espectroscopía en fase gaseosa, sin embargo, de los tres, el parámetro B es el que presenta mayor interés, puesto que se encuentra relacionado con el grado de covalencia que presentan los compuestos de coordinación. [9]

En diversos estudios [11-14] se ha observado que en un compuesto de coordinación, la disminución de la separación entre los términos de Russell-Saunders (parámetro de Racah, **B'**) **con respecto al ion libre** suele expresarse en términos del parámetro nefelauxético (β), el cual se ve influenciado por factores [15] como la polarizabilidad del centro metálico o su número de coordinación entre otros, y que se expresa como:

$$\beta = \frac{B'(\text{valor en el compuesto})}{B(\text{valor en el ion libre})}$$

La disminución en el valor de B' , indica que en el compuesto la nube electrónica se ha expandido, lo cual se debe, por lo menos parcialmente, a que los orbitales d del metal se superponen con los orbitales atómicos de los ligantes, permitiendo que los electrones se encuentren un poco más alejados del átomo metálico, disminuyendo la repulsión interelectrónica, lo cual se denomina efecto nefelauxético (del griego, "expansión de nubes"). ^[7]

Los ligantes comunes pueden ser ordenados ^[9,11-15], de acuerdo a su capacidad de provocar la expansión de la nube electrónica, produciendo una "serie nefelauxética". En general, se ha observado que cuanto más blando es el ligante, los electrones d se encuentran más deslocalizados, mostrando valores pequeños de β , lo que implica un mayor grado de covalencia en el compuesto. ^[7]

1.2 Metales de transición

Los elementos de transición se pueden definir como aquellos que, como elementos, poseen capas d parcialmente llenas, mostrando propiedades comunes que los diferencian de otras familias de elementos ^[7-9]:

- Todos son metales, y como tal poseen alta conductividad térmica y eléctrica, además de tener elevados puntos de fusión y ebullición.
- Son capaces de formar aleaciones con otros metales de transición y elementos metálicos.
- Son más propensos a formar compuestos de coordinación con bases de Lewis.

- Con muy pocas excepciones, poseen valencias variables, y sus iones y compuestos son coloridos en alguno, si no en todos, sus estados de oxidación.
- Debido a que poseen capas parcialmente llenas, forman algunos compuestos paramagnéticos.

Nueve son los elementos clasificados dentro de la primera serie de transición, siendo éstos: el representante más liviano, escandio, cuya configuración electrónica es $4s^23d$, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, los cuales son metales ampliamente utilizados en la actualidad. ^[7] Con base en esto, a continuación se hablará brevemente de las propiedades e importancia de algunos de estos metales.

1.2.1 Cobalto

El cobalto es un metal duro, de color blanco azulado, que en la naturaleza comúnmente se encuentra asociado al níquel, azufre o arsénico. Se conocen más de 200 minerales que contienen cobalto, sin embargo, sólo unos cuantos tienen valor comercial, siendo la esmaltita, $CoAs_2$ y la cobaltita $CoAsS$ de los más importantes. Aunque el cobalto metálico se empezó a utilizar hasta el siglo XX, sus minerales se han utilizado por miles de años, entre otras aplicaciones, para dar el color azul a vidrios y cerámica. ^[7-8]

Compuestos de coordinación con cobalto(II)

De las especies d^7 que existen, el Co^{II} es una de las más conocidas y estudiadas, presentando especial interés, debido a que es capaz de

estabilizar compuestos con números de coordinación que van desde 2 hasta 8, predominando entre ellos los tetracoordinados y los hexacoordinados, con estados de oxidación usuales de II y III, estando totalmente ausentes aquellos superiores a IV. [7-8]

Se sabe que normalmente los compuestos octaédricos son de alto espín, es decir, tienen un desdoblamiento de campo cristalino relativamente débil, mientras que para los compuestos tetraédricos esto siempre es así, independientemente de la intensidad del campo de los ligantes, presentando en ambos casos momentos magnéticos efectivos que van de 4.7 a 5.2 M.B., indicando una contribución orbital grande [11], puesto que el valor esperado para los 3 electrones desapareados de un Co^{II} es de 3.89 M.B.

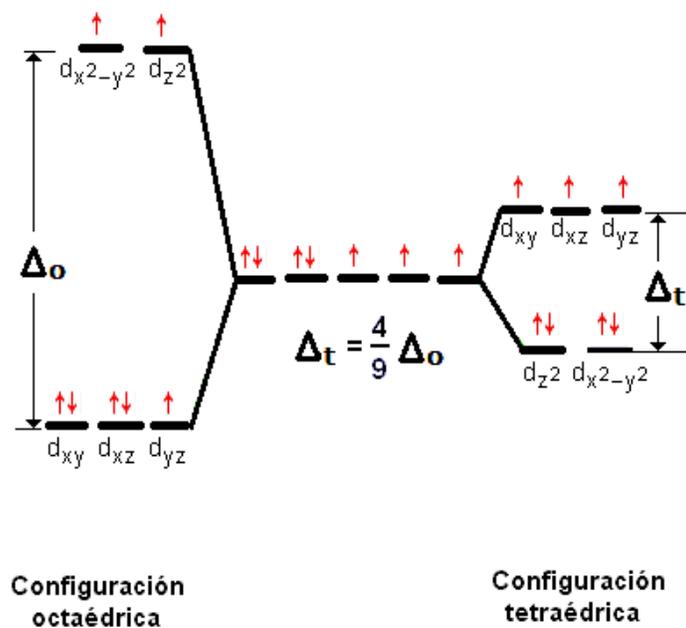


Figura 1.2.1. Desdoblamiento de orbitales d en campos octaédrico y tetraédrico para el ion Co^{II} con configuración electrónica $3d^7$

Los compuestos tetraédricos se forman más fácilmente que con cualquier otro metal de transición, de acuerdo a que para un ion d^7 , la

energía de estabilización de campo cristalino favorece mayormente dicha geometría, mostrándose menor que para cualquier otra configuración d^n . [7-8,16]

Los tetraedros del tipo $[\text{CoX}_4]^{2-}$ generalmente se forman con ligantes aniónicos monodentados, como Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- y OH^- , mientras que los de tipo $[\text{CoL}_2\text{X}_2]$ contienen 2 de estos ligantes aniónicos y otros dos ligantes neutros (L), observando que cuando dichos ligantes tienen impedimento estérico pequeño, es común que presenten números de coordinación mayor.

Como puede observarse en la figura 1.2.1, los compuestos con cobalto(II) tienen 7 electrones distribuidos en sus orbitales d, por lo que es de esperarse que presenten tres transiciones electrónicas permitidas por espín [7,11,17-18]. En general, los compuestos octaédricos y tetraédricos son diferenciables por los colores que presentan, siendo rosas o violetas los primeros, mientras que los segundos se muestran azules. Dicha distinción no es infalible, pero sirve como guía inicial para subsecuentes estudios del espectro electrónico. [8,17]

Importancia biológica del cobalto

A pesar de que el cobalto presenta una abundancia pequeña en la corteza terrestre y el agua de mar, es uno de los denominados oligoelementos, es decir, aquellos elementos presentes en los seres vivos en pequeñas cantidades, cuya ausencia o exceso son perjudiciales para el organismo.

En los seres vivos es parte fundamental de la vitamina B_{12} , o cobalamina, la cual es indispensable en el organismo puesto que actúa

como coenzima en numerosos procesos bioquímicos, siendo necesaria en la síntesis de ADN y en la producción de eritrocitos, entre otros.

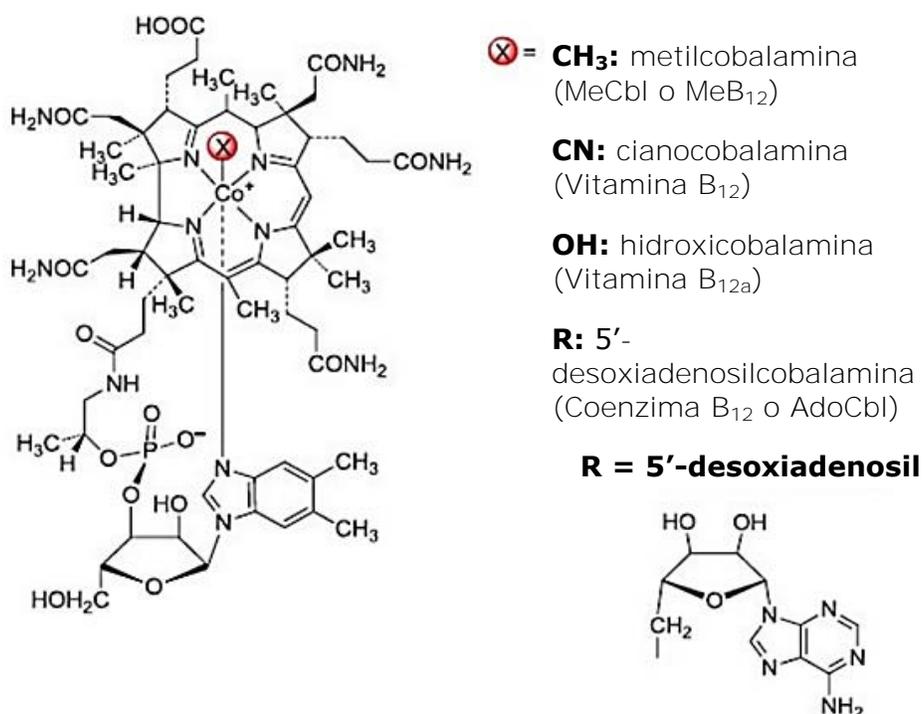


Figura 1.2.2. Estructura de la cobalamina ^[19]

La estructura de la vitamina B₁₂ consta de un núcleo de corrina, coordinado de forma tetradentada al cobalto, que presenta propiedades únicas, especialmente en cuanto a tamaño se refiere, puesto que es más pequeño comparado con los sistemas que contienen porfirinas, los cuales a pesar de ser estables, no presentan actividad similar a la coenzima B₁₂. En la quinta posición se encuentra coordinado un derivado bencimidazólico, mientras que la sexta posición axial se une a diversos grupos, produciendo derivados de la cobalamina, como se indica en la figura 1.2.2. ^[19]

Diversos estudios ^[19-23] han mostrado que la deficiencia de dicha vitamina puede producir anemia, entumecimiento y hormigueo en las extremidades, atrofia óptica y diversos desórdenes neurológicos.

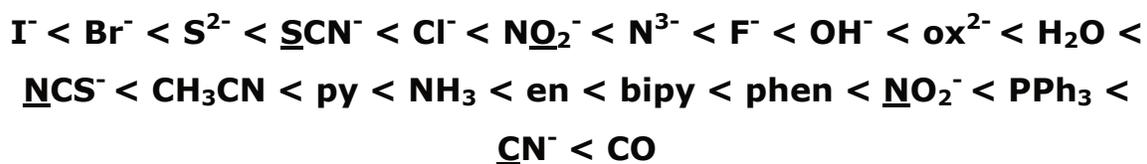
1.2.2 Níquel

El níquel es un metal color blanco plata, relativamente abundante en la naturaleza. Puede encontrarse en su forma elemental aleado a hierro, en el núcleo de la tierra, así como en algunos meteoritos, mientras que en la corteza terrestre comúnmente se encuentra unido a arsénico, antimonio o azufre, en minerales tales como garnierita $(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ o pentladita $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$. [7-8]

Compuestos de coordinación con níquel(II)

El níquel suele presentarse más frecuentemente en estado de oxidación II, formando un gran número de compuestos, donde el número de coordinación raramente excede a seis. Sin embargo, se muestran dificultades en su estudio, puesto que las geometrías que presenta comúnmente (octaédrica, tetraédrica y cuadrado plano) suelen establecer equilibrios entre ellas, que generalmente están en función de la temperatura y en ocasiones de las concentraciones. [7,24-25]

Los compuestos octaédricos de Ni^{II} , son obtenidos a menudo en disoluciones acuosas por medio del reemplazo parcial o total de las moléculas de agua del ion octaédrico $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, por ligantes neutros donadores N-, tales como NH_3 , etilendiamina (en), bipyridina (bipy) y fenantrolina (phen), ligantes donadores O- como DMSO, o ligantes aniónicos como NCS^- y NO_2^- . Generalmente, estos compuestos muestran colores azul o púrpura, puesto que las bandas de absorción en el espectro electrónico se desplazan a mayores energías, debido al reemplazo de las moléculas de agua, por otros ligantes que desdoblan más energéticamente el campo, de acuerdo a la serie espectroquímica, la cual se muestra a continuación. [7-9]



En cuanto a los compuestos tetraédricos de níquel(II), generalmente presentan una banda de absorción en la zona roja del espectro visible, lo que provoca que muestren un color azul muy intenso ^[14]. Al ser un ion d⁸ común, el níquel(II) ha sido ampliamente estudiado en cuanto a sus propiedades magnéticas y espectroscópicas, observando que para dicha configuración, se ve favorecida la geometría octaédrica, en oposición a la tetraédrica, presentando en ambos casos tres transiciones electrónicas permitidas por espín. ^[8,17]

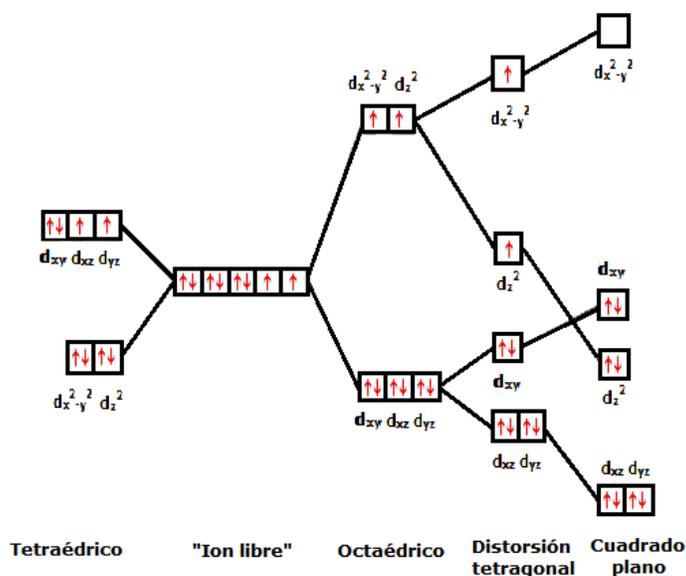


Figura 1.2.3. Desdoblamiento de orbitales d en campos de diferentes simetrías del ion Ni^{II} con configuración electrónica 3d⁸ ^[8]

Como se observa en la figura 1.2.3, el desdoblamiento de los orbitales d en campos tetraédrico y octaédrico, para una configuración d⁸, conduce a la presencia de dos electrones desapareados, independientemente de la intensidad del campo, observando que dichos compuestos suelen

tener momentos magnéticos efectivos que varían entre 2.83 y 3.4 M.B. [14]

Los compuestos con geometría cuadrada plana son diamagnéticos (bajo espín), lo cual se debe a la naturaleza de los cuatro ligantes, y por tanto a la diferencia de energía entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, en donde el espectro electrónico se caracteriza por tener una banda muy intensa en la región de 17000 a 22000 cm^{-1} , responsable de los colores rojo, amarillo o pardo de dichos compuestos de coordinación. [7-8,17]

Importancia biológica del níquel

A pesar de que el níquel tiene relativa abundancia sobre la corteza terrestre y hoy en día se sabe de su presencia en enzimas, encargadas de catalizar diversas reacciones en el organismo, como la oxidación de CO a CO_2 [8,29-30] o la reducción de metil coenzima M ($\text{CH}_3\text{-S-CoM}$) con coenzima B (HS-CoB) a metano [8,31-32], fue hasta 1975 que se demostró la presencia del mismo en forma estequiométrica en la ureasa de ejotes, convirtiéndose en el primer papel biológico específico de dicho metal. [26] La ureasa se encuentra presente en una amplia variedad de bacterias y plantas, y su función es catalizar la hidrólisis de urea, mediante la reacción [8]:



La estequiometría del níquel y su actividad catalítica en dicha enzima han sido ampliamente estudiadas [27], mostrando que la ureasa tiene como centro activo dos átomos de níquel(II), los cuales se encuentran aproximadamente a 3.5 Å, y están puenteados por un grupo hidroxilo y un grupo carboxilato, además de encontrarse enlazados a aminoácidos como histidina y aspartato.

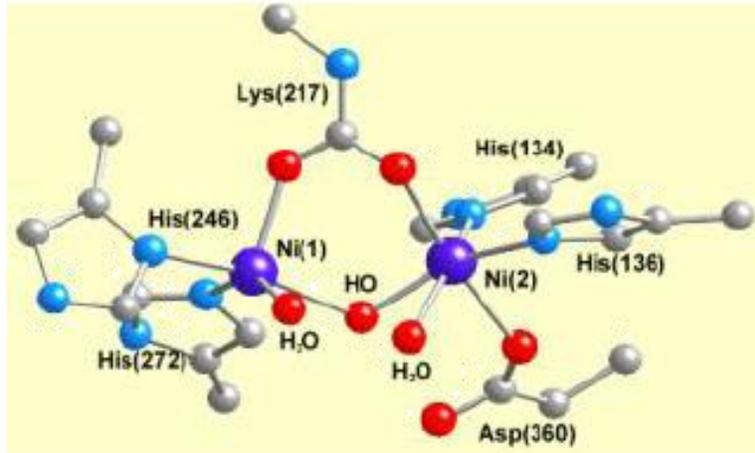


Figura 1.2.4. Estructura del centro activo de la enzima ureasa [28]

1.2.3 Cobre

El cobre es un metal color rojo, blando y dúctil, que junto con la plata y el oro son conocidos **como los "metales de acuñación"**, puesto que fueron los primeros conocidos por el hombre. [7] En su forma elemental, durante mucho tiempo se usó como moneda, y marcó un importante avance al alearse con estaño, formando el bronce, el cual fue la primera aleación conocida. Además de su forma elemental, puede encontrarse unido a sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos, estando entre sus principales minerales la calcopirita (CuFeS_2), calcosina (Cu_2S), cuprita (Cu_2O) y malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). [8]

Compuestos de coordinación con cobre(II)

El estado de oxidación divalente es el más importante del cobre, presentando una gran cantidad de compuestos de coordinación, con valencias 4, 5 y 6, en donde las geometrías regulares son poco comunes. [7-8]

El Cu^{II} pentacoordinado presenta normalmente geometrías de bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada, con ligantes donadores O- y donadores O,N- como pueden ser bases de Schiff, mientras que los compuestos octaédricos comúnmente se obtienen con ligantes donadores N-, monodentados como NH_3 , o quelatantes, tales como en, bipy y phen. ^[8]

Como ejemplo de compuestos de Cu^{II} tetracoordinados, se han estudiado ampliamente ^[33-35] sales del tipo $[\text{CuX}_4]^{2-}$, en donde más comúnmente $\text{X} = \text{Cl}$, las cuales presentan geometrías tetraédricas distorsionadas, con distancias Cu-Cl entre 2.2 y 2.3 Å, y ángulos Cl-Cu-Cl en el intervalo de 99 a 133°.

La configuración electrónica $3d^9$ que presenta el cobre(II), brinda una muy buena oportunidad de observar el efecto de Jahn-Teller, el cual da lugar a flexibilidad estructural, principalmente cuando el centro metálico se encuentra sometido a un campo octaédrico, en donde es común que se produzcan distorsiones considerables, propiciando que no se presente una simetría regular. ^[37]

Como se observa en la figura 1.2.5, la distorsión de Jahn-Teller implica la ruptura de la degeneración de los orbitales, con el propósito de alcanzar una menor energía, que la configuración electrónica basal orbitalmente degenerada. ^[9,38]

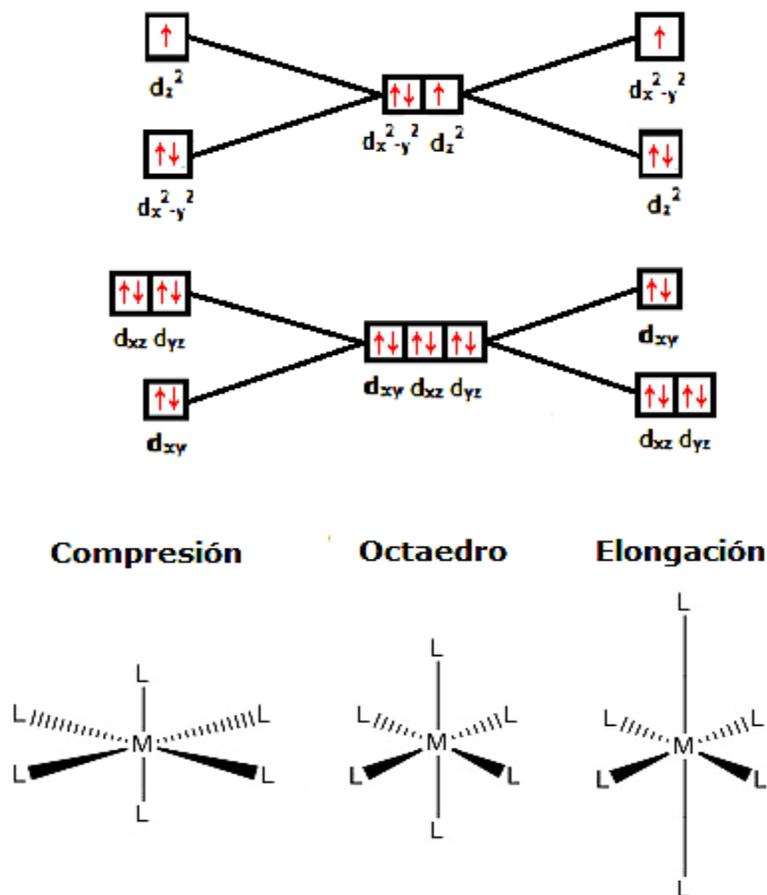


Figura 1.2.5. Distorsión de Jahn-Teller en compuestos octaédricos con configuración electrónica d^9

Es común observar el efecto Jahn-Teller en compuestos hexacoordinados con configuraciones electrónicas d^9 , d^7 (bajo espín) y d^4 (alto espín), y aunque no es posible predecir con exactitud la distorsión que se presentará en un compuesto de coordinación, energéticamente se ve favorecida la elongación tetragonal, en donde el caso más extremo, es el equivalente a la pérdida total de los dos ligantes axiales, lo cual conduciría a un compuesto con geometría cuadrada plana. [7,39-40]

Al hablar de las propiedades magnéticas, se sabe que al tener un solo electrón no apareado, los momentos magnéticos efectivos del Cu^{II}

varían de 1.75 a 2.20 M.B., para el caso de compuestos mononucleares, los cuales no presentan mayores interacciones entre los electrones no apareados de los átomos de cobre. No obstante, diversos estudios magnéticos de compuestos de cobre(II) con carboxilatos y derivados de amina ^[41-45], han mostrado comportamientos anómalos en los momentos magnéticos efectivos, siendo marcadamente menores a lo esperado, lo cual ha sido atribuido a compuestos tipo dímeros, en donde dos iones Cu^{II} interactúan estrechamente, propiciando fuertes acoplamientos antiferromagnéticos, llegando incluso a resultar diamagnéticos.

Un claro ejemplo de estos compuestos es la sal de acetato de cobre(II) monohidratada (figura 1.2.6), la cual tiene una estructura dimérica con los dos átomos de cobre puenteados por 4 grupos acetato, en donde los electrones no apareados, provenientes de cada átomo de cobre interactúan, acoplándose antiferromagnéticamente, presentando un valor de momento magnético efectivo de 1.4 M.B., con una distancia Cu-Cu de 2.64 Å. ^[43,45]



Figura 1.2.6. Estructura dinuclear de acetato de cobre(II) monohidratado

Importancia biológica del cobre

El cobre metálico es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, el cual tiene propiedades antibacteriales, además de ser un elemento traza esencial para la salud de los seres humanos, siendo el tercer metal de transición más abundante en el cuerpo humano (con alrededor de 100 mg), después del Fe y Zn ^[8]. Aunado a esto, se sabe que debido a la biodisponibilidad que presenta, la pareja redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ posee un papel importante en la naturaleza, presentándose en proteínas mononucleares, dinucleares y trinucleares, con una amplia gama de funciones biológicas, siendo de las principales: la transferencia electrónica, fijación, activación y reducción de oxígeno, reducción de NO_2^- y activación de sustratos. ^[46-48]

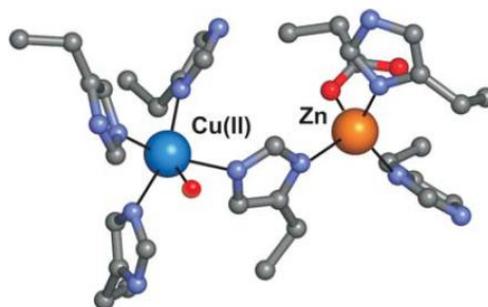


Figura 1.2.7. Sitio activo de Cu-Zn superóxido dismutasa ^[49]

La cobre-zinc superóxido dismutasa es un ejemplo de enzima de cobre que se presenta como un dímero, en donde los centros metálicos se encuentran cercanos entre sí, por lo que para la forma oxidada (Cu^{II}) una histidina actúa como un ligante bidentado, formando un puente entre los iones de cobre y zinc. El zinc se presenta con geometría tetraédrica, mientras que el cobre se encuentra pentacoordinado, enlazado a tres histidinas más, y una molécula de agua. En dicha enzima, el sitio activo de cobre es el encargado de catalizar la

desprotonación del superóxido, produciendo dióxígeno y peróxido de hidrógeno. ^[49]

1.2.4 Zinc, cadmio y mercurio

Los tres elementos pertenecientes a la misma familia son relativamente poco abundantes en la naturaleza, presentándose a temperatura ambiente para el caso del zinc y el cadmio, como metales plateados, mientras que el mercurio es un líquido brillante. Dichos elementos se consideran calcófilos, por lo que también suelen encontrarse en forma de sulfuros metálicos, siendo los principales minerales del zinc la esfalerita (ZnS), calamina (ZnCO₃) y cincita (ZnO). El cadmio puede encontrarse como greenockita (CdS) y en pequeñas cantidades asociado a minerales de zinc. En cuanto al mercurio, el único mineral importante es el cinabrio (HgS).

Compuestos de coordinación con zinc(II), cadmio(II) y mercurio(II)

A pesar de que los tres elementos poseen capas d llenas, y pocas propiedades características de los metales de transición, éstos forman numerosos compuestos con un alto grado de carácter covalente, presentándose mayores similitudes entre el Zn y Cd, en comparación con el Hg que muestra comportamiento diferente, tanto como elemento, así como en sus compuestos. ^[7-8]

El zinc y el cadmio tienden a formar compuestos estables con carácter mayormente covalente con ligantes donadores O-, N-, y S-, así como con haluros y cianuros ^[50-54], mientras que el mercurio prefiere ligantes

donadores N-, P- y S- ^[52,55-58], siendo los compuestos con este último metal mucho más estables, que con Zn^{II} y Cd^{II}.

Los tres elementos en ningún caso presentan estados de oxidación mayor a dos ^[7-8], mostrando en dicho estado divalente una configuración d¹⁰, por lo que en general son diamagnéticos e incoloros, además de no presentar efectos de estabilización por campo cristalino, lo que propicia que la geometría de los compuestos se vea determinada únicamente por factores como el tamaño y la capacidad de polarización del catión M^{II} y los requerimientos estéricos de los ligantes. ^[7-8]

Con base en el tamaño, es posible decir que el ion Cd^{II} puede adquirir de manera más fácil que el Zn^{II} una coordinación octaédrica (hexacoordinada), sin embargo, es más común encontrar a ambos átomos tetracoordinados. No obstante, se ha observado ^[57,59] que en presencia de ligantes quelato, las geometrías y números de coordinación de estos dos metales tienden a cambiar, puesto que el impedimento estérico de dichos ligantes puede producir un acomodo más favorable que el presente en una geometría tetracoordinada, dando lugar a compuestos pentacoordinados y hexacoordinados, con geometrías altamente distorsionadas, como se muestra a continuación.

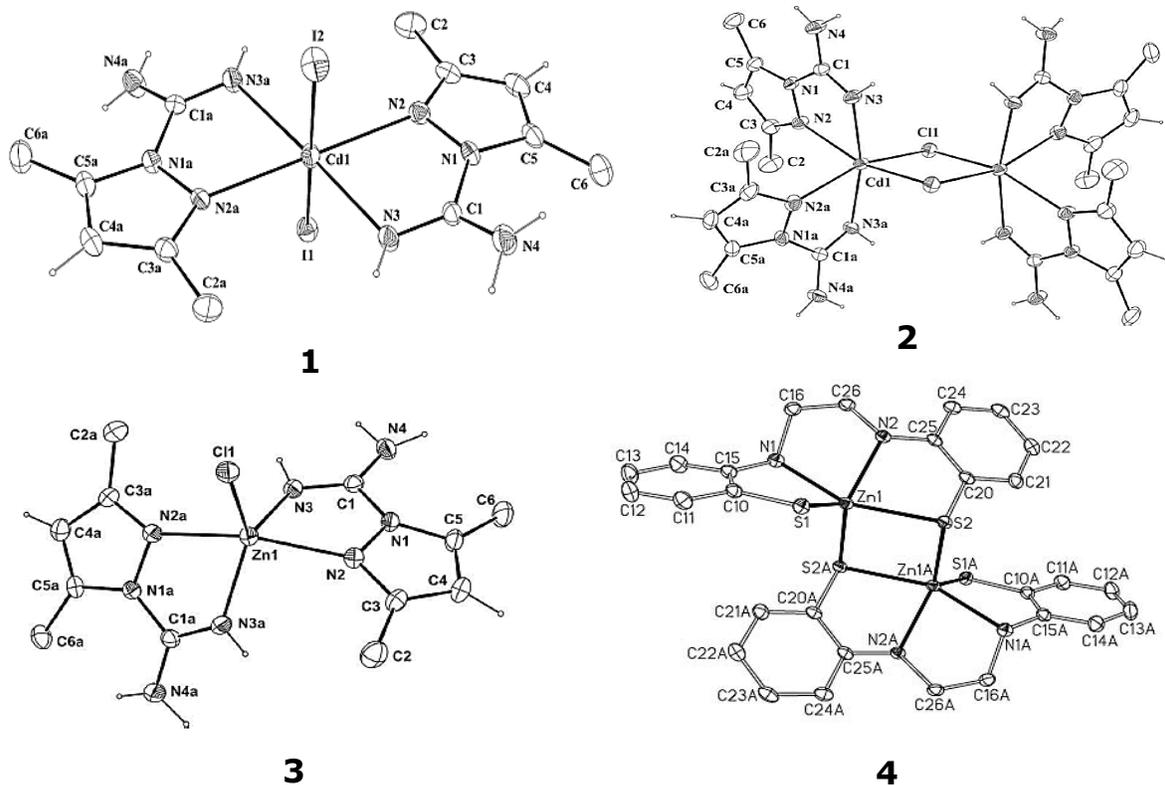


Figura 1.2.8. Ejemplos de compuestos de coordinación de Cd^{II} y Zn^{II} con ligantes quelato. **1**: $[\text{Cd}(\text{HL})_2\text{I}_2]$ ^[57], **2**: $[\text{Cd}_2(\text{HL})_4(\mu\text{-Cl})_2](\text{NO}_3)_2$ ^[53], **3**: $[\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Cl}]\text{NO}_3$ ^[53], **4**: $[\{\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_2)\}_2]$ ^[53]

El mercurio(II) tiende a presentarse con números de coordinación dos (lineal) y 4 (tetraédrico), en donde los enlaces Hg^{II} -ligante poseen un alto grado de carácter covalente, encontrando que la afinidad de éste hacia ligantes nitrogenados supera la de los elementos de transición. ^[7-8] Los números de coordinación 6 o mayores son poco frecuentes, y comúnmente involucran ligantes con más de un átomo donador O- o N- ^[58], que presentan poco impedimento estérico ^[56] y forman anillos quelato estables, tal como NO_3^- y NO_2^- , mostrando compuestos altamente distorsionados, con dos enlaces cortos y cuatro largos, que en el caso extremo conduce a una coordinación lineal, característica de dicho elemento. ^[7-8]

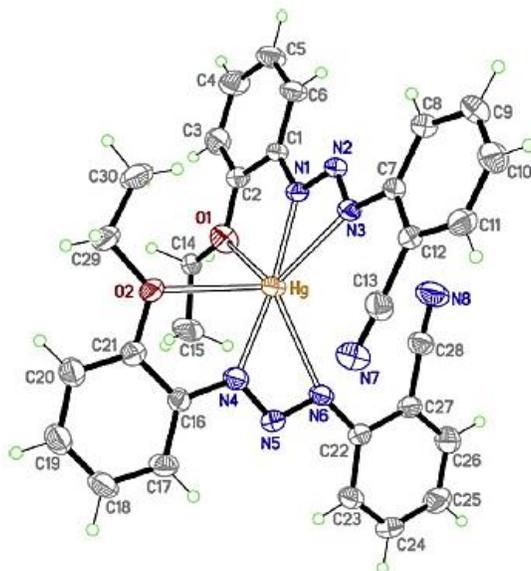


Figura 1.2.9. Compuesto de coordinación de Hg^{II} con geometría octaédrica distorsionada. [Hg^{II}(EtOPhNNNPhCN)₂] ^[58]

Importancia biológica del zinc

Es interesante notar la diferencia entre zinc, cadmio y mercurio, puesto que mientras el zinc es uno de los metales más importantes biológicamente, el Cd y Hg no presentan beneficios biológicos conocidos, y de hecho son considerados sumamente tóxicos.

El zinc forma parte esencial de diversas enzimas, siendo una de las más conocidas la anhidrasa carbónica, primera metaloenzima de zinc en ser descubierta, ampliamente distribuida en plantas y animales ^[8], cuya función es catalizar la hidratación reversible de dióxido de carbono, mediante la reacción: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$.

El sitio activo consta de un ion zinc coordinado a tres átomos de nitrógeno imidazólicos, provenientes de histidina, en una geometría tetraédrica, con H₂O u OH⁻ presentándose como el cuarto ligante. ^[60-61]

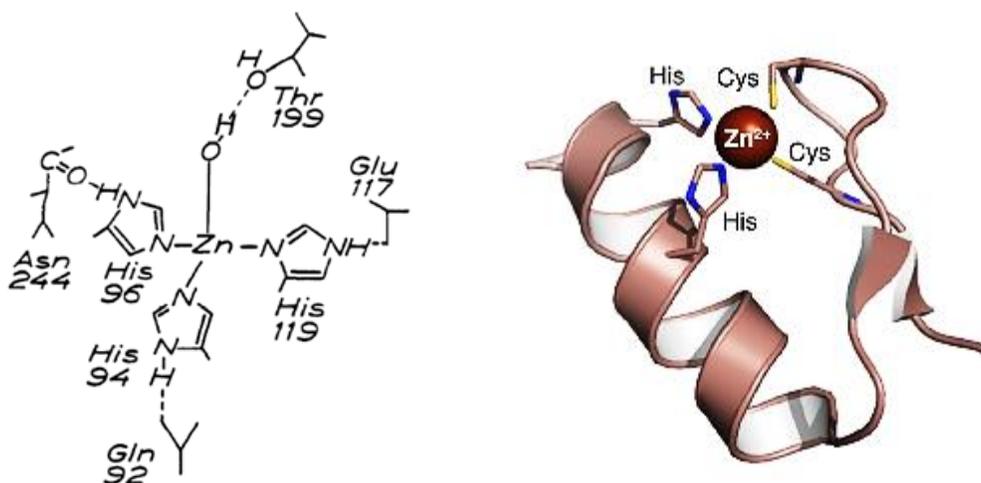


Figura 1.2.10. Sitio activo de la anhidrasa carbónica ^[61] (Izquierda) y dominio de una proteína "dedo de zinc" ^[63] (Derecha)

Recientemente se ha establecido una función más para el zinc en proteínas, siendo responsable del reconocimiento de secuencias de bases en el ADN y por tanto regulando la transferencia de información genética, mediante **las llamadas proteínas "dedos de zinc"**, las cuales contienen iones Zn^{II} coordinados a 4 aminoácidos. Aunque existen diversas familias de dedos de zinc, cada una con estructuras características, la más conocida es la tipo clásica (Cys_2-His_2 o C_2H_2) que se muestra en la figura 1.2.10. ^[8,62]

1.3 Aplicaciones de la química de coordinación

Los compuestos de coordinación tienen numerosas aplicaciones en diversos campos, por lo que a continuación se mencionan brevemente algunas áreas en donde dichos compuestos se encuentran presentes.

Al hablar de la industria química, un compuesto de coordinación importante es el desarrollado en 1963 por el Dr. K. Ziegler, y el profesor G. Natta, nombrado catalizador de Ziegler-Natta, compuesto por una sal

de un metal de transición (generalmente un haluro de Ti, V, Cr o Zr) mezclada con un compuesto organometálico (normalmente un alquilo de Al o Sn), el cual hizo posible el desarrollo del proceso de polimerización de etileno a bajas presiones, dando lugar a los numerosos artículos de polietileno que existen en la actualidad. ^[3]

En las secciones anteriores se mencionó que los compuestos de coordinación también se encuentran presentes dentro de los sistemas vivos, formando parte de enzimas encargadas de catalizar diversas reacciones necesarias en los organismos, por lo que otro ejemplo interesante de mencionar es la clorofila, la cual es esencial en la fotosíntesis, y se trata de un compuesto de magnesio, mientras que la hemoglobina, encargada de llevar oxígeno a las células animales, es un compuesto de hierro. ^[3]

Frecuentemente los compuestos de coordinación se ven acompañados por llamativas coloraciones, por lo que también han sido ampliamente utilizados como colorantes y pigmentos especializados ^[4]. Al presentar propiedades redox, se ha observado que los cambios en el estado de oxidación, generan nuevas o diferentes bandas en el espectro de absorción, lo que ha dado lugar a materiales electrocrómicos, cuyos principales usos han sido en espejos retrovisores antideslumbrantes, lentes de sol, cubiertas de avión o ventanas inteligentes de autos o edificios, entre otros. ^[5]

Las aplicaciones medicinales de los compuestos de coordinación se han ampliado al desarrollo de una extensa variedad de fármacos a base de metales de transición y ligantes activos biológicamente, logrando potencializar la actividad individual de dichos ligantes, observando sin embargo, que en la mayoría de ellos, el ion metálico es clave característica del mecanismo de acción. El ejemplo más conocido de

compuestos de coordinación terapéuticos es el cis-platino (figura 1.3.1) utilizado como anticancerígeno, sin embargo, con el fin de mejorar los efectos secundarios que provoca dicho fármaco, tales como neurotoxicidad o daño a los riñones, se ha buscado desarrollar compuestos análogos con diversos ligantes y centros metálicos que sean menos tóxicos para el organismo. ^[6]

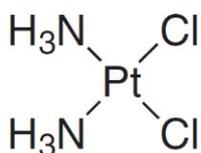


Figura 1.3.1. Estructura química del compuesto cis-platino

Como se observa, la química de coordinación ha mostrado una gran cantidad de aplicaciones, desde formar parte esencial de la industria química hasta estar presente en los organismos vivos.

Como ya se mencionó en algunos ejemplos anteriores, derivados imidazólicos y bencimidazólicos forman parte de sitios activos en diversas metaloproteínas, por lo que el desarrollo de compuestos de coordinación con derivados de este tipo se ha incrementado, con el fin de poder imitar funciones biológicas realizadas por los seres vivos. Con base en esto, en el siguiente capítulo se hablará acerca de derivados bencimidazólicos con importancia biológica, y sus compuestos de coordinación, algunos de los cuales han presentado actividad biológica.

1.4 Referencias

- [1]** G. L. Miessler, D. A. Tarr. *Inorganic Chemistry*. 3^a ed. Pearson. New Jersey, 2004.
- [2]** J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*. 4^a ed. HarperCollins College Publishers. United States of America, 1993
- [3]** F. Basolo, R. Johnson. *Química de los compuestos de coordinación. La química de los complejos metálicos*. 1^a ed. Reverté. Barcelona, 1967.
- [4]** P. Gregory. 2003. *Metal complexes as speciality dyes and pigments*. En editor en jefe: J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Comprehensive Coordination Chemistry II. Volume 9. Applications of Coordination Chemistry. Elsevier Pergamon.
- [5]** R.J. Mortimer, N.M. Rowley. 2003. *Metal complexes as dyes for optical data storage and electrochromic materials*. En editor en jefe: J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Comprehensive Coordination Chemistry II. Volume 9. Applications of Coordination Chemistry. Elsevier Pergamon.
- [6]** N. Farrell. 2003. *Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*. En editor en jefe: J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Comprehensive Coordination Chemistry II. Volume 9. Applications of Coordination Chemistry. Elsevier Pergamon.
- [7]** F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. 2^a ed. Limusa-Wiley, México, 1973.
- [8]** N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. 2^a ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

- [9] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong. *Química Inorgánica*. 4ª ed. Mc Graw Hill. México, 2008.
- [10] J. R. Gispert. *Química de Coordinación*. 1ª ed. Ediciones Omega, Barcelona, 2000.
- [11] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame. *The Electronic Structures of Tetrahedral Cobalt(II) Complexes*. Journal of the American Chemical Society. 1961(**83**), 4690.
- [12] M.G. Brik, N.M. Avram, C.N. Avram. *Comparative crystal field study of Ni²⁺ energy levels in NiCl₂, NiBr₂ and NiI₂ crystals*. Physica B: Condensed Matter. 2006(**371**), 43.
- [13] C. K. Jørgensen. 1964. *The Nephelauxetic Series*. En Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. 2ª ed. Elsevier Pergamon. Recuperado de: books.google.com.mx/books?isbn=9781483184654.
- [14] D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, F. A. Cotton. *Electronic Spectra of Some Tetrahedral Nickel(II) Complexes*. Journal of the American Chemical Society. 1961(**83**), 4161.
- [15] F. Gao, S. Zhang. *Investigation of Mechanism of Nephelauxetic effect*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1997(**58**), 1991.
- [16] A. B. Blake, F. A. Cotton. *Relative Enthalpies of Formation of Some Tetrachlorometallate Ions*. Inorganic Chemistry. 1964(**3**), 5.
- [17] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2ª ed. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [18] A. B. P. Lever, S. M. Nelson. *An analysis of the electronic spectra of bis-amine cobalt halides: a novel effect of steric hindrance*. Journal of the Chemical Society (A). 1966, 859.

- [19]** W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein. *Bioinorganic Chemistry - Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide*. 2^a ed. Wiley, United Kingdom, 2013. Recuperado de: books.google.com.mx/books?isbn=9781118659267.
- [20]** K. Mankad, D. M. Kullmann, I. Davagnanam. *Neurological Manifestation of Vitamin B12 Deficiency*. The American Journal of Medicine. 2010**(123)**, e1.
- [21]** A. McCaddon. *Vitamin B12 in neurology and ageing; Clinical and genetic aspects*. Biochimie. 2013**(95)**, 1066.
- [22]** C. C. Orton. *Vitamin B12 (Cobalamin) Deficiency in the Older Adult*. The Journal for Nurse Practitioners. 2012**(8)**, 547.
- [23]** E. Reynolds. *Vitamin B12, folic acid, and the nervous system*. The Lancet Neurology. 2006**(5)**, 949.
- [24]** J. S. Coleman, H. Petersen Jr., R. A. Penneman. *Study of the $Ni(CN)_4^{2-}$ and $Ni(CN)_5^{3-}$ Equilibrium by Electronic and Vibrational Absorption Spectra; Effect of Fluoride Ion*. Inorganic Chemistry. 1965**(4)**, 135.
- [25]** D. E. Scaife, K. P. Wood. *Influence of Temperature on Some Octahedral-Tetrahedral Equilibria in Solution*. Inorganic Chemistry. 1967**(6)**, 358.
- [26]** H. Sigel, A. Sigel. *Metal ions in biological systems. Volume 23: nickel and its role in biology*. Marcel Dekker, Inc., Unites States of America, 1988. Recuperado de: books.google.com.mx/books?isbn=9780824777135.

- [27]** E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus. *The Crystal Structure of Urease from Klebsiella aerogenes*. Science. 1995(**268**), 998.
- [28]** R. Castro Ramírez. 2014. *Química de coordinación de compuestos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con tinidazol, derivado de nitroimidazol con actividad biológica*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México.
- [29]** A. Volbeda, J. C. Fontecilla-Camps. *Structure-function relationships of nickel-iron sites in hydrogenase and a comparison with the active sites of other nickel-iron enzymes*. Coordination Chemistry Reviews. 2005(**249**), 1609.
- [30]** S. W. Ragsdale, M. Kumar. *Nickel-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenase/Acetyl-CoA Synthase*. Chemical Reviews. 1996(**96**), 2515.
- [31]** M. Goenrich, F. Mahlert, E. C. Duin, C. Bauer, B. Jaun, R. K. Thauer. *Probing the reactivity of Ni in the active site of methyl-coenzyme M reductase with substrate analogues*. Journal of Biological Inorganic Chemistry. 2004(**9**), 691.
- [32]** S. Shima, R. K. Thauer. *Methyl-coenzyme M reductase and the anaerobic oxidation of methane in methanotrophic Archaea*. Current Opinion in Microbiology. 2005(**8**), 643.
- [33]** A. J. Gale, C. P. Landee, M. M. Turnbull, J. L. Wikaira. *Synthesis, structure, and magnetism of two tetrahalocuprate salts: (5-TFAPH)₂CuX₄ (5-TFAP = 2-amino-5-trifluoromethylpyridine, X = Cl, Br)*. Polyhedron. 2013(**52**), 986.

- [34]** R. Bhattacharya, M. S. Ray, R. Dey, L. Righi, G. Bocelli, A. Ghosh. *Synthesis, crystal structure and thermochromism of benzimidazolium tetrachlorocuprate: (C₇H₇N₂)₂[CuCl₄]*. Polyhedron. 2002**(21)**, 2561.
- [35]** S. Han, Z. F. Cai, Y. H. Xiong, Q. Huang, Y. Zheng, J. R. Zhou, X. P. Liu, L. M. Yang, C. L. Ni, *Synthesis, crystal structures, weak interactions and magnetic properties of two salts with tetrachlorocuprate(II) and substituted benzylpyridinium*. Inorganica Chimica Acta. 2011**(379)**, 140.
- [36]** J. L. Wikaira, C. P. Landee, S. J. Ludy, M. M. Turnbull. *Tetrahalocuprate salts of 4-aminopyridines: Synthesis, structure and magnetic properties*. Polyhedron. 2013**(52)**, 770.
- [37]** B. Kozlevcar, A. Golobic, P. Strauch. *Dynamic pseudo Jahn-Teller distortion in a compressed octahedral CuO₆ complex*. Polyhedron. 2006**(25)**, 2824.
- [38]** M. Bacci. *Jahn-Teller effect in biomolecules*. Biophysical Chemistry. 1980**(11)**, 39.
- [39]** S. Roy, P. Mitra, A. K. Patra. *Cu(II) complexes with square pyramidal (N₂S)CuCl₂ chromophore: Jahn-Teller distortion and subsequent effect on spectral and structural properties*. Inorganica Chimica Acta. 2011**(370)**, 247.
- [40]** M. Gerloch. *The Sense of Jahn –Teller Distortions in Octahedral Copper(II) and Other Transition-Metal Complexes*. Inorganic Chemistry. 1981**(20)**, 638.
- [41]** J. Lewis, Y. C. Lin, L. K. Roystone, R. C. Thompson. *The Chemistry of Polynuclear Compounds. Part III. Magnetic Properties of Some*

Carboxylic Acid Derivatives of Copper (II). Journal of the Chemical Society. 1965, 6464.

[42] L. Dubicki, C. M. Harris, E. Kokot, R. L. Martin. *Magnetic Studies with Copper(II) α,ω -Dicarboxylates and Their Amine Derivatives*. Inorganic Chemistry. 1966**(5)**, 93.

[43] B. N. Figgis , D. J. Martin. *The Magnetic Properties and Structure of the Cupric α,ω -Dicarboxylates*. Inorganic Chemistry. 1966**(5)**, 100.

[44] M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning. *Copper(II) Complexes with Subnormal Magnetic Moments*. Chemical Reviews. 1964**(64)**, 99.

[45] B. N. Figgis, R. L. Martin. *Magnetic Studies with Copper(II) Salts. Part I. Anomalous Paramagnetism and δ -Bonding in Anhydrous and Hydrated Copper(II) Acetates*. Journal of the Chemical Society. 1956, 3837.

[46] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E.M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian. *Copper Active Sites in Biology*. Chemical Reviews. 2014**(114)**, 3659.

[47] O. Farver, I. Pecht. *Electron transfer in blue copper proteins*. Coordination Chemistry Reviews. 2011**(255)**, 757.

[48] R. K. Szilagyi, E. I. Solomon. *Electronic structure and its relation to function in copper proteins*. Current Opinion in Chemical Biology. 2002**(6)**, 250.

[49] J. S. Valentine, P. A. Doucette, S. Z. Potter. *Copper-Zinc Superoxide Dismutase and Amyotrophic Lateral Sclerosis*. Annual Review of Biochemistry. 2005**(74)**, 563.

- [50]** A. Tavman. *Synthesis, spectral characterisation of 2-(5-methyl-1H-benzimidazol-2-yl)-4-bromo/nitro-phenols and their complexes with zinc(II) ion, and solvent effect on complexation.* Spectrochimica Acta Part A. 2006(**63**), 343.
- [51]** B. Hollo, Z. D. Tomić, P. Pogány, A. Kovács, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi. *Transition metal complexes with pyrazole-based ligands. Part 28. Synthesis, structural, DFT and thermal studies of cadmium(II) halides and zinc(II) chloride complexes with 3,5-dimethylpyrazole-1-carboxamidine.* Polyhedron. 2009(**28**), 3881.
- [52]** J. Liu., L. V. Petit, A. Linden, X. Luan, R. Dorta. *Synthesis and structural characterization of Li^I , Zn^{II} , Cd^{II} , and Hg^{II} complexes containing a fluorinated β -diketiminato ligand.* Journal of Organometallic Chemistry. 2012(**719**), 80.
- [53]** S. Y. Shaban. *Synthesis and structures of four- and five-coordinate bio-related zinc complexes containing dithiolate–diamine ligands.* Inorganic Chimica Acta. 2011(**367**), 212.
- [54]** T. G. Wang, S. Li, J. H. Yu, J. Q. Xu. *New cadmium(II) halides modified by N-heterocyclic molecules.* Solid State Sciences. 2015(**41**), 25.
- [55]** J. I. Bullock, D. G. Tuck. *Some Oxyanion Complexes of Mercury(II).* Journal of the Chemical Society. 1965, 1877.
- [56]** R. L. Carlin, J. Roitman, M. Dankleff, J. O. Edwards. *Six Coordinate Mercury(II).* Inorganic Chemistry. 1962(**1**), 182.
- [57]** J.H. Lee, H. M. Park, S. P. Jang, G. H. Eom, J. M. Bae, C. Kim, Y. Kim, S. J. Kim. *Construction of Hg^{II} complexes containing chelating 2,2'-dipyridylamine ligands: Anion effect, photoluminescence and catalytic activities.* Inorganic Chemistry Communications. 2012(**15**), 212.

- [58]** M. K. Rofouei, J. A. Gharamaleki, M. R. Melardi, S. M. Hosseini, F. Hosseinzadeh, M. Peyman, A. Ghannadan, B. Notash, G. Bruno, H. A. Rudbari. *Synthesis, characterization and crystal structures of Hg^{II} complexes with asymmetric ortho-functionalized 1,3-bis(aryl)triazenide ligands*. Polyhedron. 2012**(44)**, 138.
- [59]** D. W. Christianson. *Carboxypeptidase A*. Accounts of Chemical Research. 1989**(22)**, 62.
- [60]** A. N. Isaev. Electrostatic Control of proton-transfer reaction in the active site of carbonic anhydrase. Journal of Molecular Structure (Theochem). 2002**(582)**, 195.
- [61]** S. Lindskog. *Structure and Mechanism of Carbonic Anhydrase*. Pharmacology and Therapeutics. 1997**(74)**, 1.
- [62]** M. Isalan. 2013. *Zinc Fingers*. En W. J. Lennarz, M. D. Lane, Encyclopedia of Biological Chemistry. 2^a ed. Academic Press, United Kingdom. Recuperado de: books.google.com.mx/books?isbn=9780123786319.
- [63]** C. A. Gersbach, T. Gaj, C. F. Barbas. *Synthetic Zinc Finger Proteins: The Advent of Targeted Gene Regulation and Genome Modification Technologies*. Accounts of Chemical Research. 2014**(47)**, 2309.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2. Antecedentes

2.1 Bencimidazol y sus derivados

El bencimidazol (bz) es una molécula heterocíclica compuesta de un anillo de imidazol fusionado a un anillo bencénico, que presenta el equilibrio tautomérico característico del imidazol.

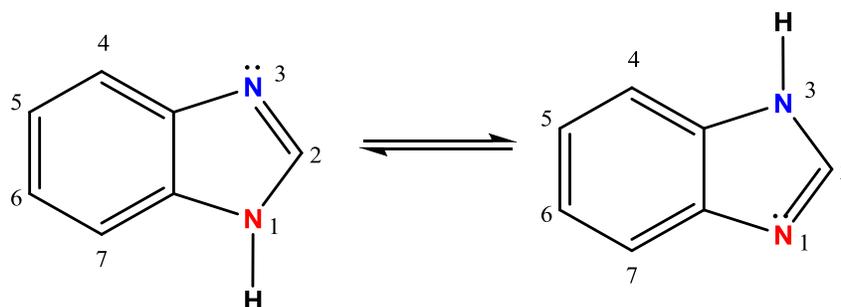


Figura 2.1.1. Tautomería en la molécula de bencimidazol

Como se observó en el capítulo anterior, los bencimidazoles son importantes debido a que se encuentran presentes en diversos compuestos de origen natural, siendo el ejemplo más prominente la vitamina B₁₂, con un derivado bencimidazólico coordinado de forma axial a un centro de cobalto.

En general, los bencimidazoles y sus derivados se encuentran involucrados en una gran variedad de procesos biológicos, además de mostrar diversas aplicaciones farmacéuticas como fungicidas, bactericidas, antihelmínticos, antimicrobianos, antiinflamatorios, antibióticos, anticancerígenos, antihistamínicos, antihipertensivos y antineoplásicos entre otros. ^[1-2] La literatura muestra que cuando el bz posee un sustituyente pequeño en la posición C2 y en algunos casos en la posición C5, presenta especialmente propiedades antihelmínticas, así como actividad antimicrobiana.

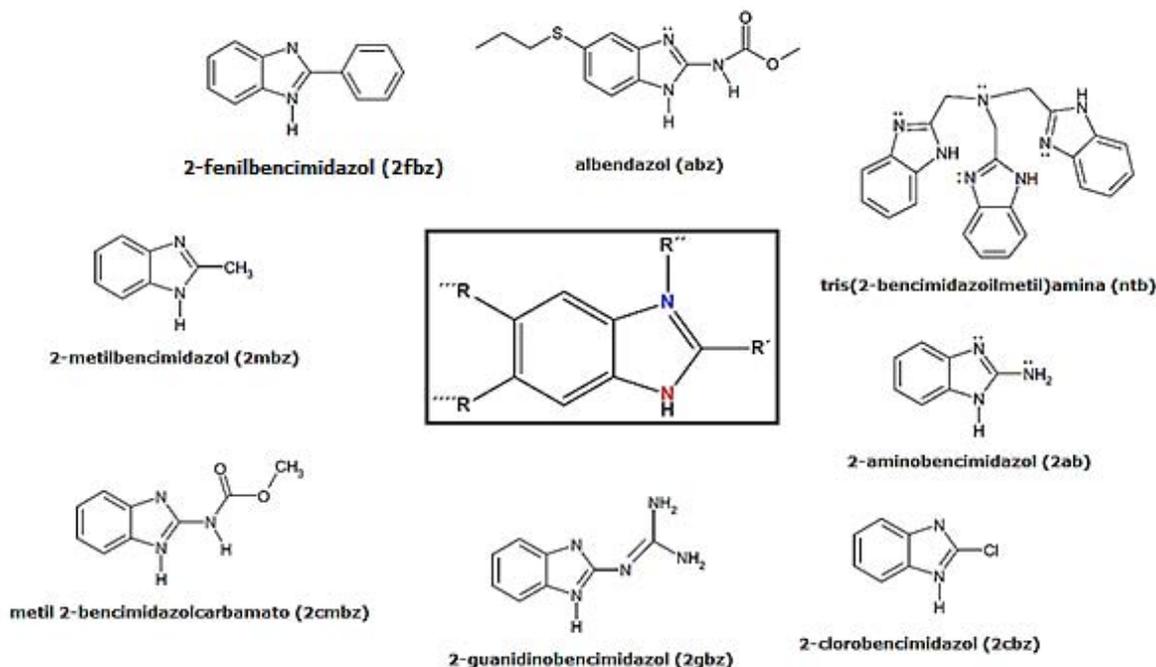


Figura 2.1.2. Algunos derivados bencimidazólicos utilizados en el grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba.

El bz tiene siete posiciones en las cuales puede sustituirse, sin embargo, el grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba se ha encargado de realizar estudios, mostrando que los compuestos de coordinación con bencimidazoles sustituidos en N1, C2, y C5 o C6 han mostrado mayor actividad biológica ^[3-4]. En la figura 2.1.2 se muestran algunos de éstos derivados bencimidazólicos, los cuales han sido utilizados para la síntesis de compuestos de coordinación en ese grupo de trabajo.

2.1.1 Compuestos de coordinación con derivados bencimidazólicos

Los compuestos de coordinación sintetizados con derivados bencimidazólicos han sido ampliamente estudiados, debido a la versatilidad que presentan al coordinarse a iones metálicos, pudiendo actuar como ligantes monodentados o polidentados, dependiendo de los

grupos sustituyentes y los átomos donadores que presenten, además de ser capaces de estabilizar compuestos mononucleares y polinucleares, mostrando arreglos supramoleculares, con interacciones de diversos tipos en las estructuras.

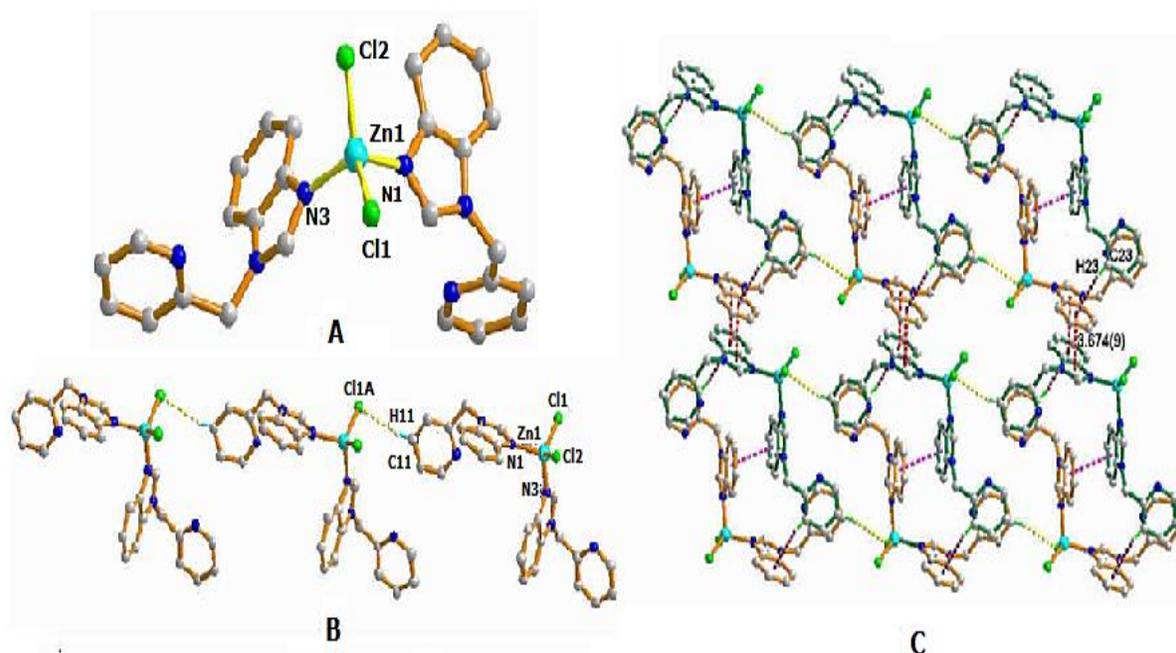


Figura 2.1.3. Estructuras de **A.** Compuesto mononuclear de Zn^{II} con geometría tetraédrica distorsionada, **B.** Cadena de 1D con el compuesto mononuclear A, **C.** Red supramolecular en 2D, mostrando las interacciones intramoleculares ^[5]

Un ejemplo de este tipo de compuestos, que presenta arreglos supramoleculares puede observarse en la figura 2.1.3, en donde un compuesto mononuclear de Zn^{II} se encuentra coordinado a dos ligantes derivados bencimidazólicos (1-(2-piridilmetil)-1H-bencimidazol) y a dos átomos de cloro, presentando una geometría tetraédrica distorsionada, con distancias Zn-N y Zn-Cl en el intervalo de 2.021 a 2.247 Å, y ángulos alrededor del Zn^{II} de 105.33 a 117.34°. Como se observa, dicho compuesto **presenta interacciones tipo "puente de hidrógeno"**

intermoleculares C-H...Cl, con distancias aproximadas de 3.665 Å, formando cadenas en una dimensión (1D), las cuales posteriormente se acomodan, formando láminas supramoleculares en 2D mediante interacciones C-H... π , a distancias de 2.973 Å, además de presentar interacciones de apilamiento π ... π entre los centroides de anillos bencimidazólicos, con distancias aproximadas de 3.674 Å. [5]

Estos tipos de arreglos supramoleculares [5], han mostrado capacidad de absorber energía luminosa y presentar propiedades luminiscentes, tales como fluorescencia, lo que brinda aplicaciones potenciales en el área de química de materiales.

Otro ejemplo de la versatilidad que presentan este tipo de ligantes es el 2gbz, el cual es un derivado bencimidazólico que ha mostrado estabilización con dos tipos de compuestos: mononucleares y dinucleares. La figura 2.1.4 muestra un compuesto de este último tipo, en donde dos átomos de cromo(III) se encuentran a una distancia de 3.085 Å, puenteados simétricamente por dos grupos hidroxilo, con longitudes de enlace Cr-O en el intervalo de 1.953 a 1.961 Å.

Como se observa, cada centro metálico se presenta hexacoordinado, con dos moléculas de 2gbz comportándose como ligantes quelato bidentado, observando que el compuesto tiene un momento magnético efectivo de 4.96 M.B., menor al esperado para un compuesto dinuclear de Cr^{III} (5.43 M.B.), [6] lo cual como ya se ha mencionado, es atribuido al acoplamiento antiferromagnético entre ambos centros metálicos.

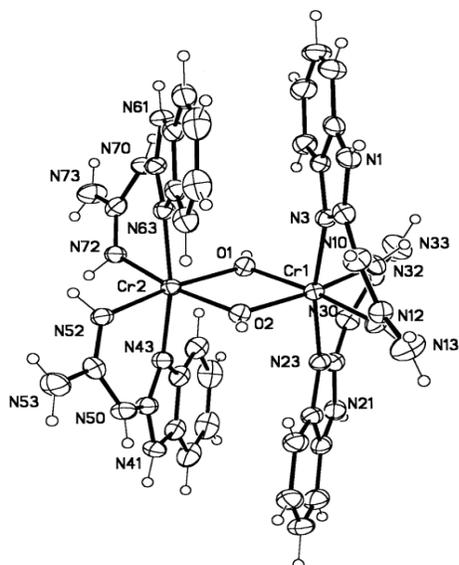
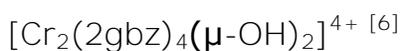


Figura 2.1.4. Estructura química del catión dinuclear



Como se mencionó anteriormente, los bencimidazoles y sus derivados han sido ampliamente estudiados, debido a la actividad biológica que presentan individualmente ^[1]. Sin embargo, se ha observado que la interacción de éstos, con iones metálicos que se encuentran involucrados en procesos biológicos, tales como Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} , produce compuestos con distintos números de coordinación y geometrías, lo cual también influye en la actividad biológica, potencializando sus efectos con respecto a los ligantes libres. ^[3-4,7-8]

Tomando esto como punto de partida, el grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba ha estudiado ^[3-4] la estructura química y actividad citotóxica de compuestos de coordinación con los derivados bencimidazólicos mostrados anteriormente (figura 2.1.2), los cuales se encuentran sustituidos principalmente en la posición C2 y C5.

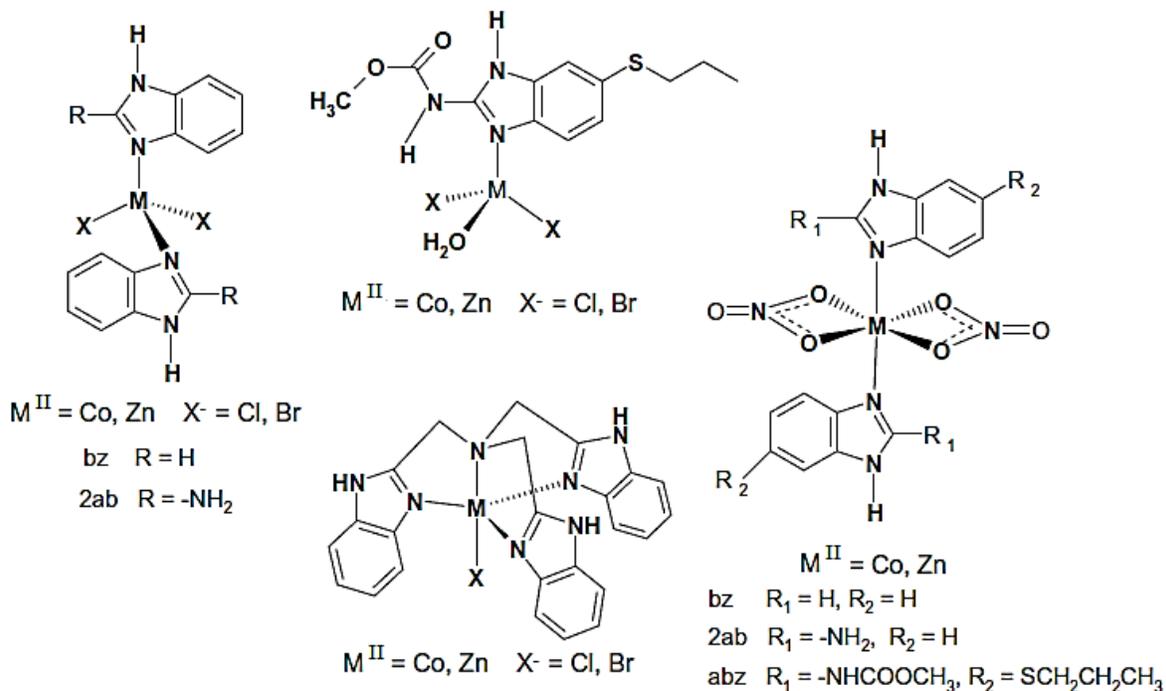


Figura 2.1.5. Estructuras de compuestos de coordinación sintetizados con los ligantes bz, 2ab, abz y ntb ^[3]

Como se observa en la figura 2.1.5, dichos compuestos presentan tres geometrías distintas: con los ligantes monodentados (bz, 2ab y abz) en presencia de halogenuros, se favorecen geometrías tetraédricas, mientras que en presencia de grupos nitrato, estos se coordinan de forma bidentada, favoreciendo geometrías octaédricas. Para el caso de los compuestos sintetizados con ntb, la geometría observada es de bipirámide trigonal, donde un halogenuro ocupa la quinta posición de coordinación.

Los estudios de actividad biológica mostraron que la presencia de halogenuros en la esfera de coordinación, así como la estabilización de geometrías tetraédricas, se relaciona con la significativa actividad citotóxica y antibacteriana que presentan los compuestos sintetizados, de modo que ningún compuesto octaédrico con bz, 2ab, y abz mostró

actividad inhibitoria contra bacterias, además de resultar más activos aquellos en los que el centro metálico es cobre, así como todos los compuestos de albendazol con cobalto(II) y zinc(II).

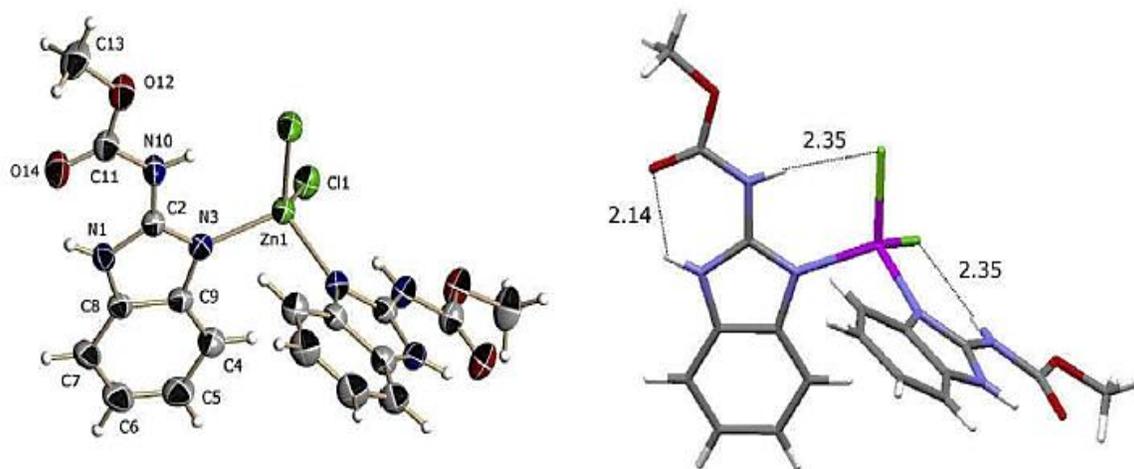


Figura 2.1.6. Estructura química del compuesto $[Zn(2cmbz)_2Cl_2] \cdot EtOH$ (Izquierda) y representación mostrando los enlaces de hidrógeno intramoleculares en el compuesto (derecha) ^[4]

La figura 2.1.6 muestra la estructura de rayos X del compuesto $[Zn(2cmbz)_2Cl_2] \cdot EtOH$, en donde los dos ligantes se coordinan al centro metálico mediante los átomos de nitrógeno bencimidazólicos, de forma monodentada. La longitudes de enlace Zn-N y Zn-Cl son 2.010 Å y 2.2417 Å respectivamente, con ángulos N-Zn-N de 107.01°, N-Zn-Cl de 109.36°, y Cl-Zn-Cl de 114.39°, lo cual indica una distorsión en la geometría tetraédrica, la cual se ve estabilizada mediante puentes de hidrógeno intramoleculares. ^[4]

Como se puede observar, el 2cmbz es un derivado bencimidazólico en donde el grupo sustituyente en C2 contiene también un átomo donador, lo que da a este tipo de ligantes mayor versatilidad en su modo de coordinación a iones metálicos, pudiéndose enlazar de forma monodentada, o bidentada mediante el átomo de oxígeno del carbonilo

y el nitrógeno bencimidazólico, brindando mayor estabilidad a los compuestos de coordinación, debido al efecto quelato, como se muestra a continuación.

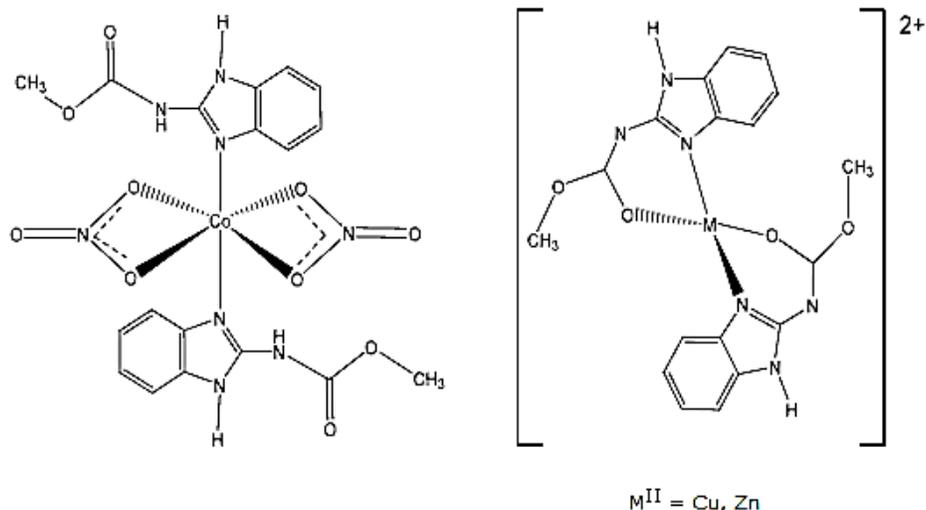


Figura 2.1.7. Modos de coordinación que presenta el ligante metil 2-bencimidazolcarbamato (2cmbz) ^[4]

2.2 Mebendazol (mebz)

Se ha observado que diversos fármacos que tienen aplicaciones en medicina humana o veterinaria, tales como: metronidazol, tinidazol, secnidazol, albendazol o mebendazol, suelen presentarse como derivados de imidazoles y bencimidazoles, ^[9] sin embargo, el presente trabajo se centra en este último ligante, por lo que a continuación se hablará brevemente del mismo.

El mebendazol es un derivado bencimidazólico, que se introdujo en el mercado en 1972, y actualmente se utiliza en humanos para tratar enfermedades parasitarias, mostrándose suficientemente efectivo en

algunos protozoos, nemátodos y céstodos. Se ha observado que el espectro de actividad que presenta este compuesto es amplio, por lo que ha mostrado actividad más allá de esas infecciones, interviniendo por ejemplo, contra *trichomonas vaginalis*.^[10]

La desventaja que tiene dicho compuesto, es la baja solubilidad que presenta, siendo casi insoluble en agua y etanol, con una solubilidad de 2.4 g en 100 mL de DMSO^[9], por lo que se ha observado que los resultados *in-vivo* no son tan eficaces, debido a la baja absorción que presenta en el tracto gastrointestinal, propiciando que se requieran mayores dosis de éste, en comparación con otros fármacos utilizados para dichas infecciones.^[10-11]

2.2.1 Caracterización del ligante mebendazol (mebz)

El metil-(5-benzoil-1H-bencimidazol-2il)carbamato, es un derivado bencimidazólico, sustituido en las posiciones C2 (por un grupo carbamato) y C5 (por un grupo benzoilo), como se observa en la figura 2.2.1, el cual tiene una fórmula mínima $C_{16}H_{13}N_3O_3$, con un peso molecular de 295.29 g/mol. Físicamente es un polvo blanco o ligeramente amarillo, con un punto de fusión de 288 °C. La caracterización realizada a dicho ligante se muestra a continuación.

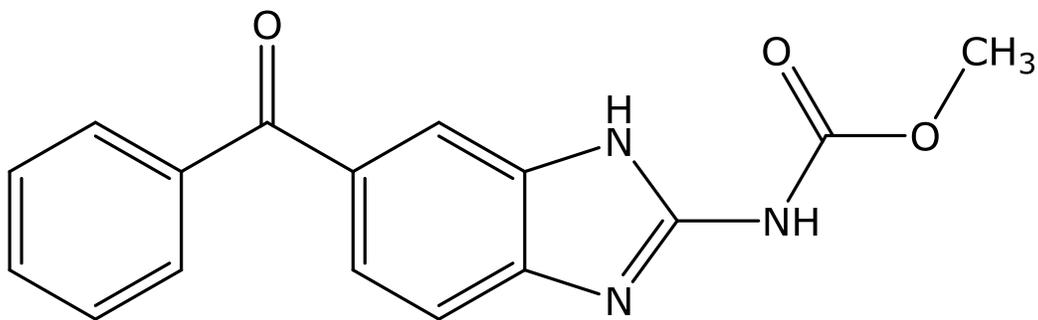


Figura 2.2.1. Estructura química del mebendazol (mebz)

Análisis elemental

Tabla 2.2.1. Análisis elemental del ligante mebendazol (mebz)

Compuesto	% C		% H		% N	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
Mebendazol, mebz (C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃)	65.08	65.45	4.44	4.07	14.23	14.37

Al observar la comparación de los porcentajes de C, H y N, calculados (Calc) y experimentales (Exp), se puede observar que los valores son muy similares entre sí, ajustándose a la fórmula mínima correspondiente del ligante, indicando que el compuesto se encuentra bastante puro.

Espectroscopía de infrarrojo

Como puede observarse en la figura 2.2.2, el espectro de IR del mebz muestra numerosas señales de vibración, debido a que la molécula posee diversos grupos funcionales. Sin embargo, cinco son las señales más características en dicha molécula, cuyas frecuencias de vibración sirven como referencia para poder determinar el sitio por el cual se llevó a cabo la coordinación en los compuestos sintetizados, al observar sus desplazamientos en los espectros de IR de éstos, como se verá más adelante.

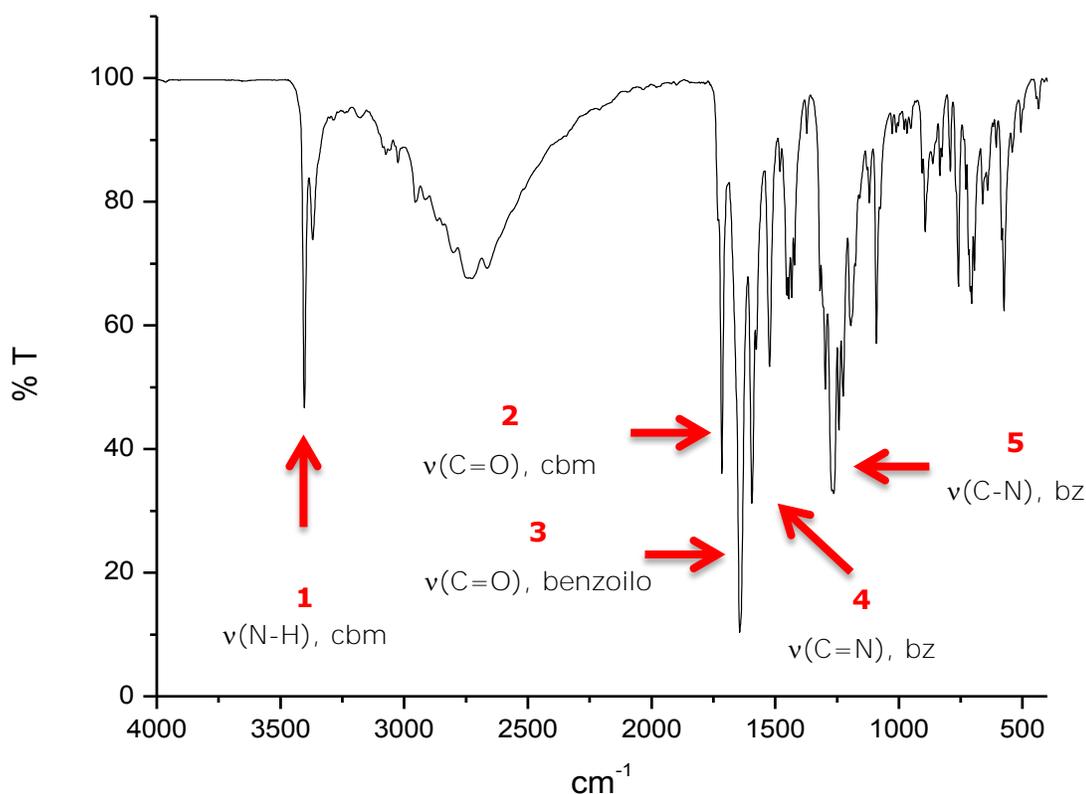


Figura 2.2.2. Espectro de IR del ligante mebendazol (mebz)

Dichas frecuencias de vibración se encuentran resumidas en la tabla 2.2.2, y fueron asignadas con base en un estudio que se realizó ^[12], en el cual se analizaron las frecuencias de vibración experimentales para las tres formas cristalinas anhidras conocidas del mebendazol, las cuales

se compararon a su vez con el espectro de IR calculado teóricamente, el cual fue optimizado por cálculos de DFT B3LYP/6-31G.

Tabla 2.2.2. Vibraciones de IR más importantes en el ligante mebendazol (mebz)

Vibración	1 v(N-H) cbm	2 v(C=O) cbm	3 v(C=O) benzoilo	4 v(C=N) bz	5 v(C-N) bz
cm ⁻¹	3403	1715	1643	1594	1263

Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)

El espectro electrónico del mebz se muestra en la figura 2.2.3, observando que presenta un máximo a 28664 cm⁻¹, correspondiente a una transición electrónica $\pi^* \leftarrow \pi$.

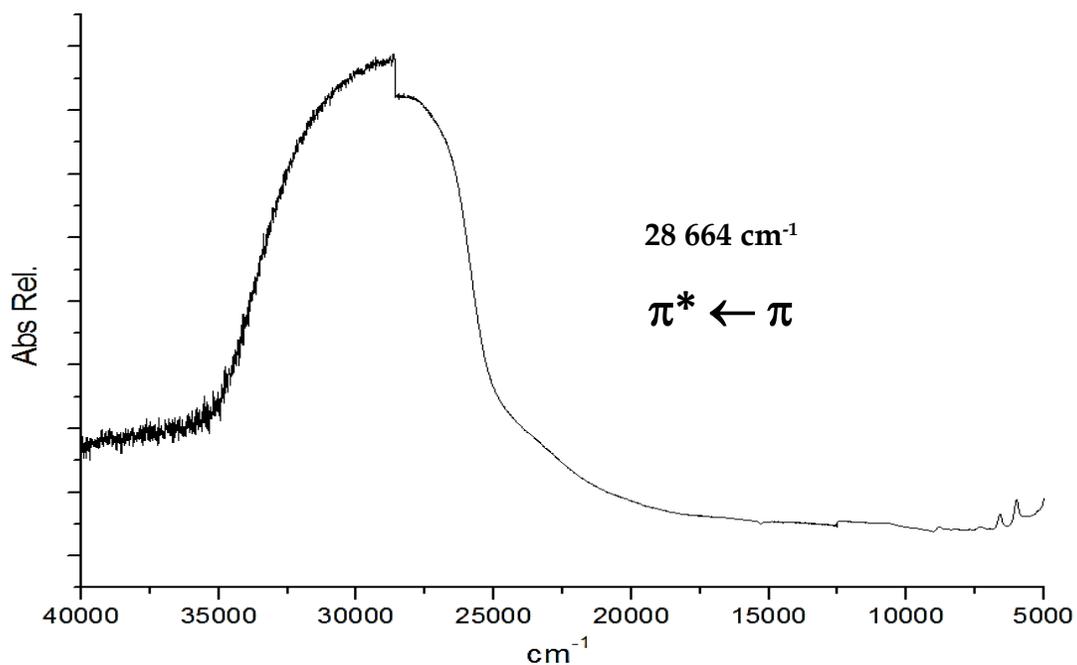


Figura 2.2.3. Espectro electrónico del ligante mebendazol (mebz)

2.2.2 Compuestos de coordinación con el ligante mebendazol

Recientemente, se realizaron estudios ^[13] sobre la estructura química y actividad antihelmíntica de compuestos de coordinación con iones metálicos presentes en el organismo y los ligantes tinidazol y mebendazol, los cuales presentan propiedades antiparasitarias.

En el estudio mencionado, se observó que a pesar de que el mebz es un fármaco antihelmíntico, éste y sus compuestos de coordinación no presentaron una buena actividad antihelmíntica en comparación con los compuestos de tinidazol, debido a la baja solubilidad que presentan, mostrando una absorción pobre dentro del organismo.

En cuanto a la estructura química, se observó que el mebz estabilizó compuestos de coordinación con los iones Co^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} , presentando dos modos de coordinación al centro metálico, como se muestra a continuación.

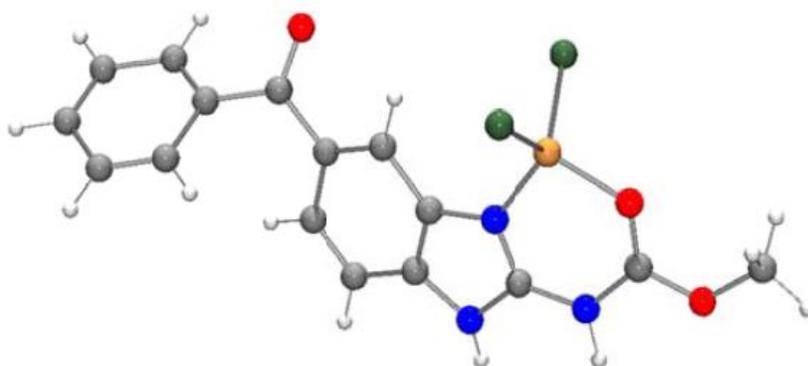


Figura 2.2.4. Propuesta estructural del compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})\text{Cl}_2](\text{C}_2\text{H}_6\text{O})\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[13]

En la figura 2.2.4 puede observarse la propuesta estructural de un compuesto de coordinación sintetizado con cobre(II), el cual presenta una geometría tetraédrica, con los dos átomos de cloro coordinados al

centro metálico, y el mebz presentando un comportamiento bidentado, coordinándose por el nitrógeno del anillo bencimidazólico y por el oxígeno del metilcarbamato, generando un quelato de 6 miembros.

Por otro lado, cuando los aniones utilizados en la síntesis fueron acetatos, se obtuvieron compuestos dinucleares, en los que cuatro grupos acetato presentaron una coordinación tipo puente, enlazando los dos centros metálicos. Como se observa en la figura 2.2.5, los átomos de cobre presentaron una geometría octaédrica, con el mebz ocupando la posición apical del dímero, el cual mostró un momento magnético efectivo de 1.63 M.B. por átomo de cobre. ^[13]

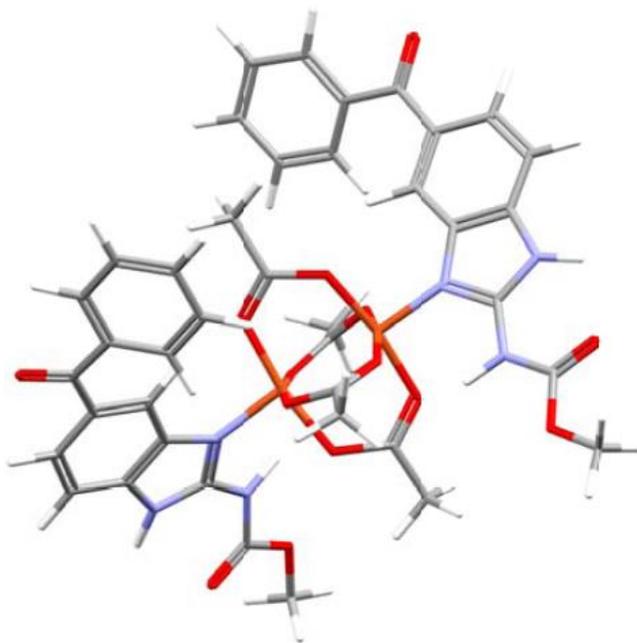


Figura 2.2.5. Propuesta estructural del compuesto
 $[Cu_2(mebz)_2(CH_3COO)_4] \cdot 3H_2O$ ^[13]

Como puede observarse con las estructuras anteriores, el mebz es un ligante que muestra versatilidad en su modo de coordinación, debido a que presenta átomos con pares electrónicos libres, que pueden actuar como bases de Lewis, brindando al menos dos sitios posibles de enlace

al centro metálico, y que son el nitrógeno bencimidazólico y oxígeno del carbamato, pudiendo coordinarse en forma monodentada, o bidentada formando quelatos que estabilizan las estructuras de los compuestos de coordinación.

Debido a esto, en el presente trabajo se estudiaron las interacciones y los modos de coordinación del mebz con otros centros metálicos y diversos aniones, observando la influencia que éstos presentan en las geometrías estabilizadas.

2.3 Referencias

- [1]** M. Azam, A. A. Khan, S. I. A. Resayes, M. S. Islam, A. K. Saxena, S. Dwivedi, J. Musarrat, A. T. Kruszynska, R. Kruszynski. *Synthesis and characterization of 2-substituted benzimidazoles and their evaluation as anticancer agent*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015(**142**), 286.
- [2]** Salahuddin, M. Shaharyar, A. Mazumder. *Benzimidazoles: A biologically active compounds*. Arabian Journal of Chemistry. 2012. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.07.017
- [3]** H. López-Sandoval, M. E. Londoño-Lemos, R. Garza-Velasco, I. Poblano-Meléndez, P. Granada-Macías, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens. *Synthesis, structure and biological activities of cobalt(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives*. Journal of Inorganic Biochemistry. 2008(**102**), 1267
- [4]** O. Sanchez-Guadarrama, H. López-Sandoval, F. Sánchez-Bartez, I. Gracia-Mora, H. Höpfl, N. Barba-Behrens. *Cytotoxic activity, X-ray crystal structures and spectroscopic characterization of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-substituted Benzimidazoles*. Journal of Inorganic Biochemistry. 2009(**103**)1204.
- [5]** J.J. Wang, L. F. Yan, Z. X. Li, Z. Chang, T. L. Hu, X. H. Bu. *Zinc(II) and mercury(II) coordination architectures with two pyridyl/benzimidazol-1-yl-based ligands: Crystal structures and photoluminescent properties*. Inorganic Chimica Acta. 2009(**362**), 3147.
- [6]** A. E. Cenicerós-Gómez, N. Barba-Behrens, M. E. Quiroz-Castro, S. Bernés, H. Nöth, S. E. Castillo-Blum. *Synthesis, X-ray and spectroscopic characterisation of chromium(III) coordination compounds with benzimidazolic ligands*. Polyhedron. 2000(**19**), 1821.

- [7] S. E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens. *Coordination chemistry of some biologically active ligands*. Coordination Chemistry Reviews. 2000(**196**), 3.
- [8] S. Betanzos-Lara, I. Gracia-Mora, P. Granada-Macías, M. Flores-Álamo, N. Barba-Behrens. *Synthesis, characterization, and biological activity of cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes of secnidazole*. Inorganica Chimica Acta. 2013(**397**), 94.
- [9] H. V. D. Bossche, F. Rochette, C. Höring. *Mebendazole and Related Anthelmintics*. Advances in Pharmacology and Chemotherapy. 1982(**19**), 67.
- [10] R. Cañete, A. A. Escobedo, P. Almirall, M. E. González, K. Brito, S. Cimerman. *Mebendazole in parasitic infections other than those caused by soil-transmitted helminths*. The Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene. 2009(**103**), 437.
- [11] J. J. García-Rodríguez, P. M. Torre-Iglesias, M. C. Vegas-Sánchez, S. Torrado-Durán, F. Bolás-Fernández, S. Torrado-Santiago. *Changed crystallinity of mebendazole solid dispersion: Improved anthelmintic activity*. International Journal of Pharmaceutics. 2011(**403**), 23.
- [12] K. Kachrimains, M. Rontogianni, S. Malamataris. *Simultaneous quantitative analysis of mebendazole polymorphs A-C in powder mixtures by DRIFTS spectroscopy and ANN modeling*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2010(**51**), 512.
- [13] I. Alfaro Fuentes. 2014. Desarrollo de nuevos compuestos de coordinación útiles en el tratamiento de helmintos (Monogenea, *dactylogiridae*) en pargo flamenco (*lutjanus guttatus*). Tesis de Doctorado. Facultad de Química, UNAM. México.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3. *Objetivos*

3.1 Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación con el ligante mebendazol, utilizando cationes divalentes de diversos metales de transición como cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio y mercurio, con aniones cloruros, bromuros, nitratos y acetatos.

3.2 Objetivos particulares

- Buscar y definir la ruta sintética más adecuada para los compuestos de coordinación.
- Sintetizar nuevos compuestos de coordinación con Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} y Hg^{II} y cloruros, bromuros, nitratos y acetatos como aniones, utilizando como ligante mebendazol (mebz).
- Caracterizar los compuestos sintetizados por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, tales como:
 - Espectroscopía de infrarrojo (IR)
 - Análisis elemental
 - Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)
 - Susceptibilidad magnética
 - Conductividad eléctrica
- Determinar el modo de coordinación del mebendazol, así como de los aniones presentes en cada uno de los compuestos de coordinación, y el o los átomos por los que se lleva a cabo el enlace al centro metálico.

- Analizar la influencia que tienen el centro metálico y las formas de coordinación del ligante y los aniones presentes en la molécula, sobre la geometría adoptada por cada compuesto.

Capítulo 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. Desarrollo experimental

4.1 Reactivos

Sigma Aldrich es el distribuidor del ligante mebendazol, de grado analítico. Las sales metálicas empleadas, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, son de grado analítico, adquiridas de J. T. Baker. Las sales metálicas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, son de grado analítico, y distribuidas por Sigma Aldrich. La sal metálica de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se adquirió de la marca Carlo Erba y Mallinckrodt Chemical Works es el proveedor de la sal metálica de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.2 Disolventes

Se utilizaron los disolventes: acetato de etilo, acetona, etanol y tetrahidrofurano, todos de grado analítico, adquiridos de J. T. Baker.

Todos los reactivos y disolventes, fueron utilizados sin tratamiento previo.

4.3 Instrumentación

Los compuestos de coordinación sintetizados fueron caracterizados por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, cuya instrumentación se describe más adelante. Adicionalmente, la purificación y recuperación de

algunos compuestos requirieron el uso de una mini-centrífuga *Cole-Parmer*.

La espectroscopía de infrarrojo y el análisis elemental se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), dentro de las instalaciones de la Facultad de Química, UNAM.

La obtención de los espectros electrónicos, y las mediciones de susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica, se llevaron a cabo en el laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, en la División de Estudios de Posgrado, dentro de la Facultad de Química.

- **Espectroscopía de infrarrojo**

La espectroscopía de infrarrojo se llevó a cabo en la región de 4000 – 400 cm^{-1} , en un espectrofotómetro Perkin Elmer 400, por la técnica de Reflectancia Total Atenuada.

- **Análisis elemental**

El análisis elemental se realizó en un equipo Perkin Elmer Precisely Serie II CHN/O 2400, utilizando cistina como referencia.

- **Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)**

La espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR, se determinó en un intervalo de 40000 – 5000 cm^{-1} , utilizando un espectrofotómetro Cary-5000 Varian, por el método de reflectancia difusa en estado sólido.

- **Susceptibilidad magnética**

Las mediciones de susceptibilidad magnética, se determinaron en una balanza magnética Sherwood Scientific MK 1 Magnetic Susceptibility Balance, por el método de Gouy, a temperatura ambiente.

- **Conductividad eléctrica**

Las mediciones de conductividad eléctrica, se determinaron con un conductímetro Oakton, modelo CON 700, a temperatura ambiente. Se prepararon disoluciones patrón de NaCl y CoCl₂ en agua destilada, así como disoluciones de los compuestos de coordinación, todos con concentración 1x10⁻³ M.

4.4 Síntesis de los compuestos de coordinación

4.4.1 Reacción general de síntesis

Los compuestos de coordinación fueron sintetizados mediante la reacción general mostrada en la figura 4.4.1, utilizando diferentes relaciones estequiométricas ligante:metal (L:M), sin embargo, se presentan únicamente aquellas que mostraron mayores porcentajes de rendimiento.

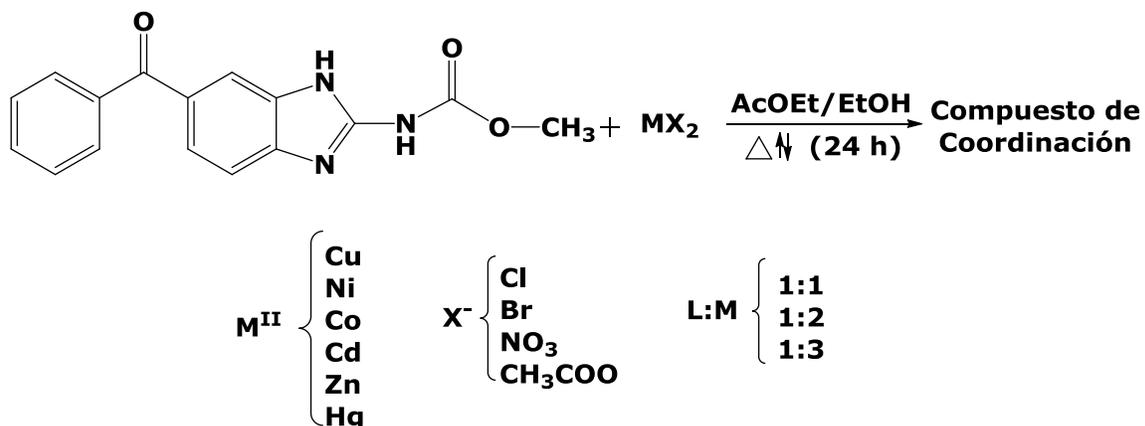


Figura 4.4.1. Reacción general de síntesis

4.4.2 Procedimiento sintético

Todas las reacciones se realizaron al menos dos veces, con el fin de asegurar la reproducibilidad. A continuación se describen con mayor detalle las reacciones individuales para cada uno de ellos.

- **[Cu(mebz)(H₂O)Cl₂] (1)**

El ligante mebz (0.2952 g, 1 mmol) se suspendió en 25 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de CuCl₂·2H₂O (0.5112 g, 3 mmol) disuelta en 25 mL de EtOH. La disolución color verde olivo oscura se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta aproximadamente ¼ del volumen inicial. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado con acetona fría, obteniendo un sólido color verde claro. El rendimiento de la reacción fue de 34.56%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 42.91/43.45, %H: 3.37/3.40 y %N: 9.38/9.30.

- **[Cu(mebz)(H₂O)Br₂] (2)**

El ligante mebz (0.1477 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de CuBr₂ (0.3396 g, 1.5 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color café verdosa se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a sequedad a temperatura ambiente. El sólido recolectado fue lavado con AcOEt y poco EtOH, obteniendo un sólido color verde olivo. El rendimiento de la

reacción fue de 63.63%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 35.81/35.78, %H: 2.82/3.32 y %N: 7.83/7.20.

- **[Cu(mebz)₂(NO₃)]NO₃ (3)**

El ligante mebz (0.2945 g, 1 mmol) se suspendió en 25 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (0.6957 g, 3 mmol) disuelta en 25 mL de EtOH. La disolución color verde brillante se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta aproximadamente ¼ del volumen inicial. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado con EtOH y acetona, obteniendo un sólido color verde claro. El rendimiento de la reacción fue de 54.26%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 49.39/50.18, %H: 3.37/3.07 y %N: 14.40/14.44.

- **[Cu(mebz)(CH₃COO)₂] (4)**

El ligante mebz (0.2947 g, 1 mmol) se suspendió en 25 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0.5998 g, 3 mmol) disuelta en 25 mL de EtOH. La disolución color café verdosa se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta aproximadamente ¼ del volumen inicial. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado con EtOH y acetona, obteniendo un sólido color café claro. El rendimiento de la reacción fue de 71.43%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 50.37/49.99, %H: 4.02/2.82 y %N: 8.81/10.95.

- **[Ni(mebz)₂(H₂O)Cl]Cl·H₂O (5)**

El ligante mebz (0.1471 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de NiCl₂·6H₂O (0.3612 g, 1.5 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color amarilla opaca se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta aproximadamente ¼ del volumen inicial. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado con EtOH, obteniendo un sólido color verde pastel. El rendimiento de la reacción fue de 29.41%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 50.82/50.61, %H: 3.99/3.32 y %N: 11.11/11.32.

- **[Ni(mebz)(H₂O)₂(NO₃)]NO₃·4H₂O (6)**

El ligante mebz (0.1463 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.2963 g, 1 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color verde limón se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a sequedad a temperatura ambiente. El sólido recolectado fue lavado con AcOEt, obteniendo un sólido color verde claro. El rendimiento de la reacción fue de 73.66%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 32.79/32.51, %H: 4.30/3.98 y %N: 11.95/12.33.

- **[Ni(mebz)(H₂O)(CH₃COO)₂]-6.5H₂O (7)**

El ligante mebz (0.1475 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.2482 g, 1 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color verde claro se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta aproximadamente ¼ del volumen inicial. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado con EtOH, obteniendo un sólido color verde pastel. El rendimiento de la reacción fue de 87.01%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 39.56/39.25, %H: 5.64/5.01 y %N: 6.92/6.24.

- **[Co(mebz)(H₂O)Cl₂](THF)·1.5 H₂O (8)**

El ligante mebz (0.1478 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de THF, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de CoCl₂·6H₂O (0.1197 g, 0.5 mmol) disuelta en 20 mL de THF. La disolución color azul rey se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a sequedad a temperatura ambiente. El sólido recolectado fue disuelto en AcOEt y filtrado al vacío. Las aguas del filtrado contienen al compuesto de coordinación puro, por lo que se mantuvieron a evaporación al vacío hasta llegar a sequedad, obteniendo un sólido color azul rey brillante. El rendimiento de la reacción fue de 81.57%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 44.30/44.31, %H: 4.83/3.62 y %N: 7.75/8.40.

- **[Cd(mebz)(H₂O)Cl₂]**·3.5H₂O (9)****

El ligante mebz (0.1477 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de CdCl₂·2.5H₂O (0.2299 g, 1 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color blanco se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente. Posteriormente se observó la aparición de un precipitado con apariencia gelatinosa. Dicho precipitado fue lavado con EtOH utilizando una mini-centrífuga, obteniendo un sólido color blanco. El rendimiento de la reacción fue de 96.27%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 34.34/34.26, %H: 3.96/2.25 y %N: 7.51/7.71.

- **[Cd(mebz)₂(NO₃)]NO₃ (10)**

El ligante mebz (0.1484 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de Cd(NO₃)₂·4H₂O (0.3164 g, 1 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color blanco se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta aproximadamente ¼ del volumen inicial. El precipitado obtenido fue lavado con EtOH utilizando una mini-centrífuga, obteniendo un sólido color blanco. El rendimiento de la reacción fue de 55.24%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 46.47/46.77, %H: 3.17/2.57 y %N: 13.55/13.86.

- **[Cd(mebz)₂(CH₃COO)₂]**·7H₂O (11)****

El ligante mebz (0.1465 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de Cd(CH₃COO)₂·2H₂O (0.2487 g, 1 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color blanco se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta aproximadamente ¼ del volumen inicial. El precipitado obtenido fue lavado con EtOH utilizando una mini-centrífuga, obteniendo un sólido color blanco. El rendimiento de la reacción fue de 81.29%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 45.65/45.32, %H: 4.90/2.97 y %N: 8.87/9.04.

- **[Zn(mebz)₂(CH₃COO)₂]**·4.5H₂O (12)****

El ligante mebz (0.1478 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (0.2202 g, 1 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color amarillo pálido se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a sequedad a temperatura ambiente. El sólido recolectado fue lavado con AcOEt y EtOH, obteniendo un sólido color crema. El rendimiento de la reacción fue de 60.34%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 50.56/50.81, %H: 4.83/3.90 y %N: 9.83/9.60.

- **[Hg(mebz)(NO₃)₂](EtOH)·4H₂O (13)**

El ligante mebz (0.1478 g, 0.5 mmol) se suspendió en 20 mL de AcOEt, con ligero calentamiento. A éste se le adicionó la sal metálica de Hg(NO₃)₂·H₂O (0.3421 g, 1 mmol) disuelta en 20 mL de EtOH. La disolución color blanco se colocó a reflujo por un periodo de 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta aproximadamente ¼ del volumen inicial. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado con EtOH, obteniendo un sólido color nácar. El rendimiento de la reacción fue de 81.57%. Análisis elemental (Calc/Exp), %C: 29.29/29.07, %H: 3.69/1.36 y %N: 9.49/9.02.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. Resultados y discusión

En el presente capítulo, se mostrará la discusión de los resultados obtenidos para los compuestos de coordinación sintetizados, la cual se dividió de acuerdo al ion metálico utilizado, y a la geometría que estabilizó cada uno de ellos.

A continuación se presenta el análisis elemental de todos los compuestos. Posteriormente, el análisis de los resultados se basará para cada compuesto en la espectroscopía infrarroja (IR), la espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR), las mediciones de susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica.

5.1 Análisis elemental

En primer lugar se mostrará la comparación de los porcentajes de C, H, N y S, calculados (Calc) y experimentales (Exp), obtenidos del análisis elemental correspondiente para cada compuesto de coordinación obtenido.

Tabla 5.1.1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación sintetizados con mebendazol

Compuesto	% C		% H		% N	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
[Cu(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] (1)	42.91	43.45	3.37	3.40	9.38	9.30
[Cu(mebz)(H ₂ O)Br ₂] (2)	35.81	35.78	2.82	3.32	7.83	7.20
[Cu(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (3)	49.39	50.18	3.37	3.07	14.40	14.44
[Cu(mebz)(CH ₃ COO) ₂] (4)	50.37	49.99	4.02	2.82	8.81	10.95
[Ni(mebz) ₂ (H ₂ O)Cl]Cl·H ₂ O (5)	50.82	50.61	3.99	3.32	11.11	11.32
[Ni(mebz)(H ₂ O) ₂ (NO ₃)]NO ₃ ·4H ₂ O (6)	32.79	32.51	4.30	3.98	11.95	12.33
[Ni(mebz)(H ₂ O)(CH ₃ COO) ₂]·6.5H ₂ O (7)	39.56	39.25	5.64	5.01	6.92	6.24
[Co(mebz)(H ₂ O)Cl ₂](THF)·1.5H ₂ O (8)	44.30	44.31	4.83	3.62	7.75	8.40
[Cd(mebz)(H ₂ O)Cl ₂]·3.5H ₂ O (9)	34.34	34.26	3.96	2.25	7.51	7.71
[Cd(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (10)	46.47	46.77	3.17	2.57	13.55	13.86
[Cd(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]·7H ₂ O (11)	45.65	45.32	4.90	2.97	8.87	9.04
[Zn(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂]·4.5H ₂ O (12)	50.56	50.81	4.83	3.90	9.83	9.60
[Hg(mebz)(NO ₃) ₂](EtOH)·4H ₂ O (13)	29.29	29.07	3.69	1.36	9.49	9.02

Se puede observar que los análisis elementales de los compuestos de coordinación, presentan variaciones menores al 2% para la determinación de %C, ajustándose en general a la fórmula mínima propuesta, con excepción del compuesto **(4)** que presenta variaciones de 29.8% y 24.3% para H y N respectivamente, así como el compuesto **(13)** en el cual el %H varía ampliamente con respecto al valor esperado.

5.2 Compuestos de coordinación con cobre(II)

Se sintetizaron cuatro compuestos de coordinación, utilizando el ligante mebz y cobre(II) como ion metálico, en donde los compuestos **(1)** y **(2)** presentaron geometría tetraédrica, mientras que los compuestos **(3)** y **(4)** son octaédricos.

5.2.1 Compuestos tetraédricos con Cu^{II}

Espectroscopía de infrarrojo

En este trabajo, la espectroscopía de infrarrojo (IR) es una técnica que mediante la asignación de las frecuencias de vibración características de los grupos funcionales del ligante, y el desplazamiento de las mismas en los compuestos de coordinación, permite proponer el modo de coordinación del ligante al centro metálico.

En la tabla 5.2.1, se muestran las vibraciones de IR más importantes, presentes en el ligante mebz, así como los desplazamientos observados en los compuestos tetraédricos sintetizados con cobre(II).

Tabla 5.2.1. Vibraciones de IR más importantes en el ligante mebz y los compuestos tetraédricos sintetizados con cobre(II)

Compuesto	$\nu(\text{C=O})$ cbm cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ bz cm^{-1}	$\nu(\text{C-N})$ bz cm^{-1}
Mebendazol (mebz)	1716	1595	1263
[Cu(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] (1)	1721	1587	1266
[Cu(mebz)(H ₂ O)Br ₂] (2)	1721	1585	1266

El espectro de infrarrojo de los compuestos [Cu(mebz)(H₂O)Cl₂] **(1)** y [Cu(mebz)(H₂O)Br₂] **(2)**, se muestra en la figura 5.2.1, donde se puede apreciar que para estos compuestos la frecuencia de vibración de estiramiento $\nu(\text{C=O})$, referente al metilcarbamato (cbm) del mebendazol, se ve desplazada hacia un mayor número de onda, con respecto al ligante, lo que indica que este grupo no participa en la coordinación al centro metálico.

Por otro lado, en los dos compuestos la vibración $\nu(\text{C=N})$ se desplaza a menor energía, mientras que la vibración $\nu(\text{C-N})$ correspondiente al bencimidazol, también se ve modificada con respecto al ligante, mostrando desplazamientos similares, indicando que se lleva a cabo la formación de un enlace al centro metálico por el nitrógeno bencimidazólico. De este modo, se puede proponer que en estos compuestos el mebendazol actúa como un ligante monodentado, coordinándose únicamente por el nitrógeno del anillo bencimidazólico.

Adicionalmente, se observa en ambos espectros una banda en 3500 cm^{-1} que se asignó a la vibración correspondiente a una molécula de agua coordinada.

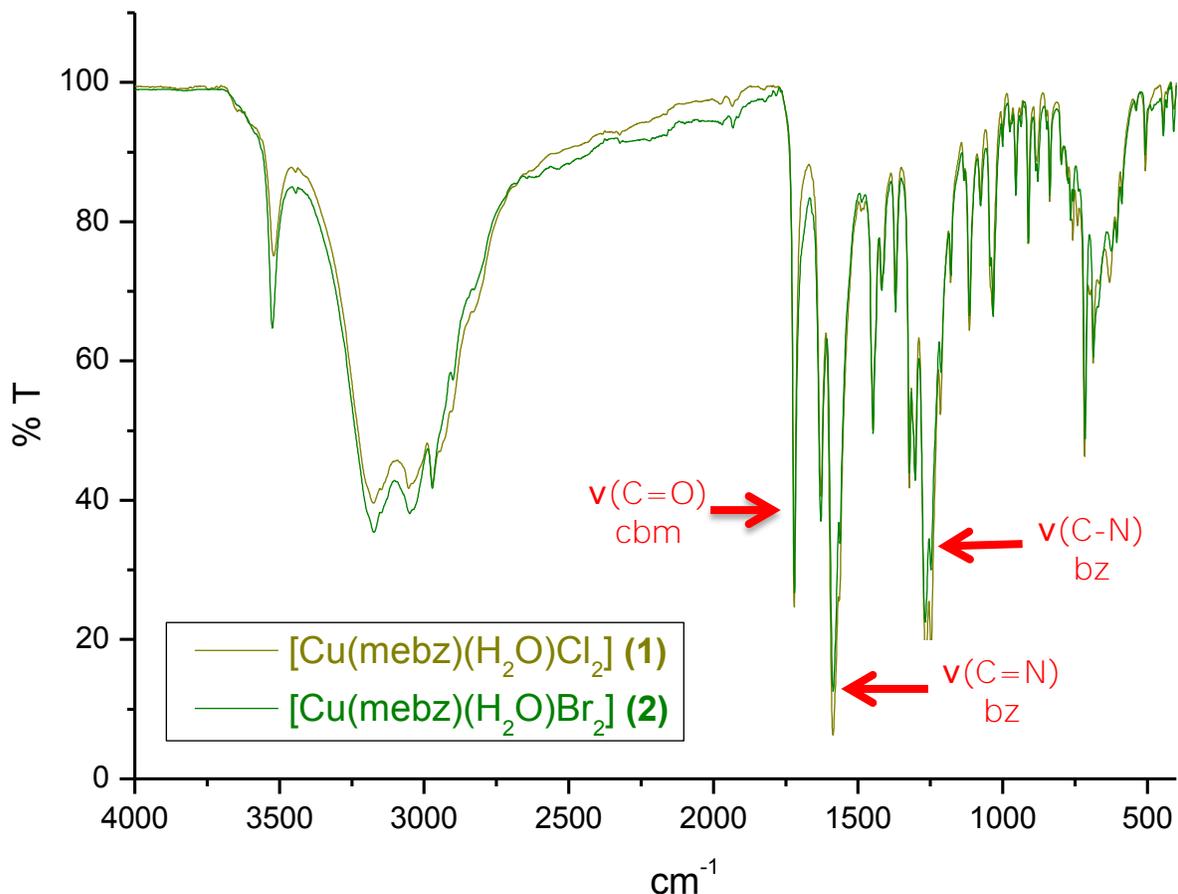


Figura 5.2.1. Espectro de IR de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ **(1)** y $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]$ **(2)**

Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)

La espectroscopía electrónica, brinda información acerca de las transiciones electrónicas que ocurren en los orbitales d en los compuestos de coordinación, por lo que en este trabajo se utiliza para la determinación de la geometría que presentan los mismos.

En la figura 5.2.2 se puede observar el espectro electrónico de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ **(1)** y $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]$ **(2)**, los cuales son compuestos de cobre(II), con un solo electrón desapareado,

observando una sola transición electrónica permitida por espín, que para los compuestos tetraédricos corresponde a $\nu_1: {}^2E \leftarrow {}^2T_2$. En el compuesto **(1)** esta banda se observa en 12319 cm^{-1} , mientras que para el compuesto **(2)** la transición electrónica se encuentra a una menor energía, 12024 cm^{-1} , lo cual está de acuerdo con la serie espectroquímica, puesto que el bromo es un ligante que produce un menor desdoblamiento de campo cristalino, comparado con el cloro, presente en el compuesto **(1)**.

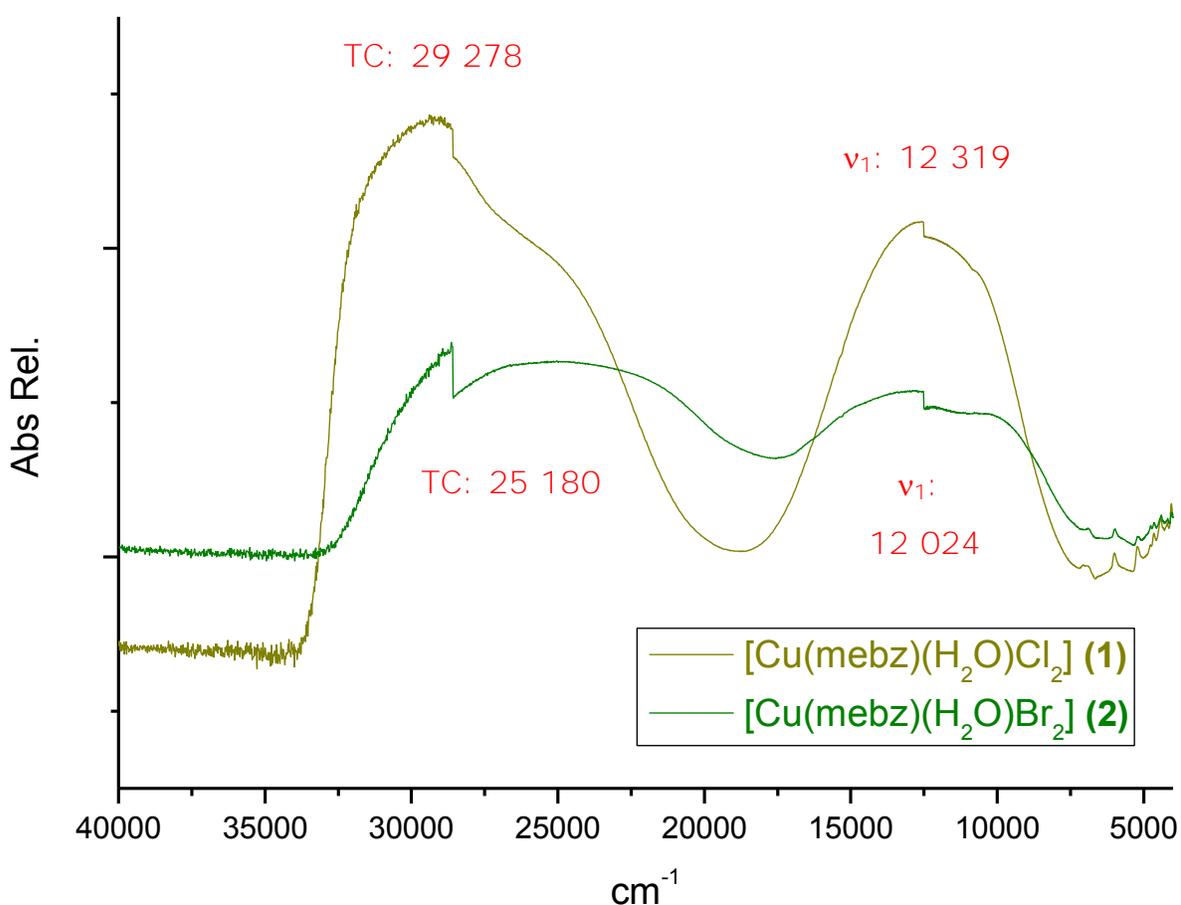


Figura 5.2.2. Espectro electrónico de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ **(1)** y $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]$ **(2)**

Adicionalmente, el compuesto **(1)** muestra una banda ancha en 29278 cm^{-1} , la cual corresponde a la transferencia de carga (TC) que se presenta en el compuesto de coordinación, mientras que el compuesto **(2)**, exhibe esta transferencia de carga en 25180 cm^{-1} .

Susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica

Los resultados obtenidos de la determinación del momento magnético efectivo y las mediciones de conductividad eléctrica se muestran a continuación.

Tabla 5.2.2. Momento magnético efectivo y conductividad eléctrica de los compuestos **(1)** y **(2)**

Compuesto	μ_{ef} (M.B.)	Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tipo de electrolito
[Cu(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] (1)	1.86	79.00 (MeOH)	No electrolito
[Cu(mebz)(H ₂ O)Br ₂] (2)	1.88	73.30 (MeOH)	No electrolito

Como puede observarse, los valores de momento magnético efectivo para los compuestos **(1)** y **(2)** se encuentran dentro del intervalo esperado para compuestos de cobre(II).

En cuanto a las mediciones de conductividad eléctrica, y de acuerdo a la literatura, los compuestos se muestran como no electrolitos, por lo que se propone que en ambos casos los aniones se encuentran coordinados al centro metálico. ^[1]

Propuesta estructural de los compuestos tetraédricos con Cu^{II}

Con base en la caracterización mostrada anteriormente, se propone que los compuestos [Cu(mebz)(H₂O)Cl₂] (**1**) y [Cu(mebz)(H₂O)Br₂] (**2**) son isoestructurales, estabilizando geometrías tetraédricas, donde el mebz se coordina de manera monodentada y los aniones halogenuro se encuentran coordinados al centro metálico, como se observa a continuación.

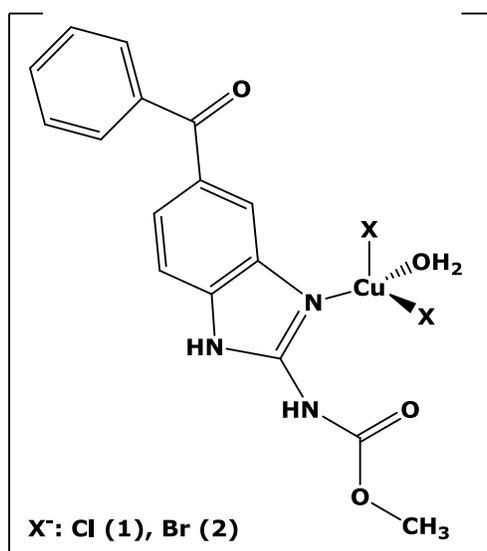


Figura 5.2.3. Propuesta estructural de los compuestos [Cu(mebz)(H₂O)Cl₂] (**1**) y [Cu(mebz)(H₂O)Br₂] (**2**)

5.2.2 Compuestos octaédricos con Cu^{II}

Los compuestos [Cu(mebz)₂(NO₃)]NO₃ (**3**) y [Cu(mebz)(CH₃COO)₂] (**4**) presentaron geometría octaédrica, cuya caracterización se muestra a continuación.

Espectroscopía de infrarrojo

La tabla 5.2.3 muestra las vibraciones de IR más importantes que presenta el mebz, así como los desplazamientos de las mismas, en los compuestos de cobre(II) con geometría octaédrica.

Se observa que en los compuestos **(3)** y **(4)**, la frecuencia de vibración de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ del cbm, se desplaza a menor número de onda con respecto al ligante, por lo que en este caso se propone que se está formando un enlace con el centro metálico, a través del oxígeno del carbonilo. Las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$, correspondientes al anillo benzimidazólico también se ven modificadas en ambos compuestos, por lo que se propone que la coordinación del mebz al cobre(II) en estos compuestos es bidentada, formando un quelato de 6 miembros.

Tabla 5.2.3. Vibraciones de IR más importantes en el ligante mebz y los compuestos octaédricos sintetizados con cobre(II)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cbm cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ bz cm^{-1}	$\nu(\text{C}-\text{N})$ bz cm^{-1}
Mebendazol (mebz)	1716	1595	1263
$[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (3)	1671	1604	1295
$[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (4)	1596	1567	1297

Como se puede observar más adelante, los espectros de IR de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ **(3)** y $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ **(4)** muestran nuevas bandas de vibración que no se observaron en los compuestos con halogenuros, las cuales corresponden a los aniones presentes en cada uno de ellos, como se analizan a continuación.

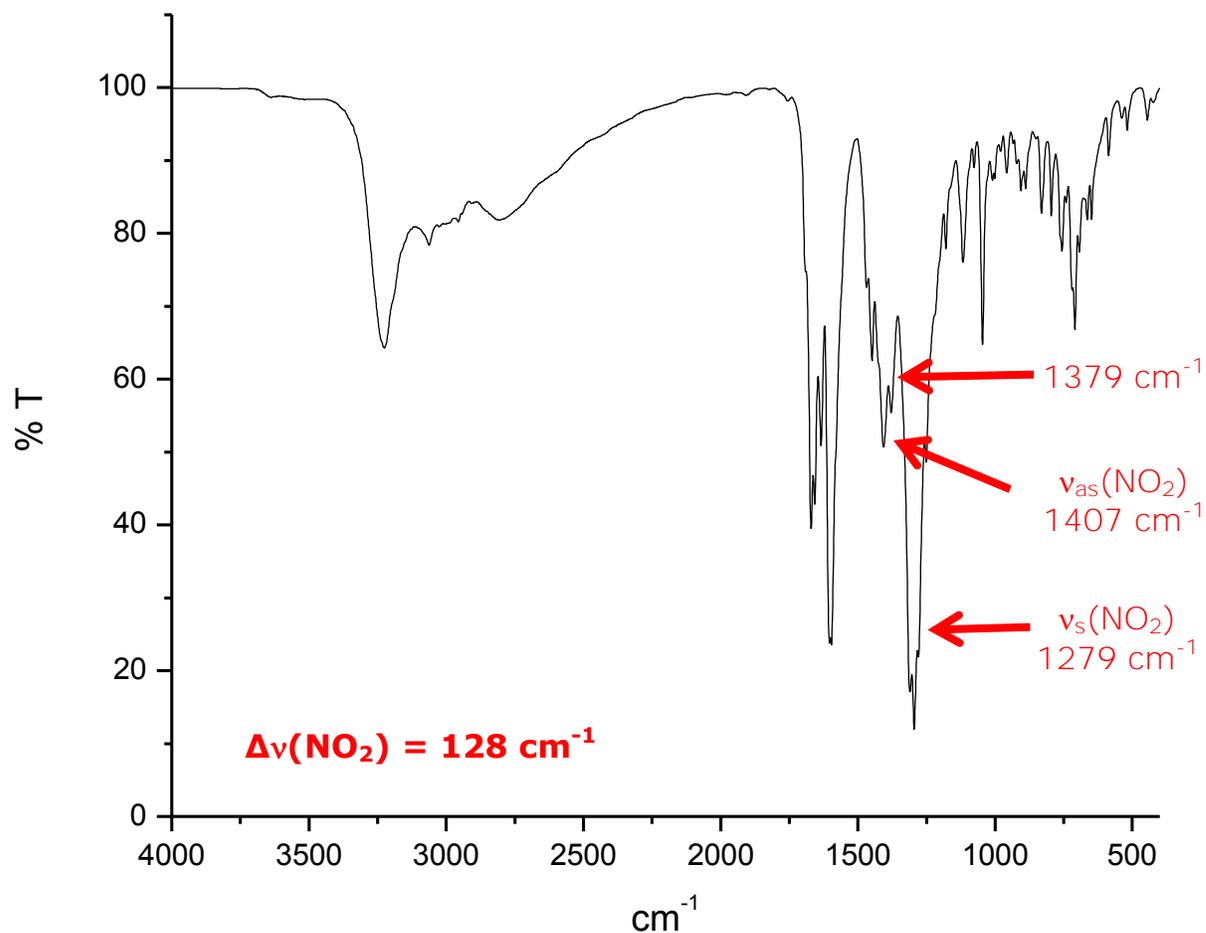


Figura 5.2.4. Espectro de IR del compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**3**)

El grupo nitrato tiene 2 bandas de vibración principales, las cuales son $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$, cuya intensidad y número de onda muestran el modo de coordinación del nitrato en el compuesto, de acuerdo al $\Delta\nu$, el cual se obtiene a partir de la diferencia $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$, y cuyo valor para el compuesto (**3**) (figura 5.2.4) se encuentra dentro del intervalo de lo esperado para una coordinación quelato bidentada. ^[2-4] Adicionalmente se observa la vibración correspondiente al nitrato iónico en 1379 cm^{-1} .

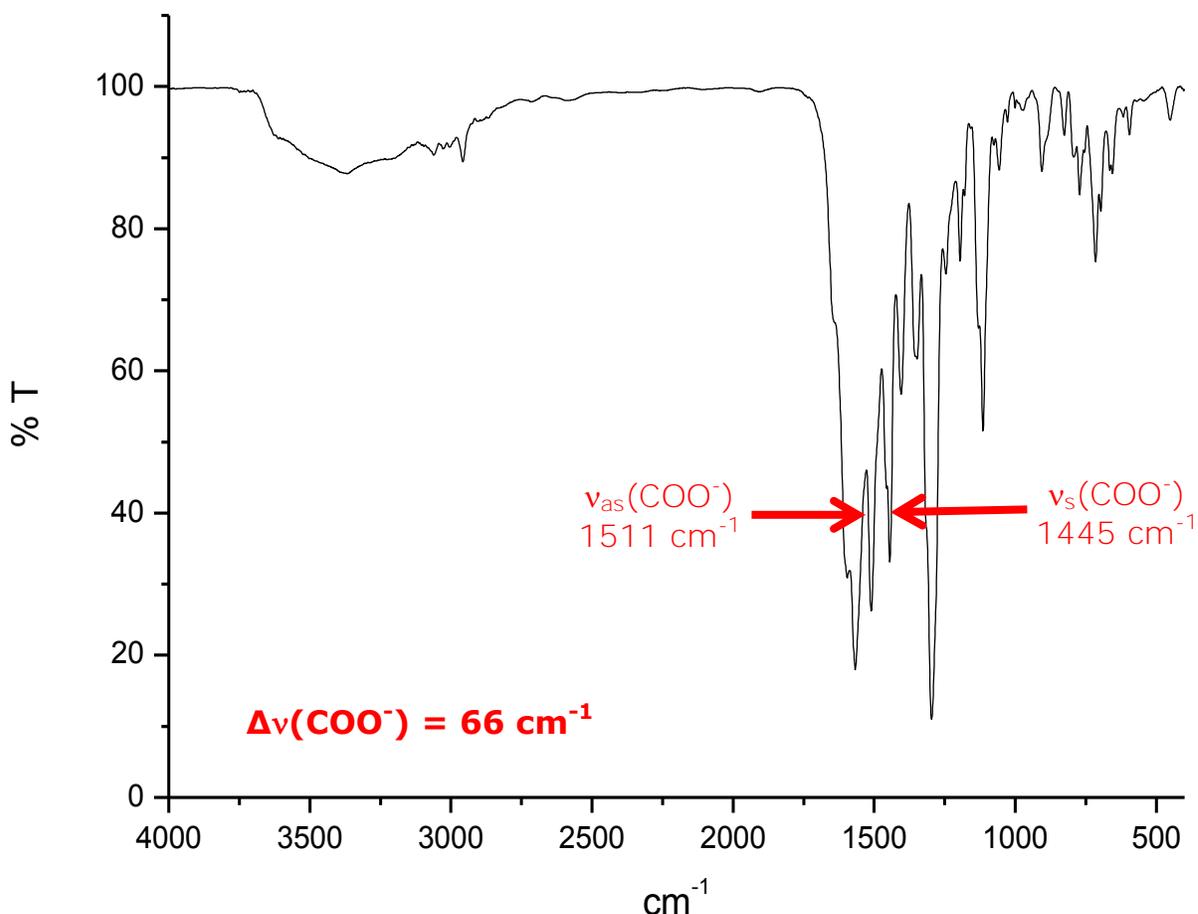


Figura 5.2.5. Espectro de IR del compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ **(4)**

El grupo acetato tiene 2 bandas de vibración principales, las cuales son $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ y $\nu_s(\text{COO}^-)$. De igual forma que en los compuestos con nitratos, la presencia y el modo de coordinación del acetato en el compuesto, se deduce a partir del desplazamiento de sus bandas en el espectro. La figura 5.2.5, muestra el espectro de IR del compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ **(4)**, en donde se pueden apreciar las bandas de vibración del acetato, así como el valor de $\Delta\nu$ ($\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$) correspondiente a lo esperado para una coordinación de tipo bidentada.

[2,5]

Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)

Como se mencionó en los capítulos anteriores, los espectros electrónicos de los compuestos de Cu^{II} son más complejos de analizar, debido a que muestran bandas anchas que no permiten definir en todos los casos los intervalos de energía a los cuales aparecen las transiciones electrónicas, dificultando la asignación de la geometría del compuesto. Aunado a esto, los compuestos generalmente presentan geometrías con distorsión por la presencia del efecto Jahn-Teller, como se muestra en el caso de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (**4**), obtenidos en este trabajo. ^[6]

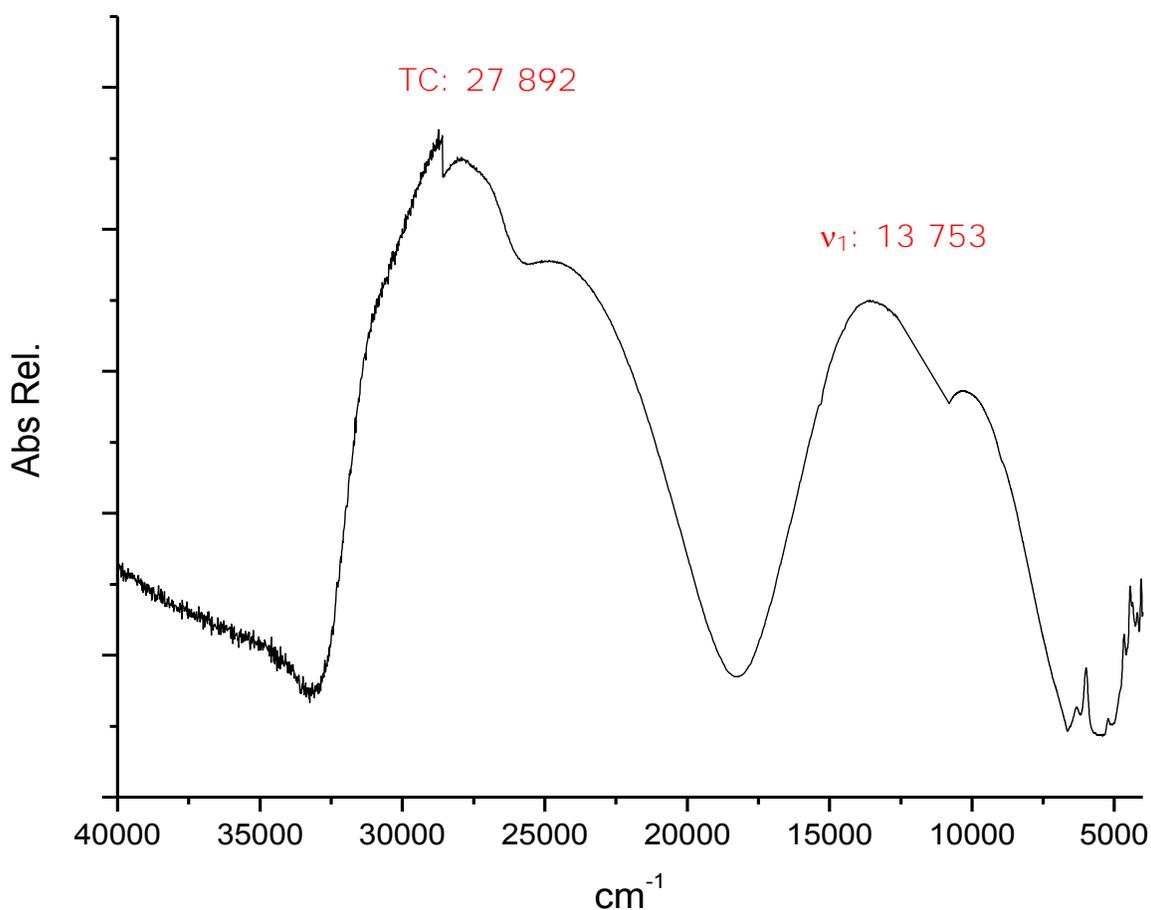


Figura 5.2.6. Espectro electrónico del compuesto
 $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**3**)

Se observa que el compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**3**) muestra una banda ancha, correspondiente a la transferencia de carga, en 27892 cm^{-1} , mientras que la transición electrónica $\nu_1: {}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ se encuentra centrada en 13753 cm^{-1} , como una banda desdoblada, lo cual es característico en compuestos con una geometría octaédrica no regular, con una distorsión de Jahn-Teller, como se muestra en la figura 5.2.6.

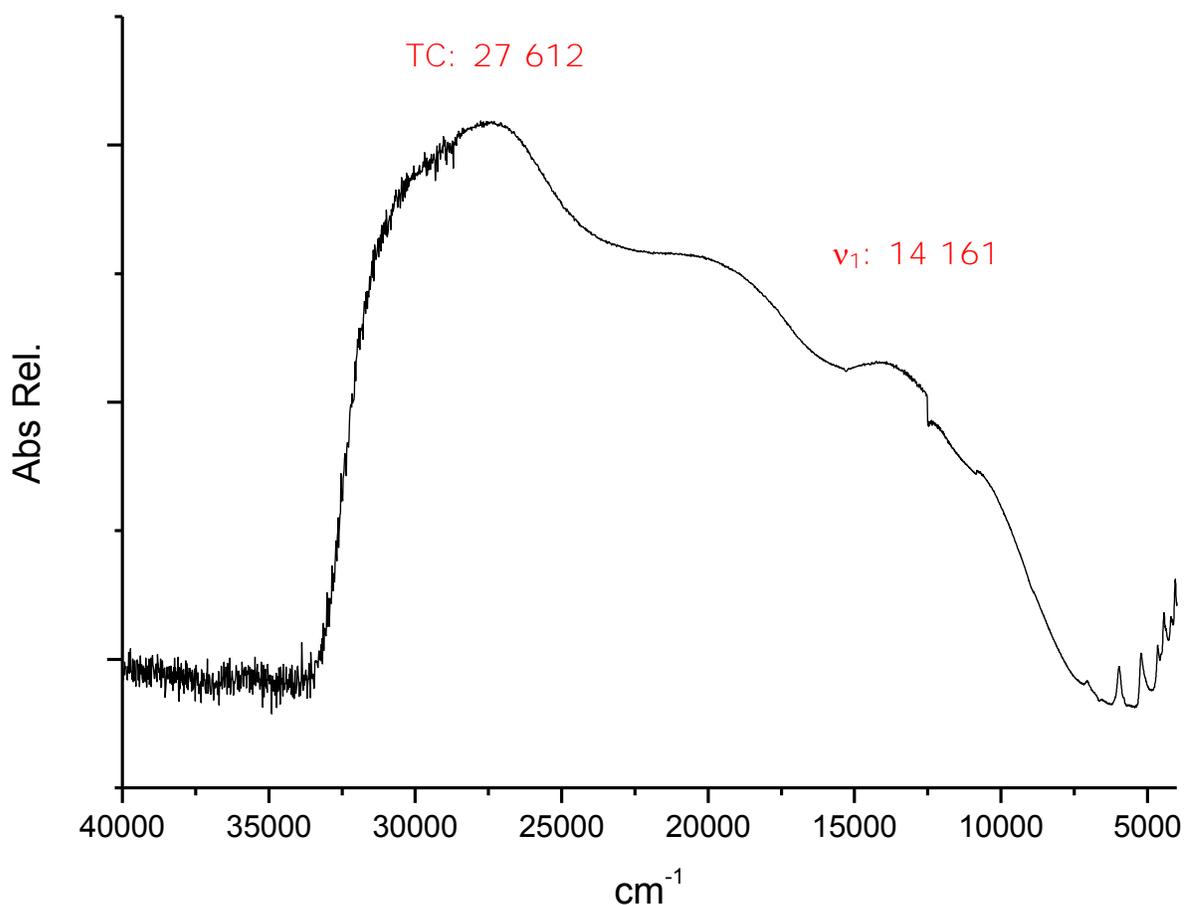


Figura 5.2.7. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (**4**)

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (**4**), muestra un máximo de la TC en 27612 cm^{-1} , mientras que la banda centrada en 14161 cm^{-1} es la correspondiente a la transición electrónica ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$. Este compuesto muestra un espectro electrónico más

complejo, con bandas anchas y traslapadas entre sí, por lo que se propone que se trata de una geometría octaédrica irregular, con una marcada disminución de la simetría del compuesto de coordinación.

Susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica

Se determinó el momento magnético efectivo y se realizaron mediciones de conductividad eléctrica, mostrando a continuación los valores obtenidos de dichos resultados.

Tabla 5.2.4. Momento magnético efectivo y conductividad eléctrica de los compuestos **(3)** y **(4)**

Compuesto	μ_{ef} (M.B.)	Λ ($\mu S/cm$)	Tipo de electrolito
[Cu(mebz) ₂ (NO ₃)]NO ₃ (3)	1.92	98.00 (DMF)	1:1
[Cu(mebz)(CH ₃ COO) ₂] (4)	1.93	0.89 (EtOH)	No electrolito

Se observa que los dos compuestos presentan momentos magnéticos efectivos que se encuentran dentro del intervalo de lo esperado para compuestos de cobre(II). La medición de conductividad eléctrica permite proponer que el compuesto **(3)** es un electrolito 1:1, con un grupo nitrato coordinado al centro metálico, y uno más como contraión, estabilizando la carga del compuesto, mientras que el compuesto [Cu(mebz)(CH₃COO)₂] **(5)** presenta un carácter no electrolito, con los grupos acetato coordinados al Cu^{II}. [1]

Propuesta estructural de los compuestos octaédricos con Cu^{II}

La propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**3**) es para dos moléculas de mebz, coordinadas por el nitrógeno del anillo bencimidazólico y el oxígeno del grupo carbamato, formando anillos quelato de 6 miembros, adicionalmente un nitrato se coordina de forma bidentada, ocupando las dos posiciones restantes del octaedro, como se observa en la figura 5.2.8. En el compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (**4**), el mebz coordinado de manera bidentada forma un quelato, por lo que apoyados en la espectroscopia IR y la medición de conductividad eléctrica, se propone que los dos aniones acetato se encuentran coordinados de forma bidentada al centro metálico, formando quelatos como se muestra en la siguiente figura.

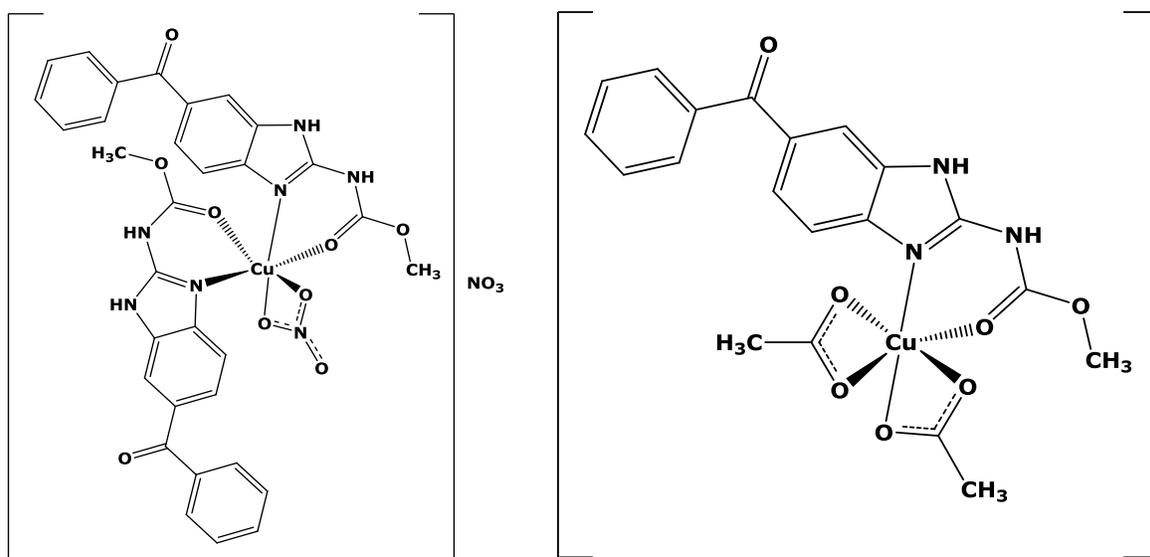


Figura 5.2.8. Propuesta estructural de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (**4**)

5.3 Compuestos de coordinación con níquel(II)

Utilizando mebendazol y níquel(II) como centro metálico, se sintetizaron los compuestos $[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(5)**, $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(6)** y $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ **(7)**, los cuales estabilizaron geometrías octaédricas. La caracterización para cada uno de estos se muestra a continuación.

5.3.1 Compuestos octaédricos con Ni^{II}

Espectroscopía de infrarrojo

La tabla 5.3.1, resume los valores de las bandas de vibración más importantes en el meb, así como el desplazamiento observado en cada uno de los compuestos de coordinación octaédricos, en los que el centro metálico es níquel(II).

Tabla 5.3.1. Vibraciones de IR más importantes en el ligante meb y los compuestos octaédricos sintetizados con níquel(II)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cbm cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ bz cm^{-1}	$\nu(\text{C}-\text{N})$ bz cm^{-1}
Mebendazol (mebz)	1716	1595	1263
$[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5)	1688	1589	1277
$[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6)	1690	1587	1277
$[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (7)	1722	1572	1257

Como se puede observar, en los compuestos $[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(5)** y $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(6)**, la vibración de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$, correspondiente al cbm, se ve desplazada hacia números de onda menores con referencia al ligante, lo que indica una coordinación al centro metálico a través del oxígeno del grupo $\text{C}=\text{O}$ del carbamato. En cuanto al compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ **(7)**, se puede observar que la banda característica del cbm ($\nu(\text{C}=\text{O})$) se ve desplazada hacia un número de onda mayor, indicando que este oxígeno no se coordina al Ni^{II} . Las vibraciones referentes a los enlaces carbono-nitrógeno del anillo bencimidazólico, muestran desplazamientos similares entre sí para los tres compuestos, observando que la coordinación al ion metálico a través del nitrógeno bencimidazólico, provoca que el enlace $\text{C}=\text{N}$ se vuelva más débil, lo cual se refleja en el desplazamiento de la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, a menores energías.

Con base en lo anterior, se propone que en los compuestos **(5)** y **(6)** el mebendazol se comporta como un ligante bidentado, coordinándose por el oxígeno del metilcarbamato, y por el nitrógeno bencimidazólico, mientras que en el compuesto **(7)** se coordina únicamente por el nitrógeno del anillo bencimidazólico.

Como ya se mencionó anteriormente para el compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ **(3)**, el espectro de IR con nitratos muestra nuevas bandas de vibración características de dicho grupo, por lo que para una mejor comparación, en la figura 5.3.1 se muestra una ampliación de los espectros de los compuestos **(3)** y **(6)** en la zona de 2000 a 500 cm^{-1} .

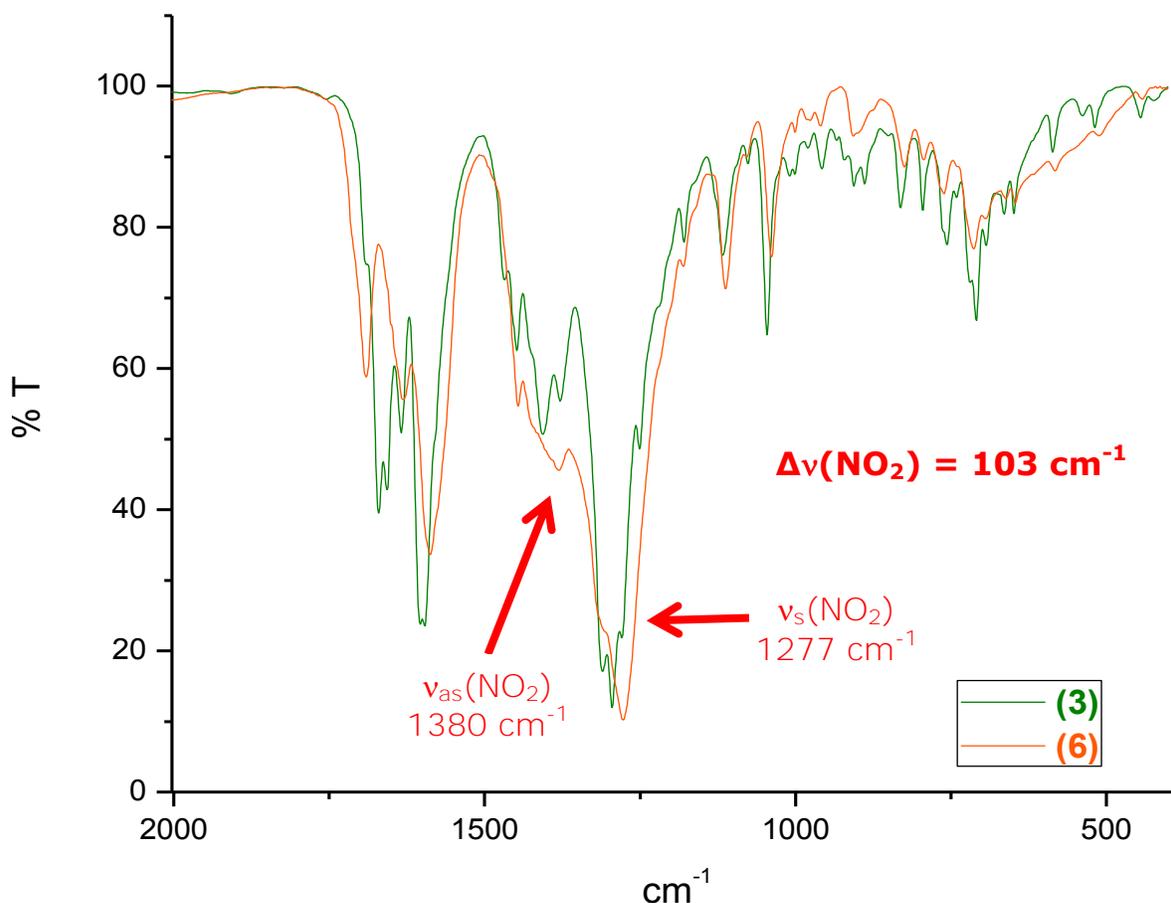


Figura 5.3.1. Ampliación del espectro de IR de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ **(3)** y $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(6)**

La vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del anillo bencimidazólico se encuentra en 1587 cm^{-1} , mientras que en 1277 cm^{-1} se encuentran traslapadas las vibraciones $\nu(\text{C}-\text{N})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$. La vibración asimétrica del NO_2 , aparece como una banda compuesta y ancha en 1380 cm^{-1} , debido a la presencia de la vibración correspondiente al nitrato iónico, obteniendo un valor de $\Delta\nu(\text{NO}_2)$ dentro de lo esperado para una coordinación bidentada. Se observa que los dos compuestos presentan un espectro similar, por lo que se sugiere que el comportamiento de los grupos nitrato es parecido en ambos, proponiendo un nitrato coordinado de forma bidentada y uno en forma iónica. ^[2-4]

Para la determinación del modo de coordinación del acetato en el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**7**), se analizan las vibraciones características de dicho grupo, en el espectro de IR que se muestra a continuación.

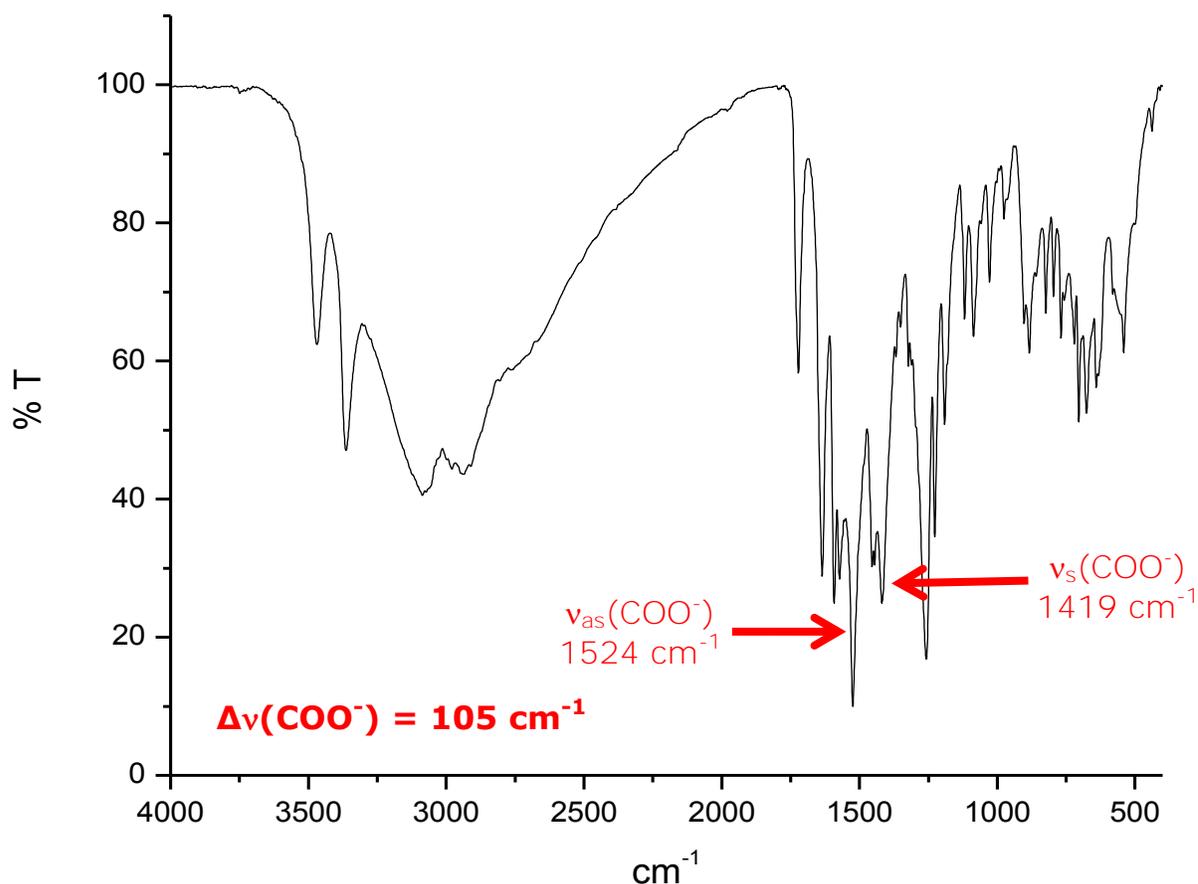


Figura 5.3.2. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**7**)

Dentro de la zona de 1700 a 1200 cm^{-1} , es posible observar las principales bandas de vibración, correspondientes al ligante y al acetato, las cuales aparecen intensas y anchas, lo que se atribuye al traslape de diversas vibraciones.

Al realizar una comparación con el compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (**4**), es posible observar que ambos espectros presentan similitud en las

bandas correspondientes a las vibraciones simétrica y asimétrica del acetato, por lo que aunado al valor de $\Delta\nu$ obtenido para este compuesto, se asume un comportamiento similar al descrito para cobre, en donde el acetato se coordina al centro metálico de forma bidentada. [2,5]

Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)

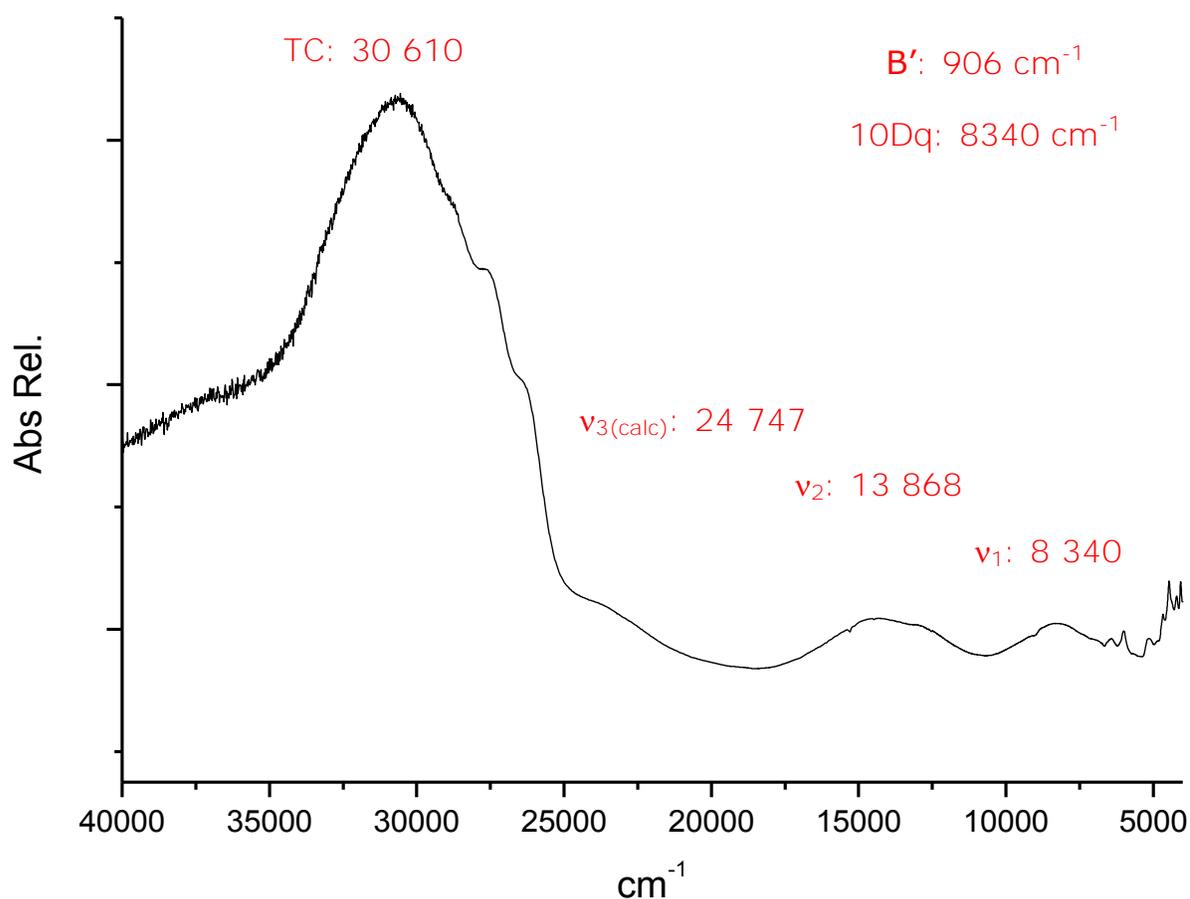


Figura 5.3.3. Espectro electrónico del compuesto



Para el compuesto (**5**) pueden observarse las 3 bandas de absorción características de un compuesto octaédrico de níquel(II). Una de ellas se distingue en 8340 cm^{-1} , correspondiente a la transición electrónica ν_1 : ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y otra más de intensidad similar, correspondiente a la

transición electrónica ν_2 : ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$, centrada en 13868 cm^{-1} . La tercera transición electrónica, ν_3 : ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$, no es observable en el espectro electrónico, puesto que la TC se muestra en 30610 cm^{-1} como una banda ancha, encontrándose superpuestas éstas dos. Por tal motivo, la transición electrónica ν_3 es determinada mediante el método gráfico descrito por A. B. P. Lever ^[7], obteniendo un valor de 24747 cm^{-1} .

Adicionalmente, con el mismo método gráfico fue posible determinar para el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(5)**, como se muestra en el Anexo 2, el parámetro de Racah, $B' = 906 \text{ cm}^{-1}$, el cual indica que los ligantes se están coordinando al centro metálico, creando una deslocalización de la densidad electrónica, disminuyendo las repulsiones electrónicas, por lo que el valor con respecto al ion libre se ve disminuido (B para $\text{Ni}^{\text{II}} = 1041 \text{ cm}^{-1}$). La primera transición electrónica, ν_1 , corresponde al valor del $10 Dq$, atribuido a la energía del desdoblamiento del campo cristalino.

Para el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(6)**, se presentan también tres bandas de absorción, de las cuales solo dos son observadas, ν_1 : ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y ν_2 : ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$, centradas en 9018 y 14798 cm^{-1} respectivamente, y que muestran intensidades similares. Mediante el método gráfico de Lever ^[7], mencionado anteriormente, se calculó la energía de la transición electrónica ν_3 : ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$, obtenida en 25329 cm^{-1} , observando que se encuentra sobrepuesta en la TC, la cual se aprecia como una banda de absorción ancha a 28572 cm^{-1} . El valor de $B' = 870 \text{ cm}^{-1}$, muestra que el centro metálico presenta el mayor carácter covalente, de los tres compuestos sintetizados con Ni^{II} , mientras que el $10 Dq$, correspondiente al valor de la primera transición electrónica (ν_1), resultó a mayor energía que el obtenido para el compuesto **(5)**, lo que es de esperarse, puesto que

según la serie espectroquímica, el nitrato es un ligante que produce un mayor desdoblamiento del campo cristalino con respecto al cloro, lo cual se ve reflejado en dicho aumento en la energía.

En el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ **(7)**, las bandas de absorción $\nu_1: {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ y $\nu_2: {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$, aparecen con intensidades similares, centradas en 9367 y 15303 cm^{-1} , respectivamente, mientras que la transferencia de carga se muestra como una banda ancha con un máximo en 28570 cm^{-1} . Con el método gráfico de Lever ^[7] se calculó (Anexo 2) la transición electrónica $\nu_3: {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en 25891 cm^{-1} , de igual forma traslapada con la TC. Se calculó el parámetro de Racah, $\text{B}' = 886 \text{ cm}^{-1}$, mientras que el valor de 10 Dq para éste compuesto fue el que se mostró a mayor energía de los tres compuestos con níquel, indicando un mayor desdoblamiento del campo cristalino. ^[6-8]

Susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica

El momento magnético efectivo y la conductividad eléctrica fueron determinados, obteniendo los valores mostrados a continuación.

Tabla 5.3.2. Momento magnético efectivo y conductividad eléctrica de los compuestos **(5)**, **(6)** y **(7)**

Compuesto	μ_{ef} (M.B.)	Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tipo de electrolito
$[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ $\cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)	3.45	82.00 (DMF)	1:1

$[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6)	3.06	119.00 (MeOH)	1:1
$[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (7)	3.65	64.70 (MeOH)	No electrolito

Se observa que los tres compuestos presentan momentos magnéticos efectivos que se encuentran dentro del intervalo esperado para compuestos de níquel(II).

La medición de la conductividad eléctrica, señala que los compuestos **(5)** y **(6)** tienen un anión coordinado al centro metálico, y el otro interviniendo como contraión, estabilizando la carga del compuesto. Por otro lado, el compuesto **(7)** presenta un carácter de no electrolito, por lo que los dos grupos acetato se encuentran coordinados al centro metálico. ^[1]

Propuesta estructural de los compuestos octaédricos con Ni^{II}

La caracterización presentada con anterioridad, muestra que los tres compuestos sintetizados con níquel estabilizaron geometrías octaédricas. En los compuestos $[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(5)** y $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(6)** el mebz se coordina de modo bidentado, mientras que para el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ **(7)** se coordinó de forma monodentada. En la figura 5.3.4 se muestran las propuestas estructurales para dichos compuestos.

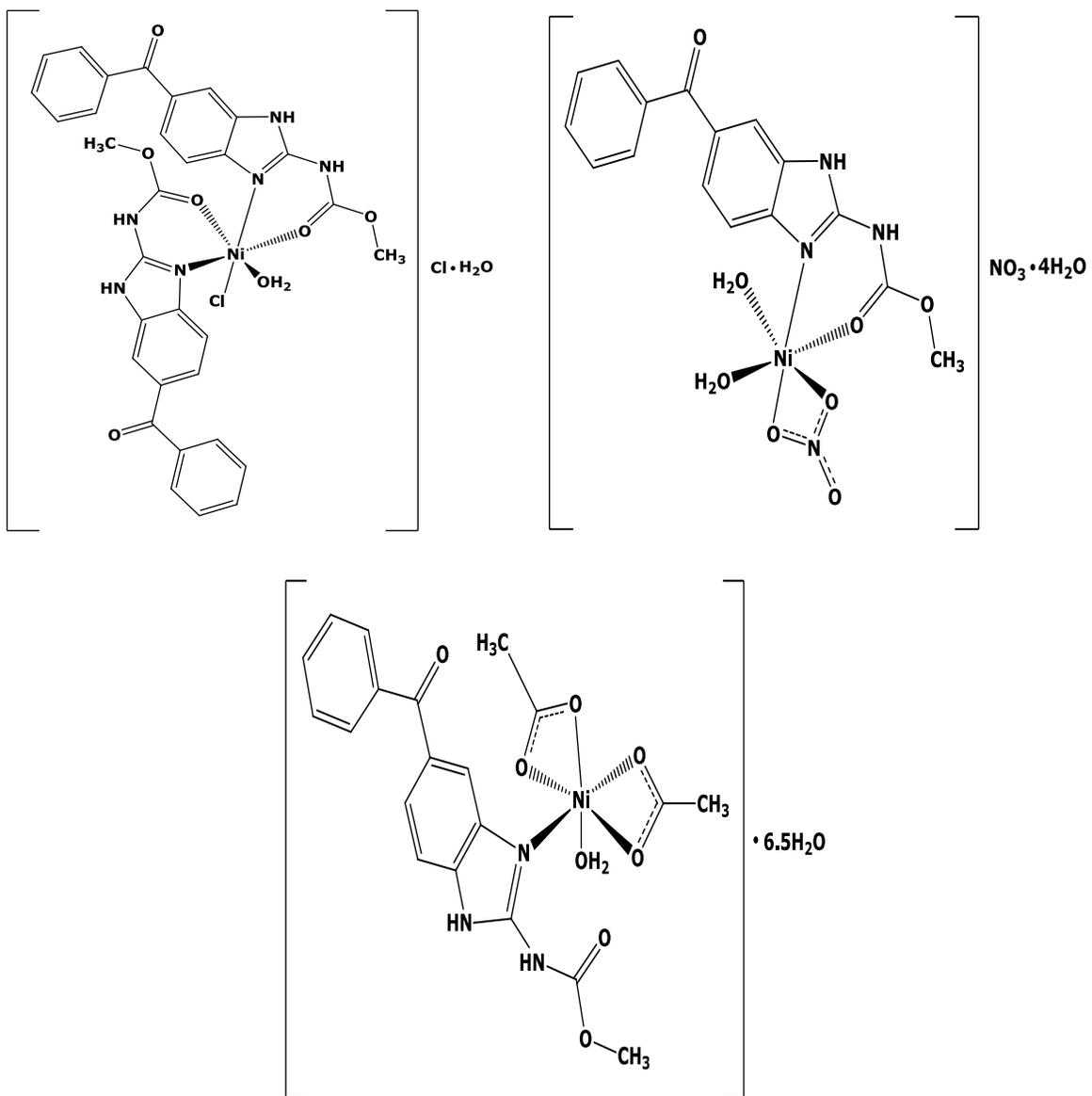


Figura 5.3.4. Propuesta estructural de los compuestos $[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**) y $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**7**)

5.4 Compuesto de coordinación con cobalto(II)

Utilizando cobalto(II) como centro metálico se obtuvo el compuesto $[\text{Co}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2](\text{THF}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**8**), que estabilizó una geometría tetraédrica, siendo isoestructural a los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]$ (**2**).

5.4.1 Compuesto tetraédrico con Co^{II}

Espectroscopía de infrarrojo

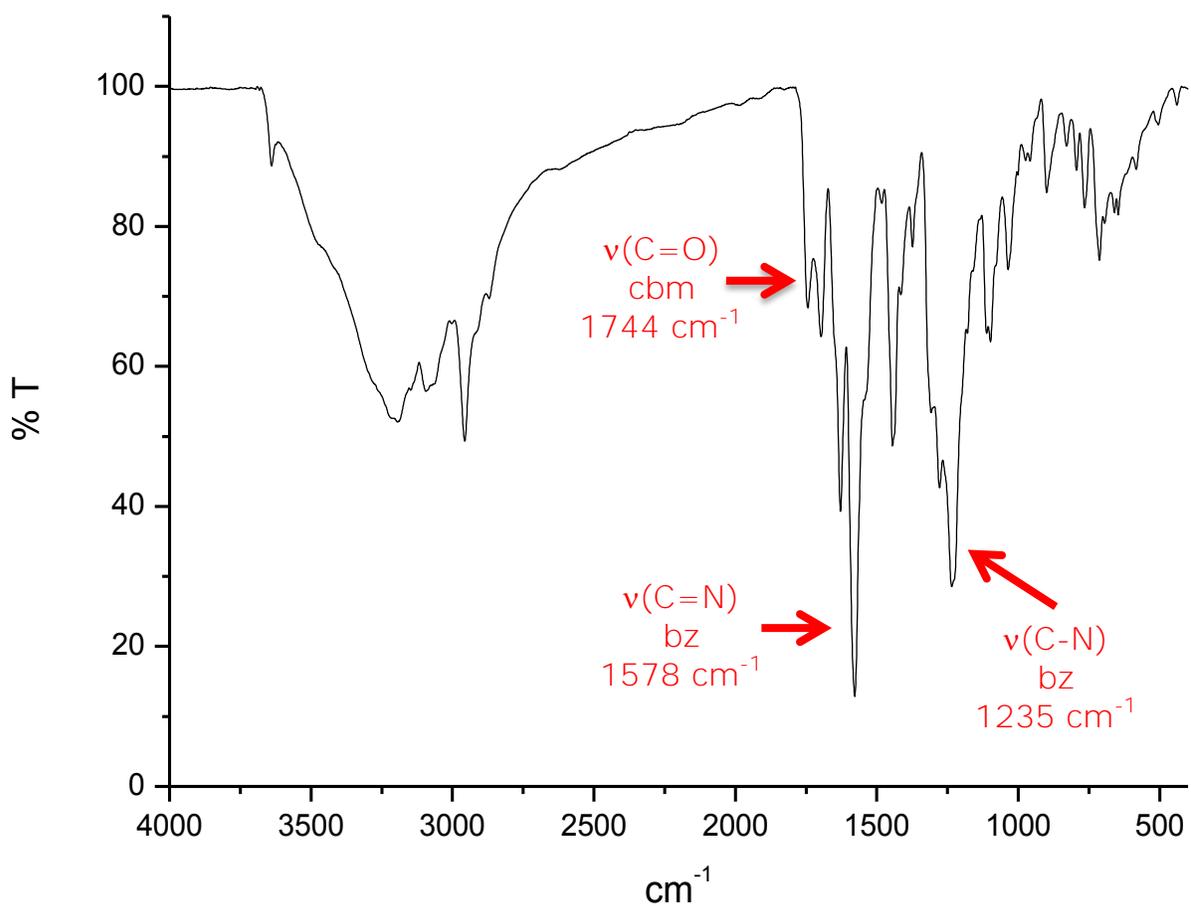


Figura 5.4.1. Espectro de IR del compuesto $[\text{Co}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2](\text{THF}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

El espectro de IR del compuesto **(8)**, se muestra en la figura 5.4.1, en donde puede verse el desplazamiento de las bandas de vibración del ligante. La vibración de estiramiento C=O, correspondiente al carbonilo del cbm se desplaza hacia un mayor número de onda con respecto al ligante, lo cual indica que este grupo no se coordina al centro metálico. En cuanto a las bandas de vibración de los enlaces carbono-nitrógeno, se aprecia que se desplazan a menor energía, siendo similares sus desplazamientos a los observados anteriormente, lo cual indica que el mebendazol dentro de este compuesto se enlaza de forma monodentada, coordinándose únicamente mediante el nitrógeno del anillo bencimidazólico.

Espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR)

Como puede apreciarse en la figura 5.4.2, de las tres transiciones electrónicas permitidas por espín, características de compuestos tetraédricos con cobalto(II), sólo dos de ellas se observan, ν_2 : ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ y ν_3 : ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$, centradas en 7187 y 15579 cm^{-1} respectivamente, mientras que en 28585 cm^{-1} se observa una banda de absorción intensa y ancha, correspondiente a la transferencia de carga.

La transición electrónica ν_1 : ${}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$, no es observable en el espectro electrónico, puesto que aparece a menor energía, en la zona del infrarrojo, sin embargo, fue posible mediante el método gráfico de Lever ^[10], calcular la energía a la que apareció dicha banda (Anexo 2), resultando con un valor de 4186 cm^{-1} , correspondiente al 10 Dq, acorde con compuestos tetraédricos de cobalto(II), donde de acuerdo a la literatura, la primera transición electrónica, corresponde a la energía de desdoblamiento del campo cristalino en el compuesto. ^[6,9,10]

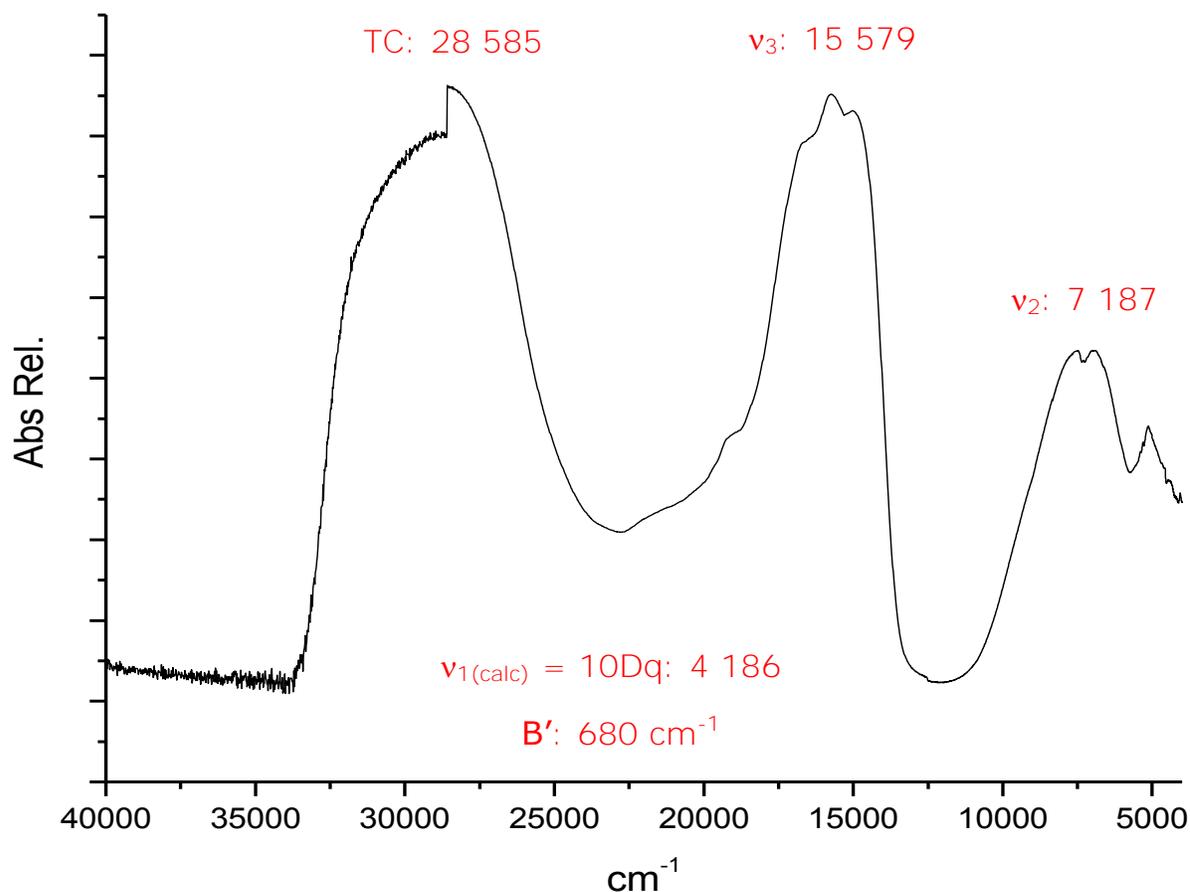


Figura 5.4.2. Espectro electrónico del compuesto
 $[\text{Co}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2](\text{THF}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

El parámetro de Racah también fue determinado en $B' = 680 \text{ cm}^{-1}$, menor al valor del ion libre (B para $\text{Co}^{\text{II}} = 971 \text{ cm}^{-1}$), lo cual da indicios de la disminución de la repulsión interelectrónica, debido a la expansión de la nube electrónica, por lo que se propone que para este compuesto se presenta un enlace con mayor carácter covalente. ^[6,7,10]

Susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica

Tabla 5.4.1. Momento magnético efectivo y conductividad eléctrica del compuesto **(8)**

Compuesto	μ_{ef} (M.B.)	Λ ($\mu S/cm$)	Tipo de electrolito
[Co(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] (THF)·1.5H ₂ O (8)	4.87	17.29 (Acetona)	No electrolito

Como se observa, el momento magnético efectivo del compuesto **(8)** se encuentra dentro del intervalo característico para compuestos tetraédricos de cobalto(II). La medición de la conductividad eléctrica indica que el compuesto se comporta como no electrolito, por lo que se propone que los dos cloros se encuentran coordinados al centro metálico. ^[1]

Propuesta estructural del compuesto tetraédrico con Co^{II}

La caracterización realizada a este compuesto permite proponer la estructura que se muestra a continuación, la cual como se mencionó anteriormente, es isoestructural a los compuestos [Cu(mebz)(H₂O)Cl₂]**(1)** y [Cu(mebz)(H₂O)Br₂]**(2)**.

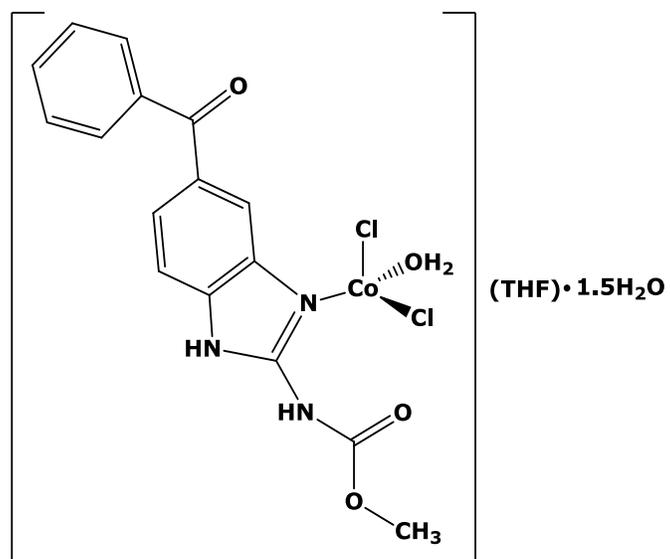


Figura 5.4.3. Propuesta estructural del compuesto
 $[\text{Co}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2](\text{THF}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

5.5 Compuestos de coordinación con cadmio(II)

5.5.1 Compuesto tetraédrico con Cd^{II}

Espectroscopía de infrarrojo

La tabla 5.5.1, recopila los valores de las vibraciones características del ligante mebendazol así como el desplazamiento de estas en el compuesto de coordinación.

Tabla 5.5.1. Vibraciones de IR más importantes en el ligante mebz y el compuesto tetraédrico sintetizado con cadmio(II)

Compuesto	$\nu(\text{C=O})$ cbm cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ bz cm^{-1}	$\nu(\text{C-N})$ bz cm^{-1}
Mebendazol (mebz)	1716	1595	1263
[Cd(mebz)(H₂O)Cl₂]·3.5H₂O (9)	1753	1588	1241

Como se puede apreciar, la banda de vibración $\nu(\text{C=O})$ característica del carbonilo del cbm, se ve desplazada hacia un número de onda mayor, lo cual como se ha mencionado anteriormente, es indicativo de que el oxígeno de este carbonilo no está participando en la coordinación al centro metálico.

En cuanto a las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{C-N})$, se observa que ambas se ven desplazadas hacia menor energía con respecto al ligante, presentando un desplazamiento similar a los observados para los compuestos descritos anteriormente.

La figura 5.5.1 muestra el espectro de IR de los compuestos $[\text{Co}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2](\text{THF})\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**8**) y $[\text{Cd}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

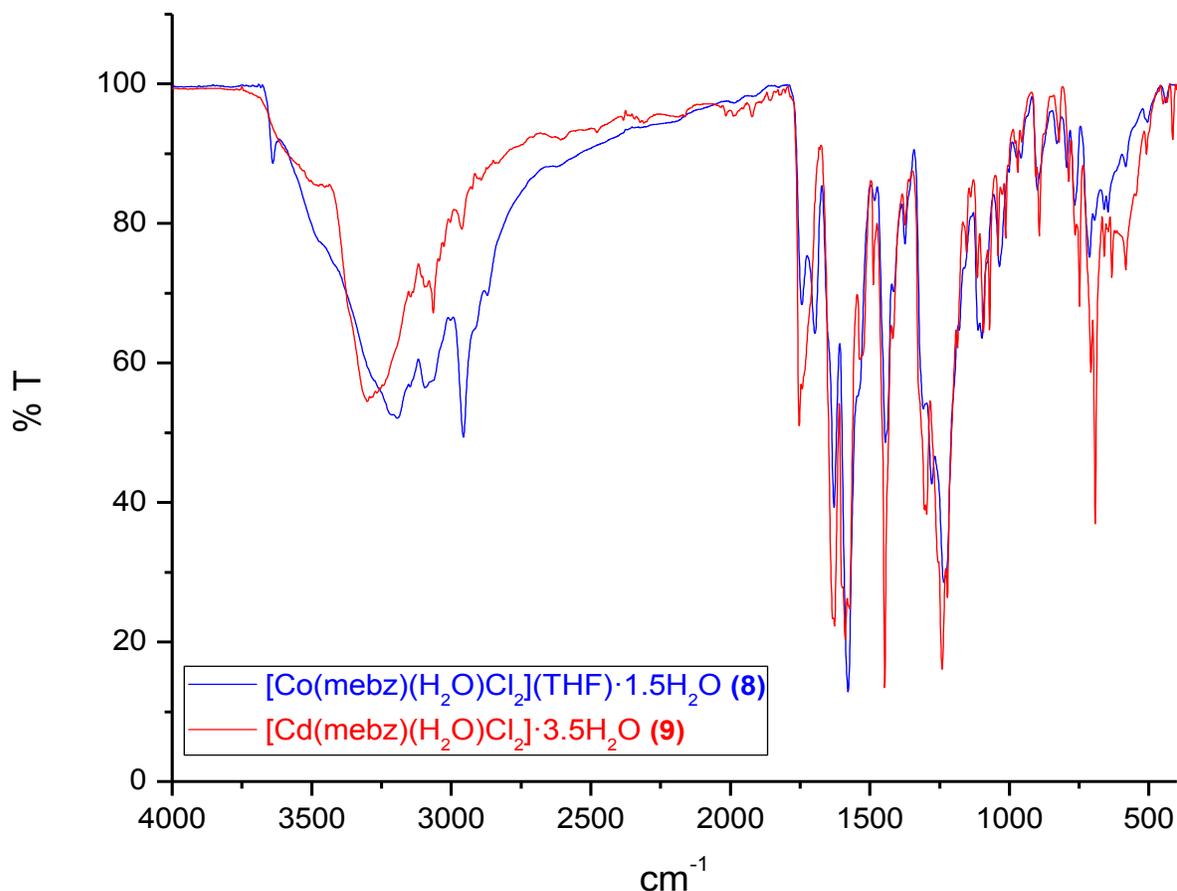


Figura 5.5.1. Espectro de IR de los compuestos $[\text{Co}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2](\text{THF})\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**8**) y $[\text{Cd}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

Como puede observarse, los espectros se muestran similares entre sí, mostrando desplazamientos equivalentes en la zona de 2000 a 500 cm^{-1} , lo que permite proponer que en los dos compuestos la coordinación de los ligantes es similar, por lo que se propone que el compuesto (**9**) es isoestructural a los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]$ (**2**) y $[\text{Co}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2](\text{THF})\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**8**), comportándose el mebz como un ligante monodentado, en donde la

coordinación al centro metálico se da únicamente mediante el nitrógeno del anillo bencimidazólico.

Conductividad eléctrica

Tabla 5.5.2. Conductividad eléctrica del compuesto **(9)**

Compuesto	Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tipo de electrolito
[Cd(mebz)(H ₂ O)Cl ₂] \cdot 3.5H ₂ O (9)	2.53 (Acetona)	No electrolito

La medición de la conductividad eléctrica sugiere que el compuesto se comporta como no electrolito, confirmando la similitud con los compuestos de cobre(II) y cobalto(II), que tienen los dos halogenuros coordinados al centro metálico, siendo una molécula de agua la que ocupa la cuarta posición de tetraedro. ^[1]

Propuesta estructural del compuesto tetraédrico con Cd^{II}

Con base en la previa caracterización, para el compuesto [Cd(mebz)(H₂O)Cl₂] \cdot 3.5H₂O **(9)** se propone una geometría tetraédrica, isoestructural a los compuestos [Cu(mebz)(H₂O)Cl₂] **(1)**, [Cu(mebz)(H₂O)Br₂] **(2)** y [Co(mebz)(H₂O)Cl₂](THF) \cdot 1.5H₂O **(8)**, como se muestra a continuación.

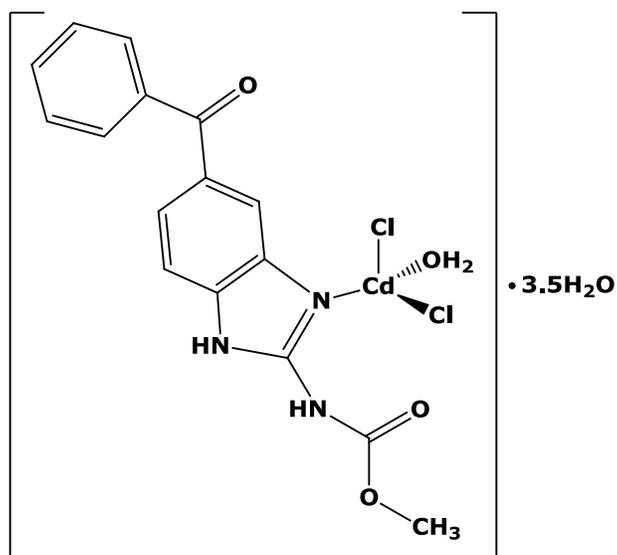


Figura 5.5.2. Propuesta estructural del compuesto
 $[Cd(mebz)(H_2O)Cl_2] \cdot 3.5H_2O$ (**9**)

5.5.2 Compuestos octaédricos con Cd^{II}

Se muestra a continuación el análisis para los compuestos octaédricos $[Cd(mebz)_2(NO_3)]NO_3$ (**10**) y $[Cd(mebz)_2(CH_3COO)_2] \cdot 7H_2O$ (**11**).

Espectroscopía de infrarrojo

La tabla 5.5.3 muestra una recopilación de las bandas de vibración más importantes presentes en el ligante mebendazol, así como los desplazamientos de estas bandas, observados en los compuestos de coordinación sintetizados con cadmio(II) que presentaron una geometría octaédrica.

Tabla 5.5.3. Vibraciones de IR más importantes en el ligante mebz y los compuestos octaédricos sintetizados con cadmio(II)

Compuesto	$\nu(\text{C=O})$ cbm cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ bz cm^{-1}	$\nu(\text{C-N})$ bz cm^{-1}
Mebendazol (mebz)	1716	1595	1263
$[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (10)	1709	1610	1288
$[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (11)	1698	1547	1263

Como se observa, la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C=O})$ del cbm, en ambos compuestos se ve desplazada hacia menor energía, lo cual indica que en estos compuestos el oxígeno del carbonilo participa en la coordinación al centro metálico.

Las vibraciones referentes a los enlaces carbono-nitrógeno, en ambos compuestos se ven modificadas en su número de onda, de manera similar a los compuestos ya analizados, por lo que se propone que el mebz se coordina al centro metálico de forma bidentada, a través del nitrógeno del anillo bencimidazólico y el oxígeno del carbamato, formando quelatos de 6 miembros.

La figura 5.5.3 muestra una ampliación del espectro de IR de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**3**) y $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**10**), en la zona de 2000 a 500 cm^{-1} que es donde se observan las bandas de vibración características del grupo nitrato.

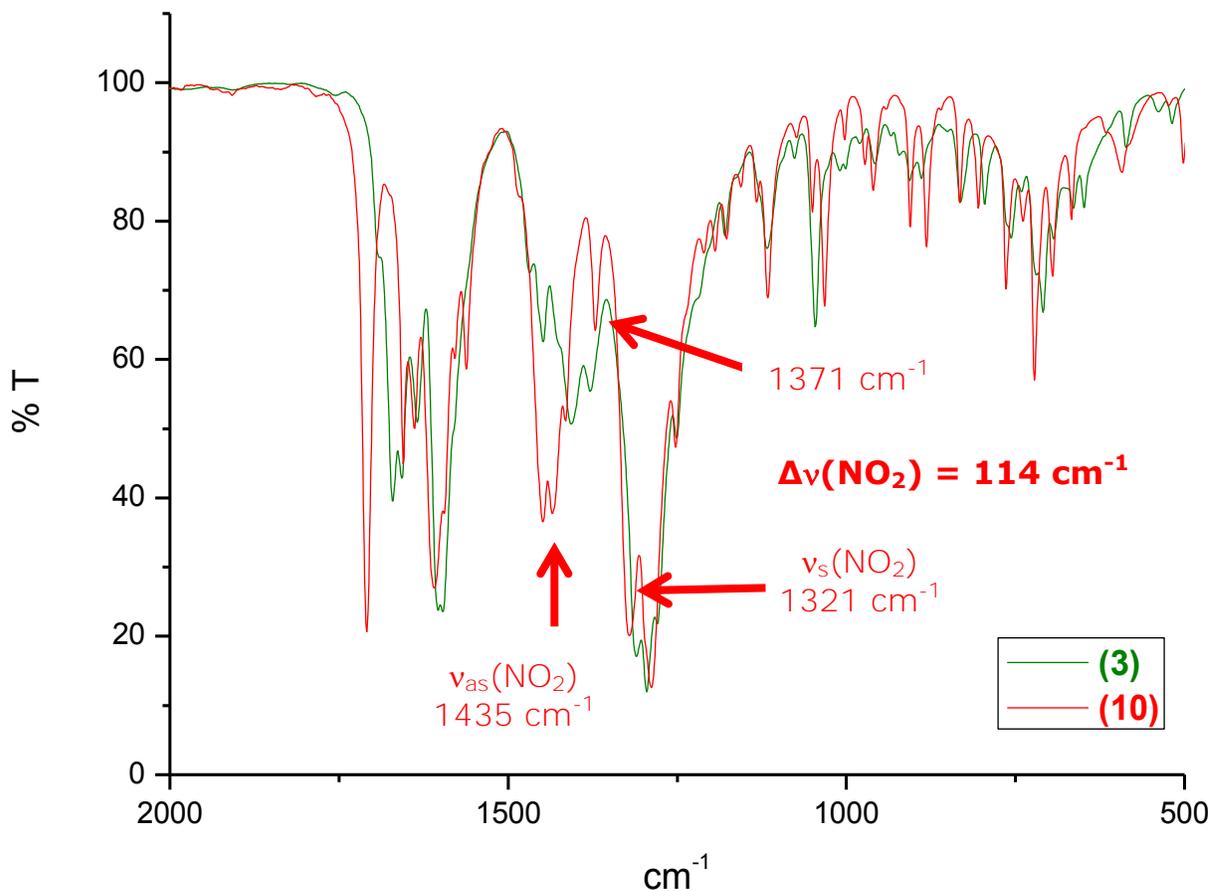


Figura 5.5.3. Ampliación del espectro de IR de los compuestos $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ **(3)** y $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ **(10)**

Como se observa, ambos espectros muestran similitud, presentando para el compuesto $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ **(10)** un valor de $\Delta\nu(\text{NO}_2)$ de 114 cm^{-1} , indicativo de una coordinación bidentada para el grupo nitrato. Adicionalmente en 1371 cm^{-1} se puede observar la vibración correspondiente al nitrato iónico, lo que permite proponer que ambos compuestos son isoestructurales. ^[2-4]

El espectro de IR para el compuesto $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ **(11)** se muestra a continuación, presentando las principales bandas de vibración correspondientes al grupo acetato.

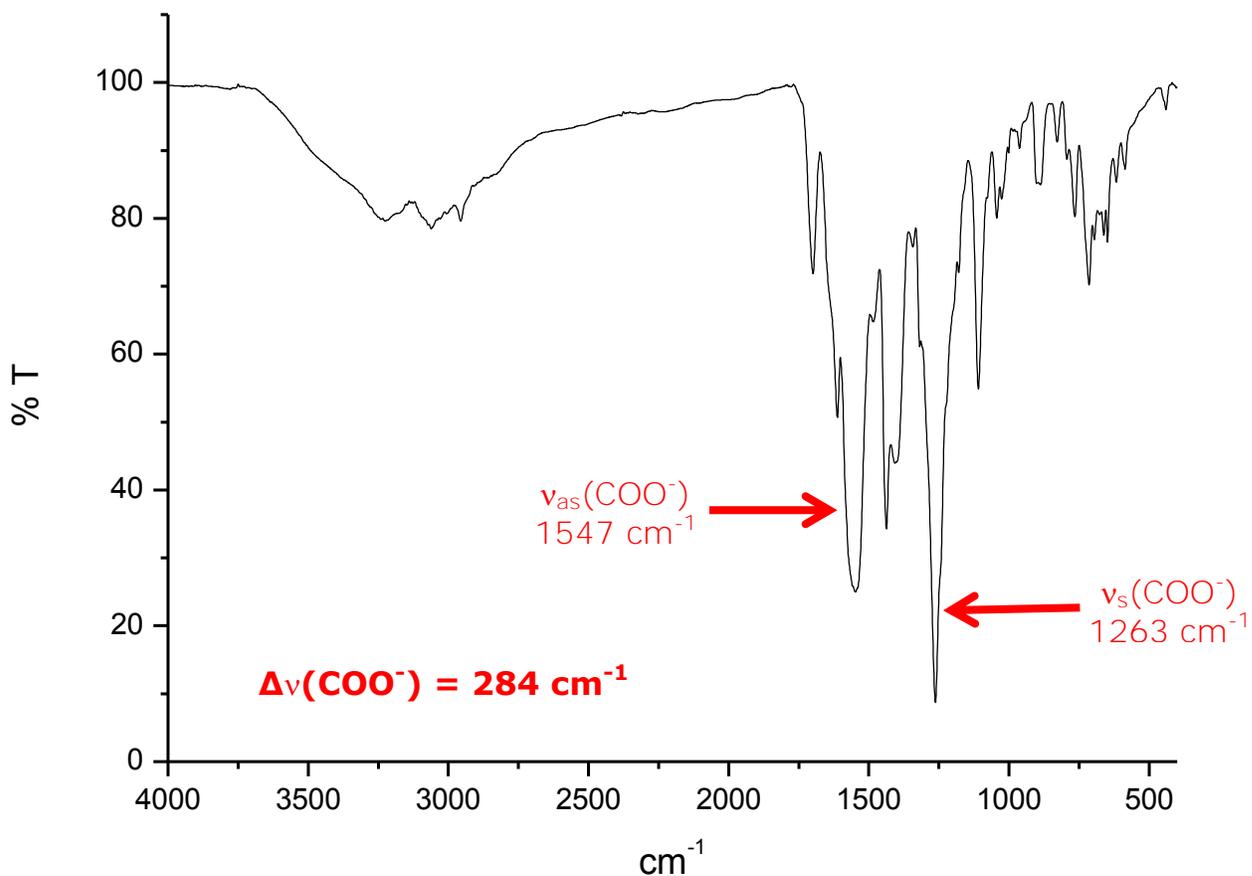


Figura 5.5.4. Espectro de IR del compuesto
 $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**11**)

En el espectro pueden observarse las bandas de vibración características del acetato, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, cuya diferencia corresponde al valor de $\Delta\nu(\text{COO}^-)$, que se encuentra dentro del intervalo esperado para una coordinación monodentada del grupo acetato. ^[2,5]

Conductividad eléctrica

La medición de la conductividad eléctrica del compuesto $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**10**) indica que se comporta como un electrolito 1:1, confirmando la propuesta de que se muestra isoestructural al

compuesto $[\text{Cu}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**3**). En el compuesto (**11**), el carácter no electrolito permite proponer que los dos grupos acetato se enlazan al centro metálico, coordinándose de forma monodentada. ^[1]

Tabla 5.5.4. Conductividad eléctrica de los compuestos (**10**) y (**11**)

Compuesto	Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tipo de electrolito
$[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (10)	86.00 (DMF)	1:1
$[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (11)	0.70 (Acetona)	No electrolito

Propuesta estructural de los compuestos octaédricos con Cd^{II}

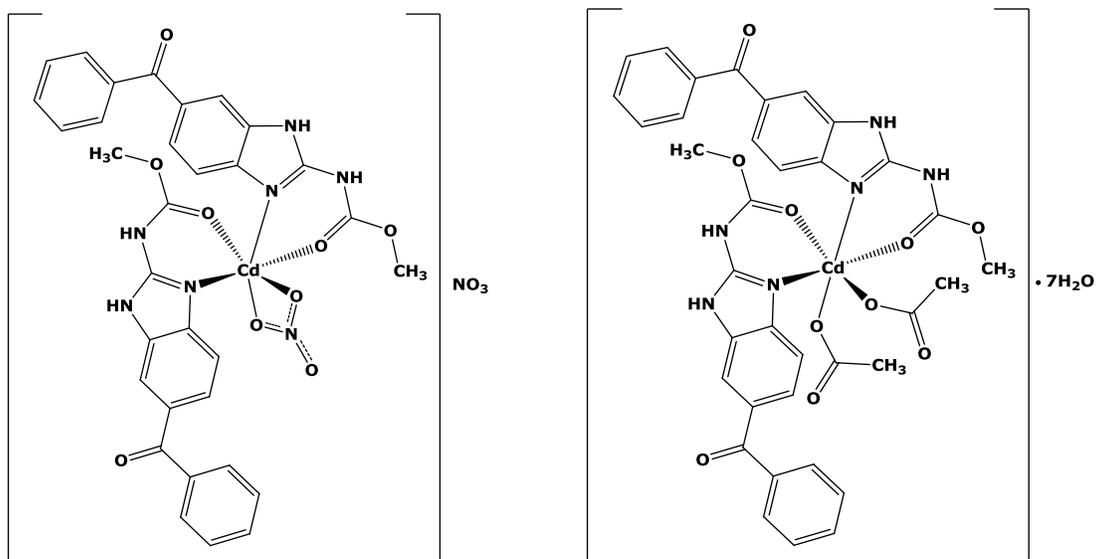


Figura 5.5.5. Propuesta estructural de los compuestos $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**10**) y $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**11**)

5.6 Compuestos de coordinación con zinc(II) y mercurio(II)

5.6.1 Compuesto tetraédrico con Zn^{II}

Para el compuesto $[\text{Zn}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**), se propone la estabilización de una geometría tetraédrica, cuya caracterización se muestra a continuación.

Espectroscopía de infrarrojo

En la tabla 5.6.1 se muestra una recopilación de los valores en los que aparecen las principales bandas de vibración del ligante mebendazol, así como el desplazamiento de las mismas en el compuesto de coordinación.

Tabla 5.6.1. Vibraciones de IR más importantes en el ligante mebz y el compuesto tetraédrico sintetizado con zinc(II)

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cbm cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ bz cm^{-1}	$\nu(\text{C}-\text{N})$ bz cm^{-1}
Mebendazol (mebz)	1716	1595	1263
$[\text{Zn}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (12)	1738	1619	1244

Como se puede apreciar, la vibración de estiramiento C=O, en el compuesto (**12**) se ve desplazada hacia mayor número de onda, lo que indica de que la coordinación no se está llevando a cabo por el átomo de oxígeno del cbm. Al observar los desplazamientos de las vibraciones

correspondientes a los enlaces C-N del anillo benzimidazólico, se aprecia que ambas bandas se desplazan con respecto al ligante, con desplazamientos similares a compuestos analizados anteriormente. Con base en esto se puede proponer que en este compuesto, el mebendazol se comporta como un ligante monodentado, en donde la coordinación se lleva a cabo únicamente por el nitrógeno del anillo benzimidazólico.

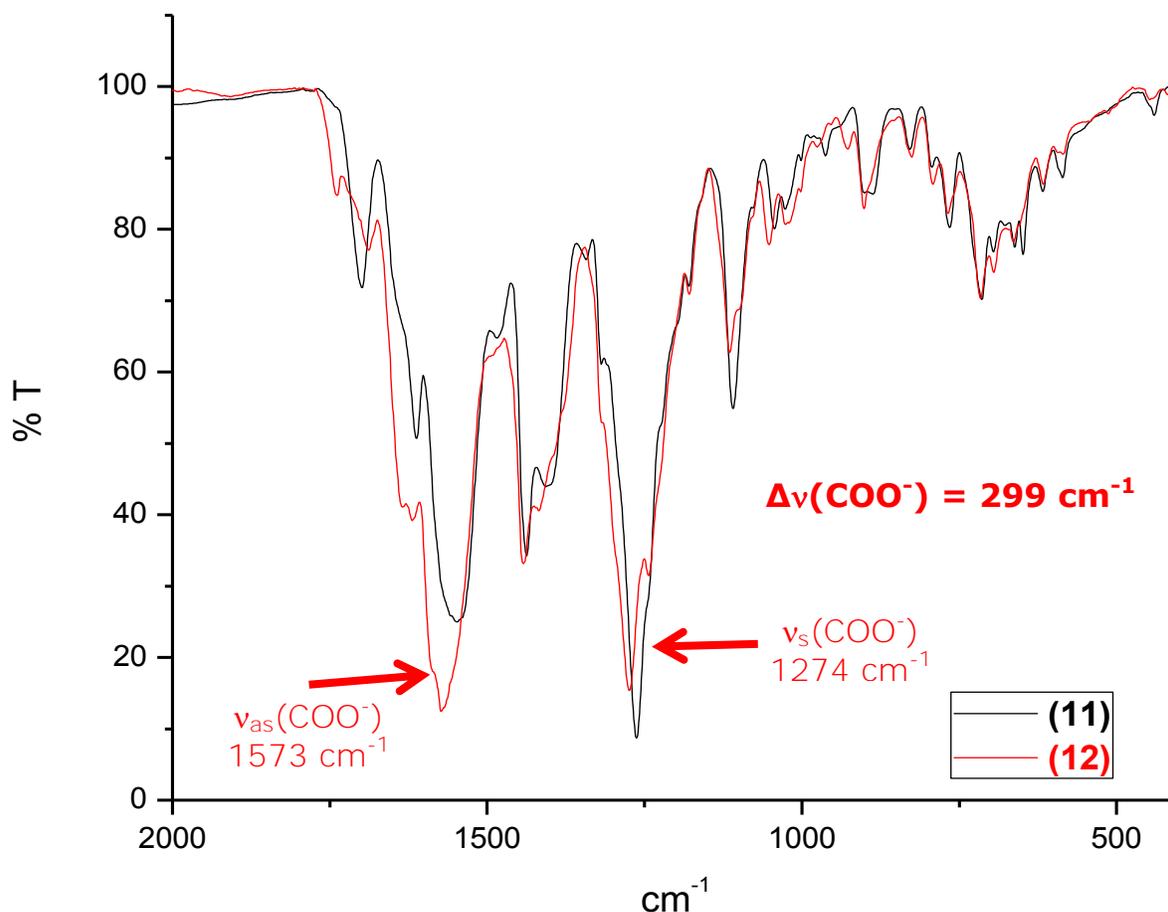


Figura 5.6.1. Ampliación del espectro de IR de los compuestos



La figura 5.6.1 muestra una ampliación del espectro de IR de los compuestos $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ **(11)** y

[Zn(mebz)₂(CH₃COO)₂]**·4.5H₂O (12)**, en donde se observa que ambos son semejantes entre sí. Las vibraciones características del grupo acetato dan un valor de $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ de 299 cm⁻¹, dentro del intervalo esperado para una coordinación monodentada, indicando que los grupos acetato se coordinan de forma similar en ambos compuestos. [2,5]

Conductividad eléctrica

Tabla 5.6.2. Conductividad eléctrica del compuesto **(12)**

Compuesto	Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tipo de electrolito
[Zn(mebz) ₂ (CH ₃ COO) ₂] ·4.5H₂O (12)	17.09 (MeOH)	No electrolito

La medición de la conductividad eléctrica indica que el compuesto se comporta como no electrolito, proponiendo que los dos grupos acetato se encuentran coordinados de manera monodentada al centro metálico. [1]

Propuesta estructural del compuesto tetraédrico con Zn^{II}

Con base en el análisis mostrado anteriormente, se propone la estructura mostrada a continuación, en la cual dos moléculas de mebendazol y los grupos acetato se comportan como ligantes monodentados, coordinándose por el nitrógeno del anillo bencimidazólico y por el átomo de oxígeno respectivamente, estabilizando una geometría tetraédrica, lo cual es característico para el

zinc(II), el cual puede presentar diversas geometrías, favoreciendo sin embargo, los compuestos tetracoordinados. [11]

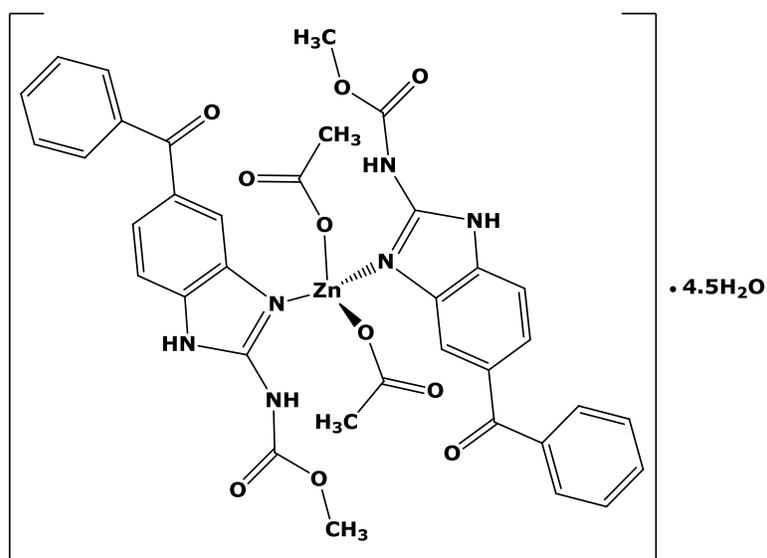


Figura 5.6.2. Propuesta estructural del compuesto
 $[Zn(mebz)_2(CH_3COO)_2] \cdot 4.5H_2O$ (**12**)

5.6.2 Compuesto octaédrico con Hg^{II}

Utilizando mercurio(II) como centro metálico, se obtuvo el compuesto $[Hg(mebz)(NO_3)_2](EtOH) \cdot 4H_2O$ (**13**), proponiendo una geometría octaédrica, con base en la caracterización mostrada a continuación.

Espectroscopía de infrarrojo

Tabla 5.6.3. Vibraciones de IR más importantes en el ligante mebz y el compuesto octaédrico sintetizado con mercurio(II)

Compuesto	$\nu(\text{C=O})$ cbm cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$ bz cm^{-1}	$\nu(\text{C-N})$ bz cm^{-1}
Mebendazol (mebz)	1716	1595	1263
$[\text{Hg}(\text{mebz})(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (13)	1689	1569	1282

Al apreciar el desplazamiento de las frecuencias de vibración características del ligante, se puede observar que el estiramiento C=O, se mueve hacia menor energía, mientras que las vibraciones carbono-nitrógeno muestran desplazamientos similares, con respecto al ligante.

Con base en esto, se propone que la molécula de mebendazol se encuentra coordinada de forma bidentada al centro metálico, por el nitrógeno del anillo bencimidazólico y el oxígeno del carbamato.

Como puede observarse en la figura 5.6.3, el compuesto $[\text{Hg}(\text{mebz})(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**13**) muestra bandas más anchas e intensas, debido al traslape de diversas vibraciones dentro de la molécula, así como a la presencia de disolvente en el compuesto. Sin embargo, pueden observarse las vibraciones características del nitrato, proponiendo mediante el valor de $\Delta\nu(\text{NO}_2)$, que la coordinación al ion metálico es quelato bidentada. [2-4]

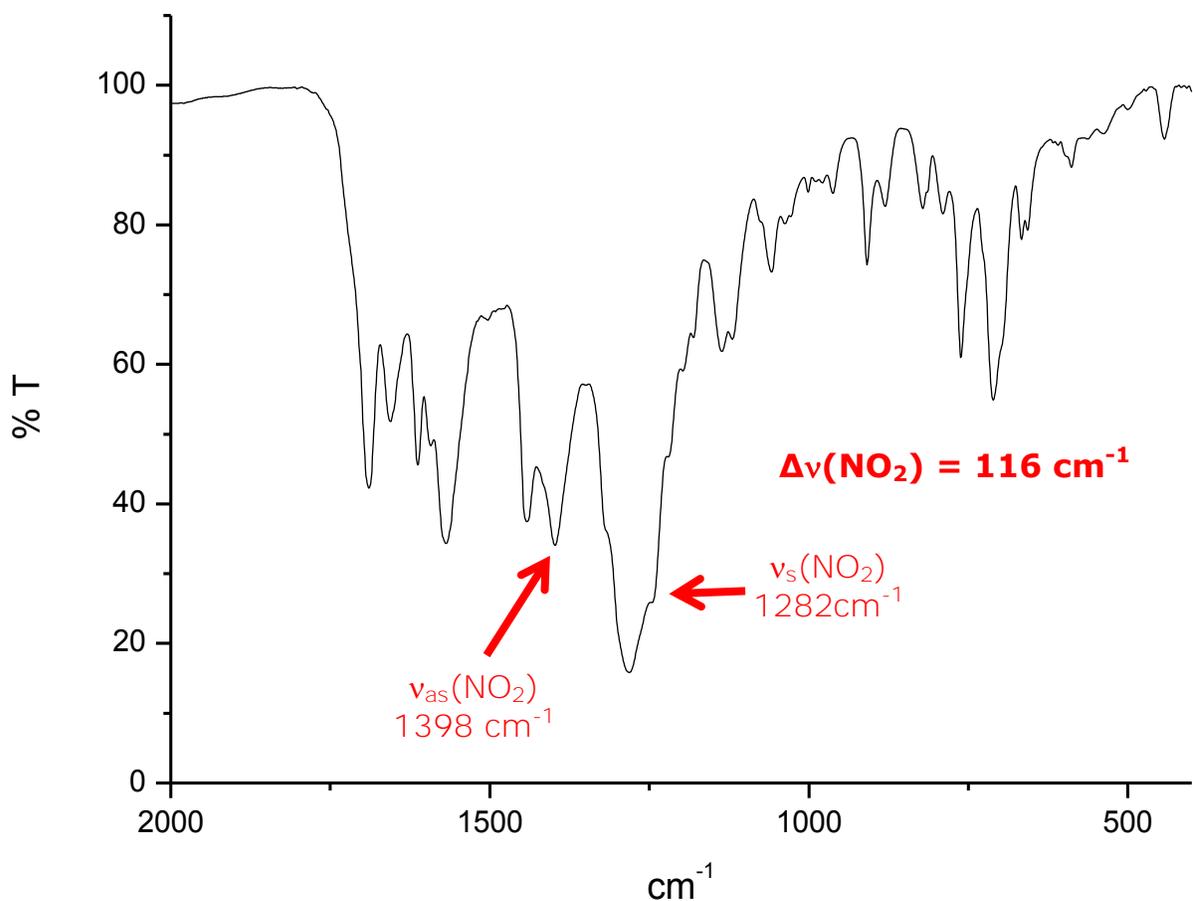


Figura 5.6.3. Ampliación del espectro de IR del compuesto $[\text{Hg}(\text{mebz})(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**13**)

Conductividad eléctrica

Tabla 5.6.4. Conductividad eléctrica del compuesto (**13**)

Compuesto	Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tipo de electrolito
$[\text{Hg}(\text{mebz})(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (13)	42.00 (DMF)	No electrolito

Para el compuesto **(13)** se propone la obtención de un compuesto neutro, lo cual se ve confirmado por medio de la medición de la conductividad eléctrica, que indica que el compuesto presenta un carácter de no electrolito. ^[1]

Propuesta estructural del compuesto octaédrico con Hg^{II}

De acuerdo al análisis realizado, se propone que el compuesto $[\text{Hg}(\text{mebz})(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(13)** estabiliza una geometría octaédrica, en donde a diferencia de los compuestos anteriores sintetizados con nitratos (donde sólo se coordina un grupo nitrato al centro metálico y el otro se presenta iónico), en éste los dos grupos nitrato se coordinan de forma bidentada al mercurio(II), como se observa a continuación.

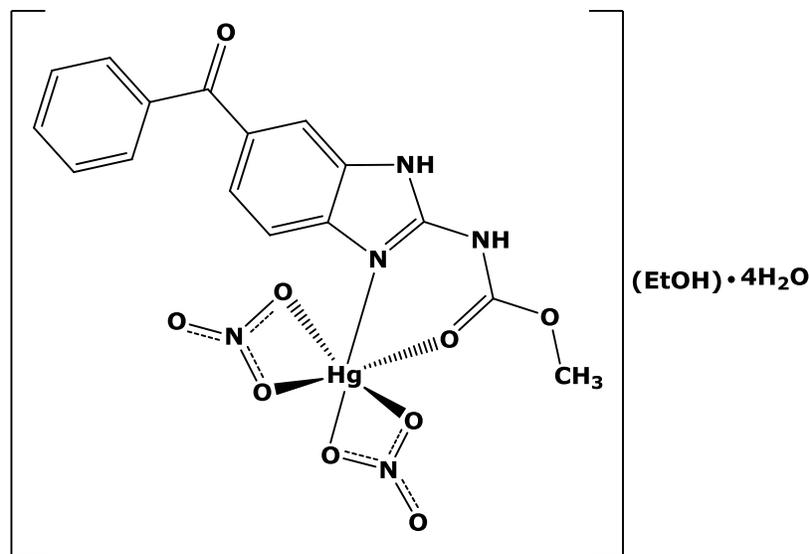


Figura 5.6.4. Propuesta estructural del compuesto $[\text{Hg}(\text{mebz})(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(13)**

5.7 Referencias

- [1] R. J. Angelici. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*. 2^a ed. University Science Books. Estados Unidos de America, 1986.
- [2] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4^a ed. John Wiley & Sons. Nueva York, 1986.
- [3] A. B. P. Lever, E. Mantovani, B. S. Ramaswamy. *Infrared Combination Frequencies in Coordination Complexes containing Nitrate Groups in various Coordination Environments. A Probe for the Metal-Nitrate Interaction*. Canadian Journal of Chemistry. 1971(**49**), 1957.
- [4] N. F. Curtis, Y. M. Curtis. *Some Nitrate-Amine Nickel(II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions*. Journal of Inorganic Chemistry. 1965(**4**), 804.
- [5] K. Ito, H. J. Bernstein. *The Vibrational Spectra of the Formate, Acetate, and Oxalate Ions*. Canadian Journal of Chemistry. 1956(**34**), 170.
- [6] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2^a ed. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [7] A. B. P. Lever. *Electronic Spectra of Some Transition Metal Complexes. Derivation of Dq and B*. Journal of Chemical Education. 1968(**45**), 711.
- [8] M. G. Brik, A. M. Srivastava, N. M. Avram, A. Suchocki. *Empirical relation between covalence and the energy position of the $Ni^{2+} \ ^1E$ state in octahedral complexes*. Journal of Luminescence. 2014(**148**), 338.
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. 2^a ed. Limusa-Wiley. México, 1973.

- [10]** A. B. P. Lever, S. M. Nelson. *An analysis of the electronic spectra of bis-amine cobalt halides: a novel effect of steric hindrance*. Journal of the Chemical Society (A). 1966, 859.
- [11]** N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. 2^a ed. Butterworth Heinemann. Oxford, 1997.
- [12]** K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi. *Infrared Spectra of Metallic Complexes. IV. Comparison of the Infrared Spectra of Unidentate and Bidentate Metallic Complexes*. Journal of the American Chemical Society. 1957(**79**), 4904.
- [13]** A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski. *Nephelauxetic Effect Revisited*. International Journal of Quantum Chemistry. 2009(**109**), 2606.
- [14]** H. López-Sandoval, M. E. Londoño-Lemos, R. Garza-Velasco, I. Poblano-Meléndez, P. Granada-Macías, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens. *Synthesis, structure and biological activities of cobalt(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives*. Journal of Inorganic Biochemistry. 2008(**102**), 1267.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

6. Conclusiones

Se sintetizaron trece compuestos de coordinación utilizando el derivado bencimidazólico mebendazol (mebz) y los cationes Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} y Hg^{II} .

- El mebendazol presentó dos modos de coordinación:

Monodentado, coordinándose únicamente mediante el átomo de nitrógeno del anillo bencimidazólico.

Bidentado, en donde el enlace al ion metálico es por el nitrógeno del anillo bencimidazólico y por el oxígeno del metilcarbamato, formando de este modo quelatos de 6 miembros.

- Los compuestos sintetizados presentaron dos tipos diferentes de geometrías:

Tetraédrica: En donde el mebendazol se coordina de forma monodentada en todos los casos, estabilizando compuestos neutros con fórmula general $[\text{M}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})\text{X}_2]$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}$, $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}$ y $[\text{Zn}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Octaédrica: Con el mebendazol coordinado de forma bidentada, en los compuestos $[\text{M}(\text{mebz})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Cd}$; $[\text{M}(\text{mebz})(\text{X})_2]$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ y $\text{M}^{\text{II}} = \text{Hg}$, $\text{X} = \text{NO}_3^-$; $[\text{Ni}(\text{mebz})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cd}(\text{mebz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Excepto el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, en donde el mebz se coordina de forma monodentada.

- Los aniones utilizados tienen influencia en la geometría estabilizada por los compuestos, de modo que:

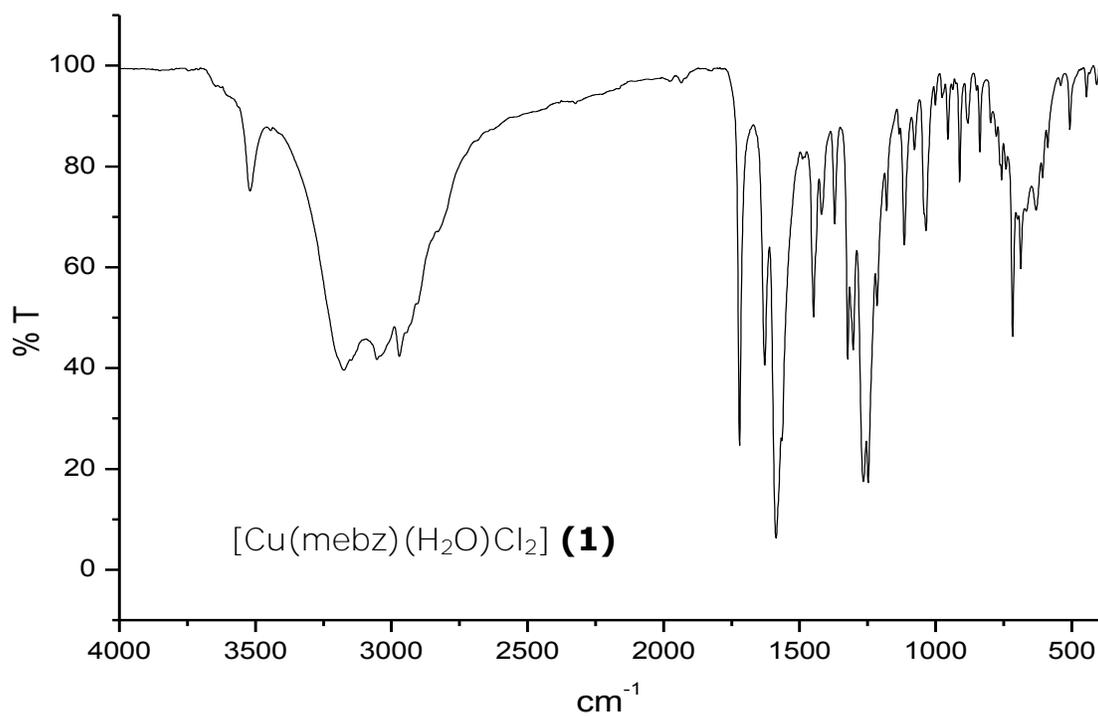
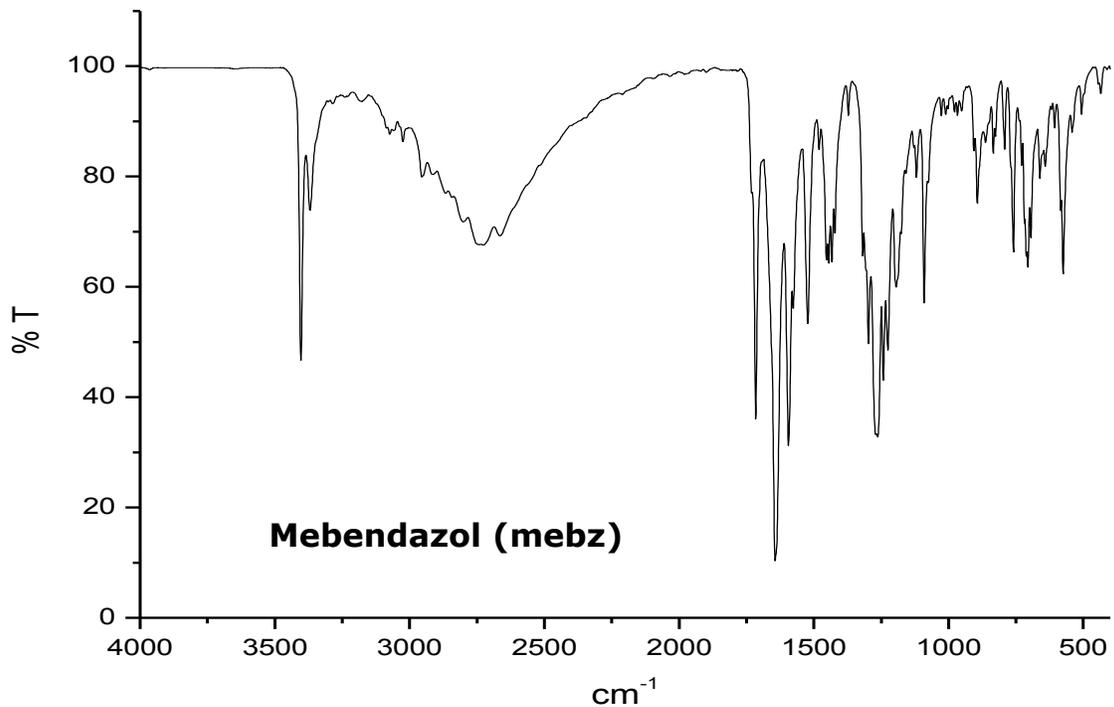
Los compuestos sintetizados con **halógenos** presentan preferentemente geometrías tetraédricas.

En los compuestos con **nitratos**, estos se coordinan de forma bidentada al ion metálico, formando quelatos de cuatro miembros, que dan mayor estabilidad a la geometría octaédrica adoptada en dichos compuestos.

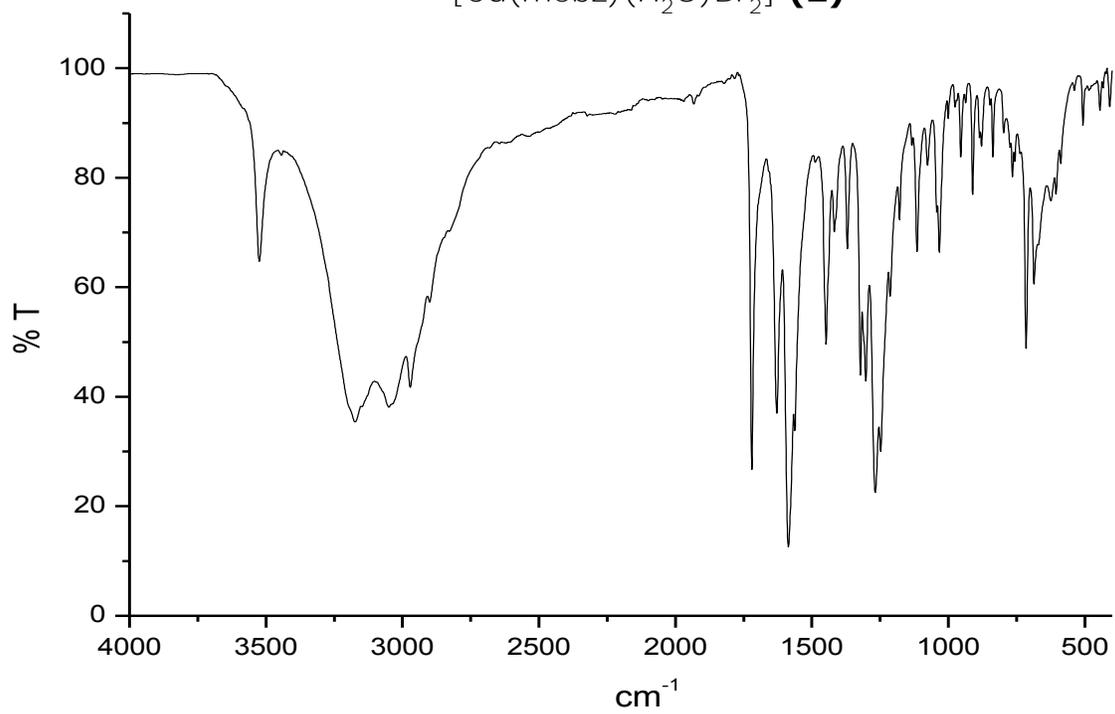
El anión **acetato** estabilizó geometrías octaédricas, coordinándose de forma bidentada, sin embargo, también se presentó coordinado de forma monodentada.

- Mediante el análisis del espectro electrónico de los compuestos de Ni^{II} se observó que el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es el que presenta un mayor carácter covalente. En cuanto al valor del $10Dq$, este incrementó conforme los átomos donadores presentaron una mayor energía de desdoblamiento de campo cristalino de acuerdo a la serie espectroquímica, concluyendo que el compuesto $[\text{Ni}(\text{mebz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ fue el que presentó un mayor desdoblamiento de campo cristalino.

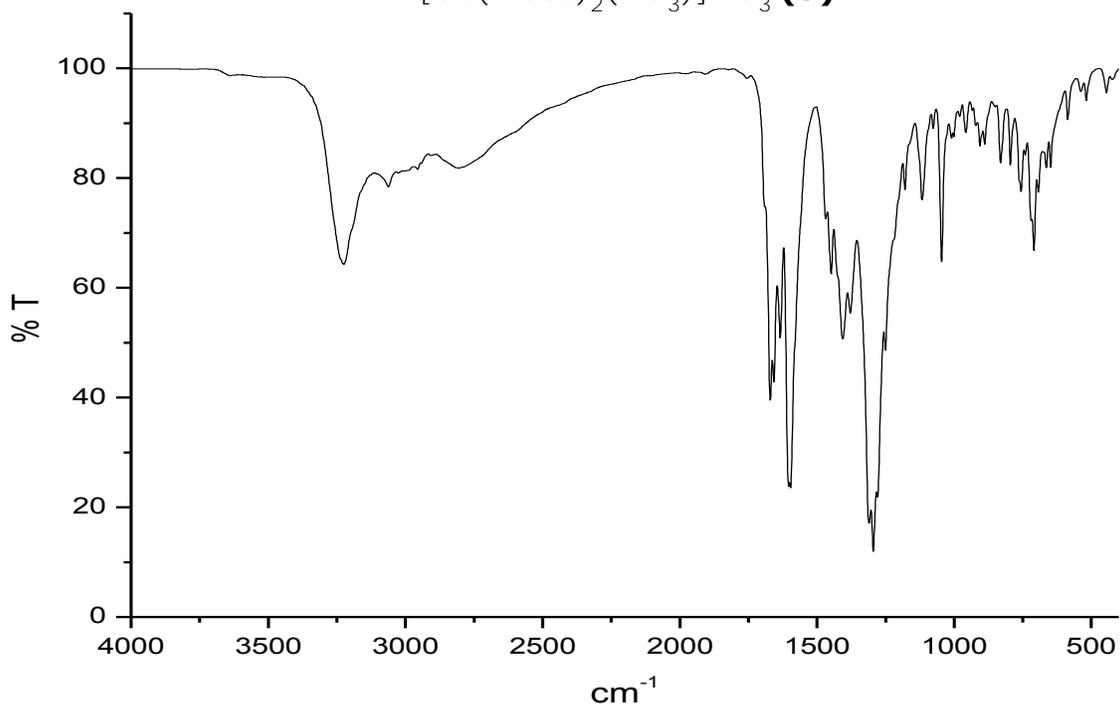
Anexo 1. Espectros de infrarrojo (IR) del ligante y los compuestos de coordinación

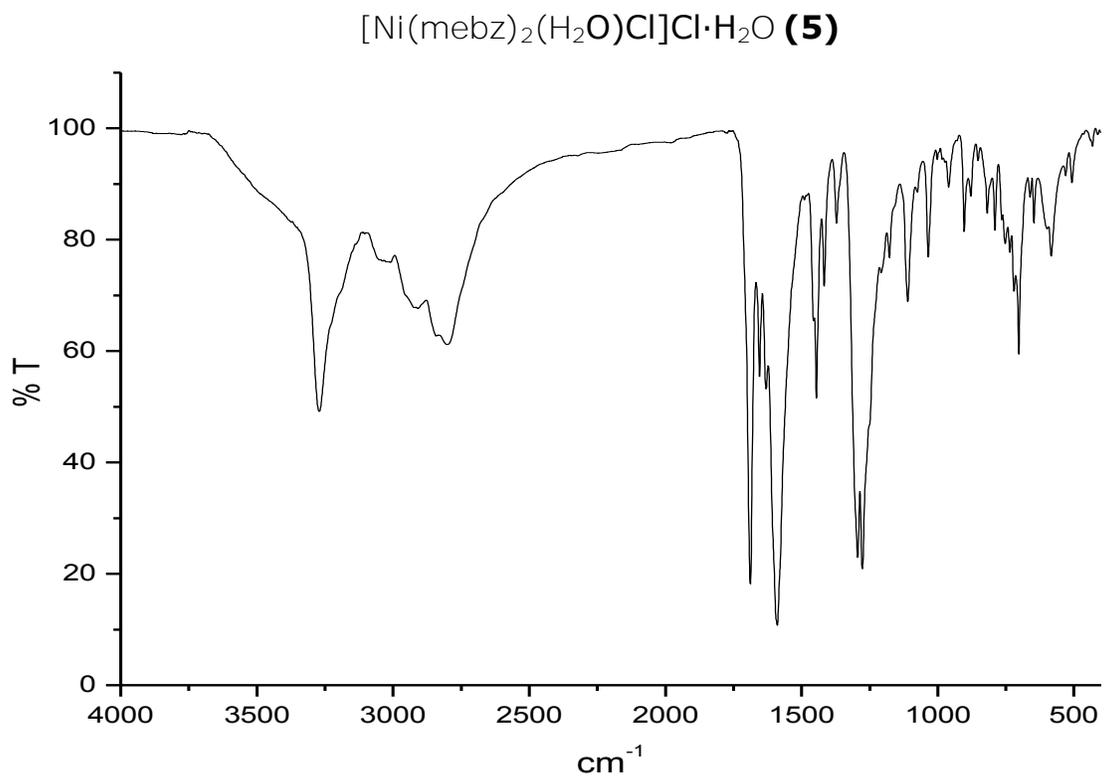
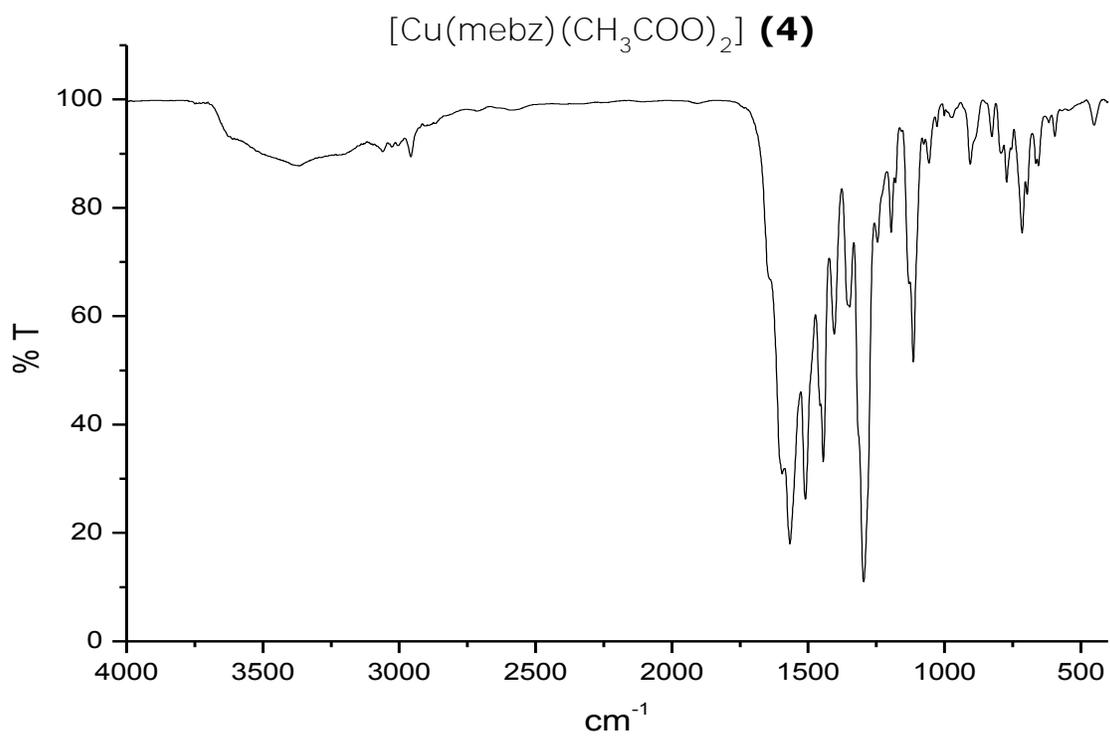


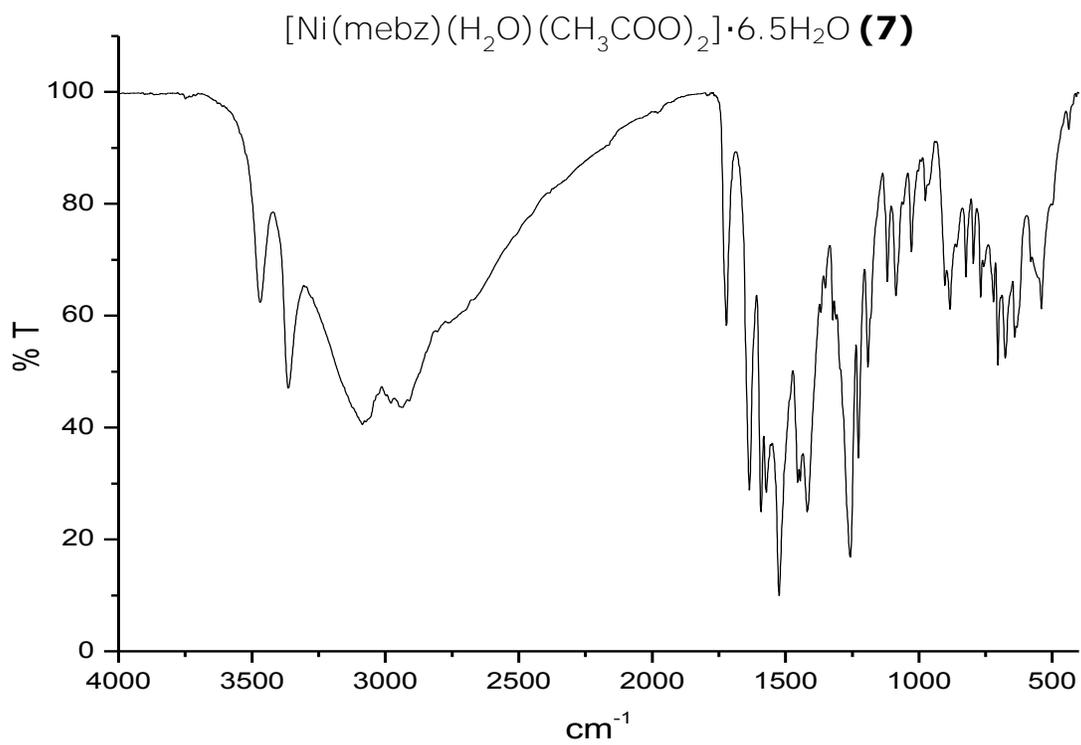
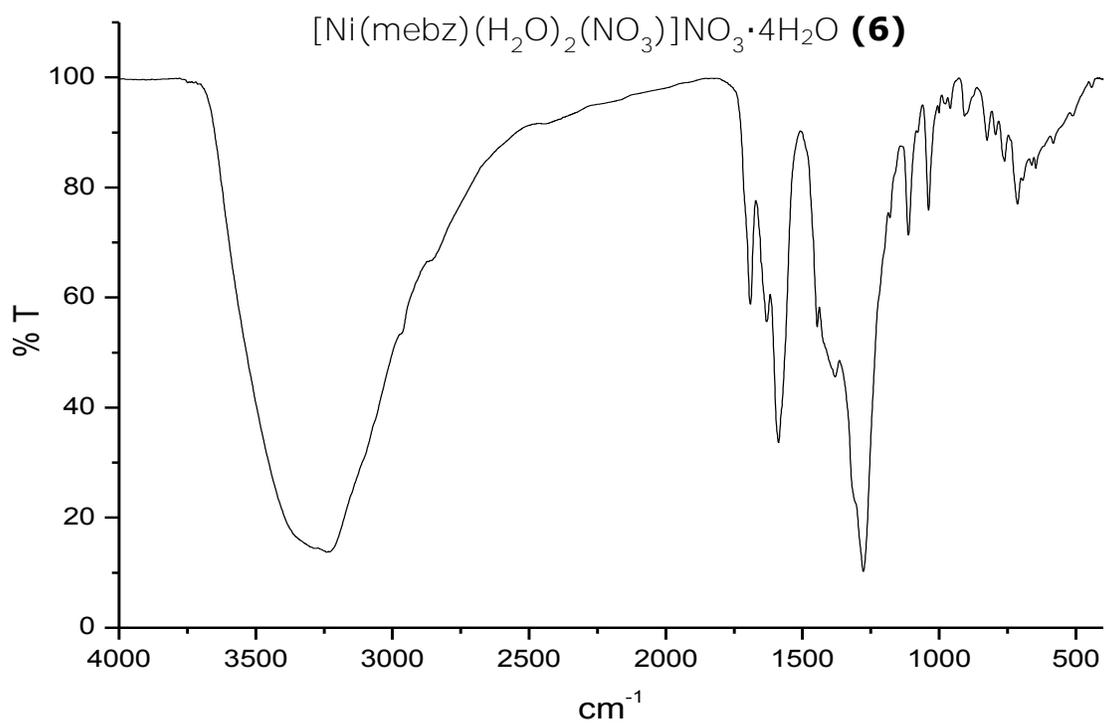
[Cu(mebz)(H₂O)Br₂] (**2**)

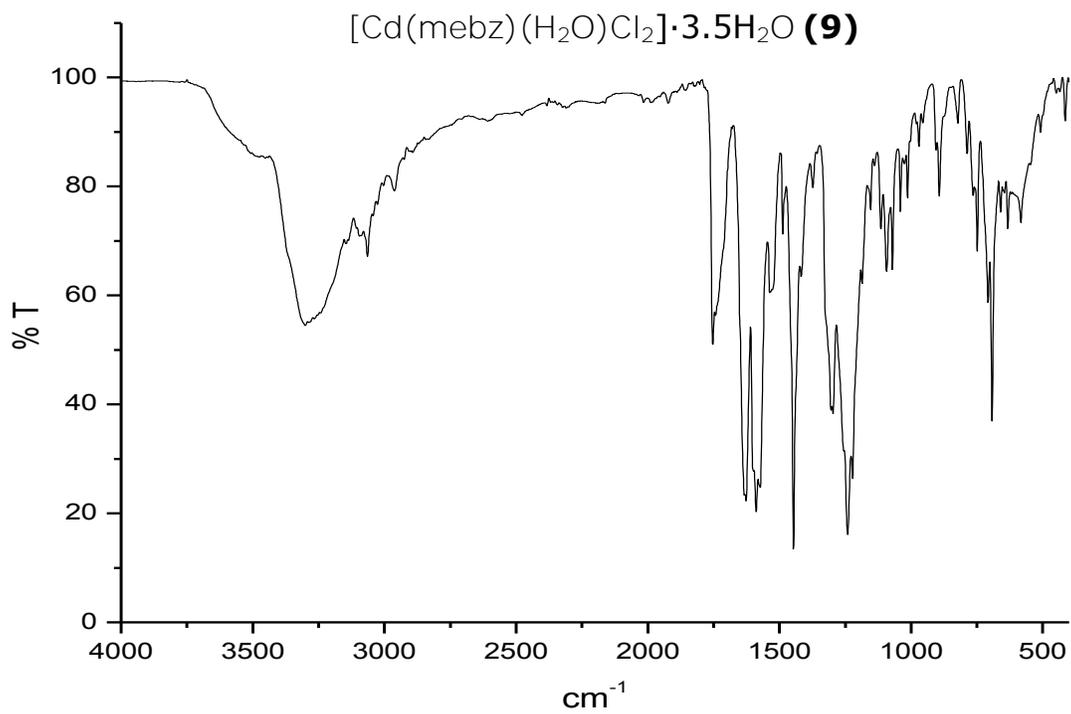
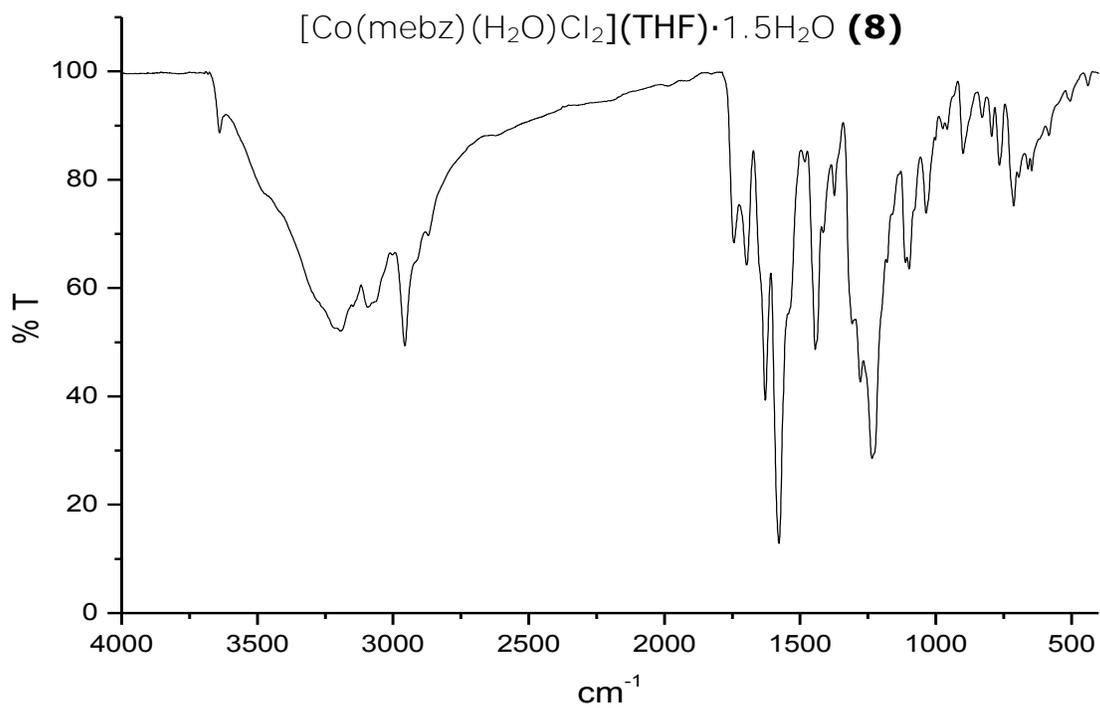


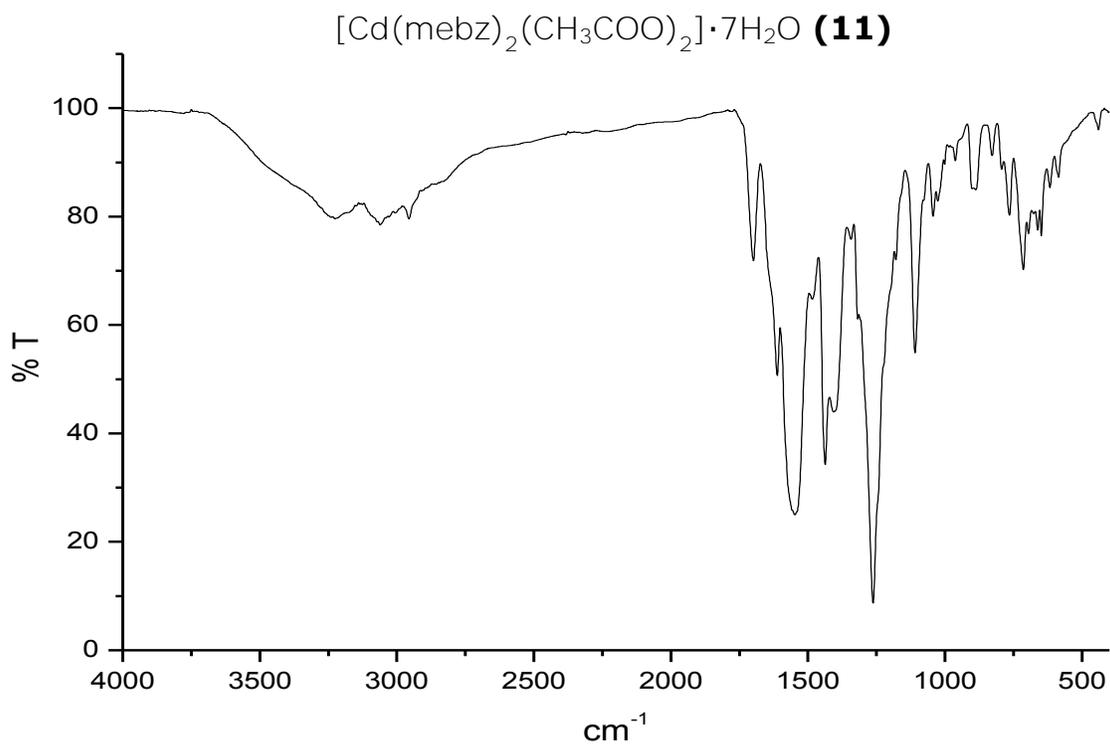
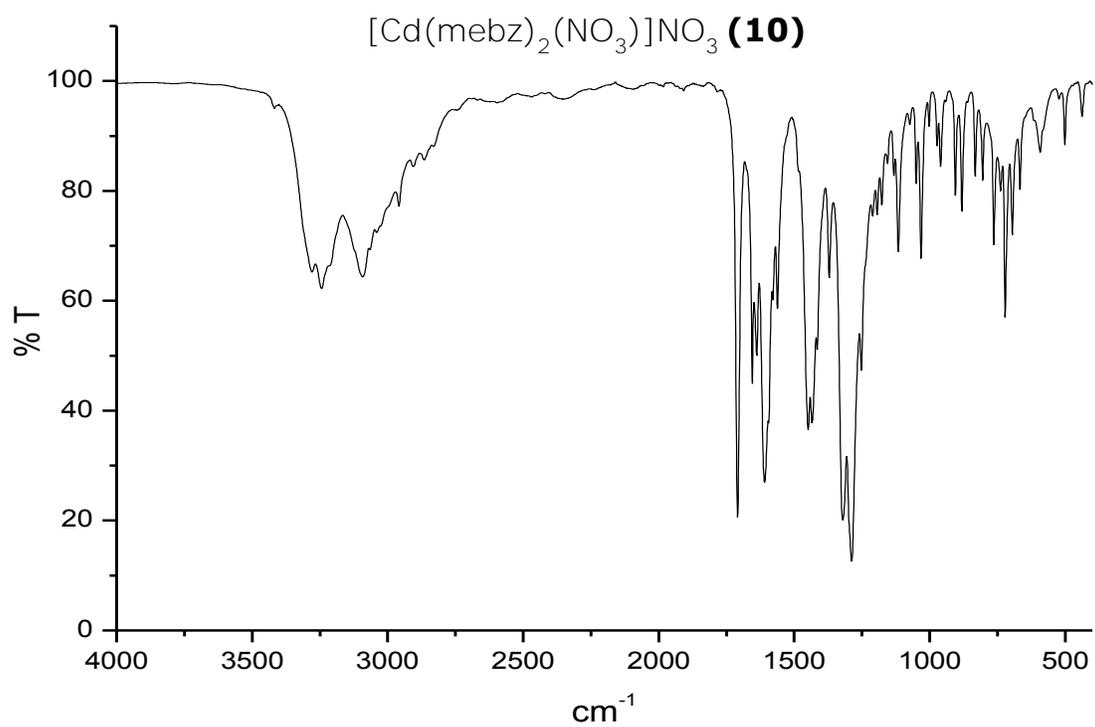
[Cu(mebz)₂(NO₃)]NO₃ (**3**)

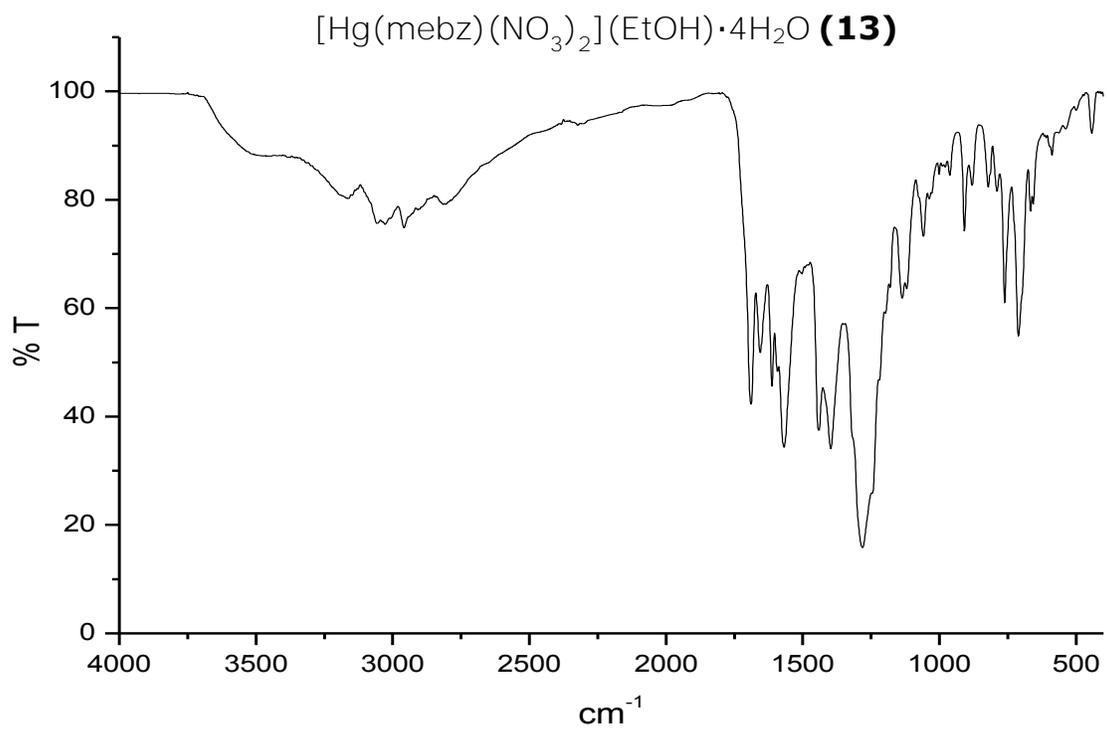
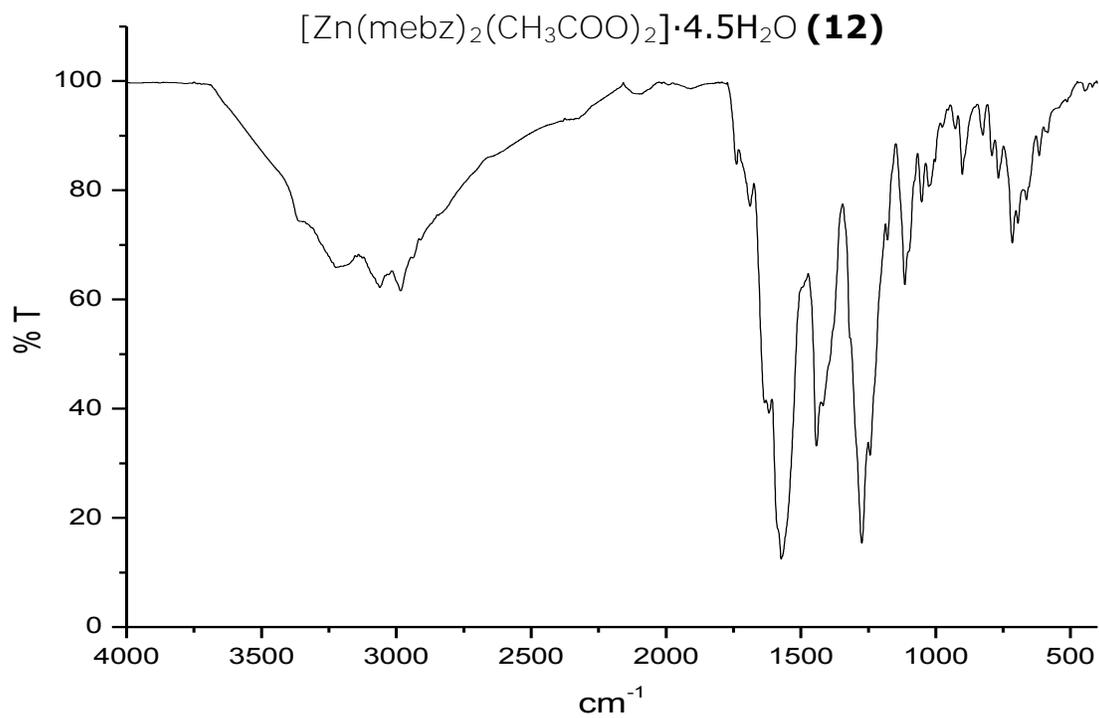




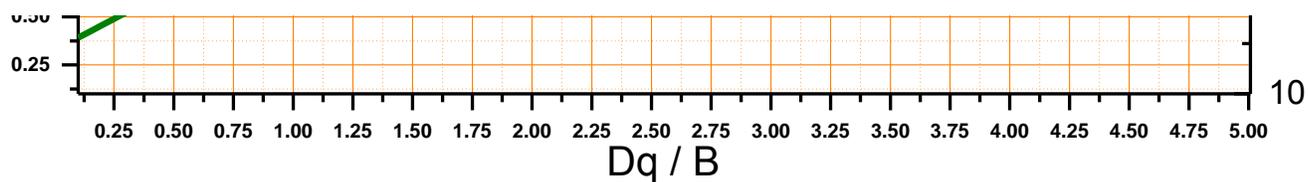








Anexo 2. Cálculo de las transiciones electrónicas, parámetro de Racah (B') y $10Dq$



Gráfica 1. Variación de las relaciones v_3/v_1 , v_2/v_1 , v_3/v_2 , y v_3/B con Dq/B para iones metálicos con estado basal ${}^nA_{2g}$

- **[Ni(mebz)₂(H₂O)Cl]Cl·H₂O (5)**

$$v_1: 8340 \text{ cm}^{-1} \quad v_2: 13868 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore v_2/v_1: 1.6628$$

De la gráfica 1 se tiene:

$$v_3/v_2 = 1.7845 \quad v_3/B = 27.319$$

de donde se obtiene que:

$$v_3 = v_2 * 1.7845 \therefore v_3 = 24747 \text{ cm}^{-1}$$

$$B' = v_3 / 27.319 \therefore B' = 906 \text{ cm}^{-1}$$

- **[Ni(mebz)(H₂O)₂(NO₃)]NO₃·4H₂O (6)**

$$v_1: 9018 \text{ cm}^{-1} \quad v_2: 14798 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore v_2/v_1: 1.6409$$

De la gráfica 1 se tiene:

$$v_3/v_2 = 1.7117 \quad v_3/B = 29.010$$

de donde se obtiene que:

$$v_3 = v_2 * 1.7117 \therefore v_3 = 25329 \text{ cm}^{-1}$$

$$B' = v_3 / 29.010 \therefore B' = 870 \text{ cm}^{-1}$$

- **[Ni(mebz)(H₂O)(CH₃COO)₂]-6.5H₂O (7)**

$$v_1: 9367 \text{ cm}^{-1} \quad v_2: 15303 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore v_2/v_1: 1.6337$$

De la gráfica 1 se tiene:

$$v_3/v_2 = 1.6337 \quad v_3/B = 29.217$$

de donde se obtiene que:

$$v_3 = v_2 * 1.6337 \therefore v_3 = 25891 \text{ cm}^{-1}$$

$$B' = v_3 / 29.217 \therefore B' = 886 \text{ cm}^{-1}$$

- **[Co(mebz)(H₂O)Cl₂](THF)·1.5 H₂O (8)**

$$v_2: 7187 \text{ cm}^{-1} \quad v_3: 15579 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore v_3/v_2: 2.1677$$

De la gráfica 1 se tiene:

$$v_3/B = 22.894 \quad Dq/B = 0.6156$$

de donde se obtiene que:

$$B' = v_3 / 22.894 \therefore B' = 680 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = B' * 0.6156 \therefore Dq = 418.60$$

Por lo tanto:

$$10 Dq = v_1 = 4186 \text{ cm}^{-1}$$

Referencia: A. B. P. Lever. *Electronic Spectra of Some Transition Metal Complexes. Derivation of Dq and B.* Journal of Chemical Education. 1968(45), 711