



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS DEL MAR
Y LIMNOLOGIA**

**DESARROLLO DE NUEVOS COMPUESTOS DE COORDINACION CON DERIVADOS
IMIDAZOLICOS Y SU APLICACIÓN BACTERICIDA EN CUERPOS DE AGUA DULCE**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(QUÍMICA ACUÁTICA)**

PRESENTA

Q. ISRAEL ALFARO FUENTES

TUTOR: Dra. Noráh Y. Barba Behrens
Asesor Externo: Dr. Horacio López Sandoval



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

Presidente:	Dr. Leovigildo Quijano
Secretario:	Dra. Noráh Y. Barba Behrens
Vocal:	Dra. Lena Ruiz Azuara
Primer suplente:	Dra. Silvia E. Castillo Blum
Segundo suplente:	Dra. Leticia Rosales Hoz

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. Noráh Y. Barba Behrens y como asesor externo el Dr. Horacio C. López Sandoval.

Agradecimientos

A la Dra. Noráh Barba Behrens por su apoyo y asesoría en la realización de esta tesis.

Al Dr. Herbert Höpfl Bachner por el estudio de difracción de rayos-X.

A la Dra. Silvia Castillo Blum por ser una gran persona y por su ayuda durante mi estancia en el laboratorio.

A la bióloga Patricia Fierro por su ayuda, colaboración y apoyo en el trabajo en el laboratorio, por que sin ella no se haría nada realmente.

Al Dr. Horacio C. López Sandoval por su apoyo y asesoría en la realización de esta tesis.

A la Q. Maricela Gutiérrez Franco, por la obtención de los espectros de Infrarrojo.

A la Q.F.B. Nayeli López y Q. Víctor Lemus, por la determinación de Análisis Elemental Orgánico.

A la Q. F. B. Pilar Granada Macías, por el apoyo en la realización de las pruebas de susceptibilidad antibacteriana.

Al proyecto CONACYT VI-060894CB-2006-1 por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

A la Dra. Rosalinda Contreras y a su grupo de trabajo (Adrian Peña Hueso, Adriana Esparza Ruiz y a Aurora Vásquez Badillo), por su apoyo en la obtención de los espectros de RMN, la espectrometría de masas y por el estudio de difracción de rayos-X.

Al Dr. Alejandro Solano, por el apoyo en la obtención de los espectros de RPE.

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

A la Dra. Fabiola Téllez por su aportación y paciencia en la realización de este trabajo.

Al posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo y por el apoyo económico otorgado para la presentación de este trabajo en el “ICCC38” celebrado en Jerusalem, Israel.

Al proyecto DGAPA IN206707, por el apoyo financiero para este proyecto

Gracias a:

Mi madre (Rosalía Fuentes Martínez) por su apoyo, sacrificio, dedicación y cuidado, ya que lo que soy y hasta donde llego es gracias a ella.

Mi padre (Ricardo Alfaro) por ser una persona noble, cariñoso, tan duro, y enseñarme a salir adelante.

A mis hermanos (Ricardo y Perla) por su cariño y apoyo a lo largo de mi vida.

A mis sobrinos Arturo, Adán y Abigail por ser lo mejor que tengo en mi vida y por los que luchare siempre.

A mí cuñada Fabiola y mis familiares más cercanos por compartir sus vidas conmigo, sus enseñanzas y por soportarme a lo largo de los años.

A los mejores amigos y compañeros de aventura, amargura y alegría que pude haber tenido al paso de mi vida (Paco, Román, Miriam, Cotarelo y Diana). Por su apoyo, comprensión y ayuda incondicional que siempre me brindaron, por que jamás podría confiar en alguien tanto como en ellos.

A todos mis amigos que han compartido parte de su vida conmigo y que no olvido, Ilsa Hernández, Oliver Toledo, Ruben Bernard, Elisa Reyes, Jorge Bernal, Nallely Chiapa, Saraí Tovar, Luis Mariano Sánchez, Diana Bermejo, Diana Juárez, David Bonilla, Verónica Vega, Caty Ángeles, y todo el que se me olvidé por ahí. Por que espero jamás perder contacto y amistad con ustedes.

A mis amigos y compañeros de laboratorio (s) Juan, Yolia, Yuri, Yoe, Manuel, Edgar Omar, Raúl, Verónica, Ana Gaby, Kenia Yatziri, Minerva, Xiomara, Alma Lilia, Adriana, Oliver, Obdulia, Yenny, al suizo (Daniel) y Male, por ser unos grandes amigos y compañeros.

A Vianney por su amistad, cariño, apoyo y confianza que me ha brindado a lo largo de los años que llevo de conocerla. Por sus grandes virtudes como persona, los cual ha logrado transmitir algo en mí.

A la QFB Diana Sánchez (mi hermanita) por su gran amistad y apoyo, por que sin querer es una amiga incomparable a la que aprecio mucho.

Al Dr. Horacio Clemente López Sandoval por su amistad, enseñanzas, ayuda y por soportarme durante tanto tiempo.

Un agradecimiento especial a los que me ayudaron en la realización de las pruebas biológicas: Diana, Edgar Omar, Verito, Minerva y Horacio.

Al Dr. Fernando Cortes Guzmán por ser un ejemplo para mi, por su apoyo amistad y confianza.

A la QFB Ruth Edith Martin Fuentes por su apoyo y ayuda en mi proceso de ingreso a la maestría y por ser una excelente persona.

A Miriam, Noemí, Gustavo, Nery, Sonia, Carlos, Paco por ser unos buenos compañeros y enseñarme un poco de lo que saben al respecto de la música.

Resumen.

En la presente tesis se presenta el estudio de la alantoína, 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida y el 2-uroilbencimidazol al interactuar con iones metálicos (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) para la síntesis de compuestos de coordinación con posible actividad biológica. Los compuestos que tengan actividad biológica pueden ser empleados en el tratamiento de cuerpos de agua dulce, donde la contaminación bacteriana es muy alta, gracias a que los ligantes son biodegradables y los átomos metálicos se encuentran de manera natural en estos sistemas. Por las propiedades de los ligantes es posible que el impacto ambiental sea mínimo.

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado compuestos con este tipo de ligantes, obteniendo buenos resultados, por lo que los compuestos sintetizados con alantoína, 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida y el 2-uroilbencimidazol se evaluaron en las cepas *Escherichia coli*, *Salmonella thypi*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris* y *Micrococcus luteus*. Donde algunos compuestos presentaron actividad antimicrobiana en estas cepas.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas en estado sólido y disolución, para evaluar los posibles cambios estructurales (estabilidad).

Abreviaturas.

al	alantoína.
4aiz5c	4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida.
2ubz	2-uroilbencimidazol
UFC	Unidades formadoras de colonias
UV-Vis	Ultravioleta visible (40000-4000 cm^{-1})
ν (cm^{-1})	Número de onda.
IR	Infrarrojo (4000-400 cm^{-1})
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón
ppm	Partes por millón
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
THF	Tetrahidrofurano

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
3. Objetivos	18
4. Desarrollo experimental	20
4.1 Reactivos	20
4.2 Instrumentación	20
4.3 Compuestos obtenidos	23
4.3.1 Síntesis de los compuestos con alantoína	23
4.3.2 Síntesis de los compuestos con 4(5)-aminoimidazol- 5(4)-carboxamida (4aiz5c)	25
4.3.2 Síntesis de los compuestos con 2-uroilbencimidazol (2ubz)	31
4.4.- Pruebas biológicas	33
4.4.1.- Material	33
4.4.2.- Cepas	33
4.4.3.- Metodología	34

5.	Ligantes	36
5.1.-	Caracterización de los ligantes	36
5.1.1.-	Caracterización de la alantoína	36
5.1.2.-	Caracterización 4(5)-aminoimidazol- 5(4)-carboxamida (4aiz5c)	44
5.1.3	Caracterización del 2-uroilbencimidazol (2ubz) con la técnica de reflectancia difusa	47
6.	Resultados y discusión	51
6.1	Compuestos de coordinación con alantoína	51
6.1.1	Caracterización por Espectroscopía Infrarroja (IR) de los compuestos de coordinación con alantoína.	51
6.1.2	Caracterización del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ (3)	57
6.1.2.1	Espectroscopía Electrónica UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.1.2.2	Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.1.2.3	Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	
6.1.2.4	Propuesta estructural	

6.1.3 Caracterización del compuesto	62
$[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (1)	
6.1.3.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.1.3.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.1.3.3 Propuesta estructural	
6.1.4 Caracterización del compuesto	65
$[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (2)	
6.1.4.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.1.4.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.1.4.3 Propuesta estructural	
6.1.5 Caracterización del compuesto	68
$[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4)	
6.1.5.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	
de ^{13}C y ^1H .	
6.1.5.2 Propuesta estructural	
6.2 Compuestos de coordinación con 4aiz5c.	74
6.2.1 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja (IR)	72
de los compuestos de coordinación con halógenos y 4aiz5c.	

6.2.2 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja (IR)	75
de los compuestos de coordinación con nitratos y 4aiz5c.	
6.2.3 Caracterización del compuesto	78
[Co(4aiz5c) ₂ (Cl) ₂](H ₂ O) (5)	
6.2.3.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.2.3.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.2.3.3 Propuesta estructural	
6.2.4 Caracterización del compuesto	81
[Co(4aiz5c)(Cl) ₂](H ₂ O) (6)	
6.2.4.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.2.4.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.2.4.3 Propuesta estructural	
6.2.5 Caracterización del compuesto	84
[Co(4aiz5c) ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](H ₂ O)(NO ₃) (7)	
6.2.5.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.2.5.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.2.5.3 Propuesta estructural	

6.2.6 Caracterización del compuesto 87



6.2.6.1 Espectroscopía Electrónica

UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

6.2.6.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

6.2.6.3 Propuesta estructural

6.2.7 Caracterización del compuesto 90



6.2.7.1 Espectroscopía Electrónica

UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

6.2.7.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

6.2.7.3 Propuesta estructural

6.2.8 Caracterización del compuesto 93

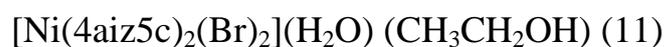


6.1.10.2 Espectroscopía Electrónica

UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

6.1.10.3 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

6.2.8 Caracterización del compuesto 95



6.2.8.1 Espectroscopía Electrónica

UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

6.2.8.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.2.9 Caracterización del compuesto	97
[Cu(4aiz5c)(Cl) ₂](H ₂ O) _{1.5} (12)	
6.2.9.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.2.9.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.2.10 Caracterización del compuesto	99
[Cu(4aiz5c)(NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) (13)	
6.2.10.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.2.10.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.2.11 Caracterización del compuesto	101
[Cu(4aiz5c)(Br) ₂](H ₂ O) ₃ (CH ₃ CH ₂ OH) _{0.5} (14)	
6.2.11.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.2.11.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	
6.2.12 Caracterización del compuesto	103
[Zn(4aiz5c) ₂ (NO ₃) ₂] (16)	
6.2.12.1 Espectroscopía Electrónica	
UV-Vis-NIR (Estado Sólido)	
6.2.12.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución	

6.2.12.3 Espectroscopía de Resonancia

Paramagnética Electrónica (RPE)

6.3 Compuestos de coordinación con 2-uroilbencimidazol. 106

6.3.1 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja (IR) 106

de los compuesto de coordinación con 2ubz.

6.3.2 Caracterización del compuesto 108

$[\text{Co}(\text{2uBz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19)

6.3.2.1 Espectroscopía Electrónica

UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

6.3.2.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

6.3.2.3 Difracción de rayos-X

del compuesto $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$.

6.3.3 Caracterización del compuesto 113

$[\text{Cu}(\text{2ubz})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (20)

6.3.3.1 Espectroscopía Electrónica

UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

6.3.3.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

6.3.4 Caracterización del compuesto 114

$[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ (21)

6.3.4.1 Espectroscopía Electrónica

UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

6.3.4.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

6.3.4.3 Propuesta estructural

6.2 Pruebas biológicas 117

7. Conclusiones 122

8. Bibliografía 124

IX. Apéndice

Introducción

1

El 75% de la superficie de la tierra está cubierta por agua, de la cual menos del 1 % es disponible para el consumo de los seres vivos, y se encuentra distribuida en ríos, lagos y mantos subterráneos. Uno de los mayores problemas que enfrentamos, consiste en la acelerada extinción de estas fuentes de agua potable, debido a contaminación, cambios de clima y de las condiciones del suelo.

Se ha constatado que la explotación irracional de un recurso de superficie o subterráneo provoca déficit de agua y que este tiende a aparecer en nuevos lugares, a menudo varias veces por año. Todo esto nos lleva a buscar alternativas para cuidar de este vital líquido, siendo una de las mejores la concientización humana. Como resultado de esta, sería conveniente investigar nuevos métodos para llevar a cabo el tratamiento de aguas residuales de manera efectiva ya que actualmente la alternativa de desalinizar el agua de mar es un proceso poco viable, dado que es muy costoso y el proceso requiere períodos de tiempo prolongados.

El alarmante aumento en la contaminación bacteriana en los cuerpos de agua dulce como son los estuarios, lagos, lagunas, aguas costeras, ríos, manantiales, humedales, mantos acuíferos, etc., tiene repercusiones tanto en la salud, como económicos, ya que numerosas playas y criaderos de peces, han tenido que cerrar, impidiendo muchas actividades humanas como la acuicultura, el turismo, la pesca, etc^{1,2}.

La contaminación bacteriana en los diversos medios acuáticos, como el estuarino y en aguas marinas adyacentes a las desembocaduras oceánicas, se debe principalmente a las descargas de aguas negras por actividad antropogénica, que contienen grandes cantidades de heces, aguas residuales industriales y aguas de drenaje de campos agrícolas.

El agua superficial de los sistemas acuáticos llega a contener millones de bacterias en cada mililitro, por ejemplo, en la región del océano Pacífico a lo largo de la costa occidental de los EUA, se ha detectado una población de 2×10^{18} bacterias coliformes, que al distribuirse a lo largo de la plataforma continental a una profundidad aproximada de 100 m, alcanza una concentración de 50 bacterias por mililitro, mientras que en algunas lagunas de Campeche y Tabasco se han encontrado como máximo hasta 240 bacterias por mililitro^{1,2}. La mayoría de las bacterias patógenas coliformes no sobreviven mucho tiempo fuera de su hospedero cuando son incorporadas en aguas salinas. Sin embargo, pueden permanecer viables mucho tiempo, cuando se encuentran en presencia de materia orgánica o abundante agua dulce.

La contaminación bacteriana se determina por la concentración de bacterias coliformes fecales, debido a su alta resistencia a compuestos clorados y a los diferentes procesos físicos, químicos y biológicos^{3,4}. Estas bacterias se encuentran en mayor concentración en las aguas residuales, que también pueden contener virus y diversos parásitos causantes de enfermedades. La presencia de estos virus está evidenciado porque en playas próximas a los sitios de descarga de aguas negras se ha detectado la presencia de enterovirus.

El problema de contaminación bacteriana no es exclusivo de las aguas residuales, si no también del agua “potable” extraído de los cuerpos de

agua dulce (ríos, lagos, mantos acuíferos, etc.), ya que incluso esta agua “potable” requiere un tratamiento previo para el consumo humano; con el fin de eliminar las partículas y organismos que pueden ser dañinos para la salud^{3,4}. También las aguas residuales necesitan un tratamiento con métodos físicos, químicos y biológicos, para disminuir la contaminación y los problemas de salud que generan algunos microorganismos¹⁻¹⁴.

Una manera natural de eliminar o disminuir la concentración de bacterias es la remoción por el proceso de sedimentación y adsorción sobre el plancton, fangos marinos o materia particulada. Estos son factores físicos importantes para la remoción de bacterias del suelo que se descargan en las aguas negras, las cuales al ponerse en contacto con el agua de mar se distribuyen completamente por todo el cuerpo de agua, provocando una dilución muy grande.

El material particulado que tiene bacterias se precipita por fenómenos físicos y se va sedimentando para formar depósitos lodosos los cuales pueden adsorber bacterias tales como *Escherichia coli* y reducir sus poblaciones hasta en un 50%, como se ha visto, en las bahías de San Diego y Santa Mónica^{1,2,9}.

Sin embargo, a pesar de la disminución en la contaminación en cuerpos de agua dulce y marinas que se realiza de manera natural, por lo general esta no es suficiente, ya que la concentración de bacterias presentes puede dañar e infectar a peces que se utilizan para consumo humano, generando diferentes enfermedades como es el cólera, la fiebre tifoidea, etc. Así mismo, provoca la muerte de una gran parte de la fauna acuática, por ejemplo, en el caso de los ostiones que realizan la filtración del agua a través de sus branquias, retienen muchas bacterias patógenas, por lo que es

muy importante realizar estudios microbiológicos en mariscos de manera periódica para evitar enfermedades y combatir la contaminación acuática.

Por estas razones, es importante encontrar nuevas alternativas para el tratamiento de los cuerpos de agua contaminados, siendo una de ellas la síntesis de nuevos compuestos biodegradables con actividad antimicrobiana para minimizar el impacto ambiental.

En este contexto, derivados de moléculas que se encuentran naturalmente en los seres vivos son factibles de ser biodegradables, como es el imidazol y el bencimidazol que son parte fundamental de diversas moléculas orgánicas y biomoléculas, que llevan a cabo diversas funciones a nivel bioquímico, fisiológico y metabólico, por ejemplo, el imidazol es parte del aminoácido histidina y el bencimidazol de la vitamina B₁₂. Se ha estudiado la actividad biológica de un gran variedad de derivados del imidazol y bencimidazol, mostrando que poseen propiedades como antimicrobianos, herbicidas y antihelmínticas, entre otras¹⁵⁻¹⁶. Recientemente se ha investigado la actividad biológica de compuestos con derivados imidazólicos y bencimidazólicos y metales de transición, ya que la presencia del ión metálico puede modificar o mejorar la actividad biológica de las moléculas originales¹⁷⁻²⁷.

Dada la importancia de encontrar nuevas alternativas para el tratamiento de cuerpos de agua dulce con contaminación bacteriana, se propone investigar la actividad bactericida de nuevos compuestos de coordinación con iones metálicos que se encuentran en los cuerpos de agua dulce de manera natural, cobalto(II), cobre(II) y zinc(II), con los ligantes 2,5-dioxo-4-imidazolidinilurea (alantoína), 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida y el 2-uroilbencimidazol.

Antecedentes

2

Como se mencionó en el capítulo anterior, una serie de moléculas muy utilizadas para el control y eliminación de algunas bacterias son los derivados del imidazol.

El imidazol es parte fundamental de diversas moléculas orgánicas y biomoléculas, que desempeñan una gran diversidad de funciones a nivel bioquímico en los seres vivos^{15,18,21,23-28,29-37}.

El imidazol es un anillo heterocíclico plano aromático de 5 miembros, que tiene 2 átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3 del anillo, por lo que puede presentar estructuras tautoméricas en donde el protón del N1 puede cambiar al N3³⁸⁻⁴⁰ (Figura 2.1).

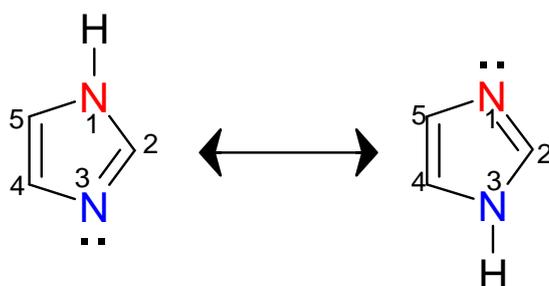


Figura 2.1 Tautomero del imidazol

Algunos derivados del imidazol presentan propiedades ópticas, catalíticas, electroquímicas, dieléctricas, piroeléctricas y fotoeléctricas, por lo que se utilizan para la construcción de celdas solares. Así mismo se han estudiado sus propiedades anticorrosivas, por ejemplo en la protección del cobre metálico contra la corrosión originada por el medio ambiente, los medios

salinos como el caso del agua de mar, y el ataque por bajas concentraciones de algunos ácidos. Este efecto se observa cuando los átomos de cobre (que se encuentran sobre la superficie del metal), se coordinan al imidazol formando una delgada capa protectora sobre la superficie del metal, evitando de esa manera su deterioro⁴¹⁻⁴³.

Como se mencionó anteriormente, algunos derivados del imidazol, presentan diferentes actividades biológicas y cumplen con muchas funciones en los seres vivos. Por ejemplo, la teobromina que es un vasodilatador, la concanavalina A, la superoxido dismutasa coordinado a átomos metálicos, la mioglobina que es la transportadora de oxígeno en los seres vivos, la cafeína que es un estimulador del sistema nervioso central, etc^{15,18,21,30}. Otros derivados de nitroimidazoles, como el metronidazol (2-metil-5-nitroimidazol), son antiparasitarios y tienen propiedades antimicrobianas. Adicionalmente se ha estudiado su actividad en bacterias patógenas resistentes a meticilina, como lo son *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* y sobre hongos patógenos como *Candida albicans*; mostrando ser más potentes que los medicamentos prescritos contra estas bacterias como lo es la sulfadiazina de plata, comercialmente llamada Flamazina, y el Ketoconazol^{18-22,40}.

Dadas las propiedades biológicas que presentan los imidazoles se planteó realizar este estudio con los siguientes derivados del imidazol: 2,5-dioxo-4-imidazolidinilurea (alantoína, al), 4(5)-aminoimidazol-5(4)carboxamida(4aiz5c) y el 2-uroilbencimidazol (2ubz).

A continuación se discuten las propiedades de cada uno de los ligantes que serán utilizados en este trabajo.

Alantoína (al)

La 2,5-dioxo-4-imidazolidinilurea (alantoína) (Figura 2.2), es un precursor de la urea, posee un heterociclo imidazólico, en la posición 4 tiene un grupo uroilo; el cual al separarse del imidazol es el producto terminal principal del metabolismo proteínico en el hombre y en los mamíferos. La urea es poco tóxica, y actúa como diurético^{44,45}.

La alantoína es utilizada principalmente en la industria cosmética, para combatir la irritación y aliviar los efectos desfavorables a la piel provocados por diversos productos cosméticos o por el ambiente, la alantoína promueve y acelera los procesos de cicatrización natural en el cuerpo, es un proliferante celular y estimulante de la epitelización, acelerando el crecimiento del tejido nuevo sano³⁸⁻⁴⁰.

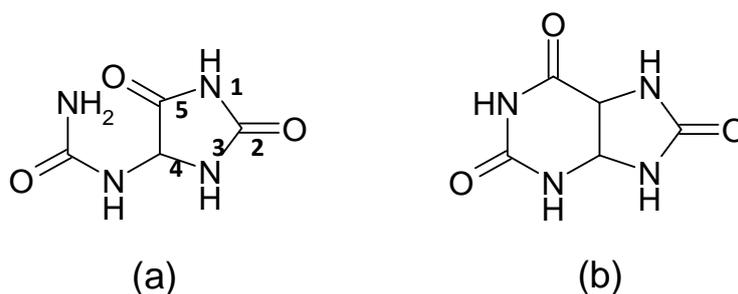


Figura 2.2 Estructuras de la alantoína (a) y el ácido úrico (b)

La alantoína ha sido muy estudiada en procesos metabólicos, ya que mamíferos que contienen la enzima alantoinasa pueden generar la alantoína como metabolito, siendo su biodegradabilidad una de sus principales características.

La alantoína al igual que el ácido úrico tienen importancia biológica ya que ambos se han estudiado *in situ*, como anticancerígenos y antioxidantes; sin embargo no se han realizado estudios acerca de sus propiedades bactericidas o bacteriostáticas⁴⁴⁻⁵⁰.

4(5)-aminoimidazol-5(4) carboxamida (4aiz5c)

Otro ligante que contiene el fragmento imidazol en su estructura es el 4(5)-aminoimidazol-5(4) carboxamida (4aiz5c), el cual tiene un sustituyente carboxamida en la posición 4 o 5, dependiendo de la numeración asignada a la molécula, el grupo amino se encuentra en la posición 4 o 5. Esto se explica por el equilibrio tautomérico que tiene la molécula del imidazol, la numeración de la molécula depende del nitrógeno que contenga el hidrógeno (Figura 2.3).

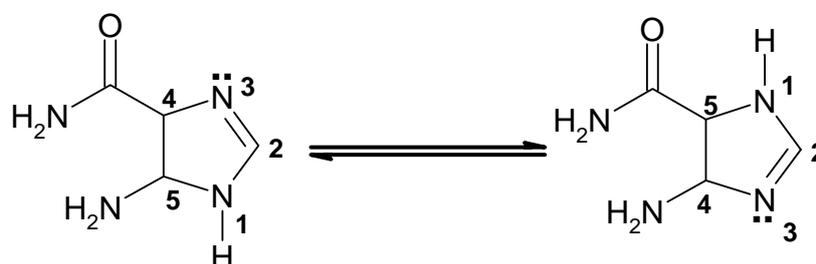


Figura 2.3 Equilibrio tautomérico del 4aiz5c

El 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida unido a una ribosa es un análogo de la adenosina y es muy utilizado en los sistemas metabólicos como activador de la proteína adenosin monofosfato quinasa (AMPK). Este se encuentra comúnmente en el mecanismo de stress oxidativo, esto ha sido evaluado en el sistema neuronal de las ratas⁴⁷.

En la literatura se encuentra informada la estructura cristalina⁵¹ (Figura 2.4).

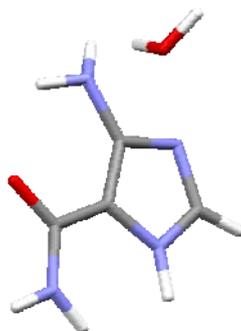


Figura 2.4 Estructura cristalina del 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida

La molécula 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida tiene únicamente carbonos sp^2 , por lo que es totalmente plana presentando aromaticidad. De los datos cristalográficos se observa que tiene un sistema monoclinico con un grupo espacial P 21/a, un volumen de celda 623.692 \AA^3 y 4 moléculas por celda unitaria ($Z= 4$).

En este trabajo se analizaron las interacciones por puentes de hidrógeno que se pueden estabilizar. La molécula al tener varios heteroatomos con pares de electrones disponibles, forman 8 puentes de hidrógeno, donde uno de los puentes de hidrogeno es intramolecular (Figura 2.5).

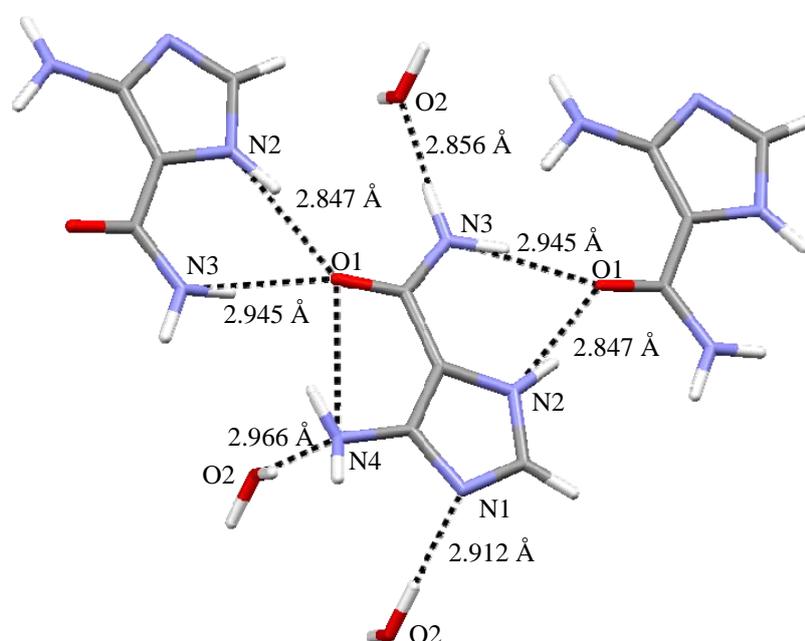


Figura 2.5 Distancias de los puentes de hidrógeno intra e inter moleculares presentes en el 4aiz5c

Los pares electrónicos libres de los heteroatomos, también son sitios disponibles para la coordinación. Las distancias que tienen los puentes de hidrógeno indican que dichos puentes pueden ser lábiles y permiten que esos pares electrónicos se coordinen a un átomo metálico. De la estructura cristalina podemos observar que se trata de un ligante plano, por lo que se puede coordinar como quelato, manteniendo esa planaridad.

En la celda unitaria se observa como cada una de las moléculas del 4aiz5c esta en sentido contrario una con respecto a otra a lo largo de los ejes a, b y c, como se muestra en la figura 2.6.

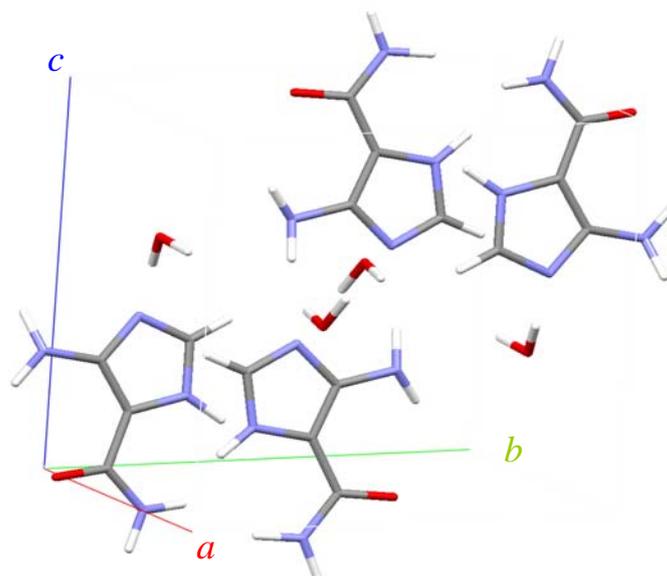


Figura 2.6 Celda unitaria del 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida

En la literatura se ha informado que el 4aiz5c forma compuestos de coordinación con cobalto(II), níquel(II) y cobre(II). Comportándose como un ligante bidentado que al coordinarse al átomo metálico forma anillos de 5 miembros²³⁻²⁴ como se muestra en la figura 2.7.

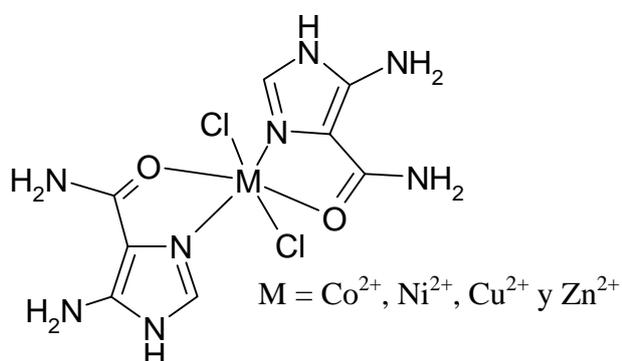


Figura 2.7 Compuestos de coordinación del 4aiz5c²³⁻²⁴

El estudio termogravimétrico de estos compuestos de coordinación, muestra que son termodinámicamente estables en estado sólido, y que a partir de 285°C inicia la descomposición de estos compuestos. Los compuestos con cobalto(II) y níquel(II) tienen una estabilidad muy similar, siendo mas estables que el compuesto sintetizado con cobre(II)²³⁻²⁴.

2-Uroilbencimidazol (2ubz)

Otro ligante utilizado en este trabajo, es el 2-uroilbencimidazol. El bencimidazol es una molécula heterocíclica compuesta de un anillo de imidazol fusionado a un anillo bencénico en la posición 4 y 5 (Figura 2.8). Los derivados del bencimidazol han sido estudiados por sus propiedades fungicidas, bactericidas, herbicidas, anticorrosivas, antibióticas y antihelmínticas, además de usarse para el tratamiento de la amibiasis^{22,52-60}.

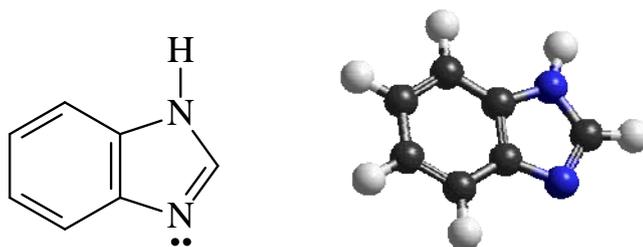


Figura 2.8 Estructura del bencimidazol (bz)

El bencimidazol (bz) presenta el equilibrio tautomérico característico del imidazol (Figura 2.9).

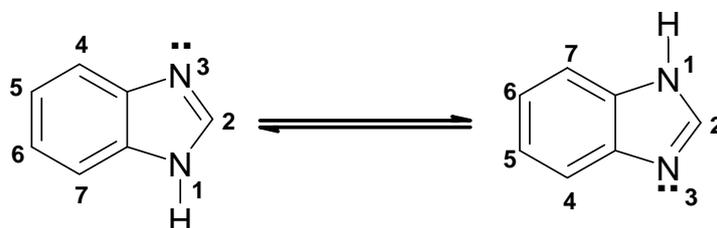


Figura 2.9 Tautomería presente en el bencimidazol

La tautomería es una propiedad interesante cuando el bz se sustituye, ya que puede ser sustituido en 7 posiciones, sin embargo, los derivados

sustituídos en los 3 sitios que se muestran en la figura 2.10, han mostrado actividad biológica^{22,53-55}.

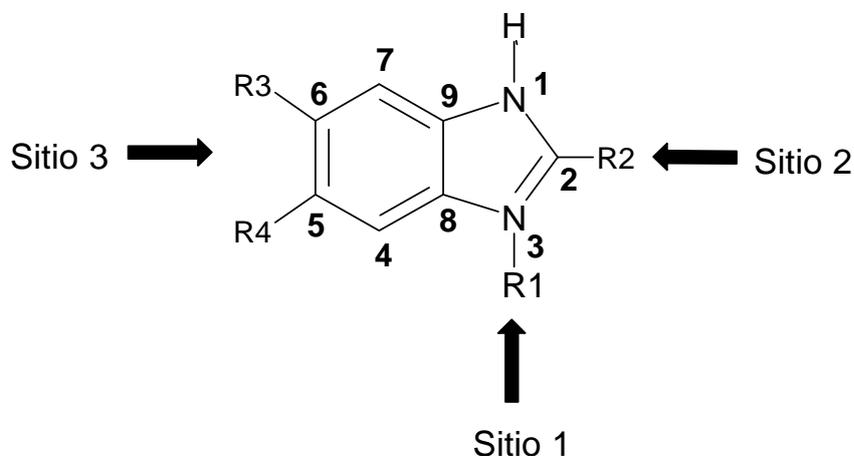


Figura 2.10 Posibles sitios de sustitución del bencimidazol: C2; N1 ó N3; C6 ó C5

En la literatura se describe que el bz cuando tiene un sustituyente pequeño en la posición 2, y algunas veces en la posición 5, presenta actividad como antihelmíntico; por otro lado, cuando el sustituyente es voluminoso presenta actividad como inhibidor de la bomba de protones y es útil en el tratamiento de úlceras pépticas^{22,53-55}.

Los derivados del bencimidazol han mostrado ser un grupo importante de fungicidas con actividad sistémica y son bien conocidos por su capacidad de controlar un gran número de enfermedades fúngicas.

En años recientes, la resistencia de diversos microorganismos a los principales agentes antibacterianos de uso clínico es reconocida como un serio problema de salud. Particularmente, las bacterias patógenas *Staphylococcus aureus* (MRSA) y *Staphylococcus epidermidis* (MRSE) son resistentes a algunos antibióticos como la meticilina, y la bacteria *Enterococcus* (VRE) a la vancomicina⁵².

La investigación de nuevos compuestos con actividad antitumoral, antimicrobiana y fungicida ha recibido mucha atención, los estudios incluyen numerosos derivados bencimidazólicos sustituidos que contienen grupos ésteres, 2-(4-tiazolil)-1H2-carboxilatos, alquilos, cadenas alquílicas de aminas y amidinas. Diferentes estudios han demostrado que heterociclos similares al benzimidazol, como los benzoxazoles, interactúan fácilmente con algunos biopolímeros y poseen actividad biológica con baja toxicidad⁵⁶⁻⁸³. Recientemente se informó la actividad biológica de compuestos de coordinación del tiabendazol y de derivados del piridinil-2-sustituidos con los átomos metálicos cobalto(II), cobre(II), níquel(II), zinc(II), hierro(III), plata(II) y mercurio(II)^{52,84,85}.

En este contexto, los bencimidazoles que se encuentran sustituidos en la posición 2 presentan actividad antimicrobiana conocida y son utilizadas para combatir un gran número bacterias. En nuestro grupo de investigación se ha investigado la interacción de iones metálicos, presentes en los seres vivos, con una amplia variedad de derivados, algunos de ellos se muestran en la figura 2.11¹⁸⁻²².

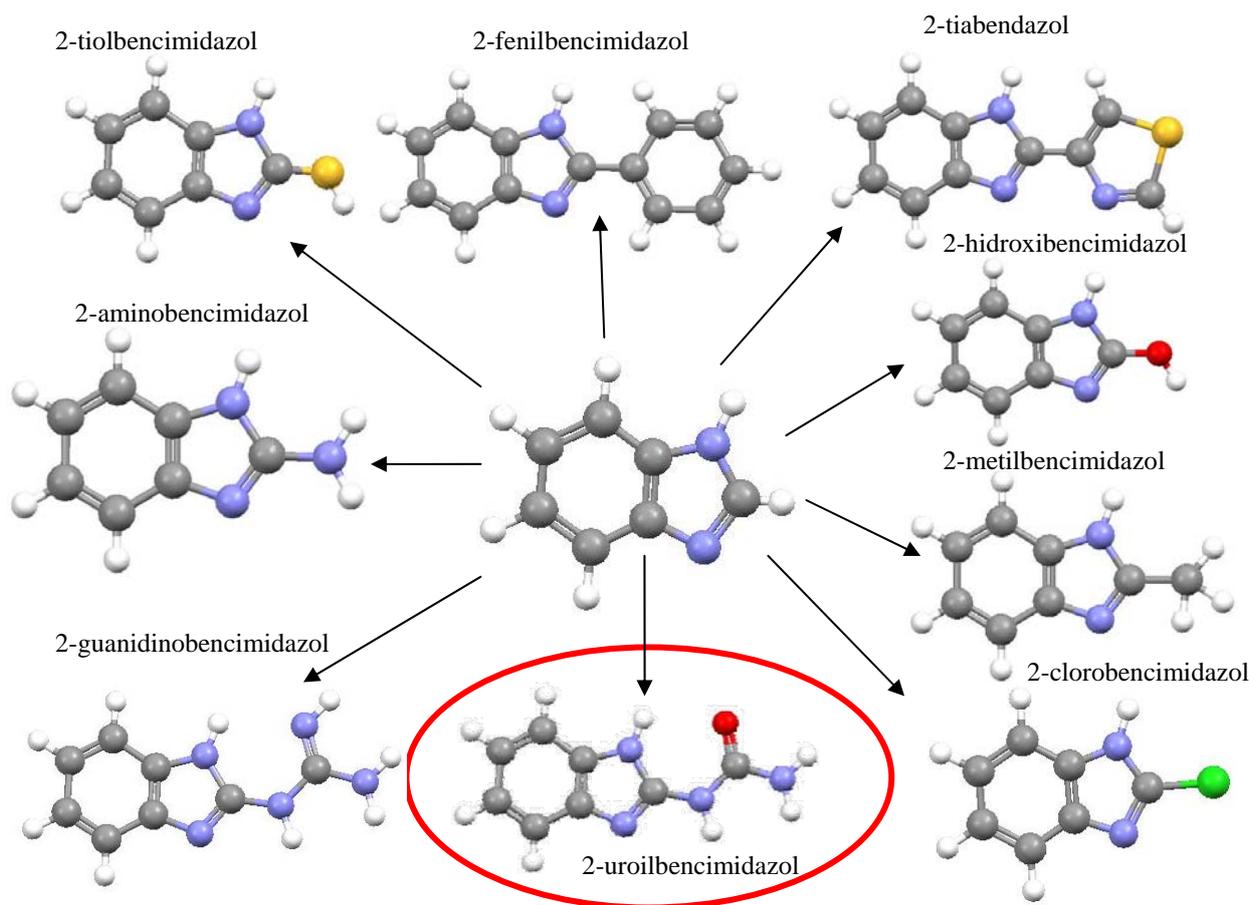


Figura 2.11 Derivados 2-bz con diferentes sustituyentes

Los ligantes en estado libre y sus compuestos de coordinación han sido evaluados en pruebas de susceptibilidad antimicrobiana y han dado resultados positivos. Dicho estudio mostró que la actividad antibacteriana era dependiente de la geometría tetraédrica del ión metálico en el compuesto, y de la presencia de halógenos dentro de la esfera de coordinación, mientras que los compuestos octaédricos con Co^{2+} no presentan actividad alguna^{17-22,28}.

En este trabajo se propone el estudio del 2-uroilbenzimidazol y de sus compuestos con metales de transición (Figura 2.13). Este ligante es estructuralmente parecido al 2-guanidinobenzimidazol (2gbz), del cual se

han obtenido los compuestos de coordinación con cromo(III), cobalto(III) cobalto(II), cobre(II), zinc(II) cadmio(II) y mercurio(II). Los compuestos de cobre(II) y zinc(II) con el 2gbz han mostrado tener actividad anticancerígena^{20,86}.

Dados estos antecedentes los compuestos del 2-uroilbencimidazol podrían tener propiedades muy similares

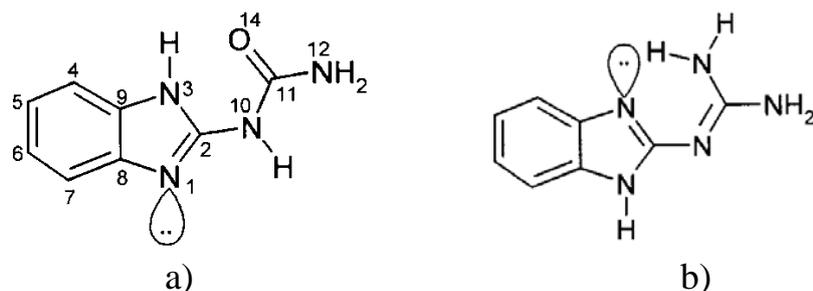


Figura 2.13 Estructura del 2-uroilbencimidazol(a) y 2-guanidinobencimidazol(b)

Previamente, en nuestro grupo de trabajo, se sintetizaron algunos compuestos de coordinación con el 2-uroilbencimidazol y los iones metálicos de transición cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II) y cadmio(II)⁸¹. Estos compuestos fueron caracterizados por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, obteniéndose que para los compuestos con zinc(II) y cadmio(II) este ligante prefería una geometría tetraédrica coordinándose al átomo metálico por el nitrógeno del fragmento imidazólico del ligante, mientras que para los compuestos de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II) estos presentan preferentemente una geometría octaédrica, coordinándose al ligante por el oxígeno del sustituyente uroil y al nitrógeno del fragmento imidazólico, formando un anillo quelato de 6 miembros (Figura 2.14).

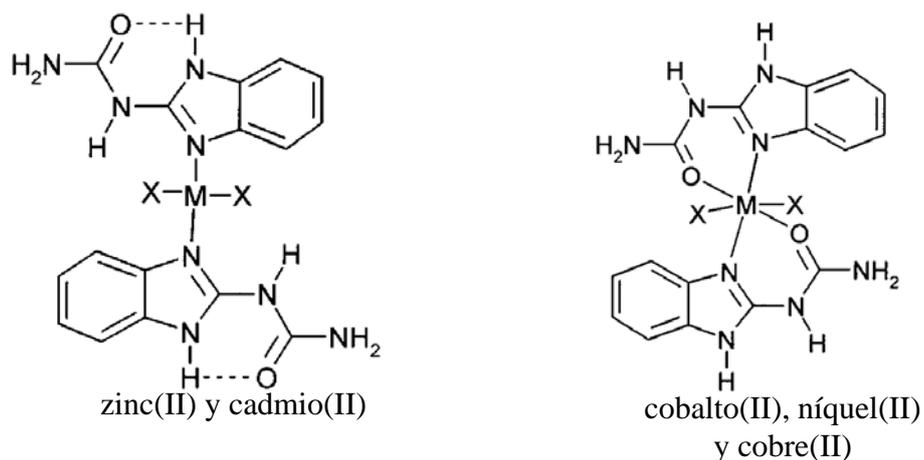


Figura 2.14 Geometrías preferentes con el 2-uroilbencimidazol

Adicionalmente se resolvió la estructura cristalina del 2-uroilbencimidazol⁸⁷. Los datos cristalográficos mostraron que la molécula presenta un sistema monoclinico con un grupo espacial C2/c, con un volumen de celda de 1507.0(5) Å³ y una celda unitaria Z= 8 (Figura 2.15).

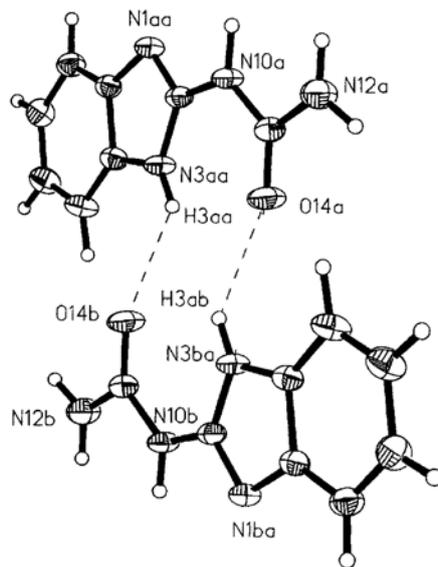


Figura 2.15 Estructura del 2-uroilbencimidazol por difracción de rayos-X⁸⁷

En base a estos antecedentes, en este trabajo se propone el desarrollo de nuevos compuestos de coordinación con actividad antimicrobiana, a partir de compuestos de los ligantes alantoína, 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida y el 2-uroilbencimidazol.

La caracterización estructural de los compuestos es importante para estudiar su posible actividad biológica en diversos microorganismos resistentes a los tratamientos actuales y que contaminan los cuerpos de agua dulce como: *Escherichia coli*, *Salmonella thypi*, *Straphilococcus aureus*, *Pseudomonas aeuroginosa*, *Proteus vulgaris* y *Micrococcus luteus*. Estas bacterias que pertenecen al grupo de las coliformes fecales se caracterizan por mostrar forma de bastón, ser Gram negativas, aerobias o anaerobias facultativas, no esporuladas, capaces de fermentar la lactosa a las 24-48 horas, cuando se incuban a 35°C^{1,3,7-14}. Estas bacterias son solo algunas de las ochenta y cuatro especies normalmente asociadas con la contaminación fecal, y que están presentes en los cuerpos de agua natural y tratada¹⁻⁶.

A pesar de la regulación natural que tienen los sistemas acuáticos, la solución al problema de contaminación bacteriana requiere de nuevas alternativas para mejorar los procesos de tratamiento de cuerpos de agua dulce, donde el estudio químico y biológico de los ligantes propuestos y de sus compuestos de coordinación pueden ser una buena alternativa, ya que son biodegradables y sus metabolitos son comunes en los sistemas biológicos y bioquímicos de los seres vivos.

Objetivo general

- ❖ Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación con posible actividad bactericida a partir de moléculas que contengan el fragmento imidazol y/o uroilo.

Objetivos particulares

- Caracterizar la alantoína (al), el 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c), el 2-uroilbencimidazol (2ubz) y los compuestos obtenidos mediante diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como son: análisis elemental, absorción atómica, espectrometría de masas, termogravimetría, infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) (^1H , ^{13}C), resonancia paramagnética electrónica (EPR), espectroscopia electrónica UV-Vis-NIR y difracción de rayos-X.
- Sintetizar compuestos de coordinación con iones metálicos como Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , que se encuentran en los sistemas biológicos y en los cuerpos de agua de manera natural.

- Identificar los posibles sitios de coordinación de cada uno de los ligantes hacia los iones metálicos, con base en el análisis y caracterización de los compuestos.

- Investigar la influencia de las diferentes condiciones de reacción como temperatura, disolvente, tiempo de reacción, contraiones y relaciones estequiométricas.

- Realizar pruebas biológicas de susceptibilidad antimicrobiana, de los compuestos de coordinación obtenidos con bacterias que contaminan los cuerpos de agua dulce como *Escherichia coli*, *Salmonella thypi*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris* y *Micrococcus luteus*.

Desarrollo Experimental

4

4.1 Reactivos

Todas las sales metálicas empleadas (acetato, bromuro, cloruro y nitrato) de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , fueron grado analítico de la marca J. T. Baker. La alantoína, el 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida y el 2-uroilbencimidazol utilizados son de la marca Sigma-Aldrich.

Los disolventes empleados en las reacciones fueron: etanol y THF, ambos de la marca Merck (grado analítico), acetona (grado analítico) de la marca Aldrich / J. T. Baker y en algunos casos agua destilada. El agua se destiló en un destilador compac ultrapure water system easypure RF.

El disolvente empleado para lavar algunos de los productos fue acetato de etilo grado analítico de la marca Aldrich y J. T. Baker.

4.2 Instrumentación

La caracterización de los ligantes y los compuestos de coordinación obtenidos se llevó a cabo mediante diversas técnicas espectroscópicas y analíticas. Las técnicas empleadas fueron: espectroscopía en el infrarrojo, espectroscopía electrónica en la región UV-Vis-NIR (en estado sólido),

espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , HETCOR y COSY, análisis elemental, conductividad eléctrica y difracción de rayos-X.

Los espectros en el infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando pastillas de bromuro de potasio.

Los análisis elementales se realizaron en un equipo Fisons Instruments modelo EA1108 (CHNS-O), utilizando el estándar de cistina.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se llevaron a cabo en un equipo Bruker Elexsys E-500 a una frecuencia de 9.45 GHz (banda X) en estado sólido a temperatura ambiente (298 K).

Estos equipos se encuentran ubicados en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

Los espectros electrónicos en estado sólido (empleando la técnica de reflectancia difusa en el intervalo de 40000 a 4000 cm^{-1}); se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis-NIR de Varian.

La susceptibilidad magnética de los compuestos se determinó en una balanza Johnson Matthey modelo MSB modelo MK II 13094-3002 a temperatura ambiente, empleando el método de Gouy. Estos dos equipos se encuentran en el laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , HETCOR y COSY se llevaron a cabo en los espectrómetros Bruker 300 y Jeol Eclipse 270, utilizando como disolvente DMSO-d_6 .

Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo de marca Hewlett packard modelo HP-5989A por la técnica de impacto electrónico por método directo a 20 eV.

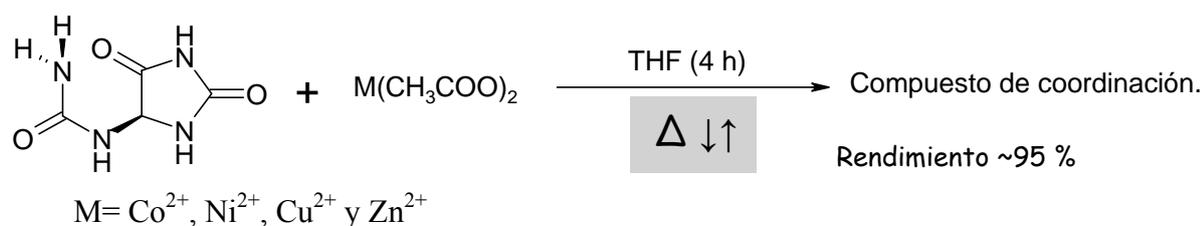
El análisis por difracción de rayos-X se llevó a cabo con un difractómetro Bruker P4, a temperatura ambiente, con la radiación Mo-K α ($\lambda=0.71073$ Å), con condiciones de medición estándar y aplicando una corrección por absorción. Las estructuras se resolvieron por métodos directos. Finalmente, los modelos estructurales, incluyendo parámetros de agitación térmica anisotrópica se refinaron por mínimos-cuadrados, con los átomos de hidrógeno puestos en posiciones calculadas. En los últimos ciclos de refinamiento, se aplicó un esquema de ponderación a los datos de difracción y se corrigió el efecto de la extinción secundaria mediante una fórmula semi-empírica. Los cálculos y refinamiento de la estructura se realizaron con el programa XSCANS, estos equipos se encuentran en el Departamento de Química del CINVESTAV-IPN.

4.3 Compuestos obtenidos

4.3.1 Síntesis de los compuestos con alantoína (al).

Cuando las reacciones se llevaron a cabo con los acetatos del respectivo átomo metálico (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) y alantoína, en una relación estequiométrica 1:1 (L:M) en 25 mL de etanol, durante 4 horas a reflujo, se obtuvieron los compuestos de coordinación correspondientes. El rendimiento es bajo, debido a que la alantoína es poco reactiva en EtOH por la capacidad de interacción que tiene para formar puentes de hidrógeno en este disolvente.

Debido a esto se cambió el disolvente a THF, como medio de reacción, ya que no favorece los puentes de hidrógeno, permitiendo a los pares electrónicos de los heteroátomos contenidos en la alantoína, coordinarse a átomos metálicos polarizables o capaces de aceptar los pares electrónicos del ligante, obteniendo compuestos de coordinación con un mayor rendimiento y prácticamente puros.



Esquema 4.1 Método general de síntesis

$[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (1)

A una suspensión de alantoína (325 mg, 2 mmol) en 20 mililitros de THF se le adiciona una suspensión de acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (249 mg; 1 mmol) en 20 mililitros de THF y se deja a reflujo durante 4 horas. Se obtiene un precipitado morado que se filtra y lava con THF a

vació. Rendimiento: 96.89% (0.75 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3)(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{H}_2\text{O})_3$: Teórico/Experimental; %C, 24.67/24.53, %N, 14.39/14.17, %H, 4.66/4.16; punto de descomposición: 280 °C.

Este mismo procedimiento se llevó a cabo para los compuestos (2) y (3).

$[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (2)

Se hicieron reaccionar 320 mg de alantoína (2 mmol) con 271 mg de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (1 mmol) en 20 mililitros de THF. Se obtiene un precipitado verde con un rendimiento de 92 % (0.67 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$: Teórico/Experimental; %C, 27.96/27.10, %N, 21.74/22.04, %H, 4.01/4.14; tiene un punto de descomposición de 246°C.

$[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ (3)

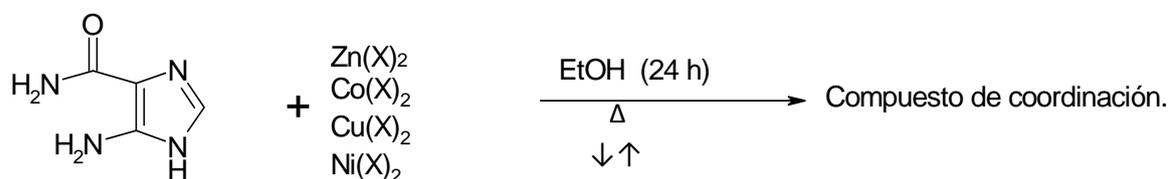
Se hicieron reaccionar 320 mg de alantoína (2 mmol) con 199 mg de acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (1 mmol) en 20 mililitros de THF. Se obtiene un precipitado azul intenso con un rendimiento de 88 % (0.78 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3)(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{H}_2\text{O})$: Teórico/Experimental; %C, 26.86/26.83, %N, 15.66/15.66, %H, 3.94/3.96; tiene un punto de descomposición de 240°C.

[Zn₂(al)₃(CH₃COO)](H₂O) (4)

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo en la línea de vacío en condiciones anhidras utilizando THF seco y flujo de Argón. A 320 mg (2 mmol) de alantoína seca suspendida en 20 mL de THF seco, se adiciona hidruro de sodio (48 mg; 2 mmol) manteniendo el flujo de argón; después de media hora para asegurar que la alantoína se desprotona, se adiciona 200 mg de acetato de zinc (Zn(CH₃COO)₂•2H₂O) (1 mmol). Se mantiene en agitación durante 4 horas, y se obtiene un precipitado blanco con un rendimiento de 72 % (0.62 g), el cual es estable en condiciones normales. El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima [Zn₂(C₄H₆N₄O₃)₃(CH₃COO)](H₂O): Teórico/Experimental; %C, 24.76/24.61, %N, 24.75/24.79, %H, 2.97/3.48; tiene un punto de descomposición de 260°C.

4.2 Síntesis de los compuestos con 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c).

Para la síntesis de los compuestos de coordinación con 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida se siguió el siguiente esquema de reacción:



X = Cl⁻, Br⁻ y NO₃⁻

Esquema 4.2 Método general de síntesis

[Co(4aiz5c)₂(Cl)₂](H₂O) (5)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) suspendidos en 15 mililitros de etanol con 238 mg de cloruro de cobalto (CoCl₂•6H₂O) (1 mmol) disueltos en 10 mililitros de etanol, se deja a reflujo por cuatro horas. Se obtiene un precipitado morado que se filtra y lava con etanol a vacío, se obtiene un rendimiento de 87 % (0.75 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima [Co(C₄H₆N₄O)₂(Cl)₂](H₂O): Teórico/Experimental; %C, 24.02/23.5, %N, 28.01/28.53, %H, 3.53/2.57; tiene un punto de descomposición de 270°C.

Este procedimiento se lleva a cabo con todos los compuestos sintetizados con este ligante y su respectivo átomo metálico.

[Co(4aiz5c)(Cl)₂](H₂O) (6)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 714 mg de cloruro de cobalto (CoCl₂•6H₂O) (3 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado azul con un rendimiento de 85 % (0.72 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima [Co(C₄H₆N₄O)(Cl)₂](H₂O): Teórico/Experimental; %C, 20.14/20.38, %N, 23.49/24.03, %H, 3.38/2.26; tiene un punto de descomposición de 290°C.

[Co(4aiz5c)₂(NO₃)(H₂O)](H₂O)(NO₃) (7)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 291 mg de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂•6H₂O) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado morado con un

rendimiento de 78 % (0.63 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$: Teórico/Experimental; %C, 20.39/20.86, %N, 29.73/28.34, %H, 3.42/3.42; tiene un punto de descomposición de 286°C.

$[\text{Co}(\mathbf{4aiz5c})_2(\mathbf{Br})_2](\mathbf{H}_2\mathbf{O})_2(\mathbf{CH}_3\mathbf{CH}_2\mathbf{OH})_{0.5}$ (8)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 219 mg de bromuro de cobalto ($\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado morado con un rendimiento de 72 % (0.60 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$: Teórico/Experimental; %C, 20.39/19.93, %N, 21.14/20.87, %H, 3.61/2.89; tiene un punto de descomposición de 278°C.

$[\text{Ni}(\mathbf{4aiz5c})_2(\mathbf{Cl})_2](\mathbf{H}_2\mathbf{O})(\mathbf{CH}_3\mathbf{CH}_2\mathbf{OH})$ (9)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 238 mg de cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado verde con un rendimiento de 75 % (0.60 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$: Teórico/Experimental; %C, 26.94/26.73, %N, 25.13/24.62, %H, 4.52/4.31; tiene un punto de descomposición de 288°C.

[Ni(4aiz5c)₂(NO₃)(H₂O)](H₂O)(NO₃) (10)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 291 mg de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂•6H₂O) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado verde con un rendimiento de 77 % (0.65 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima [Ni(C₄H₆N₄O)₂(NO₃)₂](H₂O)₂: Teórico/Experimental; %C, 20.40/20.58, %N, 29.74/28.17, %H, 3.42/3.42; tiene un punto de descomposición de 290°C.

[Ni(4aiz5c)₂(Br)₂](H₂O) (CH₃CH₂OH) (11)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 219 mg de bromuro de níquel (NiBr₂•3H₂O) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado verde con un rendimiento de 65 % (0.58 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima [Ni(C₄H₆N₄O)₂(Br)₂](H₂O)(CH₃CH₂OH): Teórico/Experimental; %C, 23.68/23.95, %N, 20.09/20.01, %H, 4.16/3.72; tiene un punto de descomposición de 288°C.

[Cu(4aiz5c)(Cl)₂](H₂O)_{1.5} (12)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 171 mg de cloruro de cobre (CuCl₂•2H₂O) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado café oscuro con un rendimiento de 58 % (0.42 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima [Cu(C₄H₆N₄O)(Cl)₂](H₂O)_{1.5}: Teórico/Experimental; %C,

23.23/23.01, %N, 27.09/27.1, %H, 3.65/2.92; tiene un punto de descomposición de 278°C.

[Cu(4aiz5c)(NO₃)(H₂O)](NO₃) (13)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 291 mg de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂•3H₂O) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado café oscuro con un rendimiento de 75 % (0.69 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima [Cu(C₄H₆N₄O)(NO₃)₂](H₂O): Teórico/Experimental; %C, 14.48/15.02, %N, 25.34/25.5, %H, 2.43/3.42; tiene un punto de descomposición de 288°C.

[Cu(4aiz5c)(Br)₂](H₂O)₃(CH₃CH₂OH)_{0.5} (14)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 219 mg de bromuro de cobre (CuBr₂) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado café oscuro con un rendimiento de 52 % (0.32 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima [Cu(C₄H₆N₄O)(Br)₂](H₂O)₃(CH₃CH₂OH)_{0.5}: Teórico/Experimental; %C, 14.1/14.2, %N, 13.13/12.99, %H, 3.54/1.24; tiene un punto de descomposición de 282°C.

[Zn(4aiz5c) (Cl)₂](H₂O)_{0.75}(CH₃CH₂OH)_{0.25} (15)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 136 mg de cloruro de zinc (ZnCl₂•6H₂O) (1 mmol)

en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado café oscuro con un rendimiento de 54 % (0.33 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Zn}(\text{4aiz5c})(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.25}$: Teórico/Experimental; %C, 14.1/14.2, %N, 13.13/12.99, %H, 3.54/1.24.

$[\text{Zn}(\text{4aiz5c})_2](\text{NO}_3)_2$ (16)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 297.5 mg de nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (1 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado violeta con un rendimiento de 65 % (0.35 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$: Teórico/Experimental; %C, 21.76/21.35, %N, 31.72/31.68, %H, 2.74/2.1.

$[\text{Zn}(\text{4aiz5c})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ (17)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 892.4 mg de nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (3 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado violeta con un rendimiento de 68 % (0.34 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$: Teórico/Experimental; %C, 14.4/15.38, %N, 25.2/25.61, %H, 2.4/1.5.

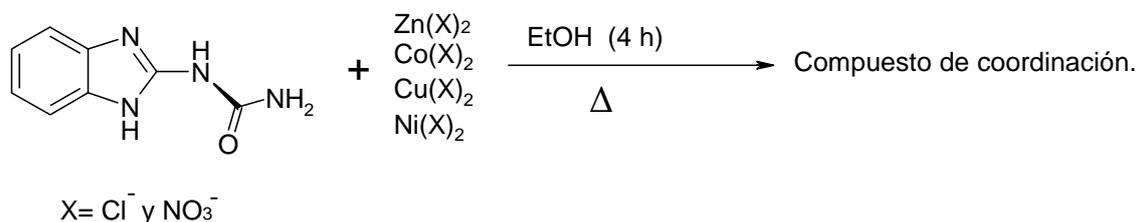
$[\text{Zn}(\text{4aiz5c})(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.25}$ (18)

Se hicieron reaccionar 126 mg de 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (4aiz5c) (1 mmol) con 225 mg de bromuro de zinc ($\text{ZnBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (1 mmol)

en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado negro con un rendimiento de 45 % y 0.23 g. El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Zn}(\text{4aiz5c})(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.25}$: Teórico/Experimental; %C, 14.14/14.12, %N, 14.67/14.68, %H, 2.64/1.98.

4.3.3. Síntesis de los compuestos con 2-uroilbencimidazol (2ubz).

Los compuestos obtenidos con 2 uroilbencimidazol fueron con las sales metálicas de cloruro en una relación 2:1 (L:M) y nitratos en una relación 1:1 (L:M).



Esquema 4.3 Método general de síntesis

$[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19)

Para la síntesis de estos compuestos se disuelven 88 mg de 2-uroilbencimidazol (2ubz) (0.5 mmol) en 15 mL de etanol y se adicionan a una solución etanólica (10 mililitros) de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (146 mg; 0.5 mmol), se deja a reflujo durante 4 horas. Después de dos meses se obtiene un precipitado rojo con algunos cristales que se aislaron mediante filtración al vacío, éstos cristales fueron adecuados para llevar a cabo el estudio por difracción de rayos-X. El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima

$[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$: Teórico/Experimental; %C, 31.64/32.22, %N, 23.06/21.95, %H, 3.98/3.7

La anterior metodología se empleo para todos los compuestos sintetizados con este ligante.

$[\text{Cu}(\text{2ubz})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (20)

Se hicieron reaccionar 176 mg de 2-uroilbencimidazol (2ubz) (1 mmol) con 88 mg de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0.5 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado verde con rendimiento del 65% (0.3 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_2$: Teórico/Experimental; %C, 36.76/35.95, %N, 21.43/21.2, %H, 3.86/3.5.

$[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ (21)

Se hicieron reaccionar 88 mg de 2-uroilbencimidazol (2ubz) (0.5 mmol) con 121 mg de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (0.5 mmol) en 25 mililitros de etanol. Se obtiene un precipitado verde pasto con un rendimiento de 70 % (0.32 g). El análisis elemental corresponde a la fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$: Teórico/Experimental; %C, 38.00/37.52, %N, 22.16/21.95, %H, 4.47/3.7.

4.4 Pruebas biológicas

5.4.1. Pruebas de susceptibilidad antibacteriana por el método Bauer-Kirby modificado.

Estas pruebas se realizaron en el Departamento de Microbiología, Edificio A, Facultad de Química, UNAM, con la colaboración de la Q.F.B. Pilar Granada Macías.

4.4.1. Material

- Medio de cultivo Hinton-Mueller (marca Bioxon).
- Solución isotónica de NaCl 0.85% (preparación de inóculo).
- Filtros Millipore estériles de 0.22 μm marca Millex[®]-GS
- Jeringas estériles de plástico marca BD Plastipak
- Toallas absorbentes
- Puntas para pipeta
- Discos de papel whatman No. 1

4.4.2. Cepas

- *Escherichia coli* ATCC 6538
- *Salmonella typhi* ATCC 9993
- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923
- *Pseudomona aeruginosa* ATCC 27853
- *Micrococcus luteus* ATCC 9341
- *Proteus Vulgaris* (proporcionado por el cepario de la Facultad de Química)

4.4.3. Metodología

1. Preparación de disoluciones a cinco diferentes concentraciones (5000 $\mu\text{g/ml}$, 500 $\mu\text{g/ml}$, 50 $\mu\text{g/ml}$, 5 $\mu\text{g/ml}$ y 0.5 $\mu\text{g/ml}$) en H_2O de todos los compuestos. Estas disoluciones se esterilizaron por filtración utilizando los filtros Millipore estériles de 0.22 μm marca Millex[®]-GS.
2. En placas de agar Hinton-Mueller, previamente preparadas y mantenidas a temperatura ambiente durante 30 minutos, se depositaron con una micropipeta 0.1 ml de inóculo ajustado. El inóculo se distribuyó de manera homogénea sobre la superficie del agar, estriando con ayuda de un asa y girando las cajas 60° en cada ocasión.



3. Colocación de los discos. En área estéril, se procedió a colocar con las pinzas de disección, previamente esterilizadas, 5 discos de papel estéril en cada placa, alrededor del perímetro de la caja. Dentro de la campana de flujo laminar y utilizando una micropipeta, se impregnó cada disco de papel con 5 μL de cada una de las disoluciones, en

diferentes concentraciones (0.5, 5, 50, 500, 5000 $\mu\text{g/mL}$), de los compuestos de coordinación.



4. Las placas se incubaron por 24 horas a una temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, posteriormente, se realizaron las mediciones de los halos de inhibición, en caso de que los hubiera.

5.1 Caracterización de los ligantes

5.1.1 Caracterización de la alantoína (al)

La alantoína es un polvo blanco con un punto de fusión de 232 °C y un peso molecular de 158.12 g/mol.

El análisis elemental de la alantoína tiene un porcentaje de error mínimo al comparar el valor teórico con respecto al experimental que corrobora que la alantoína esta pura (Tabla 5.1).

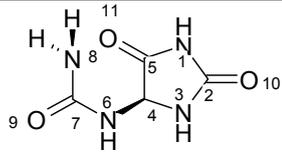
Tabla 5.1 Análisis elemental de la alantoína

Compuesto	Teórico/experimental		
	%C	%N	%H
	30.39/30.34	35.43/34.92	3.83/3.66

El espectro en el infrarrojo (IR) (Figura 5.1) es complejo, debido a que posee diferentes grupos amino y carbonilo, ya que aparecen una gran variedad de señales, asignando las correspondientes a los grupos funcionales que aportan información de la coordinación del ligante a los iones metálicos. Se observan las vibraciones ν_{as} y la ν_s que corresponde al grupo funcional amina.

La molécula tiene 3 grupos carbonilo, los cuales tienen una frecuencia de vibración muy cercana una con respecto a la otra, sin embargo es posible diferenciarlas y asignarlas ya que sus vibraciones se ven modificadas, porque dos de los grupos carbonilos se encuentran dentro del anillo, mientras que el otro está fuera^{88,89} (Tabla 5.2).

Tabla 5.2 Espectro de infrarrojo de la alantoína (cm⁻¹)

	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}(7)=\text{O})_{st}$	$\nu(\text{N}-\text{C}=\text{O})$
	3438	1715, 1781	1431-1184
	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}(2,5)=\text{O})_{st}$	$\nu(\text{N}-\text{C})$
	3345	1661, 1602 y 1530	1184, 1060 y 1015

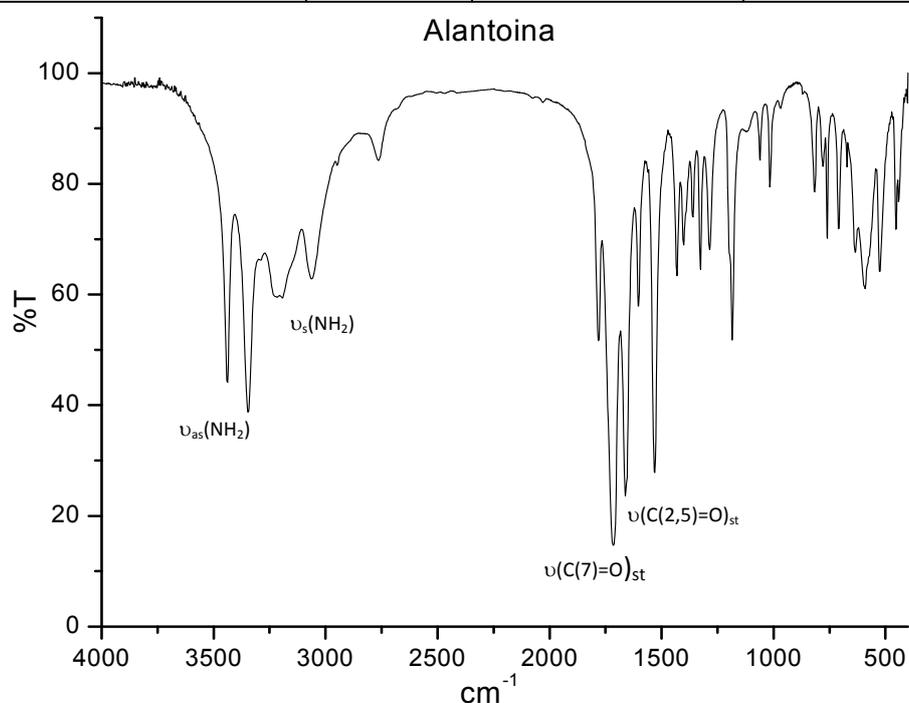


Figura 5.1 Espectro de IR de la alantoína

En el espectrómetro de masas se observa el ion molecular de la alantoína en una relación m/z de 159. El pico base se observa en m/z 44, perteneciente a un fragmento molecular de carbonilo unido a una amina, esto indica que la molécula se fragmenta de tal forma que el fragmento mayoritario es una parte de la urea (Figura 5.2).

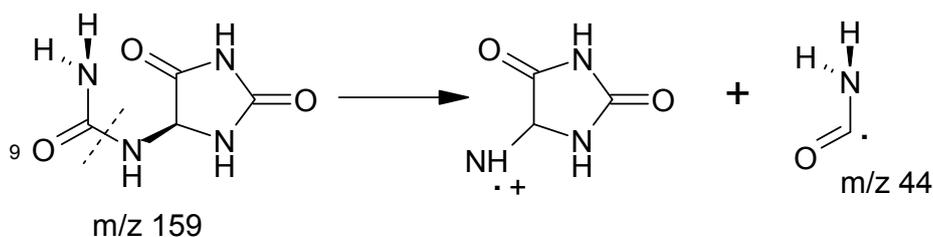


Figura 5.2 Fragmentación de la alantoína por espectrometría de masas.

Al caracterizar la alantoína por espectroscopia electrónica en estado sólido con la técnica de reflectancia difusa se observa que la molécula no tiene transiciones electrónicas⁹⁰⁻⁹², lo que concuerda con la estructura; debido a que la molécula no posee dobles enlaces conjugados o transiciones electrónicas $\Pi \rightarrow \Pi^*$.

Para efectos de comparación, se caracterizó la alantoína por espectroscopia UV-Vis en disolución (Figura 5.3) utilizando una concentración 1×10^{-2} M en agua destilada, se observa en el espectro que el ligante no tiene transición electrónicas, lo que indica que no hay modificación de la estructura por efecto o interacción con el disolvente; esto también concuerda con el espectro en estado sólido. El disolvente utilizado fue agua destilada.

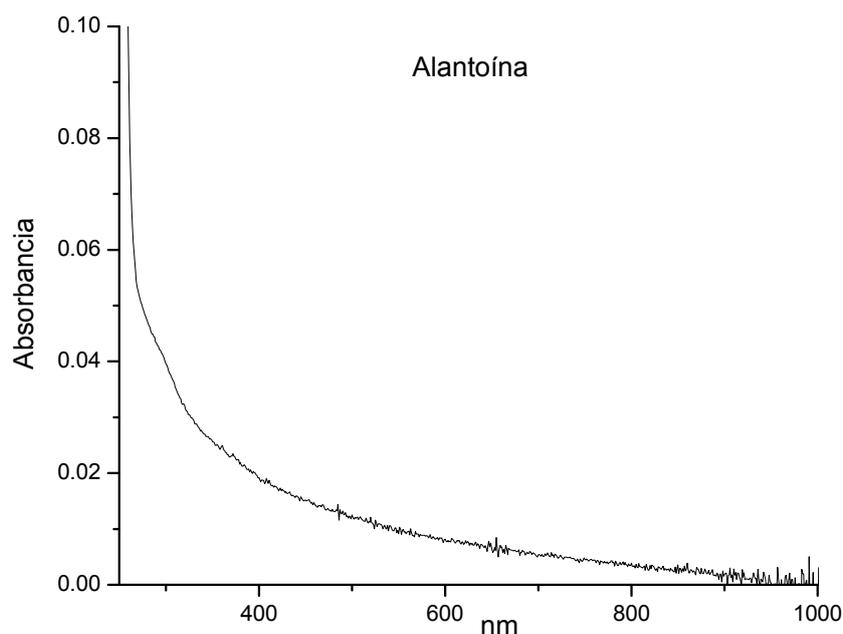


Figura 5.3 Espectro de UV-Vis en disolución de la alantoína

El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C (Tabla 5.3), presenta señales pertenecientes a 4 diferentes tipos de carbonos, donde tres de ellos son carbonilos y uno es carbono alifático (C4). Se observan las señales de los 4 carbonos a diferentes desplazamientos químicos (Figura 5.4), siendo similar el desplazamiento químico del C2 y el C7, estos carbonos están vecinos a 2 átomos de nitrógeno, por lo que electrónicamente son muy similares, sin embargo la diferencia se debe a que estos carbonilos son magnéticamente distintos entre ellos.

Tabla 5.3 Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^1H de la alantoína en DMSO- d_6

	^{13}C	ppm	^1H	ppm
	2	156.9	1	10.6
4	62.5	3	8.1	
5	173.7	4	5.5	
7	157.5	6	6.9	
		8	5.8	

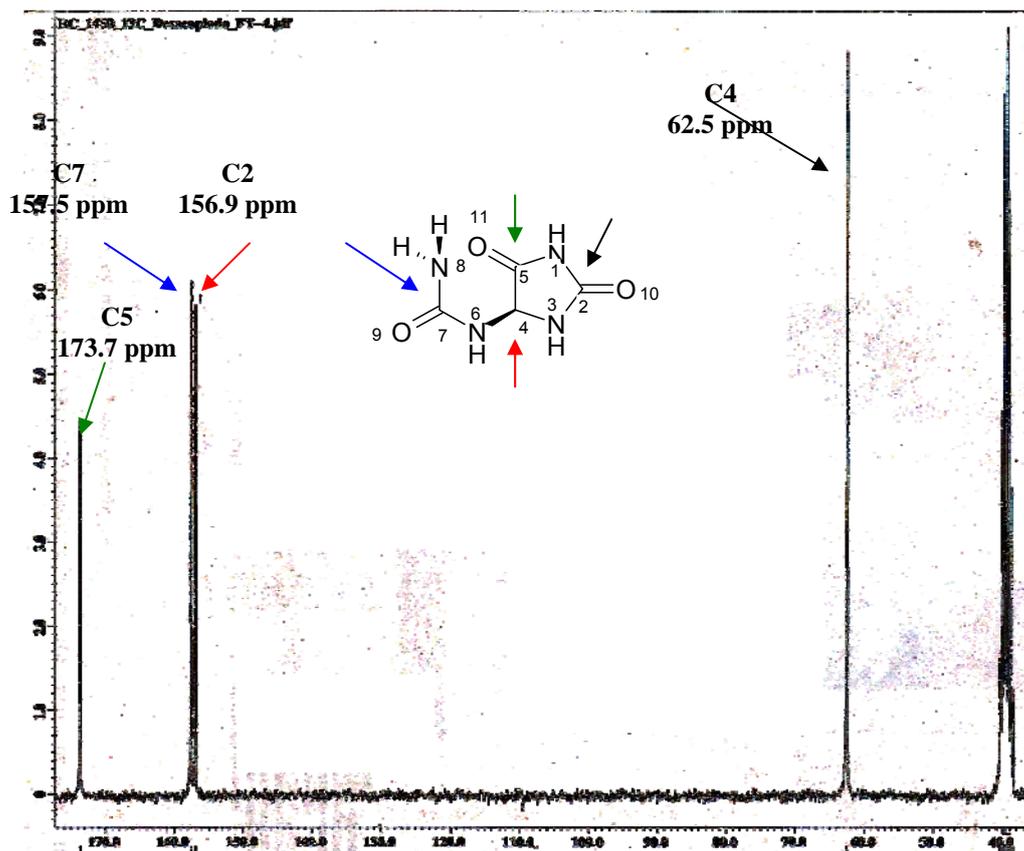


Figura 5.4 Espectro de RMN (^{13}C) de la alantoína

En el espectro de RMN de ^1H se observan 5 señales pertenecientes a los 5 diferentes protones (^1H) que tiene la molécula (Tabla 2). El H4 presenta un doble de dobles con dos constantes de acoplamiento de $^3J_{\text{HH}} = 8.15 \text{ Hz}$ y $^3J_{\text{HH}} \approx 1 \text{ Hz}$. La constante con valor de 8.15 se debe al acoplamiento de H4 con H6, mientras que H3 tiene un acoplamiento muy pequeño con H4.

La señal de H6 es un doblete con una $^3J_{\text{HH}} = 8.15 \text{ Hz}$, esta constante de acoplamiento es igual a la de H4, por el acoplamiento que existe entre estos dos protones. La señal de H3 está débilmente acoplado a H4, debido a esto, en el espectro solo se observa un singulete. La señal de H1 se desplaza a mayor frecuencia, lo que indica que se trata de un H ácido (Figura 5.5).

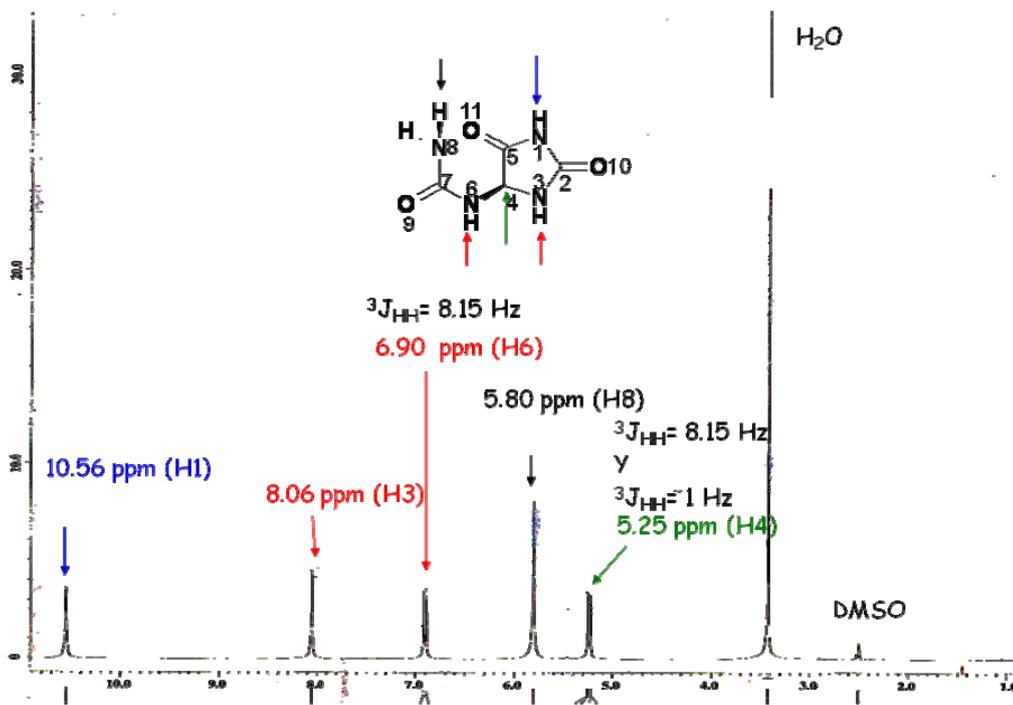


Figura 5.5 Espectro de RMN (^1H) de la alantoína

La alantoína se hace reaccionar con hidruro de sodio in situ para corroborar que el H1 es el protón más ácido. Al tratarlo con el hidruro desaparece la señal de 10.56 ppm perteneciente al H1. Al perder un protón la molécula, los acoplamiento entre los protones 3,4 y 6 cambian, debido al cambio electrónico que se dió en la molécula. Por lo tanto el H4 presenta un doblete con una $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$ y el H6 tiene la misma constante de acoplamiento que H4, lo que indica que pierden ambos protones el acoplamiento con H3, el cual se ve desplazado a menor ppm (7.1 ppm) por el efecto electrónico que se da por la perdida de H1 (Figura 5.6).

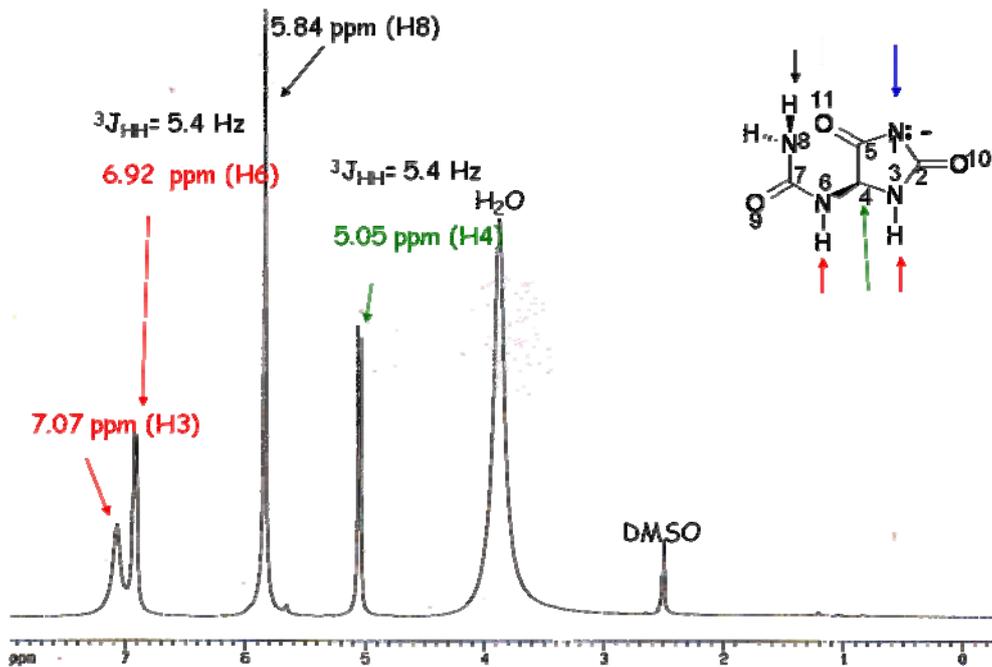


Figura 5.6 Espectro de RMN (^1H) de la alantoína desprotonada

La pérdida de H1 también está evidenciada en la RMN ^{13}C de la alantoína desprotonada, ya que el carbonilo del C2 se ve desplazado, diferenciando cada uno de los carbonilos (Figura 5.7).

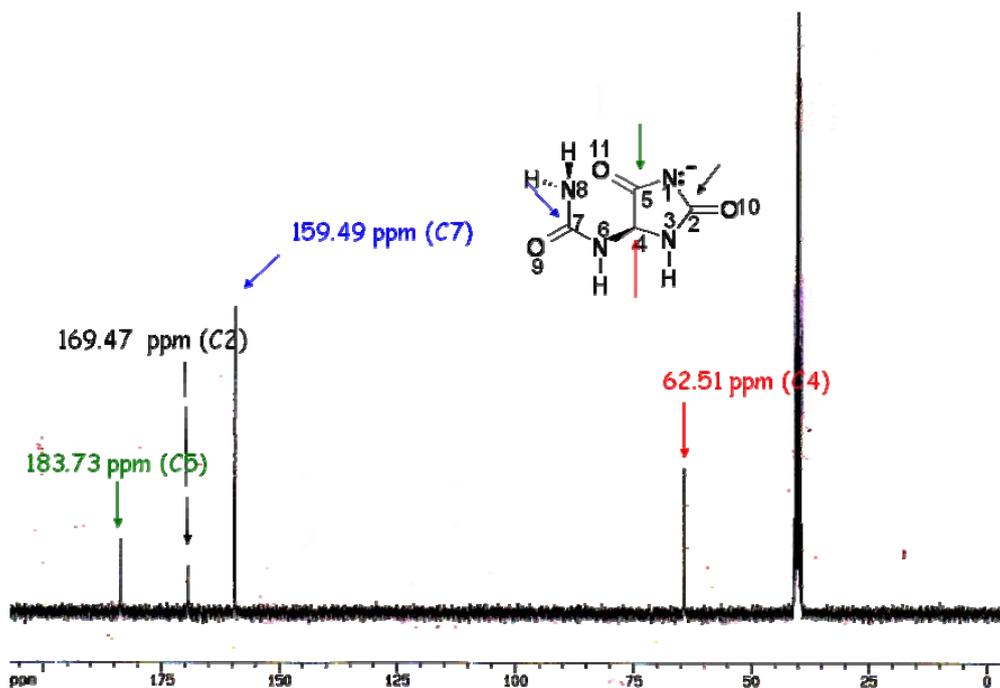


Figura 5.7 Espectro de RMN (^{13}C) de la alantoína desprotonada

5.1.1.1 Difracción de rayos-X de la alantoína

La alantoína se cristalizó de agua destilada por lo tanto se pudo analizar por medio de difracción de rayos-X.

Se observa que el sustituyente urea está en posición *syn*, con el grupo carbonilo en dirección al anillo imidazolil de la molécula (Figura 5.8).

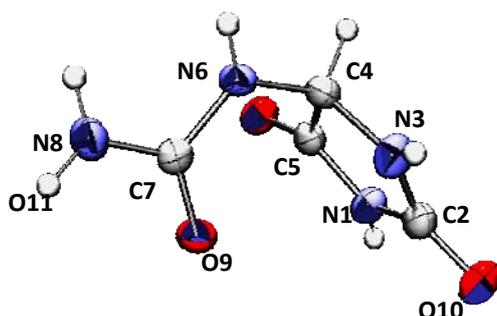


Figura 5.8 Diagrama ORTEP de la alantoína

La alantoína tiene 8 puentes de hidrógeno, que se muestran en la figura 5.9 y en la tabla 5.4.

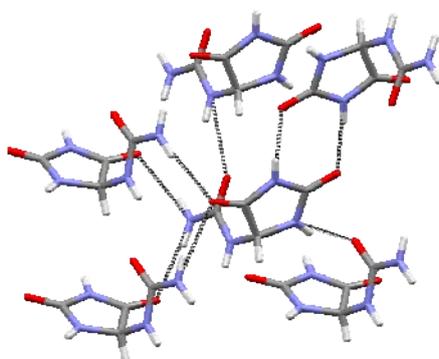


Figura 5.9 Interacciones por puentes de hidrógeno

Tabla 5.4 Distancias de los puentes de hidrógeno (Å) y ángulos de la alantoína

	<i>Distancia (Å)</i>	<i>Angulo (°)</i>		<i>Distancia (Å)</i>	<i>Angulo (°)</i>
N1--H1--O10	2.835(2)	168.0(2)	N8--H9--O11	3.025(2)	165.0(2)
N3--H3--O9	2.934(2)	161.7(2)	N1--H1--O10	2.835(2)	168.0(2)
N6--H6--O9	2.921(2)	140.9(2)	N8--H8--O11	3.011(2)	154(2)
N8--H8--O11	3.011(2)	154(2)	N8--H9--O11	3.025(2)	165.0(2)

De la difracción de rayos-X se obtienen las distancias entre los átomos como se indica en la tabla 5.4.

En estado sólido, las distancias del enlace N(8) – C(7) y N(3) – C(2) son equivalentes con una distancia de 1.334 Å, lo cual indica que tienen carácter de doble enlace mientras que los enlaces N(6) – C(7) que tiene una distancia de 1.356 Å y N(1) – C(2) con una distancia de 1.392 Å, tienen un carácter de enlace sencillo. Las distancias similares de los nitrógenos N(8) – C(7) y N(6) – C(7) muestran una deslocalización electrónica, que se ve reflejada en la distancia del grupo carbonilo O(9) – C(7) con 1.244 Å (Tabla 5.5).

Tabla 5.5 Distancias atómicas de la alantoína

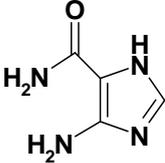
	<i>Distancia</i> (Å)		<i>Distancia</i> (Å)		<i>Distancia</i> (Å)
O9 – C7	1.244(2)	O10 – C2	1.224(2)	O11 – C5	1.220(2)
N8 – C7	1.334(2)	N1 – C2	1.392(2)	N1 – C5	1.354(2)
N6 – C7	1.356(2)	N3 – C2	1.334(2)	C4 – C5	1.528(2)
N6 – C4	1.428(2)	N3 – C4	1.457(2)		

5.1.2 Caracterización del 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida

La 4(5)-aminoimidazol-5(4) carboxamida es un polvo café claro opaco con un punto de fusión de 164-170 °C y un peso molecular de 126.12 g/mol.

El análisis elemental del 4(5)-aminoimidazol-5(4) carboxamida (C₄H₆N₄O; 4aiz5c) se muestra en la tabla 5.6.

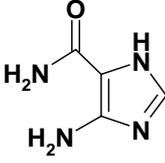
Tabla 5.6 Análisis elemental del 4aiz5c

Compuesto	Teórico/experimental		
	%C	%N	%H
	38.09/37.87	44.42/44.3	4.8/4.87

Se observa que el error experimental es mínimo, por lo que el compuesto se encuentra puro.

Los valores que se obtienen del espectro en el infrarrojo (IR) del ligante se muestran en la tabla 5.7.

Tabla 5.7 Espectro de infrarrojo del 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida (cm^{-1})

	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C=O})_{\text{st}}$	$\nu(\text{C=O})$
	3386	1665	1431-1184
	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C=C})_{\text{st}}$	$\nu(\text{N=C})$
	3328	1630	1566
	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{st}}$	$\nu(\text{C-N-H})_{\text{st}}$	$\nu(\text{C-N})_{\text{aromático}}$
	1601	1516	1408-1391
			$\nu(\text{N-H})_{\text{aromático}}$
			1227-1042

En el espectro electrónico (Figura 5.10) se observan transiciones en el ligante que se deben a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

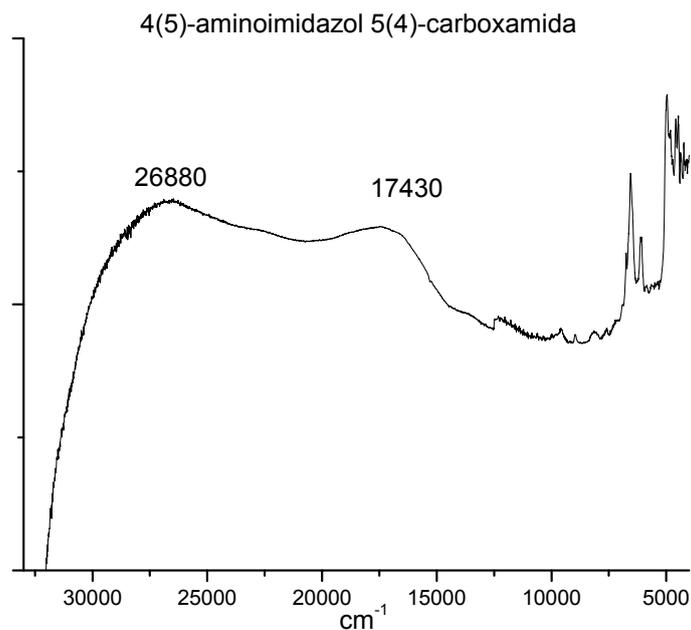


Figura 5.10 Espectro electrónico del 4aiz5c por la técnica de reflectancia difusa

El estudio en disolución del ligante nos muestra una transición en 527 nm (18000 cm^{-1}), conservando la transición electrónica en el ligante, lo que concuerda con el espectro electrónico en estado sólido antes mostrado (Figura 5.11).

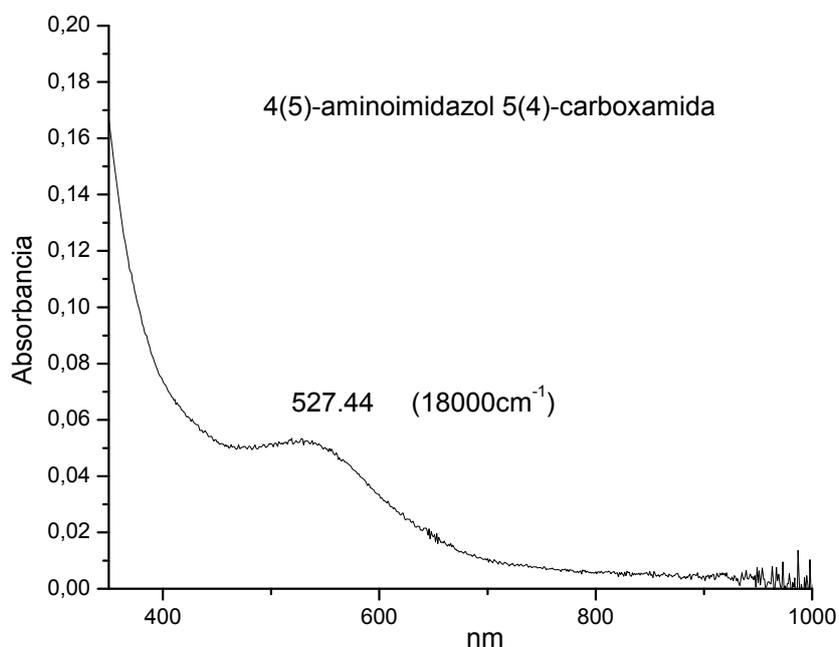


Figura 5.11 Espectro de UV-Vis del 4aiz5c

El ligante se caracterizó por la técnica de RPE, el cual se muestra en la figura 5.12.

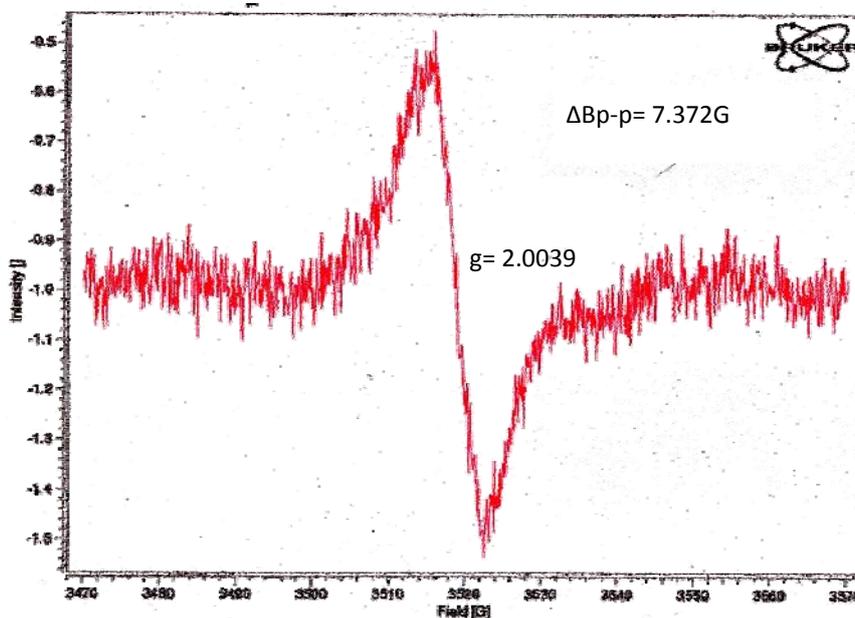


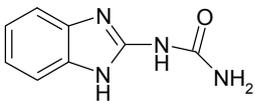
Figura 5.12 Espectro de RPE para el 4(5)-aminoimidazol-5(4)-carboxamida

La señal que aparece indica la presencia de un radical libre que tiene una $g = 2.0039$ y corresponde a un valor de un electrón desapareado, otra característica que tiene es que presenta un ancho de banda de 7.372 G.

5.1.3 Caracterización del 2-uroilbencimidazol (2ubz)

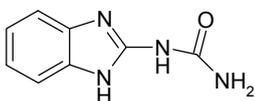
El 2-uroilbencimidazol se caracterizó por análisis elemental, IR y espectroscopía electrónica. Siendo su análisis elemental el que se presenta en la tabla 5.8.

Tabla 5.8 Análisis elemental para el 2-uroilbencimidazol

Compuesto	Teórico/experimental		
	%C	%N	%H
 <chem>C8H8N4O</chem>	54.54/53.9	31.8/31.8	4.57/4.7

El espectro de IR presenta bandas características del bencimidazol que se muestran en la tabla 5.9, en la región de 3490-3362 cm^{-1} se observa una señal desdoblada perteneciente a la ν_s y a la ν_{as} del NH_2 . La presencia del carbonilo en la molécula en 1705 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ se observa en 1634 cm^{-1} y en la región de 1225-1075 cm^{-1} , se observan las vibraciones $\nu\text{N-H}$ aromáticos.

Tabla 5.9 Principales bandas en IR para el 2-uroilbencimidazol

 <chem>C8H8N4O</chem>	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})_{st}$	$\nu(\text{C-N})_{st}$
	3490	1705	1273
	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{st}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
3362	1646	1634	
$\nu(\text{NH}_2)_{st}$	$\nu(\text{C-N-H})_{st}$	$\nu(\text{N-H})_{aromático}$	
-----	1491	1225-1075	

En el espectro electrónico en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa (Figura 5.13) se observa una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ en la región de 27505 cm^{-1} .

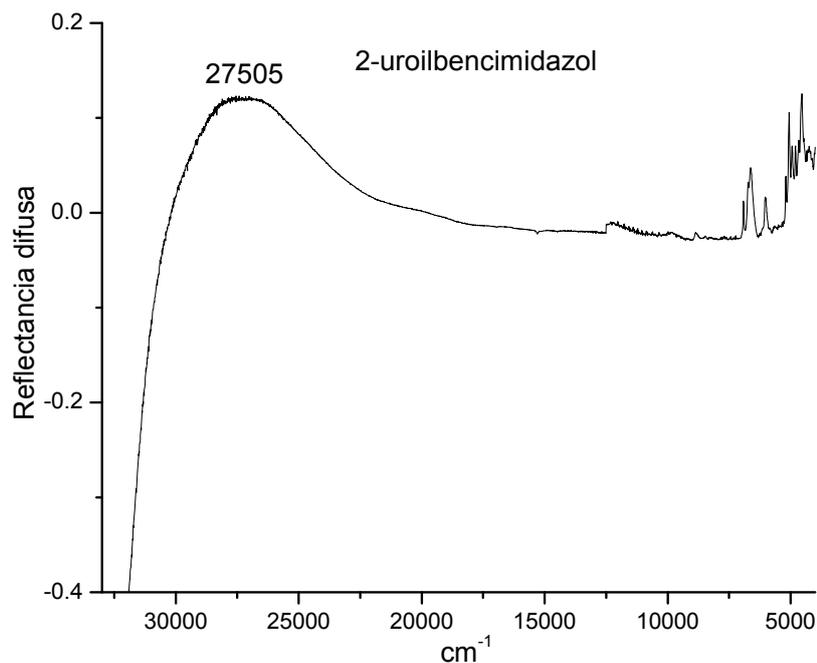


Figura 5.13 Espectro electrónico del 2-uroilbencimidazol.

En el espectro de UV-Vis en disolución acuosa obtenido a una concentración 1×10^{-2} M, se observa una señal intensa en la región de 30580 cm^{-1} que esta cercana a la transición mostrada en estado sólido, desplazada a mayor energía por el efecto del disolvente (Figura 5.14).

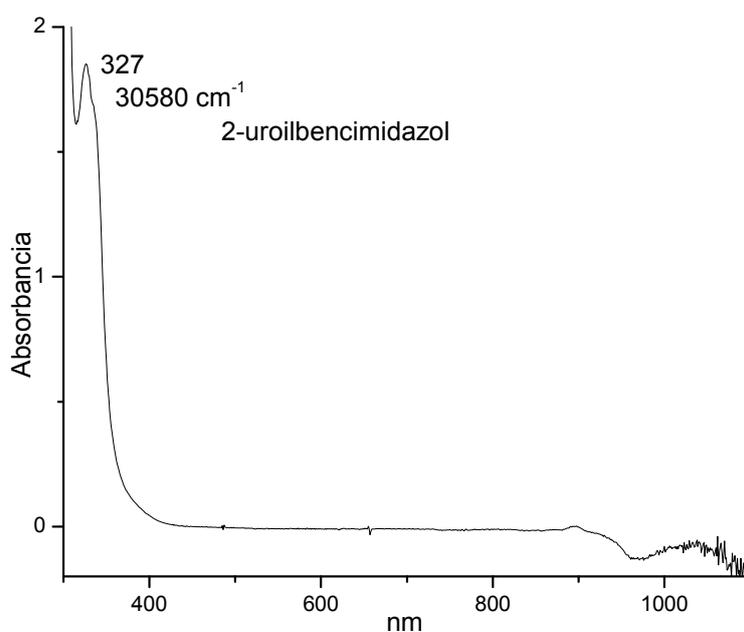
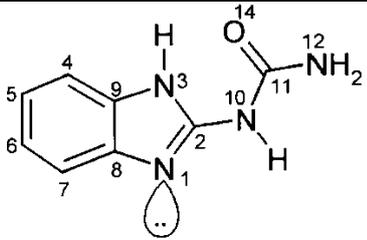


Figura 5.14 Espectro en disolución del 2-uroilbencimidazol.

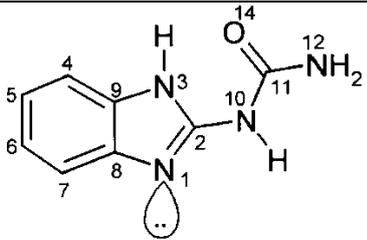
Del estudio por RMN (^{13}C) en DMSO- d_6 de este ligante, se asignaron las señales correspondientes a los diferentes carbonos de la molécula (Tabla 5.10).

Tabla 5.10 RMN ^{13}C del 2-uroilbencimidazol

	^{13}C	ppm	^{13}C	ppm
	2	155.7	7	113.4
	4	113.4	8	136.5
	5	120.4	9	136.5
	6	120.4	11	148.3

Mediante RMN de ^{15}N se asignaron los desplazamientos de los nitrógenos presentes en la molécula (Tabla 5.11).

Tabla 5.11 RMN de ^{15}N del 2uroilbencimidazol

	^{15}N	ppm	^{15}N	ppm
	12	-298	10	-274.5

En RMN ^{13}C se observa que el C5-C6 son equivalentes, por lo que tienen la misma señal en el mismo desplazamiento químico, de igual manera los C4-C7, y C8-C9 son equivalentes entre si. En ^{15}N se observa la diferencia entre los 2 nitrógenos, debido a que N12 tiene como sustituyente el carbonilo, mientras que N10, aparte del carbonilo tiene el bencimidazol como sustituyente.

Resultados y Discusión

6

En este capítulo se discuten los resultados de la caracterización realizada a los compuestos de coordinación obtenidos con los ligantes. El capítulo se divide en base a los ligantes; primero se discuten los compuestos de coordinación con alantoína (sección 6.1), después los compuestos de coordinación con el ligante 4aiz5c (sección 6.2) y finalmente los compuestos con el 2-uroilbencimidazol (sección 6.3). En la sección 6.4 se presentan los resultados de las pruebas de susceptibilidad antimicrobiana de todos los compuestos.

Cabe aclarar que todas las formulas mínimas se proponen en base al análisis elemental que se presenta en el capítulo 4.

6.1 Compuestos de coordinación con alantoína.

6.1.1 Caracterización por espectroscopía en el infrarrojo (IR) de los compuestos de coordinación con alantoína.

En esta sección se describe la caracterización por medio de IR de los compuestos obtenidos a partir de la alantoína. En los espectros no se observan desplazamientos significativos en las frecuencias de vibración con respecto al IR del ligante en estado libre, solo se muestra un espectro de IR del compuesto $[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (1) de coordinación (Figura 6.1).

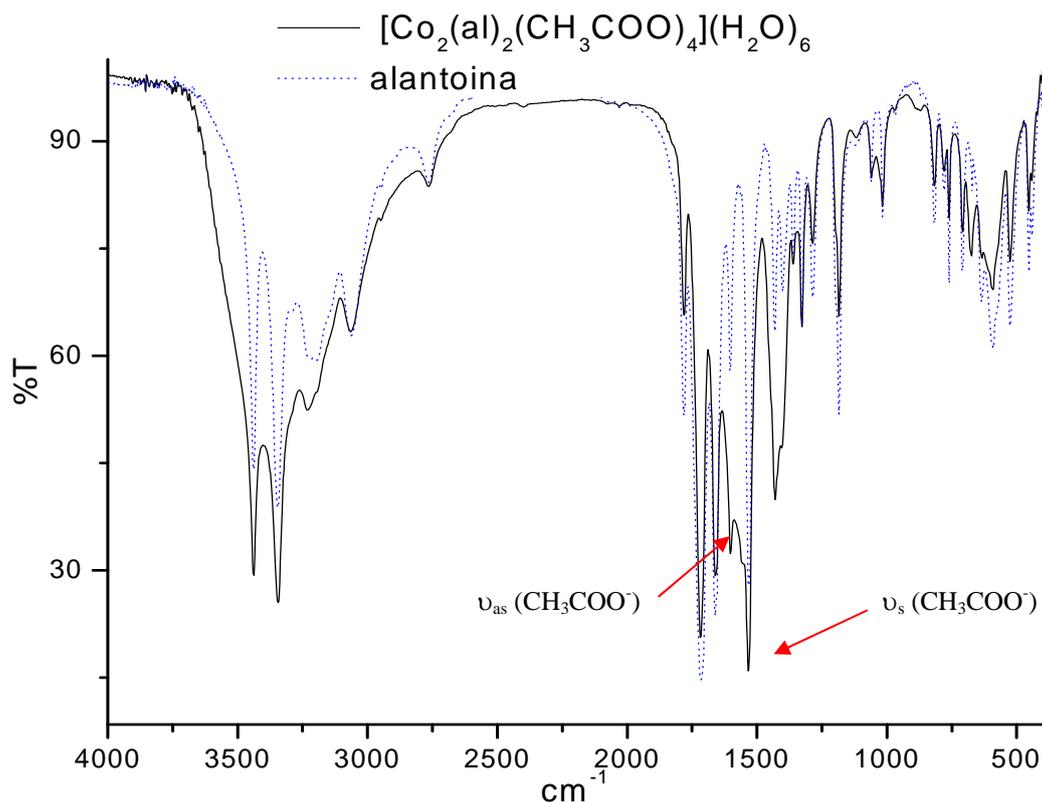


Figura 6.1 Espectro en el IR para el compuesto
 $[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (1)

La molécula del ligante posee tres carbonilos, de los cuales C5-O11 y C2-O10 (Figura 6.2) tienen las mismas frecuencias de vibración que aparecen en 1662 y 1603 cm^{-1} (Tabla 6.1), mientras que la señal para C7-O9 aparece en 1719 y 1781 cm^{-1} .

Cabe señalar que la diferencia consiste en que 2 carbonilos se encuentran en el anillo imidazolidinil y el tercero en el grupo uroilo. Estos carbonilos pertenecen a grupos diferentes por eso varían sus frecuencias de vibración.

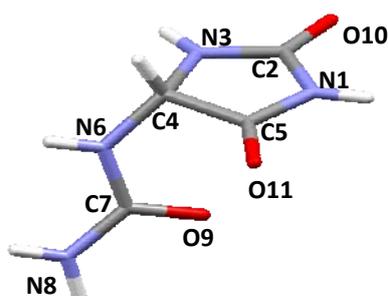


Figura 6.2 Numeración de la alantoina

Tabla 6.1 Principales frecuencias de vibración para la alantoína y los compuestos de coordinación (cm⁻¹)

	alantoína [Co ₂ (al) ₂ (CH ₃ COO) ₄]	[Ni(al) ₂ (CH ₃ COO) ₂]	[Cu ₂ (al) ₂ (CH ₃ COO) ₄]	
	(cm ⁻¹)	(H ₂ O) ₆ (cm ⁻¹)	(H ₂ O) _{1.25}	(H ₂ O) ₂
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3438	3438	3437	3438
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3345	3347	3346	3348
$\nu(\text{C}^{(7)}=\text{O}^{(9)})_{st}$	1715	1719	1720	1717
	1781	1781	1781	1781
$\nu(\text{C}^{(5,2)}=\text{O}^{(10,11)})_{st}$	1661	1662	1662	1662
	1602	1603	1603	1603
	1530	1533	1533	1533
$\nu(\text{N}-\text{C}=\text{O})$	1431-1184	1432-1184	1430-1186	1432-1184
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1184, 1060 y 1015	-----	-----	-----
$\delta(\text{NH}_2, \text{NH})$	816-441	816-440	816-440	816-440

	$\nu_{as}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
Co(CH ₃ COO) ₂	1590	1450	140
[Co ₂ (al) ₂ (CH ₃ COO) ₄](H ₂ O) ₆	1601	1430	171
Ni(CH ₃ COO) ₂	1535	1420	115
[Ni ₂ (al) ₄ (CH ₃ COO) ₄](H ₂ O) _{2.5}	1602	1402	200
Cu(CH ₃ COO) ₂	1602	1445	157
[Cu ₂ (al) ₂ (CH ₃ COO) ₄](H ₂ O) ₂	1603	1440	163

Las frecuencias de vibración de los compuestos de coordinación no tienen desplazamientos significativos con respecto al ligante en estado libre, sin embargo en los espectros se observan dos bandas características del grupo acetato coordinado (Tabla 6.1 y 6.2), los cuales impiden observar las bandas pertenecientes a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino y algunas de las bandas asignadas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los compuestos de coordinación.

Tabla 6.2 Valores de las bandas de los grupos acetatos en los compuestos de coordinación y las diferentes sales metálicas (cm⁻¹)

	$\nu_{as}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1590	1450	140
$[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$	1601	1430	171
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1535	1420	115
$[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$	1602	1402	200
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1602	1445	157
$[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$	1603	1440	163

En la tabla 6.2 se presenta el $\Delta\nu$ de cada compuesto. El $\Delta\nu$ es la diferencia entre los valores $\nu_s(\text{COO}^-)$ y $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ del grupo acetato, el cual nos indican la forma de coordinación de este grupo hacia el ion metálico^{93,94} (Tabla 6.3).

Tabla 6.3 Formas de coordinación del grupo acetato determinado por los valores del $\Delta\nu$ ^{93,94}

<i>Compuesto</i>	$\nu_{as}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$\nu\Delta$	<i>Estructura</i>
CH_3COO^- (ac)	1578	1414	164	<i>iónica</i>
$\text{Rh}(\text{ac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1604	1376	228	<i>monodentada</i>
$\text{Ru}(\text{ac})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	1613	1315	298	<i>monodentada</i>
$\text{RuCl}(\text{ac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1507	1465	42	<i>bidentada</i>
$\text{RuH}(\text{ac})(\text{PPh}_3)_2$	1526	1449	77	<i>bidentada</i>
$[\text{Pd}(\text{ac})(\text{PPh}_3)]_2$	1629	1314	315	<i>monodentada</i>
	1580	1411	169	<i>Puente</i>
$\text{Rh}(\text{ac})_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_2)$	1580	1440	140	<i>Puente</i>

El $\Delta\nu$ del compuesto $[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (1) es de 171 cm^{-1} y corresponde a un grupo acetato coordinado como puente, al igual que en el compuesto $[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (2) con un $\Delta\nu$ de 200 cm^{-1} y el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ (3) con un valor en 163 cm^{-1} , donde también se coordinan los grupos acetato al átomo metálico como puente^{93,94}.

Se sintetizó con hidruro de sodio un compuesto con zinc(II), donde el IR para el compuesto $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4), es diferente al de los otros compuestos antes descritos (Figura 6.3), ya que para este compuesto son evidentes los cambios estructurales por medio de esta espectroscopía.

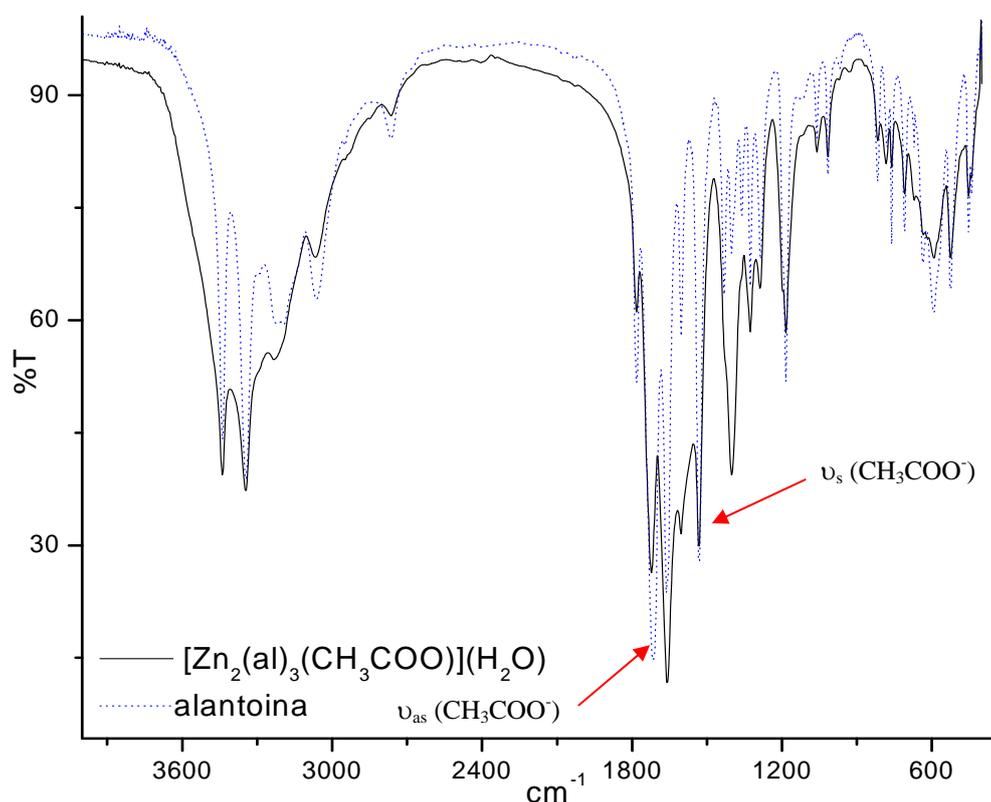
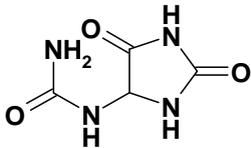


Figura 6.3 Espectro en el IR para el compuesto $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$

Se observa que las bandas asignadas al grupo carbonilo del sustituyente uroilo se desplazan de manera significativa con respecto a la alantoína en estado libre, de 1715 cm^{-1} hasta una frecuencia de 1722 cm^{-1} , lo cual indica que tiene un mayor carácter de doble enlace. La región en donde aparecen las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ son en aproximadamente 1600 cm^{-1} , los cuales están traslapadas con las bandas de los grupos acetato, que al tener bandas anchas no permiten observar el desplazamiento de la vibración carbononitrógeno.

Se observa entre los grupos acetato un $\Delta\nu$ de 179 que esta en el intervalo esperado de este grupo coordinado como puente^{93,94} (tabla 6.4).

Tabla 6.4 Comparación de las frecuencias de vibración de la alantoína y el compuesto $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4)

	alantoína (cm^{-1})	$[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3438	3439
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3345	3345
$\nu(\text{C}(7)=\text{O}(9))_{\text{st}}$	1715	1722
	1781	1781
	1661	1659
$\nu(\text{C}(5,2)=\text{O}(10,11))_{\text{st}}$	1602	1603
	1530	1532
	1431-1184	1401-1184
$\delta(\text{NH}_2, \text{NH})$	816-441	816-440
	Zn(CH ₃ COO) ₂	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{COO})$	1559	1603
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{COO})$	1447	1424
$\Delta\nu$	112	179

La frecuencia de vibración a la que aparece la banda del carbonilo del sustituyente uroilo en el compuesto de coordinación, con respecto a la que se encuentra en estado libre se desplaza, por lo que evidencia una coordinación en ese sitio después de eliminar con hidruro el protón ácido del amino N3 (Figura 6.2) que se encontraba formando un puente de hidrógeno con este carbonilo (ver difracción de rayos-X del ligante), por lo que quedaron estos 2 sitios para la coordinación con el átomo metálico. También las bandas pertenecientes a los acetatos se desplazan, evidenciando la formación de un compuesto de coordinación.

A continuación se presenta la caracterización que se llevo a cabo para llegar a una propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ (3).

6.1.2 Caracterización del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ (3)

6.1.2.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico determinado por la técnica de reflectancia difusa en estado sólido, del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ (3) presenta una banda de transición electrónica ν_1 en 13683 cm^{-1} , que indica que el compuesto (3) tiene una geometría octaédrica por la región en la que aparece la banda^{90,92} (Figura 6.5). Esto se explica por la teoría de campo cristalino, donde existe un desdoblamiento de los 5 diferentes orbitales “d” ($d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} y d_z^2), dicho desdoblamiento es generado por la fuerza con la que se coordina el ligante al átomo metálico. De acuerdo a su configuración electrónica los orbitales vacíos se ocupan con el spin en cada uno de ellos, es así como el Cu^{2+} , el cual tiene una configuración

electrónica d^9 solo tendrá una transición en el espectro de UV-Vis-NIR ya que solo tiene un orbital disponible para esta transición (Figura 6.4). En este caso el desdoblamiento corresponde a una geometría octaédrica, por lo que el desdoblamiento de campo cristalino es mayor que para moléculas con geometría tetraédrica.

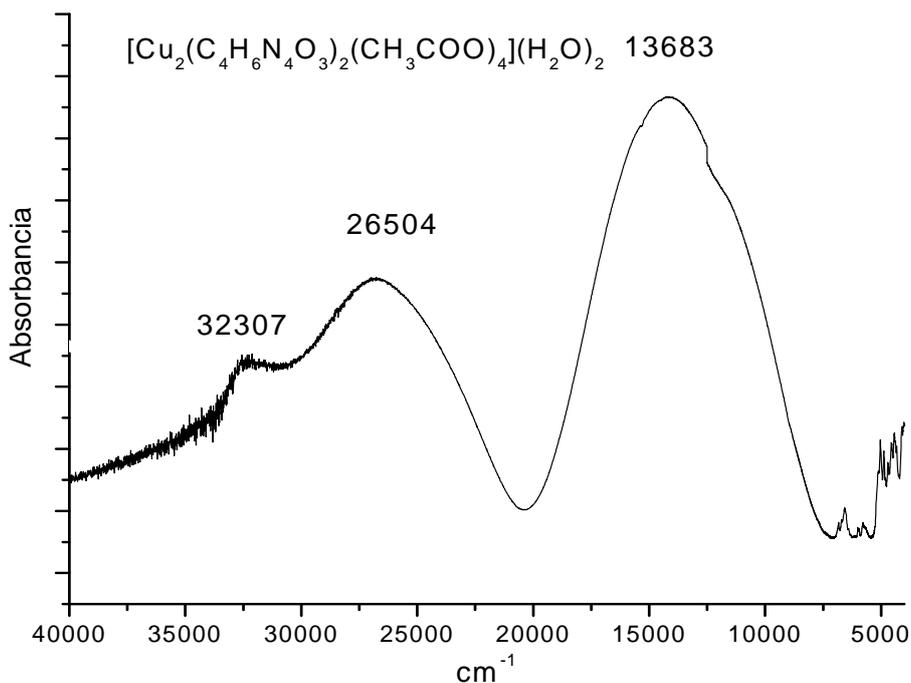


Figura 6.4 Espectro electrónico del compuesto
 $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ (3)

Es raro que los compuestos de coordinación tengan geometrías regulares, debido a esto los orbitales pueden tener una energía distinta en el mismo nivel, esto provoca un pequeño desdoblamiento que se observa en el espectro. A este fenómeno se le conoce como distorsión de Jahn Teller.

La banda que aparece en 26504 cm^{-1} se debe a una transferencia de carga $\text{L} \rightarrow \text{M}$.

6.1.2.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro en el UV-Vis del compuesto (3) en disolución acuosa, a una concentración 1×10^{-2} M, muestra una transición (Figura 6.5) en 766 nm (13055 cm^{-1}) tomado del máximo de la banda. Esta banda es cercana a la que se observa en estado sólido, lo cual indica que el compuesto es estable en disolución y no cambia su estructura octaédrica.

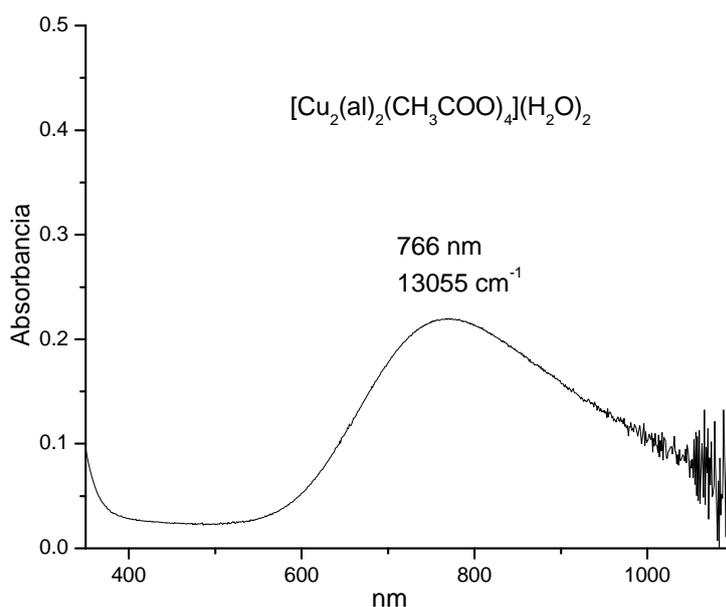


Figura 6.5 Espectro en disolución del compuesto
 $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ (3)

6.1.2.3 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Otra técnica utilizada para el estudio de este compuesto fue RPE. Esta técnica nos indica que se estabiliza un compuesto dinuclear de cobre(II), observando las 2 señales pertenecientes a los valores de $g_2 = 1.4828$ y $g_3 = 1.584$, mientras la otra señal pertenece a un doblete de kramer con $g_1 = 23.0608$, (Figura 6.6).

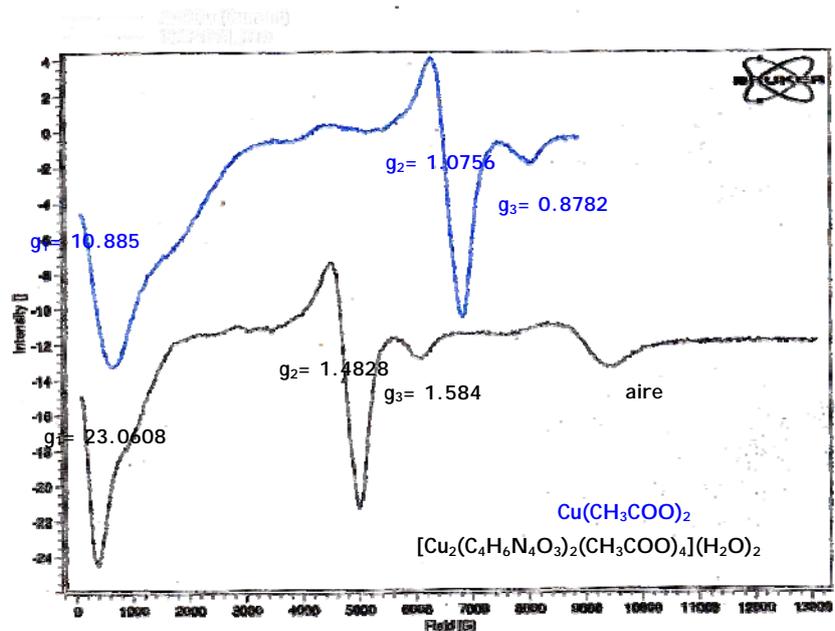


Figura 6.6 Espectro de RPE del compuesto
 $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$

En la figura 6.4 se compara el espectro del compuesto con el de la sal metálica, ya que esta sal es originalmente un dinuclear con 2 moléculas de agua coordinadas en la posición axial de cada uno de los átomos de cobre(II) (Figura 6.7), los cuales pueden ser desplazadas fácilmente por algún átomo donador de electrones.

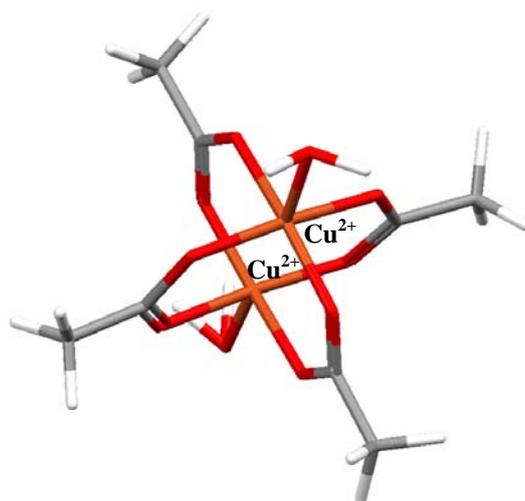


Figura 6.7 Estructura del acetato de cobre

La RPE del compuesto muestra un desplazamiento significativo al compararlo con el espectro del acetato de cobre debido a la coordinación del ligante al átomo metálico.

Otra técnica utilizada para corroborar lo anterior fue la determinación del momento magnético efectivo del compuesto con cobre(II), el cual tiene un valor de 1.55 MB, que está por debajo de lo esperado para un cobre(II) (1.7-2.2 MB), debido a un acoplamiento antiferromagnético débil que se presenta en el compuesto. Este valor corresponde a un cobre(II) dinuclear lo que concuerda con el resultado de RPE.

Para los compuestos de coordinación en las que se propuso que fueran neutros, se corroboró mediante la conductividad eléctrica en agua (10-25 μS).

6.1.2.4 Propuesta estructural

Basándonos en la caracterización que se llevó a cabo, se propone una estructura dinuclear con 2 átomos de cobre(II) coordinados por grupos acetato como puente, mientras que la alantoína se coordina por la amina del grupo uroilo de forma axial a la molécula (Figura 6.8).

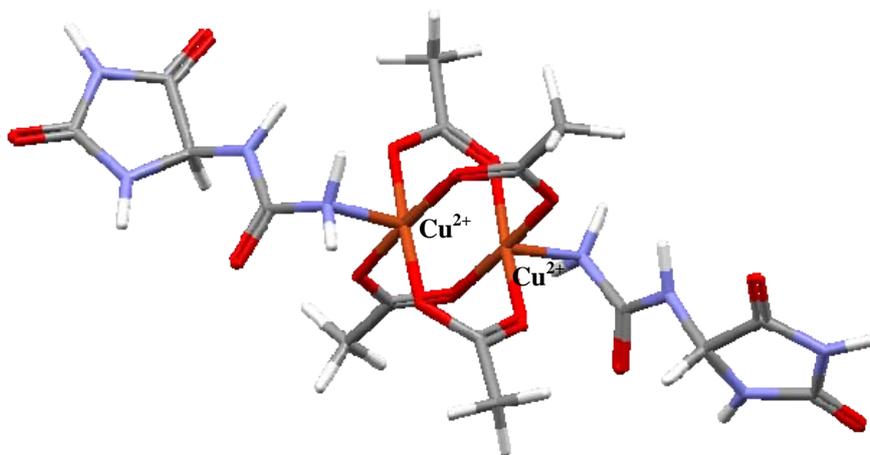


Figura 6.8 Estructura propuesta para el compuesto
 $[\text{Cu}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$

6.1.3 Caracterización del compuesto [Co₂(al)₂(CH₃COO)₄](H₂O)₆ (1)

6.1.3.1 Espectroscopía Electrónica UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

En el espectro electrónico por la técnica de reflectancia difusa (en estado sólido) del compuesto muestran dos transiciones electrónicas, debido a que el Co²⁺ tiene una configuración electrónica d⁷, con 3 posibilidades de transiciones. En el espectro presenta 2 transiciones pertenecientes a ν_1 y ν_3 , ya que ν_2 no se observa por que esta traslapada con ν_3 . En el espectro ν_1 esta centrada en 7648 cm⁻¹ (${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$) y ν_3 esta centrada en 19200 cm⁻¹ (${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$), con una geometría octaédrica (Figura 6.9). Se propone que los átomos de cobalto(II) estén unidos a especies con oxígeno (Tabla 6.5), ya que el valor de absorción del compuesto de coordinación es similar al compuesto hexacu⁹⁰⁻⁹². El átomo de cobalto esta unido directamente a los átomos de oxígeno del acetato y posiblemente a un nitrógeno del grupo amino de la alantoína.

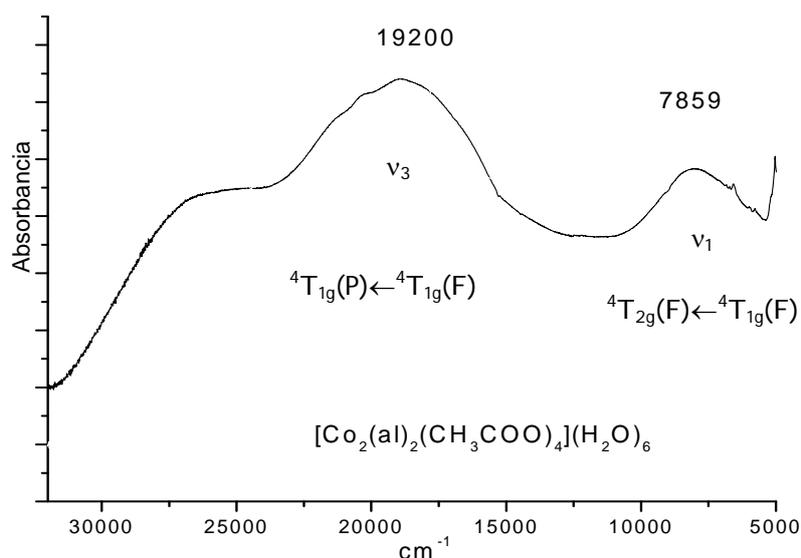


Figura 6.9 Espectro electrónico del compuesto
[Co₂(al)₂(CH₃COO)₄](H₂O)₆ (1)

Tabla 6.5 Valores de absorción para compuestos con Co^{2+}

Compuesto	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8100	16000	19400
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9000		21100
$[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$	7648		19000

6.1.3.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El compuesto es soluble en agua, lo que permitió caracterizarlo por medio de espectrofotometría de UV-Vis en disolución acuosa, a una concentración 1×10^{-2} M. En el espectro se observan 2 transiciones (Figura 6.10). Una de ellas en 509 nm (19646 cm^{-1}) tomados del máximo de la banda, que corresponde a ν_3 , mientras la otra banda en 643 nm (15556 cm^{-1}), se propone que corresponda a ν_2 , debido a que en disolución las bandas son más finas y se puede resolver.

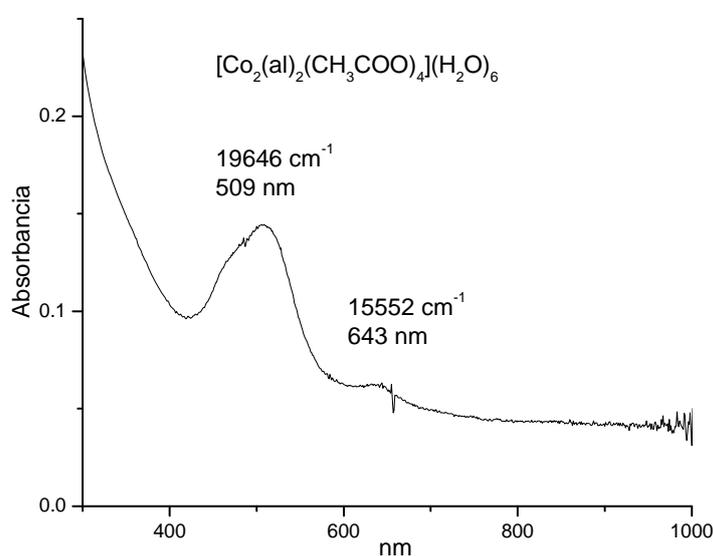


Figura 6.10 Espectro de UV-Vis en disolución del compuesto



Los compuestos con Co^{2+} (d^7) y Ni^{2+} (d^8), que presentan geometría octaédrica se asignan sus las transiciones de acuerdo al diagrama de Tanabe-Tsugano.

Se determinó el momento magnético del $[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (1), obteniéndose un valor de $\mu_{ef} = 4.56$ MB. Este valor esta dentro del intervalo esperado para un átomo de Co^{2+} , con 3 electrones desapareados.

6.1.3.3 Propuesta estructural

En base a la caracterización espectroscópica se propone que el compuesto $[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (3), presenta una estructura dinuclear con cuatro grupos acetato como puente. Los grupos amino se coordinan de manera axial al átomo metálico de Co^{2+} . La estructura propuesta para $[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (1) se muestra en la figura 6.11.

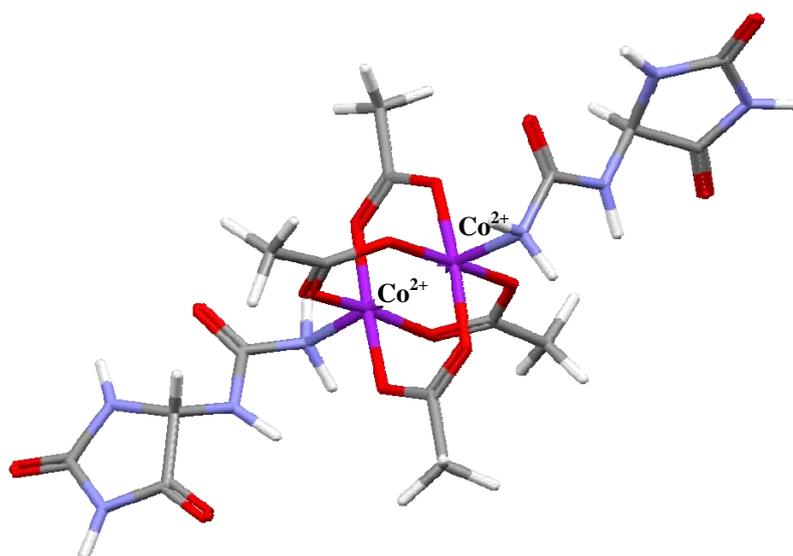


Figura 6.11 Estructura propuesta para el compuesto
 $[\text{Co}_2(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_6$ (1)

La conductividad eléctrica de este compuesto tiene un comportamiento para un compuesto neutro.

6.1.4 Caracterización del compuesto $[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (2)

6.1.4.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

En el espectro electrónicos se observan tres transiciones electrónicas que se asignaron a $\nu_1 = 8352 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$), $\nu_2 = 14155 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$) y $\nu_3 = 23568 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$) (Figura 6.12). Estas transiciones son características para un compuesto de níquel(II) con geometría octaédrica, se observan tres bandas, en donde el átomo metálico Ni^{2+} (d^8), da a lugar a tres transiciones permitidas por spin.

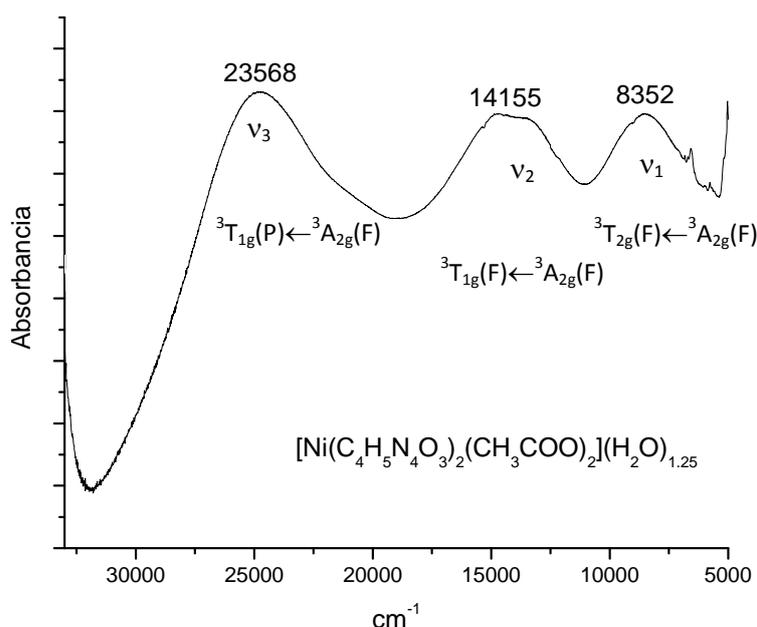


Figura 6.12.- Espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{3/2})(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{H}_2\text{O})_{1.25}$

Como se mencionó anteriormente el ligante da a lugar al desdoblamiento en campo cristalino. Para el caso de níquel es posible observar claramente las tres transiciones, además de que para este átomo metálico la banda de absorción ν_1 , nos proporciona directamente el valor del desdoblamiento y

se denomina como $10Dq$. Este valor corresponde a un ligante de fuerza media al compararlo con los compuestos de la serie espectroquímica.

6.1.4.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

En espectrofotometría de UV-VIS en disolución acuosa se observan claramente dos de las tres transiciones electrónicas que se observan en estado sólido, donde ν_1 se encima con el ruido del aparato en esa región, sin embargo se puede asignar en aproximadamente 9800 cm^{-1} , que esta aproximado a la transición ν_1 que se muestra en estado sólido, mientras que las otras 2 transiciones aparecen en $\nu_2 = 14409\text{ cm}^{-1}$ (${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$) y $\nu_3 = 25381\text{ cm}^{-1}$ (${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$). Estas transiciones son características para un compuesto de níquel(II) con geometría octaédrica (Figura 6.13).

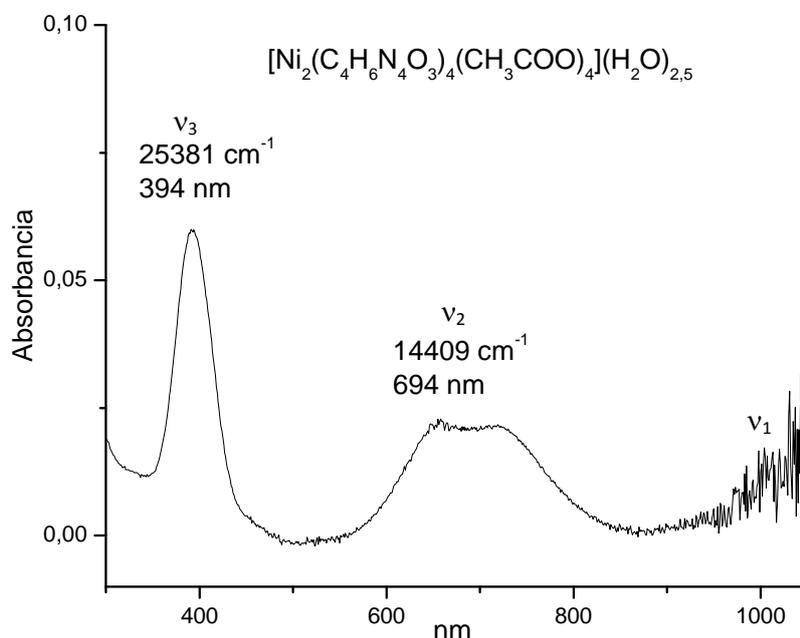


Figura 6.13 Espectro en disolución del compuesto
 $[\text{Ni}(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{H}_2\text{O})_{1.25}$

El espectro en disolución indica que la geometría se conserva en la esfera de coordinación, observando que el disolvente no descompone el compuesto de coordinación, lo cual indica una estabilidad del mismo.

Se determinó el momento magnético del $[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (2), obteniéndose un valor de $\mu_{ef} = 2.92$ MB. Este valor está dentro del intervalo esperado para un átomo de Ni^{2+} , con 2 electrones desapareados.

6.1.4.3 Propuesta estructural

Con base en la caracterización del compuesto de coordinación se propone un compuesto que está unido de manera monodentada al ligante, coordinada por el amino del grupo uroilo, con 4 grupos acetato unidos como puente a los átomos metálicos, para darnos un dinuclear de níquel(II), que se observa por IR (Figura 6.14).

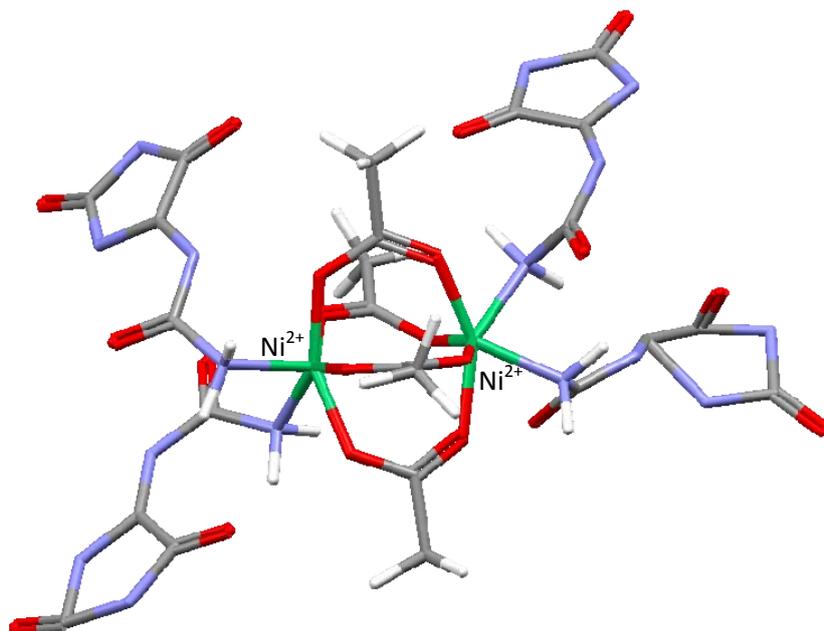


Figura 6.14 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (2)

6.1.5 Caracterización del compuesto $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4)

Como se describió en el capítulo de desarrollo experimental, para la síntesis de este compuesto se utilizó una base fuerte, para desprotonar la molécula y favorecer la coordinación. Por lo que se obtiene el compuesto de zinc(II), con la alantoína desprotonada $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4).

6.1.5.1 Resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C y ^1H .

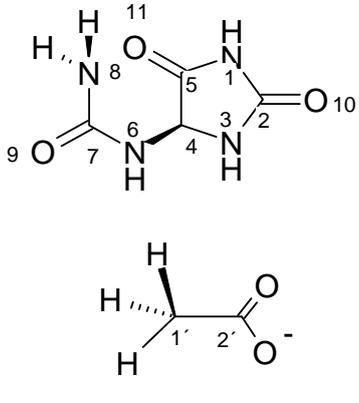
La caracterización por RMN de ^{13}C y ^1H , proporcionó mayor información estructural.

La RMN de ^{13}C muestra al C1' del grupo metilo en el grupo acetato en 24.8 ppm, mientras el C2' del carbonilo se encuentra en 183.7 ppm.

En el compuesto de coordinación los desplazamientos químicos de los carbonos de la alantoína son diferentes al compararlos con la alantoína en estado libre (Tabla 6.6). Esto es una evidencia del cambio estructural, electrónico y magnético que tiene la molécula al coordinarse con el átomo metálico.

Cabe señalar que el carbonilo del acetato C2' y el C5 de la alantoína tienen el mismo desplazamiento químico por eso se observa como una sola señal (Figura 6.15).

Tabla 6.6 Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^1H de la alantoína y $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4) en DMSO-d_6 .

	^{13}C	ppm	ppm	^1H	ppm	ppm
		2	156.9	169.5	1	10.6
	4	62.5	63.2	3	8.1	7.3
	5	173.7	183.7	4	5.5	5.1
	7	157.5	159.5	6	6.9	6.9
	1'		24.8	8	5.8	5.8
	2'		183.7	1'		1.7

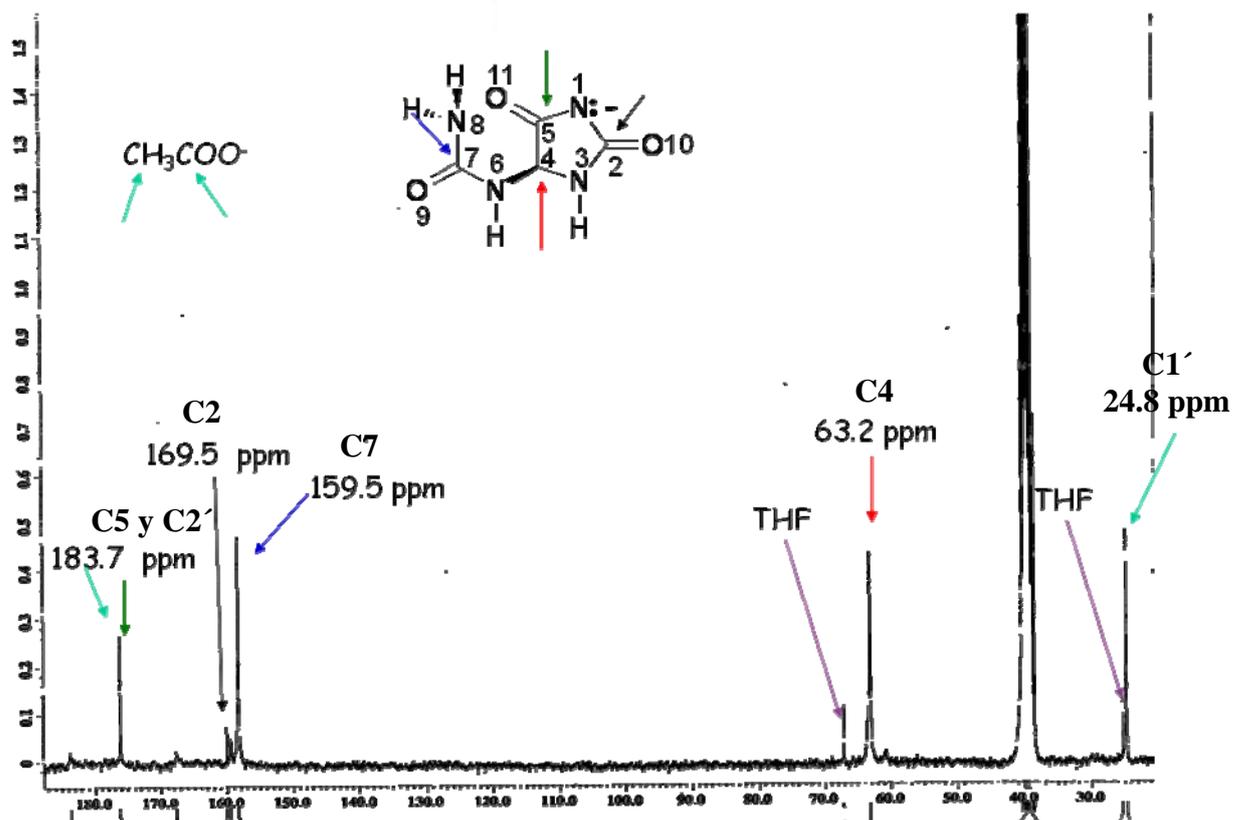


Figura 6.15 Espectro de RMN (^{13}C) del compuesto $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$

En cuanto al espectro de RMN de ^1H se observan 4 señales pertenecientes a los 4 diferentes tipos de ^1H que tiene la alantoína después de desprotonarla (Tabla 6.6). El doblete perteneciente a H4, tiene una $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, que se desplaza a menores frecuencias con un cambio en la constante de acoplamiento.

La señal del H8 en el mismo desplazamiento químico, indica que no tiene cambio alguno en ese fragmento, la señal del H6 es un doblete con una $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, la cual muestra el mismo desplazamiento químico que la alantoína en estado libre, con la misma constante de acoplamiento que para H4. El H3 se desplaza a menores frecuencias, debido a que el N1 pierde su protón (Figura 6.16) y se coordina al átomo metálico.

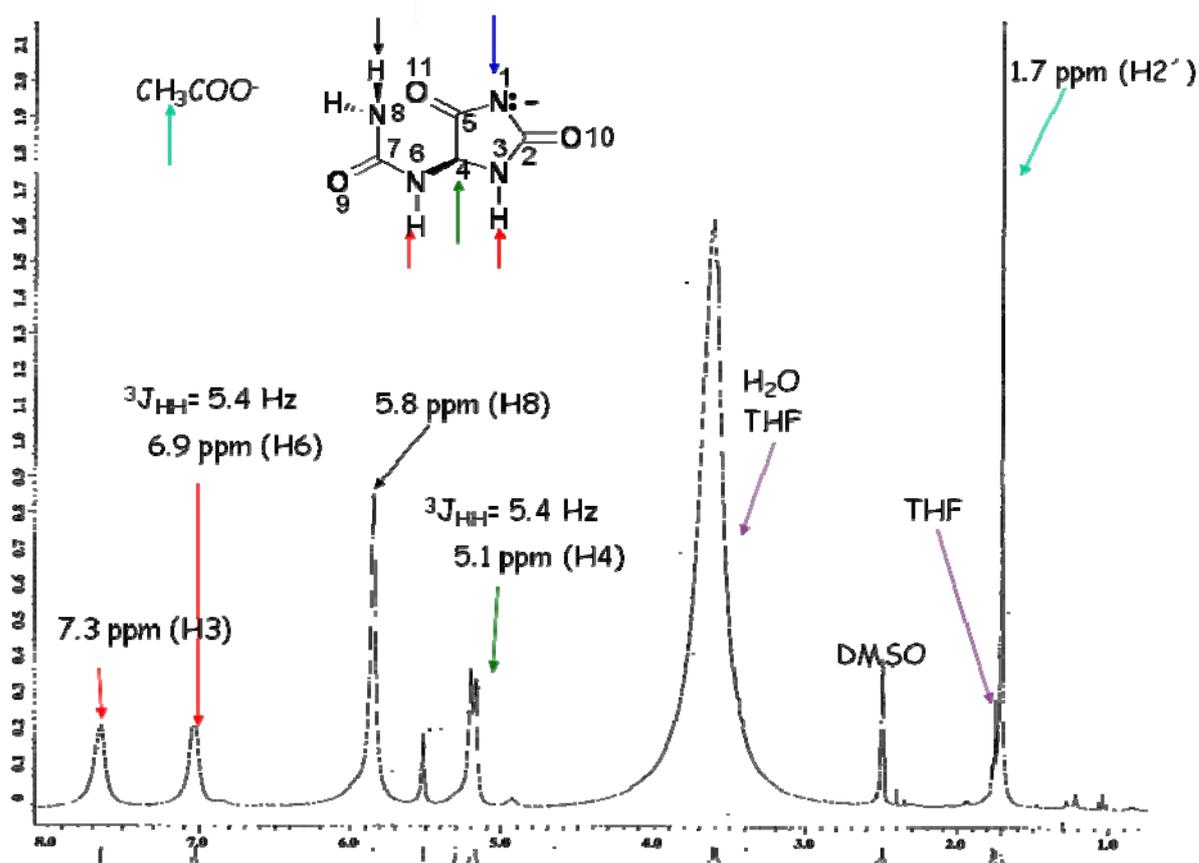


Figura 6.16.- Espectro de RMN (^1H) del compuesto $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4)

6.1.5.2 Propuesta estructural

Basándonos en la caracterización se propone la siguiente estructura para el compuesto $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4) (Figura 6.17):

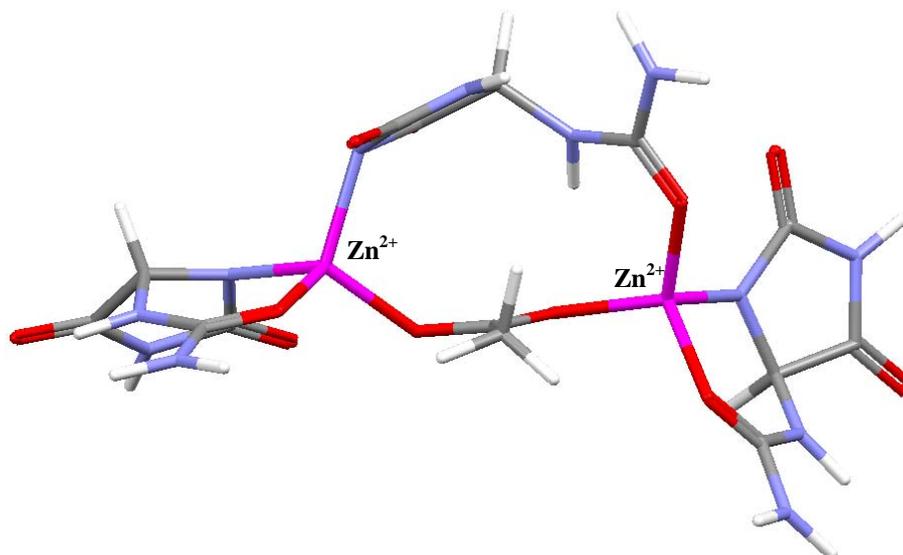


Figura 6.17.- Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Zn}_2(\text{al})_3(\text{CH}_3\text{COO})](\text{H}_2\text{O})$ (4)

En este compuesto se propone una geometría tetraédrica, debido a que generalmente el zinc(II) estabiliza geometrías tetraédricas.

Por la caracterización de RMN se observa que el ligante pierde un protón dejando un sitio disponible para la coordinación, por lo que se propone que uno de los ligantes sea puente, mientras que el otro se coordina como quelato.

6.2 Compuestos de coordinación con 4aiz5c.

6.2.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR) de los compuestos de coordinación con halógenos y 4aiz5c.

El espectro en el infrarrojo (IR) muestra que las frecuencias de vibración para los compuestos con el ligante 4aiz5c tienen desplazamientos significativos en las bandas con respecto al ligante en estado libre. En la tabla 6.7 se comparan los compuestos de Co^{2+} con halógenos y 4aiz5c obtenidos.

Tabla 6.7 Valores en el infrarrojo de los compuestos de Co^{2+} con halógenos y 4aiz5c (cm^{-1})

	4aiz5c	[Co(4aiz5c) ₂ (Cl)] Cl(H ₂ O)	[Co(4aiz5c)(Cl) ₂] (H ₂ O)	[Co(4aiz5c) ₂ (Br) ₂] (H ₂ O) ₂ (CH ₃ CH ₂ OH) _{0.5}
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3386	3454	3454	3462
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3328	3338	3338	3340
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{st}}$	1601	-----	-----	-----
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$	1665	1650	1650	1658
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{st}}$	1630	1617	1617	1615
$\nu(\text{C}-\text{N}-\text{H})_{\text{st}}$	1516	1491	1491	1491
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1431-1184	1431-1184	1431-1184	1431-1184
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1566	1542	1542	1542
$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{aromático}}$	1408-1391	1406-1383	1406-1383	1406-1383
$\nu(\text{N}-\text{H})_{\text{aromático}}$	1227-1042	1221-1058	1221-1058	1221-1058

En la tabla 6.7 se evidencia el cambio en las frecuencias de vibración del 4aiz5c en los compuestos obtenidos, se observan desplazamientos en las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ de 3386 y 3328 cm^{-1} en el ligante, a 3454 y 3368 cm^{-1} aproximadamente en todos los compuestos de coordinación

obtenidos. Adicionalmente la banda perteneciente a $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$ que se encuentra en 1665 cm^{-1} en el ligante, en los compuestos de coordinación se desplaza a 1660 cm^{-1} aproximadamente, lo que indica que coordinación de este grupo, afectando a las vibraciones de los grupos amino que se encuentran en el carboxilato. La banda perteneciente al carbonilo se desplaza a menor energía, debido a que disminuye su carácter de doble enlace por la coordinación al átomo metálico.

También se desplaza la señal $\nu(\text{C}=\text{N})$, que en el ligante se encuentra en 1566 cm^{-1} , y en los compuestos obtenidos en 1542 cm^{-1} , indicando que la coordinación al átomo metálico es en el N3 del anillo aromático imidazólico, en consecuencia la señal de $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{st}}$ esta desplazada de 1630 cm^{-1} en el ligante hasta 1617 cm^{-1} en los compuestos de coordinación. Para todos los compuestos de coordinación obtenidos se observo un comportamiento similar (Tabla 6.7).

Tabla 6.7 Valores en el infrarrojo de los compuestos de Ni^{2+} , Cu^{2+} con halógenos y 4aiz5c (cm^{-1})

	4aiz5c	$[\text{Ni}(4\text{aiz}5\text{c})_2(\text{Cl})_2]$ (H_2O)($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	$[\text{Ni}(4\text{aiz}5\text{c})_2(\text{Br})_2]$ (H_2O)($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	$[\text{Cu}(4\text{aiz}5\text{c})(\text{Cl})_2]$
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3386	3445	3317	3433
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3328	3310	3210	3348
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{st}}$	1601	1601	1603	1610
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$	1665	1659	1656	1670
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{st}}$	1630	1633	1629	1635
$\nu(\text{C}-\text{N}-\text{H})_{\text{st}}$	1516	---a--	1502	---a--
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1431-1184	1431-1184	---a--	1431-1184
$\nu(\text{N}=\text{C})$	1566	1524	1553	1520
$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{aromático}}$	1408-1391	1417-1392	1416-1390	1419-1390
$\nu(\text{N}-\text{H})_{\text{aromático}}$	1227-1042	1219-1032	1219-1029	1221-1076

a. Banda ancha en esa región.

En la tabla 6.7 se observa que las bandas en los diferentes compuestos con Ni^{2+} y Cu^{2+} tienen la misma tendencia en cuanto a los desplazamientos en las frecuencias de vibración, lo que nos indica que el ligante tiene una preferencia de coordinación por el carbonilo del carboxilato y el nitrógeno del imidazol.

Para el caso de los compuestos obtenidos con zinc(II), los espectros de IR, son muy parecidos a los espectros de los demás compuestos de coordinación.

Tabla 6.8 Valores en el infrarrojo de los compuestos de Zn^{2+} con halógenos y 4aiz5c (cm^{-1})

	4aiz5c	$[\text{Zn}(4\text{aiz}5\text{c})(\text{Cl})_2]$ $(\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.25}$	$[\text{Zn}(4\text{aiz}5\text{c})(\text{Br})_2]$ $(\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.25}$
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3386	3460	3464
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3328	3342	3348
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{st}}$	1601	-----	-----
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$	1665	1658	1658
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{st}}$	1630	1622	1615
$\nu(\text{C}-\text{N}-\text{H})_{\text{st}}$	1516	1488	1503
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1431- 1184	----	----
$\nu(\text{N}=\text{C})$	1566	1548	1542
$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{aromático}}$	1408- 1391	1406-1383	1406-1383
$\nu(\text{N}-\text{H})_{\text{aromático}}$	1227- 1042	1221-1058	1221-1058

Para los compuestos $[\text{Zn}_2(4\text{aiz}5\text{c})_2(\text{Cl})_4](\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$ (15) y $[\text{Zn}_2(4\text{aiz}5\text{c})_2(\text{Br})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$ (18), la espectroscopía en el infrarrojo es de suma utilidad, dado que el zinc(II) es un átomo metálico

con una configuración d^{10} , su caracterización es limitada, por lo que la mayoría de las técnicas no proporcionan información importante.

En la tabla 6.8 se muestra cambio en las frecuencias de vibración, lo cual indica la coordinación de los grupos imino y carbonilo que se encuentran en el ligante.

6.2.2 Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR) de los compuestos de coordinación con nitratos y 4aiz5c.

Los espectros de IR de los compuestos de coordinación nitrados tienen las mismas bandas que los compuestos de coordinación halogenados, lo que indica que el ligante se coordina por los mismos grupos sin importar el contraion (Tabla 6.9 y 6.10).

Como ya se mencionó anteriormente, en las tablas se observa el cambio en las frecuencias de vibración, lo cual indica la coordinación de los grupos imino y carbonilo que se encuentran en el ligante. Como ya se había discutido anteriormente, la banda perteneciente al carbonilo se desplaza a menor energía, debido a que el carbonilo disminuye su carácter de doble enlace por la coordinación al átomo metálico.

Tabla 6.9 Valores de las bandas de los compuestos de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} con nitratos y 4aiz5c (cm^{-1})

	4aiz5c	[Co(4aiz5c) ₂ (NO ₃)(H ₂ O)] (H ₂ O)(NO ₃)	[Ni(4aiz5c) ₂ (NO ₃)(H ₂ O)] (H ₂ O)(NO ₃)	[Cu(4aiz5c)(NO ₃)(H ₂ O)] (NO ₃)
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3386	3454	3454	3454
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3328	3338	3338	3338
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{st}}$	1601	-----	-----	-----
$\nu(\text{C=O})_{\text{st}}$	1665	1635	1650	1650
$\nu(\text{C=C})_{\text{st}}$	1630	1623	1617	1617
$\nu(\text{C-N-H})_{\text{st}}$	1516	1491	1491	1491
$\nu(\text{C=O})$	1431- 1184	1431-1184	1431-1184	-----
$\nu(\text{C=N})$	1566	1542	1542	1542
$\nu(\text{C-N})_{\text{aromático}}$	1408- 1391	1406-1383	1406-1383	1406-1383
$\nu(\text{N-H})_{\text{aromático}}$	1227- 1042	1221-1058	1221-1058	1221-1058
$\nu(\text{NO}_3)$	-----	1384	1384	1384

En los espectros también se observa una banda intensa y fina en 1384 cm^{-1} característica del grupo nitrato, esta señal indica que uno de los grupos nitrato se encuentra iónico. No se pudieron asignar las bandas correspondientes al grupo nitrato coordinado ya que en esa región se encuentran bandas del ligante.

En la tabla 6.10 se presentan las frecuencias de vibración para los compuestos de coordinación con zinc(II) y 4aiz5c, donde las bandas del ligante coordinado ya se habían discutido anteriormente.

Tabla 6.10 IR de los compuestos de Zn²⁺ con nitratos y 4aiz5c (cm⁻¹)

	4aiz5c	[Zn(4aiz5c) ₂](NO ₃) ₂	[Zn(4aiz5c)(NO ₃) ₂](H ₂ O)
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3386	3435	3462
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3328	3344	3345
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{st}}$	1601	-----	-----
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$	1665	1650	1662
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{st}}$	1630	1617	1622
$\nu(\text{C}-\text{N}-\text{H})_{\text{st}}$	1516	1498	1495
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1431-1184	-----	-----
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1566	1542	1545
$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{aromático}}$	1408-1391	1406-1383	1406-1383
$\nu(\text{N}-\text{H})_{\text{aromático}}$	1227-1042	1221-1058	1221-1058
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	-----	-----	1417
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	-----	-----	1310
$\nu(\text{NO})$	-----	-----	981
$\Delta\nu$	-----	-----	107
$\nu(\text{NO}^-)$	-----	1381	

Para el compuesto [Zn(4aiz5c)₂](NO₃)₂ (16) se observa una banda en 1381 cm⁻¹ correspondiente a un grupo nitrato iónico. Mientras que para el compuesto [Zn(4aiz5c)(NO₃)₂](H₂O) (17), el espectro en el infrarrojo tiene las bandas pertenecientes a $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ en 1417 cm⁻¹ y $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ en 1310 cm⁻¹, adicionalmente se muestra la banda de $\nu(\text{NO}_3)$ en 981 cm⁻¹ respectivamente. Estas son bandas características para un grupo nitrato coordinado. La diferencia entre las frecuencias de vibración del grupo NO₃, $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$, nos indica la forma de coordinación de este grupo, cuando es monodentado el $\Delta\nu$ es aproximadamente de 100 cm⁻¹, y cuando se coordina como puente esta diferencia esta en el intervalo de 185-243 cm⁻¹, por lo que se propone una coordinación monodentada.

6.2.3 Caracterización del compuesto [Co(4aiz5c)₂(Cl)₂](H₂O) (5)

6.2.3.1 Espectroscopía Electrónica UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

El espectro electrónico del compuesto [Co(4aiz5c)₂(Cl)]Cl(H₂O) (5) nos muestra varias transiciones, que se deben a que el compuesto presenta una geometría de pirámide de base cuadrada (Figura 6.18). Cuyo desdoblamiento de acuerdo a la teoría de campo cristalino se muestra en la figura 6.12.

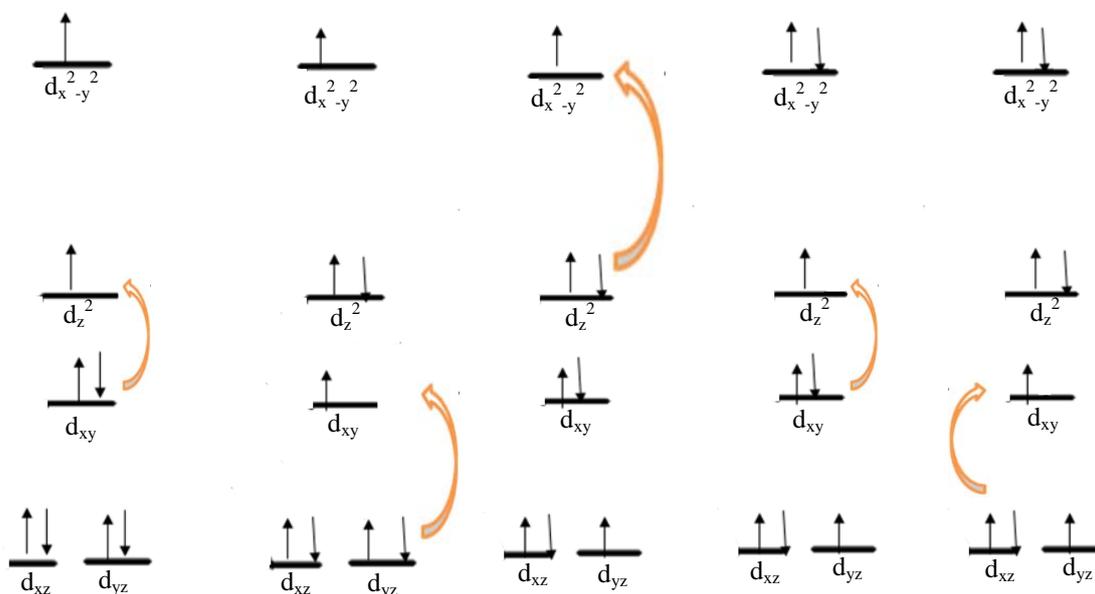
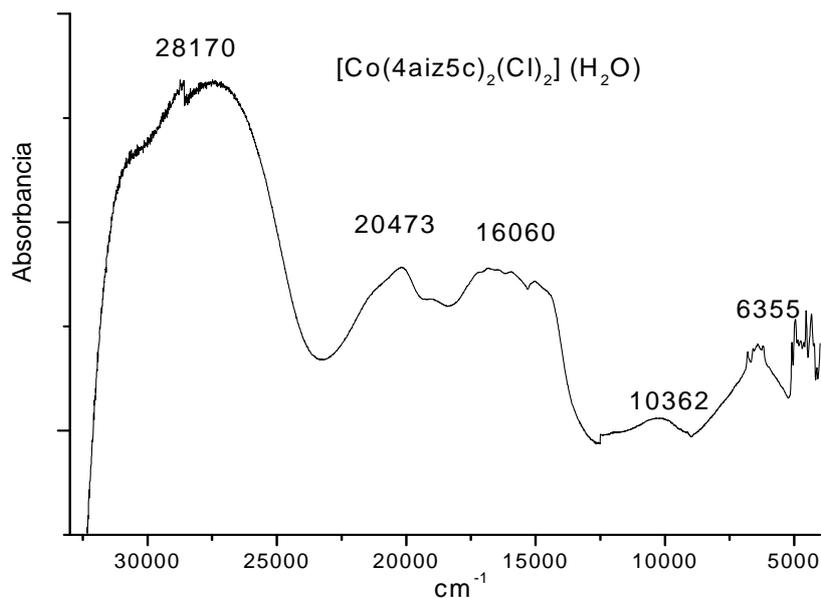


Figura 6.18 Desdoblamiento y transición electrónica para compuestos con geometría pirámide de base cuadrada

Debido a esto hay 5 transiciones electrónicas permitidas por spin (Figura 6.19).



**Figura 6.19 Espectro electrónico del compuesto
[Co(4aiz5c)₂(Cl)]Cl(H₂O) (5)**

En el espectro electrónico en estado sólido se asignan las bandas pertenecientes a $\nu_2 = 6355 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4E'(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$), $\nu_3 = 10362 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4E'(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$), $\nu_4 = 16060 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4A_2'(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$) y $\nu_5 = 20473 \text{ cm}^{-1}$. La banda perteneciente a ν_1 no se observa, ya que al ser de baja energía, aparece en la región del IR, por lo que no se registra en el equipo.

6.2.3.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución del compuesto [Co(4aiz5c)₂(Cl)]Cl(H₂O) (5), a una concentración $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, muestra solo una transición (Figura 6.20) en 509.88 nm (19612 cm^{-1}) tomado del máximo de la banda, lo que indica que el compuesto en disolución, adquiere una geometría octaédrica. Esto es posible, ya que el compuesto

tiene un sitio disponible en uno de los ejes axiales, permitiendo la coordinación del disolvente.

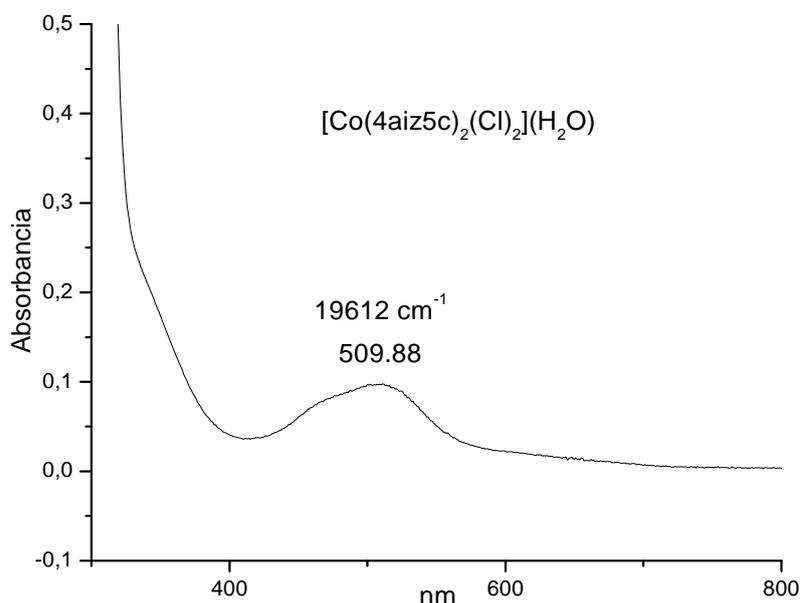


Figura 6.20 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto [Co(4aiz5c)₂(Cl)]Cl(H₂O) (5)

Se determinó el momento magnético del compuesto [Co(4aiz5c)₂(Cl)]Cl(H₂O), obteniéndose un valor de $\mu_{ef} = 4.9$ MB. Este valor está dentro del intervalo esperado para un átomo de Co²⁺.

6.2.3.3 Propuesta estructural

En base a la caracterización se propone un compuesto con geometría de pirámide de base cuadrada con 2 ligandos (4aiz5c) coordinados por el carbonilo y el grupo imino del anillo aromático del 4aiz5c, por lo que el ligante está coordinado de manera bidentada. En posición axial se encuentra un átomo de cloro coordinado (Figura 6.21). La conductividad eléctrica de 115 μ S corresponde a un electrolito 1:1, lo que indica que uno

de los contraiones esta fuera de la esfera de coordinación, apoyando la propuesta estructural mostrada.

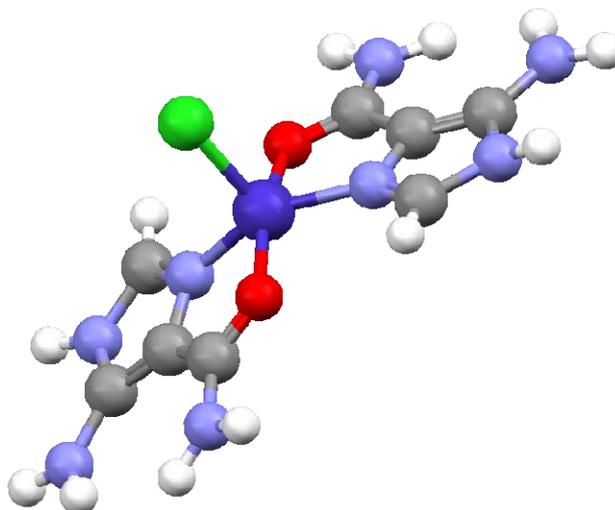


Figura 6.21 Propuesta estructural para el compuesto
[Co(4aiz5c)₂(Cl)]Cl(H₂O) (5)

6.2.4 Caracterización del compuesto **[Co(4aiz5c)(Cl)₂](H₂O) (6)**

6.2.4.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto [Co(4aiz5c)(Cl)₂](H₂O) es característico para un compuesto con geometría tetraédrica (Figura 6.22), es posible observar claramente dos transiciones electrónicas pertenecientes a ν_2 en 5631 cm^{-1} (${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$) y ν_3 (${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$) en 15253 cm^{-1} . La transición perteneciente a ν_1 no se puede observar debido a que es de baja energía y aparece en la región del infrarrojo, por lo que el aparato no lo detecta.

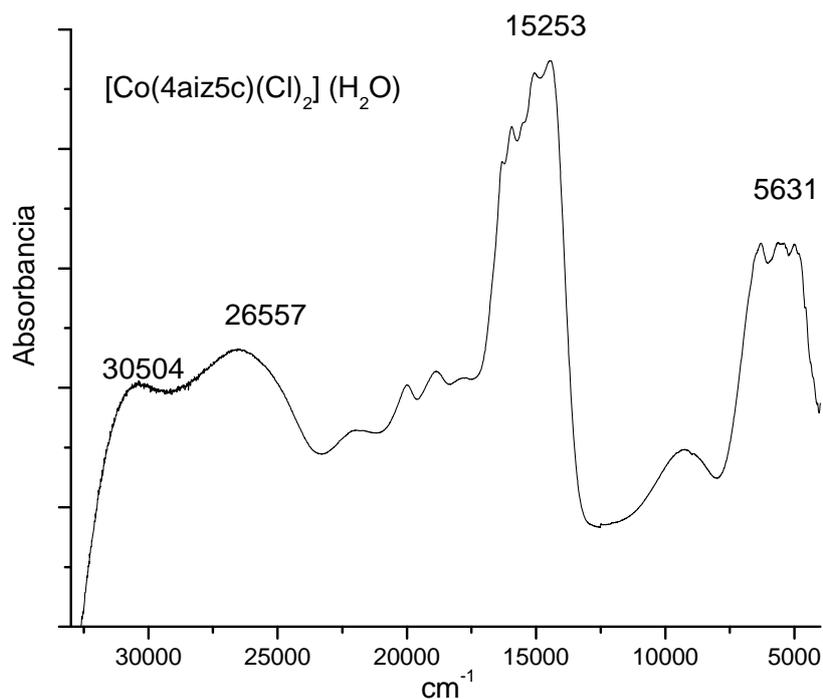


Figura 6.22 Espectro electrónico del compuesto
 $[\text{Co}(\text{4aiz5c})(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})$ (6)

6.2.4.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Co}(\text{4aiz5c})(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})$ (6), se obtuvo a una concentración 1×10^{-2} M, el cual presenta una transición en 508.4 nm (19669 cm^{-1}) tomado del máximo de la banda (Figura 6.23). Esta banda que se observa en el espectro indica que el compuesto en disolución, prefiere una geometría octaédrica.

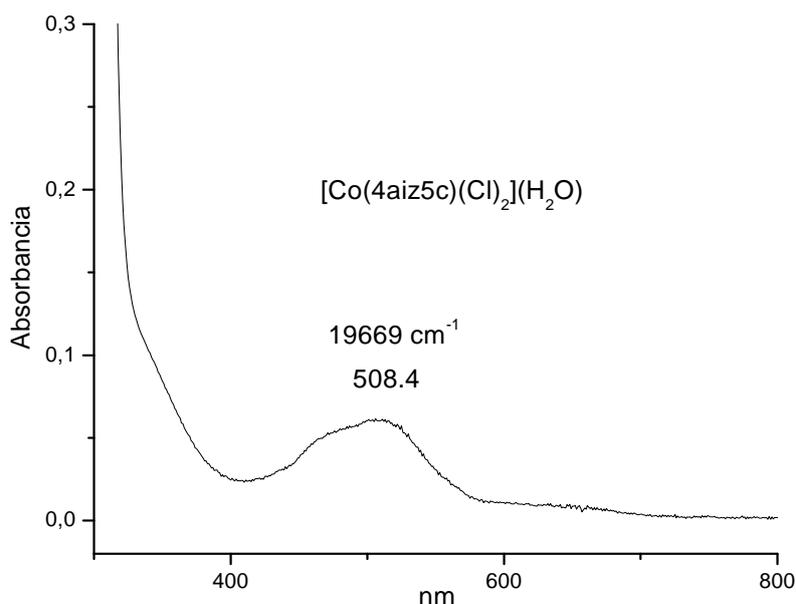


Figura 6.23 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto [Co(4aiz5c)(Cl)₂](H₂O) (6)

El compuesto cambió de geometría debido a la interacción del disolvente con el átomo metálico, por esta razón en el espectro se observa una sola transición electrónica correspondiente a una geometría octaédrica.

6.2.4.3 Propuesta estructural

Para este compuesto se propone una geometría tetraédrica con un ligante (4aiz5c) coordinado por el carbonilo y el grupo imino del anillo aromático del 4aiz5c, por lo que el ligante está coordinado de manera bidentada. En el compuesto se encuentran coordinados los dos átomos de cloro para generar la geometría tetraédrica (Figura 6.24).

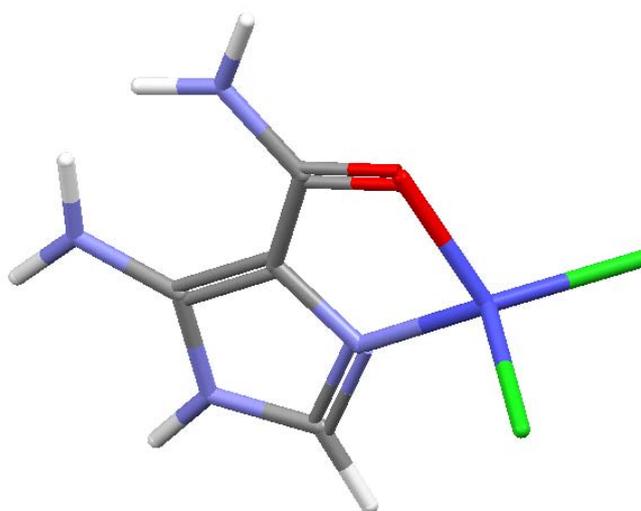


Figura 6.24 Propuesta estructural para el compuesto
 $[\text{Co}(\text{4aiz5c})(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})$ (6)

6.2.5 Caracterización del compuesto

$[\text{Co}(\text{4aiz5c})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)$ (7)

6.2.5.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{4aiz5c})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)$ (7) presenta dos bandas de transición electrónica, características de un compuesto con geometría octaédrica, ν_3 se encuentra cercana a la banda asignada a la transferencia de carga originada por el ligante, por lo que no se resuelve la transición electrónica, sin embargo el hombro que se observa en 16978 cm^{-1} se asigno a esta transición y la banda en 8329 cm^{-1} corresponde a ν_1 como se muestra en la figura 6.25.

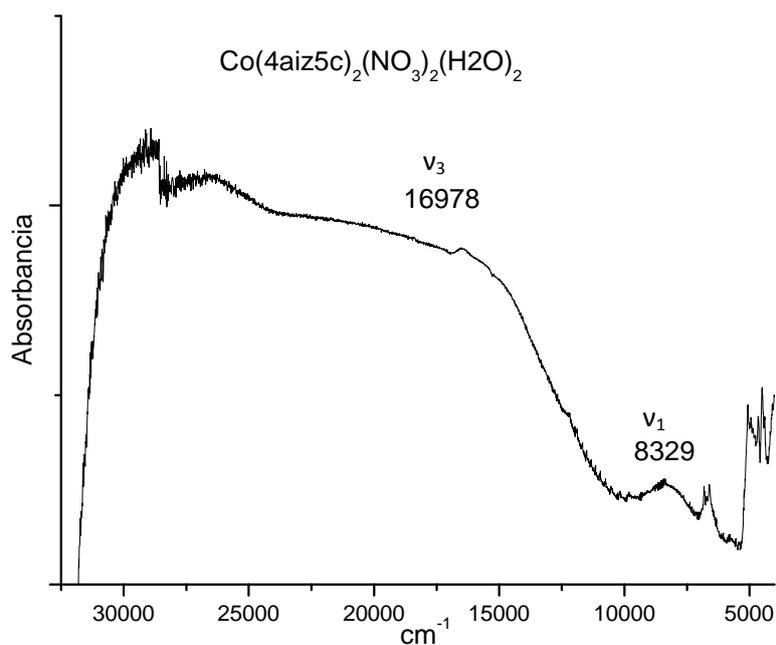


Figura 6.25 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co(4aiz5c)}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)$ (7)

6.2.5.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

En el espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Co(4aiz5c)}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)$ (7), a una concentración de 1×10^{-2} M, se resuelve la banda de transferencia de carga en 477 nm (21242 cm^{-1}), y se observa la banda desdoblada en 612 nm (16340 cm^{-1}) (Figura 6.26). lo que indica que el compuesto conserva su geometría octaédrica en disolución.

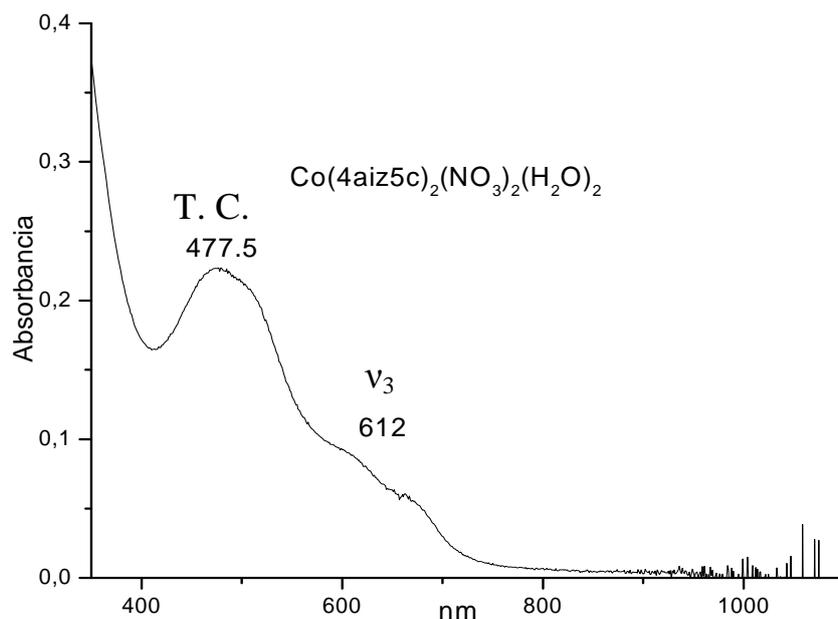


Figura 6.26 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto
[Co(4aiz5c)₂(NO₃)(H₂O)](H₂O)(NO₃) (7)

Se determinó el momento magnético del compuesto [Co(4aiz5c)₂(NO₃)(H₂O)](H₂O)(NO₃) (7), el cual tiene un valor de $\mu_{ef} = 4.7$ MB. Este valor está dentro del intervalo esperado para un átomo de Co²⁺.

6.2.5.3 Propuesta estructural

Se propone para el compuesto (7) una geometría octaédrica, con 2 ligandos (4aiz5c) coordinados por el carbonilo de la molécula y el imino del anillo aromático, por lo que el ligante está coordinado de manera bidentada (Figura 6.27). La conductividad eléctrica fue de 105 μ S, que corresponde al intervalo de un electrolito 1:1 indicando que uno de los nitratos está fuera de la esfera de coordinación.

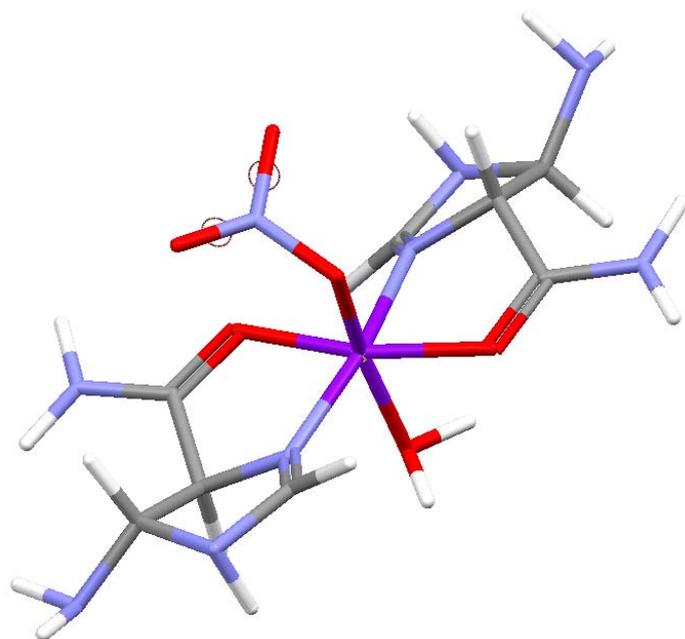


Figura 6.27 Propuesta estructural para el compuesto



En la propuesta se tiene un grupo nitrato coordinado en la posición axial con una molécula de agua coordinada trans al grupo nitrato.

6.2.6 Caracterización del compuesto



6.2.6.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{4aiz5c})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$ (8) presenta bandas características para un compuesto con geometría octaédrica. Se observa que la banda perteneciente a ν_1 esta desdoblada, debido a una distorsión en la geometría (Figura 6.28).

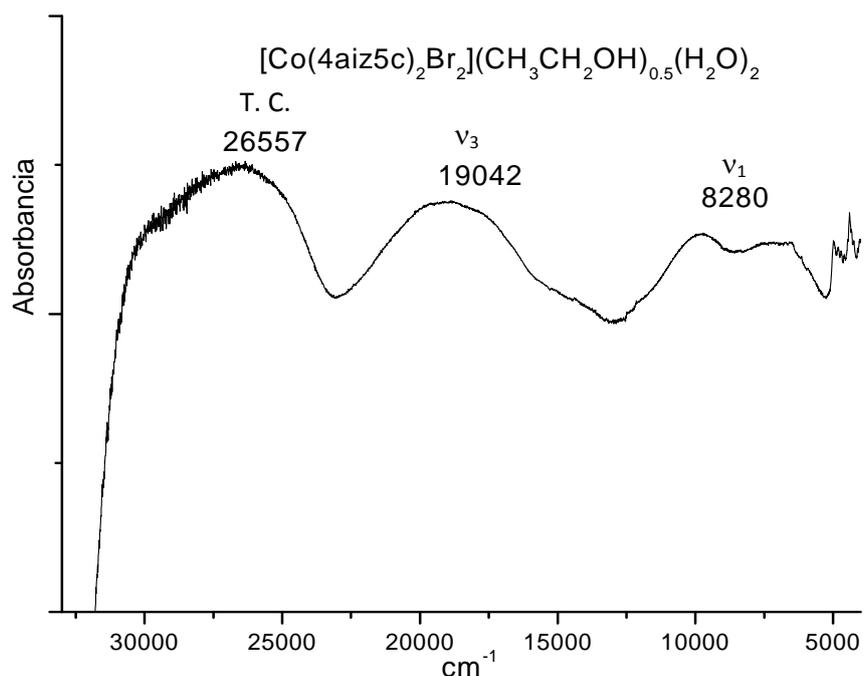


Figura 6.28 Espectro electrónico del compuesto



En el espectro se observan las bandas pertenecientes a $\nu_1 = 8280 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$) y $\nu_3 = 19042 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$).

6.2.6.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Co}(\text{4aiz5c})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$ (8), a una concentración 1×10^{-2} M, muestra una transición (Figura 6.29) en 513 nm (19493 cm^{-1}) tomado del máximo de la banda. Esta banda que se observa en el espectro indica que el compuesto en disolución, presenta una geometría octaédrica.

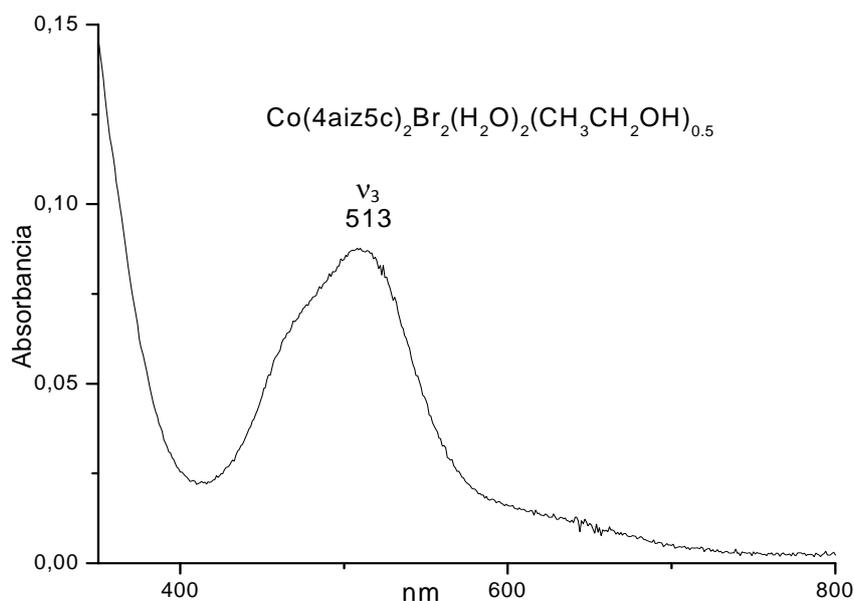


Figura 6.29 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto



Se determinó el momento magnético del compuesto $[\text{Co}(\text{4aiz5c})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$ (8), el cual tiene un valor de $\mu_{ef} = 4.52$ MB. Este valor está dentro del intervalo esperado para un átomo de Co^{2+} .

6.2.6.3 Propuesta estructural

El compuesto tiene una geometría octaédrica con 2 ligandos (4aiz5c) coordinados por el carbonilo de la molécula y el imino del anillo aromático en posiciones ecuatoriales, mientras que los átomos de bromo se encuentran trans en posiciones axiales (Figura 6.30).

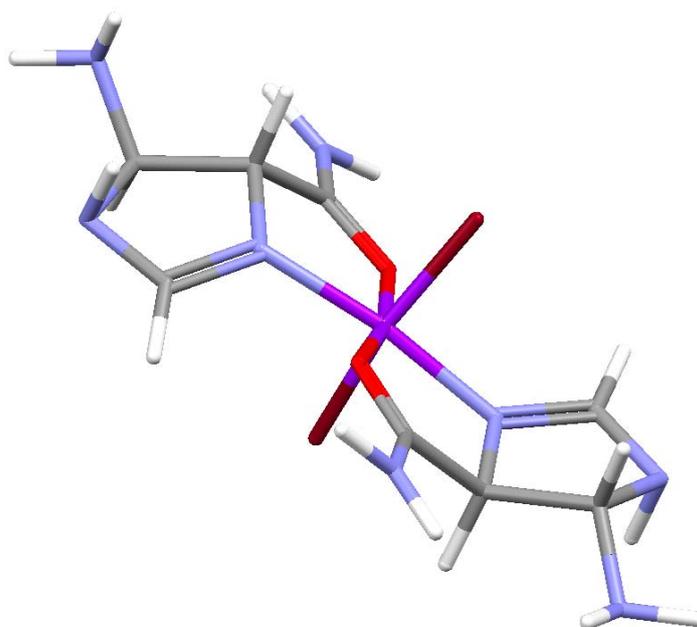


Figura 6.30 Propuesta estructural para el compuesto
 $[\text{Co}(\text{4aiz5c})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$ (8)

6.2.7 Caracterización del compuesto **$[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (9)**

6.2.7.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (9) es característico para un compuesto con geometría octaédrica (Figura 6.31). Como ya se había discutido anteriormente estas tres transiciones electrónicas son las esperadas para esta geometría.

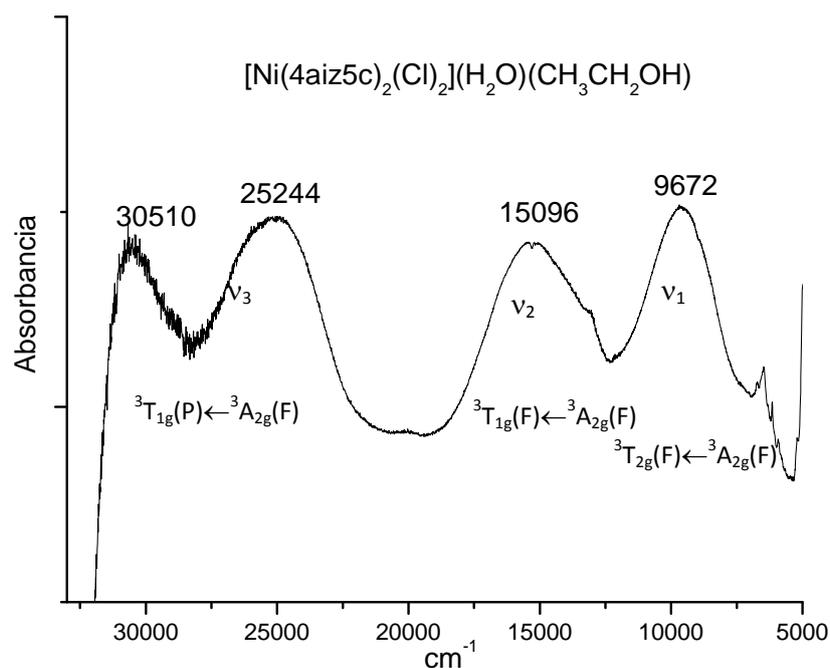


Figura 6.31 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (9)

Los valores de las transiciones están en la región de un compuesto coordinado mediante átomos de nitrógeno y oxígeno.

6.2.7.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (9), a una concentración 1×10^{-2} M, se observan tres transiciones en 381 nm (26246 cm^{-1}), 638.4 nm (15664 cm^{-1}) y 957 nm (10441 cm^{-1}), tomados del máximo de la banda (Figura 6.32).

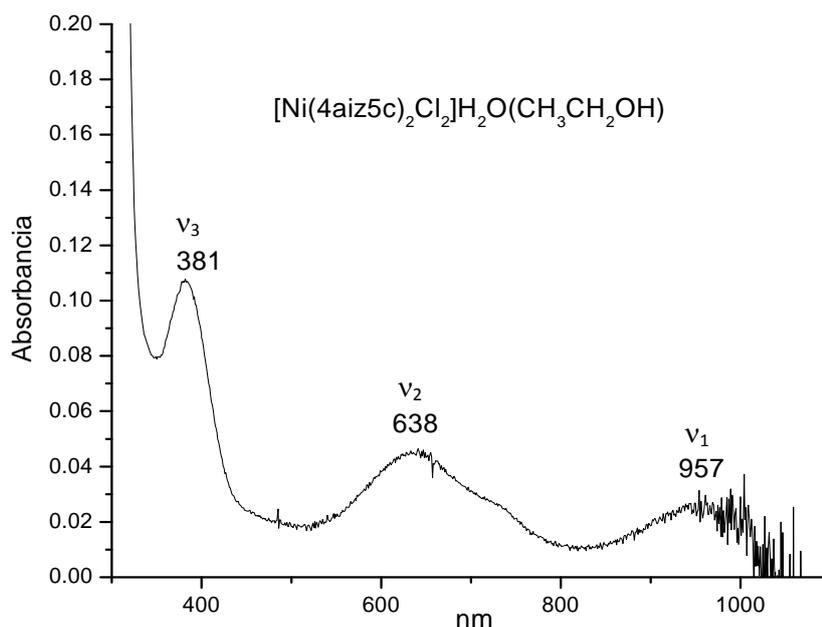
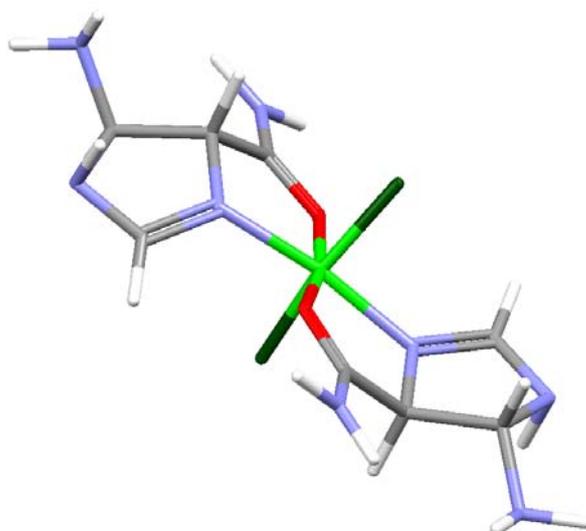


Figura 6.32 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto
 $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (9)

El espectro en disolución concuerda con espectroscopía electrónica, ya que se observan las tres transiciones para un níquel(II) con geometría octaédrica, lo que indica que el compuesto es estable en disolución y no tiene un cambio de geometría.

6.2.7.3 Propuesta estructural

De acuerdo a la caracterización, este compuesto presenta un comportamiento similar a los compuestos anteriores de cobalto(II) por lo que se propone una estructura octaédrica con dos ligantes (4aiz5c) coordinados por el carbonilo de la molécula y el imino del anillo aromático y en posición axial se encuentran los átomos de cloro coordinados (Figura 6.33)



**Figura 6.33 Propuesta estructural para el compuesto
[Ni(4aiz5c)₂(Cl)₂](H₂O)(CH₃CH₂OH) (9)**

Se determinó el momento magnético del compuesto [Ni(4aiz5c)₂(Cl)₂](H₂O)(CH₃CH₂OH) (9), con un valor de $\mu_{ef} = 3.1$ MB, el cual está dentro del intervalo esperado para un átomo de Ni²⁺.

6.2.8 Caracterización del compuesto [Ni(4aiz5c)₂(NO₃)(H₂O)](H₂O)(NO₃) (10)

6.1.10.2 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto [Ni(4aiz5c)₂(NO₃)(H₂O)](H₂O)(NO₃) (10) presenta las tres transiciones características para un compuesto con geometría octaédrica, sin embargo ν_3 está traslapada con la transferencia de carga originada por el ligante, pero se observa como un hombro (Figura 6.34).

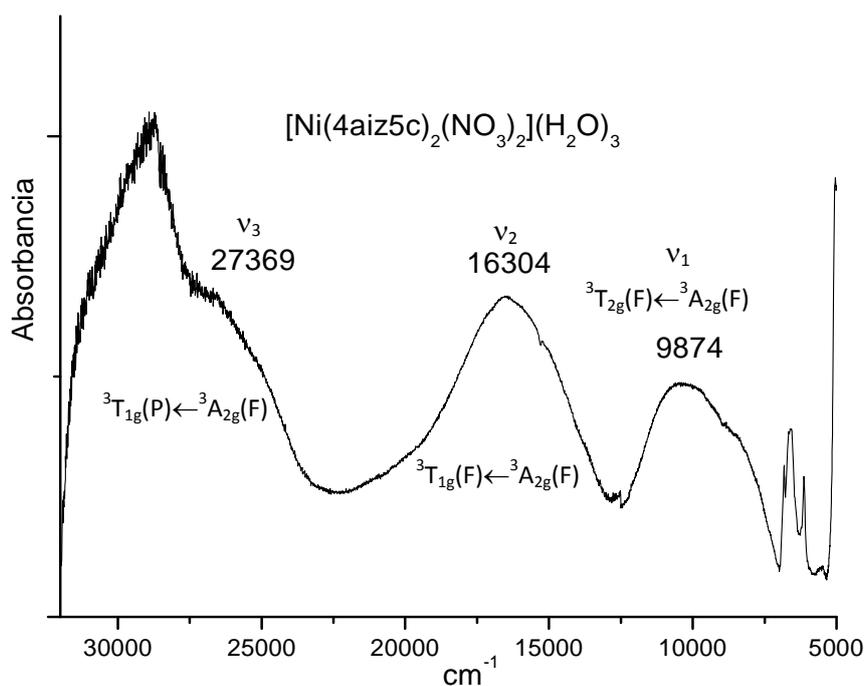


Figura 6.34 Espectro electrónico del compuesto
 $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)$ (10)

En el espectro se asignaron las bandas pertenecientes a las transiciones $\nu_1 = 9874 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$), $\nu_2 = 16304 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$) y $\nu_3 = 27369 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$), el valor a la que aparecen las transiciones electrónicas indican que en su ambiente electrónico el átomo metálico tiene coordinados átomos de nitrógeno y oxígeno, como ya se había observado anteriormente.

6.1.10.3 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto, a una concentración $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, se observan 3 transiciones (Figura 6.35) en 381 nm (26246 cm^{-1}), 631 nm (15828 cm^{-1}) y 957 nm (10441 cm^{-1}), tomados del máximo de la banda.

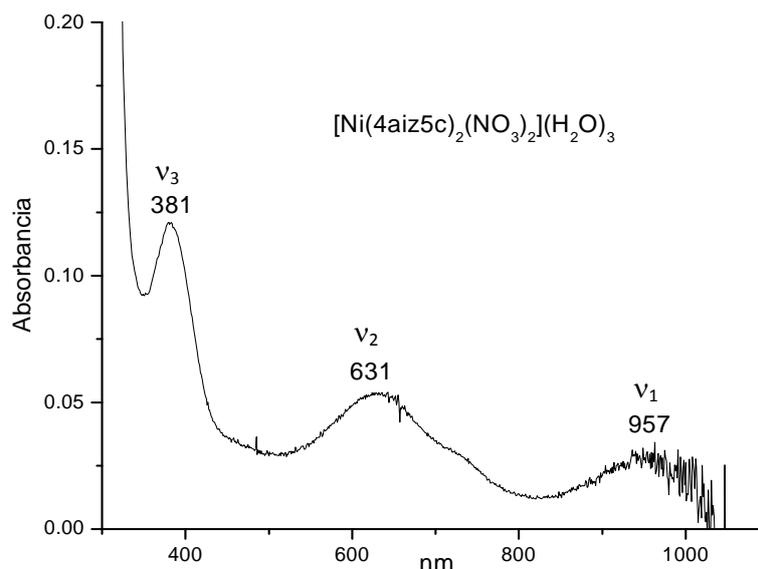


Figura 6.35 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_3$

El compuesto en disolución acuosa conserva su geometría octaédrica, lo que indica que es estable en disolución. La conductividad eléctrica para el compuesto (10) fue de $108 \mu\text{S}$, que es similar a la del compuesto (7), por lo que se propone una estructura similar a la del compuesto (7).

Se determinó el momento magnético del $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)$ (10), que tiene un valor de $\mu_{ef} = 2.96$ MB.

6.2.8 Caracterización del compuesto $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (11)

6.2.8.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})$ (11) presenta 3 transiciones electrónicas características para un compuesto de

níquel(II) con una configuración electrónica d^8 con geometría octaédrica (Figura 6.36).

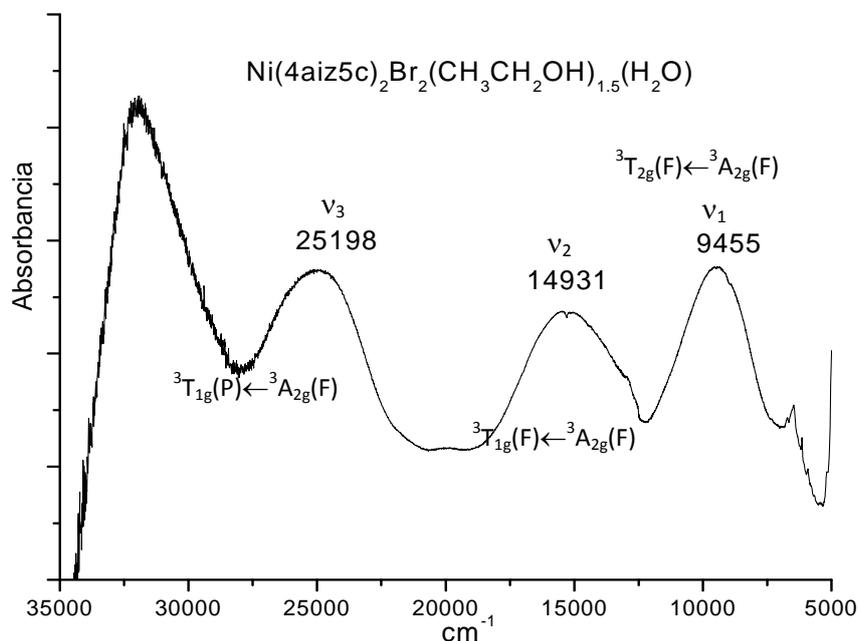


Figura 6.36 Espectro electrónico del compuesto
[Ni(4aiz5c)₂(Br)₂](H₂O) (CH₃CH₂OH) (11)

En el espectro se observan las bandas pertenecientes a $\nu_1 = 9455 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$), $\nu_2 = 14931 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$) y $\nu_3 = 25198 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$). El valor de ν_1 de cada uno de los compuestos con níquel(II) nos da directamente el $10 Dq$, el cual nos indica que nuestro ligante es de fuerza media. Las transiciones electrónicas indican que en su ambiente electrónico el átomo metálico tiene coordinados átomos de nitrógeno y oxígeno, como ya se había observado.

6.2.8.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto [Ni(4aiz5c)₂(Br)₂](H₂O)(EtOH) (11), a una concentración $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, se

observan tres transiciones en 379 nm (26364 cm^{-1}), 626 nm (15974 cm^{-1}) y 959 nm (10427 cm^{-1}), tomados del máximo de la banda (Figura 6.37).

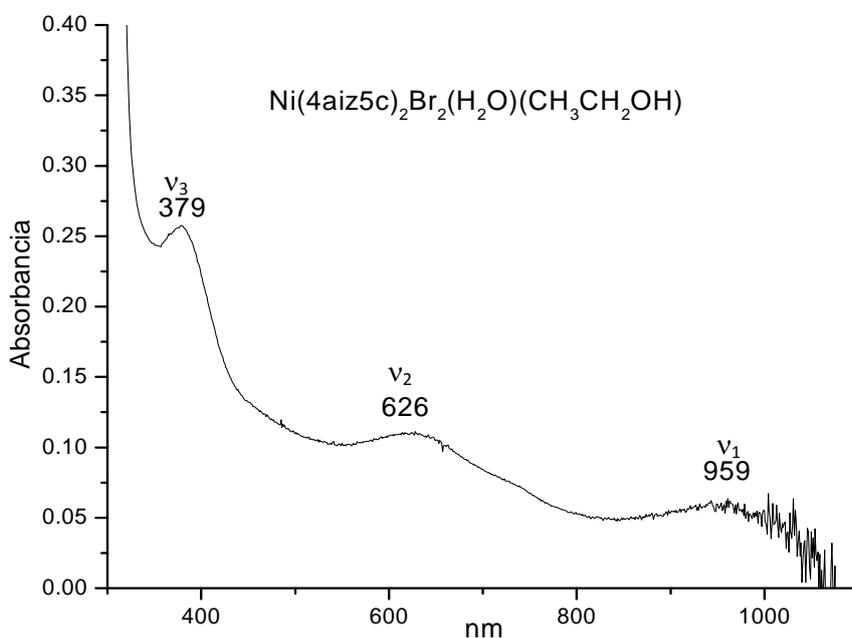


Figura 6.37 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$

Este compuesto es estable en disolución y no tiene un cambio de geometría.

El momento magnético del compuesto $[\text{Ni}(\text{4aiz5c})_2(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (11), fue de $\mu_{\text{ef}} = 3.12\text{ MB}$.

Este compuesto presenta una estructura similar a las de los compuestos 7 y 10.

6.2.9 Caracterización del compuesto $[\text{Cu}(\text{4aiz5c})(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (12)

6.2.9.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

En el espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{4aiz5c})(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (12) es posible observar la banda perteneciente a la transición electrónica del

átomo de cobre en 12933 cm^{-1} , esta transición corresponde a una geometría tetraédrica (Figura 6.38).

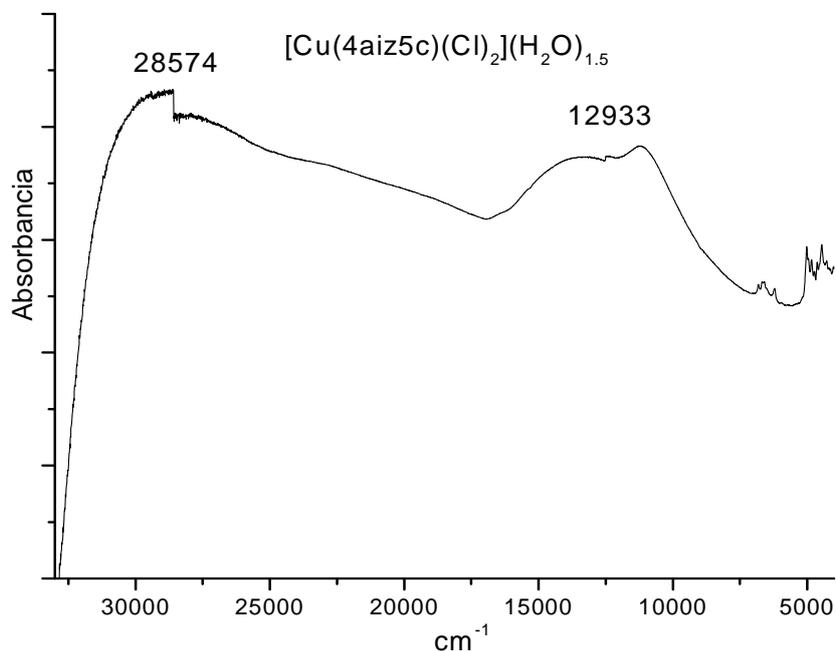
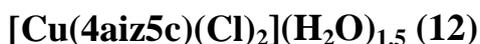


Figura 6.38 Espectro electrónico del compuesto



6.2.9.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Cu}(4\text{aiz}5\text{c})(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (12), a una concentración $1 \times 10^{-2}\text{ M}$, muestra una transición (Figura 6.39) en 745 nm (13423 cm^{-1}) tomado del máximo de la banda. La cual coincide con el espectro en estado sólido, además de observar una banda en 380 nm , que se deben a una amplia transferencia de carga del compuesto, la cual también se observa en el espectro en estado sólido.

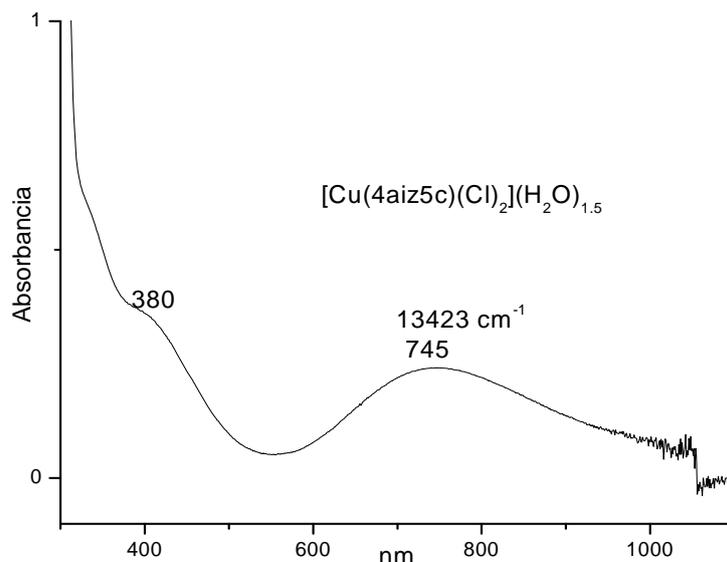


Figura 6.39 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto



El momento magnético del [Cu(4aiz5c)(Cl)₂](H₂O)_{1.5} (12), fue de $\mu_{ef} = 1.85$ MB, que corresponde a un electrón desapareado.

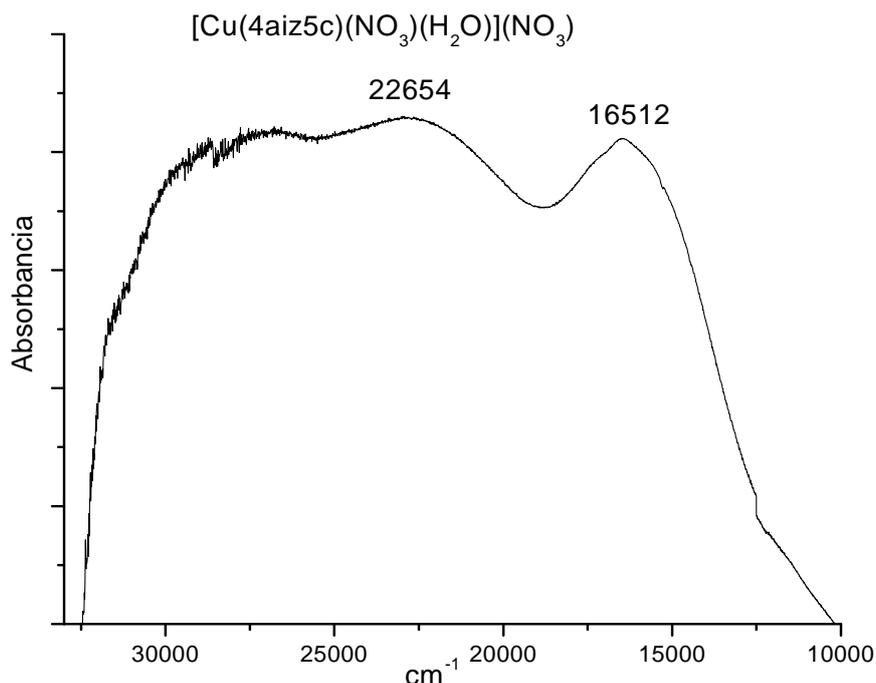
La estructura de este compuesto tetraédrico es similar al compuesto análogo de cobalto(II) (6).

6.2.10 Caracterización del compuesto

[Cu(4aiz5c)(NO₃)(H₂O)](NO₃) (13)

6.2.10.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto [Cu(4aiz5c)(NO₃)(H₂O)](NO₃) (13) presenta una transición electrónica en 16512 cm⁻¹, la banda ancha centrada en 21654 cm⁻¹, muestra que hay una deslocalización electrónica en la molécula, en donde el ligante tiene una participación importante (Figura 6.40).



**Figura 6.40 Espectro electrónico del compuesto
[Cu(4aiz5c)(NO₃)(H₂O)](NO₃) (13)**

6.2.10.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto [Cu(4aiz5c)(NO₃)(H₂O)](NO₃) (13), a una concentración 1×10^{-2} M, muestra la transición electrónica de la transferencia de carga con una mayor definición en 490 nm (20391 cm^{-1}), por otro lado se observa una banda desdoblada en 584 nm (17113 cm^{-1}) y 653 nm (17113 cm^{-1}), con una geometría octaédrica distorsionada debida al efecto de Jahn Teller (Figura 6.41).

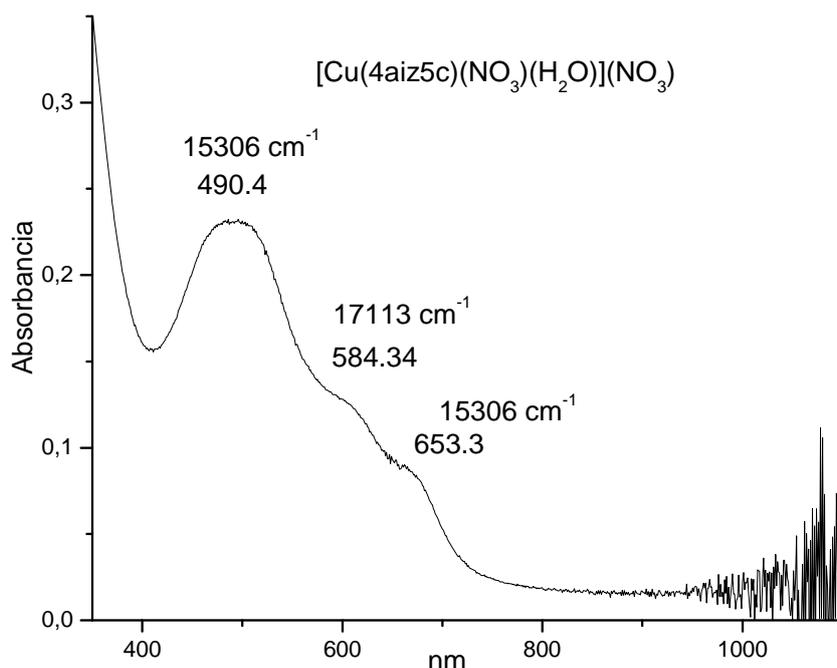


Figura 6.41 Espectro de UV-VIS en disolución acuosa del compuesto [Cu(4aiz5c)(NO₃)(H₂O)](NO₃) (13)

El momento magnético del [Cu(4aiz5c)(NO₃)(H₂O)](NO₃) (13), fue de $\mu_{ef} = 2.28$ MB. Este compuesto presenta una geometría tetraédrica con un ligante coordinado como se observó en los compuestos 6 y 12. Completando la esfera de coordinación con una molécula de agua y un grupo nitrato.

6.2.11 Caracterización del compuesto

[Cu(4aiz5c)(Br)₂](H₂O)₃(CH₃CH₂OH)_{0.5} (14)

6.2.11.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto [Cu(4aiz5c)(Br)₂](H₂O)₃(CH₃CH₂OH)_{0.5} (14) tiene una transición electrónica en 9796 cm⁻¹, lo que nos indica que este compuesto tiene una geometría tetraédrica (Figura 6.42).

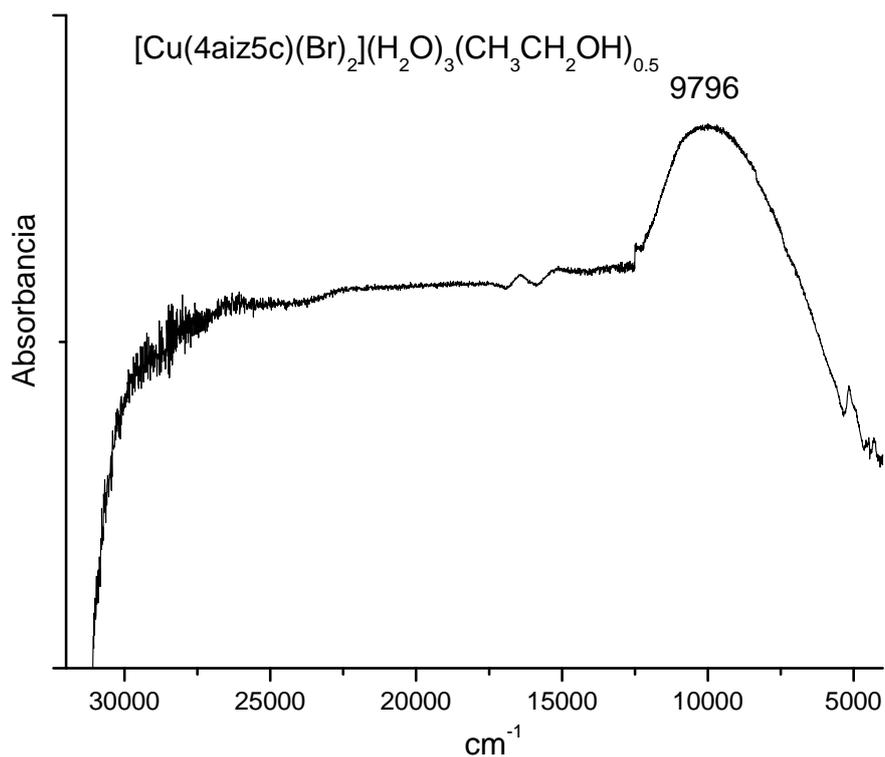


Figura 6.42 Espectro electrónico del compuesto
 $[\text{Cu}(4\text{aiz}5\text{c})(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$ (14)

6.2.11.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Cu}(4\text{aiz}5\text{c})(\text{Br})_2](\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.5}$ (14), a una concentración 1×10^{-2} M, no muestra transición alguna, debido a que esta es de baja energía y el aparato no lo detecta (Figura 6.43).

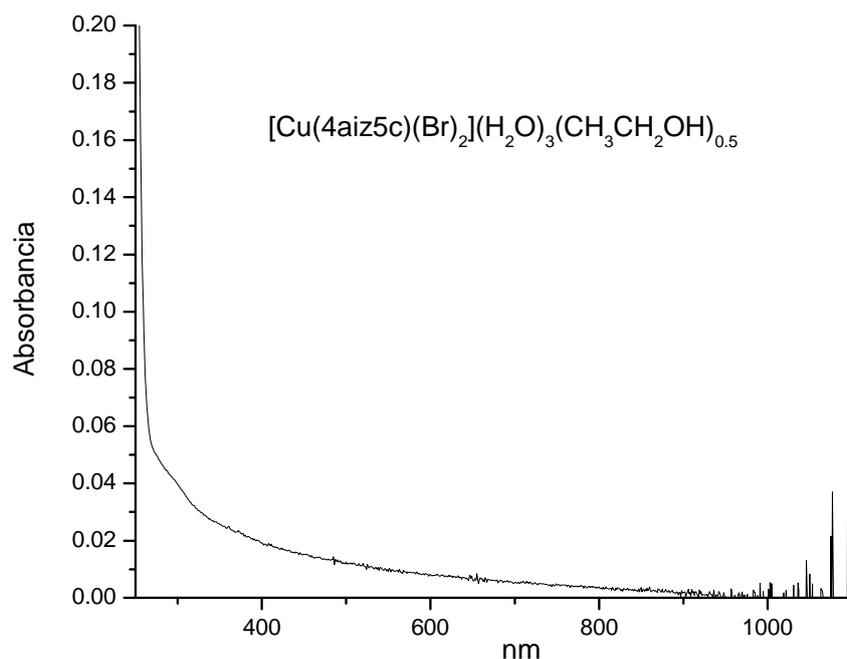


Figura 6.43 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto [Cu(4aiz5c)(Br)₂](H₂O)₃(CH₃CH₂OH)_{0.5} (14)

El momento magnético del [Cu(4aiz5c)(Br)₂](H₂O)₃(CH₃CH₂OH)_{0.5} (14) ($\mu_{ef} = 2.018$ MB), concuerda con un electrón desapareado.

6.2.12 Caracterización del compuesto [Zn(4aiz5c)₂](NO₃)₂ (16)

En los compuestos obtenidos con zinc(II) y el 4aiz5c, se observa un cambio de coloración a morado y azul, que no es común, debido a su configuración electrónica (d^{10}), con todos sus orbitales llenos. El cambio de color es una evidencia de la coordinación del ligante al átomo metálico.

6.2.12.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto [Zn(4aiz5c)₂](NO₃)₂ (16) tiene una transición electrónica en 19977 cm^{-1} , la cual no se debe al átomo de

zinc(II), ya que en su configuración electrónica todos los orbitales “d” están llenos, por lo que no se espera ninguna transición electrónica. Esta transición electrónica se propone que se debe a la presencia de un electrón libre en el ligante, que en los compuestos con Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} no se pueden observar, ya que estos átomos metálicos tienen transiciones permitidas en esta región (Figura 6.44).

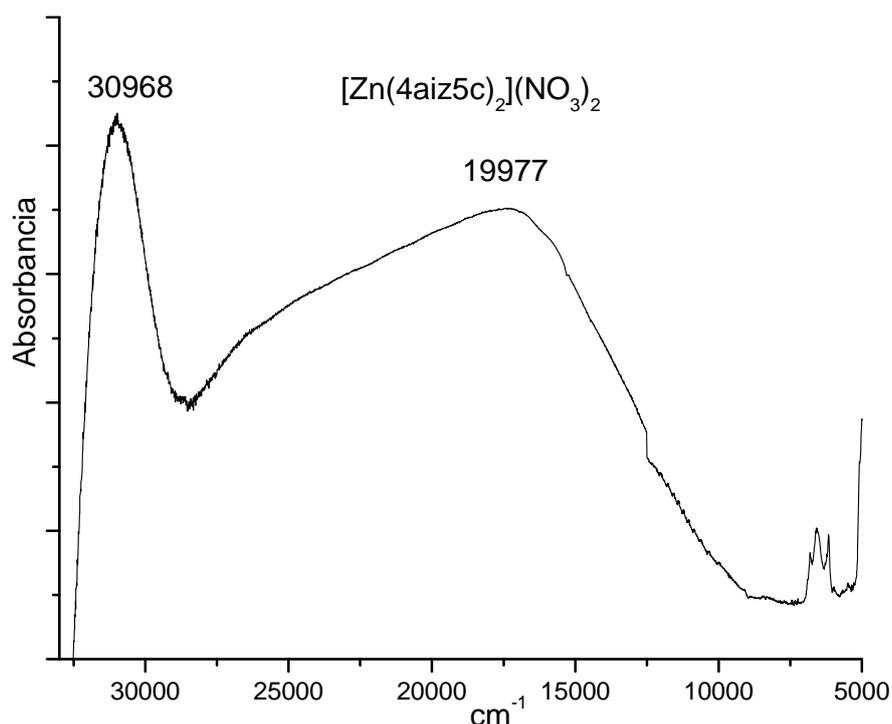


Figura 6.44 Espectro electrónico del compuesto
 $[\text{Zn}(\text{4aiz5c})_2](\text{NO}_3)_2$ (16)

6.2.12.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Zn}(\text{4aiz5c})_2](\text{NO}_3)_2$ (16), a una concentración 1×10^{-2} M, presenta una transición en 492 nm (20296 cm^{-1}), similar a la del espectro en estado sólido, por lo que se corrobora la presencia de un radical en la molécula (Figura 6.45).

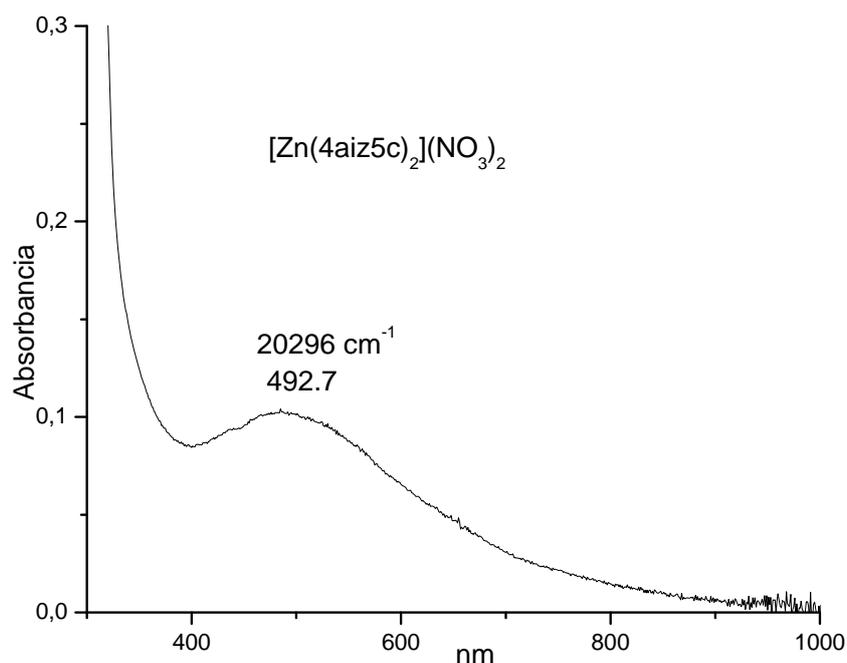


Figura 6.45 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Zn}(\text{4aiz5c})_2](\text{NO}_3)_2$ (16)

6.2.12.3 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Otra técnica utilizada para el estudio de este compuesto fue RPE a temperatura ambiente (Figura 6.46).

Con ayuda del RPE observamos que el compuesto presenta una señal con una $g = 2.00271$; el tipo de señal es característico de un electrón libre con un ancho de banda de 8.253 G. Lo cual corrobora la presencia de un radical libre en el ligante coordinado al átomo de Zn^{2+} . Para el compuesto (17) el espectro electrónico presenta una banda en la misma región, indicando la presencia del radical en los compuestos de coordinación. Mientras que el RPE corroboró la presencia del radical en el compuesto (17) y al ser similar los espectros no se presentan.

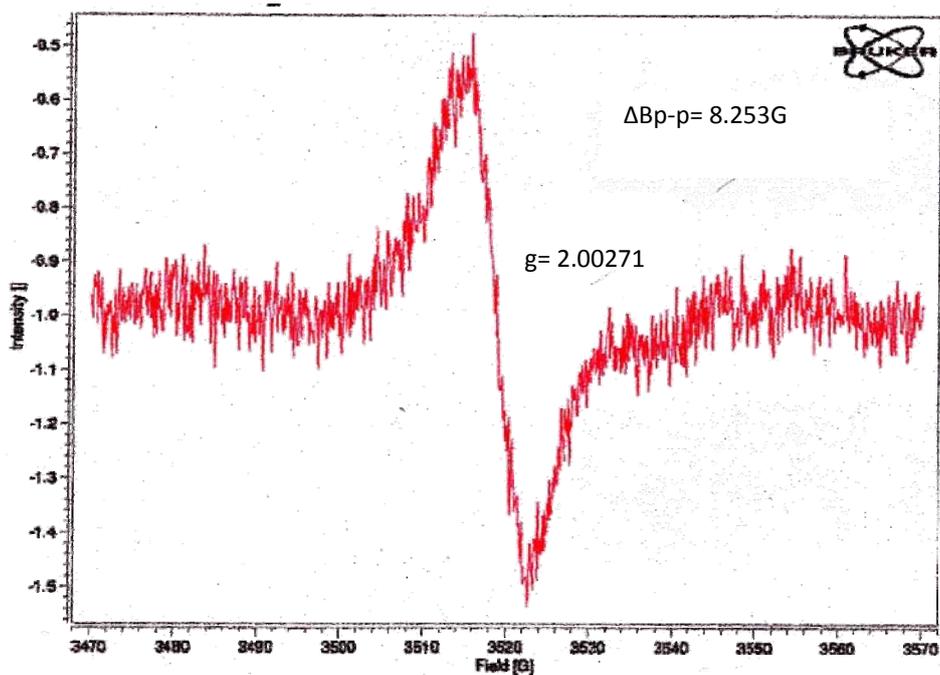


Figura 6.46 Espectro de RPE para el $[\text{Zn}(\text{4aiz5c})_2](\text{NO}_3)_2$ (16)

6.3 *Compuestos de coordinación con 2-uroilbencimidazol.*

6.3.1 *Caracterización por espectroscopía en el infrarrojo (IR) de los compuesto de coordinación con 2ubz.*

Los valores obtenidos de los espectros de IR de los compuestos de coordinación sintetizados con el ligante 2ubz se observan en la tabla 6.11; así como, los desplazamientos en las frecuencias de vibración indicando como están coordinados cada uno de los grupos presentes en el compuesto.

Tabla 6.11 Valores en el IR de compuestos obtenidos con 2ubz (cm⁻¹)

	2ubz	[Co(2ubz) ₂ (EtOH) ₂] (NO ₃) ₂	[Cu(2ubz) ₂ (Cl) ₂] (H ₂ O) ₂	[Cu(2ubz) ₂](NO ₃) ₂ (CH ₃ CH ₂ OH) ₂
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3490	3404	3358	3317
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3362	3347	3258	3183
$\nu(\text{NH}_2)_{\text{st}}$	1601	-----	-----	-----
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$	1705	1685	1672	1678
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{st}}$	1646	1633	1631	1632
$\nu(\text{C}-\text{N}-\text{H})_{\text{st}}$	1491	1488	1489	1489
$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{st}}$	1273	1279	1275	-----
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1634	1640	1672	1678
$\nu(\text{N}-\text{H})_{\text{aromático}}$	1225-1075	1124-1000	1141-1013	1141-1010
$\nu(\text{NO}_3)$	-----	1384	-----	1384
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	-----	-----	-----	1405
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	-----	-----	-----	1327
$\nu(\text{NO})$	-----	-----	-----	1020
$\Delta\nu$	-----	-----	-----	78

En la tabla se observa el cambio en las frecuencias de vibración del 2ubz con los compuestos obtenidos, dicho cambio se observa en las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ que va desde 3490 y 3362 cm⁻¹ en el ligante, hasta 3404 y 3347 cm⁻¹ aproximadamente en todos los compuestos de coordinación obtenidos. Además la banda perteneciente a $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{st}}$ que está en 1705 cm⁻¹ en el ligante, en los compuestos de coordinación se desplazan a 1685 cm⁻¹ aproximadamente, lo que indica que la coordinación se da por este grupo. Como ya se había discutido en los otros ligantes, la señal perteneciente al carbonilo se desplaza a menor energía, debido a que este grupo disminuye su carácter de doble enlace por la coordinación al átomo metálico.

También se ve desplazada la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ que en el ligante se encuentra en 1634 cm^{-1} , mientras que en los compuestos obtenidos esta en 1640 cm^{-1} , lo que indica que la coordinación al átomo metálico se da en el N3 del anillo aromático imidazólico.

En los compuestos $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{EtOH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19) y $[\text{Cu}(\text{4aiz5c})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (20), se observa una señal intensa en 1384 cm^{-1} perteneciente a un grupo nitrato iónico. Solo el compuesto $[\text{Cu}(\text{4aiz5c})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (20) tiene las bandas pertenecientes al grupo nitrato coordinado $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ en 1405 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ en 1327 cm^{-1} y $\nu(\text{NO}_3)$ en 1020 cm^{-1} . Como ya se había discutido estos valores indican que el grupo nitrato se coordina de manera monodentada, por lo que en este compuesto existe un grupo nitrato coordinado y uno como contraion.

6.3.2 Caracterización del compuesto $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19)

En la síntesis de los compuestos de coordinación con el 2-uroilbencimidazol se ha podido obtener cristales, los cuales se discutirán mas adelante.

6.3.2.1 Espectroscopía Electrónica UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19) presenta dos transiciones electrónicas, ν_1 en 8621 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F})$) y ν_3 en 20088 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{2\text{g}}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F})$) lo que indica que tiene una geometría octaédrica. Además por la región en la que aparecen las bandas el átomo metálico esta unido a átomos de oxígeno y nitrógeno (Figura 6.47).

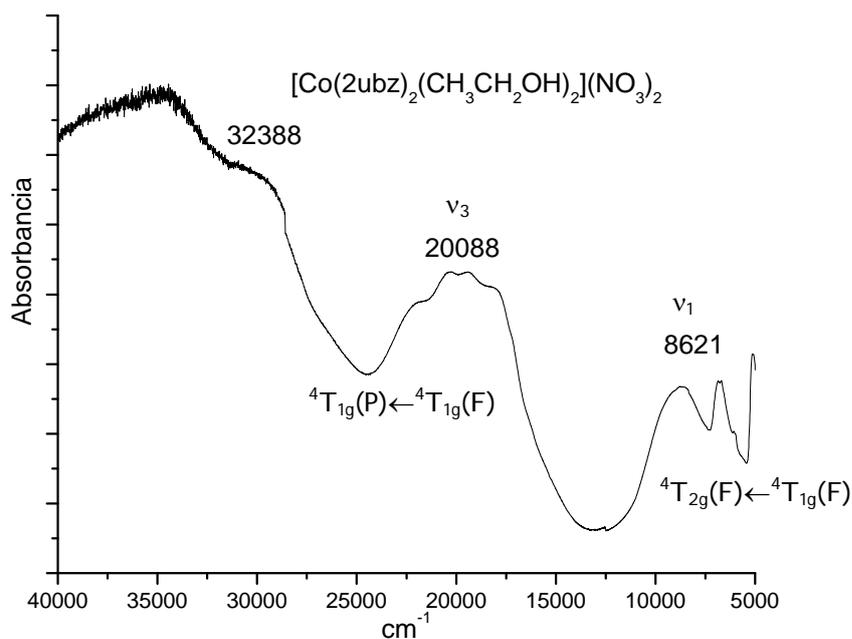


Figura 6.47 Espectro electrónico del compuesto
 $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19)

6.3.2.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19), a una concentración de 1×10^{-2} M, muestra una transición en 511 nm (19569 cm^{-1}) tomado del máximo de la banda (Figura 6.48), indicando conserva su geometría octaédrica.

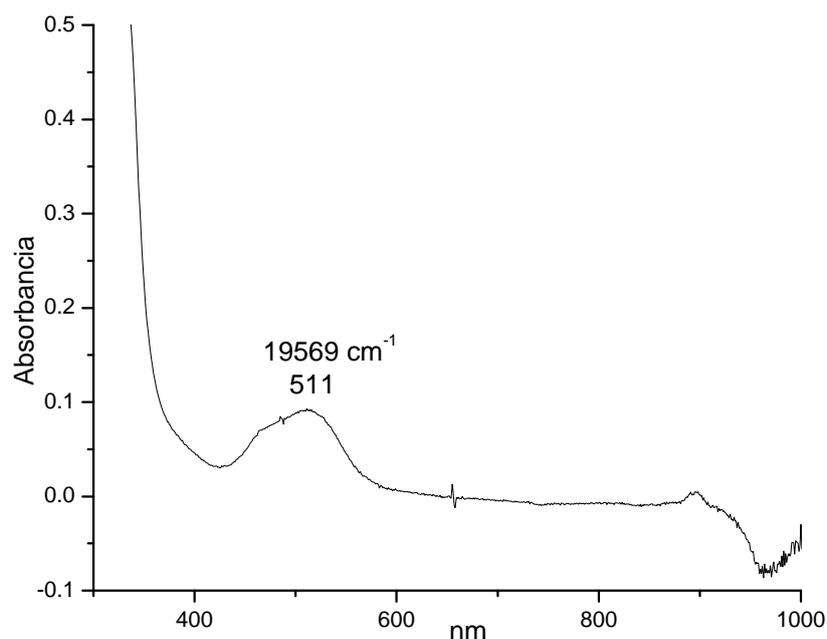


Figura 6.48 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19)

6.3.2.3 Difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19).

Se obtuvieron cristales del compuestos de coordinación sintetizado con nitrato de cobalto(II), los cuales fueron adecuados para llevar a cabo el estudio por difracción de rayos-X, observando que la coordinación al átomo metálico es por el amino del grupo uroilo e imino de la fracción imidazol del bencimidazol. También están coordinadas dos moléculas de etanol por el oxígeno (Figura 6.49).

La estructura presenta una geometría octaédrica en torno al átomo metálico, donde tiene a las 2 moléculas de etanol coordinadas en posición axial y las moléculas de 2-uroilbencimidazol están coordinadas como quelato en las posiciones ecuatoriales.

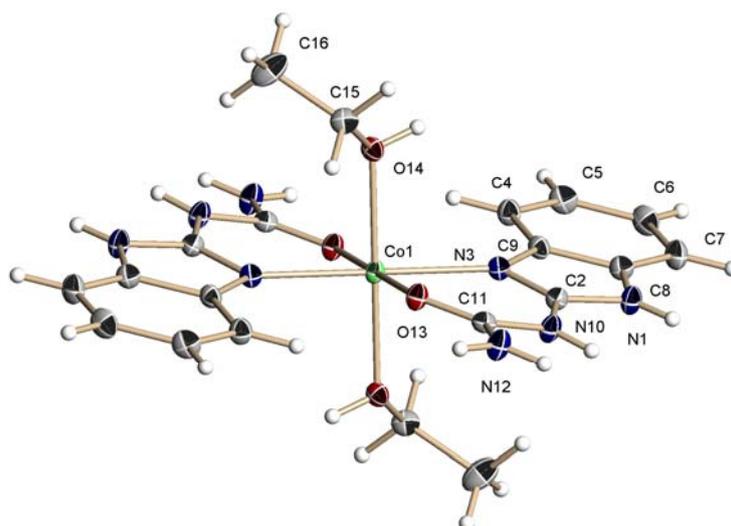


Figura 6.49 Diagrama Ortep del compuesto
[Co(2ubz)₂(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂ (19)

La estructura cristalina del compuesto [Co(2ubz)₂(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂ (19) es un sistema triclinico con un grupo espacial P-1 con Z = 1, lo cual se puede ver en la celda unitaria (Figura 6.50).

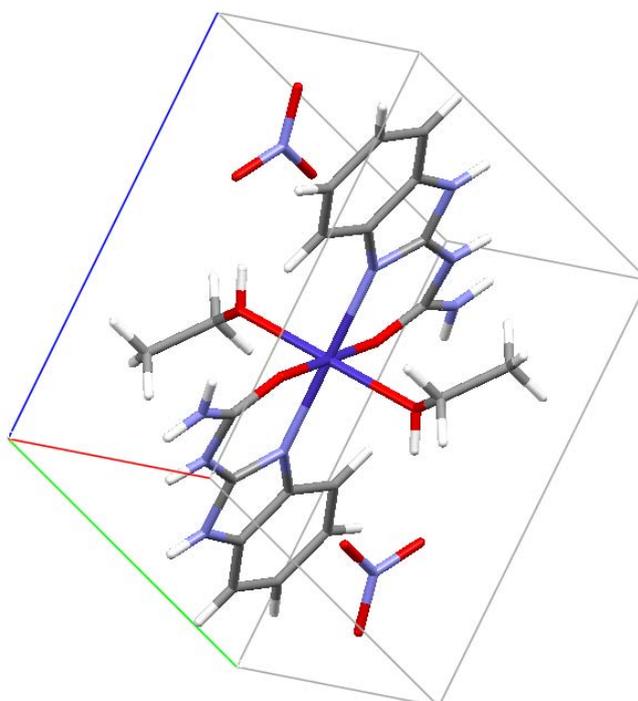


Figura 6.50 Celda unitaria del compuesto
[Co(2ubz)₂(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂ (19)

En el ligante por difracción de rayos-x, las longitudes de enlace de los átomos del sustituyente uroilo⁸⁷, son menores al valor de longitud que presenta un enlace sencillo, lo que indica que tienen carácter de doble enlace y en consecuencia que se encuentra una deslocalización electrónica en el sistema (Tabla 6.12).

Tabla 6.12 Longitudes de enlace seleccionados del 2ubz⁸⁷

<i>Longitudes de enlace seleccionados (Å)</i>			
<i>N(3)-C(2)</i>	<i>1.294(3)</i>	<i>N(10)-C(11)</i>	<i>1.340(3)</i>
<i>N(3)-C(9)</i>	<i>1.376(3)</i>	<i>O(13)-C(11)</i>	<i>1.156(3)</i>
<i>N(10)-C(2)</i>	<i>1.363(3)</i>	<i>N(12)-C(11)</i>	<i>1.342(4)</i>

Cuando se coordina al átomo metálico las longitudes de enlace aumentan (Tabla 6.13) como la del C(11)-O(13) de 1.156(3)Å a 1.238(2)Å, lo que indica que el sistema dona densidad electrónica al átomo metálico y pierde carácter de doble enlace. Sin embargo la longitud de enlace de N(12)-C(11) disminuye su distancia por que dona densidad electrónica para estabilizar la molécula.

Tabla 6.13 Longitudes de enlace seleccionados del compuesto [Co(2ubz)₂(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂ (19)

<i>Longitudes de enlace seleccionados (Å)</i>			
<i>Co(1)-O(13)</i>	<i>2.079(11)</i>	<i>N(10)-C(2)</i>	<i>1.371(2)</i>
<i>Co(1)-O(14)</i>	<i>2.098(11)</i>	<i>N(10)-C(11)</i>	<i>1.374(2)</i>
<i>Co(1)-N(3)</i>	<i>2.124(14)</i>	<i>O(13)-C(11)</i>	<i>1.238(2)</i>
<i>N(3)-C(2)</i>	<i>1.321(2)</i>	<i>N(12)-C(11)</i>	<i>1.336(2)</i>
<i>N(3)-C(9)</i>	<i>1.410(2)</i>	<i>O(14)-C(15)</i>	<i>1.448(2)</i>

Los ángulos seleccionados (Tabla 6.14) son prácticamente de 180° en las posiciones trans y de prácticamente 90° en las posiciones cis, lo que indica que la geometría es regular.

Tabla 6.14 Ángulos seleccionados del compuesto (19)

<i>Ángulos seleccionados (°)</i>	
<i>O(13)-Co(1)-O(13)</i>	<i>180.00(5)</i>
<i>O(13)-Co(1)-O(14)</i>	<i>89.37(5)</i>
<i>O(14)-Co(1)-O(14)</i>	<i>180.00(8)</i>
<i>O(13)-Co(1)-N(3)</i>	<i>93.44(5)</i>
<i>O(14)-Co(1)-N(3)</i>	<i>92.74(5)</i>
<i>N(3)-Co(1)-N(3)</i>	<i>180.0</i>

6.3.3 Caracterización del compuesto $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (20)

6.3.3.1 Espectroscopía Electrónica UV-Vis-NIR (Estado Sólido)

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (20) presenta una transición electrónica en 16000 cm^{-1} . La región en la que aparece la banda corresponde a un compuesto con geometría octaédrica. La banda está desdoblada, lo que indica que tiene una distorsión de Jahn Teller (Figura 6.51).

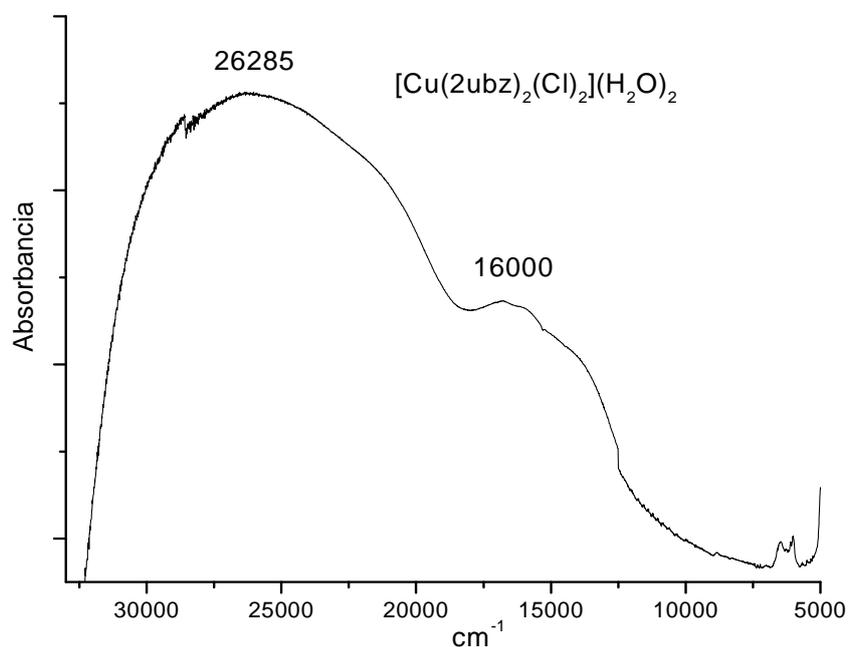


Figura 6.51 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (20)

6.3.3.2 Espectrofotometría de UV-Vis en disolución

El espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto, a una concentración de 1×10^{-2} M, muestra una transición en 725 nm (13793 cm^{-1}) tomado del máximo de la banda (Figura 6.52). Esta banda que se observa en el compuesto en disolución, indica un cambio de geometría a tetraédrica, debido a que los átomos de cloro son muy lábiles y el disolvente los hizo salir de la esfera de coordinación.

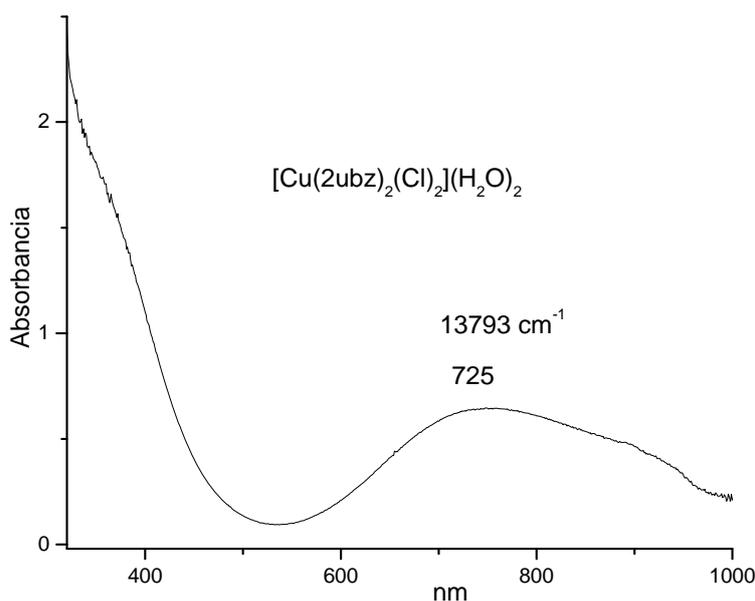


Figura 6.52 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (20)

6.3.4 Caracterización del compuesto $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ (21)

6.3.4.1 Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR (estado sólido)

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ (21) tiene una transición electrónica en 12016 cm^{-1} , esta región de energía es para compuestos con geometría tetraédrica (Figura 6.53).

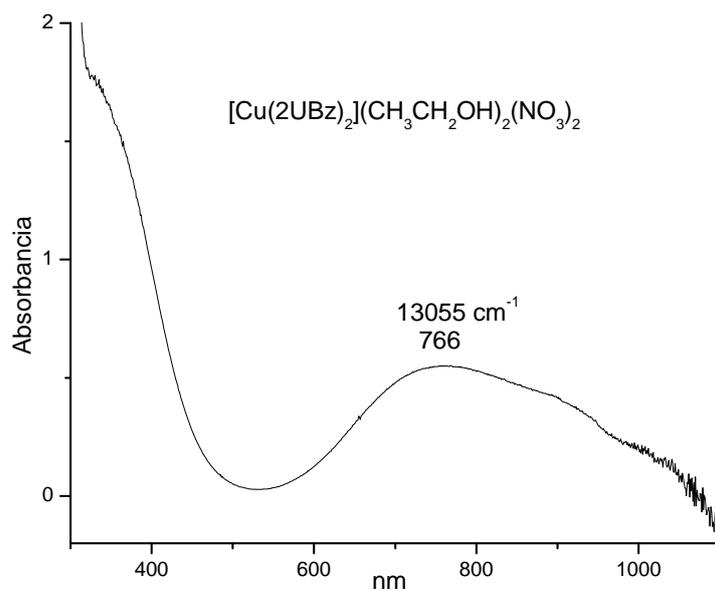


Figura 6.54 Espectro de UV-Vis en disolución acuosa del compuesto
 $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ (21)

6.3.4.3 Propuesta estructural

Se propone una estructura tetraédrica con 2 ligantes coordinados como quelato mediante el oxígeno del sustituyente uroilo y el nitrógeno del fragmento imidazólico del bencimidazol (Figura 6.55)

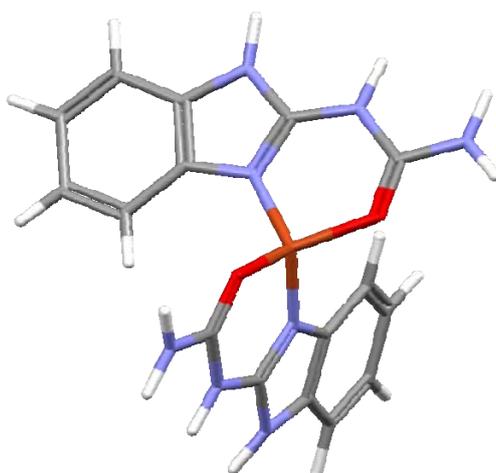


Figura 6.55 Propuesta estructural para el compuesto
 $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ (21)

6.2. Pruebas biológicas.

A continuación se describen los compuestos que tuvieron actividad bactericida y bacteriostática en las cepas de *M. luteus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *P. vulgaris*, *S. aureus* y *S. tiphy*.

Actividad Antibacteriana *In vitro*.

Las pruebas de actividad antibacteriana por el método de difusión en disco, de los compuestos de coordinación obtenidos de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) y zinc(II) con los ligantes alantoína, 4aiz5c y el 2-uroilbencimidazol, se realizaron por duplicado, utilizando concentraciones de 5000, 500, 50, 5 y 0.5 µg/mL en H₂O.

Se realizaron las pruebas de susceptibilidad antimicrobiana para los compuestos discutidos en esta tesis con las cepas antes mencionadas, para los ligantes en estado libre y las sales metálicas utilizadas para la síntesis de los compuestos de coordinación.

Los ligantes en estado libre y las sales metálicas utilizadas en la síntesis de los compuestos de coordinación, no presentan actividad antimicrobiana en ninguna de las cepas. Solo el acetato de zinc presenta una actividad antimicrobiana moderada a *S. tiphy*, pero en el compuesto de coordinación utilizado no se presenta esta actividad biológica.

Los resultados de susceptibilidad antimicrobiana para los compuestos de coordinación se presentan en la tabla 6.23, con el código a continuación mostrado.

Tabla 6.23 Actividad antibacteriana de los compuestos de coordinación

compuesto	<i>M. luteus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. tiphy</i>
[Co ₂ (al) ₂ (CH ₃ COO) ₄](H ₂ O) ₆	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Ni ₂ (al) ₄ (CH ₃ COO) ₄](H ₂ O) _{2.5}	B	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Cu ₂ (al) ₂ (CH ₃ COO) ₄](H ₂ O) ₂	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Zn ₂ (al) ₃ (CH ₃ COO)](H ₂ O)	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Co(4aiz5c) ₂ (Cl) ₂](H ₂ O)	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Co(4aiz5c)(Cl) ₂](H ₂ O)	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Co(4aiz5c) ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](H ₂ O)(NO ₃)	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Co(4aiz5c) ₂ (Br) ₂](H ₂ O) ₂ (EtOH) _{0.5}	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Ni(4aiz5c) ₂ (Cl) ₂](H ₂ O)(EtOH)	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Ni(4aiz5c) ₂ (NO ₃)(H ₂ O)](H ₂ O)(NO ₃)	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Ni(4aiz5c) ₂ (Br) ₂](H ₂ O) (EtOH)	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Cu(4aiz5c)(Cl) ₂](H ₂ O) _{1.5}	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Cu(4aiz5c)(NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃)	b	N. A.	N. A.	N. A.	b	N. A.
[Cu(4aiz5c)(Br) ₂](H ₂ O) ₃ (EtOH) _{0.5}	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Zn(4aiz5c) (Cl) ₂](H ₂ O) _{0.75} (EtOH) _{0.25}	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Zn(4aiz5c) ₂](NO ₃) ₂	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Zn(4aiz5c)(NO ₃) ₂](H ₂ O)	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	b	N. A.
[Zn(4aiz5c)(Br) ₂](H ₂ O) _{0.75} (EtOH) _{0.25}	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Co(2ubz) ₂ (EtOH) ₂](NO ₃) ₂	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Cu(2ubz) ₂ (Cl) ₂](H ₂ O) ₂	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
[Cu(2ubz) ₂](NO ₃) ₂ (EtOH) ₂	b	b	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.

No activo	N. A.	Bactericida	B	Bacteriostático	b
-----------	-------	-------------	----------	-----------------	----------

Con los resultados obtenidos podemos dividir la actividad presentada en 2 grupos presentados a continuación.

Bactericidas.

Únicamente 4 compuestos presentaron una actividad mínima inhibitoria, en algunos casos son bacteriostáticos y solo el compuesto [Ni(al)₂(CH₃COO)₂](H₂O)_{1.25} (2) tuvo actividad inhibiendo el crecimiento del *M. luteus* con un halo de inhibición máximo de 1.5 cm a una concentración de 5000 µg/mL y una mínima de 0.8 cm a 0.5 µg/mL (Figura 6.56). Es importante resaltar que se probaron con la misma técnica las sales

metálicas utilizadas para la síntesis de los compuestos, así como los ligantes en estado libre, los cuales no mostraron actividad antimicrobiana alguna.



Figura 6.56 Halos de inhibición a *M. luteus* del $[\text{Ni}(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{H}_2\text{O})_{1.25}$ (2)

Este resultado es de importancia ya que el compuesto que presentó actividad antimicrobiana, $[\text{Ni}(\text{al})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{H}_2\text{O})_{1.25}$ (12), tiene el ligante que es biodegradable.

Bacteriostáticos.

Tabla 6.23. Actividad Antibacteriana por el método modificado de Bauer-Kirby

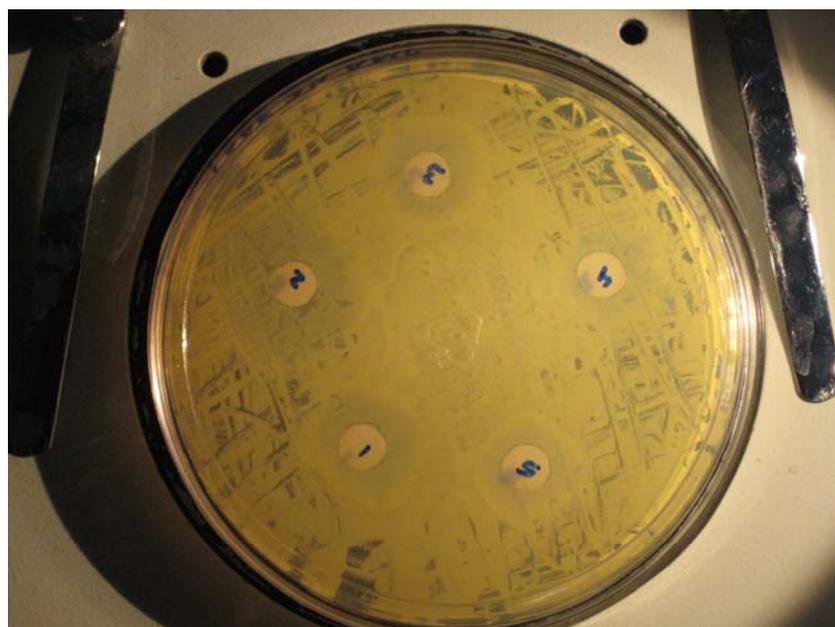
	$[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{NO}_3)_2$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ₂	$[\text{Zn}(\text{4aiz5c})(\text{NO}_3)_2]$ (H_2O)	$[\text{Cu}(\text{4aiz5c})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (NO_3)
<i>S. aureus</i>	-	+ - (2.3 cm)	+ - (2.7 cm)
<i>M. luteus</i>	+ (1.2 cm)	-	+ - (1.5 cm)
<i>S. tiphy</i>	-	-	-
<i>P. aeruginosa</i>	-	-	-
<i>E. coli</i>	+ (0.9cm)	-	-
<i>P. vulgaris</i>	-	-	-

Los compuestos que se muestran en la tabla tienen sobre los halos crecimiento menor que el resto del medio, lo que indica que estos compuestos son bacteriostáticos, únicamente el compuesto $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ (21) tiene un halo de inhibición para *E. Coli* mínimo como se muestra en la tabla por lo que si es bacteriostático a este microorganismo (Figura 6.57).

Se probaron las sales metálicas, observando que no presentan actividad, lo que indica que los compuestos de coordinación son estables y no se disocian.



$[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ (21) en *E. coli*



$[\text{Cu}(\text{4aiz5c})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (13) en *S. aureus*

Figura 6.57 Actividad bacteriostática en *E. coli* y *S. aureus*

Conclusiones

7

- Se sintetizó una nueva serie de compuestos de coordinación a partir de sales de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II) con: alantoína, 4(5)aminoimidazol-5(4)-carboxamida y 2-uroilbencimidazol.
- Se llevó a cabo el análisis estructural de los compuestos, observándose que todos los ligantes se coordinan como quelato, para formar anillos y estabilizar la estructura.
- El ligante alantoína con los acetatos estabiliza compuestos dinucleares.
- La alantoína es un ligante de fuerza media que al desprotonarlo adquiere una mayor fuerza de enlace.
- La alantoína presenta actividad antimicrobiana en una concentración mínima inhibitoria de 0.5 mg/mL a *M. luteus*, por lo que es un ligante importante por la biodegradabilidad que presenta y su baja toxicidad.
- Los compuestos con el 4aiz5c estabilizan geometrías octaédricas, tetraédricas y pirámide de base cuadrada.
- Los compuestos de 4aiz5c y 2ubz, con cobre(II) y zinc(II), con formula mínima $[M(L)X_2](H_2O)_x$ presentan una geometría tetraédrica.
- El estudio en disolución mostró que los compuestos mantienen su geometría octaédrica o tetraédrica. Solo el compuesto $[Co(4aiz5c)_2(Cl)]Cl(H_2O)$ que presenta

una geometría de pirámide de base cuadrada cambia a una geometría octaédrica por la coordinación del disolvente en disolución.

➤ El compuesto $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2(\text{Cl})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ en estado sólido presenta una geometría tetraédrica, pero en disolución cambia a una geometría tetraédrica por la labilidad de los halógenos en disolución.

➤ Se exploraron las propiedades biológicas de los compuestos obtenidos, frente a bacterias Gram(+) y Gram(-). En el estudio antibacteriano, los compuestos: $[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (2), $[\text{Cu}(\text{4aiz5c})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (13), $[\text{Zn}(\text{4aiz5c})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ (17) y $[\text{Cu}(\text{2ubz})_2](\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ (21), presentaron una actividad bacteriostático, siendo únicamente el compuesto $[\text{Ni}_2(\text{al})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (2) con geometría octaédrica el que presenta una actividad bactericida.

➤ Se concluye que la actividad antimicrobiana de éstos compuestos es significativa, por lo que es importante continuar la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación con estos ligantes, ya que posiblemente podrían ser empleados en el tratamiento de aguas residuales y cuerpos de agua dulce.

- 1.- J. Romero Jarero, H. Rodríguez Santiago. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología* (1981).
- 2.- J. Romero Jarero, H. Rodríguez Santiago. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología* (1980).
- 3.- M. Mazari-Hiriart, Y. Lopez-Vidal, S. Ponce-de-Leon, J. J. Calva, F. Rojo-Callejas, G. Castillo-Rojas. *Appl. Envir. Microbiol.* (2005) 5129-5137.
- 4.- F. Celico, M. Varcamonti, M. Guida, G. Naclerio. *Appl. Envir. Microbiol.* (2004) 2843-2847.
- 5.- A. A. Adingra, R. Arfi. *Mar. Poll. Bull.* 36(9) (1998) 689-695.
- 6.- L. Po Catalao Dionisio, G. Rheinheimer, J. J. Borregos. *Mar. Poll. Bul.* vol. 40, No. 2 (2000) 186-193.
- 7.- M. Greenway. *Ecol. Engin.* 25 (2005) 501–509
- 8.- S. Dumontet, K. Krovacek, S. B. Baloda, R. Grottoli, V. Pasquale, S. Vanucci. *Comp. Immun. Microbiol. Infect.Dis.* 19(3) (1996) 245-254.
- 9.- M. Castañeda Chavez, V. Pardo chavez, E. Orrantia Borunda, F. Lango Reynoso. *Mar. Poll. Bull.* 50 (2005) 1641-1648.
- 10.- N. Bracho, B. Lloyd, G. Aldana. *Water Res.* 40 (2006) 1677–1685.
- 11.- B. M. Streets, P. A. Holden. *Water Res.* 37 (2003) 589–608.
- 12.- B. F. Sanders, F. Arega, M. Sutula. *Water Res.* 39 (2005) 3394–3408.
- 13.- M. Paz-y-Miño, C. Barzola, C. Lazcano, M. Ponce, J. Leon. *Rev. Peru. Biol.* 10(2) (2003) 133–144

- 14.- W. H. Renwick, H. M. Edenborn. *Envir. Poll. (Ser. B)*, 5 (1983) 175–185.
- 15.- J. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. Sordo. *Química Bioinorgánica*, Ed. Síntesis, España, 2002.
- 16.- Y. Bao–Hui, I.D. Williams, L. Xiao–Yuan. *J. Inorg. Biochem.*, 92 (2002) 128–136.
- 17.- K. K. Mothilal, C. Karunakaran, A. Rajendran, R. Murugesan. *J. Inorg. Biochem.*, 98 (2004) 322.
- 18.- Y. Méndez Vidal. *El Antiparasitario Albendazol y su Interacción con Iones Metálicos. Síntesis y Caracterización*. Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Química México D.F. (2003).
- 19.- QFB Milton Londoño Lemos. *Síntesis y Actividad de Compuestos de Coordinación de Cobalto (II) y Zinc (II) con Derivados del Bencimidazol*, Tesis de Maestría, F. Q. UNAM (2006).
- 20.- Q.I María Obdulia Sánchez Guadarrama. *Síntesis y Estudio Biológico de Compuestos de Coordinación de Cobalto (II), Cobre (II) y Zinc (II) con Derivados Bencimidazólicos*, Tesis de Maestría, F. Q. UNAM (2007).
- 21.- N. Galvan-Tejada, S. Bernès, S. E. Castillo-Blum, H. Nöth, R. Vicente, N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem.* 91(2002) 339-348.
- 22.- H. López-Sandoval, M. E. Londoño-Lemos, R. Garza-Velasco, I. Poblano-Meléndez, P. Granada-Macías, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens. *J. Inorg Biochem. J. Inorg. Biochem.* 102 (2008) 1267-1276.
- 23.- S. Materazzi, S. Aquili, G. D. Ascenzo, K. M. Kadish, J. L. Bear. *Termochim. Acta.* 397(2003) 129-134.
- 24.- S. Materazzi, S. Aquili, C. Bianchetti, G. D. Ascenzo, K. M. Kadish, J. L. Bear. *Termochim. Acta.* 409(2004) 145-150.

- 25.- S. G. Baca, I. G. Filippova, N. V. Gerbeleu, Y. A. Simonov, M. Gdaniec, G. A. Timco, O. A. Gherco, Y. L. Malaestean; *Inorg. Chim. Acta*, 344 (2003) 109–116.
- 26.- Quezada Buendía Xiomara. *Nuevos Compuestos de Coordinación de Co (III) y Cr (III) con ligantes bencimidazólicos*, Tesis de Licenciatura, F. Q. UNAM (2003).
- 27.- M. C. Mimmi, F. Micciché, H. Kooijman, A. L. Spek, S. T. Warzeska, E. Bouwman. *Inorg. Chim. Acta*, 340 (2002) 197–200.
- 28.- S. Özden, D. Atabey, S. Yildiz, H. Göker. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13 (2005) 1587.
- 29.- T. Głowiak, K. Kurdziel. *J. Mol. Struct.*, 516 (2000) 1–5.
- 30.- N. Barba–Behrens, A. M. Mutio–Rico, P. Joseph–Nathan and R. Contreras. *Polyhedron*, 10 (1991) 1333–1341.
- 31.- P. Drożdżewski, B. Pawlak, T. Głowiak. *Polyhedron*, 21 (2002) 2819–2825.
- 32.- P. Drożdżewski, B. Pawlak. *Spectrochim. Acta Part A*, 60 (2004) 1527–1532.
- 33.- D. C. Harris. *Análisis Químico Cuantitativo*, 2ª edición, Ed. Reverté S.A., España, 2001.
- 34.- B. Barszcz, T. Głowiak, K. Detka. *Polyhedron*, 22 (2003) 1329–1334.
- 35.- S. Graßmann, J. Apelt, W. Sippl, X. Ligneau, H. H. Pertz, Y. H. Zhao, A. Jean–Michel, C. R. Ganellin, S. Jean–Charles, W. Schunack, H. Stara. *Bioorg. Med. Chem.*, 11 (2003) 2163–2174.
- 36.- K. F. Khaled; *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2493–2503.
- 37.- M. Collins, D. Ewing, G. Mackenzie, E. Sinn, U. Sandbhor, S. Padhye. *Inorg. Chem. Comm.*, 3 (2000) 453–457.

- 38.- K. Kurdziel, T. Głowiak, J. Jezierska. *Inorg. Chem. Comm.*, 6 (2003) 459–461.
- 39.- T. Premkumar, S. Govindarajan. *Thermochim. Acta*, 386 (2002) 35–42.
- 40.- Mc Cann, *Polyhedron*, 25(2005) 1771-1778.
- 41.- N. Nanbu, Y. Sasaki, F. Kitamura. *Electrochem. Comm.*, 5 (2003) 383–387.
- 42.- H. Otmačić, E. Stupnišek–Lisac. *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 985–991.
- 43.- L. Woo – Jin. *Mat. Sci. Eng. A*, 348 (2003) 217–226.
- 44.- D. Kattygnarath, N. Mounier, I. Madelaine-Chambrin, B. Gourmel, T. Le Bricon, C. Gisselbrecht, P. Faure, P. Houzé. *Clin. Biochem.* 39 (2006)86-90.
- 45.- S. B. Mulrooney, R. P. Hausinger. *J. Bacterio.*, 185(1) (2003) 126-134.
- 46.- I. Zitnanová, P. Korytár, O. I. Aruoma, M. Sustrová, I. Garaiová, J. Muchova, T. Kalnovicová, Z. Duracková. *Clin. Chim. Acta* 341 (2004) 139-146.
- 47.- D. V. PavittSue, J. M. CamDavid, A. Reaveley. *Clin. Chim. Acta* 318 (2002) 63-70.
- 48.- D. Martínez-Pérez, M. L. Ferrer, C. Reyes Mateo. *Anal. Biochem.* 322(2003) 238-242.
- 49.- S. Budavari. *Merk Index. 12th ed.* 17.
- 50.- J. E. Jung, J. Lee, J. Ha, S. S. Kim, Y. H. Cho, H. H. Baik, I. Kang. *Neurosci. Lett.* 354(2004) 197–200.
- 51.- K. Simon, J. Schawarts, A. Kalman. *Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36 (1980) 2323.
- 52.- A. Tavman, B. Ülküseven, S. Birteksöz, G. Ötük. *Folia Microbiol.* 48(4)(2003) 479-483.

- 53.- N. Barba-Behrens, A. Vazquez-Olmos, S. Castillo-Blum, G. Höjer, S. Meza-Höjer, R. M. Hernandez. *Trans. Met. Chem.* 21 (1996) 31-37.
- 54.- F. Yoe-Reyes, S. Bernès, N. Barba-Behrens. *Acta Crystallog. Sec. E* E61 (2005), m875-m877.
- 55.- E. Quiroz-Castro, S. Bernès, N. Barba-Behrens, R. Tapia-Benavides, R. Contreras, H. Nöth. *Polyhedron* 19 (2000) 1479-1484.
- 56.- T. Lackner, S. Clissold. *Drugs*, 38 (1989) 204.
- 57.- N. Abib, R. Soliman, F. Ashour. *Pharmazie*, 52 (1997) 74.
- 58.- D. Sheenan, C. Hitchcock, C. Sibley. *Clin. Microbiol. Rev.*, 12 (1999) 40.
- 59.- C. Kus, H. Göker, N. Altanlar. *Pharma. Med. Chem.*, 334 (2001) 361.
- 60.- A. R. Katritzky, A. J. Boulton, J. M. Layowski. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press Inc, New York, 1963.
- 61.- A. Toht, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. *Inorg. Chem.* 26(1987) 3897-3902.
- 62.- H. Muratsubaki, K. Satake, K. Enomoto. *Anal. Biochem.* 359 (2006) 161–166.
- 63.- G. A. Van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *J. Molec. Struct.* 789 (2006) 182-186.
- 64.- J. Kang, J. Kim. *Tetra. Lett.* 46 (2005) 1759-1762.
- 65.- Y. Bao-Hui, I.D. Williams, L. Xiao-Yuan. *J. Inorg. Biochem.*, 92 (2002) 128–136.
- 66.- K. K. Mothilal, C. Karunakaran, A. Rajendran, R. Murugesan. *J. Inorg. Biochem.*, 98 (2004) 322.
- 67.- S. Özden, D. Atabey, S. Yildiz, H. Göker. *Bioorg. Med. Chem. Letters*, 13 (2005) 1587.
- 68.- P. Drożdżewski, B. Pawlak. *J. Coord. Chem*, 55 (2002) 735-744.

- 69.- M. Navarro, E. J. Cisneros-Fajardo. *Inorg. Chem*, 40 (2001) 6879 – 6884.
- 70.- J. C. M. Calvalcanti, F. C. de Abreau. *Bioelectrochem.*, 63 (2004) 353 – 357.
- 71.- J. Polzer, P. Gowik. *J. Chromatogr. B*, 761 (2001) 47 – 60.
- 72.- L. Zhao, S. Wang, Z. Xu, J. Fu, C. Wu, S. Cheng. *Mat. Lett.*, 57 (2003) 2116–2119.
- 73.- K. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Hotta, N. Tanabe, S. Yanagida. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 164 (2004) 81–85.
- 74.- E. Hardy, L.R. Castellanos-Serra. *Anal. Biochem.*, 328 (2004) 1–13.
- 75.- K. Feng, H. Fu-Lian, D. V. DerVeer, K. Bota, X. R. Bu. *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 165 (2004) 223–228.
- 76.- E. Lacey. *Parasitology Today*, 6 (1990) 112.
- 77.- J. Velík, V. Baliharová, J. Fink-Gremmels, S. Bull, J. Lamka, L. Skálová. *Res. Vet. Sci.*, 76 (2004) 95.
- 78.- A. Martínez, A. Castro, C. Gil, C. Pérez. *Med. Res. Reviews*, 21 (2001) 227.
- 79.- J. Valdéz, R. Cedillo, A. Hernández-Campos, L. Yépez, F. Hernández-Luis, G. Navarrete-Vázquez, A. Tapia, R. Cortés, M. Hernández, R. Castillo. *Bioorg. Med. Chem. Letters*, 12 (2002) 2221.
- 80.- S. Özden, D. Atabey, S. Yildiz, H. Göker. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13 (2005) 1587.
- 81.- K. Simon, J. Schawarts, A. Kalman. *Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36 (1980), 2323
- 82.- S. E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens. *Coord. Chem. Rev.*, 196 (2000) 3.
- 83.- B. Lippard, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Book USA, 1994, pp. 194- 195.

- 84.- B. Ülküseven, A. Tavman, G. Ötük, S. Birteksöz. *Folia Microbiol.*, 47 (2002) 481.
- 85.- B. Ülküseven, A. Tavman, G. Ötük. *Metal-Based Drugs*, 6 (1999) 163.
- 86.- O. Sanchez-Guadarrama, H. López-Sandoval, F. Sánchez-Bartéz, I. Gracia-Mora, H. Höpfl, N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem.*, (2008) enviado.
- 87.- M. P. Fialon, E. Garcia-Baez, N. Andrade-Lopez, G. Osorio-Monreal, G. Canseco-Melchor, I. Velazquez-Montes, N. Barba-Behrens, R. Contreras. *Heteroatom Chem.* 10, No. 7 (1999) 577-584.
- 88.- E. Prestsh. *Tablas Para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*. 1a Ed., Edit. Alambra, S. A. España 1980.
- 89.- R. M. Silverstein. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 2a Ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. 1974.
- 90.- A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2a Ed., Elsevier, The Netherlands 1986.
- 91.- Huheey, Keiter y Keiter. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*, 4th Ed. Edit. OUP – HARLA. 1993.
- 92.- N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*, 4th Ed. Canada. Edit Pergamon Press 1984.
- 93.- K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Ed., John Wiley & Sons, U.S.A. 1986.
- 94.- J. R. Ferraro. *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. Plenum Press, New York U.S.A. 1971.

IX Apéndice.- Información cristalográfica del compuesto de coordinación [Co(2ubz)₂(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂ (19)

Tabla A1.- Datos del cristal y refinamiento de la estructura para el compuesto de coordinación [Co(2ubz)₂(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂ (19)

Código de identificación	[Co(2ubz) ₂ (CH ₃ CH ₂ OH) ₂](NO ₃) ₂ (19)	
Formula empirica	C ₂₀ H ₂₈ Co N ₁₀ O ₁₀	
Peso molecular	627.45	
Temperatura	100(2) K	
Longitudes de onda	0.71073 Å	
Sistema del cristal	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.3956(7) Å	α=92.984(2)°.
	b = 8.4000(7) Å	β=97.5300(10)°.
	c = 9.7985(8) Å	γ=105.4490(10)°.
Volumen	657.57(9) Å ³	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.584 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.727 mm ⁻¹	
F(000)	325	
Tamaño del cristal	0.52 x 0.25 x 0.09 mm ³	
Rango theta para la colección de datos	2.11 a 24.99°.	
Intervalos de los índices	-9<=h<=9, -8<=k<=9, -11<=l<=11	
Colección de reflexiones	4179	
Reflexiones independientes	2276 [R(int) = 0.0158]	
Finalización de theta = 29.99°	99.0 %	
Corrección de la absorción	Ninguno	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ² .	
Datos / restricciones / parámetros	2476 / 5 / 203	
Goodness-of-fit on F ²	1.111	
Indices finales R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0708	
Indices R (todos los datos)	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0708	
Diferencia máxima del pico y cavidad	0.284 y -0.407 e.Å ⁻³	

Nota: Colección de datos a 100 K. todos los átomos de hidrógenos de N-H y O-H fueron localizados por diferencia de los mapas de fourier. Las distancias O-H y N-H fueron fijadas a 0.84 Ang.

Tabla A2.- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros en desplazamientos isotropicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19).

	x	y	z	U(eq) Occ
Co(1)	5000	5000	5000	13(1)
N(1)	2798(2)	5289(2)	883(2)	19(1)
N(3)	3922(2)	5699(2)	3121(1)	15(1)
N(10)	4190(2)	3373(2)	1691(1)	18(1)
O(13)	5790(1)	3346(1)	3782(1)	17(1)
N(12)	5778(2)	1570(2)	1972(2)	21(1)
O(14)	7277(1)	6811(1)	5030(1)	16(1)
N(31)	2879(2)	1961(2)	8180(1)	18(1)
O(31)	2706(2)	1153(1)	7026(1)	20(1)
O(32)	3267(2)	1308(2)	9255(1)	29(1)
O(33)	2656(2)	3366(2)	8258(1)	22(1)
C(2)	3681(2)	4767(2)	1944(2)	15(1)
C(4)	2992(2)	8286(2)	3627(2)	18(1)
C(5)	2115(2)	9319(2)	3022(2)	22(1)
C(6)	1403(2)	9042(2)	1626(2)	23(1)
C(7)	1550(2)	7726(2)	788(2)	22(1)
C(8)	2420(2)	6692(2)	1404(2)	18(1)
C(9)	3135(2)	6948(2)	2798(2)	15(1)
C(11)	5281(2)	2788(2)	2562(2)	16(1)
C(15)	8837(2)	6362(2)	5173(2)	19(1)
C(16)	9957(2)	7197(3)	6483(2)	32(1)

Tabla A3.- Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para el compuesto de coordinación [Co(2ubz)₂(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂ (19).

Co(1)-O(13)	2.0787(11)
Co(1)-O(13)#1	2.0787(11)
Co(1)-O(14)	2.0979(11)
Co(1)-O(14)#1	2.0979(11)
Co(1)-N(3)	2.1241(14)
Co(1)-N(3)#1	2.1241(14)
N(1)-C(2)	1.356(2)
N(1)-C(8)	1.389(2)
N(3)-C(2)	1.321(2)
N(3)-C(9)	1.410(2)
N(10)-C(2)	1.371(2)
N(10)-C(11)	1.374(2)
O(13)-C(11)	1.238(2)
N(12)-C(11)	1.336(2)
O(14)-C(15)	1.448(2)
N(31)-O(33)	1.2439(19)
N(31)-O(32)	1.2577(19)
N(31)-O(31)	1.2589(18)
C(4)-C(5)	1.388(2)
C(4)-C(9)	1.393(2)
C(5)-C(6)	1.401(3)
C(6)-C(7)	1.384(3)
C(7)-C(8)	1.388(2)
C(8)-C(9)	1.399(2)

C(15)-C(16)	1.505(3)
O(13)-Co(1)-O(13)#1	180.00(5)
O(13)-Co(1)-O(14)	90.63(5)
O(13)#1-Co(1)-O(14)	89.37(5)
O(13)-Co(1)-O(14)#1	89.37(5)
O(13)#1-Co(1)-O(14)#1	190.63(5)
O(14)-Co(1)-O(14)#1	180.00(8)
O(13)-Co(1)-N(3)	86.56(5)
O(13)#1-Co(1)-N(3)	93.44(5)
O(14)-Co(1)-N(3)	92.74(5)
O(14)#1-Co(1)-N(3)	87.26(5)
O(13)-Co(1)-N(3)#1	93.44(5)
O(13)#1-Co(1)-N(3)#1	186.56(5)
O(14)-Co(1)-N(3)#1	87.26(5)
O(14)#1-Co(1)-N(3)#1	192.74(5)
N(3)-Co(1)-N(3)#1	180.0
C(2)-N(1)-C(8)	106.98(14)
C(2)-N(3)-C(9)	104.34(13)
C(2)-N(3)-Co(1)	121.48(11)
C(9)-N(3)-Co(1)	133.65(11)
C(2)-N(10)-C(11)	126.65(14)
C(11)-O(13)-Co(1)	129.62(11)
C(15)-O(14)-Co(1)	120.58(10)
O(33)-N(31)-O(32)	120.69(14)
O(33)-N(31)-O(31)	120.83(14)
O(32)-N(31)-O(31)	118.48(14)
N(3)-C(2)-N(1)	113.68(15)

N(3)-C(2)-N(10)	128.18(15)
N(1)-C(2)-N(10)	118.14(14)
C(5)-C(4)-C(9)	117.64(16)
C(4)-C(5)-C(6)	121.59(16)
C(7)-C(6)-C(5)	121.28(16)
C(6)-C(7)-C(8)	116.77(16)
C(7)-C(8)-N(1)	131.91(16)
C(7)-C(8)-C(9)	122.68(16)
N(1)-C(8)-C(9)	105.41(15)
C(4)-C(9)-C(8)	120.03(16)
C(4)-C(9)-N(3)	130.38(15)
C(8)-C(9)-N(3)	109.59(14)
O(13)-C(11)-N(12)	122.28(15)
O(13)-C(11)-N(10)	123.63(15)
N(12)-C(11)-N(10)	114.08(14)
O(14)-C(15)-C(16)	110.96(14)

Transformaciones de simetria usados para generar atomos equivalentes.

Tabla A4.- Parametros de desplazamientos anisotropicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto de coordinaci3n $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19). Los desplazamientos anisotropicos tienen la forma de factor exponencial $2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	15(1)	13(1)	11(1)	0(1)	1(1)	6(1)
N(1)	25(1)	19(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	10(1)
N(3)	18(1)	14(1)	14(1)	1(1)	3(1)	6(1)
N(10)	24(1)	16(1)	13(1)	-4(1)	-2(1)	9(1)
O(13)	20(1)	18(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	9(1)
N(12)	27(1)	20(1)	17(1)	-3(1)	-1(1)	13(1)
O(14)	17(1)	16(1)	17(1)	4(1)	2(1)	7(1)
N(31)	20(1)	15(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
O(31)	29(1)	17(1)	13(1)	-2(1)	2(1)	7(1)
O(32)	51(1)	24(1)	14(1)	1(1)	-2(1)	18(1)
O(33)	32(1)	15(1)	21(1)	0(1)	6(1)	10(1)
C(2)	15(1)	15(1)	15(1)	1(1)	2(1)	5(1)
C(4)	22(1)	18(1)	16(1)	1(1)	2(1)	7(1)
C(5)	26(1)	18(1)	24(1)	1(1)	5(1)	11(1)
C(6)	25(1)	22(1)	25(1)	8(1)	3(1)	13(1)
C(7)	24(1)	25(1)	18(1)	5(1)	-1(1)	10(1)
C(8)	19(1)	17(1)	17(1)	2(1)	3(1)	6(1)
C(9)	16(1)	16(1)	16(1)	4(1)	2(1)	6(1)
C(11)	15(1)	14(1)	17(1)	1(1)	4(1)	3(1)
C(15)	17(1)	20(1)	23(1)	1(1)	4(1)	8(1)
C(16)	22(1)	33(1)	38(1)	-9(1)	-4(1)	11(1)

Tabla A5.- Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y sus parámetros en los desplazamientos isotropicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{2ubz})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (19).

	x	y	z	U(eq)
H(1')	2560(30)	4780(20)	89(9)	28
H(10')	3860(20)	2840(20)	909(10)	27
H(12B)	5370(30)	1180(30)	1156(8)	31
H(12A)	6340(20)	1060(20)	2459(19)	31
H(14')	7240(30)	7380(20)	4354(13)	24
H(4)	3477	8484	4574	22
H(5)	1994	10236	3568	26
H(6)	809	9773	1245	27
H(7)	1078	7538	-161	26
H(15A)	9411	6693	4369	23
H(15B)	8603	5144	5183	23
H(16A)	10277	8400	6435	47
H(16B)	10962	6805	6596	47
H(16C)	9360	6928	7274	47

Tabla A6. Angulos de torsion [°]para el compuesto de coordinación [Co(2ubz)₂(CH₃CH₂OH)₂](NO₃)₂ (19).

O(13)-Co(1)-N(3)-C(2)	16.24(12)
O(13)#1-Co(1)-N(3)-C(2)	-163.76(12)
O(14)-Co(1)-N(3)-C(2)	106.71(12)
O(14)#1-Co(1)-N(3)-C(2)	-73.29(12)
N(3)#1-Co(1)-N(3)-C(2)	-141(100)
O(13)-Co(1)-N(3)-C(9)	-173.52(15)
O(13)#1-Co(1)-N(3)-C(9)	6.48(15)
O(14)-Co(1)-N(3)-C(9)	-83.05(15)
O(14)#1-Co(1)-N(3)-C(9)	96.95(15)
N(3)#1-Co(1)-N(3)-C(9)	29(100)
O(13)#1-Co(1)-O(13)-C(11)	145(100)
O(14)-Co(1)-O(13)-C(11)	-111.65(14)
O(14)#1-Co(1)-O(13)-C(11)	68.35(14)
N(3)-Co(1)-O(13)-C(11)	-18.94(14)
N(3)#1-Co(1)-O(13)-C(11)	161.06(14)
O(13)-Co(1)-O(14)-C(15)	-40.44(11)
O(13)#1-Co(1)-O(14)-C(15)	139.56(11)
O(14)#1-Co(1)-O(14)-C(15)	119(100)
N(3)-Co(1)-O(14)-C(15)	-127.02(11)
N(3)#1-Co(1)-O(14)-C(15)	52.98(11)
C(9)-N(3)-C(2)-N(1)	-0.41(18)
Co(1)-N(3)-C(2)-N(1)	172.31(11)
C(9)-N(3)-C(2)-N(10)	-179.59(16)
Co(1)-N(3)-C(2)-N(10)	-6.9(2)

C(8)-N(1)-C(2)-N(3)	0.03(19)
C(8)-N(1)-C(2)-N(10)	179.29(14)
C(11)-N(10)-C(2)-N(3)	-10.7(3)
C(11)-N(10)-C(2)-N(1)	170.18(15)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-179.97(17)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.4(3)
C(2)-N(1)-C(8)-C(7)	180.00(18)
C(2)-N(1)-C(8)-C(9)	0.37(18)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	0.5(2)
C(5)-C(4)-C(9)-N(3)	-179.28(16)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-0.2(3)
N(1)-C(8)-C(9)-C(4)	179.51(15)
C(7)-C(8)-C(9)-N(3)	179.70(15)
N(1)-C(8)-C(9)-N(3)	-0.63(18)
C(2)-N(3)-C(9)-C(4)	-179.52(17)
Co(1)-N(3)-C(9)-C(4)	9.1(3)
C(2)-N(3)-C(9)-C(8)	0.64(18)
Co(1)-N(3)-C(9)-C(8)	-170.77(11)
Co(1)-O(13)-C(11)-N(12)	-171.43(12)
Co(1)-O(13)-C(11)-N(10)	9.7(2)
C(2)-N(10)-C(11)-O(13)	9.7(3)
C(2)-N(10)-C(11)-N(12)	-169.24(16)
Co(1)-O(14)-C(15)-C(16)	-117.22(14)

Transformaciones de simetria usados para generar atomos equivalentes.

IX Apéndice.- Información cristalográfica para la alantoína.

Tabla B1.- Datos del cristal y refinamiento de la estructura para la alantoína.

Código de identificación	C ₄ H ₆ N ₄ O ₃
Formula empirica	C ₄ H ₆ N ₄ O ₃
Peso molecular	158
Temperatura	293(2) K
Longitudes de onda	0.71073 Å
Sistema del cristal	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.0360 (9) Å α= 90° b = 5.1550 (4) Å β=93.040 (8). c = 14.8090 (15) Å γ=90°
Volumen	612.61 (10) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.714 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.15 mm ⁻¹
F(000)	328
Tamaño del cristal	0.1 × 0.4 × 0.6 mm ³
Rango theta para la colección de datos	9.4 a 24.9°.
Intervalos de los índices	-1<=h<=8, -1<=k<=5, -15<=l<=15
Colección de reflexiones	705
Reflexiones independientes	705 [R(int) = 0.0000]
Finalización de theta = 29.99°	99.0 %
Corrección de la absorción	Ninguno
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ² .
Datos / restricciones / parámetros	705 / 3 / 125
Goodness-of-fit on F ²	1.111
Indices finales R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.027, wR2 = 0.074
Diferencia máxima del pico y cavidad	0.15 y -0.15 e.Å ⁻³

Nota: Colección de datos a 293 K. todos los átomos de hidrógenos de N-H y O-H fueron localizados por diferencia de los mapas de fourier. Las distancias O-H y N-H fueron fijadas a 0.84 Ang.

Tabla B2.- Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros en desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para la alantoína.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
H6	0.315 (2)	-0.182 (4)	0.2700 (13)	0.030 (6)*
H9	0.429 (2)	0.033 (5)	0.3933 (14)	0.038 (6)*
H1	0.156 (2)	0.392 (4)	0.0130 (14)	0.032 (6)*
H3	-0.033 (2)	-0.045 (4)	0.1792 (13)	0.031 (6)*
H8	0.415 (3)	0.321 (5)	0.3966 (15)	0.045 (7)*
H4	0.230 (2)	-0.218 (4)	0.1352 (12)	0.022 (4)*
O11	0.42943 (14)	0.1786 (2)	0.07912 (8)	0.0323 (4)
O9	0.26480 (15)	0.3935 (2)	0.25398 (8)	0.0309 (4)
N6	0.28785 (18)	-0.0415 (3)	0.24728 (10)	0.0267 (4)
O10	-0.13508 (15)	0.2878 (3)	0.06296 (9)	0.0375 (4)
C2	0.0012 (2)	0.1990 (3)	0.08750 (11)	0.0265 (5)
N8	0.3923 (2)	0.1802 (4)	0.37218 (11)	0.0331 (5)
N1	0.15124 (17)	0.2727 (3)	0.05223 (10)	0.0272 (4)
N3	0.0350 (2)	0.0166 (3)	0.14964 (11)	0.0320 (5)
C4	0.2114 (2)	-0.0494 (4)	0.15803 (11)	0.0257 (5)
C5	0.2826 (2)	0.1473 (3)	0.09322 (11)	0.0254 (5)
C7	0.3145 (2)	0.1881 (3)	0.29037 (11)	0.0232 (5)

Tabla B3.- Parametros de desplazamientos anisotropicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para la alantoína.
Los desplazamientos anisotropicos tienen la forma de factor exponencial $2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O11	0.0270 (9)	0.0368 (8)	0.0333 (8)	0.0020 (6)	0.0038 (5)	0.0053 (6)
O9	0.0388 (8)	0.0223 (7)	0.0314 (7)	0.0045 (6)	-0.0003 (5)	0.0008 (6)
N6	0.0371 (10)	0.0184 (9)	0.0240 (9)	0.0030 (7)	-0.0027 (7)	0.0034 (7)
O10	0.0274 (8)	0.0426 (9)	0.0422 (8)	0.0051 (6)	-0.0003 (6)	0.0092 (6)
C2	0.0269 (11)	0.0278 (10)	0.0247 (10)	0.0009 (8)	-0.0003 (8)	-0.0018 (8)
N8	0.0423 (10)	0.0281 (11)	0.0280 (9)	-0.0034 (8)	-0.0055 (7)	0.0001 (8)
N1	0.0280 (9)	0.0300 (9)	0.0235 (8)	0.0025 (7)	0.0010 (7)	0.0083 (8)
N3	0.0253 (9)	0.0356 (10)	0.0352 (10)	-0.0044 (8)	0.0026 (7)	0.0106 (8)
C4	0.0291 (10)	0.0209 (10)	0.0268 (10)	0.0006 (8)	-0.0006 (7)	-0.0018 (8)
C5	0.0293 (11)	0.0256 (10)	0.0211 (9)	0.0017 (8)	-0.0009 (8)	-0.0040 (8)
C7	0.0214 (9)	0.0251 (11)	0.0234 (10)	0.0001 (8)	0.0048 (7)	0.0012 (8)

Tabla B4.- Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y sus parámetros en los desplazamientos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para la alantoína.

	x	y	z	U(eq)
H(1')	2560(30)	4780(20)	89(9)	28
H(10')	3860(20)	2840(20)	909(10)	27
H(12B)	5370(30)	1180(30)	1156(8)	31
H(12A)	6340(20)	1060(20)	2459(19)	31
H(14')	7240(30)	7380(20)	4354(13)	24
H(4)	3477	8484	4574	22
H(5)	1994	10236	3568	26
H(6)	809	9773	1245	27
H(7)	1078	7538	-161	26
H(15A)	9411	6693	4369	23
H(15B)	8603	5144	5183	23
H(16A)	10277	8400	6435	47
H(16B)	10962	6805	6596	47
H(16C)	9360	6928	7274	47

Tabla B5.- Parametros geometricos (Å) para la alantoína.

O11—C5	1.219 (2)	C2—N1	1.392 (2)
O9—C7	1.244 (2)	N8—C7	1.334 (2)
N6—C7	1.356 (2)	N1—C5	1.354 (2)
N6—C4	1.428 (2)	N3—C4	1.457 (2)
O10—C2	1.224 (2)	C4—C5	1.528 (3)
C2—N3	1.334 (2)		
C7—N6—C4	120.66 (15)	N3—C4—C5	100.76 (14)
O10—C2—N3	127.94 (16)	O11—C5—N1	126.77 (16)
O10—C2—N1	124.44 (16)	O11—C5—C4	126.38 (16)
N3—C2—N1	107.61 (15)	N1—C5—C4	106.81 (15)
C5—N1—C2	111.83 (15)	O9—C7—N8	122.90 (16)
C2—N3—C4	112.66 (16)	O9—C7—N6	119.98 (16)
N6—C4—N3	116.17 (15)	N8—C7—N6	117.10 (16)
N6—C4—C5	113.89 (14)		