

23
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EXAMEN DE TESIS
173.12079

EQUILIBRIO EN DISOLUCION DE COMPUESTOS DE
COORDINACION, CON 2-METILIMIDAZOL.
CINETICAS DE FORMACION DE COMPUESTOS M-L.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
SANDRA GABRIELA PADILLA GARCIA



MEXICO, D. F.

172079

MARZO 1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente: Dra. Norah Yolanda Barba Behrens

Vocal: Dr. Hugo Torrens Miquel

Secretario: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

1er. Suplente: Dra. Laura Maria Gasque Silva

2do. Suplente: Dra. Martha Elena Sosa Torres

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de
Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.**

Asesor:



Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustentante:



Sandra Gabriela Padilla García

Agradecimientos

A la Dra. Silvia Castillo Blum por su apoyo y asesoría en esta tesis, pero sobre todo por su confianza y amistad.

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones en la revisión de esta tesis.

Al Dr. Sylvain Bernès por la obtención de las estructuras cristalinas.

A la Q. Marisela Gutiérrez Franco y a la Q.F.B. Graciela Chavéz B. por la obtención de los espectros de infrarrojo.

A Oscar Yañez M. y a Rosa Isela Del Villar M. por la obtención de los espectros de RMN.

Al proyecto DGAPA IN222096 por el apoyo económico brindado a este trabajo.

Gracias a:

A Rogelio por impulsarme siempre a llegar hasta el final.

A Rosa por ser siempre la persona que más me apoyo y por su cariño.

A mis hermanas Claudia y América por hacer de mi vida un reto, por crecer y compartir conmigo tantas cosas.

A mi sobrino Benjamín, por llenar de alegría cada día desde su llegada.

A Alberto Toxqui por su apoyo en la realización de mi tesis y por ser la persona más importante con la que quiero estar.

A Agueda C. G. por sus comentarios, pero sobre todo por su amistad.

A Cruz María, Karla, Nora y Beatriz por haber compartido conmigo los momentos malos y buenos en esta facultad, y por ser unas grandes amigas.

A mis compañeros de generación, Mauro, Lupita, Nadeshda, Luis y Gerardo por su gran amistad.

A mis compañeros de Q.I., Yamilet, Gerardo, Paty, América y Horacio.

Índice

1.- Resumen	1
2.- Antecedentes	3
2.1.- Propiedades del ligante 2miz.	
2.2.- Compuestos de coordinación con el ligante 2miz.	
2.3. – Interconversiones estructurales	
2.4.- Estudios cinéticos en disolventes no acuosos.	
2.5.- Reacciones de sustitución de ligantes.	
3.- Objetivos.	13
4.- Resultados y conclusiones.	14
4.1.- Análisis espectroscópico del 2miz.	
4.1.1.- Espectroscopía infrarroja.	
4.1.2.- Espectroscopía de R.M.N. ¹ H.	
4.1.3.- Espectroscopía de R.M.N. ¹³ C.	
4.2.- Caracterización de los compuestos obtenidos.	
4.2.1.- Compuestos de Co(II).	
4.2.2.- Compuestos de Ni(II).	
4.2.3.- Compuestos de Zn(II).	
4.2.4.- Compuestos de Cd(II).	
4.3.- Estudio en disolución.	
4.3.1.- Compuestos de coordinación de Co(II)	
4.3.2.- Compuestos de coordinación de Ni(II).	

4.3.3.- Compuestos de coordinación de Cu(II).	
4.4.- Estudio de equilibrios de especies en disolución.	
4.4.1.- Equilibrios en disolución de compuestos de Co(II).	
4.4.2.- Equilibrios en disolución de compuestos de Ni(II).	
4.4.3.- Equilibrios en disolución de compuestos de Cu(II).	
4.5.- Estudio cinético.	
4.5.1.- Estudio de la formación de compuestos de coordinación entre Co(II) y Ni(II) con el ligante 2miz.	
5.- Conclusiones.	65
6.- Sección experimental	66
6.1.- Método general de síntesis.	
6.2.- Estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación en disolución acuosa.	
6.3.- Estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación en DMSO.	
6.4.- Estudio de equilibrios de especies en disolución.	
6.5.- Estudios cinéticos de formación de compuestos en DMSO.	
6.6.- Reactivos.	
6.7.- Instrumentación.	
Referencias.	72
Anexos.	75

Abreviaturas

A = Absorbancia.

Dif A = Diferencia de absorbancia (absorbancia del compuesto menos la absorbancia de la sal).

I = Fuerza iónica.

T = Temperatura.

M = Molaridad.

HEPES = Ácido N-2 hidroxietilpiperacina-N'-2 etansulfónico.

UV-visible = Ultravioleta visible.

L = Ligante.

I.R. = Infrarojo.

RMN = Resonancia magnética nuclear.

DMSO = dimetilsulfóxido.

DMSO-d₆ = dimetilsulfóxido deuterado.

nm = Nanómetros.

s = Segundos.

k_{obs} = Constante observada.

k = Constante de velocidad.

t = Tiempo.

2miz = 2-metilimidazol.

ppm = partes por millón.

Å = Angstroms

OAc = acetato.

CDCl₃ = cloroformo deuterado.

1. Resumen

En esta tesis se realizó la síntesis de compuestos de coordinación de Ni(II), Co(II), Zn(II) y Cd(II), con el ligante 2-metilimidazol (2miz), a partir de sus sales metálicas de cloruros, nitratos y acetatos.

Asimismo se estudió la estabilidad de los compuestos de coordinación sintetizados en disolución acuosa a pH = 7.0 (HEPES) y I = 0.15M (NaCl) y en DMSO. Se determinó el número y tipo de especies presentes en disolución acuosa y en DMSO. También se realizaron estudios cinéticos de formación de compuestos en DMSO, para los iones metálicos Co(II) y Ni(II) con el ligante 2-metilimidazol.

De la síntesis de los compuestos de coordinación se observa que el tipo de compuesto obtenido depende de la relación estequiométrica así como del contraion presente en el compuesto. Se obtienen compuestos de Ni(II) octaédricos, compuestos de Co(II) tetraédricos y octaédricos, compuestos de Zn(II) tetraédricos y compuestos de Cd(II) con geometría de bipirámide trigonal.

Se observó que ocurre cambio de geometría al pasar los compuestos de estado sólido a disolución tanto en agua como en DMSO. Aunque los compuestos octaédricos de Ni(II), Co(II) y Cu(II) conservan su geometría octaédrica, los compuestos tetraédricos de Cu(II) y Co(II) pasan a octaédricos

El número de las especies en disolución se determinó por medio de los métodos de "Job" y el de "relaciones molares", de los cuales se obtuvo que se encuentran dos especies en equilibrio, observándose el mismo comportamiento en disolución acuosa y en DMSO.

El estudio cinético se realizó para los iones Ni(II) y Co(II) y se llevó a cabo en condiciones de pseudo-primer orden, el ligante se utilizó en excesos de 1:10, 1:12, 1:14, 1:16, 1:18 y 1:20 molar a temperaturas de 18 °C, 20 °C, 25 °C y 30 °C. Se observó que la reacción de formación de compuestos de coordinación de los iones Co²⁺ y Ni²⁺ con el ligante 2-metilimidazol se lleva a cabo por medio de dos reacciones consecutivas y reversibles.

2. Antecedentes

En los últimos años se ha habido interés en estudiar la importancia de los iones metálicos en los seres vivos, dada su actividad fundamental en varios procesos biológicos.

El estudio de la formación de compuestos de coordinación con los iones metálicos y ligantes imidazólicos es de sumo interés ya que estos compuestos presentan diversas actividades biológicas como fármacos, biocidas, herbicidas, etc.^{1a}

El anillo imidazólico se encuentra en diversos productos naturales y su estructura es semejante a la histidina que es un aminoácido esencial presente en diversas estructuras biológicas. La estructura del imidazol se muestra en la figura 2.1.

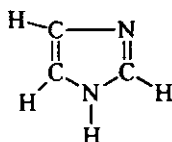


Figura 2.1.- Estructura del imidazol

2.1.-Propiedades del 2-metilimidazol

El imidazol es un compuesto heterocíclico formado por un anillo de cinco miembros, que contiene dos heteroátomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3.

El 2-metilimidazol es un cristal blanco con un peso molecular de 82.11g/mol y p.f. 142-148 °C. Su fórmula mínima es $C_4H_6N_2$. Es soluble en etanol, dimetilsulfóxido, agua, metanol.

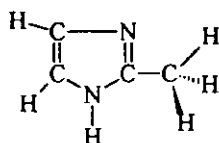


Figura 2.2.- Estructura del 2miz.

El primer informe del 2miz apareció en 1883 por Radzsz¹. La síntesis de este compuesto se basa en la ciclización de compuestos 1,4 dicarbonílicos, o bien, a partir de etilendiamina y ácido carboxílico o sus derivados. ²

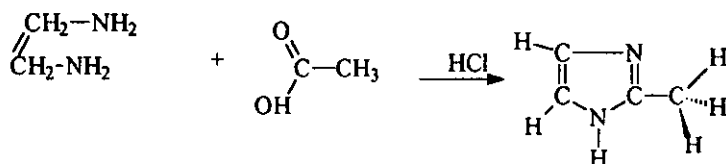


Figura 2.3.- reacción para la obtención del 2miz.

El 2miz es un compuesto fuertemente básico con un $pK_a=9$, por lo que forma sales cristalinas estables con muchos reactivos ácidos. Además de sus características básicas contiene un proton ácido, por lo cual forma con facilidad sales con iones metálicos. ³

El 2miz tiene un punto de ebullición alto debido a la formación de puentes de hidrógeno, en disolución se ha estudiado que debido a éstos se encuentra en forma de agregados de 20 o más moléculas. ^{4,5}

Los compuestos imidazólicos que no presentan sustitución en la posición uno presentan una mezcla de dos formas tautoméricas, dando lugar a que los átomos de nitrógeno sean indistinguibles ^{5,6}, en el caso del 2miz la molécula es simétrica por lo que las formas tautoméricas son indistinguibles.



Figura 2.4.- Equilibrio tautomérico del 2miz.

2.2.4 Compuestos de coordinación con el ligante 2-metilimidazol.

Existen estudios sobre la interacción del 2miz con iones metálicos, en donde se describe la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación obtenidos mediante la reacción de 2miz con metales de transición.

Goodgame y colaboradores⁶ sintetizaron compuestos con los metales de transición Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), utilizando como contraiones Cl, Br, I. observaron que los compuestos con los iones Co(II), Zn(II) y Cu(II) presentan geometrías tetraédricas de la forma CoL_2X_2 . El ion Ni(II) puede formar compuestos con estructuras octaédricas de la forma CoL_4X_2 al igual que geometrías tetraédricas de la forma antes descrita.

Latif Abuhijleh informa la síntesis de compuestos de Cu(II) utilizando como contraion acetatos, con el ligante 2-metilimidazol, discute la formación de compuestos monoméricos ya que antes sólo se había informado productos diméricos, los estudios se realizaron por medio de Rayos-X, obteniendo $[Cu(OAc)_2(2miz)_2]$ el cual tiene una geometría cuadrada.⁷

Horrocks informa la síntesis de $[Co(OAc)_2(2miz)_2]$ con geometría octaédrica, los acetatos se encuentran coordinados en forma bidentada.⁸

Reedijk⁹ obtuvo el compuesto de Zn(II) $[ZnL_4X_2]$, usando como contraion ClO_4^- con geometría pseudotetraédrica y dos compuestos de Cd(II) uno tetraédrico de la forma $[CdL_4]X_2$ y otro octaédrico de la forma $[CdL_6]X_2$ utilizando como contraiones ClO_4^- y BF_4^- .

También se ha informado la síntesis de complejos metálicos de ligantes mixtos ternarios de Co(II), Ni(II), y Cu(II) con ácidos aromáticos como ligantes primarios y con imidazoles como ligantes secundarios.¹⁰

EL ion Co(II) puede establecer estructuras tetraédricas y octaédricas, siendo el espectro del tetraedro más intenso que el del octaedro. Se han estudiado compuestos de Co(II) con el ligante 2-metilimidazol (2miz), del tipo $\text{Co}(2\text{miz})_2\text{X}_2$ y $\text{Co}(2\text{-miz})_4\text{X}_2$ (donde $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), presentando éstos estructuras tetraédricas y octaédricas. Los compuestos de Cu(II) con el 2-metilimidazol de la forma $\text{Cu}(2\text{-miz})_2\text{X}_2$ pueden poseer una estructura cuadrada plana o tetraédrica.¹¹

2.3.-Interconversiones estructurales.

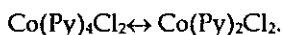
Las interconversiones estructurales son equilibrios conformacionales que se presentan en los compuestos de coordinación, al encontrarse en disolución, debido a un cambio en su estereoquímica.

Las interconversiones más comunes son los siguientes:

- a) Equilibrio entre especies tetraédricas y cuadradas
- b) Equilibrio entre especies cuadradas y octaédricas
- c) Equilibrio entre especies tetraédricas y octaédricas

Jorgenson realizó estudios con Co(II) y con Ni(II), obteniendo que para números de coordinación de cuatro se tiene en disolución un equilibrio entre las geometrías plana y tetraédrica, los estudios se realizaron utilizando disolventes no coordinantes como es el cloroformo y el tolueno.¹²

Farina y Swinehart¹³ realizaron también estudios en disolución con el ion Co y observan equilibrio entre la geometría octaédrica y tetraédrica, el estudio lo realizaron respecto a la siguiente reacción:



Everett y Holm confirmaron la existencia de equilibrios entre las geometrías plana y tetraédrica, existente en los iones Co(II) y Ni(II) utilizando esta vez ligantes β -cetoaminas, obteniendo un equilibrio de la forma $ML_2 \leftrightarrow ML_2$.¹⁴

Godfrey y Beattie realizaron un estudio en compuestos de Ni(II), donde se presentan equilibrios entre las geometrías plana y la octaédrica, mediante RMN, estudiaron el equilibrio entre un compuesto diamagnético con número de coordinación de cuatro y un compuesto paramagnético con número de coordinación de seis.¹⁵

Los equilibrios en disolución se favorecen por diferentes factores como son; el tipo de disolvente,¹⁶ la temperatura^{17,18} y la basicidad tanto de los reactivos como de los compuestos, entre otros.¹⁹ A temperaturas mayores se favorece la geometría tetraédrica,¹⁸ así mismo a mayor presión se favorece la existencia de la geometría octaédrica.²⁰ A mayor número de coordinación, mayor magnitud de la constante de equilibrio debido al cambio conformacional que ocurre en solución.¹⁴

En los compuestos con número de coordinación cuatro tiene mayor estabilidad el esteróisomero con geometría tetraédrica para los compuestos de Co(II), mientras que para los compuestos de Ni(II) se estabiliza la geometría cuadrada.²²

2.4 Estudios cinéticos en disolventes no acuosos

Existen diversas ventajas al utilizar disolventes no acuosos, como es el hecho de que, en agua, las reacciones se llevan a cabo muy rápido lo cual hace difícil su estudio, al utilizar disolventes como DMSO las reacciones son más lentas, por otra parte utilizando el DMSO como disolvente no se requiere emplear un amortiguador del pH. Así como el ampliar el conocimiento utilizando sistemas similares al agua en sus características físicas ó químicas.

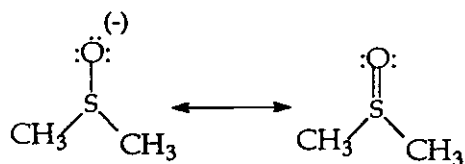


Figura 2.5.- Formas canónicas del dimetilsulfóxido.

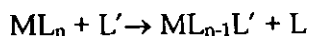
El DMSO es un disolvente aprótico, altamente polar, el polo negativo se encuentra en el átomo de oxígeno, puede solvatar cationes muy fuertemente y solvatar aniones muy débilmente³⁷, no forma puentes de hidrógeno con los aniones, ya que no contiene hidrógenos ácidos.²³ Aunque es muy polar no se ioniza de una manera considerable, aún así es buen disolvente coordinante debido a su polaridad²⁴, es un disolvente básico que tiende a coordinarse fuertemente con cationes y otros centros ácidos.

Tabla 2.4.1- Diferencias entre el H₂O y el DMSO

	H ₂ O	DMSO
p.f. (°C)	0	18
p. e. (°C)	100	189
Constante dieléctrica	78.5	48.9
Momento dipolar (Debyes)	1.85	3.9

2.5.- Reacciones de sustitución de ligantes

La reacción de sustitución de ligantes es la reacción en que se lleva a cabo el desplazamiento de un ligante coordinado a un ion metálico, por otro ligante libre presente en la disolución. La reacción general se presenta en el esquema 2.5.1.



Esquema 2.5.1. Reacción de sustitución de ligantes.
donde L y L' son ligantes y M es un ion metálico

En este tipo de reacciones no se observan cambios en el estado de oxidación del metal, únicamente es el intercambio de ligantes.

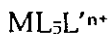
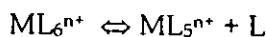
Se han realizado estudios cinéticos de reacciones de sustitución de ligantes en compuestos de coordinación con geometrías octaédrica y cuadrada de metales inertes,²⁵ que han proporcionado mucha información respecto al mecanismo de reacción.

Las reacciones de sustitución de ligantes son las de mayor importancia en la química de coordinación, ya que son las que se efectúan con mayor frecuencia, incluso forman parte de otro tipo de reacciones como es el caso de las reacciones de oxido-reducción y polimerización, entre otras.^{26,27}

Las técnicas para la medición de las constantes de velocidad son muy variadas, entre las cuales se usa el método de relajación para reacciones extremadamente rápidas, el de flujo y técnicas convencionales para reacciones lentas.²⁸

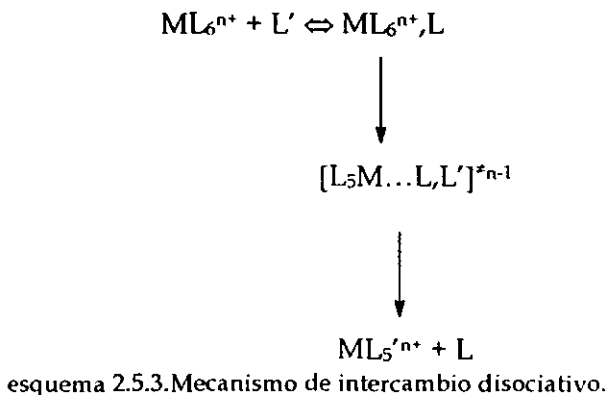
Las reacciones de sustitución se dividen en cuatro grupos según Langford y Gray²⁹.

1) Mecanismo disociativo (D). La pérdida del ligante saliente ocurre en el primer paso generando un intermediario con número de coordinación menor, como se muestra en el esquema 2.5.2.



Esquema 2.5.2. Mecanismo disociativo.

2) Mecanismo de Intercambio disociativo (Id). Es un mecanismo concertado, la formación del estado de transición involucra el alargamiento del enlace entre el metal y el ligante saliente, teniendo una pequeña interacción con el ligante entrante. Se presenta la formación de un complejo de esfera externa con el ligante entrante en el estado de transición, así una vez que se rompe el enlace del grupo saliente con el ion metálico, el ligante entrante pasa rápidamente a la esfera de coordinación primaria, esquema 2.5.3.



3) Mecanismo de intercambio asociativo (Ia), al igual que en el caso anterior es un mecanismo concertado y ocurre el intercambio del ligante entrante en la esfera de coordinación secundaria y la primaria. En este caso es más importante la interacción entre el ligante entrante y el ion metálico, que la salida del ligante saliente en el estado de transición, y así mismo la velocidad de la reacción depende de la naturaleza del grupo entrante.

4) Mecanismo Asociativo (A), Para este mecanismo el primer paso es la adición del ligante entrante; por lo que la característica principal del mecanismo es la formación de un intermediario con número de coordinación mayor. En el caso de un compuesto cuadrado, se sabe que el intermedio presenta una geometría de una pirámide cuadrada,³⁰ esquema 2.5.4.



Esquema 2.5.4. Mecanismo asociativo.

De manera general tenemos que para la reacción de sustitución, se tiene que los diferentes pasos en relación a la formación y ruptura de enlaces sería:

1.- Asociativo, el enlace M-Y se forman totalmente antes de que el enlace M-X comience a romperse.

2.- Intercambio asociativo, el enlace M-X comienza a romperse antes de que el enlace M-Y se forme totalmente, pero la formación de enlaces es más importante que la ruptura de los mismos.

3.- Disociativo, el enlace M-X se rompe totalmente antes de que el enlace M-Y comience a formarse.

4.- Intercambio disociativo, el enlace M-Y comienza a formarse antes de que el enlace M-X se rompa totalmente, pero la ruptura del enlace es más importante que la formación del enlace.

Para compuestos de coordinación de Ni(II) con geometría octaédrica, se ha encontrado que las reacciones de sustitución se llevan a cabo por medio de mecanismos de tipo disociativo o de intercambio disociativo.²⁵ Así para compuestos con geometría cuadrada se sabe que las reacciones de sustitución en disolventes no coordinantes, son reacciones bimoleculares y se forman por medio de un intermediario con número de coordinación de cinco, a través de un mecanismo asociativo.^{25,30}

Para compuestos de coordinación de Co(II) con geometría octaédrica, se tiene que la ley de velocidad es de segundo orden por medio de un mecanismo disociativo.^{31,32}

Para compuestos de coordinación con Cu(II) las reacciones de sustitución se llevan a cabo por medio de un mecanismo dosociativo, así mismo se sabe que la sustitución se lleva a cabo con mayor velocidad debido a la gran labilidad, la cual se explica en virtud del alargamiento de los enlaces a lo largo de los ejes, a lo cual se le llama efecto Jahn-Teller, este efecto consiste en una distorsión para eliminar la degeneración y así abatir la energía, o bien, un alargamiento o acortamiento de enlaces debido a repulsiones entre los electrones.²⁸

Según el número de coordinación y la geometría se tienen diferentes mecanismos de sustitución de ligantes, estos diferentes mecanismos se presentan en la tabla 2.5.1..

Tabla 2.5.1.-Tabla de características de mecanismos de reacción²⁵.

Número de coordinación	Geometría	Mecanismos
4	tetraédrica	D, Id para metales en bajo estado de oxidación. Ia, A para metales con alto estado de oxidación.
4	cuadrada	A
6	octaédrica	D, Id

a) en el caso de numeros de coordinación de 5, 7 y no han sido muy estudiados.

3. Objetivos

- Sintetizar compuestos de coordinación con el ligante 2miz y sales metálicas de níquel(II), cinc(II) y cadmio(II).
- Caracterizar los compuestos sintetizados: Conocer su geometría y número de coordinación en base a las técnicas espectroscópicas IR, R.M.N. ^{13}C y ^1H , así como por análisis elemental y difracción de rayos-x.
- Estudiar la estabilidad de los compuestos de coordinación del 2miz con los iones Co(II) , Cu(II) y Ni(II) en disolución acuosa.
- Determinar el número de especies presentes en disolución acuosa.
- Estudiar la estabilidad de los compuestos de coordinación del 2miz con los iones Co(II) , Cu(II) y Ni(II) en el disolvente aprótico DMSO.
- Estudiar posibles interconversiones estructurales tanto en medio acuoso como en DMSO.
- Estudiar la cinética de formación de los compuestos de coordinación de 2miz con los iones Ni(II) y Co(II) , en DMSO.

4. Resultados y discusión

4.1 Análisis espectroscópico del 2-metilimidazol.

Para la caracterización de este compuesto se emplearon diferentes técnicas; espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica, y resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C .

4.1.1 Espectroscopia infrarroja.

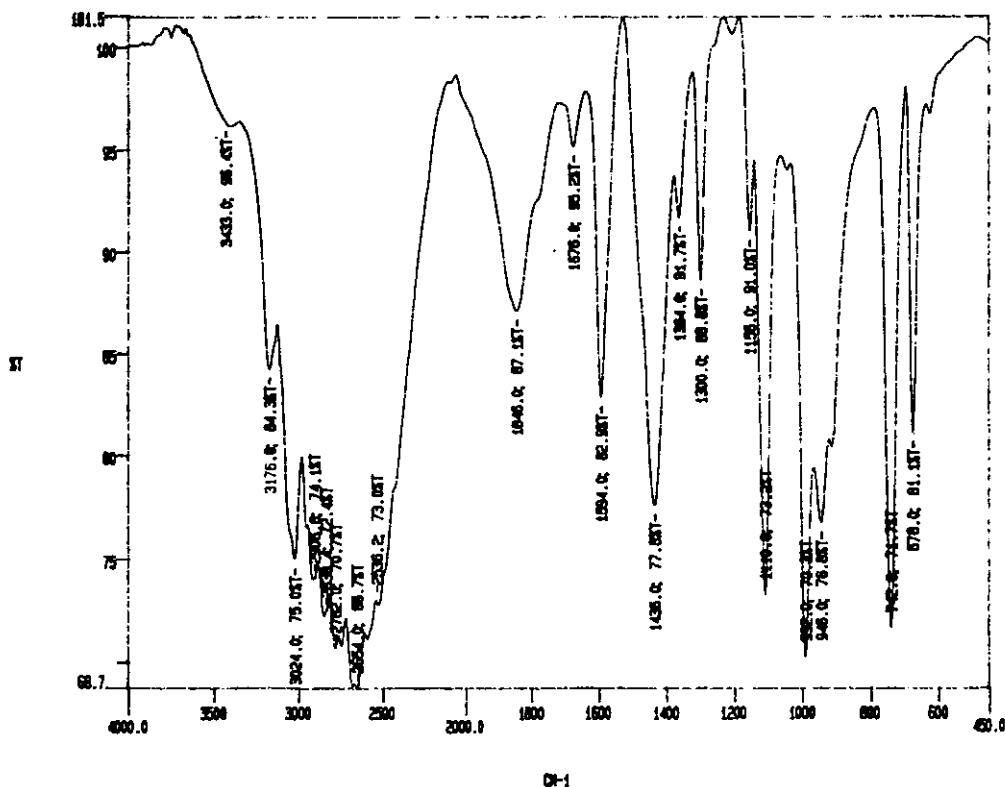


Figura 4.1.- espectro de I.R. del 2miz.

En la figura 4.1 se muestra el espectro de I.R. del 2miz, en la tabla 4.1 se muestra la asignación de las bandas de I.R. del 2miz

Tabla 4.1.- Asignación de las principales bandas en el infrarrojo para el ligante 2miz.

Vibración	$\nu(\text{cm}^{-1})$
νNH	3433
$\nu(\text{HC}=\text{CH})$	3176
$\nu(\text{CH})$	2782
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1676
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1594
$\nu\text{C-N} + \delta$ anillo imidazólico + νCH_3	1436
$\nu\text{C-N}$	1300
$\nu\text{C-C} + \delta$ anillo imidazólico	992, 946

4.1.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H .

El espectro de RMN ^1H (Fig 4.2) muestra tres señales, en 2.44 ppm se observa un singlete el cual integra para tres protones y se asigna al grupo (CH_3), en 6.97 ppm se observa otro singlete el cual integra para dos protones y corresponde a los protones de grupo ($=\text{CH}$) los cuales presentan una sola señal debido a que en disolución existe un equilibrio tautomérico, lo cual hace indistinguibles éstos protones., por último se observa otro singlete que corresponde al protón unido al nitrógeno ($-\text{NH}$) en un desplazamiento de 12.13, y que desaparece cuando se añade D_2O .

Tabla 4.2.- Desplazamiento químico de RMN ^1H del 2miz en DMSO-d_6 .

Hidrógeno	Desplazamiento Químico (ppm)
a	2.44
b	6.97
c	12.13

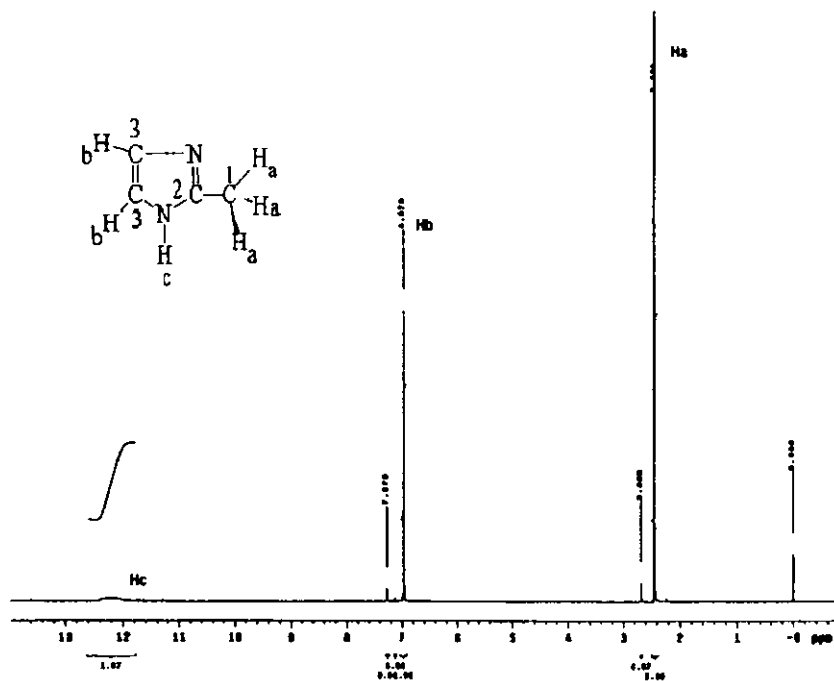


Figura 4.2 Espectro de RMN ^1H de 2miz en DMSO-d6

2.1.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{13}C .

El espectro de RMN de ^{13}C del 2miz (Fig 4.3) permite determinar los valores de desplazamiento químico de cada carbono así como corroborar la estructura del ligante y la pureza del mismo. El desplazamiento de los carbonos servirá como referencia para comparar con los compuestos obtenidos.

El espectro muestra tres señales, los datos del espectro se encuentran en la tabla 2.3.

Tabla 4.3.-. Desplazamiento químico de RMN ^{13}C del 2miz en DMSO-d6

Carbono	Desplazamiento Químico (ppm)
1	13.70
2	144.57
3	121.18

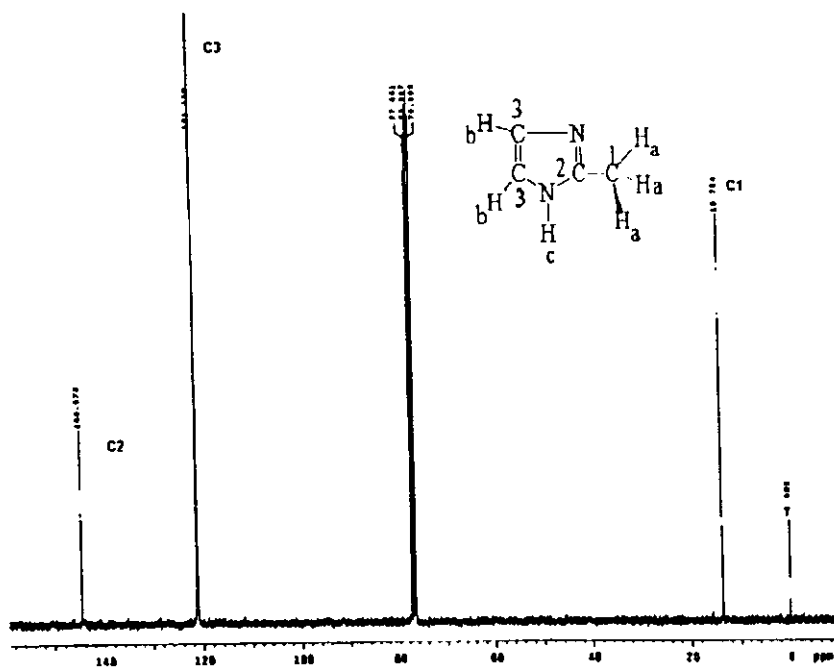


Figura 4.3 Espectro de RMN ^{13}C de 2miz en DMSO-d_6

4.2 Caracterización de los compuestos obtenidos

La discusión de los compuestos de coordinación obtenidos se hará de acuerdo al ion metálico presente en los mismos.

4.2.1. Compuestos de Co(II)

Se obtuvieron tres compuestos de coordinación de Co(II) utilizando como contraion AcO^- , uno para cada relación estequiométrica empleada.

Los tres compuestos sintetizados presentan un espectro de I.R. medio parecido, por lo que se discutirá de manera general. La banda que se encuentra en el espectro del 2miz en 3433 cm^{-1} , asignada a la vibración $\nu(\text{N-H})$ se desplaza a menor energía en los compuestos de coordinación, el espectro de I.R. del 2-metilimidazol presenta dos bandas en 1594 y 1436 cm^{-1} , las cuales corresponden

a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ respectivamente, en los compuestos se desplazan a menor, lo cual nos indica que el ion metálico se encuentra coordinado al nitrógeno del imidazol. En la figura 4.4 se muestra el espectro de I.R. del compuesto $[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$.

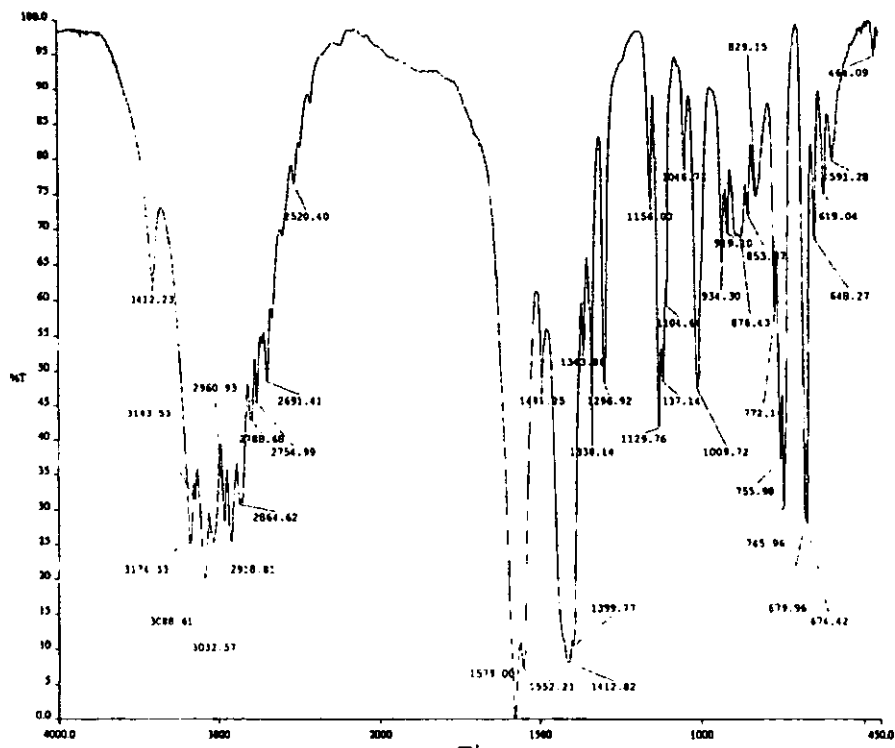


Figura 4.4- espectro de I.R. de $[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$ (azul).

Para los tres compuestos con acetatos se observa adicionalmente a las bandas debidas al ligante las bandas de acetato coordinado, para el compuesto $[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$ (azul) se observan las bandas debidas a los acetatos coordinados en $1552 \nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y en $1300 \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{asim}}-\nu_{\text{sim}}$) = 252 cm^{-1} lo cual indica que los acetatos se encuentran coordinados en forma monodentada⁴³, para el compuesto $[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$ (morado) se observan en $1487 \nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y en $1397 \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ con un $\Delta\nu = 90 \text{ cm}^{-1}$ lo cual indica que en este compuesto los acetatos se encuentran coordinados en forma bidentada y en el compuesto

[Co(OAc)₂(2miz)₄] se observa las señales 1552 $\nu_{as}(\text{COO})$ y en 1338 $\nu_{sim}(\text{COO})$ con un $\Delta\nu = 214 \text{ cm}^{-1}$ lo cual corresponde para acetatos coordinados de manera monodentada.

Tabla 4.4.- Principales bandas de absorción en I.R. (cm^{-1}) de los compuestos de los compuestos de coordinación de 2miz con Co.

Compuesto	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2miz	3433	1594	1436
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₂] (azul)	3395	1552	1428
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₂] (morado)	3402	1579	1422
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₄] (azul)	3410	1579	1413

En el espectro de reflectancia difusa de [Co(OAc)₂(2miz)₂](azul) aparecen las dos bandas características de una estructura tetraédrica de Co(II), que se asignan a las transiciones ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$, y ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$, en la figura 4.5 se muestra el espectro del compuesto. Para los compuestos [Co(OAc)₂(2miz)₂](morado) y [Co(OAc)₂(2miz)₄] se observa la presencia de tres bandas asignadas a la siguientes transiciones electrónicas $\nu_1 = {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, $\nu_2 = {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ y $\nu_3 = {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, las cuales son características de un compuesto con Co(II) con una geometría octaédrica en la figura 4.6 se muestra el espectro del compuesto [Co(OAc)₂(2miz)₂](morado). Los datos de los espectros electrónicos se presentan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5- Bandas de el espectro electrónico de los compuestos de cobalto con 2miz.

Compuesto (color)	Transiciones electrónicas	$\nu(\text{nm})^a$
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₂] (azul)	$\nu_2 = {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	979
	$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	723
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₂] (morado)	$\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	1136
	$\nu_2 = {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	744
	$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	570
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₄] (morado)	$\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	1127
	$\nu_2 = {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	731
	$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	546

a) banda centrada en esa posición.

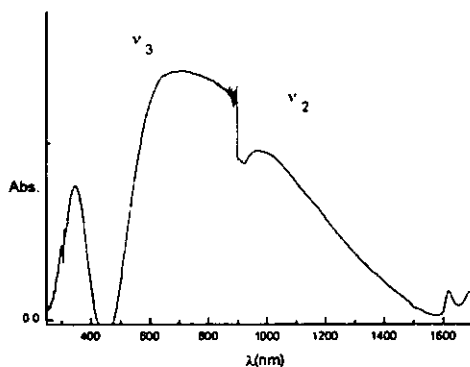


Figura 4.5.- Espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) de [Co(OAc)₂(2miz)₂] (azul).

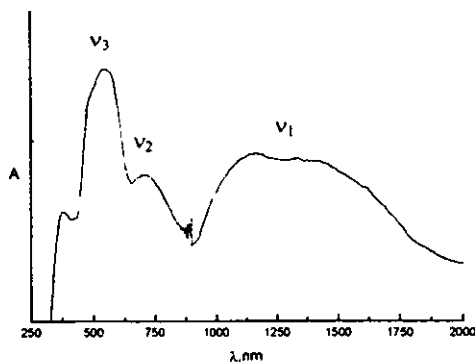


Figura 4.6.-Espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa)
 $[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$ (morado).

Los datos de la tabla 4.6 apoyan la fórmula mínima propuesta, así mismo se puede observar que el error en la determinación.

Tabla 4.6.-. Análisis elemental de los compuestos de cobalto con 2miz

Compuesto	C%		H%		N%	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
	(% de error)		(% de error).		(% de error)	
$[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$ (azul)	42.31	42.22	5.42	5.32	16.37	16.42
	(0.21)		(1.8)		(0.30)	
$[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$ (morado)	42.40	42.22	5.31	5.32	16.48	16.42
	(0.42)		(0.18)		0.36	
$[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_4]$ (morado)	46.80	47.51	6.7	5.99	21.61	22.18
	(1.52)		(1.3)		(2.63)	

Del cálculo del momento magnético se observa que los valores de los compuestos se encuentran en el intervalo esperado que corresponde a compuestos de $\text{Co}(\text{II})$ con 3 electrones desapareados, los datos se presentan en la tabla 4.7 La medida de la conductividad eléctrica indica que los acetatos se encuentran coordinados.

Tabla 4.7.-Conductividad y momento magnético de los compuestos de cobalto con 2miz.

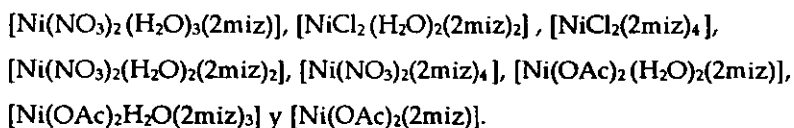
Compuesto	$\Lambda(\text{mho}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2)^a$	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})^b$
$[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$	43.57	4.5
$[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$	20.66	5.30
$[\text{Co}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_4]$	18.63	5.21

a) En etanol 10^{-3}M

b) Determinado por el método de Evans.

4.2.2. Compuestos de Ni(II).

Se obtuvieron los siguientes 9 compuestos de coordinación, a partir de la reacción de Ni(II) con el 2miz, utilizando como contraiones NO_3^- , Cl^- , y OAc^- en diferentes relaciones estequiométricas:



De manera análoga con los compuestos de Co, los compuestos de Ni presentan un espectro de I.R. medio parecido por lo que se discutirá de manera general. La banda que se encuentra en 3433 cm^{-1} en el espectro del 2miz, asignada a la vibración $\nu(\text{N-H})$ se desplaza a menor energía en los compuestos de coordinación; el espectro del 2miz presenta dos bandas una 1594 cm^{-1} y otra en 1436 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{C-N})$ respectivamente, en los compuestos se desplazan a menor energía, lo cual nos indica que el ion metálico se encuentra coordinado al nitrógeno del imidazol. La figura 4.7 muestra el espectro de I.R. del compuesto $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(2\text{miz})_4]$. Para los compuestos con acetatos se observan adicionalmente las bandas asignadas al acetato coordinado, para $[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_3(2\text{miz})]$ en $1575 \nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ y en $1342 \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$, $\Delta\nu = 233 \text{ cm}^{-1}$ indicativo de que los acetatos se encuentran coordinados en forma monodentada⁴³, para $[[\text{Ni}(\text{OAc})_2\text{H}_2\text{O}(2\text{miz})_3]$ se observan las señales de acetatos en $1533 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ y en $1334 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ se tiene un $\Delta\nu = 199 \text{ cm}^{-1}$ lo cual indica que en este compuesto los acetatos se encuentran

coordinados en forma monodentada⁴³, y en el compuesto $[\text{Ni}(\text{2miz})_6](\text{OAc})_2$ se observan las señales 1579 cm^{-1} $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ y en 1412 cm^{-1} $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ con un $\Delta\nu = 167 \text{ cm}^{-1}$ lo cual corresponde para acetatos iónicos⁴³. De las bandas debidas al nitrato se observa que se encuentra coordinado de forma monodentada.

Tabla 4.8.- Principales bandas de absorción en I.R. (cm^{-1}) de los compuestos de los compuestos de coordinación de 2miz con Ni.

Compuesto	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_{\text{a}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
2miz	3433	1594	1436		
$[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{2miz})_2]$	3407	1566	1415		
$[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{2miz})_3]$	3420	1566	1421		
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{2miz})]$	3423	1566	1432	1386	1309
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{2miz})_2]$	3408	1565	1435	1384	1302
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{2miz})_4]$	3412	1568	1438	1384	1278
$[\text{NiCl}_2(\text{2miz})_4]$	3425	1564	1435		
$[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{2miz})]$	3427	1575	1420		
$[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{2miz})_3]$	3417	1570	1430		
$[\text{Ni}(\text{2miz})_6](\text{OAc})_2$	3415	1568	1433		

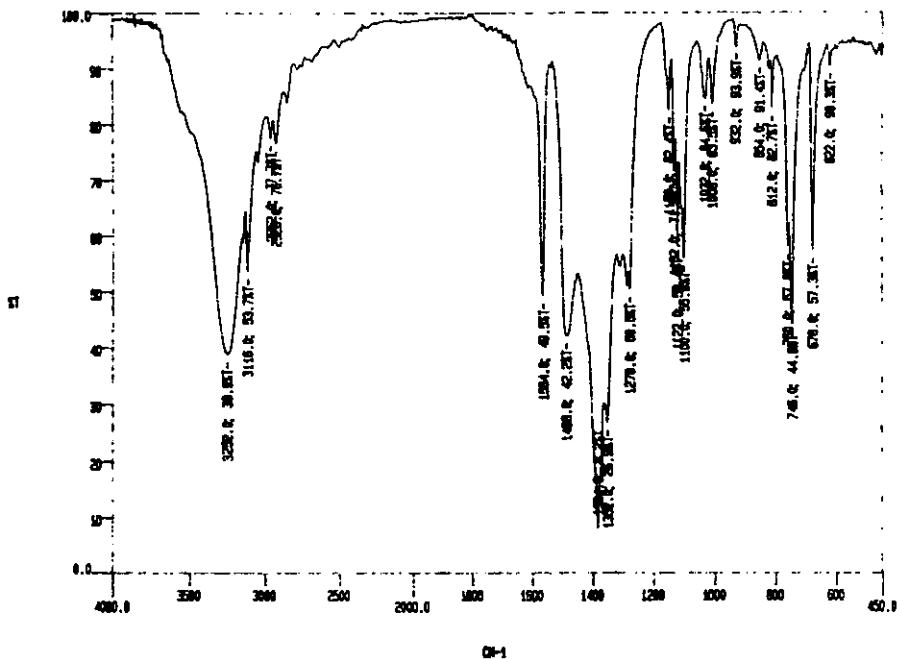


Figura 4.7.-. Espectro de I.R. de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(2\text{miz})_4]$

Los espectros electrónicos de absorción en estado sólido de los ocho compuestos son similares, presentan una geometría octaédrica como se muestra en el espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(2\text{miz})]$ en la figura 4.8, el cual tiene tres bandas asignadas a las transiciones electrónicas: $\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, $\nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ y $\nu_3 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$. En la tabla 4.9 se muestran las posiciones de las bandas observadas en el espectro electrónico, para cada compuesto. En el espectro del compuesto $[\text{NiCl}_2(2\text{miz})_4]$ se observan cuatro bandas (411,690,1007 y 1981) como se muestra en la figura 4.9, el compuesto tiene una geometría octaédrica distorsionada que en el espectro se observa como si fuera de pirámide cuadrada, lo que es debido a la influencia estérica que presentan los metilos del ligante, lo cual provoca que el enlace entre el metal y uno de los Cl sea más largo, Goodgame y colaboradores describen un comportamiento similar en un

compuesto sintetizado por ellos el cual resolvieron mediante la estructura de rayos-X.⁶

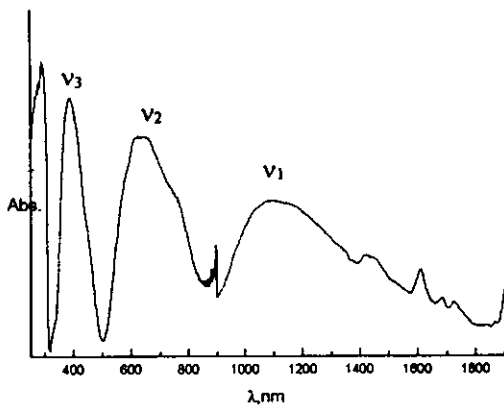


Figura 4.8.-Espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) del $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(2\text{miz})]$.

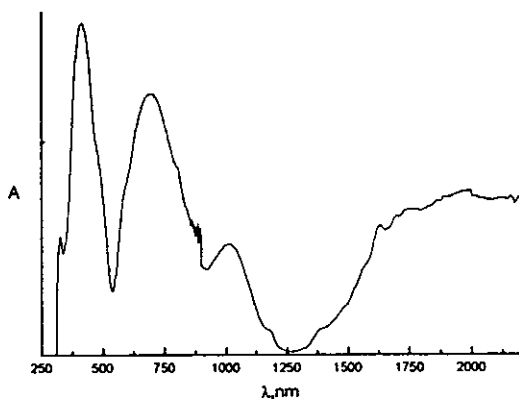


Figura 4.9.-Espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) del compuesto $[\text{NiCl}_2(2\text{miz})_4]$.

Tabla 4.9.-. Bandas en los espectros electrónicos de los compuestos de níquel con 2miz.

Compuesto (color)	Transiciones electrónicas	$\nu(\text{nm})^a$
[NiCl ₂ (H ₂ O) ₂ (2miz) ₂] (verde)	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	1053
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	676
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	404
[NiCl ₂ H ₂ O(2miz) ₃] (verde)	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	1098
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	680
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	395
[Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃ (2miz)] (amarillo)	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	1149
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	678
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	393
[Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ (2miz) ₂] (verde)	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	1111
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	646
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	385
[Ni(NO ₃) ₂ (2miz) ₄] (verde)	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	1062
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	618
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	378
[Ni(OAc) ₂ (H ₂ O) ₃ (2miz)] (verde)	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	1022
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	617
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	376
[Ni(OAc) ₂ H ₂ O(2miz) ₃] (verde)	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	1080
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	623
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	378
[Ni(2miz) ₆](OAc) ₂ (verde)	$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	1167
	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$	676
	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$	375

a) banda centrada en esa posición.

Se hizo el análisis elemental de los compuestos para obtener su fórmula mínima, los datos se presentan en la tabla 4.10 junto con el porcierto de error. De lo cual se observa que el compuesto [NiCl₂(2miz)₄] es hexacoordinado.

Tabla 4.10.-. Análisis elementales de los compuestos de níquel con 2miz.

Compuesto	C%		H%		N%	
	Exp. (% de error)	Cal. (% de error)	Exp. (% de error)	Cal. (% de error)	Exp. (% de error)	Cal. (% de error)
[NiCl ₂ (H ₂ O) ₂ (2miz) ₂]	19.10 / (2.35)	19.55	3.75 / (2.34)	3.84	11.34 / (2.05)	11.57
[NiCl ₂ (H ₂ O)(2miz) ₃]	33.41 / (0.32)	33.52	4.64 / (1.29)	4.70	19.10 / (2.35)	19.55
[Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃ (2miz)]	16.17 / (3.09)	15.67	3.78 / (0.26)	3.79	17.48 / (1.29)	17.57
[Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ (2miz) ₂]	26.9 / (3.29)	25.23	4.54 / (2.43)	4.42	21.91 / (0.36)	21.99
[Ni(NO ₃) ₂ (2miz) ₄]	38.61 / (2.61)	37.60	5.6 / (1.00)	4.73	26.98 / (1.55)	27.25
[NiCl ₂ (2miz) ₄]	49.0 / (1.22)	49.61	6.43 / (1.24)	6.35	29.9 / (0.55)	28.93
[Ni(OAc) ₂ (H ₂ O) ₃ (2miz)]	35.46 / (1.92)	34.78	5.13 / (0.38)	5.11	9.66 / (3.51)	10.0
[Ni(OAc) ₂ (H ₂ O)(2miz) ₃]	42.6 / (1.64)	41.9	4.96 / (3.32)	5.12	17.32 / (3.52)	16.71
[Ni(2miz) ₆](OAc) ₂	50.28 / (1.14)	50.86	6.33 / (3.15)	6.53	25.14 / (2.94)	25.88

Para corroborar la estructura propuesta se determinó la conductividad eléctrica en etanol, la cual indicó que todos los compuestos son no electrolitos, lo que corrobora la presencia de los aniones en la esfera de coordinación. Se determinó el momento magnético de los compuestos, el cual oscila entre 2.86 - 3.28 M.B., valor esperado para compuestos de Ni(II) con dos electrones desapareados.

Tabla 4.11.-Conductividad y momento magnético de los compuestos octaédricos de níquel con 2miz.

Compuesto	Λ ($\text{mho}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$) ^a	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})$ ^b
$[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{miz})_2]$	20.1	2.86
$[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})(2\text{miz})_3]$	26.9	3.12
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(2\text{miz})]$	24.8	2.96
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{miz})_2]$	17.3	3.06
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(2\text{miz})_4]$	7.38	3.10
$[\text{NiCl}_2(2\text{miz})_4]$	10.9	3.20
$[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_3(2\text{miz})]$	2.48	3.01
$[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})(2\text{miz})_3]$	4.51	3.15
$[\text{Ni}(2\text{miz})_6](\text{OAc})_2$	57.41	3.28

a) En etanol 10^{-3}M

b) Determinado por el método de Evans.

4.2.3 Compuestos de Zn (II).

Se obtuvieron ocho compuestos de coordinación al hacer reaccionar las sales de metal con el ligante 2miz, utilizando como contraiones Cl^- , NO_3^- y OAc^- , en tres diferentes relaciones estequiométricas L:M 1:1, 2:1 y 4:1.

La banda que aparece en el I.R. del 2miz en 3433 cm^{-1} , asignada a la vibración $\nu(\text{N-H})$ se desplaza en los compuestos de coordinación, las bandas que en el ligante aparece en 1594 cm^{-1} y 1436 cm^{-1} , y que corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{C-N})$ respectivamente, se desplazan en los espectros de los compuestos de coordinación, lo cual nos indica que el 2miz se encuentra coordinado al ion metálico. La figura 4.11 muestra el espectro de I.R. del compuesto $[\text{ZnCl}(2\text{miz})_3]\text{Cl}$. Adicionalmente en el espectro de $[\text{Zn}(\text{OAc})_2\text{H}_2\text{O}(2\text{miz})]$ se tienen las bandas debidas a los acetatos coordinados en 1570 cm^{-1} para $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ y en 1338 cm^{-1} $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ el $\Delta\nu = 232 \text{ cm}^{-1}$ lo cual indica que los acetatos se encuentran coordinados en forma monodentada⁴³; para $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(2\text{miz})_2]$ se observan las señales de acetatos en 1565 cm^{-1} $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ y en 1332 cm^{-1} $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ el $\Delta\nu = 235 \text{ cm}^{-1}$ lo cual indica que en este compuesto los acetatos se encuentran coordinados en forma monodentada⁴³. Se observa en el

espectro de I.R. del compuesto $[Zn(NO_3)_2(H_2O)(2miz)]$ que los nitratos se encuentran coordinados en forma monodentada, en el compuesto $[ZnNO_3(2miz)_3]NO_3$ se observa que la banda debida a los nitratos se encuentra dobleteada lo cual habla de dos tipos diferentes de nitratos, uno que se encuentra iónico y el otro coordinado, en el compuesto $[Zn(2miz)_4](NO_3)_2$ se observa la presencia de nitrato iónico.

Tabla 4.12. Principales bandas de absorción en I.R. (cm^{-1}) de los compuestos de coordinación de 2miz con Zn(II).

Compuesto	$\nu(NH)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-N)$	$\nu_s(NO_2)$	$\nu_a(NO_2)$
2miz	3433	1594	1436		
$[ZnCl_2H_2O(2miz)]$	3419	1568	1428		
$[ZnCl(2miz)_3]Cl$	3550	1566	1422		
$[Zn(2miz)_4]Cl_2$	3561	1568	1432		
$[Zn(NO_3)_2(H_2O)(2miz)]$	3544	1567	1384	1301	1278
$[ZnNO_3(2miz)_3]NO_3$	3548	1573	1384	1384 1354	1287 1331
$[Zn(2miz)_4](NO_3)_2$	3541	1573	1383	1352	1278
$[Zn(OAc)_2H_2O(2miz)]$	3355	1570	1420		
$[Zn(OAc)_2(2miz)]$	3401	1572	1418		

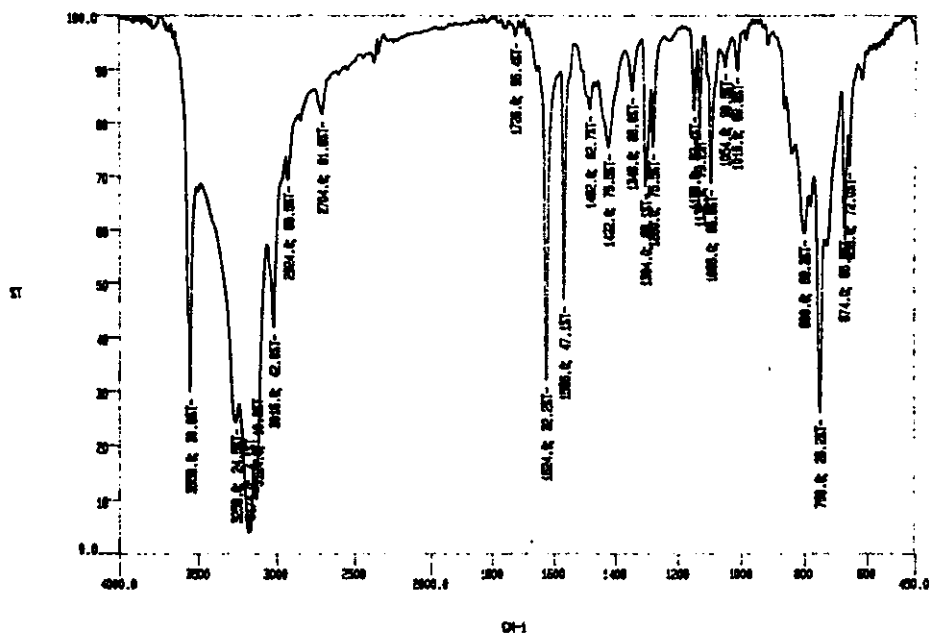


Figura 4.11 Espectro de I.R. del $[ZnCl(2miz)_3]Cl$

Se propone para los compuestos de coordinación obtenidos una geometría tetraédrica, la cual es característica de los compuestos con Zn(II)

La fórmula mínima fué calculada mediante el análisis elemental los datos se presentan en la tabla 4.12

Tabla 4.12.- Análisis elementales de los compuestos tetraédricos de cinc con 2miz.

Compuesto (color)	C%		H%		N%	
	Exp.	Cal. (% de error)	Exp.	Cal. (% de error)	Exp.	Cal. (% de error)
[ZnCl ₂ H ₂ O(2miz)] (blanco)	20.80	20.32 (2.30)	3.36	3.41 (1.48)	11.98	11.85 (1.08)
[ZnCl(2miz) ₃]Cl (blanco)	32.6	33.11 (1.40)	3.98	4.21 (0.85)	18.64	17.66 (2.01)
[Zn(2miz) ₄]Cl ₂ (beige)	49.52	48.80 (1.45)	6.05	6.14 (0.97)	28.73	28.45 (1.48)
[Zn(NO ₃) ₂ (H ₂ O)(2miz)] (beige)	16.26	15.82 (2.72)	3.24	3.28 (1.54)	17.74	17.31 (2.42)
[ZnNO ₃ (2miz) ₃]NO ₃ (beige)	36.57	36.31 (0.71)	4.51	4.41 (2.21)	26.05	25.99 (0.23)
[Zn(2miz) ₄](NO ₃) ₂ (blanco)	45.49	46.67 (2.59)	29.35	28.81 (1.83)	5.64	5.56 (1.41)
[Zn(OAc) ₂ H ₂ O(2miz)] (blanco)	34.94	34.64 (0.85)	10.65	10.43 (2.06)	4.25	4.20 (1.17)
[Zn(OAc) ₂ (2miz) ₂] (beige)	41.52	41.61 (0.21)	15.78	16.19 (2.59)	5.27	5.24 (0.56)

Para caracterizarlos se utilizó R.M.N. de ¹H y de ¹³C, empleando en todos los casos como disolvente el DMSO-d₆.

De los espectros de RMN de ¹H se observa que el singulete que aparece en el espectro del ligante en 2.44 ppm, asignado a los protones del -CH₃, se desplaza a campo bajo en los espectros de los compuestos [ZnCl(2miz)₃]Cl, [ZnNO₃(2miz)₃]NO₃ y [Zn(OAc)₂(2miz)₂], pero para los compuestos [ZnCl₂(H₂O)(2miz)], [Zn(2miz)₄]Cl₂, [Zn(NO₃)₂(H₂O)(2miz)], [Zn(2miz)₄](NO₃)₂ y [Zn(OAc)₂H₂O(2miz)] se desplaza a campo más alto.

El singulete observado en 6.97 ppm en el espectro del 2miz asignado a los protones HC=CH se desplaza a campo más bajo en los compuestos de coordinación. El singulete observado en 12.13 ppm para el ligante el que corresponde al protón unido al nitrógeno, se desplaza a campo alto entre 11.23 y

9.72 ppm, para los compuestos $[\text{ZnNO}_3(2\text{miz})_3]\text{NO}_3$, $[\text{Zn}(2\text{miz})_4](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{Zn}(2\text{miz})_4](\text{NO}_3)_2$. Para los compuestos $[\text{ZnCl}_2\text{H}_2\text{O}(2\text{miz})]$ y $[\text{ZnCl}(2\text{miz})_3]\text{Cl}$ la señal se desplaza a campo alto en 12.74 y 12.59 ppm, respectivamente. Los datos de los desplazamientos se encuentran en la tabla 4.13. y en la figura 4.11 se muestra el espectro del compuesto $[\text{Zn}(2\text{miz})_4](\text{NO}_3)_2$.

Tabla 4.13.- Desplazamientos químicos en ppm de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos de coordinación de Zn(II) con 2miz en DMSO- d_6 .

COMPUESTOS	$^1\text{H}^a$ (ppm)	$^{13}\text{C}^b$ (ppm)
2miz	a= 2.44 b= 6.97 c=12.13	1= 13.70 3=121.18 2=144.57
$[\text{ZnCl}_2\text{H}_2\text{O}(2\text{miz})]$	a=2.41 b=7.21 c=12.74	1=12.84 3=119.55 2=145.87
$[\text{ZnCl}(2\text{miz})_3]\text{Cl}$	a=2.48 b=7.03 c=12.59	1=12.84 3=121.02 2=145.73
$[\text{Zn}(2\text{miz})_4]\text{Cl}_2$	a=2.25 b=6.86	1=13.56 3=121.08 2=143.90
$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(2\text{miz})_3]$	a=2.30 b=6.99 c=10.28	1=13.59 3=120.62 2=143.03
$[\text{ZnNO}_3(2\text{miz})_3]\text{NO}_3$	a=2.48 b=7.21 c=9.72	1=12.53 3=120.95 2=145.38
$[\text{Zn}(2\text{miz})_4](\text{NO}_3)_2$	a=2.26 b=6.99 c=10.42	1=13.10 3=121.04 2=144.35
$[\text{Zn}(\text{OAc})_2\text{H}_2\text{O}(2\text{miz})]$	a=2.40 b=7.32	1=12.56 3=121.02 2=142.90
$[\text{Zn}(\text{OAc})_2(2\text{miz})]$	a=2.56 b=7.18	1=12.58 3=121.11 2=143.80

a) realizado a 299.7Mhz

b) realizado a 75.4 Mhz

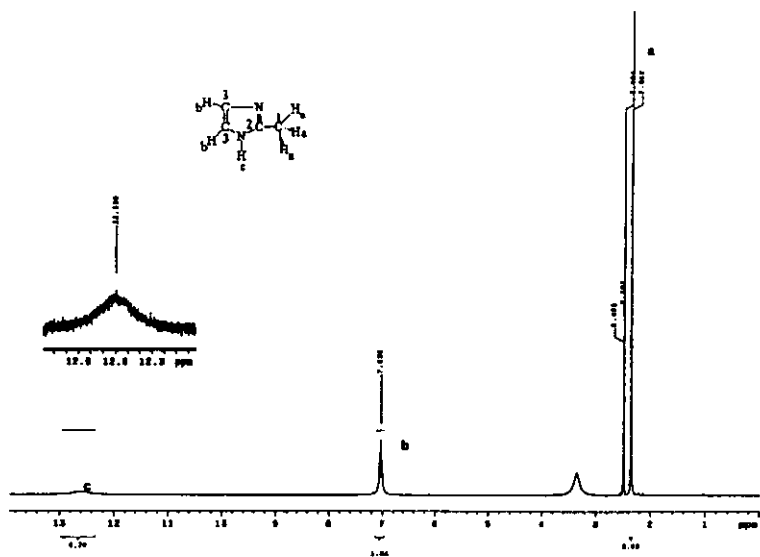


Figura 4.11.- espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Zn}(\text{2miz})_4](\text{NO}_3)_2$ en DMSO-d_6

Al coordinarse el 2miz al zinc la equivalencia de los protones $\text{H-C}=\text{C-H}$ del ligante se pierde, por lo que se esperan 4 señales en el espectro de RMN ^1H de los compuestos, la presencia de tres señales puede indicar ya sea una equivalencia entre los protones $\text{H-C}=\text{C-H}$ o bien de la descoordinación del metal en disolución, por lo que se obtuvo el espectro de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{ZnCl}(\text{2miz})_3]\text{Cl}$ en cloroformo, disolvente poco coordinante. Como se puede observar en el espectro del compuesto $[\text{ZnCl}(\text{2miz})_3]\text{Cl}$ (figura 4.14) en la región de los protones metílicos ($-\text{CH}_3$) se encuentran señales en 2.26 y 2.42 ppm y para los protones $\text{H-C}=\text{C-H}$ en 6.88 y 6.94 ppm. Esto indica que hay dos tipos de protones para cada señal. En el compuesto $[\text{ZnCl}(\text{2miz})_3]\text{Cl}$ la geometría alrededor del Zn es tetraédrica, en el cual hay tres ligantes 2miz y un cloro coordinado al cinc, los protones más cercanos al cloro pueden tener un desplazamiento diferente al resto de los protones tanto del metilo como del grupo $\text{H-C}=\text{C-H}$ como se muestra en la figura 4.12, lo cual indica que en

cloroformo el entorno de los protones es diferente, esta información evidencia que el compuestos de coordinación permanece al estar disuelto en cloroformo.

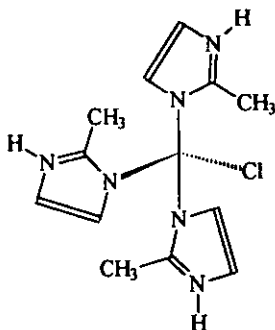


Figura 4.12 Estructura tetraédrica del compuesto $[ZnCl(2miz)_3]Cl$.

El comportamiento en DMSO puede indicar la descoordinación del 2miz, sin embargo en los compuestos análogos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) en disolución acuosa o en DMSO generan una mezcla en equilibrio de las especies $M(2miz) + M(2miz)_2$ junto con ligante libre. Si se comparan parámetros cinéticos en H_2O y en DMSO (constantes de velocidad para el intercambio de disolvente), tabla 4.12 se observa que el Cu(II) es el ion más lábil⁴⁵, no obstante se encuentran en disolución las especies con el 2miz coordinado. Adicionalmente se encuentra en la literatura las constantes de formación para Cd(II) y Zn(II) con imidazol, obteniendo especies en disolución con relaciones metal-ligante de 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4 ^{46,47,48,49}, estos datos se obtuvieron potenciométricamente. Por otra parte en trabajo con 2-aminobencimidazol observaron un comportamiento similar en el que se encuentran una equivalencia entre los carbonos cuaternarios en RMN de ^{13}C el cual es explicado por un doble enlace deslocalizado (figura 4.13)⁵⁰. R. Carlson y T. Brown realizaron caracterización de compuestos de coordinación de Zn con imidazol, por medio de RMN 1H en D_2O , donde observaron la equivalencia en disolución de los protones $H-C=C-H$ lo cual lo explican mediante un equilibrio rápido del proton $N-H$ ⁵¹.

Tabla 4.12 Constantes cinéticas de intercambio de disolvente⁴⁵.

Metal	en DMSO $\log_{10}k$ (s^{-1})	en H ₂ O $\log_{10}k$ (s^{-1})
Co(II)	5.2	6.1
Ni(II)	3.5	4.4
Cu(II)	--	9.3
Zn(II)	--	7.5
Cd(II)	--	8.2

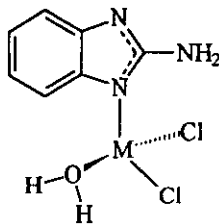


figura 4.13. Estructura propuesta para los compuestos de coordinación⁵⁰.

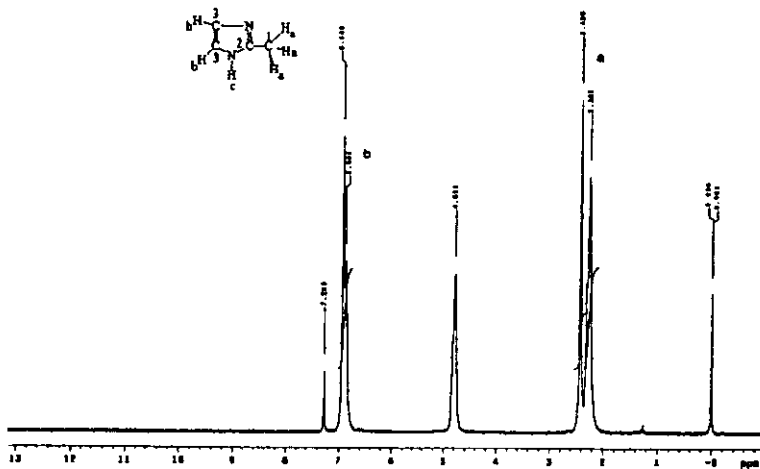


Figura 4.14.- espectro de RMN de ¹H del compuesto [ZnCl(2miz)₃]Cl en CDCl₃

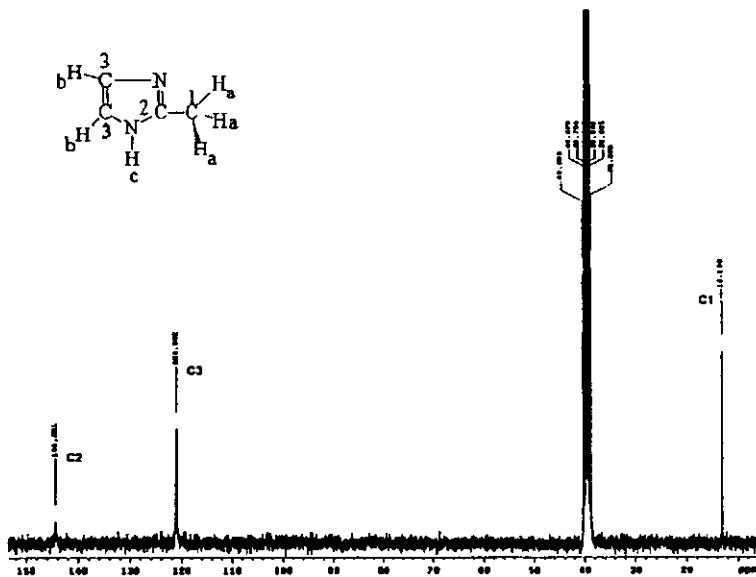


Figura 4.15.- espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[\text{Zn}(\text{2miz})_4](\text{NO}_3)_2$ en $\text{DMSO-}d_6$

En la figura 4.15 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[\text{Zn}(\text{2miz})_4](\text{NO}_3)_2$. En los espectros de ^{13}C de los compuestos se observa el desplazamiento a campo alto de la señal en 13.70 ppm que aparece en el espectro del 2miz y que corresponde al carbono del metilo.

La señal del ligante en 121.18 ppm, asignada a los carbonos vinílicos se desliza a campo bajo en los compuestos.

La señal que se encuentra en el espectro del ligante en 144.57 ppm, debida al carbono unido al grupo metilo, en los compuestos $[\text{ZnCl}_2\text{H}_2\text{O}(\text{2miz})]$, $[\text{ZnCl}(\text{2miz})_3]\text{Cl}$, y $[\text{ZnNO}_3(\text{2miz})_3]\text{NO}_3$ se desliza a campo bajo, mientras que para los compuestos $[\text{Zn}(\text{2miz})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{2miz})]$, $[\text{Zn}(\text{2miz})_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Zn}(\text{OAc})_2\text{H}_2\text{O}(\text{2miz})]$ y $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{2miz})_2]$ se desliza a campo alto.

Se realizó la medida de la conductividad eléctrica y se observó que los compuestos son no electrolitos, excepto los compuestos $[\text{Cl}(\text{2miz})_3]\text{Cl}$ y $[\text{Zn}(\text{2miz})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3$ son electrolitos 1:1 y que los compuestos $[\text{Zn}(\text{2miz})_4](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{Zn}(\text{2miz})_4]\text{Cl}_2$ que son electrolitos 2:1.

Tabla 4.13.- Conductividad de los compuestos de cinc con 2miz.

Compuesto	$\Lambda(\text{mho}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2)^a$
$[\text{ZnCl}(\text{2miz})_3] \text{Cl}$	43
$[\text{Zn}(\text{2miz})_4]\text{Cl}_2$	86
$[\text{Zn}(\text{2miz})_3\text{NO}_3]\text{NO}_3$	38
$[\text{Zn}(\text{2miz})_4](\text{NO}_3)_2$	79

a) En etanol

4.2.3 Compuestos de Cd(II)

Se obtuvieron seis compuestos de coordinación, al hacer reaccionar el ligante 2miz con la sal de Cd utilizando como contraiones Cl^- y NO_3^- , a tres relaciones estequiométricas.

La banda que aparece en el espectro de I.R. del 2miz y se encuentra en 3433 cm^{-1} , asignada a la vibración $\nu(\text{N-H})$, se desplaza en los espectros de los compuestos de coordinación, las bandas del 2miz que aparecen en 1594 cm^{-1} y 1436 cm^{-1} , y corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{C-N})$ respectivamente, en los espectros de I.R. de los compuestos de coordinación se desplazan, lo cual nos indica que el ion metálico se encuentra coordinado al nitrógeno del imidazol. En la figura 4.16 se muestra el espectro de I.R. del compuesto $[\text{CdCl}_2(\text{2miz})_3]$.

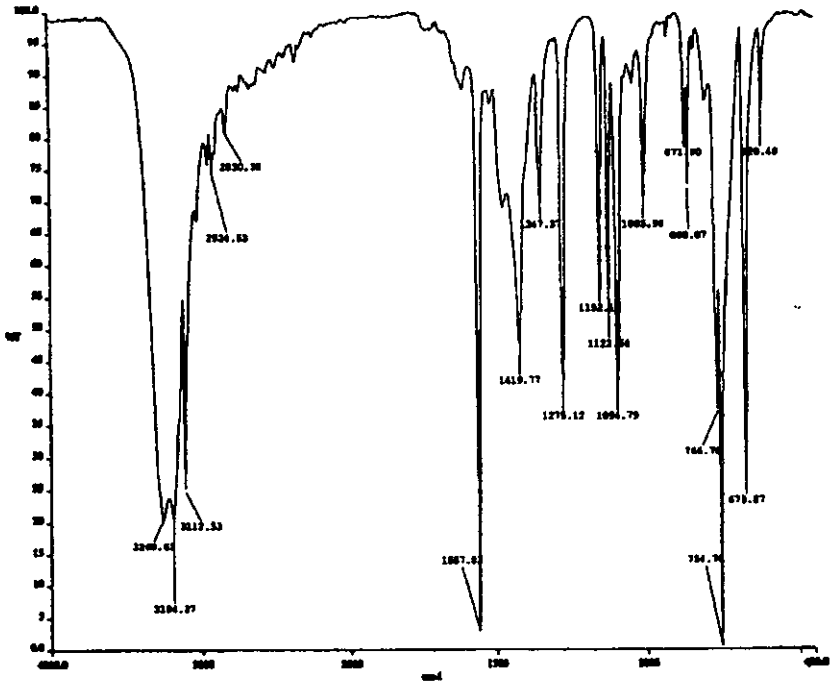


Figura 4.16- espectro de I.R. del $[\text{CdCl}_2(2\text{miz})_3]$

Tabla 4.14. Principales bandas de absorción en I.R. (cm^{-1}) de los compuestos de coordinación de 2miz con Cd(II).

Compuesto	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2miz	3433	1594	1436
$[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{miz})]$	3409	1565	1427
$[\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}(2\text{miz})_2]$	3412	1565	1426
$[\text{CdCl}_2(2\text{miz})_3]$	3521	1557	1419
$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{miz})]$	3520	1566	1432
$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}(2\text{miz})_2]$	3428	1572	1443
$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(2\text{miz})_3]$	3402	1563	1455

La fórmula mínima fué calculada mediante el análisis elemental los datos se presentan en la tabla 4.14.

Tabla 4.14.- Análisis elementales de los compuestos tde cadmio con 2miz.

Compuesto (color)	C%		H%		N%	
	Exp.	Cal. (% de error)	Exp.	Cal. (% de error)	Exp.	Cal. (% de error)
[CdCl ₂ (H ₂ O) ₂ (2miz)] (blanco)	17.44	17.51 (0.40)	2.40	2.46 (2.5)	9.70	9.93 (2.37)
[CdCl ₂ H ₂ O(2miz) ₂] (blanco)	25.89	26.23 (1.31)	3.77	3.86 (2.38)	14.96	15.31 (2.33)
[CdCl ₂ (2miz) ₃] (blanco)	34.17	33.55 (1.81)	4.23	4.22 (0.23)	19.32	19.56 (1.24)
[Cd(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ (2miz)] (blanco)	14.6	14.37 (2.20)	2.79	2.72 (2.50)	15.66	15.57 (0.57)
[Cd(NO ₃) ₂ H ₂ O(2miz) ₂] (blanco)	23.16	22.95 (0.90)	3.29	3.37 (2.43)	20.16	20.07 (0.44)
[Cd(NO ₃) ₂ (2miz) ₃] (blanco)	30.28	29.86 (1.38)	3.99	4.06 (1.75)	23.30	23.21 (0.38)

Se realizó el estudio de difracción de rayos-X del compuesto [CdCl₂(2miz)₃], que indica que el compuesto presenta una geometría de bipirámide trigonal, alrededor del Cd como se puede observar en la figura 4.17.

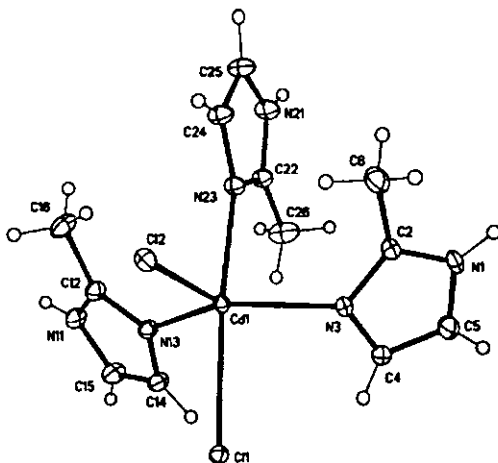


Figura 4.17.- Estructura de rayos-X del compuesto [CdCl₂(2miz)₃].

Los datos de algunas distancias y ángulos del cristal se muestran en la tabla 4.15.

Tabla 4.15. Datos cristalográficos, Ángulos de enlace(°) y Distancias de enlace (Å) para $[\text{CdCl}_2(2\text{miz})_3]$.

<i>Distancias de enlace (Å)</i>			
Cd(1)-N(3)	2.2629(18)	Cd(1)-N(13)	2.2687(17)
Cd(1)-N(23)	2.3445(19)	Cd(1)-Cl(2)	2.4849(5)
Cd(1)-Cl(1)	2.6176(5)	N(1)-C(5)	1.368(3)
<i>Ángulos de enlace (°)</i>			
N(3)-Cd(1)-N(13)	130.21(7)	N(3)-Cd(1)-N(23)	86.15(7)
N(13)-Cd(1)-N(23)	88.35(7)	N(3)-Cd(1)-Cl(2)	119.55(5)
N(13)-Cd(1)-Cl(2)	110.23(5)	N(23)-Cd(1)-Cl(2)	95.76(5)
N(3)-Cd(1)-Cl(1)	88.99(5)	N(13)-Cd(1)-Cl(1)	86.59(5)
N(23)-Cd(1)-Cl(1)	168.20(5)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)	95.992(18)

De los datos cristalográficos se observa que la geometría es de una bipirámide trigonal, la distancia del enlace Cd(1)-Cl(1) axial es 2.61 más largo que el enlace ecuatorial Cd(1)-Cl(2) el cual es 2.48, los dos enlaces ecuatoriales Cd(1)-N(13) y Cd(1)-N(3) tiene un valor de 2.26 y a su vez son menores que el enlace axial Cd(1)-N(23) que tiene un valor de 2.34. De los ángulos de enlace se observa que no hay distorsión en la geometría ya que los valores de los ángulos son muy parecidos a los esperados, en donde se esperan ángulos de 90 °C, se observa que son más pequeños entre 86 y 95, los ángulos que se esperan de 120 °C el valor es ligeramente menor, de 119 para el caso de N(3)-Cd(1)-Cl(2), en el caso de los otros dos ángulos N(13)-Cd(1)-Cl(2) y N(3)-Cd(1)-N(13) los valores son de 110 y 130°C respectivamente. El ángulo más distorsionado es el que se esperaba de 180, N(23)-Cd(1)-Cl(1) con un valor de 168.20.

Por similitud de características en los espectros de I.R. y de RMN, y basándonos en el ajuste de los datos de análisis experimental en la fórmula mínima se puede decir que los otros compuestos de Cd son pentacoordinados estabilizando posiblemente la geometría de bipirámide trigonal.

Se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , utilizando en todos los casos como disolvente el DMSO- d_6 en la tabla 4.16 se muestran los desplazamientos de los espectros de RMN. Las figuras 4.18 y 4.19 muestran los espectros del compuesto $[\text{Cd}(\text{2miz})_3(\text{NO}_3)_2]$.

Tabla 4.16.- Desplazamientos químicos en ppm de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos de coordinación de Cd(II) con 2Miz en DMSO- d_6 .

COMPUESTOS	$^1\text{H}^{\text{a}}$ (ppm)	$^{13}\text{C}^{\text{b}}$ (ppm)
2miz	a= 2.44 b= 6.97 c=12.13	1= 13.70 3=121.18 2=144.57
$[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{2miz})]$	a= 2.40 b= 7.09 c=10.22	1= 12.87 3=120.82 2=145.32
$[\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}(\text{2miz})_2]$	a=2.36 b=6.98 c=8.97	1=13.35 3=121.36 2=145.51
$[\text{CdCl}_2(\text{2miz})_3]$	a=2.30 b=6.94 c=9.47	1=13.43 3=121.43 2=145.03
$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{2miz})]$	a=2.32 b=7.023 c=12.29	1=13.51 3=121.12 2=145.12
$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}(\text{2miz})_2]$	a=2.24 b=6.97	1=13.26 2=121.84 3=145.87
$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{2miz})_3]$	a=2.17 b=6.94 c=9.25	1=13.15 3=121.63 2=145.24

a) realizado a 299.7Mhz

b) realizado a 75.4 Mhz

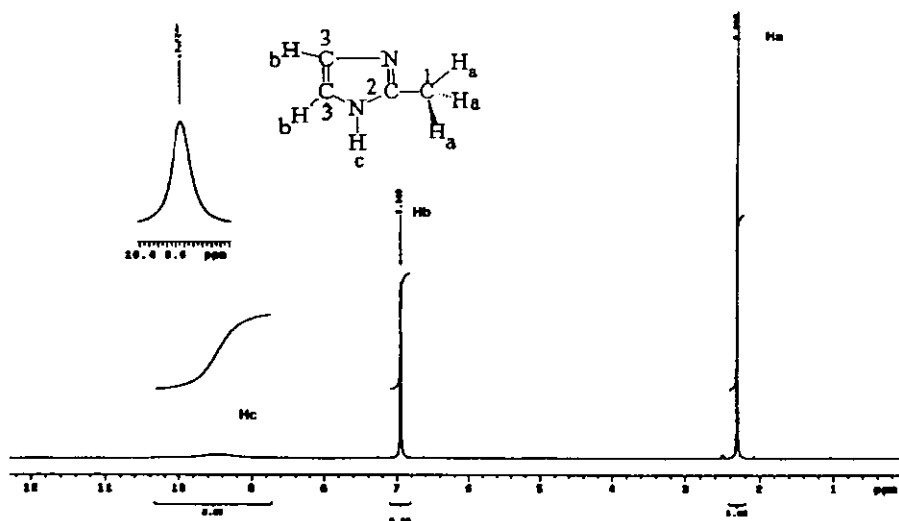


Figura 4.18.- espectro de RMN. de ^1H del compuesto $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(2\text{miz})_3]$

De los espectros de RMN de ^1H se observa que el singulete observado en el espectro del ligante en 2.44 ppm debido a los protones del $-\text{CH}_3$, en los compuestos se desplaza a campo más alto, lo cual indica la coordinación de el ligante a el metal. El singulete que aparece en 6.97 ppm, en el espectro del ligante, asignado a los protones $\text{HC}=\text{CH}$ se desplaza muy poco la señal integra para dos lo cual indica que los protones son simétricos. El singulete observado en 12.13 ppm en el ligante, que corresponde al protón unido al nitrógeno se desplaza en los compuestos a campo alto, y la región en la que se encuentra es distinta en cada compuesto, esto habla de la acidez del protón, así como de su movilidad. Se observa un comportamiento análogo al de los compuestos de Zn,

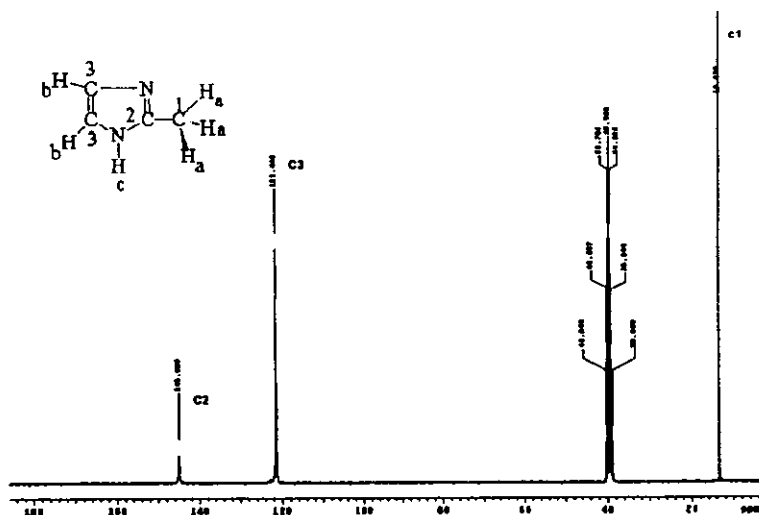


Figura 4.19.- espectro de RMN de ¹³C en DMSO-d₆ del [Cd(2miz)₃(NO₃)₂]

En los espectros de ¹³C de los compuestos se observa el desplazamiento a campo alto de la señal en 13.70 ppm y que corresponde al CH₃ del ligante, ya que éste es el más afectado por la coordinación del ligante al metal. La señal del ligante en 121.18 ppm, asignada a los carbonos vinílicos en los espectros de los compuestos se desplaza a campo alto para [Cd(2miz)(NO₃)₂(H₂O)₂] y [Cd(2miz)Cl₂(H₂O)₂], para los compuestos [Cd(2miz)₂Cl₂H₂O], [Cd(2miz)₃Cl₂], [Cd(2miz)₂(NO₃)₂H₂O] y [Cd(2miz)₃(NO₃)₂] se desplaza a campo bajo. La señal que se encuentra en el espectro del ligante en 144.57 ppm, debida al carbono unido al grupo metilo se desplaza a campo bajo en los compuestos de coordinación.

Al realizar la medición de la conductividad eléctrica se observa que todos los compuestos son no electrolitos, lo cual confirma las fórmulas mínimas propuestas, en las cuales el contraión se encuentra coordinado al metal.

4.3. Estudio en Disolución.

La realización del estudio en disolución es de suma importancia, ya que se requiere conocer la naturaleza química de los compuestos en disolución acuosa y en DMSO; así como el número de especies presentes.

Parte de los compuestos utilizados para el estudio en disolución fueron sintetizados y caracterizados por Mariana Ruiz en su trabajo de tesis de licenciatura.

Se empleó espectroscopía electrónica de absorción en el u.v.-visible para conocer la geometría de los compuestos de coordinación.

4.3.1. Compuestos de coordinación de cobalto(II).

Los números de coordinación más comunes para este ion son 6 y 4. Las geometrías de coordinación que se presentan para un número de coordinación de 6 son la octaédrica y pseudo-octaédricas, en el espectro de absorción en el uv-visible de compuestos de Co(II) octaédricos y pseudo-octaédricas se observan tres transiciones electrónicas permitidas por spin, $\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$, $\nu_2 = {}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$ y $\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$, par el caso de compuestos de alto espín.

La geometría de coordinación más común que se presenta para número de coordinación 4 es la tetraédrica y se presentan también tres transiciones permitidas por spin $\nu_1 = {}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, $\nu_2 = {}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, $\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$.

A partir de los resultados experimentales mostrados en la tabla 4.17, y debido a la posición de la banda en estado sólido y en disolución, se obtiene que los compuestos en disolución son de geometría octaédrica de campo débil.

Tabla 4.17- Posición de la banda de transición v_3 para los compuestos de Co(II) con 2miz.

Compuesto	geometría sólido/disolución	Reflectancia difusa (nm)	Disolución acuosa ^{a,b} (nm)
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₂]	Tetraédrica/Octaédrica	744	509
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₂]	Octaédrica/Octaédrica	570	511
[Co(OAc) ₂ (2miz) ₄]	Octaédrica/Octaédrica	546	528
*[CoCl ₂ (2miz) ₂]	Tetraédrica/Octaédrica	616	509
*[CoCl(2miz) ₃]Cl	Tetraédrica/Octaédrica	597	511
*[Co(2miz) ₄]Cl ₂ H ₂ O	Tetraédrica/Octaédrica	613	527
*[Co(NO ₃) ₂ H ₂ O(2miz)]	Tetraédrica/Octaédrica	503	511
*[Co(NO ₃) ₂ (2miz) ₂]H ₂ O	Tetraédrica/Octaédrica	562	513
*[Co(NO ₃) ₂ (2miz) ₄]H ₂ O	Octaédrica/Octaédrica	523	518

a.-concentraciones 2×10^{-3} M.

b.-disolución en sustancia amortiguadora de HEPES 20mM, pH=7

* Compuestos caracterizados por Mariana Ruíz.

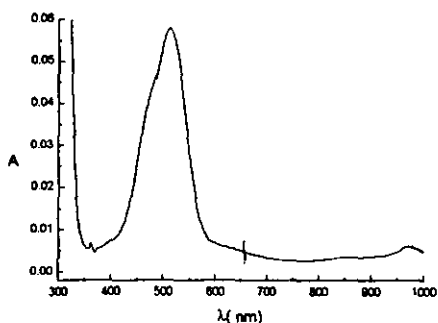


Figura 4.20.- Espectro electrónico de absorción del [Co(OAc)₂(2miz)₂] 1×10^{-3} en HEPES 20mM a T= 18 °C

4.3.2. Compuestos de coordinación de Niquel (II).

Los compuestos de coordinación de Ni(II) con geometría octaédrica tienen un espectro electrónico en el que se observan tres transiciones electrónicas permitidas por espín $v_1 = {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, $v_2 = {}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, $v_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Los compuestos de Ni(II) con geometría cuadrada, muestran una sola banda d-d la cual corresponde a ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3E_g$, y otra banda la cual es debida a una transferencia de carga.

En la tabla 4.18 se muestran los datos de espectroscopía electrónica para los compuestos de Ni(II), tanto en estado sólido como en disolución. En base al número de bandas y a su posición se obtiene que en sólido y en disolución los compuestos tiene una geometría octaédrica.

Tabla 4.18.- Posición de las bandas de transición para los compuestos de Ni(II) con 2miz.

<i>Compuesto</i>	<i>geometría sólido y en disolución</i>	<i>Reflectancia difusa (nm)</i>	<i>Disolución acuosa^{a,b}(nm)</i>
[NiCl ₂ (H ₂ O) ₂ (2miz) ₂]	Octaédrica	v ₃ =404 v ₂ =676 v ₁ = 1053	v ₃ =412 v ₂ =597 v ₁ =1106
[NiCl ₂ H ₂ O(2miz) ₃]	Octaédrica	v ₃ =395 v ₂ =680 v ₁ =1098	v ₃ =346 v ₂ =593 v ₁ =1115
[NiCl ₂ (2miz) ₄]	Octaédrica	v ₃ =411 v ₂ =690 v ₁ = 1007	v ₃ =355 v ₂ =595 v ₁ =1110
[Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃ (2miz)]	Octaédrica	v ₃ =393 v ₂ =678 v ₁ =1149	v ₃ =392 v ₂ =696 v ₁ =966
[Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ (2miz) ₂]	Octaédrica	v ₃ =385 v ₂ =646 v ₁ =1118	v ₃ =392 v ₂ =698 v ₁ =970
[Ni(NO ₃) ₂ (2miz) ₄]	Octaédrica	v ₃ =378 v ₂ =618 v ₁ =1062	v ₃ =392 v ₂ =687 v ₁ =978
[Ni(OAc) ₂ (H ₂ O) ₃ (2miz)]	Octaédrica	v ₃ =376 v ₂ =616 v ₁ =1022	v ₃ =385 v ₂ =641 v ₁ =1069
[Ni(OAc) ₂ H ₂ O(2miz) ₃]	Octaédrica	v ₃ =378 v ₂ =623 v ₁ =1080	v ₃ =385 v ₂ =641 v ₁ =1067
[Ni(2miz) ₆](OAc) ₂	Octaédrica	v ₃ =375 v ₂ =676 v ₁ =1167	v ₃ =385 v ₂ =641 v ₁ =1064

a.-concentraciones 2x10⁻³ M

b.-disolucion en sustancia amortiguadora de HEPES 20mM, pH=7

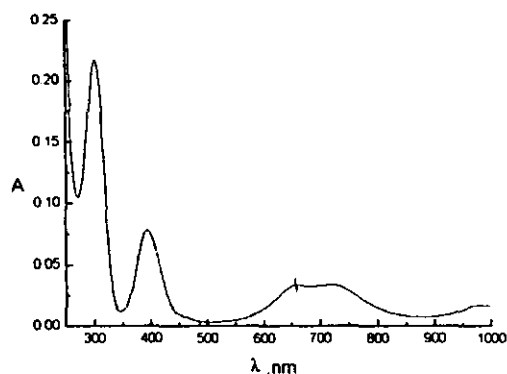


Figura 4.21.- Espectro electrónico de absorción del $[\text{Ni}(\text{OAc})_2\text{H}_2\text{O}(\text{2miz})_3] 1 \times 10^{-3}$ en HEPES 20mM, a $T = 18^\circ\text{C}$

4.3.3. Compuestos de coordinación de cobre(II).

Los compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$, generalmente presentan geometrías distorsionadas por la ocupación de orbitales sigma de antienlace lo cual da lugar a que se presente el efecto Jahn-Teller, para un número de coordinación de 4, 5 y 6. Cuando se tiene número de coordinación 4 generalmente se obtiene una geometría tetraédrica y tetraédrica distorsionada, para dicha geometría se tiene una transición electrónica $\nu_1 = {}^2\text{E} \leftarrow {}^2\text{T}$. También pueden presentar una geometría cuadrada, para este caso se tiene una sola transición la cual corresponde a ${}^2\text{Eg} \leftarrow {}^2\text{A}_{2g}$, y es a una banda ancha de estructura múltiple. Para números de coordinación de 5 presentan geometría de bipirámide trigonal, que en el espectro electrónico presenta tres bandas debidas a las transiciones ${}^2\text{E}' \leftarrow {}^2\text{A}'$, ${}^2\text{E}' \leftarrow {}^2\text{A}'_2$, ${}^2\text{E}' \leftarrow {}^2\text{A}'_1$. Para números de coordinación de 6 se tiene una estructura octaédrica u octaédrica distorsionada la cual al igual presenta una sola banda de absorción debida a la transición $\nu_1 = {}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$.

En la tabla 4.19 se muestran los datos de espectroscopía electrónica para los compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$, tanto en estado sólido como en disolución. En base al número de bandas y a su posición se determinó la geometría de los compuestos.

Tabla 4.19.- Posición de la banda de transición para los compuestos de Cu(II) con 2miz.

Compuesto	geometría sólido/disolución	Reflectancia difusa(nm)	Disolución acuosa ^{a,b} (nm)
*[CuCl(2miz) ₃]Cl	Tetraédrica/Octaédrica	832	512
*[Cu(NO ₃) ₂ (2miz) ₄]H ₂ O	Octaédrica/Octaédrica	666	509
*[CuCl ₂ (2miz) ₂]	Tetraédrica/Octaédrica	820	750
*[Cu(NO ₃) ₂ (2miz) ₂]	Tetraédrica/Octaédrica	713	510
*[CuCl ₂ (2miz) ₄]·H ₂ O	Octaédrica/Octaédrica	650	511

a.-concentraciones 2×10^{-3} M.

b.-disolución en sustancia amortiguadora de HEPES 20 mM, pH=7

* Compuestos caracterizados por Mariana Ruiz

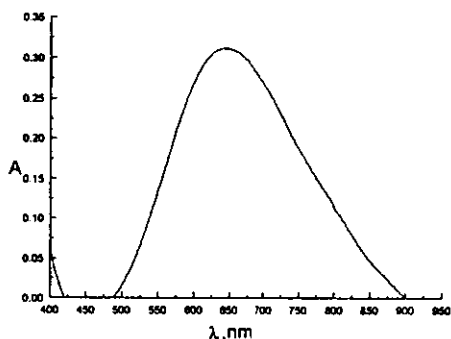


Figura 4.22.- Espectro electrónico de absorción del [CuCl₂(2miz)₂] 1×10^{-3} en HEPES 20mM, a T= 18 °C

4.4.- Estudio de equilibrios de especies en disolución

Se determinaron el número de especies presentes en disolución y su relación estequiométrica mediante dos métodos espectroscópicos diferentes.

Método de fracciones molares.

En este método se preparan soluciones en que se mantiene constante la concentración del metal y varía la concentración del ligante. Los datos obtenidos en los experimentos se utilizaron para construir la gráfica de fracción mol vs diferencia de absorbancia (diferencia de absorbancia = absorbancia del

compuesto menos la absorbancia de la sal metálica). Los datos de absorción se registran a la longitud de onda máxima.

Método de "Job".

Para este método se preparan diversas soluciones que contienen cantidades variables de ligante y de sal, conservando constante el número total de moles. Los datos obtenidos en los experimentos se utilizaron para construir la gráfica de fracción mol *vs* diferencia de absorbancia. Los datos de absorción se registran a la longitud de onda de máxima absorción.

4.4.1.- Equilibrios en disolución de compuestos con Co(II).

Por medio de las técnicas antes indicadas se realizó el estudio de las especies en disolución; en la figura 4.23 se muestra el espectro de absorción para las diversas especies en disolución, utilizando el método de fracciones molares. En los espectros se puede observar el desplazamiento del máximo de absorción al adicionar mayor cantidad de ligante. En el espectro final se observan dos bandas lo cual ya nos indicaba la presencia de más de una especie.

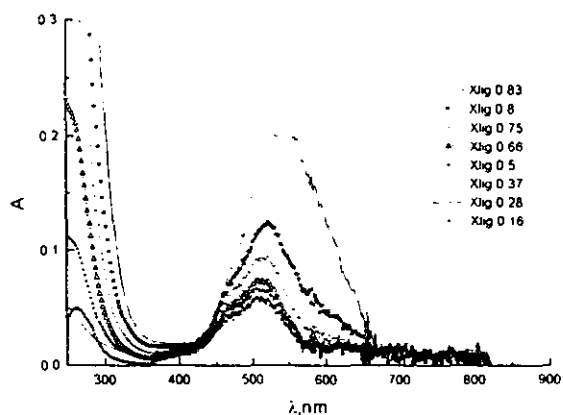


Figura 4.23.- Espectro de de formación de especies en disolución para el método de fracciones molares, $[CoCl_2 \cdot 6H_2O] 2 \times 10^{-2} M$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20\text{ }^\circ C$, en HEPES 20 mM.

Con los espectros obtenidos anteriormente se construyó la gráfica de fracción molar del 2miz *vs* diferencia de absorbancia (diferencia de absorbancia = absorbancia del compuesto menos la absorbancia de la sal metálica). Las gráficas se presentan a continuación.

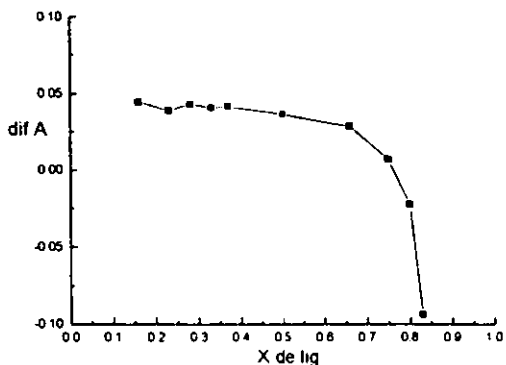


Figura 4.24.- Método de fracciones molares para el $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20^\circ \text{C}$, en HEPES 20 mM..

En la gráfica 4.24 se observan dos cambios de pendiente lo cual nos indica que existen dos especies en disolución que absorben a la longitud de onda seleccionada (470nm).

En la gráfica se observan que los cambios de pendiente se encuentran uno en la fracción 0.53, lo que corresponde a una relación 1:1 del ligante metal, el otro cambio de pendiente se encuentra en 0.69, lo que corresponde a una relación 2:1 del ligante con respecto al metal.

De la misma forma que en el método de fracciones molares se obtuvieron los diferentes espectros de formación de especies en disolución, y se realizó la gráfica de fracción mol del ligante *vs* diferencia de absorbancia (absorbancia del compuesto menos la absorbancia de la sal metálica). La gráfica se presenta a continuación.

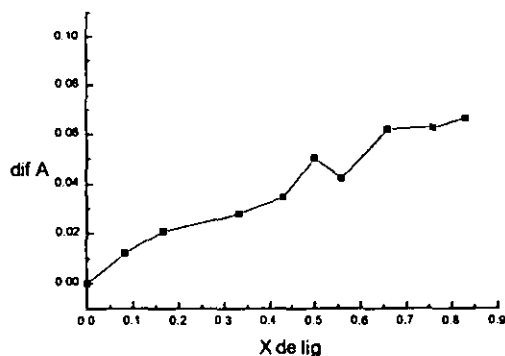


Figura 4.25.- Método de Job, para $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20^\circ \text{C}$, en HEPES 20 mM.

En las gráficas 4.25 se observan dos máximos, lo cual indica la existencia de dos especies en disolución. Se observa que el primer máximo se encuentra en una fracción mol de 0.53 lo cual corresponde a una relación 1:1 ligante metal, el otro máximo se encuentra en 0.70, lo cual corresponde a una relación 2:1 ligante metal. Por lo que podemos decir que en disolución se forman dos compuestos metal ligante en las relaciones estequiométricas ya mencionadas y del tipo $[\text{M}(2\text{miz})\text{S}_5]^{2+}$ y $[\text{M}(2\text{miz})_2\text{S}_4]^{2+}$.

4.4.2. Equilibrios en disolución de compuestos con Ni(II).

Al igual que en el caso anterior se tomó el espectro de formación de especies en disolución con el ion Ni(II). Los espectros se observan a continuación.

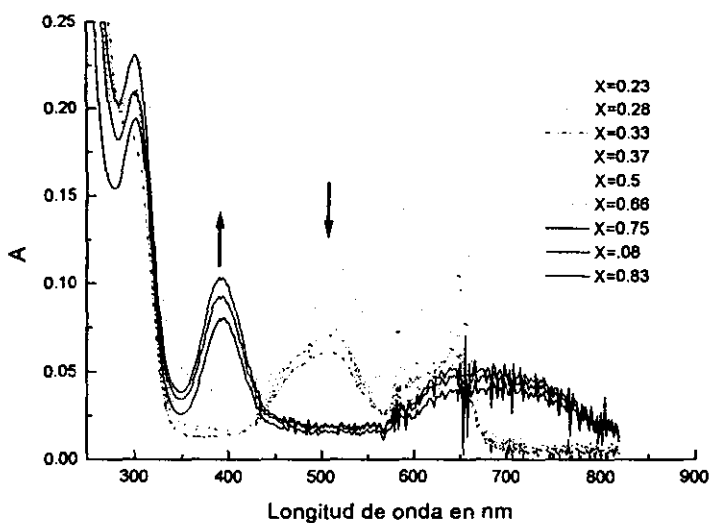


Figura 4.26.- Espectro de de formación de especies en disolución para el método de fracciones molares, para $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, en HEPES 20 mM.

En la figura 4.26 se observa que al aumentar la concentración del ligante el máximo de absorción se desplaza a mayor energía, lo que indica que hay más de una especie en algunas soluciones.

Con los espectros obtenidos anteriormente se construyó la gráfica de fracción molar del 2miz *vs* diferencia de absorbancia (absorbancia del compuesto menos la absorbancia de la sal metálica), a la longitud de onda de 400nm, la gráfica se presenta a continuación

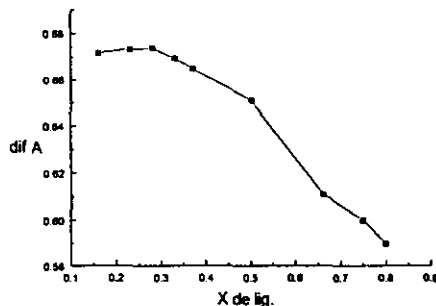


Figura 4.27.- Espectros de absorción. método de fracciones molares, para $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20^\circ \text{C}$, en HEPES 20mM.

En la gráfica 4.27 se observan dos cambios de pendiente lo cual nos indica que existen dos especies en disolución que absorben a la longitud de onda seleccionada (400nm).

Los cambios de pendiente se encuentran en la fracción 0.51, lo que corresponde a una relación 1:1 del ligante metal y el otro en 0.63, lo que corresponde a una relación 2:1 del ligante con respecto al metal.

Para confirmar los datos obtenidos se realizó el método de "Job" para corroborar la existencia de las dos especies en disolución. De la misma forma que en el método de fracciones molares se obtuvieron los diferentes espectros de formación de especies en disolución, y se hizo la gráfica de fracción mol del ligante vs diferencia de absorbancia el espectro se muestra a continuación.

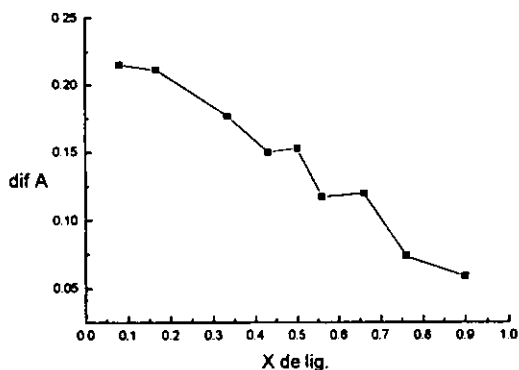


Figura 4.28.- Espectros de absorción método de Job, para $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20^\circ\text{C}$, en HEPES 20 mM.

En la figura 4.28 se observan dos máximos, lo cual confirma la existencia de dos especies en disolución. El primer máximo en la figura 4.25 se encuentra en una fracción de 0.47 lo cual corresponde a una relación 1:1 ligante metal, el otro en 0.65, lo cual corresponde a una relación 2:1 ligante metal. Por lo que podemos decir que en disolución, al igual que en el caso del Co, se forman dos compuestos metal ligante en las relaciones estequiométricas ya mencionadas y del tipo $[\text{M}(2\text{miz})\text{S}_5]^{2+}$ y $[\text{M}(2\text{miz})_2\text{S}_4]^{2+}$.

4.4.3 Equilibrios en disolución de compuestos con Cu(II).

En la figura 4.29. se muestra el espectro de formación de especies en disolución para el método de fracciones molares. Se puede observar que el espectro cambia con la concentración del ligante, lo cual indica un cambio en las especies que se encuentran en disolución.

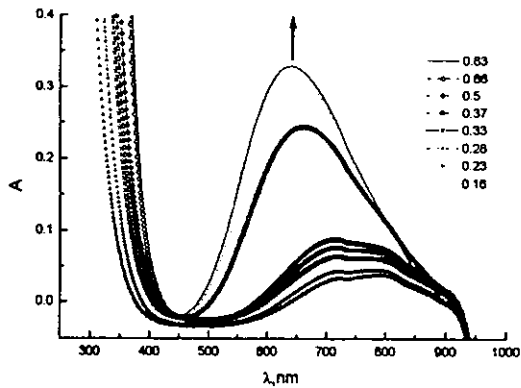


Figura 4.29.- Espectro de de formación de especies en disolución para el método de fracciones molares, para $[\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, en HEPES 20 mM.

Con los espectros obtenidos anteriormente se construyó la gráfica de fracción molar del 2miz vs diferencia de absorbancia (absorbancia del compuesto menos la absorbancia de la sal metálica). La gráfica se presentan a continuación.

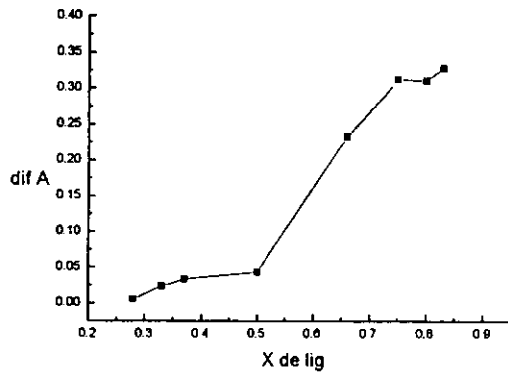


Figura 4.30.- Método de fracciones molares, para $[\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, en HEPES 20 mM.

En la figura 4.30 se observan dos cambios de pendiente lo cual nos indica que existen dos especies en disolución. Estos se encuentran en la fracción 0.50, lo

que corresponde a una relación 1:1 del ligante metal y el otro en 0.73, lo que corresponde a una relación 2:1 del ligante con respecto al metal.

Se realizó el método de "Job" para confirmar la existencia de las dos especies en disolución. De la misma forma que en el método de fracciones molares se obtuvieron los diferentes espectros de formación de especies en disolución, y se realizó la gráfica de fracción mol del ligante vs diferencia de absorbancia, el espectro se muestra a continuación.

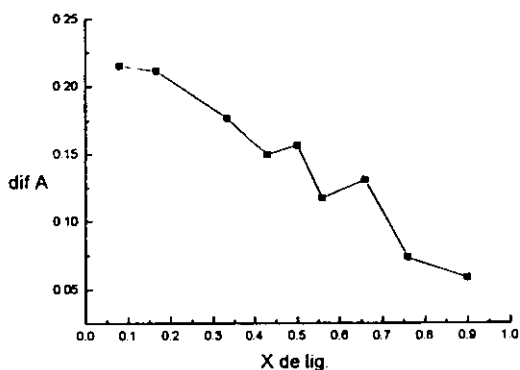


figura 4.31.- Método de fracciones molares y método de Job, para $[\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20^\circ\text{C}$, en HEPES 20 mM.

En las gráfica anterior se observan dos máximos, lo cual confirma la existencia de dos especies en disolución.

En la figura 4.31 se observa que el primer máximo se encuentra para una fracción mol de 0.48, lo cual corresponde a una relación 1:1 ligante metal y el otro máximo en 0.67, lo cual corresponde a una relación 2:1 ligante metal. Por lo que podemos decir que en disolución, al igual que en el caso del Co y Ni, se forman dos compuestos metal ligante en las relaciones estequiométricas ya mencionadas y del tipo $[\text{M}(\text{2miz})\text{S}_5]^{2+}$ y $[\text{M}(\text{2miz})_2\text{S}_4]^{2+}$.

4.5. Estudio Cinético

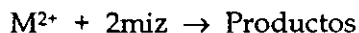
Se realizaron estudios cinéticos de formación de compuestos de coordinación en DMSO, debido a que las reacciones de sustitución de ligantes son más lentas en este disolvente, lo que permite realizar las mediciones utilizando un aditamento de mezclado rápido, adaptado a un espectrofotómetro.

Los estudios cinéticos se realizaron en condiciones de pseudo primer orden, con las relaciones sal metálica:ligante de 1:10, 1:12, 1:14, 1:16, 1:18, 1:20 y se trabajó en cuatro diferentes temperaturas ($T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las longitudes de onda empleadas para los cálculos de las constantes fueron aquéllas en las que se observó un mayor cambio en la absorbancia. Se emplearon las sales de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

No se realizaron estudios cinéticos con el compuesto Cu^{2+} debido a que son muy lábiles y sus reacciones requieren de métodos de relajación para ser medidas.

4.5.1. Estudio de la formación de compuestos de coordinación entre Co(II) y Ni(II) con el ligante 2-metilimidazol.

Se estudió la cinética de la siguiente reacción:



donde M^{2+} es el ion Co^{2+} y Ni^{2+}

La medición de las velocidades de las reacciones químicas se realizan tomando en cuenta los factores que dependen de la constante de velocidad de reacción, como es la concentración de los reactivos, la temperatura y la presión hidrostática; la obtención de las constantes de velocidad de reacción ayuda a elucidar el mecanismo.

En la figura 4.32 se muestra el espectro obtenido al hacer reaccionar de Co(II) con 2miz en DMSO, que se utilizó para establecer las longitudes de onda a las cuales se trabajó.

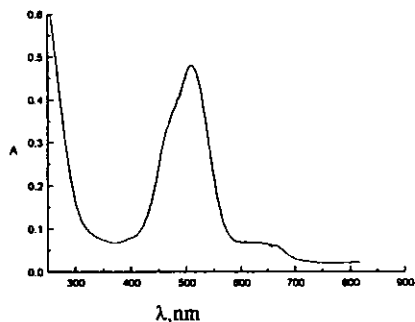


Figura 4.32.- Espectro de uv-visible del compuesto $[\text{Co}(\text{2miz})_2(\text{DMSO})_2] 2 \times 10^{-2} \text{ M}$, en DMSO a $T=20^\circ\text{C}$.

El estudio cinético se realizó variando la concentración de 2miz, en la figura 4.33 se muestran los espectros de los productos de reacción para las diferentes concentraciones de 2miz.

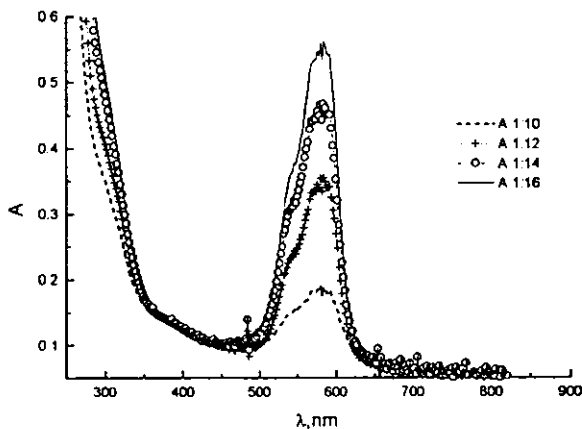


Figura 4.33.- Espectro de uv-visible de los productos de reacción de $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20^\circ\text{C}$, en DMSO.

Las reacciones de formación de compuestos de coordinación con el ion metálico de Co(II) en DMSO son muy rápidas, por lo que no se pueden seguir por técnicas convencionales, las reacciones llegan a terminación aproximadamente en seis segundos, por lo que se realizan mediante un equipo de mezclado rápido utilizando como detector un espectrofotómetro u.v.-visible. La figura 4.34 muestra la traza para la reacción de formación de compuestos de coordinación con el ion Co(II).

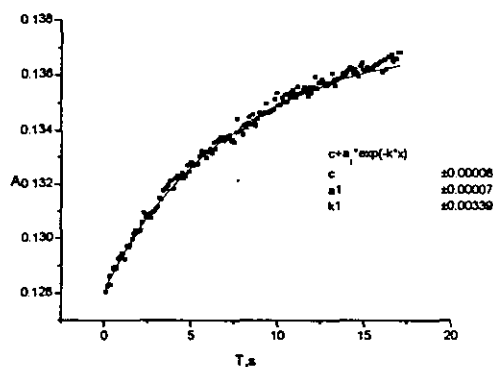


Figura 4.34.- Trazo para la reacción de $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz, en DMSO a 20°C .

Los datos experimentales se ajustan a una ecuación exponencial, dado que se trabajó en condiciones de pseudo primer orden, ésto indica que la reacción es de primer orden con respecto al metal.

De la misma manera que en el caso de cobalto para el cálculo de las constantes de velocidad, para el níquel se seleccionaron las longitudes de onda a las cuales los cambios de absorbancia eran máximos. El espectro del compuesto de Ni^{2+} con el ligante 2miz en DMSO se muestra a continuación.

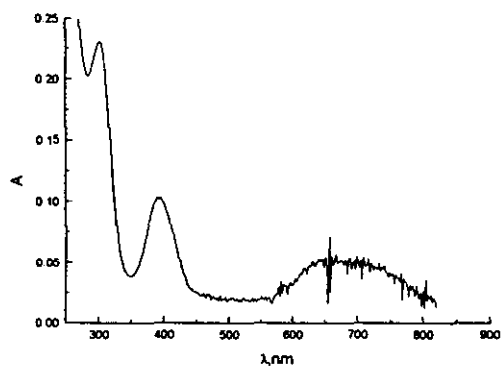


Figura 4.35.- Espectro de uv-visible del compuesto $[\text{Ni}(\text{2miz})_2(\text{DMSO})_2] 2 \times 10^{-2} \text{ M}$, en DMSO a $T=20^\circ\text{C}$

Para realizar el estudio cinético se varió la concentración del ligante 2miz, la figura siguiente muestra los espectros de formación de los productos de reacción a las diferentes concentraciones de 2miz.

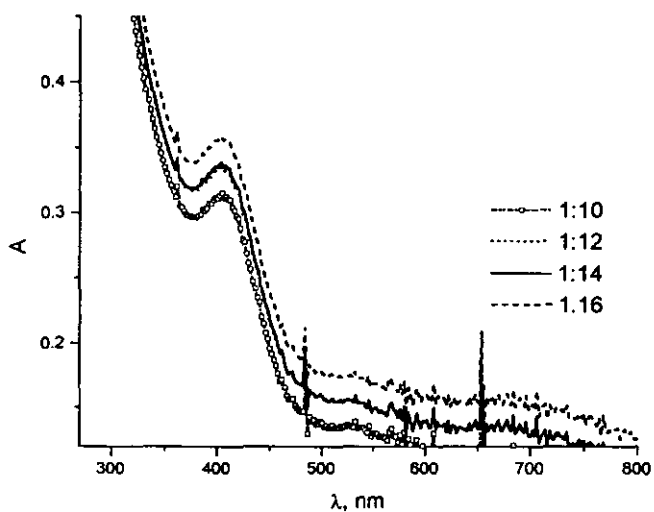


Figura 4.36.- Espectro de uv-visible de los productos de racción de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1×10^{-2} M con 2miz en diferentes relaciones molares a $T=20$ °C. en DMSO.

Los coeficientes de extinción molar de los compuestos de Ni son muy pequeños por lo que se observa que el cambio en la absorbancia en la reacción es pequeña, en la figura 4.37 se muestra la traza para la reacción de formación de compuestos con el ion $\text{Ni}(\text{II})$.

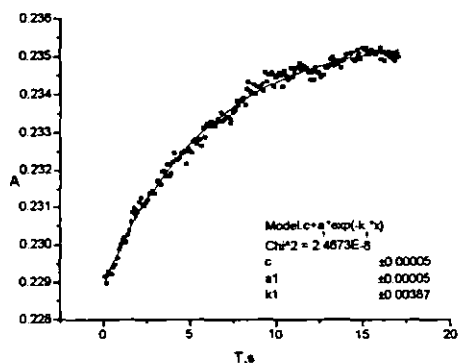


Figura 4.37.- Traza para la reacción de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1×10^{-2} M con 2miz, en DMSO a $T=20$ °C.

Los datos cinéticos obtenidos al estudiar tanto la reacción entre Co^{2+} y 2miz como la del Ni^{2+} con el 2miz tienen una dependencia de primer orden con respecto a la sal metálica. Se observa un solo paso de reacción; adicionalmente, el espectro de absorción en diferentes relaciones estequiométricas M^{2+} :ligante es el mismo, únicamente se observa aumento de absorbancia con la concentración del ligante. Esto parece indicar que únicamente estamos observando la formación de una especie, consideramos que corresponde a $[\text{M}(\text{2miz})_2\text{S}_4]^{2+}$ en virtud de que en un gran exceso del ligante se favorece este compuesto. Dadas las condiciones experimentales empleadas, suponemos que el primer paso de reacción es muy rápido y no se observa con el equipo utilizado.

Se obtuvieron constantes de velocidad de reacción para diferentes concentraciones de 2miz. La gráfica de estos valores en función de la concentración del ligante tiene forma de cinética limitante, como se muestra en la figura 4.38. Se puede trazar una línea de pendiente positiva para las reacciones que se llevaron a cabo en relaciones molares 1:10, 1:12, 1:14 y 1:16

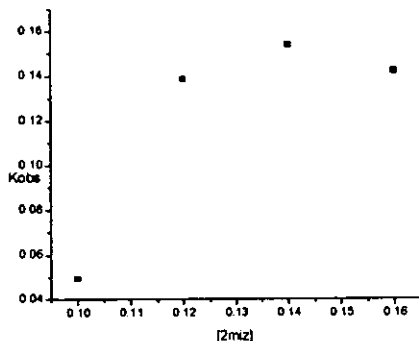


Figura 4.38.- Dependencia de la constante de velocidad de la reacción de $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz, en DMSO a 20 °C.

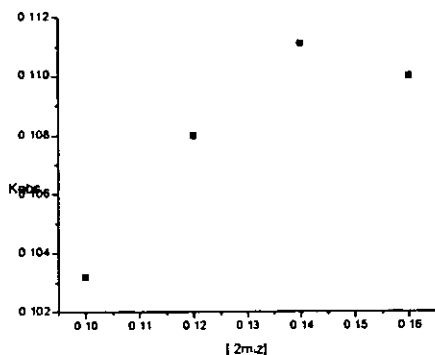


Figura 4.39.- Dependencia de la constante de velocidad de la reacción de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz, en DMSO a 20 °C.

Adicionalmente, se hicieron las mediciones a diferentes temperaturas: 18, 20, 25 y 30 °C, observándose el mismo comportamiento para todas las temperaturas, como se muestra en la tabla 4.19 y 4.20.

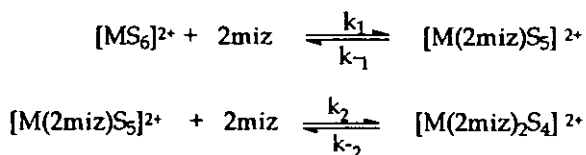
Tabla 4.20 datos de la kobs para $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ con 2miz.

$[2miz], M$	k_{obs} ($T= 18\text{ }^{\circ}C$)	k_{obs} ($T= 20\text{ }^{\circ}C$)	k_{obs} ($T= 25\text{ }^{\circ}C$)	k_{obs} ($T= 30\text{ }^{\circ}C$)
0.1	0.081	0.093	0.99	0.078
0.12	0.144	0.098	0.131	0.091
0.14	0.161	0.0103	0.156	0.098
0.16	0.156	0.102	0.174	0.097

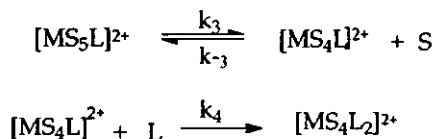
Tabla 4.21 datos de la k_{obs} para $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] 1 \times 10^{-2} M$ con 2miz.

Fración molar	k_{obs} ($T= 18\text{ }^{\circ}C$)	k_{obs} ($T= 20\text{ }^{\circ}C$)	k_{obs} ($T= 25\text{ }^{\circ}C$)	k_{obs} ($T= 30\text{ }^{\circ}C$)
0.1	0.049	0.078	0.099	0.101
0.12	0.138	0.091	0.119	0.127
0.14	0.153	0.098	0.140	0.146
0.16	0.142	0.097	0.133	0.132

La reacción se lleva a cabo mediante dos reacciones consecutivas y reversibles. Como ya se observó en el estudio en disolución existen dos compuestos en equilibrio $[M(2miz)_5S_5]^{2+}$ y $[M(2miz)_2S_4]^{2+}$, por lo que la reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:



La primera reacción es muy rápida por lo que los resultados obtenidos corresponden a la segunda reacción la cual sigue el siguiente mecanismo:



donde $L = 2miz$, $M = Co^{2+}$ ó Ni^{2+} y $S =$ solvente

Esquema 4.1. Mecanismo de reacción.

La ley de velocidad para el esquema 4.1 es:

$$v = \frac{k_3 k_4 [L][MS_5L]^2}{k'_{-3} + k_4}$$

donde k'_3 es $k'_3 = k_{-3}[S]$

Si

$$k'_{-3} \gg k_4[L]$$

Entonces la ecuación se reduce a

$$v = k_4 k [MS_5L][L]$$

Si se toma el otro caso extremo se tiene

$$k'_{-3} \leq k_4[L]$$

Entonces la ecuación se reduce a

$$v = k_4 [MS_5L]$$

De los dos casos límite se observa que la reacción es de segundo orden con respecto al ligante, sin embargo la ecuación completa describe cinética limitante.

5.- Conclusiones.

- De la síntesis de compuestos de coordinación se obtienen compuestos de Ni(II) octaédricos, compuestos de Zn(II) tetraédricos y compuestos de Cd pentacoordinados con geometría de bipiramide trigonal.
- Se obtuvieron compuestos de coordinación de Co(II), Ni(II) y Cu(II) del tipo $[M(2miz)X_2(H_2O)]$, $[M(2miz)_2X_2]$, $[M(2miz)_3X]X$, $[M(2miz)_4]X_2$, $[M(2miz)X_2(H_2O)_3]$, $[M(2miz)_2X_2(H_2O)_2]$, $[M(2miz)_4X_2]$, $[M(2miz)_3X_2(H_2O)]$, donde $X = Cl, NO_3^-$ y AcO^- , las cuales en disolución acuosa y en DMSO, estabilizan geometrías octaédricas
- Los compuestos del tipo $[M(2miz)X_2(H_2O)]$ producen una sola especie octaédrica en disolución acuosa .
- Al disolver en agua compuestos de formulas $[M(2miz)_nX_mS_p]^{2+}$ donde $n = 2, 3$ y 4 , $X = 2$, $p = 1$ y 2 , $M^{2+} = Co, Ni$ y Cu , $X = Cl, NO_3^-$ y OAc^- y $S =$ disolvente., se obtiene una mezcla del tipo $[M(2miz)S_5]^{2+}$ y $[M(2miz)S_6]^{2+}$,
- La formación de los compuestos de coordinación se lleva a cabo mediante reacciones consecutivas y reversibles. La reacción es de segundo orden la ecuación que describe el proceso corresponde a cinética limitante.

6. Sección Experimental

6.1 Método general de síntesis

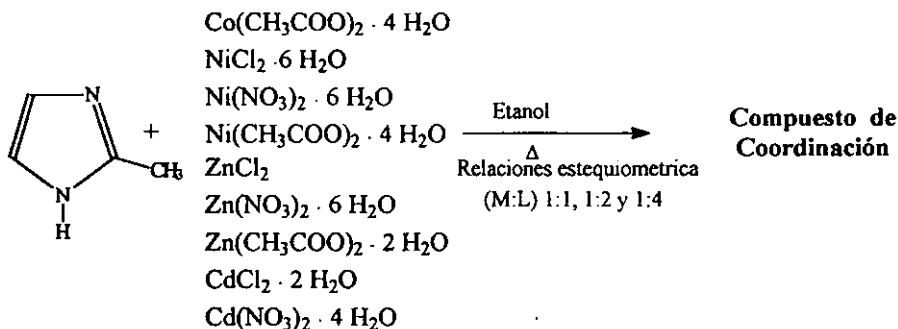


Figura 6.1.1. Método de Síntesis de los compuestos de coordinación.

El método general de síntesis se describe a continuación: Se pesó la cantidad calculada de 2-metilimidazol y de la sal de acuerdo con la relación estequiométrica empleada; se disolvieron el ligante y la sal por separado en 10 mL de etanol, una vez disueltos se mezclaron las disoluciones calentando durante 5 minutos. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente, en algunos casos el producto precipitó inmediatamente al realizar la mezcla, en otros casos, se obtuvieron los compuestos por medio de la evaporación lenta del disolvente

Las reacciones se realizaron agregando 0.5 mmol de ligante y de la sal pesando la cantidad indicada de sal y de ligante.

Ligante C₄H₆N₂, P.M. 82.11 g/mol
1 mol --- 82.11
0.5mmol --- 0.0410 g(cantidad a pesar de ligante)

Sal CuCl₂·2H₂O, P.M. 170.48
1 mol --- 170.48
0.5 mmol --- 0.0852 g (cantidad a pesar de sal)

6.2 Estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación en disolución acuosa

Para el estudio en disolución acuosa, se prepara la solución amortiguadora a un pH y fuerza iónica regulados. La sustancia amortiguadora utilizada es HEPES con una concentración de 20mM a un pH de 7, y se utiliza NaCl para fijar la fuerza iónica $I= 0.06M$.

Se prepararon disoluciones $1 \times 10^{-3}M$ de los compuestos obtenidos usando como disolvente la solución amortiguadora y se obtuvieron los respectivos espectros electrónicos de absorción.

6.3 Estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación en DMSO

Éste se realizó preparando disoluciones de los compuestos de coordinación en DMSO, la concentración de los compuestos fue de $1 \times 10^{-3} M$.

6.4 Estudio de equilibrios de especies en disolución

Para caracterizar los compuestos en disolución se utilizaron dos métodos espectroscópicos; uno fue el método de Job y el otro relaciones molares, ésto con el fin de determinar cuántas especies se tenían en disolución.

Método de Job

Se prepararon diversas disoluciones de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, en H_2O con el amortiguador HEPES, las cuales contenían cantidades variables del ligante y de la sal, conservando constante el número total de moles. Se realizaron las mediciones de absorción, y se registraron las absorbancias en los máximos, los cuales se graficaron contra fracción mol. Se realizó la medición en la región de 190 a 1100 nm.

Tabla 6.4.1.- Método de Job.

Tubo	mL de sal $2 \times 10^{-2} M$.	mL de ligante $2Miz \ 2 \times 10^{-2} M$.	Fracción mol del 2Miz	Fracción mol del la sal
1	3	0	0	1
2	2.75	0.25	0.08	0.92
3	2.5	0.05	0.16	0.84

4	2	1	0.33	0.67
5	1.7	1.3	0.43	0.57
6	1.5	1.5	0.5	0.5
7	1.3	1.7	0.56	0.44
8	1	2	0.66	0.34
9	0.7	2.3	0.76	0.24
10	0.5	2.5	0.83	0.17
11	0.3	2.7	0.9	0.1
12	0.2	2.8	0.93	0.07
13	0.1	2.9	0.96	0.04

Método de las relaciones Molares

Se prepararon diversas disoluciones que contenían cantidades variables de ligante, conservando constante el número de moles de la sal, de la misma manera que para el método de Job se registraron los máximos y se graficaron contra fracción mol.

Los dos métodos se realizan para las sales metálicas de los metales Co(II), Cu(II) y Ni(II) utilizando una concentración de $2 \times 10^{-2} \text{M}$ en todos los casos, empleando como disolvente la solución de HEPES.

Tabla 6.4.1.- Método de relaciones molares (sal = cte).

Tubo	M de sal	M de ligante 2Miz	Fracción mol del 2Miz
1	2×10^{-3}	4×10^{-3}	0.16
2	2×10^{-3}	6×10^{-3}	0.23
3	2×10^{-3}	8×10^{-3}	0.28
4	2×10^{-3}	1×10^{-2}	0.33
5	2×10^{-3}	1.2×10^{-2}	0.37
6	2×10^{-3}	2×10^{-2}	0.5
7	2×10^{-3}	4×10^{-2}	0.66
8	2×10^{-3}	6×10^{-2}	0.75
9	2×10^{-3}	8×10^{-2}	0.8
10	2×10^{-3}	1×10^{-1}	0.83
11	2×10^{-3}	2×10^{-1}	0.90
12	2×10^{-3}	4×10^{-1}	0.93
13	2×10^{-3}	6×10^{-1}	0.96

6.5 Estudios cinéticos de formación de compuestos en DMSO

Los estudios cinéticos se realizaron en condiciones de pseudo primer orden, con un exceso de ligante.

Para el caso de la sal de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los estudios se realizaron con las siguientes condiciones:

La concentración de la sal fue de 1×10^{-2} M, y las diferentes concentraciones del ligante 1×10^{-1} , 1.2×10^{-1} , 1.4×10^{-1} , 1.6×10^{-1} , 1.8×10^{-1} , 2.0×10^{-1} , 2.2×10^{-1} M.

También se hicieron mediciones a diferentes temperatura. 20, 25 y 30 °C.

6.6 Reactivos

2-metilimidazol Aldrich, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, J. T. Baker, Hepes (Sigma).

Los disolventes utilizados fueron grado analítico:

Etanol (Aldrich)

DMSO (Aldrich)

La solución amortiguadora se preparó pesando la cantidad necesaria de HEPES (1.191 g que se llevó a 250 mL con agua) para tener la concentración de 2×10^{-2} M, utilizando NaCl (0.06M, 0.8766g) para fijar la fuerza iónica constante y fijandó el pH con NaOH 0.1N.

6.7 Instrumentación

En la caracterización de los compuestos de coordinación se usaron las técnicas de espectroscopia infrarroja, espectroscopia electrónica (reflectancia difusa), espectroscopia U.V-visible en disolución, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica, resonancia magnética nuclear y análisis elemental orgánico.

6.7.1 Espectroscopía I:R:

Los espectros de I.R. en la región de 4000 a 450 cm^{-1} se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 599-B utilizando pastilla de KBr.

6.7.2 Espectroscopía electrónica (Reflectancia difusa) y disolución.

Los espectros electrónicos se determinaron en el intervalo de 40000 a 400 cm^{-1} en un espectrofotómetro Cary 5E y Hewlett Packard Hp modelo 8452 de arreglo de diodos.

Para la técnica de reflectancia difusa, se colocaron las muestras finamente molidas entre dos cubre objetos sobre una placa de porcelana.

6.7.3 Susceptibilidad Magnética.

La medición de la susceptibilidad magnética se realizó en una balanza Johnson Matthey DG8 5HJ determinándose la susceptibilidad magnética por el método de Evans para muestras sólidas en polvo.

6.7.4 Conductividad eléctrica.

La conductividad de los compuestos se determinó en un puente de conductividad marca YSI modelo 31, utilizando como disolventes metanol, etanol y agua.

6.7.5 Análisis elemental Orgánico.

El análisis elemental orgánico de los compuestos de coordinación se realizó en un analizador EA 1108 Fisons.

6.7.6 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN ^{13}C y ^1H se obtuvieron en un espectrofotómetro Unity Inova de Varian de 300 MHz y 400 MHz.

6.7.7 Espectroscopía U.V. Visible.

Para obtener los espectros electrónicos en disolución se utilizó un equipo de U.V-visible de arreglo de diodos HP Hewlett Packard de arreglo de diodos modelo 8452A, ásimismo para los estudio cinéticos se utilizó este mismo equipo acoplado a un aparato de mezclado rápido marca HI-TECH SCIENTIFIC SFA-II

Rapid Kinetics Accessory., utilizando un baño termostático recirculador Neslab Endocal RTE-110, para mantener la temperatura constante (± 0.1 °C).

Todo el equipo antes mencionado pertenece al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM y a la U.S.A.I Facultad de Química. UNAM.

Referencias

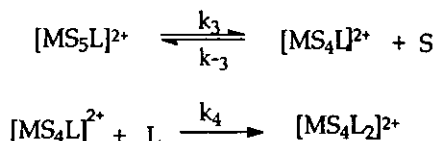
- 1) B. Radziszewski, et al *Ber*, **16**, 488, (1883).
- 2) A. R. Katritzky, J. M. Lagowsky. *J.Chem. Soc.*, 27-33, (1970)
- 3) L.Hunter y J. A. Marriott, *J.Chem. Soc.*, 777, (1941).
- 4) A.R. Katritzky y J.M. Lagowski, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **2**, 27,(1963).
- 5) M. R. Grimmet, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **12**, 104,(1970).
- 6) D.M.Goodgame, M. Goodgame, G. W.Rayner-Canham. *Inorg. Chim. Acta.*, 399-405, (1969).
- 7) A. Latif. Abhijleh, Clifton Woods, Y. Ahmed. *Inorg. Chim. Acta*, **190**, 11-17., (1991).
- 8) William D. Horrocks, Joseph N. Ishley and Robert R. Whittle.*Inorg.Chem.*, **21**, 3270-3274, (1982).
- 9) J.Reedijk, *Recl. Trav Chem. Pays-Bas*, **91**, 507-16, (1972).
- 10) M.R. Mahmound, A. Boraiei and E: M. Abd Alla. *Afinidad L,XX* 445, (1993).
- 11) J.Reedijk, et. al., *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 568-72,(1971).
- 12) Margaret J. Jorgeson,Clayton H. Heathcock, *J Am. Chem. Soc*, **87**, 5266 (1965)
- 13) D. Robert Farina James H. Swinehart., *J Am. Chem. Soc.*, **91**, 568, (1969).
- 14) G. W. Everett ,Jr, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **7**, 776, (1967).
- 15) Alan F. Godfrey J. K. Beattie, *Inorg. Chem.* , **22**, 3794-3798, (1983).
- 16 R. H. Holm K. Swaminathan, *Inorg. Chem.*, **2**, 181, (1962).
- 17) D. E. Scaife, K. P. Wood., *Inorg. Chem.*, **6**, 358, (1966).
- 18) W. Libús I. Uruska., *Inorg. Chem.*, **5**, 256, (1965).
- 19) M. Cusumano., *J. Chem. Soc. Dalton.*, 2137, (1976)
- 20) K. Kojima., *Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 603, (1987).

- 1a) G.A Goodman , Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica, ed. Médica Panamericana, --1986
- 22) G.G. Hammesy J.T. Steinfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4639,(1962)
- 23) J. D. Roberts, R. Stewarts y M. Caserio, Química orgánica de metano a macromoléculas, ed.Fondo Educativo Internacional, Barcelona 1974
- 24) R. T. Morrison, R. N. Boyd., Química Orgánica, Quinta Edición, ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Baecelona 1987.
- 25) M.L. Tobe, Inorganic Reaction Mechanisms, Camelot Press Ltd, ed. Southampton, 1972.
- 26) W. Kruse y D. Thusius, *Inorg Chem.*,**7**, 464, (1968).
- 27) H. Wend, *Inorg. Chem.*, **8**, 1527, (1969).
- 28) R. G. Wilkins, The study of Kinetics and Mechanism of Reaction of Transition Metal Complexes, ed. Allyn an Bacon, Inc, Boston,1974.
- 29) J. Burgess, Metal Ions in Solution, ed. John Wiley y Sons, New York 1978.
- 30) R. G. Pearson y D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.*, **9**, 1167, (1970).
- 31) L. H. Pignolet, D. Forster y W. Dew Horrocks, *J. Inorg. Chem.*, **7**, 828, (1968).
- 32) A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, ed Elsevier, Boston 1984.
- 33) D. Sutton. Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición. ed.Reverte, 1975.
- 34) G.C. Allen N. D. Hush, *Inorg. Chem.*, **6**, 4, (1967).
- 35) Paquette Leo A.,Quimica Heterociclica. ed Limusa, Barcelona 1990.
- 36) R.M. Acheson, Quimica Heterociclica, ed. Publicaciones cultural, México 1985.
- 37) V. Gutmann. Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. ed. Springer-Velgar, N. Y., 1968.

- 38) Edward F. Caldin and Richard C. Greenwood, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 773, (1981)
- 39) C. H. Langford, Hon Gee Tsiang, *Inorg. Chem*, **9**, 10, (1970).
- 40) D. Chattopadhyay, J. F. Coetzee, *Inorg. Chem.*, **12**, 1, (1973).
- 41) C. N. Elgy, C. F. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, **77**, 2529, (1981).
- 42) M. Geary Coordination Chemistry Reviews. ed. Elsevier,.N.Y. 1970.
- 43) K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds. 4-º edicion.ed Jhon Willey and Sons.N.Y. 1986
- 44) R. J. Angelici, Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry. ed. University Science Book, 1986.
- 45) John Burgess, Metal Ions in Solution, ed Ellis Horwood Limites, New York, 1978.
- 46) C. Tanford, M. Wagner, *J. Ame. Chem. Soc.*, 1952, **75**, 434.
- 47) N. Li, J. White, E. Doody, *J. Ame. Chem. Soc*, 1954, **76**, 6219.
- 48) T. Edsall, G. Felsenfeld, D. Goodman, F. Gurd. *J. Ame. Chem. Soc*. 1953, **76**, 3054.
- 49) Y. Nozaki, F. Chen, J. Edsali. *J. Ame. Chem. Soc.*, 1956, **79**, 2123.
- 50) Guadalupe Osorio Monreal. "Interacción de iones metálicos con el ligante 2-aminobencimidazol". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1998.
- 51) R. Carlson, T. Brown, *Inorg. Chem*, 1966, **5**, 269.

Anexo I

Ecuación de velocidad para el mecanismo de reacción, utilizando la aproximación del estado estacionario.



donde $L = 2Miz$ y $M = Co^{2+}$ ó Ni^{2+} $S =$ solvente

La ecuación de velocidad para el mecanismo anterior es la siguiente:

$$\frac{d[MS_4L_2]}{dt} = k_4[MS_4L][L] \text{-----1}$$

$$\frac{d[MS_4L]}{dt} = k_3[MS_5L] - k_{-3}[MS_4L][S] - k_4[MS_4L][L] \text{-----2}$$

Realizando la aproximación del estado estacionario y despejando $[MS_4L]$ de la ecuación 2 se tiene:

$$\frac{d[MS_4L]}{dt} = 0$$

$$[MS_4L] = \frac{k_3[MS_5L]}{k_{-3}[S] + k_4[L]} \text{-----3}$$

$$k_{-3}' = k_{-3}[S] \text{-----4}$$

sustituyendo la ecuación 3 en 1 queda:

$$\frac{d[MS_4L_2]}{dt} = \frac{k_4 k_3 [MS_5L][L]}{k_{-3}' + k_4[L]} \text{-----5}$$

Anexo II

Intervalos de Λ ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) para diferentes electrólitos de soluciones 10^{-3}M en varios disolventes⁴².

Disolvente	Tipo de electrólito			
	1:1	2:1	3:1	4:1
Agua	118-131	235-273	408-435	560
Nitrometano	75-95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenceno	20-30	50-60	70-80	90-100
Acetona	100-140	160-200	270 ^x	360 ^x
Acetonitrilo	120-160	220-300	340-420	500 ^x
Dimetil formamida	65-90	130-170	200-240	300 ^x
Metanol	80-115	160-220	290-350	450 ^x
Etanol	35-45	70-90	120 ^x	160 ^x

x: intervalo no determinado.

Anexo III

Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cd}(\text{2Miz})_3\text{Cl}_2]$.

Distancias de enlace (Å) para $[\text{Cd}(\text{2Miz})_3\text{Cl}_2]$.

Cd(1)-N(3)	2.2629(18)	Cd(1)-N(13)	2.2687(17)
Cd(1)-N(23)	2.3445(19)	Cd(1)-Cl(2)	2.4849(5)
Cd(1)-Cl(1)	2.6176(5)	N(1)-C(5)	1.368(3)
N(1)-C(2)	1.343(3)	C(2)-C(6)	1.483(3)
C(2)-N(3)	11.332(3)	C(4)-C(5)	1.353(4)
N(3)-C(4)	1.386(3)	N(11)-C(15)	1.368(3)
N(11)-C(12)	1.343(3)	C(12)-C(16)	1.485(3)
C(12)-N(13)	1.329(3)	C(14)-C(15)	1.345(3)
N(13)-C(14)	1.386(3)	N(21)-C(25)	1.370(3)
N(21)-C(22)	1.352(3)	C(22)-C(26)	1.485(3)
C(22)-N(23)	1.320(3)	C(24)-C(25)	1.349(4)
N(23)-C(24)	1.382(3)		

Ángulos de enlace(°) para $[\text{Cd}(\text{2Miz})_3\text{Cl}_2]$.

N(3)-Cd(1)-N(13)	130.21(7)	N(3)-Cd(1)-N(23)	86.15(7)
N(13)-Cd(1)-N(23)	88.35(7)	N(3)-Cd(1)-Cl(2)	119.55(5)
N(13)-Cd(1)-Cl(2)	110.23(5)	N(23)-Cd(1)-Cl(2)	95.76(5)
N(3)-Cd(1)-Cl(1)	88.99(5)	N(13)-Cd(1)-Cl(1)	86.59(5)
N(23)-Cd(1)-Cl(1)	168.20(5)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)	95.992(18)
C(2)-N(1)-C(5)	108.7(2)	N(3)-C(2)-N(1)	109.75(19)
N(3)-C(2)-C(6)	126.8(2)	N(1)-C(2)-C(6)	123.5(2)
C(2)-N(3)-C(4)	106.26(19)	C(2)-N(3)-Cd(1)	126.71(14)
C(4)-N(3)-Cd(1)	122.99(15)	C(5)-C(4)-N(3)	109.2(2)
C(4)-C(5)-N(1)	106.1(2)	N(13)-C(12)-N(11)	109.86(18)
C(12)-N(11)-C(15)	108.41(17)	N(11)-C(12)-C(16)	123.84(19)
N(13)-C(12)-C(16)	126.29(19)	C(12)-N(13)-Cd(1)	127.61(14)
C(12)-N(13)-C(14)	106.12(14)	C(15)-C(14)-N(13)	109.25(18)
C(14)-N(13)-Cd(1)	125.82(17)	N(23)-C(22)-N(21)	110.22(19)
C(14)-C(15)-N(11)	106.36(18)	N(21)-C(22)-C(26)	123.2(2)
C(22)-N(21)-C(25)	108.0(2)	C(22)-N(23)-Cd(1)	123.27(14)
N(23)-C(22)-C(26)	126.6(2)	C(25)-C(24)-N(23)	109.6(2)
C(22)-N(23)-C(24)	106.14(19)		
C(24)-N(23)-Cd(1)	130.36(16)		
C(24)-C(25)-N(21)	106.1(2)		