



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE
1,2-DIMETIL-5-NITROIMIDAZOL Y METALES DE TRANSICIÓN.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

SILVIA BERTHA FLORES LEYVA



CIUDAD DE MÉXICO

2016



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: Lena Ruiz Azuara

VOCAL: Noráh Yolanda Barba Behrens

SECRETARIO: Silvia Elena Castillo Blum

1er. SUPLENTE: Claudia Paola Gómez Tagle Chávez

2do. SUPLENTE: Alfonso Ramón García Márquez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química, UNAM

ASESORA DEL TEMA:

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

ASESOR TÉCNICO:

Dr. Horacio Clemente López Sandoval

SUSTENTANTE:

Silvia Bertha Flores Leyva

Índice

1. Introducción	2
Interacción puente de hidrógeno	2
Interacción C-H... π	3
Interacción de tipo apilamiento π - π	4
Interacciones par libre... π	5
Química bioinorgánica	6
Importancia de los iones metálicos	10
Cobalto	10
Níquel	12
Cobre	15
Zinc	19
Referencias	22
2. Antecedentes	26
Imidazoles	26
Nitroimidazoles	29
Propiedades farmacológicas del 1,2-dimetil-5-nitroimidazol	30
Compuestos de coordinación con derivados imidazólicos	32
Compuestos de coordinación con secnidazol	35
Compuestos de coordinación con tinidazol	37
Compuestos de coordinación con ronidazol	39
Referencias	43
3. Objetivos	46
4. Desarrollo Experimental	48
Reactivos	48
Instrumentación	48
Síntesis de los compuestos de coordinación	50
Método general de síntesis	50
Procedimiento de síntesis para los compuestos de coordinación	51
Síntesis de compuestos de cobalto(II)	51

Síntesis de compuestos de níquel(II)	52
Síntesis de compuestos de cobre(II)	53
Síntesis del compuesto de zinc(II)	54
5. Resultados y Discusión	56
5.1 Caracterización del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol	56
Propiedades del ligante	56
Espectro de infrarrojo para 1,2-dimetil-5-nitroimidazol	57
Estructura de rayos X del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol	59
5.2 Compuestos de cobalto(II)	68
Espectroscopía de infrarrojo	68
Espectro electrónico UV-Vis-NIR del compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ (1).	70
Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$	71
Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$ (2).	79
Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$ (2).	80
5.3 Compuestos de níquel(II)	81
Análisis elemental	81
Espectroscopía de infrarrojo	81
Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)	83
Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)	84
Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (4)	85
Propuesta estructural el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (4)	86
5.4 Compuestos de cobre(II)	87
Análisis elemental	87
Espectroscopía de infrarrojo	87
Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ (5)	89
Estructura de rayos X para el compuesto de $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$	90
Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$ (6)	98
Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$	99
Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (7)	99
Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	100
Estructura de rayos X para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	101
Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]$ (8)	111

Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$ (8)	112
Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$	113
5.5 Compuesto de coordinación de Zinc(II)	114
Análisis elemental	114
Espectroscopía de infrarrojo	114
Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$	116
Referencias	117
6. Conclusiones	120
Anexo I	122
Anexo II	127
Anexo III	139

1. Introducción

1. Introducción

Las interacciones intermoleculares han sido objeto de estudio en los campos de la química de coordinación, organometálica, supramolecular y en las estructuras biológicas [1]. Este tipo de fuerzas intermoleculares se pueden subdividir en clásicas: puentes de hidrógeno y no clásicas: interacciones C-H \cdots π , apilamiento π - π y par libre \cdots π , estas interacciones son importantes ya que ayuda en la determinación de la conformación y estabilidad en un estructura cristalina [2,3]

Interacción puente de hidrógeno

Este tipo de interacción, es una de las principales fuerzas no covalentes empleadas para describir los diferentes tipos de interacciones inter e intramoleculares y así explicar el arreglo como la estabilidad que presenta una molécula en específico [4].

El puente de hidrógeno (D-H \cdots A) es una interacción atractiva y direccional que se forma entre un átomo electronegativo donador de electrones (D) y otro heteroátomo aceptor de electrones (A) [5]. Los tipos de puente de hidrogeno pueden ser simples, bifurcados y trifurcados de acuerdo a la posición que se encuentra el hidrógeno (Figura 1.1) [6].

La atracción de los puentes de hidrógeno aumenta cuando aumenta la electronegatividad de los átomos involucrados. Además, el enlace D-H \cdots A es altamente electrostático, siendo H \cdots A, estas distancias son más cortas con respecto a la suma de los radios de Van der Waals [7].

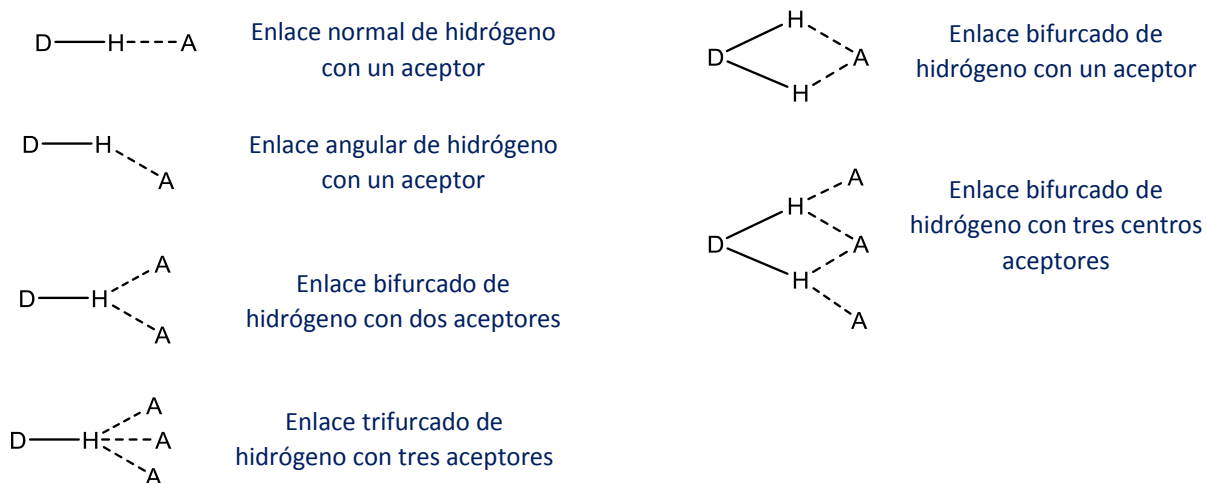


Figura 1.1 Diferentes tipos puentes de hidrógeno

Una interacción de puente de hidrógeno puede ser “débil” o “fuerte” en términos de carácter energético, geometría, estabilidad o cambio de conformación geométrica. Steiner propone una clasificación de las interacciones por puente de hidrogeno y son descritas en la tabla 1.1 [8].

Tabla 1.1 Propiedades de los puentes hidrogeno en función de su fuerza.

	Fuerte	Moderado	Débil
Energía de enlace (kJ/mol)	60-120	16-60	<12
Distancia (Å) B...H	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
Distancia (Å) A-B	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulo (°) A-H...B	175-180	130-180	90-150

Interacción C-H... π

Esta interacción también es conocida como tipo T, la cual es una especie de puentes de hidrogeno entre ácidos suaves C-H y bases suaves del sistema π , y están presentes en diversos compuestos orgánicos [9].

La interacción $C-H\cdots\pi$ es importante en la determinación de la estabilidad de cristales orgánicos, es significativa para la conformación del empaquetamiento cristalino y el ensamble de unidades moleculares dentro de la estructura supramolecular [10]. Ocurre entre grupos alifáticos y aromáticos, y es considerada como una interacción fuerte si el ángulo entre $C-H\cdots\pi$ (centroide) es próximo a 180° y la distancia entre el protón y el centroide del anillo aromático es menor a 3.5\AA (figura 1.2) [11].

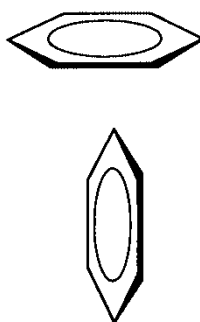


Figura 1.2 Interacción $CH\cdots\pi$

Interacción de tipo apilamiento $\pi-\pi$

Son interacciones no covalentes intermoleculares que contribuyen y controlan el ensamble molecular, se optimizan por geometrías de traslape específico. [12, 13]. Las interacciones de tipo apilamiento $\pi-\pi$ son más fuertes si el ángulo se acerca a 90° considerando los centroides de los anillos.

En un sistema $\pi-\pi$ la densidad de carga negativa de la nube de electrones π puede provocar repulsión entre anillos en el acomodo cara-cara, sin embargo, cuando las unidades aromáticas están desplazadas de tal forma que las cargas positivas de estas queden en posición correcta, se puede ejercer una fuerza atractiva con el sistema π . Sustituyentes electroattractores favorecen la

conformación desplazada o eclipsada, estas conformaciones dependerán del número de sustituyentes en el anillo aromático. La separación entre plano-plano en el apilamiento desplazado cara-cara y eclipsado cara-cara es comúnmente de entre 3.3-3.8 Å (Figura 1.3) [13].

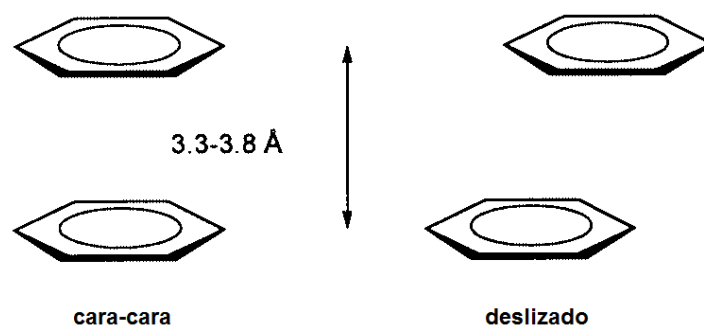


Figura 1.3 Representación de interacciones tipo apilamiento π : (π - π cara cara y deslizado)

Interacciones par libre $\cdots\pi$

Este tipo de interacción describe contactos no covalentes entre par(es) libre(s) del oxígeno y compuestos aromáticos independientes del ambiente químico covalente del átomo de oxígeno. Por lo tanto, el par solitario puede ser aportado por el agua, éter, carbonilos o inclusive aniones [14].

El anillo aromático puede mostrar una gama de polaridades o tener una carga positiva. A través de cálculos teóricos se ha demostrado que las interacciones par-libre $\cdots\pi$ pueden presentar una gran estabilidad cuando el anillo aromático se encuentra protonado.

Se realizaron búsquedas en la base de datos estructurales de Cambridge (versión 5.26, noviembre de 2004) para los enlaces C=O $\cdots\pi$ empleando las siguientes

limitaciones de distancias y ángulos: la distancia (D) entre el átomo de oxígeno del grupo $O=C$ y el centroide del anillo (M) tiene que ser de 2.8 a 3.8 Å, y el ángulo diedro (ω) entre los planos definidos por los restos $O=CX_2$ y el anillo aromático debe ser de 90° o inclusive menor (Figura 1.4) [15].

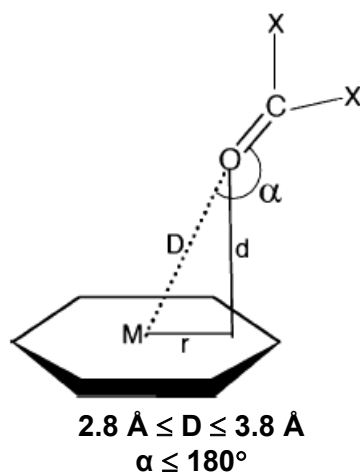


Figura 1.4. El anillo de seis miembros representa el anillo aromático, X denota a cualquier átomo y M representa el centroide.

Química bioinorgánica

La química bioinorgánica es una rama interdisciplinaria de la química que se ocupa del estudio de los compuestos inorgánicos presentes en los tejidos y fluidos biológicos, así como de modelos inorgánicos mediante los cuales se puede simular o reproducir en forma parcial o total el comportamiento químico de los sistemas naturales. En última instancia se trata de correlacionar la actividad biológica de un sistema inorgánico con las características estructurales, electrónicas y químicas del mismo.

Si bien a través de estudios *in vitro* por lo general no se pueden reproducir exactamente el funcionamiento y las características de los compuestos en sistemas naturales, el análisis de modelos ha aportado, en muchos casos, información clave para dilucidar los mecanismos a través de los cuales ocurren muchos procesos biológicos fundamentales o acerca de la estructura de diversos sistemas metálicos presentes en los seres vivos [18].

El hecho de que en los seres vivos predominen básicamente los elementos, carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, que son los elementos “clásicos” de la química orgánica, creó la idea errónea de que sólo los compuestos orgánicos eran esenciales para los seres vivos y que los elementos y compuestos inorgánicos no tenían un papel relevante en los procesos vitales.

No obstante, la mayoría de los elementos inorgánicos con importancia biológica se presentan en cantidades muy pequeñas en los seres vivos (trazas, microtrazas y ultramicrotrazas) y sólo a partir de los años 80 se han desarrollado las técnicas y metodologías adecuadas para detectar su presencia en los organismos así como para estudiar sus funciones biológicas [19].

La Tabla 1.1 muestra los elementos inorgánicos más importantes en biología junto con algunas de las funciones que realizan en los seres vivos tales como la participación en estructuras, enzimas, transporte y transferencia de electrones o grupos funcionales (Tabla 1.1)[20]

Tabla 1.2 Elementos inorgánicos de mayor importancia y sus funciones que llevan a cabo en los seres vivos

Elemento	Función biológica
Sodio	Transporte de cargas, balance osmótico
Potasio	Transporte de cargas, balance osmótico.
Magnesio	Estructura, hidrolasas, isomerasas.
Calcio	Estructura, transporte de cargas, inductor de procesos celulares.
Cromo	Posible papel en la intolerancia a la glucosa
Manganeso	Fotosíntesis, estructura, oxidasas.
Hierro	Oxidasas, transporte y almacenamiento de oxígeno molecular, transferencia de electrones, fijación de nitrógeno.
Cobalto	Oxidasas, transferencia de grupos alquilo.
Níquel	Hidrogenasas, hidrolasas.
Cobre	Oxidasas, transporte de oxígeno molecular, transferencia de electrones.
Zinc	Estructura, hidrolasas.

Los procesos biológicos dependientes de iones metálicos varían enormemente en su función y complejidad. Por ejemplo, desde el punto de vista bioquímico, el potasio, el magnesio, el hierro, el cobalto, el cobre, el molibdeno y el zinc no sólo son importantes catalizadores de reacciones enzimáticas sino que también existen sistemas proteicos implicados en el almacenamiento, en el control de la cantidad, el transporte y la incorporación a sus respectivos sistemas enzimáticos de dichos metales. Desde el punto de vista de la fisiología y de la biología molecular de la célula, el sodio, el potasio, el magnesio y el calcio están fuertemente implicados en el control y activación de diversos procesos biológicos fundamentales, así como en el mantenimiento de la estructura y función de las membranas y paredes celulares [21].

Los elementos inorgánicos también han sido introducidos artificialmente como sondas en algunos sistemas vivos para averiguar la estructura y la función de ciertos componentes celulares. Así, metales pesados tales como el mercurio, el oro y el platino son usados por los cristalógrafos de rayos- X y los microscopistas electrónicos como ayuda para dilucidar la estructura de macromoléculas y agregados supramoleculares. Además, los compuestos metálicos no sólo se han utilizado como sondas, sino también con fines diagnósticos y como fármacos. El estudio del mecanismo de acción de los complejos antitumorales de platino, de los compuestos antiartríticos de oro y de los radiofármacos que contienen tecnecio son algunas de las áreas de investigación de vanguardia de la química bioinorgánica [22].

De lo anteriormente expuesto, se concluye que la química bioinorgánica posee dos componentes mayoritarios:

1. El estudio de los elementos inorgánicos que ejercen funciones en los seres vivos.
2. La introducción de ciertos metales en los sistemas biológicos como sondas y fármacos.

Otros temas importantes y de actualidad en química bioinorgánica incluyen el estudio del papel de los elementos inorgánicos en la nutrición, la toxicidad de especies químicas inorgánicas incluyendo la forma en que los organismos reaccionan frente a dicha toxicidad, su uso como armas de ataque y defensa así como el transporte y almacenamiento de iones metálicos en los seres vivos.

Importancia de los iones metálicos

En la actualidad se conocen 26 elementos considerados como esenciales, al ser llamados de esta forma, realizan funciones importantes en los organismos vivos. Estos elementos consisten de 14 metales, de los cuales cinco son abundantes al ocupar 2% del 100% del peso corporal y son: calcio, sodio, potasio, magnesio y hierro. Los metales restantes son nombrados como elementos esenciales traza, debido a que se encuentran en cantidades inferiores a 0.01% y estos son: cobalto, cobre, níquel, zinc, cromo, manganeso, molibdeno, tungsteno y vanadio [23].

Cobalto

El cobalto es un elemento que se encuentra de manera natural en el ambiente, representa el 0.001% de la corteza terrestre y está distribuido en las rocas, suelos, agua y vegetación [24].

Los estados de oxidación más comunes que puede adoptar son 1+, 2+ y 3+; sin embargo, se conocen compuestos con estados de oxidación que abarcan un intervalo desde 3- hasta 4+.

Los compuestos de cobalto(II), son de los estados de oxidación más estables, mostrando gran versatilidad de geometrías con números de coordinación que van desde 2 hasta 8. Los compuestos que estabilizan una geometría tetraédrica son muy comunes, además pueden presentar geometrías octaédricas, bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada.

Los compuestos de cobalto con geometría tetraédrica muestran momentos magnéticos que abarcan entre 4.4 y 4.8 MB, mientras que para los compuestos octaédricos de alto espín en estado de oxidación 2+ tienen momentos magnéticos de 4.3 a 5.3 MB, y para compuestos de bajo espín presentan valores de 1.8 y 2.0 MB.

El cuerpo humano contiene alrededor de 1-2 mg de cobalto; la mayor parte se encuentra en el hígado, riñón, corazón y el bazo [25].

El cobalto es un elemento esencial para el ser humano, al ser un componente necesario para la formación de la vitamina B₁₂ (término genérico para todas las cobalaminas biológicamente activas en el hombre) [26].

La vitamina B₁₂ es hidrosoluble y tiene un peso molecular de 1355.4 Da. Está formado por un anillo de corrina casi planar, donde los cuatro átomos de nitrógeno pirrólicos se coordinan a un centro metálico de cobalto (III), en las posiciones axiales se ubica un 5,6-dimetilbenzimidazol y un sustituyente R (ciano, metilo o desoxiadenosil) que da lugar a las formas diversas de la vitamina B₁₂: cianocobalamina, metilcobalamina y adenosilcobalamina.

La vitamina B₁₂ es esencial para el metabolismo de los carbohidratos, lípidos y proteínas, así como la formación y regeneración de los glóbulos rojos, también es requerido para el mantenimiento del sistema nervioso central; a nivel celular actúa como cofactor para el funcionamiento de las enzimas: metionina sintasa y metilmalonil-CoA mutasa [27].

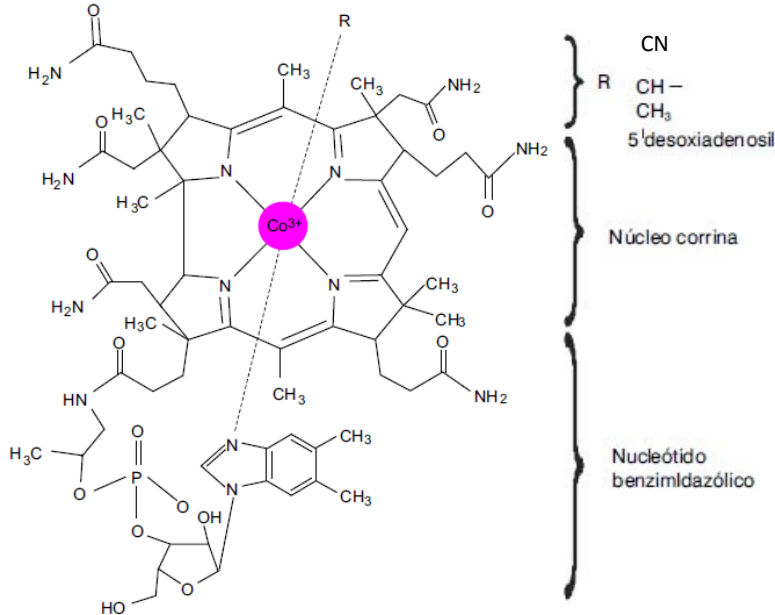


Figura 1.5 Estructura de la vitamina B₁₂

Níquel

El níquel es un metal con aspecto blanco plateado, con una abundancia en la corteza terrestre del 0,008%, se usa en gran cantidad como aleante de aceros para darles propiedades de anticorrosivas y resistentes, formar superaleaciones o baterías recargables. También se encuentra en meteoritos y forma parte del centro de la Tierra, con un 6% de níquel presente [28,29].

El níquel se obtiene principalmente de 4 minerales Pirita Roja (NiAs), Garnierita (SiO₄H₂(Ni,Mg)), Pentlandita (Fe₃S₄.CuFeS₂.NiS), y Pirrotita (FeS) [29].

El níquel se encuentra en varios estados de oxidación, que van de 1⁻ a 4⁻. Sin embargo, el estado de oxidación 2⁺, se encuentra con mayor frecuencia en sistemas vivos como bacterias, plantas y animales [30].

Los compuestos de coordinación con níquel(II) son muy comunes, además de que puede adoptar diversas geometrías: tetraédrica y cuadrado plana (número de coordinación cuatro), bipirámide pentagonal o bipirámide de base cuadrada (número de coordinación cinco), y por último compuestos con geometría octaédrica (número de coordinación seis).

Las propiedades magnéticas de los compuestos se basan en la forma que se encuentran distribuidos los electrones en los orbitales *d* (ver figura 1.6).

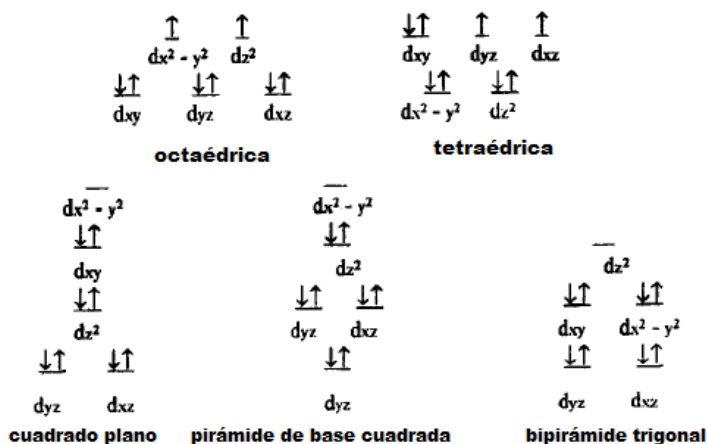


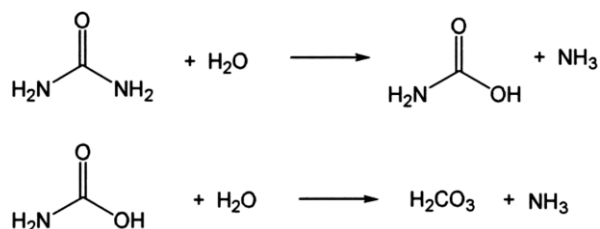
Figura 1.6 Distribución de los electrones de Ni(II) en los orbitales d para diferentes geometrías.

De acuerdo al diagrama en donde se observan las diferentes geometrías posibles, se tienen compuestos diamagnéticos en donde el momento magnético es de 0 MB, o paramagnéticos en donde hay dos electrones desapareados y cuyos valores de momento magnético van de 3.0 a 4.0 MB.

La presencia de níquel en las proteínas se remonta a partir de organismos primitivos y con el metabolismo de compuestos simples, los cuales se encontraban presentes en la atmósfera primitiva como monóxido de carbono, metano e hidrógeno [31].

El níquel es un elemento esencial en bacterias e incluso en hongos, algas y plantas superiores [32], esto fue demostrado en el año de 1975, con el descubrimiento de la ureasa presente en los ejotes, al ser la primera metaloenzima cristalizada donde se confirmó que el níquel participaba en un proceso biológico.

La ureasa tiene como función principal catalizar la hidrólisis de la urea a amoníaco y carbamato, el cual de manera espontánea se hidroliza para formar ácido carbónico y una segunda molécula de amoníaco, como se muestra en la reacción:



El sitio activo de esta metaloenzima contiene dos átomos de níquel(II), los cuales se encuentran a una distancia aproximada de 3.5 Å, y están puenteados por un residuo de lisina carbamilada, así como también participa un grupo hidroxilo actuando como puente a través del oxígeno. Cada centro metálico de níquel se encuentra coordinado a dos nitrógenos de dos histidinas, así como por dos moléculas de agua; adicionalmente el átomo Ni(2) se encuentra unido a un residuo de aspartato. En consecuencia el Ni(1) presenta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada mientras que el Ni(2) adopta una geometría pseudo octaédrica [33].

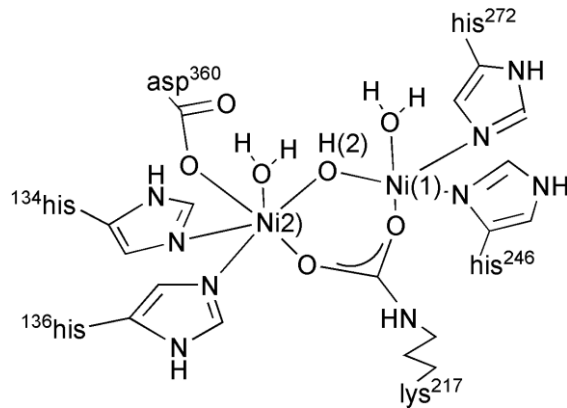


Figura 1.7 centro activo de la ureasa, el cual es un compuesto dinuclear de níquel (II) con geometrías de pirámide de base cuadrada y octaedro distorsionado

Cobre

El cobre es un metal de color rojizo que presenta un número impar de electrones en la capa d y los estados de oxidación del elemento varían desde 1+ hasta 4+, pasando por todos los estados intermedios.

Este metal generalmente se encuentra en forma de minerales como la azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), bornita (Cu_5FeS_4) y calcopirita (CuFeS_4).

Los estados de oxidación 1+ y 2+ son los más frecuentes, en donde el cobre(II) es muy estable en condiciones normales, ya que el cobre(I) se oxida fácilmente a cobre(II) [34].

Los compuestos de Cu(II) son paramagnéticos, generalmente son de color azul o verde, pueden llegar a presentar color rojo o marrón debido a bandas de transferencia de carga en su espectro visible.

El cobre(II) estabiliza compuestos con números de coordinación 4, 5 y 6, en donde difícilmente presenta geometrías regulares. Debido a que el cobre(II) presenta una

configuración d^9 , los compuestos con geometría octaédrica tienden a presentar distorsiones debido al efecto Jahn-Teller [34].

La distorsión Jahn-Teller se debe a la ocupación desigual del par de orbitales eg (dz^2 y dx^2-y^2) al someter a un ion d^9 a un campo cristalino octaédrico. En ocasiones esto conduce a una compresión del octaedro denominada coordinación "2+4", con dos enlaces cortos y cuatro largos (Figura 1.10).

Sin embargo, la distorsión típica consiste en una elongación del octaedro denominada coordinación "4+2", con cuatro enlaces cortos y dos largos.

Esta distorsión conlleva, en su forma más extrema, a la pérdida completa de los ligantes axiales, dando lugar a un compuesto con geometría cuadrada plana [35].

Como consecuencia, la distinción entre las geometrías octaédricas con distorsión tetragonal y plano cuadrada es en ocasiones complicada

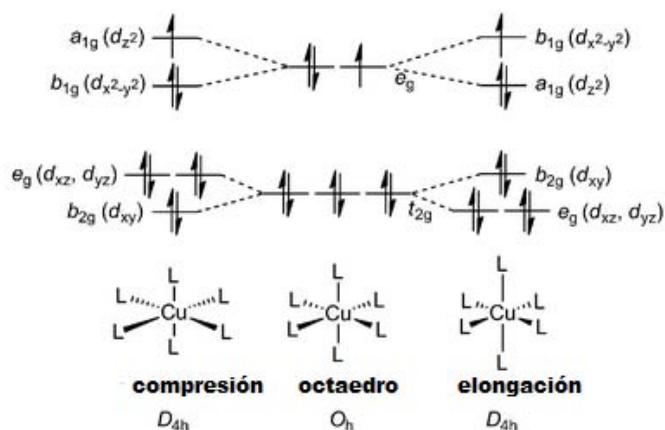


Figura 1.8 Distorsión de Jahn-Teller para compuestos octaédricos de cobre(II)

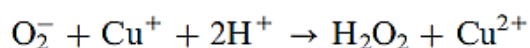
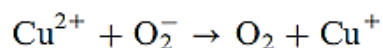
En cuanto a las propiedades magnéticas, los momentos magnéticos para compuestos mononucleares de cobre(II) presentan valores que van de 1.9 a 2.2 MB. Sin embargo, este comportamiento se ve modificado cuando se tratan de compuestos tipo dímeros con ligantes donadores N, O como derivados de aminas y grupos carboxilato, en donde dos centros metálicos de cobre(II) interactúan propiciando acoplamientos antiferromagnéticos, presentando un comportamiento paramagnético [37].

Es el tercer metal de transición más abundante en el cuerpo humano, después del hierro y del zinc. El cobre se encuentra presente en el organismo en cantidades que van de los 100 a 150 mg, en donde el 90% de este metal se encuentra presente en hígado, cerebro, pulmón, riñón y ovario [36].

El cobre se encuentra en un gran número de metaloproteínas, está vinculado a procesos que implican la utilización de oxígeno por parte de sistemas biológicos, así como sistemas transportadores de electrones.

La habilidad del cobre para mantenerse en un ciclo reversible entre un estado oxidado, cobre(II) y un estado reducido, cobre(I), es empleada por enzimas involucradas en reacciones redox, sin embargo, esta propiedad que presenta el cobre, puede ser potencialmente tóxico ya que las transiciones de Cu(II) a Cu(I) da como resultado la formación de radicales superóxido e hidroxilo [37].

A manera de ejemplo se muestra la metaloenzima superóxido dismutasa Cu-Zn, cuya función es catalizar la conversión del radical superóxido (O_2^-) en peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno molecular (O_2), como se muestra en la reacción:



El centro activo de esta enzima consta de dos centros metálicos, uno de cobre (II) y otro de zinc(II), los cuales se encuentran puenteados por un anión imidazolato de una histidina. El átomo de cobre(II) se encuentra coordinado por medio de nitrógenos imidazólico de 3 residuos de histidina y también se encuentra presente una molécula de agua. Para el ión zinc(II) se encuentra coordinado a una molécula de ácido aspártico y a dos histidinas. En la figura 1.9 se muestra el sitio activo de la SOD Cu-Zn [38].

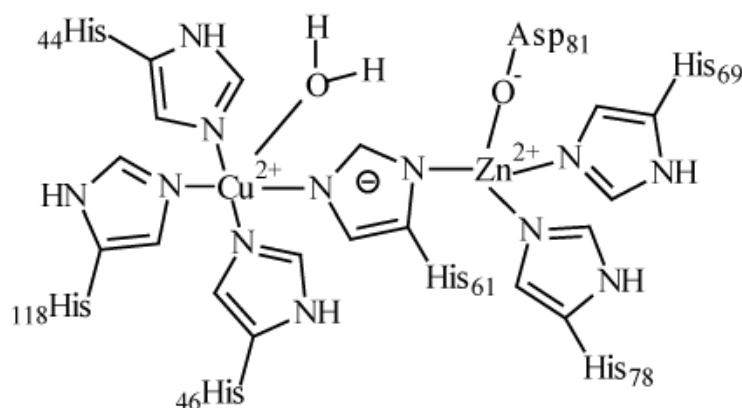


Figura 1.9 Sitio activo de la enzima SOD Cu-Zn, en donde el cobre (II) presenta una geometría de pirámide de base cuadrada, y el zinc (II) estabiliza una geometría tetraédrica

Se ha mostrado que el ion cobre participa en la transferencia de electrones (cambiar su número de coordinación, modificar la disposición geométrica de los ligantes así como su valencia), mientras que la función del zinc es organizar las cadenas peptídicas al alrededor del sitio activo [38,39].

Zinc

El zinc es uno de los elementos más abundante en la corteza terrestre, al ocupar el lugar 23°. Existen 55 variedades de minerales, ejemplo de ellos son la Wurtzita (ZnS), la Cincita (ZnO), la Smithsonita [ZnCO₃], entre otros [40].

Actualmente la mayor parte del zinc producido se emplea en la galvanización del hierro y acero, así como en la manufacturación del latón. También se utilizan grandes cantidades de zinc en la obtención de aleaciones, y en polvo se utiliza como agente reductor.

El zinc adopta un único estado de oxidación estable 2+, por lo que no participa en procesos redox biológicos. El zinc(II) posee un radio pequeño, por lo que favorece números de coordinación bajos y su carácter intermedio propicia la unión con átomos donadores duros y blandos. Los compuestos de dicho elemento son diamagnéticos, incoloros, con una configuración electrónica [Ar]3d¹⁰ [39,40].

El zinc puede presentar números de coordinación 4, 5,6 y en algunos casos 7, esto se ve influenciado por el tamaño del ligante y la carga. Así mismo, prefiere el número de coordinación cuatro al estabilizar compuestos con geometría tetraédrica, ya que es una geometría flexible al no existir energía de estabilización de campo cristalino [40,41].

El zinc(II) es uno de los elementos traza más abundantes en el cuerpo humano. Su distribución es poco homogénea, el 85% se haya en el cerebro, músculos y huesos; el 11% se encuentra en la piel y el hígado, siendo este último la reserva más dinámica. Casi todo el zinc está presente en las células; 50% en el

citoplasma, organelos y vesículas; del 30 al 40% en el núcleo y el porcentaje restante forma parte de las membranas; se cree que en el interior de la célula se almacena en los peroxisomas y en los ribosomas [42].

En promedio, en el cuerpo humano se encuentran de 2 a 3 g de zinc; en la sangre tiene una concentración de 800 ± 200 mg/dL, y se recomienda consumir diariamente de 10 a 20 mg [42].

El zinc se encuentra en más de 300 metaloenzimas, donde desempeña el papel catalizador o estructural de algunas proteínas [23,27].

Una de las metaloenzimas de zinc más conocidas es la anhidrasa carbónica, que tiene como función en catalizar la reacción reversible de hidrogenación del CO_2 y deshidrogenación del HCO_3^- [43].

La anhidrasa carbónica cataliza la siguiente reacción:



El sitio activo de esta enzima contiene un centro metálico de zinc(II), el cual estabiliza una geometría tetraédrica, en donde se encuentra coordinada a tres residuos de histidina a través del nitrógeno imidazólico, además se encuentra una molécula de agua débilmente unida al zinc [44].

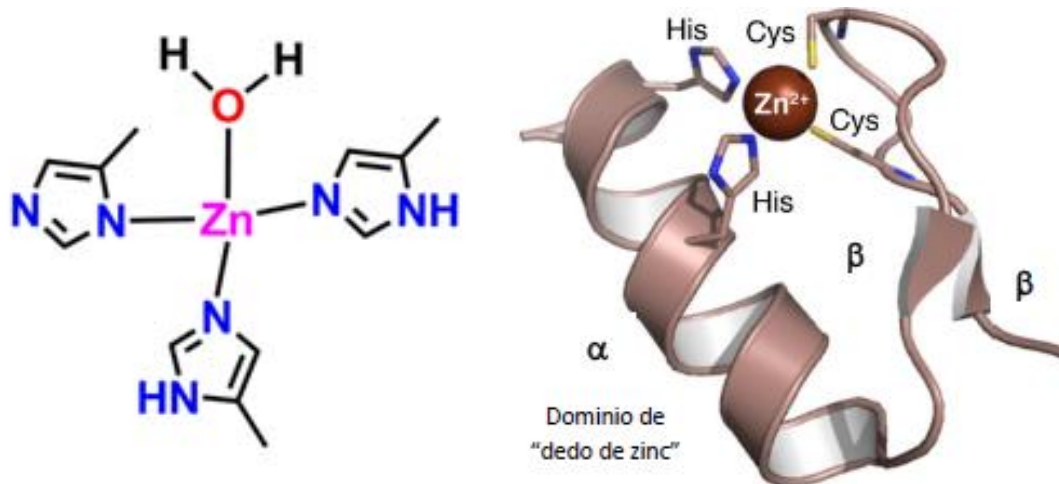


Figura 1.10 A la derecha se muestra el sitio activo de la anhidrasa carbónica, en el lado izquierdo se muestra una estructura de un dominio de zinc

Su función más destacada está implicada en los dedos de zinc, los cuales son motivos estructurales capaces de “anclarse” en los surcos de la doble hélice del DNA, ya que pueden actuar como factores de transcripción ya que interactúan en forma específica con el DNA.

En 1991 se publicó la primera estructura cristalina de una proteína con dedos de zinc (Zif268) unida a su diana de DNA. Este estudio reveló que cada dominio de dedo de zinc se compone de aproximadamente 30 aminoácidos en una configuración $\beta\beta\alpha$, los residuos en las posiciones 1, 3, y 6 de cada α -hélice interactúan con el ADN mediante puentes de hidrógeno. [45].

Además del dominio de zinc, los dedos clásicos se estabilizan en el núcleo por un grupo hidrofóbico de los residuos, a menudo constituido por tirosina, fenilalanina y leucina [46,47].

Referencias

- [1] K. Aburaya; N. Kazunori; S. Kazuki; Y. Nungruethai; Y. Masashi; H. Ichiro; T. Norimitsu y M. Mikiji. *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16 (2), 714–721.
- [2] P. Munshi y T. Row. *Crystallogr. Rev.*, 2005, 11 (3), 199-241.
- [3] M. Sinnokrot y C. Sherril. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (36), 10887-10893.
- [4] M. Hoffmann; U. Rychlewska y B. Warżajtis. *Cryst. Eng. Comm*, 2005,7, 260-265.
- [5] F. J. Martínez-Martínez, I. I. Padilla-Martínez, M. A. Brito, E. D. Geniz, R. C. Rojas, J. B. R. Saavedra, H. Höpfl, M. Tlahuextl and R. Contreras *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 401-406.
- [6] R. Taylor; O. Kennard y W. Versichel. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106 (1),244–248.
- [7] G. Desajiru. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35 (7), 565–573.
- [8] T. Steiner. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102 (35), 7041–7052.
- [9] M. Nishio. *Cryst. Eng. Comm*, 2004, 27 (6), 130-158.
- [10] H. Suezawa; T. Yoshida; M. Hirota; H. Takahashi; Y. Umezawa; K. Honda; S. Tsuboyama y M. Nishio *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 2053-2058.
- [11] W. Steed, L. Atwood, *Supramolecular chemistry*. 2° ed., John & Wiley Sons, United Kingdom, 2009.
- [12] C. A. Hunter y J. K. M. Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112 (14), 5525–5534.
- [13] C. Janiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 21, 3885-3896.
- [14] T. J. Mooibroek; P. Gamez y J. Reedijk. *Cryst. Eng. Comm*, 2008,10 (11), 1501-1515
- [15] M. Egli y S. Sarkhel. *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40 (3),197–205.
- [16] A) B. E. Douglas. *Conceptos y modelos de química inorgánica*. 2° ed. Editorial Reverté S. A. España, 1994. B) K. Brown, M. Tegoni, M. Prudêncio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura, C. Cambillau, *Nature Structural Biology*. 7 (2000) 191-195.

- [17] José Sergio Casas Fernández. *Química Bioinorgánica*. Editorial síntesis. España 2002.
- [18] E.J. Barán. *Química bioinorgánica*. McGraw Hill, Madrid, 1994.
- [19] H. Siegel. *Metal ions in biological systems*. Marcel Dekker, Inc. New York, 1973.
- [20] R. J. D. Williams. The evolution of bioinorganic chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 1991, **100**, 573-610.
- [21] J. J. R. Frausto da Silva y R.J.P. Williams. *The biological chemistry of the elements*. Oxford University Press, Oxford, 1991
- [22] Sigel, A.; Sigel, H.; Sigel, R. K. O. *Metal Ions in Life Sciences*. Vol. 6, Springer, Dordrecht, 2012.
- [23] S. J.Lippard. *Science*. 1993, **261** (5122), 699-700.
- [24] J. Gál; A. Hursthouse; P. Tatner; F.Stewart; R. Welton R. *Environ Int.* 2008, **34**, (6), 821.838.
- [25] G.F. Nordberg; B.A Fowler; M. Nordberg. *Handbook on the toxicology of metals*. Amsterdam, Elsevier; 1986.
- [26] F. Watanabe. *Exp. Biol. Med.* 2007, **232**, (10), 1266-1274.
- [27] B. Krautler *Subcell. Biochem.* 2012, **56**, 323-346.
- [28] N. N. Greenwood; A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, Boston, 1997.
- [29] Health guide: safe use of nickel in the workplace, 3rd ed. Toronto: Nickel Institute; 2008.
- [30] J. R. Lancaster. *The bioinorganic chemistry of nickel*. Verlag Chemie, New York, 1988.
- [31] S. W. Ragsdale. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 2004, 39, 165–195.
- [32] S.W. Ragsdale, S.W. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 1998, 2208–2215.
- [33] E. Jabri, M.B. Carr, R.P. Hausinger, P.A. Karplus, *Science*. 1995, 268, 998–1004.

- [34] M. Gerloch. *Inorg. Chem.* 1981, **20**, (2), 638-640
- [35] L. J. Casarett; C. D. Klaassen ; M. O. Amdur; J. Doull. *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons*. 5ta ed.; McGraw-Hill, Health Professions Division: New York, 1996; p xv, 1111 p.
- [36] M. A. Perarson; L. O. Michel; R. P. Haussinger; P. A. Karplus. *Biochemistry*, 1997, **36**, (26), 8164-8172.
- [37] E. Ochiai. *Química Bioinorgánica: una introducción*. Reverté, Barcelona, 1985.
- [38] I. Szilágyi; I. Labádi; K. Hernadi; I. Pálinkó; I. Fekete; L. Korecz; A. Rockenbauer y T. Kiss. *New J. Chem.*, 2005, **29**, 740- 745.
- [39] Bertini; H. Gray; E. Stiefel; J. S. Valentine. *Biological Inorganic Chemistry*. California (USA). (2007)
- [40] D. W. Christianson. *Adv. Prot. Chem.* 1991, **42**, 281-355.
- [41] K. Kaur; R.Gupta ; S. A. Saraf; S. K. Saraf. *Compr. Rev. Food. Sci. Food. Saf.* 2014, **13**,(4), 358-376.
- [42] G. Parkin. *Chem. Commun.* 2000, 1971–1985.
- [43] H. Thorp. *Chem. Biol.* 1998, **5**, (6), 125–127
- [44] B. C. Tripp; K. Smith y J. G. Ferry J. Biol. Chem. 2001, **276** (52), 48615-48618.
- [45] M. Papworth; P. Kolasinska; M. Minczuk . *Gene*, 2006, **366**, 27–38.
- [46] A.C. Jamieson; J. C. Miller; C. O. Pabo . *Nature*, 2003, **2**, 361-368.
- [47] S. Sri Krishna; I. Majumdar; N. V. Grishin. *Nucleic Acids Research*. 2003, **31**, 2, 532-550.

2. Antecedentes

2. Antecedentes

Imidazoles

El imidazol es una molécula heterocíclica de la familia de los azoles del tipo 1,3. Otros heterociclos de la misma familia son el oxazol y el tiazol, los cuales están sustituidos por un átomo de nitrógeno por uno de oxígeno o azufre en la posición 1.

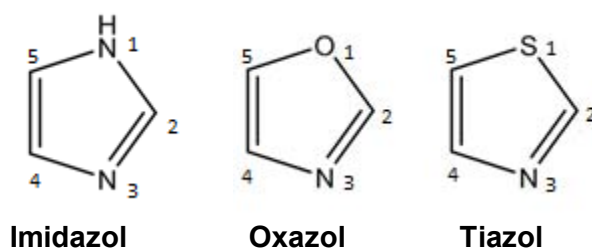


Figura 2.1 Heterociclos con nitrógeno más comunes

El imidazol es un anillo planar de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno sustituidos en la posición uno y tres del anillo (Figura 2.2). El compuesto es aromático, el cual consiste en un electrón π del átomo de nitrógeno, uno de cada átomo de carbono y dos del nitrógeno del -NH [1].

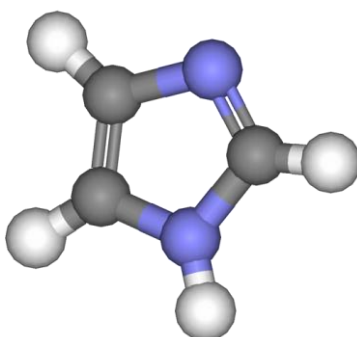


Figura 2.2 Estructura del imidazol

La presencia de átomos de nitrógeno adicionales en los anillos tiene efectos importantes sobre las propiedades. Estos átomos de nitrógeno (con hibridación sp^2) contienen pares de electrones libres en el plano de los anillos que no participan en el sistema de electrones π y por ello, ofrecen un punto favorable al ataque de protones y otros electrófilos [2-3].

El imidazol presenta propiedades acido-base, donde el imidazol libre actúa como una base orgánica moderadamente fuerte al tener un pK_a 7 y a su vez puede actuar como ácido débil, donde su valor de pK_a es 14.5. Tanto el anión como el catión poseen estructuras deslocalizadas simétricas [4] (figura 2.2). Las reacciones acido-base del imidazol como residuo de la histidina son importantes en muchos sistemas biológicos ya que está asociado con subunidades de proteínas que actúan para transportar protones [5].

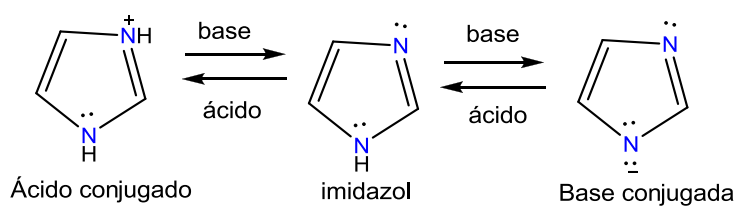


Figura 2.2 Equilibrios de transferencia de iones hidrógeno

Los imidazoles no simétricos que tienen un hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno están sujetos a tautomería (Figura 2.3) [3].

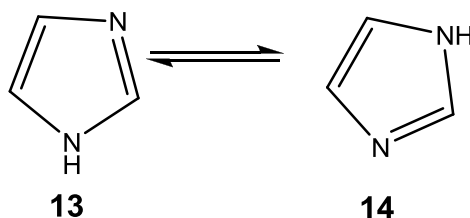
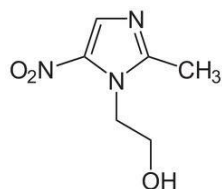


Figura 2.3 Tautomería del imidazol

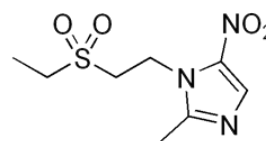
Los imidazoles y sus derivados tienen diferentes aplicaciones farmacológicas dependiendo del tipo de sustituyente, la posición en la que se encuentren estos y del tamaño del mismo, algunos ejemplos son:

- **Antibacterianos y antiprotozoarios:** metronidazol, tinidazol [6,7]



METRONIDAZOL

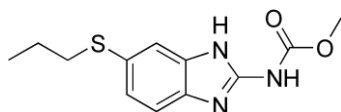
2-(2-Metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)etanol



TINIDAZOL

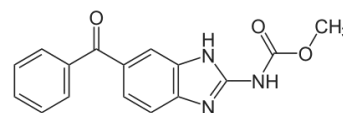
1-(2-(Etilsulfonil)etil)-2-metil-5-nitro-1H-imidazol

- **Antihelmínticos:** mebendazol y albendazol



ALBENDAZOL

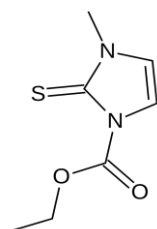
metil(5-propilsulfanil-3H-benzimidazol-2-il) amino



MEBENDAZOL

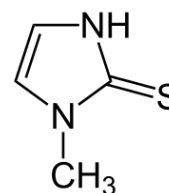
Metil [(6-benzoil-1H-benzimidazol-2-il)carbamato

- **Antitiroideos:** Carbimazol y metimazol [8]



CARBIMAZOL

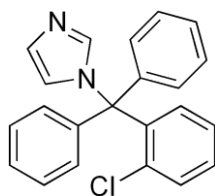
etil 3-metil-2-sulfanilidene-imidazol-1-carboxilato



METIMAZOL

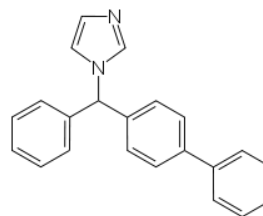
1-metil-3H-imidazol-2-tiona

- **Antifúngicos:** clotrimazol, bifonazol, econazol y ketoconazol



CLOTRIMAZOL

1-[(2-clorofenil)-difenil-metil]imidazol



BIFONAZOL

1-[fenil-(4-fenilfenil)metil]-1H-imidazol

Nitroimidazoles

Los compuestos heterociclos con grupos nitro dentro de su estructura básica representan una gama de agentes importantes. El grupo nitro está presente en varios medicamentos, pesticidas y materiales de uso diario, con un imidazol ($C_3H_4N_2$) y el grupo nitro sustituido en posiciones 2, 4 ó 5 del anillo.

El uso de los nitroimidazoles surgió en los laboratorios Rhone-Poulenc en Francia en 1950, durante la búsqueda de una cura para la tricomoniasis. A partir de la bacteria *Streptomyces 6670*, se encontró que presentaba actividad contra *Trichomonas vaginalis*, en donde el componente activo aislado fue identificado con el nombre de azomicina (2-nitro-1H-imidazol). Desde este descubrimiento se inició el estudio sobre la actividad biológica y la obtención mediante la síntesis química de derivados nitroimidazólicos (figura 2.4) [9].

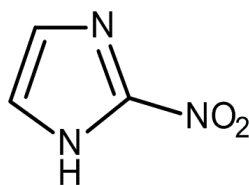


Figura 2.4 Estructura de la azomicina

Es por ello que en los últimos años los nitroimidazoles han aumentado notablemente su espectro terapéutico y se les ha incorporado como importantes biocidas, así como también han sido útiles coadyudantes en terapias contra el cáncer [11,12]. Actualmente el metronidazol (1(β -hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol) es empleado para el tratamiento de la tricomoniasis, así como de infecciones gástricas causadas *Helicobacter pilori*, *Giardia lamblia* y *Entamoeba histolytica* [10];

La actividad de los nitroimidazoles en procesos bactericidas se debe a la formación de radicales libres en la molécula, los cuáles son capaces de interactuar con el DNA de la especie infectante [13]. Las propiedades mutagénicas y carcinogénicas se atribuyen principalmente por ser análogos de bases nitrogenadas de los ácidos nucleicos [14]; esta actividad está determinada por la capacidad de unirse a receptores celulares estructuralmente afines; así como también está relacionada a los grupos funcionales presentes en la molécula, los cuales pueden unirse a proteínas, enzimas o un gran número de moléculas biológicas para reducirse u oxidarse [15].

Propiedades farmacológicas del 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

El dimetridazol (1,2-dimetil-5-nitroimidazol) es un medicamento de uso veterinario ya que presenta actividad antiparasitaria y antibacteriana (figura 2.5). Es utilizado para el tratamiento de giardiasis y coccidiosis en perros y gatos, histomoniasis en aves de corral principalmente en pavos y también es empleado para el tratamiento de la disentería porcina [16].

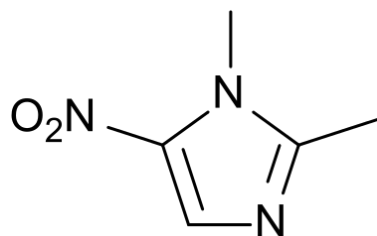


Figura 2.5 Estructura del dimetridazol

Se absorbe en el tracto gastrointestinal y se distribuye a diferentes órganos como son el hígado, riñones, páncreas y piel, además es excretado en las heces fecales y la orina durante las primeras 24 horas.

El dimetridazol, al igual que otros derivados de nitroimidazol como el metronidazol, ornidazol, ronidazol y tinidazol presentan el mismo mecanismo de acción. El profármaco al ingresar a la célula mediante difusión pasiva, proteínas de transporte de electrones con bajo potencial redox resultantes del metabolismo anaerobio, como la piruvato ferredoxina oxidoreductasa provocando la reducción del grupo nitro [17]. El dimetridazol reducido produce la pérdida de la estructura helicoidal del ADN, ruptura de las hebras e inhibición de la síntesis de ácidos nucleicos provocando muerte celular [18].

Sin embargo, debido a sus efectos carcinogénicos, mutagénicos y genotóxicos, no sólo en los parásitos, sino también en los seres humanos, los nitroimidazoles son considerados como medicamentos inseguros para el tratamiento en animales destinados al consumo humano. Por lo que el uso del dimetridazol fue prohibido en la Unión Europea y los Estados Unidos de América desde el año de 1996 [19].

Compuestos de coordinación con derivados imidazólicos

En el grupo de investigación se han sintetizado y caracterizado compuestos de coordinación con derivados de imidazol y diversos centros metálicos, principalmente cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II). Estos compuestos de coordinación han sido ampliamente estudiados, debido a que son capaces de estabilizar distintos modos de coordinación, adoptando desde estructuras mononucleares hasta tetranucleares. A continuación se presentarán algunos de los compuestos obtenidos.

Compuestos de coordinación con metronidazol

El metronidazol (1(β-hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol) es utilizado para el tratamiento de infecciones provocadas por protozoarios y bacterias anaeróbicas.

Se obtuvieron compuestos de coordinación utilizando los iones metálicos Co^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} . Así mismo fue posible obtener la estructura de rayos X para los compuestos $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2]$, los cuales son isoestructurales al presentar una geometría tetraédrica (figura 2.6), en donde el metronidazol actúa como un ligante monodentado al coordinarse al ión metálico a través del N3 del anillo imidazólico [20, 21].

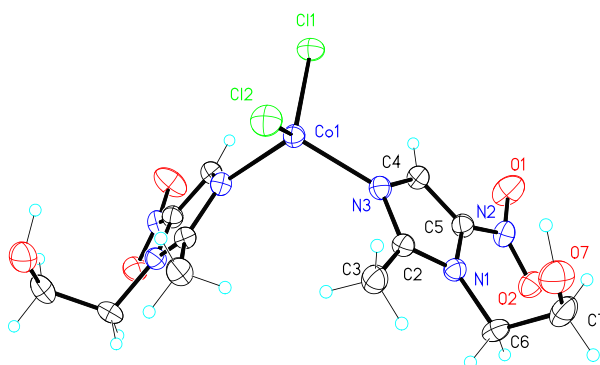


Figura 2.6 Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$

El compuesto $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ adopta un arreglo supramolecular en dos dimensiones formando hojas plegadas, en donde la red cristalina se encuentra estabilizada por puentes intercadena entre el O del grupo nitro con el H del hidroxilo $\text{O7-H7}\cdots\text{O2}(2.16 \text{ \AA})$ (ver figuras 2.7 y 2.8).

También existe una interacción débil intercadena del cloruro con dos hidrógenos del anillo imidazólico $\text{H4-C4}(2.87\text{\AA})$.

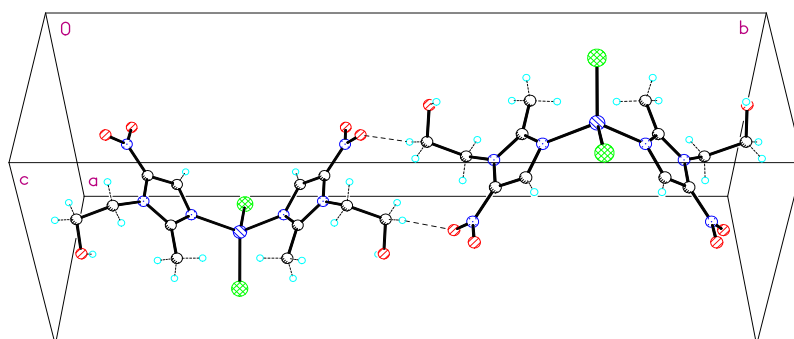


Figura 2.7 Puentes de hidrógenos de la molécula $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$ formando una cadena en un arreglo tipo zig zag

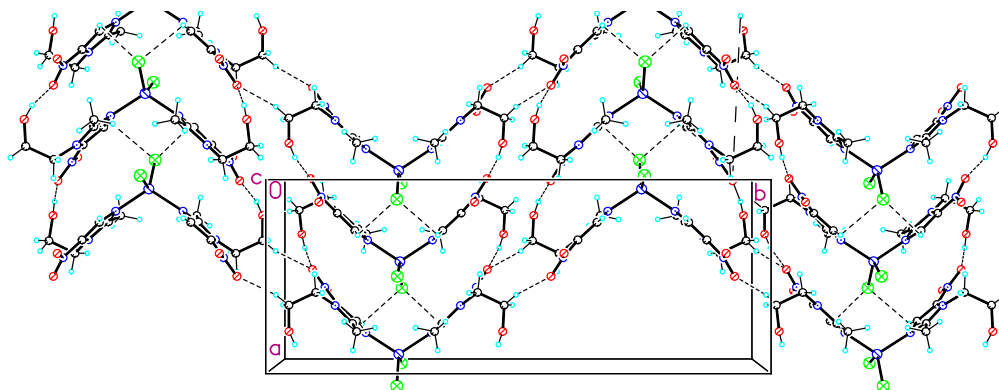


Figura 2.8 Estructura supramolecular en 2D del compuesto $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$

Los compuestos $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Co}(\text{emni})_2\text{Br}_2]$ que son isoestructurales presentan ángulos similares X-M-X de 115.9 , 115.5 y 114.7° .

El arreglo supramolecular para estos tres compuestos consiste en la formación de cadenas helicoidales formando un arreglo tipo zig-zag a través de puentes de hidrogeno, como ejemplo se muestra en la figura 2.9 el arreglo descrito para el compuesto $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$. En la primera interacción participan dos grupos hidroxilo de dos moléculas vecinas $\text{O7-H7}\cdots\text{O17}$ (1.95\AA), para el segundo puente participa el oxígeno del grupo nitro $\text{C6-H6}\cdots\text{O11}$ (2.57\AA).

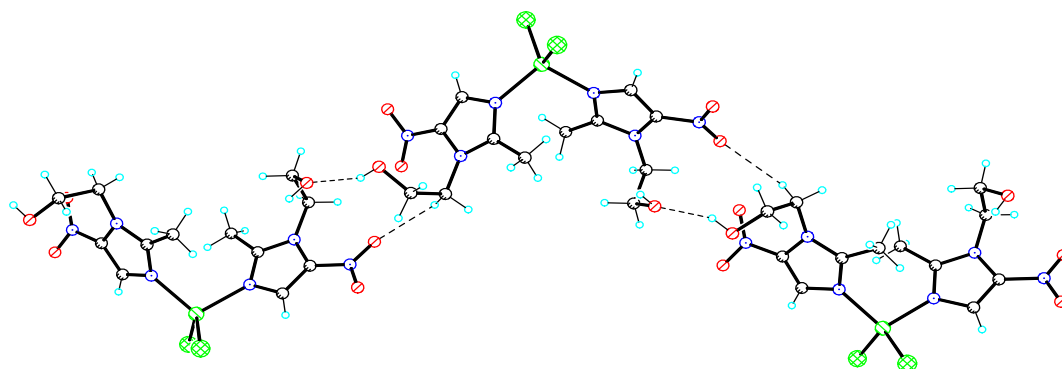


Figura 2.9 Puentes de hidrogeno presentes en el compuesto $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$

Así mismo, presenta contactos inter-cadena en donde participan los grupos nitros y los átomos de cloro $\text{C13-H13}\cdots\text{O12}$ (2.55 \AA), $\text{Cl1-H17}\cdots\text{O17}$ (2.45 \AA), formando un arreglo en 2D (figura 2.10).

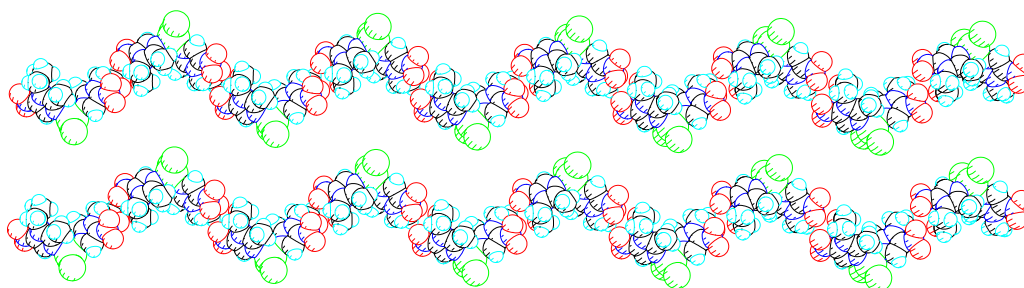


Figura 2.10 Empaquetamiento en forma de zigzag en el compuesto $[\text{Zn}(\text{emni})_2\text{Cl}_2]$

También se obtuvo un compuesto dinuclear $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$, (figura 2.11). El arreglo de este compuesto consta de dos átomos de cobre(II) formando una pirámide de base cuadrada, mientras que los ligantes se encuentran en posición apical a través del N3 del anillo imidazólico, además los oxígenos de los grupos acetato se encuentran en el plano al formar un ángulo muy cercano a 90° . El momento magnético efectivo obtenido para este compuesto es de 1.52 MB

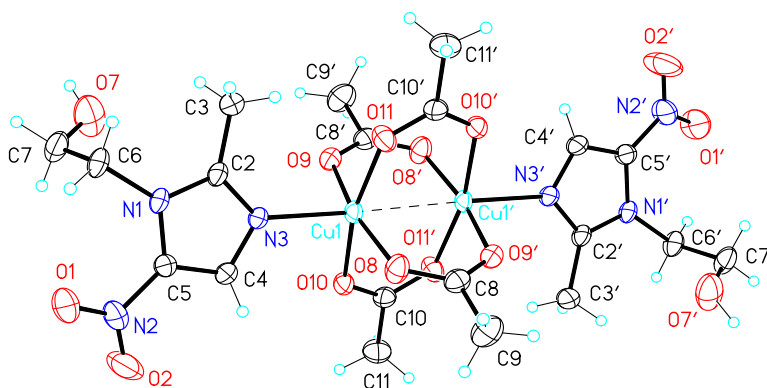


Figura 2.11 Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

Compuestos de coordinación con secnidazol

El secnidazol ($\alpha,2$ -dimetil-5-nitro-1H-imidazol-1-etanol) es un derivado de 5-nitroimidazol, el cual es utilizado como un agente antifúngico y antiparasitario. Empleando este ligante se obtuvieron compuestos de coordinación a partir de las sales metálicas de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} [22]. En la figura 2.12 se observa que los compuestos presentan geometrías octaédricas y tetraédricas, así como especies mononucleares y dinucleares, en donde las características estructurales dependen de los contraiones que participan en la esfera de coordinación.

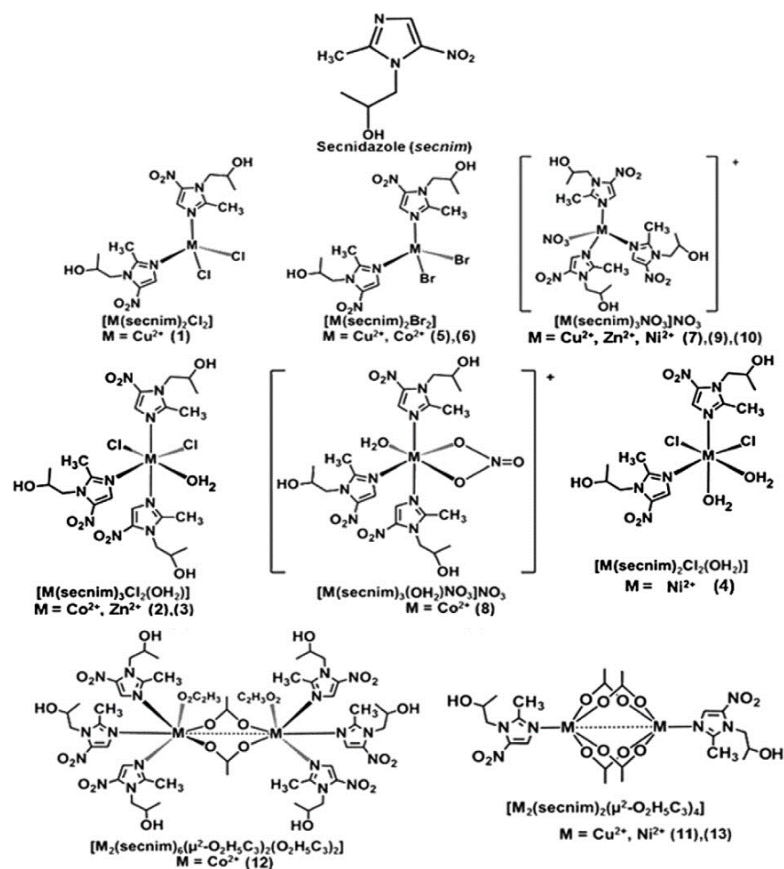


Figura 2.12 Estructuras de los compuestos de coordinación con secnidazol

Se obtuvo la estructura de rayos X para el compuesto $[Cu(secnim)_2\mu(AcO)_2]_2$, el cual es un compuesto dinuclear de cobre que presenta una geometría de pirámide de base cuadrada, en donde dos ligantes imidazólicos se encuentran en posición apical y los acetatos actúan como grupos puente (Figura 2.13). El momento magnético efectivo tiene un valor de 1.98 MB por cada átomo de cobre(II)

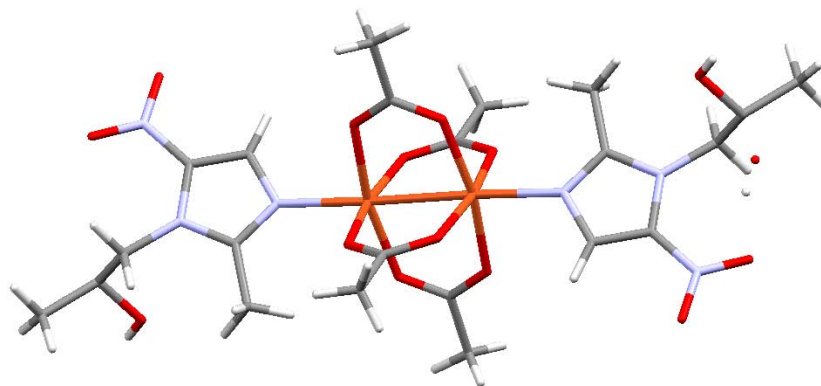


Figura 2.13 Estructura de rayos X para el compuesto dinuclear de cobre $[Cu(secnim)_2\mu(AcO)_2]_2$

Compuestos de coordinación con tinidazol

A partir del tinidazol (1-(2-etilsulfonietil)-2-metil-5-nitroimidazol) se obtuvieron diversos compuestos de coordinación adoptando diversas geometrías. Utilizando los contraiones cloruro y bromuro mostraron una geometría tetraédrica empleando las sales metálicas de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} ,

A partir de la sal de cloruro de cobre(II) se obtuvieron dos confórmeros, los cuales mostraron un color verde (cinético) y amarillo (termodinámico) [23].

El isómero verde presenta dos moléculas de tinidazol con el grupo sulfona orientados hacia afuera, generando interacciones intermoleculares $\text{Cl}\cdots\pi$ y $\text{S}=\text{O}\cdots\pi$ con los anillos imidazólicos (figura 2.14).

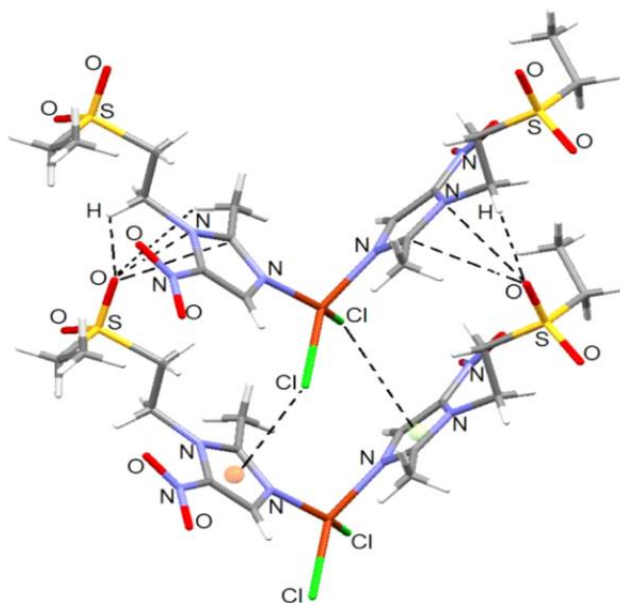


Figura 2.14 Interacciones intermoleculares presentes en el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ verde

Para el confórmero amarillo, una de las moléculas de tinidazol se dobla y el grupo sulfona se orienta a los anillos imidazólicos de la otra molécula de tinidazol, lo que

propicia a estabilizar interacciones $S=O \cdots \pi$, donde dicha interacción presenta un enlace bifurcado con una distancia de 3.45 Å (figura 2.15).

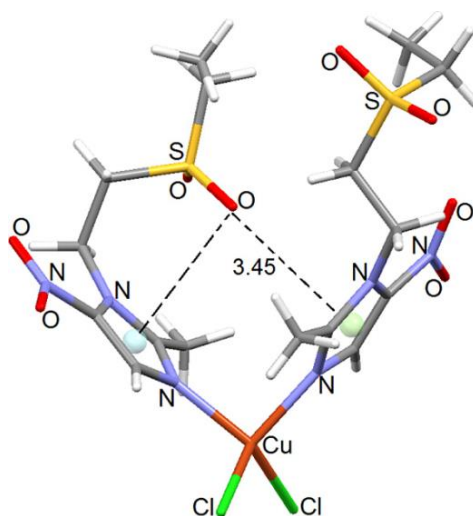


Figura 2.15 Interacción intramolecular $S=O \cdots \pi$ para el conformero amarillo

También se aislaron compuestos con geometría octaédrica, en donde el anión nitrato se coordina como quelato, estos compuestos se obtuvieron con los iones metálicos de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} [24]. En la figura 2.16 se muestra la estructura de difracción de rayos X para el compuesto $[Co(tnz)_2(NO_3)_2]$

La celda unitaria se encuentra estabilizada por puentes de hidrógeno entre el oxígeno del grupo sulfonilo y el hidrógeno de los grupos metileno, en donde a lo largo del eje a las moléculas se acomodan de forma antiparalela.

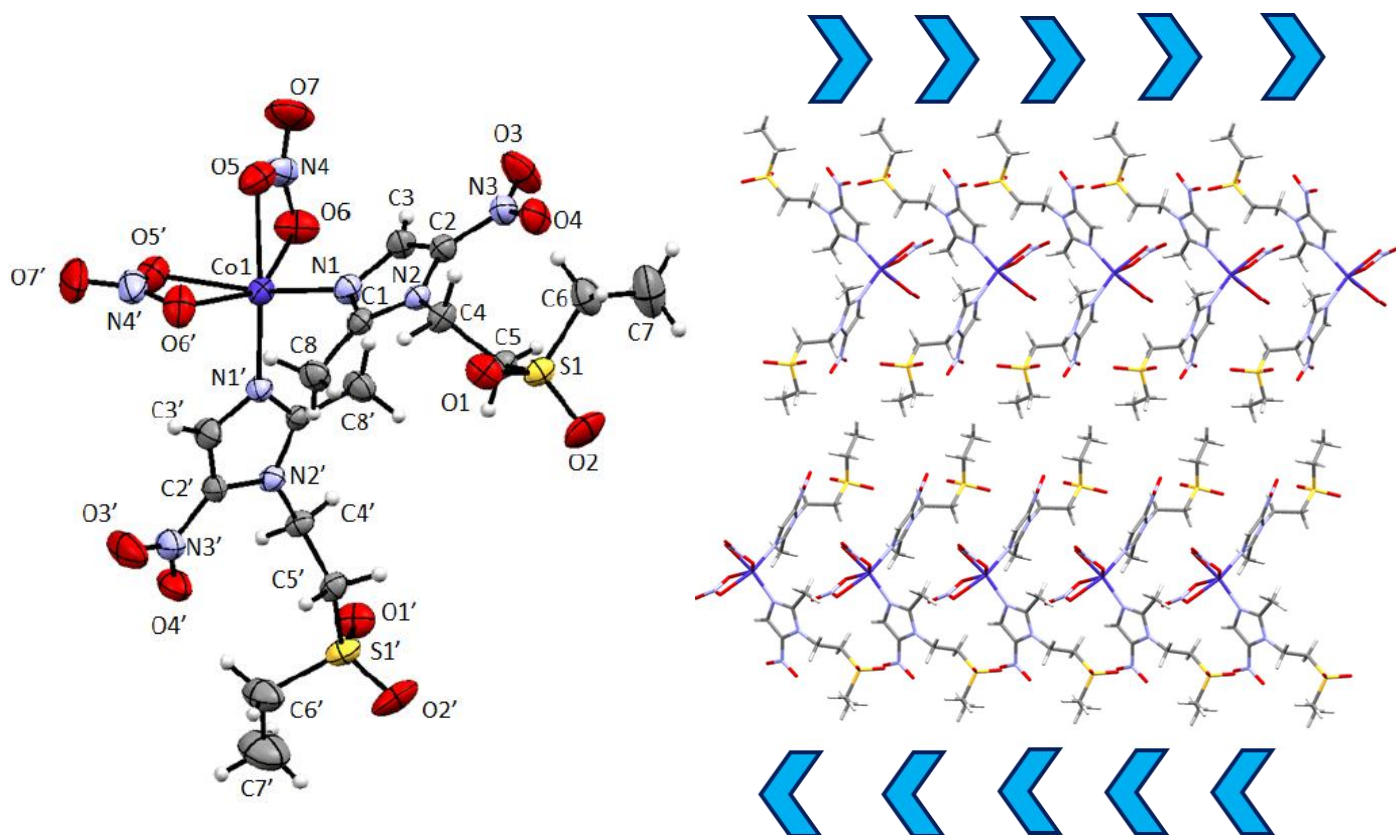


Figura 2.16 Estructura de rayos X para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y su arreglo supramolecular visto desde el eje a.

Compuestos de coordinación con ronidazol

A partir del ronidazol (1-metil-5-nitro-1H-imidazol-2-il)metil-carbamato se obtuvieron compuestos de coordinación con diversos metales de transición (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} y Hg^{II}), en donde el ligante puede coordinarse al centro metálico de manera monodentada a través del nitrógeno imidazólico, así como de forma bidentada en donde participa el oxígeno carbonílico ($\text{C}=\text{O}$), también participa el oxígeno del grupo carbamato ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Debido a las distintas formas de coordinación que presenta el ligante se obtuvieron compuestos con diversas geometrías: tetraédrica, bipirámide trigonal, pirámide de base cuadrada y octaédrica.

A manera de ejemplo se muestra el compuesto $[\text{Cu}(\text{ron})_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{AcOEt}$, el cual presenta una geometría de pirámide de base cuadrada (figura 2.17), en donde el ronidazol presenta dos diferentes modos de coordinación, un ligante actúa de forma monodentada por medio del nitrógeno imidazólico y el otro ligante de manera bidentada a través el oxígeno del grupo carbamato [25, 26].

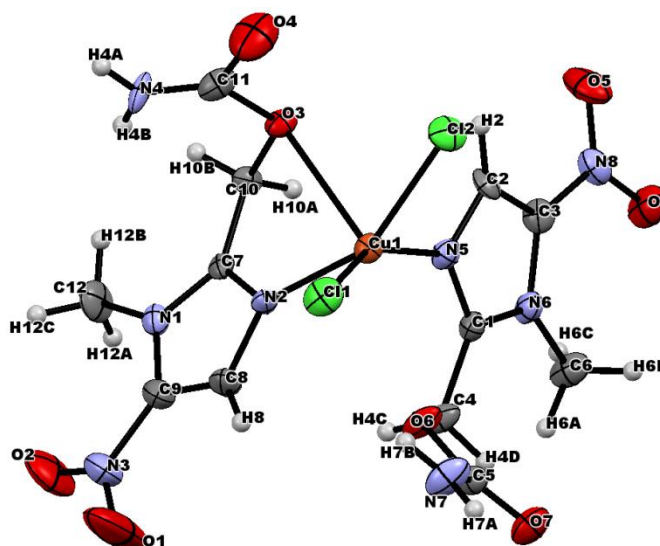


Figura 2.17 Representación ORTEP para el compuesto $[\text{Cu}(\text{ron})_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{AcOEt}$

El compuesto estabiliza un arreglo supramolecular tipo mariposa donde presenta interacciones tipo $\text{Cl}\cdots\pi$, las distancias correspondientes a esta interacción son 3.571 Å y 3.648 Å, como se muestra en la figura 2.18.

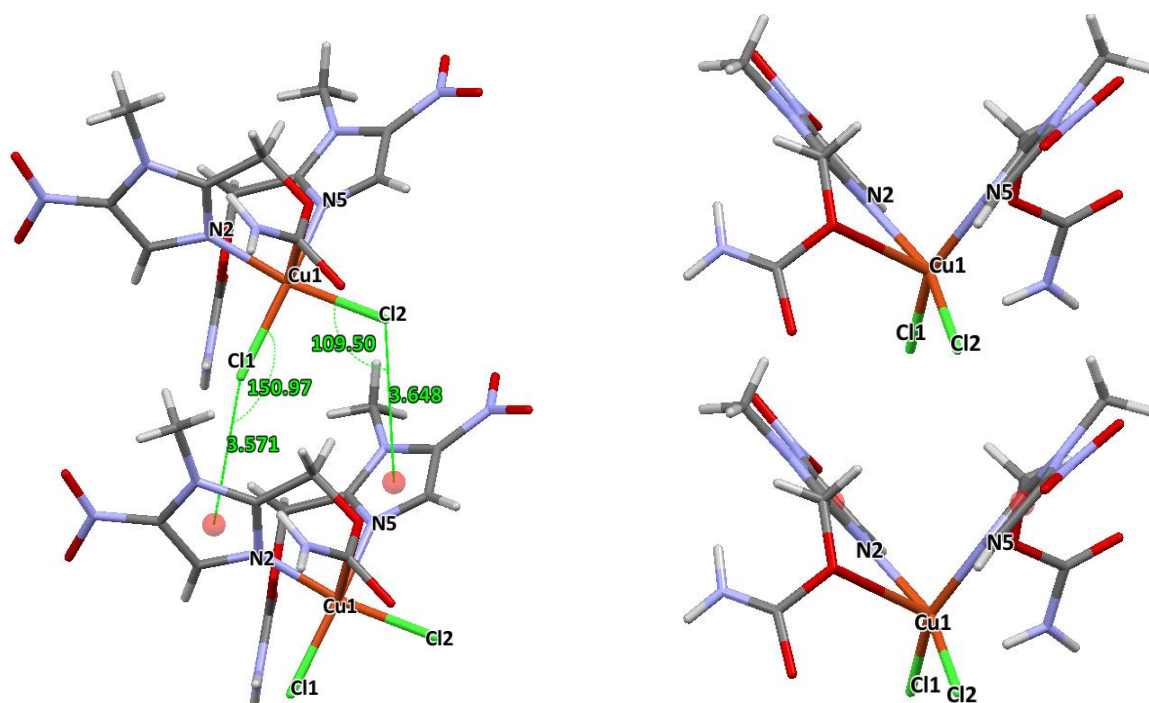


Figura 2.18 Interacción intramolecular Cl $\cdots\pi$, dando un arreglo supramolecular tipo mariposa

De acuerdo a las interacciones intermoleculares anteriormente descritas para los compuestos de coordinación obtenidos a partir de derivados nitroimidazólicos, están vinculados a los compuestos obtenidos con dimetridazol y son las siguientes:

- Las interacciones M-Cl $\cdots\pi$ (M=Cu $^{2+}$) se presentan en los compuestos que estabilizan una geometría tetraédrica, ya que los ligantes coordinados al centro metálico se encuentran abiertos para favorecer esta interacción, mostrando arreglos supramoleculares tipo mariposa, este comportamiento es semejante para el compuesto obtenido con tinidazol [Cu(tnz) $_2$ Cl $_2$] .
- Las interacciones N-O $\cdots\pi$ se favorecen en los compuestos que estabilizan geometrías tetraédricas.

- Las interacciones por puente de hidrógeno bifurcado, se presentan en compuestos tetraédricos de cobalto(II), en donde cada átomo de halógeno ($X^- = Cl^-, Br^-$) interacciona con un hidrógeno de un sustituyente metilo de dos moléculas vecinas, que contribuye a la estabilización de la red cristalina.
- El grupo nitro del anillo imidazólico, favorecen la formación de puentes de hidrógeno bifurcados de un átomo de oxígeno de este grupo que interacciona con átomos de hidrógeno de sustituyentes metilo de moléculas adyacentes, estabilizando estructuras supramoleculares en dos y tres dimensiones.

El modo de coordinación monodentada que presenta el ligante hacia el átomo metálico y la geometría estabilizada por los compuestos de derivados imidazólicos, muestra la capacidad en como los sustituyentes que están en el anillo llegan a presentar interacciones químicas que dan lugar a diferentes arreglos supramoleculares semejantes, este comportamiento se observó para los compuesto obtenidos con el ligante tinidazol en relación a los compuestos con dimetridazol.

Referencias

- [1] T.L.Gilchrist, *Química Heterocíclica*, Addison-Wesley Iberoamericana, Madrid, 1995
- [2] A. R. Katritzky; Rees. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Vol. 5, Elsevier, 1984.
- [3] T.Eicher y S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH, **2003**.
- [4] O. Diav-Citrin; S. Shechtman; T. Gotteine. *Teratology*, 2001, **63**, (5), 186-92.
- [5] T. Caro-Paton; A. Carvajal; I. Martín de Diego. *Br J Clin Pharmacol* 1997, **44**, (2), 179- 82.
- [6] Martindale. *The extra Pharmacopeia*. 28^a ed. The pharmaceutical Press. 1982
- [7] P. Rutgeerts; G. Van Assche; S. Vermeine. *Gastroenterology*, 2005, **128** (4), 856-871.
- [8] L. Dobiás; M. Cerná; P. Rössner. *Mutat Res.*1994, **317**, (3), 177-194.
- [9] K. Maeda; T. Osata; H. Umezawa. *J. Antibiot.*, 1953, **6**, 182
- [10] J.A Upcroft; R.W Campbell; K. Benakli; P. Upcroft; P. Vanelle *Antimicrob. Agents Chemother.* 1999, **43**, 73–76.
- [11] G.E Adams. *Radiat. Res.* 1992, **132**, 129–139.
- [12] G.E Adams; I.J Stratford. *Biochem Pharmacol.*1986, **35**, 71–76.
- [13] J.C. Gillis, L.R. Wiseman. *Drugs.* 1996, **51**, 621.
- [14] J. Dupouy-Camet, *Parassitologia.* 2004, **46**, 81-84.
- [15] S. Bollo; L.J. Núñez-Vergara; M. Bontá; G. Chauviere; J. Périé; J.A. Squella; J. *Electroanal. Chem.* 2011, **511**, 46-54.
- [16] Van J. Hu; L. R. McDougald. *Avian Dis*, 2003, 47, 489-492.
- [17] J. C. Gillis; L. R. Wiseman. *Drugs*, 1996, **51**,(4), 621-628.
- [18] G. Reysset. *Anaerobe*, 1996, (2), 59-69.
- [19] Commission Regulation (EC) No. 1798/95 (1995). Amending Annex IV to Council Regulation (EEC) No 2377/90 laying down a Community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. *Official Journal*, L174, 20-21

- [20] N. Galván-Tejada; S. Bernés; S.E. Castillo-Blum; H. Nöth; R. Vicente; N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem.* 2002, **91**, 339–348.
- [21] N. Galván-Tejada. Nuevos compuestos de coordinación del metronidazol y el 2-metil-4(5)-nitroimidazol con sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II). Tesis de licenciatura. FQ-UNAM, 2001.
- [22] S. Betanzos-Lara; I. Gracia-Mora; P. Granada-Macías; M. Flores-Álamo; N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta.* 2013, **397**, 94–100.
- [23] I. Alfaro; H. López; E. Mijango; A. M. Duarte; G. Rodríguez; M. I. Bernal; R. Contreras; A. Flores; N. Barba. *Polyhedron*, 2014, **67**, 373.
- [24] R. Castro, 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. FQ-UNAM, 2014.
- [25] P. García-Holley; N. Ortiz-Pastrana; R. A. Toscano; M. Flores-Álamo; N. Barba-Behrens. *Polyhedron.*, 2016, **104**, 127–137.
- [26] N. Ortiz-Pastrana, Compuestos de coordinación de ronidazol con Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II). Caracterización estructural y espectroscópica. Tesis de maestría. FQ-UNAM, 2015

3. Objetivos

3. Objetivos

Objetivo General

- ✓ Sintetizar nuevos compuestos de coordinación a partir del ligante 1,2-dimetil-5 nitroimidazol con los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Objetivos Particulares

- ✓ Establecer las condiciones óptimas de reacción en la síntesis de los compuestos de coordinación, haciendo referencia a la proporción estequiometría y el tiempo de reacción.
- ✓ Caracterizar los compuestos obtenidos empleando diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como son:
 - Análisis elemental.
 - Momento magnético efectivo (μ_{eff}).
 - Espectroscopía infrarroja (IR).
 - Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (reflectancia difusa en estado sólido).
 - Difracción de rayos X en monocristal cuando sea posible.
- ✓ Analizar los sitios y el modo de coordinación del 1,2-dimetil-5-nitroimidazol hacia el centro metálico, así mismo la geometría que presentan dichos compuestos.
- ✓ Estudiar las interacciones (inter e intramoleculares) que estabilizan los compuestos de coordinación así como los arreglos supramoleculares.

4. Desarrollo Experimental

4. Desarrollo Experimental

Reactivos

El ligante, 1,2-dimetil-5-nitroimidazol con grado analítico fue obtenido de *Sigma Aldrich*. Las sales metálicas utilizadas fueron $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , CoBr_2 , $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, marca *J. T Baker* con grado analítico.

Para la síntesis de los compuestos de coordinación se utilizó como disolvente etanol de la marca *Merck* con grado analítico.

Tanto los reactivos como el disolvente fueron empleados sin previa purificación.

Instrumentación

Los espectros de infrarrojo se determinaron en la región de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ en un espectrofotómetro *Perkin Elmer Spectrum 400*, por reflectancia total atenuada, a una temperatura de 298 K.

Los análisis elementales se realizaron en un analizador elemental *Perkin Elmer Precisely Serie II CN/O 2400*, empleando un estándar de cistina.

Los datos para difracción de rayos X de monocristal se colectaron en un difractómetro *Oxford Diffraction Gemini A* con un detector de área CDD y como fuente de radiación Mo- Ka ($\lambda = 0.7103\text{ \AA}$) a 298 K.

Los equipos mencionados se encuentran en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM

Los espectros electrónicos de los compuestos obtenidos se realizaron empleando la técnica de reflectancia difusa en estado sólido, en un espectrofotómetro *Cary-5E Varian* a 298 K en un intervalo de 5000-40000 cm^{-1} .

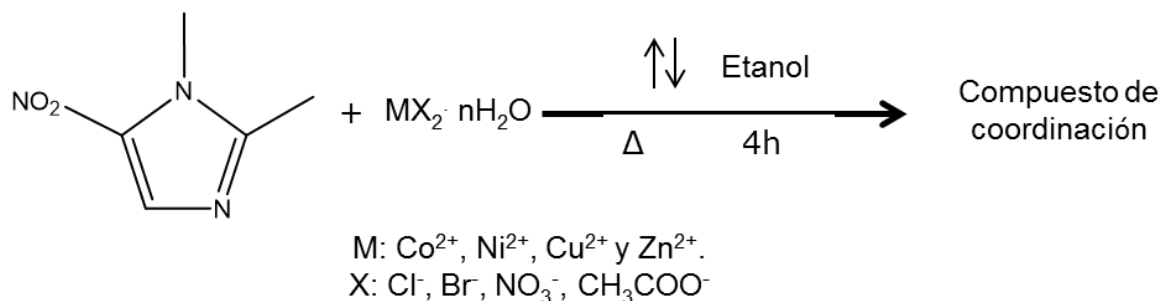
Las medidas de susceptibilidad magnética se determinaron en una balanza *Johnson Matthey MSB* modelo MK II 13094-3002 a temperatura ambiente empleando el método de Gouy.

Dichos equipos se encuentran en el laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado, en la Facultad de Química.

Síntesis de los compuestos de coordinación

Método general de síntesis

En el siguiente esquema general se muestra la síntesis de los compuestos de coordinación presentados en este trabajo. Se llevaron a cabo series de reacciones en distintas condiciones, modificando las relaciones estequiométricas metal: ligante (M:L), teniendo el ligante en exceso (relación 1:4) y el metal en exceso (relación 2:1)



Los compuestos $[\text{Cu}(\text{dmz})(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$ fueron obtenidos en una relación 1:2 (ligante: metal). Los compuestos $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$ se obtuvieron a partir de la relación estequiométrica 1:4 (metal: ligante).

Empleando una mezcla de acetona/acetato de etilo fue posible obtener cristales adecuados para realizar el análisis mediante difracción de rayos X en monocristal.

El procedimiento de cristalización fue el siguiente:

Utilizando un vial de 30 mL, se toma una muestra de ligante (aproximadamente 0.5 mg) y se disuelve en 4 mL de acetona, después se agrega lentamente por las paredes del vial 20 mL de acetato de etilo. Posteriormente se cierra el tubo herméticamente y se deja en reposo durante 4 días, donde se observa la formación de cristales con una coloración amarilla clara.

Procedimiento de síntesis para los compuestos de coordinación

Los compuestos anteriormente mencionados son estables al aire y en condiciones normales de temperatura y humedad. El procedimiento de síntesis para la obtención de los compuestos de coordinación se describe a continuación.

Síntesis de compuestos de cobalto(II)

[Co(dmz)₂Cl₂] (1) Se disolvieron 0.1689 g (0.8 mmol) de CoCl₂·6H₂O en 15 mL de etanol caliente, por separado 0.4014 g (2.84mmol) de dimetridazol se colocaron en 15 mL de etanol caliente. Una vez disueltos, se mezclaron ambas disoluciones y se dejó la reacción a reflujo por 4 horas. Al término del tiempo de reacción se obtuvo un precipitado de color azul, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Rendimiento 60.20%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 29.19/29.45, H%: 3.43/ 2.99, N%: 20.44/20.34. Utilizando una mezcla de acetona/acetato de etilo se obtuvieron cristales de color azul rey adecuados para difracción de rayos X en monocristal.

[Co(dmz)₂Br₂] (2) Se disolvieron 0.1560 g (0.71 mmol) de CoBr₂ en 15 mL de etanol caliente, a esta se agregó la solución de 0.4034 g (2.86 mmol) de dimetridazol en 15 mL de etanol caliente. La reacción se dejó a reflujo por 4 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado de color azul cielo, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Rendimiento 43.67%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 24.05/24.37, H%: 2.82/ 2.30, N%: 16.84/16.74

Síntesis de compuestos de níquel(II)

[Ni(dmz)₄Cl₂]·5H₂O (3) Se pesaron 0.4011 g (2.84 mmol) de dimetridazol y se colocaron en 15 mL de etanol caliente, a parte se pesaron 0.1702 g (0.72 mmol) de NiCl₂·6H₂O y se disolvieron en 15 mL de etanol caliente. Ambas soluciones fueron mezcladas y la reacción se dejó a reflujo durante 4 horas. Al finalizar el tiempo de reflujo se observa la formación de un precipitado verde, el cual se filtra al vacío y es lavado con etanol frío. Rendimiento 44.87%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 29.94/29.52, H%: 5.01/ 2.91, N%: 20.95/20.45.

[Ni(dmz)₂Br₂]·3.5H₂O (4) Se disolvieron 0.4014 g (2.84 mmol) de dimetridazol en 15 mL de etanol caliente, a dicha disolución se le agregaron directamente y bajo agitación constante 0.1937 g (0.71 mmol) de NiBr₂·3H₂O. La reacción se calentó a reflujo por 4 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado color azul cielo, el cual fue filtrado al vacío y es lavado con etanol frío. Rendimiento 36.83%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 29.19/29.45, H%: 3.43/ 2.99, N%: 20.44/20.34

Síntesis de compuestos de cobre(II)

[Cu(dmz)₂Cl₂] (5) Se disolvieron 0.1079 g (0.8 mmol) de CuCl₂·H₂O en 15 mL de etanol caliente, por separado 0.4014 g (2.84mmol) de dimetridazol se colocaron en 15 mL de etanol caliente. Una vez disueltos, se mezclaron ambas disoluciones y se dejó la reacción a reflujo por 4 horas. Al término del tiempo de reacción se obtuvo un precipitado de color verde pasto, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Rendimiento 56.77%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 28.92/28.82, H%: 3.08/ 3.38, N%: 19.68/20.16.

A partir de una mezcla acetona/etanol se obtuvieron cristales en forma de aguja y color verde pasto adecuados para difracción de rayos X.

[Cu(dmz)₂Br₂] (6) Se pesaron 0.4022 g (2.85 mmol) de dimetridazol y se colocaron en 15 mL de etanol caliente, a parte se pesaron 1.2832 g (5.74 mmol) de CuBr₂ y se disolvieron en 15 mL de etanol caliente. Ambas soluciones se mezclaron y la reacción se dejó a reflujo en un lapso de 4 horas. Al finalizar el tiempo de reflujo se obtuvo un precipitado café-rojizo, el cual se filtra al vacío y es lavado con etanol frío. Rendimiento 62.43%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 24.05/23.75, H%: 2.42/2.79, N%: 16.55/16.62.

[Cu(dmz)(NO₃)₂](EtOH)₂·2.5H₂O (7) Se disolvieron 1.321 g (0.8 mmol) de Cu(NO₃)₂·3H₂O en 15 mL de etanol caliente, por separado 0.4014 g (2.84mmol) de dimetridazol se colocaron en 15 mL de etanol caliente. Una vez disueltos, se mezclaron ambas disoluciones y se dejó la reacción a reflujo por 4 horas.

Al término del tiempo de reacción se obtuvo un precipitado de color azul, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Rendimiento 60.20%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 27.04/27.70, H%: 2.82/ 5.14, N%: 18.46/18.46.

Utilizando una mezcla de acetona/acetato de etilo fue posible aislar cristales adecuados de color azul cielo para analizar su comportamiento por la técnica de difracción de rayos X de monocristal

[Cu₂(dmz)₂μ(AcO)₂]₂ (8) Se pesaron 0.4072 g (2.88 mmol) de dimetridazol y se colocaron en 15 mL de etanol caliente, a esta disolución se le agregaron directamente y bajo agitación constante 0.1414 g (0.71 mmol) de Cu(CH₃COO)₂·H₂O. La reacción se llevó a reflujo donde permaneció 4 horas, terminado el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado color verde esmeralda, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Rendimiento 21.92%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 33.64/33.49, H%: 3.38/ 4.06, N%: 13.27/13.02.

Síntesis del compuesto de zinc(II)

[Zn(dmz)₂Cl₂] (9) Se pesaron 0.4014 g (2.84 mmol) de dimetridazol y se colocaron en 15 mL de etanol caliente, a parte se pesaron 0.1079 g (0.70 mmol) de ZnCl₂ y se disolvieron en 15 mL de etanol caliente. Ambas soluciones fueron mezcladas y la reacción se dejó a reflujo durante 4 horas. Al concluir el tiempo de reacción, se observa la formación de un precipitado blanco, el cual se filtra al vacío y se lava con etanol frío. Rendimiento 60.20%. Análisis elemental (exp/calc): C%: 28.47/28.69, H%: 2.83/ 3.37, N%: 19.57/20.07.

5. Resultados

5. Resultados y Discusión

5.1 Caracterización del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

En esta parte del trabajo se mencionan las características físicas y químicas del ligante así como la caracterización realizada por análisis elemental, espectroscopia electrónica, espectroscopia de infrarrojo y rayos X.

Propiedades del ligante

El 1,2-dimetil-5-nitroimidazol o también conocido como dimetridazol, es un polvo blanco con formula mínima de $C_5H_7N_3O_2$, peso molecular de 141.13 g/mol y punto de fusión de 181-182°C; es insoluble en agua y muy soluble en acetona y etanol.

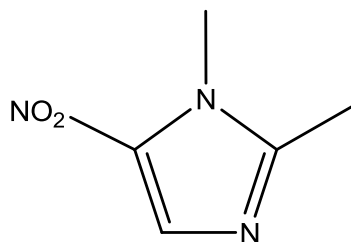


Figura 5.1 Representación del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol (dmz)

La caracterización por medio de análisis elemental para el ligante se muestra en la tabla 5.2, el cual corresponde a la fórmula mínima que presenta el ligante.

Tabla 5.2 Análisis elemental del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Compuesto	Dimetridazol ($C_5H_7N_3O_2$)		
Elementos	%C	%H	%N
Teórico	42.53	5.00	29.78
Experimental	42.78	4.98	29.52

Espectro de infrarrojo para 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

En la figura 5.3 se muestra el espectro de infrarrojo del 1,2-dimetil-5-nitroimidazol en donde se asignan las principales bandas de las vibraciones presentes en el ligante [1], las cuales se encuentran en la tabla 5.3.

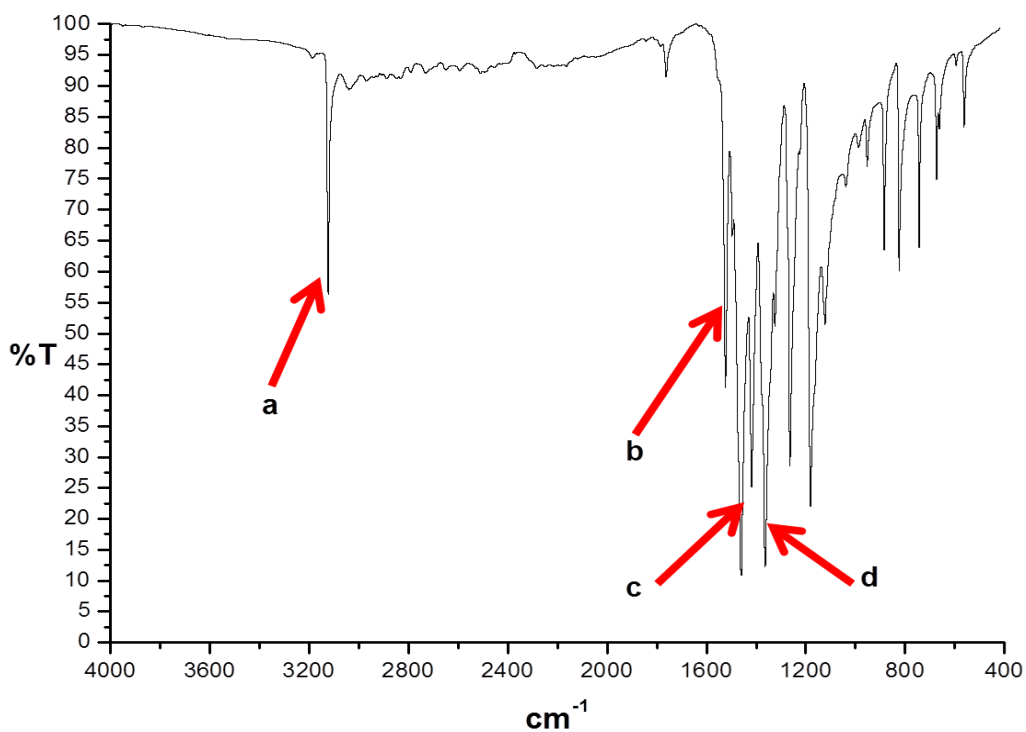


Figura 5.3 Espectro de infrarrojo del ligante (dmz)

Tabla 5.3 Principales bandas de vibración del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Vibración	Numero de onda (cm ⁻¹)	Posición
ν (C-H)	3122	a
ν_s (C=N)	1523	b
ν_{as} (NO ₂)	1460	c
ν_s (NO ₂)	1368	d

En el espectro de IR para el ligante, se observa una banda fina e intensa que corresponde a la vibración ν (C-H) en 3122 cm⁻¹, la banda asignada en 1523 cm⁻¹ es de la vibración ν (C=N) del anillo imidazólico, y las dos bandas intensas localizadas en 1460 cm⁻¹ y 1368 cm⁻¹, se deben a las vibraciones simétrica y asimétrica para el grupo nitro: ν_{as} (NO₂) y ν_s (NO₂), respectivamente.

El espectro electrónico del ligante se muestra en la figura 5.4, en donde la banda asignada en 26103 cm⁻¹, corresponde a las transiciones permitidas de $\pi^* \leftarrow \pi$.

Figura 5.4 Espectro electrónico del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Estructura de rayos X del ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

La estructura de rayos X para el ligante fue reportada por Hendrik L. De Bondt *et. Al* en 1991 [2]. Sin embargo, empleando una mezcla de acetona/acetato de etilo se obtuvieron cristales adecuados para la determinación de la estructura mediante rayos X con una mejor resolución, los datos cristalográficos se reportan en el anexo I (Figura 5.5).

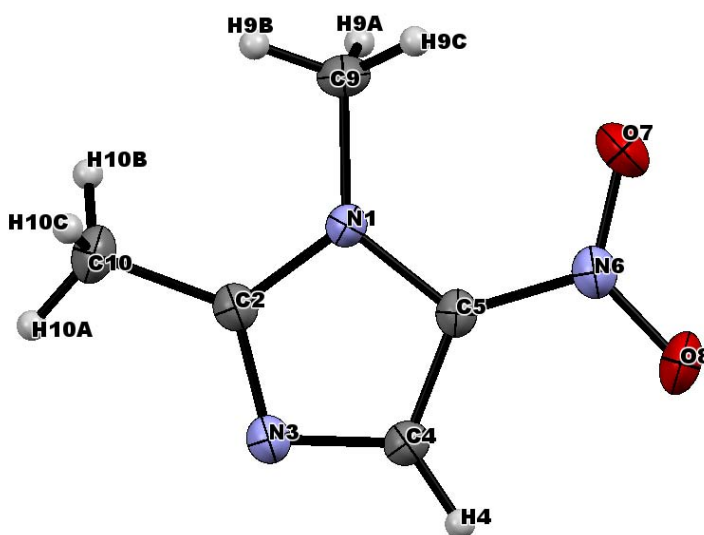


Figura 5.5 Diagrama ORTEP para 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Las distancias más relevantes para el ligante se muestran en la tabla 5.5, de acuerdo a lo reportado por Chang, se muestran los valores de las distancias para los siguientes enlaces C=C 1.33 Å, C=N 1.38 Å, N=O 1.22 Å, C-C 1.54 Å, C-N 1.43 Å y N-O, 1.36 Å [3].

Al comparar las distancias que presenta el ligante con las de la literatura, se muestra que el enlace C(2)-C(10) corresponde a un enlace sencillo; los átomos que forman parte del anillo imidazólico presentan carácter de doble enlace, y para

los átomos de oxígeno del grupo nitro corresponden a valores de un doble enlace debido al efecto de resonancia.

Tabla 5.5 Distancias más importantes para el 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Enlace	Distancia (Å)
N(1)-C(2)	1.353(2)
N(1)-C(5)	1.381(2)
C(2)-N(3)	1.335(2)
C(5)-C(4)	1.364(3)
N(3)-C(4)	1.354(3)
C(2)-C(10)	1.484(3)
N(1)-C(9)	1.464(2)
N(6)-C(5)	1.412(3)
N(6)-O(7)	1.229(2)
N(6)-O(8)	1.229(2)

En la tabla 5.6 se muestran los ángulos del anillo imidazólico para el ligante, en donde los átomos N(3)-C(2)-N(1) forman un ángulo de 112.2° y se debe al enlace N(2)-C(3) que tiene un sustituyente metilo y por impedimento estérico provoca que el anillo se encuentre más abierto.

Tabla 5.6 Ángulos que presenta el 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Ángulo	Grados (°)
N(3)-C(2)-N(1)	112.19(18)
C(2)-N(1)-C(5)	105.10(16)
C(4)-C(5)-N(1)	107.49(18)
N(3)-C(4)-C(5)	109.48(16)
C(2)-N(3)-C(4)	105.74(16)

El análisis descrito para el 1,2-dimetil-5-nitroimidazol presenta características similares para los derivados nitroimidazólicos 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz) y el metronidazol 1(β hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol (emni) (ver figura 5.7).

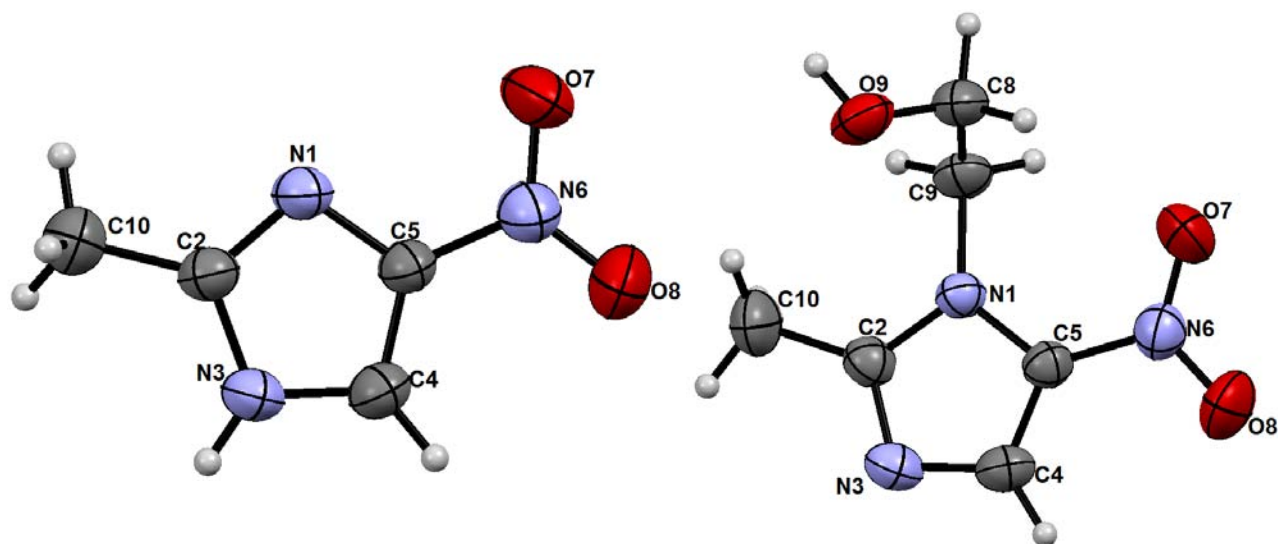


Figura 5.7 Diagrama ORTEP para 2-metil-5-nitroimidazol (izquierda) y 1(β hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol (derecha)

Las distancias de enlace relacionadas al anillo aromático se colocan en la tabla 2.27. Los ligantes dmz y emni, presentan valores semejantes al estar sustituidos en las mismas posiciones, excepto en el átomo N(1) del imidazol donde se encuentra un grupo metilo (1,2 dimetil-5-nitroimidazol) o un hidroxietilo (metronidazol), con una distancia de enlace N(1)-C(9) de 1.464Å y 1.473Å respectivamente. En el metronidazol se encuentra un átomo de oxígeno en la cadena alquílica y por impedimento estérico presenta una mayor distancia, en comparación al 1-metil-5-nitroimidazol, donde los átomos de nitrógeno ubicados en las posiciones 1 y 3 del anillo imidazólico puede sustituirse un hidrógeno debido a que es un tautómero (ver tabla 5.7).

Tabla 5.7 Distancias de enlace relacionados al anillo imidazólico para los ligantes: dmz, emni y 2m5nHiz

dmz		emni		2m5nHiz	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
C(2)-N(1)	1.353	C(2)-N(1)	1.353	C(2)-N(1)	1.319
C(2)-N(3)	1.335	C(2)-N(3)	1.334	C(2)-N(3)	1.367
C(4)-N(3)	1.354	C(4)-N(3)	1.355	C(4)-N(3)	1.352
C(4)-C(5)	1.364	C(4)-C(5)	1.359	C(4)-C(5)	1.352
C(5)-N(1)	1.381	C(5)-N(1)	1.382	C(5)-N(1)	1.366

Las distancias para los átomos C(2)-C(10) se encuentra un sustituyente metilo en las 3 moléculas, donde se observan valores semejantes (Tabla 5.8).

Tabla 5.8 Distancias de enlace entre los átomos C(2)-C(10) del anillo imidazólico para dmz, emni y 2m5nHiz

Molécula	Enlace	Distancia (Å)
Ligante (dmz)	C(2)-C(10)	1.484
emni	C(2)-C(10)	1.484
2m5nHiz	C(2)-C(10)	1.481

En la tabla 5.9 se colocan las distancias relacionados a los átomos del grupo nitro y presentan valores cercanos a doble enlace, esto es por el efecto de resonancia, además por interacciones intermoleculares tipo puente de hidrogeno entre los átomos de oxigeno con sustituyentes de moléculas vecinas, las cuales se describen a continuación.

Tabla 5.9 Distancias de enlace entre los átomos del grupo nitro para dmz, emni y 2m5nHiz

dmz		emni		2m5nHiz	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
N(6)-O(7)	1.229	N(6)-O(7)	1.218	N(6)-O(7)	1.226
N(6)-O(8)	1.229	N(6)-O(8)	1.225	N(6)-O(8)	1.223

En el metronidazol las interacciones por puente de hidrógeno se dan entre los átomos N(3) y el OH con una distancia de 1.73 Å y se trata de una interacción fuerte al formar un ángulo de 173°. Las moléculas de metronidazol forman cadenas a lo largo del eje c.

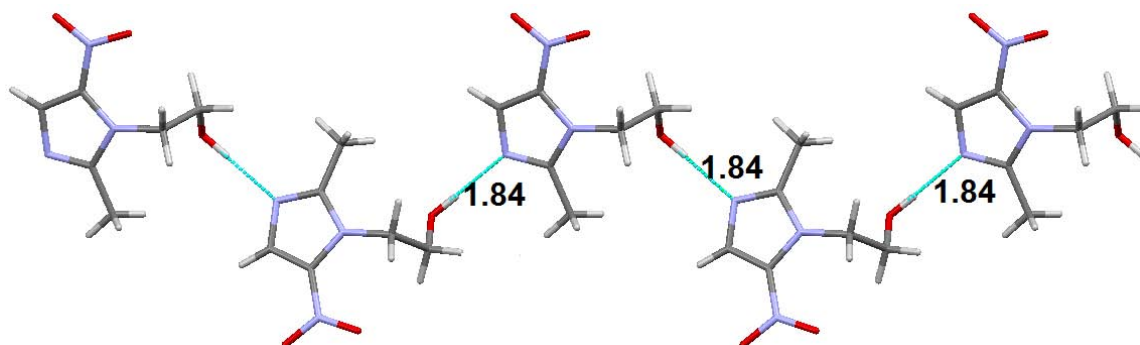


Figura 5.10 Arreglo en forma de cadenas a lo largo del eje

También se dan interacciones intercadenas a lo largo del eje b que involucran los átomos O(6)-H(9B) con una distancia de 2.55 Å.

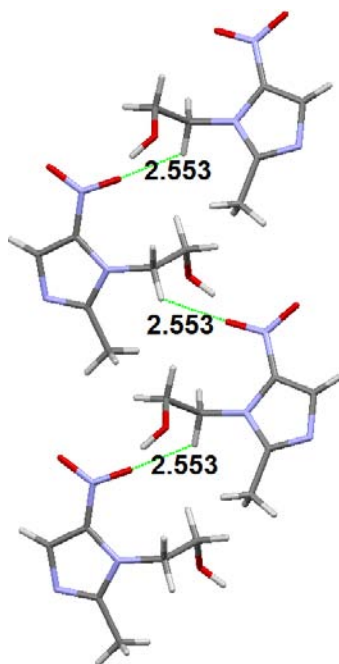


Figura 5.11 Arreglo en forma de cadenas a lo largo del eje b

En la molécula 2m5nHiz están presentes dos interacciones por puente de hidrógeno de distinta naturaleza y se colocan en la tabla 5.11.

Tabla 5.11 Puentes de hidrógeno para 2m5nHiz

Átomos	Distancia (Å)	Angulo (°)	Fuerza de enlace
O(1)-H...C(5)	2.535	154.04	Débil
O(2)-H...N(1)	2.683	132.73	Débil

Debido a estas interacciones, la moléculas presenta un arreglo supramolecular en forma de zig-zag sobre el eje b (Figura 5.12) además tiene un arreglo en 3D.

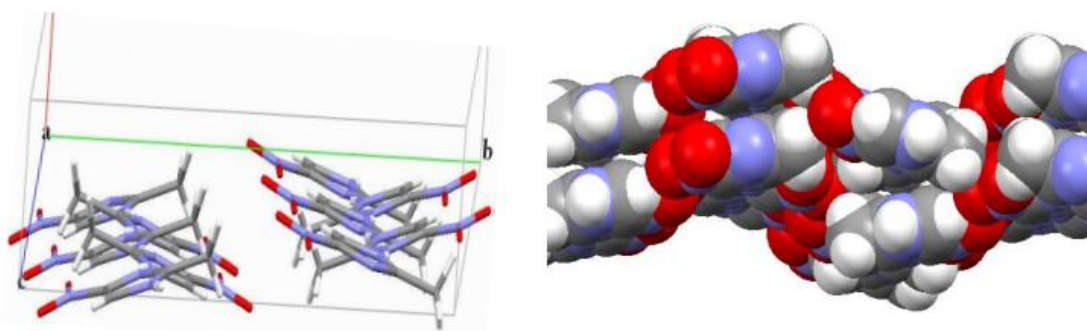


Figura 5.12 Arreglo tipo zig-zag sobre el eje b

La molécula de 1,2-dimetil-5-nitroimidazol es plana y la estructura cristalina se estabiliza por puentes de hidrógeno entre el átomo O(7) del grupo nitro y el H(4) del imidazol a una distancia de 2.420 Å, se trata de una interacción fuerte por el ángulo que forma con los átomos C(4)-H(4)...O(7) y es de 170° (Figura 5.13).

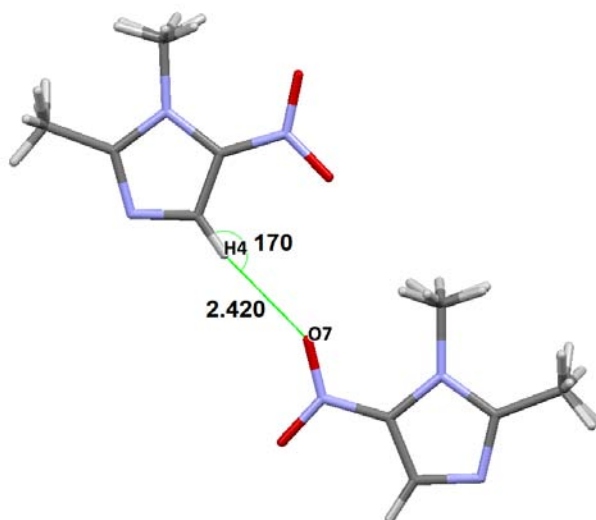
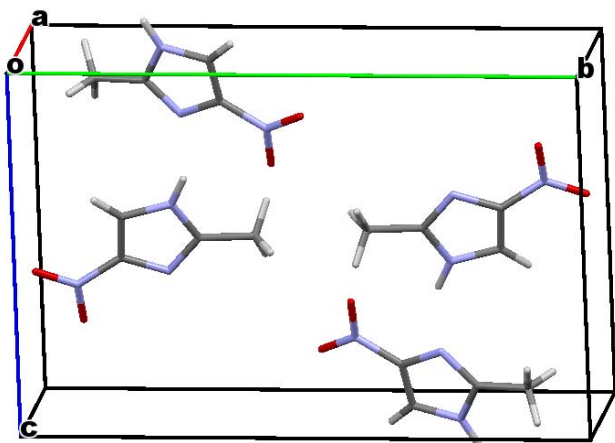


Figura 5.13 Puentes de hidrógeno presentes en el ligante

Debido al grado de desorden que presentan los sustituyentes metilo en la estructura de rayos X para el ligante, no es posible describir las demás interacciones intermoleculares.

Para los tres derivados nitroimidazólicos el número de moléculas es $Z=4$ en la celda unitaria, como se muestra en la figura 5.14.



2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz)

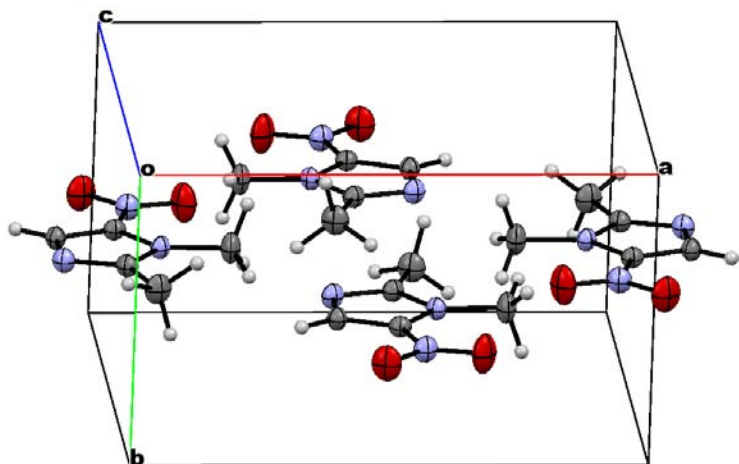
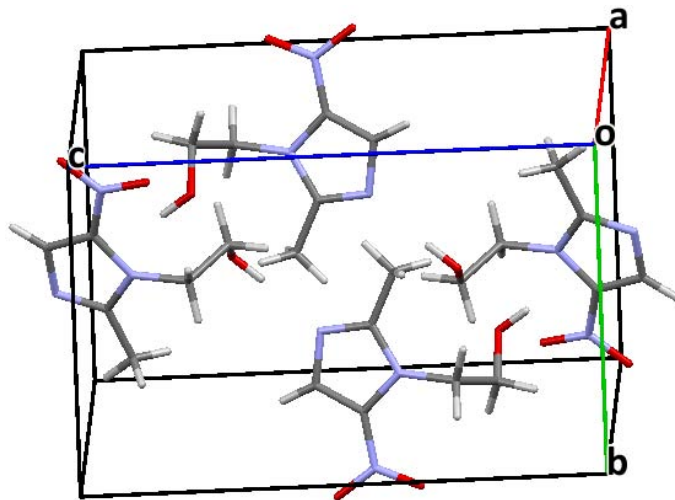
Sistema cristalino: Monoclínico

Grupo espacial: $P2_{1/n}$

1(β hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol (emni)

Sistema cristalino: Monoclínico

Grupo espacial: $P2_{1/c}$



1,2-dimetil-5-nitroimidazol (dmz)

Sistema cristalino: Ortorrómbico

Grupo espacial: $Pnma$

Figura 5.14 Celda unitaria para las moléculas 2m5nHiz, emni y dmz

En la figura 5.15 se observa para el 1,2-dimetil-5-nitroimidazol, la celda unitaria (Z), se encuentran 4 moléculas de ligante, formando láminas a lo largo del eje c, dando un arreglo planar en dos dimensiones (Figura 5.15).

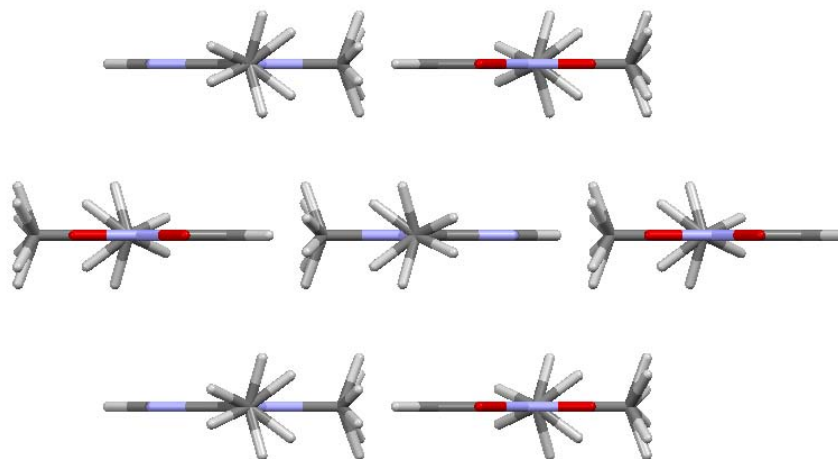


Figura 5.15 Arreglo bidimensional en forma de láminas para el 1,2-dimetil-5-nitroimidazol desde el eje b

De acuerdo al análisis realizado para las moléculas dmz, emni y 2m5nHiz se concluye que las distancias de enlace relacionadas al anillo imidazólico se verán modificadas por el tipo de sustituyente ubicado en el átomo N(1), en el caso del metronidazol que tiene un grupo hidroxietilo, presenta una distancia mayor por impedimento estérico, en comparación al dimetridazol que está un grupo metilo; también la ausencia de un sustituyente en el átomo de nitrógeno puede modificar estas distancias porque el ligante es un tautómero, esto sucede para la molécula 2m5nHiz.

Los grupos nitro para los tres derivados nitroimidazólicos, presentaron valores semejantes a un doble enlace por efecto de resonancia, además los átomos de oxígeno participan en interacciones por puente de hidrogeno con moléculas vecinas, los cuales permiten arreglos supramoleculares en dos y tres dimensiones.

5.2 Compuestos de cobalto (II)

El análisis elemental corrobora que las formulas mínimas propuestas corresponden a los valores experimentales obtenidos En la tabla 5.15 se enlistan los compuestos de coordinación obtenidos, en donde dos moléculas de ligante y dos átomos de cloro o bromo se coordinan a un centro metálico de cobalto(II)

Tabla 5.15 Análisis elementales de los compuestos de coordinación de cobalto(II)

<i>Compuesto</i>	<i>[Co(dmz)₂Cl₂]</i>			<i>[Co(dmz)₂Br₂]</i>		
<i>Elementos</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>
<i>Teórico</i>	29.45	2.99	20.34	24.37	2.30	16.74
<i>Experimental</i>	29.19	3.43	20.44	24.05	2.82	16.84

Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo proporciona información para determinar la forma en la que se coordina el ligante al centro metálico a través del desplazamiento en las bandas de vibración asociadas a los átomos que se coordinan al centro metálico.

Los compuestos $[Co(dmz)_2Cl_2]$ y $[Co(dmz)_2Br_2]$ muestran gran similitud en los espectros IR, por lo que se muestra sólo el espectro de $[Co(dmz)_2Cl_2]$ en la figura 5.16 , así mismo son señaladas las bandas que confirman la coordinación del ligante al centro metálico.

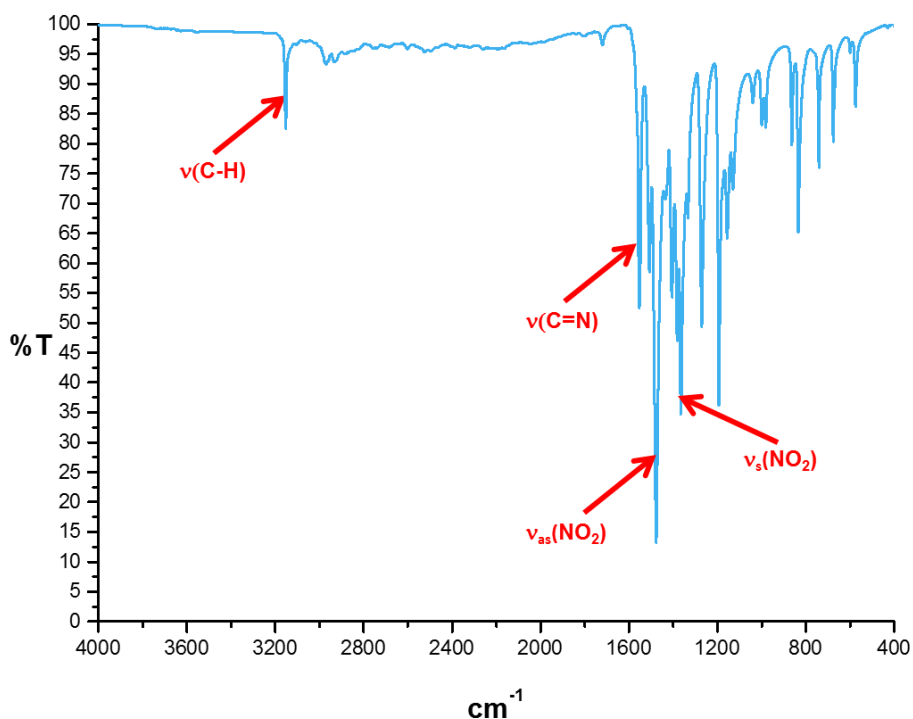


Figura 5.16 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Tabla 5.16 Principales bandas de vibración en los espectros de infrarrojo (cm^{-1}) para los compuestos de cobalto(II)

Vibración	$\nu(\text{C-H})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
dmz	3122	1523	1460	1363
$[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$	3152	1552	1477	1366
$[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$	3153	1553	1477	1367

En la tabla 5.16 se encuentran las vibraciones de los grupos principales que corresponde al ligante y los compuestos de coordinación sintetizados, donde se observa el desplazamiento a mayor energía de la vibración $\nu(\text{C=N})$ en 1552 cm^{-1} con respecto al ligante. Las vibraciones que pertenecen a $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ no cambian significativamente por lo que el grupo NO_2 no participa en el enlace de coordinación [1,4].

Espectro electrónico UV-Vis-NIR del compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ (1).

En el espectro electrónico en estado sólido es posible determinar la geometría que adoptan los centros metálicos en el compuesto de coordinación, a través de las transiciones electrónicas, las cuales ocurren en los orbitales d, así mismo se presentan las transferencias de carga metal-ligante.

Para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, el espectro electrónico (figura 5.17) se observan dos transiciones electrónicas que corresponden a $\nu_2 = 7342 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$) y $\nu_3 = 16580 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{P})$), las cuales son características para un compuesto de cobalto(II) que presenta geometría tetraédrica. También se asigna la banda que pertenece a la transferencia de carga en 26280 cm^{-1} .

Figura 5.17 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

La transición que corresponde a $\nu_1 (^4T_2(F) \leftarrow ^4A_2(F))$ no se observa debido a que se encuentra a baja energía, apareciendo en la región del infrarrojo medio, por lo que se encuentra fuera del intervalo en la que trabaja el aparato [5]. Sin embargo, es posible determinar esta transición empleando el método gráfico definido por A.B.P Lever [6]. El resultado obtenido para esta transición es de 4210 cm^{-1} , dicho valor corresponde al $10 Dq$, el cual hace referencia a la medida de desdoblamiento del campo cristalino (los cálculos realizados y la gráfica empleada son mostrados en Anexo III)

Por otra parte, B' es el parámetro de Racah, el cual está relacionado con las repulsiones interelectrónicas en el centro metálico.

El valor de B' para este compuesto es de 736 cm^{-1} , el cual es menor al valor del ion libre $B'= 971 \text{ cm}^{-1}$, donde indica la disminución de la repulsión interelectrónica, provocado por la expansión de la nube electrónica, lo que implica un mayor grado de covalencia presente en el compuesto [7].

Se determinó el momento magnético efectivo (μ_{ef}) y tiene un valor de 4.39 MB , el cual es esperado para un compuesto de cobalto(II) [8].

Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Para el compuesto de $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal empleando una mezcla de acetona/etanol como disolvente . Los datos cristalográficos se encuentran en el anexo II.

El compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ presenta una geometría tetraédrica (figura 5.18) , en donde el ligante se coordina de manera monodentada a través del nitrógeno imidazólico, así como los cloros completan la esfera de coordinación. En la tabla 5.18 se colocan las distancias y ángulos de mayor relevancia.

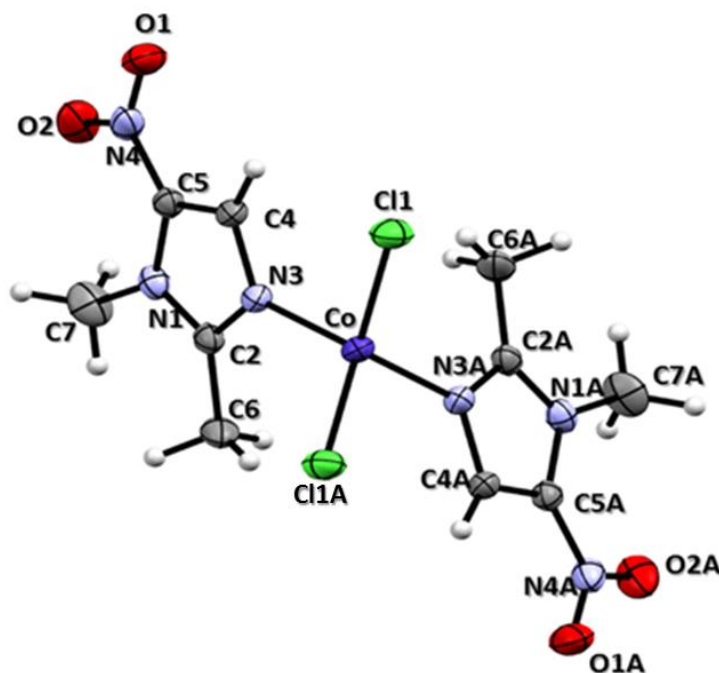


Figura 5.18 ORTEP del compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Tabla 5.18 Principales longitudes y ángulos de enlace para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Ángulo (°)
Co(1)- N(3)	2.0320(19)	N(3A)-Co(1)-N(3)	102.35(11)
Co(1)-N(3A)	2.0320(19)	N(3A)-Co(1)-Cl(1)	100.55(5)
Co(1)-Cl(1)	2.2337(6)	N(3)-Co(1)-Cl(1A)	100.55(5)
Co(1)-Cl(1A)	2.2337(6)	Cl(1)-Co(1)-Cl(1A)	111.16(4)

En la figura 5.19 se muestra la celda unitaria del compuesto estudiado, en donde ocho moléculas forman parte del empaquetamiento cristalino (Z).

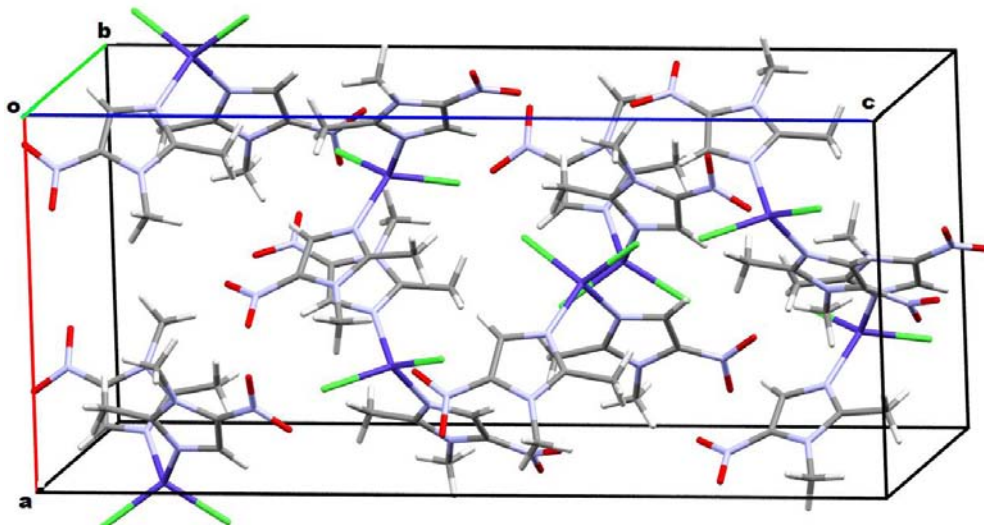


Figura 5.19 Celda unitaria para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Tabla 5.19 Parámetros de la celda cristalina para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	<i>I-42d</i>
Dimensiones de celda	$a=11.2954(3) \text{ \AA}$ $b=11.2954(3) \text{ \AA}$ $c=25.6345(14) \text{ \AA}$
Volumen	$3270.6(2) \text{ \AA}^3$
Índice final de todos los datos	$R = 0.0251, wR2 = 0.0555$

La geometría del centro metálico se encuentra ligeramente distorsionada como lo muestran los ángulos formados que van de 100.55° a 111.16° , en comparación a los 109.5° que presenta un tetraedro regular.

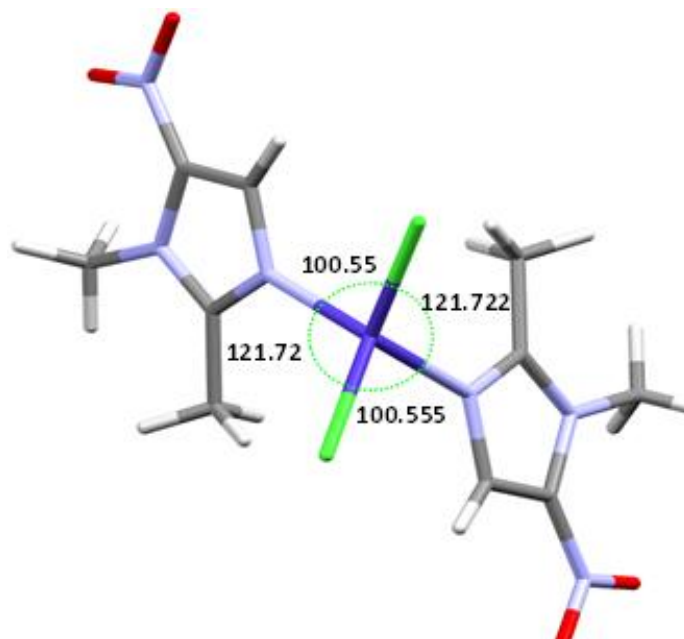


Figura 5.20 Ángulos relacionados al átomo de cobalto(II)

Las interacciones presentes en el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ influyen en los ángulos de enlace debido a puentes de hidrógeno intramoleculares entre los átomos de cloro y el hidrógeno del anillo imidazólico $\text{Cl}(1)\text{-Co}(1)\text{-Cl}(1\text{A})\cdots\text{H4}$, presentando un ángulo de 111.16° , así como los átomos $\text{N}(3\text{A})\text{-Co}(1)\text{-N}(3)$ forman un ángulo de 102.35° (figura 5.21).

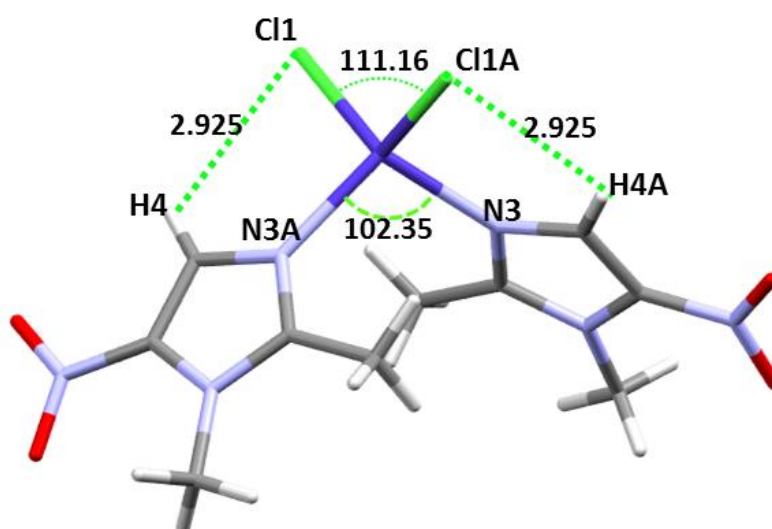


Figura 5.21 Enlaces de hidrógeno intramoleculares presentes en el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Una de las interacciones que estabilizan la celda cristalina del compuesto es mediante enlaces de hidrógeno intermoleculares, en donde cada cloro forma un puente bifurcado con los hidrógenos de ambos sustituyentes metilo de dos moléculas vecinas (ver figura 5.22 a). Por otro lado, el oxígeno del grupo nitro forma un puente de hidrógeno también bifurcado, con los hidrógenos de uno de los sustituyentes metilos (figura 5.22 b).

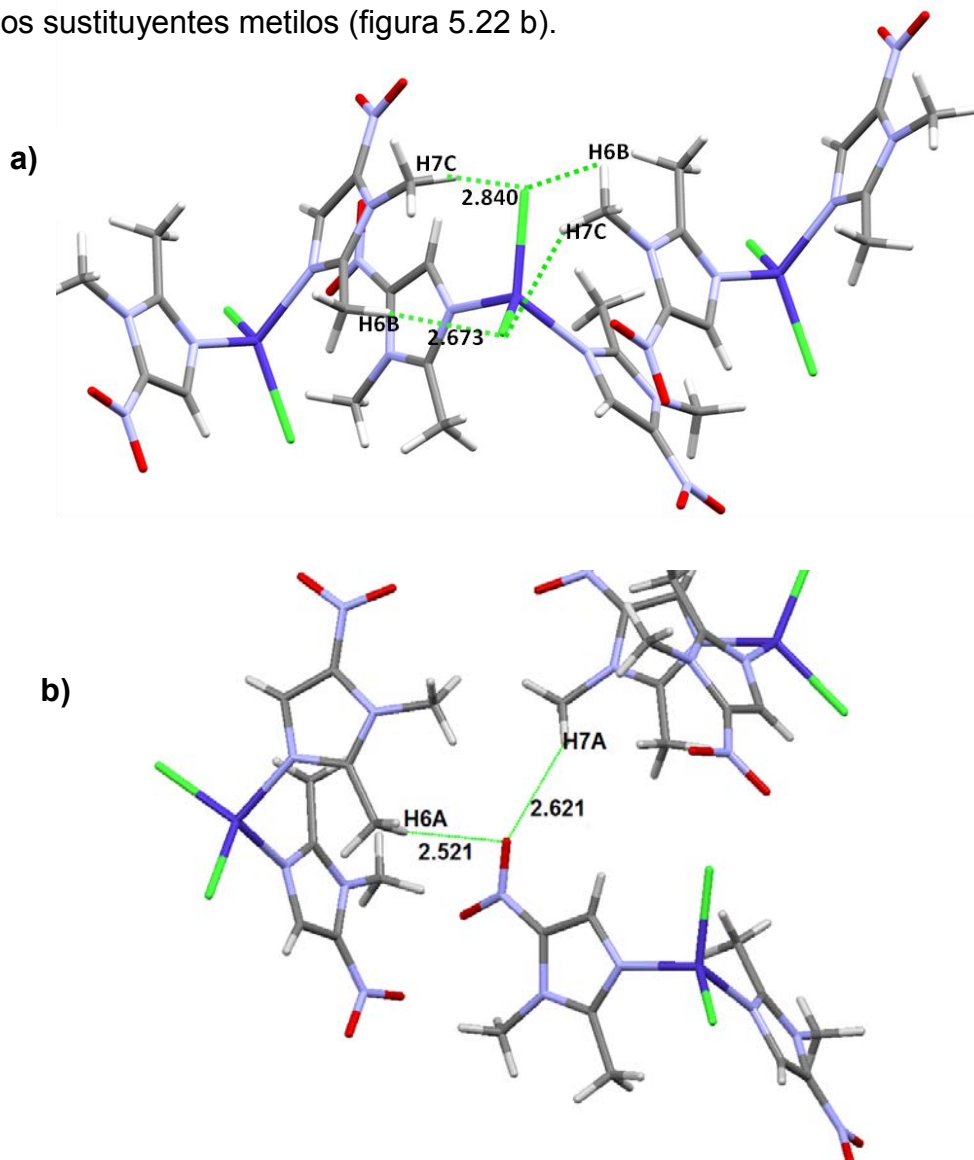


Figura 5.22 Puentes de hidrógeno intermoleculares bifurcados presentes para compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ a) cloruros, b) nitro

Los datos relacionados a los puentes de hidrógeno se muestran en la tabla 5.22

Tabla 5.22 Distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno presentes en el compuesto [Co(dmz)₂Cl₂]

<i>Átomos</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>Ángulo (°)</i>
C7-H7A...O1	2.62	135
C7-H7C...Cl1	2.84	140
C6-H6A...O1	2.52	153
C6-H6B...Cl1	2.07	139.6

Tabla 5.23 Escala de puentes de hidrógeno establecidas por Steiner

Tipo de interacción	Fuerte	Medio	Débil
H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
X...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
Ángulos de enlace (°)	170-180	>130	>90

En la tabla 5.23 se muestra la escala establecida por T. Steiner [9], que muestra los intervalos de las distancias y ángulos de enlace empleados en los puentes de hidrógeno, relacionados con la distancia (Å) y el ángulo (°) que presentan.

Al comparar las distancias y los ángulos de los puentes de hidrógeno que presenta el compuesto (tabla 5.22) con los valores establecidos por Steiner, se propone que son de interacciones de fuerza media, debido al intervalo de los ángulos que se encuentran.

Otra de las interacciones presentes es π -stacking en donde participan los oxígenos del grupo nitro que forma parte del ligante y la nube π del anillo imidazólico de una molécula vecina.

En la figura 5.23 se observa que la distancia de dicha interacción es de 3.492 Å y forma un ángulo de 138.46°, que de acuerdo a lo informado en la literatura se trata de una interacción débil, donde el intervalo referente a la distancia es de 3.2 a 4 Å y puede presentar un ángulo de 90° a 150° [10,11].

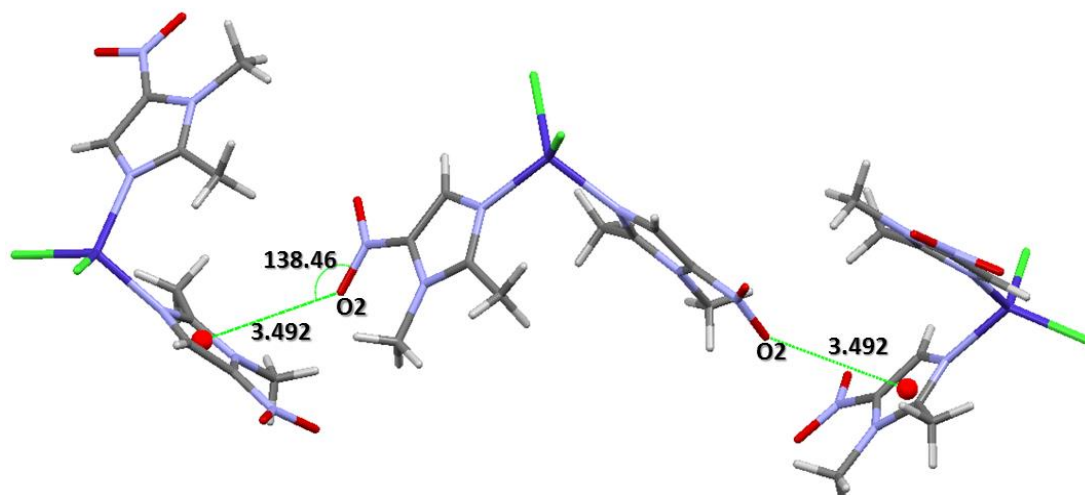


Figura 5.23 Interacción O \cdots π presente en el compuesto de cobalto(II)

Además se encuentra la interacción π - π entre los anillos aromáticos, presentando una distancia de 3.619 Å, por lo que se encuentra dentro del intervalo esperado (3.3-4.0 Å), además esta interacción se encuentra deslizada por 16.39° [12]. (ver figura 5.24).

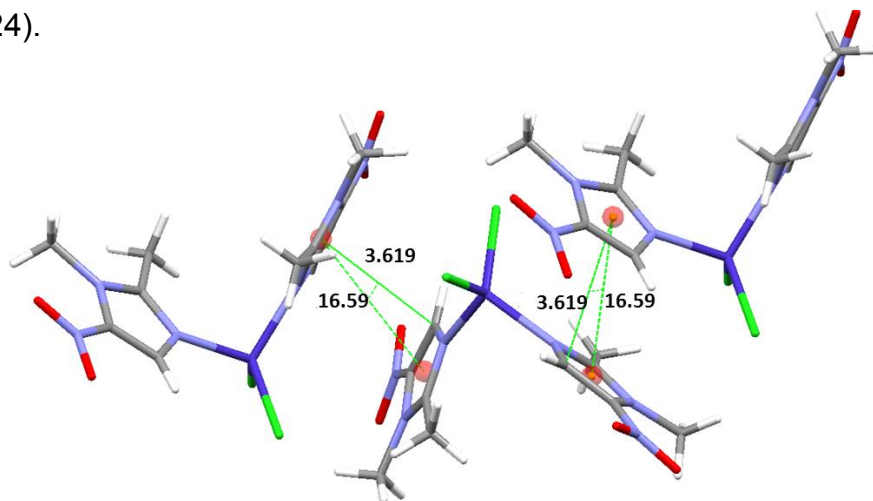


Figura 5.24 Apilamiento entre los anillos imidazólicos presentes en el compuesto [Co(dmz) $_2$ Cl $_2$]

En base a las interacciones intermoleculares discutidas, el compuesto presenta un arreglo supramolecular en 2D.

En la figura 5.25 se muestra que las moléculas se colocan alternadamente formando una cadena en un arreglo tipo zig-zag a través del eje a. Entre las cadenas formadas se ubican moléculas del mismo compuesto, las cuales se apilan entre sí dando como resultado la formación de canales que ayudan a estabilizar la red cristalina

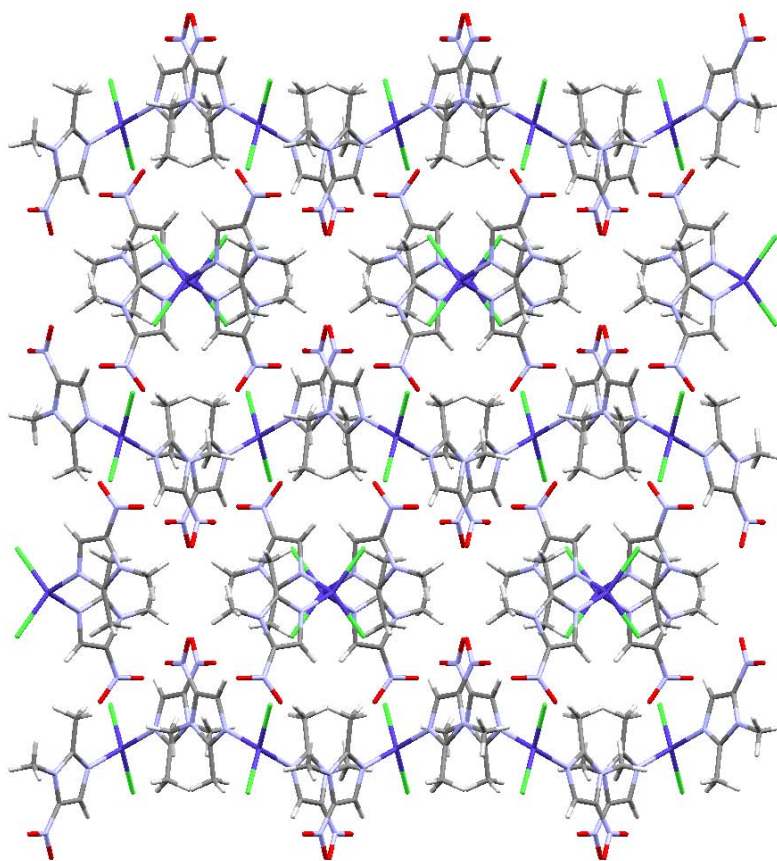


Tabla 5.25 Arreglo cristalino para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ sobre el eje a

Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Co(dmz)₂Br₂] (2).

El espectro electrónico para el compuesto [Co(dmz)₂Br₂] (2), se muestra en la figura 5.26, donde se aprecian dos bandas centradas en 6738 cm⁻¹ y 15653 cm⁻¹ que corresponden a las transiciones electrónicas ν_2 y ν_3 respectivamente, las cuales son características para un compuesto con geometría tetraédrica. La transición electrónica que corresponde a ν_1 fue posible calcularla empleando el mismo método utilizado para el compuesto (1), el valor obtenido fue de 4008 cm⁻¹(Anexo III). El momento magnético efectivo obtenido tiene un valor de 4.38 MB, el cual se encuentra dentro del intervalo para compuestos de cobalto(II) [8].

El valor de 10 Dq, corresponde a la energía de desdoblamiento de campo cristalino para compuestos tetraédricos de cobalto(II), dicho valor es menor al compuesto (1) ya que el cloro es un ligante más fuerte que el bromo [7].

El parámetro de Racah (B') es de 734 cm⁻¹, el cual es menor al valor del ión libre (B=971 cm⁻¹) indicando la disminución de las repulsiones electrónicas, dado el compuesto carácter covalente [7].

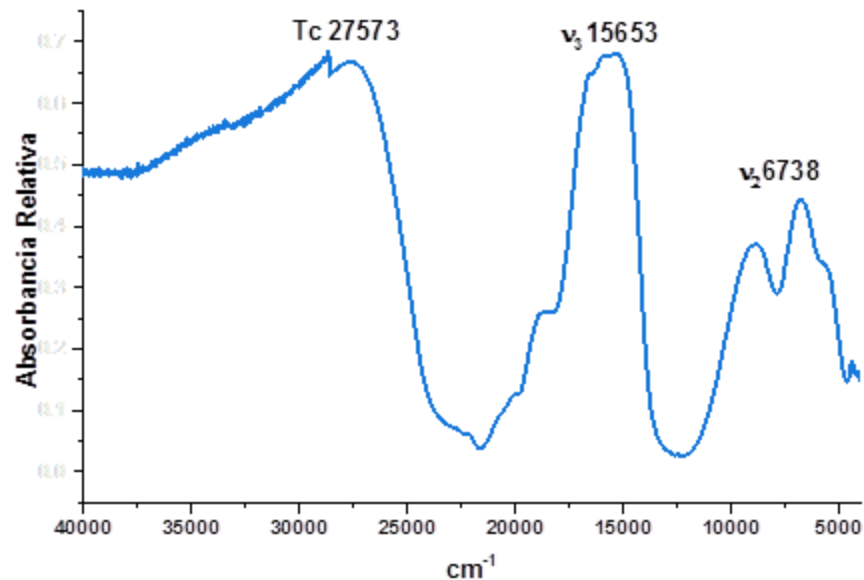


Figura 5.26 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$

Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$ (2).

La propuesta estructural se muestra en la figura 5.27, en donde el ligante se coordina de forma monodentada a través de N3 del anillo imidazólico y los átomos de bromo se coordinan al centro metálico de cobalto(II).

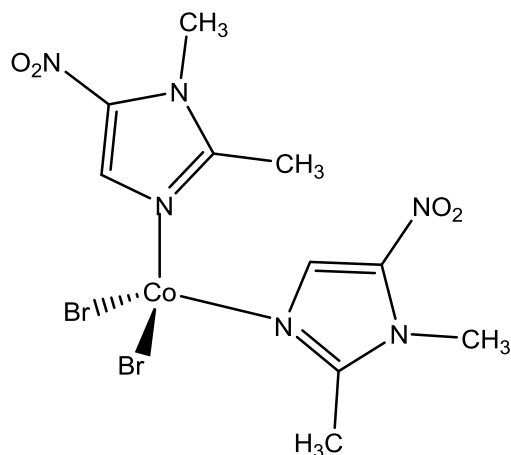


Figura 5.27 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$

5.3 Compuestos de níquel(II)

Análisis elemental

Se obtuvieron dos compuestos de coordinación con níquel(II), en la tabla 5.28 se muestra las fórmulas propuestas. El compuesto que se obtuvo a partir de la sal de cloruro de níquel(II) tiene cuatro moléculas de ligantes, mientras que el compuesto obtenido con bromuro de níquel(II) presenta dos moléculas de dimetridazol coordinadas al centro metálico.

Tabla 5.28 Análisis elementales de los compuestos de coordinación de níquel(II)

<i>Compuesto</i>	$[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			$[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$		
<i>Elementos</i>	%C	%H	%N	%C	%H	%N
<i>Teórico</i>	29.52	2.91	20.45	21.80	3.15	14.70
<i>Experimental</i>	29.94	5.01	20.95	21.30	3.75	14.90

Espectroscopía de infrarrojo

El estudio por espectroscopía de infrarrojo señala que el dimetridazol se encuentra coordinado por medio del átomo de nitrógeno(3) en el anillo imidazólico, por el desplazamiento observado en la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ a mayor energía con respecto al ligante (tabla 5.29).

A continuación en la figura 5.28 se muestra el espectro de IR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

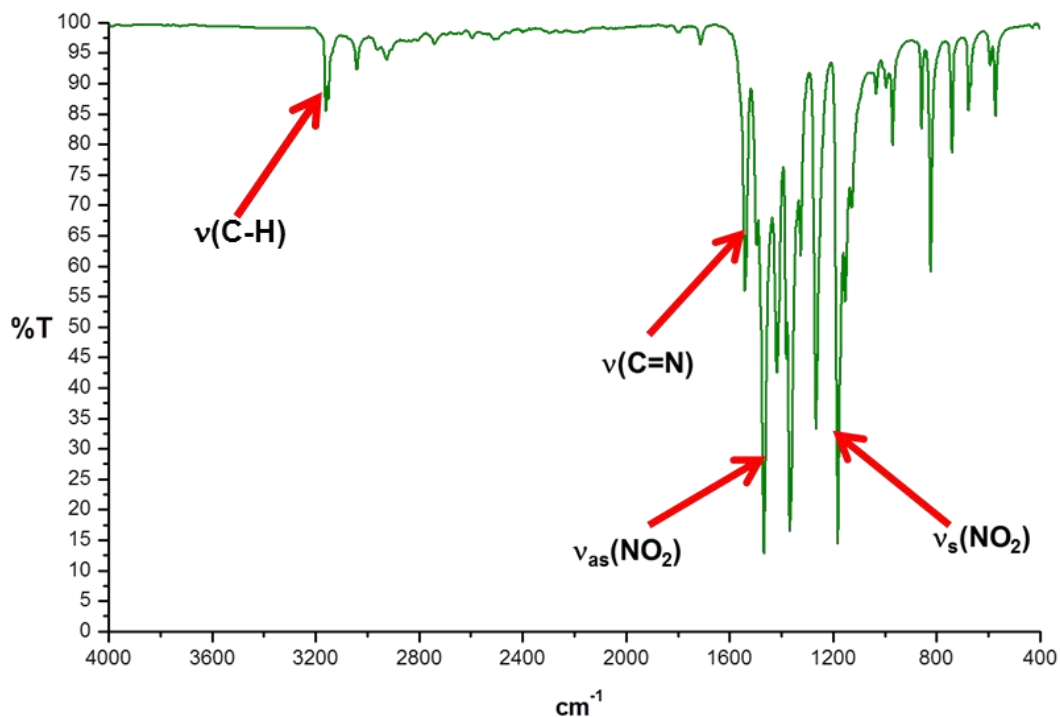


Figura 5.28 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5.29 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo (cm^{-1}) para los compuestos de níquel(II)

Vibración	$\nu(\text{C-H})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
dmz	3122	1523	1460	1363
$[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3152	1541	1469	1369
$[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	3156	1555	1478	1366

Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto

[Ni(dmz)₄Cl₂]₂·5H₂O (3)

En la figura 5.29 se muestra el espectro electrónico para el compuesto [Ni(dmz)₄Cl₂]₂·5H₂O, el cual es característico para compuestos de Ni(II) con geometría octaédrica [6].

En el espectro se aprecian dos bandas bien definidas que corresponden a las transiciones electrónicas $\nu_1 = 8292 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$) y $\nu_2 = 13750 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$). La tercera transición electrónica ν_3 (${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$) no se aprecia con claridad en el espectro electrónico, debido a que esta banda se encuentra superpuesta a la transferencia de carga, cuyo valor es 27560 cm^{-1} . Para obtener la transición ν_3 se determinó utilizando el método gráfico de A. B. P Lever [7], dando un resultado de 24286 cm^{-1} .

También se determinó el parámetro de Racah en $B' = 877 \text{ cm}^{-1}$, el cual es menor al ión libre (níquel(II) $B = 1041 \text{ cm}^{-1}$), por lo que el enlace del centro metálico y el nitrógeno imidazólico presenta un mayor carácter covalente, debido a la expansión de la nube electrónica. El valor de $10 Dq$ corresponde a la transición electrónica ν_1 , y corresponde a la energía de desdoblamiento de campo cristalino.

El momento magnético para este compuesto es de 3.4 MB, dicho valor se encuentra en el intervalo esperado para compuestos de níquel(II) [8].

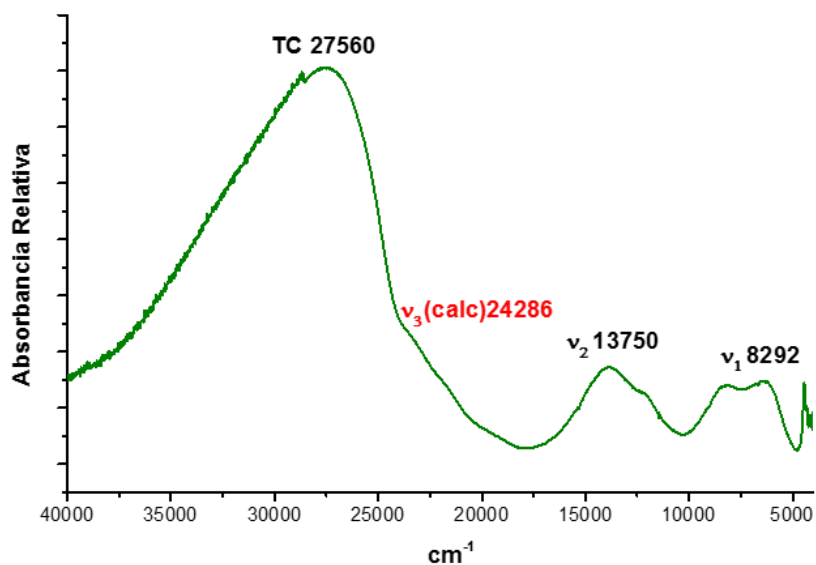


Figura 5.29 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)

El compuesto de coordinación obtenido presenta una geometría octaédrica con base al análisis del espectro electrónico UV-Vis-NIR. En la figura 5.30 se muestra la estructura propuesta para el compuesto de níquel(II)

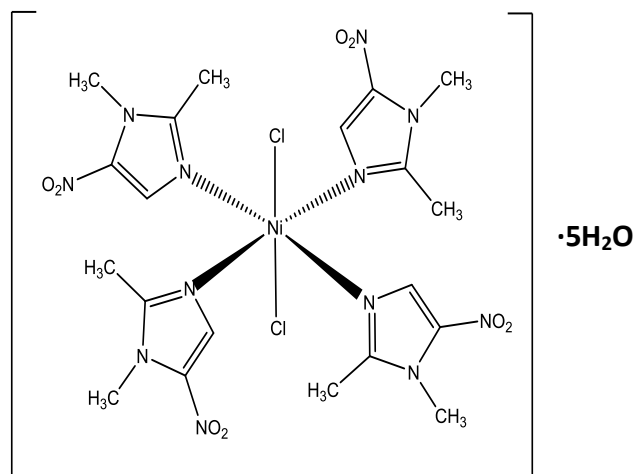


Figura 5.30 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR para el compuesto **[Ni(dmz)₂Br₂]₂·3.5H₂O (4)**

El espectro electrónico que corresponde al compuesto [Ni(dmz)₄Cl₂]₂·5H₂O se presenta en la figura 5.31, donde se observan dos transiciones, una banda compuesta en 8193 cm⁻¹ y una banda intensa en 17552 cm⁻¹, $\nu_2 = {}^3A_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$ y $\nu_3 = {}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$ respectivamente, que corresponde para una geometría tetraédrica y se observa una transferencia de carga en 27407 cm⁻¹.

La tercera banda esperada para $\nu_1 ({}^3T_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F))$, no se observa por encontrarse en la zona del infrarrojo.

Figura 5.31 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Ni(dmz)₂Br₂]₂·3.5H₂O

Este compuesto es paramagnético, al tener dos electrones desapareados y esto se confirma al obtener un momento magnético efectivo de 3.4 MB [8], dicho valor se encuentra en el intervalo para compuestos de níquel(II).

Propuesta estructural el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (4)

La caracterización llevada a cabo para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ se propone que presenta una geometría tetraédrica, en donde el dimetridazol actúa como un ligante monodentado. La estructura para este compuesto se muestra en la figura 5.32.

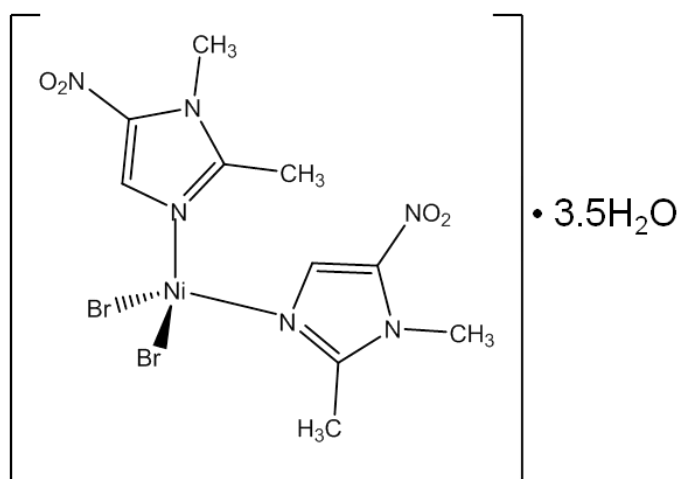


Figura 5.32 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

5.4 Compuestos de cobre(II)

Análisis elemental

Se sintetizaron cuatro compuestos de coordinación con cobre(II). En la tabla 5.32 se muestra el análisis elemental de los compuestos obtenidos, en donde se comparan los porcentajes calculados (calc) y experimentales (exp), los cuales están de acuerdo a las fórmulas mínimas propuestas.

Tabla 5.32 Análisis elementales de los compuestos de coordinación de cobre(II)

<i>Compuesto</i>	$[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$			$[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$		
<i>Elementos</i>	%C	%H	%N	%C	%H	%N
<i>Teórico</i>	28.82	3.38	20.16	23.75	2.79	16.62
<i>Experimental</i>	28.92	3.06	19.68	24.05	2.42	16.55
<i>Compuesto</i>	$[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$			$[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$		
<i>Elementos</i>	%C	%H	%N	%C	%H	%N
<i>Teórico</i>	27.70	5.14	18.46	33.49	4.06	13.02
<i>Experimental</i>	27.04	2.82	18.46	33.64	3.38	13.27

Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 5.33 se muestra el espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$, y en la tabla 5.32 se muestran las vibraciones que pertenecen al ligante y se comparan con los compuestos de coordinación obtenidos, donde hay un desplazamiento a mayor energía en la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, esto confirma que el nitrógeno del anillo imidazólico se coordina al centro metálico

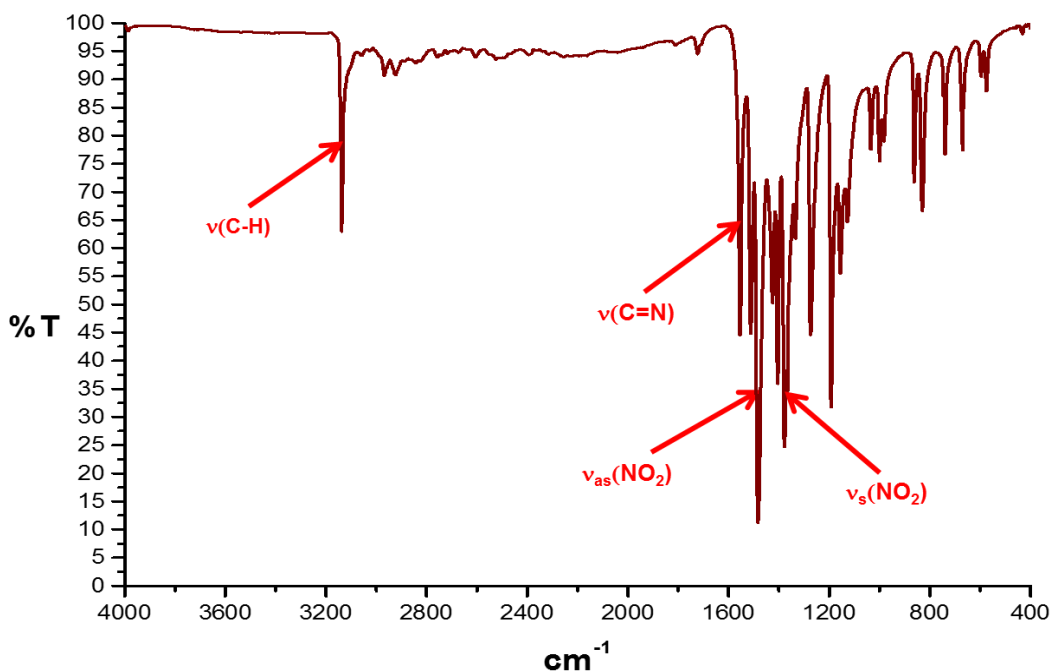


Figura 5.33 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$

Tabla 5.32 Principales vibraciones de los espectros IR para los compuestos de cobre(II)

Vibración	$\nu(\text{C-H})$	$\nu_s(\text{C=N})$	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$
dmz	3122	1523	1460	1363
$[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$	3159	1554	1478	1363
$[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$	3138	1554	1483	1377
$[\text{Cu}(\text{dmz})(\text{NO}_3)_2](\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	3136	1562	1480	—
$[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$	3454	1539	1483	1368

Las bandas de vibración correspondientes a $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ $\nu_s(\text{NO}_2)$ en el ligante, no varían significativamente en los compuestos obtenidos, por lo que el ligante actúa de forma monodentada.

Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(dmz)₂Cl₂](5)

En la figura 5.34 se muestra el espectro electrónico UV-Vis-NIR en estado sólido para el compuesto (5). Se observa una banda en la región de 11933 cm⁻¹ que corresponde a la transición electrónica $\nu_1 = {}^2E \leftarrow {}^2T_2$ ya que los compuestos de coordinación con cobre(II) sólo presentan una transición permitida por tratarse de un ión con configuración d⁹ [6]. La posición de la banda de absorción en el espectro electrónico indica que el ión cobre(II) presenta una geometría tetraédrica [14]. Se presenta una banda que se asigna a la transferencia de carga metal-ligante en la región de 25653 cm⁻¹.

El momento magnético efectivo para este compuesto tiene un valor de 1.85 MB, el cual se encuentra dentro del intervalo para compuestos de cobre(II) [10].

Figura 5.34 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(dmz)₂Cl₂]

Estructura de rayos X para el compuesto de $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Empleando una mezcla de metanol/acetato de etilo fue posible obtener cristales adecuados para obtener la estructura del compuesto mediante la técnica de difracción de rayos X en monocristal. En la figura 5.35 se muestra la estructura obtenida para el compuesto de cobre(II) empleando esta técnica. Los datos cristalográficos se encuentran en el anexo II.

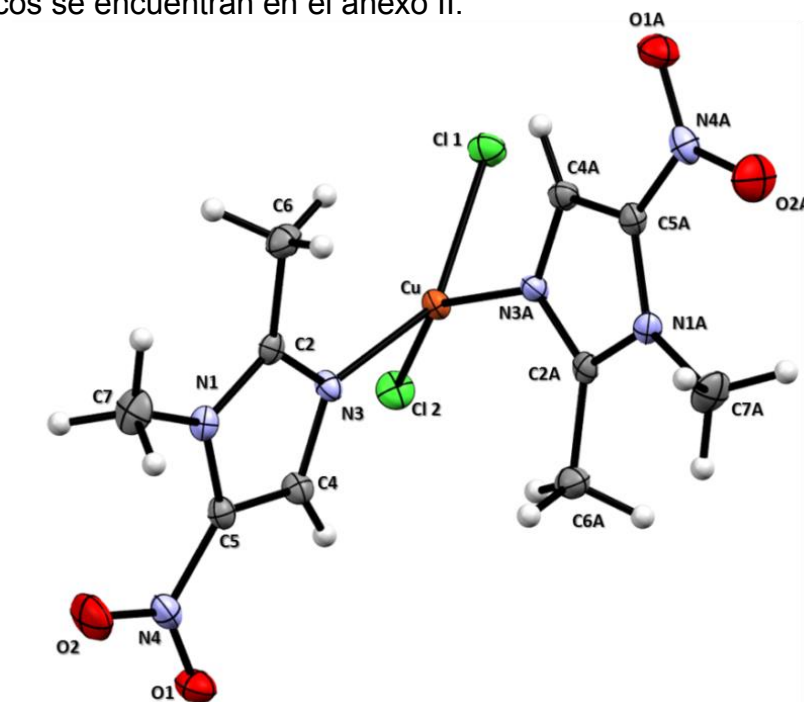


Figura 5.35 Diagrama ORTEP del compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

La geometría que presenta el compuesto es tetraédrica distorsionada como se puede observar en los ángulos alrededor del cobre(II), en donde el ligante actúa de forma monodentada al coordinarse al centro metálico a través del N3 del anillo imidazólico. En la tabla 5.35 se presentan los ángulos y distancias más importantes.

Tabla 5.35 Principales longitudes y ángulos de enlace para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Ángulo (°)
Cu(1)- N(3)	2.007(3)	N(3A)-Cu(1)-N(3)	92.30(16)
Cu(1)-N(3A)	2.007(3)	N(3A)-Cu(1)-Cl(1)	93.12(8)
Cu(1)-Cl(1)	2.2248(9)	N(3)-Cu(1)-Cl(2)	93.12(8)
Cu(1)-Cl(2)	2.2248 (9)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	98.43(5)

La celda cristalina mostrada en la figura 5.36 pertenece al sistema ortorrómbico, con un grupo espacial Aba2 , en donde Z tiene un valor de cuatro.

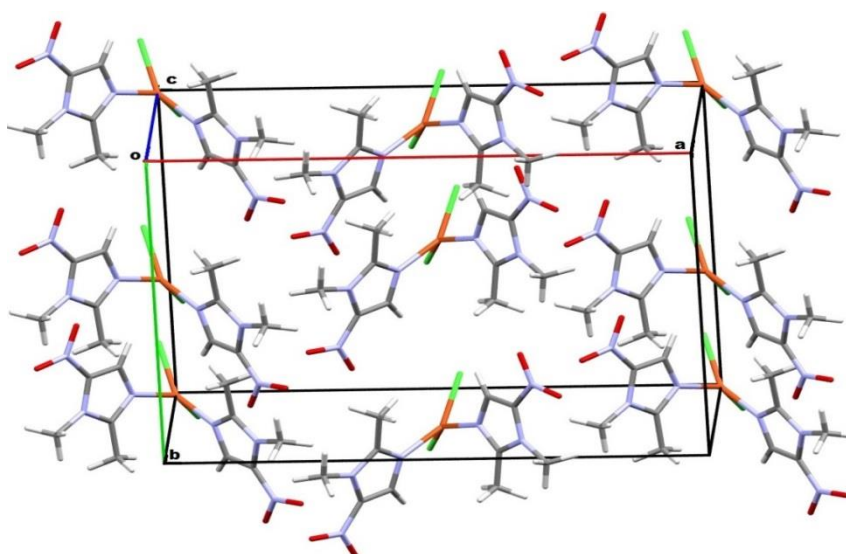


Figura 5.36 Celda unitaria para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Tabla 5.36 Parámetros de la celda cristalina para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Aba2
Dimensiones de celda	a= 17.5777(15) Å b=12.9147(11) Å c= 6.7849(5) Å
Volumen	1540.2(2) Å³
Índice final de todos los datos	R = 0.0356, wR2 = 0.0613

Los ángulos alrededor del centro metálico se muestran en la figura 5.37, lo cual proporciona información sobre el grado de distorsión que presenta la geometría tetraédrica.

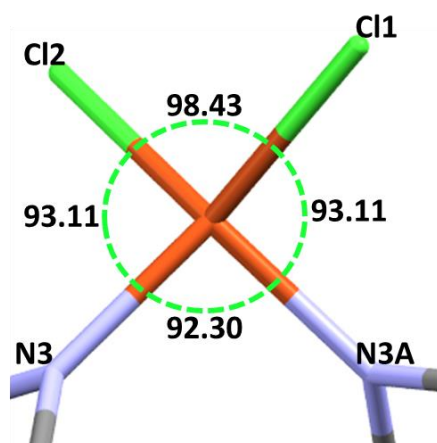


Figura 5.37 Ángulos relacionados al átomo de cobre(II)

Los ángulos que tiene un tetraedro regular son de 109.5° , sin embargo los valores de los ángulos muestran una distorsión de la geometría tetraédrica a cuadrada plana. Esta distorsión se determina mediante la medida del ángulo diedro formado por los átomos donadores adyacentes y el átomo de cobre(II) (ángulo diedro de 90° para una geometría tetraédrica y de 0° para una geometría cuadrada plana) [15]. El valor obtenido para los planos Cl1-Cu-Cl2 y N3-Cu-N3A es de 43.15° , lo que indica una fuerte distorsión de la geometría tetraédrica (figura 5.38) [16].

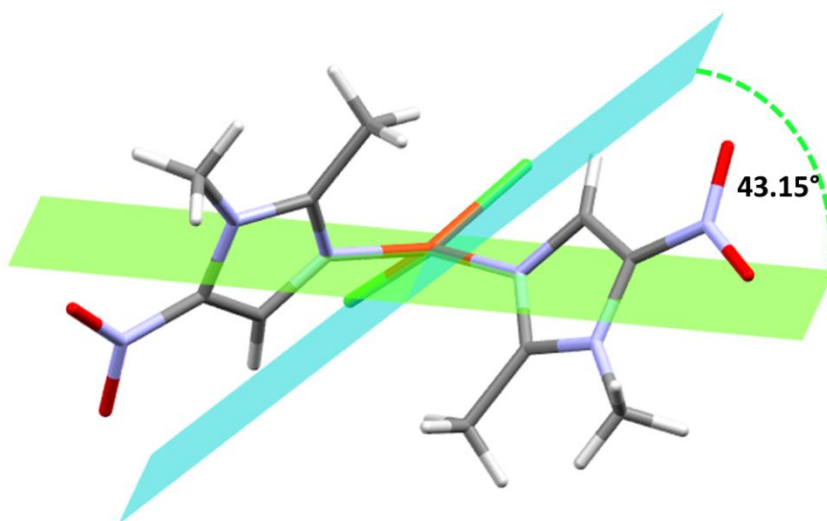


Figura 5.38 Ángulo diedro formado por los átomos Cl1-Cu-Cl2 y N3-Cu-N3A para calcular la distorsión en la geometría tetraédrica

La estructura del compuesto se encuentra estabilizada únicamente por puentes de hidrógeno intermoleculares.

Existen puentes de hidrógeno entre los oxígenos del grupo nitro O(2) y el H7C del sustituyente metilo que de acuerdo a los valores mostrados en la tabla 5.27, se trata de una interacción de fuerza media (figura 5.39) [9].

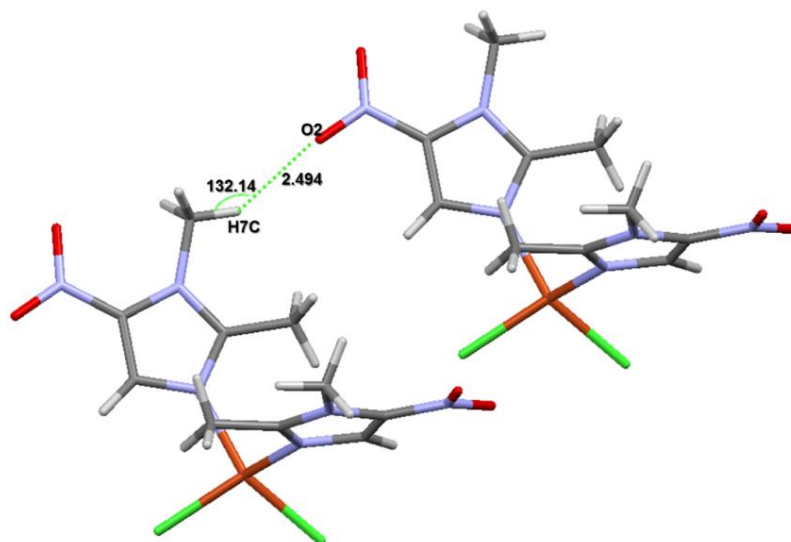


Figura 5.39 Interacción tipo puente de hidrógeno con el oxígeno del grupo nitro

Además se presentan interacciones tipo π entre los oxígenos de los grupos nitro y los anillos aromáticos, en donde ambos anillos imidazólicos interaccionan con moléculas vecinas, como se muestra en la figura 5.40. La interacción entre el anillo aromático y el O1 se propone que es de fuerza media debido al ángulo formado que es de 153° [10,11].

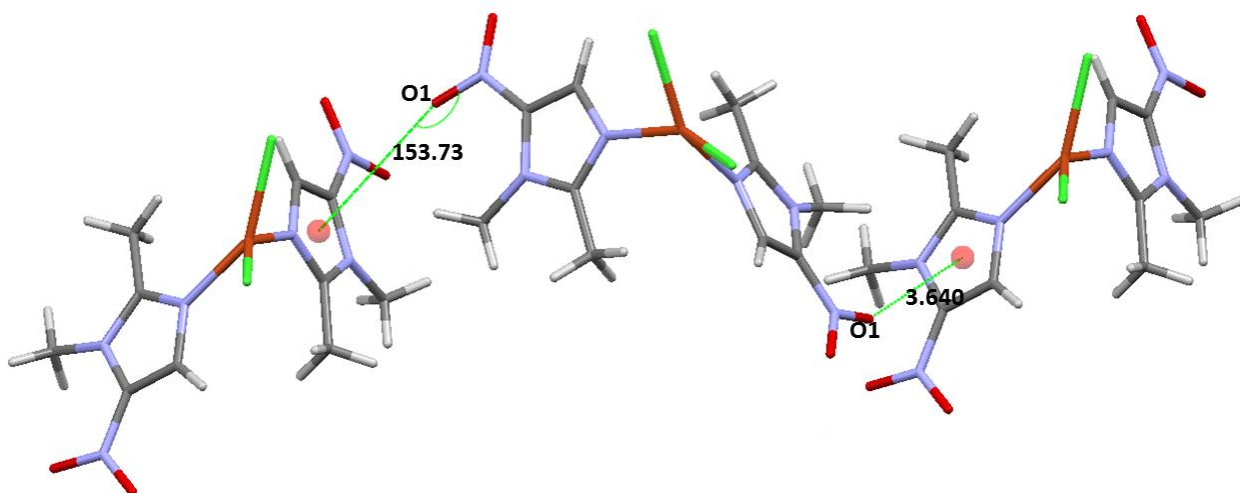


Figura 5.40 Interacción $O \cdots \pi$ presente en el compuesto

Los átomos de cloro forman puentes bifurcados con los hidrógenos de los sustituyentes metilo de una molécula adyacente, dichas interacciones se encuentran en el intervalo de fuerza media, debido a las distancias y los ángulos formados como se observa en la figura 5.41.

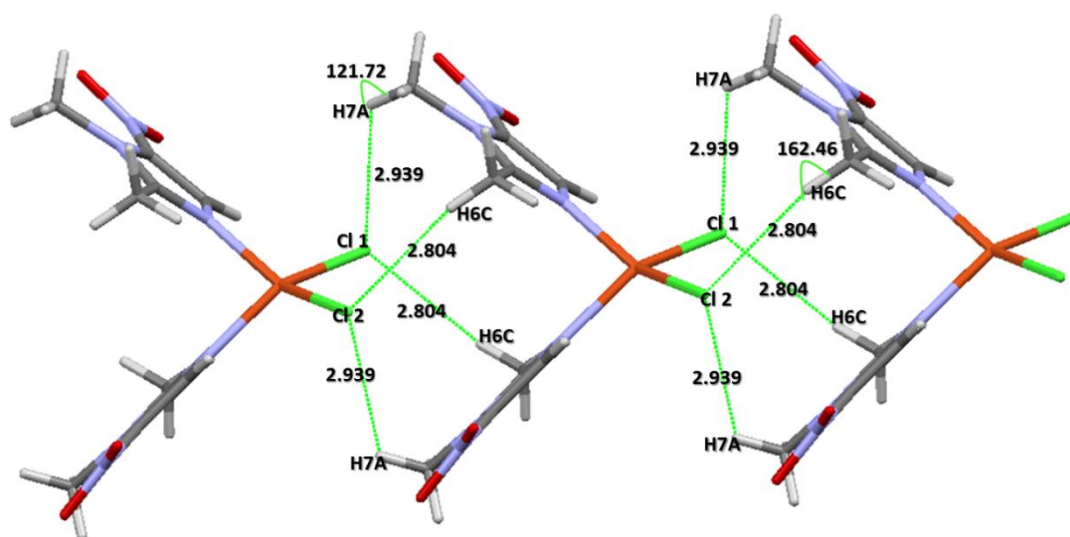


Figura 5.41 Puentes de hidrogeno bifurcados entre los cloruros presentes en el compuesto $[Cu(dmz)_2Cl_2]$

El compuesto presenta un arreglo tipo mariposa debido a la interacción $\text{Cl}\cdots\pi$ entre los dos anillos del imidazol con los átomos de cloro de una molécula adyacente, la distancia que presenta esta interacción es de 3.530 Å (Figura 5.42), la cual es muy similar para compuestos de coordinación de cobre(II) anteriormente reportados con tinidazol (3.66 Å) y ronidazol (3.652 Å y 3.580 Å) [10, 23]

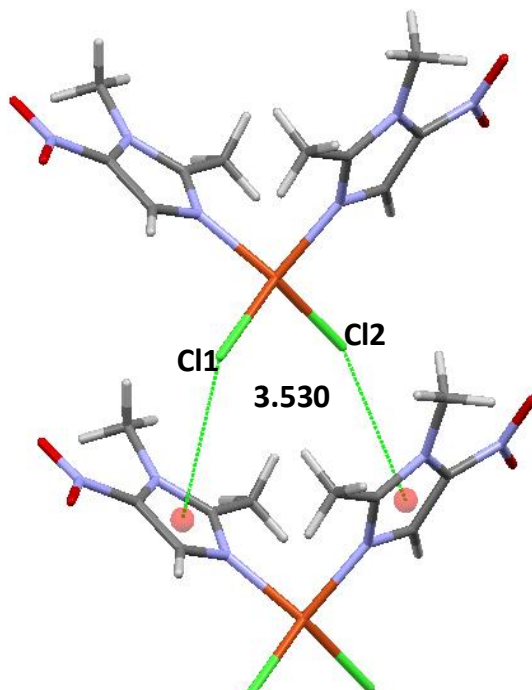


Figura 5.42 Interacciones $\text{Cl}\cdots\pi$ mostradas en el compuesto de cobre(II) en donde se estabiliza un arreglo tipo mariposa

Las distancias y ángulos correspondientes a estas interacciones se muestran en la tabla 5.42.

Tabla 5.42 Distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno en el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Átomos	Distancia (Å)	Angulo (°)
C7-H7A...Cl1	2.93	122
C6-H6C...Cl1	2.80	162
C7-H7C...O2	2.50	132

En base a las interacciones anteriormente discutidas, permite que se forme un arreglo supramolecular en 3D en la red cristalina.

En la figura 5.43 se muestra el arreglo supramolecular a lo largo del eje b, en donde el cloruro forma puentes de hidrógeno bifurcados, esto hace que las moléculas de compuesto se acomoden unidireccionalmente dando así un arreglo tipo zig-zag.

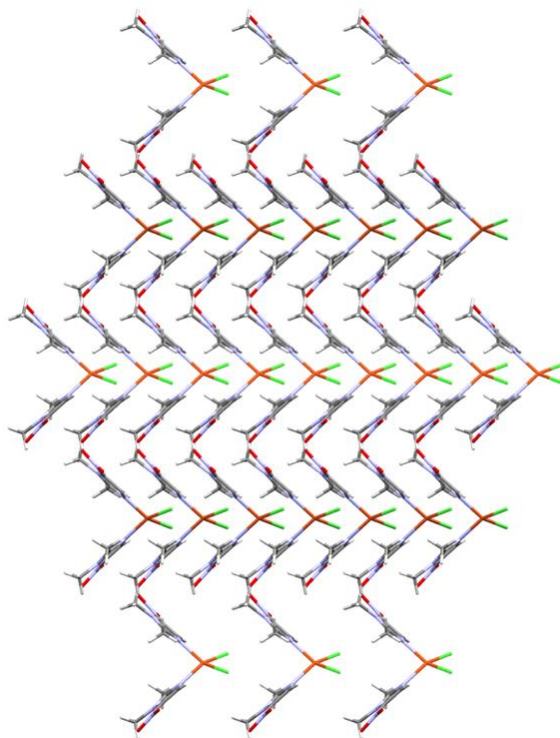


Figura 5.43 Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ vista desde el eje b

Como se puede observar en la figura 5.44, a lo largo del eje b se observa la formación de cadenas intermoleculares estabilizando un arreglo tipo zig-zag

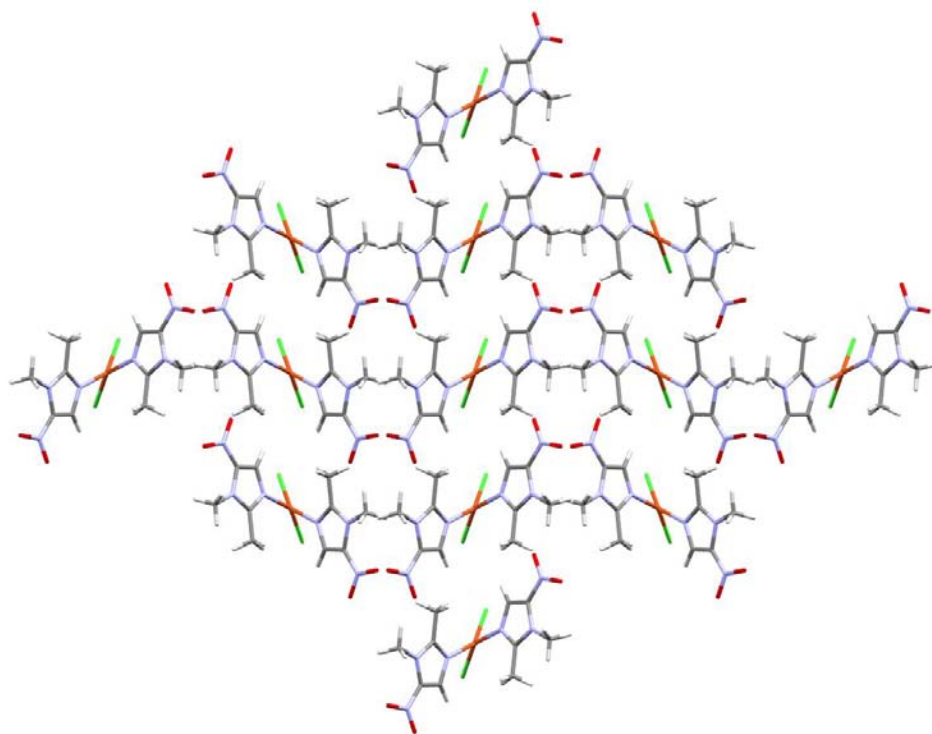


Figura 5.44 Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ vista desde el eje c

Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto

[Cu(dmz)₂Br₂](6)

El espectro electrónico en estado sólido del compuesto [Cu(dmz)₂Br₂] (figura 5.45) se observa una banda centrada en 10109 cm⁻¹. La banda observada corresponde a la transición electrónica d→d permitida para un compuesto de cobre(II) que presenta una geometría tetraédrica y es similar a la que presenta el compuesto [Cu(dmz)₂Cl₂] [5]. La transferencia de carga metal-ligante se ubica en la región de 25575 cm⁻¹.

El momento magnético para el compuesto (6) es de 1.87 MB, el cual es un valor esperado para compuestos de cobre(II) con geometría tetraédrica.

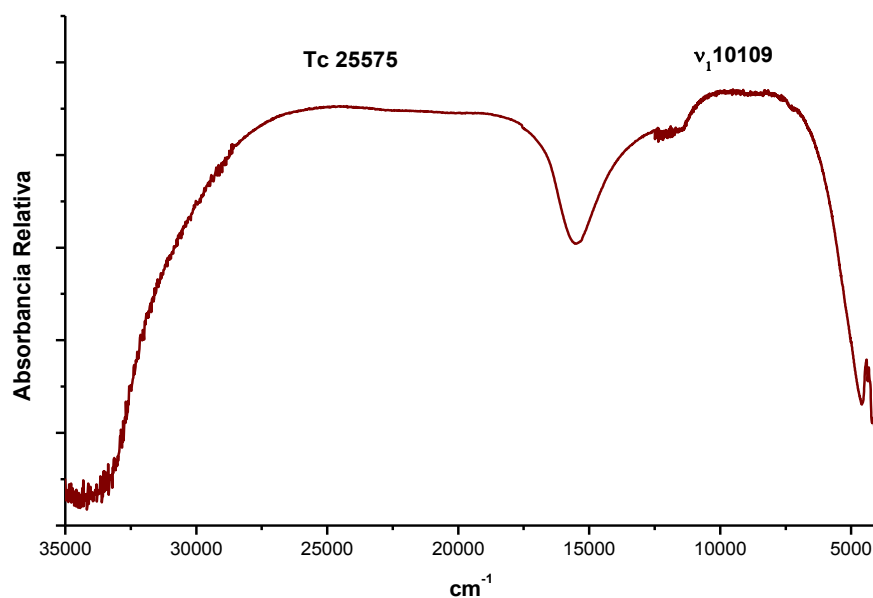


Figura 5.45 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(dmz)₂Br₂]

Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$

Considerando la caracterización espectroscópica realizada y tomando en cuenta el estudio de difracción rayos X para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ se propone que el compuesto presenta una geometría tetraédrica distorsionada similar (Figura 5.46).

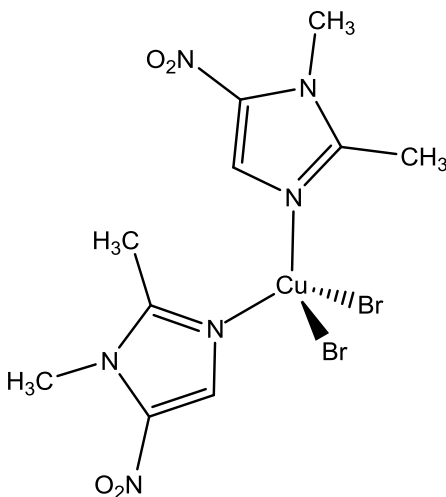


Figura 5.46 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]$

Espectro de infrarrojo para el compuesto

$[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (7)

El espectro infrarrojo para este compuesto se muestra en la figura 5.47, se realizó el análisis vibracional para determinar el modo de coordinación del nitrato, ya que se puede llevar a cabo de manera monodentada, bidentada o puente, dichas bandas corresponden a $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ y están señaladas en el espectro.

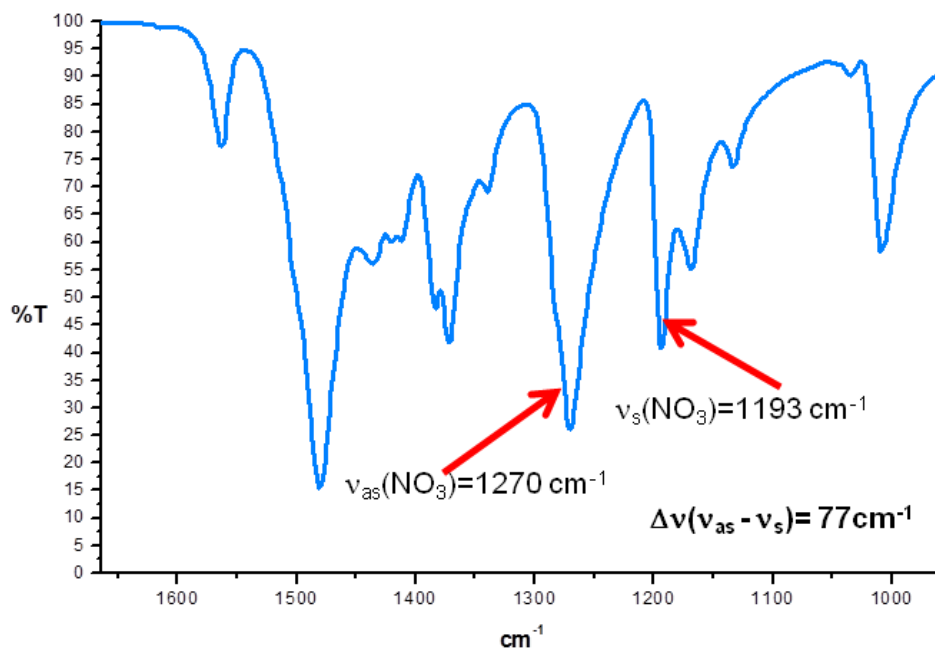


Figura 5.47 Ampliación del espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

La diferencia $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ da un valor de 77, esto nos indica que el nitrato se coordina de manera bidentada formando un quelato con el centro metálico [4,17].

Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

El espectro electrónico obtenido se presenta en la figura 5.48. La banda de transición electrónica se encuentra en 13114 cm^{-1} (ν_1), de acuerdo a la región que aparece esta banda indica que el centro metálico presenta una geometría octaédrica; además se encuentra desdoblada, lo cual hace referencia que el compuesto de coordinación presenta una distorsión de Jahn-Teller [5,8]. La banda que se observa en 26371 cm^{-1} corresponde a la transferencia de carga del centro metálico al ligante.

El momento magnético efectivo para el compuesto es 1.98 MB, dicho valor se encuentra en el intervalo esperado para un átomo de cobre(II).

Figura 5.48 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Estructura de rayos X para el compuesto

$[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Se obtuvieron cristales de color azul cielo, adecuados para realizar el estudio mediante la técnica de difracción de rayos X. La estructura del compuesto se muestra en la figura 5.49.

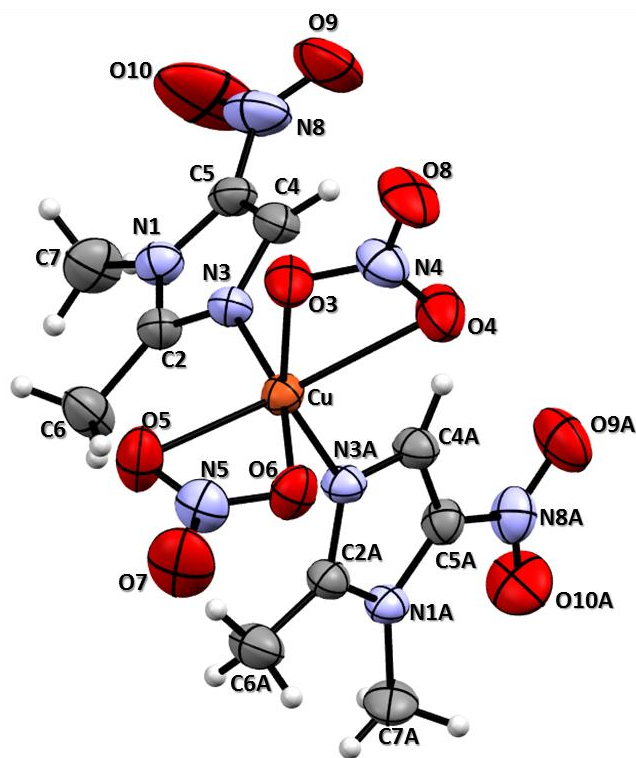


Figura 5.49 Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

El centro metálico de cobre(II) estabiliza una geometría octaédrica, en donde dos moléculas de ligante se coordinan de manera monodentada en posición *trans* y dos nitratos coordinados de forma bidentada, también en posición *trans*.

La estructura del compuesto corresponde a un sistema cristalino monoclinico, con un grupo espacial $P2_1/c$. La celda unidad se muestra en la figura 5.50, en donde se encuentran cuatro moléculas.

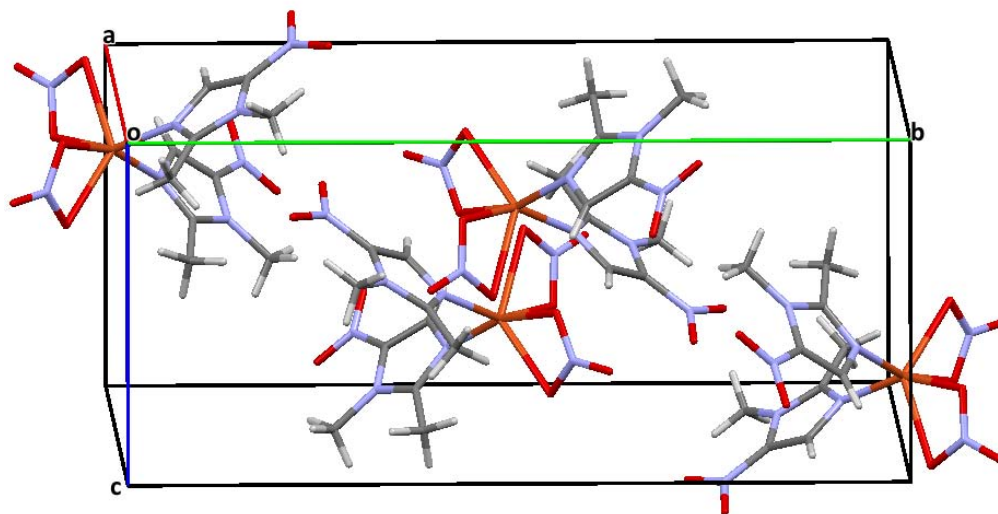


Figura 5.50 Celda unitaria para la estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5.50 Parámetros de la celda cristalina para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de celda	$a=10.8823(4) \text{ \AA}$ $b=19.6640(7) \text{ \AA}$ $c=8.6011(3) \text{ \AA}$
Volumen	$18.1573(2) \text{ \AA}^3$
Índice final de todos los datos	$R1 = 0.0718, wR2 = 0.1191$

Los nitratos se coordinan de forma bidentada hacia el centro metálico, ocupando cuatro de las seis posiciones del octaedro como se aprecia en la figura 5.51.

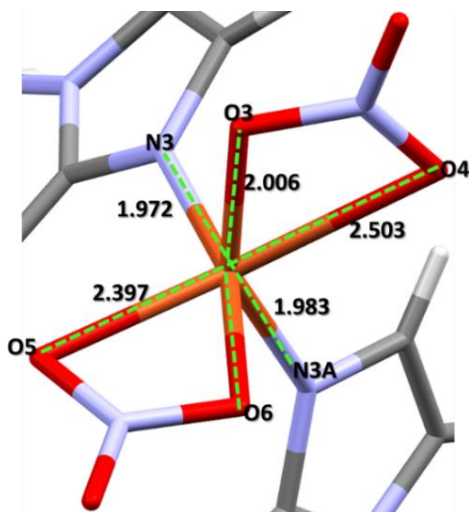


Figura 5.51 Distancias de enlace al centro metálico de cobre(II)

El enlace O(4)-Cu, es más largo en comparación a las distancias restantes oxígeno-cobre(II), sin embargo, se considera como enlace ya que la suma de los radios de Van der Waals es menor ($\Sigma_{r_{vw}}\text{O-Cu} = 2.90$) [18].

En la tabla 5.51 se colocan las distancias y ángulos de enlace más relevantes para este compuesto.

Tabla 5.51 Distancias y ángulos de mayor importancia para el compuesto de cobre(II)

Átomos	Distancia (Å)
Cu(1)- N(3)	1.972(3)
Cu(1)-N(3A)	1.983 (3)
Cu(1)-O(3)	2.006(2)
Cu(1)-O(5)	2.397(3)
Cu(1)-O(6)	1.982(2)
Cu(1)-O(4)	2.503

Átomos	Ángulo (°)
N(3)-Cu-N(3A)	91.82(11)
N(3)-Cu(1)-O(6)	163.12(10)
N(3)-Cu(1)-O(5)	105.58(10)
N(3)-Cu(1)-O(3)	91.49(11)
N(3A)-Cu-O(3)	152.00(11)
N(3A)-Cu-O(5)	115.49(10)
N(3A)-Cu-O(6)	93.55(10)
O(6)-Cu-O(3)	91.25(11)
O(6)-Cu-O(5)	57.76(9)
O(6)-Cu-O(3)	91.25(11)
O(3)-Cu-O(5)	90.26(11)

El plano ecuatorial se estableció a partir de las distancias de enlace más cortas presentes en el compuesto, las cuales corresponden a los átomos O3, O6, N3 y N3A. Los ángulos que corresponden a este plano se muestran en la figura 5.52.

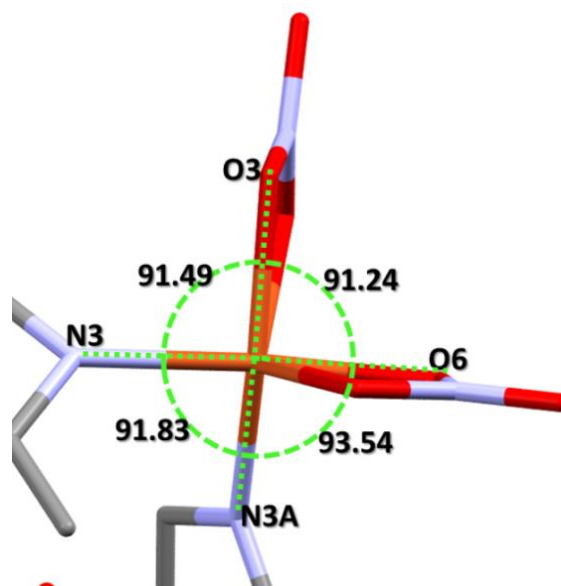


Figura 5.52 Ángulos sobre el plano ecuatorial

Los ángulos que presenta alrededor del centro metálico no corresponden a lo esperado en un octaedro regular, donde los valores esperados son de 90° y 180° . Como se observa en la tabla 5.51 la mayoría de los ángulos se alejan de éstos valores establecidos, por lo que se propone que el octaedro presenta una distorsión tetragonal.

El ángulo de mordida que presentan ambos nitratos, O3-Cu-O4 y O5-Cu-O6 muestra un valor aproximadamente de 57° y dos de las distancias de enlace hacia el centro metálico presenta una mayor longitud, y corresponden a los átomos Cu-O(4) y Cu-O(5) con distancias de 2.503 Å y 2.307 Å respectivamente, con una distorsión de Jahn Teller.

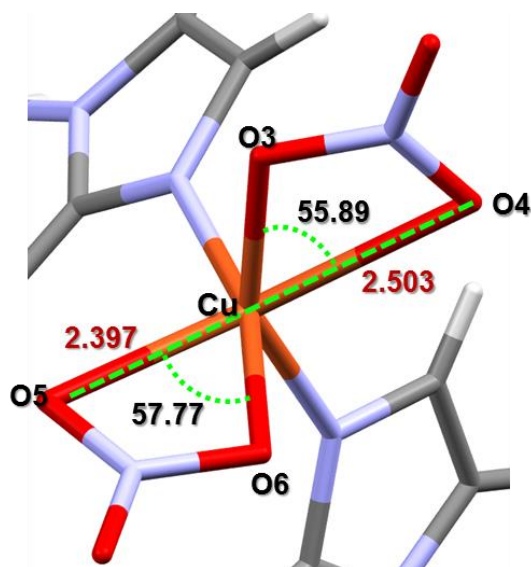


Figura 5.53 Ángulos de mordida formados en los nitratos y distancias de enlace que presentan mayor longitud entre los átomos de oxígeno hacia el centro metálico.

La red cristalina de este compuesto se encuentra estabilizada por interacciones par libre $\cdots\pi$ y puentes de hidrógeno intermoleculares.

En la interacción tipo par libre $\cdots\pi$ participa el oxígeno del grupo nitro que se encuentra en el ligante y la nube π del anillo imidazólico de una molécula vecina. La distancia que corresponde a esta interacción es de 3.411 Å y forma un ángulo de 107.96°, por lo que se trata interacción débil, en donde la distancia que puede presentar va de 3.2 a 4 Å y forma un ángulo de 90° a 150° (figura 5.54) [10,11].

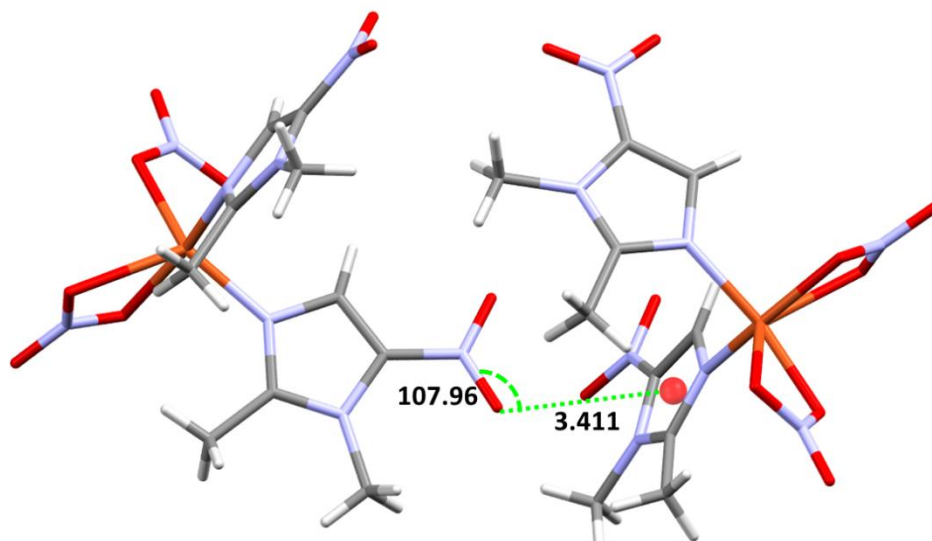


Figura 5.54 Interacción $O\cdots\pi$ presente en el compuesto de cobre(II)

Se forma un puente de hidrógeno entre el oxígeno del nitrato que se encuentra coordinado de forma bidentada al centro metálico, con el hidrógeno del imidazol de una molécula vecina. También participa el oxígeno libre del grupo nitrato para el hidrógeno del imidazol de esa misma molécula vecina, dando la formación de dímeros que se observan a lo largo del eje a (ver figura 5.55)

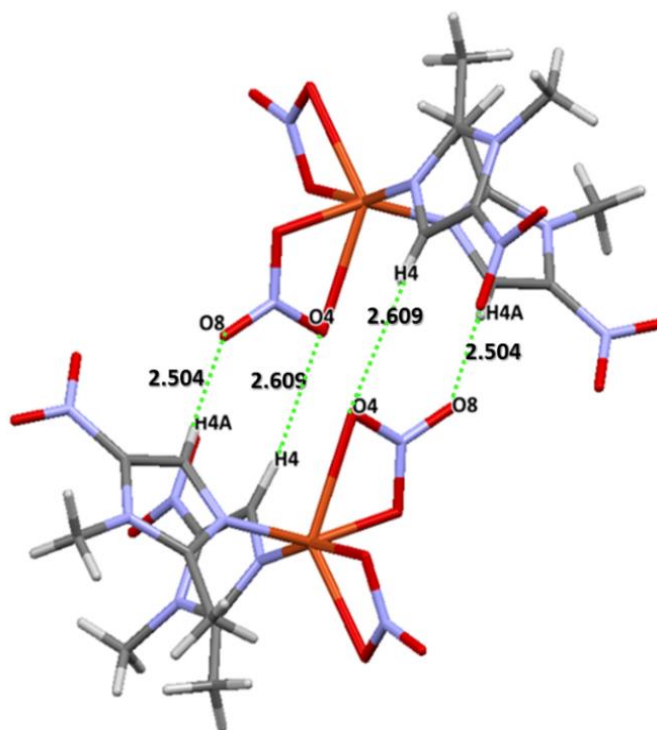


Figura 5.55 Puentes de hidrógeno formando un arreglo dimérico

Se forman puentes de hidrógeno entre los oxígenos del grupo nitro de tres moléculas adyacentes con los hidrógenos de los sustituyentes metilo de una molécula vecina (ver figura 5.56).

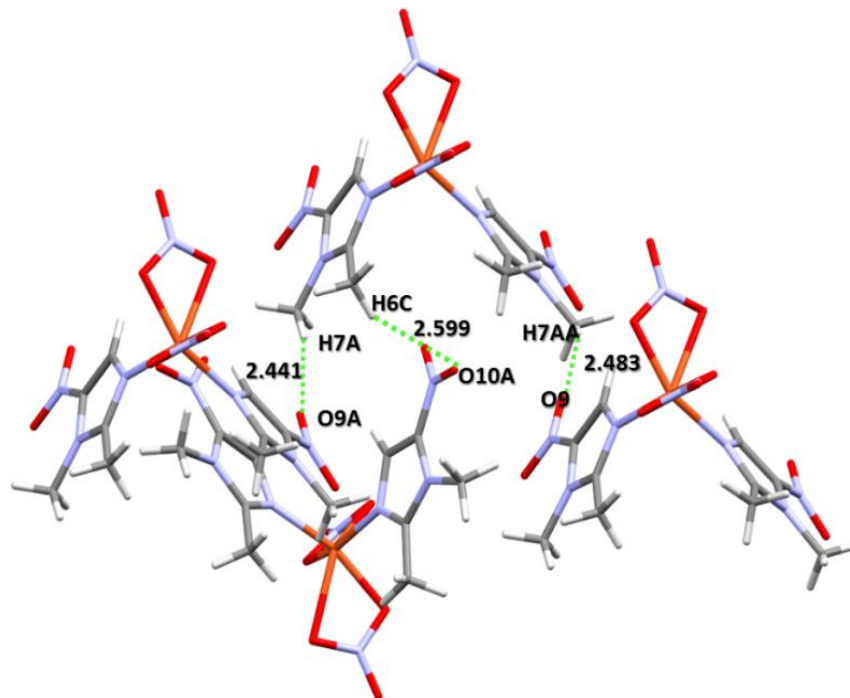


Figura 5.56 Puentes de hidrógeno presentes en el compuesto

En la tabla 5.56 se muestran los puentes de hidrógeno anteriormente descritos y los ángulos formados por estos enlaces.

Tabla 5.56 Distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno

Átomos	Distancias	Ángulos
C(6)-H(6C)...O(10A)	2.60	154.6
C(7)-H(7A)...O(9A)	2.44	163.6
C(7A)-H(7AA)...O(9)	2.48	148.6
C(4)-H(4)...O(4)	2.61	171.8
C(4A)-H(4A)...O(8)	2.50	177.1

Los tres primeros puentes de hidrógeno se encuentran en el intervalo de fuerza media, mientras que los dos últimos son enlaces fuerte [5].

Tomando en cuenta las interacciones descritas, se producen arreglos supramoleculares en la red cristalina en 3D.

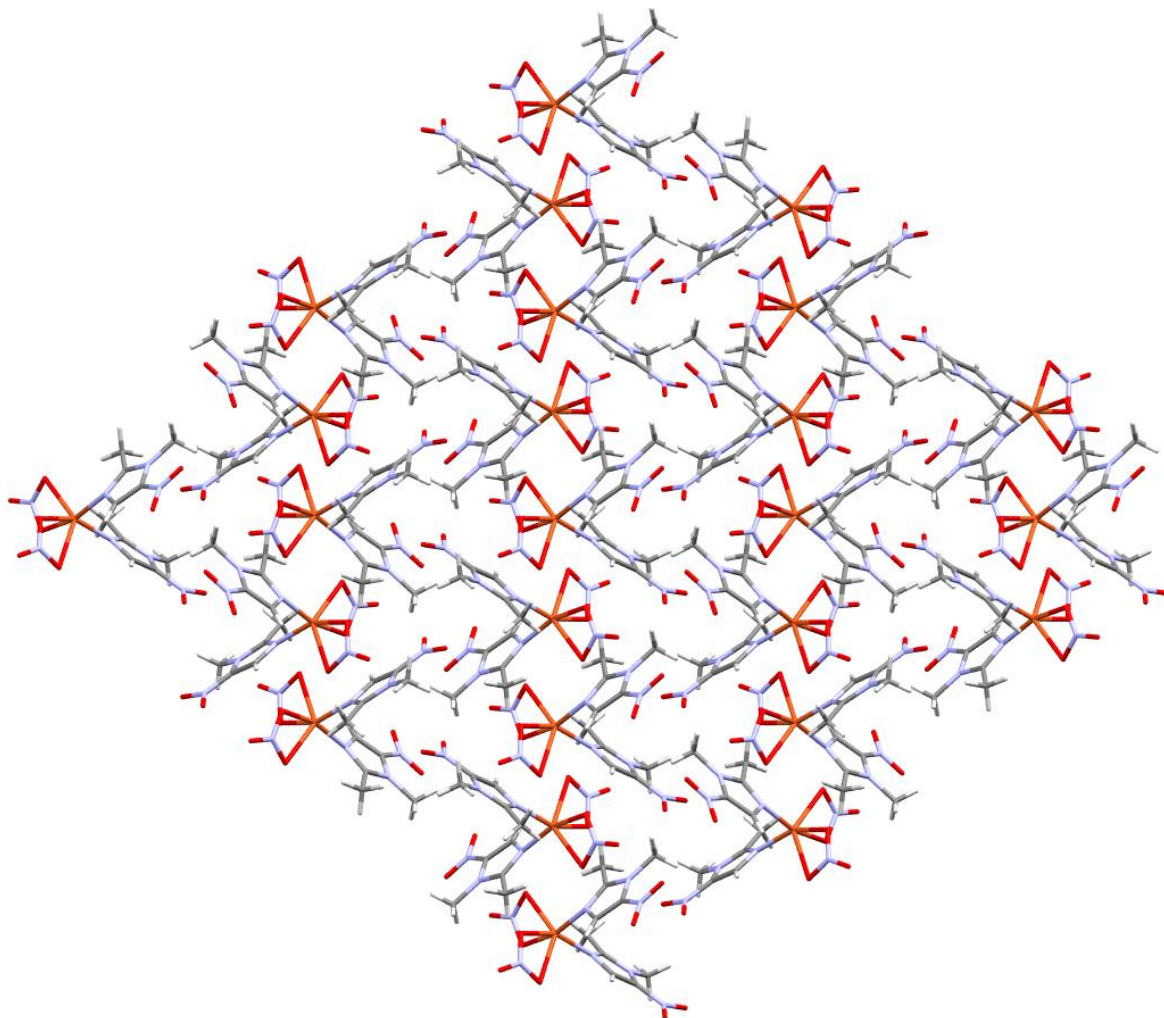


Figura 5.57 Arreglo supramolecular del compuesto visto desde el eje a

A lo largo del eje C, de las moléculas del compuesto se acomodan alternadamente dando un arreglo cristalino tipo zig-zag

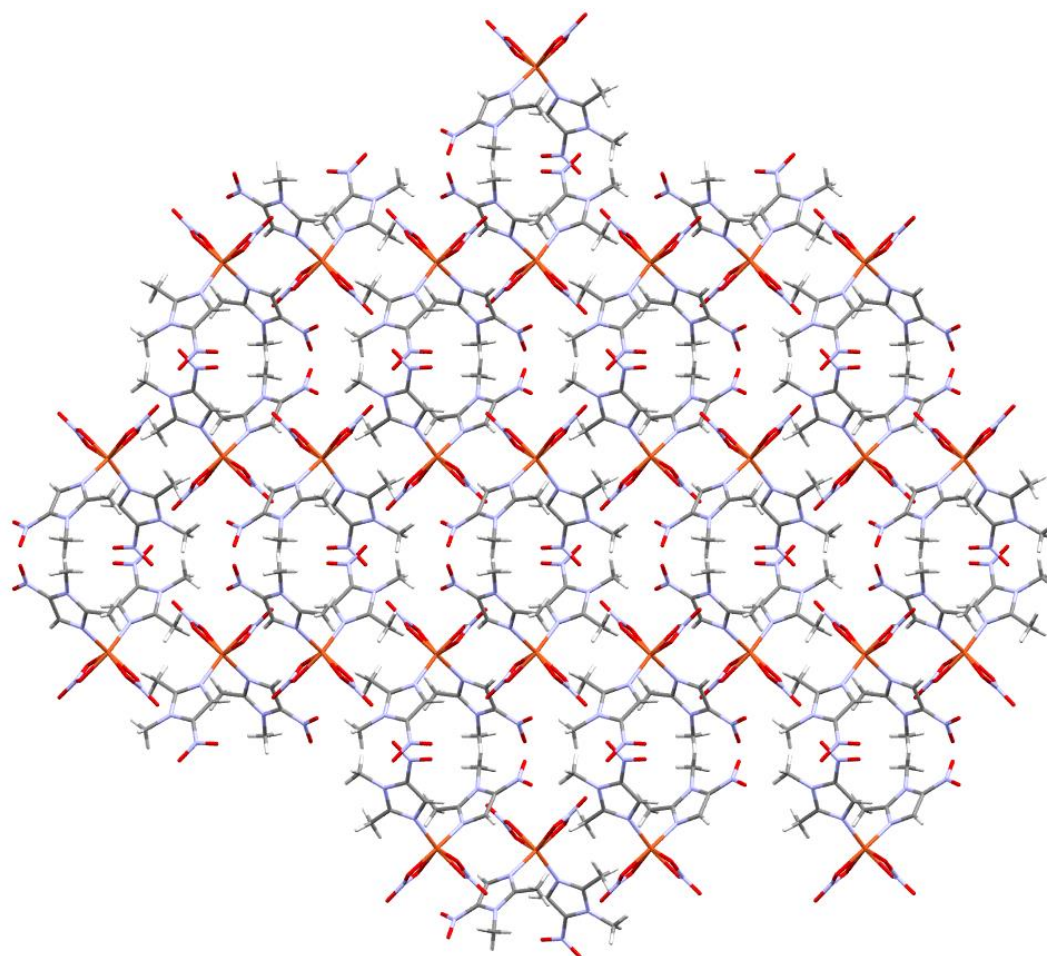


Figura 5.58 Arreglo supramolecular del compuesto visto desde el eje c

Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2(8)$

La señal que corresponde a la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ se encuentra desplazada a mayor energía, por lo que el metal se coordina a través del átomo de N(3) del anillo imidazólico, de igual forma se analizaron las bandas que pertenecen al ión acetato $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, las cuales se indican en el espectro de infrarrojo mostrado en la figura 5.59. La diferencia que se obtiene de las señales anteriormente mencionadas, hace referencia al modo de coordinación que tiene el acetato. El valor resultante para $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) es 192 cm^{-1} , que corresponde a un acetato unido al centro metálico en forma de puente [1,19].

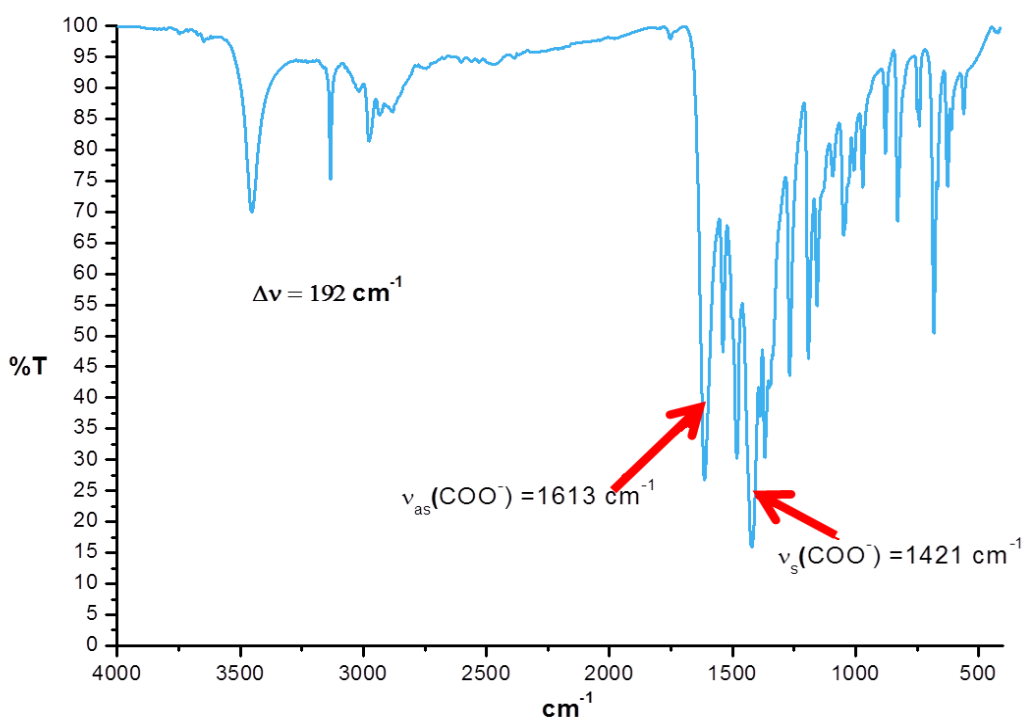


Figura 5.59 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto

[Cu₂(dmz)₂μ(AcO)₂]₂ (8)

El espectro electrónico del compuesto se encuentra en la figura 5.60, donde se observa la banda de transferencia de carga en 29584 cm^{-1} y la transición electrónica ν_1 en 14117 cm^{-1} , dicha banda se encuentra asociada a una geometría de pirámide de base cuadrada [5].

El momento magnético efectivo obtenido por cada centro metálico de cobre(II) es de 1.56 MB, lo que indica un acoplamiento antiferromagnético, este comportamiento se ha observado en compuestos diméricos de cobre con puentes acetato a partir de metronidazol y tinidazol [20,21]

Figura 5.60 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu₂(dmz)₂μ(AcO)₂]₂

Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

De acuerdo a los estudios realizados de espectroscopía electrónica indica que el compuesto **(8)** estabiliza una geometría de pirámide de base cuadrada, así como el análisis por espectroscopía de infrarrojo permite establecer que el modo de coordinación de los grupos acetato actúan como grupos puente hacia el centro metálico. Compuestos de coordinación que estabilizan esta geometría se han obtenido a partir de los ligantes tinidazol y metronidazol [20,21]. En la figura 5.61 se observa la estructura propuesta, la cual corresponde a un compuesto dinuclear, en donde una molécula de ligante se coordina por cada centro metálico de cobre(II).

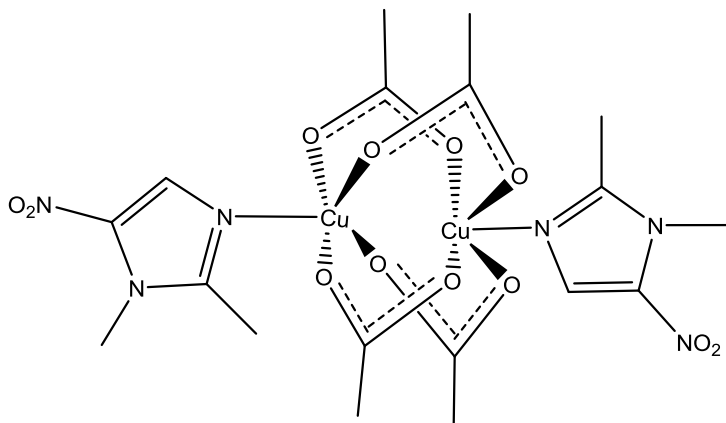


Figura 5.61 Propuesta estructural de $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$

5.5 Compuesto de coordinación de zinc(II)

Análisis elemental

El análisis elemental para el compuesto de zinc(II), en donde los porcentajes calculados concuerdan con la fórmula mínima propuesta (tabla 5.61).

Tabla 5.61 Análisis elemental del compuesto de coordinación de zinc(II)

<i>Compuesto</i>		$[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$		
<i>Elementos</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	
<i>Teórico</i>	28.69	3.37	20.07	
<i>Experimental</i>	28.47	2.83	19.57	

Espectroscopía de infrarrojo

En la tabla 5.62 se encuentran las vibraciones principales, en donde es notable el desplazamiento de la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ que está a mayor energía, indicando que la coordinación hacia el centro metálico se efectúa en el nitrógeno del anillo imidazólico del ligante.

Tabla 5.62 Principales bandas de vibración en el espectro de infrarrojo (cm^{-1}) para el compuesto de zinc(II)

Vibración	$\nu(\text{C-H})$	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$
dmz	3122	1523	1460	1363
$[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$	3153	1555	1479	1370

Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de IR obtenido, es semejante al compuesto de cobalto(II), el cual fue discutido en la sección 5.1. En la figura 5.62 se muestra el espectro de infrarrojo para el compuesto de zinc(II) y es comparado con el espectro del compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$.

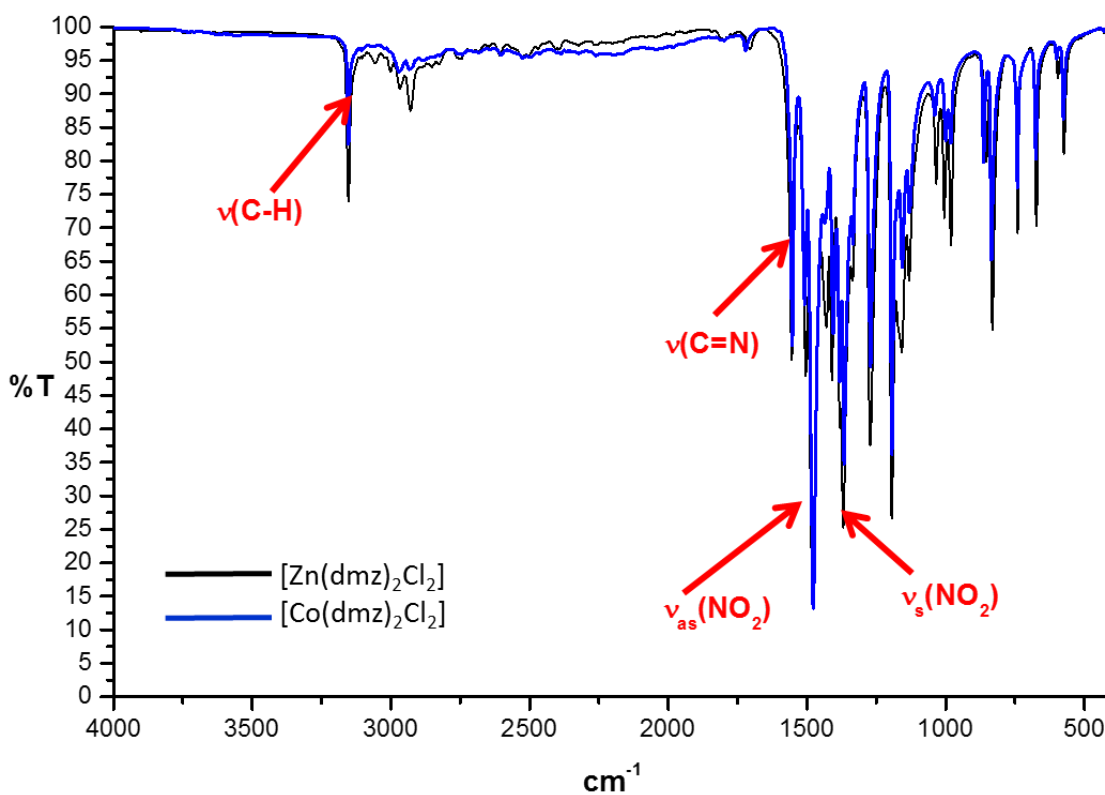


Figura 5.62 Comparación del espectro de IR para los compuestos $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Debido a la semejanza con los compuestos de cobalto(II) tetraédricos se propone que estabiliza una geometría similar, en donde dos moléculas de ligante se encuentran coordinadas al centro metálico y dos átomos de cloro completan la esfera de coordinación, como se muestra en la figura 5.63.

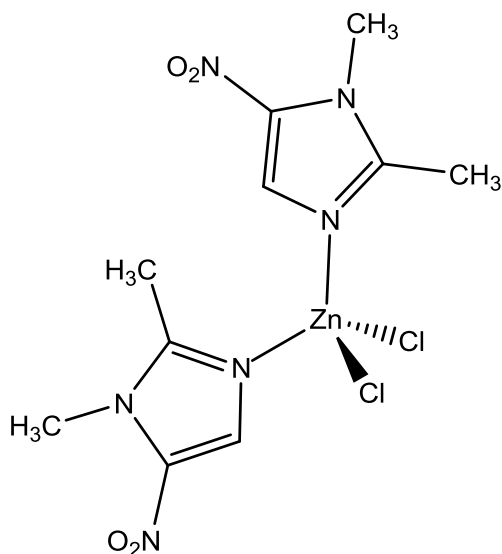


Figura 5.60 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$

Referencias

- [1] E. Pretsch; T. Clere; J. Seibil; W. Simon. *Tablas de Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*. Alhambra, México, 1980.
- [2] H. L. De Bondt, N. M. Blaton, O. M. Peeters; C. J. De Ranter. *Acta Cryst.* 1991, C47, 2697-2698.
- [3] R. Chang. *Química*, Ed. Ultra 6° edición, Mexico, 1999.
- [4] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Ed., John Wiley & Sons, U.S.A. 1986.
- [5] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2ª Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [6] A. B. P. Lever. *J. Chem. Ed.* 1968, **45** (11), 711-712.
- [7] J. E. Huheey; E. A. Keiter; R. L. Keiter. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. 4ª ed., Oxford University Press, 2007.
- [8] N. N. Greenwood; A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, Boston, 1997.
- [9] T. Steiner. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**(1), 48-76.
- [10] I. Alfaro-Fuentes; H. Lopez-Sandoval ; E. Mijangos ; A. M. Duarte-Hernandez; G. Rodriguez-Lopez; M. I. Bernal-Uruchurtu; R. Contreras; A. Flores-Parra; N. Barba-Behrens. *Polyhedron*. 2014, **67**, 373-380.
- [11] M. Egli; S. Sarkhel. *Acc. Chem. Res.* 2007, **40**, 197-205.
- [12] C. Janiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, **21**, 3885-3896.
- [13] L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc.* 1958, 719-724.
- [14] J. Ferguson. *J. Chem. Phys.* 1964, **40**, 306.
- [15] S. Keinan; D. Avnir. *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 318-323.
- [16] J. Cirera; P. Alemany; S. Álvarez. *Chem.-Eur. J.* 2004, **10** (1), 190-207.
- [17] C. C. Addison; W. B. Simpson. *J. Chem. Soc.* 1965, 598-602.

- [18] S. Batsanov. *S. Inorg. Mat.* 2001, **37** (9), 871-885.
- [19] G. B. Deacon; R. J. Phillips. *Coord. Chem. Rev.* 1980, **33**, 227.
- [20] R. Castro, 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. FQ-UNAM, 2014.
- [21] N. Galván-Tejada; S. Bernés; S.E. Castillo-Blum; H. Nöth; R. Vicente; N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem.* 2002, **91**, 339–348.
- [22] E. Ochiai. *Química Bioinorgánica: una introducción*. Reverté, Barcelona, 1985.
- [23] P. García-Holley; N. Ortiz-Pastrana; R. A. Toscano; M. Flores-Álamo; N. Barba-Behrens. *Polyhedron.*, 2016, **104**, 127–137.

6. Conclusiones

6. Conclusiones

Se sintetizaron nueve compuestos de coordinación utilizando como ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol con los metales de transición cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II).

La estequiometría empleada para la síntesis de los compuestos de coordinación, no influye en la estabilización de la geometría.

El ligante en todos los compuestos obtenidos, se coordinó de forma monodentada a través del nitrógeno del anillo imidazólico y el grupo nitro no participa en el enlace de coordinación.

Los aniones empleados influyen en la geometría que estabilizan los compuestos de coordinación, ya que los compuestos que presentaron una geometría tetraédrica fueron a partir de halógenos (Cl^- y Br^-) con los iones metálicos cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II) mostrando una fórmula mínima $[\text{M}(\text{dmz})_2\text{X}_2]$. Donde los compuestos de cobre(II) presentan una distorsión significativa.

Se obtuvieron dos compuestos con geometría octaédrica: $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, para este último el grupo nitrato se coordina de forma bidentada al centro metálico y forma un quelato de cuatro miembros.

Para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2$ se propone una geometría de pirámide de base cuadrada en donde los grupos acetato se coordinan a ambos centros metálicos en forma de puente.

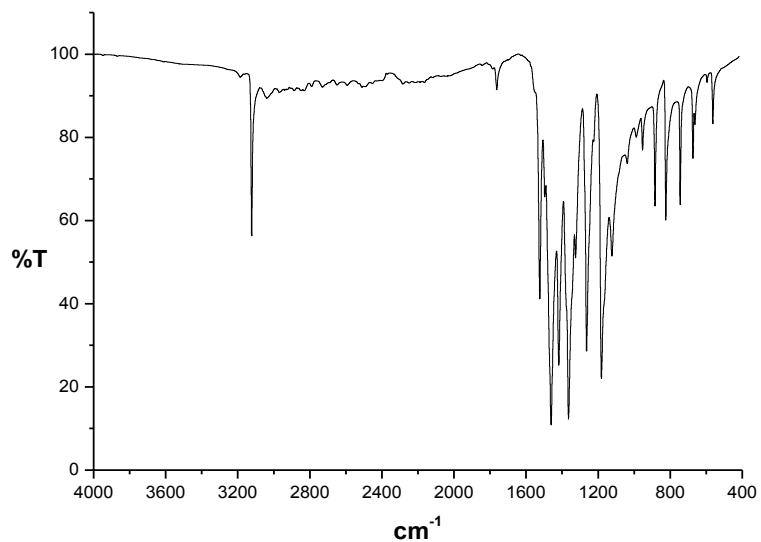
Para los compuestos tetraédricos $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$, se encuentran estabilizados por puentes de hidrogeno intermoleculares, así como interacciones $\text{par libre} \cdots \pi$ en donde el oxígeno del grupo nitro participa en dicha interacción. El compuesto $[\text{Co}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ muestra interacción por apilamiento desplazado $\pi \cdots \pi$, mientras que el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$ presenta interacción $\text{Cl} \cdots \pi$ dando un arreglo tipo mariposa entre moléculas vecinas.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{dmz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, estabiliza una geometría octaédrica y presenta una distorsión de Jahn Teller. La red cristalina de este compuesto se estabiliza por múltiples puentes de hidrógeno, así como interacciones $\text{O} \cdots \pi$ del grupo nitro, mostrando un arreglo supramolecular en tres dimensiones.

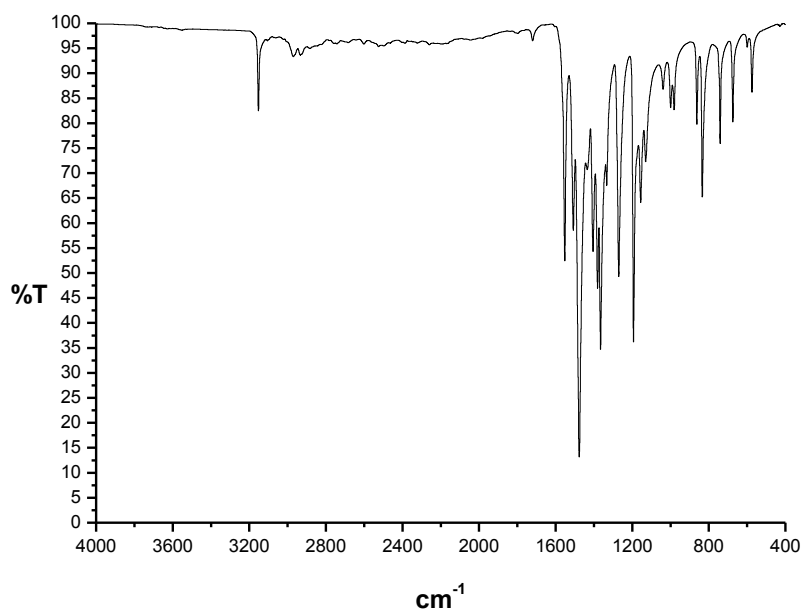
Anexo I

Espectros Infrarrojo de los compuestos de coordinación

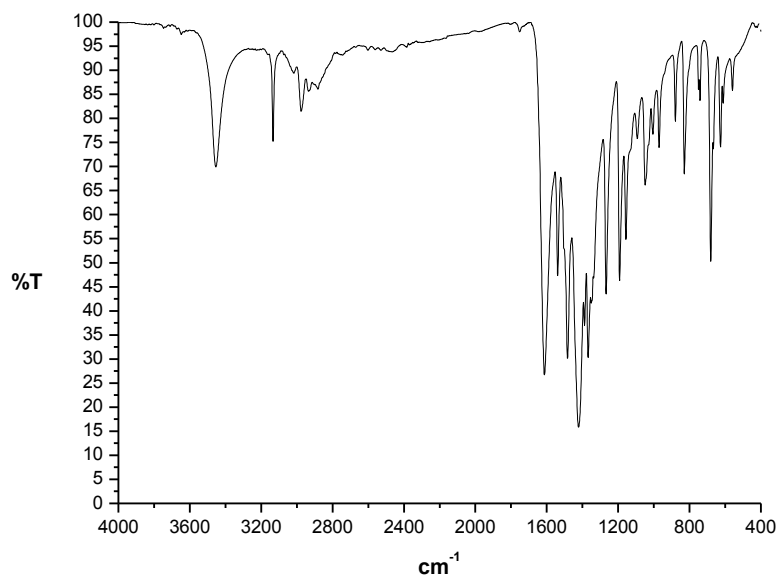
Espectro IR de 1,2-dimetil-5-nitroimidazol (ligante)



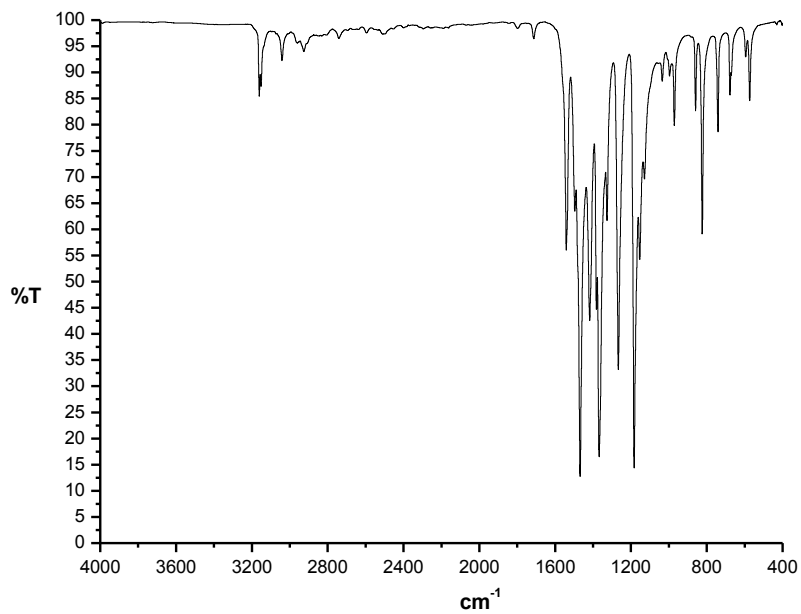
Espectro de IR [Co(dmz)₂Cl₂]



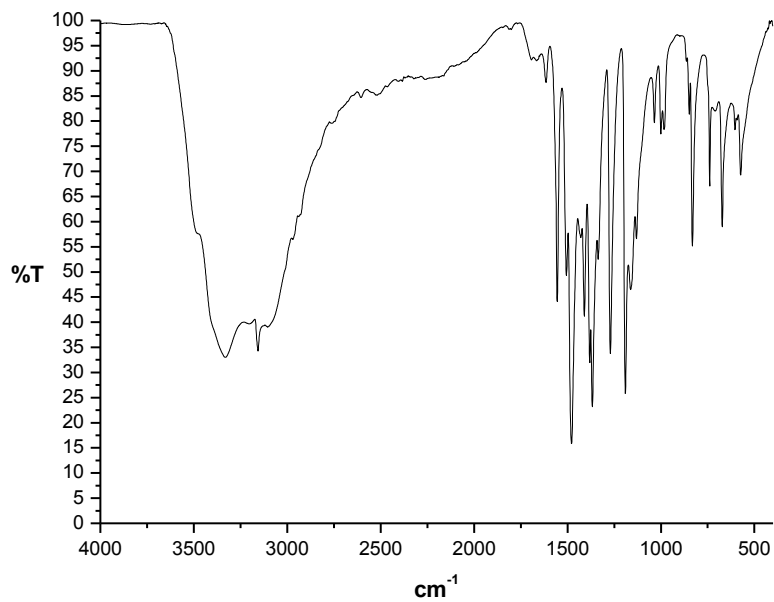
Espectro de IR [Co(dmz)₂Br₂]



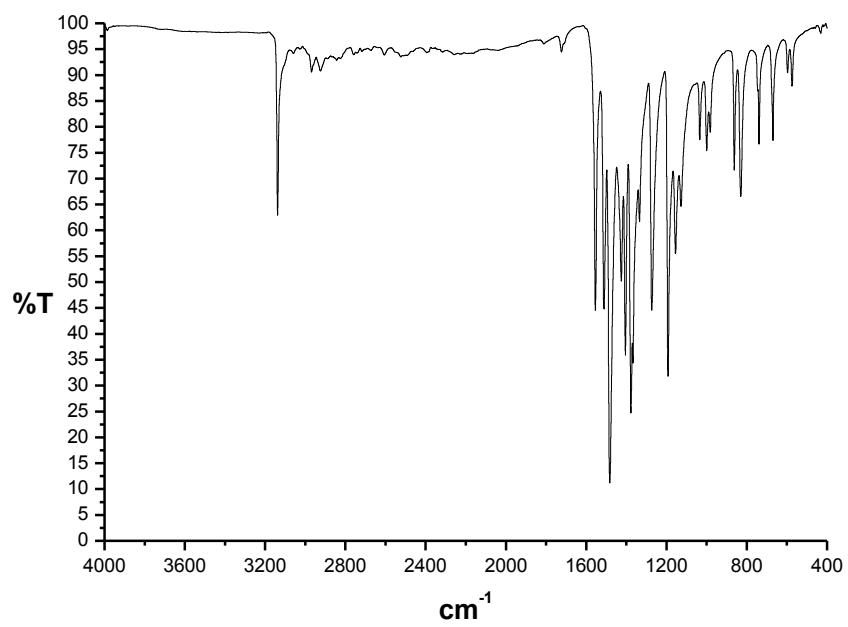
Espectro de IR [Ni(dmz)₄Cl₂]₂·5H₂O



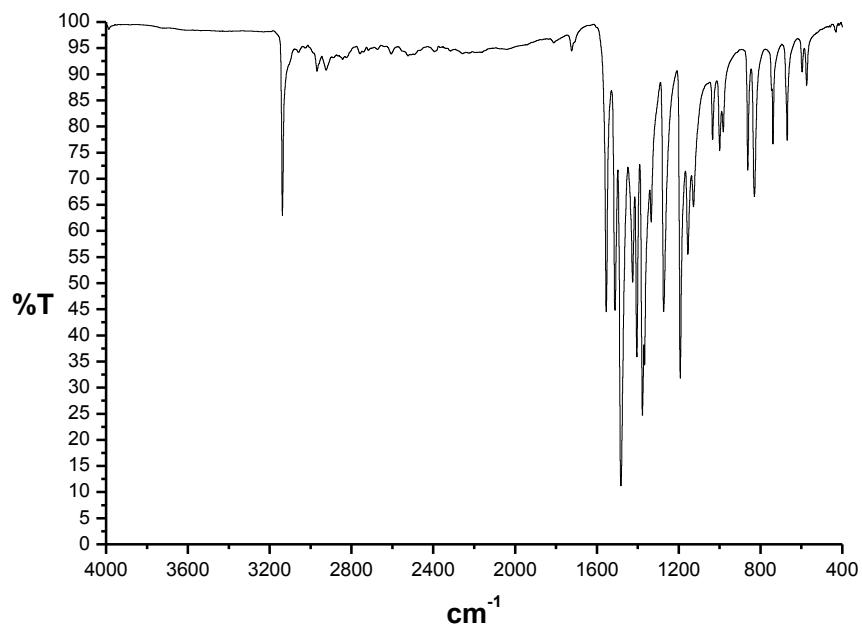
Espectro de IR $[\text{Ni}(\text{dmz})_2\text{Br}_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$



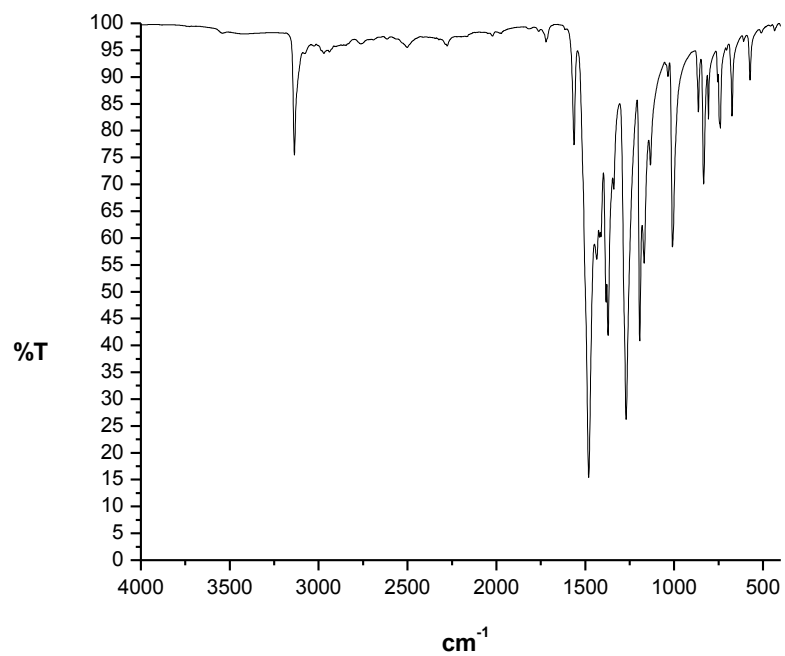
Espectro de IR $[\text{Cu}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$



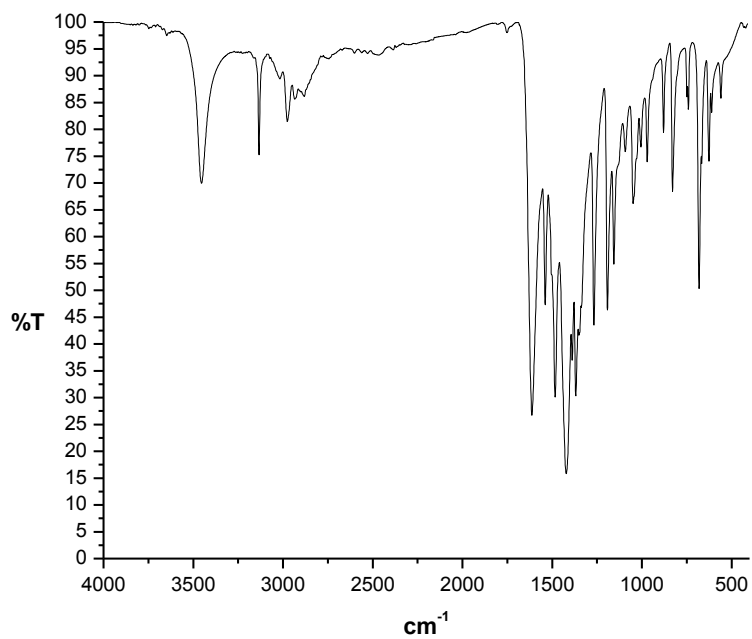
Espectro de IR [Cu(dmz)₂Br₂]



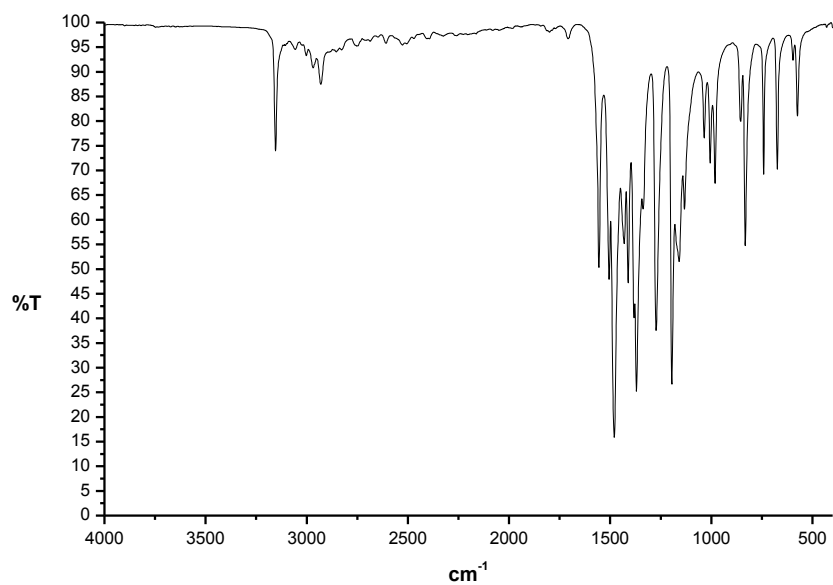
Espectro de IR [Cu(dmz)(NO₃)₂](EtOH)₂·2.5H₂O



Espectro de IR $[\text{Cu}_2(\text{dmz})_2(\mu\text{-O}_2\text{H}_5\text{C}_3)_2]_2$



Espectro de IR $[\text{Zn}(\text{dmz})_2\text{Cl}_2]$



Anexo II

Datos cristalográficos para el ligante 1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Fórmula empírica	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂
Color	Incoloro
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnma
Dimensiones de celda	a =10.7718(13) Å b =6.3902(13) Å c =9.1597(10) Å
Volumen	630.50(16) Å ³
Z	4
Peso molecular	141.14 g/mol
Densidad	1.487 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.118 mm ⁻¹
F(000)	296
Índice final de todos los datos	R = 0.0871, wR2 = 0.1680

Tabla 1. Distancia de los enlaces presentes en el ligante

1,2-dimetil-5-nitroimidazol

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
C(1)-C(2)	1.359(3)	C(4)-H(4A)	0.9800
C(1)-N(2)	1.373(3)	C(4)-H(4B)	0.9800
C(1)-N(3)	1.413(3)	C(4)-H(4C)	0.9800
C(2)-N(1)	1.361(3)	C(5)-N(2)	1.464(3)
C(2)-H(2)	0.9500	C(5)-H(5A)	0.9800
C(3)-N(1)	1.330(3)	C(5)-H(5B)	0.9800
C(3)-N(2)	1.351(3)	C(5)-H(5C)	0.9800
C(3)-C(4)	1.477(4)	N(3)-O(2)	1.224(3)
		N(3)-O(1)	1.229(3)

Tabla 2. Ángulos presentes en el ligante 1,2-dimetil-nitroimidazol

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
C(2)-C(1)-N(2)	107.9(2)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(2)-C(1)-N(3)	127.2(2)	N(2)-C(5)-H(5A)	109.5
N(2)-C(1)-N(3)	124.9(2)	N(2)-C(5)-H(5B)	109.5
C(1)-C(2)-N(1)	109.0(2)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2)	125.5	N(2)-C(5)-H(5C)	109.5
N(1)-C(2)-H(2)	125.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
N(1)-C(3)-N(2)	112.2(2)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
N(1)-C(3)-C(4)	124.6(2)	C(3)-N(1)-C(2)	105.7(2)
N(2)-C(3)-C(4)	123.3(2)	C(3)-N(2)-C(1)	105.1(2)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5	C(3)-N(2)-C(5)	125.0(2)
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5	C(1)-N(2)-C(5)	129.9(2)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	O(2)-N(3)-O(1)	123.9(2)
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5	O(2)-N(3)-C(1)	119.1(2)
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	O(1)-N(3)-C(1)	117.1(2)

Datos cristalográficos para el compuesto [Co(dmz)₂Cl₂]

Fórmula empírica	CoCl ₂ C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₄
Color	Azul
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I-42d
Dimensiones de celda	a =11.2954(3) Å b =11.2954(3) Å c =25.6345(14) Å
Volumen	3270.6(2) Å ³
Z	8
Peso molecular	412.10 g/mol
Densidad	1.674 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.403 mm ⁻¹
F(000)	1672
Índice final de todos los datos	R = 0.0251, wR2 = 0.0555

Tabla 3. Distancia de los enlaces presentes para el compuesto

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
C(4)-C(5)	1.360(3)	C(7)-H(7C)	0.9800
C(4)-N(3)	1.360(3)	C(6)-H(6A)	0.9800
C(4)-H(4)	0.9500	C(6)-H(6B)	0.9800
C(5)-N(3)	1.379(3)	C(6)-H(6C)	0.9800
C(5)-N(4)	1.421(3)	N(3)-Co(1)	2.0320(19)
C(5)-N(1)	1.340(3)	N(4)-O(2)	1.225(3)
C(2)-N(3)	1.341(3)	N(4)-O(1)	1.226(3)
C(2)-C(6)	1.482(3)	Cl(1)-Co(1)	2.2337(6)
C(7)-N(1)	1.466(3)	Co(1)-N(3A)	2.0320(19)
C(7)-H(7A)	0.9800	Co(1)-Cl(2)	2.2337(6)
C(7)-H(7B)	0.9800		

Tabla 4. Ángulos presentes en el compuesto [Co(dmz)₂Cl₂]

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
C(5)-C(4)-N(3)	107.9(2)	C(2)-C(6)-H(6C)	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	126.0	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
N(3)-C(4)-H(4)	126.0	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(4)-C(5)-N(1)	108.14(19)	C(2)-N(3)-C(4)	107.06(19)
C(4)-C(5)-N(4)	126.2(2)	C(2)-N(3)-Co(1)	127.71(15)
N(1)-C(5)-N(4)	125.6(2)	C(4)-N(3)-Co(1)	124.96(15)
N(1)-C(2)-N(3)	110.87(19)	C(2)-N(1)-C(6)	105.99(18)
N(1)-C(2)-C(6)	125.6(2)	C(2)-N(1)-C(7)	125.8(2)
N(3)-C(2)-C(6)	123.5(2)	C(5)-N(1)-C(7)	128.1(2)
N(1)-C(7)-H(7A)	109.5	O(2)-N(4)-O(1)	123.9(2)
N(1)-C(7)-H(7B)	109.5	O(2)-N(4)-C(5)	119.6(2)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	O(1)-N(4)-C(5)	116.53(19)
N(1)-C(7)-H(7C)	109.5	N(3A)1-Co(1)-N(3)	102.35(11)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	N(3A)-Co(1)-Cl(1)	100.55(5)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	N(3)-Co(1)-Cl(1)	121.72(5)
C(2)-C(6)-H(6A)	109.5	N(3A)-Co(1)-Cl(2)	121.72(5)
C(2)-C(6)-H(6B)	109.5	N(3)-Co(1)-Cl(2)	100.55(5)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	Cl(1)-Co(1)-Cl(A)	111.16(4)

Datos cristalográficos para el compuesto [Cu(dmz)₂Cl₂]

Fórmula empírica	CuCl ₂ C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₄
Color	Verde
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Aba2
Dimensiones de celda	a=17.5777(15) Å b=12.9147(11) Å c=6.7849(5) Å
Volumen	1540.2(2) Å ³
Z	4
Peso molecular	416.71 g/mol
Densidad	1.797 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.794 mm ⁻¹
F(000)	844
Índice final de todos los datos	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0613

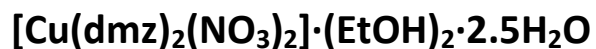
Tabla 5. Distancia de los enlaces presentes para el compuesto

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Cu(1)-N(1)#1	2.007(3)	N(1)-C(1)	1.357(4)
Cu(1)-N(1)	2.007(3)	C(3)-C(5)	1.473(4)
Cu(1)-Cl(1)	2.2248(9)	C(2)-C(1)	1.354(5)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.2248(9)	C(4)-H(4A)	0.9800
N(3)-O(1)	1.222(4)	C(4)-H(4B)	0.9800
N(3)-O(2)	1.228(4)	C(4)-H(4C)	0.9800
N(3)-C(2)	1.427(4)	C(1)-H(1)	0.9500
N(2)-C(3)	1.338(4)	C(5)-H(5A)	0.9800
N(2)-C(2)	1.377(4)	C(5)-H(5B)	0.9800
N(2)-C(4)	1.470(4)	C(5)-H(5C)	0.9800
N(1)-C(3)	1.345(4)		

Tabla 6. Ángulos presentes en el compuesto [Cu(dmz)₂Cl₂]

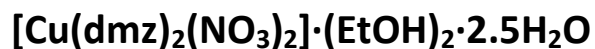
Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
N(1)#1-Cu(1)-N(1)	92.30(16)	C(1)-C(2)-N(2)	108.3(3)
N(1)#1-Cu(1)-Cl(1)	148.29(8)	C(1)-C(2)-N(3)	126.7(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	93.12(8)	N(2)-C(2)-N(3)	124.9(3)
N(1)#1-Cu(1)-Cl(1)#1	93.12(8)	N(2)-C(4)-H(4A)	109.5
N(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	148.29(8)	N(2)-C(4)-H(4B)	109.5
Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	98.43(5)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
O(1)-N(3)-O(2)	123.7(3)	N(2)-C(4)-H(4C)	109.5
O(1)-N(3)-C(2)	117.6(3)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
O(2)-N(3)-C(2)	118.6(3)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(3)-N(2)-C(2)	106.0(3)	C(2)-C(1)-N(1)	107.9(3)
C(3)-N(2)-C(4)	125.1(3)	C(2)-C(1)-H(1)	126.0
C(2)-N(2)-C(4)	128.6(3)	N(1)-C(1)-H(1)	126.0
C(3)-N(1)-C(1)	107.1(3)	C(3)-C(5)-H(5A)	109.5
C(3)-N(1)-Cu(1)	126.6(2)	C(3)-C(5)-H(5B)	109.5
C(1)-N(1)-Cu(1)	126.2(2)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
N(2)-C(3)-N(1)	110.5(3)	C(3)-C(5)-H(5C)	109.5
N(2)-C(3)-C(5)	124.6(3)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
N(1)-C(3)-C(5)	124.9(3)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5

Datos cristalográficos para el compuesto



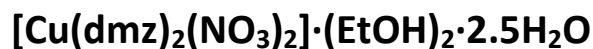
Fórmula empírica	CuC ₁₄ H ₃₁ N ₈ O ₁₇
Color	Azul
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de celda	a=10.8823(4) Å b=19.6640(7) Å c=8.6011(3) Å
Volumen	1815.73(11) Å ³
Z	4
Peso molecular	606.12 g/mol
Densidad	1.719 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	2.380 mm ⁻¹
F(000)	956
Índice final de todos los datos	R1 = 0.0718, wR2 = 0.1191

Tabla 7. Distancia de los enlaces presentes para el compuesto



Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
O(6)-N(5)	1.283(4)	N(8)-O(10)	1.197(5)
O(6)-Cu	1.982(2)	N(8)-O(9)	1.201(5)
C(6)-C(2)	1.488(5)	C(7)-N(1)	1.467(4)
O(3)-N(4)	1.291(4)	Cu-N(3A)	1.983(2)
O(3)-Cu	2.006(2)	N(1)-C(2)	1.336(4)
N(3)-C(2)	1.339(4)	N(1A)-C(2A)	1.332(4)
N(3)-C(4)	1.368(4)	N(1A)-C(5A)	1.376(4)
N(3)-Cu	1.972(3)	N(1A)-C(7A)	1.474(4)
O(5)-N(5)	1.246(4)	C(2A)-N(3A)	1.350(4)
O(5)-Cu	2.397(3)	C(2A)-C(6A)	1.471(5)
C(5)-C(4)	1.346(5)	N(3A)-C(4A)	1.364(4)
C(5)-N(1)	1.370(4)	C(4A)-C(5A)	1.356(4)
C(5)-N(8)	1.429(4)	C(5A)-N(8A)	1.419(4)
N(4)-O(8)	1.224(4)	N(8A)-O(9A)	1.218(4)
N(4)-O(4)	1.240(4)	N(8A)-O(10A)	1.220(4)
N(5)-O(7)	1.221(4)		

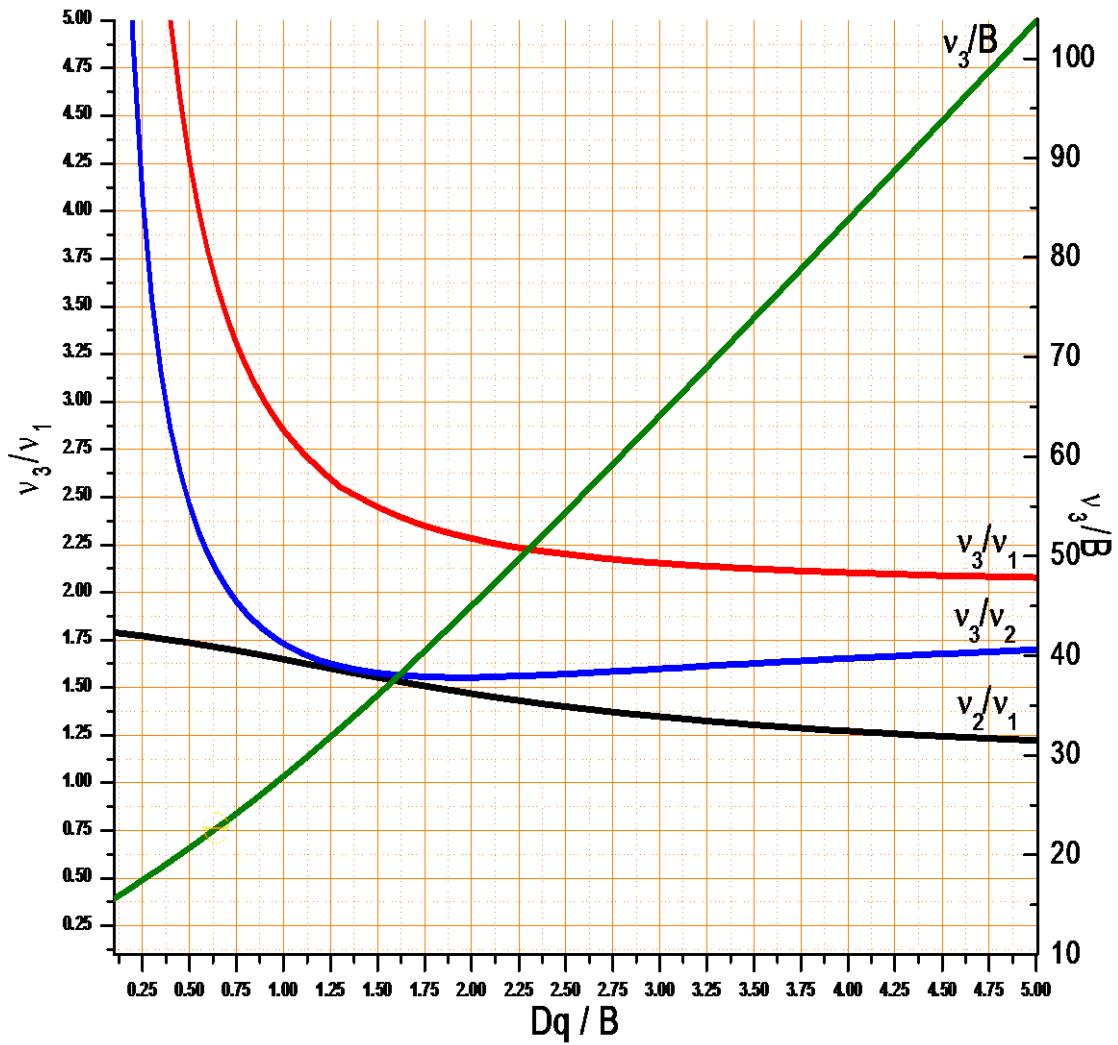
Tabla 8. Ángulos presentes en el compuesto



Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
N(5)-O(6)-Cu	102.3(2)	O(6)-Cu-O(5)	57.76(9)
N(4)-O(3)-Cu	104.62(19)	N(3A)-Cu-O(5)	115.49(10)
C(2)-N(3)-C(4)	106.6(3)	O(3)-Cu-O(5)	90.26(11)
C(2)-N(3)-Cu	126.7(2)	C(2)-N(1)-C(5)	106.1(3)
C(4)-N(3)-Cu	124.9(2)	C(2)-N(1)-C(7)	125.9(3)
N(5)-O(5)-Cu	83.83(19)	C(5)-N(1)-C(7)	128.1(3)
C(4)-C(5)-N(1)	108.6(3)	N(1)-C(2)-N(3)	110.9(3)
C(4)-C(5)-N(8)	126.7(4)	N(1)-C(2)-C(6)	124.8(3)
N(1)-C(5)-N(8)	124.6(3)	N(3)-C(2)-C(6)	124.3(3)
O(8)-N(4)-O(4)	124.3(3)	C(2A)-N(1A)-C(5A)	106.8(3)
O(8)-N(4)-O(3)	118.8(3)	C(2A)-N(1A)-C(7A)	125.3(3)
O(4)-N(4)-O(3)	116.9(3)	C(5A)-N(1A)-C(7A)	127.9(3)
C(5)-C(4)-N(3)	107.8(3)	N(1A)-C(2A)-N(3A)	110.4(3)
O(7)-N(5)-O(5)	123.9(3)	N(1A)-C(2A)-C(6A)	124.4(3)
O(7)-N(5)-O(6)	120.0(3)	N(3A)-C(2A)-C(6A)	125.1(3)
O(5)-N(5)-O(6)	116.1(3)	C(2A)-N(3A)-C(4A)	106.8(3)
O(10)-N(8)-O(9)	124.3(4)	C(2A)-N(3A)-Cu	133.8(2)
O(10)-N(8)-C(5)	118.4(4)	C(4A)-N(3A)-Cu	119.4(2)
O(9)-N(8)-C(5)	117.3(4)	C(5A)-C(4A)-N(3A)	108.1(3)
N(3)-Cu-O(6)	163.12(10)	C(4A)-C(5A)-N(1A)	107.9(3)
N(3)-Cu-N(3A)	91.82(11)	C(4A)-C(5A)-N(8A)	126.6(3)
O(6)-Cu-N(3A)	93.55(10)	N(1A)-C(5A)-N(8A)	125.4(3)
N(3)-Cu-O(3)	91.49(11)	O(9A)-N(8A)-O(10A)	123.4(3)
O(6)-Cu-O(3)	91.25(11)	O(9A)-N(8A)-C(5A)	117.5(3)
N(3A)-Cu-O(3)	152.00(11)	O(10A)-N(8A)-C(5A)	119.1(3)
N(3)-Cu-O(5)	105.58(10)		

Anexo III

Cálculo de transiciones electrónicas, constante de repulsión electrónica (B) y $10Dq$



Grafica de estado basal A_2

Compuesto [Co(dmz)₂Cl₂]

$$\nu_2=7342 \text{ cm}^{-1}, \nu_3= 16580 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{16580}{7342} = 2.2582$$

De la gráfica de estado A₂ tenemos los datos

$$\frac{Dq}{B} = 0.5716 \quad \text{y} \quad \frac{\nu_3}{B} = 22.51$$

Donde se obtiene

$$B = \frac{\nu_3}{22.51} = \frac{16580}{22.51} = 736.56 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.5716 * B = 0.5716 * 736.56 = 421.02 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 = 10Dq = 4210 \text{ cm}^{-1}$$

Compuesto [Co(dmz)₂Cl₂]

$$\nu_2=6738 \text{ cm}^{-1}, \nu_3= 15653 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{15653}{6738} = 2.3223$$

De la gráfica de estado A₂ tenemos los datos

$$\frac{Dq}{B} = 0.5460 \quad \text{y} \quad \frac{\nu_3}{B} = 21.32$$

Donde se obtiene

$$B = \frac{\nu_3}{22.51} = \frac{15653}{21.32} = 734.19 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 0.5460 * B = 0.5460 * 734.19 = 400.86 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 = 10Dq = 4008 \text{ cm}^{-1}$$

Compuesto $[\text{Ni}(\text{dmz})_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$\nu_2 = 13750 \text{ cm}^{-1}, \nu_1 = 8292 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{13750}{8292} = 1.6582$$

De la gráfica de estado A_2 tenemos los datos

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.7663 \quad \text{y} \quad \frac{\nu_3}{B} = 27.6905$$

Donde se obtiene

$$\nu_3 = \nu_2 * 1.7663 = 13750 * 1.7663 = \mathbf{24286 \text{ cm}^{-1}}$$

$$B = \frac{\nu_3}{27.6905} = \frac{24286}{27.6905} = 877 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 = 10Dq = 8292 \text{ cm}^{-1}$$