



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación
de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} y Zn^{2+} con el
2-metil-5-nitroimidazol.*

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

ALMA LILIA GARCÍA ORTIZ



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

<i>Presidente</i>	<i>Prof. Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens</i>
<i>Vocal</i>	<i>Prof. Dr. Hugo Torrens</i>
<i>Secretario</i>	<i>Prof. Dra. Silvia Elena Castillo Blum</i>
<i>1er suplente</i>	<i>Prof. Dr. Armando Marín Becerra</i>
<i>2do suplente</i>	<i>Prof. Dr. Jesús Gracia Mora</i>

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesora

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Asesor técnico

Dr. Horacio Clemente López Sandoval

Sustentante

Alma Lilia García Ortiz

ÍNDICE

Dedicatorias.....	1
Agradecimientos.....	3
Glosario.....	5
Resumen.....	6
1 Introducción.....	8
2 Antecedentes.....	13
<i>Generalidades</i>	14
<i>Imidazol</i>	16
<i>Imidazolato</i>	17
<i>Compuesto [Ag(Me-NO₂imH)₂]ClO₄·nH₂O.....</i>	21
3 Objetivos.....	24

4 Características del ligante 2-metil-5-nitroimidazol.....	26
<i>Estructura.....</i>	27
<i>Espectroscopía IR.....</i>	28
<i>Espectroscopía de reflectancia difusa.....</i>	30
<i>RMN ¹³C (estado sólido).....</i>	31
<i>Difracción de rayos-X (monocristal).....</i>	32
5 Desarrollo Experimental	37
<i>Reactivos</i>	38
<i>Instrumentación.....</i>	38
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con cobre(II).....</i>	40
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con cobalto(II).....</i>	41
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con níquel(II).....</i>	42
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con cadmio(II).....</i>	42
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con zinc(II).....</i>	42
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con mercurio(II).....</i>	43
6 Resultados y Discusión: Compuestos de cobre(II) con 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz).....	44
<i>Compuesto de coordinación: [Cu(2m5nHiz)Cl₂].....</i>	45

<i>Compuesto de coordinación: [Cu(2m5nHiz)(NO₃)₂]</i>	53
7 Resultados y Discusión: Compuestos de coordinación con 2-metil-5-nitroimidazolato (2m5niz)	61
<i>Compuesto de coordinación: [{Cu(2m5niz)₂(CH₃OH)(H₂O)}_n]</i>	62
<i>Compuesto de coordinación: [{M(2m5niz)(CH₃COO)(CH₃OH)(H₂O)}_n] (M= Co²⁺, Ni²⁺ y Cd²⁺)</i>	66
<i>Compuesto de coordinación: [{M(2m5niz)(CH₃COO)}_n] (M=Zn²⁺ y Hg²⁺)</i>	76
8 Conclusiones	81
9 Bibliografía	84
Anexo 1	94
Anexo 2	98
Anexo 3	102

GLOSARIO

Å	Angstrom
2m5nHiz	2-metil-5-nitroimidazol
2m5niz	2-metil-5-nitroimidazolato
G	Intensidad de campo magnético en Gauss
GHz	Gigahertz
IR	Infrarrojo
K	Grados Kelvin
M	Molaridad
MB	Magnetones de Bohr
MeOH	Metanol
mL	Mililitro
mMol	Milimol
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono-13
°C	Grado celsius
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
USAI	Unidad de servicio y apoyo a la investigación
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano
μ _{ef}	Susceptibilidad magnética efectiva

RESUMEN

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de compuestos de coordinación de los iones metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Hg^{2+} , utilizando al 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz) como ligante; llevándose a cabo las reacciones en metanol. Se ha variado la relación estequiometrica metal-ligante (M:L) con el fin de obtener compuestos con diferentes estructuras. Al finalizar el análisis se puede observar que los compuestos obtenidos no son dependientes de la relación estequiometrica, en las condiciones de este trabajo. Por otro lado se observaron dos comportamientos diferentes para el ligante, el primero como ligante neutro y el segundo como ligante desprotonado.

En el caso del ion Cu^{2+} , se obtuvieron dos compuestos con el 2-metil-5-nitroimidazol de los cuales se tienen estructuras de rayos-X, los compuestos son el $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{Cl})_2]$ y el $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$, en ambos compuestos el ligante actúa como protonado y tiene un comportamiento similar, se coordina de manera bidentada al centro metálico por medio de los átomos O(2) del grupo nitro y N(3) del anillo imidazólico ocupando las posiciones del plano xy ; mientras que las posiciones axiales del octaedro son ocupadas por los contraiones en la geometría que adoptan estos compuestos de coordinación.

En los compuestos obtenidos a partir de las sales de acetato de los iones metálicos, el ligante se desprotona actuando como puente imidazolato promoviendo la formación de polímeros, generando un comportamiento antiferromagnético en los compuestos de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

En el compuesto de coordinación $[\{\text{Cu}(\text{2m5niz})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$, cada centro metálico presenta una estructura octaédrica con una molécula de agua, una de metanol y dos de ligante coordinados al átomo de cobre(II), los contraiones no se encuentran en el compuesto, ya que la carga del centro metálico se contrarresta por medio de los imidazolatos.

Para los siguientes compuestos de coordinación $[\{\text{Co}(2\text{m}5\text{niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n]$, $[\{\text{Ni}(2\text{m}5\text{niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n]$ y $[\{\text{Cd}(2\text{m}5\text{niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n]$, se propone una estructura, en donde cada centro metálico presenta una geometría octaédrica; a diferencia del compuesto anterior de cobre, en este caso se encuentra un ion acetato coordinado de forma bidentada y una molécula de ligante imidazolato, además de las moléculas de metanol y agua que completan la esfera de coordinación.

Por último, en los compuestos $[\{\text{Zn}(2\text{m}5\text{niz})(\text{CH}_3\text{COO})\}_n]$ y $[\{\text{Hg}(2\text{m}5\text{niz})(\text{CH}_3\text{COO})\}_n]$ los átomos metálicos presentan una geometría tetraédrica, con un imidazolato y un acetato coordinado de forma bidentada.

La caracterización de los compuestos presentados fue realizada mediante las técnicas de espectroscopía IR, espectroscopía electrónica (reflectancia difusa), análisis elemental, resonancia paramagnética electrónica (RPE), RMN ^{13}C , termogravimetría, susceptibilidad magnética y cuando fue posible obtener cristales adecuados, se realizó difracción de rayos-X.



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La química bioinorgánica se encarga del estudio y la interacción de algunos elementos metálicos que resultan ser esenciales para la vida, como los son: sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg), cobre (Cu), cobalto (Co), níquel (Ni), hierro (Fe), molibdeno (Mo), manganeso (Mn) y zinc (Zn). Los cuatro primeros, que corresponden a las familias I y II de la tabla periódica, son llamados macroelementos esenciales; mientras que los restantes, todos ellos metales de transición, se denominan microelementos esenciales, algunas de sus funciones se enumeran en la siguiente tabla. ⁽¹⁾

<i>Metal</i>	<i>Funciones</i>
<i>Sodio</i>	Regula el volumen plásmico, el equilibrio ácido-base y la función nerviosa y muscular
<i>Calcio</i>	Regula la función nerviosa y muscular, además de ser constituyente de dientes y huesos.
<i>Potasio</i>	Catión principal del líquido intracelular, Na ⁺ /K ⁺ -ATPasa
<i>Magnesio</i>	Presente como centro metálico en la molécula de clorofila
<i>Cromo</i>	El Cr ³⁺ pertenece al factor de tolerancia a la glucosa y refuerza la función de la insulina
<i>Cobalto</i>	Átomo central de la <i>cobalamina</i> (vitamina B ₁₂)
<i>Cobre</i>	Constituyente de enzimas oxidasas y SOD's e interviene en la absorción del hierro
<i>Hierro</i>	Se encarga del transporte y almacenamiento de oxígeno
<i>Manganeso</i>	Cofactor de hidrolasas, descarboxilasas y transferasas. Síntesis de glucoproteínas y SOD mitocondrial
<i>Molibdeno</i>	Participa en la construcción de enzimas oxidasas.
<i>Zinc</i>	Cofactor de enzimas, formación de dedos de zinc en los receptores nucleares

Tabla 1.1. Algunas funciones de los elementos y microelementos esenciales

Por lo que podemos decir que los papeles que juegan estos elementos son muy variados y los podemos encontrar de manera diferentes por ejemplo en forma de iones como el caso del Na^+ , en la bomba de Na^+/K^+ .

En particular, los metales de transición deben sus propiedades químicas a la configuración electrónica y a la presencia de electrones en la capa d , lo que les permite formar compuestos de coordinación, el más estudiado de estos metales es el cobre ya que participa en un sin número de procesos biológicos.

Además del cobre muchos otros metales forman compuestos de coordinación que se encuentran en los sistemas biológicos y en los cuales participan aminoácidos; un residuo muy importante es la histidina constituida por un anillo imidazólico y a su vez participan en la construcción del sitio activo de un gran número de metaloproteínas.

Un ejemplo de lo anterior es la *concanavalina A* (fig. 1.1), enzima de la judías *Canavalinas ensiformis*, donde el centro activo posee un ion Mn^{2+} y un ion Ca^{2+} , ambos presentan estructuras octaédricas y están conectados entre si, por medio de puentes de aspartato, además de completar sus esferas de coordinación con asparagina, tirosina, histidina y varias moléculas de agua. ⁽²⁾

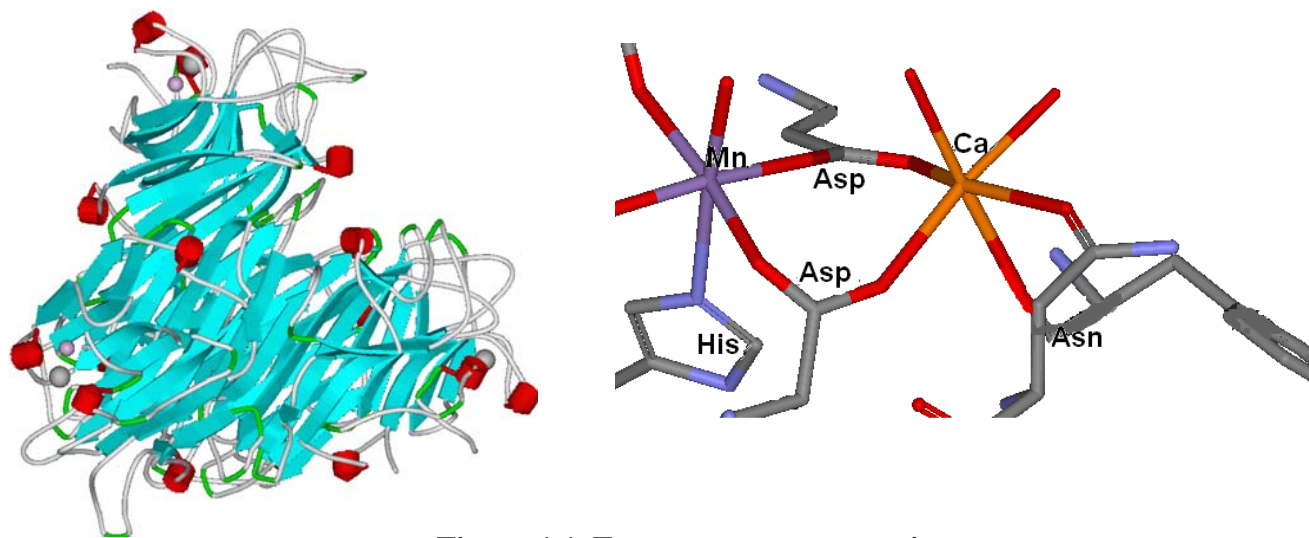


Figura 1.1. Estructura y centro activo de la *concanavalina A*.

La *concanavalina A* fue la primera lectina obtenida en forma cristalina en 1919 por James B. Sumner; de manera general las lectinas son proteínas o glicoproteínas de origen no inmune, fijadoras de carbohidratos con capacidad para aglutinar células y precipitar glicoconjugados. ⁽³⁾

Otra metaloenzima muy importante de los sistemas biológicos es la superóxido dismutasa de cobre-zinc (SOD Cu-Zn) que se muestra en la figura 1.2.

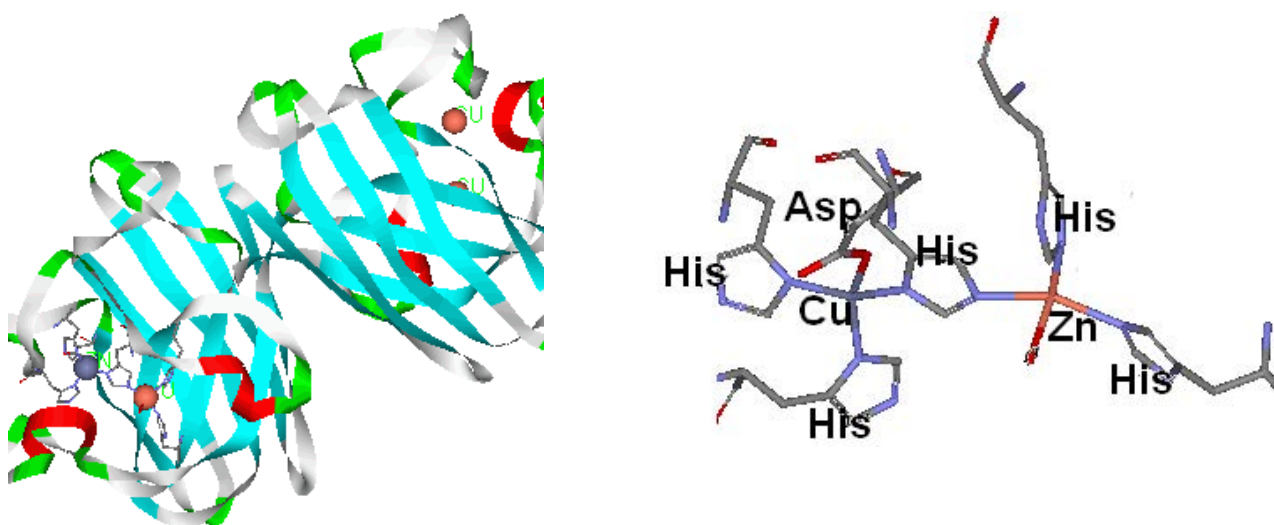


Figura 1.2. Estructura de la enzima SOD Cu-Zn y de su centro activo.

La cual cataliza la siguiente reacción:



En donde ambos metales Cu y Zn presentan estructuras tetraédricas y el sitio activo está integrado por dos tipos de histidina, algunas que funcionan como estructurales y otra más que funge como puente imidazolato entre ambos metales.

Como se puede apreciar de los ejemplos mencionados, la participación de la histidina en construcción de metaloproteínas es de gran importancia ya que su presencia en la estructura le confiere importantes propiedades magnéticas de los cuales Patel y sus colaboradores han hecho varios estudios. ^(4,5)



CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1. Generalidades

El imidazol (fig. 2.1a) pertenece al grupo de los azoles, que son compuestos orgánicos del tipo de los heterocíclicos 1,3; a este grupo también pertenecen el oxazol (fig. 2.1b) y el tiazol (fig. 2.1c) ⁽⁶⁾

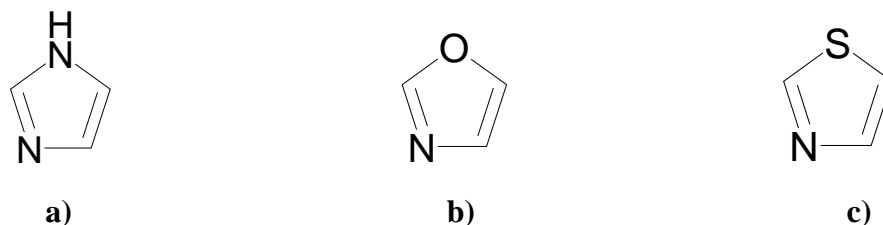


Figura 2.1. Azoles 1, 3

Estos compuestos orgánicos presentan propiedades aromáticas, como se puede observar en la figura 2.2, el imidazol posee cinco átomos, dos de los cuales son nitrógenos, el N(3) contribuye con un electrón en el orbital π y el N(1) con dos electrones en el orbital π al sexteto aromático. El par de electrones no compartidos se encuentran en el orbital sp^2 del N(3). ⁽⁷⁾

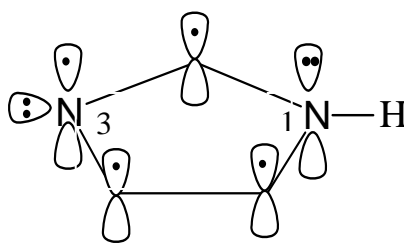


Figura 2.2. Contribución de los átomos de nitrógeno al anillo imidazólico.

El imidazol también presenta varias características químicas similares a otros compuestos aromáticos, una de ellas es la resonancia como se presenta a continuación para los azoles 1,3 (fig. 2.3)

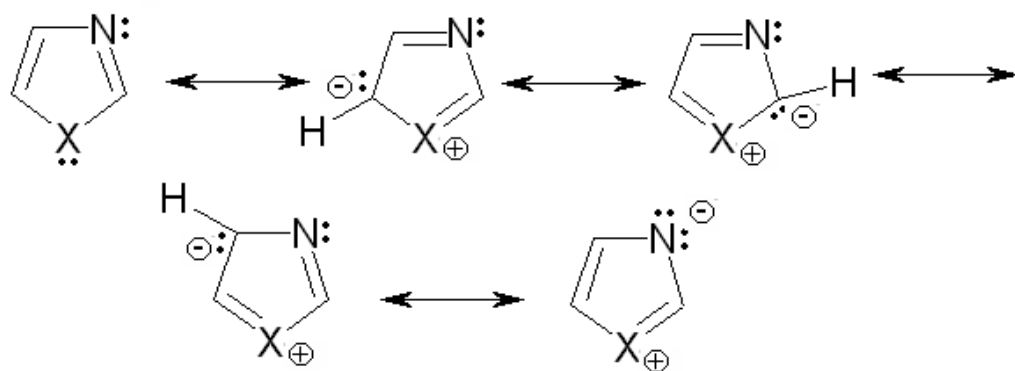


Figura 2.3. Resonancia de azoles

El imidazol también se puede encontrar en forma de ion imidazolato, lo cual se representa con el equilibrio mostrado en la figura 2.4 ⁽⁸⁾ y normalmente se obtienen por mezclas de reacción en soluciones básicas.

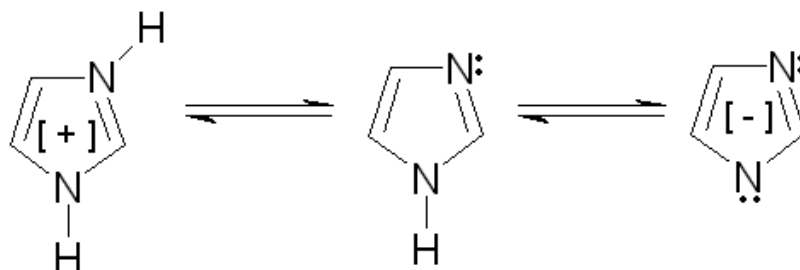
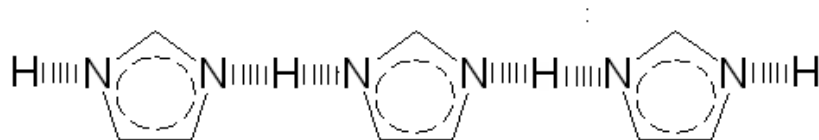


Figura 2.4. Equilibrio entre imidazol, catión imidazolio y el anión imidazolato

Una propiedad física del imidazol es que tiene un punto de fusión de 256°C y es interesante hacer notar que en solución se forman agregados de más de 20 moléculas las cuales se unen entre sí por medio de puentes de hidrógeno. (fig. 2.5) ⁽⁹⁾



**Figura 2.5. Puentes de hidrógeno
en las moléculas del imidazol**

2.2. Imidazol

De manera general los compuestos derivados del imidazol tienen varias aplicaciones, por ejemplo se han probado técnicas para determinar la presencia de algunos derivados 5-nitroimidazólicos como el ornidazol [1-cloro-3-(2-metil-5-nitroimidazol-1-il)-2-propanol] en alimentos, en muestras biológicas y en análisis clínicos esto es importante ya que se sabe que en cierta medida estos compuestos son dañinos para los seres vivos. La determinación se realiza por medio quimioluminiscencia, mediante una reacción con luminol-ferrocianuro, la presencia del ornidazol provoca que la intensidad de la luminiscencia decrezca y el monitoreo del efecto se realiza por medio de la técnica de UV-Vis. ⁽¹⁰⁾

Pero son más ampliamente utilizados en la industria farmacéutica como agentes anticancerígenos ⁽¹¹⁾, antimicóticos y antiparasitarios ⁽¹²⁾.

En particular los nitroimidazoles son extensamente utilizados en el tratamiento de diversas infecciones anaerobias tanto en personas ⁽¹³⁾ como en animales. ⁽¹⁴⁾

La explicación de por qué los nitroimidazoles son los compuestos más efectivos para estos tratamientos se puede dar por la reducción del grupo nitro. El compuesto nitroimidazólico más estudiado hasta este momento es el metronidazol, ya que también es el más utilizado desde su introducción en 1959 como un tricomonocida y desde entonces su aplicación ha ido creciendo, actualmente se usa como radio sensibilizador en la detección de tumores en humanos, lo que es posible por su activación con células hipóxicas.

En contraste con lo anterior se ha generado cierta creencia acerca de la posibilidad de que este compuesto puede ser genotóxico y por lo tanto cancerígeno, esto se ha detectado en animales, sin embargo, en seres humanos no ha sido comprobado.⁽¹⁵⁾

Debido a los efectos que ya se mencionaron se han sintetizado varios compuestos de coordinación en los que se utilizan como ligantes estos compuestos orgánicos, con el objeto de que disminuyan los efectos secundarios que ellos tienen o bien que se potencialice su efecto biológico.

2.3. Imidazolato

Particularmente los compuestos de coordinación con iones imidazolatos muestran propiedades físicas y químicas interesantes como lo son: alta estabilidad térmica, propiedades catalíticas, electrónicas, magnéticas, ópticas, anticorrosivas y actividad biológica, por lo que su estudio ha sido de gran interés para muchos científicos.⁽³⁾ La mayoría de las reacciones en las que se obtienen puentes de tipo imidazolato se llevan a cabo bajo condiciones básicas aunque en otros casos las sales de partida son lo suficientemente fuertes como para extraer el protón unido al nitrógeno del anillo imidazólico.

Patel y sus colaboradores^(4,5,16) así como Z. Hai-Liang y su equipo⁽¹⁷⁾, han hecho un gran número de estudios de manera independiente acerca del comportamiento de los puentes imidazolato. Estos estudios se han encaminado a estudiar los compuestos de coordinación que sintetizan como modelos para simular la química de la SOD de Cu-Zn; para ello realizan análisis magnéticos como lo son las medición de los momentos magnéticos y RPE, además de llevar a cabo estudios de su actividad biológica. Los compuestos que sintetizan son homo y heterobinucleares.

La figura 2.6 es la estructura de rayos-X de uno de los compuestos sintetizados, donde podemos ver que ambos átomos de cobre presentan una geometría de bipirámide trigonal y los centros metálicos se encuentran conectados por medio de un puente imidazolato.

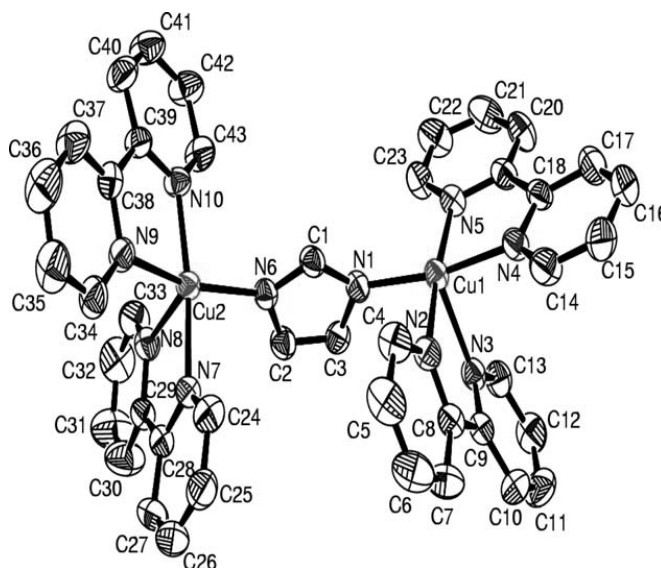


Figura 2.6. Diagrama ORTEP del compuesto $[(\text{Bipy})_2\text{Cu}-\text{Im}-\text{Cu}(\text{Bipy})_2]^{3+}$ ⁽⁴⁾

Estos estudios han demostrado que los compuestos que incluyen en su estructura puentes imidazolato tienen una característica magnética muy particular, su momento magnético es menor del esperado ya que los centros metálicos al estar conectados por medio de puentes presentan un comportamiento antiferromagnético, esto se ha visto más ampliamente en compuestos homobinucleares de cobre(II)-cobre(II), los cuales presentan momentos magnéticos alrededor de 1.5 M.B, es decir menor al valor esperado para un electrón desapareado; en cuanto a los heterobinucleares de cobre(II)-níquel(II), el momento magnético que se observa también es menor al esperado por lo que se considera que existe un acoplamiento antiferromagnético como en el caso de cobre; en contraste con esto el compuesto cobre(II)-zinc(II) tiene el mismo comportamiento magnético que el sistema homonuclear de cobre(II) (un electrón desapareado). ⁽⁴⁾

Muchos de los compuestos que presentan puentes imidazolato son dinucleares, sin embargo este mismo comportamiento en los ligantes imidazolato promueve la formación de estructuras poliméricas como lo ha informado G. Attilio Ardizzoia *et al.* ⁽¹⁸⁾ en un polímero de plata(I) y trifenilfosfina. La figura 2.7 es la representación del polímero donde se han omitido los anillos fenilo y los hidrógenos para mayor claridad, (fig. 2.7a) se observa que cada centro metálico tiene una estructura tetraédrica y se une a dos puentes imidazolato y a dos moléculas de PPh₃. (fig. 2.7b)

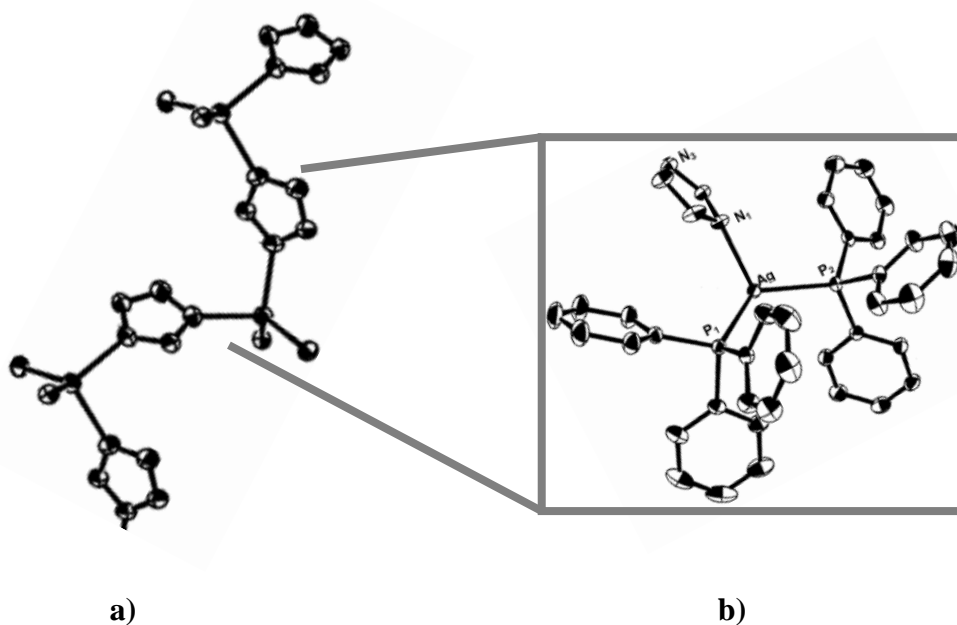


Figura 2.7. Diagrama ORTEP del compuesto $[Ag(im)(PPh_3)_2]_n$ ⁽¹⁸⁾

Por su parte Yun-Qi Tian y sus colaboradores ⁽¹⁹⁾ lograron sintetizar un compuesto isoestructural a las zeolitas de sílica (fig. 2.8), en este caso el compuesto contiene centros metálicos uno de cobalto(II) que presenta una estructura tetraédrica y otro de cobre(I) con estructura lineal, éstos se conectan entre sí por medio de puentes imidazolato y se extienden en un polímero de dos dimensiones en forma de red.

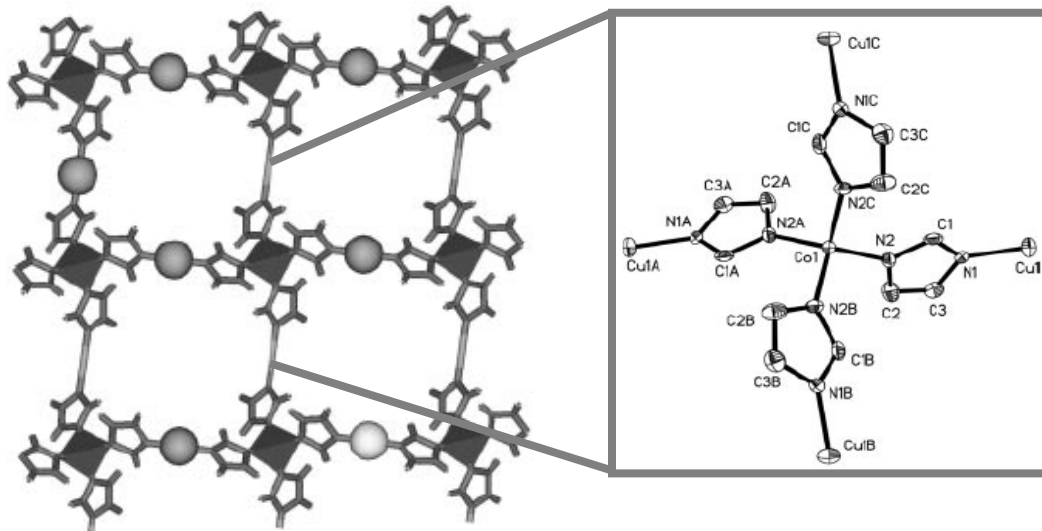
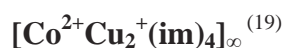


Figura 2.8. Diagrama ORTEP del compuesto



El análisis de estos compuestos poliméricos nos plantea un problema ubicado en el momento de establecer el nombre y la estructura de la unidad básica, es por ello que en este momento se hace un paréntesis para indicar la manera en la que los polímeros deben ser nombrados según la IUPAQ ⁽²⁰⁾, ya que será la nomenclatura que se empleará en este trabajo.

Cuando la estructura se extiende de manera infinita a través de puentes formando polímeros, estos se nombran sobre la base de la unidad que se repite, por ejemplo: la representación de la fórmula CsCuCl_3 , es la siguiente. (fig. 2.7)

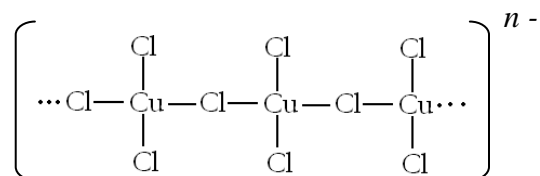


Figura 2.7. Estructura polimérica del CuCl_3^-

Que puede ser expresada de la siguiente manera $(\text{Cs}^+)_n [(\text{CuCl}_3)_n]^-$ y la manera de nombrarlo es *cadena-μ-cloro-diclorocuprato (II)* de cesio.

Un ejemplo más es el siguiente:

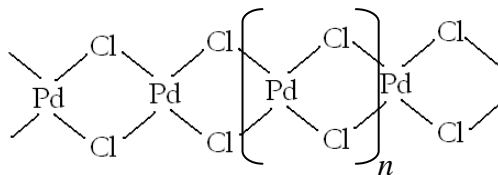


Figura 2.8. Extensión del polímero de PdCl₂

Nombrado como *cadena-di-μ-cloro-paladio(II)*.

Por su parte, McCann y sus colaboradores ⁽²¹⁾ han estudiado a los imidazoles desde otro punto de vista, es decir como compuestos protonados y han sintetizado con ellos compuestos de coordinación de plata(I) utilizando el 2-metil-5-nitroimidazol y otros nitroimidazoles como ligantes. Con estos compuestos se realizaron pruebas biológicas sobre bacterias patógenas meticilina-resistentes, como lo son *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* y sobre hongos patógenos como *Candida albicans*; se observó que son más potentes que los medicamentos prescritos para ellos como lo es la sulfadiazina de plata comercialmente llamada Flamazina y el Ketoconazol.

El compuesto de coordinación informado con el 2-metil-5-nitroimidazol presenta una estructura lineal debido a que el ligante se coordina de manera monodentada, pero existen interacciones sobre el plano *xy* entre los átomos de oxígeno del grupo nitro y los centros metálicos; de la misma manera el otro átomo de oxígeno tiene una interacción con el centro metálico de una molécula vecina. (fig. 2.9)

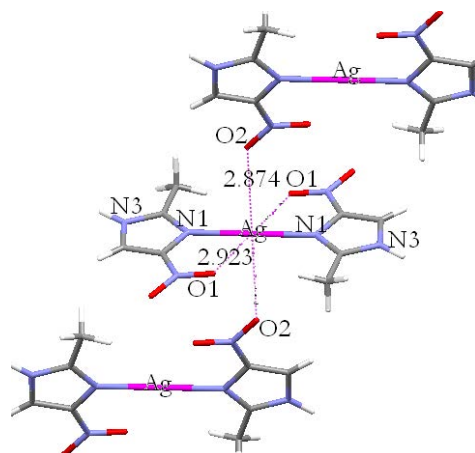


Figura 2.9. Estructura del compuesto
[Ag(Me-NO₂imH)₂]ClO₄·nH₂O

Las distancias que los átomos de oxígenos exhiben son las siguientes: O1---Ag 2.923 (17) Å y O2---Ag tiene un valor de 2.874 (17) Å, las cuales son largas por lo que no se consideran como enlaces de coordinación. Existe también, una interacción de puente de hidrógeno entre el N(3) del anillo imidazólico y el hidrógeno del O(3) en la molécula de agua la cual tiene una distancia de 2.836 Å, así mismo esta misma molécula de agua forma otro puente de hidrógeno con una molécula de perclorato O(3)-H---O(4) siendo su distancia de 2.775 Å como se muestra en la siguiente imagen. (fig. 2.10)

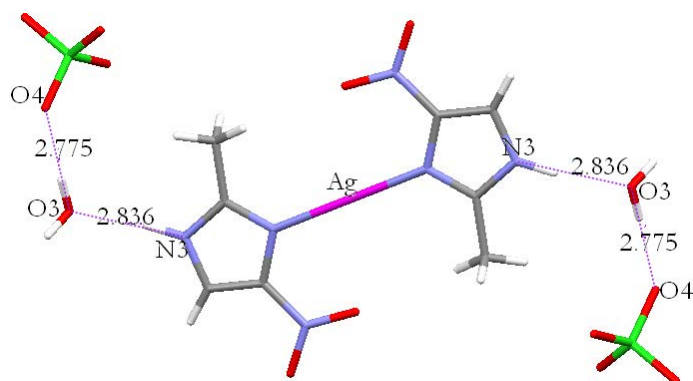


Figura 2.10. Puentes de hidrógeno entre el complejo
de plata(I) agua y perclorato

Dado la importancia del estudio de las propiedades químicas y biológicas del 2-metil-5-nitroimidazol y sus compuestos, se decidió investigar su química de coordinación frente a iones metálicos de transición en este trabajo.



CAPÍTULO III

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Sintetizar nuevos compuestos de coordinación del ligante 2m5nHiz con los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .

OBJETIVOS PARTICULARES.

- ❖ Caracterizar los compuestos obtenidos por medio de técnicas analíticas y espectroscópicas tales como: análisis elemental, termogravimetría, momento magnético, resonancia paramagnética electrónica (RPE), infrarojo (IR), espectroscopía electrónica (reflectancia difusa), resonancia magnética nuclear (RMN) ^{13}C de sólidos y por difracción de rayos-X cuando sea posible.
- ❖ Determinar el comportamiento del ligante frente a las diferentes sales metálicas de cloruros, bromuros y acetatos.
- ❖ Analizar los sitios y el modo de coordinación del 2-metil-5-nitroimidazol hacia el centro metálico, así como la geometría que presentan los compuestos.



CAPÍTULO IV

2-metil-5-nitroimidazol

Después de haber planteado los objetivos en el capítulo anterior; en esta parte del trabajo se establecen las características físicas y químicas del ligante, que nos permitirán analizar su comportamiento en los compuestos de coordinación obtenidos.

4.1. Estructura del ligante 2-metil-5-nitroimidazol

El 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz) es un anillo imidazólico sustituido en las posiciones (2) y (4) por un grupo metilo y un grupo nitro respectivamente. Figura 4.1.

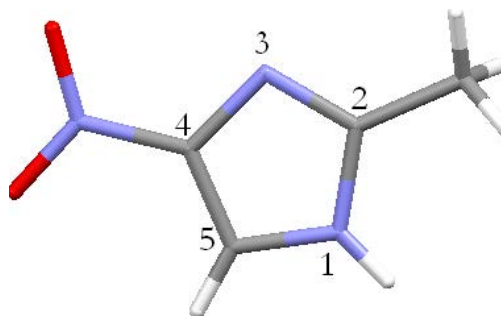


Figura 4.1. Representación del ligante 2m5nHiz

Este compuesto presenta dos posibles sitios de coordinación; el primero es alguno de los oxígenos del grupo nitro y el segundo sitio en alguno de los nitrógenos en las posiciones 1 y 3 del anillo imidazólico; esto último es debido a que la estructura presenta un tautomerismo (fig. 4.2) característico de los compuestos imidazólicos sustituidos.

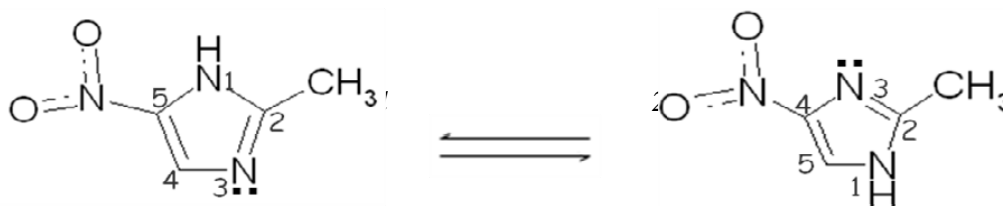


Figura 4.2. Tautomerismo característico del 2m5nHiz

Se presenta en forma de polvo color blanco con fórmula mínima $C_4 H_5 N_3 O_2$, peso molecular de 127.10 g/mol y punto de fusión de $252^\circ - 254^\circ C$; es insoluble en agua, poco soluble en etanol y es muy soluble en metanol.

La caracterización por medio de análisis elemental del ligante 2m5nHiz se muestra a continuación. (Tabla 4.2)

<i>2m5nHiz (C₄H₅N₃O₂)</i>		
	<i>Teórico</i>	<i>Calculado</i>
<i>%C</i>	37.79	38.09
<i>%N</i>	33.06	31.97
<i>%H</i>	3.96	3.98

Tabla 4.2. Análisis elemental del 2m5nHiz

4.2. Espectroscopía infrarroja del 2-metil-5-nitroimidazol

El siguiente espectro (fig. 4.3) corresponde al IR del 2m5nHiz en el que se han señalado las principales bandas de las vibraciones del ligante, las cuales se encuentran en la Tabla 4.1.

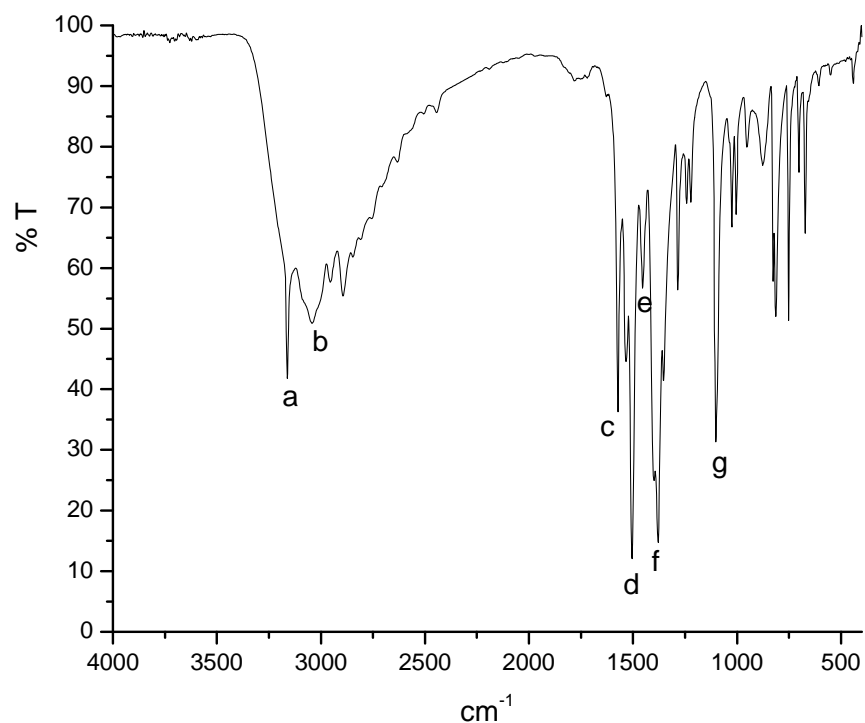


Figura 4.3. Espectro IR del ligante 2m5nHiz

<i>Vibración</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Posición</i>
ν (N-H)	3161	a
ν (C-H)	3042	b
$\nu_s(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{N-H})$	1571	c
$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	1504	d
$\nu_s(\text{NO}_2) + \delta$ (N-H)	1378	e

Tabla 4.1. Vibraciones representativas del 2m5nHiz

Como se observa, el espectro de IR del ligante presenta una banda fina e intensa en 3161 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu(\text{N-H})$; así como varias bandas en la región de los sistemas aromáticos, tal es el caso de la banda que se ubica en 3042 cm^{-1} ; la banda

ubicada en 1571 cm^{-1} se debe a las vibraciones C=N del anillo y N-H, además de dos bandas de gran intensidad localizadas en 1504 cm^{-1} y 1378 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo nitro; $\nu_a(\text{NO}_2)$ y $\nu_s(\text{NO}_2)$, respectivamente.

Algunas de las bandas de los grupos funcionales que componen la estructura del 2m5nHiz, se traslapan por lo que su asignación se complica. Por otra parte, la asignación anterior se realizó en base a trabajos previos. ⁽²²⁾

4.6. Espectroscopia electrónica en estado sólido del 2-metil-5-nitroimidazol

El espectro electrónico (reflectancia difusa) del 2m5nHiz presentado en la figura 4.4 sólo presenta una banda, alrededor de 28936 cm^{-1} que incluye a las transiciones electrónicas permitidas $\pi^* \leftarrow \pi$, debida a las dobles ligaduras conjugadas del anillo imidazólico y en la cual también participa el grupo nitro debido a la resonancia.

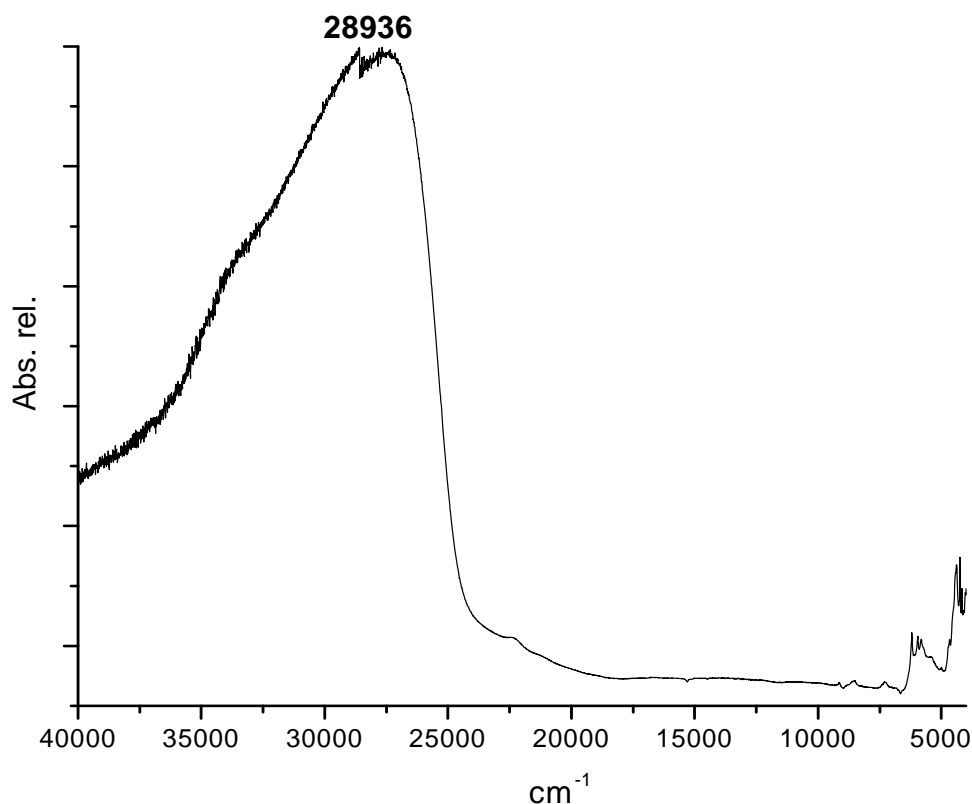


Figura. 4.4. Espectro de reflectancia difusa del 2m5nHiz

4.7. RMN ^{13}C en estado sólido

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del ligante se obtuvo en estado sólido (figura 4.5). Se perciben cinco señales, por lo que se propone que en la muestra con la que se realizó el análisis se encuentran las dos especies tautoméricas (figura 4.2), es decir, el 2-metil-5-nitroimidazol y el 2-metil-4-nitroimidazol, por lo que se tienen dos valores para el carbono 5, que corresponderían a su desplazamiento en cada una de las moléculas anteriores.

La numeración de los carbonos en el espectro se da con base a la estructura mostrada; los desplazamientos de cada uno se encuentran en la tabla 4.2.

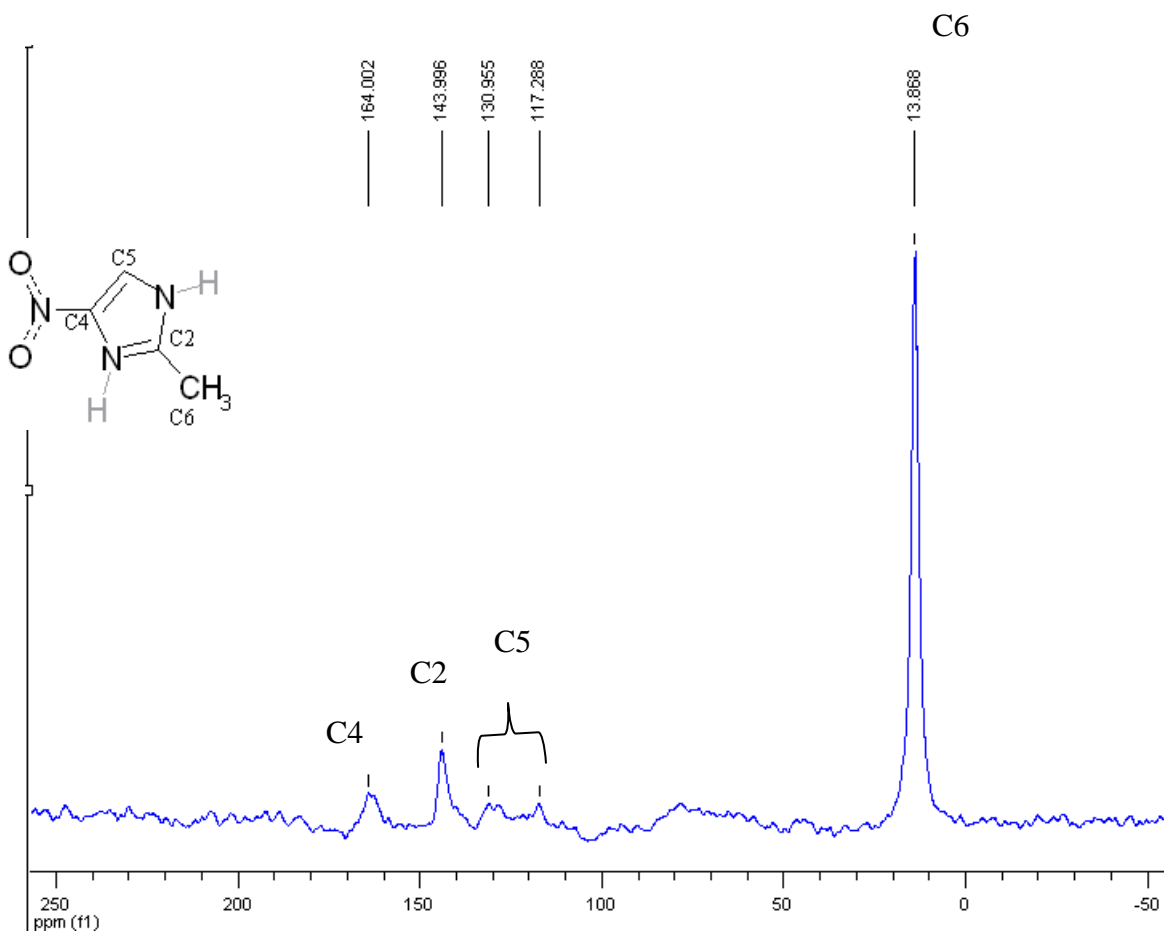


Figura. 4.5. Espectro de RMN ^{13}C en estado sólido del 2m5nHiz por la técnica de CPMAS

<i>N° de carbono</i>	<i>Desplazamiento (ppm)</i>
C6	13.6
C5	117.2 y 130.9
C2	143.9
C4	164.0

Tabla 4.2. Desplazamientos químicos (ppm)

4.8. Difracción de rayos-X del ligante 2-metil-5-nitroimidazol

En el desarrollo de este trabajo se logró cristalizar el ligante, los datos de colección y refinamiento de difracción de rayos-X de monocristal, así como las distancias y ángulos se encuentran en el Anexo I.

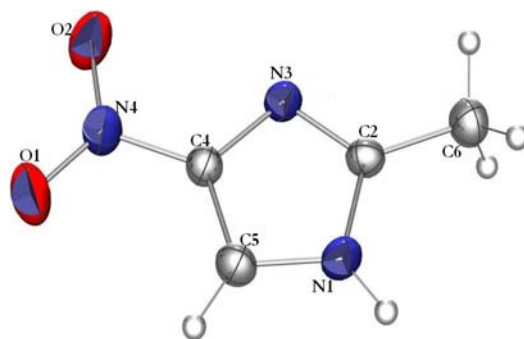


Figura 4.6. Diagrama ORTEP del 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz) obtenida por difracción de rayos-X, con 30% de probabilidad.

Las distancias más importantes que presenta la molécula se encuentran en la tabla 4.3. Chang ha informado en la literatura⁽²³⁾ los valores de las distancias para los enlaces C=C, 1.33Å; C=N, 1.38Å; N=O, 1.22Å; C-C, 1.54Å; C-N 1.43Å y N-O, 1.36Å.

<i>Enlace</i>	<i>Distancia (Å)</i>
<i>N1-C2</i>	1.3889(18)
<i>C2-N3</i>	1.3246(16)
<i>N3-C4</i>	1.3656(13)
<i>C4-C5</i>	1.3785(2)
<i>C5-N1</i>	1.3397(15)
<i>C2-C6</i>	1.4642(16)
<i>N4-O1</i>	1.2244(11)
<i>N4-O2</i>	1.2536(2)

Tabla 4.3. Distancias importantes del 2m5nHiz

Al comparar las distancias obtenidas del ligante con las de la literatura, se observa que sólo aquella que representa el enlace C2-C6 corresponde a un enlace sencillo, mientras que aquéllas que pertenecen al anillo son de carácter de doble enlace, lo que le confiere las propiedades de aromaticidad y por último, ambos oxígenos del grupo nitro, también presenta un valor cercano a un doble enlace, esto debido al efecto de resonancia del grupo funcional.

La siguiente imagen (fig. 4.7) muestra la celda unitaria del 2m5nHiz, en donde se puede ver claramente que presenta una Z igual a 4; donde Z es el número de moléculas dentro de la celda unitaria.

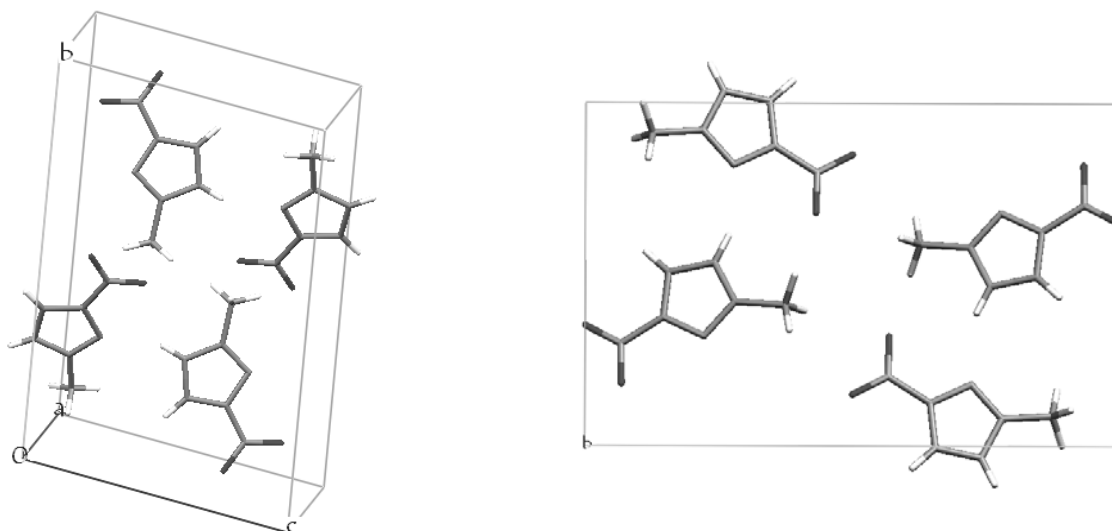


Figura 4.7. Celda unitaria del 2m5nHiz

La molécula del 2m5nHiz es plana y la estructura cristalina se estabiliza por medio de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales de moléculas vecinas que se observan a continuación (fig. 4.8).

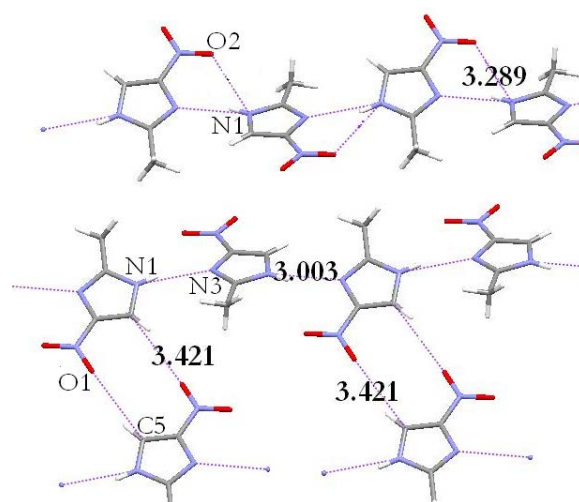


Figura 4.8. Puentes de hidrógeno de las moléculas de 2m5nHiz

Entre las tres interacciones de puentes de hidrógeno que existen, la más fuerte se da entre el N(1)---N(3) de moléculas vecinas con un valor de 3.003 Å o como se informa en algunos textos N(1)-H---N(3) de 2.214 Å. La segunda interacción es entre el O(1)---C(5) de 3.421 Å ó de O(1)-H---C(5) donde la distancia es de 2.535 Å y la tercera, la más débil debido al ángulo (tabla 4.4), entre los átomos O(2)---N(1) la distancia es de 3.289 Å o O(2)---H-N(1) la cual tiene un valor de 2.683 Å. ⁽²⁴⁾

<i>Átomos</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>Ángulo (°)</i>	<i>Fuerza del puente</i>
N(1)-H---N(3)	2.214	160.54	Moderado
O(1)-H---C(5)	2.535	154.04	Débil
O(2)---H-N(1)	2.683	132.73	Débil

Tabla 4.4. Características de los puentes de hidrógeno.

Se corrobora también que las interacciones anteriores pueden ser consideradas como puentes de hidrógeno ya que la distancia entre el hidrógeno implicado y el heteroátomo, en este caso, oxígeno o nitrógeno, es menor a la suma de los radios de van der Waals. (Tabla 4.5) ⁽²⁵⁾

Elemento	Radio de van der Waals (Å)
Hidrógeno (H)	1.20
Oxígeno (O)	1.40
Nitrógeno (N)	1.54
Carbono (C)	1.85

Tabla 4.5. Radios de van der Waals.

Debido a las interacciones mencionadas, las moléculas tienen un arreglo en forma de zig-zag sobre el eje *b* (fig. 4.9) y presentan interacciones en las tres direcciones, siendo las más fuertes, las que se dan entre el N(1) y N(3) del tipo de puentes de hidrógeno entre moléculas vecinas, esto sobre el eje *c* (figura 4.9).

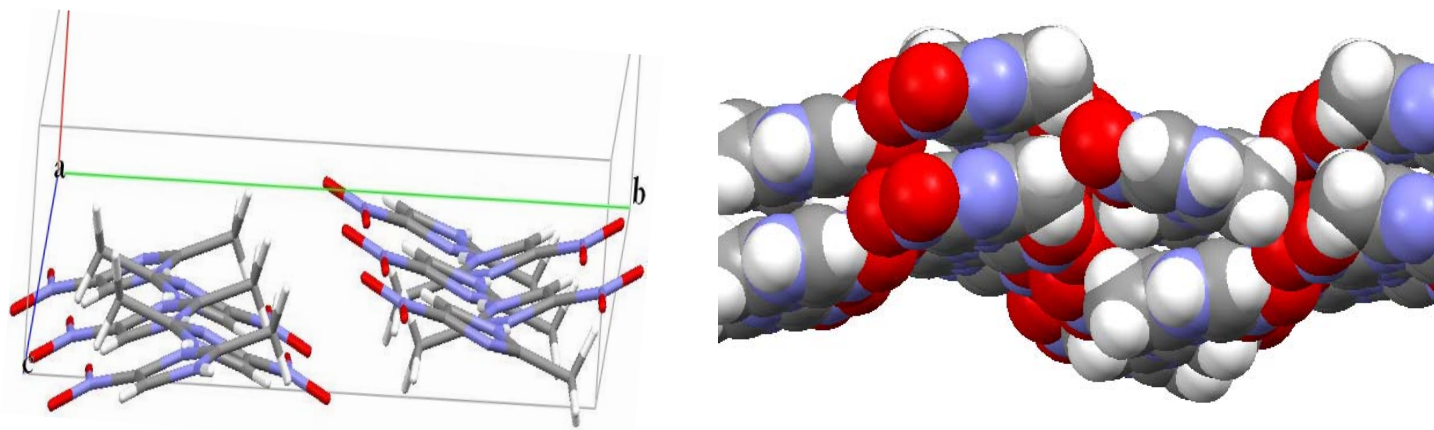


Figura 4.9. Arreglo zig-zag de las moléculas del 2m5nHiz sobre el eje *b*

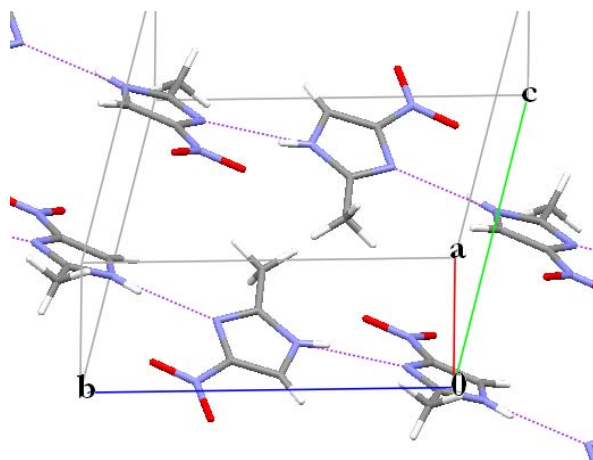


Figura 4.10. Arreglo de las moléculas del 2m5nHiz sobre el eje *c*



CAPÍTULO V

DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. REACTIVOS

Las materias primas, ligante y sales metálicas, utilizadas en las reacciones que se presentan en esta tesis fueron obtenidas de *Aldrich Co.* El disolvente usado fue metanol, grado analítico, *J. T. Baker.* Tanto los reactivos como los disolventes se utilizaron sin previa purificación.

Las reacciones se llevaron a cabo a diferentes estequiometrías, M:L 1:2 y 4:1, dado que se obtuvo el mismo resultado en ambas, sólo se describirá una.

5.2. INSTRUMENTACIÓN

Análisis espectroscópico

Los espectros electrónicos de los compuestos obtenidos se realizaron utilizando la técnica de reflectancia difusa en estado sólido, en un espectrofotómetro CARY 5E UV-Vis-NIR, en el intervalo de 250-2500 nm ($40000-4000\text{ cm}^{-1}$). El equipo se ubica en el laboratorio 211 de Química Inorgánica, Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Los espectros de infrarrojo se determinaron en el intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ utilizando un equipo Nicolet FT-IR 740, empleando en todos los casos, pastillas de KBr, el equipo se encuentra en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

En el caso de los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica, se realizaron en sólido a temperatura ambiente (298.15 K), en un equipo Bruker Elexsys E-500 a una frecuencia de 9.45 GHz (banda X). El equipo se encuentra en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

La RMN ^{13}C se determinó en un espectrómetro de RMN VARIAN Unity Plus de 300 MHz, Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato, se empleó una sonda de sólidos multinuclear de banda ancha. Rotores de Nitruro de silicio. La referencia externa empleada fue Hexametil Benceno. Las secuencias empleadas fueron CPMAS (Cross Polarization Magic Angle) y VACP (Variable amplitude cross Polarization).

Mediciones Físicas

Los análisis elementales se llevaron a cabo en un Analizador Elemental Fisons EA1108 utilizando acetanilida como patrón de referencia, este equipo se encuentra en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Los termogramas se realizaron en una balanza termogravimétrica Mettler Toledo Shire, bajo una atmósfera de nitrógeno, con un incremento de temperatura de 5°C por minuto en un intervalo de 25°C hasta 350°C , el equipo se encuentra en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Cristalografía

Los datos de difracción fueron colectados en un difractómetro Nonius kappa CCD a temperatura ambiente, la solución y el refinamiento de la estructura se llevó a cabo utilizando Shelxl-97, USAI, Facultad de Química, UNAM.

5.3. MÉTODO GENERAL DE SÍNTESIS.

A continuación se presenta el método general de síntesis representado con la figura 5.1.

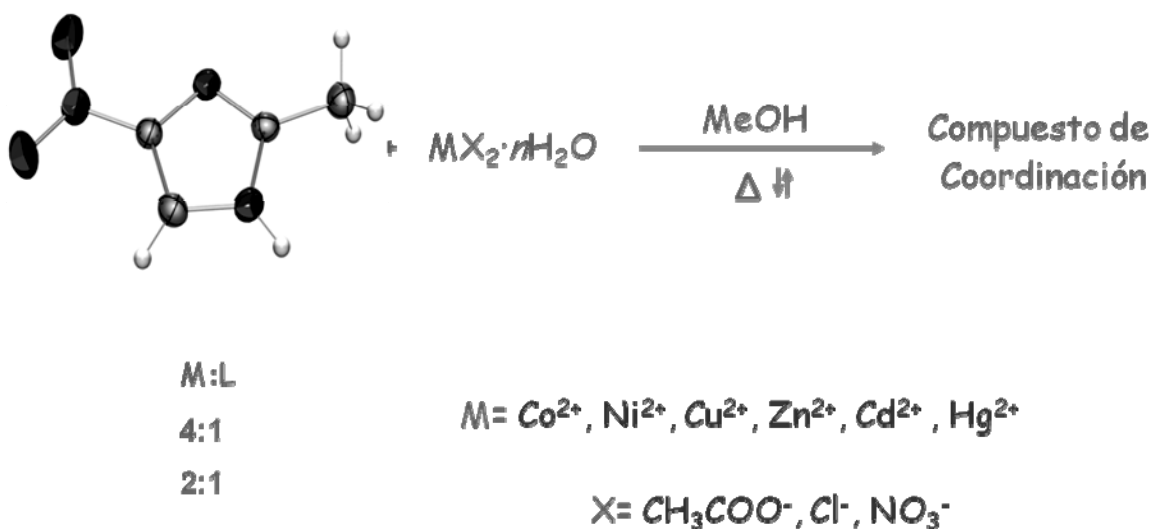


Figura 5.1. Método general de síntesis

5.3.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE COBRE (II)

[Cu(2m5nHiz)₂Cl₂]. En la reacción (1:2, M:L), se disolvió 0.1260g (1mmol) de ligante en 20 mL de metanol, a esta se agregó la solución de 0.0852g (0.5mmol) de CuCl₂·2H₂O en 10 mL de metanol. La reacción se llevó a condiciones de reflujo donde permaneció por 2 horas, al término de esta se observa un precipitado de color azul que se filtra al vacío y posteriormente en las aguas madres se observa la formación de cristales también de color azul; A. E. (encontrado: %C, 24.66; %N, 21.94; %H 2.55. Calculado para una fórmula mínima C₁₀, H₁₀, Cu, N₄, O₁₇: %C, 24.72; %N, 21.62; %H, 2.59). Rendimiento 85%.

[Cu(2m5nHiz)₂(NO₃)₂]. Se lleva a cabo una reacción (4:1; M:L); la solución de la sal metálica se obtiene pesando 0.4832g (2mmol) de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O y se disuelven en 10mL de metanol, a ésta se le agrega una solución de ligante 0.063g (0.5mmol) en 20mL de metanol. La mezcla de reacción se lleva a condiciones de reflujo donde permanecen por 24 horas, al término de éstas se observa un precipitado de color verde, el cual se filtra al vacío, en las aguas madres que se observa la formación de un cristal de color azul; A.E.(encontrado: %C, 21.83; %N, 24.71; %H 2.55. Calculado para una fórmula mínima C₁₂, H₂₆, Cu, N₈, O₁₄: %C, 21.75; %N, 25.36; %H, 2.28). Rendimiento 87%.

[{Cu(2m5niz)₂(CH₃OH)(H₂O)}_n]. Se disolvió 0.1260 g (1mmol) de ligante en 20 mL de metanol, a ésta se agregó la solución de 0.0998g (0.5mmol) de Cu(CH₃COO)₂·H₂O en 10mL de metanol, llevada a condiciones de reflujo donde permanece por dos horas, al término de éstas se observa un precipitado de color azul marino; los cuales se filtran al vacío. A.E. (encontrado: %C, 29.61; %N, 22.49; %H 2.83. Calculado para una fórmula mínima C₃₄, H₅₂, Cu, N₁₈, O₂₄: %C, 29.55; %N, 22.97; %H, 3.85). Rendimiento 68%.

5.3.2. SÍNTESIS DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE COBALTO (II)

[{Co(2m5niz)(CH₃COO)(CH₃OH)(H₂O)}_n]. Se disolvieron 0.1260 g (1mmol) de ligante en 20 mL de metanol, a la cual se agregó la solución de Co(CH₃COO)₂ ·4H₂O (0.1245 g, 0.5 mmol) en 10 mL de metanol. La reacción se lleva a condiciones de reflujo donde permanecen por dos horas, al término, se observa un precipitado de color naranja que se filtra al vacío. A. E. (encontrado: %C, 28.55; %N, 14.91; %H 3.64. Calculado para una fórmula mínima C₁₅, H₃₀, Co, N₆, O₁₃: %C, 28.58; %N, 14.28; %H, 4.45). Rendimiento 64%

5.3.3. SÍNTESIS DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE NÍQUEL (II)

$[\{\text{Ni}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$ Se disolvió 0.1260 g (1 mmol) de ligante en 20 mL de metanol, a esta se agregó la solución de 0.1238 g (0.5mmol) de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de metanol, la reacción se lleva a condiciones de reflujo donde permanecen por dos horas, al término de estas se observa un precipitado de color verde claro; este se filtran al vacío A. E. (encontrado: %C, 28.73; %N, 14.02; %H, 4.02. Calculado para una fórmula mínima $\text{C}_{15}, \text{H}_{32}, \text{Ni}, \text{N}_6, \text{O}_{17}$: %C, 28.60; %N, 14.29; %H, 4.45). Rendimiento 28%

5.7. SÍNTESIS DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE CADMIO (II)

$[\{\text{Cd}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$. La solución de la sal metálica se obtiene pesando 0.2699g (1mmol) de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, los cuales se disuelven en 10mL de metanol, a la misma se le agrega una solución de ligante 0.063g (0.5mmol) en 20mL de metanol. La mezcla de reacción se lleva a condiciones de reflujo donde permanecen por 2 horas, al término se observa un precipitado de color blanco, el cual se filtra al vacío, A. E. (encontrado: %C, 23.66; %N, 12.68; %H 3.76. Calculado para una fórmula mínima $\text{C}_{12}, \text{H}_{30}, \text{Cd}, \text{N}_6, \text{O}_{15}$: %C, 24.18; %N, 12.68; %H, 2.63). Rendimiento 47%

5.8. SÍNTESIS DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE MERCURIO (II)

$[\{\text{Hg}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})\}_n]$. Esta reacción (2:1; M:L); se realizó con una solución de sal metálica $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ pesando 0.3187g (1mmol), los cuales se disuelven en 10mL de metanol y mezclándolos con la solución de ligante para la cual se pesaron 0.063g (0.5mmol), se colocan a reflujo por 2 horas, al concluir el tiempo se observa un precipitado de color blanco que se filtra al vacío, A. E. (encontrado: %C, 18.66; %N, 10.44; %H 1.75. Calculado para una fórmula mínima $\text{C}_{12}, \text{H}_{40}, \text{Hg}, \text{N}_6, \text{O}_{20}$: %C, 18.26; %N, 10.65; %H, 5.10). Rendimiento 45%

5.9. SÍNTESIS DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE ZINC (II)

[{Zn(2m5niz)(CH₃COO)}_n]. La reacción se preparó con estequiometría (2:1; M:L); se realizó con una solución de sal metálica Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O pesando 0.2194g (1mmol), los cuales se disuelven en 10mL de metanol y mezclándolos con la solución de ligante para la cual se pesan 0.063g (0.5mmol), se colocan a reflujo por 2 horas, al concluir el tiempo se observa un precipitado de color blanco que se filtra al vacío, A. E. (encontrado: %C, 28.01; %N, 16.08; %H 2.82. Calculado para una fórmula mínima C₁₂, H₂₄, Zn, N₆, O₁₂: %C, 28.27; %N, 16.48; %H, 4.74). Rendimiento 47%.



CAPÍTULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Compuestos de cobre (II) con

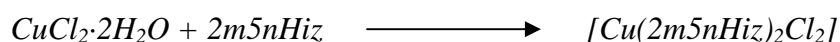
2-metil-5-nitroimidazol

En el desarrollo de este trabajo se observaron dos comportamientos del ligante 2-metil-5-nitroimidazol, uno como ligante protonado, del cual se obtuvieron los compuestos $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ que se discutirá en este capítulo; el segundo comportamiento se da como ligante desprotonado (imidazolato), que se discutirán en el capítulo posterior .

6.1. Compuestos con Cobre (II)

Se lograron obtener tres compuestos de coordinación de Cu^{2+} , partiendo de las sales de Cl^- , NO_3^- y CH_3COO^- , de los cuales se presentan a continuación sus resultados.

6.1.1. $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$



El compuesto se presenta en forma de precipitado y de cristales de color azul, estos últimos, obtenidos de las aguas madres.

El análisis elemental que se obtiene es el presentado en la tabla 6.1, en donde se muestra que cada molécula de coordinación está constituida por un ion metálico, dos ligantes 2m5nHiz y dos cloruros.

$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}_2]$		
	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
%C	24.61	24.72
%N	21.83	21.62
%H	2.55	2.59

Tabla 6.1. Análisis elemental del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$

6.1.1.1. Análisis espectroscópicos del $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$

En la figura 6.1 se presenta el espectro de IR del compuesto en el cual se muestran las bandas que indican la coordinación del ligante al centro metálico.

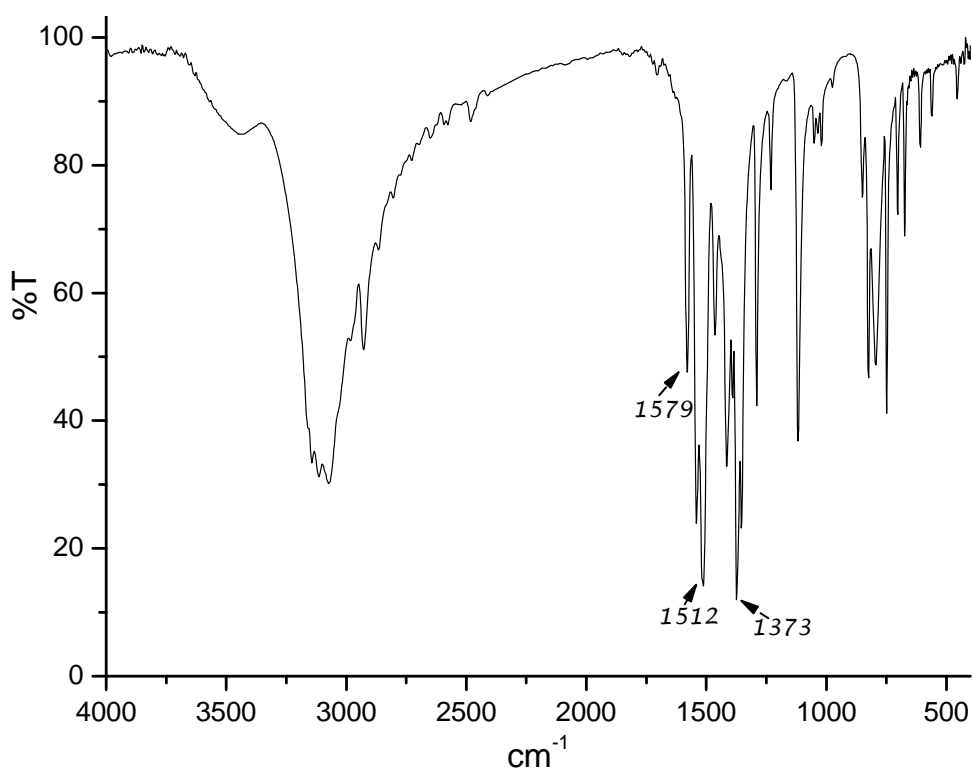


Figura 6.1. IR del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$

Las bandas que se indican, corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1579 cm^{-1} , que se encuentra desplazada a mayor energía con respecto a la que presenta el ligante libre (1571 cm^{-1}) y las bandas ν_{as} y ν_{s} correspondientes al grupo NO_2 se ubican en 1512 cm^{-1} y 1373 cm^{-1} respectivamente, en el ligante libre se presenta un $\Delta\nu=124 \text{ cm}^{-1}$ en este caso la diferencia es mayor

(139 cm^{-1}), esto se debe a que la banda de ν_{as} se desplaza a mayor energía respecto a la del ligante lo que indica su coordinación hacia el centro metálico.

Los desplazamientos nos indican que el ligante se coordina de manera bidentada por un nitrógeno del anillo imidazólico y uno de los oxígenos del grupo nitro.⁽²⁶⁾

Se obtiene también, para este compuesto el momento magnético efectivo que tiene un valor de $\mu_{\text{ef}} = 2.0\text{ MB}$ y que se encuentra en el intervalo esperado de 1.7 a 2.2 MB,⁽²⁷⁾ para un electrón desapareado de cobre(II).

El espectro electrónico en estado sólido del compuesto, (fig. 6.2) presenta una banda centrada en 14502 cm^{-1} (ν_1) correspondiente a la única transición permitida ($d-d$) para un compuesto de cobre(II) con geometría octaédrica; mientras que la banda que se ubica en 27458 cm^{-1} es debida a la transferencia de carga del centro metálico al ligante.⁽²⁸⁾

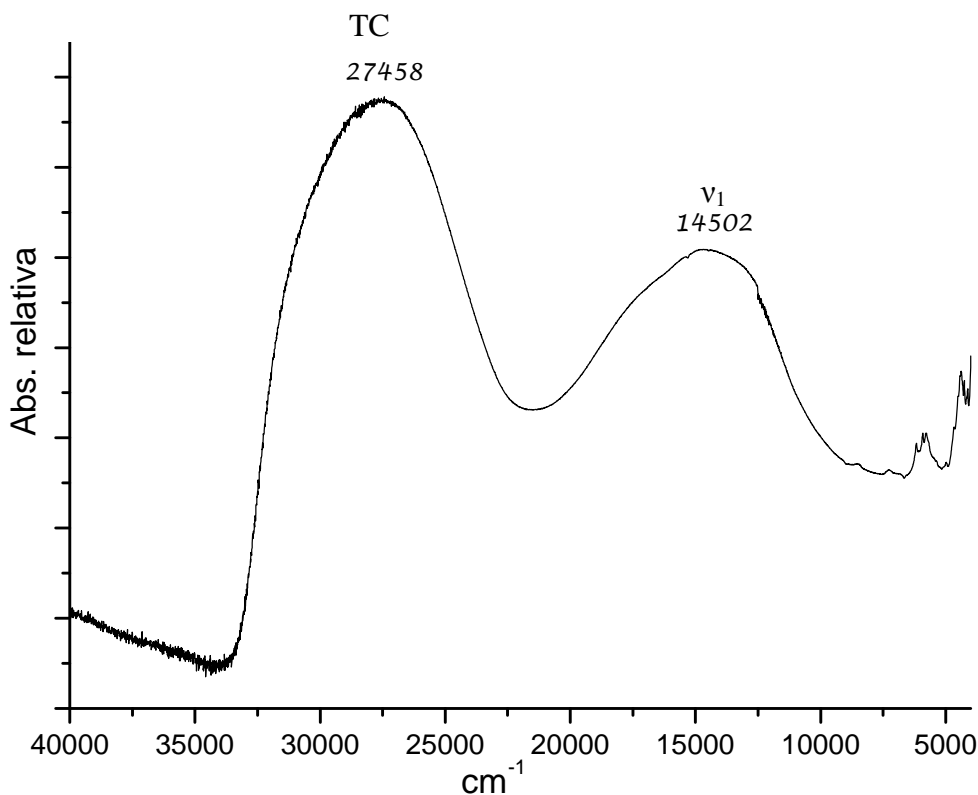


Figura 6.2. Espectro electrónico del $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$

Así mismo se obtuvo el espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) (fig. 6.3), en el que se ven tres señales correspondientes a g_1 , g_2 y g_3 con valores de 2.258, 2.063 y 2.034; éste es un espectro rómbico, lo que indica que el ambiente electrónico alrededor del ion metálico es anisotrópico por lo que la estructura del compuesto es de baja simetría.

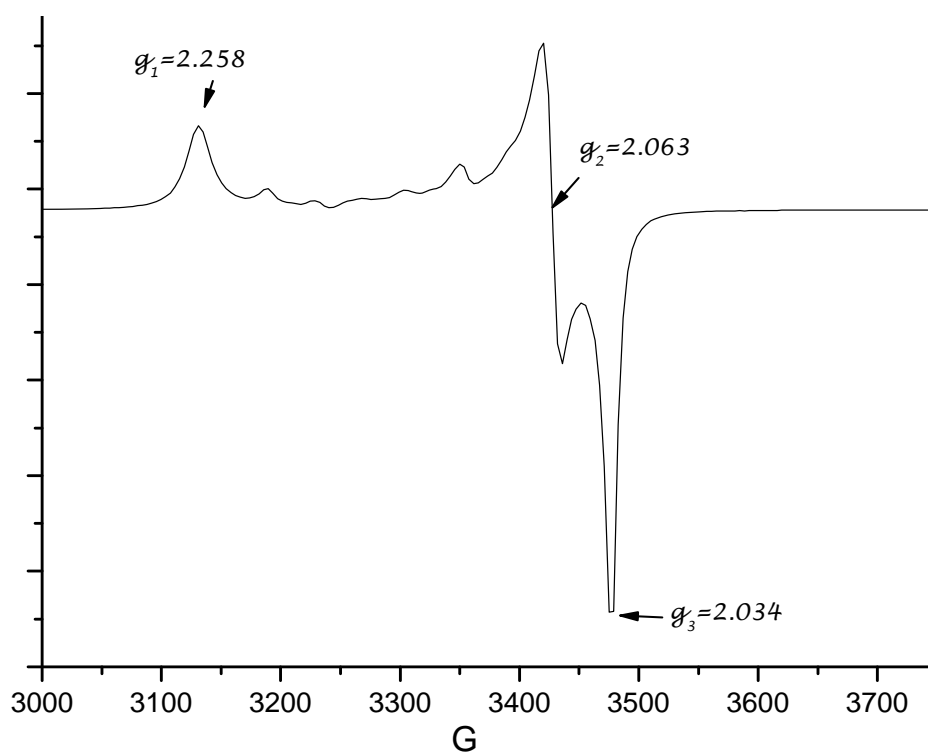
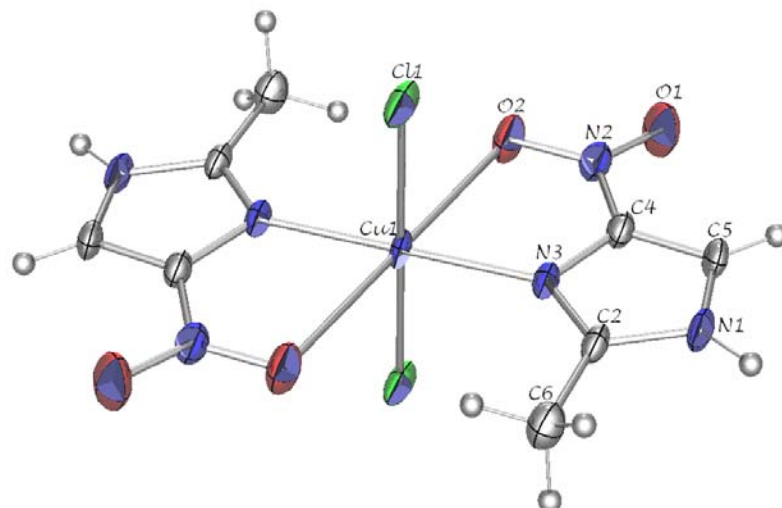


Figura 6.3. Espectro de RPE del compuesto de $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$

6.1.1.2. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$

Se obtuvo la estructura de rayos-X del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$ (fig. 6.4), el cual muestra claramente una estructura octaédrica, lo que concuerda con los análisis antes presentados. El compuesto cristaliza en un sistema monoclinico, el grupo espacial es $P2_1/c$.



**Figura 6.4. Digrama ORTEP del compuesto
[Cu(2m5nHiz)₂Cl₂]**

Se observa que el 2m5nHiz se coordina de manera bidentada, por el N(3) del anillo imidazólico, donde la distancia de enlace es de 1.978(4) Å y por el otro lado se coordina por el O(2) del grupo nitro con una distancia de enlace de 2.593(6) Å, entre las dos moléculas de ligante se cubren cuatro de los seis sitios de coordinación del centro metálico y se ubican en el plano *xy* mientras que en posición axial, se encuentran coordinados los cloruros que tiene una distancia de enlace de 2.296(12) Å Cu(1)-Cl(1) y Cu(1)-Cl(1#), las tres distancias que se indican son diferentes y nos dan lugar a la estructura octaédrica irregular del compuesto comprobando así los datos obtenidos en los análisis anteriores.

A continuación se muestran los ángulos más relevantes (fig. 6.5). El ángulo de mordida (ángulo quelato) del 2m5nHiz O(2)-Cu(1)-N(3) es de 71.42° mientras que el de N(3)-Cu(1)-O(2#) es de 108.58° y los ángulos axiales tienen valores de 90.18° para Cl(1)-Cu(1)-N(3#) y 90.15° para Cl(1#)-Cu(1)-O(2#).

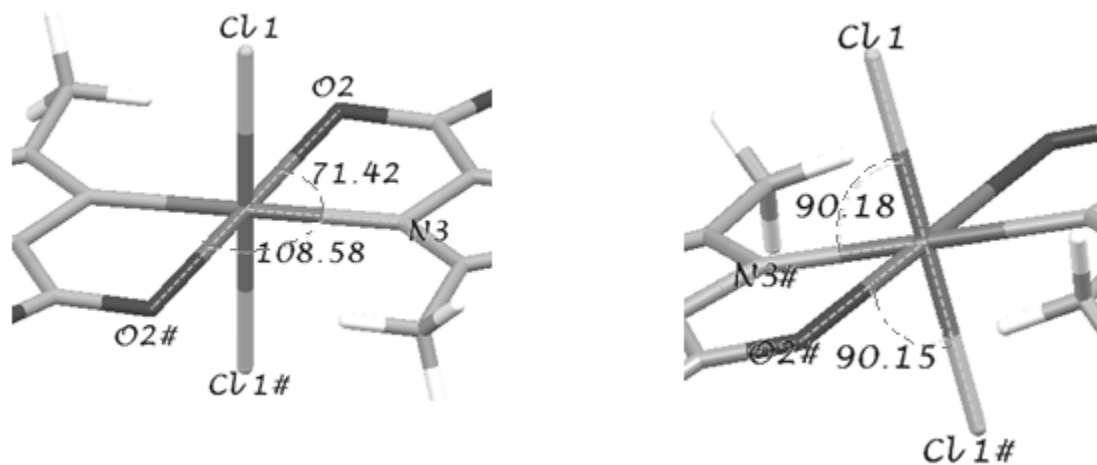


Figura 6.5. Ángulos (°) más importantes del $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$

La tabla 6.2 contiene los ángulos, que como se observará, hay varios ángulos que son cercanos a un valor de 90° , donde el ángulo de mordida (ángulo quelato) es el más pequeño, todo da lugar a una geometría distorsionada del compuesto y ya que la estructura se generó por simetría, los ángulos complementarios tienen el mismo valor.

Cl(1)-Cu(1)-O(2)	90.15
Cl(1#)-Cu(1)-O(2)	89.85
Cl(1)-Cu(1)-N(3)	89.82
Cl(1#)-Cu(1)-N(3)	90.18
Cl(1)-Cu(1)-Cl(1#)	180.00
N(3)-Cu(1)-O(2#)	108.58
N(3)-Cu(1)-O(2)	71.42

Tabla 6.2. Ángulos (°) de enlace del [Cu(2m5nHiz)₂Cl₂]

El compuesto [Cu(2m5nHiz)₂Cl₂] se agrupa de la siguiente manera en la celda unitaria (figura 6.6) y presenta un grupo puntual de P2₁/n con una Z igual a 2.

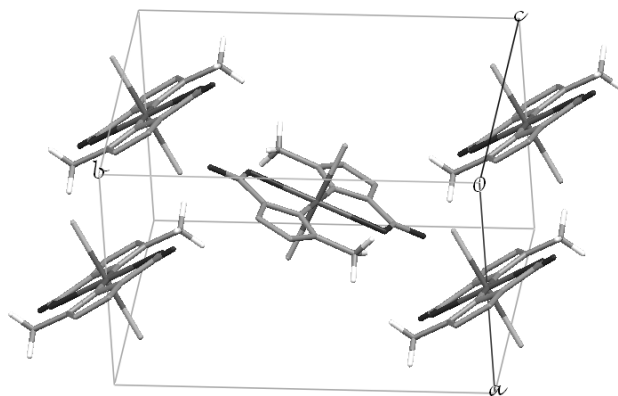


Figura 6.6. Celda unitaria de [Cu(2m5nHiz)₂Cl₂]

El arreglo que se da entre las moléculas es alternado, reduce las repulsiones entre moléculas y estabiliza la estructura cristalina puede notarse también que se empaqueta en forma de zig-zag de manera análoga al ligante libre y este empaquetamiento forma hojas plegadas (fig. 6.7), las cuales se unen por medio de interacciones de puentes de hidrógeno, aunque hacia el eje *b* no existen interacciones relevantes.

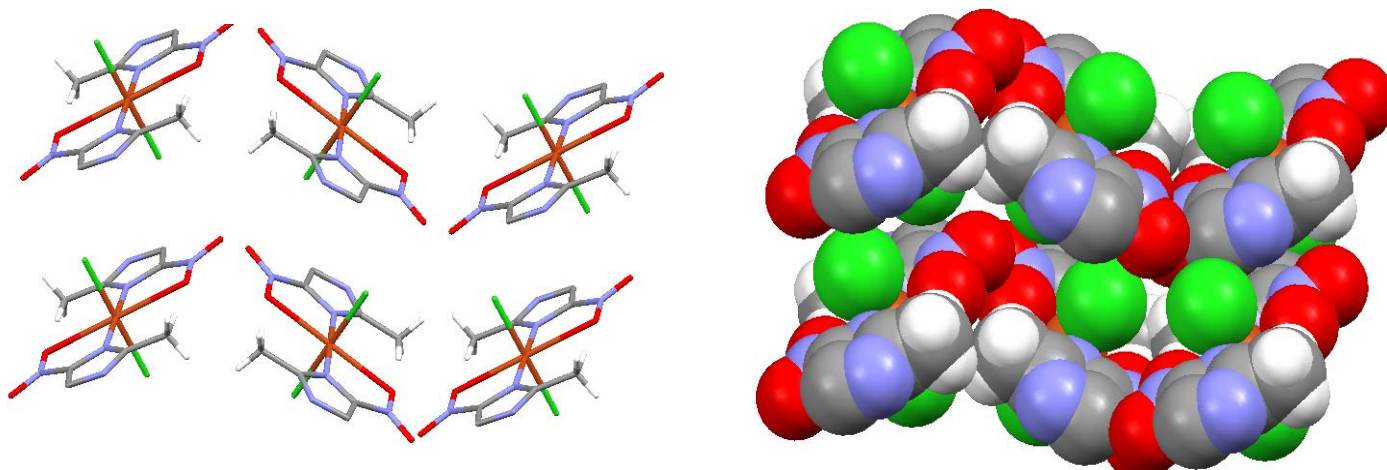


Figura 6.7. Arreglo en forma de hojas plegadas (zig-zag)

La estructura se estabiliza por medio de las siguientes interacciones de puentes de hidrógeno (fig. 6.8); uno entre los átomos N(1)-H---Cl(1) de moléculas vecinas con una distancia de 2.374 Å, el segundo entre el C(5)-H---Cl(1#), de dos moléculas próximas, con una distancia de 3.441 Å.

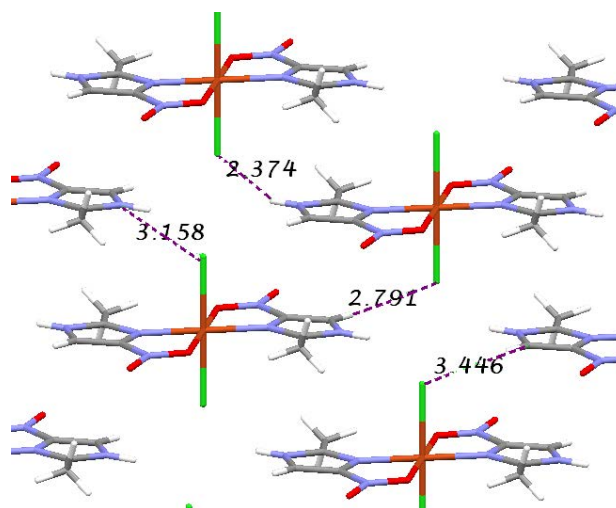


Figura 6.8. Puentes de hidrógeno de [Cu(2m5nHiz)₂Cl₂]

T. Steiner,⁽²⁴⁾ informó lo que se encuentra en la tabla 6.3, la cual contiene los intervalos de las clasificaciones de los puentes de hidrógeno según su fuerza.

<i>Tipo de interacción</i>	<i>Fuerte</i>	<i>Medio</i>	<i>Débil</i>
<i>Distancia de enlace</i> (Å)			
<i>H...A</i>	1.2 - 1.5	1.5 - 2.2	>2.2
<i>X...A</i>	2.2 - 2.5	2.5 - 3.2	>3.2

<i>Ángulos de enlace (°)</i>	170-180	>130	>90
----------------------------------	---------	------	-----

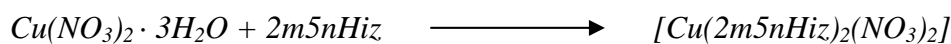
Tabla 6.3. Distancia de puentes de hidrógeno reportadas por Steiner.

Al comparar las distancias de los puentes de hidrógeno que se presentan en el compuesto con los datos de la tabla, observamos que en ambos casos se trata de interacciones débiles

El compuesto se expande en dirección de todos los ejes *a*, *b* y *c*, por lo tanto se determina que el compuesto tiene una estructura en 3D.

Los datos cristalográficos del compuesto se pueden consultar en el Anexo II.

6.1.2. [Cu(2m5nHiz)₂(NO₃)₂]



El compuesto se presenta como precipitado de color verde y como cristales de color verde/azules los cuales se obtuvieron de las aguas madres.

El análisis elemental del compuesto es el mismo y se presenta a continuación en la tabla 6.4.

<i>[Cu(C₄H₅N₃O₂)₂(NO₃)₂]</i>		
	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
<i>%C</i>	21.40	21.71
<i>%N</i>	26.30	25.36
<i>%H</i>	2.62	2.28

Tabla 6.4. Análisis elemental del compuesto [Cu(2m5nHiz)₂(NO₃)₂]

Este análisis corresponde a dos moléculas del ligante y dos grupos nitrato; ambos, unidos a un centro metálico de cobre (II).

6.1.2.1. Análisis espectroscópicos del [Cu(2m5nHiz)₂(NO₃)₂]

El espectro infrarrojo (figura 6.9) muestra el desplazamiento de las bandas que nos permiten comprobar la coordinación del ligante.

Como se hizo para el compuesto anterior, se señalan las bandas que corresponden a las vibraciones ν_{as} y ν_s del grupo NO₂ en 1524cm⁻¹ y 1384 cm⁻¹ respectivamente y además también podemos asignar las bandas ν_1 en 1474cm⁻¹ y ν_5 en 1245cm⁻¹ del grupo NO₃; estas últimas nos sirven para determinar la manera en que el nitrato se encuentra coordinado, mientras que la vibración $\nu(C=N)$ no aparece en el espectro ya que seguramente se encuentra cubierta por la banda del grupo nitro.

En este caso, el $\Delta\nu$ tiene un valor de 229 cm⁻¹ lo que nos indica que el nitrato se encuentra coordinado de manera monodentada hacia el centro metálico. ⁽²⁶⁾

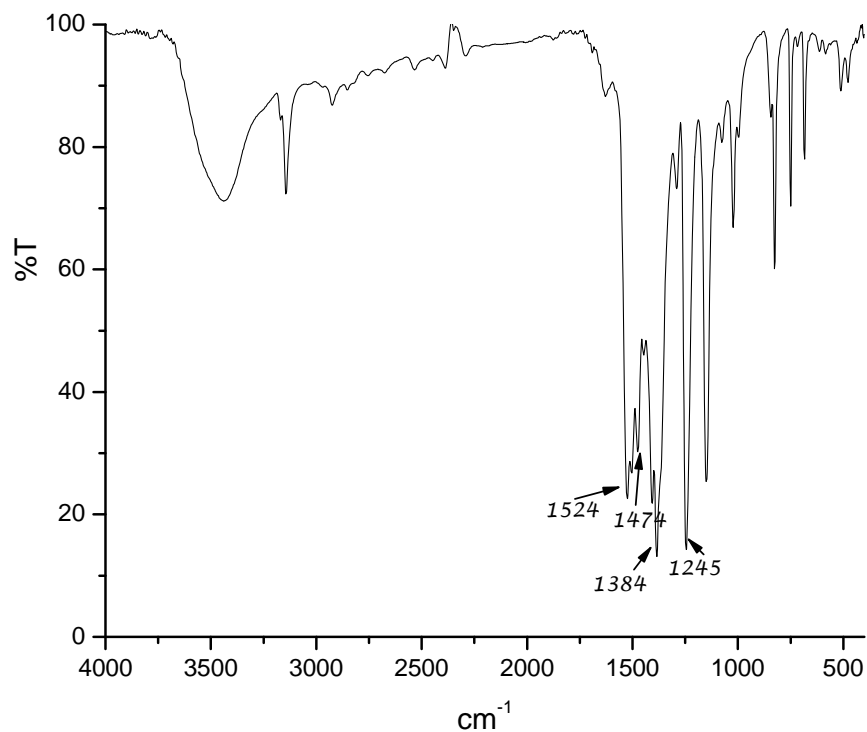


Figura 6.9. IR del compuesto [Cu(2m5nHiz)₂(NO₃)₂]

El momento magnético efectivo que este compuesto presenta es de $\mu_{\text{ef}} = 2.1 \text{ MB}$, que al igual que el compuesto anterior, se encuentra en el intervalo esperado.

El espectro electrónico de reflectancia difusa (fig. 6.10) tiene una banda centrada en 14835 cm^{-1} , más regular en comparación a la del compuesto anterior, que corresponde a la única transición permitida para el Cu^{2+} ; la banda centrada en 27063 cm^{-1} , es debida a la transferencia de carga del centro metálico al ligante.

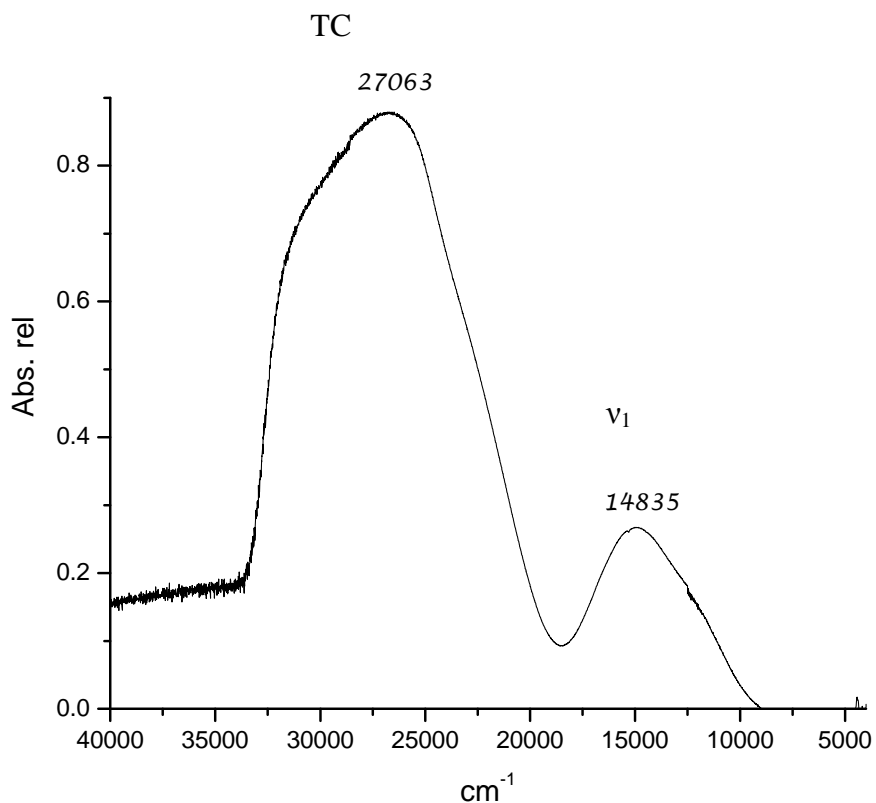


Figura 6.10. Espectro electrónico del $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

El espectro de resonancia paramagnética electrónica RPE del compuesto (fig. 6.11) se presenta como un espectro de tipo axial donde g_{\parallel} tiene un valor en 3.156 y g_{\perp} de 2.088.

El tipo de espectro, nos indica que el ambiente electrónico alrededor del centro metálico es irregular ya que la estructura octaédrica puede presentar efectos Jahn-Teller de elongación o de compresión. Al hacer la comparación con el compuesto anterior se puede decir que la estructura de este compuesto debe ser más regular que el de $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$ dado que sólo presenta dos valores de g en el espectro RPE, pero se comprueba en mayor medida con la estructura de rayos-X.

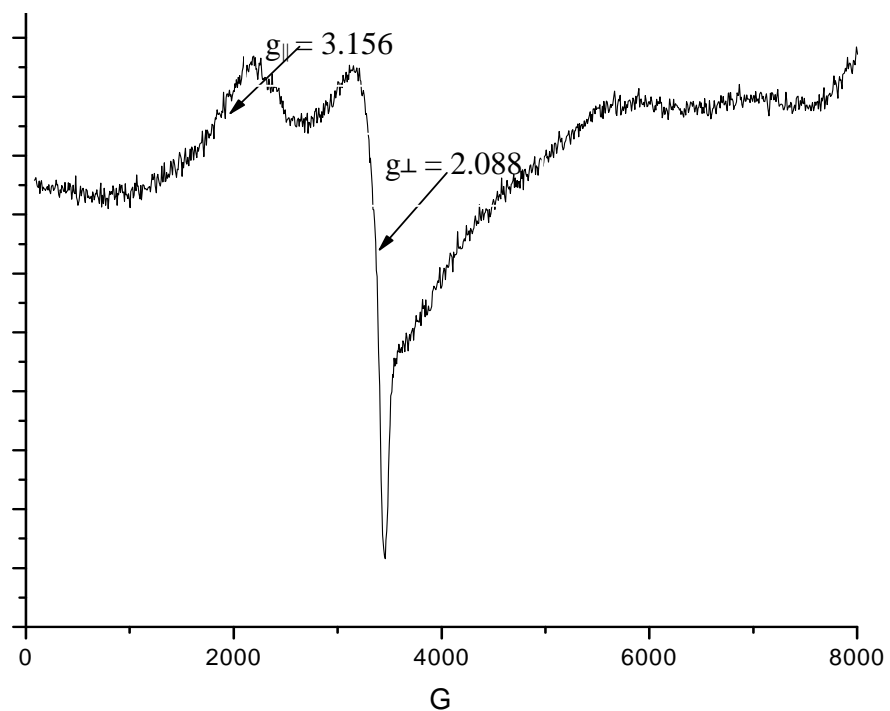


Figura 6.11. Espectro de RPE del compuesto de $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

6.1.2.2. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

La estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (fig. 6.12), en ella se comprueba que el compuesto adopta una estructura octaédrica con un grupo espacial $P2_1/n$, en un sistema monoclinico.

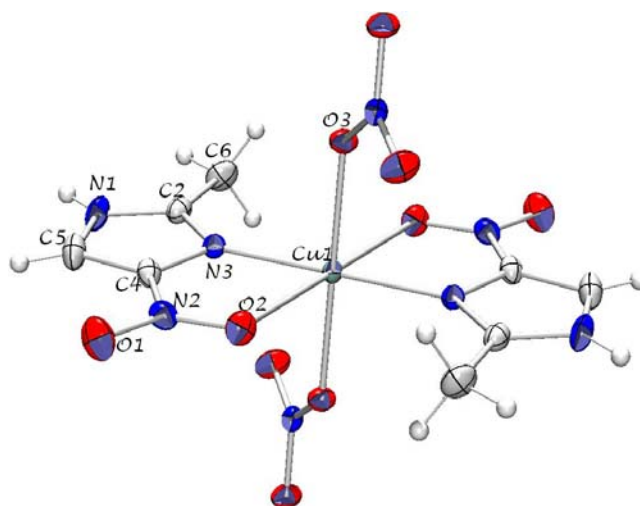


Figura 6.12. Diagrama ORTEP de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

En la estructura del compuesto, el ligante se comporta de manera bidentada, es decir se une al centro metálico por el N(3) del anillo y por el O(2) del grupo nitro, las distancias de estos enlaces son de 1.978 (6) Å y de 2.606 (10) Å respectivamente y la distancia del O(3) al centro metálico tiene un valor de 2.001 (10) Å. Analizando estas distancias observamos que dos de ellas son muy parecidas con valores alrededor de 2 Å, lo que concuerda con las señales observadas anteriormente en el espectro de RPE, como ya se comentó, esto hace la estructura más regular en comparación a la de cloruros.

En esta estructura las dos moléculas del 2m5nHiz ocupan las cuatro posiciones del plano xy , mientras que en el eje z (posiciones axiales), se encuentran los nitratos; los cuales se unen de manera monodentada por el O(3) hacia el centro metálico de cobre (II).

Los ángulos más relevantes de la molécula se observan en la figura 6.12, sobre el plano xy , corresponden al quelato o ángulo de mordida, O(1)-Cu(1)-N(2) es de 71.02 Å y el correspondiente a O(1#)-Cu(1)-N(2), es de 108.98 Å.

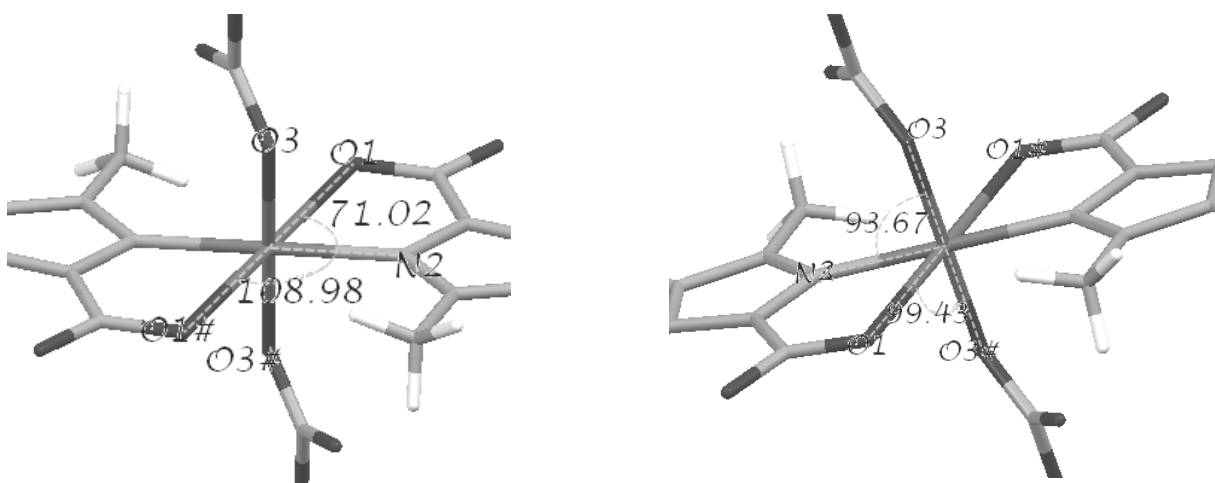


Figura 6.12. Ángulos (°) más importantes del $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Mientras que los ángulos axiales O(3)-Cu(1)-N(2) y O(3#)-Cu(1)-O(1), son de 93.68 Å y 99.43 Å; el ángulo menor es el quelato. En la tabla 6.5, se muestran todos los ángulos, como en el caso anterior, ninguno corresponde a 90°, indicando la distorsión en la geometría del compuesto.

O(3)-Cu(1)-O(1)	99.43
O(3#)-Cu(1)-O(1)	80.57
O(3)-Cu(1)-N(2)	86.33
O(3#)-Cu(1)-N(2)	93.67
O(3)-Cu(1)-O(3#)	180.00
N(2)-Cu(1)-O(1#)	108.98
O(1)-Cu(1)-N(2)	71.02

Tabla 6.5. Ángulos (°) de enlace del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Si se comparan los ángulos quelato de los compuestos de cloruros y nitratos (71.42° y 71.02°) podemos observar que el más pequeño es el del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ esto debido probablemente a las interacciones del grupo nitrato ya que es más voluminoso y tiene mayor densidad electrónica que los cloruros. La celda unitaria del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$ tiene una Z igual a 2 (fig. 6.13)

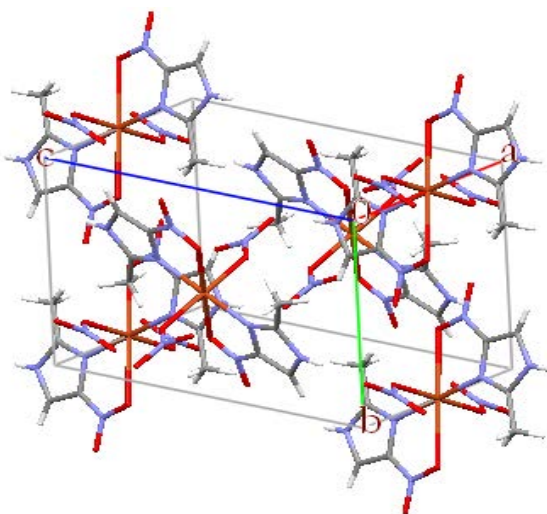


Figura 6.13. Celda unitaria del compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$

El arreglo de las moléculas en este compuesto es alternado, de tal manera que las interacciones de repulsión entre los grupos electronegativos (nitro y nitrato) se minimizan lo que provoca una secuencia en zig-zag como en el caso del compuesto que se discutió con anterioridad.

Como se ha observado el ligante y sus compuestos de coordinación presentados tienen varias similitudes entre sí; el estudio en 3 dimensiones, muestra un arreglo en forma de hojas plegadas, (fig. 6.14) las cuales se unen por medio de puentes de hidrógeno que se discuten más adelante.

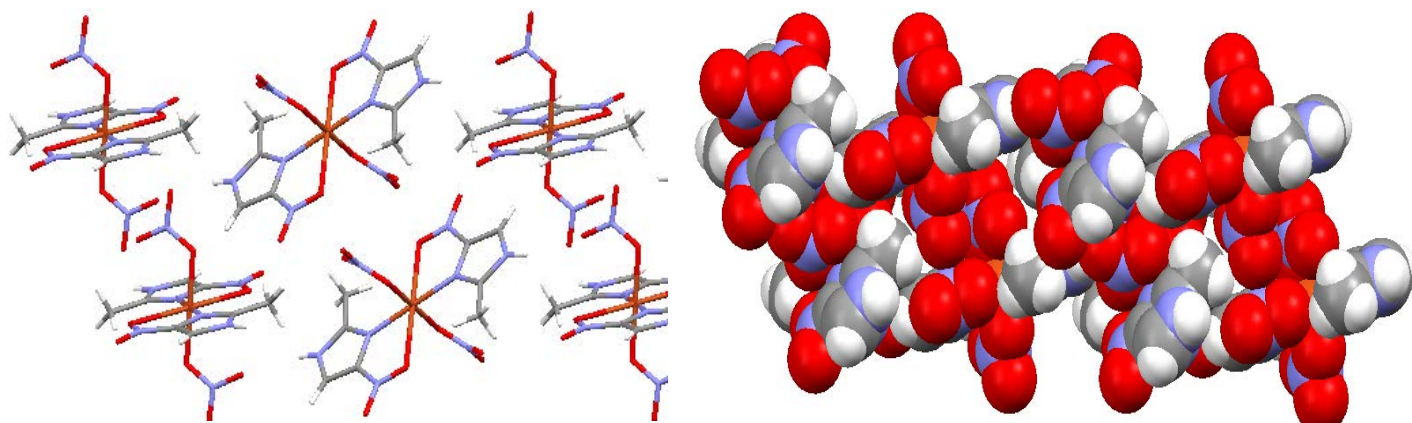


Figura 6.14. Arreglo en forma de hojas plegadas (zig-zag)

Los puentes de hidrógeno que presenta la molécula (fig. 6.15) se muestran a continuación. Únicamente se presenta una interacción de puente de hidrógeno, en donde participa el grupo nitrato y el protón del nitrógeno en el anillo imidazólico con una distancia N(1)-H---O(3) de 2.081 Å por lo que se puede decir que el puente de hidrógeno es de fuerza moderada. Los datos cristalográficos del compuesto se pueden consultar en el Anexo II.

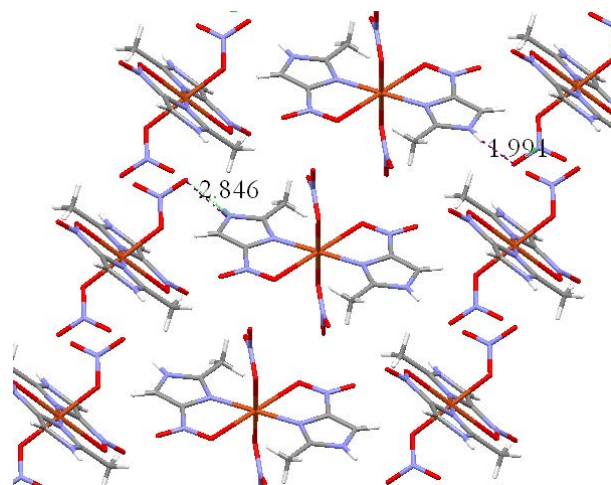


Figura 6.15. Puentes de hidrógeno intermoleculares



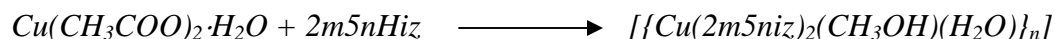
CAPÍTULO VII

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

***Compuestos poliméricos con el
2-metil-5-nitroimidazolato***

Cuando las reacciones de síntesis se llevaron a cabo con los acetatos de los metales de transición, el ligante se desprotonó, dando lugar a un comportamiento de puente nitroimidazolato. A continuación se discuten los siguientes compuestos de coordinación obtenidos: $[\{Cu(2m5niz)_2(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$, $[\{Co(2m5niz)(CH_3COO)(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$, $[\{Ni(2m5niz)(CH_3COO)(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$, $[\{Cd(2m5niz)(CH_3COO)(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$, $[\{Zn(2m5niz)(CH_3COO)\}_n]$ y $[\{Hg(2m5niz)(CH_3COO)\}_n]$.

7.1. $[\{Cu(2m5niz)_2(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$



Este compuesto se presenta en forma de precipitado de color azul marino.

El análisis elemental (tabla 7.1), nos indica que la fórmula mínima corresponde a dos moléculas del ligante, una molécula de metanol y una de agua, que se coordinan a un centro metálico.

$[\{Cu(C_4H_4N_3O_2)_2(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$		
	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
%C	29.61	29.55
%N	22.49	22.97
%H	2.83	3.85

Tabla 7.1. Análisis elemental del compuesto $[\{Cu(2m5niz)_2(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$

El espectro IR del compuesto (fig. 7.1) presenta las bandas que indican la coordinación del ligante al centro metálico y son anchas debidas a la presencia del grupo alcohol, no se observan las bandas correspondientes al carbonilo del acetato.

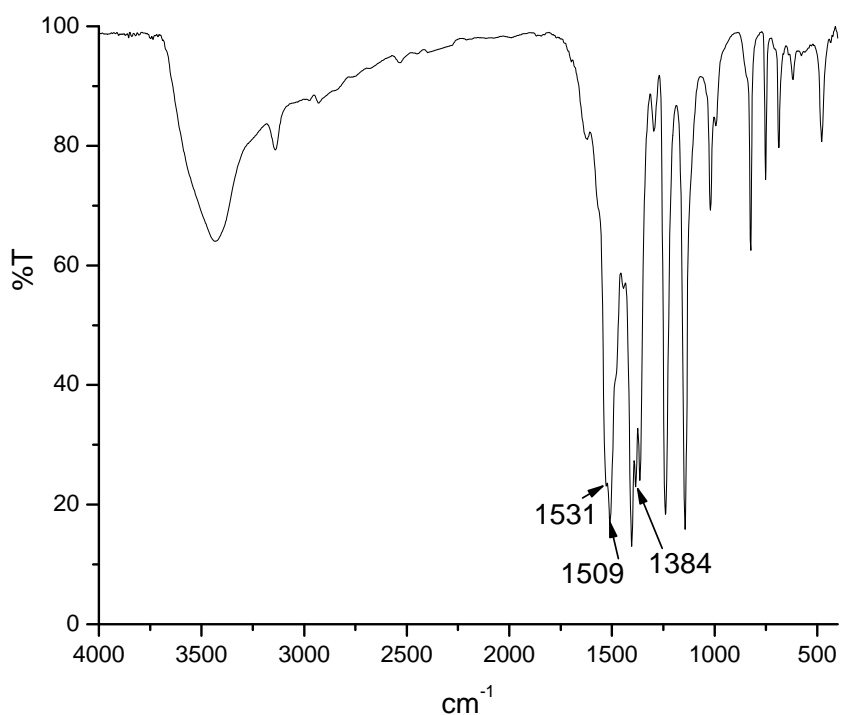


Figura 7.1. IR del compuesto $[\{\text{Cu}(\text{2m5niz})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$

Las bandas, ν_{as} y ν_{s} del grupo NO_2 se presentan en 1509 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} respectivamente; mientras que la banda debida a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ se ubica en 1531 cm^{-1} .

El compuesto tiene un momento magnético efectivo de 1.56 MB, que se encuentra en lo esperado para los compuestos con puentes imidazolato^(4,5,16,29) como se vio en los antecedentes este tipo de compuestos tienen un efecto de acoplamiento antiferromagnético, lo que provoca la disminución del momento y este ahora tiene un valor menor esperado para un electrón desapareado.

El espectro de reflectancia difusa (fig. 7.2), muestra una banda centrada en $15,850 \text{ cm}^{-1}$ que se debe a la transición permitida $d-d$ del Cu^{2+} y la otra banda en $26,464 \text{ cm}^{-1}$ que se debe a transferencia de carga del centro metálico al ligante.

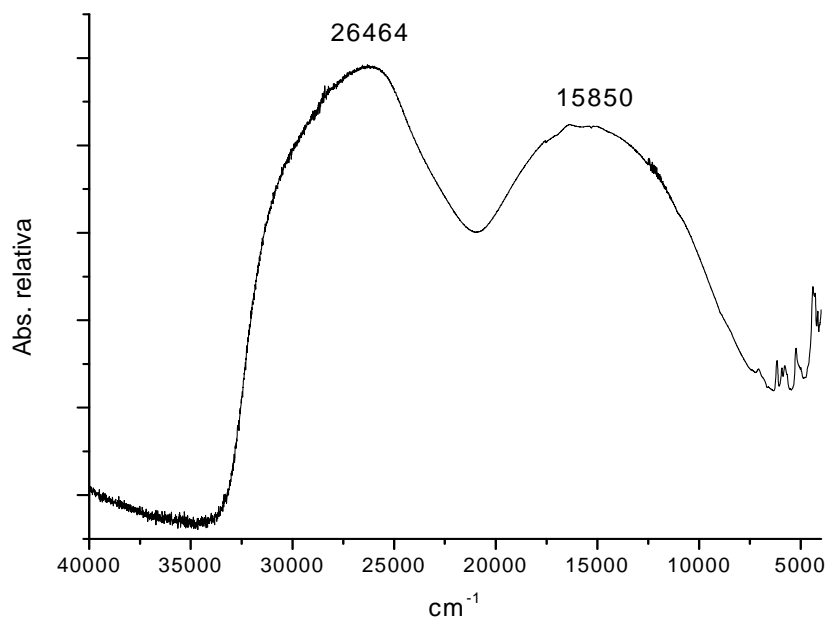


Figura 7.2. Espectro electrónico del compuesto $[\{\text{Cu}(\text{2m5niz})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$

También se obtuvo el espectro de resonancia paramagnética electrónica (fig. 7.4), que es de tipo isotrópico, lo que indica que el ambiente alrededor del centro metálico es muy regular.

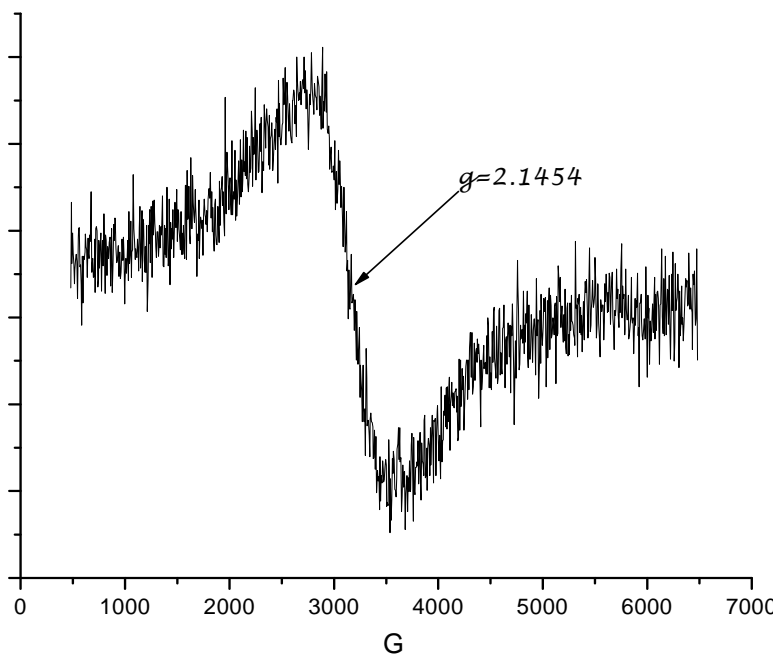


Figura 7.4. Espectro de RPE del compuesto $[\{\text{Cu}(\text{2m5niz})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$

El valor de g es de 2.1454, que se debe a la presencia de un electrón desapareado del Cu^{2+} y que representa una estructura octaédrica regular.

Ya que no se logró la cristalización del compuesto, con los análisis presentados se puede proponer una estructura en la cual el ligante forma puentes del tipo nitroimidazolato ⁽³⁰⁾ entre los centros metálicos de cobre y de esta manera genera un polímero lo que se ha visto en otros estudios con ligantes como el propio imidazol ^(31,32) y el bencimidazol. ⁽³³⁻³⁵⁾

La figura 7.5 muestra la estructura propuesta, donde cada centro metálico de cobre, tiene cuatro moléculas del ligante 2m5niz unidas por los nitrógenos del anillo, formando puentes imidazolatos entre los cobres, esto sobre el plano xy ; mientras que en las posiciones axiales se ubican, la molécula de agua y la molécula de metanol, presentando una esfera de coordinación con geometría octaédrica.

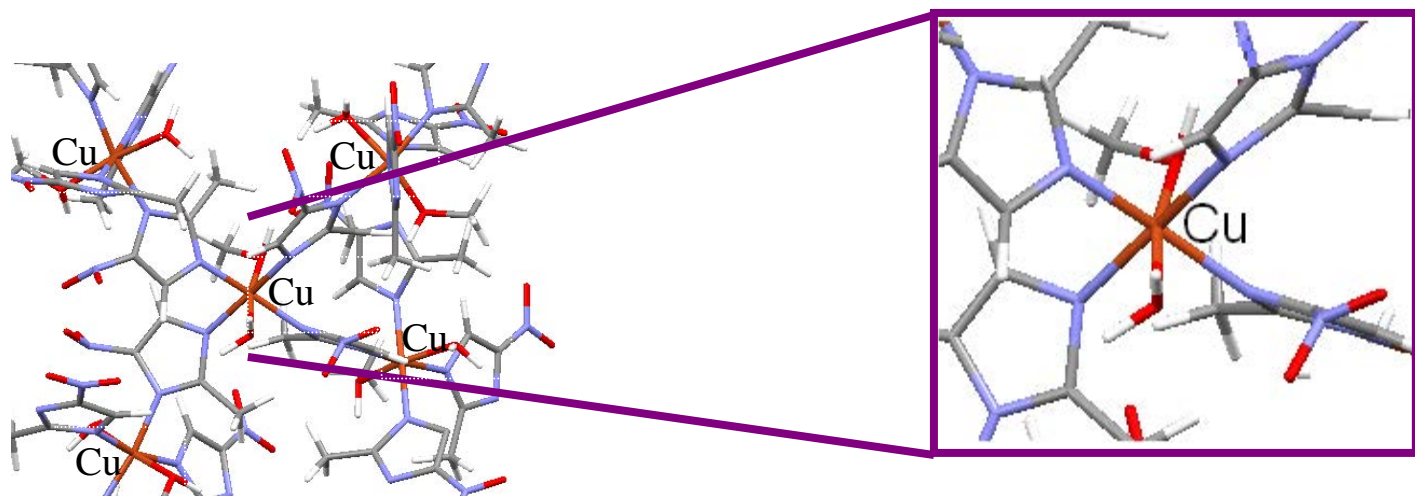
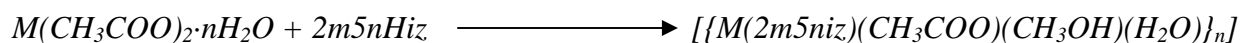


Figura 7.5. Estructura propuesta para el compuesto $[\{\text{Cu}(\text{2m5niz})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$

Debido a los puentes que se forman por los ligantes, la estructura polimérica crece en tres dimensiones, esto explica la insolubilidad del compuesto y que éste no presente punto de fusión, sino un punto de descomposición alrededor de los 260 °C.

7.2. Compuestos de Cobalto(II), Níquel(II) y Cadmio(II) [$\{M(2m5niz)(CH_3COO)(CH_3OH)(H_2O)\}_n$]



Los compuestos obtenidos de cobalto(II), de níquel(II) y cadmio(II) tienen comportamientos análogos por lo que su discusión se puede realizar de manera conjunta en este subcapítulo. Se obtuvieron a partir de la sal metálica de acetato; los tres compuestos se presentan en forma de precipitado, el de cobalto de color naranja, el de níquel de color verde y el de cadmio, blanco, con puntos de descomposición de alrededor de 300 °C.

En la tabla 7.2, se encuentran los resultados del análisis elemental para los compuestos, y corresponden a una molécula de ligante, una molécula de acetato, una de metanol y otra de agua.

$[M(C_4H_4N_3O_2)(CH_3COO)(CH_3OH)(H_2O)]$						
	<i>Cobalto</i>		<i>Níquel</i>		<i>Cadmio</i>	
	<i>Enc.</i>	<i>Calc.</i>	<i>Enc.</i>	<i>Calc.</i>	<i>Enc.</i>	<i>Calc.</i>
%C	28.97	28.58	28.73	28.60	23.66	24.18
%N	14.37	14.28	14.02	14.29	12.68	12.68
%H	3.76	4.45	4.02	4.45	2.62	3.76

Tabla 7.2. Análisis elemental de los compuestos
[$\{M(2m5niz)(CH_3COO)(CH_3OH)(H_2O)\}_n$]

7.2.1. Espectroscopía IR

El espectro IR de los compuestos se ejemplifica con el espectro de cobalto que se muestra en la figura 7.6, en él se observan los desplazamientos de las bandas que son representativas en el ligante.

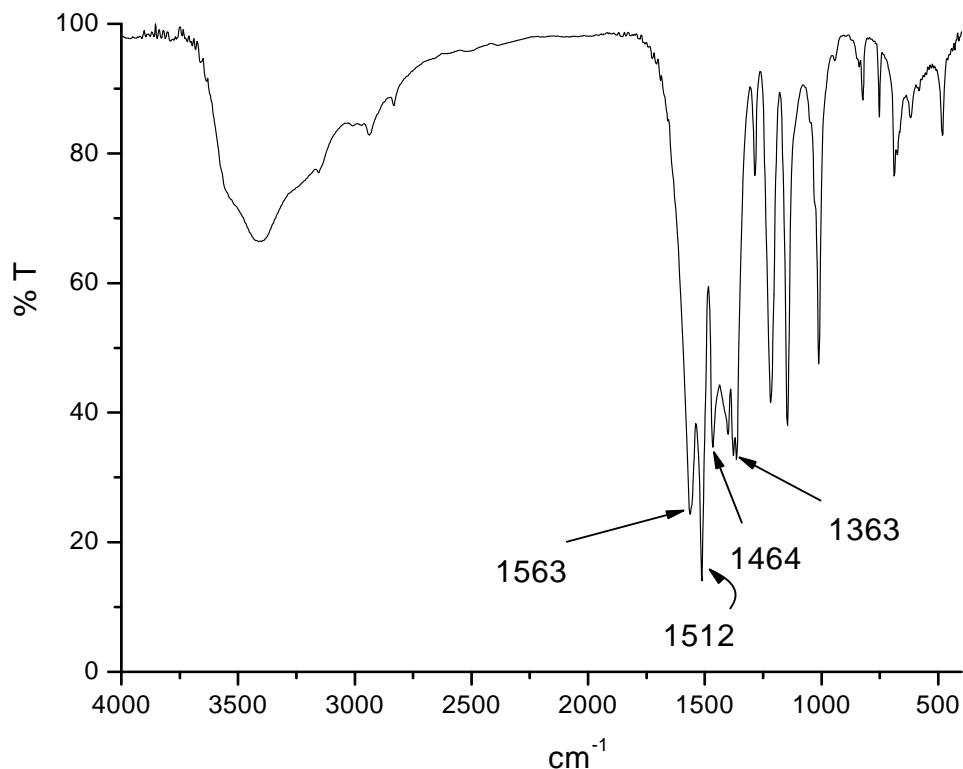


Figura 7.6. IR del compuesto $[\{Co(2m5niz)(CH_3COO)(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$

La vibración asimétrica del grupo funcional, $\nu_a(NO_2)$, se encuentra para los tres compuestos en el intervalo de 1512 cm^{-1} a 1517 cm^{-1} , mientras que la vibración simétrica del grupo nitro, $\nu_s(NO_2)$, se encuentra en $1363\text{ cm}^{-1} - 1380\text{ cm}^{-1}$.

Se obtuvo la diferencia entre las bandas asignadas como ν_s y ν_{as} del grupo acetato corresponde a $\Delta\nu(COO^-)$ y que presentan un valor entre 71 cm^{-1} y 98 cm^{-1} , esto nos indica que se encuentra coordinado de manera bidentada al mismo centro metálico ⁽²⁶⁾.

En la tabla 7.3 se encuentran los desplazamientos de las bandas de los compuestos de coordinación respecto a las que presenta el ligante.

	$\nu(C=N)$	$\nu_{as}(NO_2)$	$\nu_s(NO_2)$	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\Delta\nu(COO^-)$
Ligante	1571	1504	1378	-	-	-
Cobalto	*	1512	1363	1563	1465	98
Niquel	*	1513	1364	1553	1464	89
Cadmio	*	1517	1380	1560 h	1477	83

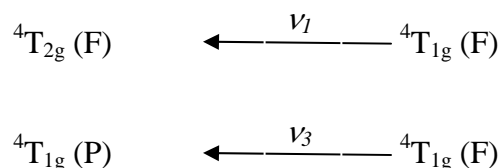
- No existen; * No se observan; h hombro.

Tabla 7.3. Vibraciones representativas (cm^{-1}).

7.2.2. Espectroscopía electrónica

COBALTO

En el espectro electrónico del compuesto en estado sólido, obtenido por la técnica de reflectancia difusa, (fig. 7.7) se observan tres bandas, las dos primeras, z centradas en 8473 cm^{-1} y 19717 cm^{-1} , corresponden a las siguientes transiciones electrónicas *d-d*, ν_1 y ν_3 respectivamente.



Estas transiciones son características de un compuesto de coordinación de Co^{2+} con geometría octaédrica; mientras que la banda centrada en 26066 cm^{-1} es una transferencia de carga del centro metálico al ligante.

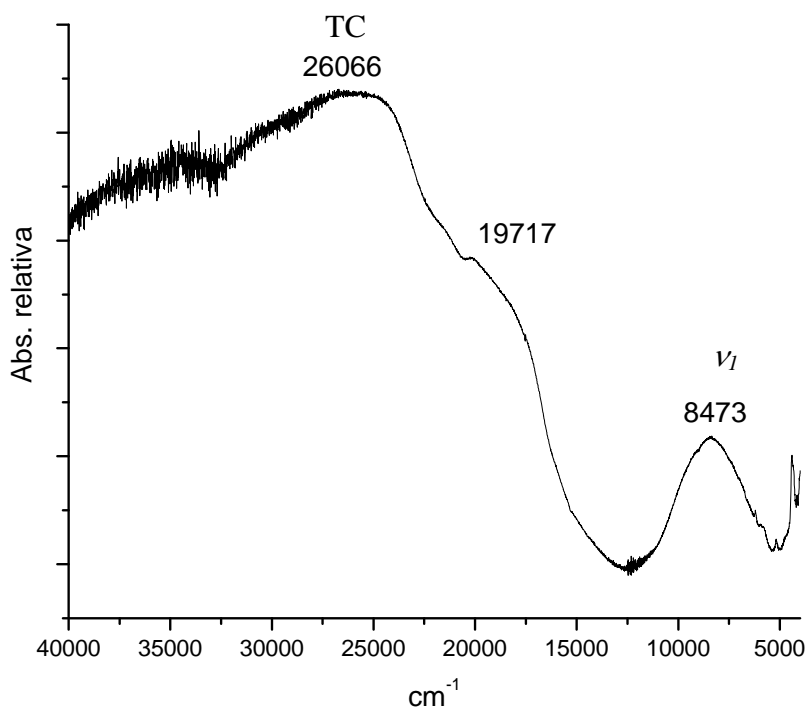


Figura 7.7. Espectro electrónico del
 $[\text{Co}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$

En cuanto a ν_2 , generalmente no se observa o se presenta en forma de un hombro muy débil esto debido al fuerte acoplamiento espín-orbita que presenta el Co^{2+} .

La coloración naranja de este compuesto se ha visto en otros tales como $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, el cual es un compuesto de coordinación trimérico, *trans*, también con geometría octaédrica.⁽²⁷⁾

Para este compuesto se calculó ν_2 y el $10Dq$ de acuerdo al método informado en la literatura⁽³⁶⁾ por Lever, los resultados son los siguientes:

$$\text{La relación } \nu_3/\nu_1 = 2.327$$

$$10Dq/B = 1.132$$

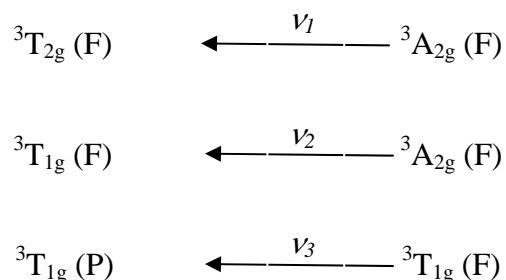
$$\nu_3/\nu_2 = 1.058$$

ν_3 es igual a 19717cm^{-1} , por lo tanto la transición ν_2 tiene un valor de 18636cm^{-1} . Por otro lado ν_3/B' es igual a 23.782 y tomando el mismo valor de ν_3 que en el cálculo anterior, el valor obtenido de B' es de 829cm^{-1} . Por último, el valor para $10Dq$ es de 9385cm^{-1} . Estos resultados comparados con el compuesto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ con un valor de $10Dq$ de 18200cm^{-1} , nos indica que se trata de un compuesto con desdoblamiento de campo medio para un ambiente CoN_2O_4 del cobalto.

NÍQUEL

La figura 7.8 representa el espectro de reflectancia difusa para el compuesto obtenido de níquel, las transiciones observadas son características para compuestos de coordinación de Ni^{2+} con geometría octaédrica, muestra tres bandas en 8871cm^{-1} , 14979cm^{-1} y 26705cm^{-1} , las cuales corresponden respectivamente a las transiciones ν_1 , ν_2 y dentro de la última que es de transferencia de carga se encuentra incluida la transición ν_3 .

Las asignaciones se presentan de la siguiente forma



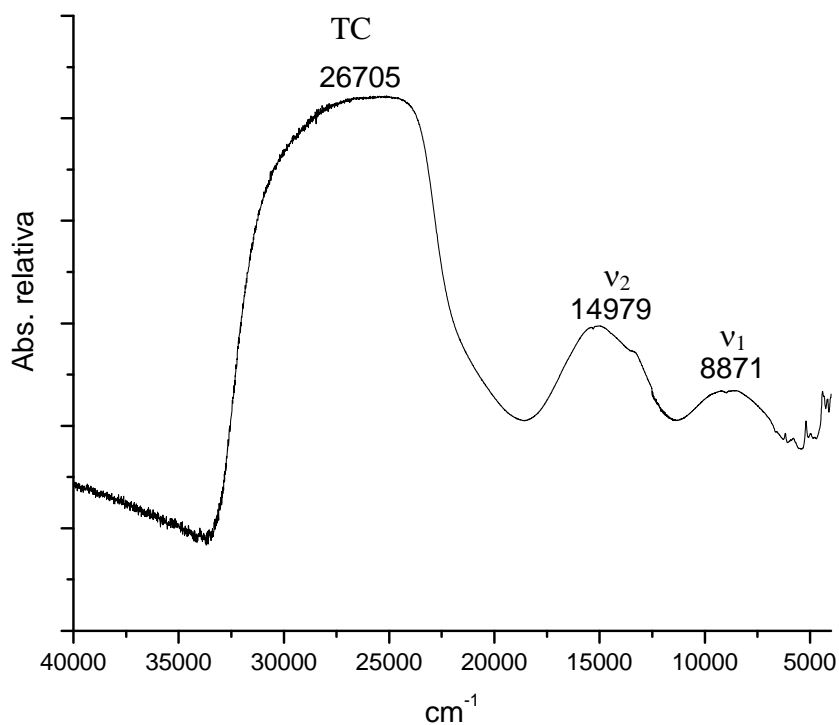


Figura 7.8. Espectro de reflectancia difusa del
 $[\{\text{Ni}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$

En el caso específico de los compuestos de coordinación de Ni^{2+} , el valor del $10Dq$ es el de la transición ν_1 , en este caso de 8871 cm^{-1} , al compararlo con $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ con un $10 Dq$ de 8500 cm^{-1} , nos indica que el compuesto presenta un desdoblamiento de campo medio para un ambiente NiN_2O_4 .

7.2.3. RMN ^{13}C en estado sólido

Dado que el compuesto de cadmio (II) tiene una configuración d^{10} , es posible estudiarlo mediante RMN ^{13}C en estado sólido (fig. 7.9).

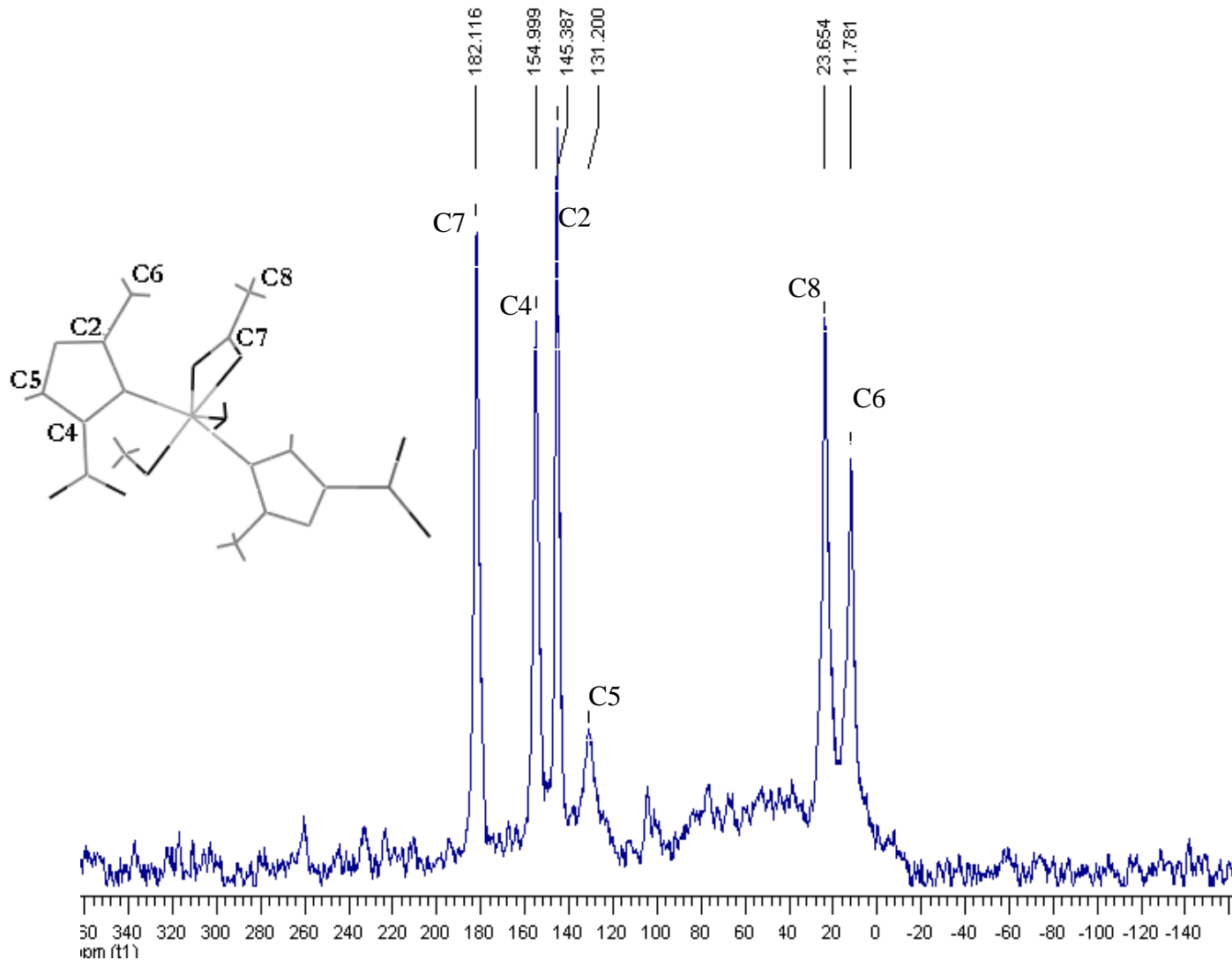


Figura 7.9. Espectro de RMN ^{13}C en estado sólido del $[\{\text{Cd}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$

En este caso se pueden observar seis señales, es decir que existen en la molécula seis carbonos con diferente ambiente magnético. Las señales en 11.6 ppm y en 23.5 ppm corresponden a carbonos de los grupos metilo C8 y C6, las encontradas es 131.1 ppm, 145.3 ppm y 154.9 ppm y 182.1 ppm, corresponden a los carbonos del anillo imidazólico, C5, C2 y C4, respectivamente; mientras que la de C7, en 182.1 ppm pertenece al acetato.

Debido a la coordinación del ligante C5, no presenta las dos señales que se observaban en el ligante libre, puesto que no existe tautomería, por lo tanto solo tiene una sola señal. En la tabla 7.4 se muestran los desplazamientos de las señales respecto a las del ligante lo que indica la coordinación.

<i>N° DE CARBONO</i>	<i>DESPLAZAMIENTO (ppm)</i>	
	$[\{\text{Cd}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$	2m5nHiz
C6	11.7	13.6
C8	23.6	*
C5	131.2	117.9 y 133.1
C2	145.3	145.1
C4	154.9	166.3
C7	182.1	*

*No existe

Tabla 6.10. Desplazamientos (ppm) de los carbonos del $[\{\text{Cd}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$

7.2.4. Termogravimetría

La técnica de termogravimetría nos ayuda a determinar el número de moléculas de agua y de disolvente en este caso metanol que se encuentran fuera o dentro de la esfera de coordinación. A continuación se muestra (fig. 7.10) el termograma obtenido para el compuesto de coordinación $[\{\text{Ni}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$, que es similar a los obtenidos para los compuestos de cobalto(II) y cadmio(II).

En el termograma se observa una pérdida alrededor de 140°C que corresponde a la pérdida de una molécula de agua dentro de la esfera de coordinación, mientras que la siguiente pérdida indica la descomposición del compuesto.

El peso molecular del compuesto es de 293.88 g/mol, el 6.13% corresponde a 18.01 g/mol que es el peso de la molécula de agua propuesta.

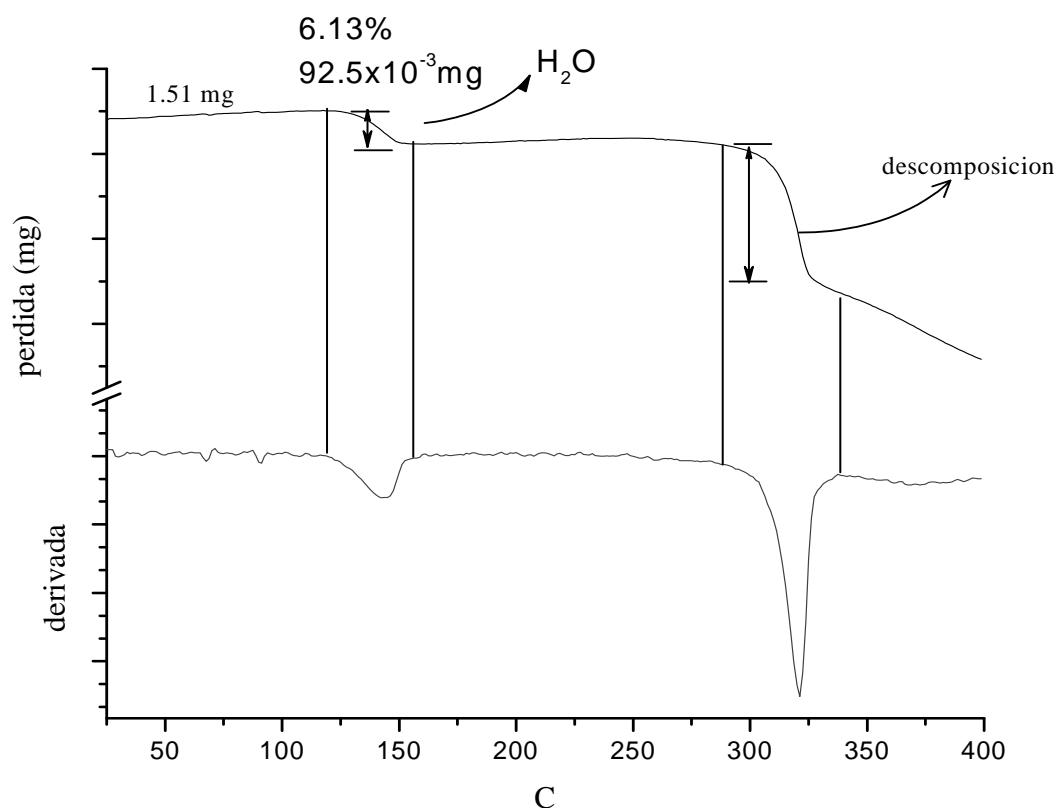


Figura 7.10. Termograma del
 $[\{\text{Ni}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$

Los momentos magnéticos calculados para los compuestos $[\{\text{Co}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$ y $[\{\text{Ni}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$ son de $\mu_{\text{ef}} = 3.5 \text{ MB}$ y $\mu_{\text{ef}} = 2.44 \text{ MB}$, respectivamente, ambos son más bajos de lo esperado para los iones metálicos Co^{2+} y Ni^{2+} , esto se debe a un acoplamiento antiferromagnético a través del puentes imidazolato, como presenta el compuesto de cobre anterior.

7.2.5. Estructura propuesta para los compuestos de cobalto(II), níquel(II) y cadmio(II)

Con los análisis realizados, se puede proponer la estructura de los compuestos, en donde los ligantes al comportarse como puentes imidazolato, uniéndose por medio de los nitrógenos del anillo hacia los centros metálicos, forman una estructura polimérica que crece en una sola dimensión y finalmente se forma una cadena. (fig. 7.11)

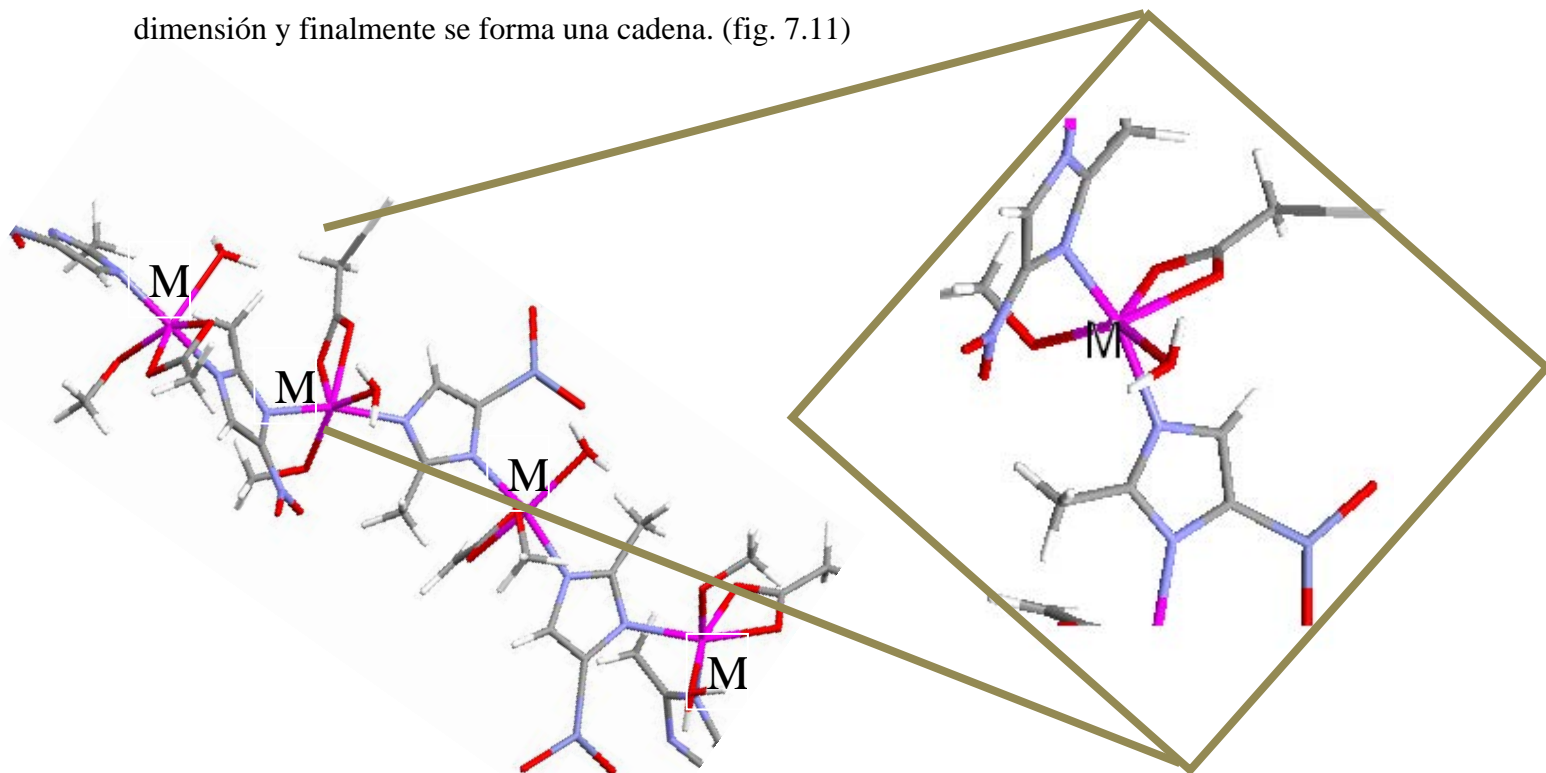
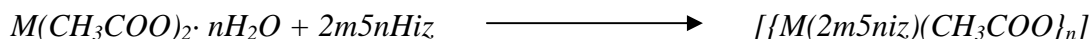


Figura 7.11. Estructura propuesta para los compuestos
 $[\{M(2m5niz)(CH_3COO)(CH_3OH)(H_2O)\}_n]$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+} y Cd^{2+})

7.3. Compuestos de Zinc(II) y Mercurio(II) [$\{M(2m5niz)(CH_3COO)\}_n$]



Los compuestos de zinc(II) y mercurio(II) tienen comportamientos análogos, por lo que su discusión se realizará de manera conjunta en este subcapítulo. Se obtuvieron a partir de las respectivas sales de acetatos, ambos se presentan en forma de precipitado de color blanco e insoluble y presentan puntos descomposición alrededor de los 280°C.

En la tabla 7.11 se encuentra el análisis elemental de los compuestos de zinc(II) y mercurio(II) el cual corresponde a una molécula de acetato y una molécula de ligante.

$[M(C_4H_4N_3O_2)(CH_3COO)]$				
	<i>Zinc</i>		<i>Mercurio</i>	
	<i>Enc.</i>	<i>Calc.</i>	<i>Enc.</i>	<i>Calc.</i>
%C	28.17	28.76	18.64	18.68
%N	16.18	16.77	10.40	10.89
%H	2.84	2.81	1.78	1.82

Tabla 7.11. Análisis elemental de los compuestos
 $[\{M(2m5niz)(CH_3COO)\}_n]$

7.3.1. Espectroscopía IR

El análisis de los espectros IR se ejemplifica con el espectro del compuesto de mercurio(II) que se ve en la figura 7.12

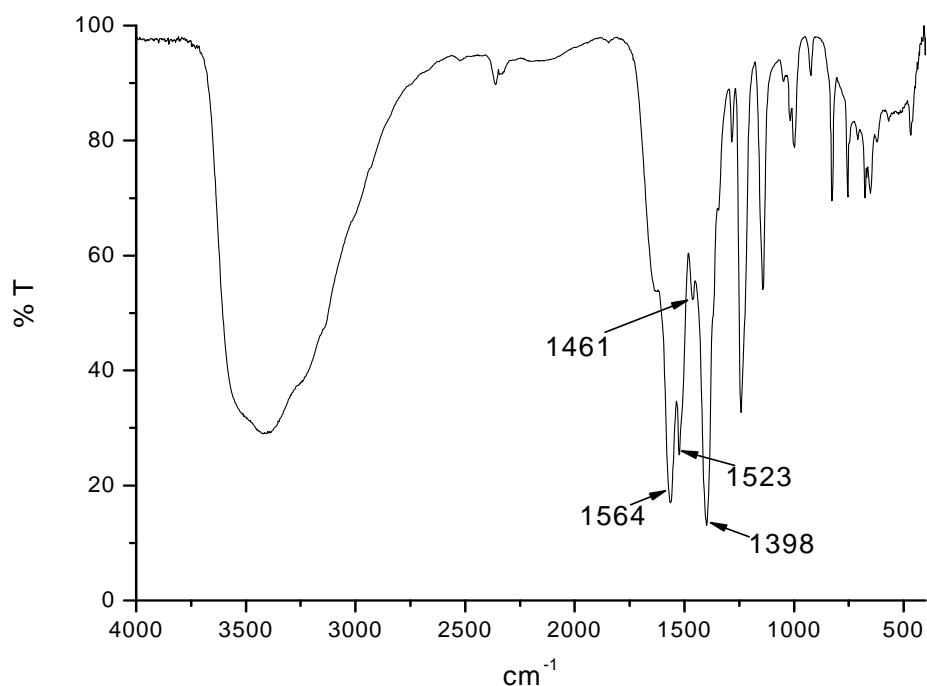


Figura 7.12. IR del compuesto $[\{\text{Hg}(2\text{m}5\text{niz})(\text{CH}_3\text{COO})\}_n]$

Las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ se encuentran en los intervalos de 1507 cm^{-1} - 1523 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ se presenta en 1398 cm^{-1} .

El valor del $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ está en el intervalo de 101 cm^{-1} - 103 cm^{-1} , lo que se encuentra dentro de lo esperado para un acetato coordinado de manera bidentada, los valores de las vibraciones se encuentran en la tabla 7.12, donde se comparan con las del ligante.

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$
Ligante	1571	1504	1378	-	-	-
Zinc	*	1507	1398	1566	1451	101
Mercurio	*	1523	1398	1564	1461	103

- No existen; * No se observan.

Tabla 7.12. Vibraciones representativas (cm^{-1}).

7.3.2. RMN ^{13}C en estado sólido

Dado que los compuestos de zinc(II) y mercurio(II) tienen una configuración d^{10} , es posible estudiarlos mediante RMN ^{13}C en estado sólido; la figura 7.13 es el espectro del compuesto de Hg^{2+} que se toma como ejemplo.

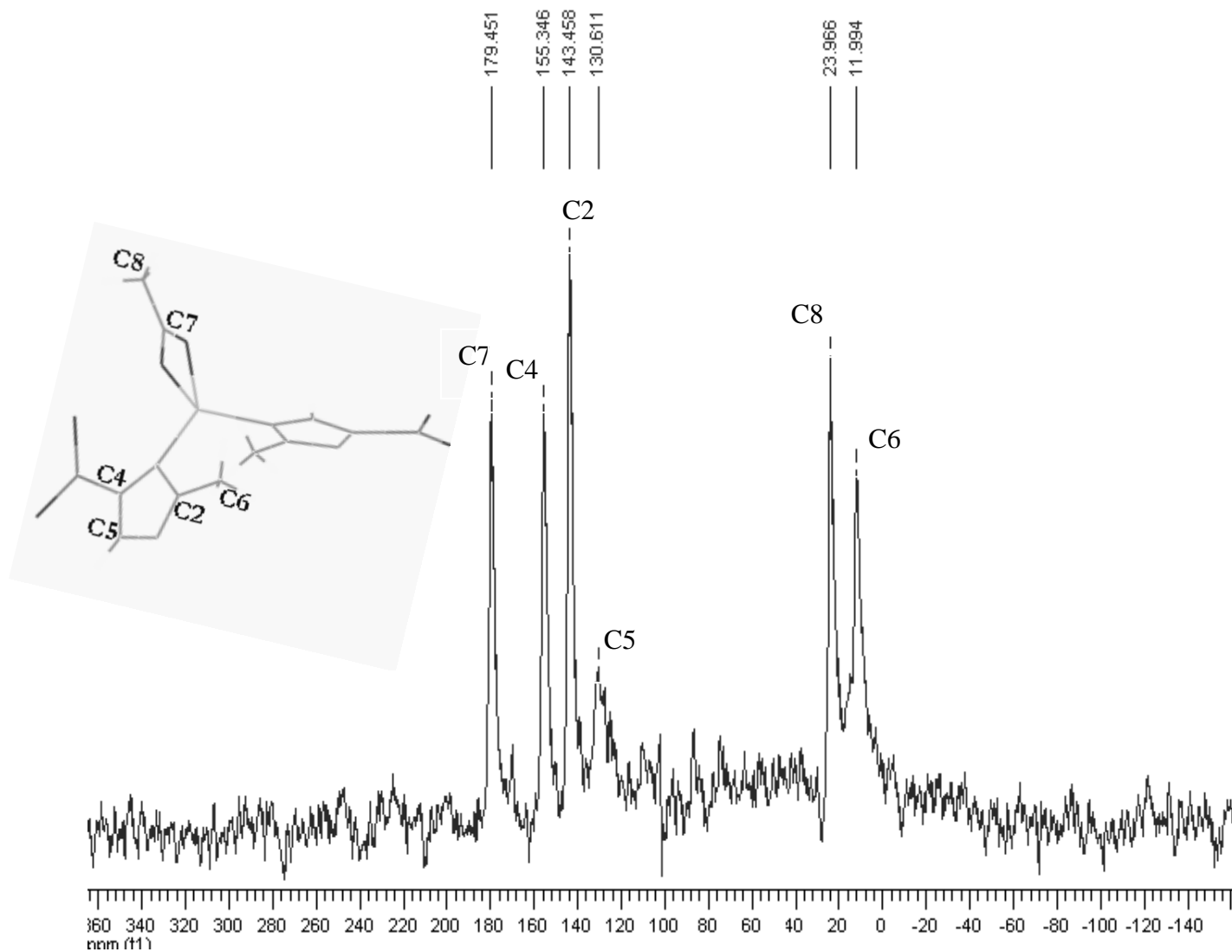


Figura. 7.13. Espectro de RMN ^{13}C en estado sólido del
Compuesto $[\{\text{Hg}(2\text{m}5\text{niz})(\text{CH}_3\text{COO})\}_n]$

Se observan en la tabla 7.12, las señales y los desplazamientos que adquieren los diferentes átomos de carbono dentro de la molécula. Se observa que el C5 sólo presenta una señal, en contraste con las dos que se tenían en el ligante libre, esto de acuerdo a que el ligante está coordinado al centro metálico por lo que pierde el tautomerismo, a excepción de las señales de C7 y C8 que se deben al grupo acetato, el resto de las señales presentan desplazamientos con respecto a sus posiciones en el ligante libre, esto indica un diferente ambiente magnético para la molécula.

<i>N° DE CARBONO</i>	<i>DESPLAZAMIENTO (ppm)</i>		
	<i>[[M(2m5niz)(CH₃COO)]_n]</i>		<i>2m5nHiz</i>
	<i>Zinc</i>	<i>Mercurio</i>	
<i>C6</i>	11.7	11.9	13.6
<i>C8</i>	23.6	23.8	*
<i>C5</i>	131.2	130.5	117.9 y 133.1
<i>C2</i>	145.3	143.5	145.1
<i>C4</i>	154.9	155.4	166.3
<i>C7</i>	182.1	179.5	*

**No existe*

**Tabla 7.12. RMN ¹³C de los compuestos
[[M(2m5niz)(CH₃COO)]**

7.3.3. Estructura propuesta para los compuestos de zinc(II) y mercurio(II)

Con los resultados que se han analizado se puede realizar una propuesta estructural (fig. 7.14) en donde se observan los puentes imidazolato. La geometría que adopta cada centro metálico es tetraédrica con un acetato coordinado de manera bidentada, lo que al final se muestra como una cadena polimérica en una dimensión.

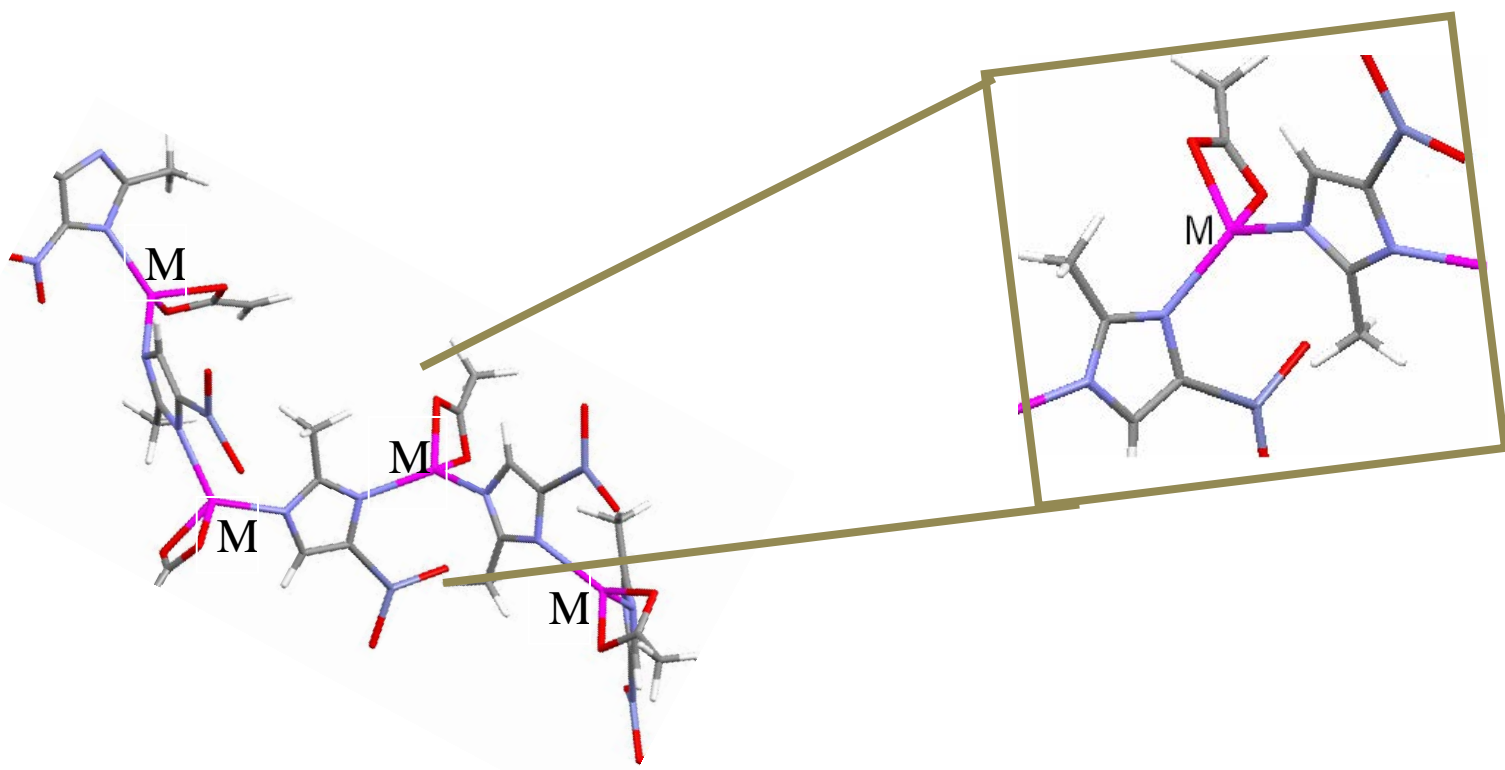


Figura 7.14. Estructura propuesta para los compuestos
 $[\{M(2m5niz)(CH_3COO)\}_n]$ ($M= Zn^{2+}, Hg^{2+}$)



CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los compuestos sintetizados no están en función de la relación estequiométrica M: L que se utilice.

El 2-metil-5-nitroimidazol, presenta dos comportamientos diferentes frente a las sales metálicas, en el caso de cloruros y nitratos el ligante se encuentra protonado (*2m5Hniz*), mientras que en el caso de los compuestos obtenidos de las sales de acetato de los metales, el ligante se encuentra desprotonado (*2m5niz*), este comportamiento promueve la formación de compuestos poliméricos.

Los compuestos de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})_2(\text{NO}_3)_2]$, presentan estructuras octaédricas, en ambos, el 2m5nHiz se coordina de manera bidentada al centro metálico, lo hace por el O(2) del grupo nitro y por el N(3) del anillo, en el plano *xy*, mientras que las posiciones axiales las ocupan los contraiones. El estudio de la difracción de rayos-X mostró que, al igual que el ligante libre, ambos compuestos de coordinación forman estructuras en 3D de hojas plegadas. El compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})\text{Cl}_2]$ tiene una mayor distorsión en su geometría debida al efecto Jahn-Teller que el compuesto $[\text{Cu}(\text{2m5nHiz})(\text{NO}_3)_2]$, debido a que en el primer compuesto las distancias de coordinación al centro metálico sobre los tres ejes *x*, *y* y *z*, difieren entre sí, mientras que en el caso del segundo compuesto las distancias sobre los ejes *x* y *z* son cercanas a 2 Å, lo que está menos distorsionada.

En contraste con lo anterior, cuando el ligante se desprotona al hacerlo reaccionar con las sales de acetato, se comporta como puente nitroimidazolato coordinado a los centros metálicos por medio del N(1) y el N(3), dando como resultado la formación de compuestos poliméricos, en el caso de los compuestos de cobre(II), cobalto(II) y níquel(II), se observa un comportamiento antiferromagnético promovido por medio del puente nitroimidazolato.

El compuesto $[\{\text{Cu}(\text{2m5niz})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$ presenta una geometría octaédrica y dos ligantes 2m5niz por lo que en este compuesto no se encuentran los iones acetato.

Por otro lado, los compuestos $[\{\text{Co}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$, $[\{\text{Ni}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$ y $[\{\text{Cd}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_n]$ son isoestructurales, cada centro metálico presenta una geometría octaédrica, a diferencia del compuesto anterior de Cu^{2+} estos compuestos de coordinación contienen un ion acetato coordinado de forma bidentada, además de una molécula de imidazolato (2m5niz).

Por último para los compuestos $[\{\text{Zn}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})\}_n]$ y $[\{\text{Hg}(\text{2m5niz})(\text{CH}_3\text{COO})\}_n]$ que resultan ser isoestructurales, se propone una geometría tetraédrica, con una molécula de acetato coordinada a cada centro metálico de manera bidentada y una molécula de ligante 2m5niz.



CAPÍTULO IX

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Murray, *Bioquímica de Harper*, Ed. El Manual Moderno, México, 1998, pp. 224.
2. B. Lippard, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Book USA, 1994, pp. 194-195.
3. P. Hernández-Díaz, O. Martín-González, *Rev. Cubana Hematol. Inmunol. Hemoter.*, 15 (1999) 91-95.
4. R.N. Patel, *Spectrochimica Acta Part A*, 59(2003) 713-721.
5. R.N. Patel, N. Singh, K. K. Shukla, *Spectrochimica Acta Part A*, 59(2005) 1893-1897.
6. J.A. Joule, *Heterocyclic Organic Chemistry*, 1995, pp. 189.
7. L.G. Wade, *Química Orgánica*, 2º Ed. Pearson Education, 1999, pp 743.
8. J. F. Fernández-Beltrán, M. P. Hernández, *J. Physic. Chem. Solid.*, 67(2006) 1612-1617.
9. A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Vol. 5, 1984, pp.351.
10. Y. Lv, Z. Zhang, Y. Hu *Anall. Sci.*, 19 (2003) 625-627.
11. P. Drożdżewski, B. Pawlak, *J. Coord. Chem*, 55 (2002) 735-744.
12. M. Navarro, E. J. Cisneros-Fajardo, *Inorg. Chem*, 40 (2001) 6879 – 6884.
13. J. C. M. Calvalcanti, F. C. de Abreau, *Bioelectrochem.*, 63 (2004) 353 – 357.
14. J. Polzer, P. Gowik, *J. Chromatography B*, 761 (2001) 47 – 60.

15. A. Bendesky, D. Menéndez, P. Ostrosky-Wegman, *Mut. Res.*, 511(2002) 133-144.
16. R. N. Patel, N. Sing, K. K. Shukla, *J. Inorg. Biochem.*, 99 (2005) 651-663.
17. Z. Hai-Liang , Z . Li-Min, *J. Inorg. Biochem.*, 70 (1998) 211-218.
18. G. A. Ardizzoia, S. Brenna, *Polyhedron*, 23 (2004) 3063–3068.
19. Y. Q. Tian, H.J. Xu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630 (2004) 1371 – 1373.
20. IUPAQ *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, 2° edición, Ed. Pergamon Press 1970, pp. 71-72.
21. Mc Cann, *Polyhedron*, 25(2005) 1771-1778.
22. N. C. Galván Tejeda, *Nuevos compuestos de coordinación del metronidazol y el 2-metil-4(5)-nitroimidazol con las sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II)*. Tesis de Licenciatura, UNAM, 2001.
23. R. Chang, *Química*, Ed. Ultra 6° edición, México 1999.
24. T. Steiner, *Angew. Chem. Int.*, 41 (2002) 48-76.
25. C. Valenzuela, *Introducción a la Química Inorgánica*, Ed. Mc Graw Hill, España, 1999.
26. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Cordinations Compounds*, Ed. JHON WILEY & SONS, Canadá, 1986, pp. 233, 257.
27. N. N. Greenwood, *Chemistry of de elements*, PERGAMON PRESS, Canadá, 1984, pp. 1290 – 1422.

28. D. Sutton, *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*, Ed. Reverté, España 1975, pp.12-13.
29. Z. Hai-Liang , Z . Li-Min, *J. Inorg. Biochem*, 70 (1998) 211-218.
30. H. Xiao-Chun, Z. Jie-Peng, *Chem . Commun*, (2004) 1100 – 1101.
31. Hai-Liang Zhu, Li-Min Zheng *Inorg. Chimica Acta* 287 (1999) 52–60.
32. Roman Boča, Mária Hvastijova, *Inorg. Chem. Comm.* 8 (2005) 548–551.
33. S. Yurdakul, M. Kurt, *J. Mol. Struct.* 650 (2003) 181–190.
34. F. J. Yoe Reyes, *Compuestos de coordinación de bencimidazol con ions metálicos de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II)*. Tesis de Licenciatura, UNAM, 2005.
35. S. O. Podunavac-Kuzmanovi, V. M. Leovac, *J. Serb. Chem. Soc.* 64(1999)381-388.
36. A. B. P. Lever, *J. Chem.Educ*, 45 (1968) 711-712.
37. Y. Q. Tian, Z. X. Chen, *Inorg. Chem*, 43 (2004) 4631-4635.
38. D. D. Laws, H. M. L. Bitter, *Angew. Chem. Int.* 41 (2002) 3096 – 3129.
39. J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, Ed. Harper Collins, New York, 1993, pp. 582-587.



ANEXO I

ANEXO

Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el ligante 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz).

<i>Fórmula empírica</i>	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂
<i>Peso fórmula</i>	127.11
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico
<i>Grupo espacial</i>	P2 _{1/n}
<i>Dimensiones de la celda</i>	a = 4(5) Å α = 90.00° b = 15(18) Å β = 96(14)° c = 10(19) Å γ = 90.00°
<i>Volumen</i>	562 (1477) Å ³
<i>Z</i>	4
<i>Densidad (calculada)</i>	1.502 g/cm ³
<i>Temperatura</i>	293(2) K
<i>Radiación</i>	λ = 0.71073 Å
<i>μ(Mo-Kα)/mm⁻¹</i>	0.123
<i>F(000)</i>	264
<i>Dimensiones del cristal/mm</i>	0.20 x 0.20 x 0.10
<i>Intervalo de θ para la colección de datos</i>	2.48 a 20.98 °
<i>Intervalo de los índices</i>	-1 ≤ h ≤ 3, -1 ≤ k ≤ 15, -9 ≤ l ≤ 9
<i>Reflecciones colectadas</i>	1016
<i>Reflecciones independientes</i>	600
<i>Índices finales de R > [I > 2σ(I)] (%)</i>	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0851
<i>Índices de R (todos los datos) (%)</i>	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0904
<i>Goodness-of-fit sobre F²</i>	1.119
<i>Datos /restricciones /parámetros</i>	600/(0)/103

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

Ángulos de torsión del 2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz).

<i>Átomos</i>	<i>Ángulo (°)</i>
C2-N1-C5-C4	0.21
C4-N3-C2-C6	-0.15
C2-N3-C4-N4	2.32
C2-N3-C4-C5	-0.04

*Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del
2-metil-5-nitroimidazol (2m5nHiz).*

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	0.1113(16)	0.0486(12)	0.0699(13)	-0.0017(9)	-0.0006(10)	-0.0197(11)
O2	0.1204(17)	0.0604(13)	0.0493(11)	0.0080(9)	-0.0166(11)	0.0059(10)
N1	0.0575(13)	0.0509(15)	0.0336(13)	0.0022(10)	-0.0052(10)	0.0009(10)
N3	0.0498(12)	0.0435(12)	0.0359(11)	-0.0029(9)	-0.0024(8)	0.0019(9)
N4	0.0686(14)	0.0463(15)	0.0440(13)	-0.0015(10)	0.0012(10)	0.0009(10)
C2	0.0446(14)	0.0455(14)	0.0369(14)	-0.0035(12)	-0.0010(10)	-0.0008(10)
C4	0.0480(13)	0.0393(13)	0.0358(14)	-0.0039(11)	0.0001(10)	-0.0004(10)
C5	0.0544(15)	0.0459(16)	0.0399(16)	-0.0069(11)	-0.0031(12)	-0.0022(12)
C6	0.0701(18)	0.0475(16)	0.0575(18)	-0.0023(13)	0.0005(16)	-0.0070(15)
O1	0.1113(16)	0.0486(12)	0.0699(13)	-0.0017(9)	-0.0006(10)	-0.0197(11)
O2	0.1204(17)	0.0604(13)	0.0493(11)	0.0080(9)	-0.0166(11)	0.0059(10)



ANEXO II

ANEXO II

Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto
[Cu(2m5nHiz)₂Cl₂]

<i>Fórmula empírica</i>	C ₈ H ₆ Cl ₂ CuN ₆ O ₄
<i>Peso fórmula</i>	384.63
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico
<i>Grupo espacial</i>	P2 _{1/n}
<i>Dimensiones de la celda</i>	a = 7.760(2) Å α = 90.00° b = 13.549(4) Å β = 116.78(2)° c = 7.642(2) Å γ = 90.00°
<i>Volumen</i>	717.3(3) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>Densidad (calculada)</i>	1.781 g/cm ³
<i>Temperatura</i>	293(2) K
<i>Radiación</i>	λ = 0.71073 Å
<i>μ(Mo-Kα)/mm⁻¹</i>	1.918
<i>F(000)</i>	382
<i>Dimensiones del cristal/mm</i>	0.53 x 0.45 x 0.22
<i>Intervalo de θ para la colección de datos</i>	2.94 a 25.99°
<i>Intervalo de los índices</i>	-9 ≤ h ≤ 8, -16 ≤ k ≤ 1, -1 ≤ l ≤ 9
<i>Reflecciones colectadas</i>	1875
<i>Reflecciones independientes</i>	1408
<i>Índices finales de R > [I > 2σ(I)] (%)</i>	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1561
<i>Índices de R (todos los datos) (%)</i>	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1644
<i>Goodness-of-fit sobre F²</i>	1.103
<i>Datos / restricciones / parámetros</i>	1408/(0)/99

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

Ángulos de torsión del [Cu(2m5nHiz)₂Cl₂].

<i>Átomos</i>	<i>Ángulo (°)</i>
O1-N4-C4-N3	-3.54
Cu1-N3-C4-N4	-4.85
Cu1-O1-N4-C4	-5.46
C6-C2-N3-C4	-176.72
C6-C2-N1-C5	176.72

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del $[\text{Cu}(2m5n\text{Hiz})_2\text{Cl}_2]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.1113(16)	0.0486(12)	0.0699(13)	-0.0017(9)	-0.0006(10)	-0.0197(11)
O2	0.1204(17)	0.0604(13)	0.0493(11)	0.0080(9)	-0.0166(11)	0.0059(10)
N1	0.0575(13)	0.0509(15)	0.0336(13)	0.0022(10)	-0.0052(10)	0.0009(10)
N3	0.0498(12)	0.0435(12)	0.0359(11)	-0.0029(9)	-0.0024(8)	0.0019(9)
N4	0.0686(14)	0.0463(15)	0.0440(13)	-0.0015(10)	0.0012(10)	0.0009(10)
C2	0.0446(14)	0.0455(14)	0.0369(14)	-0.0035(12)	-0.0010(10)	-0.0008(10)
C4	0.0480(13)	0.0393(13)	0.0358(14)	-0.0039(11)	0.0001(10)	-0.0004(10)
C5	0.0544(15)	0.0459(16)	0.0399(16)	-0.0069(11)	-0.0031(12)	-0.0022(12)
C6	0.0701(18)	0.0475(16)	0.0575(18)	-0.0023(13)	0.0005(16)	-0.0070(15)
O1	0.1113(16)	0.0486(12)	0.0699(13)	-0.0017(9)	-0.0006(10)	-0.0197(11)
O2	0.1204(17)	0.0604(13)	0.0493(11)	0.0080(9)	-0.0166(11)	0.0059(10)



ANEXO III

ANEXO

Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto
 $[Cu(2m5nHiz)_2(NO_3)_2]$

Fórmula empírica	$C_8H_{10}CuN_8O_{10}$
Peso fórmula	441.78
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_{1/n}$
Dimensiones de la celda	$a = 7.4240(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 8.3080(18) \text{ \AA}$ $\beta = 94.301(17)^\circ$ $c = 12.634(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$777.1(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.888 Mg/m^3
Temperatura	298(2) K
Radiación	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\mu(Mo-K\alpha)/mm^{-1}$	1.483
F(000)	446
Dimensiones del cristal/mm	0.6 x 0.4 x 0.2
Intervalo de θ para la colección de datos	2.94 a 26.99°
Intervalo de los índices	$-1 \leq h \leq 9, -1 \leq k \leq 10, -16 \leq l \leq 16$
Reflecciones colectadas	2348
Reflecciones independientes	1692
Índices finales de $R > [I > 2\sigma(I)](\%)$	$R1 = 0.0399, wR2 = 0.1033$
Índices de R (todos los datos)(%)	$R1 = 0.0479, wR2 = 0.1089$
Goodness-of-fit sobre F^2	1.091
Datos/ restricciones/ parámetros	1692/(0)/129

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

Ángulos de torsión del [Cu(2m5nHiz)₂(NO₃)₂]

<i>Átomos</i>	<i>Ángulo (°)</i>
O2-N4-C4-N3	1.55
Cu1-N3-C4-N4	-6.32
Cu1-O2-N4-C4	2.47
C6-C2-N3-C4	179.36
C6-C2-N1-C5	179.41

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del $[\text{Cu}(2m5n\text{Hiz})_2(\text{NO}_3)_2]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	28(1)	33(1)	32(1)	-6(1)	-1(1)	0(1)
C(2)	41(1)	44(1)	41(1)	-18(1)	-2(1)	6(1)
C(3)	32(1)	43(1)	24(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
C(4)	56(2)	54(1)	29(1)	9(1)	3(1)	5(1)
N(1)	29(1)	29(1)	23(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
N(2)	44(1)	57(1)	26(1)	-16(1)	1(1)	5(1)
N(3)	30(1)	35(1)	39(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
N(4)	31(1)	29(1)	26(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
O(1)	63(1)	36(1)	64(1)	1(1)	-6(1)	13(1)
O(2)	45(1)	47(1)	31(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
O(3)	33(1)	45(1)	25(1)	-2(1)	2(1)	-12(1)
