



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EL BIS-BENZOXAZOL Y
SUS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN
CON IONES METÁLICOS**

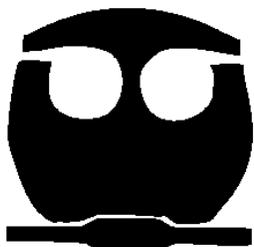
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

REBECA VIETO PEÑA



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidenta	Prof. Dra. Lena Ruiz Azuara
Vocal	Prof. Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens
Secretario	Prof. Dr. Hugo Torrens Miquel
1er suplente	Prof. Dra. Silvia Elena Castillo Blum
2do suplente	Prof. Dr. David Morales Morales

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, UNAM

Asesora

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Supervisora Técnica

Dra. Fabiola Téllez Bárcenas

Sustentante

Rebeca Vieto Peña

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Noráh Barba Behrens por haberme permitido formar parte de su grupo de investigación, por todo su apoyo y su confianza.

A la Dra. Fabiola Téllez por su asesoría en la realización de esta tesis, por su gran ayuda, sus enseñanzas, su amistad, sus consejos sensatos y por creer en mí.

A mi madre Ruth por su gran amor, su apoyo, sus sacrificios, sus palabras de aliento, y por todo aquello en lo que las palabras no son suficientes para expresar.

A todos mis amigos y personas importantes para mí, por formar parte de mi vida y haber hecho agradable este camino recorrido.

A la UNAM y a la Facultad de Química, por representar mi segunda casa y por mi formación.

Al proyecto DGAPA-UNAM por el apoyo financiero IN211803.

A mi madre

	Pág.
RESUMEN	<i>iii</i>
ABREVIATURAS	<i>iv</i>
1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Importancia biológica	1
1.2. Compuestos de coordinación	3
2. ANTECEDENTES	11
3. OBJETIVOS	16
4. PARTE EXPERIMENTAL	
4.1. Reactivos e instrumentación	17
4.2. Síntesis de los compuestos derivados del 2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol	18
4.2.1. Dimetil-5-cloro- <i>N</i> -benzoxazol ditiocarboimidato	18
4.2.2. <i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina	19
4.3. Síntesis de los compuestos de coordinación del <i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina	20
4.3.1. Acuodi(<i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) cobalto(II)	20
4.3.2. Diacuodi(<i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) níquel(II)	21
4.3.3. Diacuoacetato(<i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) cobalto(II)	22
4.3.4. Diacuoacetato(<i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) níquel(II)	22
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1. Compuestos derivados del 2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol	23
5.1.1. Dimetil-5-cloro- <i>N</i> -benzoxazol ditiocarboimidato	23
5.1.2. <i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina	26
5.1.2.1. <i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina con <i>o</i> -aminofenol	28
5.1.2.2. <i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina con THF	30
5.1.2.3. <i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina con H ₂ O	33
5.2. Compuestos de coordinación del <i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina	35
5.2.1. Acuodi(<i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) cobalto(II)	35
5.2.2. Diacuodi(<i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) níquel(II)	37
5.2.3. Diacuoacetato(<i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) cobalto(II)	39

5.2.4. Diacuoacetato(<i>N</i> -2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) níquel(II)	41
6. CONCLUSIONES	44
7. BIBLIOGRAFÍA	46
APÉNDICE	52

RESUMEN

El comportamiento químico y biológico del benzoxazol, ha sido motivo de estudio desde hace varias décadas, debido a sus propiedades antiinflamatorias. Además, algunos de sus derivados tienen diversas aplicaciones como fungicidas, antimicrobianos, neuroreceptores y bactericidas entre otras.

Los derivados bicíclicos que contienen benzoxazol, los bis(benzazolil) heterazoles y los bis-heteroalilmetanos son utilizados como ligantes en la síntesis de nuevos compuestos de coordinación con metales de transición. Estos compuestos metálicos presentan propiedades estructurales y electrónicas importantes que los hacen útiles en otras áreas de la química; por ejemplo, la relación estequiométrica utilizada, así como las características del ligante permiten diferentes números de coordinación y geometrías alrededor del ion metálico. Adicionalmente, estos sistemas dan lugar a interacciones intra- e intermoleculares por puentes de hidrógeno.

En este trabajo se discute la síntesis y caracterización de nuevos derivados del 2-amino-5-cloro-benzoxazol (boz): dimetil-5-cloro-*N*-benzoxazol ditiocarboimidato (boz-SMe₂) y *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina ((boz)₂NH), además de los compuestos de coordinación de cobalto(II) y níquel(II) con este último. Los ligantes fueron completamente caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C, espectrometría de masas, análisis elemental, y por difracción de rayos-X de monocristal. Con el objetivo de determinar la manera y los sitios de coordinación del ligante, se sintetizaron los compuestos de coordinación con acetato de cobalto(II) y níquel(II), y fueron caracterizados mediante: espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas, análisis elemental, resonancia paramagnética electrónica, espectroscopia electrónica, susceptibilidad magnética y análisis termogravimétrico.

ABREVIATURAS

°C	Grado celsius
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
Å	Angstrom
CH ₃ I	Yoduro de metilo
CHCl ₃	Cloroformo
COSY	Espectroscopia de correlación
CS ₂	Disulfuro de carbono
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO-d ₆	Dimetil sulfóxido deuterado
g	Gramos
HETCOR	Correlación heteronuclear
IR	Infrarrojo
KBr	Bromuro de potasio
MB	Magnetones de Bohr
MHz	Mega Hertz
mL	Militros
mmol	Milimol
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (13)
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Próton (1)
RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica
THF	Tetrahidrofurano
Uv-Vis-NIR	Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia biológica

Los derivados que contienen el fragmento benzoxazol tienen aplicación en diversas áreas de la medicina, algunos son utilizados como neuroreceptores,¹ inhibidores enantioselectivos en la biosíntesis de leucotrienos,² antimicrobianos³ y fungicidas.⁴ También ha sido estudiado en modelos potenciales de la calcimicina, un fármaco altamente selectivo a Ca^{2+} que estimula la liberación endotelial coronaria de óxido nítrico,⁵ Fig. 1. Las pruebas *in vitro* con la 2-(benzoxazolil-2-amino)-6-hidroxi-3H-4-oxopirimidina (boz-opmd) mostraron que tiene actividad moderada contra el VIH (Virus de Inmunodeficiencia Adquirida).⁶ Así mismo, los compuestos que contienen un grupo pirimidínico en el nitrógeno exocíclico del benzoxazol, tienen una importante actividad antiinflamatoria,⁷ Fig. 1.

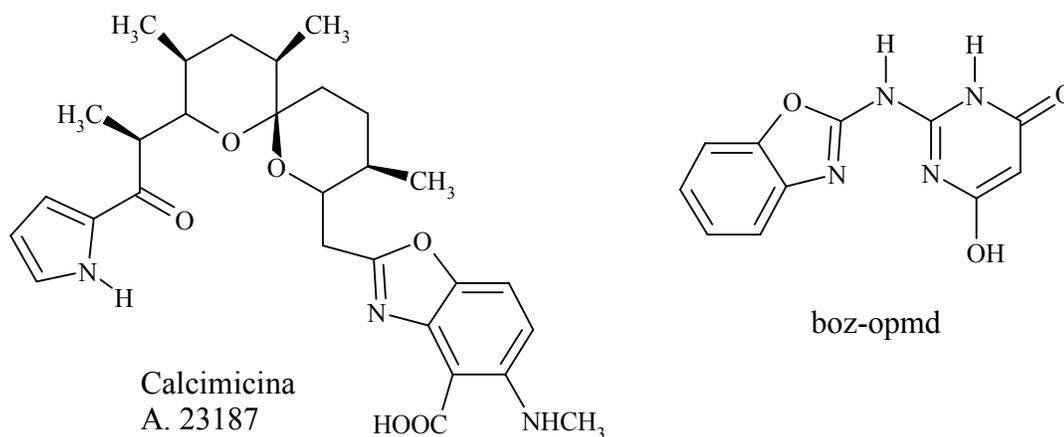


Fig. 1. Derivados del benzoxazol

Paget y sus colaboradores, de los laboratorios Lilly, estudiaron los fragmentos anilínico y uroilo unidos al benzoxazol. Los anilina-benzoxazoles presentan aplicaciones farmacológicas como agentes inmunosupresores. En particular, el *N*-butil-*N*-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenil]-2-aminobenzoxazol (boz-phCl) y el *N*-[4-bromo-3-(trifluorometil)fenil]-2-aminobenzoxazol (boz-phBr) tienen actividad herbicida; además este último fue efectivo contra la enfermedad de Marek en pollos (enfermedad que ocasiona parálisis de las alas y de las patas).^{8,9} Estos compuestos se muestran en la Fig. 2.

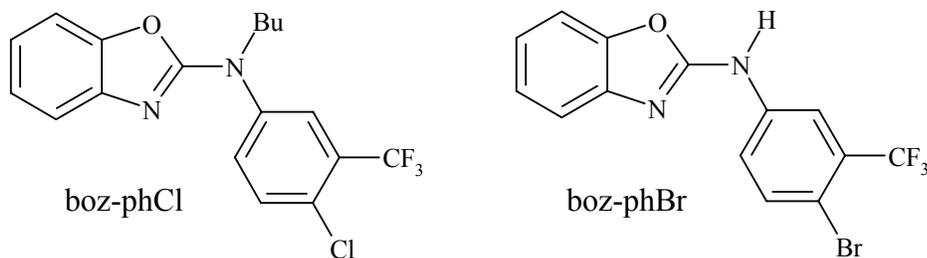


Fig. 2. Anilinabenzoxazoles con importancia biológica

Desde 1966, se sabe que las benzoxazolitiureas muestran actividad *in vitro* específicamente contra *Micobacterium tuberculosis*, en este contexto Paget encontró que las benzoxazolureas tienen actividad antiviral.¹⁰ Las propiedades bactericidas de los 5,6-diclorobenzoxazoles han sido evaluadas contra *Entamoeba histolytica* y *Giardia intestinalis*. R. Castillo-Bocanegra *et al.* sintetizaron y probaron una familia de estos compuestos; de los cuales, el 5,6-diclorobenzoxazolil-2-metilcarbamato (boz-cbm) y el 5,6-dicloro-2-(trifluorometil)-benzoxazol (boz-cf) mostraron una actividad similar a la del metronidazol contra *G. intestinalis*,^{11,12} Fig. 3.

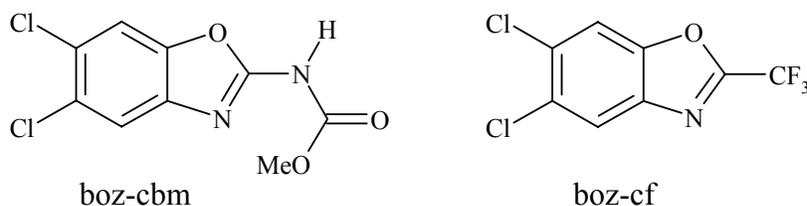


Fig. 3. Compuestos con actividad bactericida

Durante la década pasada, se intensificaron los esfuerzos para desarrollar nuevos fármacos en el tratamiento de la diabetes mellitus. Los compuestos ciglitazona, englitazona, pioglitazona y CS-045 fueron probados clínicamente como antidiabéticos y mostraron un efecto contra la hiperglicemia.¹³ Estos compuestos poseen el heterociclo tiazolidina-2,4-diona; por ello, Buckle *et al.* sintetizaron y evaluaron las propiedades farmacológicas de una serie de estos derivados. El BRL 48482 fue activo contra la hiperglicemia y mostró ser 1000 veces más potente que sus análogos.¹⁴ La eficacia de este compuesto ha permitido que se utilice el fragmento benzoxazol como modelo en la síntesis de nuevas moléculas para aumentar este efecto,¹⁵ Fig. 4.

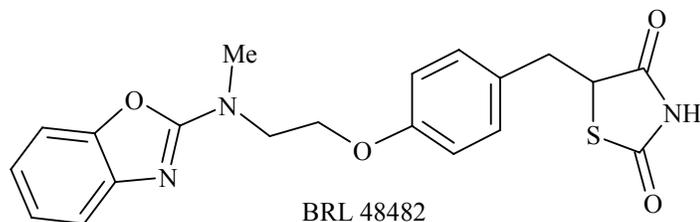
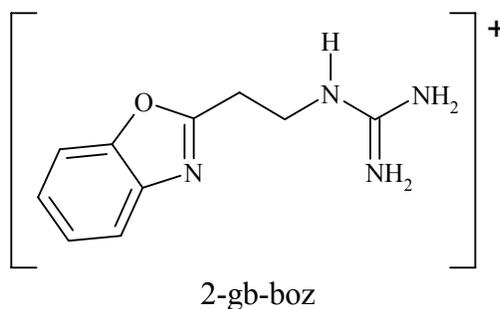


Fig. 4. Agente antihiperглиcémico

Los receptores de serotonina (5-HT₃) tienen una aplicación terapéutica potencial contra alteraciones como ansiedad, vómito, desordenes sicóticos, depresión, abuso de drogas y migraña; esto se debe a su alta afinidad, selectividad y a los pocos efectos secundarios que provoca. Las características estructurales que incrementan la actividad agonista de estos receptores son: un ion amonio cuaternario, un aceptor de puentes de hidrógeno y un sitio aromático. En el cloruro de *N*-(2-benzoxazolil-2-etil)-guanidino (2-gb-boz), que presenta dichas características, se evaluaron sus propiedades como receptor agonista. Los resultados mostraron que es un potente agente neuropsicofarmacológico y eficaz contra desórdenes gastrointestinales,¹⁶ Fig. 5.

Fig. 5. Neuroreceptor 5-HT₃

1.2. Compuestos de coordinación

Existen diversas moléculas de interés biológico que contienen átomos de cobalto. Este metal participa en diversas funciones biológicas, algunas muy específicas y complejas; por ejemplo, se encuentra en varias proteínas,¹⁷ en algunas enzimas de la familia de la glucoisomerasa, la cual cataliza la conversión de D-glucosa a D-fructosa,¹⁸ y en el complejo formado por la

porfirina y el aldehído descarbonilasa que es una fuente importante de energía en muchos organismos vivos.¹⁹

La bioquímica de la cobalamina y sus cofactores (metil cobalamina, coenzima B₁₂, 5-desoxiadenosil cobalamina, etc.) es un área ampliamente estudiada, debido a las importantes funciones que realizan en el organismo, Fig. 6. Principalmente, se ha estudiado su absorción, su transporte y su metabolismo en animales marinos y terrestres.²⁰⁻²² Otra función realizada por la cobalamina, es la regulación indirecta de la síntesis del ADN (Ácido Desoxirribonucleico); mientras que, las funciones biológicas de sus cofactores, que dependen del tipo de sustituyentes axiales (metilo o adenosilo) son indispensables en catálisis enzimática.²³ Algunas enzimas dependientes del cofactor B₁₂, actúan como mutasa del esqueleto carbonado (p.e. glutamato mutasa), otras como eliminadas (p.e. diol deshidratasa), aminomutatas (p.e. L-β-lisina mutasa) o ribonucleótido reductasa.²⁴

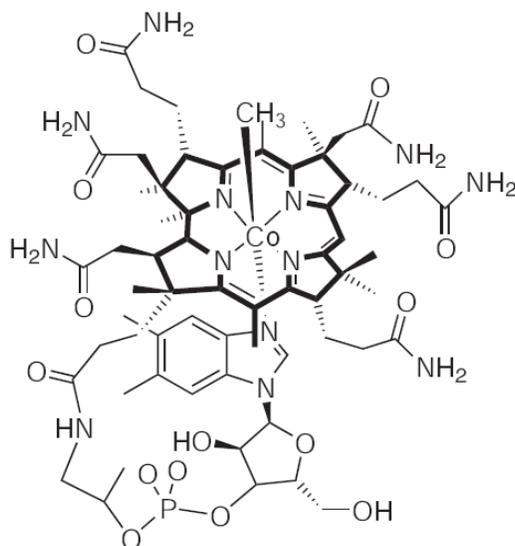


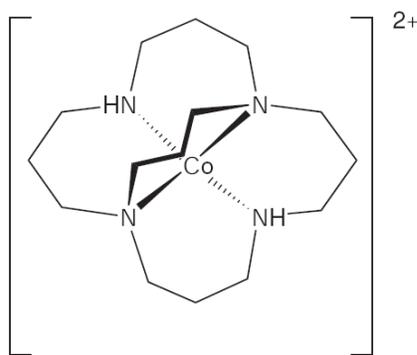
Fig. 6. Metil cobalamina

Por otro lado, se ha observado que las interacciones del ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ influyen en la estructura de hélice del ADN, al actuar como donador efectivo en enlaces de puentes de hidrógeno;²⁵ así mismo, su alta densidad de carga asegura una fuerte asociación con oligonucleótidos.

En la literatura se encuentran publicadas diversas moléculas utilizadas como ligantes en la síntesis de compuestos de coordinación con cobalto. Los compuestos formados tienen diferentes números de coordinación, los más comunes son seis y adoptan una geometría octaédrica; también forman compuestos tetra- y pentacoordinados, con una geometría tetraédrica y bipirámide trigonal, respectivamente.²³

En algunos compuestos de cobalto(II) con piridina, el ligante se coordina de manera monodentada formando tetraedros, estos sistemas tienen aplicación como catalizadores en química orgánica.^{26,27} En otros, éste se coordina de manera bidentada; estas moléculas inhiben el crecimiento de *Candida albicans*, hongo patógeno en humanos.²⁸

Otro grupo amplio de ligantes son las aminas cíclicas alifáticas, que se pueden coordinar de manera mono- o multidentada y dar lugar a macrociclos; por ejemplo, la tetraamina (1,5,9,13-tetraazabicyclo[7.7.3]nonadecano) forma un ciclo de 16 miembros, en donde la geometría alrededor del metal es un tetraedro distorsionado,²⁹ Fig. 7. Las amidas también se consideran ligantes útiles para sintetizar compuestos de coordinación. En la literatura está publicado un derivado de tris(2-aminoetil)amina (tren) con el ion Co^{3+} ; el cual, es de los pocos ejemplos de sistemas paramagnéticos que presenta una geometría de bipirámide trigonal.³⁰



Tetraamina

Fig. 7. Macrociclo de cobalto(II)

El estudio de la química de coordinación del níquel se ha incrementado desde la década de los 80's, debido al descubrimiento de diversos sitios activos en metaloproteínas, a su uso en

catálisis y a su amplia aplicación en nuevos materiales.³¹ En 1975, Zerner descubrió que la ureasa contiene níquel;³² posteriormente se determinó que es una enzima del tipo metalohidrolasa que tiene dos iones Ni^{2+} como centros activos y cataliza eficientemente la hidrólisis de la urea para producir finalmente dióxido de carbono y dos moléculas de amonio,³³ Fig. 8.

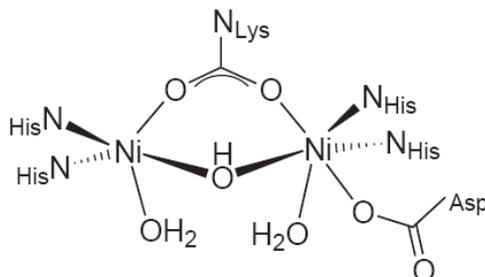


Fig. 8. Sitio activo dinuclear de la ureasa

En la literatura hay publicado un estudio acerca de una superóxido dismutasa que contiene este metal,³⁴ y de algunas enzimas como la péptido desformilasa que son activas con níquel.^{35,36} Actualmente, se conoce una gran variedad de enzimas que dependen del níquel: [NiFe]-hidrogenasa, metil CoM reductasa, CO deshidrogenasa, acetil CoA sintasa y *E. Coli* glioxalasa I, esta última es una isomerasa, que contiene un ion Ni^{2+} coordinado a dos histidinas, a dos carboxilatos axiales del ácido glutámico y a dos moléculas de agua,³⁷⁻³⁹ Fig. 9.

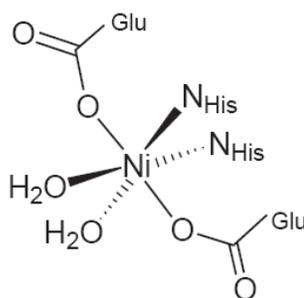


Fig. 9. *E. Coli* glioxalasa I

El Ni^{2+} es un ion metálico frecuentemente utilizado en la síntesis de compuestos de coordinación con diversos ligantes que contienen átomos de nitrógeno, como aminas, amidas, pirazoles, piridinas, imidazoles, etc. Estos compuestos pueden coordinarse de diferentes

formas y dar lugar a diversas geometrías alrededor del átomo central. Por ejemplo, el ligante *siam* ($\text{Me}_3\text{Si-NC(Ph)N-SiMe}_3^-$), Fig. 10, forma dos compuestos distintos: $[\text{Ni}(\textit{siam})_2]$ y $[\text{Ni}(\textit{siam})(\text{H}\textit{siam})\text{Br}]$, en los cuales la geometría alrededor del níquel es un tetraedro y un cuadrado plano distorsionado, respectivamente.⁴⁰

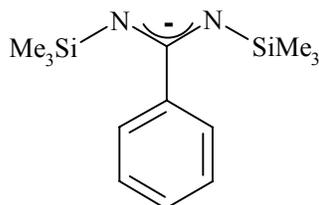


Fig. 10. Ligante *siam*

Las moléculas *cis*-3,5-diaminopiperidina (*dapi*), la tris(2-aminoetil)amina (*tren*) y la terpiridina (*terpy*) son ligantes que forman compuestos octaédricos estables con níquel(II).^{41,42} Mientras que, la bis(8-quinolinil)amida y el bis(2-bencimidazolil)etano actúan como ligantes tridentado tipo pinza y bidentado respectivamente; ambos dan lugar a compuestos con geometría de cuadrado plano,^{43,44} Fig. 11.

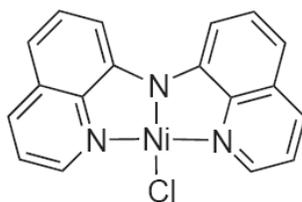


Fig. 11. Compuesto de coordinación con la bis(8-quinolinil)amida

En la literatura se encuentran publicados sistemas metálicos con ligantes que contienen átomos de nitrógeno en posiciones alternadas formando un anillo de seis miembros insaturado, algunos de ellos con un protón capaz de ser sustituido por elementos de transición o del grupo principal.⁴⁵⁻⁴⁷

La 2,2-dipiridilamina (*Hdpa*) es un excelente sistema para formar compuestos de coordinación, comportándose como ligante neutro o aniónico. En estos compuestos es posible coordinar uno o dos ligantes (*Hdpa*) de manera bidentada a través de los átomos de nitrógeno.

Los compuestos que contienen cobalto⁴⁸⁻⁵¹ y níquel⁵²⁻⁵⁶ en estado de oxidación +2, permiten la formación de diversas geometrías alrededor del átomo metálico; principalmente tetraédricas y octaédricas.

Cotton *et al.*⁵⁷ encontraron que dos ligantes Hdpa en su forma anionica [dpa]⁻ se coordinan bidentadamente al átomo de cobalto(II), dando lugar a una geometría octaédrica cuando se lleva a cabo la reacción de [Co(H₂O)₆](ClO₄)₂ con dos equivalentes de Hdpa en acetonitrilo y tetraédrica si se hace reaccionar el derivado de litio Lidpa con CoCl₂ en tolueno, Fig. 12.a. Rogan y colaboradores⁵⁸ también han evaluado el comportamiento coordinante del Hdpa. En particular, han encontrado que en el compuesto [Ni(tpht)(Hdpa)(H₂O)₂], el ligante Hdpa actúa como quelato; al igual que, el ion tereftalato (tpht) con cuatro átomos de oxígeno, se coordina únicamente por uno de sus grupos acetato (COO⁻) de manera bidentada. Este compuesto es hexacoordinado con dos moléculas de agua y presenta una geometría octaédrica distorsionada alrededor del ion metálico Co²⁺ o Ni²⁺; para el caso de cobalto(II) se comprobó que el valor del momento magnético efectivo se encuentra dentro del intervalo para compuestos de alto espín, Fig. 12.b.

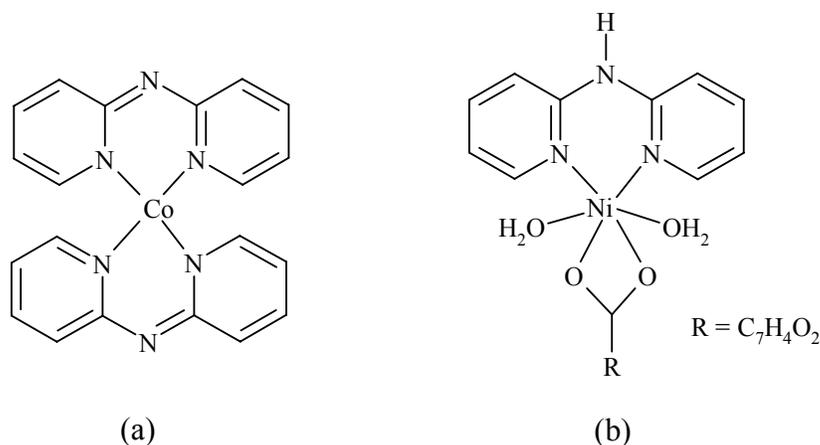


Fig. 12. Compuestos de coordinación con 2,2-dipiridilamina

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado el comportamiento de diversos ligantes coordinados a cobalto(II) y níquel(II) a través de nitrógeno, oxígeno y azufre. El bencimidazol (a),⁵⁹ el 2-guanidinobencimidazol (b),⁶⁰⁻⁶² y el 2-uroilbencimidazol⁶³ actúan como ligantes mono- o bidentados a través de sus átomos de nitrógeno o de oxígeno, según corresponde; permitiendo geometrías octaédricas, tetraédricas o de cuadrado plano alrededor del metal,

estos compuestos se muestran en la Fig. 13.

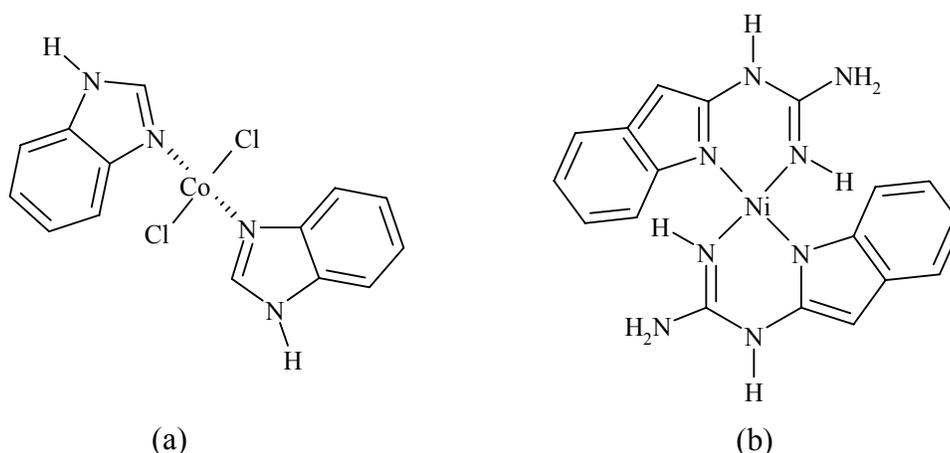


Fig. 13. Compuestos de coordinación con bencimidazol y 2-guanidinobencimidazol

Un ejemplo de la aplicación de los compuestos de coordinación con el carboxilato del etil 5-metilimidazol (emizco), es la inhibición del flujo de electrones en la fotosíntesis y la síntesis de ATP,^{64,65} Fig. 14.

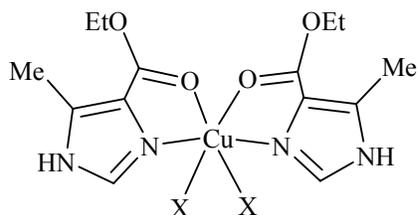


Fig. 14. Compuesto de coordinación con el emizco

Por otro lado, también hemos estudiado el comportamiento de medicamentos como el metronidazol (a), tiabendazol (b) y la estreptomicina, Fig. 15. Se observó que el metronidazol se coordina de manera monodentada con cobalto(II) a través del nitrógeno imidazólico; en este caso dos moléculas de ligante y dos átomos de halógeno (Cl o Br), dan lugar a un compuesto tetraédrico,⁶⁶ mientras que, el tiabendazol estabiliza compuestos de coordinación bis- y trisquelatos,⁶⁷ por último, la estreptomicina forma compuestos estables con estos iones metálicos, los cuales están coordinados a los átomos de nitrógeno formando una geometría tetraédrica y octaédrica respectivamente.⁶⁸

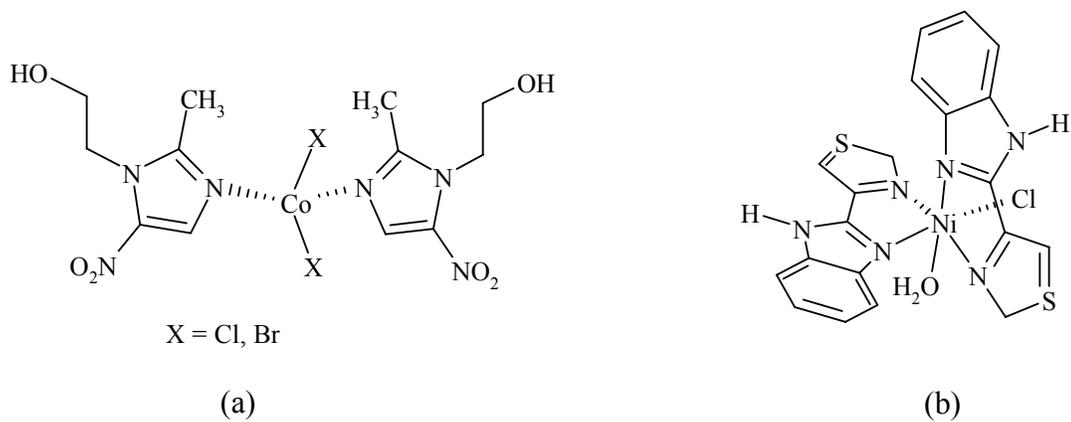


Fig. 15. Compuestos de coordinación con metronidazol y tiabendazol

2. ANTECEDENTES

El 2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol (boz), sintetizado por primera vez en 1953,⁶⁹ pertenece a la amplia clase de derivados 2-amino-2-oxazoles biológicamente activos⁷⁰ y es el único 2-amino-1,3-oxazol comercialmente disponible. Este compuesto es conocido como Zoxazolamina y también como Deflexol, Flexilon, Flexin, Zoxamin, Zoxina y McN-485, Fig. 16.

En la década de los 50's, el boz tuvo aplicación farmacéutica como relajante muscular y como agente uricosúrico, el cual disminuye la cantidad de ácido úrico en el organismo. En 1963, su uso farmacéutico en humanos fue discontinuado debido a los efectos tóxicos secundarios manifestados en algunos pacientes; sin embargo, ahora se utiliza como referencia estándar cuando nuevos compuestos son probados como inhibidores de relajantes musculares.⁷¹

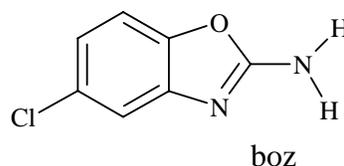


Fig. 16. Zoxazolamina

El 2-amino-5-cloro-benzoxazol es un polvo blanco, con un punto de fusión de 182-183 °C, su fórmula mínima es $C_7H_5N_2OCl$ y su peso molecular es 168.58 g/mol. Este compuesto fue sintetizado por Nagano en 1953, a partir del correspondiente *o*-aminofenol y bromuro de cianógeno.⁶⁹ Este es un método general de síntesis para la obtención de 2-amino-benzoxazoles sustituidos, Fig. 17.

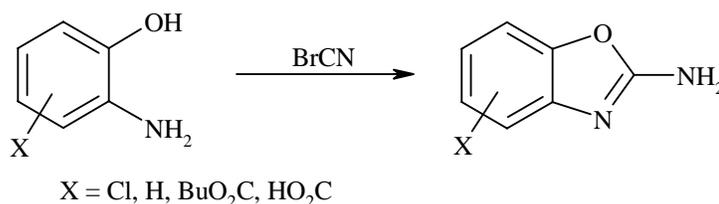


Fig. 17. Síntesis de Nagano

Otro método de obtención de este grupo de compuestos es mediante la reacción del benzoxazol con hidroxilamina,¹² Fig. 18.

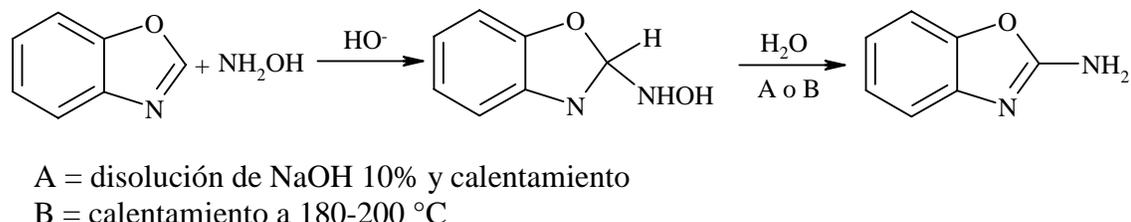


Fig. 18. Obtención de 2-amino-benzoxazol

El fragmento aminobenzoxazol tiene un anillo bencílico fusionado con un heterociclo de cinco miembros, el cual contiene un átomo de oxígeno en la posición uno, un átomo de nitrógeno en la posición tres y está sustituido en la posición dos por un grupo amino. El átomo de oxígeno tiene dos pares de electrones libres; mientras que los átomos de nitrógeno poseen un par de electrones libres, los cuales pueden ser utilizados en la coordinación con ácidos de Lewis; asimismo, el nitrógeno exocíclico tiene dos protones, capaces de formar puentes de hidrógeno intermoleculares. Estas interacciones son importantes para separar enantioselectivamente mezclas racémicas de dinitrobenzoilalanina, con compuestos que contienen el fragmento 2-amino-benzoxazol.⁷²⁻⁷⁵

Lynch y colaboradores encontraron que la cristalización de 2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol se favorece a través de puentes de hidrógeno con moléculas que tienen el grupo carboxílico en la posición adecuada,⁷⁶ Fig. 19.

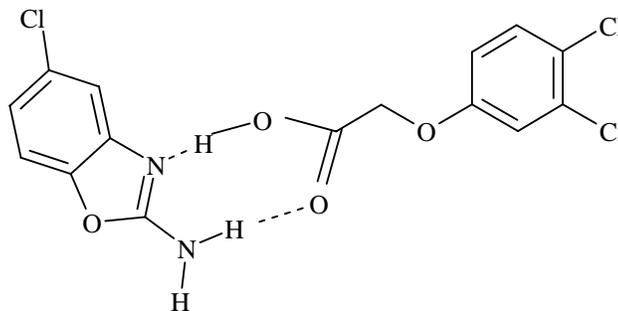


Fig. 19. Interacciones intermoleculares del boz

Además la presencia del grupo amino en estas moléculas permite que sean útiles precursores en la síntesis de sistemas complejos. Las aminas primarias alifáticas y aromáticas pueden ser funcionalizadas con disulfuro de carbono en medio básico para formar una sal que al reaccionar con yoduro de metilo da lugar a los grupos ditiocarbamato y ditiocarboimidato; los cuales son susceptibles de ser sustituidos por nucleófilos,⁷⁷⁻⁷⁹ Fig. 20.

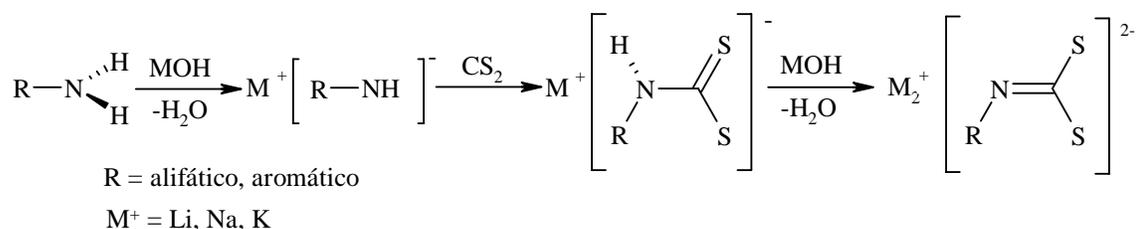


Fig. 20. Reacción de aminas con disulfuro de carbono

De igual manera, el 2-aminobenzotiazol puede reaccionar en las condiciones anteriormente descritas para obtener el dimetil-*N*-(2-benzotiazolil)-ditiocarboimidato (btz-SMe₂). Los tiometilos son sustituidos por compuestos aromáticos dinucleofílicos *o*-disustituidos para formar benzotiazolil heterazoles. Estas moléculas poseen un anillo benzotiazol unido a través de un átomo de nitrógeno a la anilina respectiva (*o*-aminofenol, *o*-aminotiofenol o fenilendiamina), dando lugar a un sistema bicíclico,⁸⁰⁻⁸² Fig. 21.

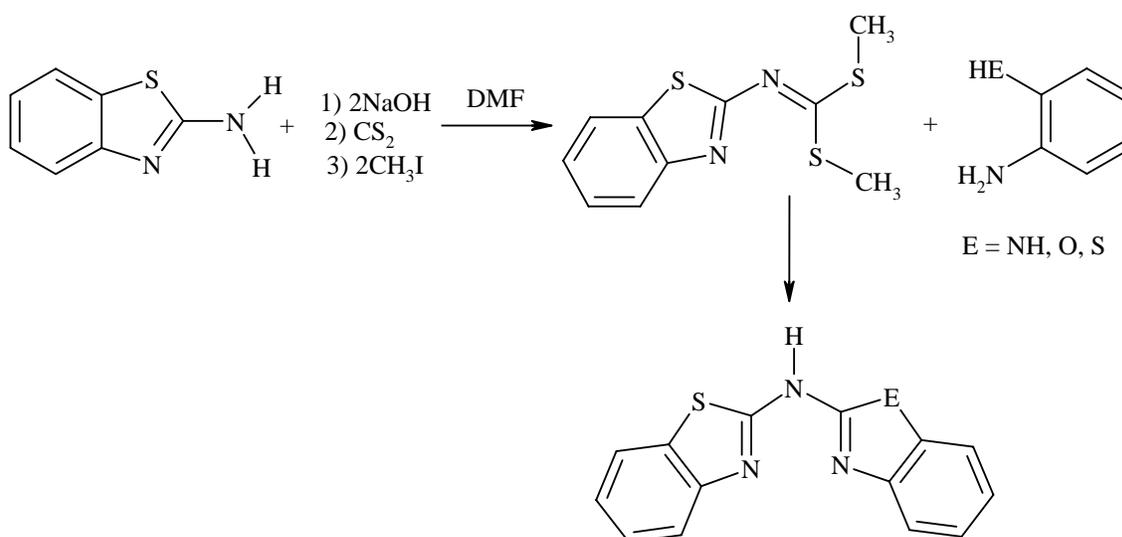


Fig. 21. Síntesis de benzotiazolil heterazoles

Los benzazolil heterazoles son utilizados como ligantes en la preparación de nuevos compuestos de coordinación con iones metálicos de transición.^{83,84} Estos compuestos metálicos presentan propiedades estructurales interesantes. El ligante se coordina con el ion metálico de manera bidentada a través de los átomos de nitrógeno formando un quelato alrededor del átomo central. Dependiendo de la relación estequiométrica utilizada el compuesto obtenido puede ser: monoquelato, homo-bisquelato o hetero-bisquelato. Estos compuestos también pueden presentar diferentes geometrías que dependen de las características del metal y del ligante. Se ha observado que la geometría favorecida para todos los sistemas homo-bisquelato es tetraédrica; mientras que, los sistemas hetero-bisquelato con níquel(II) tienen geometría octaédrica, los cuales se estabilizan por la formación de un anillo de seis miembros con enlaces conjugados, Fig. 22.

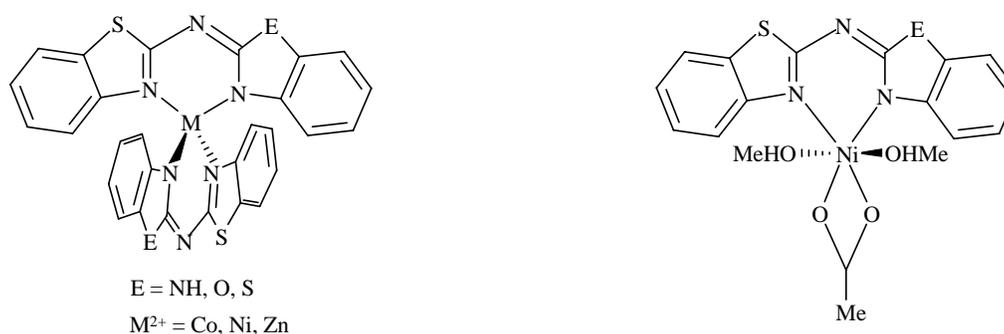


Fig. 22. Compuestos de coordinación con benzazoles

Abbotto *et al.* han sintetizado los bis-heteroalilmetanos, compuestos análogos a los benzazolil heterazoles, los cuales tienen dos anillos (benzoxazol o benzotiazol) fusionados a través de un metileno,⁸⁵ Fig. 23. Cada sistema puede comportarse como ligante bidentado con iones metálicos; cada ligante puede ser neutro o aniónico, este último, se forma por la pérdida de un protón metilénico.⁸⁶ Asimismo, Abbotto ha evaluado la capacidad coordinante de los ligantes aniónicos con cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II). Con base en los resultados obtenidos de las técnicas espectroscópicas (IR, Raman, UV-Vis-NIR y RPE), proponen que los cuatro átomos de nitrógeno se coordinan alrededor del átomo central en una geometría tetraédrica distorsionada.^{87,88}

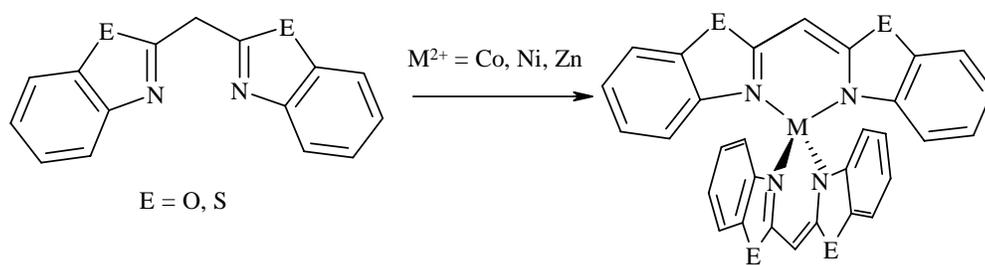


Fig. 23. Bis-heteroalilmetanos

3. OBJETIVOS

General

- ⇒ Diseñar nuevos compuestos de coordinación derivados de *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina (boz)₂NH con los iones metálicos Co²⁺ y Ni²⁺.

Particulares

- ⇒ Sintetizar y caracterizar los ligantes heterocíclicos derivados del 2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol:
 - ✓ dimetil-5-cloro-*N*-benzoxazol ditiocarboimidato (boz-SMe₂)
 - ✓ *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina ((boz)₂NH)
- ⇒ Realizar el análisis estructural en estado sólido y en disolución de los ligantes boz-SMe₂ y (boz)₂NH.
- ⇒ Estudiar las interacciones por puentes de hidrógeno e interacciones débiles en los compuestos boz-SMe₂ y (boz)₂NH.
- ⇒ Sintetizar los compuestos de coordinación derivados del (boz)₂NH con acetatos de Co²⁺ y Ni²⁺.
- ⇒ Establecer el sitio de coordinación del (boz)₂NH, el estado de oxidación de los metales y la geometría alrededor del átomo central.
- ⇒ Estudiar las propiedades electrónicas y magnéticas de los nuevos compuestos de coordinación.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos e instrumentación

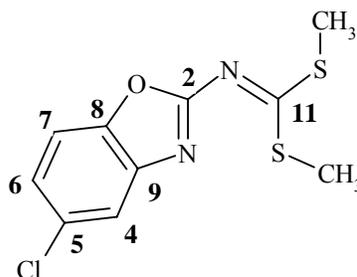
Los reactivos y disolventes (2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol, *o*-aminofenol, NaOH, CS₂, CH₃I, DMF, THF, MeOH, Co(CH₃COO)₂·4H₂O y Ni(CH₃COO)₂·4H₂O) usados en este trabajo fueron grado reactivo y empleados sin previa purificación.

Los datos correspondientes al análisis elemental se obtuvieron de un analizador Fissons Instruments modelo EA-1108. El punto de fusión se registró en un dispositivo Electrothermal 9100 en capilares. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 1605 con Transformada de Fourier (FTIR), en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, empleando pastillas de KBr. Para la espectrometría de masas se utilizó un aparato Jeol modelo SX-102 A. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando como disolvente DMSO-d₆ en los espectrómetros VARIAN modelo Unity Inova (300 y 400 MHz) y Bruker-Avance-DPX 300. Las mediciones de susceptibilidad magnética se obtuvieron a temperatura ambiente en una balanza Johnson Matthey DG8 5HJ por el Método Gouy para muestras sólidas en polvo. Los espectros electrónicos por la técnica de reflectancia difusa se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-Vis-NIR en el intervalo de 40000-5000 cm⁻¹. Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) fueron obtenidos de un equipo Bruker Eleksys E500 en la banda de frecuencia X (9.45 GHz) a temperatura ambiente. El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA851^o, con un incremento de temperatura de 5 °C por minuto en atmósfera de aire y en un intervalo de 25-400 °C, utilizando crisoles Alu Oxide Crucibles de 70 µL y los termogramas se editaron en STAR versión 8.10. Los cristales para la difracción de rayos-X de monocristal se analizaron en un difractómetro Bruker-KAPPA-CCD.

Los espectros obtenidos por las diferentes técnicas para los compuestos sintetizados se encuentran en el apéndice (Fig. A.1-A.33)

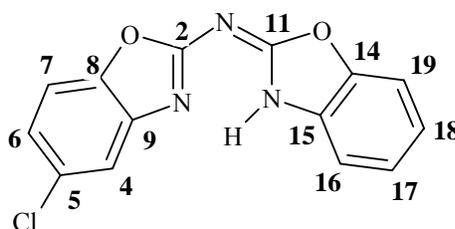
4.2. Síntesis de los compuestos derivados del 2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol

4.2.1. Dimetil-5-cloro-*N*-benzoxazol ditiocarboimidato



boz-SMe₂ (2)

El compuesto boz-SMe₂ (2) se preparó de acuerdo al procedimiento de Merchán *et al.* a partir del 5-cloro-2-aminobenzoxazol (1). Se preparó una disolución de boz (1.68 g, 1 mmol) en 10 mL de DMF en baño de hielo, se adicionó NaOH (1 mmol, 0.4 g) y 45 minutos después 1.6 mL de CS₂. Transcurrida una hora se agregó un segundo equivalente de NaOH; 45 minutos después se adicionó CH₃I (2 mmol, 0.80 mL). El compuesto obtenido se vertió en agua destilada y fue filtrado al vacío. El sólido amarillo fue purificado en metanol. Rendimiento 51.32 % (1.40 g, 0.83 mmol). p.f. 143-145 °C. Análisis elemental para C₁₀H₉N₂OS₂Cl: Calculado % C (44.12); % H (3.35); % N (10.30); encontrado % C (44.49); % H (3.36); % N (10.41). IR (KBr, ν cm⁻¹): ν (C-H) 3442, ν (C=C) 1607, ν (C=N) 1535, ν (C-N) 1488, ν (C-Cl) 594, ν (SCH₃) 412. MS: m/z = 272(25) [M]⁺. RMN ¹³C (DMSO-d₆): δ (ppm) = 161.2 (C-2); 119.0 (C-4); 128.5 (C-5) 124.3 (C-6); 112.0 (C-7); 146.0 (C-8); 143.0 (C-9); 183.2 (C-11); 16.1 (SCH₃). RMN ¹H (DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.69 (d, ⁴*J* = 2 Hz, 1 H, 4-H); 7.33 (dd, ⁴*J* = 2 Hz, ³*J* = 10 Hz, 1 H, 6-H); 7.61 (d, ³*J* = 9 Hz, 1 H, 7-H); 2.64 (s, 6 H, SCH₃).

4.2.2. *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxalamina(boz)₂NH (3)

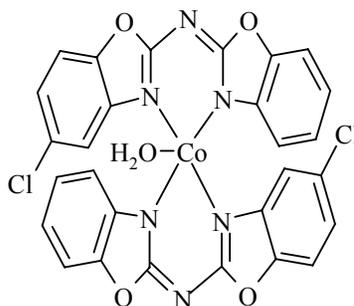
Se preparó una disolución de *o*-aminofenol (1.5 g, 14 mmol) en 15 mL de DMF; y a la temperatura ambiente se adicionó NaOH acuoso (0.55 g, 14 mmol). Esta disolución permaneció en agitación durante 30 minutos. Al mismo tiempo, se disolvió boz-SMe₂ (3.74 g, 14 mmol) en 25 mL de DMF, y se adicionó a la disolución alcalina de *o*-aminofenol. La mezcla se calentó a reflujo durante 4 h. La mezcla se enfrió a 0 °C y se vertió en 200 mL de agua destilada. Posteriormente se neutralizó con HCl (0.5 M). La mezcla fue filtrada al vacío y lavada con agua destilada. El polvo obtenido se purificó en metanol, manteniéndolo en reflujo durante 1 h. La coloración café del producto resultó inapropiada para realizar la síntesis de los compuestos de coordinación; por ello, fue necesario decolorarlo con carbón activado. Se preparó una disolución del ligante (boz)₂NH (1.43 g, 0.5 mmol) en 20 mL de acetona y 1 g de carbón activado, la cual se mantuvo en reflujo durante 1 h. El carbón activado fue separado por filtración en caliente; y la evaporación del disolvente se realizó en el rotavapor. El sólido incoloro fue analizado espectroscópicamente. Rendimiento 77.00 % (3.02 g, 10.5 mmol). p.f. 184-185 °C. Análisis elemental para C₁₄H₈N₃O₂Cl(H₂O): Calculado % C (55.37); % H (3.31); % N (13.83); encontrado % C (55.40); % H (3.20); % N (13.42). IR (cm⁻¹): ν(N-H) 3379, ν(C-H) 3060, ν(C=C) 1650, ν(C=N) 1545, ν(C=C) 1475, ν(C=C) 1450; ν(C-Cl) 592. MS: m/z 286 (100) [M]⁺. RMN ¹³C (DMSO-d₆): δ(ppm) = 162.3 (C-2); 159.1 (C-11); 145.7 (C-8); 145.1 (C-9); 140.4 (C-14); 133.4 (C-15); 128.2 (C-5); 124.7 (C-18); 123.4 (C-17); 122.6 (C-6); 115.4 (C-4); 113.7 (C-16); 111.0 (C-19); 110.1 (C-7). RMN ¹H (DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.49 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H, 4-H); 7.20 (d, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz 1 H, 6-H); 7.50 (d, ³J = 6.7, 1 H, 7-H); 7.50 (d, ³J = 6.7, 1 H, 16-H); 7.28 (t, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, 17-H); 7.21 (t, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, 18-H); 7.50 (d, ³J = 6.7, 1 H, 19-H).

4.3. Síntesis de los compuestos de coordinación del *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina

4.3.1. Acuodi(*N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) cobalto(II)

Procedimiento general de síntesis para los compuestos con estequiometría 2:1

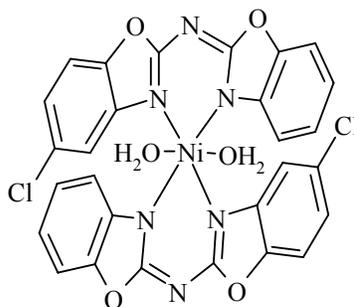
Se preparó una disolución de (boz)₂NH (0.2860 g, 1 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, mientras que en 7 mL de metanol se disolvió la sal metálica correspondiente Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0.1245 g, 0.5 mmol) o Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.1244 g, 0.5 mmol). La sal disuelta se adicionó a la disolución del ligante en caliente a 50 °C. La mezcla se calentó a reflujo durante 1 h. El precipitado obtenido se filtró al vacío y se lavó con acetona.



[Co((boz)₂N)₂H₂O] (4)

Se obtuvo un polvo color oro pálido. Rendimiento 31.74 % (0.21 g, 0.3171 mmol). p.f. 356 °C. Análisis elemental para C₂₈H₁₄N₆O₄Cl₂Co(1.5H₂O): Calculado % C (51.32); % H (2.61); % N (12.82); encontrado % C (51.37); % H (2.56); % N (12.79). UV-Vis-NIR (cm⁻¹): 6000, 14719, 16843, 20033, 21245; TC, 25191. IR (KBr, v cm⁻¹): ν(C-H) 3061, ν(C=C) 1606, ν(C=N) 1536, ν(C=C) 1463, ν(C-Cl) 594. MS: m/z 627 (100) [M]⁺. μ_{ef} = 4.83 MB.

4.3.2. Diacuodi(*N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) níquel(II)



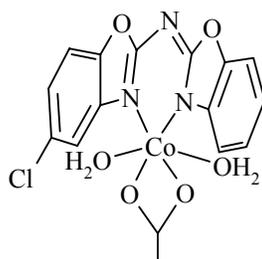
[Ni((boz)₂N)₂(H₂O)₂] (5)

Se obtuvo un polvo color verde limón. Rendimiento 37.83 % (0.2512 g, 0.38 mmol). p.f. 361-362 °C. Análisis elemental para C₂₈H₁₄N₆O₄Cl₂Ni(2H₂O): Calculado % C (50.64); % H (2.73); % N (12.65); encontrado % C (51.19); % H (2.63); % N (12.59). UV-Vis-NIR (cm⁻¹): 8430, 15712, 24950; TC, 29439. IR (KBr, v cm⁻¹): ν(C-H) 3062, ν(C=C) 1605, ν(C=N) 1542, ν(C=C) 1461, ν(C-Cl) 594. MS: m/z 628 (100) [M]⁺. μ_{ef} = 3.39 MB.

Procedimiento general de síntesis para los compuestos con estequiometría 1:1

Se preparó una disolución de (boz)₂NH (0.2860 g, 1 mmol) en 20 mL de acetona a temperatura ambiente, mientras que en 7 mL de metanol se disolvió la sal metálica correspondiente Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0.2490 g, 1 mmol) o Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.2488 g, 1 mmol), la sal disuelta se adicionó a la disolución del ligante. La mezcla permaneció en agitación durante 1 h a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se filtró al vacío y se lavó con acetona.

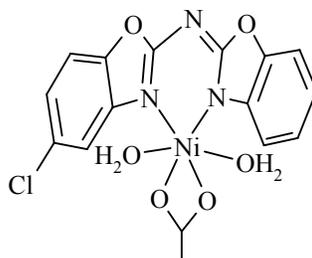
4.3.3. Diacuo(*N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) cobalto(II)



[Co((boz)₂N)(CH₃COO)(H₂O)₂] (6)

Se obtuvo un polvo color lila. Rendimiento 76.52 % (0.3426 g, 0.76 mmol). Descompone a 350 °C. Análisis elemental para C₁₆H₁₄N₃O₆ClCo(0.5H₂O): Calculado % C (42.92); % H (3.38); % N (9.38); encontrado % C (43.09); % H (3.09); % N (8.71). UV-Vis-NIR (cm⁻¹): 10855, 17922, 20574 TC, 28071. IR (KBr, v cm⁻¹): ν(C-H) 3423, ν(C=C) 1626, ν(C=N) 1550, ν(C=C) 1464, ν(C-Cl) 595. MS: m/z 627 (100) [M]⁺. μ_{ef} = 4.9 MB.

4.3.4. Diacuo(*N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) níquel(II)



[Ni((boz)₂N)(CH₃COO)(H₂O)₂] (7)

Se obtuvo un polvo color verde agua. Rendimiento 78.20 % (0.3558 g, 0.78 mmol). Descompone a 357 °C Análisis elemental para C₁₆H₁₄N₃O₆ClNi(H₂O): Calculado % C (42.20); % H (3.54); % N (9.23); encontrado % C (42.50); % H (3.49); % N (9.08). UV-Vis-NIR (cm⁻¹): 9642, 15712, 25658. TC, 28682. IR (KBr, v cm⁻¹): ν(C-H) 3108, ν(C=C) 1607, ν(C=N) 1558, ν(C=C) 1463, ν(C-Cl) 599. MS: m/z 628 (100) [M]⁺. μ_{ef} = 3.05 MB.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Compuestos derivados del 2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol

5.1.1. Dimetil-5-cloro-*N*-benzoxazol ditiocarboimidato

El compuesto *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina (boz)₂NH, utilizado como ligante en los compuestos de coordinación, se sintetizó a partir del dimetil-5-cloro-*N*-benzoxazol ditiocarboimidato boz-SMe₂. Para la obtención de boz-SMe₂ se llevó a cabo el procedimiento que involucra la reacción del boz (2-amino-5-cloro-1,3-benzoxazol) con disulfuro de carbono y dos equivalentes de hidróxido de sodio; al compuesto formado boz-SNa₂ se le adicionan *in situ*, dos equivalentes de yodometano a una temperatura de 0 °C, Fig. 24.

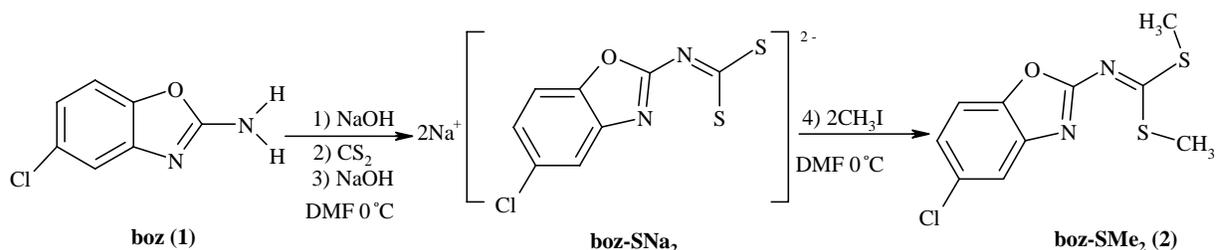


Fig. 24. Síntesis de boz-SMe₂

El compuesto boz-SMe₂ es soluble en acetona, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano y poco soluble en cloroformo. El análisis elemental obtenido estuvo de acuerdo con la propuesta para C₁₀H₉N₂OS₂Cl. La caracterización por infrarrojo muestra las bandas correspondientes a $\nu(C=C)$ en 1607 y 1454 cm⁻¹ y una banda en 1535 cm⁻¹ que fue asignada a $\nu(C=N)$, Fig. A.4 (apéndice). En el análisis por espectrometría de masas se observa el ion molecular m/z^+ en 272 con una intensidad del 25 %, el pico base correspondió al fragmento [C₈H₃N₂OCl]⁺ con una masa de 210 unidades, que equivale a la pérdida de los dos grupos tiometilo (SCH₃)₂, Fig. A.5.

La caracterización de boz-SMe₂ por RMN se llevó a cabo en disolución con dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-*d*₆) a temperatura ambiente, Fig. A.6 y A.7. El espectro en ¹³C muestra la señal característica del grupo ditiocarboimidato en 183.2 ppm. En RMN de ¹H y ¹³C se observó que para los grupos SCH₃, hay una sola señal en 2.64 y 16.1 ppm, respectivamente;

debido a que estos dos grupos son equivalentes en disolución. También se comprobó que la inserción del grupo ditiocarboimidato desplaza las señales del C-2 de 164.3 en la materia prima boz a 161.2 ppm en boz-SMe₂, Fig. 25.

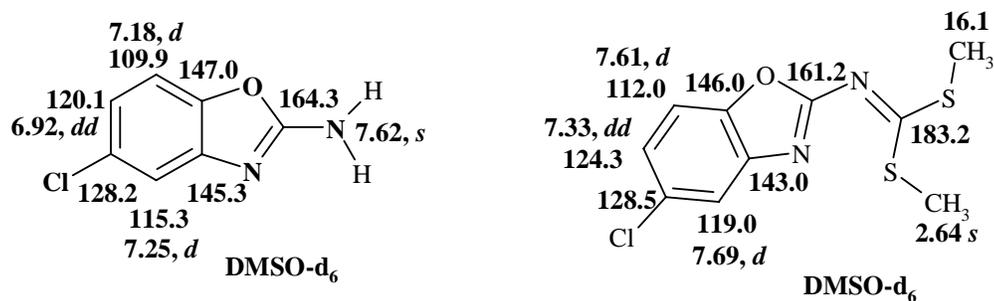


Fig. 25. Asignación por RMN de ¹H y ¹³C (ppm) de boz y boz-SMe₂

El compuesto boz-SMe₂ cristalizó en una disolución de DMSO-d₆ en el tubo para RMN; los cristales obtenidos fueron adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal. Fig. 26. Los datos cristalográficos de este compuesto se encuentran en la Tabla 1 del Apéndice y las distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla 3 del Apéndice.

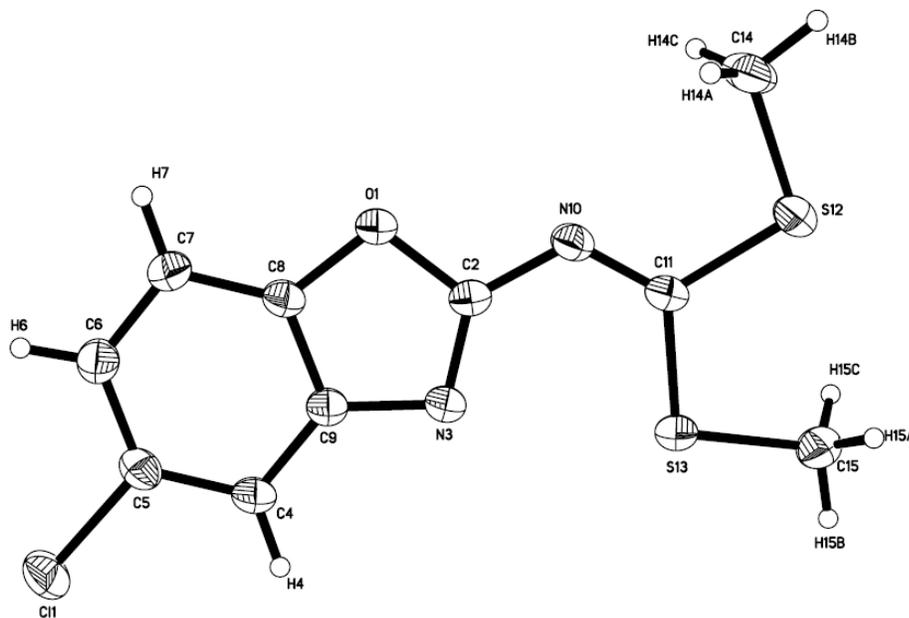


Fig. 26. Estructura en estado sólido para el compuesto boz-SMe₂

La estructura cristalina es plana con distancias de enlace C(2)-N(3) a 1.299(5), C(2)-N(10) a 1.347(5) Å y N(10)-C(11) a 1.299(5) Å. Estas distancias corresponden al valor esperado para

un enlace sencillo (C-N a 1.36 Å) y para un enlace doble (C=N a 1.28 Å). La conformación del grupo ditiocarboimidato permite que el átomo de nitrógeno del anillo tiazólico N(3) y el átomo de azufre S(13) estén a una distancia de 2.822 Å; este valor es menor a la suma de los radios de van der Waals: $\Sigma[r_{vdw}(N\cdots S) = 3.35 \text{ \AA}]$; por ello se puede inferir que existe una interacción intramolecular de tipo donador-aceptor entre estos dos átomos.⁸⁹

La unidad asimétrica tiene siete moléculas y en la celda unitaria hay un total de 14 moléculas. Hay cuatro moléculas paralelas a 3.5 Å ligeramente deslizadas; dos moléculas más, se encuentran coplanares y en posición alternada respecto a ellas y finalmente una molécula es perpendicular a estas seis, Fig. 27.

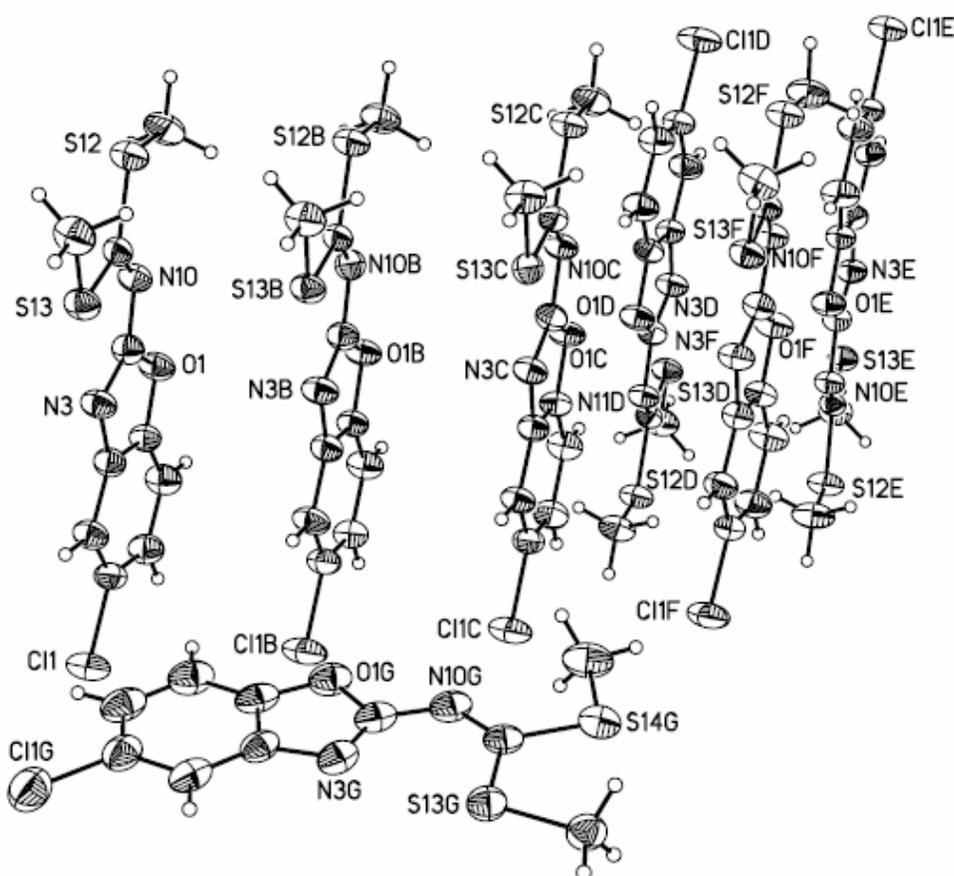


Fig. 27. Unidad asimétrica del compuesto boz-SMe₂

El arreglo cristalino está basado en las interacciones intermoleculares del oxígeno del benzoxazol O(1) con H(7) de una molécula vecina a 2.718 Å; así mismo, un grupo metilo tienen interacción con una molécula vecina a través del átomo de nitrógeno N(10) a 2.670 Å,

mientras que el otro grupo metilo interacciona con un átomo de cloro a 2.845 Å. La distancia intermolecular de dos átomos de azufre S(13A)⋯S(13B) es 3.375 Å, la cual es menor a la suma de los radios de van der Waals: $\Sigma[r_{vdw}(S\cdots S) = 3.6 \text{ \AA}]$; esto nos permite inferir que se manifiesta una interacción intermolecular de tipo donador-aceptor entre estos dos átomos⁸⁹, Fig. 28.

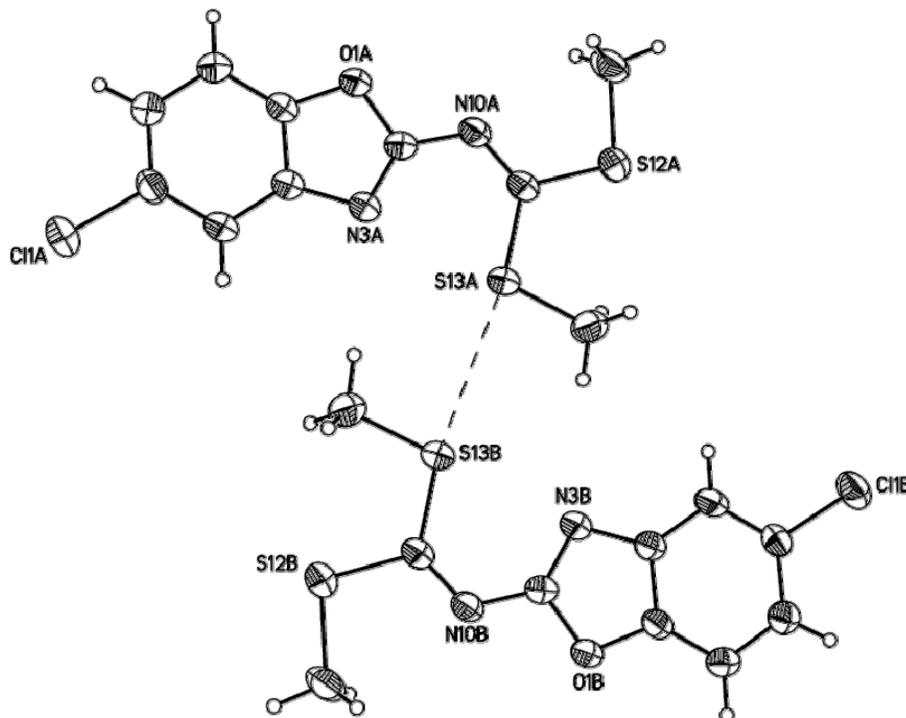
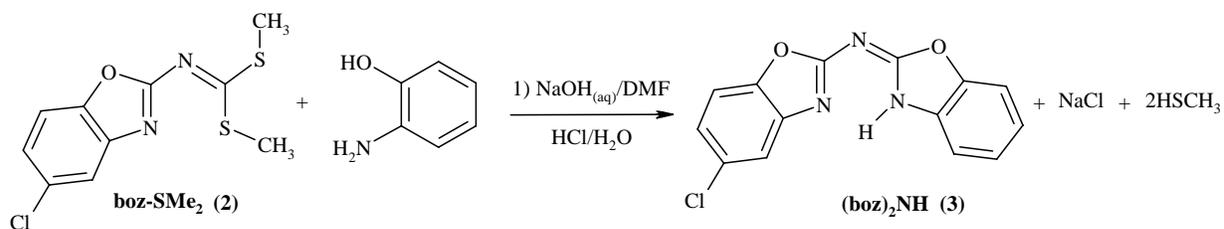


Fig. 28. Interacción intermolecular S⋯S

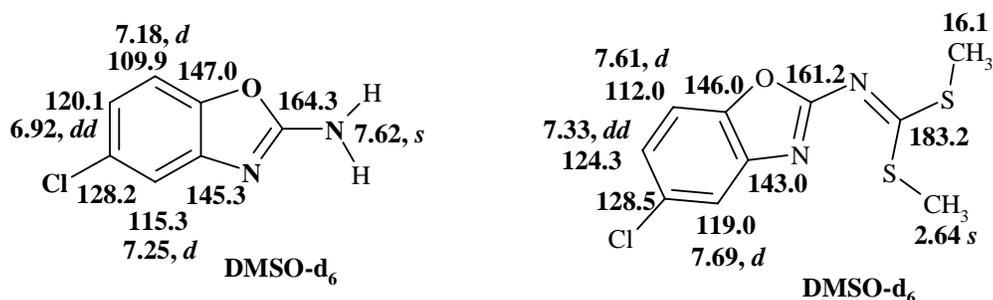
5.1.2. *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina

La sustitución de los grupos tiometilo –SMe en el compuesto boz-SMe₂ dió lugar al sistema *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina (boz)₂NH, que contiene dos grupos benzoxazoles fusionados a través de un átomo de nitrógeno. La reacción se llevó a cabo en medio básico por el ataque nucleofílico de los átomos de oxígeno y nitrógeno del *o*-aminofenol, sobre el átomo de carbono del ditiocarbamoimidato, Fig. 29.

Fig. 29. Síntesis de $(boz)_2NH$

En el espectro obtenido por espectroscopía de infrarrojo aparece la banda correspondiente a $\nu(N-H)$ en 3379 cm^{-1} ; las bandas en 1650 y 1545 cm^{-1} son anchas y fueron asignadas a $\nu(C=C)$ y $\nu(C=N)$, respectivamente, Fig. A.8. En el análisis espectrométrico de masas se observa el ión molecular correspondiente a $C_{14}H_8N_3O_2Cl$ en 286 unidades y con intensidad del 100 %, Fig. A.9. El análisis elemental fue ajustado con una molécula de agua.

La muestra fue analizada en disolución de $DMSO-d_6$ por la técnica de RMN a la temperatura ambiente. La molécula fue asignada usando espectros de 1H y ^{13}C , experimentos en dos dimensiones; COSY y HETCOR, Fig. A.12 y A.13, además por comparación con el compuesto análogo de benzotiazol,⁸² Fig. 30.

Fig. 30. Asignación por RMN de 1H y ^{13}C (ppm) de boz y $(boz)_2NH$

En el espectro de RMN 1H de boz , Fig. A.2 y de $(boz)_2NH$, Fig. A.10, se observa un cambio significativo en la señal N-H; mientras que, en el compuesto boz hay un singlete en 7.62 ppm, que integra para dos protones, en $(boz)_2NH$ la señal correspondiente no se observa.

El espectro de ^{13}C del $(\text{boz})_2\text{NH}$ que se encuentra en la Fig. A.11, muestra el grupo de 14 señales esperadas para esta molécula. Las señales de C-2 (162.3 ppm) y C-9 (145.1 ppm) presentan una pequeña diferencia respecto a boz, éstas se encuentran desplazadas a frecuencias menores. El C-15 (133.4 ppm) está desplazado a frecuencias menores respecto al C-9, lo cual confirma la presencia del protón en el N-13.⁶¹

Se obtuvieron tres muestras diferentes del compuesto $(\text{boz})_2\text{NH}$ que fueron adecuadas para su análisis por difracción de rayos-X de monocristal. La primera muestra fue obtenida del crudo de reacción y en ella están presentes moléculas de *o*-aminofenol, la segunda cristalizó con moléculas de tetrahidrofurano y la tercera con moléculas de agua. En todas estas muestras se observa la misma conformación estructural; en la cual la formación del anillo de seis miembros se ve favorecida por el puente de hidrógeno intramolecular N(3)⋯H(13)-N(13), Fig. 31.

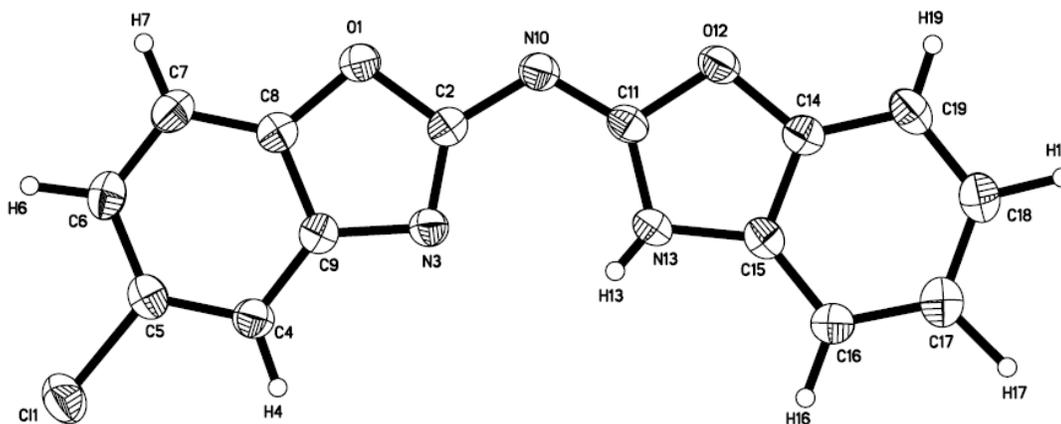


Fig. 31. Estructura en el estado sólido para el compuesto $(\text{boz})_2\text{NH}$

5.1.2.1. *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina con *o*-aminofenol

La molécula que cristalizó con *o*-aminofenol no es completamente plana, las longitudes de enlace nitrógeno-carbono son: N(3)-C(2) 1.301(4), N(10)-C(11) 1.300(4) Å que corresponden a enlaces dobles; C(2)-N(10) 1.348(4) y C(11)-N(13) 1.342(4) Å a enlaces sencillos. El sistema tiene una interacción intramolecular por puente de hidrógeno entre N(3)⋯H(13)-N(13) 2.402 Å (116.89°). Las interacciones intermoleculares del $(\text{boz})_2\text{NH}$ con el *o*-aminofenol son a

través del N(10)···H(21)-O(21) 2.111 Å (166.15°) y del O(12)···H(22)-C(22) 2.436 Å (165.60°), estos valores corresponden a un puente de hidrógeno fuerte.⁹⁰ El ángulo que se forma entre el plano que contiene al anillo de los átomos de nitrógeno y el plano que contiene la molécula de *o*-aminofenol es de 7.09°, Fig. 32.

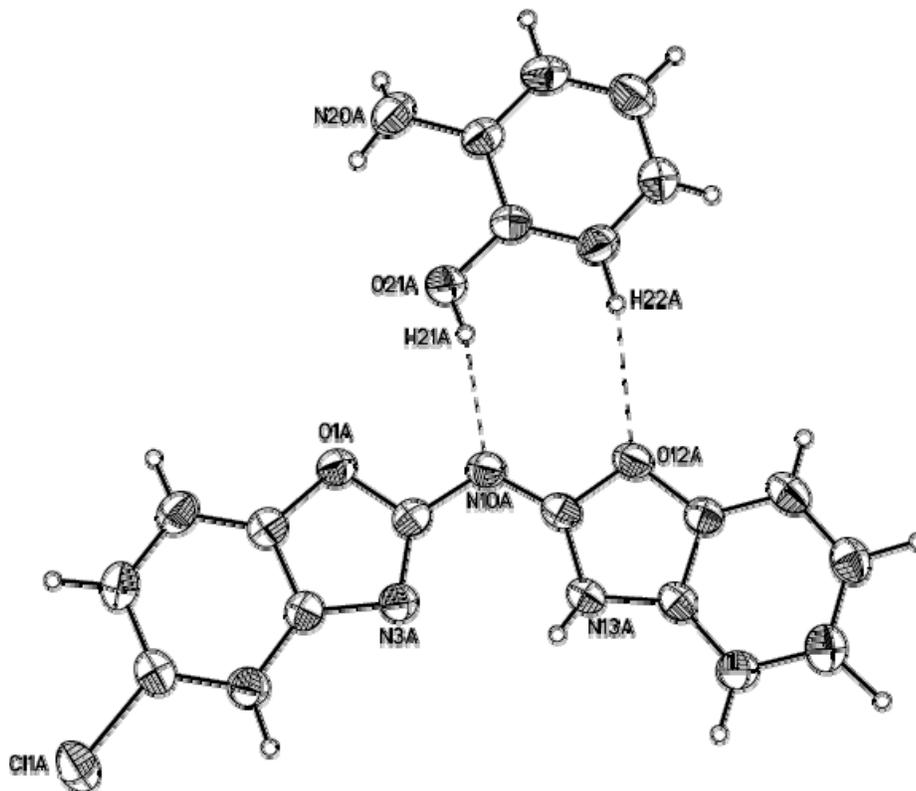


Fig. 32. Interacciones intermoleculares del (boz)₂NH con *o*-aminofenol

En la red cristalina la distancia entre los planos de la molécula (boz)₂NH que contienen a cada anillo de benzoxazol (O(1)-C(2)-N(3)-C(9)-C(8) y O(12)-C(11)-N(13)-C(15)-C(14)) es de 0.44 Å; el ángulo de torsión de N(3)-C(2)-N(10)-C(11) es -4.49° y de N(13)-C(11)-N(10)-C(2) es de -0.97°. Las moléculas de (boz)₂NH se encuentran paralelas, con el átomo de cloro con orientación alternada, y ligeramente desplazadas una respecto a la otra; asimismo, una molécula de *o*-aminofenol es también paralela a cada una de ellas y la distancia interplanar entre ellas es menor que 3.5 Å. Esta proximidad permite que las moléculas del ligante y del *o*-aminofenol se apilen debido a las interacciones de tipo π-π, Fig. 33. Los datos cristalográficos de este compuesto se encuentran en la Tabla 1 del Apéndice y las distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla 4 del Apéndice.

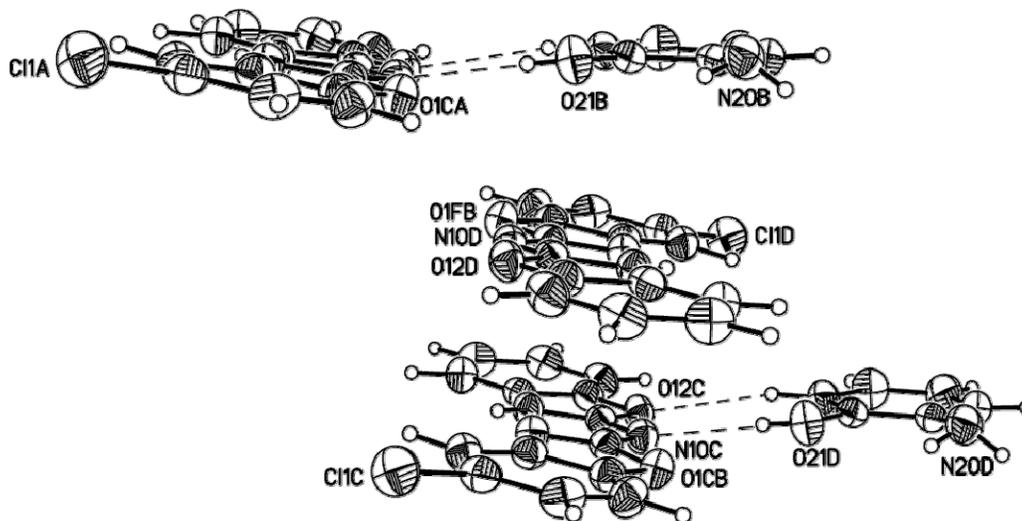


Fig. 33. Arreglo cristalino de $(boz)_2NH$ con *o*-aminofenol

5.1.2.2. *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina con THF

La estructura que contiene THF fue colectada a baja temperatura ($-90\text{ }^{\circ}\text{C}$), sus distancias de enlace son N(3)-C(2) 1.305(3), C(2)-N(10) 1.350(3), N(10)-C(11) 1.288(3) y C(11)-N(13) 1.348(3) Å, lo cual sugiere que el sistema no está deslocalizado. La distancia del puente de hidrógeno N(3)⋯H(13)-N(13) es 2.350 Å (117.35°); en este compuesto el protón fue encontrado por diferencias de Fourier, lo cual confirma que en estado sólido este isómero se favorece por esta interacción. En esta molécula los planos que contienen a O(1)-C(2)-N(3)-C(9)-C(8) y O(12)-C(11)-N(13)-C(15)-C(14) forman un ángulo de 12.64° , Fig. 34.

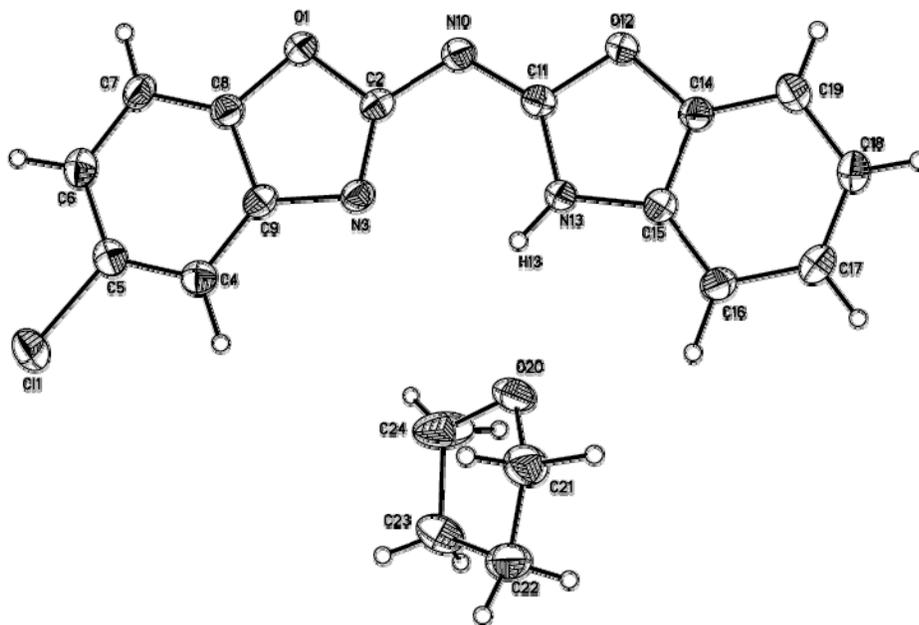


Fig. 34. Estructura en estado sólido de $(boz)_2NH$ con THF

La interacción intermolecular entre las moléculas de $(boz)_2NH$ es de tipo dimérico a través de los átomos $N(10)\cdots H(7)-C(7)$ a 2.573 \AA (164.17°), Fig. 35. Estas dos moléculas no están coplanares, la distancia entre los planos que contiene a cada molécula es 1.160 \AA , Fig. 36. Así mismo, existe una interacción por puente de hidrógeno del átomo de oxígeno $O(20A)$ del THF al protón imínico $H(13)$, y la distancia $N(13)\cdots O(20A)$ es 2.855 \AA .

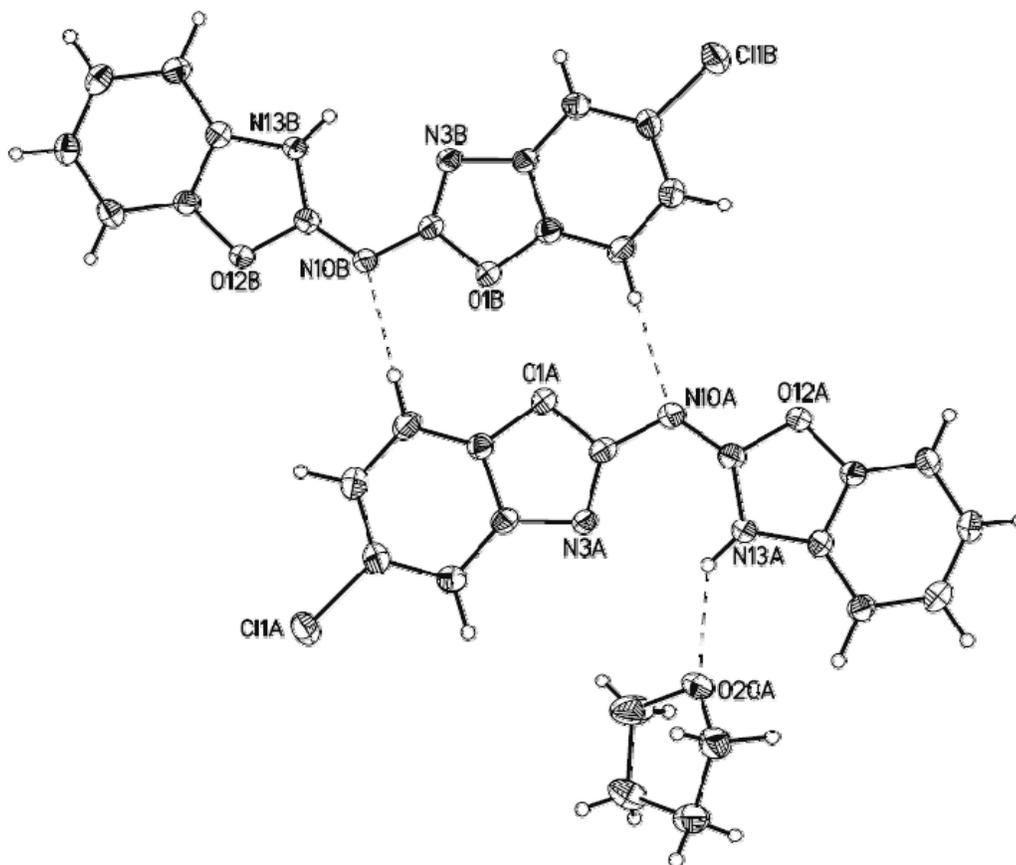
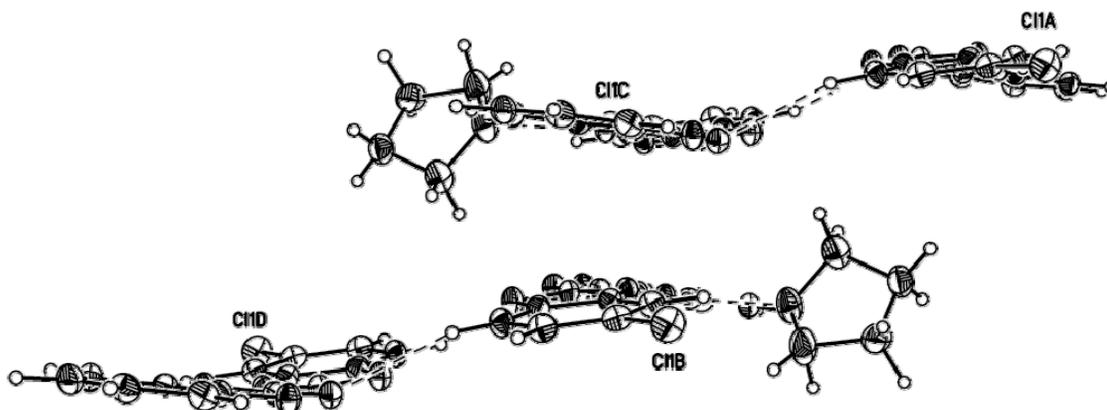


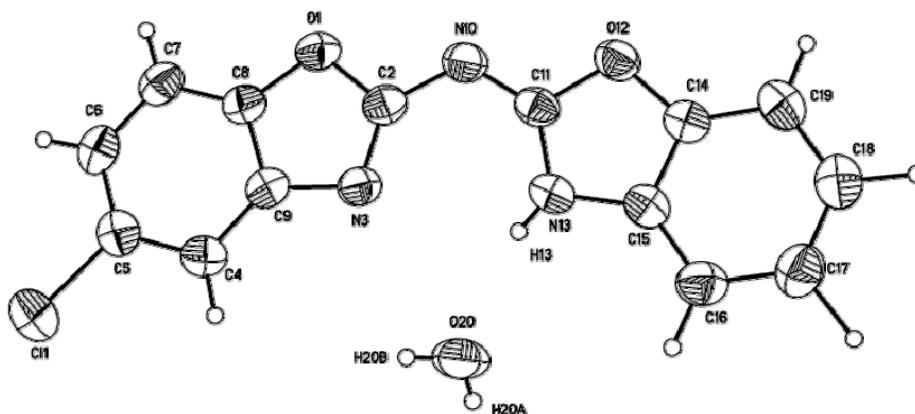
Fig. 35. Interacciones intermoleculares de $(boz)_2NH$ con THF

Las moléculas de $(boz)_2NH$ se acomodan de manera alternada en un patrón ABAB; en donde A y B son moléculas de $(boz)_2NH$ apiladas de manera alternada y las moléculas del disolvente están intercaladas en los extremos de cada ligante, lo cual da lugar a un arreglo en zig-zag en la red cristalina, Fig. 36. Los datos cristalográficos de este compuesto se encuentran en la Tabla 2 del Apéndice y las distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla 6 del Apéndice.

Fig. 36. Red cristalina de (boz)₂NH con THF

5.1.2.3. *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina con H₂O

El compuesto que cristalizó con moléculas de agua, es una estructura plana con distancias de enlace nitrógeno-carbono: N(3)-C(2) a 1.301(3), N(10)-C(2) a 1.350(3), N(10)-C(11) a 1.297(3) y C(11)-N(13) a 1.334(3) Å, los valores de estas distancias son análogos a los observados para el sistema que contiene *o*-aminofenol, Fig. 37.

Fig. 37. Estructura en estado sólido de (boz)₂NH con H₂O

Al igual que en las estructuras previamente discutidas, esta molécula tiene puentes de hidrógeno intra- e intermoleculares. El puente intramolecular N(3)⋯H(13)-N(13) está a 2.454 Å (113.68°) además existen dos interacciones intermoleculares fuertes debidas a la molécula

de agua, la primera del ligante al oxígeno N(13)-H(13)⋯O(20) a 2.053 Å (163.37°) y la segunda del nitrógeno al protón N(10)⋯H(20A)-O(20) a 2.112 Å (162.47°). Estas interacciones permiten un arreglo escalonado a una distancia de 1.446 Å; por otro lado, la distancia interplanar de dos moléculas de (boz)₂NH, es 3.365 Å y están orientadas de forma alternada, Fig. 38. Los datos cristalográficos de este compuesto se encuentran en la Tabla 2 del Apéndice y las distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla 5 del Apéndice.

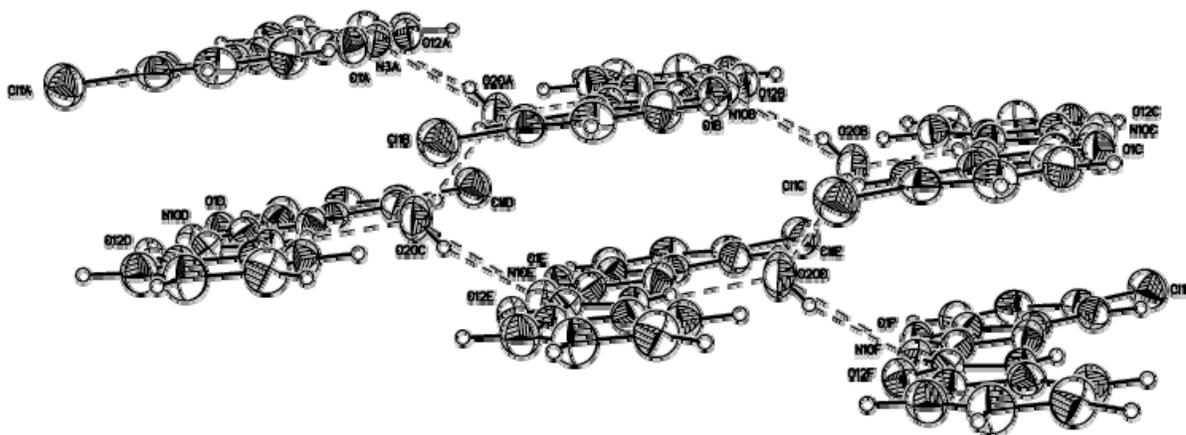


Fig. 38. Arreglo cristalino de (boz)₂NH con H₂O

En los tres casos se observó que, las interacciones intermoleculares se dan a través del puente de hidrógeno con un átomo donador: nitrógeno del *o*-aminofenol, y oxígeno del THF y del H₂O. También se observó que el ligante (boz)₂NH presenta una tendencia a formar apilamientos de tipo π - π con los anillos aromáticos presentes en la red, además el átomo N(10) forma puentes de hidrógeno con las moléculas vecinas, ((boz)₂NH, *o*-aminofenol, THF, H₂O). Estas interacciones entre el ligante y la molécula de cristalización es determinante en la estabilidad de la red; muestra de ello es que la estructura del ligante solo, no se ha podido obtener.

5.2. Compuestos de coordinación del *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina

5.2.1. Acuodi(*N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) cobalto(II) (4)

La reacción del ligante (boz)₂NH con Co(CH₃COO)₂·4H₂O en metanol produce un polvo color oro pálido; el cual se obtiene utilizando una estequiometría 2:1 (Ligante-Metal). El análisis elemental obtenido corresponde a la fórmula mínima C₂₈H₁₇N₆O_{5.5}Cl₂Co, con dos ligantes y 1.5 moléculas de H₂O. En espectrometría de masas se observa el ion molecular a m/z^+ 627 unidades con una intensidad del 100 %, que corresponde a la masa de dos ligantes fuertemente unidos al átomo de cobalto, Fig. A.14. Esto es posible porque el ligante se puede coordinar de manera bidentada a través de los átomos de nitrógeno. En el espectro de infrarrojo del ligante (boz)₂NH la banda $\nu(\text{N-H})$ aparece en 3379 cm⁻¹, y en el compuesto de coordinación no se observa, lo cual sugiere la pérdida del hidrógeno ácido. La banda en 1536 cm⁻¹ fue asignada a $\nu(\text{C=N})$, y está desplazada a frecuencias menores respecto a (boz)₂NH (1545 cm⁻¹) debido a la coordinación de los átomos de nitrógeno endocíclicos al ion metálico, Fig. A.15. El compuesto obtenido tiene un momento magnético de $\mu_{\text{ef}} = 4.83$ MB. Este valor está dentro del intervalo de 4.30-5.20 MB correspondiente a un compuesto de cobalto(II) de alto espín con tres electrones desapareados.⁹¹ En el espectro de resonancia paramagnética electrónica para este compuesto se observa una señal, con un valor de $g = 2.05$ que corresponde a un sistema con un ambiente anisotrópico alrededor del ion metálico,⁹² Fig. A.16.

Los resultados obtenidos por espectroscopia de UV-Vis-NIR en estado sólido muestran un conjunto de bandas en 6000 cm⁻¹, 14719 cm⁻¹, 16843 cm⁻¹, 20033 cm⁻¹ y 25191 cm⁻¹. Estas bandas fueron asignadas a $\nu_2 = 6000$ cm⁻¹, $\nu_3 = 14719$ cm⁻¹, $\nu_4 = 16843$ cm⁻¹ y $\nu_5 = 20033$ cm⁻¹ para un compuesto con geometría de bipirámide trigonal; mientras que la señal en 25191 cm⁻¹ corresponde a la transferencia de carga metal-ligante. Las transiciones electrónicas características para este tipo de geometría son: $\nu_1 = {}^4A_1''$, ${}^4A_2''(\text{F}) \leftarrow {}^4A_2'(\text{F})$, $\nu_2 = {}^4E''(\text{F}) \leftarrow {}^4A_2'(\text{F})$, $\nu_3 = {}^4E(\text{F}) \leftarrow {}^4A_2'(\text{F})$, $\nu_4 = {}^4E''(\text{P}) \leftarrow {}^4A_2'(\text{F})$ y $\nu_5 = {}^4E''(\text{P}) \leftarrow {}^4A_2'(\text{F})$. El intervalo es (cm⁻¹): $\nu_1 < 4800$, $\nu_2 = 5800-8000$, $\nu_3 = 10000-13500$, $\nu_4 = 14000-17100$ y $\nu_5 = 17150-21600$.⁹³ Por ello, la transición correspondiente a ν_1 no se observa en el espectro, Fig. 39.

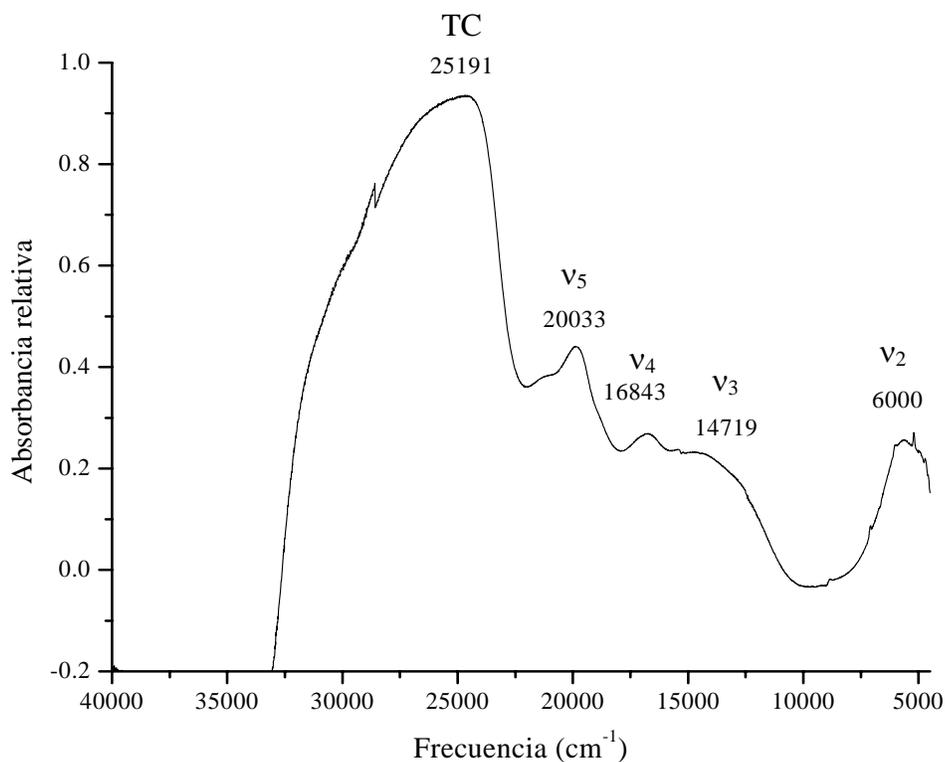
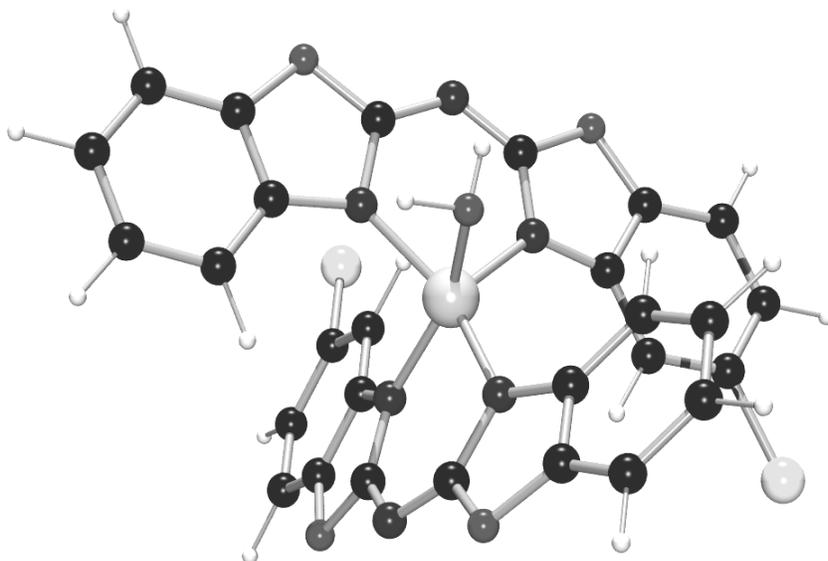


Fig. 39. Espectro electrónico de $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})_2\text{H}_2\text{O}]$

En el análisis termogravimétrico se observa que una molécula de agua se pierde en el intervalo de temperatura de 80-120 °C, lo cual nos permite inferir que ésta se encuentra coordinada débilmente al ión metálico, Fig. A.18. En este contexto, se propone que el compuesto $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})_2\text{H}_2\text{O}]$ tiene una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, en la cual se encuentran una molécula de agua y dos ligandos coordinados de manera bidentada al átomo de cobalto, Fig. 40.

Fig. 40. Estructura propuesta para $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})_2\text{H}_2\text{O}]$

5.2.2. Diacuodi(*N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) níquel(II) (5)

La reacción de dos equivalentes de ligante $(\text{boz})_2\text{NH}$ con un equivalente de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en metanol, produce un polvo color verde limón. El análisis elemental corresponde a $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Ni}$, esta fórmula molecular se ajustó para dos ligantes y dos moléculas de agua. En espectroscopia de infrarrojo del compuesto, Fig. A.19, se observa $\nu(\text{C}=\text{N})$ una banda ancha en 1542 cm^{-1} desplazada a frecuencias menores respecto al ligante, Fig. A.1, debido a la coordinación del átomo de nitrógeno. En espectrometría de masas se observa el ión molecular $[\text{M}^+]$ de $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ni}$ en 628 unidades con una intensidad del 100 %, en la cual se han perdido dos moléculas de agua, Fig. A.20. El momento magnético de este compuesto es $\mu_{\text{ef}} = 3.39\text{ MB}$, el cual se encuentra dentro del intervalo 2.80-3.50 MB para un compuesto d^8 con dos electrones desapareados.⁹¹

En el espectro de UV-Vis-NIR (reflectancia difusa) se observan cuatro bandas, 8430 cm^{-1} , 15712 cm^{-1} , 24950 cm^{-1} y 29439 cm^{-1} , que corresponden a las tres transiciones electrónicas para un compuesto de níquel(II) d^8 octaédrico:⁹³ $\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en $7000\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en $11000\text{-}20000\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en $19000\text{-}27000\text{ cm}^{-1}$.

Por lo tanto, las señales del espectro fueron asignadas a $\nu_1 = 8430 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 15712 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 24950 \text{ cm}^{-1}$ y a la transferencia de carga metal-ligante en 29439 cm^{-1} , Fig. 41.

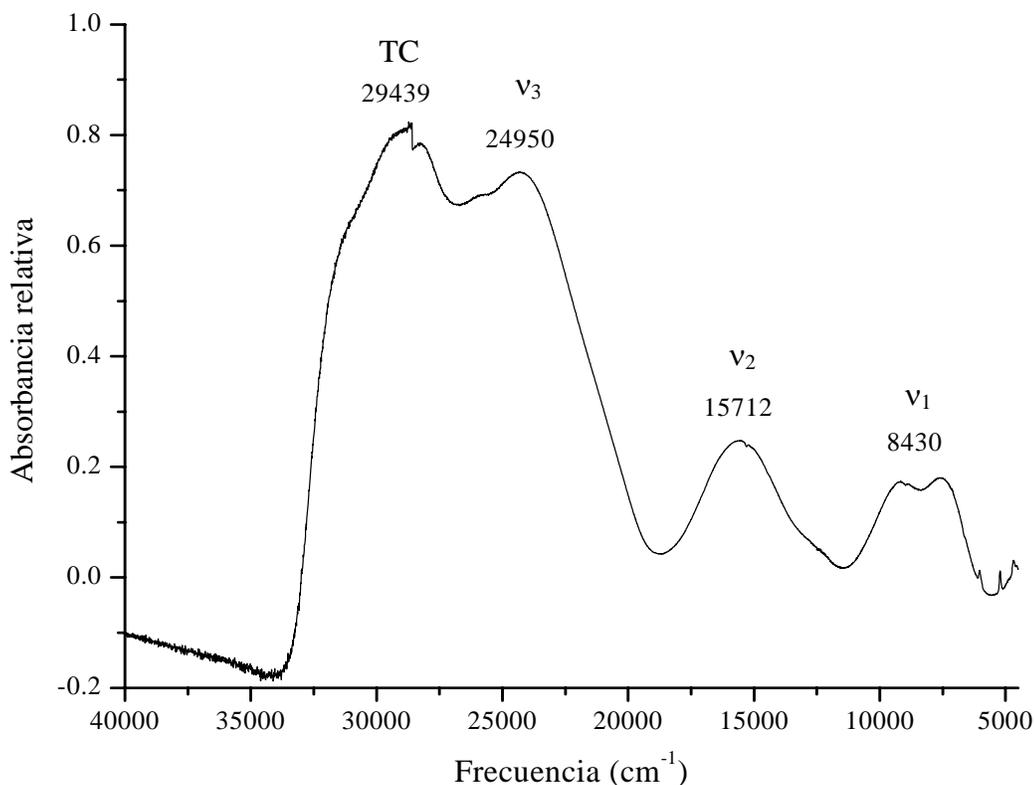
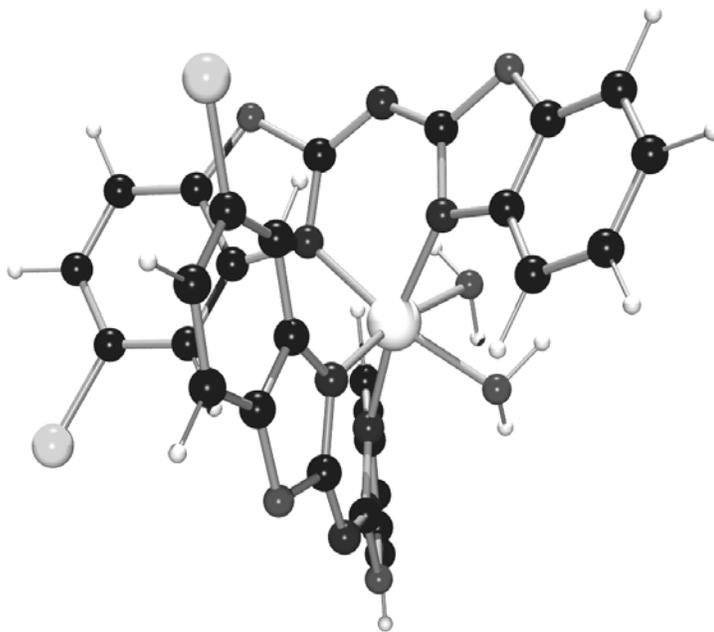


Fig. 41. Espectro electrónico de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Con base en lo anterior se propone que en el compuesto están presentes dos moléculas de agua y dos ligantes coordinados de manera bidentada a través de los átomos de nitrógeno formando una geometría octaédrica, alrededor del níquel(II), Fig. 42. En el análisis termogravimétrico se observa que estas dos moléculas de agua se pierden en el intervalo de temperatura de 80-150 °C como se espera para moléculas de agua coordinadas, Fig. A.23.

Fig. 42. Estructura propuesta de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

5.2.3. Diacuoacetato(*N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) cobalto(II) (6)

El compuesto (6) es un polvo color lila que se obtuvo de la reacción con un equivalente de acetato de cobalto y un equivalente de $(\text{boz})_2\text{NH}$. El análisis elemental fue ajustado a $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_{6.5}\text{ClCo}$ que corresponde a la masa de un ligante, una molécula de acetato, y 2.5 moléculas de agua. En el espectro de masas, Fig. A.24 se encuentra el ion molecular a m/z^+ 627 unidades con una intensidad del 100 %, que corresponde a dos ligantes, lo cual no está de acuerdo con el análisis elemental encontrado, por lo que se propone que exista un rearrreglo que permite que se observe este pico. El momento magnético de $\mu_{\text{ef}} = 4.9 \text{ MB}$, nos indica que se trata de un compuesto de alto espín de cobalto(II) con tres electrones desapareados.⁹¹ En el espectro de EPR no se observa ninguna señal, Fig. A.25.

En el espectro de IR se observa entre otras, una banda ancha que es asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1550 cm^{-1} , Fig. A.26. En espectroscopía UV-Vis-NIR, para un compuesto de cobalto(II) d^7 alto espín con geometría octaédrica, se observan tres transiciones electrónicas:⁹³

$\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$, en $6000\text{-}11000\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ en $12000\text{-}16000\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ en $17000\text{-}22000\text{ cm}^{-1}$. En el espectro de este compuesto hay cuatro bandas que fueron asignadas a $\nu_1 = 10855\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17922\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 20574\text{ cm}^{-1}$ y una banda de transferencia de carga metal-ligante en 28071 cm^{-1} ; sin embargo, ν_1 es una señal ancha con baja absorbancia, ν_2 y ν_3 , se encuentran parcialmente traslapadas, Fig. 43.

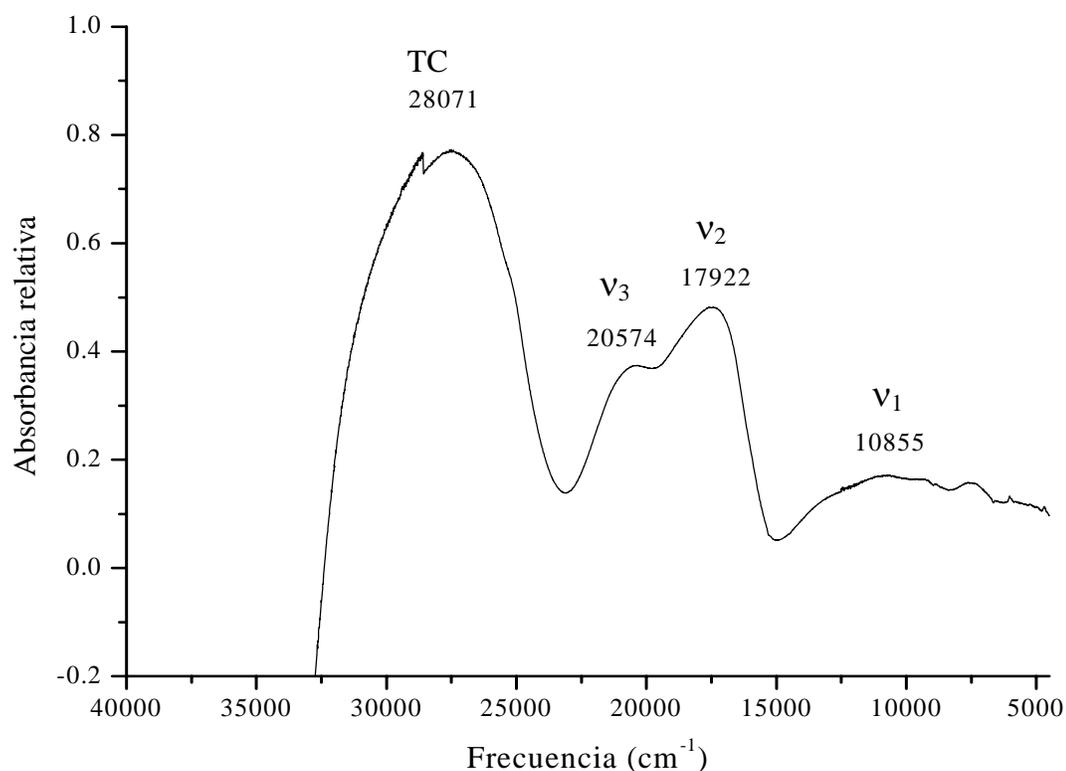


Fig. 43. Espectro electrónico de $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Lo anterior, nos indica que existe anisotropía alrededor del ion metálico; por lo tanto, proponemos que la geometría es un octaedro distorsionado en donde se encuentran dos moléculas de agua en posición *cis*, un ligante y una molécula de acetato coordinado bidentadamente al átomo de cobalto, Fig. 44. En el análisis termogravimétrico se observa la pérdida de dos moléculas de agua en el intervalo de temperatura de $90\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$, Fig. A.28.

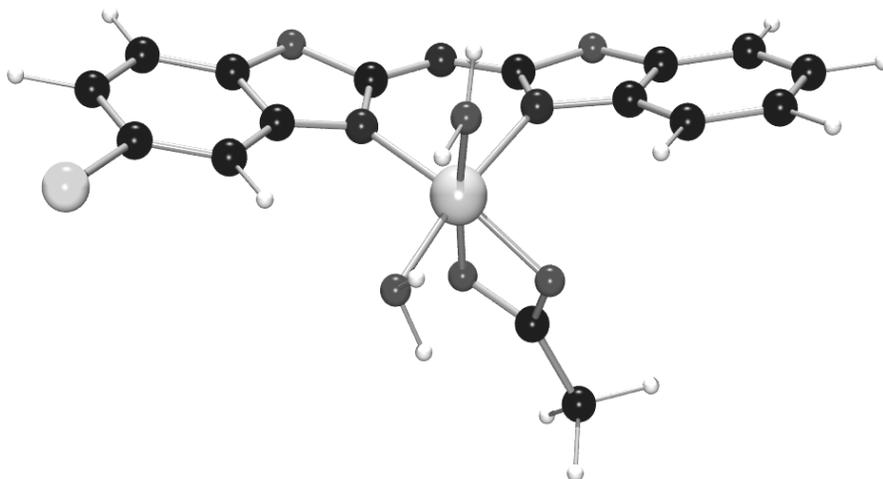


Fig. 44. Estructura propuesta para $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

5.2.4. Diacetoacetato(*N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamin) níquel(II) (7)

La reacción con estequiometría 1:1 con la sal metálica de níquel, permitió obtener un polvo color verde agua. El análisis elemental se ajustó a $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_7\text{ClNi}$, que corresponde a un ligante, una molécula de acetato y tres moléculas de agua. En el análisis por espectrometría de masas se obtuvo el ion molecular $[\text{M}^+] = 627$ unidades con una intensidad del 100 %, correspondiente a la masa de dos ligantes, este comportamiento es similar al observado en el compuesto análogo de cobalto(II), $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ en donde se propone un rearrreglo para obtener un compuesto mas estable, Fig. A.29. El valor del momento magnético de $\mu_{\text{ef}} = 3.05$ MB, está dentro del intervalo que corresponde a un compuesto de níquel(II) con dos electrones desapareados.⁹¹ En el espectro de IR se observa una banda ancha que fue asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1558 cm^{-1} , Fig. A.30. Para un compuesto de níquel(II) d^8 octaédrico, por UV-Vis-NIR, se esperan tres transiciones electrónicas:⁹³ $\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en $7000\text{-}13000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en $11000\text{-}20000 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en $19000\text{-}27000 \text{ cm}^{-1}$. En este compuesto se observan cuatro señales que fueron asignadas a $\nu_1 = 9642 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 15712 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 25658 \text{ cm}^{-1}$ y a la transferencia de carga metal-ligante en 28682 cm^{-1} , Fig. 45.

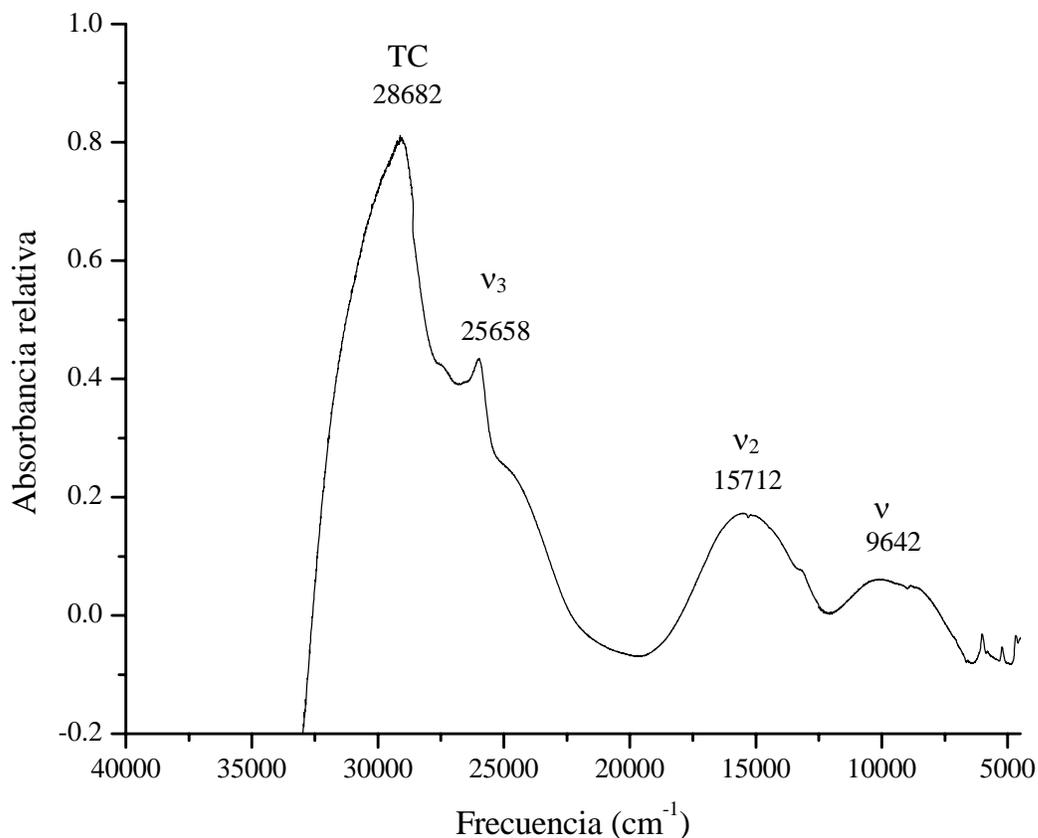


Fig. 45. Espectro electrónico de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

El espectro electrónico para este compuesto permite proponer, de manera similar que en su análogo de cobalto (6), que tiene una geometría de octaedro distorsionado. La hexacoordinación se logra a través de dos moléculas de agua, y coordinados de manera bidentada, un ligante y una molécula de acetato, Fig. 46.

En el termograma se observa una pérdida en el intervalo 80-180 °C que corresponde a la masa de una molécula de acetato coordinada, Fig. A.33.

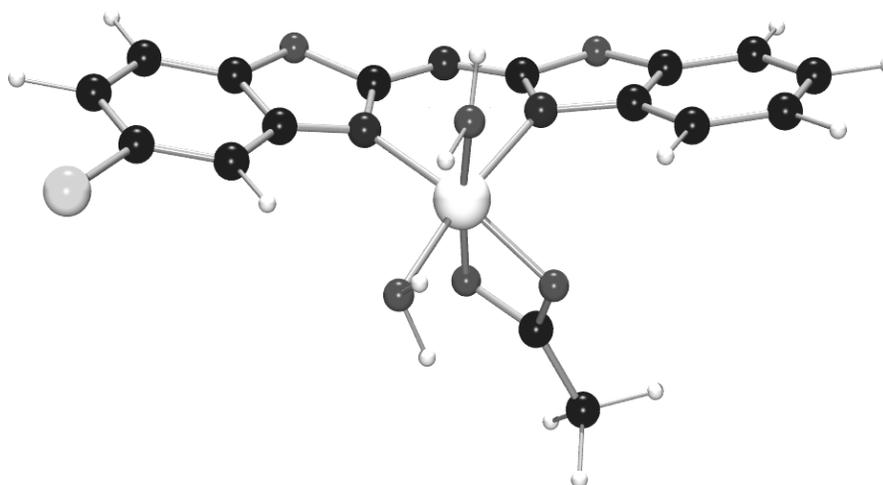


Fig. 46. Estructura propuesta para $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron seis nuevos compuestos: dos orgánicos boz-SMe₂, (boz)₂NH y cuatro de coordinación [Co((boz)₂N)₂H₂O], [Ni((boz)₂N)₂(H₂O)₂], [Co((boz)₂N)(CH₃COO)(H₂O)₂] y [Ni((boz)₂N)(CH₃COO)(H₂O)₂].

Se preparó y caracterizó completamente el compuesto dimetil-5-cloro-*N*-benzoxazol ditiocarboimidato boz-SMe₂, precursor del ligante *N*-2-benzoxazolil-5-cloro-2-benzoxazolamina (boz)₂NH. El análisis por difracción de rayos-X muestra que la estructura cristalina de boz-SMe₂ es plana y se favorece por la relación donador-aceptor entre los átomos de nitrógeno y azufre, dando lugar a la interacción intramolecular de tipo N...S y la intermolecular S...S.

El análisis del comportamiento del ligante (boz)₂NH en disolución se llevó a cabo por RMN de ¹H y ¹³C, y se determinó que el isómero favorecido tiene el protón en el N(13); esta estructura también se observó en estado sólido. Esta molécula forma apilamientos de tipo π-π con los anillos aromáticos presentes en la red, además presenta interacciones por puentes de hidrógeno intra- e intermoleculares. La interacción intermolecular más importante se da a través del puente de hidrógeno que se forma entre N(13)-H(13) y un átomo aceptor: oxígeno cuando el disolvente es H₂O o THF y nitrógeno cuando está presente el *o*-aminofenol. Estas interacciones entre el ligante y la molécula de cristalización son determinantes en la estabilidad de la red.

En los compuestos de coordinación del ligante (boz)₂NH con cobalto(II) y níquel(II) se determinó que este último se coordina de manera bidentada a través de los átomos de nitrógeno, formando un anillo de seis miembros alrededor del ion metálico.

La relación estequiométrica ligante:metal utilizada permitió coordinar uno o dos ligantes al átomo central y obtener diferentes geometrías alrededor de éste. En la relación 2:1 con la sal metálica de cobalto(II) se coordinaron dos ligantes, y una molécula de agua, formando un compuesto pentacoordinado con una geometría de bipirámide trigonal. Esta misma

estequiometría con acetato de níquel(II) dió lugar a una geometría octaédrica alrededor del ion metálico coordinando dos ligantes y dos moléculas de agua. La relación 1:1 ligante:metal con la sal metálica de cobalto(II) y níquel(II), permitió coordinar un ligante, una molécula de acetato, ambos de manera bidentada y dos moléculas de agua, formando un compuesto octaédrico.

La importancia de los compuestos de coordinación obtenidos, permite continuar su estudio para establecer las condiciones de reacción en las cuales se obtienen diferentes números de coordinación alrededor del ion metálico; para ello se propone evaluar el intercambio de las moléculas de agua por otro disolvente y modificar la relación estequiométrica ligante:metal.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. R. W. DeSimone, Ch. A. Blum, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10 (2000) 2723-2726.
2. E. S. Lazer, C. K. Miao, H.-C. Wong, R. Sorcek, D. M. Spero, A. Gilman, K. Pal, M. Behnke, A. G. Graham, J. M. Watrous, C. A. Homon, J. Nagel, A. Shah, Y. Guindon, P. R. Farina, J. Adams, *J. Med. Chem.* 37 (1994) 913-923.
3. G. Turan-Zitouni, S. Demirayak, A. Özdemir, Z. A. Kaplancikli, M. T. Yildiz, *Eur. J. Med. Chem.* 39 (2003) 267-272.
4. C. Ramalingan, S. Balasubramanian, S. Kabilan, M. Vasudevan, *Eur. J. Med. Chem.* 39 (2004) 527-533.
5. F. Samih, M. Prudhomme, G. Dauphin, G. Jeminet, *Tetrahedron* 46 (1990) 5177-5186.
6. S. A. F. Rostov, H. T. Y. Fahmy, Saudi, N. S. Manal, *Scientia Pharmaceutica* 71 (2003) 57-74.
7. S. P. Singh, I. Prakash, R. K. Tomer, O. M. Prakash, S. N. Sawhney, *Ind. J. Chem.* 22 (1983) 37-42.
8. C. J. Paget, (Eli Lilly and Co., USA) U.S. (1978), 15 pp. CODEN: USXXAM US 4088770 19780509.
9. C. J. Paget, (Eli Lilly and Co., USA) U.S. (1981), 15 pp. Division of U.S. 4088770. CODEN: USXXAM US 4275210 19810623.
10. C. J. Paget, K. Kisner, R. L. Stone, D.C. DeLong, *J. Med. Chem.* 12 (1969) 1016-1018.
11. J. González-Aguilar, Tesis de Maestría: Síntesis y determinación de la actividad antiparasitaria de derivados diclorados del benzoxazol, UNAM, Facultad de Química (2004).
12. V. M. Arroyo-Sánchez, Tesis de Licenciatura: Síntesis de benzoxazoles sustituidos en posición 2 con potencial actividad antiparasitaria, UNAM, Facultad de Química (2003).
13. T. M. Willson, J. E. Cobb, D. J. Cowan, R. W. Wiethe, I. D. Correa, S. R. Prakash, K. D. Beck, L. B. Moore, S. A. Kliewer, J. M. Lehmann, *J. Med. Chem.* 39 (1996) 665-668.
14. B. C. C. Cantello, M. A. Cawthorne, D. Haigh, R. M. Hindley, S. A. Smith, P. L. Thurlby, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 4 (1994) 1181-1184.

15. D. R. Buckle, B. C. C. Cantello, M. A. Cawthorne, P. J. Coyle, D. K. Dean, A. Faller, D. Haigh, R. M. Hindley, L. J. Jefcott, C. A. Lister, I. L. Pinto, A. K. Rami, D. G. Smith, S. A. Smith, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 6 (1996) 2121-2126.
16. P. L. López-Tudanca, L. Labeaga, A. Inneráritu, L. Alonso-Cires, I. Tapia, R. Mosquera, A. Orjales, *Bioorg. Med. Chem.* 11 (2003) 2709-2714.
17. M. Kobayashi, S. Shimizu, *Eur. J. Biochem.* 261 (1999) 1-9.
18. S. H. Bhosale, M. B. Rao, V. V. Deshpande, *Microbiol. Rev.* 60 (1996) 280-300.
19. M. Dennis, P. E. Kolattukudy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 89 (1992) 5306-5310.
20. C. V. Nolan, S. W. Fowler, J. L. Teyssie, *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 88 (1992) 105-116.
21. J.-P. Nicolas, J.-L. Gueant, *Bull. Acad. Natl. Med.* 178 (1994) 551-568.
22. E. Raux, H. L. Schubert, M. J. Warren, *Cell. Mol. Life Sci.* 57 (2000) 1880-1893.
23. J. A. McCleverty, ed. *Comprehensive Coordination Chemistry II: from biology to nanotechnology, Cobalt*, Elsevier Pergamon, Amsterdam, Netherlands (2004).
24. J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez, J. Sordo, *Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, España (2002).
25. G. E. Plum, V. A. Bloomfield, *Biopolymers* 27 (1988) 1045-1051.
26. Y.-J. Fu, Z.-S. Gao, H. Yang, W. Dai, D. Wang, H. Hu, W. Tang, Z. Zhang, T. C. W. Mak, *Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* C55 (1999) 349-351.
27. H. Chen, T. An, Y. Fang, K. Zhu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 147 (1999) 165-172.
28. M. Geraghty, M. McCann, M. Devereux, F. Cronin, M. Curran, V. McKee, *Met.-Based Drugs* 6 (1999) 41-48.
29. L. Broge, U. Pretzmann, N. Jensen, I. Sotofte, C. E. Olsen, J. Springborg, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2323-2334.
30. C. E. MacBeth, B. S. Hammes, V. G. Young, Jr. A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4733-4741.
31. J. A. McCleverty, ed. *Comprehensive Coordination Chemistry II: from biology to nanotechnology, Nickel*, Elsevier Pergamon, Amsterdam, Netherlands (2004).
32. S. J. Lippard, *Science* 268 (1995) 996-997.
33. P. A. Karplus, M. A. Pearson, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 330-337.
34. H.-D. Youn, E.-J. Kim, J.-H. Roe, Y. C. Hah, S.-O. Kang, *Biochem. J.* 318 (1996) 889-896.

35. F. Dardel, S. Ragusa, C. Lazennec, T. Meinnel, *J. Mol. Biol.* 280 (1998) 501-513.
36. A. Becker, I. Schlichting, W. Kabsch, S. Schultz, A. F. V. Wagner, *J. Biol. Chem.* 273 (1998) 11413-11416.
37. S. L. Clugston, J. F. J. Barnard, R. Kinach, D. Miedema, R. Ruman, E. Daub, J. F. Honek, *Biochemistry* 37 (1998) 8754-8763.
38. G. Davidson, S. L. Clugston, J. F. Honek, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2962-2963.
39. M. M. He, S. L. Clugston, J. F. Honek, B. W. Matthews, *Biochemistry* 39 (2000) 8719-8727.
40. D. Walther, P. Gebhardt, R. Fischer, U. Kreher, H. Görls, *Inorg. Chim. Acta* 281 (1998) 181-189.
41. J. W. Pauly, J. Sander, D. Kuppert, M. Winter, G. J. Reiss, F. Zürcher, R. Hoffmann, T. F. Fässler, K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2830-2846.
42. C. Ochs, F. E. Hahn, T. Lügger, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1279-1285.
43. J. C. Peters, S. B. Harkins, S. D. Brown, M. W. Day, *Inorg. Chem.* (2001) 40 5083-5091.
44. G. A. van Albada, W. J. J. Smeets, N. Veldman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 290 (1999) 105-112.
45. F. Ragaini, M. Pizzotti, S. Cenini, A. Abotto, G. A. Pagani, F. Demartin, *J. Organomet. Chem.* 489 (1995) 107-112.
46. X. Wang, H. Sun, X. You, *Polyhedron* 15 (1996) 3543-3546.
47. H. Gornitzka, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 311-317.
48. O. Castillo, A. Luque, N. De la Pinta, P. Roman, *Acta Cryst. Sect. E: Struct. Rep.* 57 (2001) m384-m386.
49. Yousheng Zhang, S. R. Breeze, Suning Wang, J. E. Greedan, N. P. Raju, Lijuan Li, *Can. J. Chem.* 77 (1999) 1424-1435.
50. Jing-Yuan Xu, He-Dong Bian, Qing-Lun Wang, Wen Gu, Shi-Ping Yan, Dai-Zheng Liao, Peng Cheng, Zong-Hui Jiang, Pan-Wen Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1063-1067.
51. R. Carballo, B. Covelo, E. M. Vazquez-Lopez, A. Garcia-Martinez, A. Castineiras, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 584-586.
52. J. Y. Lu, T. J. Schroeder, A. M. Babb, M. Olmstead, *Polyhedron* 20 (2001) 2445-2449.

53. E. Freire, S. Baggio, A. Goeta, R. Baggio, *Aust. J. Chem.* 54 (2001) 329-333.
54. Xiao-Yan Chen, Bin Zhao, Peng Cheng, Bin Ding, Dai-Zheng Liao, Shi-Pin Yan, Zong-Hui Jiang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 562-569.
55. D. Poleti, D. R. Stojakovic, B. V. Prelesnik, L. Manojlovic-Muir, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 46 (1990) 399-402.
56. M. J. Plater, M. R. St. J. Foreman, J. M. S. Skakle, R. A. Howie, *Inorg. Chim. Acta* 332 (2002) 135-145.
57. F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo, *Polyhedron* 17 (1998) 589-597.
58. J. Rogan, D. Poleti, L. Karanovic, G. A. Bogdanovic, A. Spasojevic-de Bire, D. M. Petrovic, *Polyhedron* 19 (2000) 1415-1421.
59. F.-J. Yoe-Reyes, S. Bernès, N. Barba-Behrens, *Acta Cryst. Sect. E: Struct. Rep.* 61 (2005) m875-m877.
60. N. Andrade-Lopez, R. Cartas-Rosado, E. García-Baéz, R. Contreras, H. Tlahuext, *Heteroatom Chem.* 9 (1988) 399-409.
61. A. E. Cenicerros-Gomez, A. Ramos-Organillo, J. Hernández.-Díaz, J. Nieto-Martínez, R. Contreras, S. E. Castillo-Blum, *Heteroatom Chem.* 11 (2000) 392-398.
62. N. Barba-Behrens, A. Vázquez-Olmos, S. E. Castillo-Blum, R. M. Hernández, S. Meza-Höjer, G. Höjer, R. Vicente, A. Escuer, *Trans. Met. Chem.* 21 (1996) 31-37.
63. M.-P. Fialon, E. García-Baéz, N. Andrade-López, G. Osorio-Monreal, G. Canseco-Melchor, I. Velázquez-Montes, N. Barba-Behrens, R. Contreras, *Heteroatom Chem.* 10 (1999) 577-584.
64. B. King-Díaz, J. Montes-Ayala, C. Escartín-Guzmán, S. E. Castillo-Blum, R. Iglesias-Prieto, B. Lotina-Hennsen, N. Barba-Behrens, *Bioinorg. Chem. Appl.* 3 (2004) 93-108.
65. J. Montes-Ayala, C. Escartín-Guzmán, S. E. Castillo-Blum, E. O. Rodríguez-Hernández, S. Bernès, M. J. Rosales-Hoz, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 1676-1684.
66. N. Galván-Tejada, S. Bernès, S. E. Castillo-Blum, H. Nöth, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.* 91 (2002) 339-348.
67. J. M. Grevy, F. Téllez, S. Bernès, H. Nöth, R. Contreras, N. Barba-Behrens, *Inorg. Chim. Acta* 339 (2002) 532-542.

68. N. Barba-Behrens, J. L. Bautista, M. E. Ruiz, P. Joseph-Nathan, A. Flores-Parra, R. Contreras, *J. Inorg. Biochem.* 40 (1990) 201-215.
69. T. Nagano, M. Itoh, K. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2270-2271.
70. M. Chu-Moyer, R. Berger, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 5721-5725.
71. A. Decken, R. A. Gossage, *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 664-667.
72. A. I. Oliva, L. Simón, J. V. Hernández, F. M. Muñiz, A. Lithgow, A. Jiménez, J. R. Morán, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2002) 1050-1052.
73. A. I. Oliva, L. Simón, F. M. Muñiz, F. Sanz, C. Ruiz-Valero, J. R. Morán, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 6883-6885.
74. A. I. Oliva, L. Simón, F. M. Muñiz, F. Sanz, J. R. Morán, *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 1698-1702.
75. A. I. Oliva, L. Simón, F. M. Muñiz, F. Sanz, J. R. Morán, *Org. Lett.* 6 (2004) 1155-1157.
76. D. E. Lynch, D. Daly, S. Parsons, *Acta Cryst. C* 56 (2000) 1478-1479.
77. F. L. Merchán, J. Garín, E. Meléndez, *Synthesis* (1982) 590-591.
78. F. Téllez, A. Cruz, H. López-Sandoval, I. Ramos-García, M. Gayosso, R. N. Castillo-Sierra, B. Paz-Michel, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras, *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 4203-4214.
79. L. Dalgaard, L. Jensen, O. Lawesson, *Tetrahedron* 30 (1974) 93-104.
80. M. Gayosso-Canales, Tesis de Licenciatura: Síntesis de nuevos heterociclos derivados de 2-aminobenzotiazol. Uso del disulfuro de carbono como agente ciclante, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Facultad de Química, (1996).
81. J. Garín, E. Meléndez, F. L. Merchán, D. Ortiz, T. Tejero, *Synthesis* (1987) 368-370.
82. F. Téllez-Bárceñas, Tesis de Doctorado: Derivados de benzotiazol con elementos del grupo principal y de transición, CINVESTAV-IPN (2004).
83. F. Téllez, J. A. Peña-Hueso, N. Barba-Behrens, A. Flores-Parra, R. Contreras, *Polyhedron* 25 (2006) 2363-2374.
84. F. Téllez, N. Barba-Behrens, A. Flores-Parra, R. Contreras, *Polyhedron* 22 (2004) 2481-2489.
85. A. Abbotto, S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 1761-1769.
86. A. Abbotto, S. Bradamante, A. Facchetti, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 5753-5772.

87. A. Abbotto, A. Facchetti, S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 436-444.
88. A. Abbotto, S. Bruni, F. Cariati, G. A. Pagani, *Spectrochim. Acta, Part A* 56 (2000) 1543-1552.
89. T. N. Guru Row, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 477-479.
90. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Inc. Oxford, USA (1997).
91. J. E. Huheey, E. A. Keiter *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, HarperCollins College Publishers, New York, USA (1993).
92. J. Ribas, *Química de Coordinación*, Omega, Barcelona, España (2000).
93. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 2nd edition, Amsterdam, Netherlands (1984).

APÉNDICE

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos boz-SMe₂ y (boz)₂NH

	boz-SMe₂	(boz)₂NH
Formula Química	C ₁₀ H ₉ ClN ₂ OS ₂	C ₂₀ H ₁₅ ClN ₄ O ₃
Peso molecular (g/mol)	272.78	394.82
Tamaño del cristal (mm)	0.30 x 0.25 x 0.20	0.35 x 0.10 x 0.08
Forma y color del cristal	Fragmento amarillo	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P 21/c
a, [Å]	13.4612(2)	11.6366(3)
b, [Å]	16.3214(2)	8.3580(2)
c, [Å]	20.5262(3)	18.2452(5)
α, [°]	101.213(1)	90
β, [°]	108.141(1)	98.099(1)
γ, [°]	99.729(1)	90
Z	14	4
ρ(calculada) [mg/m ³]	1.556	1.493
μ [mm ⁻¹]	0.665	0.249
F(000)	1960	816
Intervalo de θ [°]	3.394-27.450	3.011-27.501
Temperatura [K]	293	293
Reflexiones colectadas	32664	7497
Reflexiones independientes	18307	4010
Reflexiones observadas [σ]	9698	2362
R (interna)	0.022	0.024
Goof	1.0585	1.0733
R final [σ]	0.0488	0.0519
wR2 final	0.116	0.065
Respuesta máxima [e/Å ³]	0.27	0.83

Tabla 2. Datos cristalográficos para los compuestos (boz)₂NH (H₂O) y (boz)₂NH (THF)

	(boz)₂NH (H₂O)	(boz)₂NH (THF)
Formula Química	C ₁₄ H ₁₀ ClN ₃ O ₃	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₃
Peso molecular (g/mol)	303.7	357.8
Tamaño del cristal (mm)	0.50 x 0.30 x 0.20	0.3 x 0.25 x 0.15
Color y forma del cristal	Prisma amarillo	Prisma rojo
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P 21/c
a, [Å]	6.8661(2)	7.3276(1)
b, [Å]	6.9932(2)	22.9541(4)
c, [Å]	14.8866(6)	10.0053(2)
α, [°]	102.060(1)	90
β, [°]	95.237(2)	103.845(1)
γ, [°]	105.219(2)	90
Z	2	4
ρ(calculada), [mg/m ³]	1.514	1.454
μ [mm ⁻¹]	0.301	0.257
F(000)	312	744
Intervalo θ [°]	1.416-27.592	2.276 a 27.480
Temperatura [K]	293	173
Reflexiones colectadas	5109	7203
Reflexiones independientes colectadas	2939	3692
Reflexiones observadas [3σ]	1811	2104
R (interna)	0.024	0.018
Goof	1.0401	1.002
R final [3σ]	0.0419	0.035
wR2 final	0.277	0.0996
Respuesta máxima [e/Å ³]	0.26	0.2

Tabla 3. Selección de distancias y ángulos de enlace de boz-SMe₂

O(1)-C(2)	1.389(4)	C(11)-S(13)	1.752(4)
O(1)-C(8)	1.380(5)	C(11)-S(12)	1.750(4)
C(2)-N(3)	1.299(5)	S(13)-C(15)	1.808(4)
C(2)-N(10)	1.347(5)	S(12)-C(14)	1.789(4)
N(3)-C(9)	1.391(5)		
C(4)-C(5)	1.386(5)	O(1)-C(2)-N(3)	115.0(4)
C(4)-C(9)	1.377(6)	O(1)-C(2)-N(10)	112.9(4)
C(5)-C(6)	1.400(6)	N(3)-C(2)-N(10)	132.1(4)
C(5)-Cl(1)	1.746(5)	C(2)-N(10)-C(11)	121.4(4)
C(6)-C(7)	1.363(6)	N(10)-C(11)-S(13)	125.1(3)
C(7)-C(8)	1.379(6)	N(10)-C(11)-S(12)	118.5(3)
C(8)-C(9)	1.389(5)	S(13)-C(11)-S(12)	116.4(2)
N(10)-C(11)	1.299(5)		

Tabla 4. Selección de distancias y ángulos de enlace de (boz)₂NH con *o*-aminofenol

O(1)-C(2)	1.380(4)	C(19)-C(14)	1.372(5)
O(1)-C(8)	1.379(4)	C(14)-C(15)	1.382(4)
C(2)-N(3)	1.301(4)	H(13)-N(13)	0.78(3)
C(2)-N(10)	1.348(4)	O(21)-C(22)	1.374(4)
N(3)-C(9)	1.403(4)	C(22)-C(23)	1.393(4)
C(4)-C(5)	1.380(4)	C(22)-C(27)	1.372(4)
C(4)-C(9)	1.381(4)	C(23)-C(24)	1.391(5)
C(5)-C(6)	1.394(5)	C(23)-N(28)	1.404(5)
C(5)-Cl(1)	1.737(3)	C(24)-C(25)	1.387(5)
C(6)-C(7)	1.377(5)	C(25)-C(26)	1.359(5)
C(7)-C(8)	1.364(5)	C(26)-C(27)	1.380(5)
C(8)-C(9)	1.388(4)		
N(10)-C(11)	1.300(4)	O(1)-C(2)-N(3)	115.1(3)
O(12)-C(11)	1.366(4)	O(1)-C(2)-N(10)	112.8(3)
O(12)-C(14)	1.383(4)	N(3)-C(2)-N(10)	132.1(3)
C(11)-N(13)	1.342(4)	C(2)-N(10)-C(11)	118.5(3)
N(13)-C(15)	1.406(4)	O(12)-C(11)-N(10)	116.7(3)
C(16)-C(17)	1.389(5)	O(12)-C(11)-N(13)	109.4(3)
C(16)-C(15)	1.376(4)	N(10)-C(11)-N(13)	133.9(3)
C(17)-C(18)	1.387(5)	C(11)-N(13)-H(13)	126(3)
C(18)-C(19)	1.381(5)		

Tabla 5. Selección de distancias y ángulos de enlace de (boz)₂NH (H₂O)

O(1)-C(2)	1.375(3)	C(4)-C(5)	1.393(4)
O(1)-C(8)	1.367(3)	C(4)-C(9)	1.380(3)
C(2)-N(3)	1.301(3)	C(5)-C(6)	1.383(4)
C(2)-N(10)	1.350(3)	C(5)-Cl(1)	1.736(3)
N(3)-C(9)	1.397(3)	C(6)-C(7)	1.378(4)

C(7)-C(8)	1.377(4)	H(13)-N(13)	0.77(3)
C(8)-C(9)	1.392(3)	H(211)-O(21)	0.82(4)
N(10)-C(11)	1.297(3)	H(212)-O(21)	0.76(4)
O(12)-C(11)	1.358(3)		
O(12)-C(14)	1.386(3)	O(1)-C(2)-N(3)	114.8(2)
C(11)-N(13)	1.334(3)	O(1)-C(2)-N(10)	112.9(2)
N(13)-C(15)	1.392(3)	N(3)-C(2)-N(10)	132.3(2)
C(16)-C(17)	1.396(4)	C(2)-N(10)-C(11)	119.2(2)
C(16)-C(15)	1.372(4)	O(12)-C(11)-N(10)	116.9(2)
C(17)-C(18)	1.386(4)	O(12)-C(11)-N(13)	109.7(2)
C(18)-C(19)	1.382(4)	N(10)-C(11)-N(13)	133.4(2)
C(19)-C(14)	1.371(4)	C(11)-N(13)-H(13)	129(2)
C(14)-C(15)	1.380(3)		

Tabla 6. Selección de distancias y ángulos de enlace de (boz)₂NH (THF)

O(12)-C(11)	1.367(2)	O(1)-C(2)-N(10)	112.33(18)
O(12)-C(14)	1.390(2)	O(1)-C(2)-N(3)	115.43(18)
O(1)-C(2)	1.380(2)	N(10)-C(2)-N(3)	132.24(19)
O(1)-C(8)	1.381(2)	C(12)-N(10)-C(2)	118.44(18)
N(13)-C(11)	1.348(3)	O(12)-C(11)-N(13)	108.97(17)
N(13)-C(15)	1.398(3)	O(12)-C(11)-N(10)	117.18(18)
N(10)-C(11)	1.288(3)	N(13)-C(11)-N(10)	133.8(2)
N(10)-C(2)	1.350(3)	H(13)-N(13)-C(11)	123.8
N(3)-C(2)	1.305(3)		
N(3)-C(9)	1.401(3)		
C(15)-C(14)	1.379(3)		
C(15)-C(16)	1.379(3)		
C(5)-C(6)	1.386(3)		
C(5)-C(4)	1.386(3)		
C(9)-C(8)	1.389(3)		
C(9)-C(4)	1.391(3)		
C(19)-C(14)	1.373(3)		
C(19)-C(18)	1.393(3)		
C(6)-C(7)	1.391(3)		
C(17)-C(16)	1.393(3)		
C(17)-C(18)	1.386(3)		
C(8)-C(7)	1.371(3)		
Cl(1)-C(5)	1.751(2)		
H(13)-N(13)	0.854		
C(24)-C(23)	1.522(4)		
C(24)-C(25)	1.499(4)		
O(21)-C(22)	1.433(3)		
O(21)-C(25)	1.406(3)		
C(22)-C(23)	1.500(4)		

Fig. A.1. Espectro de infrarrojo de boz

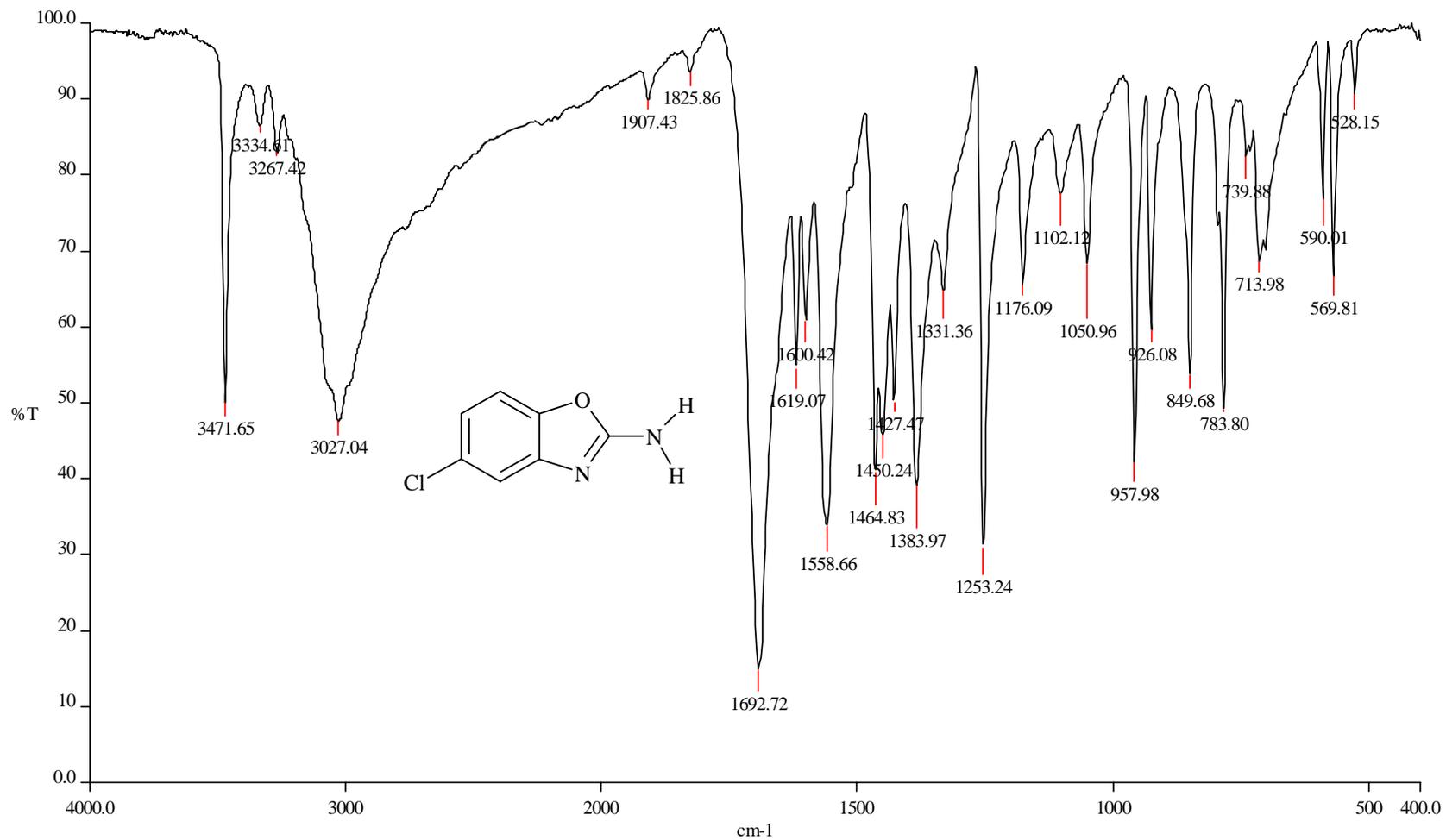


Fig. A.2. Espectro de RMN ^1H de boz a 400 MHz

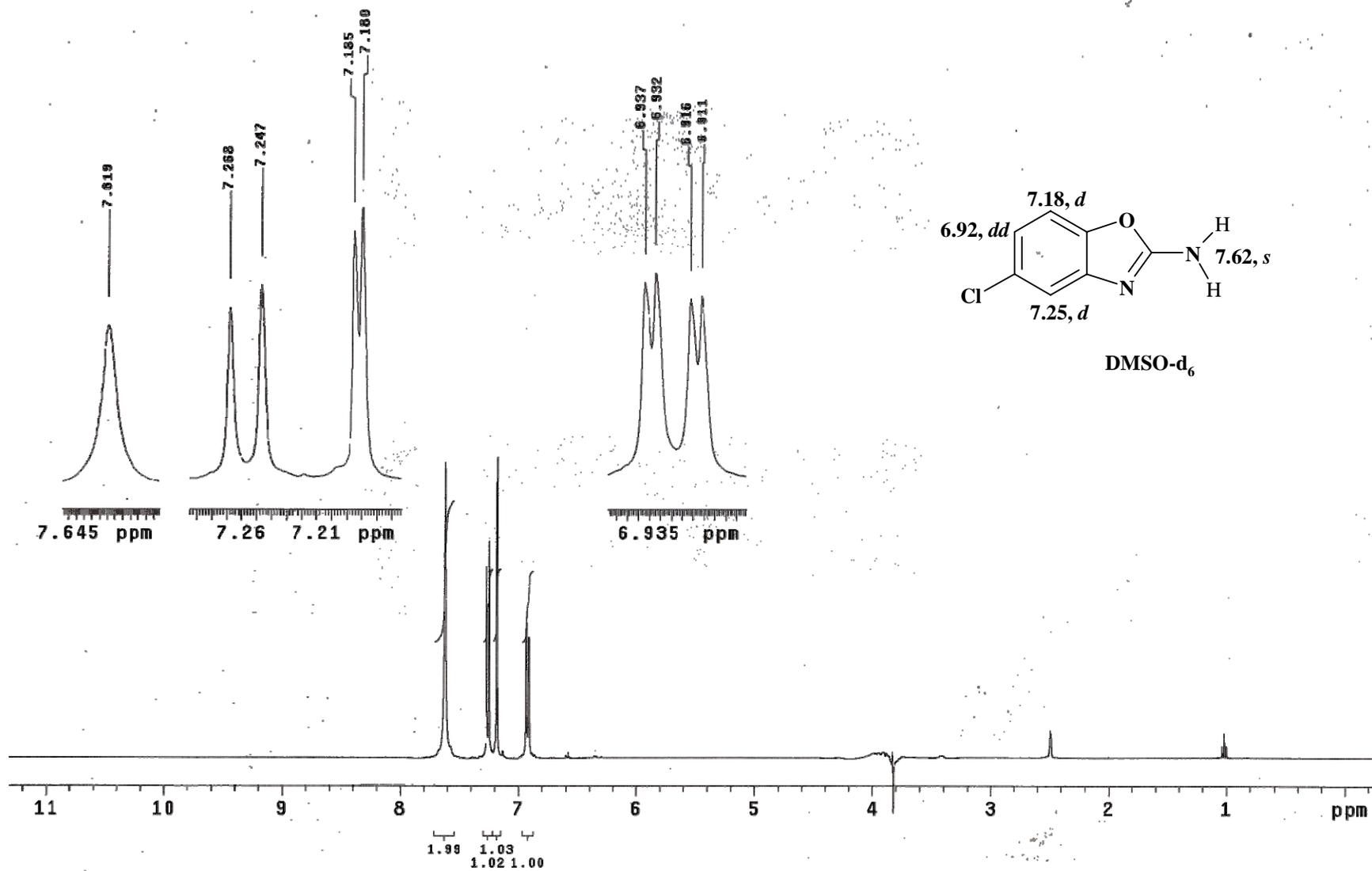


Fig. A.3. Espectro de RMN ^{13}C de boz a 100 MHz

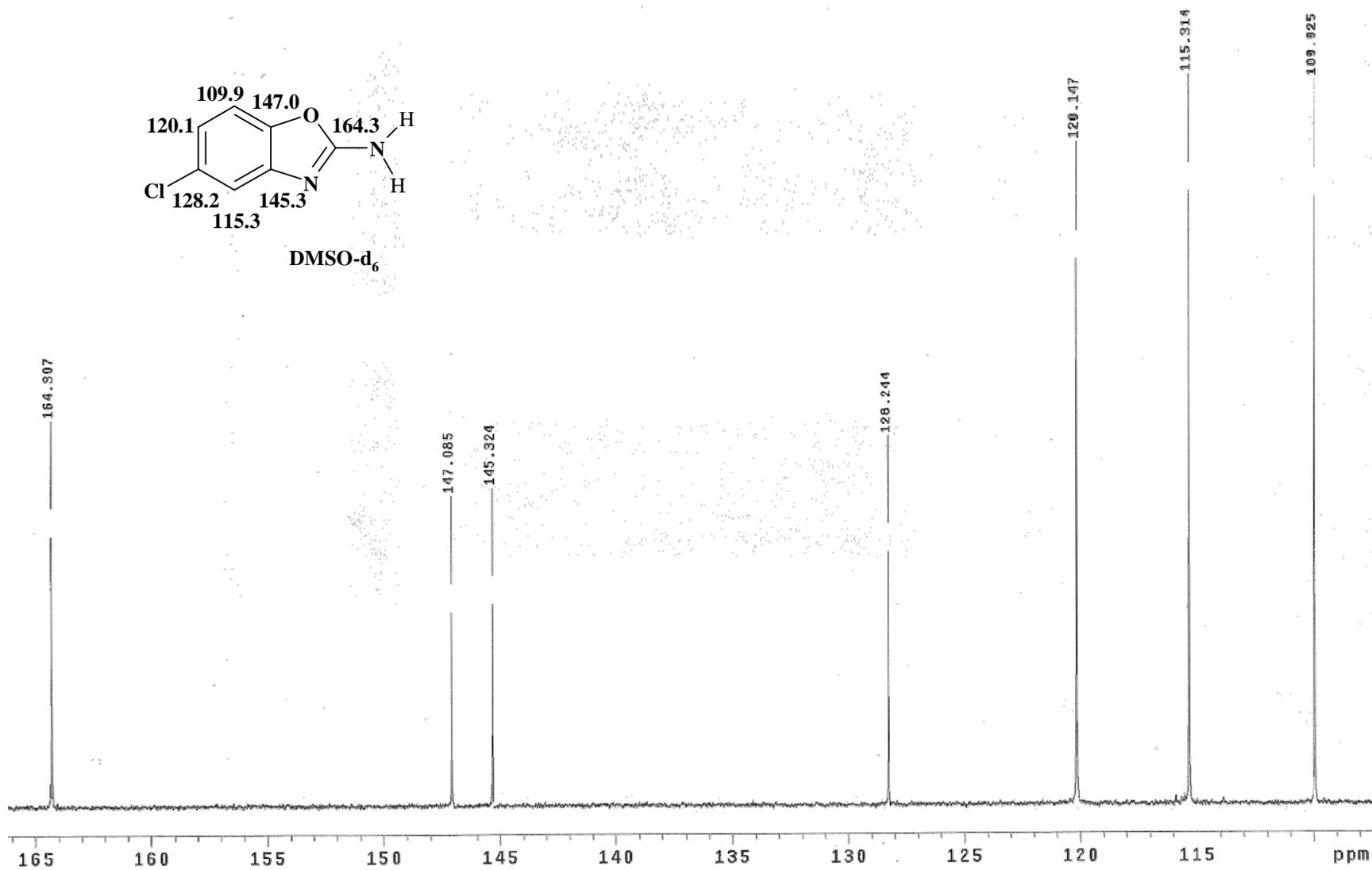


Fig. A.4. Espectro de infrarrojo de boz-SMe₂

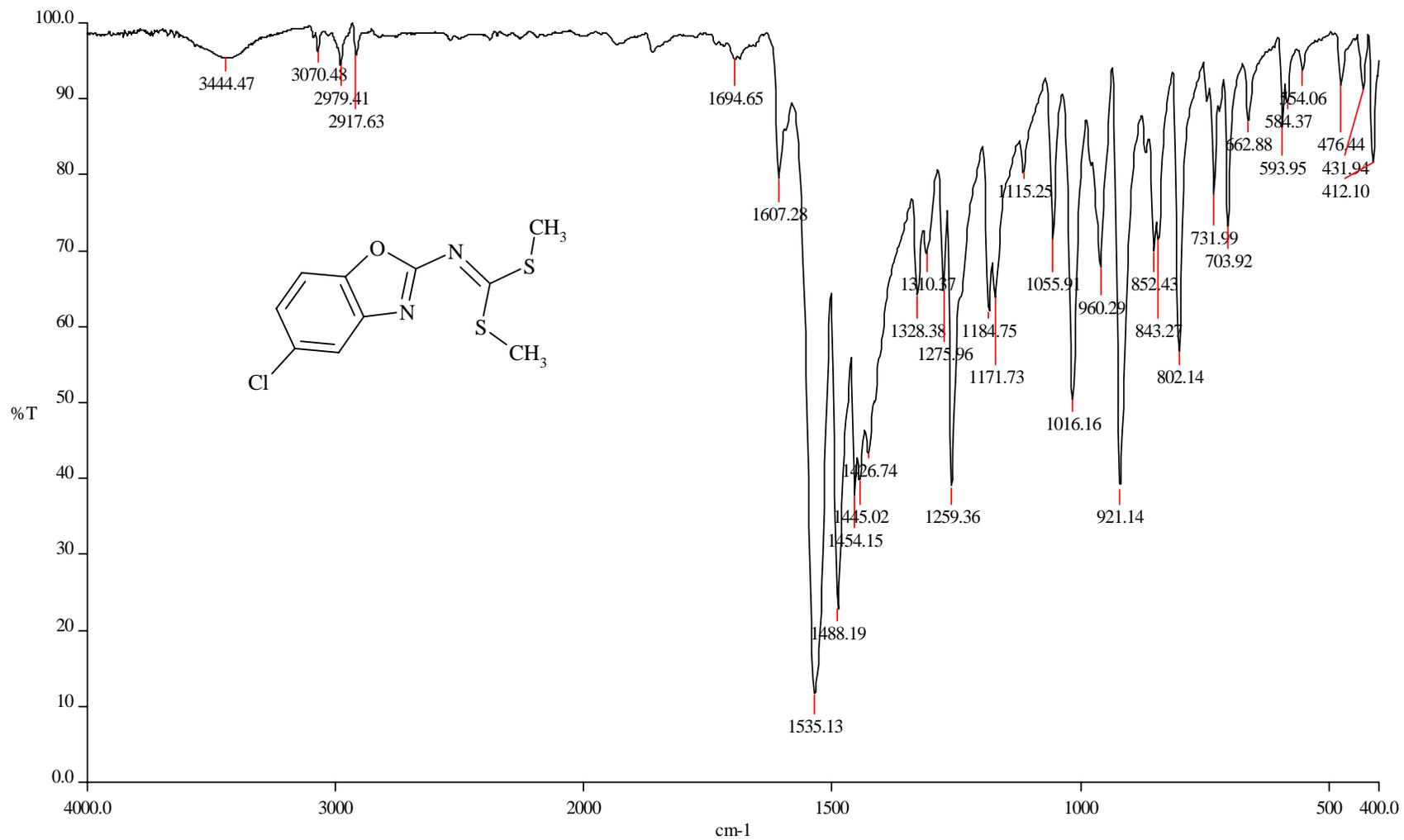


Fig. A.5. Espectro de masas de boz-SMe₂

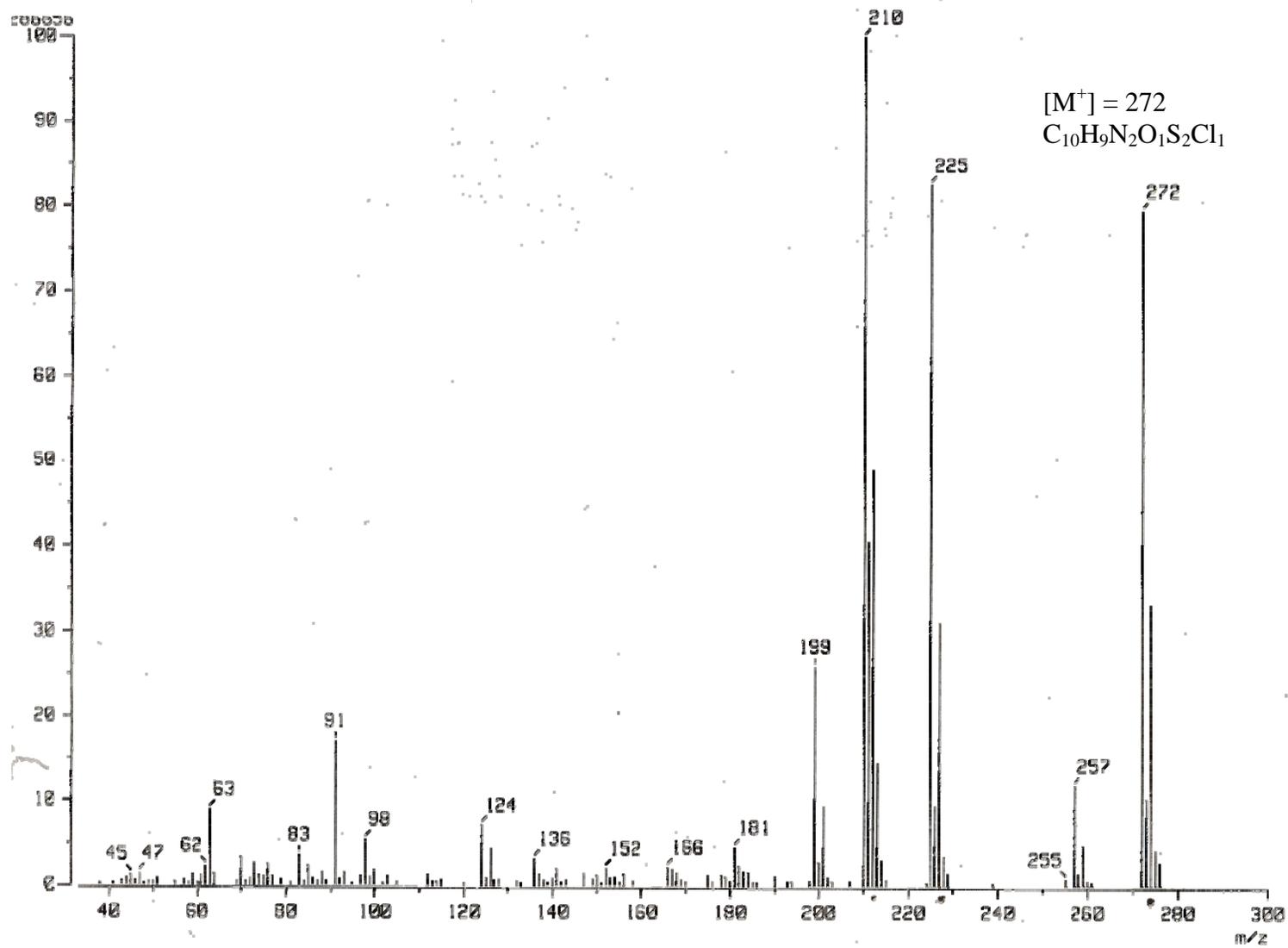


Fig. A.6. Espectro de RMN ^1H de boz-SMe $_2$ a 400 MHz

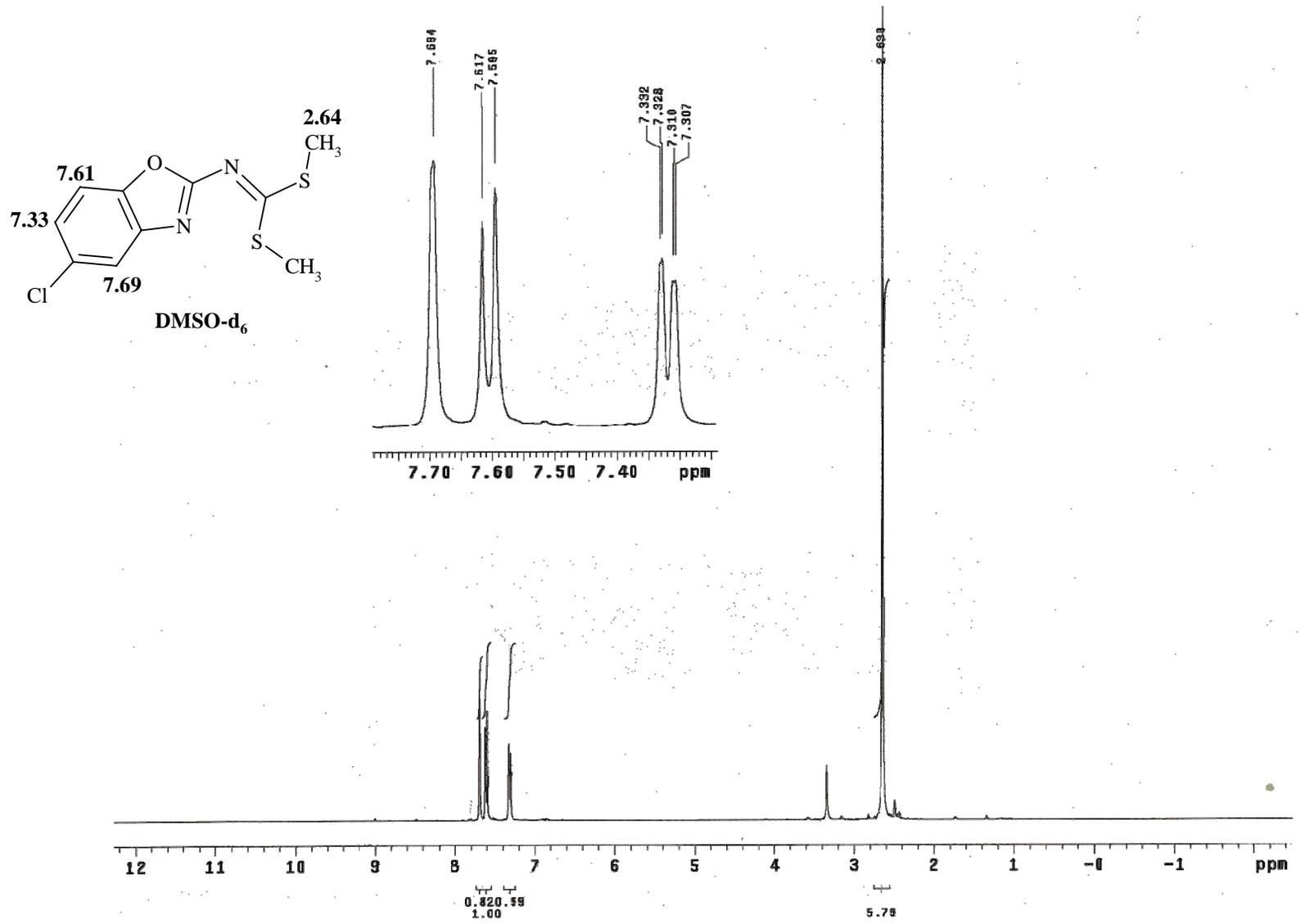


Fig. A.7. Espectro de RMN ^{13}C de boz-SMe $_2$ a 100 MHz

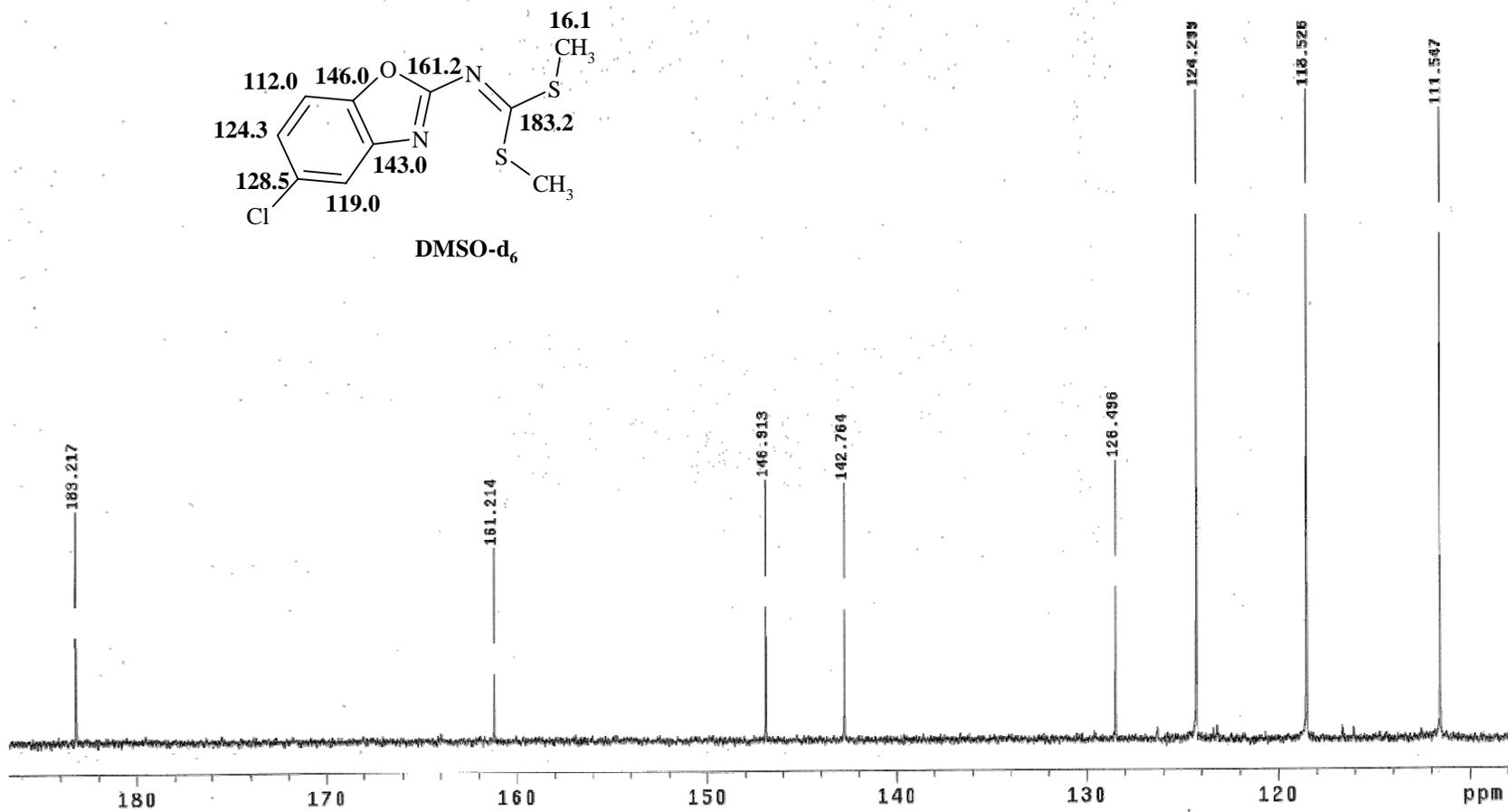


Fig. A.8. Espectro de infrarrojo de (boz)₂NH

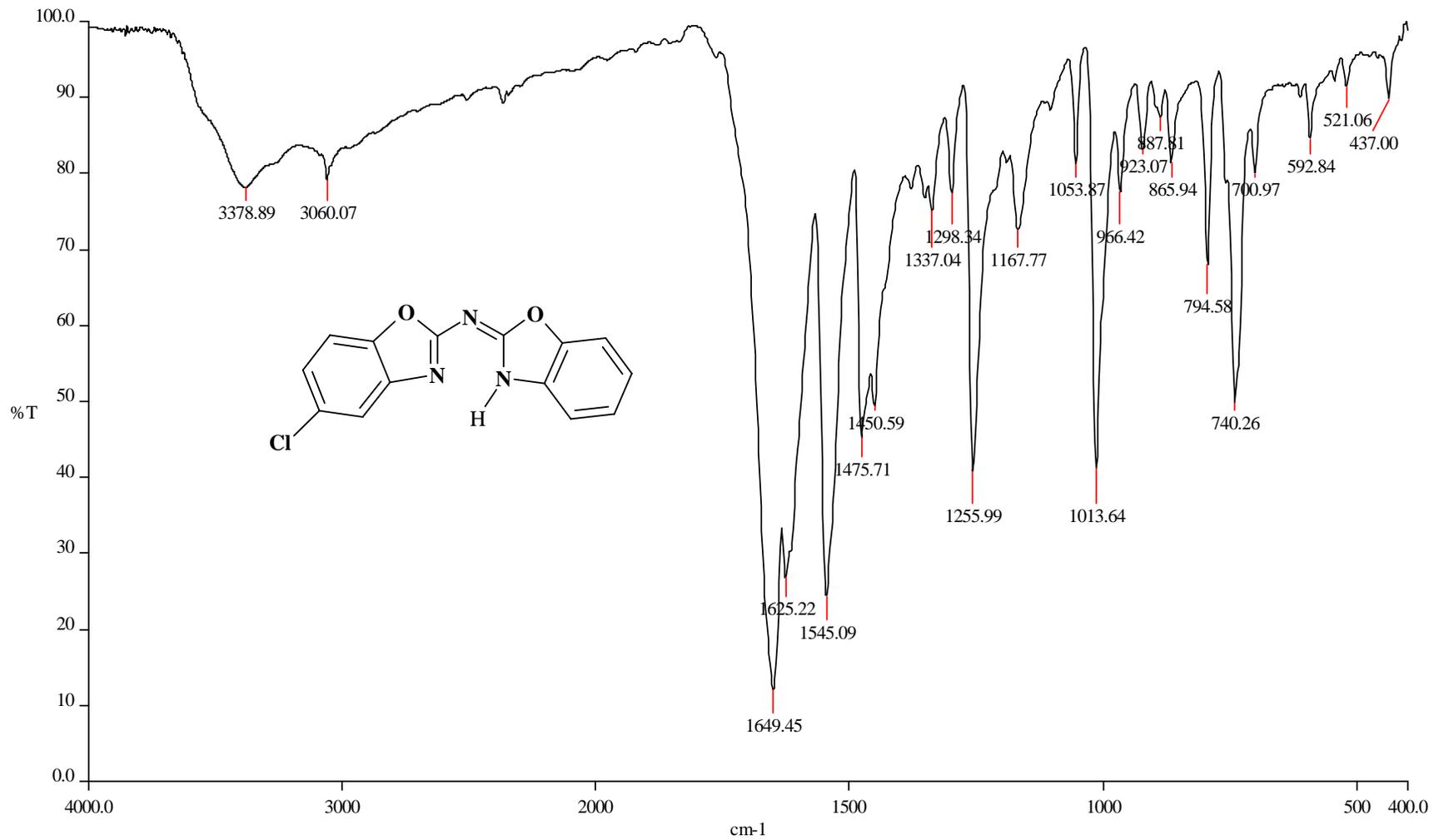


Fig. A.9. Espectro de masas de (boz)₂NH

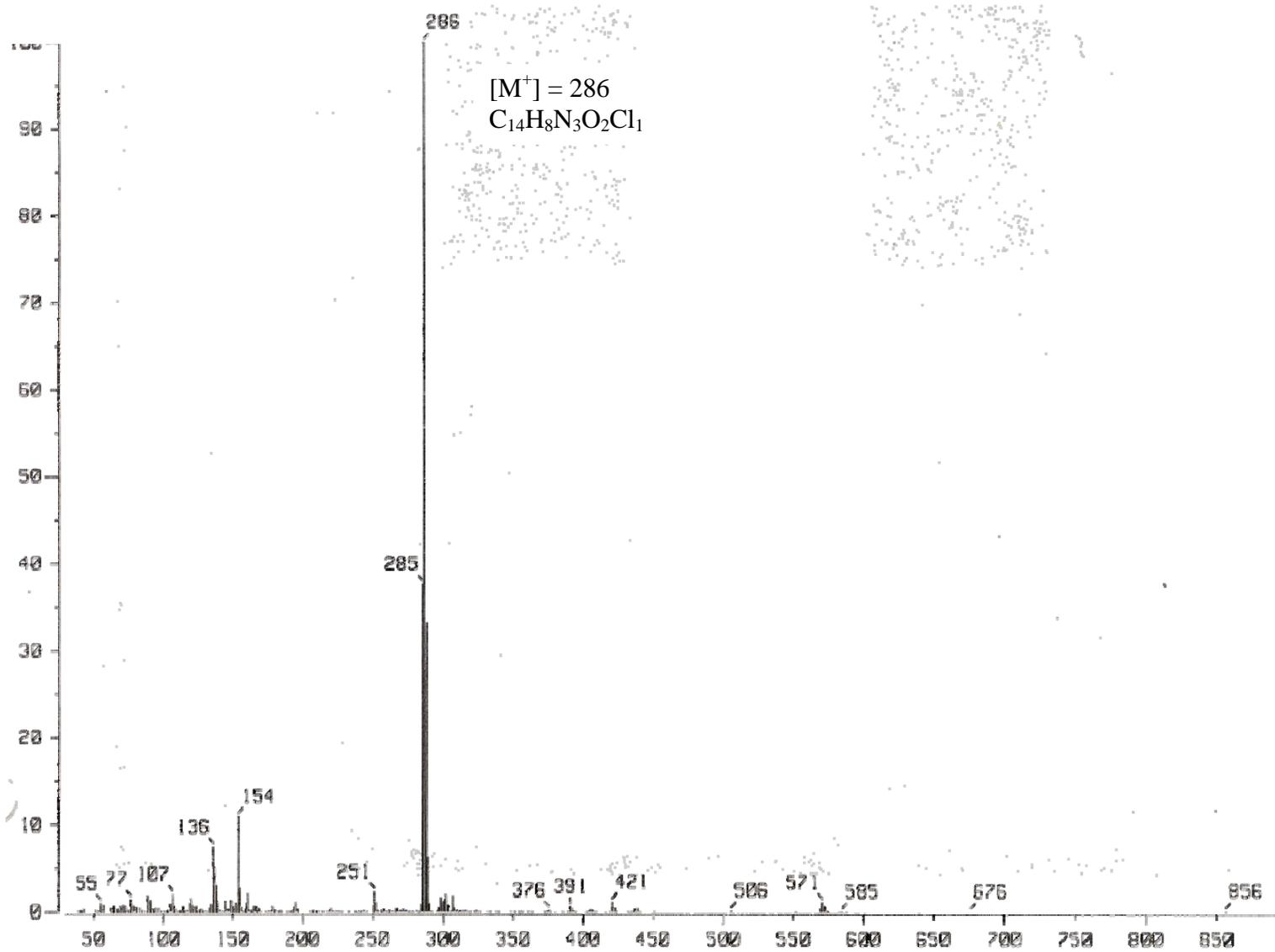


Fig. A.10. Espectro de RMN ^1H de (boz) $_2\text{NH}$ a 300.2 MHz

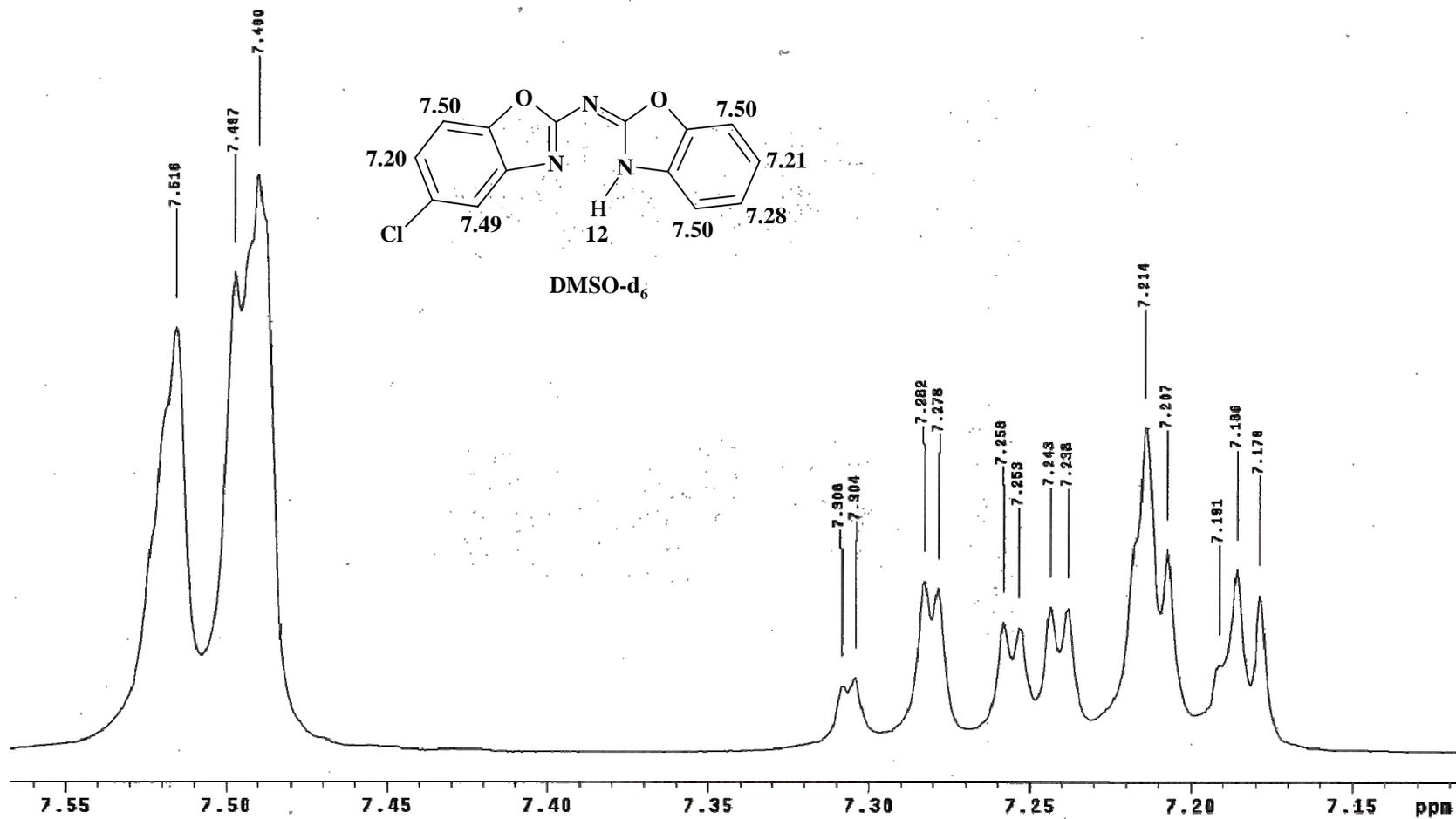


Fig. A.11. Espectro de RMN ^{13}C de $(\text{boz})_2\text{NH}$ a 75.5 MHz

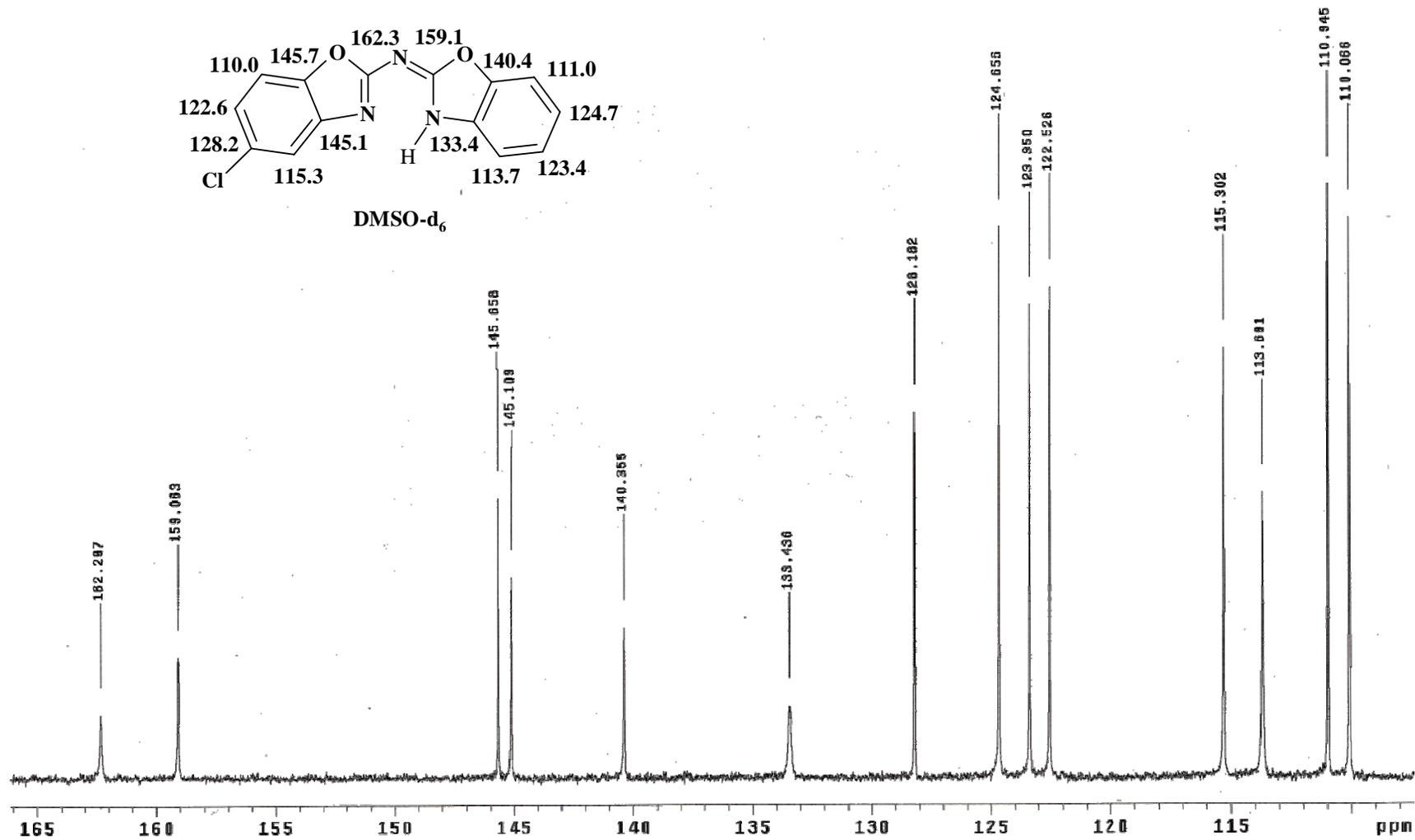


Fig. A.12. Espectro de COSY de $(\text{boz})_2\text{NH}$

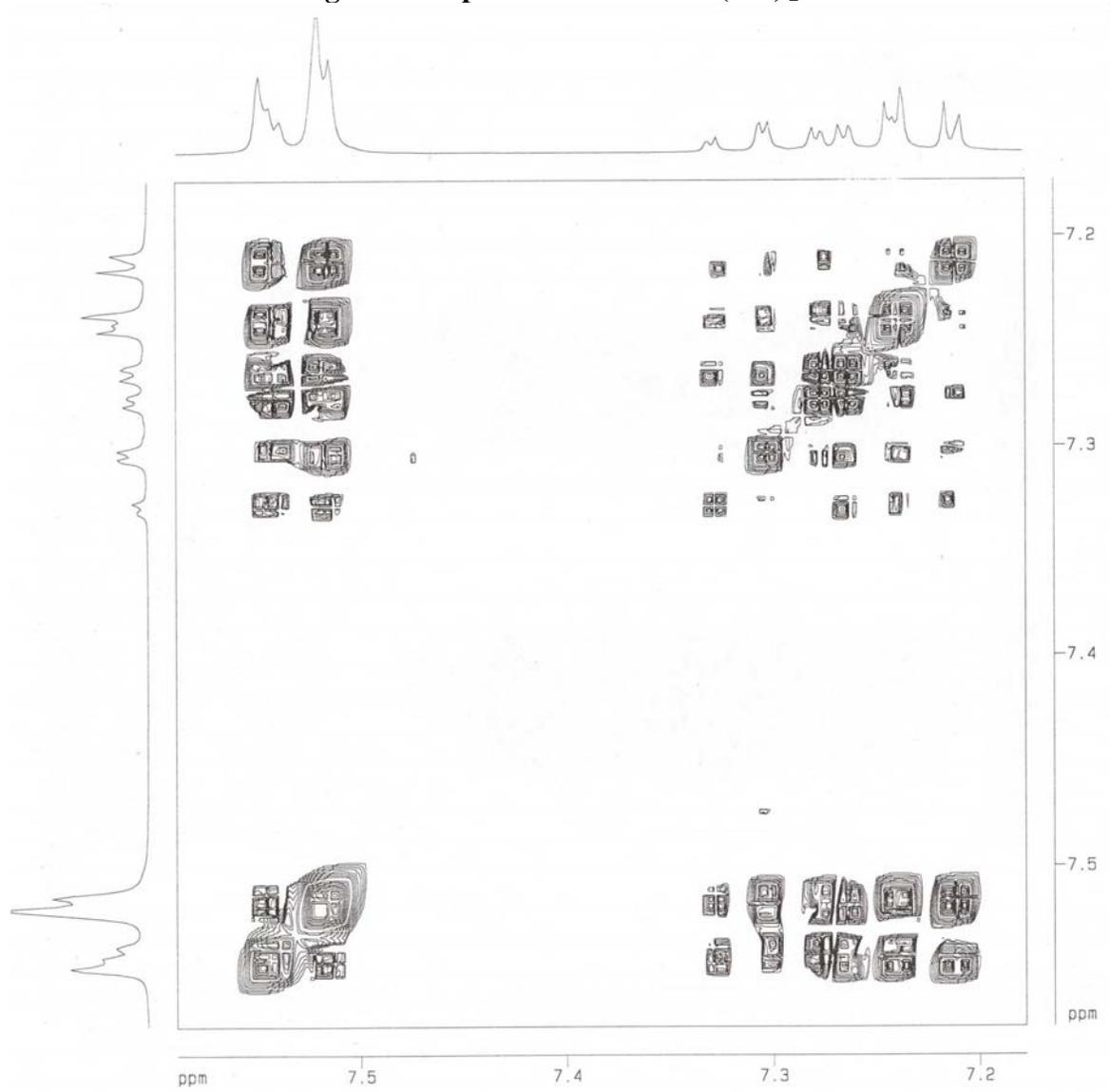


Fig. A.13. Espectro de HETCOR de (boz)₂NH

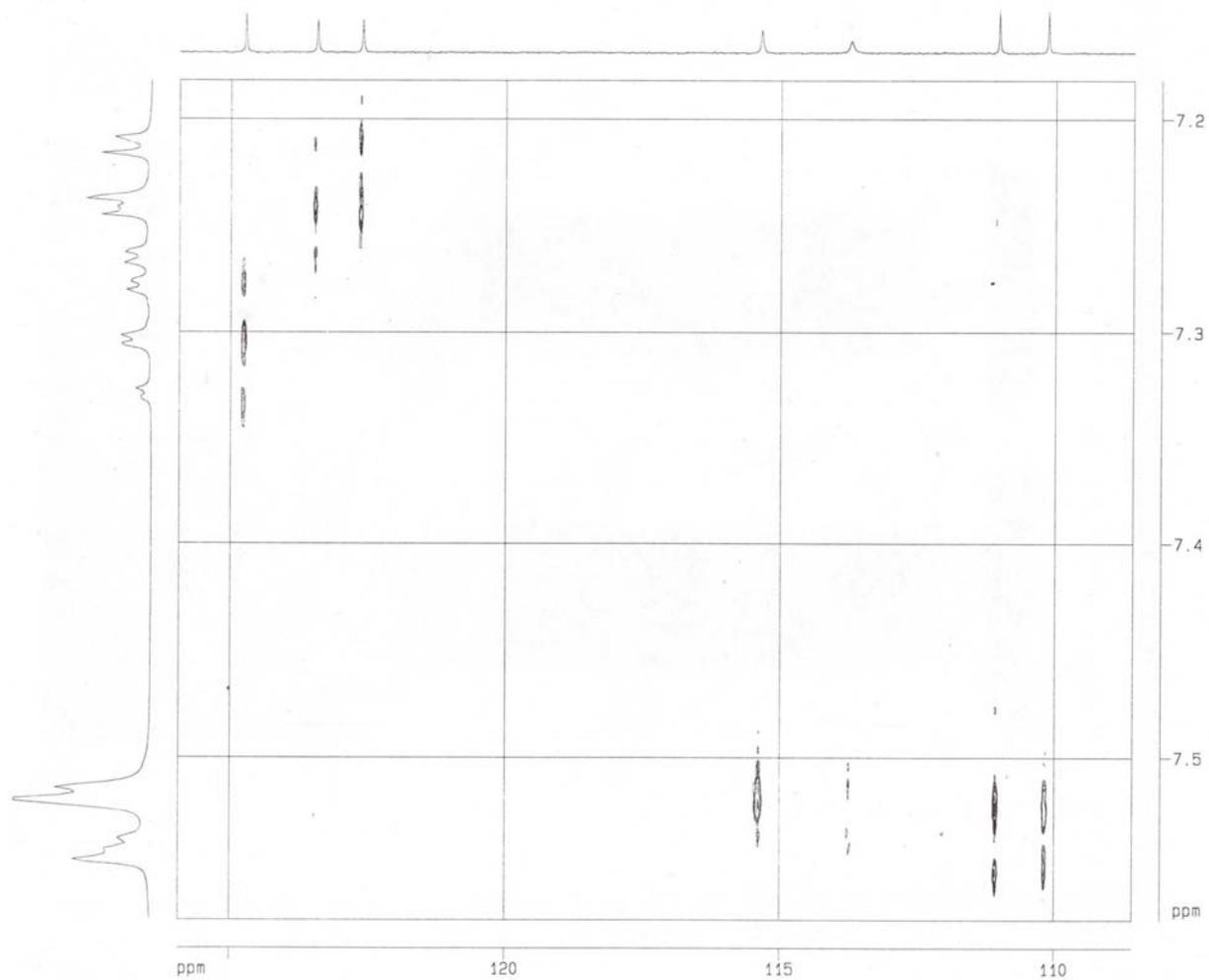


Fig. A.14. Espectro de masas de [Co((boz)₂N)₂H₂O]

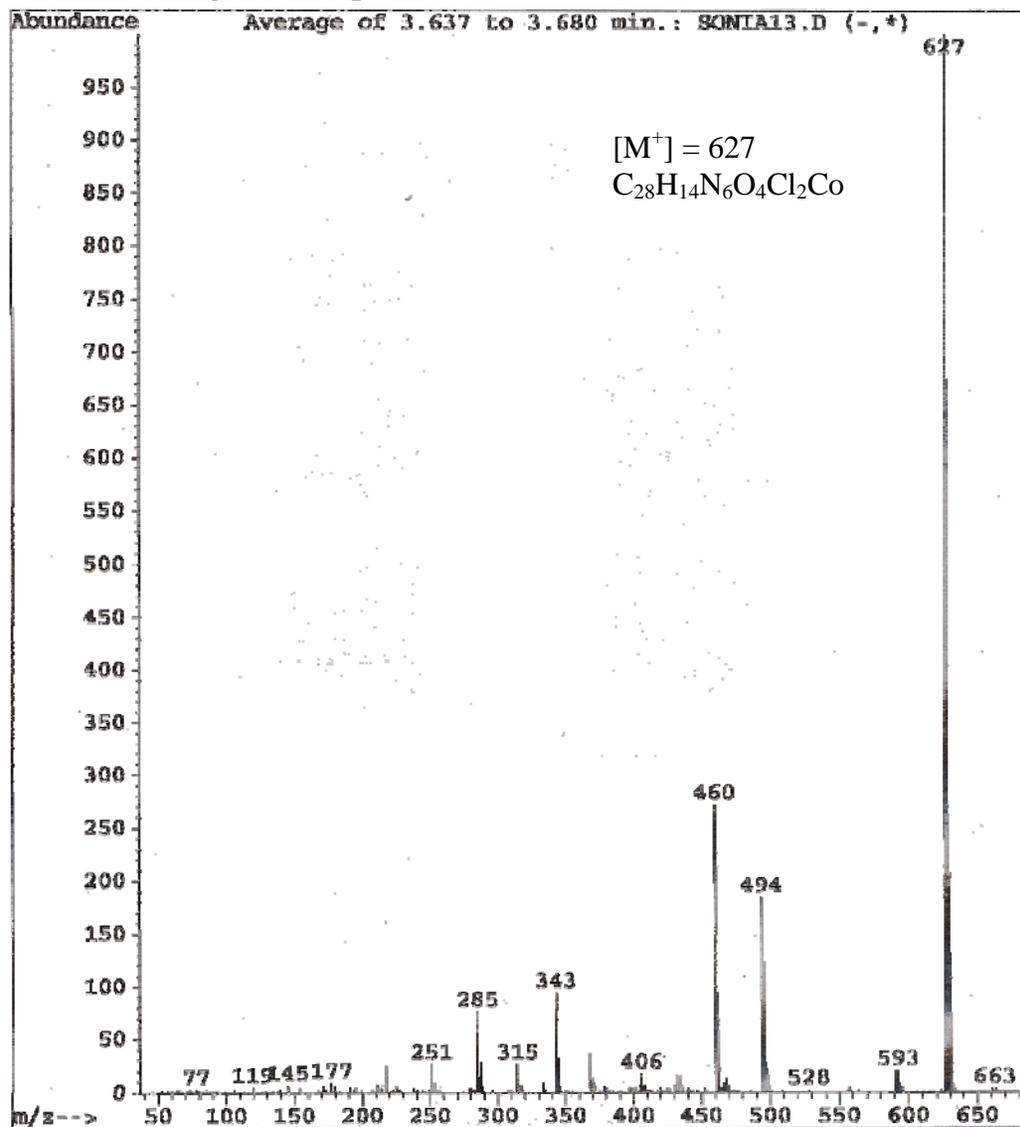


Fig. A.15. Espectro de infrarrojo de [Co((boz)₂N)₂H₂O]

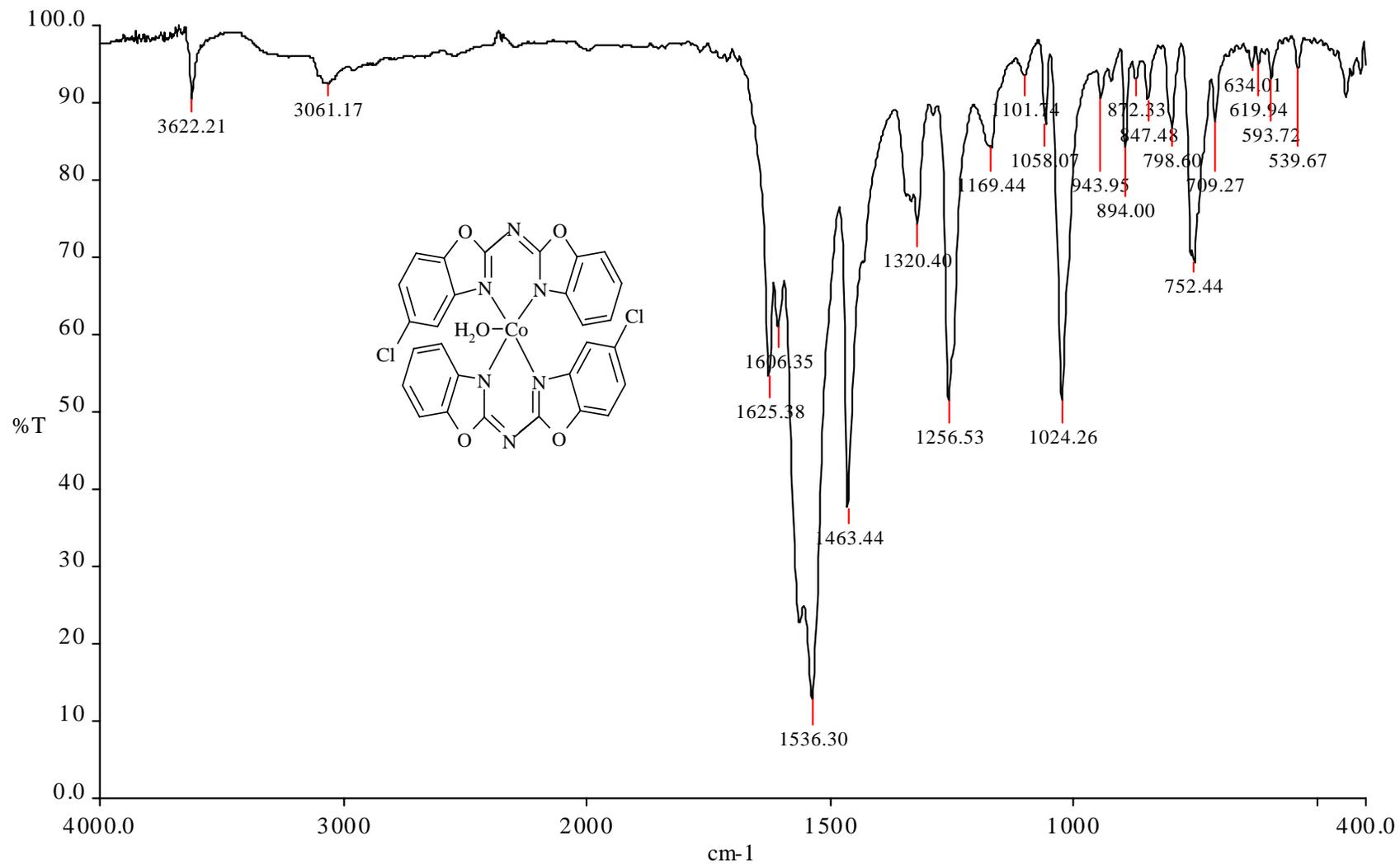


Fig. A.16. Espectro de RPE de $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})_2\text{H}_2\text{O}]$

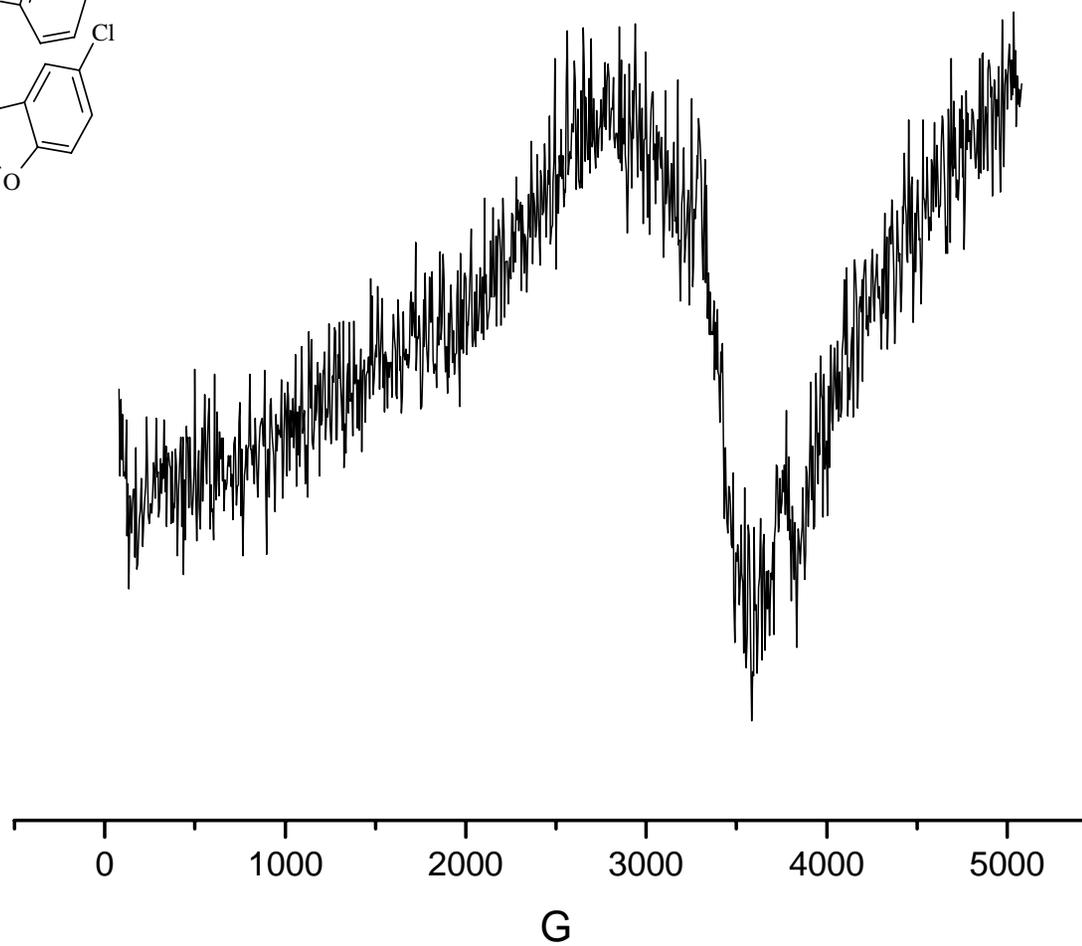
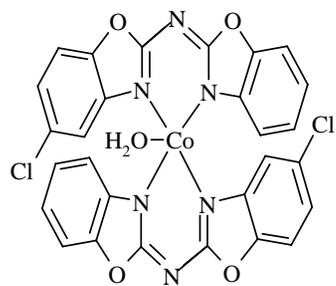


Fig. A.17. Espectro electrónico de $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})_2\text{H}_2\text{O}]$

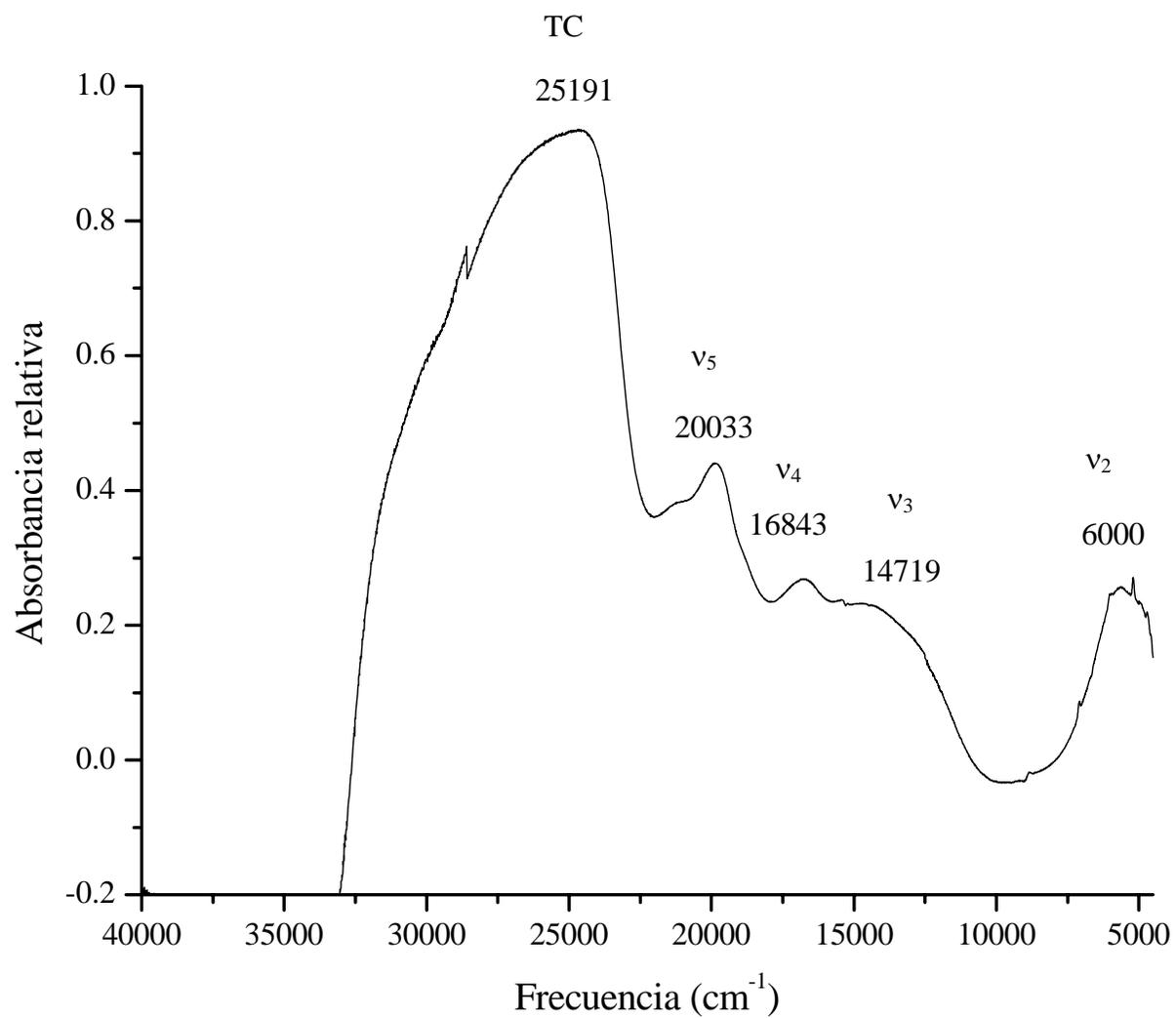


Fig. A.18. Termograma de $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})_2\text{H}_2\text{O}]$

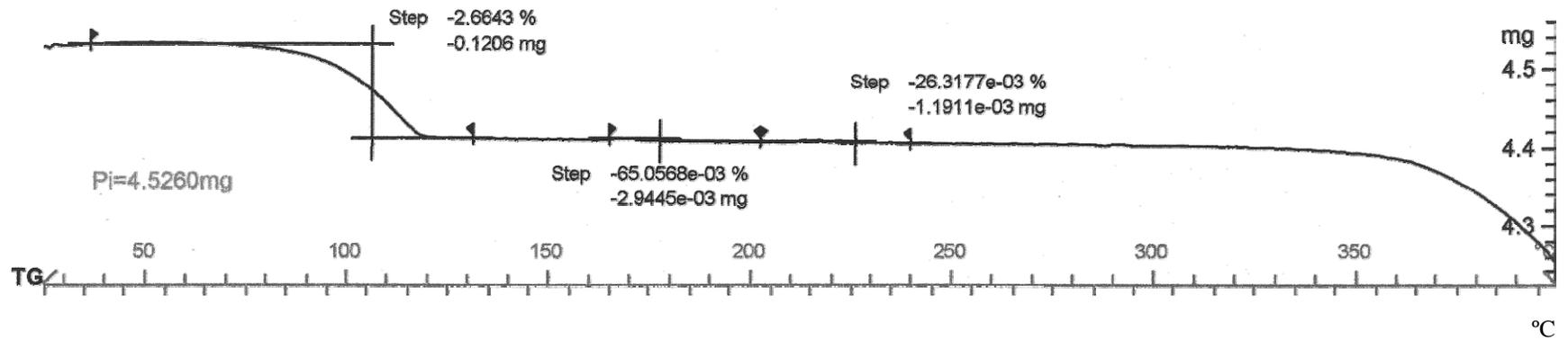
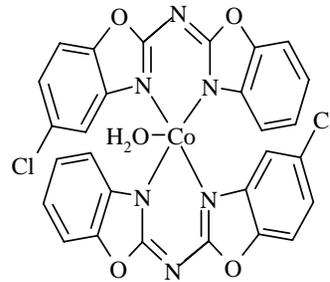


Fig. A.19. Espectro de infrarrojo de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

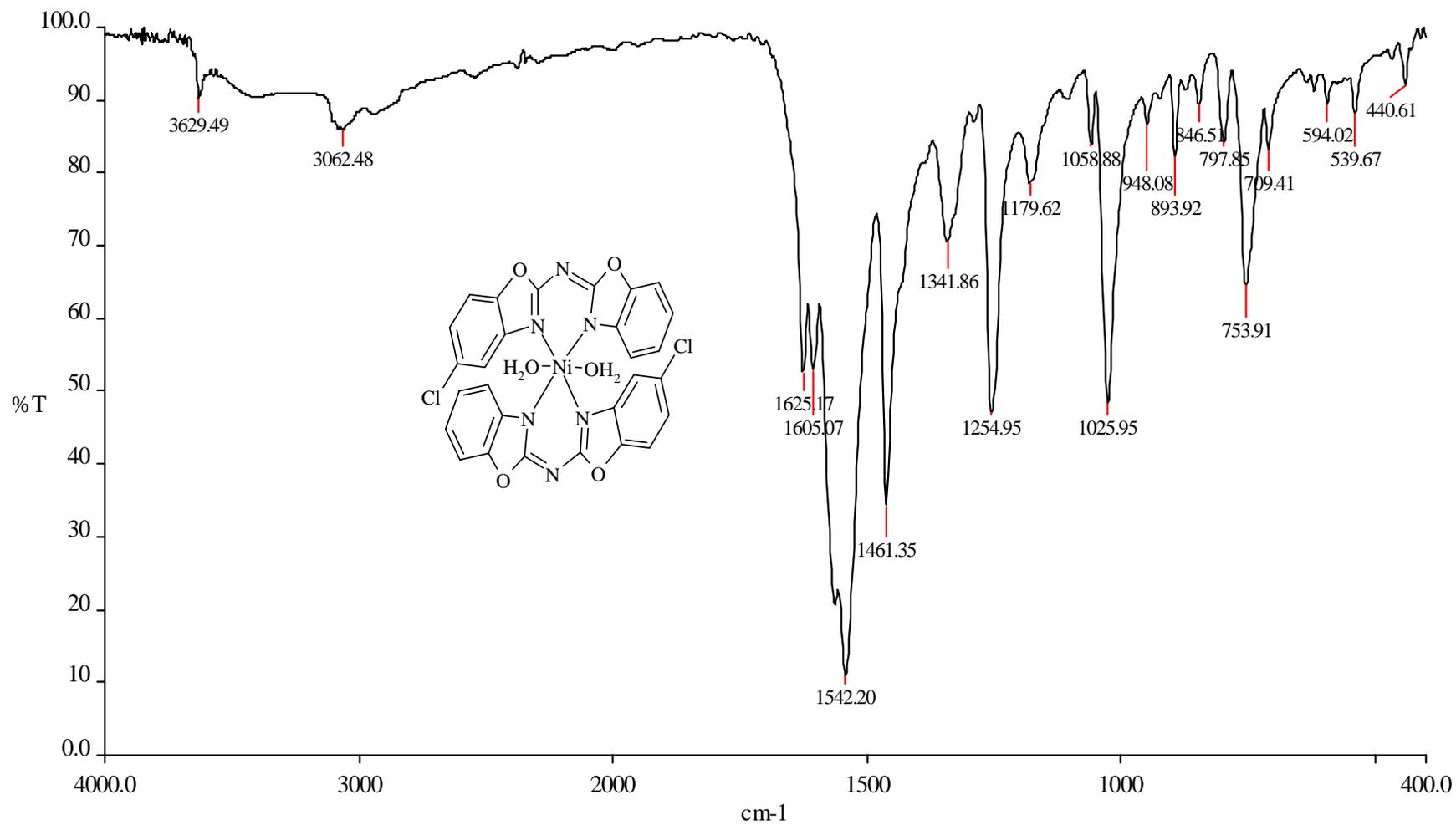


Fig. A.20. Espectro de masas de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

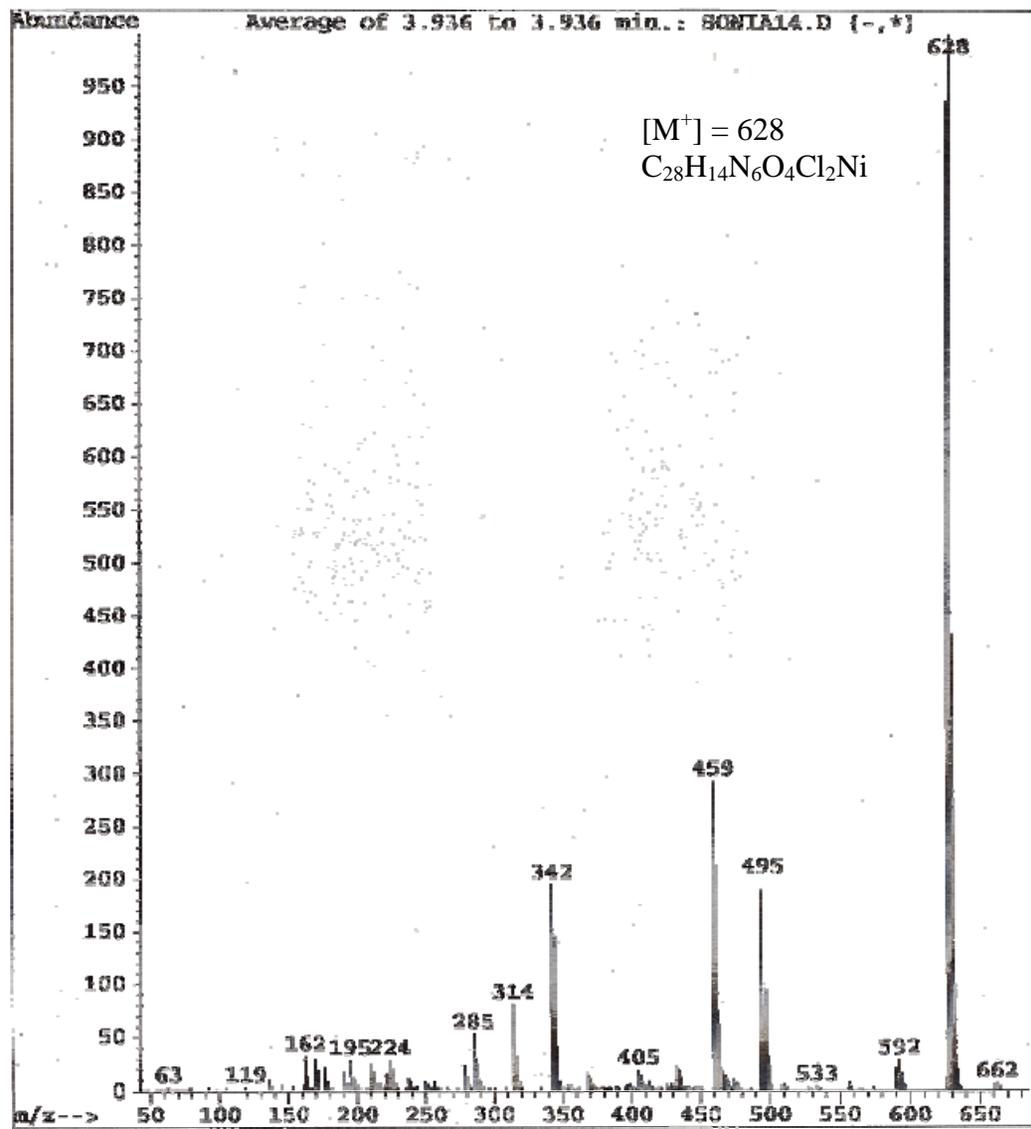


Fig. A.21. Espectro de RPE de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

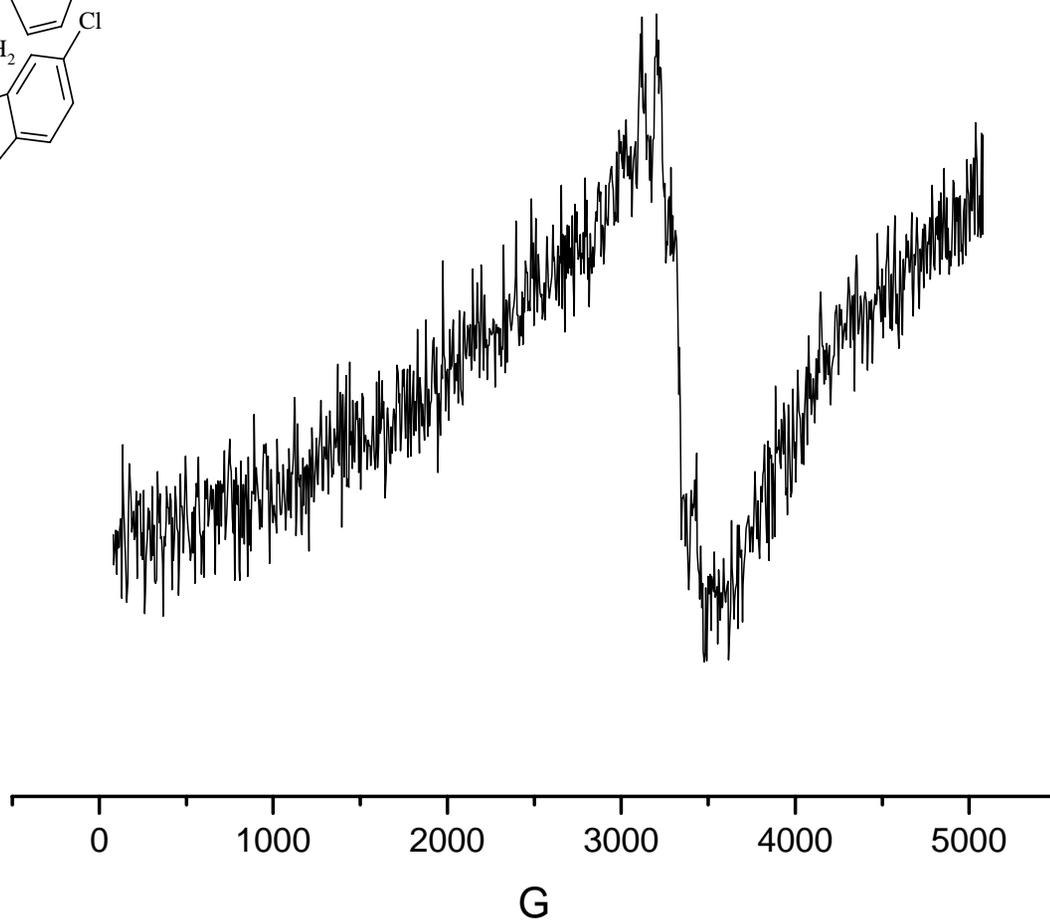
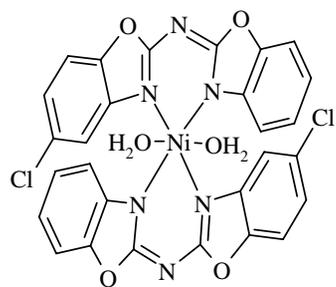


Fig. A.22. Espectro electrónico de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

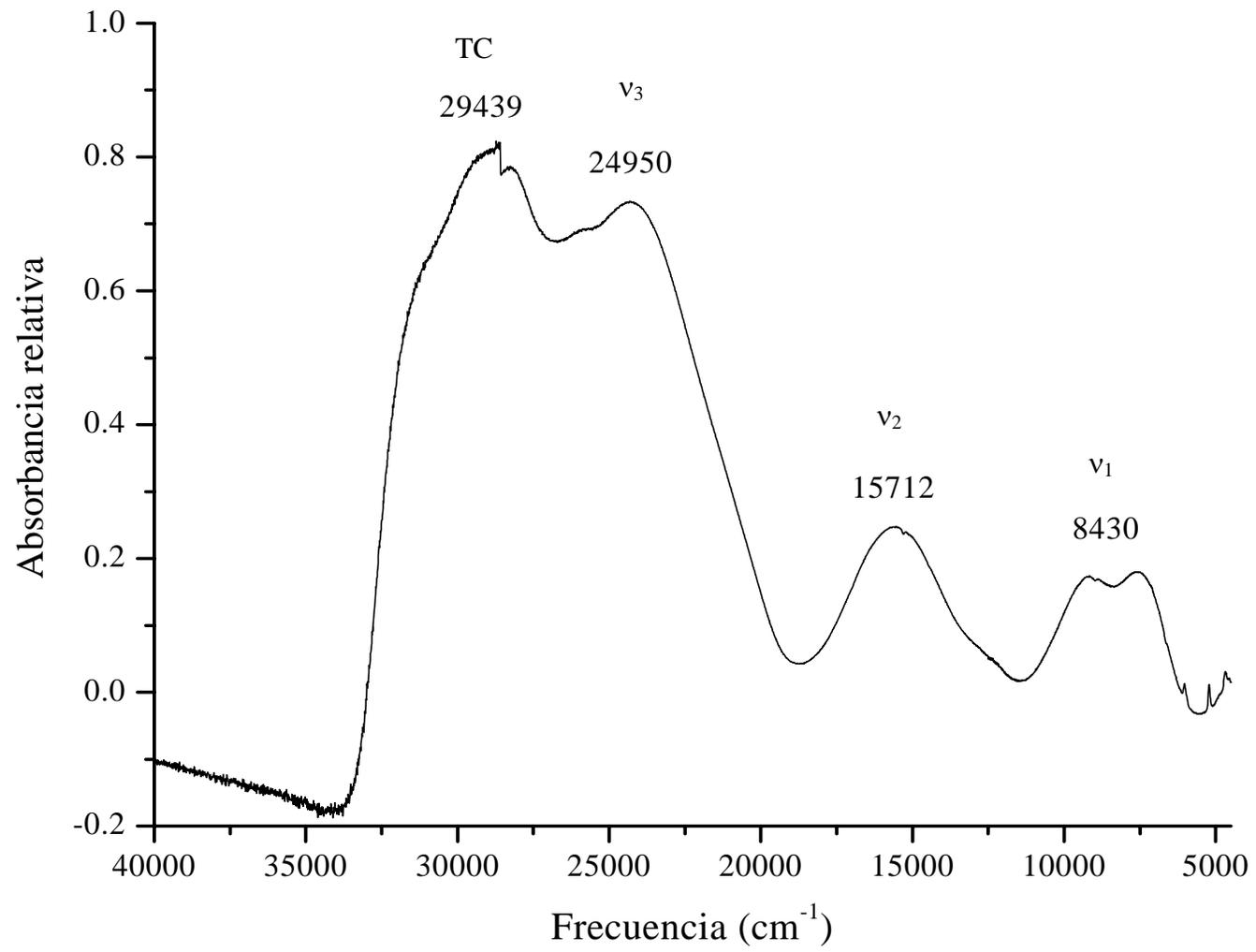


Fig. A.23. Termograma de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

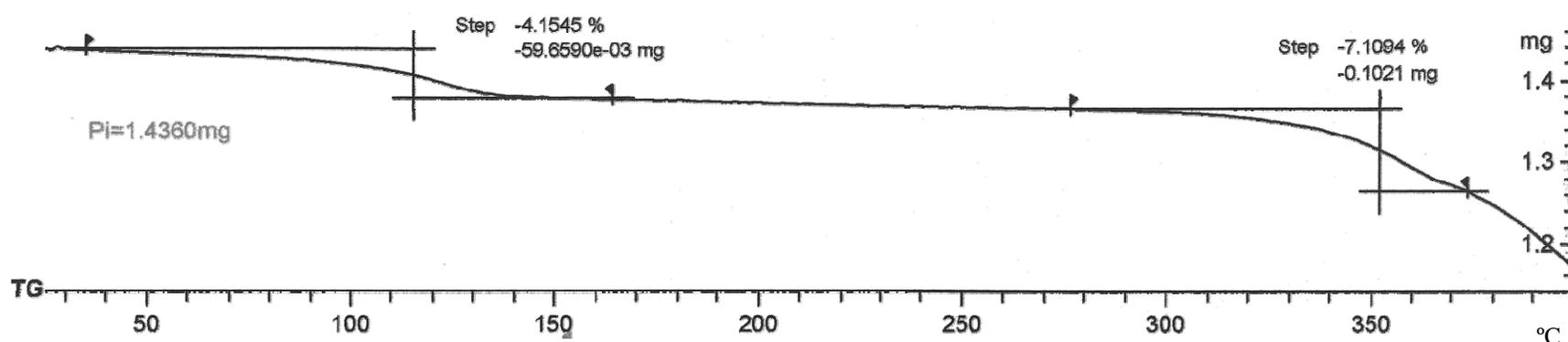
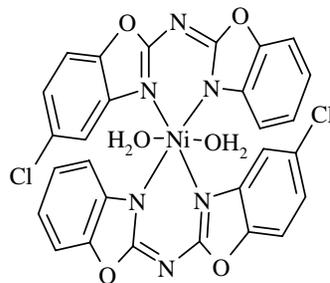


Fig. A.24. Espectro de masas de [Co((boz)₂N)(CH₃COO)(H₂O)₂]

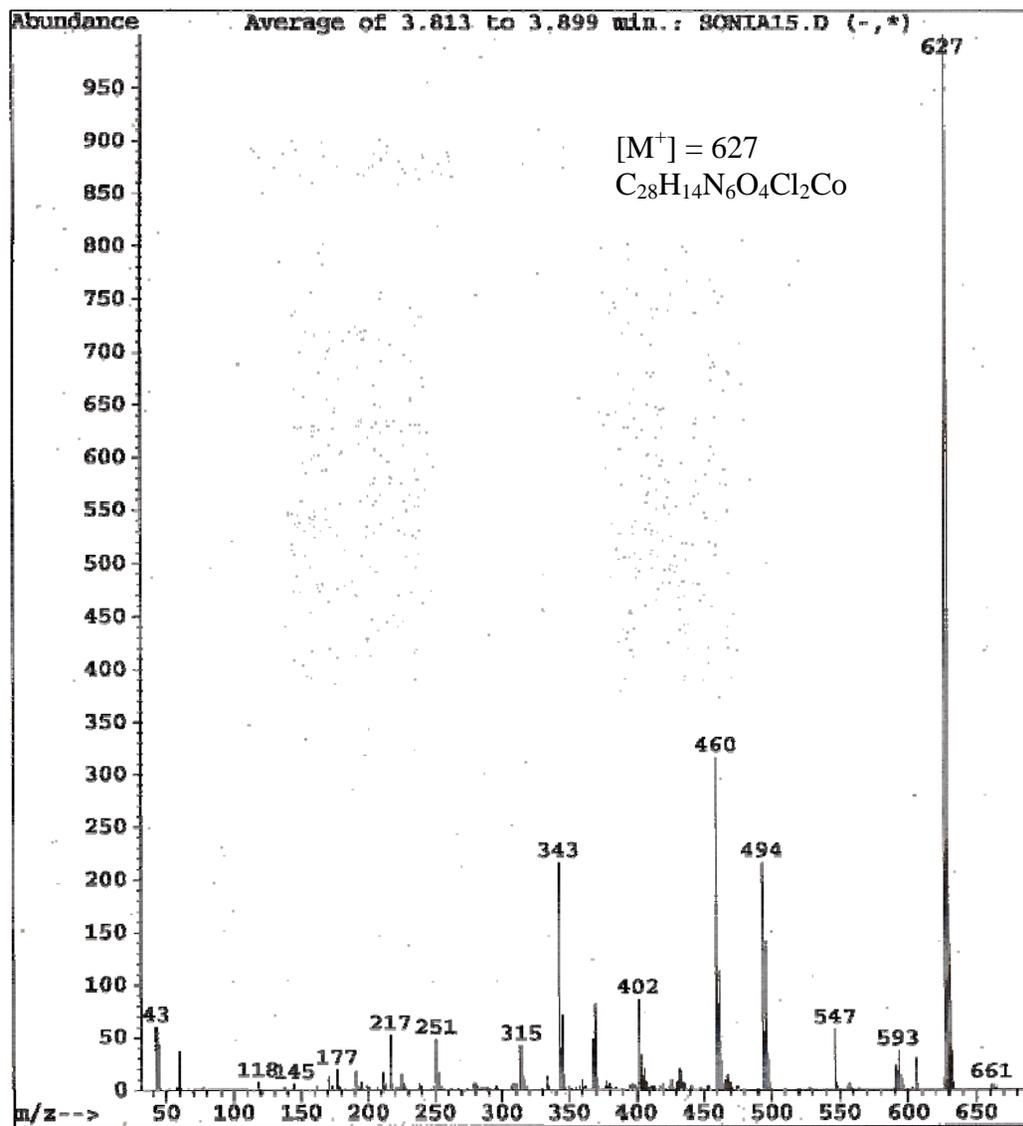


Fig. A.25. Espectro de RPE de $[\text{Co}(\text{boz})_2\text{N}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

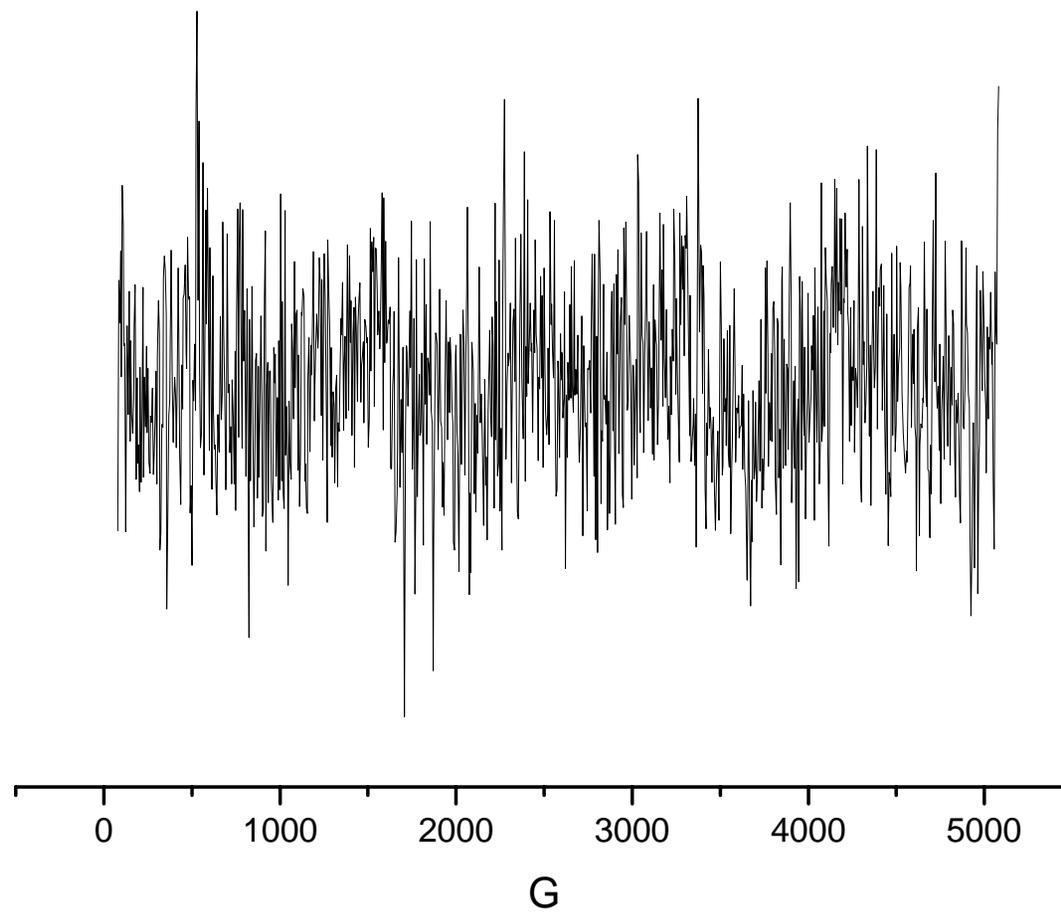
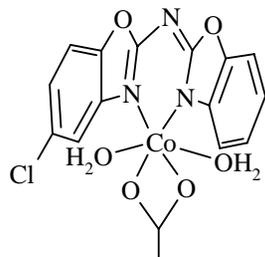


Fig. A.26. Espectro de infrarrojo de $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

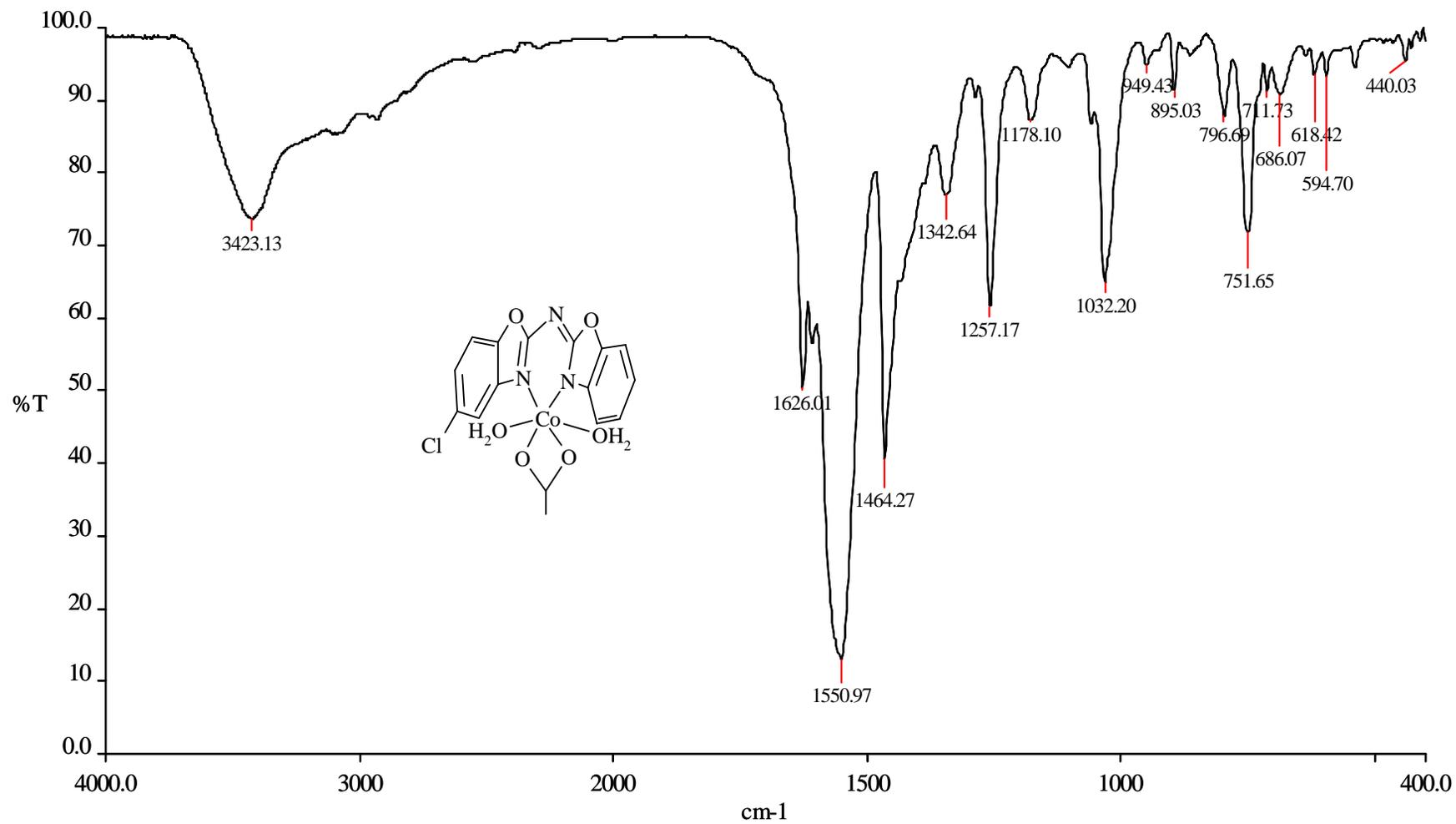


Fig. A.27. Espectro electrónico de $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

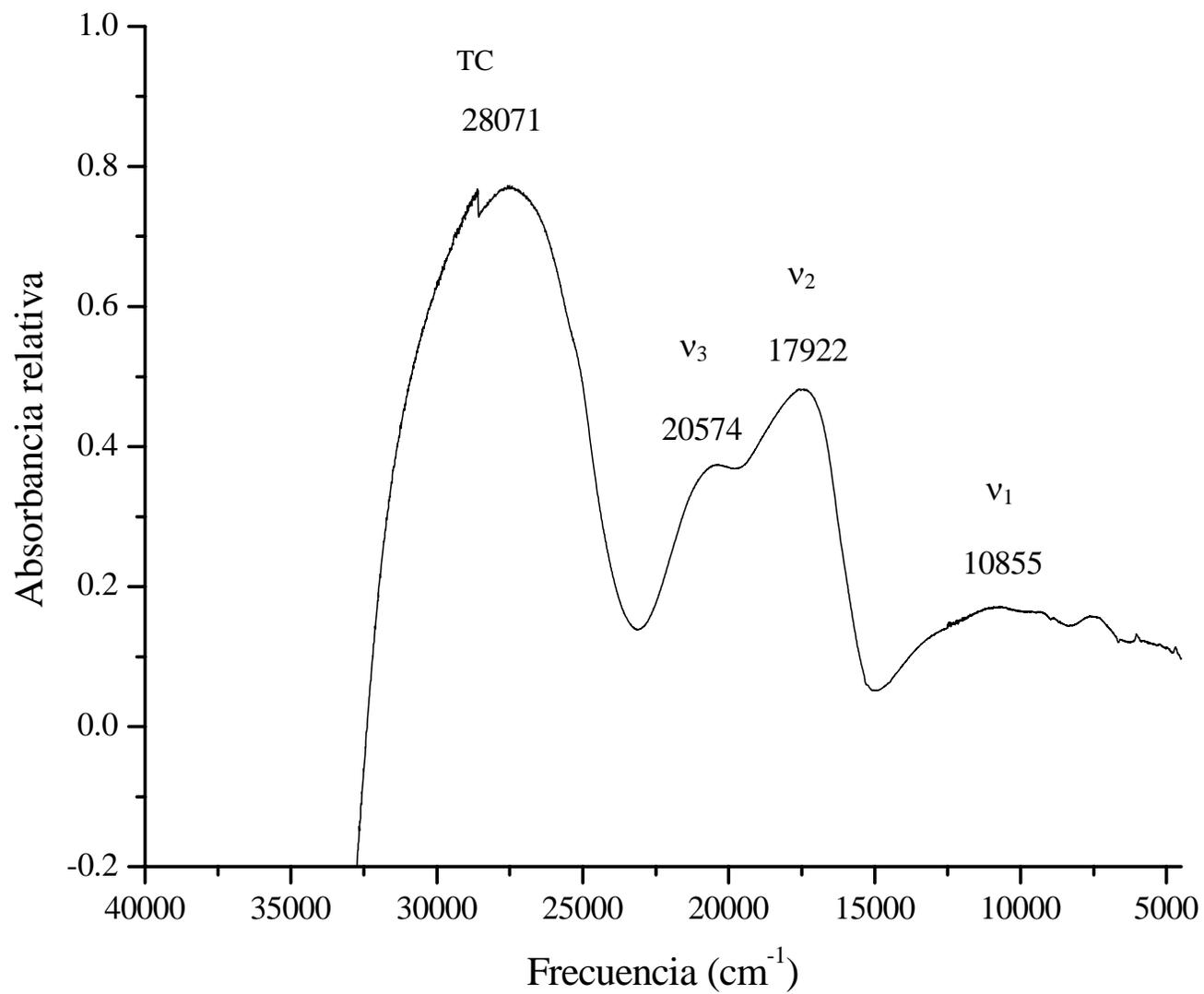


Fig. A.28. Termograma de $[\text{Co}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

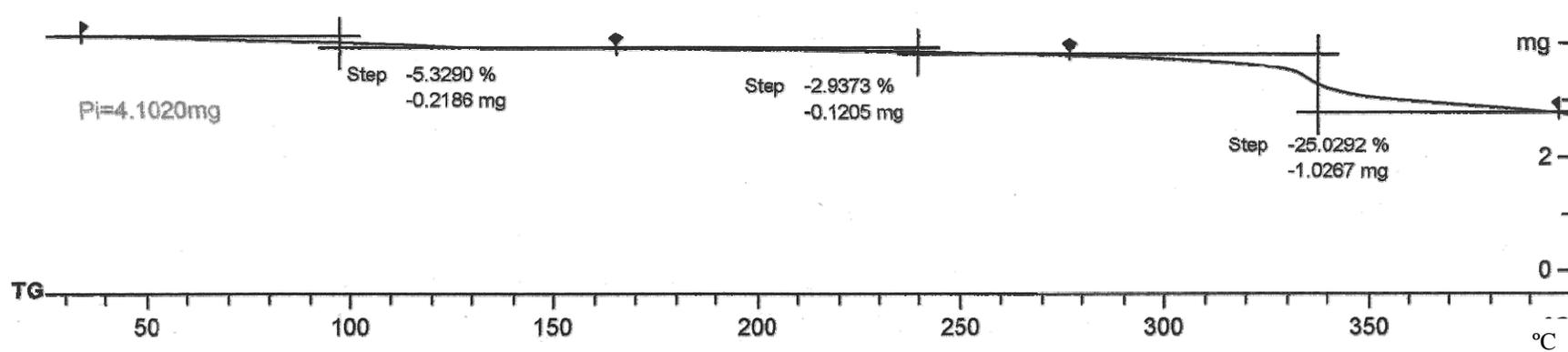
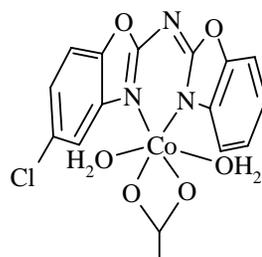


Fig. A.29. Espectro de masas de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

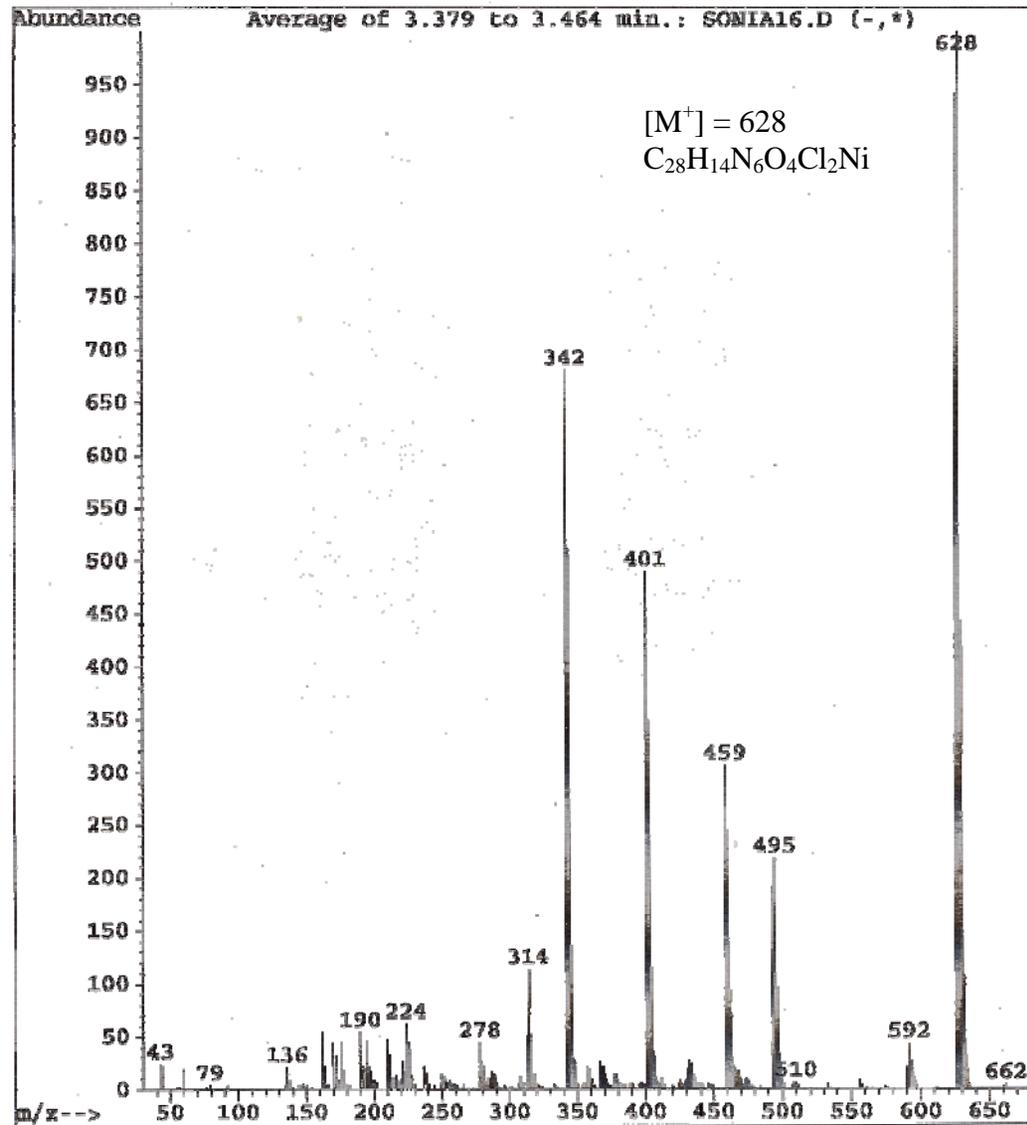


Fig. A.30. Espectro de infrarrojo de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

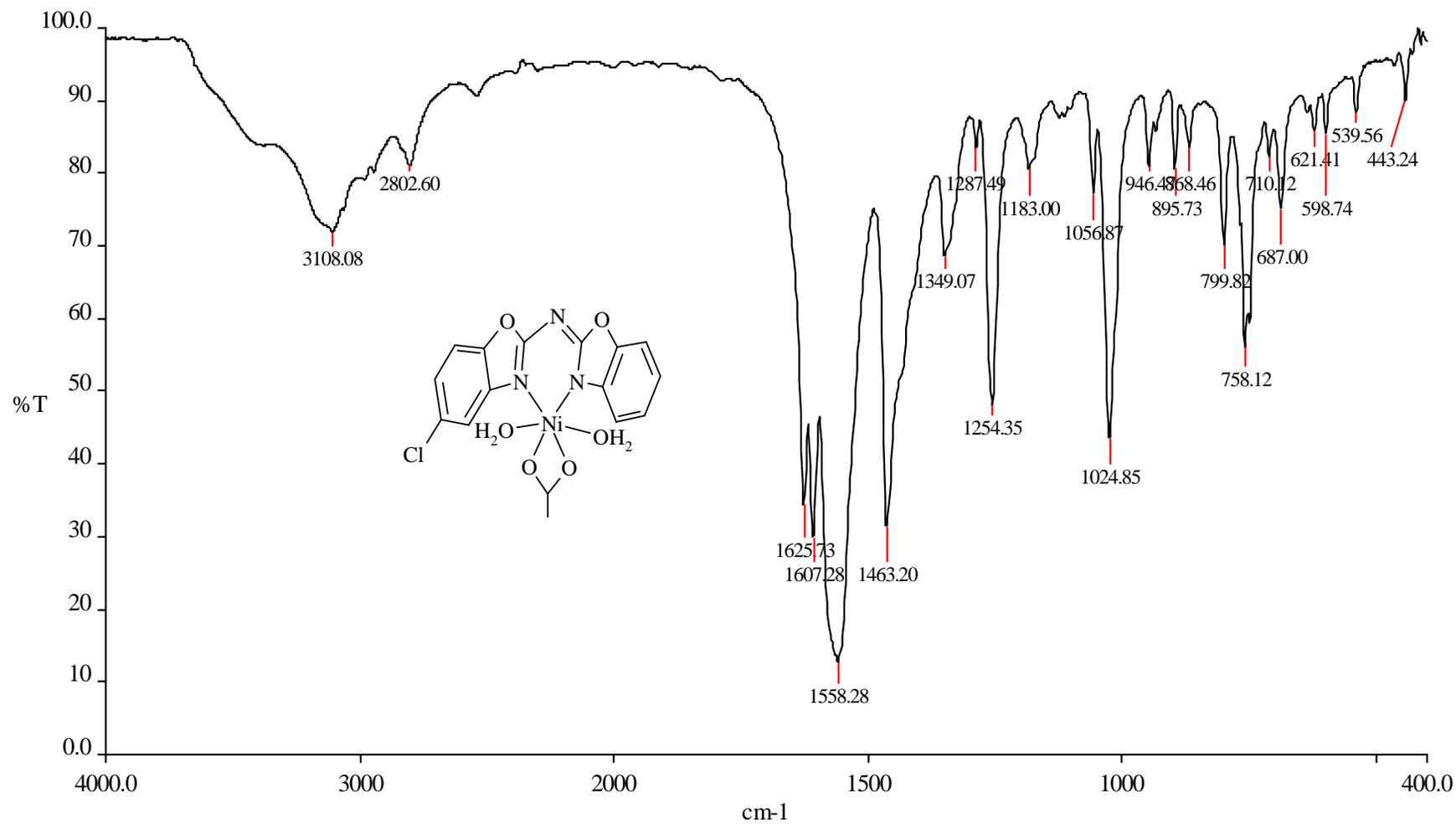


Fig. A.31. Espectro de RPE de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

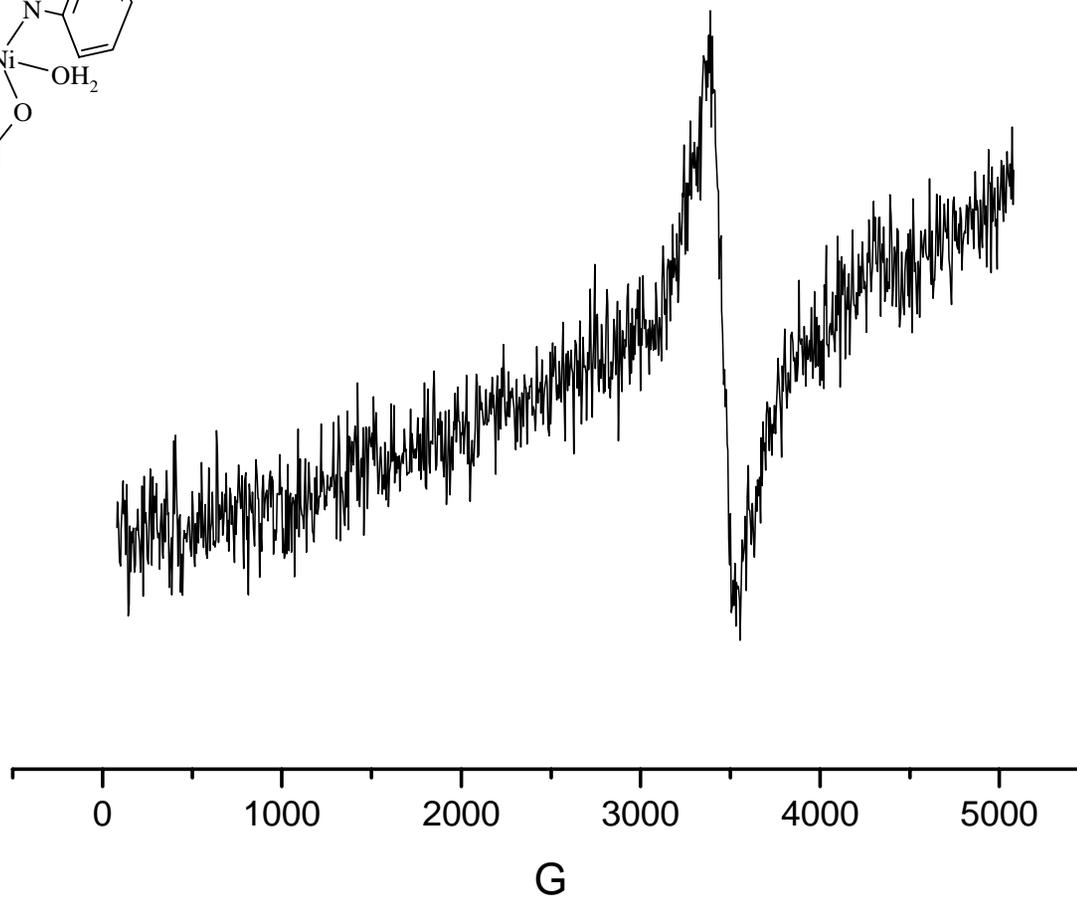
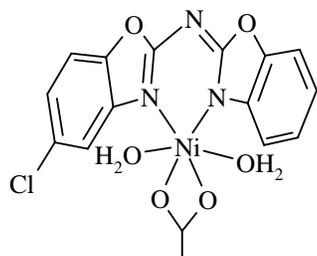


Fig. A.32. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{boz})_2\text{N}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

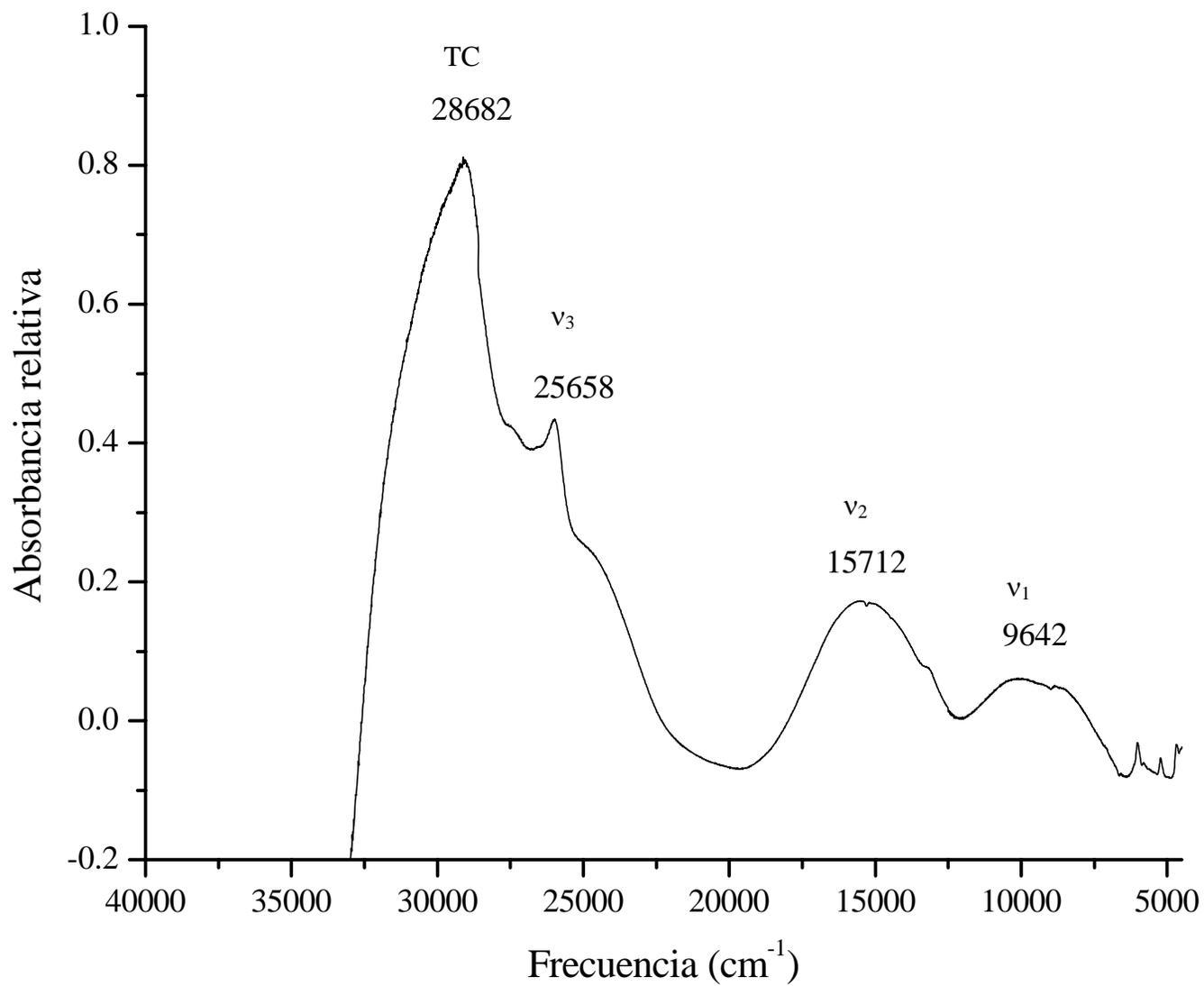


Fig. A.33. Termograma de $[\text{Ni}((\text{boz})_2\text{N})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2]$

