

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

"Estudio espectroscópico, estructural y supramolecular de compuestos con metales de transición y el 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol"

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Guillermo Durán Solares

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens Facultad de Química

Ciudad de México, Abril del 2017.



Universidad Nacional Autónoma de México



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.

MIEMBROS DEL JURADO

PRESIDENTA: Dra. Lena Ruiz Azuara

VOCAL: Dra. Laura María Gasque Silva

VOCAL: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

VOCAL: Dr. Herbert Höpfl Bachner

SECRETARIO: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Edificio B, División de estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica, Laboratorio 211, UNAM

Dra. Noráh Y. Barba Behrens
ASESORA DEL TEMA

Q. Guillermo Durán Solares SUSTENTANTE A mi mamá por todo su apoyo incondicional, por ser mi guía, por estar en buenos y malos momentos, por ser ese motor que me mueve y me inspira para lograr cumplir mis metas.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química (División de Estudios de Posgrado) por hacer posible el desarrollo de este proyecto profesional.

A la Dra. Noráh Y. Barba Behrens por su apoyo y asesoría en el desarrollo de este proyecto, así como su guía y aportes en mi formación profesional y personal.

Al jurado asignado por la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas constituido por la Dra. Lena Ruiz Azuara, la Dra. Laura M. Gasque Silva, el Dr. Ronan Marie Le Lagadec, el Dr. Herbert Höpfl Bachner y el Dr. Noé Zúñiga Villareal.

A la B. Patricia Fierro por ser una parte fundamental en el día a día del laboratorio 211 y por su apoyo técnico esencial.

A la Q. Marisela Gutiérrez, a la M. en C. Nayely Balbiaux, al Q. Víctor Lemus y la Dra. Minerva Monroy Barreto por su apoyo en los análisis realizados en la USAII.

A la M. en C. Naytzé D. Ortiz Pastrana por su ayuda en la interpretación y resolución de los datos cristalográficos.

A todos los integrantes del laboratorio 211, contemporáneos y pasados, por compartir conmigo no sólo espacio y conocimiento sino también su amistad, apoyo, momentos divertidos y sobre todo por aguantarme durante estos 5 años en el grupo de investigación.

A mis hermanos Jesús, Carlos y Francisco por su infinito apoyo, por sus consejos, porque siempre están ahí en todo momento, aunque estén muy ocupados, por su paciencia, por aguantarme y porque son parte de mi inspiración desde que era niño.

A mis tíos y abuelito Manuel Solares Narváez por su incondicional apoyo para poder alcanzar mis metas y lograr salir adelante.

Al proyecto DGAPA IN224516 por el apoyo económico otorgado.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría y una estancia de investigación en el extranjero (No. de becario 576582) y al proyecto CB-2012-178851.

1.	Introducción	1
1.1	Importancia biológica de los iones metálicos Fe, Co, Ni, Cu y Zn	2
1.2	Compuestos de coordinación empleados en diagnóstico y terapia	6
1.3	Química Supramolecular	7
1.4	Interacciones no covalentes	8
2.	Antecedentes	17
2.1	Compuestos de coordinación con ligantes de importancia biológica	18
3.	Hipótesis y Objetivos	33
3.1	Hipótesis	34
3.2	Objetivo General	34
3.3	Objetivos Particulares	34
4.	Desarrollo Experimental	35
4.1	Reactivos	36
4.2	Instrumentación	36
4.2.1	Espectroscopía de infrarrojo	36
4.2.2	Resonancia Magnética Nuclear	36
4.2.3	Análisis elemental	37
4.2.4	Difracción de rayos X de monocristal	37
4.2.5	Espectrometría de masas	37
4.2.6	Voltamperometría cíclica	38
4.2.7	Espectroscopía Electrónica UV-Vis-NIR	38
4.2.8	Susceptibilidad magnética	38
4.2.9	Estudios de actividad citotóxica	39
4.3	Síntesis del ligante 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2-mfsi)	40
4.4	Síntesis de compuestos de coordinación	41
4.4.1	Síntesis de compuestos de hierro(II)	43
4.4.2	Síntesis de compuestos de cobalto(II)	44
4.4.3	Síntesis de compuestos de níquel(II)	45
4.4.4	Síntesis de compuestos de paladio(II)	46
4.4.5	Síntesis de compuestos de cobre(II)	47
4.4.6	Síntesis de compuestos de zinc(II)	48
5.	Resultados y discusión	50
5.1	Caracterización del 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2-mfsi)	51
5.1.1	Espectroscopía infrarroja del 2-mfsi	51
5.1.2	Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR del 2-mfsi	53

T

1

5.1.3	Espectroscopía de masas del 2-mfsi	53
5.1.4	Resonancia Magnética Nuclear del 2-mfsi	53
5.1.5	Difracción de rayos X del 2-mfsi	56
5.2	Compuestos mononucleares tetracoordinados: [M(2-mfsi) ₂ X ₂] donde	59
	M ²⁺ = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ y Zn ²⁺ ; X= Cl ⁻ y Br ⁻ ; y [Pd(2-mfsi) ₂ Cl ₂].	
5.2.1	Análisis del espectro de infrarrojo	59
5.2.2	Espectro electrónico y momento magnético efectivo	61
5.2.3	Estudio estructural de los compuestos de coordinación tetraédricos	64
5.2.4	Interacciones intra e intermoleculares de los compuestos de coordinación	70
	tetraédricos	
5.2.5	Arreglos supramoleculares en los compuestos tetraédricos	73
5.2.6	Propuesta estructural para el compuesto [Ni(2-mfsi) ₂ Br ₂]	74
5.2.7	Estudio estructural de los compuestos de coordinación cuadrado	75
5.2.8	Arreglos supramoleculares en el compuesto [Pd(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	78
5.3	Compuestos mononucleares octaédricos: [M(2-mfsi) ₂ X ₂] donde M ²⁺ = Co ²⁺ ,	79
	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ y Zn ²⁺ ; X= NO ₃ ⁻	
5.3.1	Análisis del espectro de infrarrojo de los compuestos mononucleares	79
	octaédricos	
5.3.2	Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Co(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	82
5.3.3	Propuesta estructural para el compuesto [Co(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	83
5.3.4	Análisis vibracional del compuesto [Ni(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	84
5.3.5	Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Ni(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	85
5.3.6	Propuesta estructural para el compuesto [Ni(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	86
5.3.7	Análisis vibracional del compuesto [Cu(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	87
5.3.8	Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	88
5.3.9	Propuesta estructural para el compuesto [Cu(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	89
5.3.10	Análisis vibracional del compuesto [Zn(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	90
5.3.11	Propuesta estructural para el compuesto [Zn(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	91
5.4	Compuestos polinucleares pentacoordinados de cobre(II)	92
5.4.1	Análisis del espectro de infrarrojo de los compuestos pentacoordinados	93
5.4.2	Espectro electrónico y momento magnético	95
5.4.3	Estudio estructural de los compuestos polinucleares de cobre(II)	97
5.4.4	Arreglos supramoleculares en los compuestos tetranucleares	106
5.4.5	Análisis estructural del compuesto [Cu ₂ (2-mfsi) ₂ (µ ² -AcO) ₄]	107
5.4.6	Arreglos supramoleculares en el compuesto [Cu ₂ (2-mfsi) ₂ (μ^2 -AcO) ₄]	111

П

5.5	Espectrometría de masas de los compuestos de coordinación	112
5.6	Resonancia magnética nuclear de los compuestos de coordinación	116
	diamagnéticos	
5.7	Voltamperometría cíclica de los compuestos de coordinación	118
5.8	Estudio de la actividad citotóxica de los compuestos de coordinación	119
6.	Conclusiones	123
7.	Anexos	126

1

1. INTRODUCCIÓN

Los iones metálicos juegan un papel importante en procesos biológicos. Su descubrimiento y estudio en organismos vivos y su relevancia biológica dio lugar a la Química Bioinorgánica. Existen diferentes ramas de esta disciplina, entre ellas la *Química Inorgánica Medicinal*, esta rama innovadora se dedica al desarrollo de nuevos agentes para el tratamiento o diagnóstico de enfermedades y padecimientos en animales y seres humanos. Estos agentes son compuestos de coordinación u organometálicos; ellos están conformados por un centro metálico y de especies orgánicas o inorgánicas enlazadas al metal, conocidos como ligantes.^[1]

El diseño y desarrollo de estos novedosos compuestos es un área interdisciplinaria y no solo depende del ligante o centro metálico sino del organismo en donde se requiere implementar. Las propiedades que juegan un rol importante en la actividad biológica de estos compuestos de coordinación son: la geometría de coordinación, el tipo y el número de ligantes, la fuerza de los enlaces de coordinación, el estado de oxidación del metal, los potenciales redox, las interacciones en la esfera externa y la facilidad de intercambiar ligantes.^[2]

A continuación, se discute brevemente la importancia biológica de los iones presentes en los compuestos obtenidos en este presente trabajo.

1.1 Importancia biológica de los iones metálicos Fe, Co, Ni, Cu y Zn.

El rol que tienen los iones metálicos en los sistemas vivos son muy diversos y de suma importancia. Existen distintos metales cuya presencia es esencial para la supervivencia de los seres vivos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) define a un elemento traza por ser esencial en procesos fisiológicos y cuando una disminución en la concentración del mismo conlleva un decremento de una o varias funciones fisiológicas o cuando el elemento forma parte integral de una estructura biológica que tiene una función vital para el organismo.^[3]

Se consideran 26 elementos esenciales para el óptimo funcionamiento de los organismos biológicos, entre ellos 14 metales: sodio, calcio, magnesio, potasio,

hierro, cobalto, cobre, cromo, manganeso, molibdeno, níquel, tungsteno, vanadio y zinc.^[4] Estos metales cumplen distintas funciones dentro de los organismos vivos, la mayoría está relacionada con compuestos de coordinación en las metaloproteínas. Las metaloproteínas son aquellas proteínas que poseen un cofactor metálico, un cofactor puede ser un ion metálico o un compuesto orgánico no proteico coordinado a un ion metálico como es el caso de la porfirina en las hemoproteínas.^[5]

El hierro está presente en diferentes procesos biológicos y juega un papel importante en diversas proteínas. Las metaloproteínas de hierro son clasificadas en proteínas hemo o no hemo, las proteínas hemo presentan el cofactor hierro coordinado a un anillo de porfirina. El hierro se encuentra como cofactor en diversas proteínas, por ejemplo, en la hemoglobina, citocromos P450, ferritina, transferrina, mioglobina, hemeritrina, hierro-zinc superóxido dismutasa. En los citocromos P450 tiene la función de transformar sustancias ajenas al organismo para que sean desechadas a través de la orina, las heces o el sudor. Esto lo hacen insertando alcoholes, cetonas o ácidos carboxílicos a la estructura de los agentes externos. Los citocromos poseen un grupo hemo coordinado al hierro, así como histidinas o lisinas en posiciones axiales. (Figura 1.1 (a))

La función principal del cobalto en el organismo es como parte de la coenzima B₁₂. Esta coenzima está vinculada a procesos químicos dentro del organismo como son la generación de radicales libres y la metilación de algunos aminoácidos. La vitamina B12 es el único compuesto organometálico natural que se ha encontrado en los seres vivos, éste está compuesto por un cobalto coordinado a un anillo de corrina, a un 5,6-dimetilbencimidazol y un grupo R, que puede ser -OH, CH₃⁻, CN⁻ y 5-desoxiadenosil.^[6]

El níquel lleva a cabo una serie de procesos biológicos en sistemas bacterianos. Las metaloenzimas que se conocen con centro metálico de níquel involucran complejos mecanismos de reacción, incluyendo diferentes estados de oxidación en equilibrio.^[7] Ejemplos de enzimas con níquel como cofactor: ureasa, Ni-Fe deshidrogenasa, acetil coenzima A sintasa y níquel superóxido reductasa. (Figura 1.1 (b))

La [Ni-Fe] hidrogenasa se encarga de la oxidación reversible de hidrógeno. Este proceso involucra transporte de electrones a través de cúmulos de [FeS] y forma parte de un gran número de procesos redox.^[8]

Por su parte el cobre es uno de los centros metálicos más abundantes en el cuerpo humano, solo después del hierro y zinc. Las metaloenzimas de cobre se caracterizan de acuerdo al número de átomos de cobre en el sitio activo y las funciones que realizan.^[9] La clasificación de estas enzimas es la siguiente:

-Cobre tipo I o proteínas azules: Se encargan del transporte de electrones y solo poseen un átomo de cobre en su sitio activo.

-Cobre tipo II: Consisten en enzimas mononucleares de cobre y suelen llevar a cabo procesos redox.

-Cobre tipo III: El sitio activo de estas enzimas presenta compuestos dinucleares de cobre con histidinas como ligantes. Estas proteínas se encargan del transporte de oxígeno en los organismos.

-Cobre tipo CuA: Son enzimas dinucleares que se encuentran coordinadas principalmente por cisteína e histidina. Estos sitios activos son encontrados en varias oxidasas.

-Cobre tipo CuZ: Se caracterizan por tener cuatro centros metálicos de cobre y azufre e histidinas como ligantes. La N₂O reductasa es un ejemplo de este tipo de enzimas de cobre. (Figura 1.1 (c))^[10]

El zinc(II) es uno de los elementos traza más abundantes en el cuerpo humano. El zinc se encuentra en más de 300 metaloenzimas, donde desempeña un rol estructural y catalítico de algunas proteínas.^[23] Una de las metaloenzimas de zinc más conocidas es la anhidrasa carbónica, que tiene como función en catalizar la reacción reversible de hidrogenación del CO₂ y deshidrogenación del HCO₃·.^[11]

La anhidrasa carbónica cataliza la siguiente reacción:

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

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 ADN, ya que pueden actuar como factores de transcripción ya que interactuando de forma específica con el ADN.^[12] (Figura 1.1 (d))



Figura 1.1 Sitios activos de algunas proteínas: a) Citocromo P450, b) Cobre Z en la N₂O nitrogenasa, c) Ni-superóxido dismutasa d) Dedo de zinc Cys₂His₂

1.2 Compuestos de coordinación empleados en diagnóstico y terapia

Los compuestos de coordinación, en el área de la química inorgánica medicinal, pueden estar enfocados a diagnóstico o terapia. Ejemplos de compuestos de coordinación empleados en diagnóstico de enfermedades son agentes de contraste. Estos agentes de contraste, también llamados de contraste o radiofármacos, poseen un centro metálico radiactivo y son empleados en el diagnóstico de cáncer, problemas cardiacos, de riñón, cerebrales e hígado.^[13] Algunos de los radioisótopos empleados son ⁶⁷Ga, ⁸²Rb y ^{99m}Tc. La figura 1.2 muestra la estructura de compuestos de gadolinio que se emplea en medicina en el área de imagenología.^[14]



Figura 1.2 Estructuras de agentes de diagnóstico de gadolinio [14]

En 1965 Rosenberg descubrió el cisplatino.^[15] Este descubrimiento se dio al estar estudiando el efecto de una corriente eléctrica en la división celular en *Escherichia coli* y se observó que los electrodos de platino reaccionaron con el medio formando el compuesto de coordinación, [Pt(NH₃)₂Cl₂], que inhibía la división celular. Rosenberg estudió la actividad anticancerígena del cisplatino y observó toxicidad selectiva ante tumores. Después del estudio en diferentes animales, éste se estudió en humanos, dónde se observó una respuesta favorable en 80 por ciento de los pacientes con cáncer testicular, más de 90 por ciento con cáncer de ovario, así como mejoras en otros tipos de cáncer. A pesar de que presenta una respuesta favorable tiene limitaciones, ya que se presentaron varios efectos secundarios, entre ellos daño al riñón.

Se ha observado que el cisplatino entra a la célula por difusión pasiva o por transporte activo empleando una molécula transportadora de cobre. Una vez en la célula los iones cloruro son sustituidos por moléculas agua formando la especie cis-[Pt(H₂O)₂(NH₃)₂]²⁺ que es capaz de atravesar la membrana nuclear. Ya dentro del núcleo este compuesto se coordina a las bases del ADN, principalmente, al nitrógeno(7) de la guanina. Esta coordinación al ADN provoca que la doble hélice se distorsione inhibiendo su replicación, dando como resultado la muerte celular.^[16]

Se han estado desarrollando diferentes moléculas basadas en el cisplatino con la intención de mejorar su actividad. Algunos de estos derivados son el carboplatino, oxaliplatino, lobaplatino, nedaplatino y heptaplatino (Figura 1.3). De éstos, el cisplatino, carboplatino y oxaliplatino se usan en aproximadamente 50 por ciento de los tratamientos contra el cáncer^[17]. El cisplatino hizo notar la importancia de los compuestos de coordinación con metales como posibles fármacos.



Figura 1.3 Estructuras de los compuestos anticancerígenos de platino empleados en la clínica. Cisplatino (1), Carboplatino (2) Oxaliplatino (3), Nedaplatino (4) y Lobaplatino (5)⁷

1.3 Química Supramolecular

En 1987, el premio Nobel de Química fue otorgado a Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn y Charles J. Pedersen por el desarrollo de la química supramolecular, también conocida como "la química más allá de la molécula", esta rama de la química se enfoca en el estudio del reconocimiento molecular y autoensambles de orden superior formados por interacciones no covalentes, lo cual se define como la organización autónoma de componentes en patrones o estructuras.^[1] Un arreglo supramolecular es el resultado de la asociación por medio de interacciones intermoleculares de dos o más especies químicas dando origen a una entidad

organizada de alta complejidad. Las unidades base se organizan en nuevas entidades en dos y tres dimensiones.^[18]

En sistemas vivos la química supramolecular es de gran importancia ya que se encuentra involucrada en el reconocimiento molecular entre proteína-sustrato, así como la definición de la estructura secundaria (hélice alfa o lámina beta) de las proteínas o el autoensamble de éstas para hacer sistemas más complejos. Un ejemplo más conocido es la alta estabilidad de la doble hélice de ADN debida a los enlaces de hidrógeno entre sus cuatro bases púricas (Adenina (A), Guanina (G), Citosina (C) y Timina (T)).^[19] (Figura 1.4)

Después de aproximadamente 40 años de la disciplina la química supramolecular ha sido extensamente explorada en varias áreas, incluyendo: máquinas moleculares, sensores moleculares, absorción de gases, nanoreactores, catálisis y liberación prolongada de fármacos.



Figura 1.4 Enlaces de hidrógeno entre las cuatro bases púricas que mantienen la doble hélice del ADN

1.4 Interacciones no covalentes

De las múltiples interacciones que se pueden presentar químicamente hablando en química supramolecular son de especial interés las interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, apilamiento $\pi \cdots \pi$, enlaces de hidrógeno y halógeno.

La energía total de estabilización de los sistemas supramoleculares puede ser dividida por las diversas contribuciones energéticas. Estas contribuciones pueden ser: fuerzas electrostáticas, de inducción o dispersión. La energía de las interacciones de Van der Waals es la más pequeña (0.5 a 2 Kcal/mol). A ellas le siguen los enlaces halógeno (1.2- 4.5 kcal/mol) e hidrógeno (4-40 kcal/mol). La mayoría de las estructuras supramoleculares reportadas se basan principalmente en enlaces de hidrógeno, interacciones tipo $\pi \cdots \pi$ y halógeno.^[20]

Enlace de hidrógeno

Los enlaces de hidrógeno son los más importantes y los que se encuentran con mayor frecuencia en los sistemas supramoleculares. Se encuentran estabilizados por fuerzas electrostáticas, de inducción y de dispersión, siendo las electrostáticas las que más contribuyen a la fuerza y direccionalidad del enlace. Este tipo de enlaces determinan la estructura de biomacromoléculas como el ADN y proteínas que juegan un papel importante en los procesos biofísicos de reconocimiento molecular.

El enlace de hidrógeno es una interacción específica donador(D)-aceptor(A) [D-H…A], el aceptor (A) debe tener pares de electrones libres o electrones π polarizables. El enlace de hidrógeno se forma cuando la electronegatividad del donador (D) en un enlace covalente D-H es tal que puede retirar la mayor parte de densidad electrónica del protón, dejándolo parcialmente sin ésta, mientras que el átomo aceptor (A) atrae este protón mediante sus pares libres o electrones π polarizables. Para establecer si se trata de una interacción tipo enlace de hidrógeno se debe cumplir que la distancia entre D y A sea menor que la suma de sus radios de Van der Waals, también debe de ser un enlace direccional (isotrópico).

Los enlaces de hidrógeno se clasifican según su fuerza: fuerte, moderado y débil. Esta clasificación es impuesta por la distancia entre el donador (D) y el aceptor(A) y el ángulo generado entre el donador (D), el hidrógeno (H) y el aceptor (A) ($\measuredangle_{(DHA)}$). (Tabla 1.1)

Fuerza del enlace de hidrógeno	Fuerte	Moderado	Débil
Longitud de enlace (D····A)	2.2-2.5 Å	2.2-2.5 Å	3.2-4.0 Å
Ángulo de enlace (≰ _(DHA))	175°-180°	130°-180°	90°-150°
Energía de enlace	14-40 kcal/mol	4-15 kcal/mol	<4 kcal/mol

Tabla 1.1 Propiedades que determinan la fuerza de los enlaces de hidrógeno

Apilamiento $\pi \cdots \pi$

El apilamiento $\pi \cdots \pi$ es una interacción débil que ocurre entre anillos aromáticos. Estas son de gran importancia en diferentes niveles y ejemplo de ello son las observadas en diferentes procesos biológicos como el plegamiento de proteínas y la estructura tridimensional del ADN. Estas interacciones son débiles, por ejemplo, la interacción de un par de moléculas de benceno ha sido calculada en 0.52 kcal/mol. Se considera que existen tres tipos de orientaciones o conformaciones que generan un apilamiento favorable entre anillos aromáticos: apilamiento desplazado cara-cara, apilamiento eclipsado cara-cara y apilamiento cara-borde. (Figura 1.6)



Figura 1.6 Apilamientos presentes en los sistemas aromáticos. a) Cara-Borde, b) Desplazado Cara-Cara y c) Eclipsado Cara-Cara.

Los sistemas heterocíclicos son más propensos a presentar estas interacciones, debido a que se observa un incremento en la deslocalización de electrones en el

sistema y se favorecen las conformaciones desplazadas, la polarización de estas moléculas puede ser ligeramente diferentes entre sí en función del número y la posición del heteroátomo en el sistema aromático. Se ha demostrado un arreglo de la polarización que contribuye y favorece más la interacción de apilamiento desplazado cara-cara y esto se observa en las estructuras de piridina en comparación con los diazobencenos (piridazina, pirimidina y pirazina), y también es comparable a los sistemas de anillos fusionados de quinolina; de igual forma las cargas netas presentes en estos sistemas influyen en su geometría y energía.

En un sistema $\pi \cdots \pi$ 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 éstas queden en posición correcta, se puede ejercer una fuerza atractiva con el sistema π . Sustituyentes electroatractores favorecen la conformación desplazada o eclipsada, estas conformaciones dependerán del número de sustituyentes en el anillo aromático. La separación entre plano-plano en apilamiento desplazado caracara y eclipsado cara-cara es comúnmente de entre 3.3 y 3.8 Å, mientras que para el apilamiento cara-borde suele tomarse como referencia 5 Å.^[21]

Interacciones catión $\cdots \pi$ y anión $\cdots \pi$

La primera evidencia de la existencia de una interacción de tipo catión… π en fase gas data del año 1981,^[22] aunque esta capacidad del benceno para interaccionar con cationes resulta evidente a partir del análisis del potencial electrostático. Se ha demostrado que las interacciones catión… π están presentes en un amplio grupo de sistemas y han de ser consideradas un enlace no covalente importante en determinados sistemas. Aunque en la mayoría de complejos estudiados en la bibliografía, el sistema π es aportado por una molécula aromática, también se presentan en compuestos con olefinas, como etileno o acetileno. Sin embargo, no se consideran interacciones catión… π si el catión es un átomo metálico de transición, pues el enlace en estos sistemas es parcialmente covalente. La interacción catión $\cdots \pi$ es comparable en fuerza al enlace de hidrógeno. Algunos factores que influyen en la fuerza del enlace es la naturaleza del catión, los sustituyentes en el sistema π , así como el disolvente.

A partir de consideraciones electrostáticas, los cationes pequeños y con mayor carga positiva conducen a atracciones electrostáticas más fuertes. En la siguiente figura se muestra una serie de cambios en la energía libre de Gibbs para la interacción del benceno con algunos metales alcalinos en la fase gaseosa.^[24] La influencia del radio iónico es evidente.

A)

B)

lon	Li+	Na⁺	K⁺	Rb⁺
-∆G [kcal/mol]	38	27	19	16
radio iónico [pm]	76	102	138	152



Figura 1.7 A) Energía de la interacción catión… π con diferentes cationes alcalinos^[23]; B) Superficie de potencial electrostático parta la interacción

Las propiedades electrónicas de los sustituyentes en el sistema π también ejercen una influencia en la fuerza de atracción. Los grupos que atraen densidad electrónica disminuyen la densidad de carga negativa en el sistema π , con lo que debilitan la interacción. Por el contrario, los grupos electrodonadores incrementan la separación de la carga del cuadrupolo y fortalecen la unión catión… π .

En muchos aspectos, la interacción anión… π es opuesta a la interacción catión… π , aunque los principios subyacentes son idénticos. Se conocen muy pocos ejemplos a la fecha. Con el fin de atraer una carga negativa, la distribución de carga del sistema π debe estar invertida. Esto se consigue sustituyendo el anillo con grupos electroatractores.^[24]

Interacciones par libre…π

Este tipo de interacción es electrostática, en ella las especies donadoras de densidad electrónica son sustituyentes que presentan pares libres de electrones y las especies aceptoras son sistemas aromáticos de benceno o heterocíclicos. Si el sistema aromático presenta una alta deficiencia de densidad electrónica debido a que es retirada por grupos electroatractores como: ciano, nitro, acetato y halógenos, la facilidad con que se da la interacción con un donador de pares electrónicos es alta ya que el sistema necesita compensar la carga parcial positiva generada en el centroide del anillo.^[25]

Las interacciones par libre… π son de gran importancia en la estabilización de biomacromoléculas y compuestos biológicamente activos. En 1995 fue reportada una interacción par libre π en la conformación "z" del ADN entre un átomo de oxígeno de la 20-desoxirribosa y el grupo guanidinio de una guanosina.(Figura 1.8 (A y B)) Recientemente las interacciones de par libre… π se han encontrado en sistemas supramoleculares "anfitrión-huésped". Este tipo de interacciones pueden estabilizar y dar lugar a diferentes arreglos supramoleculares.^[26]



Figura 1.8 A) Estructura de la conformación "z" del ADN; B) Interacción intramolecular par libre $\cdots \pi$ (O $\cdots \pi$); C) Características de las interacciones par libre $\cdots \pi$.

Se han examinado bases de datos de rayos X tanto de proteínas, como de compuestos orgánicos e inorgánicos, en los cuales se presentan interacciones de este tipo y se ha propuesto que la distancia máxima para poder considerarse interacción de par libre π es de 3.82 Å. (Figura 1.8 (C)) También se han realizado cálculos teóricos y mapas de superficie de potencial electrostático empleando diferentes anillos de benceno y heterociclos como aceptores y moléculas como amoniaco, agua, THF y acetona, como donadores, con ello se ha observado que la distancia entre el donador y aceptor disminuye cuando el aceptor presenta grupos electroatractores como sustituyentes; todos estos sistemas son energéticamente favorables.^[27]

Bibliografía

[1] J. Ribas. Coordiantion Chemistry. Ed. Wiley-VHC, Alemania, 2008.

[2] E. Alessio. *Bioinorganic Medicinal Chemistry*. Ed. Wiley-VCH, Alemania, 2011.

[3] World Health Organization.; *Food and Agriculture Organization of the United Nations.; International Atomic Energy Agency., Trace elements in human nutrition and health.* World Health Organization: Geneva, **2006**; p xviii, 343 p.

[4] J. S. Casas; V. Moreno; A. Sánchez; J. L. Sánchez; J. Sordo. Química *Bioinorgánica. Síntesis*, Madrid, **2002**.

[5] Kretsinger, R. H.; Uversky, V. N.; Permyakov, E. A., *Encyclopedia of Metalloproteins*. Springer New York: **2013**

[6] R. R Crichton, *Biological Inorganic Chemistry: An Introduction*. Elsevier, Oxford, Inglaterra, **2008**.

[7] J. R. Lancaster. *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*. Verlag Chemie, New York, **1998**

[8] A. Volbeda, Y. Montet, X. Vernéde, E.C. Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, *Int. J. Hydrogen Ener*. 27, **2002**

[9] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian. *Chem. Rev.* 114, 2014, 3659–3853

- [10] A. Pomowski; W.G. Zumft; P. M. H. Kroneck; O. Einsle. *Nature*. 477, **2011**, 234
- [11] H. Thorp. *Chem. Biol.* 5,**1998**,125–127
- [12] B. C. Tripp; K. Smith y J. G. Ferry J. Biol. Chem. 276, 2001, 48615-48618.
- [13] M. W. Bourassa; L. M. Miller. *Metallomics.* 4, 2012,721-738
- [14] N. Kamaly, A. D. Miller. Int. J. Mol. Sci. 2010, 11(4), 1759-1776

[15] O. Aguilar-Cuevas; R. Castro-Ramírez; J. J. Sánchez-García, H. López-

Sandoval; N. Barba-Behrens. Educ. Quím. 23, 2012, 33-40

[16] J. Reedjik. Proc. Natl. Acad. Sci. 100, 2003, 3611-3616

[17] Miller, A. F. Curr. Opin. Chem. Biol. 8, 2004, 162-168

[18] F. Huang, E. V. Ana. Chem. Rev. 115, 2015, 6999–7000

[19] D. A. Uhlenheuer, K. P., L. Brunsveld. Chem. Soc. Rev. 39, 2010, 2817-2826

[20] J.W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace. *Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. Wiley, **2007**

[21] E.R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector. *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, Wiley, **2012**.

[22] Sunner, J.; Nishizawa, K.; Kebarle, P. J. Phys. Chem. 85, 1981, 1814.

[23] J. C. Amicangelo, and P. B. Armentrout. J. Phys. Chem. 104, 2000, 104, 11420.

[24] P. de Hoog, P. Gamez, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *Angew. Chem.*116 , **2004**, 5939

[25] N. Mohan, C. H. Suresh, A. Kumar , S. R. Gadre, Phys. Chem, 15, 2013, 18401

[26] T.J. Mooibroek, P. Gamez, J. Reedijk . CrystEngComm, 10, 2008, 1501-1515

[27] M. Egli, S. Sarkhel. Acc. Chem. Res. 40, 2007, 197-205

2. ANTECEDENTES

2.1 Compuestos de coordinación con ligantes de importancia biológica

En la sección anterior se discutió la relevancia biológica de algunos de los metales empleados en este trabajo. De igual manera, existe un grupo muy amplio y variado de ligantes con importancia biológica. Dentro de estos ligantes, en el grupo de trabajo se han sintetizado y evaluado las propiedades de los compuestos de coordinación con ligantes derivados de imidazol, dando resultados relevantes tanto en el ámbito estructural como en el biológico.^[1]

Los compuestos derivados de imidazol se encuentran presentes en diversos compuestos químicos y biológicos, por lo que muchas investigaciones se centran en su estudio. Existen diversos usos farmacéuticos que presentan los derivados de imidazol, dependiendo del tipo de sustituyente, la posición en la que se encuentren estos y del tamaño del mismo^[2,3], algunos ejemplos son:

- Antibacterianos y antiprotozoarios: metronidazol, tinidazol
- Antihelmínticos: mebendazol y albendazol
- Antitiroideos: carbimazol y metimazol
- Antifúngicos: clotrimazol, bifonazol, econazol y ketoconazol
- Vaso dilatador coronario: bendazol
- Cardioprotector: acadesina
- Sedantes: detomidina

Compuestos de coordinación con derivados imidazólicos

En el grupo de investigación se han sintetizado diversos compuestos de coordinación con derivados de imidazol, obteniéndose compuestos mono-, di-, tri- y tetranucleares. Los compuestos de coordinación han mostrado diversos modos de coordinación y diversidad estructural, algunos de ellos han presentado una muy buena actividad biológica. Entre los derivados de imidazol que se han empleado como ligantes y que presentan actividad biológica se muestran en la figura 2.1.



Figura 2.1 Algunos derivados de imidazol

A continuación, se presentarán algunos de los compuestos de coordinación obtenidos con dichas moléculas y algunos valores de su concentración inhibitoria cincuenta (CI₅₀) en diferentes líneas celulares; esta última se define como la concentración de un compuesto necesaria para reducir el crecimiento de una población de organismos o células en un 50%.

Compuestos de coordinación con clotrimazol (clotri)

El clotrimazol (1-[(2-clorofenil)-difenil-metil]imidazol) es un compuesto que presenta propiedades antifúngicas. Aunado a esto, este ligante puede inducir cambios morfológicos y funcionales en la línea celular MCF-7 (mama) ^[4]. Los compuestos de coordinación con clotrimazol mostraron una gran diversidad estructural y actividad citotóxica importante (tabla 2.1). Dentro de los compuestos que mostraron una actividad citotóxica mejor que el cisplatino, frente a las líneas celulares probadas, están los compuestos tetraédricos [Cu(clotri)₂Br₂]·5H₂O y [Cu(clotri)₃NO₃]NO₃·2H₂O.^[5]

Se ha encontrado que la actividad de estos compuestos de coordinación es debida a una interacción electrostática con el ADN; dependiendo de la concentración y de la estructura de éstos son posibles dos modos de interacción con el ADN. Al interactuar con los compuestos de coordinación la estructura terciaria del ADN es modificada drásticamente.^[6]

Compuesto de coordinación	Concentración		
	inhibitoria 50 (Cl ₅₀ /mM)		
	HeLa	PC3	HCT-15
[Cu(clotri)₂Cl₂]· 5H₂O	7.4	6.9	16.8
[Co(clotri) ₂ Cl ₂]	8.5	15.6	27.7
[Zn(clotri)2Cl2]	8.6	14.4	31.6
[Ni(clotri) ₂ Cl ₂]· H ₂ O	9.6	15.7	20.5
[Cu(clotri)₂Br₂]· 5H₂O	3.8	4.8	6.5
[Co(clotri) ₂ Br ₂]	22.6	27.9	29.6
[Zn(clotri) ₂ Br ₂]	13.2	31.9	32.6
[Ni(clotri) ₃ Br ₂]	10.8	22.7	21.6
[Cu(clotri) ₃ NO ₃]NO ₃ · 2H ₂ O	2.7	6.5	3.8
[Cu(clotri) ₃ (NO ₃) ₂]	11.6	22.2	21.7
[Zn(clotri) ₃ NO ₃]NO ₃ · 5H ₂ O	9.2	15.3	ND
[Ni(clotri) ₃ (H ₂ O) ₂ NO ₃]NO ₃ · 3H ₂ O	8.3	11.2	ND
Clotrimazol	36.0	35.6	151.6
Cisplatino	5.2	19.0	4.6

Tabla 2.1 Estudio de inhibición del crecimiento celular. Valor de CI50 (mM) para los
diferentes compuestos con clotrimazol^[5]

ND: No Determinado

Las estructuras cristalinas de los compuestos de coordinación con clotrimazol, mostraron que este ligante es monodentado y se une a través del nitrógeno(3) del imidazol; en la figura 2.2 podemos ver tres ejemplos. Las geometrías presentadas por los compuestos de coordinación con clotrimazol son diversas, esto es debido al tamaño del clotrimazol y a que los grupos aromáticos presentan mucho impedimento estérico, pero éstas son fundamentales para la estabilización de las interacciones que soportan los arreglos supramoleculares.

El compuesto [Cu(clotri)₂Cl₂] pertenece al sistema monoclínico grupo espacial Cc y presenta una estructura plana distorsionada. El compuesto tetraédrico [Zn(clotri)₂Cl₂] pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial Pbca. Finalmente, el compuesto pentacoordinado [Cu(clotri)₂Cl₂(EtOH)] pertenece al sistema triclínico grupo espacial P-1. Estos compuestos presentan dos interacciones intramoleculares de par libre… π , entre la nube π del anillo de imidazol y el par libre del cloro de un anillo de benceno.^[5] (Figura 2.2)





Se ha reportado la síntesis de un compuesto de Pd(II) con clotrimazol a través de del compuesto [PdCl₂(CH₃CN)₂] como intermediario y 2 equivalentes de clotrimazol, obteniéndose un compuesto con fórmula *trans*-[Pd(clotri)₂Cl₂]. La difracción de rayos X muestra una estructura perteneciente al sistema monoclínico grupo espacial P2₁/c, con una geometría cuadrada. En la estructura se encuentran presentes dos interacciones intramoleculares de par libre- π del tipo Cl··· π , una con una distancia de 3.37 Å y 3.23 Å; cada ligante se dobla de tal forma que el cloro de uno de los anillos interaccione con la nube del anillo imidazólico.^[7] (Figura 2.3)



Figura 2.3 a) Estructura ORTEP del compuesto [Pd(clotri)₂Cl₂] al 50% de probabildiad b) Interacciones intramoleculares $CI \cdots \pi$.

Resulta interesante la obtención de compuestos polinucleares con sales de cobre(II) por una parte se obtuvieron compuestos tetranucleares de cobre(II) usando como contraiones cloruro y bromuro, mientras que con acetato se obtuvo un compuesto dinuclear.

En los compuestos tetranucleares cada ion metálico presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, el centro metálico se encuentra enlazado a tres halógenos en las posiciones ecuatoriales, una posición axial se encuentra ocupada por un átomo central de oxígeno y la quinta posición por un ligante. El oxígeno central se encuentra unido a los 4 átomos de cobre presentando una geometría tetraédrica. (Figura 2.4). Dado que se trata de cuatro átomos metálicos en la misma molécula, éstos pueden poseer comportamiento magnético y electrónico cuyas propiedades pueden ser útiles al aplicarse para mimetizar funciones en sistemas vivos o el desarrollo de magnetos moleculares. Este tipo de compuestos han presentado un gran interés debido a sus propiedades magnéticas^[8,9] o su propiedad como bactericidas.^[10]



Figura 2.4 A) Estructura de $[Cu_4(clotri)_4(\mu^2-Br)_6(\mu^4-O)]$ B) Clúster de $[Cu_4OBr_6]$ y entorno de coordinación de un átomo de cobre(II).

Los metales son empleados como catalizadores por los organismos biológicos, esto ha permitido emplear la reacción "tipo Fenton" para entender y prevenir el daño oxidativo generado por diversas especies metálicas y para emplear la generación de especies reactivas de oxígeno para dañar el ADN de células tumorales.

Reacción de Fenton: $Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + {}^{-}OH + {}^{-}OH$ Reacción tipo Fenton: $Cu^+ + H_2O_2 \longrightarrow Cu^{2+} + {}^{-}OH + {}^{-}OH$

Los procesos redox son de crucial importancia para los organismos vivos. En este sentido, se sabe que los iones metálicos pueden inducir la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS). Hoy en día se cree que la toxicidad atribuida al hierro y otros metales se debe a este proceso ^[11-13]

Se han evaluado los procesos redox de los compuestos de coordinación con clotrimazol. La figura 2.5 muestra los voltamperogramas cíclicos para tres compuestos de coordinación con cobre(II) y clotrimazol, en ellos se aprecia una onda cuasireversible del par redox Cu²⁺/Cu⁺. Este par redox, junto al par Fe³⁺/Fe²⁺, son mediadores de la producción del radical hidroxilo (·OH) en las células, estas reacciones son conocidas como reacciones de Fenton, en este proceso redox el Fe(II) es regenerado y genera especies reactivas de oxígeno (principalmente el radical hidroxilo) como productos. Estas especies posteriormente pueden llevar a cabo una serie de procesos en los organismos como el daño oxidativo al ADN y muerte celular en E. Coli y en humanos.



Figura 2.5 Voltamperometría cíclica vs ENH para los compuestos A) [Cu(clotri)₂Cl₂]· 5H₂O, B) [Cu(clotri)₂Br₂]· 5H₂O y C) [Cu(clotri)₃NO₃]NO₃· 2H₂O

Compuestos de coordinación con secnidazol (secnim)

El secnidazol (1-(2-methyl-5-nitro-1*H*-imidazol-1-yl)propan-2-ol) es un compuesto que se emplea en el tratamiento de la amebiasis intraintestinal y extraintestinal (hepática), enfermedades intestinales causadas por giardia lamblia (lambliasis o giardiasis) y las tricomoniasis (vaginitis y uretritis).^[14]

Los compuestos de coordinación obtenidos con este ligante presentan diferentes números de coordinación y geometrías debido a que el ligante es monodentado. La estructura de rayos X obtenida de un compuesto dinuclear de cobre(II) muestra al ligante coordinado de manera monodentada a través del nitrógeno 3 del anillo imidazólico. (Figura 2.6)



Figura 2.6 Estructura ORTEP del [Cu₂(secnim)₂(μ^2 –(CH₃COO))₄] al 50% de probabilidad

Al tratarse de un ligante biológicamente activo, los compuestos de secnidazol con diversos centros metálicos se evaluaron como agentes citotóxicos. Estos compuestos mostraron un incremento en la inhibición del crecimiento celular con respecto al ligante libre; no obstante, no tuvieron buena actividad biológica con respecto al cisplatino, usado como control positivo en estos estudios. (Tabla 2.2)^[15]

Compuesto de coordinación	Concentración inhibitoria 50		
	(CI ₅₀ /μM)		
	HeLa	PC3	HCT-15
[Cu(secnim) ₂ Cl ₂]	239.1±2.0	VS	VS
[Co(secnim) ₃ (H ₂ O)Cl ₂]	VS	VS	VS
[Zn(secnim) ₃ (H ₂ O)Cl ₂]	VS	VS	177.5± 1.2
[Co(secnim)₂(H₂O)₂Cl₂]· 5H₂O	VS	VS	VS
[Cu(secnim) ₂ Br ₂] · 0.5H ₂ O	VS	VS	VS
[Co(secnim) ₂ Br ₂] · H ₂ O	VS	VS	277.6±2.4
[Cu(secnim)3NO3]NO3 · EtOH	212.8±2.6	VS	VS
[Co(secnim) ₃ (H ₂ O) ₂ NO ₃]NO ₃	VS	VS	VS
[Zn(secnim) ₃ NO ₃]NO ₃ · 2H ₂ O	276.3±2.2	159.9±1.1	VS
[Ni(secnim) ₃ NO ₃]NO ₃ · 2H ₂ O	232.6±2.7	257.0±2.9	240.0±2.3
[Cu ₂ (secnim) ₂ (μ-AcO) ₄]	VS	227.9±2.8	VS
[Co ₂ (secnim) ₆ (EtOH) ₂ (μ-AcO) ₂] · H ₂ O	VS	VS	VS
[Ni₂(secnim)₄(μ-AcO)₄]	161.4±1.5	280.9±2.3	172.7±1.3
Secnidazol	276.6±2.0	VS	371.2±3.3
Cisplatino	5.2±0.081	19±0.2	4.6±0.0

Tabla 2.2 Valores de CI_{50} (μ M) para compuestos con secnidazol, secnidazol libre y
cisplatino contra distintas líneas celulares^[15]

*VS: Valor de CI₅₀ superior a los 400 μ M

Compuestos de coordinación con tinidazol (tnz)

El tinidazol (1-(2-etilsulfoniletil)-2-metil-5-nitroimidazol) es utilizado como tratamiento de enfermedades provocadas por protozoarios y bacterias. En el grupo de trabajo se han sintetizado diversos compuestos de coordinación con diversas geometrías, también se han estudiado a través de cálculos ab initio la estabilidad de las conformaciones que puede presentar el tinidazol en estado sólido dependiendo si se encuentra en forma nativa o en forma de clorhidrato.

La estructura molecular del tinidazol presenta una conformación abierta mientras que su clorhidrato adquiere una conformación doblada. Se realizaron cálculos teóricos para determinar qué confórmero era más estable, para ello se empleó un nivel de teoría MP2/6-311++G(d,p), el cálculo realizado partió de las estructuras

moleculares determinadas por la difracción de rayos X de ambos compuestos. El resultado obtenido del cálculo fue que el confórmero doblado, el del clorhidrato, es el más estable por 4.85 KJ/mol, esto es debido a que presenta una interacción intramolecular de par libre… π (S=O… π) que lo hace ser más estable que el confórmero abierto.^[17] (Figura 2.7)



Figura 2.7 A) Estructura molecular del tinidazol (confórmero abierto) B) Estructura molecular del clorhidrato de tinidazol (confórmero doblado).

Respecto a los compuestos de coordinación, los compuestos con cloro y bromo presentaron una geometría tetraédrica empleando las sales metálicas de Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} y Hg^{II}. Se obtuvo un compuesto con paladio(II) [Pd(tnz)₂Cl₂], el cual presenta una geometría cuadrada.^[16](Figura 2.8)



Figura 2.8 Estructuras ORTEP de los compuestos (a) [Cd(tnz)₂Br₂] y (b) [Pd(tnz)₂Cl₂] al 50% de probabilidad

A partir de la sal de cloruro de cobre(II) se obtuvieron dos confórmeros, uno de color verde (confórmero cinético) y otro amarillo (confórmero termodinámico). ^[17] El confórmero cinético presenta dos moléculas de tinidazol de manera abierta, generando interacciones intermoleculares $CI\cdots\pi$ y $S=O\cdots\pi$ con los anillos imidazólicos. En el confórmero termodinámico, un ligante tinidazol tiene un grupo sulfona orientado hacia ambos anillos imidazólicos (conformación cerrada), este grupo sulfonilo estabiliza la estructura a través de una interacción bifurcada (S=O···π), ambas con una distancia de 3.45 Å (figura 2.9).



Figura 2.9 A) Interacciones intermoleculares presentes en el *confórmero cinético*. B) Interacción intramolecular bifurcada $S=O\cdots\pi$ en el *confórmero termodinámico*.

También se aislaron compuestos con geometría octaédrica, en donde los aniones nitrato se coordinan como quelatos, estos compuestos se obtuvieron con los iones metálicos de Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} y Zn^{II}. En la figura 2.10 se muestra la estructura de difracción de rayos X para el compuesto [Co(tnz)₂(NO₃)₂].





Al tratarse de un ligante biológicamente activo, los compuestos de cobre(II) con tinidazol, se evaluaron como agentes citotóxicos en dos líneas celulares MCF-7 (mama) y SW620 (colorectal). Estos compuestos mostraron un incremento en la inhibición del crecimiento celular respecto al ligante libre, mostrando una buena actividad biológica respecto al cisplatin; usando como control positivo en estos estudios (tabla 2.3). Los compuestos [Cu(tnz)₂(μ -Cl)Cl]₂, [Cu(tnz)(μ -AcO)₂]₂ y [Cu(tnz)₂Br₂] presentan un menor valor de Cl₅₀ y, por tanto, una mejor actividad citotóxica.^[16]
Compuesto de coordinación	Concentración inhibitoria 50 (Cl₅₀/μM)		
	MCF-7	SW620	
[Cu(tnz) ₂ Br ₂]	14.9	37.4	
[Cu(tnz)₂(μ-Cl)Cl]₂	6.9	18.6	
[Cu(tnz) ₂ Cl ₂]	64.3	10.7	
[Cu(tnz) ₂ (NO ₃) ₂]	37.0	11.4	
[Cu(tnz)(μ-AcO)₂]₂	22.1	14.1	
Tinidazol (tnz)	>100	>100	
Cisplatin	28.0	40.2	

Tabla 2.3 Estudio de inhibición del crecimiento celular. Valor de Cl₅₀ (μM) para los compuestos de cobre(II) con tinidazol.^[16]

Los compuestos de coordinación con tinidazol también presentaron una actividad antihelmíntica. Estos estudios se llevaron a cabo *in vitro* e *in vivo* en líneas de monogéneos dactylogíridos del pargo flamenco. Tanto los estudios *in vitro* como los estudios *in vivo* del compuesto [Cu(tnz)₂Br₂] mostraron una buena actividad antihelmíntica; en los estudios *in vivo* se obtuvo un porcentaje de mortalidad del 95% tras 8 horas de exposición por medio de la metodología de baño (figura 2.11). Esta metodología consistía en adicionar el compuesto [Cu(tnz)₂Br₂] al tanque donde se encontraban los peces infectadados por monogéneos dactylogíridos, permitiendo así una exposición directa del compuesto en los parásitos localizados en las branquias de los peces. ^[18]



Figura 2.11 Estudios *in vitro* de la línea monogéneo dactylogírido con el compuesto [Cu(tnz)₂Br₂].

Como se ha descrito anteriormente, los compuestos de coordinación del tinidazol tienen cierta estabilidad en estado sólido debido a las interacciones par libre… π inter e intramoleculares que presentan. El tinidazol por sí solo no posee actividad citotóxica ni antihelmíntica, pero algunos de sus compuestos de coordinación presentan ambas. Se decidió evaluar la relevancia del grupo nitro (-NO₂) en la estabilización de las interacciones par libre… π y en la actividad biológica, para ello se planteó la síntesis de un ligante similar al tinidazol con las siguientes diferencias: la omisión del grupo nitro del anillo de imidazol y el sustituyente etilo del grupo sulfonilo cambiaría a fenilo para otorgarle mayor lipofilicidad para poder atravesar las membranas celulares (figura 2.12). Por lo que uno de los objetivos de este proyecto fue sintetizar este derivado del tinidazol y comparar la efectividad en estudios citotóxicos de los compuestos de coordinación.



Figura 2.12 Estructura del tinidazol (a) y del ligante propuesto (b)

Bibliografía

[1] S.E. Castillo-Blum; N. Barba-Behrens. Coord. Chem. Rev, 196, 2000, 3-30

[2] D. Hernández, V. E. Torres, O. García, M. E. Márquez, E. Sánchez. *J. Chem. Biochem.* 2, **2014**, 45-83

[3] S. Baroniya, Z. Anwer, P. K. Sharma, R. Dudhe, N. Kumar. *Der Pharm. Sinica*, 1, **2010**, 172-182

[4] S. MacNeil; R. A. Dawson; G. Crocker; W.F.G. Tucker; B. Bittiner, J. G. Singleton; t. Hunter; D. F. Tierney. Br. *J. Dermatol.* 128, **1993**, 143-150

[5] S. Betanzos, C. Gómez, L. Barrón, I. Gracia, M. Flores, N. Barba, *J. Inorg. Biochem.* 114, **2012**, 82

- [6] S. Betanzos, N. P. Chmel, M. T. Zimmerman, L. R. Barrón, C. Garino, L. Salassa,
- A. Rodger, J. L.Brumaghim, I. Gracia , N. Barba. *Dalton Trans.* 44, **2015**, 3673 [7]

[7] M. Navarro, N. Prieto Peña, I. Colmenares, T. González, M. Arsenak, P. Taylor.*J. Inorg. Biochem.* 100, **2006**, 152–157. 9

[8] C. D. Richards, W. A. Baker Jr., T. D. Black, R. S. Rubins *J. Chem. Phys.* 79, **1983**, 260

[9] A. M. Atria, A. Vega, M. Contreras, J. Valenzuela, E. Spodine. *Inorg. Chem.* 38, **1999**, 5681-5685

[10] P. Cortes, A.M. Atria, M. Contreras, M.T. Garland, O. Peña, G. Corsini *J. Chil. Chem. Soc.* 51, **2006**, 3

[11] J. Prousek. Pure. Appl. Chem. 79, 2007, 2325-2338

- [12] E. E. Battin; J.L. Brumaghim, Cell Biochem. Biophys. 55,2009,1-23
- [13] J. Tan; B. Wang; L. Zhu. J. Biol. Inorg. Chem. 14, 2009, 727-739
- [14] A. Mital. Sci. Pharm. 77, 2009, 497-520

[15] S. Betanzos, P. Granada, L. Flores, I. Gracia, M. Flores, N. Barba, *Inorg. Chim. Acta.* 397, **2013**, 94–100

[16] R. Castro-Ramírez. *Estudio estructural y espectroscópico de compuestos de coordinación con tinidazol y diversos centros metálicos. Evaluación electroquímica con un enfoque en su potencial actividad biológica.* Tesis Maestría UNAM (**2016**)

[17] I. Alfaro, H. López, E. Mijangos, A. M. Duarte, G. Rodríguez, M. I. Bernal, R. Contreras, A. Flores, N. Barba. *Polyhedron*, 67, **2014**, 373

[18] I. Alfaro Fuentes. *Desarrollo de nuevos compuestos de coordinación útiles en el tratamiento de helmintos (Monega, dactylodiridae) en pargo flamenco (Lutjanus guttatus)*. Tesis de Doctorado FQ-UNAM, 2014.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

Los metales Co^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}, Cu^{II} y Zn^{II}, al formar compuestos de coordinación con el 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2-mfsi) podrían presentar una gran versatilidad estructural dadas las interacciones inter e intramoleculares que los estabilicen y una mejor actividad biológica que los compuestos de coordinación con tinidazol, debido a que el 2-mfsi posee un mayor grado de lipofilicidad y una estructura molecular semejante al tinidazol.

3.2 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación con el ligante 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol y diferentes centros metálicos. Llevar a cabo un análisis espectroscópico y estructural con la finalidad de determinar la geometría, las interacciones no covalentes que dan lugar a los arreglos supramoleculares presentes en ellos y evaluar el potencial de actividad citotóxica.

3.3 Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar el ligante 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2-mfsi).
- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación del 2-mfsi con las sales metálicas de Fe(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II) y Zn(II), mediante el uso de las diferentes técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Estudiar las interacciones intra e intermoleculares que dan lugar a la estructura supramolecular de los compuestos de coordinación.
- Evaluar la actividad citotóxica *in vitro* de los compuestos de coordinación y con ello determinar la influencia que tiene el grupo nitro sustituido en el anillo imidazólico.

4. Desarrollo Experimental

4.1 Reactivos

Tanto la fenilvinilsulfona como el 2-metilimidazol fueron obtenidos de *Sigma Aldrich*. Las sales metálicas empleadas de Fe^{II}, Ru^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}, Cu^{II} y Zn^{II} con cloruro, bromuro, nitrato y acetato como contraiones fueron obtenidos de *J*. *T Baker* con grado analítico.

Para la síntesis del ligante y de los compuestos de coordinación se utilizó como disolvente acetonitrilo y etanol, respectivamente, ambos de la marca *J. T Baker con* grado analítico.

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

4.2 Instrumentación

Los equipos que se citan a continuación se encuentran dentro de las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria (USAII) en el Edificio "Mario Molina" de la Facultad de Química, UNAM.

4.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

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

4.2.2 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C se determinaron con un espectrómetro VARIAN Unity Inova de 400 MHz. Las señales se encuentran reportadas en δ (ppm) referido al TMS.

4.2.3 Análisis elemental

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

4.2.4 Difracción de rayos X de monocristal

Los datos de difracción de rayos X de monocristal se colectaron en un difractométro *Oxford Diffraction Gemini A* con un detector de área CDD y como fuente de radiación Mo- Ka (λ = 0.7103 Å) a 298 K.

Algunas colecciones de datos fueron obtenidos por un equipo Bruker Kappa APEX II CCD system con un espejo monocromador como fuente de radiación Mo-K α (λ = 0.71073 Å) a 100 K.

Las siguientes técnicas se llevaron a cabo en las instalaciones del Catalysis Forschungszentrum de la Technische Universität München.

4.2.5 Espectrometría de masas

Para la espectrometría de masas del ligante (EM) se utilizó un espectrómetro de marca Thermo Electron modelo DFS (Doble Focus Sector), se utilizó la técnica de detección de iones positivos por introducción directa de impacto electrónico (IE). La espectroscopía de masas para los compuestos de coordinación se llevó a cabo a través de la técnica FAB+ en un equipo MAT90 en una matriz de 3-nitrobencilalcohol; la energía de ionización empleada fue de 70 eV y el gas empleado fue Xenón.

4.2.6 Voltamperometría cíclica

Los experimentos de voltamperometría cíclica fueron llevados a cabo con un CH Analizador Electroquímico (PalmSens) en acetonitrilo seco y desgasificado. El electrolito soporte empleado fue hexafluorofosfato de tetra-n-butilamonio (100 mM). La concentración final de todos los compuestos fue de 1mM en un volumen final de 5 mL. Los experimentos de voltamperometría se llevaron a cabo con una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹. Los barridos se llevaron a cabo entre –1.8 V y 2.0 V usando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vitreo, una barra de platino como contraelectrodo, y un electrodo de Ag/AgNO₃0.01 M en MeCN (+0.197 V vs.NHE) como electrodo de referencia. Todos los experimentos fueron referenciados internamente con el sistema ferroceno/ferrocinio (Fc^{+/0}).

Los siguientes equipos se encuentran en el laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado, en la Facultad de Química

4.2.7 Espectroscopía Electrónica UV-Vis-NIR

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 4000-40000 cm⁻¹.

4.2.8 Susceptibilidad magnética

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.

La actividad citotóxica de los compuestos de coordinación fue evaluada en las instalaciones de la Unidad de Experimentación Animal (UNEXA-Harlan) de la Facultad de Química ubicada en el conjunto E.

4.2.9 Estudios de actividad citotóxica

La actividad citotóxica se evaluó en las líneas celulares cancerígenas de MCF7 (mama), HCT-15 (colon) y HeLa (cérvico uterino) con el ensayo de sulforrodamina; el cisplatino se ocupó como referencia. Las células se colocaron en platos estériles de 96 pozos a una densidad de 10⁵ células por mililitro. Se dejaron proliferar por 24 horas dejándolas a 310 K y con 5% de CO₂. Las células fueron incubadas por 24 horas con distintas concentraciones de compuestos de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II) empleando una mezcla DMSO/H₂O como disolvente. El medio fue aspirado y se le agregó a cada pozo 10 μ l de ácido tricloroacético al 10% y se incubó por 1 hora más a 277 K. El ácido tricloroacético fue retirado y las placas fueron lavadas con agua destilada, éstas se dejaron secar por 24 horas, después se agregaron 10 µl de sulforrodamina-B al 4.0% a cada pozo y se dejó incubar por 1 hora a temperatura ambiente. La sulforrodamina fue retirada y las placas fueron lavadas con una solución de ácido acético al 1%, una vez secadas las placas por 24 horas se les agregó 100 µl de base Tris base 10mM (pH=10.5) y se determinó su absorción a 564 nm en un lector de microplacas. El efecto del cisplatino fue evaluado bajo las mismas condiciones.

4.3 Síntesis del ligante 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2-mfsi)

Se disuelven 6.1 mmol de fenilvinilsulfona en un volumen de 20 mL de acetonitrilo, después se adicionan 12.2 mmol de 2-metil-imidazol. La reacción se coloca en reflujo por 45 minutos y se sigue mediante cromatografía de capa fina (TLC), empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo:hexano (7:3).

Terminado el tiempo de reacción se agregan 20 mL de acetato de etilo, el crudo se trasvasa a un embudo de separación y se agregan 20 mL de una salmuera de NH₄CI. Se hacen 3 extracciones de la fase acuosa con 5 mL de acetato de etilo cada una (3x15 mL), todas las fases orgánicas se colectan. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio para después ser concentrada y obtener por enfriamiento un producto amarillo claro cristalino. Para la obtención de cristales la fase orgánica se deja a evaporación lenta a temperatura ambiente.

El rendimiento del producto obtenido es del 96% (1.464 g , 5.856 mmol), es un sólido color amarillo claro y su punto de fusión es de 61-62 °C. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1586, (N-C-N) 1429, (SO₂) 1304 y 1151. Anal. Elem. Calc. C: 57.58%; N: 11.20%; S: 12.78; H: 5.64% Exp. C: 57.40%; N: 11.37%; S:12.62; H: 5.36% RMN ¹H (400 MHz,CDCl₃): δ 7.98 – 7.81 (m, 2H), 7.70 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.59 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 4.36 – 4.25 (m, 2H), 3.47 (dd, *J* = 8.2, 6.6 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H). RMN ¹³C{¹H} (200 MHz,CDCl₃): δ 144.41 (s), 138.67 (s), 134.35 (s), 129.64 (s), 128.06 (s), 127.73 (s), 118.55 (s), 56.08 (s), 39.36 (s), 12.82 (s). E.I.(+): *m/z*: 250



Figura 4.1 Esquema general de reacción de síntesis del ligante 2-mfsi

4.4 Síntesis de compuestos de coordinación

El esquema general de reacción es el siguiente:





Para todos los experimentos la estequiometría empleada siempre fue 2:1 ligante:metal. Los iones metálicos empleados fueron: hierro(II), cobalto(II), paladio(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II).

4.5.1 Síntesis del compuesto con hierro(II)

Síntesis del compuesto [Fe(2-mfsi)₂Cl₂]

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo en la caja de guantes una mezcla de cloruro de hierro(II) (0.012 g, 0.1 mmol) y 2-mfsi (0.050 g, 0.2 mmol) en acetonitrilo (10 mL) fue agitada por 48h a temperatura ambiente en atmósfera inerte. La solución fue evaporada bajo presión reducida y un sólido blanco fue obtenido, este fue lavado con éter etílico y pentano, y secado bajo presión reducida resultando un producto microcristalino. Cristales blancos fueron obtenidos para la realización de la difracción de rayos X, estos fueron generados a través de la difusión lenta de hexano dentro de una solución saturada del compuesto en acetonitrilo. El rendimiento fue del 65% (0.0407 g, 0.065 mmol). Anal. Elem. Calc. C: 45.94%; N: 8.93%; H:4.50% Exp. C:45.80%; N: 9.01%; H: 4.62%, TOF+: m/z= 590 [M-CI]⁺

4.5.2 Síntesis de compuestos con cobalto(II)

Síntesis de [Co(2-mfsi)₂Cl₂]

A una solución de CoCl₂·6H₂O (0.095 g, 0.4 mmol) en etanol (10 mL) se le añadió una solución del ligante 2-mfsi (0.200 g, 0.8 mmol) en etanol (10 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación produjo la precipitación de un sólido color azul celeste con un rendimiento del 87% (0.2189 g, 0.348 mmol), éste se filtró a vacío y se lavó con etanol frío. Se lograron obtener cristales adecuados para la realización de la difracción de rayos X, a través de la evaporación lenta de una solución saturada del compuesto en acetonitrilo. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1583, (N-C-N) 1447, (SO₂) 1309 y 1145. Anal. Elem. Calc. C: 45.72%; N: 8.89%; H:4.47% Exp. C:45.69%; N: 9.04%; H: 4.18% TOF+: m/z= 629 [M]⁺

Síntesis de [Co(2mfsi)₂Br₂]

A una solución de CoBr₂ (0.087 g, 0.4 mmol) en etanol (20 mL) se le añadieron 0.200 g (0.8 mmol) del ligante 2-mfsi. La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación produjo la precipitación de un sólido color azul celeste con un rendimiento del 80% (0.2294 g, 0.320 mmol), éste se filtró a vacío y se lavó con etanol frío. Se lograron obtener cristales adecuados para la realización de la difracción de rayos X, a través de la evaporación lenta de una solución saturada del compuesto en acetonitrilo. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1584, (N-C-N) 1446, (SO₂) 1309 y 1147. Anal. Elem. Calc. C: 40.07%; N: 7.79%; H: 3.92% Exp. C: 40.00%; N: 7.99%; H: 3.81% TOF+: m/z= 717 [M]⁺

Síntesis de [Co(2mfsi)₂(NO₃)₂]

A una solución de Co(NO₃)₂·6H₂O (0.116 g, 0.4 mmol) en etanol (20 mL) se le añadieron 0.200 g (0.8 mmol) del ligante 2-mfsi. La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido color rosa, el cual se lavó con acetato de etilo, la solución se filtró y el sólido obtenido resultó ser sal metálica, la solución remanente se dejó a evaporación lenta, de ésta precipitó un polvo rosa, el cual se lavó con pentano frío, se trituró con ayuda de la espátula y se filtró a vacío. El producto se obtuvo con un rendimiento del 66.5% (0.1817 g, 0.266 mmol). Esté sólido es muy higroscópico. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1572, (N-C-N) 1446, (NO₂) 1282 y 1146. Anal. Elem. Calc. C: 42.17%; N: 12.29%; H: 4.13% Exp. C: 42.22%; N: 12.35%; H: 4.21% TOF+: m/z= 620 [M- NO₃]⁺

4.5.3 Síntesis de compuestos con níquel(II)

Síntesis de [Ni(2-mfsi)₂Cl₂]

A una solución de NiCl₂·6H₂O (0.095 g, 0.4 mmol) en etanol (10 mL) se le añadió una solución del ligante 2-mfsi (0.200 g, 0.8 mmol) en etanol (10 mL). Instantáneamente se generó un precipitado de color morado claro, el cual se filtró a

vacío y se lavó con etanol frío. El sólido es muy higroscópico, éste se redisolvió en acetona, la solución se evaporó a sequedad en el rotavapor obteniéndose un compuesto color morado con un rendimiento del 72.3% (0.1816 g, 0.289 mmol). Se lograron obtener cristales adecuados para la realización de la difracción de rayos X, a través de la difusión lenta de etil éter dentro de una solución saturada del compuesto en acetonitrilo. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1582, (N-C-N) 1447, (SO₂) 1310 y 1145. Anal. Elem. Calc. C: 45.74%; N: 8.89%; H: 4.48% Exp. C:45.83%; N: 8.80%; H: 4.00% TOF+: m/z=593 [M-Cl]⁺

Síntesis de [Ni(2-mfsi)₂Br₂]

A una solución de NiBr₂·6H₂O (0.109 g, 0.4 mmol) en etanol (10 mL) se le añadió una solución del ligante 2-mfsi (0.200 g, 0.8 mmol) en etanol anhidro (10 mL). Instantáneamente se generó un precipitado de color morado azulado, el cual se filtró a vacío y se lavó con etanol frío, este se obtuvo con un rendimiento del 67.2% (0.1933 g, 0.269 mmol). IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1584, (N-C-N) 1446, (SO₂) 1307 y 1146. Anal. Elem. Calc. C: 40.08%; N: 7.79%; H: 3.92% Exp. C: 39.96%; N: 7.76%; H: 3.84% TOF+: m/z= 720 [M]⁺

Síntesis de [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

A una solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.116 g, 0.4 mmol) en etanol (20 mL) se le añadieron 0.200 g (0.8 mmol) del ligante 2-mfsi. La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido color verde, el cual se lavó con acetato de etilo, la solución se filtró y el sólido obtenido resultó ser sal metálica, la solución remanente se dejó a evaporación lenta, de esta solución se obtuvo un polvo verde, este se lavó con pentano frío, se trituró con ayuda de la espátula y se filtró a vacío. El producto se obtuvo con un rendimiento del 81.0% (0.2214 g, 0.324 mmol). Esté sólido es muy higroscópico. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1569, (N-C-N) 1446, (NO₂) 1282 y 1146. Anal. Elem. Calc. C: 42.18%; N: 12.30%; H: 4.13% Exp. C: 42.20%; N: 12.14%; H: 4.05% TOF+: m/z= 619 [M-NO₃]⁺

4.5.4 Síntesis del compuesto con paladio(II)

Síntesis de [Pd(2-mfsi)₂Cl₂]

A 0.180 g (1.01 mmol) de PdCl₂ se le agregaron 5 mL de acetonitrilo. La reacción se deja en agitación por 2 horas a 75°C. El PdCl₂ es poco soluble en acetonitrilo. La suspensión inicial pasó de ser café a color naranja. En ese momento se agregaron 0.508 g (2.02 mmol) de 2-mfsi; la mezcla de reacción se dejó en las mismas condiciones, después de 4 horas se suspendió el calentamiento. La solución final es de color naranja-amarillo, ésta se dejó a evaporación lenta. Se obtuvo un precipitado color naranja con un rendimiento del 74% (0.5063 g, 0.747 mmol), esté se filtró y lavó con etanol. Se lograron obtener cristales adecuados para la realización de la difracción de rayos X, a través de una recristalización por par de disolventes en la cual el acetonitrilo fungía como el disolvente donde se presentaba mayor solubilidad y etanol donde se presentaba la baja solubilidad. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1584, (N-C-N) 1445, (SO₂) 1317 y 1146. Anal. Elem. Calc. C: 42.51%; N: 8.26%; H: 4.16% Exp. C: 42.58%; N: 8.52%; H: 3.80% RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN): δ 7.82 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.72 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.68 – 7.55 (m, 2H), 6.85 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 4.27 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.63 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.16 (s, 3H). RMN ¹³C{¹H} (200 MHz, CD₃CN): δ 145.90 (s), 139.33 (s), 134.45 (s), 130.03 (s), 128.15 (s), 127.86 (s), 120.46 (s), 54.21 (s), 40.73 (s), 14.22 (s).

4.5.5 Síntesis de compuestos de cobre(II)

Síntesis de [Cu₄(2-mfsi)₄(µ²-Cl₆)(µ⁴-O)]·MeCN

A una solución de CuCl₂·2H₂O (0.068 g, 0.4 mmol) en acetonitrilo (10 mL) se le añadió una solución del ligante 2-mfsi (0.200 g, 0.8 mmol) en acetonitrilo (10 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación produjo la precipitación de un sólido color amarillo con un rendimiento del 73.5% (0.4586 g, 0.294 mmol), éste se filtró a vacío y se lavó con etanol frío. Se lograron obtener cristales adecuados para la realización de la difracción de rayos X, a través de la difusión lenta de etanol dentro de una solución saturada del compuesto en

acetonitrilo. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1584, (N-C-N) 1446, (SO₂) 1307 y 1149. Anal. Elem. Calc. C: 39.37%; N: 8.26%; H: 3.90% Exp. C: 39.13%; N: 7.96%; H: 3.86% TOF+: m/Z= 391 [CuCl₂L]⁺

Síntesis de [Cu₄(2-mfsi)₄(µ²-Br₆)(µ⁴-O)] ·MeCN

A una solución de CuBr₂ (0.089 g, 0.4 mmol) en etanol (20 mL) se le añadieron 0.200 g (0.8 mmol) del ligante 2-mfsi. La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación produjo la precipitación de un sólido color café con un rendimiento del 69.5% (0.507 g, 0.278 mmol), éste se filtró a vacío y se lavó con etanol frío. Se lograron obtener cristales adecuados para la realización de la difracción de rayos X, a través de la difusión lenta de etanol dentro de una solución saturada del compuesto en acetonitrilo. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1584, (N-C-N) 1448, (SO₂) 1308 y 1148. Anal. Elem. Calc. C: 33.65%; N: 7.07%; H: 3.31% Exp. C: 33.41%; N: 6.99%; H: 2.97% TOF+: m/z= 705 [Cu₄Br₆O]⁺

Síntesis de [Cu(2mfsi)₂(NO₃)₂]· 3H₂O

A una solución de Cu(NO₃)₂·6H₂O (0.116 g, 0.4 mmol) en etanol (20 mL) se le añadieron 0.200 g (0.8 mmol) del ligante 2-mfsi. La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido color azul, el cual se lavó con acetato de etilo, la solución se filtró y el sólido obtenido resultó ser sal metálica, la solución remanente se dejó a evaporación lenta, de esta solución se obtuvo un polvo azul, el cual se lavó con pentano frío, se trituró con ayuda de la espátula y se filtró a vacío. El producto se obtuvo con un rendimiento del 76%. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1570, (N-C-N) 1446, (NO₂) 1283 y 1145. Anal. Elem. Calc. C: 41.89%; N: 12.21%; H: 4.10% Exp. C: 42.00%; N: 12.20%; H: 4.31% TOF+: m/z= 624 [M-NO₃]⁺

Síntesis de [Cu₂(2mfsi)₂(μ^2 -(CH₃COO))₄]

A una solución de Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0.080 g, 0.4 mmol) en etanol (20 mL) se le añadieron 0.200 g (0.8 mmol) del ligante 2-mfsi. La solución se agitó por 4 horas a temperatura ambiente, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. Se obtuvo un vidrio color azul intenso, éste se redisolvió en acetato de etilo caliente, al enfriarse la solución, un sólido verde precipitó y se filtró a vacío. Este producto se obtuvo con un rendimiento del 69% (0.188 g, 0.2 mmol). Se lograron obtener cristales adecuados para la realización de la difracción de rayos X, a través de la evaporación lenta de una solución saturada del compuesto en etanol. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1585, (SO₂) 1317 y 1144, (COO) 1422 y 1622. Anal. Elem. Calc. C: 44.49%; N: 6.49%; H: 4.67% Exp. C: 44.37%; N: 6.68%; H: 4.53%

4.5.6 Síntesis de compuestos de zinc(II)

Síntesis de [Zn(2-mfsi)₂Cl₂]

A una solución de ZnCl₂ (0.054 g, 0.4 mmol) en etanol (10 mL) se le añadió una solución del ligante 2-mfsi (0.200 g, 0.8 mmol) en etanol (10 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación produjo un precipitado blanco esférico, éste se filtró a vacío y se lavó con etanol frío. El producto se obtuvo con un rendimiento del 86% (0.218 g, 0.4 mmol). Se lograron obtener cristales adecuados para la realización de la difracción de rayos X, a través de la evaporación lenta de una solución saturada del compuesto en acetonitrilo. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1584, (N-C-N) 1448, (SO₂) 1310 y 1146. Anal. Elem. Calc. C: 45.42%; N: 8.83%; H: 4.45% Exp. C: 45.65%; N: 9.04%; H: 4.08% TOF+: m/z= 637 [M]⁺ RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN): δ 7.85 – 7.76 (m, 2H), 7.73 – 7.67 (m, 1H), 7.65 – 7.52 (m, 2H), 7.00 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 4.30 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.65 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H). RMN ¹³C{¹H} (200 MHz, CD₃CN): δ 146.21 (s), 139.07 (s), 134.34 (s), 129.72 (d, *J* = 1.4 Hz), 127.69 (d, *J* = 1.6 Hz), 125.56 (s), 117.41 (s), 54.49 (s), 40.21 (s), 11.71 (s).

Síntesis de [Zn(2-mfsi)₂Br₂]

A una solución de ZnBr₂ (0.090 g, 0.4 mmol) en etanol (10 mL) se le añadió una solución del ligante 2-mfsi (0.200 g, 0.8 mmol) en etanol (10 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación produjo esferas blancas con un rendimiento del 79% (0.228 g, 0.4 mmol), éste se filtró a vacío y se lavó con etanol frío. Las esferas fueron redisueltas en acetato de etilo, esta solución se dejó en evaporación lenta en el refrigerador, de allí fueron obtenidos cristales incoloros. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1585, (N-C-N) 1446, (SO₂) 1309 y 1146. Anal. Elem. Calc. C: 39.89%; N: 7.76%; H: 3.90% Exp. C: 39.60%; N: 7.57%; H: 3.85% TOF+: m/z= 724 [M]⁺ RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN): δ 7.88 – 7.76 (m, 2H), 7.75 – 7.64 (m, 1H), 7.65 – 7.55 (m, 2H), 7.00 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 4.31 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.66 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H). RMN ¹³C{¹H} (200 MHz, CD₃CN): δ 146.82 (s), 139.06 (s), 134.36 (s), 129.76 (s), 127.69 (s), 125.68 (s), 117.44 (s), 54.51 (s), 40.28 (s), 12.02 (s).

Síntesis de [Zn(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

A una solución de Zn(NO₃)₂ (0.087 g, 0.4 mmol) en etanol (20 mL) se le añadieron 0.200 g (0.8 mmol) del ligante 2-mfsi. La solución se calentó a reflujo por 4 horas, después de este tiempo la solución se dejó en evaporación a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido blanco, el cual se lavó con acetato de etilo, la solución se filtró y se dejó en evaporación lenta, de esta solución se obtuvo un sólido incoloro, éste se lavó con pentano frío, se trituró con ayuda de la espátula y se filtró a vacío. Se obtuvo el producto con un rendimiento del 82% (0.226 g, 0.4 mmol). Esté sólido es muy higroscópico. IR-ATR(cm⁻¹): (C=N) 1576, (N-C-N) 1446, (NO₂) 1288 y 1147. Anal. Elem. Calc. C: 41.77%; N: 12.18%; H: 4.09% Exp. C: 41.71%; N: 12.27%; H: 3.77% TOF+: m/z= 625 [M-NO₃]⁺ RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN): δ 7.89 – 7.79 (m, 2H), 7.77 – 7.66 (m, 1H), 7.66 – 7.50 (m, 2H), 7.10 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.79 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 4.35 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.67 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H). RMN ¹³C{¹H} (200 MHz, CD₃CN): δ 147.43 (s), 134.41 (s), 129.69 (s), 127.70 (s), 125.29 (s), 121.15 (s), 117.41 (s), 54.27 (s), 40.48 (s), 11.66 (s).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2-mfsi)

5.1.1 Espectroscopía infrarroja del 2-mfsi

El espectro de infrarrojo del ligante 2-mfsi se muestra en la figura 5.1.1 En el espectro se pueden encontrar las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales contenidos en el 2-mfsi. Dichas bandas se encuentran identificadas con una letra y corresponden a las bandas mostradas en la tabla 5.1. ^[1,2]



Figura 5.1 Espectro de infrarrojo del 2-mfsi

	а	b	C	d	e	f
Vibración	ບ _{arom} (C-H)	ບ(C=N)	ບ (N-C-N)	ບas(SO ₂)	υ (C-N)	ບs (SO 2)
Número de onda	3098	1586	1429	1304	1268	1151

Tabla 5.1 Bandas de infrarrojo asignadas del ligante 2-mfsi

5.1.2 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR del 2-mfsi

En el espectro electrónico de UV-Vis-NIR de reflectancia difusa (figura 5.2) solo se puede observar una banda con un máximo en 26,115 cm⁻¹ debida a la transición electrónica intramolecular $\pi^* \leftarrow \pi$.



Figura 5.2 Espectro electrónico del 2-mfsi

5.1.3 Espectroscopía de masas del 2-mfsi

Se obtuvo el espectro de masas por la técnica de impacto electrónico. En la figura 5.1.4 se puede observar el ion molecular en 250 m/z el cual corresponde al peso molecular del ligante 2-mfsi; los correspondientes M+1 y M+2 presentes son debido a los isótopos del carbono (¹³C), nitrógeno (¹⁵N) y azufre (³³S;³⁴S); el pico base del espectro se encuentra en 185 m/z, éste corresponde a una especie ion-radical. ^[3]



5.1.4 Resonancia Magnética Nuclear del 2-mfsi

Resonancia Magnética Nuclear de protón

El espectro de RMN ¹H se realizó en el equipo de 400 MHz empleando como disolvente CDCl₃, encontrándose los siguientes desplazamientos: δ 7.98 – 7.81 (m, 2H), 7.70 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.59 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 4.36 – 4.25 (m, 2H), 3.47 (dd, *J* = 8.2, 6.6 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H).



Figura 5.4 Espectro de RMN ¹H en CDCl₃ del 2-mfsi con ampliaciones de los desplazamientos.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C

El espectro de RMN ¹³C se realizó en el equipo de 300 MHz empleando como disolvente CDCl₃, encontrándose los siguientes desplazamientos (101 MHz, CDCl₃) δ 144.41 (s), 138.67 (s), 134.35 (s), 129.64 (s), 128.06 (s), 127.73 (s), 118.55 (s), 56.08 (s), 39.36 (s), 12.82 (s).



Figura 5.5 Espectro de RMN ¹³C del 2-mfsi en CDCl₃

5.1.5 Difracción de rayos X de monocristal del 2-mfsi

Se obtuvieron cristales adecuados para la determinación de su estructura de rayos X de este compuesto, estos fueron provenientes de una solución saturada del ligante en acetato de etilo. El cristal presentó un sistema cristalino monoclínico perteneciente al grupo espacial P2₁/n. En el anexo I se presentan más datos referentes a la celda cristalina. La figura 5.6 muestra la estructura encontrada para el 2-mfsi. En las tablas 5.2 y 5.3 se muestran las distancias y ángulos de enlace para la molécula de 2-mfsi respectivamente.

En la red cristalina se observan enlaces intermoleculares de hidrógeno. Por un lado, el nitrógeno (3) del anillo imidazólico actúa como aceptor de un hidrógeno proveniente de un metileno de otra molécula de 2-mfsi. (Figura 5.7)



Figura 5.6 Diagrama ORTEP del 2-mfsi al 50% de probabilidad.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
N(1)-C(2)	1.368(3)	C(7)-S(8)	1.779(2)
N(1)-C(5)	1.383(3)	S(8)-O(10)	1.4438(17)
N(1)-C(6)	1.475(3)	S(8)-O(9)	1.4444(18)
C(2)-N(3)	1.314(3)	S(8)-C(11)	1.760(2)
C(2)-C(17)	1.481(3)	C(11)-C(16)	1.390(3)
N(3)-C(4)	1.384(3)	C(11)-C(12)	1.400(3)
C(4)-C(5)	1.354(4)	C(12)-C(13)	1.385(4)
C(6)-C(7)	1.527(3)	C(13)-C(14)	1.382(4)
N(1)-C(5)	1.383(3)	C(14)-C(15)	1.384(4)
C(15)-C(16)	1.389(4)		

Tabla 5.2 Distancia de los enlaces pr	presentes en el ligante 2-mfsi (A	\) .
---------------------------------------	-----------------------------------	-------------

Tabla 5.3 Ángulos de los enlaces presentes en el ligante 2-mfsi (°).

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
C(2)-N(1)-C(5)	107.2(2)	O(9)-S(8)-C(11)	107.99(11)
C(2)-N(1)-C(6)	126.6(2)	O(10)-S(8)-C(7)	106.81(11)
C(5)-N(1)-C(6)	126.0(2)	O(9)-S(8)-C(7)	109.61(11)
N(3)-C(2)-N(1)	111.4(2)	C(11)-S(8)-C(7)	105.30(11)
N(3)-C(2)-C(17)	125.2(2)	C(16)-C(11)-C(12)	120.9(2)
N(1)-C(2)-C(17)	123.4(2)	C(16)-C(11)-S(8)	119.78(19)
C(2)-N(3)-C(4)	105.0(2)	C(12)-C(11)-S(8)	119.24(18)
C(5)-C(4)-N(3)	111.1(2)	C(13)-C(12)-C(11)	119.0(2)
C(4)-C(5)-N(1)	105.2(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.1(3)
N(1)-C(6)-C(7)	115.89(19)	C(13)-C(14)-C(15)	120.7(3)
C(6)-C(7)-S(8)	115.84(17)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(3)
O(10)-S(8)-O(9)	117.96(11)	C(15)-C(16)-C(11)	119.1(3)
O(10)-S(8)-C(11)	108.46(11)		

ſ

Otras interacciones importantes son las que se dan entre los oxígenos de una sulfona tanto con un hidrógeno de un metileno como el hidrógeno de un metilo, ambos provenientes de una molécula vecina de ligante. Dichas interacciones se muestran en la figura 5.7, son interacciones débiles.



Figura 5.7 Puentes de hidrógeno intermoleculares presentes en el 2-mfsi

También existe una interacción par libre… π intermolecular entre un oxigeno de una sulfona con un anillo aromático perteneciente a una molécula vecina, la distancia de esta interacción está dentro del intervalo esperado para este tipo de interacciones. Ese mismo oxígeno también participa en la formación de un enlace de hidrógeno débil con el hidrógeno de un metileno (figura 5.8).



Figura 5.8 Interacción S=O··· π intermolecular del 2-mfsi

Para el realizar un mejor análisis de la parte estructural y supramolecular de los compuestos de coordinación, éstos se dividirán de acuerdo a su nuclearidad: mononucleares y polinucleares.

5.2 Compuestos mononucleares tetracoordinados: [M(2-mfsi)₂X₂] donde M²⁺= Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺; X= Cl⁻ y Br⁻; y [Pd(2-mfsi)₂Cl₂]

5.2.1 Análisis del espectro de infrarrojo

En la espectroscopía de infrarrojo permite determinar la coordinación del ligante al centro metálico a través del desplazamiento de las vibraciones de éste. En la figura 5.9 se muestra a modo de ejemplo el espectro de infrarrojo obtenido para el compuesto [Co(2-mfsi)₂Cl₂].



Figura 5.9 Espectro de infrarrojo para el compuesto [Co(2-mfsi)₂Cl₂]

En este análisis solo se considerarán algunas bandas importantes del ligante que tienen que ver con la coordinación al centro metálico. Éstas corresponden a las vibraciones mostradas en la tabla 5.4. A pesar de que el oxígeno del grupo sulfonilo no participa directamente en la coordinación al centro metálico, en nuestro grupo de trabajo se ha encontrado que puede ser un factor determinante en la estructura y arreglos supramoleculares del compuesto de coordinación. ^[4]

Compuesto	ບ (C=N)	ບ (N-C-N)	υ s(SO 2)	ບ _{as} (SO ₂)
	(cm ⁻¹)	(cm⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm⁻¹)
2-mfsi	1586	1448	1151	1305
(2) [Co(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	1583	1447	1145	1309
(3) [Co(2-mfsi) ₂ Br ₂]	1584	1446	1147	1309
(4) [Ni(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	1582	1447	1145	1310
(5) [Ni(2-mfsi) ₂ Br ₂]	1584	1446	1146	1307
(6) [Pd(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	1584	1445	1146	1317
(7) [Zn(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	1584	1448	1146	1310
(8) [Zn(2-mfsi) ₂ Br ₂]	1585	1446	1146	1309

 Tabla 5.4 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo para los compuestos tetraédricos.

En la tabla 5.4 se muestran las vibraciones correspondientes a υ (C=N) y υ (N-C-N), éstas presentan un desplazamiento entre 3 y 1 cm⁻¹ a números de onda menores, como es de esperarse dada la coordinación del ligante al centro metálico a través del N3 de éste. Por otro lado, se puede apreciar que las bandas simétricas υ_s (SO₂) y asimétricas υ_{as} (SO₂) del grupo sulfonilo se encuentran desplazadas en los compuestos de coordinación, lo que implica que este grupo esté participando en la formación de interacciones intra o intermoleculares en la estructura supramolecular.^[5] En el caso del compuesto [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] no fue posible obtener el espectro de infrarrojo, ya que el compuesto se descompone al exponerlo al aire. La banda asimétrica de la sulfona $v_{as}(SO_2)$ en el compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] está muy desplazada debido a que no presenta las mismas interacciones intra e intermoleculares que los compuestos descritos. Esto puede ser indicativo de que los oxígenos del grupo sulfonilo no se encuentren realizando interacciones del tipo par libre… π .

5.2.2 Espectros electrónicos de UV-VIS-NIR de reflectancia difusa y momento magnético efectivo

En el espectro electrónico de los compuestos de cobalto(II), en donde se observan dos bandas, v₂ y v₃ (Figuras 5.10), que corresponde a una geometría tetraédrica para el cobalto(II) en donde v₂ está asociada a la transición: ${}^{4}T_{1}(F) \leftarrow {}^{4}A_{2}(F)$, mientras que v₃ a la transición ${}^{4}T_{1}(P) \leftarrow {}^{4}A_{2}(F)$. La primera transición correspondiente a v₁= ${}^{4}T_{2}(F) \leftarrow {}^{4}A_{2}(F)$, no aparece en el espectro debido a que se encuentra en la región del infrarrojo medio^[6]. Utilizando el método gráfico descrito por A.B.P. Lever es posible determinar la posición de la primera transición electrónica, y se encuentran en 4,377 cm⁻¹ para el compuesto con cloro y en 4287 cm⁻¹ para el de bromo (Anexo III).^[7]



Figura 5.10 Espectros electrónicos del compuesto [Co(2-mfsi)₂Cl₂] (2)

El momento magnético efectivo (μ_{ef}) para el compuesto [Co(2-mfsi)₂Cl₂] (2) es de 4.22 M.B., este valor es característico de un compuesto tetraédrico de cobalto(II).^[8]

Para este compuesto fue posible calcular, a partir de las transiciones electrónicas, los valores de 10Dq y B', estos dan información importante del ambiente alrededor del centro metálico. El valor de 10Dq es una medida del desdoblamiento del campo cristalino (orbitales d), el cloruro es un ligante de campo débil. En cuanto el parámetro de Racah (B') se debe a las repulsiones interelectrónicas en el centro metálico. El valor encontrado de B' para el compuesto [Co(2-mfsi)₂Cl₂] es de 717, esto indica un enlace Co-Cl mayoritariamente iónico.^[9]

Al igual que el compuesto 2, el espectro electrónico para el compuesto 3 muestra dos bandas compuestas una en 7,144 cm⁻¹ y otra en 16,045 cm⁻¹, estas corresponden a v_2 y v_3 respectivamente. El momento magnético efectivo correspondiente a este compuesto es de 4.21 M.B. el cual está dentro del intervalo esperado para los compuestos tetraédricos de cobalto(II). Los valores de 10 Dq y B' para el compuesto 3 fueron calculados. Este compuesto presenta un menor desdoblamiento que el compuesto 2, esto debido a la naturaleza del halógeno, ya que el cloruro es un ligante ligeramente más fuerte que el bromuro. Respecto al parámetro de Racah éste está más cercano al valor reportado para el catión Co^{II} libre (B=971), indicando que este compuesto 2. ^[10] Este efecto es conocido como efecto nefelauxético y es mayor para el Br⁻ que para el Cl⁻.^[11,12]

Para los compuestos de níquel(II) los espectros electrónicos corresponden a una geometría tetraédrica, se observan dos bandas, v² y v³ (figura 5.11). Para níquel(II), v² es asociada a la transición: ${}^{3}A_{2}(F) \leftarrow {}^{3}T_{1}(F)$, mientras que v³ a la transición ${}^{3}T_{1}(P) \leftarrow {}^{3}T_{1}(F)$. Adicionalmente la transición correspondiente a v₁ no se observa debido a que se encuentra en la región del infrarrojo medio. El espectro electrónico para el compuesto 4 muestra dos bandas compuestas en 8,503 cm⁻¹ y en 17,835 cm⁻¹, asignadas a v₂ y v₃ respectivamente. El momento magnético efectivo (µef) para el compuesto 4, con un valor de 3.10 M.B., son características de un compuesto

tetraédrico de níquel(II).^[8] El espectro electrónico para el compuesto 5 muestra dos bandas compuestas una en 8,555 cm⁻¹ y otra en 17,030 cm⁻¹, estas corresponden a v_2 y v_3 respectivamente (figura 5.11). El momento magnético efectivo correspondiente a este compuesto es de 2.96 M.B. el cual está dentro del intervalo esperado para los compuestos tetraédricos de níquel(II).

Para el compuesto de hierro(II) no fue posible obtener el espectro electrónico ni el momento magnético efectivo ya que este compuesto es muy inestable al ambiente ya sea en solución o en sólido.

El compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6) presenta una sola transición electrónica asociada a $(d_{x^2-y^2})^0 (d_{z^2})^2 (d_{xy})^2 (d_{zy})^2 \rightarrow (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^0 (d_{xy})^2 (d_{zy})^2$ en 24 630 cm⁻¹, característica de un compuesto de paladio en una geometría cuadrada.^[6] (Fig. 5.11)



Figura 5.11 Espectros electrónicos de los compuestos [Ni(2-mfsi)₂Br₂] (5) y [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6).

5.2.3 Estudio estructural de los compuestos de coordinación tetraédricos

Difracción de rayos X de monocristal del compuesto [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1)

Mediante la difusión de éter etílico en una solución saturada del compuesto [Fe(2mfsi)₂Cl₂] en acetonitrilo fue posible obtener cristales rómbicos transparentes en la interfase del sistema. Los cristales pertenecen al sistema cristalino monoclínico y al grupo espacial P2₁. En la tabla 5.5 se muestran los ángulos de enlace presentes alrededor del centro metálico, en ésta se puede observar una distorsión de los ángulos esperados para una geometría tetraédrica. En la figura 5.12 se muestra la estructura de rayos X para el compuesto 1. El ángulo N1-Fe1-N1' es el más distorsionado teniendo un valor de 99.15°.



Figura 5.12 Diagrama ORTEP del compuesto [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1) al 50% de probabilidad

,							
Toble F F Angulaes	(distancion	alradadar	dal aantra	motólico	on ol	aamnuaata	- 1
I adia J.J Anuunos V	/ uistancias	alleueuu		metalico	ener	COMPUESIO	- 1
	,						

Enlace	Distancia (Å)	Ángulo	Grados (°)
Fe1-N1	2.051(4)	N1-Fe1-N1'	99.15(18)
Fe1-N1'	2.089(5)	N1-Fe1-Cl2	114.08(13)
Fe1-Cl1	2.2798(16)	N1'-Fe1-Cl2	106.10(13)
Fe1-Cl2	2.2665(14)	N1-Fe1-Cl1	110.07(13)
		N1'-Fe1-Cl1	113.87(14)
		CI1-Fe1-CI2	112.84(6)
Difracción de rayos X de monocristal del compuesto [Co(2-mfsi)₂Cl₂] (2)

De una solución saturada en acetonitrilo del compuesto 2, fue posible obtener cristales rómbicos azules, este compuesto presenta una geometría tetraédrica. Los cristales pertenecen al sistema cristalino monoclínico y un grupo espacial P2₁. En la tabla 5.6 se muestran los ángulos de enlace presentes alrededor del centro metálico, en ésta se puede observar una distorsión de los ángulos alrededor del cobalto. En la figura 5.13 se muestra la estructura de rayos X para el compuesto 2. El ángulo generado por N1-Co1-N1' es el más distorsionado con 103.0°.



Figura 5.13 Diagrama ORTEP del compuesto [Co(2-mfsi)₂Cl₂] (2) al 50% de probabilidad

Enlace	Distancia (Å)	Ángulo	Grados(°)
Co1-N1	2.003(7)	N1-Co1-N1'	103.0(3)
Co1-N1'	2.031(7)	N1-Co1-Cl2	113.4(2)
Co1-Cl1	2.263(2)	N1'-Co1-Cl2	107.2(2)
Co1-Cl2	2.243(2)	N1-Co1-Cl1	110.4(2)
		N1'-Co1-Cl1	113.2(2)
		CI1-Co1-CI2	109.43(9)

Fabla 5.6 Ángulos	y distancias alrededor del	centro metálico en el com	puesto 2
-------------------	----------------------------	---------------------------	----------

Difracción de rayos X de monocristal del compuesto [Co(2-mfsi)₂Br₂] (3)

Al igual que el compuesto 2, se obtuvieron cristales rómbicos azules a partir de una solución saturada en acetonitrilo a evaporación lenta. Los cristales pertenecen al sistema cristalino monoclínico y al grupo espacial P2₁. En la tabla 5.7 se muestran los ángulos y distancias de enlace presentes alrededor del centro metálico, en él se puede observar una distorsión de los ángulos alrededor del centro metálico. En la figura 5.14 se muestra la estructura molecular para el compuesto 2. Al igual que el compuesto 2, el ángulo N1-Co1-N1' es el más distorsionado.



Figura 5.14 Diagrama ORTEP del compuesto [Co(2-mfsi)₂Br₂] (3) al 50% de probabilidad

Tabla 5.7 Ángulos y	y distancias alrededor	r del centro metálico	en el compuesto 3

Enlace	Distancia (Å)	Ángulo	Grados(°)
Co1-N1'	2.020(2)	N1-Co1-N1'	103.37(9)
Co1-N1	1.995(2)	N1-Co1-Br2	105.50(7)
Co1-Br1	2.395(5)	N1'-Co1-Br2	113.62(7)
Co1-Br2	2.381(5)	N1-Co1-Br1	112.72(7)
		N1'-Co1-Br1	111.47(7)
		Br1-Co1-Br2	109.90(2)

Difracción de rayos X de monocristal del compuesto [Ni(2-mfsi)₂Cl₂] (4)

Al igual que el compuesto 2, se obtuvieron cristales rómbicos morados a partir la evaporación lenta de una solución saturada en acetonitrilo. Los cristales pertenecen al sistema cristalino monoclínico y al grupo espacial P2₁. En la tabla 5.8 se muestran los ángulos y distancia de enlace presentes alrededor del centro metálico; se puede observar una distorsión de los ángulos alrededor del centro metálico. En la figura 5.14 se muestra la estructura molecular para el compuesto 4. Al igual que el compuesto 1, el ángulo N1-Ni1-N1' es el más distorsionado con 99.56°.



Figura 5.15 Diagrama ORTEP del compuesto [Ni(2-mfsi)₂Cl₂] (4) al 50% de probabildiad

Enlace	Distancia (Å)	Ángulo	Grados(°)
Ni1-N1	1.973(3)	N1-Ni1-N1'	99.56(13)
Ni1-N1'	1.987(3)	N1-Ni1-Cl2	107.90(9)
Ni1-Cl1	2.2327(11)	N1'-Ni1-Cl2	113.86(10)
Ni1-Cl2	2.2515(11)	N1-Ni1-Cl1	111.87(9)
		N1'-Ni1-Cl1	105.53(10)
		CI1-Ni1-CI2	116.83(4)

Tabla 5.8 Ángulos y distancias alrededor del centro metálico en el compuesto 4

Difracción de rayos X de monocristal del compuesto [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] (7)

Se obtuvieron cristales rómbicos transparentes a partir la evaporación lenta de una solución saturada en acetonitrilo. Los cristales pertenecen al sistema cristalino monoclínico y al grupo espacial P2₁. En la tabla 5.9 se muestran los ángulos y distancia de enlace presentes alrededor del centro metálico; se puede observar el mismo ángulo distorsionado entre los dos nitrógenos y el centro de zinc(II), teniendo un valor de 104.25°. En la figura 5.15 se muestra la estructura molecular para el compuesto 7.



Figura 5.15 Diagrama ORTEP del compuesto [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] (7) al 50% de probabilidad

Tabla 5 9 Ángulos y	/ distancias	alrededor	lal contro	motálico or	o el compuesto	7
Tabla 3.3 Aligulos j	y uistanicias	alleueuul u		metalico el	i el compuesio	1

Enlace	Distancia (Å)	Ángulo	Grados(°)
Zn1-N1	1.993(11)	N1-Zn1-N1'	104.2(5)
Zn1-N1'	2.001(12)	N1-Zn1-Cl2	114.8(4)
Zn1-Cl1	2.224(4)	N1'-Zn1-Cl2	106.3(4)
Zn1-Cl2	2.251(4)	N1-Zn1-Cl1	110.4(4)
		N1'-Zn1-Cl1	111.2(3)
		Cl1-Zn1-Cl2	109.73(16)

Difracción de rayos X de monocristal del compuesto [Zn(2-mfsi)₂Br₂] (8)

Se obtuvieron cristales transparentes a partir de una solución satura de acetato de etilo, estos pertenecen al sistema cristalino monoclínico y al grupo espacial P2₁. En la tabla 5.10 se muestran los ángulos y distancia de enlace presentes alrededor del centro metálico; se puede observar la misma distorsión de los ángulos alrededor del centro metálico. En la figura 5.16 se muestra la estructura molecular para el compuesto 8.



Figura 5.16 Diagrama ORTEP del compuesto [Zn(2-mfsi)₂Br₂] (8) al 50% de probabilidad

 Tabla 5.10 Ángulos y distancias alrededor del centro metálico en el compuesto 8

Enlace	Distancia (Å)	Ángulo	Grados(°)
Zn1-N1	1.986(11)	N1-Zn1-N1'	103.6(5)
Zn1-N1'	2.030(13)	N1-Zn1-Br2	112.8(3)
Zn1-Br1	2.367(2)	N1'-Zn1-Br2	106.6(4)
Zn1-Br2	2.388(2)	N1-Zn1-Br1	111.3(3)
		N1'-Zn1-Br1	111.9(3)
		Br1-Zn1-Br2	110.38(9)

Los compuestos tetraédricos se pueden clasificar en dos grupos: aquellos que poseen un ángulo N'-M-N de 99° (compuestos 1 y 4) y otros entre 103-104° (compuestos 2, 3, 7 y 8). A continuación, se discutirán las interacciones intra e intermoleculares presentes en estos compuestos.

5.2.4 Interacciones intra e intermoleculares de los compuestos de coordinación tetraédricos.

Cabe destacar que los compuestos tetraédricos poseen el mismo grupo espacial, sistema cristalino y presentan interacciones intra e intermoleculares que los hace tener los mismos arreglos supramoleculares como se describirá a continuación. Debido a esto, se tomará como ejemplo el compuesto [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1) para describir las interacciones intra e intermoleculares que presentan estos compuestos.

Interacciones intrarmoleculares en el compuesto [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1)

Las interacciones intramoleculares son principalmente por enlaces de hidrógeno y una interacción par libre… π . En los enlaces de hidrógeno participan como aceptores los átomos de cloro y los oxígenos de grupo sulfonilo, y como donadores, metilos, metilenos, hidrógenos de imidazol y fenilo. El oxígeno de un grupo sulfonilo de uno de los ligantes 2-mfsi presenta una interacción intramolecular de par libre… π (S=O… π). Los enlaces de hidrógeno poseen una fuerza débil, mientras que la par libre… π cae dentro de la clasificación de interacciones de fuerza moderada, en conjunto estabilizan la estructura del compuesto en estado sólido. (Figura 5.17)^[13]



	a	D	С	a	e
Distancia	3.044 Å	3.235 Å	3.171 Å	3.328 Å	2.701 Å
Ángulo	110.78°	140.07°	145.35°	103.95°	138.13

Figura 5.17 Interacciones intramoleculares para [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1)

Interacciones intermoleculares en el compuesto [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1)

El oxígeno de un grupo sulfonilo presenta dos interacciones intermoleculares de tipo par libre… π con dos anillos de imidazol de dos moléculas vecinas diferentes, las distancias obtenidas están dentro del intervalo esperado para este tipo de interacción (a). Por su parte, cada cloro presenta puentes bifurcados intermoleculares con metilenos o metilos de anillos (b). Existe una interacción intermolecular de enlace de hidrógeno "tipo T" entre dos anillos de fenilo (c); dada la distancia y ángulos que presentan estos enlaces de hidrógeno se tratan de interacciones débiles.^[13] También se presenta una interacción π … π intermolecular entre un anillo de fenilo y un anillo de imidazol (d).(Figura 5.18).



	а	b	С	d	е	f	g
Distancia	3.600 Å	3.690 Å	2.850 Å	2.918 Å	2.977 Å	2.553 Å	3.600 Å
Ángulo	124.37°	98.50°	142.61°	156.13°	118.30°	154.13°	93.38°

Figura 5.18 Interacciones intermoleculares para [Fe(2-mfsi)₂Cl₂]

5.2.5 Arreglos supramoleculares en los compuestos tetraédricos

Las interacciones anteriormente señaladas dan lugar a distintos arreglos supramoleculares. Las figuras que se muestra a continuación son los arreglos de los compuestos a lo largo de los ejes a, b y c. La vista sobre el eje a presenta un arreglo en láminas en donde se intercalan los anillos aromáticos pertenecientes a las sulfonas. En el eje b muestra un acomodo de las moléculas en forma láminas diagonales debido a los enlaces hidrógeno anteriormente señalados. Por último, la vista sobre el eje c, muestra un acomodo de las moléculas en forma de cadenas. (Figura 5.19)



Eje c



5.2.6 Propuesta estructural para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂Br₂] (5)

Los compuestos con número de coordinación de 4 de níquel pueden presentar geometrías tetraédricas y cuadradas, siendo la cuadrada la más comúnmente encontrada. Esto se debe, en parte, a que la geometría de plano cuadrado para un ión d⁸ presenta sus electrones en orbitales de menor energía. Los compuestos cuadrados planos de níquel son diamagnéticos, a diferencia de los tetraédricos que son paramagnéticos, con dos electrones desapareados. ^[14] Sin embargo, el compuesto de coordinación obtenido a partir de bromuro de níquel(II) presenta una estructura tetraédrica de acuerdo al espectro electrónico obtenido. El análisis elemental encontrado concuerda con la fórmula mínima propuesta para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂Br₂]. Al ser un compuesto tetraédrico se espera que posea interacciones inter e intramoleculares similares como se describe en su compuesto homólogo de [Ni(2-mfsi)₂Cl₂] (5). El compuesto resultó ser paramagnético con un momento magnético efectivo de 2.96 M.B. La figura 5.20 muestra la estructura propuesta para el compuesto **5**.



Figura 5.20 Estructura propuesta para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂Br₂] (5)

5.2.7 Estudio estructural del compuesto de coordinación cuadrado.

Difracción de rayos X de monocristal del compuesto cuadrado: [Pd(2mfsi)₂Cl₂] (6)

El compuesto 6 se obtuvo como un precipitado amarillo. Se recristalizó a través de evaporación lenta de acetonitrilo, se obtuvieron cristales amarillos rómbicos los cuales fueron empleados para su determinación de estructura de rayos X. Estos cristales presentaron un sistema monoclínico y un grupo cristalino P2₁/c. Este compuesto tiene una geometría cuadrada, los ligantes están ordenados con una isomería *trans;* el isómero *cis* no se encuentra en la estructura cristalina. (Figura 5.21)



Figura 5.21 Diagrama ORTEP del compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] al 50% de probabilidad.

Los ángulos y distancias alrededor del centro metálico se muestran en la tabla 5.11. Los ángulos alrededor del centro metálico son muy similares a 90° y 180° por lo que la geometría no presenta distorsión alguna. Este tipo de estructura es bien conocida para compuestos de Pt(II) y Pd(II).

Ángulo	Grados (°)	Enlace	Distancia (Å)
CI1-Pd1-CI2	180	Pd1-N1	2.034(3)
N1-Pd1-Cl1	88.37(11)	Pd1-N1'	2.034(3)
N1-Pd1-Cl2	91.63(11)	Pd1-Cl1	2.2975(13)
N1-Pd1-N2	180	Pd1-Cl2	2.2975(13)

Tabla 5.11 Ángulos y distancias de enlace alrededor del centro metálico para elcompuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂]

Interacciones intramoleculares en el compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6)

La estructura molecular del compuesto 6 presenta interacciones $\pi \cdots \pi$ entre los anillos de fenilo e imidazol en los dos ligantes 2-mfsi, ésta interacción se caracteriza por ser fuerte ya que posee un ángulo cercano a 90° y una distancia de 3.67 Å, es muy importante ya que dirige el arreglo supramolecular como se verá a continuación. También hay varios puentes de hidrógeno intramoleculares que involucran como aceptor al cloro y como donadores hidrógenos de metilo, fenilo e imidazol. (Figura 5.22)



Figura 5.22 Interacciones intramoleculares para [Pd(2-mfsi)₂Cl₂]

Interacciones intermoleculares en el compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6)

Las interacciones intermoleculares que presenta son principalmente enlaces de hidrógeno e interacciones $\pi \cdots \pi$. Estas interacciones las presentan con diferentes moléculas vecinas. Un cloro y un grupo sulfonilo forman enlaces de hidrógeno trifurcados con hidrógenos de metilo, metileno, fenilo e imidazol que se caracterizan por ser débiles. También se presenta una interacción $\pi \cdots \pi$ de fuerza débil a una distancia de 3.761 Å entre dos fenilos vecinos. (Figura 5.23).



	а	b	С	d	е	f
Distancia	2.758 Å	2.671 Å	2.472 Å	3.761 Å	2.714 Å	2.824 Å
Ángulo	132.12°	152.56°	169.55°	112.00°	143.53°	129.85°

Figura 5.23 Interacciones intermoleculares para [Pd(2-mfsi)₂Cl₂]

5.2.8 Arreglos supramoleculares en el compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂

Las interacciones anteriormente señaladas dan lugar a distintos arreglos supramoleculares. La figura 5.24 muestra los arreglos del compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] sobre los ejes a, b y c. La vista sobre el eje a presenta un arreglo zig-zag. En el eje b muestra un acomodo de las moléculas en forma diagonal. Por último, la vista sobre el eje c, muestra un acomodo de las moléculas en forma de zig-zag diferente al del eje a.



Eje c



Figura 5.24 Arreglos supramoleculares sobre los ejes a, b y c para el compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6)

5.3 Compuestos mononucleares octaédricos: [M(2-mfsi)₂X₂] donde M²⁺= Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺; X= NO₃⁻

5.3.1 Análisis del espectro de infrarrojo de los compuestos mononucleares octaédricos.

Compuestos de coordinación octaédricos se obtuvieron a partir de los nitratos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II). El nitrato a pesar de ser un ligante relativamente blando (debido a su posición en la serie espectroquímica), puede coordinarse de manera monodentada, bidentada o, inclusive, actuar como puente, tal como se muestra en la figura 5.26.^[25]



Figura 5.26 Distintos modos de coordinación para el nitrato

Para determinar el modo de coordinación del nitrato es necesario analizar sus 3 bandas de estiramiento. Éstas corresponden a las vibraciones mostradas en la tabla 5.12. Dichas bandas son $v_{as}(NO_2)$, $v_s(NO_2)$ y v(NO) y se encuentran señaladas en el espectro de infrarrojo para el compuesto **9** (Fig. 5.26). Las vibraciones de este compuesto se encuentran en números de onda cercanos a bandas de compuestos reportados con anterioridad, donde, el nitrato se coordina de forma bidentada formando un quelato con el centro metálico. Otro factor importante en la determinación de la coordinación bidentada del nitrato es la diferencia [$v_{as}(NO_2)$ -

 $v_s(NO_2)$]. El valor encontrado en el compuesto 9 corresponde a lo que se espera de un nitrato bidentado.^[11,12,26]



Figura 5.26 Espectro de infrarrojo para el compuesto [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

En la tabla 5.12 se muestran las vibraciones correspondientes a υ (C=N) y υ (N-C-N), éstas presentan un desplazamiento a números de onda menores para los compuestos con nitrato, como es de esperarse dada la coordinación del ligante al centro metálico a través del N3 de éste. También en la tabla se presentan las bandas correspondientes a las vibraciones del nitrato [ν_{as} (NO₂) y ν_{s} (NO₂)]; la diferencia entre las bandas [ν_{as} (NO₂)- ν_{s} (NO₂)] de los compuestos de coordinación mostró que todos éstos poseen nitratos coordinados de forma bidentada al centro metálico.^[9]

80

Compuesto	ບ(C=N)	ບ (N-C-N)	υ _s (NO ₂)	ບ _{as} (NO ₂)	Δ(υ _{as} .υ _s)
2-mfsi	1586	1448	-	-	-
(9) [Co(2-mfsi)₄(NO ₃)₂]	1572	1446	1146	1282	136
(10) [Ni(2-mfsi)₄(NO₃)₂]	1569	1446	1145	1282	137
(11) [Cu(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	1570	1446	1145	1283	138
(12) [Zn(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	1576	1446	1147	1288	137

٦	Tabla 5.12 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo (cm ⁻¹) para los
	compuestos 9-12.

5.3.2 Espectro Electrónico de UV-Vis-NIR de reflectancia difusa para el compuesto [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

El compuesto [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂] muestra bandas características de un compuesto con geometría octaédrica de cobalto(II). En la figura 5.28 se observa dos bandas en 8,398 cm⁻¹ y 19,493 cm⁻¹ donde v₁ = ${}^{4}T_{2g}(F) \leftarrow {}^{4}T_{1g}(F)$, v₂= ${}^{4}A_{2g}(F) \leftarrow {}^{4}T_{1g}(F)$ y v₃ = ${}^{4}T_{1g}(P) \leftarrow {}^{4}T_{1g}(F)$. Como se puede apreciar v₂ no aparece ya que se encuentra traslapada con v₃. Esto es de esperarse en compuestos octaédricos de cobalto(II) debido a que se trata de una transición simultánea de dos electrones^[6]. Para predecir v₂ se empleó el procedimiento desarrollado por Lever como se mencionó para los compuestos **1** y **2**, el valor obtenido fue v₂=17,999 cm⁻¹ (Anexo III).^[8] El compuesto [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂] mostró un µ_{ef} = 4.16, que corresponde a lo esperado para un compuesto octaédrico de cobalto(II).



Figura 5.27 Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

5.3.3 Propuesta estructural para el compuesto [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (9)

El compuesto de coordinación obtenido a partir de nitrato de cobalto(II) presenta una estructura octaédrica de acuerdo al espectro electrónico obtenido. El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima propuesta, el momento magnético al igual concordó para un compuesto de cobalto(II) octaédrico y el análisis vibracional anteriormente mencionado ayuda para proponer una estructura de este compuesto.

Previamente en el grupo de trabajo se ha sintetizado un compuesto de tinidazol con nitrato de cobalto(II), éste posee una geometría octaédrica con dos ligantes en posición *cis*.^[5] Con los datos obtenidos de la caracterización espectroscópica y analítica del compuesto de coordinación y a que el tinidazol y el 2-mfsi poseen una relación estructural y un comportamiento químico similar, se propone la siguiente estructura molecular para el compuesto 9.(Figura 5.28)



Figura 5.28 Estructura propuesta para el compuesto [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂].

5.3.4 Análisis vibracional del compuesto [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (10)

El análisis de las vibraciones asociadas al nitrato nos permite determinar el modo de coordinación de este ión. La figura 5.29 nos muestra una comparación entre los espectros de infrarrojo del compuesto $[Ni(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$ y el compuesto $[Co(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$. Como se puede apreciar, ambos espectros presentan las mismas bandas a la misma energía, la única variación perceptible entre los espectros de estos dos compuestos es la intensidad de las señales. En este espectro se encuentran señaladas las tres vibraciones asociadas al nitrato; donde la diferencia $v(NO_2)$ as - $v(NO_2)$ s presenta un valor aproximado al reportado para compuestos con nitratos bidentados ^[11,27].



Figura 5.29 Comparación de espectros de infrarrojo para [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂] y [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

5.3.5 Espectro Electrónico de UV-Vis-NIR de reflectancia difusa para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (10)

El espectro electrónico para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂] presenta tres bandas, $v_1 = {}^{3}T_{2g}(F) \leftarrow {}^{3}A_{2g}(F)$ en 8,873 cm⁻¹, $v_2 = {}^{3}T_{1g}(F) \leftarrow {}^{3}A_{2g}(F)$ en 15,700 cm⁻¹ y $v_{3(sh)} =$ ${}^{3}T_{1g}(P) \leftarrow {}^{3}A_{2g}(F)$ en 25,402 cm⁻¹. Estas tres bandas y el momento magnético efectivo obtenido para este compuesto (2.90 MB) son característicos de compuestos de níquel con geometría octaédrica.^[6] (Figura 5.30)



Figura 5.30 Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

5.3.6 Propuesta estructural para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (10)

El compuesto de coordinación obtenido a partir de nitrato de níquel(II) presenta una estructura octaédrica de acuerdo al espectro electrónico obtenido. El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima propuesta, el momento magnético al igual concordó para un compuesto de níquel(II) octaédrico y el análisis vibracional indica que el nitrato actúa como un ligante bidentado. La figura 5.31 muestra la propuesta estructural para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂].



Figura 5.31 Estructura propuesta para el compuesto [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂].

5.3.7 Análisis vibracional del compuesto [Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (11)

La comparación entre los espectros de infrarrojo del compuesto $[Ni(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$ y el compuesto $[Co(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$ permite apreciar que ambos espectros presentan las mismas bandas a la misma energía. (Figura 5.32) En este espectro se encuentran señaladas las tres vibraciones asociadas al nitrato; donde la diferencia v(NO_2)as - v(NO_2)s está en el intervalo esperado para compuestos con nitratos bidentados.^[11,27]



Figura 5.32 Comparación de espectros de infrarrojo para [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂] y [Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

5.3.8 Espectro Electrónico de UV-Vis-NIR de reflectancia difusa para el compuesto [Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (11)

El espectro electrónico para el compuesto $[Cu(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$ presenta una banda en 15,100 cm⁻¹. La posición de esta banda y el momento magnético efectivo obtenido para este compuesto (2.90 MB) son característicos de compuestos octaédricos de cobre.^[6] En la figura 5.33 se compara el espectro electrónico del $[Cu(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$ y del tinidazol $[Cu(tnz)_2(NO_3)_2]$, que en su estructura molecular determinada por difracción de rayos X de monocristal mostró una geometría octaédrica, con nitrato bidentado en posición trans. (Figura 5.34)

[Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

— [Cu(tnz)₂(NO₃)₂]



Figura 5.33 Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto [Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

5.3.9 Propuesta estructural para el compuesto [Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (11)

El compuesto de coordinación obtenido a partir de nitrato de cobre(II) presentó una estructura octaédrica de acuerdo al análisis espectroscópico. El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima propuesta, el momento magnético efectivo obtenido es típico de un compuesto de cobre(II) y el análisis vibracional indicó que el nitrato actúa como un ligante bidentado. En la figura 5.34 se muestra la estructura molecular propuesta para el compuesto 11.



Figura 5.34 Estructura propuesta para el compuesto [Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂].

5.3.10 Análisis vibracional del compuesto [Zn(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (12)

En la figura 5.35 se muestra una comparación entre los espectros de infrarrojo del compuesto $[Zn(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$ y el compuesto $[Co(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$, en donde, ambos espectros presentan bandas similares con tres vibraciones asociadas al nitrato; donde la diferencia v(NO₂)as - v(NO₂)s es igual a 137cm⁻¹, esto indica una coordinación. ^[11,27]



Figura 5.35 Comparación de espectros de infrarrojo para $[Co(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$ y $[Zn(2-mfsi)_2(NO_3)_2]$

5.3.11 Propuesta estructural para el compuesto [Zn(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (12)

Debido a que el zinc(II) y cobalto(II) poseen un comportamiento similar en su química de coordinación, se decidió comparar sus espectros de infrarrojo. Las bandas encontradas para ambos compuestos muestran que los nitratos actúan como ligantes bidentados y forman quelatos con los iones metálicos. De acuerdo al análisis elemental, así como la RMN de ¹H y ¹³C del compuesto se propone la siguiente fórmula mínima [Zn(2-mfsi)₂(NO₃)₂]. Se han reportado en la literatura una amplia gama de compuestos octaédricos similares de zinc(II).^[22,23] En la figura 5.36 se muestra la estructura molecular propuesta para el compuesto 12.



Figura 5.36 Estructura propuesta para el compuesto [Zn(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

5.4 Compuestos pentacoordinados de cobre(II) polinucleares

5.4.1 Análisis del espectro de infrarrojo de los compuestos pentacoordinados

En las figuras 5.37 y 5.38 se muestra a modo de ejemplo el espectro de infrarrojo obtenido para los compuestos $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-Cl_6)(\mu^4-O)]\cdot$ MeCN y $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$, respectivamente. Solo se considerarán algunas bandas importantes del ligante que tienen que ver con la coordinación al centro metálico. Éstas corresponden a las vibraciones mostradas en la tabla 5.13



Figura 5.37 Espectro de infrarrojo para el compuesto [Cu₄(2-mfsi)₄(µ²-Cl₆)(µ⁴-O)]·MeCN



Figura 5.38 Espectro de infrarrojo para el compuesto [Cu₂(2-mfsi)₂(µ²-AcO)₄]

Tabla 5.13 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo para los compuestospolinucleares de Cu^{II} (cm⁻¹).

Compuesto	ບ(C=N)	ບ _{as} (SO ₂)	ບs (SO 2)	υs (COO)	υ _{as} (COO)	Δ=(υas-υs)
2-mfsi	1586	1304	1151	-	-	-
(13)[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Cl)₅(μ⁴-O)]·MeCN	1584	1307	1149	-	-	-
(14) [Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Br)₅(μ⁴-O)]·MeCN	1584	1308	1148	-	-	-
(15) [Cu₂(2-mfsi)₂(μ²-AcO)₄]	1585	1317	1144	1422	1622	200

En la tabla 5.13 se muestran la vibración correspondiente a v(C=N), ésta presenta un desplazamiento a números de onda menores, como es de esperarse dada la coordinación del ligante al centro metálico a través del N3 de éste. Para el

compuesto de acetato de cobre(II), dos bandas intensas fueron asignadas a $v_{as}(COO)$ a 1622 cm⁻¹ y $v_s(COO)$ a 1422 cm⁻¹, éstas presentan un $\Delta v(v_{as}-v_s) = 200$ cm⁻¹, que corresponde a una coordinación del acetato al centro metálico de forma puente bidentado.^[6] Las bandas simétricas $v_s(SO_2)$ y asimétricas $v_{as}(SO_2)$ se encuentran desplazadas, lo que implica que este grupo esté participando en la formación de interacciones intra- o intermoleculares en la estructura supramolecular. Este efecto se ve muy marcado en el compuesto de acetato ya que el desplazamiento de estas bandas es muy significativo. Como se ha mencionado antes esto es indicativo de que solo el grupo sulfonilo se encuentre realizando puentes de hidrógeno y no interacciones par libre… π .

5.4.2 Espectro electrónico de UV-Vis-NIR de reflectancia difusa y momento magnético efectivo

En el espectro electrónico de los compuestos pentacoordinados de cobre(II) se observan dos bandas, una debida a la transferencia de carga y otra a una transición electrónica d-d (figuras 5.39). No existe mucha diferencia entre el valor del máximo de la banda para el compuesto tetranuclear con cloro y bromo mientras que para el compuesto dinuclear este se encuentra desplazado a mayor número de onda. Esta diferencia de desplazamiento es debido a que en el compuesto dinuclear los átomos de cobre (II) presentan una geometría de pirámide de base cuadrada mientras que en los compuestos tetranucleares es de bipirámide trigonal.^[6]

En cuanto los momentos magnéticos obtenidos para estos compuestos son menores al esperado para compuestos de Cu(II), esto es debido a que debe existir un fuerte acoplamiento magnético entre los diferentes cobres(II) presentes en cada estructura. Para el compuesto tetranuclear con cloro se obtuvo un valor de momento efectivo por molécula de 3.31 M.B. mientras que para el tetranuclear con bromo un valor de 2.84 M.B. El compuesto dinuclear presentó un mayor acoplamiento antiferromagnético ya que el momento magnético encontrado fue de 1.42 M.B. Este tipo de comportamiento ya ha sido observado en diferentes compuestos dinucleares similares dentro del grupo de investigación.



Figura 5.39 Espectro electrónico UV-Vis-NIR de los compuestos polinucleares de cobre(II).

5.4.3 Estudios estructural de los compuestos polinucleares de cobre(II)

En los compuestos pentacoordinados el átomo metálico puede adoptar la geometría de pirámide de base cuadra o bipirámide trigonal. Sin embargo, existen numerosos casos en los que la geometría no es del todo definida y por ello es necesario trealizar algunos cálculos para discernir entre las geometrías posibles. En 1984, Verschoor y colaboradores definieron el parámetro geométrico tau (ecuación 1) como la medida de trigonalidad de un compuesto pentacoordinado.^[15] El parámetro tau (τ) se emplea para discernir entre la geometría de bipirámide trigonal y una pirámide de base cuadrada. Se calcula con la siguiente ecuación: ^[16]



Donde α y β son los dos ángulos mayores entre átomos coordinados al centro metálico y $\alpha > \beta$. Si el valor de τ es cercano a 1, la geometría del centro metálico es una bipirámide trigonal, mientras que si dicho valor es cercano a 0 se trata de una pirámide de base cuadrada. Los valores intermedios indican en mayor o menor grado de distorsión de una u otra geometría.

Compuestos tetranucleares de cobre(II): $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-CI)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN (13) y $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-Br)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN (14)

Se han reportado diversas estructuras moleculares de compuestos tetranucleares con la siguiente fórmula mínima: $[Cu_4(\mu^4-O)(\mu^2-X)_6L_4]$, donde X= Cl⁻,Br⁻,l⁻ y L= ligante monodentado neutro. La primera estructura reportada para este tipo de compuestos fue hecha por Bertrand en los años 60's.^[17] Los métodos de síntesis de estos compuestos han sido reportados con distintas condiciones experimentales, en algunas de ellas se parte de la sal de halogenuro de cobre(I) o cobre(II); los disolventes empleados pueden ser anhidros o no, también se han utilizado condiciones de atmósfera de nitrógeno.^[18,19] En resumen, no hay un procedimiento generalizado para la obtención de este tipo de compuestos. A pesar de que se han empleado condiciones anhidras y de atmósfera inerte, la estructura obtenida siempre contiene un átomo central de oxígeno que une a cuatro átomos de cobre(II), por lo que el oxígeno posiblemente proviene de las sales que no están totalmente anhidras.

Las propiedades magnéticas de este tipo de compuestos tetranucleares han sido estudiadas debido a que se presenta un fuerte fenómeno de acoplamiento antiferromagnético entre los cuatro átomos de cobre^[20], recientemente se ha evaluado su actividad bactericida, obteniéndose una buena actividad, pero ésta no tan efectiva como la que presentan los compuestos de coordinación con plata(I).^[21]

En el presente trabajo se sintetizaron dos compuestos tetranucleares con las siguientes fórmulas moleculares: $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-CI)_6(\mu^4-O)]\cdot$ MeCN y $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-Br)_6(\mu^4-O)]\cdot$ MeCN. Los cristales de estos compuestos fueron obtenidos a partir del sistema de difusión entre dos disolventes, a una solución de compuesto en acetonitrilo caliente se agregó etanol para formar dos fases. En la interfase de estos dos disolventes crecieron cristales adecuados para su difracción, en el caso del compuesto 13 los cristales fueron de color amarillo mientras que para el compuesto 14 fueron de color café. Estos compuestos tetranucleares son isoestructurales presentaron el mismo grupo espacial Pbca y un mismo sistema

cristalino ortorrómbico. Las figuras 5.40 y 5.41 muestran las estructuras correspondientes a los compuestos 13 y 14.



Figura 5.40 Diagrama ORTEP del compuesto $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-CI)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN al 50% de probabilidad.



Figura 5.41 Diagrama ORTEP del compuesto $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-Br)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN al 50% de probabilidad.

Los cuatro átomos de cobre en los compuestos tetranucleares se encuentran unidos por un átomo de oxígeno, que presentan una geometría tetraédrica regular en ambos compuestos. (Figura 5.42 y tabla 5.14). Este tipo de arreglo estructural se encuentra en algunas proteínas que poseen un centro activo "cobre tipo z", como es el caso de la proteína óxido nitroso reductasa, esta proteína posee un cobre tipo z conformado por 4 centros de cobre enlazados a histidinas y el átomo central que los une es un átomo de azufre.^[22,23] Las diferencias que existen entre este centro activo y los compuestos tetranucleares obtenidos son que los átomos de cobre están enlazados por un átomo central de oxígeno y no por uno de azufre; los cobres en la proteína no se encuentran enlazados por puentes halógeno, en cambio, los compuestos tetranucleares si lo están.



Figura 5.42 A) Estructura central de los compuestos tetranucleares de cobre(II) B) Estructura del "cobre Z" en la óxido nitroso reductasa

Ángulo	[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Cl) ₆ (μ⁴-O)]·MeCN	[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Br) ₆ (μ⁴-O)]·MeCN		
Cu1-O1-Cu2	109.43°	109.85°		
Cu2-O1-Cu3	110.15°	110.01°		
Cu2-O1-Cu4	108.26°	107.44°		
Cu4-O1-Cu3	109.85°	110.41°		
Cu3-O1-Cu1	110.74°	111.94°		
Cu4-O1Cu1	108.39°	107.80°		
Enlace	[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Cl) ₆ (μ⁴-O)]·MeCN	[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Br) ₆ (μ⁴-O)]·MeCN		
Cu1-O1	1.911(4) Å	1.950(5) Å		
Cu2-O1	1.931(4) Å	1.937(6) Å		
Cu3-O1	1.913(4) Å	1.940(5) Å		
Cu4-01	1.929(4) Å	1.951(6) Å		

 Tabla 5.14 Ángulos y distancias alrededor del átomo central de oxígeno en los compuestos tetranucleares

Se puede observar que el átomo central de oxígeno presenta dos diferentes tipos de enlace, ya que hay dos pares de distancias similares. Con ello se puede deducir que un par de ellos son enlaces de coordinación llevados a cabo con pares libres de electrones, mientras que los otros dos son enlaces con electrones de valencia.

Cada centro de cobre(II) presentó una geometría de bipirámide trigonal. En las posiciones axiales se encuentran 3 halogenuros y en las ecuatoriales un átomo de oxígeno y una molécula de 2-mfsi. En uno de los átomos de Cu^{II} existe un ligante con una interacción intramolecular de $\pi \cdots \pi$ entre el anillo de imidazol y el anillo de fenilo, este tipo de interacción también lo presentó el compuesto [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] previamente descrito, tanto las distancias como la direccionalidad de la interacción son muy similares entre estos compuestos. (Figura 5.43)


Figura 5.43 Estructuras de los centros de cobre(II) que presentan una interacción $\pi \cdots \pi$ intramolecular en los compuestos tetranucleares.

En la tabla 5.15 se pueden observar los ángulos alrededor de uno de los átomos de cobre(II). Los ángulos entre los ligantes ecuatoriales (cloro y bromo) son diferentes a 120° debido a la tensión angular e impedimento estérico entre los halógenos para mantener la estructura del cúmulo.

Ángulo	[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Cl)₅(μ⁴-O)]·MeCN	[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Br) ₆ (μ⁴-O)]·MeCN
X2-Cu1-X1	106.85°	105.99°
X3-Cu1-X1	116.75°	118.44°
X2-Cu1-X3	133.78°	134.18°
Ni1-Cu1-O1	178.26°	179.15°
N1-Cu1-X1	96.32°	95.13°
N1-Cu1-X2	95.44°	95.12°
N1-Cu1-X3	94.19°	91.70°

Tabla 5.15 Ángulos alrededor de un centro metálico de Cu(II) en los compuestostetranucleares. X=CI ó Br

Se puede calcular el parámetro tau (τ) de los 4 átomos de cobre(II) para saber el grado de distorsión de su geometría, en la tabla 5.16 se muestra el valor del parámetro para cada centro de cobre(II). A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo de este parámetro con el Cu1.

Usando la ecuación 1:

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60}$$

Para el Cu1 del compuesto 13:

$$\tau = \frac{(179.15 - 134.18)}{60} = 0.7413$$

Como τ es cercano a 1 la geometría es *bipirámide trigonal*.

Para el Cu1 del compuesto 14:

$$\tau = \frac{(178.26 - 133.78)}{60} = 0.7413$$

Como τ es cercano a 1 la geometría es *bipirámide trigonal*.

Tabla 5.16 Parámetro τ para los átomos de cobre en los compuestos tetranucleares.

Ángulo	[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Cl) ₆ (μ⁴-O)]·MeCN	[Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Br) ₆ (μ⁴-O)]·MeCN
τ_{Cu1}	0.7413	0.7413
τ_{Cu2}	0.7792	0.7365
τ_{Cu3}	0.9208	0.9005
τ_{Cu4}	0.7861	0.7785

Con los valores encontrados para τ en todos los centros de cobre se puede observar que estos poseen una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, esto es debido a la alta tensión angular e impedimento estérico que ejercen los átomos de halógeno en el cúmulo formado.

Interacciones intramoleculares en los compuestos tetranucleares

A continuación, se discutirán las interacciones intra e intermoleculares solo para el compuesto 14, ya que ambos compuestos son muy similares en su arreglo estructural y en las interacciones que los estabilizan.

Las interacciones intramoleculares son principalmente enlaces de hidrógeno entre los halógenos con los hidrógenos de imidazol o metilo, también se presenta en un solo átomo de cobre(II) una interacción $\pi \cdots \pi$ entre un anillo de fenilo y un imidazol. La molécula de disolvente realiza una interacción $\pi \cdots \pi$ con un anillo de imidazol; los demás grupos funcionales de la molécula no presentan interacciones intramoleculares.



	а	b	С	d	е	f	g
Distancia	3.691 Å	3.750 Å	2.871 Å	2.805 Å	3.063 Å	2.773 Å	2.759 Å
Ángulo	73.97°	78.39°	143.33°	145.09°	116.02°	117.73°	120.99°

Figura 5.44 Interacciones intramoleculares para $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-Br)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN

Interacciones intermoleculares en los compuestos tetranucleares

Las interacciones intermoleculares son diversas en estos compuestos ya que posee 4 ligantes que están orientados en las tres dimensiones del espacio, uno de estos ligantes interactúa con otro similar de una molécula vecina mediante una interacción $\pi \cdots \pi$ entre dos anillos de fenilo que llevan a su vez una interacción $\pi \cdots \pi$ intramolecular, esto se ilustra en la siguiente figura.



En la siguiente figura, se observa a un ligante realizando una interacción intermolecular con otro ligante mediante una interacción $\pi \cdots \pi$ entre dos anillos de fenilo.



Existe una cadena de interacciones entre dos moléculas vecinas, como se muestra a continuación; las interacciones presentes son enlaces de hidrógeno y dos interacciones par libre… π (S=O… π). Los enlaces de hidrógeno, las interacciones π … π y par libre… π descritos para este compuesto son de fuerza moderada.^[13]



	а	b	С	d	e	f
Distancia	3.874 Å	4.035 Å	2.528 Å	3.185 Å	2.823 Å	3.014 Å
Ángulo	87.33°	79.92°	125.00°	147.34°	145.65°	148.14°

Figura 5.45 Interacciones intermoleculares para $[Cu_4(2-mfsi)_4(\mu^2-Br)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN

5.4.4 Arreglos supramoleculares en los compuestos tetranucleares.

Las interacciones anteriormente señaladas dan lugar a distintos arreglos supramoleculares. La figura 5.46 muestra los arreglos sobre los ejes a, b y c para ambos compuestos. La vista sobre el eje a presenta un arreglo de cadenas antiparalelas. En el eje b se forma un arreglo tipo "zig-zag ondulado" entre los cúmulos de cobre-halógeno. Por último, la vista sobre el eje c, muestra un acomodo de las moléculas tipo jaula hexagonal.



Eje c



Figura 5.46 Arreglos supramoleculares sobre los ejes a, b y c para los compuestos tetranucleares de cobre(II).

5.4.5 Análisis estructural del compuesto $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$ (15)

El compuesto 15 se obtuvo como un precipitado verde esmeralda y se recristalizó a través de evaporación lenta de etanol. Estos cristales presentaron un sistema monoclínico y un grupo cristalino P2₁/n. Este compuesto es un compuesto dinuclear de Cu^{II} con cuatro moléculas de acetato actuando como puente entre ambos centros metálicos, en donde cada átomo de Cu^{II} se encuentra pentacoordinado, la estructura se muestra en la figura 5.47.



Figura 5.47 Diagrama ORTEP del compuesto $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$ al 50% de probabilidad

Empleando el método descrito anteriormente (*vide supra*) es posible determinar si cada uno de los átomos de cobre(II) en el compuesto $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$ presenta una geometría de bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada. Tomando el valor de α =177.66 y β = 179.26 de la estructura de rayos X y aplicando la ecuación 1, se encontró que cada cobre(II) presenta una geometría de pirámide

de base cuadrada con un valor de τ = 0.027. Los ángulos y distancias alrededor del centro metálico se muestran en la tabla 5.17.

Tabla 5.17 Ángulos y distancias de enlace alrededor del centro metálico para elcompuesto [$Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4$].

Ángulo	Grados (°)	Enlace	Distancia (Å)
O5-Cu1-O3	88.13	Cu1-N1	2.147
O3-Cu1-O5'	89.79	Cu1-O3	1.973
O3'-Cu1-O5'	91.13	Cu1-O5	1.980
O3'-Cu1-O5	88.87	Cu1-Cu1'	2.689

Los ángulos alrededor del centro metálico corroboran que se trata de una geometría de pirámide de base cuadrada, con los ángulos de la base siendo, aproximadamente, de 90 grados. Por otro lado, debido a la corta distancia entre los dos átomos de Cu(II), 2.689 Å, existe una interacción entre ambos metales dando lugar a un acoplamiento antiferromagnético, dando un valor de μ_{ef} =1.42 MB, este valor está por debajo de los esperado para un compuesto de cobre(II). Este efecto se ha encontrado en compuestos de coordinación con derivados de nitroimidazol y Cu(AcO)₂.^[24]

Interacciones intramoleculares en el compuesto $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$ (15)

En la estructura molecular del compuesto $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$ se presentan varios puentes de hidrógeno intramoleculares que involucran como aceptores, a oxígenos de sulfonilo y acetato, como donadores, a hidrógenos de metilo y metileno. (Figura 5.48).



Figura 5.48 Interacciones intramoleculares para $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$.

Interacciones intermoleculares en el compuesto $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$ (15)

Por otro lado, las interacciones intermoleculares que presenta son principalmente enlaces de hidrógeno, par libre… π . Los oxígenos de los acetatos forman enlaces de hidrógeno con los metilenos de otra molécula, mientras que el oxígeno del sulfonilo interactúa de manera bifurcada con dos donadores diferentes. Cabe destacar que se presenta una interacción S=O… π a una distancia de 3.65 Å.



	а	b	С	d	е	f
Distancia	3.658 Å	3.886 Å	2.891 Å	2.603 Å	2.464 Å	2.345 Å
Ángulo	123.69	94.91°	142.13°	163.35°	143.31°	161.42°

Figura 5.49 Interacciones intramoleculares para $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$.

5.4.5 Arreglos supramoleculares en el compuesto [Cu₂(2-mfsi)₂(μ^2 -AcO)₄] (15)

Las interacciones anteriormente señaladas dan lugar a distintos arreglos supramoleculares. La figura 5.50 muestra los arreglos sobre los ejes a, b y c. La vista sobre el eje a presenta un arreglo zig-zag. En el eje b se forman cadenas entrelazadas. Por último, la vista sobre el eje c, muestra un acomodo de las moléculas en forma diagonal en dos dimensiones.



Eje c



Figura 5.50 Arreglos supramoleculares sobre los ejes a, b y c para el compuesto [Cu₂(2-mfsi)₂(μ^2 -AcO)₄].

5.5 Espectrometría de masas de los compuestos de coordinación.

La espectrometría de masas de un compuesto de coordinación permite determinar la masa molecular de la primera esfera de coordinación del ion metálico, así como su patrón de fragmentación. En las figuras 5.51, se muestra a manera de ejemplo el espectro de masas obtenido para el compuesto 2 y 9. En este análisis solo se considerarán algunas señales importantes tales como el ion molecular, el pico base del espectro y la fragmentación debida a la pérdida de algún ligante (halógeno, nitrato o 2-mfsi). En el anexo IV se encuentran los espectros de masas de los demás compuestos de coordinación señalando su ion molecular y su patrón de fragmentación. Algunos valores de los picos son aproximados al valor de la masa molecular calculada debido a la diversa isotopía que presentan los diferentes átomos que componen a los compuestos de coordinación.

El espectro de masas del compuesto 2 mostró un ion molecular en 628 m/z el cual corresponde a la masa molecular del compuesto de coordinación, el pico base del espectro en 251.1 m/z se debe al ligante [2-mfsi]⁺, la fragmentación es seguida por la pérdida de un cloro [M-Cl, 593.2 m/z] y después por la de un ligante 2-mfsi (343.8 m/z).

El espectro de masas del compuesto 9 mostró una señal en 626.1 m/z el cual corresponde a la pérdida de un nitrato de la primera esfera de coordinación del compuesto [M-(NO₃)]⁺, el pico base del espectro en 251.1 m/z se debe al ligante [2-mfsi]⁺, la fragmentación es seguida por la pérdida del otro nitrato (562.3 m/z) y después por la de un ligante 2-mfsi (312.9 m/z). La pérdida de un nitrato de la primera esfera de coordinación es debida a la alta ionización de la técnica.^[3] Este patrón de fragmentación fue observado en todos los compuestos de coordinación con nitrato.



Figura 5.51 Espectro de masas de los compuestos [Co(2-mfsi)₂Cl₂] (2) y [Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (9) adquirido mediante la técnica FAB⁺.

En los compuestos 2, 3, 5, 7 y 8 fue posible detectar su ion molecular y determinar un patrón de fragmentación, mientras que en los compuestos 1 y 4 no fue posible encontrarse su ion molecular, solo fue posible detectar una pérdida de halógeno [M-Cl]⁺, esto es debido a la alta ionización de la técnica o que la matriz pudo haber reaccionado con el compuesto.^[3]

En los compuestos 13 y 14 no se puedo determinar un ion molecular debido a que estos se descomponen debido a la alta ionización de la técnica o la matriz. En los espectros obtenidos fue solo posible elucidar el pico base del espectro en 251.1 m/z debido al ligante [2-mfsi]⁺ y un pico en 391 m/z asignándose a una especie [CuCl₂L]⁺ para el compuesto 13, mientras que para el compuesto 14 se encontró un pico en 705 m/z asignándose a una especie [Cu₄Br₆O]⁺. Esta última especie es el resultado de la fragmentación del compuesto tetranuclear a través de la liberación de cuatro ligantes 2-mfsi.

En el anexo IV se encuentran los espectros de masas de los demás compuestos de coordinación señalando su ion molecular y su patrón de fragmentación. En la tabla 5.18 se encuentran el valor del pico asociado al ion molecular u otra especie para cada compuesto de coordinación.

Tabla 5.18 Especies encontradas como ión molecular en los espectros de masas de los	3
compuestos de coordinación.	

Compuesto	Masa molecular calculada (g/mol)	Valor del pico encontrado (m/z)	Especie detectada
(1) [Fe(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	627.32	590	[M-CI]⁺
(2) [Co(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	629.02	629	[M]+
(3) [Co(2-mfsi) ₂ Br ₂]	716.92	717	[M]+
(4) [Ni(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	628.02	593	[M-CI]⁺
(5) [Ni(2-mfsi) ₂ Br ₂]	719.13	720	[M]+
(7) [Zn(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	635.02	637	[M]+
(8) [Zn(2-mfsi) ₂ Br ₂]	721.92	724	[M] ⁺
(9) [Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Cl) ₆ (μ⁴-O)]·MeCN	1559.89	391	[CuCl ₂ L]⁺
(10) [Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Br)₅(μ⁴-O)]·MeCN	1823.58	705	[Cu₄Br ₆ O]⁺
(12) [Co(2-mfsi)₄(NO ₃)₂]	683.06	620	[M-(NO ₃)] ⁺
(13) [Ni(2-mfsi)₄(NO ₃)₂]	683.34	619	[M-(NO ₃)] ⁺
(14) [Cu(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	687.06	624	[M-(NO ₃)] ⁺
(15) [Zn(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂]	688.06	625	[M-(NO ₃)] ⁺

*[M]⁺: ión molecular

5.6 Resonancia magnética nuclear de los compuestos de coordinación diamagnéticos.

Los espectros de RMN ¹H y ¹³C{¹H} de los compuestos de coordinación diamagnéticos se realizaron en un equipo de 400 MHz empleando como disolvente MeCN-d₃. Los compuestos [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] (7), [Zn(2-mfsi)₂Br₂] (8), [Zn(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (15) y [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6) muestran señales similares al ligante 2-mfsi con algunos cambios en los desplazamientos de los átomos cercanos al nitrógeno coordinado al centro metálico. La señal del protón cercano al nitrógeno coordinante se ve ligeramente desplazada en los compuestos de coordinación: en el ligante esta señal aparece en 6.83 ppm para los compuestos de zinc se desplazó a 6.90 ppm (7), 6.92 ppm (8) y 6.79 ppm (15); para el compuesto de paladio a 6.93 ppm (6). Para los espectros de ¹³C NMR {¹H} muestran 10 señales de diferentes carbonos, esto es consistente con la estructura obtenida, en estos espectros la señal correspondiente al carbono 2 está desplazada a campo bajo debido su cercanía al nitrógeno coordinante.



Figura 5.52 Espectro de RMN ¹H de [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] en MeCN-d₃



5.7 Voltamperometría cíclica de los compuestos de coordinación.

El sistema empleado para la realización de los experimentos de voltamperometría está descrito en la sección de desarrollo experimental. En las condiciones experimentales empleadas tanto el ligante como los compuestos de zinc no presentaron actividad electroquímica. El compuesto de coordinación con cloruro de cobalto no mostró procesos redox en la ventana de potencial empleada (-1.8 V–2.0 V), quizá muestre un pico anódico correspondiente a la oxidación en potenciales mayores a 2.0 V. Los compuestos tetranucleares de cobre son insolubles en la mayoría de los disolventes por lo que no fue posible obtener su voltamperograma. Para los otros compuestos de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II), los procesos electroquímicos fueron irreversibles, solo los picos anódicos correspondientes a la oxidación del ligante fueron observados. ^[5,29,30]



Figura 5.54 Voltamperogramas vs. ENH para (A) [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂] y (B) [Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂] usando como medio acetonitrilo y hexafluorofosfato de tetra-n-butilamonio como electrolito soporte.

Tabla 5.19 Potencial anódicos encontrados para los compuestos de coordinación	referenciados
vs el ENH.	

Compuesto	Pico anódico Ep _a (V) vs ENH
[Co(2-mfsi) ₂ Br ₂] (2)	0.9
[Co(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂] (12)	1.72
[Ni(2-mfsi) ₂ Cl ₂] (4)	0.72
[Ni(2-mfsi) ₂ Br ₂] (5)	0.69
[Ni(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂] (15)	1.59
[Cu₄ (2-mfsi)₄(μ⁴-O)(μ²-Cl₀)] (9)	Insolubles
[Cu₄ (2-mfsi)₄(μ⁴-O)(μ²-Br₀)] (10)	Insolubles
[Cu(2-mfsi) ₂ (NO ₃) ₂] (13)	1.67

5.8 Estudio de la actividad citotóxica de los compuestos de coordinación.

Como se mencionó con anterioridad, uno de los objetivos es poder discernir si el grupo nitro dentro de la estructura del anillo imidazólico es importante para llevar a cabo la actividad biológica. Para ello se realizaron pruebas de actividad citotóxica con diferentes compuestos de coordinación con el ligante 2-mfsi en tres líneas celulares: HCT-15 (colon), HeLa (cérvico uterino) y MFC-7 (mama) (figura 5.55).

Los compuestos de coordinación que se emplearon para este estudio fueron los que presentaban cloros y bromos coordinados. Este estudio consiste en la transformación de la sulforrodamina en formazán, el cual es retenido por las células y es cuantificado por métodos colorimétricos dado el cambio de coloración al llevarse a cabo la reacción.



Figura 5.55 Gráficas de la determinación de la CI_{50} (µg/mL) de los compuestos de coordinación en tres líneas celulares: A) HCT-15 , B) HeLa y C) MCF-7

En la tabla 5.20 se pueden observar los valores obtenidos de las concentraciones inhibitorias 50 para los compuestos de coordinación con halogenuros y para el 2-mfsi sólo; se utilizó como referencia el cisplatin. A pesar de que un fenilo se encuentra unido al grupo sulfonilo en el 2-mfsi, confiriéndole más lipofilicidad, los resultados obtenidos mostraron que los compuestos de coordinación no presentaron actividad citotóxica relevante y favorecieron la proliferación de las células cancerígenas. Con ello se puede deducir que el grupo nitro sustituido en el anillo imidazólico tiene una gran importancia para llevar a cabo la actividad citotóxica.^[5]

Compuesto de coordinación	Concentración inhibitoria 50 (Cl₅₀/mM)		bitoria 50
	Hela	MCF-7	HCT-15
(2) [Co(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	>100	>100	>100
(3) [Co(2-mfsi) ₂ Br ₂]	>100	>100	>100
(5) [Ni(2-mfsi) ₂ Br ₂]	>100	>100	>100
(7) [Zn(2-mfsi) ₂ Cl ₂]	>100	>100	>100
(8) [Zn(2-mfsi) ₂ Br ₂]	>100	>100	>100
(9) [Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Cl)₀(μ⁴-O)]·MeCN	>100	>100	>100
(10) [Cu₄(2-mfsi)₄(μ²-Br)₅(μ⁴-O)]·MeCN	>100	>100	>100
2-mfsi	>100	>100	>100
Cisplatin	48.9	48.0	60.7

Tabla 5.20 Estudio de inhibición del crecimiento celular. Valor de Cl₅₀ (mM) paralos diferentes compuestos de coordinación con 2-mfsi.

5.9 Referencias

[1] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4^a ed. John Wiley & Sons. Nueva York, **1986**.

[2] K.C. Schreiber. Anal. Chem., 1949, 21(10) 1168-1172

[3] F.W. McLafferty; F. Turecek. Interpretation of mass spectra. 4^a edition. University Science Book, E.U. ,**1993**

[4] I. Alfaro-Fuentes; H. López-Sandoval; E. Mijangos; A. M. Duarte-Hernández; G. Rodríguez-López; M. I. Bernal-Uruchurtu; R. Contreras; Angelina Flores-Parra; N. Barba-Behrens. *Polyhedron*, 67, **2014**, 373-380.

[5] R. Castro-Ramírez. Estudio estructural y espectroscópico de compuestos de coordinación con tinidazol y diversos centros metálicos. Evaluación electroquímica con un enfoque en su potencial actividad biológica. Tesis Maestría UNAM (**2016**)

[6] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2^a ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.

[7] A. B. P. Lever. J. Chem. Ed. 45, **1968**,(11), 711-712.

[8] N. N. Greenwood; A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements.* 2^a ed., Butterworth Heinemann, Oxford, **1997**.

[9] J. E. Huheey; E. A. Keiter; R. L. Keiter. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad.* 4^a ed., Oxford University Press, **2007**

[10] F.A. Cotton; G. Wilkinson; C.A. Murillo; M. Bochmann. Advanced Inorganic Chemistry, 6a ed. Wiley editors, U.S. (**1999**)

[11] J. G. Allpress; A. N. Hambly. Aust. J. Chem. 12, 1959, 569-574.

[12] E. J. Duff; M. N. Hughes; K. J. Rutt. J. Chem. Soc. 1969, 2126-2128.

[13] J. W. Steed, Supramolecular Chemistry, 2nd. ed., United Kingdom: John Wiley and Sons, **2009**

[14] L. M. Venanzi. J. Chem. Soc. 1958, 719-724.

[15] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk; J.van Rijn; G.C.J. Verschoor. *Chem. Soc.***1984**, 1349-1356

[16] Petricek S.; Croat. Chem. Acta, 84, 2011, 515-520

[17] J.A. Bertrand, Inorg. Chem. 6, 1967, 495-498

[18] V. Olijnyk; B. Zarychta, J. Mol. Struct. 1106, 2016, 259-264

[19] S. Lobana; R. Sultanaa; Ray J. Butcherb, *Dalton Trans.* 40, **2011**, 11382–11384

[20] O. Zaharko; P. J. Brown, Phys. Rev. B-81, 2010, 172405

[21] U. Kalinowska-Lis; E. M. Szewczyk; L. Checinska; J. M. Wojciechowski; W. M.

Wolf; J. Ochocki, Chem. Med. Chem. 9, 2014, 169-176

[22] M.Sommmerhalter; R.L. Liberman; A.C. Rosenweig. Inorg. Chem. 44, 2005, 770.

[23] K. Brown; M. Tegoni; M. Prudencio; A.S. Pereira; S. Besson; J.J. Moura, I. Moura;, C. Cambillau. Nature Structul. Biology, *7*, **2000**, 191

[24] A. C. Valderrama-Negrón; W. A. Alves; Á. S. Cruz; S. O. Rogero; D. de Oliveira-Silva. *Inorg. Chim.Acta*, 367, **2011**, 85–92

[25] M. R. Rosenthal. J. Chem. Ed. 50, 1973, 331-335.

[26] P.J. Larkin. Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation. Elsevier, Amsterdam, **2011**.

[27] C. C. Addison; W. B. Simpson. J. Chem. Soc. 1965, 598-602

[28] N. Srinivasana; S. Thirumarana; S. Ciattini. *Spectrochimica Acta A.* 102, **2013**, 263-268.

[29] S. Betanzos-Lara, C. Gómez-Ruiz, L.R. Barrón-Sosa, I. Gracia-Mora, M. Flores-Álamo, *J. Inorg. Biochem*. 114, **2012**, 82.

[30] S. Betanzos-Lara, N.P. Chmel, M.T. Zimmerman, L.R. Barrón-Sosa, C. Garino,
L. Salassa, A. Rodger, J.L. Brumaghim, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens, *Dalton Trans.* 44, 2015, 3673.

6.CONCLUSIONES

- 4 El ligante 2-mfsi se coordina de manera monodentada por el nitrógeno 3 del anillo imidazólico. Su estructura de rayos X presenta una conformación abierta y una interacción intermolecular par libre…π (S=O…π).
- 4 Mediante la técnica de infrarrojo se comprobó que se puede determinar si el grupo sulfonilo está o no formando interacciones par libre…π.
- Por la versatilidad del ligante fue posible obtener compuestos tetraédricos con los iones metálicos de Fe(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II) y los contraiones cloruro y bromuro.
 El compuesto de Pd(II) presentó una geometría cuadra.
- ↓ Los compuestos tetraédricos presentaron una interacción intramolecular de par libre…π (S=O…π), ésta le confería estabilización a su estructura molecular, mientras que en el caso del compuesto cuadrado de paladio(II) las interacciones estabilizantes eran dos interacción π…π entre un anillo de imidazol y un fenilo de un mismo ligante coordinado. El 2-mfsi por poseer un fenilo sustituido en el sulfoni lo realiza interacciones π…π inter e intramoleculares más fácilmente en los compuestos de coordinación.
- Los compuestos con Cu(II) presentaron un número de coordinación 5, a excepción del compuesto con nitrato. Los átomos de Cu(II) en los compuestos tetranucleares presentaron una geometría bipirámide trigonal y todos ellos estaban unidos a un átomo de oxígeno, estos compuestos podrían ser un buen modelo para el cobre z. El momento magnético efectivo en estos compuestos se vio afectado por el acoplamiento magnético entre los centros de cobre. Existe una distorsión de la geometría de los átomos de cobre debida al impedimento estérico y tensión angular de los halógenos.
- Los compuestos de coordinación no presentaron una actividad redox apreciable, solo se observó la oxidación irreversible del ligante.

Los compuestos sintetizados no presentaron actividad citotóxica en las líneas celulares de HeLa (mama), HCT-15 (colon) y MCF-7 a pesar de que el 2-mfsi posee un grupo fenilo que le confiere lipofilicidad. Por lo que se concluye que el grupo nitro enlazado al anillo de imidazol es importante para que la actividad citotóxica sea efectiva.



Anexo 1

Tabla 7.1.1 Datos	s cristalográficos	del ligante 2-mfsi.
-------------------	--------------------	---------------------

Fórmula empírica	$C_{12}H_{14}N_2O_2S$
Masa molecular	250.31 g/mol
Color	Transparente
Sistema cristalino	Monoclínica
Grupo especial	P2 _{1/n}
Dimensiones de celda	a =5.7975 Å b =10.5346 Å c =19.1128 Å
	α = 90° β = 95.092° γ = 90°
Volumen	1162.7(2) Å ³
Z	4
Densidad (calc)	1.430 Mg/m ³
Coeficiente de absorción	0.269 mm ⁻¹
F(000)	528
R _{int}	5.05%
Índice final de todos los datos	R = 0.0790, wR2 = 0.1292

Anexo II. Espectros de infrarrojo para los compuestos de coordinación.

[Co(2-mfsi)₂Br₂] (3)

[Ni(2-mfsi)₂Cl₂] (4)

ſ

[Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6)

[Ni(2-mfsi)₂Br₂] (5)

[Zn(2-mfsi)₂Br₂] (8)

[Zn(2-mfsi)₂Cl₂] (7)

[Cu(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (11)

[Ni(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (10)

[Zn(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (12)





Anexo III. Cálculo de transiciones electrónicas, constante de repulsión electrónica (B) y 10Dq.

Compuesto [Co(2-mfsi)₂Cl₂]:

 $\nu_2 = 7520 \; cm^{-1}; \; \nu_3 = 16420 \; cm^{-1}$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{16\ 420\ cm^{-1}}{7520\ cm^{-1}} = 2.183$$

De la gráfica para el estado A2 tenemos que:

$$\frac{Dq}{B} = 0.61$$
 y $\frac{v_3}{B} = 22.885$

Entonces:

$$B = \frac{v_3}{22.885} = \frac{16420 \ cm^{-1}}{22.885} = 717.5 \ cm - 1$$

Y

$$Dq = 0.61 * B = 0.61 * 717.5 \ cm^{-1} = 437.67 \ cm^{-1}$$

Así mismo:
$$v_1 = 10 Dq = 4376.7 cm^{-1}$$

Compuesto [Co(2-mfsi)₂Br₂]

$$v_2 = 7144 \ cm^{-1}; \ v_3 = 16045 \ cm^{-1}$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{16\ 045\ cm^{-1}}{7144\ cm^{-1}} = 2.246$$

De la gráfica para el estado A2 tenemos que :

$$\frac{Dq}{B} = 0.58 \text{ y} \frac{v_3}{B} = 21.706$$

Entonces:

$$B = \frac{v_3}{21.706} = \frac{16045 \ cm^{-1}}{21.706} = 739.19 \ cm - 1$$

Y

$$Dq = 0.58 * B = 0.58 * 739.19 \ cm^{-1} = 428.73 \ cm^{-1}$$

Así mismo $v_1 = 10 Dq = 4287.33 cm^{-1}$

Compuesto [Co(2-mfsi)₂(NO₃)₂]

 $\nu_1 = 8880 \; cm^{-1}; \; \nu_3 = 18765 \; cm^{-1}$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{18\ 495\ cm^{-1}}{8\ 415\ cm^{-1}} = 2.19$$

De la gráfica para el estado T1 tenemos que:

$$\frac{Dq}{B} = 1.28$$
, $\frac{v_3}{B} = 25.33$ y $\frac{v_3}{v_2} = 1.035$

Entonces:

$$\nu_2 = \frac{\nu_3}{1.035} = \frac{18\ 495\ cm^{-1}}{1.035} = 17\ 869\ cm^{-1}$$
$$B = \frac{\nu_3}{25.33} = \frac{18\ 495\ cm^{-1}}{25.33} = 730.16\ cm^{-1}$$

Y

$$Dq = 1.28 * B = 1.28 * 730.16 \ cm^{-1} = 934.60 \ cm^{-1}$$

Así mismo:

$$v_1 = 10 Dq = 9346 cm^{-1}$$



Anexo IV. Espectros de masas de los compuestos de coordinación.








Anexo V. Espectros de resonancia magnética nuclear de los compuestos 6, 7, 8 y 15.



Espectros de RMN ¹H y ¹³C de [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] (7)







Espectros de RMN ¹H y ¹³C de [Zn(2-mfsi)₂(NO₃)₂] (12)

Espectros de RMN ¹H y ¹³C de [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6)



Anexo VI. Datos cristalográficos de los compuestos [Fe(2-mfsi)₂Cl₂], [Co(2-mfsi)₂Cl₂], [Co(2-mfsi)₂Cl₂], [Co(2-mfsi)₂Cl₂], [Cu₄(2-mfsi)₄(μ^{2} -Cl₆)(μ^{4} -O)]·MeCN, [Cu₄(2-mfsi)₄(μ^{2} -Br₆)(μ^{4} -O)]·MeCN, [Cu₂(2-mfsi)₂(μ^{2} -AcO)₄], [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] y [Zn(2-mfsi)₂Br₂].

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₂ FeN ₄ O ₄ S ₂
Masa molecular	627.37 g/mol
Color	Transparentes
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21
Dimensiones de celda	<i>a</i> =8.6879 Å <i>b</i> =9.3014 Å <i>c</i> =17.0023 Å
	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 97.793^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$
Volumen	1361.26 (16) Å ³
Z	2
Densidad (calc)	1.531 g/cm ³
Coeficiente de absorción	0.942 mm ⁻¹
F(000)	648
R _{int}	3.83%
Índice final de todos los datos	R = 0.0423, wR2 = 0.0930

Datos cristalográficos del [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Fe1-N1	2.051(4)	N1'-C1'	1.314(8)
Fe1-N1'	2.089(5)	N1'-C2'	1.390(7)
Fe1-Cl1	2.2798(16)	C1'-C4'	1.496(9)
Fe1-Cl2	2.2665(14)	C1'-N2'	1.346(8)
S1-C6	1.770(6)	N2'-C3'	1.399(8)
S1-O2	1.435(4)	N2'-C5'	1.492(8)
S1-01	1.439(4)	C2'-C3'	1.344(9)
S1-C7	1.771(6)	C5'-C6'	1.474(10)
S1'-C6'	1.771(7)	C7-C8	1.384(8)
S1'-O2'	1.437(6)	C7-C12	1.388(8)
S1'-01'	1.449(7)	C8-C9	1.376(10)
S1'-C7'	1.774(7)	C9-C10	1.372(10)
N1-C1	1.327(7)	C10-C11	1.387(10)
N1-C2	1.377(7)	C11-C12	1.372(9)
C1-C4	1.483(8)	C7'-C8'	1.358(10)
C1-N2	1.354(7)	C7'-C12'	1.393(10)
N2-C3	1.378(7)	C8'-C9'	1.392(10)
N2-C5	1.455(7)	C9'-C10'	1.417(12)
C2-C3	1.343(8)	C10'-C11'	1.330(12)
C5-C6	1.537(7)	C11'-C12'	1.365(10)

Distancia de los enlaces presentes en [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
N1-Fe1-N1'	99.15(18)	C11-C10-C9	119.9(6)
N1-Fe1-Cl2	114.08(13)	C10-C11-C12	129.5(6)
N1'-Fe1-Cl2	106.10(13)	C7-C12-C11	118.6(6)
N1-Fe1-Cl1	110.07(13)	C1'-N1'-C2'	106.2(4)
N1'-Fe1-Cl1	113.87(14)	C1'-N1'-Fe1	128.1(4)
CI1-Fe1-CI2	112.84(6)	C2'-N1'-Fe1	125.4(4)
C1-N1-C2	106.2(4)	N1'-C1'-N2'	111.5(6)
C1-N1-Fe1	126.7(3)	N1'-C1'-C4'	126.7(6)
C2-N1-Fe1	126.8(4)	N2'-C1'-C4'	121.7(6)
N1-C1-N2	109.8(5)	C1'-N2'-C3'	106.5(5)
N1-C1-C4	124.8(5)	C1'-N2'-C5'	128.9(5)
N2-C1-C4	125.5(5)	C3'-N2'-C5'	128.9(5)
C1-N2-C3	108.0(4)	C3'-C2'-N1'	109.2(5)
C1-N2-C5	127.4(5)	C2'-C3'-N2'	106.5(5)
C3-N2-C5	124.5(4)	N2'-C5'-C6'	110.8(6)
C3-C2-N1	110.1(5)	C5'-C6'-S1'	110.9(6)
C2-C3-N2	105.9(5)	O2'-S1'-O1'	119.5(4)
N2-C5-C6	111.8(4)	O2'-S1'-C6'	108.6(3)
C5-C6-S1	112.5(4)	O1'-S1'-C6'	105.7(4)
02-S1-O1	118.7(2)	O2'-S1'-C7'	107.5(4)
O2-S1-C6	108.1(3)	O1'-S1'-C7'	107.6(3)
O1-S1-C6	108.6(3)	C6'-S1'-C7'	107.3(3)
O2-S1-C7	108.6(3)	C8'-C7'-C12'	120.7(7)
01-S1-C7	107.7(2)	C8'-C7'-S1'	120.5(6)
C6-S1-C7	104.0(3)	C12'-C7'-S1'	118.6(6)
C8-C7-C12	121.5(6)	C9'-C8'-C7'	119.6(8)
C8-C7-S1	119.8(5)	C8'-C9'-C10'	118.9(8)
C12-C7-S1	118.7(4)	C11'-C10'-C9'	119.5(8)
C9-C8-C7	118.6(6)	C10'-C11'-C12'	122.2(8)
C8-C9-C10	120.8(7)	C7'-C12'-C11'	118.9(8)

Ángulos de los enlaces presentes en [Fe(2-mfsi)₂Cl₂] (1)

Datos cristalográficos del [Co(2-mfsi)₂Cl₂] (2)

Fórmula empírica	$C_{24}H_{28}CI_2CoN_4O_4S_2$		
Masa molecular	630.45 g/mol		
Color	Azul		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P21		
Dimensiones de celda	a =8.6471 Å b =9.3080 Å c =17.076 Å		
	α = 90° β = 96.75° γ = 90°		
Volumen	1364.9(5) Å ³		
Z	2		
Densidad (calc)	1.534 Mg/m ³		
Coeficiente de absorción	1.016 mm ⁻¹		
F(000)	650		
R _{int}	5.94%		
Índice final de todos los datos	R = 0.0797, wR2 = 0.1134		

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co1-N1	2.003(7)	N1'-C1'	1.289(11)
Co1-N1'	2.031(7)	N1'-C2'	1.406(11)
Co1-Cl1	2.263(2)	C1'-C4'	1.501(13)
Co1-Cl2	2.243(2)	C1'-N2'	1.349(12)
S1-C6	1.763(9)	N2'-C3'	1.393(12)
S1-02	1.429(6)	N2'-C5'	1.487(14)
S1-01	1.435(6)	C2'-C3'	1.330(12)
S1-C7	1.766(9)	C5'-C6'	1.542(14)
S1'-C6'	1.765(12)	C7-C8	1.368(11)
S1'-O2'	1.432(10)	C7-C12	1.382(10)
S1'-O1'	1.434(10)	C8-C9	1.362(11)
S1'-C7'	1.748(12)	C9-C10	1.402(12)
N1-C1	1.328(10)	C10-C11	1.372(11)
N1-C2	1.379(10)	C11-C12	1.383(11)
C1-C4	1.478(11)	C7'-C8'	1.385(14)
C1-N2	1.349(10)	C7'-C12'	1.396(14)
N2-C3	1.374(10)	C8'-C9'	1.386(15)
N2-C5	1.464(10)	C9'-C10'	1.371(17)
C2-C3	1.352(11)	C10'-C11'	1.377(17)
C5-C6	1.544(11)	C11'-C12'	1.373(15)

Distancia de los enlaces presentes en [Co(2-mfsi)₂Cl₂] (2)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
N1-Co1-N1'	103.0(3)	C11-C10-C9	118.9(9)
N1-Co1-Cl2	113.4(2)	C10-C11-C12	120.5(9)
N1'-Co1-Cl2	107.2(2)	C7-C12-C11	119.1(9)
N1-Co1-Cl1	110.4(2)	C1'-N1'-C2'	106.3(7)
N1'-Co1-Cl1	113.2(2)	C1'-N1'-Co1	129.4(6)
CI1-Co1-CI2	109.43(9)	C2'-N1'-Co1	124.2(6)
C1-N1-C2	106.6(7)	N1'-C1'-N2'	112.2(9)
C1-N1-Co1	128.0(5)	N1'-C1'-C4'	125.7(9)
C2-N1-Co1	125.2(6)	N2'-C1'-C4'	122.1(9)
N1-C1-N2	109.2(7)	C1'-N2'-C3'	105.7(8)
N1-C1-C4	124.6(7)	C1'-N2'-C5'	123.1(9)
N2-C1-C4	126.2(8)	C3'-N2'-C5'	131.1(8)
C1-N2-C3	109.0(7)	C3'-C2'-N1'	108.3(8)
C1-N2-C5	127.2(7)	C2'-C3'-N2'	107.5(8)
C3-N2-C5	123.7(7)	N2'-C5'-C6'	109.6(10)
C3-C2-N1	109.8(8)	C5'-C6'-S1'	111.7(9)
C2-C3-N2	105.3(7)	O2'-S1'-O1'	119.0(7)
N2-C5-C6	111.8(7)	O2'-S1'-C6'	110.1(7)
C5-C6-S1	112.6(6)	O1'-S1'-C6'	106.4(7)
O2-S1-O1	118.3(4)	O2'-S1'-C7'	107.6(7)
O2-S1-C6	107.9(4)	O1'-S1'-C7'	106.6(7)
O1-S1-C6	109.2(4)	C6'-S1'-C7'	106.4(7)
O2-S1-C7	108.9(4)	C8'-C7'-C12'	117.6(12)
01-S1-C7	107.4(4)	C8'-C7'-S1'	123.6(10)
C6-S1-C7	104.2(4)	C12'-C7'-S1'	118.4(10)
C8-C7-C12	121.2(8)	C9'-C8'-C7'	120.7(14)
C8-C7-S1	120.3(6)	C8'-C9'-C10'	120.4(15)
C12-C7-S1	118.4(7)	C11'-C10'-C9'	119.9(15)
C9-C8-C7	119.4(9)	C10'-C11'-C12'	119.7(14)
C8-C9-C10	120.8(10)	C7'-C12'-C11'	121.6(13)

Ángulos de los enlaces presentes en [Co(2-mfsi)₂Cl₂] (2)

Fórmula empírica	$C_{24}H_{28}Br_2CoN_4O_4S_2$
Masa molecular	719.37 g/mol
Color	Azul
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁
Dimensiones de celda	a =8.9230 Å b =9.2263 Å c =17.1578 Å
	$ α = 90^{\circ} $ $ β = 93.225^{\circ} $ $ γ = 90^{\circ} $
Volumen	1410.30 (10) Å ³
Z	2
Densidad (calc)	1.694 g/cm ³
Coeficiente de absorción	3.627 mm ⁻¹
F(000)	722
R _{int}	1.49%
Índice final de todos los datos	R = 0.0159, wR2 = 0.0362

Datos cristalográficos del [Co(2-mfsi)₂Br₂] (3)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co1-N1	2.020(2)	N1'-C1'	1.330(4)
Co1-N1'	1.995(2)	N1'-C2'	1.385(4)
Co1-Br1	2.395(5)	C1'-C4'	1.483(4)
Co1-Br2	2.381(5)	C1'-N2'	1.350(3)
S1-C6	1.773(3)	N2'-C3'	1.461(4)
S1-02	1.436(2)	N2'-C5'	1.377(4)
S1-01	1.442(2)	C2'-C3'	1.483(4)
S1-C7	1.776(3)	C5'-C6'	1.531(4)
S1'-C6'	1.781(3)	C7-C8	1.391(4)
S1'-O2'	1.441(2)	C7-C12	1.381(5)
S1'-O1'	1.443(2)	C8-C9	1.388(5)
S1'-C7'	1.764(3)	C9-C10	1.387(5)
N1-C1	1.326(4)	C10-C11	1.388(5)
N1-C2	1.392(4)	C11-C12	1.389(5)
C1-C4	1.488(4)	C7'-C8'	1.393(4)
C1-N2	1.355(4)	C7'-C12'	1.383(4)
N2-C3	1.380(4)	C8'-C9'	1.382(5)
N2-C5	1.462(4)	C9'-C10'	1.384(5)
C2-C3	1.349(4)	C10'-C11'	1.383(5)
C5-C6	1.527(4)	C11'-C12'	1.386(4)

Distancia de los enlaces presentes en [Co(2-mfsi)₂Br₂] (3)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
N1-Co1-N1'	103.37(9)	C11-C10-C9	120.4(3)
N1-Co1-Br2	105.50(7)	C10-C11-C12	120.3(3)
N1'-Co1-Br2	113.62(7)	C7-C12-C11	118.6(3)
N1-Co1-Br1	112.72(7)	C1'-N1'-C2'	106.8(2)
N1'-Co1-Br1	111.47(7)	C1'-N1'-Co1	128.11(19)
Br1-Co1-Br2	109.90(2)	C2'-N1'-Co1	124.32(19)
C1-N1-C2	106.6(2)	N1'-C1'-N2'	109.4(2)
C1-N1-Co1	130.1(2)	N1'-C1'-C4'	125.1(2)
C2-N1-Co1	123.3(2)	N2'-C1'-C4'	125.6(3)
N1-C1-N2	109.8(3)	C1'-N2'-C3'	108.4(2)
N1-C1-C4	126.1(3)	C1'-N2'-C5'	127.1(3)
N2-C1-C4	124.1(3)	C3'-N2'-C5'	124.3(2)
C1-N2-C3	108.2(3)	C3'-C2'-N1'	109.1(3)
C1-N2-C5	126.9(3)	C2'-C3'-N2'	106.3(3)
C3-N2-C5	124.9(3)	N2'-C5'-C6'	111.9(2)
C3-C2-N1	109.3(3)	C5'-C6'-S1'	111.99(19)
C2-C3-N2	106.2(3)	O2'-S1'-O1'	119.21(13)
N2-C5-C6	110.7(2)	O2'-S1'-C6'	107.71(14)
C5-C6-S1	112.3(2)	O1'-S1'-C6'	108.92(13)
O2-S1-O1	118.78(15)	O2'-S1'-C7'	108.24(14)
O2-S1-C6	107.45(14)	O1'-S1'-C7'	107.91(14)
O1-S1-C6	108.65(15)	C6'-S1'-C7'	103.78(13)
O2-S1-C7	108.05(14)	C8'-C7'-C12'	121.7(3)
O1-S1-C7	108.09(14)	C8'-C7'-S1'	119.5(2)
C6-S1-C7	104.98(16)	C12'-C7'-S1'	118.8(2)
C8-C7-C12	121.9(3)	C9'-C8'-C7'	118.8(3)
C8-C7-S1	119.0(2)	C8'-C9'-C10'	119.8(3)
C12-C7-S1	119.0(2)	C11'-C10'-C9'	121.1(3)
C9-C8-C7	118.8(3)	C10'-C11'-C12'	119.7(3)
C8-C9-C10	119.9(3)	C7'-C12'-C11'	118.9(3)

Ángulos de los enlaces presentes en [Co(2-mfsi)₂Br₂] (3)

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₂ NiN ₄ O ₄ S ₂
Masa molecular	630.23 g/mol
Color	Azul pálido
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁
Dimensiones de celda	a =8.5813 Å b =9.3315 Å c =16.9298 Å
	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 97.672^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$
Volumen	1343.54 (16) Å ³
Z	2
Densidad (calc)	1.558 g/cm ³
Coeficiente de absorción	1.115 mm ⁻¹
F(000)	652
R _{int}	2.62%
Índice final de todos los datos	R = 0.0304, wR2 = 0.0589

Datos cristalográficos del [Ni(2-mfsi)₂Cl₂] (4)

{

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ni1-N1	1.973(3)	N1'-C1'	1.309(5)
Ni1-N1'	1.987(3)	N1'-C2'	1.400(5)
Ni1-Cl1	2.2327(11)	C1'-C4'	1.488(6)
Ni1-Cl2	2.2515(11)	C1'-N2'	1.359(5)
S1-C6	1.774(4)	N2'-C3'	1.388(5)
S1-02	1.439(3)	N2'-C5'	1.475(5)
S1-01	1.440(3)	C2'-C3'	1.323(6)
S1-C7	1.770(4)	C5'-C6'	1.505(6)
S1'-C6'	1.777(5)	C7-C8	1.390(5)
S1'-02'	1.432(4)	C7-C12	1.374(6)
S1'-01'	1.437(4)	C8-C9	1.379(6)
S1'-C7'	1.772(5)	C9-C10	1.384(6)
N1-C1	1.330(5)	C10-C11	1.388(7)
N1-C2	1.375(5)	C11-C12	1.379(6)
C1-C4	1.480(5)	C7'-C8'	1.369(6)
C1-N2	1.350(5)	C7'-C12'	1.398(6)
N2-C3	1.365(5)	C8'-C9'	1.398(7)
N2-C5	1.467(5)	C9'-C10'	1.372(8)
C2-C3	1.354(5)	C10'-C11'	1.354(8)
C5-C6	1.525(5)	C11'-C12'	1.385(7)

Distancia de los enlaces presentes en [Ni(2-mfsi)₂Cl₂] (4)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
N1-Ni1-N1'	99.56(13)	C11-C10-C9	120.3(4)
N1-Ni1-Cl2	107.90(9)	C10-C11-C12	119.8(4)
N1'-Ni1-Cl2	113.86(10)	C7-C12-C11	119.3(4)
N1-Ni1-Cl1	111.87(9)	C1'-N1'-C2'	106.2(3)
N1'-Ni1-Cl1	105.53(10)	C1'-N1'-Ni1	127.9(3)
CI1-Ni1-CI2	116.83(4)	C2'-N1'-Ni1	125.8(3)
C1-N1-C2	107.0(3)	N1'-C1'-N2'	110.7(4)
C1-N1-Ni1	126.6(3)	N1'-C1'-C4'	126.9(4)
C2-N1-Ni1	126.6(3)	N2'-C1'-C4'	122.4(4)
N1-C1-N2	109.2(3)	C1'-N2'-C3'	106.6(4)
N1-C1-C4	124.7(3)	C1'-N2'-C5'	124.3(4)
N2-C1-C4	126.1(3)	C3'-N2'-C5'	129.0(3)
C1-N2-C3	108.5(3)	C3'-C2'-N1'	109.4(3)
C1-N2-C5	127.3(3)	C2'-C3'-N2'	107.1(4)
C3-N2-C5	124.1(3)	N2'-C5'-C6'	111.0(4)
C3-C2-N1	108.9(4)	C5'-C6'-S1'	111.0(4)
C2-C3-N2	106.4(3)	O2'-S1'-O1'	118.9(2)
N2-C5-C6	112.2(3)	O2'-S1'-C6'	108.6(2)
C5-C6-S1	112.2(3)	O1'-S1'-C6'	106.4(2)
O2-S1-O1	118.85(16)	O2'-S1'-C7'	108.0(2)
O2-S1-C6	107.97(18)	O1'-S1'-C7'	107.6(2)
O1-S1-C6	108.84(17)	C6'-S1'-C7'	106.8(2)
O2-S1-C7	108.17(19)	C8'-C7'-C12'	121.2(4)
O1-S1-C7	107.42(17)	C8'-C7'-S1'	119.9(3)
C6-S1-C7	104.70(18)	C12'-C7'-S1'	118.8(4)
C8-C7-C12	121.6(4)	C9'-C8'-C7'	118.6(5)
C8-C7-S1	118.6(3)	C8'-C9'-C10'	120.9(5)
C12-C7-S1	119.9(3)	C11'-C10'-C9'	119.5(5)
C9-C8-C7	118.7(4)	C10'-C11'-C12'	121.8(5)
C8-C9-C10	120.2(4)	C7'-C12'-C11'	118.0(5)

Ángulos de los enlaces presentes en [Ni(2-mfsi)₂Cl₂] (4)

Fórmula empírica	$C_{24}H_{28}Cl_2PdN_4O_4S_2$		
Masa molecular	677.92 g/mol		
Color	Amarillo		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P21/c		
Dimensiones de celda	a =9.4632 Å b =8.1015 Å c =18.170 Å		
	α = 90° β = 99.468° γ = 90°		
Volumen	1 374.0 (3) Å ³		
Z	2		
Densidad (calc)	1.639g/cm ³		
Coeficiente de absorción	1.060 mm ⁻¹		
F(000)	688		
R _{int}	6.21%		
Índice final de todos los datos	R = 0.0928, wR2 = 0.1661		

Datos cristalográficos del [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6)

Distancia de los enlaces presentes en [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Pd1-N3'	2.034(3)	C6-C7	1.526(7)
Pd1-N3	2.034(3)	C7-S8	1.769(6)
Pd1-Cl1'	2.2975(13)	O9-S8	1.427(5)
Pd1-Cl1	2.2976(13)	S8-O10	1.429(6)
N1-C2	1.366(5)	S8-C10	1.758(6)
N1-C5	1.377(6)	C10-C11	1.387(8)
N1-C6	1.465(5)	C10-C15	1.387(8)
C2-N3	1.320(6)	C11-C12	1.397(10)
C2-C16	1.478(6)	C12-C13	1.352(11)
C4-C5	1.339(7)	C13-C14	1.366(10)
C4-N3	1.366(6)	C15-C14	1.371(9)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
N3'-Pd1-N3	180	C4-C5-N1	106.0(4)
N3'-Pd1-Cl1'	91.63(11)	C6-C7-S8	115.0(3)
N3-Pd1-Cl1'	88.37(11)	O9-S8-O10	119.0(4)
N3'-Pd1-Cl1	88.37(11)	O9-S8-C10	108.5(3)
N3-Pd1-Cl1	91.63(11)	O10-S8-C10	107.9(3)
CI1'-Pd1-CI1	180	O9-S8-C7	107.7(3)
C2-N1-C5	108.1(4)	O10-S8-C7	105.9(3)
C2-N1-C6	125.8(4)	C10-S8-C7	107.2(2)
C5-N1-C6	125.8(4)	C11-C10-C15	121.5(6)
N3-C2-N1	108.3(4)	C11-C10-S8	119.9(5)
N3-C2-C16	128.1(4)	C15-C10-S8	118.6(4)
N1-C2-C16	123.5(4)	C10-C11-C12	117.7(6)
C5-C4-N3	109.6(4)	C13-C12-C11	120.7(7)
C2-N3-C4	107.9(3)	C12-C13-C14	120.7(7)
C2-N3-Pd1	130.1(3)	C14-C15-C10	118.4(6)
C4-N3-Pd1	121.9(3)	C13-C14-C15	120.9(7)
N1-C6-C7	113.2(4)		

Ángulos de los enlaces presentes en [Pd(2-mfsi)₂Cl₂] (6)

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₂ ZnN ₄ O ₄ S ₂		
Masa molecular	636.89 g/mol		
Color	Transparente		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P 2 ₁		
Dimensiones de celda	a =8.5412 Å b =9.1170 Å c =17.582 Å		
	α = 90° β = 91.08° γ = 90°		
Volumen	1368.8 (4) Å ³		
Z	2		
Densidad (calc)	1.545 g/cm ³		
Coeficiente de absorción	1.283 mm ⁻¹		
F(000)	656		
R _{int}	9.41%		
Índice final de todos los datos	R = 0.1734, wR2 = 0.2382		

Datos cristalográficos del [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] (7)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Zn1-N1	1.993(11)	N1'-C1'	1.359(17)
Zn1-N1'	2.001(12)	N1'-C2'	1.468(16)
Zn1-Cl1	2.224(4)	C1'-C4'	1.468(19)
Zn1-Cl2	2.251(4)	C1'-N2'	1.352(17)
S1-C6	1.744(12)	N2'-C3'	1.362(16)
S1-O2	1.431(9)	N2'-C5'	1.471(14)
S1-01	1.463(9)	C2'-C3'	1.360(16)
S1-C7	1.754(15)	C5'-C6'	1.526(19)
S1'-C6'	1.730(15)	C7-C8	1.353(18)
S1'-O2'	1.435(13)	C7-C12	1.420(19)
S1'-O1'	1.454(14)	C8-C9	1.395(19)
S1'-C7'	1.790(17)	C9-C10	1.39(2)
N1-C1	1.322(16)	C10-C11	1.35(2)
N1-C2	1.401(17)	C11-C12	1.40(2)
C1-C4	1.459(16)	C7'-C8'	1.36(2)
C1-N2	1.357(15)	C7'-C12'	1.44(2)
N2-C3	1.357(15)	C8'-C9'	1.39(2)
N2-C5	1.458(13)	C9'-C10'	1.39(2)
C2-C3	1.361(15)	C10'-C11'	1.35(2)
C5-C6	1.534(17)	C11'-C12'	1.39(2)

Distancia de los enlaces presentes en [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] (7)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
N1-Zn1-N1'	104.2(5)	C11-C10-C9	120.5(16)
N1-Zn1-Cl2	114.8(4)	C10-C11-C12	119.0(16)
N1'-Zn1-Cl2	106.3(4)	C7-C12-C11	121.0(15)
N1-Zn1-Cl1	110.4(4)	C1'-N1'-C2'	104.9(12)
N1'-Zn1-Cl1	111.2(3)	C1'-N1'-Zn1	121.8(10)
CI1-Zn1-CI2	109.73(16)	C2'-N1'-Zn1	133.3(10)
C1-N1-C2	107.2(10)	N1'-C1'-N2'	109.1(12)
C1-N1-Zn1	128.1(9)	N1'-C1'-C4'	125.9(14)
C2-N1-Zn1	123.9(9)	N2'-C1'-C4'	125.0(14)
N1-C1-N2	109.4(11)	C1'-N2'-C3'	108.7(11)
N1-C1-C4	125.5(12)	C1'-N2'-C5'	126.7(13)
N2-C1-C4	125.1(11)	C3'-N2'-C5'	122.9(12)
C1-N2-C3	108.5(10)	C3'-C2'-N1'	107.1(11)
C1-N2-C5	124.5(10)	C2'-C3'-N2'	110.1(12)
C3-N2-C5	126.8(11)	N2'-C5'-C6'	112.4(12)
C3-C2-N1	107.3(10)	C5'-C6'-S1'	114.4(11)
C2-C3-N2	107.6(11)	O2'-S1'-O1'	115.4(9)
N2-C5-C6	114.1(10)	O2'-S1'-C6'	109.4(8)
C5-C6-S1	112.3(8)	O1'-S1'-C6'	110.2(8)
O2-S1-O1	117.6(6)	O2'-S1'-C7'	109.7(8)
O2-S1-C6	107.9(6)	O1'-S1'-C7'	109.2(7)
O1-S1-C6	109.7(6)	C6'-S1'-C7'	102.1(8)
O2-S1-C7	108.1(6)	C8'-C7'-C12'	117.2(15)
O1-S1-C7	109.8(6)	C8'-C7'-S1'	120.8(12)
C6-S1-C7	102.8(7)	C12'-C7'-S1'	121.2(12)
C8-C7-C12	118.4(14)	C9'-C8'-C7'	121.2(15)
C8-C7-S1	121.7(11)	C8'-C9'-C10'	120.3(16)
C12-C7-S1	118.7(11)	C11'-C10'-C9'	120.2(17)
C9-C8-C7	120.3(13)	C10'-C11'-C12'	118.9(17)
C8-C9-C10	120.4(15)	C7'-C12'-C11'	121.8(16)

Ángulos de los enlaces presentes en [Zn(2-mfsi)₂Cl₂] (7)

Datos cristalográficos	del [Zn(2-mfsi) ₂ Br ₂] ((8)
------------------------	--	-----

Fórmula empírica	$C_{24}H_{28}Br_2ZnN_4O_4S_2$		
Masa molecular	725.81 g/mol		
Color	Transparente		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P 21		
Dimensiones de celda	<i>a</i> =9.0370 Å <i>b</i> =9.3380 Å <i>c</i> =17.211 Å		
	α = 90° β = 93.19° γ = 90°		
Volumen	1450.1 (5) Å ³		
Z	2		
Densidad (calc)	1.662 g/cm ³		
Coeficiente de absorción	3.782 mm ⁻¹		
F(000)	728		
R _{int}	6.34%		
Índice final de todos los datos	R = 0.1278, wR2 = 0.1202		

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Zn1-N1	1.986(11)	N1'-C1'	1.331(17)
Zn1-N1'	2.030(13)	N1'-C2'	1.396(17)
Zn1-Br1	2.367(2)	C1'-C4'	1.49(2)
Zn1-Br2	2.388(2)	C1'-N2'	1.349(18)
S1-C6	1.759(16)	N2'-C3'	1.357(16)
S1-02	1.438(13)	N2'-C5'	1.455(17)
S1-01	1.451(12)	C2'-C3'	1.34(2)
S1-C7	1.747(19)	C5'-C6'	1.54(2)
S1'-C6'	1.752(14)	C7-C8	1.37(3)
S1'-O2'	1.445(11)	C7-C12	1.38(2)
S1'-O1'	1.457(12)	C8-C9	1.38(3)
S1'-C7'	1.755(16)	C9-C10	1.38(3)
N1-C1	1.29(2)	C10-C11	1.38(3)
N1-C2	1.406(19)	C11-C12	1.35(3)
C1-C4	1.47(2)	C7'-C8'	1.36(2)
C1-N2	1.367(18)	C7'-C12'	1.39(2)
N2-C3	1.372(19)	C8'-C9'	1.41(3)
N2-C5	1.470(19)	C9'-C10'	1.36(3)
C2-C3	1.32(2)	C10'-C11'	1.36(3)
C5-C6	1.536(18)	C11'-C12'	1.37(2)

Distancia de los enlaces presentes en [Zn(2-mfsi)₂Br₂] (8)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
N1-Zn1-N1'	103.6(5)	C11-C10-C9	117(2)
N1-Zn1-Br2	112.8(3)	C10-C11-C12	122(2)
N1'-Zn1-Br2	106.6(4)	C7-C12-C11	119(2)
N1-Zn1-Br1	111.3(3)	C1'-N1'-C2'	106.9(12)
N1'-Zn1-Br1	111.9(3)	C1'-N1'-Zn1	128.8(10)
Br1-Zn1-Br2	110.38(9)	C2'-N1'-Zn1	125.3(9)
C1-N1-C2	107.3(13)	N1'-C1'-N2'	111.0(14)
C1-N1-Zn1	130.9(12)	N1'-C1'-C4'	123.9(12)
C2-N1-Zn1	121.9(10)	N2'-C1'-C4'	125.0(14)
N1-C1-N2	110.1(15)	C1'-N2'-C3'	105.2(12)
N1-C1-C4	126.2(16)	C1'-N2'-C5'	125.4(13)
N2-C1-C4	123.6(17)	C3'-N2'-C5'	127.5(14)
C1-N2-C3	106.8(14)	C3'-C2'-N1'	108.6(14)
C1-N2-C5	127.1(16)	C2'-C3'-N2'	108.3(14)
C3-N2-C5	126.0(15)	N2'-C5'-C6'	113.5(12)
C3-C2-N1	107.9(13)	C5'-C6'-S1'	113.2(10)
C2-C3-N2	107.8(15)	O2'-S1'-O1'	118.7(8)
N2-C5-C6	111.2(13)	O2'-S1'-C6'	109.2(7)
C5-C6-S1	112.0(11)	O1'-S1'-C6'	107.7(7)
O2-S1-O1	118.9(9)	O2'-S1'-C7'	107.4(7)
O2-S1-C6	108.6(10)	O1'-S1'-C7'	108.2(8)
O1-S1-C6	107.5(8)	C6'-S1'-C7'	104.9(7)
O2-S1-C7	108.7(8)	C8'-C7'-C12'	122.3(16)
01-S1-C7	106.9(8)	C8'-C7'-S1'	119.9(13)
C6-S1-C7	105.4(10)	C12'-C7'-S1'	117.8(12)
C8-C7-C12	119(2)	C9'-C8'-C7'	117.4(17)
C8-C7-S1	121.1(16)	C8'-C9'-C10'	120.7(19)
C12-C7-S1	119.2(18)	C11'-C10'-C9'	120(2)
C9-C8-C7	122(2)	C10'-C11'-C12'	121.4(18)
C8-C9-C10	121(2)	C7'-C12'-C11'	117.9(16)

Ángulos de los enlaces presentes en [Zn(2-mfsi)₂Br₂] (8)

Fórmula empírica	$C_{50}H_{59}CI_6Cu_4N_9O_9S_4$
Masa molecular	1525.16 g/mol
Color	Amarillo
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de celda	a =23.659 Å b =12.349 Å c =42.454 Å
	$\alpha = 90^{\circ} \qquad \beta = 90^{\circ} \qquad \gamma = 90^{\circ}$
Volumen	2269.9 (5) Å ³
Ζ	8
Densidad (calc)	1.633 g/cm ³
Coeficiente de absorción	1.806 mm ⁻¹
F(000)	6208
R _{int}	6.88%
Índice final de todos los datos	R = 0.1107, wR2 = 0.1525

Datos cristalográficos del [Cu₄(2-mfsi)₂(μ^2 -Cl)₆(μ^4 -O)]·MeCN (13)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
O(1)-Cu(4)	1.909(4)	S(1)-O(3)	1.437(6)
O(1)-Cu(1)	1.911(4)	S(1)-C(7)	1.762(7)
O(1)-Cu(3)	1.913(4)	C(7)-C(12)	1.376(10)
O(1)-Cu(2)	1.931(4)	C(7)-C(8)	1.377(9)
Cl(1)-Cu(2)	2.3576(18)	C(8)-C(9)	1.384(10)
Cl(1)-Cu(1)	2.5143(19)	C(9)-C(10)	1.364(10)
Cl(2)-Cu(1)	2.360(2)	C(10)-C(11)	1.377(10)
Cl(2)-Cu(3)	2.446(2)	C(11)-C(12)	1.369(11)
Cl(3)-Cu(1)	2.4082(19)	N(3)-C(13)	1.333(9)
Cl(3)-Cu(4)	2.4689(18)	N(3)-C(15)	1.372(8)
Cl(4)-Cu(3)	2.401(2)	N(3)-Cu(2)	1.965(5)
Cl(4)-Cu(2)	2.430(2)	C(13)-N(4)	1.355(8)
Cl(5)-Cu(2)	2.366(2)	C(13)-C(16)	1.477(10)
Cl(5)-Cu(4)	2.4149(19)	N(4)-C(14)	1.372(9)
Cl(6)-Cu(4)	2.378(2)	N(4)-C(17)	1.444(8)
Cl(6)-Cu(3)	2.395(2)	C(14)-C(15)	1.342(9)
N(1)-C(1)	1.329(9)	C(17)-C(18)	1.521(9)
N(1)-C(3)	1.380(8)	C(18)-S(2)	1.757(7)
N(1)-Cu(1)	1.955(5)	S(2)-O(5)	1.443(5)
C(1)-N(2)	1.356(8)	S(2)-O(4)	1.447(5)
C(1)-C(4)	1.459(10)	S(2)-C(19)	1.761(7)
N(2)-C(2)	1.369(9)	C(19)-C(24)	1.385(10)
N(2)-C(5)	1.456(9)	C(19)-C(20)	1.387(10)
C(2)-C(3)	1.345(9)	C(20)-C(21)	1.371(11)
C(5)-C(6)	1.515(10)	C(21)-C(22)	1.371(12)
C(6)-S(1)	1.773(7)	C(22)-C(23)	1.369(12)
S(1)-O(2)	1.431(5)	C(23)-C(24)	1.368(11)
N(5)-C(25)	1.299(10)	C(31)-C(32)	1.408(13)

Distancia de los enlaces presentes en $[Cu_4(2-mfsi)_2(\mu^2-CI)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN (13)

N(5)-C(27)	1.395(10)	C(32)-C(33)	1.378(14)
N(5)-Cu(3)	1.947(6)	C(33)-C(34)	1.403(14)
C(25)-N(6)	1.372(10)	C(34)-C(35)	1.400(14)
C(25)-C(28)	1.492(12)	C(35)-C(36)	1.374(14)
N(6)-C(26)	1.373(11)	N(7)-C(37)	1.328(11)
N(6)-C(29)	1.474(11)	N(7)-C(39)	1.388(14)
C(26)-C(27)	1.330(12)	N(7)-Cu(4)	1.949(12)
C(29)-C(30)	1.44(2)	C(37)-N(8)	1.346(16)
C(30)-S(3)	1.767(13)	C(37)-C(40)	1.475(15)
S(3)-O(7)	1.441(10)	N(8)-C(38)	1.364(13)
S(3)-O(6)	1.444(10)	N(8)-C(41)	1.479(13)
S(3)-C(31)	1.751(13)	C(38)-C(39)	1.328(14)
C(31)-C(36)	1.403(14)	C(41)-C(42)	1.540(16)
C(44)-C(45)	1.342(17)	C(42)-S(4)	1.764(12)
C(45)-C(46)	1.356(16)	S(4)-O(9)	1.463(9)
C(46)-C(47)	1.369(15)	S(4)-O(8)	1.482(11)
C(47)-C(48)	1.370(15)	S(4)-C(43)	1.729(13)
N(7A)-Cu(4)	1.96(2)	C(43)-C(44)	1.412(15)
L	1	C(43)-C(48)	1.415(14)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados
			(°)
Cu(4)-O(1)-Cu(1)	110.1(2)	N(5)-Cu(3)-Cl(4)	92.9(2)
Cu(4)-O(1)-Cu(3)	108.3(2)	Cl(6)-Cu(3)-Cl(4)	129.91(9)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	109.4(2)	O(1)-Cu(3)-Cl(2)	83.53(13)
Cu(4)-O(1)-Cu(2)	108.4(2)	N(5)-Cu(3)-Cl(2)	98.46(19)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	109.8(2)	Cl(6)-Cu(3)-Cl(2)	112.30(8)
Cu(3)-O(1)-Cu(2)	110.8(2)	Cl(4)-Cu(3)-Cl(2)	114.63(9)
Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)	80.32(6)	O(1)-Cu(4)-N(7)	176.3(8)
Cu(1)-Cl(2)-Cu(3)	80.96(6)	O(1)-Cu(4)-Cl(6)	85.04(14)
Cu(1)-Cl(3)-Cu(4)	79.88(5)	N(7)-Cu(4)-Cl(6)	98.3(11)
Cu(3)-Cl(4)-Cu(2)	81.81(7)	O(1)-Cu(4)-Cl(5)	83.87(14)
Cu(2)-Cl(5)-Cu(4)	81.31(6)	N(7)-Cu(4)-Cl(5)	93.1(4)
Cu(4)-Cl(6)-Cu(3)	80.92(6)	Cl(6)-Cu(4)-Cl(5)	118.11(8)
O(1)-Cu(1)-N(1)	178.3(2)	O(1)-Cu(4)-Cl(3)	83.15(13)
O(1)-Cu(1)-Cl(2)	85.97(14)	N(7)-Cu(4)-Cl(3)	96.5(10)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	94.18(17)	Cl(6)-Cu(4)-Cl(3)	121.04(7)
O(1)-Cu(1)-Cl(3)	84.80(13)	Cl(5)-Cu(4)-Cl(3)	117.63(7)
N(1)-Cu(1)-Cl(3)	96.33(17)	C(1)-N(1)-C(3)	106.8(5)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(3)	133.79(8)	C(1)-N(1)-Cu(1)	125.1(4)
O(1)-Cu(1)-Cl(1)	82.94(14)	C(3)-N(1)-Cu(1)	128.0(5)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	95.44(17)	N(1)-C(1)-N(2)	109.4(6)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	116.75(8)	N(1)-C(1)-C(4)	126.6(6)
Cl(3)-Cu(1)-Cl(1)	106.85(7)	N(2)-C(1)-C(4)	123.9(6)
O(1)-Cu(2)-N(3)	178.9(2)	C(1)-N(2)-C(2)	107.9(6)
O(1)-Cu(2)-Cl(1)	86.88(13)	C(1)-N(2)-C(5)	124.4(6)
N(3)-Cu(2)-Cl(1)	92.79(16)	C(2)-N(2)-C(5)	127.7(6)
O(1)-Cu(2)-Cl(5)	84.74(13)	C(3)-C(2)-N(2)	106.8(6)
N(3)-Cu(2)-Cl(5)	94.70(16)	C(2)-C(3)-N(1)	109.0(6)

Ángulos de los enlaces presentes en $[Cu_4(2-mfsi)_2(\mu^2-CI)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN (13)

ſ	Cl(1)-Cu(2)-Cl(5)	132.11(8)	N(2)-C(5)-C(6)	114.5(6)
	O(1)-Cu(2)-Cl(4)	83.07(14)	C(5)-C(6)-S(1)	116.3(5)
	N(3)-Cu(2)-Cl(4)	98.03(16)	O(2)-S(1)-O(3)	118.7(4)
	Cl(1)-Cu(2)-Cl(4)	116.60(9)	O(2)-S(1)-C(7)	109.4(3)
	Cl(5)-Cu(2)-Cl(4)	109.02(9)	O(3)-S(1)-C(7)	108.0(3)
	O(1)-Cu(3)-N(5)	177.1(2)	O(2)-S(1)-C(6)	108.7(3)
	O(1)-Cu(3)-Cl(6)	84.47(14)	O(3)-S(1)-C(6)	105.0(4)
	N(5)-Cu(3)-Cl(6)	96.7(2)	C(7)-S(1)-C(6)	106.5(3)
	O(1)-Cu(3)-Cl(4)	84.27(14)	C(12)-C(7)-C(8)	121.7(7)
	C(41)-C(42)-S(4)	111.5(9)	O(8)-S(4)-C(43)	108.6(7)
	O(9)-S(4)-O(8)	120.0(6)	O(9)-S(4)-C(42)	102.4(6)
	O(9)-S(4)-C(43)	107.8(6)	O(8)-S(4)-C(42)	109.5(7)
	C(12)-C(7)-S(1)	118.8(5)	N(5)-C(25)-N(6)	109.9(8)
	C(8)-C(7)-S(1)	119.5(5)	N(5)-C(25)-C(28)	127.0(8)
	C(7)-C(8)-C(9)	118.4(7)	N(6)-C(25)-C(28)	123.0(8)
	C(10)-C(9)-C(8)	120.1(7)	C(25)-N(6)-C(26)	107.7(7)
	C(9)-C(10)-C(11)	120.8(7)	C(25)-N(6)-C(29)	128.9(8)
	C(12)-C(11)-C(10)	119.9(7)	C(26)-N(6)-C(29)	123.4(8)
	C(11)-C(12)-C(7)	119.0(7)	C(27)-C(26)-N(6)	106.0(8)
	C(13)-N(3)-C(15)	106.3(6)	C(26)-C(27)-N(5)	110.0(8)
	C(13)-N(3)-Cu(2)	127.9(4)	C(30)-C(29)-N(6)	113.1(12)
	C(15)-N(3)-Cu(2)	125.0(5)	C(29)-C(30)-S(3)	115.6(14)
	N(3)-C(13)-N(4)	109.5(6)	O(7)-S(3)-O(6)	114.4(9)
	N(3)-C(13)-C(16)	126.6(6)	O(7)-S(3)-C(31)	109.8(8)
	N(4)-C(13)-C(16)	123.9(6)	O(6)-S(3)-C(31)	110.0(8)
	C(13)-N(4)-C(14)	108.0(5)	O(7)-S(3)-C(30)	109.2(9)
	C(13)-N(4)-C(17)	127.4(6)	O(6)-S(3)-C(30)	111.0(9)
	C(14)-N(4)-C(17)	124.6(6)	C(31)-S(3)-C(30)	101.6(9)
ſ	C(15)-C(14)-N(4)	106.2(6)	C(36)-C(31)-C(32)	119.8(13)
ſ	C(14)-C(15)-N(3)	110.0(6)	C(36)-C(31)-S(3)	122.7(10)
	C(17)-C(18)-S(2)	113.9(5)	C(32)-C(31)-S(3)	117.1(10)
		-		

O(5)-S(2)-O(4)	118.7(3)	C(33)-C(32)-C(31)	119.1(13)
O(5)-S(2)-C(18)	107.3(3)	C(32)-C(33)-C(34)	121.5(13)
O(4)-S(2)-C(18)	108.6(3)	C(35)-C(34)-C(33)	117.9(14)
O(5)-S(2)-C(19)	108.2(3)	C(36)-C(35)-C(34)	121.8(14)
O(4)-S(2)-C(19)	108.2(3)	C(35)-C(36)-C(31)	119.2(13)
C(18)-S(2)-C(19)	105.1(3)	C(37)-N(7)-C(39)	106.5(10)
C(24)-C(19)-C(20)	120.4(7)	C(37)-N(7)-Cu(4)	128.8(10)
C(24)-C(19)-S(2)	119.7(6)	C(39)-N(7)-Cu(4)	124.6(9)
C(20)-C(19)-S(2)	119.9(6)	N(7)-C(37)-N(8)	109.1(12)
C(21)-C(20)-C(19)	119.6(8)	N(7)-C(37)-C(40)	126.5(11)
C(20)-C(21)-C(22)	119.9(8)	N(8)-C(37)-C(40)	123.9(11)
C(23)-C(22)-C(21)	120.4(8)	C(37)-N(8)-C(38)	108.2(9)
C(24)-C(23)-C(22)	120.9(8)	C(37)-N(8)-C(41)	129.5(10)
C(23)-C(24)-C(19)	118.9(8)	C(38)-N(8)-C(41)	122.3(10)
C(25)-N(5)-C(27)	106.3(7)	C(39)-C(38)-N(8)	107.2(10)
C(25)-N(5)-Cu(3)	129.6(6)	C(38)-C(39)-N(7)	108.7(10)
C(27)-N(5)-Cu(3)	124.0(6)	N(8)-C(41)-C(42)	106.3(10)
C(43)-S(4)-C(42)	107.8(7)	C(44)-C(45)-C(46)	122.6(16)
C(44)-C(43)-C(48)	118.3(14)	C(45)-C(46)-C(47)	120.6(16)
C(44)-C(43)-S(4)	118.9(10)	C(46)-C(47)-C(48)	119.1(14)
C(48)-C(43)-S(4)	122.6(10)	C(47)-C(48)-C(43)	120.4(13)
C(45)-C(44)-C(43)	118.7(15)	C(44)-C(45)-C(46)	122.6(16)

Fórmula empírica	$C_{50}H_{59}Br_6Cu_4N_9O_9S_4$
Masa molecular	1791.93 g/mol
Color	Café
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de celda	a =23.723 Å b =12.471 Å c =43.397 Å
	α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen	12 839 (4) Å ³
Z	4
Densidad (calc)	1.854 g/cm ³
Coeficiente de absorción	5.230 mm ⁻¹
F(000)	7 072
Rint	7.56%
Índice final de todos los datos	R = 0.1060, wR2 = 0.1264

Datos cristalográficos del [Cu₄(2-mfsi)₂(μ^2 -Br)₆(μ^4 -O)]·MeCN (14)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
O(0)-Cu(2)	1.937(6)	N(3)-C(13)	1.339(11)
O(0)-Cu(3)	1.940(5)	N(3)-C(15)	1.373(11)
O(0)-Cu(1)	1.950(5)	N(3)-Cu(2)	1.972(7)
O(0)-Cu(4)	1.951(6)	C(13)-N(4)	1.348(10)
Cu(1)-Br(2)	2.467(5)	C(13)-C(16)	1.497(12)
Cu(1)-Br(1)	2.5052(14)	N(4)-C(14)	1.378(11)
Cu(1)-Br(3)	2.5521(14)	N(4)-C(17)	1.458(11)
Cu(2)-Br(5)	2.4726(15)	C(14)-C(15)	1.341(12)
Cu(2)-Br(3)	2.5139(13)	C(17)-C(18)	1.516(12)
Cu(2)-Br(4)	2.6116(15)	C(18)-S(2)	1.765(9)
Cu(3)-Br(2)	2.513(5)	S(2)-O(3)	1.433(7)
Cu(3)-Br(6)	2.5238(17)	S(2)-O(4)	1.437(7)
Cu(3)-Br(5)	2.5698(16)	S(2)-C(19)	1.766(9)
Cu(4)-Br(4)	2.4777(14)	C(19)-C(20)	1.384(12)
Cu(4)-Br(1)	2.4856(14)	C(19)-C(24)	1.391(12)
Cu(4)-Br(6)	2.5968(14)	C(20)-C(21)	1.380(12)
N(1)-C(1)	1.336(12)	C(21)-C(22)	1.366(13)
N(1)-C(3)	1.378(11)	C(22)-C(23)	1.380(14)
N(1)-Cu(1)	1.975(7)	C(23)-C(24)	1.376(13)
C(1)-N(2)	1.349(12)	N(5)-C(25)	1.330(9)
C(1)-C(4)	1.459(14)	N(5)-C(27)	1.386(9)
N(2)-C(2)	1.363(12)	N(5)-Cu(4)	1.987(7)
N(2)-C(5)	1.472(13)	C(25)-N(6)	1.335(10)
C(2)-C(3)	1.319(13)	C(25)-C(28)	1.488(11)
C(5)-C(6)	1.496(16)	N(6)-C(26)	1.367(10)
C(6)-S(1)	1.783(13)	N(6)-C(29)	1.478(10)
S(1)-O(2)	1.436(10)	C(26)-C(27)	1.352(11)

Distancia de los enlaces presentes en $[Cu_4(2-mfsi)_2(\mu^2-Br)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN (14)
S(1)-O(1)	1.445(11)	C(29)-C(30)	1.448(11)
S(1)-C(7)	1.778(12)	C(30)-S(3)	1.775(8)
C(7)-C(12)	1.367(14)	S(3)-O(5)	1.436(6)
C(7)-C(8)	1.368(14)	S(3)-O(6)	1.438(6)
C(8)-C(9)	1.373(15)	S(3)-C(31)	1.771(8)
C(9)-C(10)	1.383(15)	C(31)-C(32)	1.381(10)
C(10)-C(11)	1.394(15)	C(31)-C(36)	1.384(10)
C(11)-C(12)	1.380(14)	C(32)-C(33)	1.380(11)
C(33)-C(34)	1.368(12)	C(41)-C(42)	1.289(18)
C(34)-C(35)	1.373(11)	C(42)-S(4)	1.782(13)
C(35)-C(36)	1.381(11)	S(4)-O(7)	1.430(12)
N(7)-C(37)	1.327(14)	S(4)-O(8)	1.467(12)
N(7)-C(39)	1.383(15)	S(4)-C(43)	1.772(14)
N(7)-Cu(3)	2.013(12)	C(43)-C(44)	1.374(14)
C(37)-N(8)	1.345(14)	C(43)-C(48)	1.393(15)
C(37)-C(40)	1.489(17)	C(44)-C(45)	1.386(16)
N(8)-C(38)	1.361(15)	C(45)-C(46)	1.371(16)
N(8)-C(41)	1.468(14)	C(46)-C(47)	1.377(16)
C(38)-C(39)	1.362(16)	C(47)-C(48)	1.391(16)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
Cu(2)-O(0)-Cu(3)	109.2(3)	O(0)-Cu(3)-N(7)	170.5(5)
Cu(2)-O(0)-Cu(1)	110.4(3)	O(0)-Cu(3)-Br(2)	86.63(19)
Cu(3)-O(0)-Cu(1)	107.5(3)	O(0)-Cu(3)-Br(6)	86.13(17)
Cu(2)-O(0)-Cu(4)	110.0(3)	N(7)-Cu(3)-Br(6)	85.2(5)
Cu(3)-O(0)-Cu(4)	111.9(3)	Br(2)-Cu(3)-Br(6)	121.82(16)
Cu(1)-O(0)-Cu(4)	107.8(2)	O(0)-Cu(3)-Br(5)	84.98(16)
O(0)-Cu(1)-N(1)	179.9(3)	N(7)-Cu(3)-Br(5)	102.1(4)
O(0)-Cu(1)-Br(2)	87.7(2)	Br(2)-Cu(3)-Br(5)	122.33(16)
N(1)-Cu(1)-Br(2)	92.4(2)	Br(6)-Cu(3)-Br(5)	114.35(6)
O(0)-Cu(1)-Br(1)	85.76(17)	O(0)-Cu(4)-N(5)	176.4(3)
N(1)-Cu(1)-Br(1)	94.1(2)	O(0)-Cu(4)-Br(4)	88.02(16)
Br(2)-Cu(1)-Br(1)	112.08(16)	N(5)-Cu(4)-Br(4)	89.2(2)
O(0)-Cu(1)-Br(3)	84.38(17)	O(0)-Cu(4)-Br(1)	86.29(16)
N(1)-Cu(1)-Br(3)	95.6(2)	N(5)-Cu(4)-Br(1)	93.79(19)
Br(2)-Cu(1)-Br(3)	125.82(16)	Br(4)-Cu(4)-Br(1)	129.70(5)
Br(1)-Cu(1)-Br(3)	120.59(5)	O(0)-Cu(4)-Br(6)	83.89(16)
O(0)-Cu(2)-N(3)	179.2(3)	N(5)-Cu(4)-Br(6)	99.5(2)
O(0)-Cu(2)-Br(5)	87.79(16)	Br(4)-Cu(4)-Br(6)	121.98(5)
N(3)-Cu(2)-Br(5)	91.7(2)	Br(1)-Cu(4)-Br(6)	106.99(5)
O(0)-Cu(2)-Br(3)	85.71(16)	Cu(4)-Br(1)-Cu(1)	78.36(4)
N(3)-Cu(2)-Br(3)	95.1(2)	Cu(1)-Br(2)-Cu(3)	78.07(14)
Br(5)-Cu(2)-Br(3)	134.17(6)	Cu(2)-Br(3)-Cu(1)	78.11(4)
O(0)-Cu(2)-Br(4)	84.55(16)	Cu(4)-Br(4)-Cu(2)	77.41(4)
N(3)-Cu(2)-Br(4)	95.1(2)	Cu(2)-Br(5)-Cu(3)	77.57(4)
Br(5)-Cu(2)-Br(4)	118.44(5)	Cu(3)-Br(6)-Cu(4)	78.04(4)
Br(3)-Cu(2)-Br(4)	106.00(5)	C(1)-N(1)-C(3)	106.1(7)
C(1)-N(1)-Cu(1)	125.9(6)	C(5)-C(6)-S(1)	113.4(9)
C(3)-N(1)-Cu(1)	127.9(6)	O(2)-S(1)-O(1)	118.9(7)

Ángulos de los enlaces presentes en $[Cu_4(2-mfsi)_2(\mu^2-Br)_6(\mu^4-O)]$ ·MeCN (14)

N(1)-C(1)-N(2)	108.9(8)	O(2)-S(1)-C(7)	109.1(6)
N(1)-C(1)-C(4)	127.0(9)	O(1)-S(1)-C(7)	108.6(7)
N(2)-C(1)-C(4)	124.1(9)	O(2)-S(1)-C(6)	107.9(6)
C(1)-N(2)-C(2)	108.1(8)	O(1)-S(1)-C(6)	107.6(6)
C(1)-N(2)-C(5)	127.9(9)	C(7)-S(1)-C(6)	103.8(7)
C(2)-N(2)-C(5)	123.8(9)	C(12)-C(7)-C(8)	121.2(12)
C(3)-C(2)-N(2)	107.0(8)	C(12)-C(7)-S(1)	119.5(9)
C(2)-C(3)-N(1)	109.8(9)	C(8)-C(7)-S(1)	118.9(10)
N(2)-C(5)-C(6)	109.5(11)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(13)
C(8)-C(9)-C(10)	119.7(14)	C(13)-N(4)-C(17)	125.8(7)
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(13)	C(14)-N(4)-C(17)	126.1(7)
C(12)-C(11)-C(10)	119.7(13)	C(15)-C(14)-N(4)	105.9(7)
C(7)-C(12)-C(11)	119.5(13)	C(14)-C(15)-N(3)	110.5(8)
C(13)-N(3)-C(15)	105.7(7)	O(3)-S(2)-O(4)	119.3(5)
C(13)-N(3)-Cu(2)	125.7(6)	O(3)-S(2)-C(18)	108.9(4)
C(15)-N(3)-Cu(2)	128.6(6)	O(4)-S(2)-C(18)	105.0(4)
N(3)-C(13)-N(4)	109.9(7)	O(3)-S(2)-C(19)	108.6(4)
N(3)-C(13)-C(16)	126.6(8)	O(4)-S(2)-C(19)	107.7(4)
N(4)-C(13)-C(16)	123.5(8)	C(25)-N(5)-Cu(4)	129.1(5)
C(13)-N(4)-C(14)	108.1(7)	C(27)-N(5)-Cu(4)	123.0(5)
C(18)-S(2)-C(19)	106.8(4)	N(5)-C(25)-N(6)	109.9(7)
C(20)-C(19)-C(24)	121.6(8)	N(5)-C(25)-C(28)	125.9(8)
C(20)-C(19)-S(2)	119.3(7)	N(6)-C(25)-C(28)	124.1(7)
C(24)-C(19)-S(2)	119.1(7)	C(25)-N(6)-C(26)	109.0(7)
C(21)-C(20)-C(19)	118.2(8)	C(25)-N(6)-C(29)	127.6(7)
C(22)-C(21)-C(20)	120.6(8)	C(26)-N(6)-C(29)	123.3(7)
C(21)-C(22)-C(23)	121.0(9)	C(27)-C(26)-N(6)	105.7(7)
C(24)-C(23)-C(22)	119.7(9)	C(26)-C(27)-N(5)	109.3(7)
C(23)-C(24)-C(19)	118.8(9)	C(30)-C(29)-N(6)	111.0(7)
C(25)-N(5)-C(27)	106.0(7)	C(29)-C(30)-S(3)	115.2(6)
O(5)-S(3)-O(6)	119.2(4)	C(37)-N(8)-C(38)	109.5(11)

O(5)-S(3)-C(31)	108.6(4)	C(37)-N(8)-C(41)	127.2(13)
O(6)-S(3)-C(31)	108.5(4)	C(38)-N(8)-C(41)	123.3(13)
O(5)-S(3)-C(30)	107.6(4)	N(8)-C(38)-C(39)	105.3(12)
O(6)-S(3)-C(30)	108.1(4)	C(38)-C(39)-N(7)	109.4(12)
C(31)-S(3)-C(30)	103.8(4)	C(42)-C(41)-N(8)	119.5(16)
C(32)-C(31)-C(36)	122.3(8)	C(41)-C(42)-S(4)	119.5(15)
C(32)-C(31)-S(3)	118.6(6)	O(7)-S(4)-O(8)	119.2(10)
C(36)-C(31)-S(3)	119.0(6)	O(7)-S(4)-C(43)	111.1(10)
C(33)-C(32)-C(31)	117.8(9)	O(8)-S(4)-C(43)	105.9(10)
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(10)	O(7)-S(4)-C(42)	114.8(10)
C(33)-C(34)-C(35)	121.0(9)	O(8)-S(4)-C(42)	102.8(10)
C(34)-C(35)-C(36)	119.8(9)	C(43)-S(4)-C(42)	101.1(11)
C(35)-C(36)-C(31)	118.4(9)	C(44)-C(43)-C(48)	124.0(16)
C(37)-N(7)-C(39)	106.4(11)	C(44)-C(43)-S(4)	117.4(13)
C(37)-N(7)-Cu(3)	129.9(9)	C(48)-C(43)-S(4)	118.0(12)
C(39)-N(7)-Cu(3)	123.5(9)	C(43)-C(44)-C(45)	117.6(17)
N(7)-C(37)-N(8)	109.4(11)	C(46)-C(45)-C(44)	118.8(18)
N(7)-C(37)-C(40)	127.5(15)	C(45)-C(46)-C(47)	124(2)
N(8)-C(37)-C(40)	123.1(15)	C(46)-C(47)-C(48)	118.2(18)
		C(47)-C(48)-C(43)	117.3(16)

Fórmula empírica	$C_{32}H_{40}Cu_2N_4O_{12}S_2$
Masa molecular	863.88 g/mol
Color	Verde esmeralda
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de celda	a =9.128 Å b =9.727 Å c =21.141 Å
	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 102.00^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$
Volumen	1 835.9 (11) Å ³
Z	2
Densidad (calc)	1.563 g/cm ³
Coeficiente de absorción	1.338 mm ⁻¹
F(000)	892
Rint	3.49%
Índice final de todos los datos	R1 = 0.0537, wR2 = 0.0811

Datos cristalográficos del [Cu₂(2-mfsi)₂(μ^2 -AcO)₄] (15)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Cu(1)-O(20)	1.9728(16)	S(8)-O(9)	1.4419(18)
Cu(1)-O(25)	1.9730(16)	S(8)-C(11)	1.765(2)
Cu(1)-O(22)	1.9756(16)	C(11)-C(12)	1.386(3)
Cu(1)-O(18)	1.9803(16)	C(11)-C(16)	1.388(3)
Cu(1)-Cu(2)	2.6887(8)	C(12)-C(13)	1.375(4)
Cu(1)-N(3)	2.1471(18)	C(13)-C(14)	1.383(4)
C(2)-N(3)	1.322(3)	C(14)-C(15)	1.377(4)
N(3)-C(4)	1.376(3)	C(15)-C(16)	1.386(3)
C(2)-C(17)	1.488(3)	O(18)-C(19)	1.254(3)
N(1)-C(2)	1.352(3)	C(19)-O(20)	1.249(3)
N(1)-C(5)	1.381(3)	C(19)-C(21)	1.510(3)
N(1)-C(6)	1.460(3)	O(20)-Cu(1)	1.9728(16)
C(4)-C(5)	1.349(3)	O(22)-C(23)	1.256(3)
C(6)-C(7)	1.528(3)	C(23)-O(25)	1.260(3)
C(7)-S(8)	1.780(3)	C(23)-C(24)	1.503(3)
S(8)-O(10)	1.4363(19)	O(25)-C(23)	1.260(3)

Distancia de los enlaces presentes en $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$ (15)

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
C(2)-N(1)-C(5)	107.32(17)	C(4)-C(5)-N(1)	106.11(18)
C(2)-N(1)-C(6)	126.84(19)	N(1)-C(6)-C(7)	114.11(19)
C(5)-N(1)-C(6)	125.74(18)	C(6)-C(7)-S(8)	115.99(16)
O(20)-Cu(1)-O(25)	87.87(7)	O(10)-S(8)-O(9)	118.99(12)
O(20)-Cu(1)-O(22)	89.78(7)	O(10)-S(8)-C(11)	108.59(11)
O(25)-Cu(1)-O(22)	166.71(6)	O(9)-S(8)-C(11)	107.31(11)
O(20)-Cu(1)-O(18)	166.60(6)	O(10)-S(8)-C(7)	107.82(12)
O(25)-Cu(1)-O(18)	91.13(7)	O(9)-S(8)-C(7)	106.32(11)
O(22)-Cu(1)-O(18)	88.13(7)	C(11)-S(8)-C(7)	107.27(11)
O(20)-Cu(1)-N(3)	93.78(7)	C(12)-C(11)-C(16)	120.8(2)
O(25)-Cu(1)-N(3)	97.28(7)	C(12)-C(11)-S(8)	119.33(18)
O(22)-Cu(1)-N(3)	95.92(7)	C(16)-C(11)-S(8)	119.88(18)
O(18)-Cu(1)-N(3)	99.60(7)	C(13)-C(12)-C(11)	119.7(2)
O(20)-Cu(1)-Cu(1)	81.04(5)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(2)
O(25)-Cu(1)-Cu(1)	83.19(5)	C(15)-C(14)-C(13)	120.6(2)
O(22)-Cu(1)-Cu(1)	83.53(5)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(2)
O(18)-Cu(1)-Cu(1)	85.58(5)	C(15)-C(16)-C(11)	118.9(2)
N(3)-Cu(1)-Cu(1)	174.78(5)	C(19)-O(18)-Cu(1)	120.59(14)
N(3)-C(2)-N(1)	110.56(18)	O(20)-C(19)-O(18)	125.9(2)
N(3)-C(2)-C(17)	125.14(18)	O(20)-C(19)-C(21)	116.5(2)
N(1)-C(2)-C(17)	124.26(19)	O(18)-C(19)-C(21)	117.6(2)
C(2)-N(3)-C(4)	106.23(17)	C(19)-O(20)-Cu(1)	126.52(14)
C(2)-N(3)-Cu(1)	131.04(14)	C(23)-O(22)-Cu(1)	123.70(14)
C(4)-N(3)-Cu(1)	120.88(14)	O(22)-C(23)-O(25)	125.0(2)
C(5)-C(4)-N(3)	109.75(19)	O(22)-C(23)-C(24)	117.68(19)

Ángulos de los enlaces presentes en $[Cu_2(2-mfsi)_2(\mu^2-AcO)_4]$ (15)