



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## *FACULTAD DE QUÍMICA*

**Síntesis de nuevos compuestos de coordinación con  
el 2-metilbencimidazol y su caracterización  
estructural y espectroscópica**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**Q U Í M I C O**

PRESENTA

**VERÓNICA ZARAGOZA AVENDAÑO**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **Jurado asignado**

**Presidente**      **Prof. I.Q. Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez**

**Vocal**            **Prof. Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens**

**Secretario**      **Prof. Dra. Silvia Elena Castillo Blum**

**1<sup>er</sup> Suplente**    **Prof. Dr. Jesús Gracia Mora**

**2<sup>do</sup> Suplente**    **Prof. Dr. Horacio Clemente López Sandoval**

**Sitio donde se desarrollo el tema:**

**Laboratorio 211, Departamento de química Inorgánica**

**División de Estudios de Posgrado**

**Facultad de Química UNAM**

**Asesora**

\_\_\_\_\_   
 Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

**Asesor Técnico**

\_\_\_\_\_   
 Dr. Horacio Clemente López Sandoval

**Sustentante**

\_\_\_\_\_   
 Verónica Zaragoza Avendaño

## DEDICATORIAS

*A la persona más importante en mi vida, mi madre. Gracias por ser un gran apoyo durante esta etapa de mi vida, por brindarme seguridad, paciencia y sobre todo cariño. Gracias por estar siempre conmigo siempre dándome fortaleza y enseñarme que lo importante es no rendirte.*

*A mi hermano Antonio y mi cuñada Blanca por estar ahí siempre para apoyarme. A mis sobrinos, Luis y Dani, por enseñarme a ver el mundo de manera distinta y recordarme que siempre se puede ser mejor.*

*A mi familia por enseñarme que lo importante es estar ahí cuando más se necesita.*

*A mis amigos Mini, Ana Gaby, Yenny, Vic, Alma, Rosita, Oli, Sam, Gris, Ken, Anita, Raquel, Oscar, David, Johnny, Armando, Isra y Rodrigo por estar conmigo en las buenas y en las no tan buenas y no dejarme caer.*

*A mis compañeros de laboratorio por Omar, Yoe, Ariadna, Ricardo, Adriana, Raúl, Selene y Daniel por su apoyo, solidaridad, contribuciones, correcciones, paciencia y por brindarme su ayuda en cada paso de este trabajo. Especialmente a Omar por compartir conmigo las herramientas virtuales que requerí.*

*A Paty por tu apoyo en todos los aspectos, por ser siempre la persona mágica que nos ayuda a sortear nuestros problemas burocráticos y brindarme siempre tu cariño.*

*A mis profesores por compartir no solo sus conocimientos sino su amistad y cariño, por ser una parte fundamental en mi vida.*

*A la UNAM, especialmente a la Facultad de Química, por ser no solo una institución sino un hogar, donde no solo he adquirido conocimiento sino personas quiero y valoró.*

*Finalmente, a mis compañeros de carrera y a todas la personas que no mencione pero que han contribuido a forjar la persona que soy.*

## *AGRADECIMIENTOS*

*A la Dra. Noráh Barba Behrens por abrirme las puertas de su laboratorio, asesorarme y apoyarme en cada paso de este trabajo.*

*Al Dr. Horacio López Sandoval por el tiempo dedicado a la asesoría de este trabajo, su paciencia y apoyo.*

*A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación USAI para la obtención de los análisis necesarios.*

*A la B. Patricia Fierro por el apoyo técnico y la asesoría en asuntos burocráticos.*

*A la Q. Maricela Gutiérrez Franco por la obtención de los espectros de infrarrojo*

*A la Q.F.B. Nayelí López y al Q. Víctor Lemus, por la determinación de análisis elemental orgánico.*

*Al Dr. Marcos Flores por la difracción de rayos X de las estructuras de los compuestos obtenidos en este trabajo.*

*A la Dra. Rosalinda Contreras, del CINVESTAV, por la obtención de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.*

*A la Dra. Adriana Esparza por su apoyo en la obtención de los espectros de RMN.*

*A los miembros del jurado, I.Q. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez y Dra. Silvia Elena Castillo Blum, por sus aportaciones en la revisión de este trabajo.*

*Al Dr. Raúl Ramírez Trejo y la M. en C. Alma Lilia García Ortiz por su asesoría en el análisis de las estructuras de rayos X.*

*Al proyecto DGAPA IN212210 por el apoyo brindado para la elaboración de este trabajo.*

# ÍNDICE

<b>Dedicatorias.....</b>	
<b>Agradecimientos.....</b>	
<b>1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Antecedentes.....</b>	<b>5</b>
<b>3 Objetivos.....</b>	<b>11</b>
<b>4 Características del ligante 2-metilbencimidazol.....</b>	<b>13</b>
<b>5 Desarrollo Experimental .....</b>	<b>19</b>
<i>Condiciones de reacción.....</i>	20
<i>Reactivos.....</i>	20
<i>Instrumentación.....</i>	20
<i>Método de Síntesis.....</i>	21
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con cobalto (II).....</i>	22
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con níquel (II).....</i>	22
<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con cobre (II).....</i>	23

<i>Síntesis de los compuestos de coordinación con zinc(II).....</i>	24
<b>6 Resultados y Discusión: Compuestos de coordinación octaédricos.....</b>	<b>25</b>
<i>Compuesto de coordinación: [Co(2-mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>].....</i>	26
<i>Compuesto de coordinación: [Cu(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH.....</i>	38
<i>Compuesto de coordinación: [Cu(2mbz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH.....</i>	47
<i>Compuesto de coordinación: [Ni(2mbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]·4(H<sub>2</sub>O).....</i>	54
<i>Compuesto de coordinación: [Ni(2mbz)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O)]·2(H<sub>2</sub>O).....</i>	57
<i>Compuesto de coordinación: [Ni(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OO)<sub>2</sub>]... ..</i>	60
<i>Compuesto de coordinación: [Ni(2mbz)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·10.5(H<sub>2</sub>O).....</i>	64
<i>Compuesto de coordinación: [Zn(2mbz)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·3.5(H<sub>2</sub>O).....</i>	67
<b>7 Resultados y Discusión: Compuesto de coordinación pentacoordinado.....</b>	<b>70</b>
<i>Compuesto de coordinación: [Ni(2mbz)Br<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·6(H<sub>2</sub>O).....</i>	71
<b>8 Resultados y Discusión: Compuestos de coordinación tetraédricos.....</b>	<b>75</b>
<i>Compuesto de coordinación: [Cu(2mbz)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>].....</i>	76
<i>Compuesto de coordinación: [Zn(2mbz)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·0.5H<sub>2</sub>O.....</i>	80
<b>9 Conclusiones.....</b>	<b>82</b>



<b>10 Bibliografía.....</b>	<b>85</b>
<b>Anexo 1.....</b>	<b>89</b>
<b>Anexo 2.....</b>	<b>91</b>
<b>Anexo 3.....</b>	<b>97</b>
<b>Anexo 4.....</b>	<b>101</b>





# **CAPÍTULO I**

## ***INTRODUCCIÓN***

En 1893 Werner sintetizó compuestos formados por enlaces covalentes entre metales de transición y átomos con carga negativa y/u otras moléculas neutras, a los cuales denominó compuestos de coordinación. <sup>(1)</sup> El desarrollo de esta área ha contribuido a esclarecer mecanismos, funciones, procesos catalíticos, entre otros de diversas macromoléculas cuyo ambiente químico involucra un centro metálico; fortaleciendo disciplinas como la bioquímica, la ciencia de materiales y la medicina.

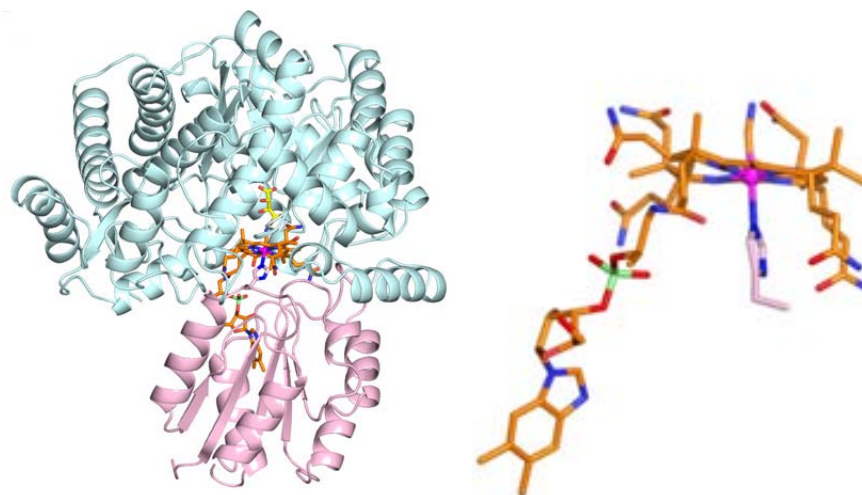
La química bioinorgánica se encarga del estudio de la interacción de los elementos metálicos con moléculas orgánicas esenciales para la vida. Dentro de estos metales se encuentran: sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg), cobre (Cu), cobalto (Co), níquel (Ni), hierro (Fe), molibdeno (Mo), manganeso (Mn) y zinc (Zn). Los cuatro primeros corresponden a las familias I y II de la tabla periódica y son llamados macroelementos esenciales, mientras que los restantes, metales de transición, se denominan microelementos esenciales. Algunas de sus funciones biológicas son enunciadas en la siguiente tabla. <sup>(2)</sup>

**Tabla 1.1.** Algunas funciones de los elementos y microelementos esenciales

<i><b>Metal</b></i>	<i><b>Funciones</b></i>
<i>Sodio</i>	Regula el volumen plásmico, el equilibrio ácido-base y la función nerviosa y muscular
<i>Calcio</i>	Regula la función nerviosa y muscular, además de ser constituyente de dientes y huesos.
<i>Potasio</i>	Catión principal del líquido intracelular, Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup> -ATPasa
<i>Cobre</i>	Constituyente de enzimas oxidasas y SOD's e interviene en la absorción del hierro
<i>Hierro</i>	Se encarga del transporte y almacenamiento de oxígeno

Dentro de las funciones de los metales de transición está el formar parte del sitio activo de enzimas que participan en diferentes mecanismos, como por ejemplo reacciones redox en la metilcoenzima M-reductasa, con centros de níquel(II), de *Methanobacterium thermoautotrophicum* para la obtención de metano<sup>(3)</sup> o las proteínas azules con centros de cobre(I/II) para transporte de oxígeno en moluscos, algunas arañas y artrópodos.<sup>(4,5)</sup>

La vitamina B12, figura 1.1, es la más grande de las vitaminas e involucra al cobalto como centro catalítico en una serie de reacciones redox,<sup>(6,7)</sup> en reacciones de isomerización acompañados por un reordenamiento del esqueleto carbonado.<sup>(8)</sup> La coenzima B12 (5'-desoxiadenosilcobalamina, AdoCbl), en la cual el ligante axial es un grupo 5'-desoxiadenosil, lleva a cabo una serie de cambios intramoleculares y la reducción de ribonucleótidos a desoxiribonucleótidos, para la vitamina B12 dependiente de ribonucleótido reductasa.<sup>(9)</sup> La compleja estructura de la vitamina B12 está formada por diversas moléculas orgánicas, una de ellas es el bencimidazol.<sup>(10,11)</sup>



**Figura 1.1.** Vitamina B12 y su sitio activo

Durante la pasada década se demostró que los derivados de bencimidazol son un grupo importante de agentes antihelmínticos,<sup>(12)</sup> antibacteriales y fungicidas. Los compuestos de coordinación sintetizados con este ligante (Figura 1.2) han mostrado actividad citotóxica y antiviral, cuando se encuentra sustituido en la posición 2.<sup>(13)</sup>

### Figura 1.2. Bencimidazol

Dentro de este contexto, previamente en nuestro grupo de investigación se ha estudiado la interacción de cloruros y bromuros de cobalto(II), cobre(II) y zinc(II), con el ligante 2-metilbencimidazol. Algunos de estos compuestos mostraron actividad anticancerígena con diferentes líneas celulares. Como continuación de este estudio se propuso sintetizar los compuestos con las sales de nitrato y acetato de los iones metálicos mencionados e investigar su química de coordinación.



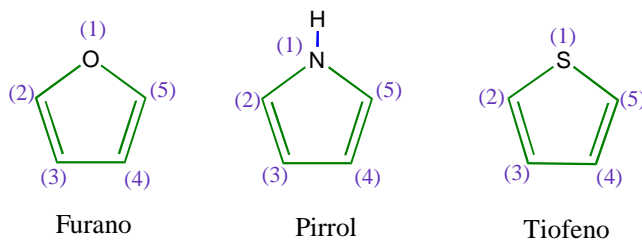
# **CAPÍTULO II**

## ***ANTECEDENTES***

Como ya se mencionó, el ligante en este trabajo es un derivado de bencimidazol, por lo que es importante conocer las características generales de los bencimidazoles.

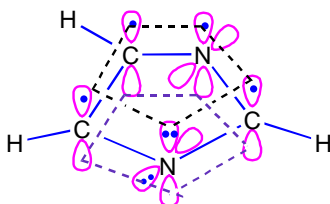
## 2.1 Azoles, imidazoles y bencimidazoles

Los azoles son un grupo de heterociclos que se derivan del furano, pirrol y tiofeno (figura 2.1). Cuando se realiza la sustitución del CH por un átomo de nitrógeno en la posición 3 del pirrol se genera un imidazol por sustitución.<sup>(14)</sup>



**Figura 2.1.** Heterociclos conocidos como azoles.

El imidazol es una molécula plana con comportamiento de compuesto aromático, más estable que el pirrol y el radical univalente es conocido como imidazolil. Considerando el diagrama de orbitales moleculares, cada uno de los tres átomos de carbono aporta un electrón  $p_z$  al orbital molecular, mientras el nitrógeno del azol dona uno y el segundo nitrógeno dona dos electrones para completar el sexteto aromático (Figura 2.2).<sup>(15)</sup>

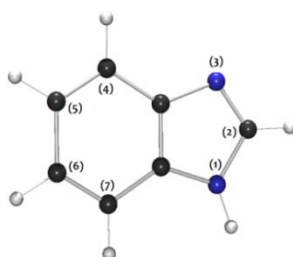


**Figura 2.2** Deslocalización electrónica del grupo imidazol.

Por el sexteto aromático esta molécula no puede explicarse por medio de estructuras de enlace valencia simple, sino como híbridos de resonancia de diversas

estructuras contribuyentes, por lo que los átomos de carbono son equivalentes en términos de densidad electrónica y ayuda a explicar la disponibilidad del par de electrones libres del nitrógeno para reacciones químicas.<sup>(16)</sup> Lo que le confiere carácter de ligante monodentado a esta molécula ya que este par puede coordinarse con un ión metálico.

El imidazol puede compartir dos átomos de carbono con el benceno para formar el bencimidazol, que es parte de un grupo de compuestos que contienen anillos aromáticos fusionados y su comportamiento es muy parecido a la de los anillos aromáticos sencillos, figura 2.3.<sup>(17)</sup>



**Figura 2.3** Bencimidazol.

Una de las características del bencimidazol es que presenta tautomería.

**Figura 2.4** Tautomería del bencimidazol

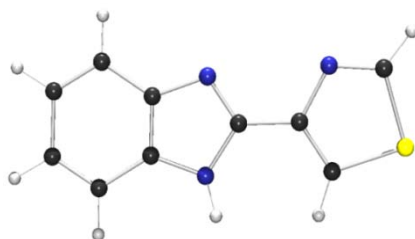
El intercambio de un protón y de un doble enlace es un equilibrio rápido que se conoce como tautomería, el cual se muestra en la figura 2.4.<sup>(18)</sup>

## 2.2 Importancia biológica de los bencimidazoles

Se sabe que los bencimidazoles son compuestos involucrados en una gran variedad de procesos biológicos en donde interaccionan con iones metálicos, por ejemplo el 2-guanidinobencimidazol, ácido quínico, que es un compuesto natural involucrado en el ciclo de los polialcoholes actuando como un acarreador de calcio, y que también puede

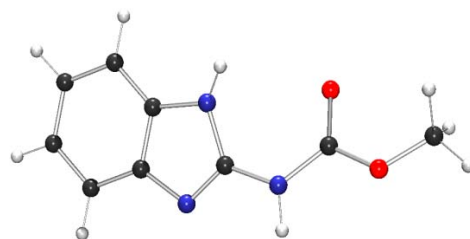
ser un eficaz transportador de algunos otros metales a través de la formación de compuestos de coordinación.<sup>(19)</sup>

Hace 48 años el tiabendazol (figura 2.5), característico por su amplio espectro y su baja toxicidad, inició los conceptos modernos de quimioterapia parasitaria y actuó como promotor para muchos estudios toxicológicos y criterios de eficacia para su evolución.<sup>(20)</sup> Posteriormente se descubrió que el bencimidazol era más eficiente que el tiabendazol.<sup>(21)</sup>



**Figura 2.5** Estructura química del tiabendazol.

Con el tiempo los parásitos iban adquiriendo resistencia a los diferentes derivados de bencimidazol, esta tendencia no podía ser explicada ya que no se había elucidado el mecanismo de acción de los compuestos. En la actualidad se conoce que el mecanismo de acción implica la unión del bencimidazol a la tubulina, principal proteína componente de los microtúbulos que forman el citoesqueleto, de esta manera se bloquea la formación de la matriz que es esencial para el funcionamiento normal de las células eucariotas.<sup>(20)</sup>



**Figura 2.6** Estructura química del 2-carbamatobencimidazol (2cmbz) antiparasitario cuyo nombre comercial es mebendazol.

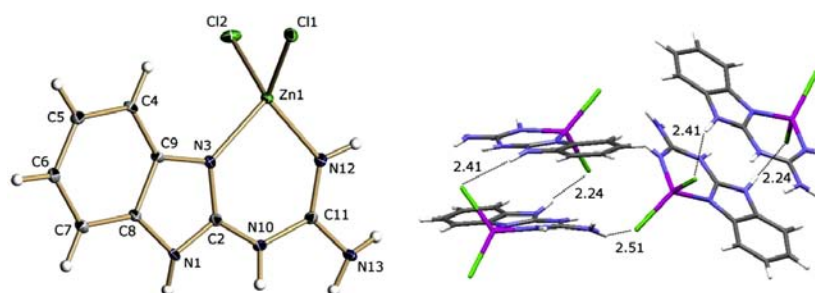
Otro compuesto conocido es el mebendazol (figura 2.6), el cual se utiliza como antiparasitario,<sup>(21)</sup> agente antifúngico y anticancerígeno.<sup>(22)</sup> Es un fungicida con actividades preventivas y curativas contra un gran número de enfermedades causadas especialmente por *Ascomycetes sp.*, *Basidiomycetes sp.* y *Deuteromycetes sp.* en frutas y verduras. Es el producto mayoritario en la degradación de otros fungicidas como el benomil o el



metiltiofanato.<sup>(23)</sup> Su propiedad fungicida se debe principalmente a la habilidad que tiene para enlazarse a los microtúbulos e inhibir así la mitosis celular.<sup>(24)</sup>

Debido a la actividad biológica encontrada en los derivados de bencimidazol, los compuestos de coordinación con estas moléculas despertaron gran interés en este aspecto, observándose que los compuestos con derivados de bencimidazol sustituidos en la posición dos presentan actividad citotóxica, antiviral y antiparasitaria.<sup>(25)</sup>

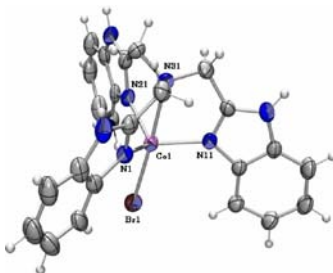
El grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba Behrens ha estudiado la actividad de ligantes de bencimidazol sustituidos en el carbono dos. Un ejemplo es el compuesto  $[\text{Zn}(\text{2cmbz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$ , con el ligante 2-carbamatobencimidazol (2cmbz), que presenta actividad biológica en líneas celulares cancerígenas, figura 2.7.



**Figura 2.7** Estructura cristalina del  $[\text{Zn}(\text{2cmbz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$ .

En el  $[\text{Zn}(\text{2cmbz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$ , el zinc(II) estabiliza una geometría tetraédrica. Presenta sólo una molécula de 2cmbz la cual se encuentra enlazada de forma bidentada y dos cloros dentro de la esfera de coordinación.<sup>(13)</sup>

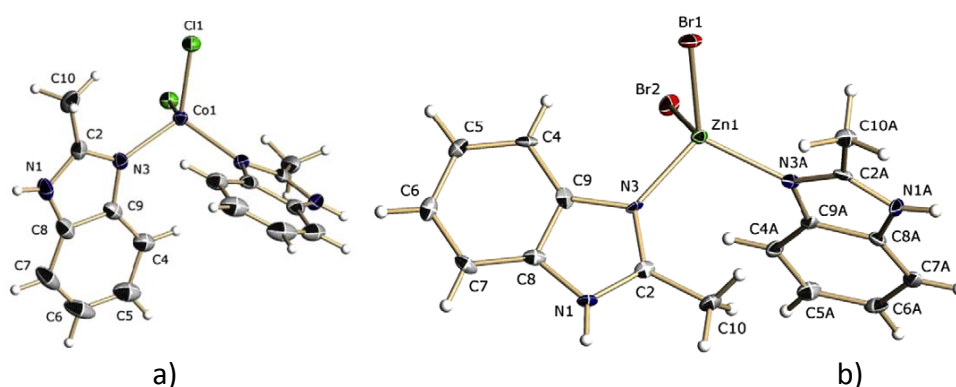
También se ha trabajado con el ligante tetradentado tris(2-benzimidazolilmetil)amina (ntb), con el que se sintetizó el compuesto  $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]_2[\text{CoBr}_4]\cdot 4\text{EtOH}$ , figura 2.8.



**Figura 2.8** Se muestra el compuesto  $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]_2[\text{CoBr}_4]\cdot 4\text{EtOH}$ .

Podemos observar que el ligante se encuentra coordinado de forma tetradentada junto con un átomo de Br dentro de la esfera de coordinación, adquiriendo una geometría de bipirámide trigonal.

Es importante agregar que el grupo de investigación ha llevado a cabo el estudio de algunos compuestos con el 2-metilbencimidazol (2mbz), cuya estructura de rayos X se muestra en la figura 2.9, estos compuestos han demostrado tener actividad biológica. El análisis se llevó a cabo con los compuestos  $[\text{Co}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2]$  y  $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2]$ . Todos los centros metálicos estabilizaron una geometría tetraédrica y presentaron una ligera actividad citotóxica.<sup>(26)</sup>



**Figura 2.9.** Estructuras de compuestos  $[\text{Co}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2]$

Es posible vislumbrar como los bencimidazoles han sido fundamentales en la evolución al tratamiento de diversas enfermedades, pero también como es necesario seguir estudiando compuestos que incrementen el conocimiento con el que ya se cuenta y ayuden a crear más y mejores fármacos.

Dada la importancia que los compuestos de coordinación tienen en la actualidad para el desarrollo de nuevos fármacos se plantearon los objetivos de este trabajo.



# **CAPÍTULO III**

## ***OBJETIVOS***

### **Objetivo General**

Determinar la influencia del grupo metilo en la posición 2 del bencimidazol en la forma de coordinación con los iones metálicos cobalto(II), cobre, níquel(II) y zinc(II).

### **Objetivos particulares.**

- ◆ Determinar las propiedades físicas y químicas del 2-metilbencimidazol.
- ◆ Sintetizar los compuestos de coordinación utilizando el ligante 2-metilbencimidazol con acetatos, bromuros, cloruros y nitratos de los iones metálicos de cobalto(II), cobre(II), níquel(II) y zinc(II).
- ◆ Caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos por medio de diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas: análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica por medio de la técnica de reflectancia difusa, susceptibilidad magnética, resonancia magnética nuclear, y difracción de rayos X (en caso de obtener cristales).
- ◆ Determinar la geometría que estabiliza el centro metálico en cada uno de los compuestos de coordinación.
- ◆ Identificar el tipo de interacciones que estabilizan la red cristalina en caso de la obtención de cristales adecuados.
- ◆ Analizar sus propiedades magnéticas y espectroscópicas.



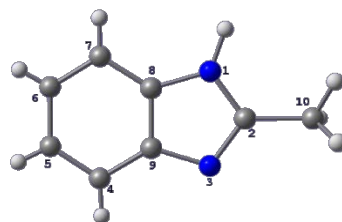
# CAPÍTULO IV

*2-metilbencimidazol*

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

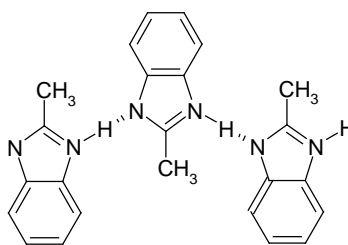
#### 4.1. Estructura del ligante 2-metilbencimidazol

La síntesis del 2mbz fue informada por Morgan y Turner en 1968, la estructura cristalina en 1991 por G. L. Starova y colaboradores, figura 4.1.<sup>(27)</sup>



**Figura 4.1** Estructura cristalina del 2mbz.

Al igual que el bencimidazol el 2-metilbencimidazol presenta tautomería. En la figura 4.2 se observa que existen interacciones de hidrógeno intermoleculares del tipo N-H...N, lo que les permite acomodarse en un plano de manera alternada. El promedio de las distancias de enlace del puente de hidrógeno es de 2.86 Å, considerados de fuerza media.<sup>(28)</sup>



**Figura 4.2** Interacciones por puentes de Hidrógeno.

El 2-metilbencimidazol es un sólido amarillo claro, soluble en metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, DMSO, éter y benceno. La solubilidad de este ligante presenta la siguiente tendencia:<sup>(29)</sup>

agua>alcoholes>cetona>éteres

Su fórmula mínima es C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, con un peso molecular de 132.16 g/mol y punto de

fusión de 175-177 °C.

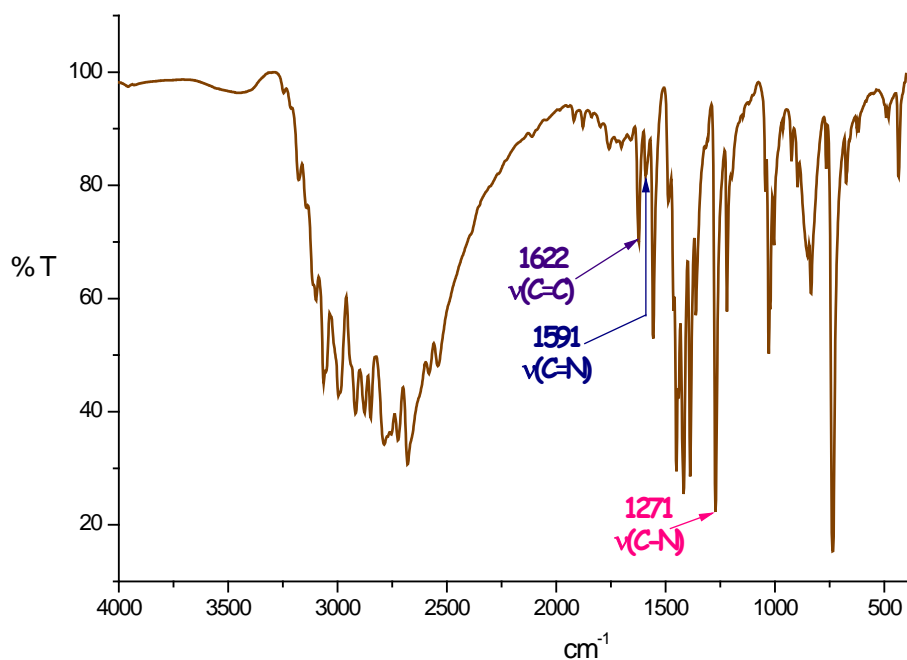
Se llevó a cabo el análisis elemental del ligante y los resultados se reportan en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Análisis elemental del ligante

	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
%C	72.67	72.70
%N	21.57	21.20
%H	5.87	6.10

#### 4.2. Espectroscopía infrarroja del 2-metilbencimidazol

El espectro que se muestra en la figura 4.3, corresponde al IR del 2mbz, en el que se han señalado las bandas debidas a las vibraciones del ligante que se utilizarán para determinar si se ha llevado a cabo la coordinación al centro metálico.



**Figura 4.3** Espectro de infrarrojo del ligante

El espectro presenta múltiples bandas correspondientes a los grupos aromáticos presentes en la molécula, sin embargo sólo se asignan las vibraciones que serán analizadas para llevar a cabo los objetivos de este trabajo. La vibración correspondiente al

grupo C=C aparece como una banda muy fina y de intensidad media en  $1622\text{ cm}^{-1}$ , mientras la del grupo C=N se encuentra en  $1591\text{ cm}^{-1}$  como una banda fina pero de baja intensidad y la del grupo C-N aparece en  $1271\text{ cm}^{-1}$  igualmente fina pero más intensa que las demás señales. En la tabla 4.2 se muestran las señales para facilitar el estudio.

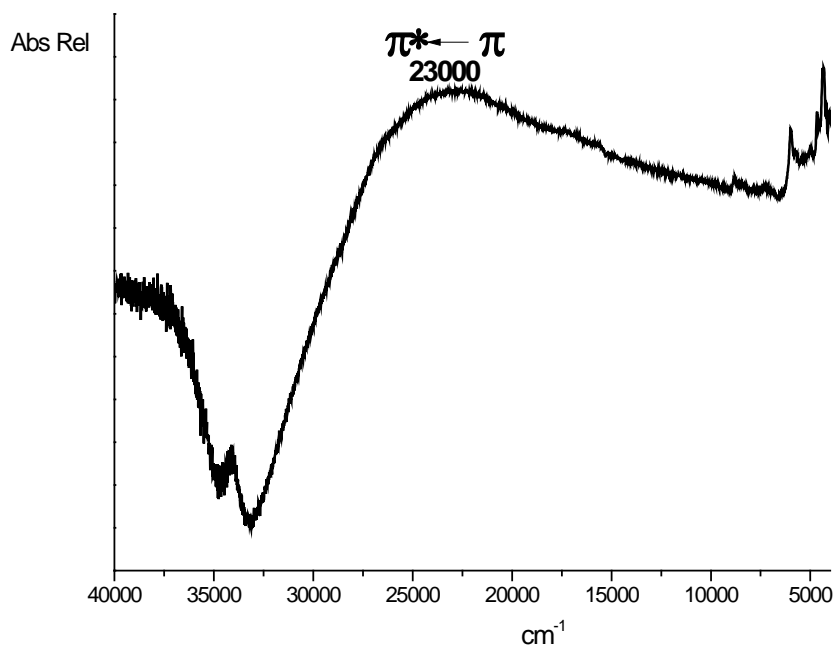
**Tabla 4.2** Vibraciones de IR del ligante en  $\text{cm}^{-1}$

	<b>2mbz</b>
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1271

Las bandas han sido asignadas de acuerdo a lo encontrado en la literatura<sup>(30)</sup> y basándose en trabajos previos sobre este ligante.<sup>(31)</sup>

#### 4.6. Espectroscopía electrónica en estado sólido del 2-metilbencimidazol

El espectro electrónico (reflectancia difusa) del 2mbz, figura 4.4, sólo presenta una banda, alrededor de  $23000\text{ cm}^{-1}$  que incluye a las transiciones electrónicas permitidas  $\pi^* \leftarrow \pi$ , debida a las dobles ligaduras de los anillos aromáticos conjugados.<sup>(32)</sup>



**Figura 4.4** Espectro electrónico del ligante



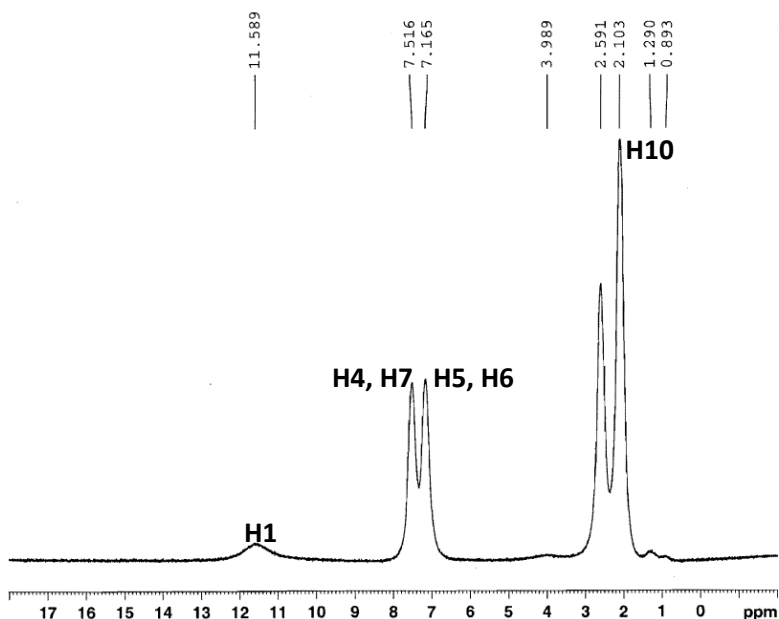
#### 4.7. RMN-<sup>13</sup>C en disolución

Se realizó el estudio de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C en disolución utilizando acetona deuterada como disolvente. Debido a que esta molécula es simétrica se observa solamente la mitad de las señales. Las asignaciones de RMN-<sup>1</sup>H se presentan en la tabla 4.3, las señales se asignaron en base a lo informado en la literatura.<sup>(33)</sup>

**Tabla 4.3** Desplazamientos químicos de RMN-<sup>1</sup>H en acetona del 2mbz.

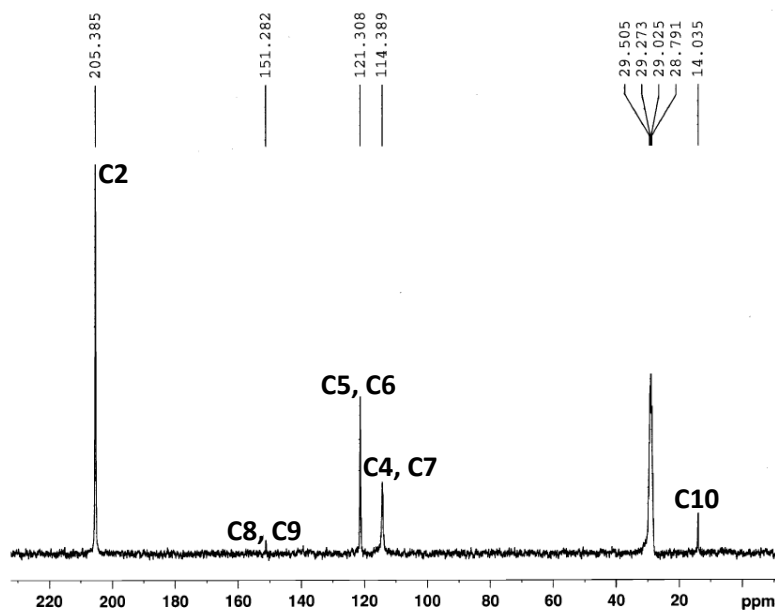
Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
11.59	H-1
7.52	H-4,H-7
7.16	H-5,H-6
2.10	H-10

Se observa que el H-1 se desplaza a una mayor frecuencia debido a que está unido a un átomo de nitrógeno, el cuál es más electronegativo lo que le causa un efecto de desprotección. Posteriormente se localizan los hidrógenos 4 y 7 ya que su posición es adyacente a la fusión de los anillos. Después se asignan los H5 y H6 y finalmente las frecuencias más bajas se designan a los hidrógenos correspondientes al grupo metilo de la posición 2 del anillo bencimidazólico (figura 4.5).



**Figura 4.5** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligante y asignación alfanumérica

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  (figura 4.6) podemos ver 5 señales correspondientes a los 5 diferentes tipos de carbonos presentes en el ligante. En la tabla 4.3 se observan los desplazamientos correspondientes a cada uno de ellos.



**Figura 4.6** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del ligante y asignación alfanumérica

La numeración de los carbonos en el espectro se da con base a la estructura mostrada; los desplazamientos de cada uno se encuentran en la tabla 4.4, donde también se compilaron los datos de RMN- $^{13}\text{C}$ .

**Tabla 4.4** Desplazamientos químicos de RMN- $^{13}\text{C}$  en Acetona del 2mbz.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
205.38	C-2
151.28	C-8, C-9
121.31	C-5, C-6
114.39	C-4, C-7
14.03	C-10

Es importante mencionar que el sustituyente, el grupo metilo es un grupo electrodonador, por lo tanto ayuda a aumentar la reactividad orientando orto y para. Con esta información se puede esperar que la presencia de este sustituyente facilite que se lleve a cabo el enlace de coordinación.



# **CAPÍTULO V**

***DESARROLLO***

***EXPERIMENTAL***

A continuación se presentan las condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos de coordinación con 2-metilbencimidazol (2mbz) utilizando distintas sales metálicas de cobre(II), cobalto(II), níquel(II) y zinc(II).

### **5.1 Condiciones generales de reacción**

Para la síntesis de los compuestos se usó como disolventes metanol, etanol y acetona. La relación estequiométrica se varió M:L de la siguiente manera 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4. El tiempo de reacción varió dependiendo de las condiciones utilizadas para la síntesis.

### **5.2 Reactivos**

El ligante fue adquirido en Aldrich Co. Las sales metálicas  $MX_2$ , donde  $M = Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  y  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  y  $CH_3COO^-$ , se compraron en J. T. Baker. El metanol, etanol y acetona, todos son J. T. Baker. Todos los reactivos usados son grado analítico y debido a su alta pureza se emplearon sin purificación previa.

### **5.3 Instrumentación**

#### **a) Análisis espectroscópico**

Los espectros de infrarrojo se determinaron en el intervalo de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  utilizando un equipo Perkin Elmer FTIR 1605, empleando en todos los casos, pastillas de KBr, el equipo se encuentra en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Los espectros electrónicos de los compuestos obtenidos se realizaron utilizando la técnica de reflectancia difusa en estado sólido, en un espectrofotómetro CARY 5000 UV-Vis-NIR de Varian, en el intervalo de 250-2500 nm ( $40000-4000\text{ cm}^{-1}$ ). El equipo se ubica en el laboratorio 211 de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

### b) Mediciones físicas

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

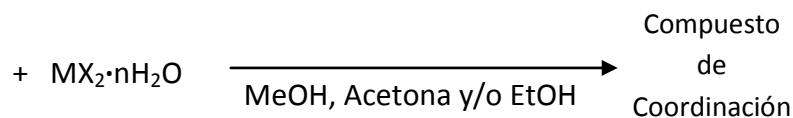
El momento magnético se obtuvo en una balanza de susceptibilidad magnética marca Johnson Matthey con el método de Gouy. El equipo se ubica en el laboratorio 211 de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

### c) Difracción de rayos X

Los datos de difracción fueron colectados en un equipo de difracción de rayos X a temperatura ambiente y bajas temperaturas (130 K) en un Oxford Diffraction Gemini "A" equipado con una fuente de rayos X de molibdeno incrementada, con un monocromador de grafito Mo  $k_{\alpha}$  y un detector CCD-Atlas. Las reflexiones fueron colectadas utilizando la técnica " $\omega$ -scan" con  $\Delta\omega=1.0$ . Los parámetros de celda fueron obtenidos por un refinamiento de mínimos cuadrados de 2604 reflexiones. A todos los datos se les aplicó la corrección por absorción empírica. La estructura se resolvió utilizando el programa SHELXLS-97 (Sheldrick, 1997) y se refinó con SHELXL-97, USAI, FQ, UNAM.

## 5.4 Método de síntesis para los compuestos de coordinación con 2mbz

Se utilizó el siguiente método general para la síntesis, ya que favorece la formación de los compuestos de coordinación debido a que tanto las sales como el ligante son muy solubles en estos disolventes.



M:L=1:1, 1:2, 1:3, 1:4

Donde:  $\text{M}^{2+} = \text{Cu, Co, Ni o Zn}$  y  $\text{X}^- = \text{Cl, Br, CH}_3\text{COO o NO}_3$

**Figura 5.1** Método general de síntesis

**a) Síntesis de los compuestos de coordinación de cobalto(II)**

**[Co(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]**. Se llevó a cabo la reacción con estequiometría 1:4, M:L, para ello se disolvieron 0.1245g (0.5mmol) de Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O en 10mL de una mezcla (1:1) de metanol-acetona, a esta solución se le agregaron 0.2465g (2mmol) de ligante previamente disueltos en 20mL de metanol. Se agitó y dejó evaporar la reacción a temperatura ambiente, al final se lleva a cabo la difracción de rayos X al obtener cristales color rosa adecuados para este estudio. A. E. encontrado: %C: 54.21; %N: 12.61; %H: 5.04. Calculado para una fórmula mínima CoC<sub>2</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: %C: 54.43; %N: 12.69; %H: 5.02. Rendimiento de 45.03%.

**b) Síntesis del compuesto de coordinación de níquel(II)**

**[Ni(2mbz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]·4(H<sub>2</sub>O)**. El compuesto se obtuvo a partir de la reacción con estequiometría 1:4, M:L. Se disolvieron 0.1188g (0.5mmol) de sal metálica NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 10mL de metanol, después se agregaron 0.2656g (2mmol) de ligante disueltos en 10mL de metanol. La reacción se llevó a cabo en las condiciones descritas, se dejó evaporar a temperatura ambiente y se observa la formación de un precipitado color verde agua. A.E. encontrado: %C, 40.27; %N, 10.54; %H, 5.71. Calculado para una fórmula mínima NiC<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>: %C, 40.79; %N, 10.57; %H, 6.08. Rendimiento de 49.04%.

**[Ni(2mbz)Br<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·6(H<sub>2</sub>O)**. Se obtuvo de la reacción con estequiometría 1:3, M:L. Se disolvieron 0.1363g (0.5mmol) de NiBr<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O en 10mL de metanol, después se agregaron 0.1982g de ligante (1.5mmol) disuelto en 10mL de metanol y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado color verde agua. A. E. encontrado: %C, 19.52; %N, 5.26; %H, 3.76. Calculado para una fórmula mínima NiC<sub>8</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: %C, 19.42; %N, 5.66; %H, 4.89. Rendimiento de 45.17%.

**[Ni(2mbz)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O).** La estequiometría utilizada para esta reacción fue 1:1, M:L. Se disolvieron 0.1363g (0.5mmol) de NiBr<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O en 10mL de metanol, después se agregaron 0.0663g (0.5mmol) de ligante disuelto en 10mL de metanol y se evaporó a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado no cristalino de color verde agua. A. E. encontrado: %C, 35.09; %N, 9.89; %H, 4.20. Calculado para una fórmula mínima NiC<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> : %C, 35.89; %N, 9.85; %H, 4.61. Rendimiento de 53.01%.

**[Ni(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>].** Se obtuvo de la reacción con estequiometría 1:2, M:L. Se disolvieron 0.1244.g (0.5mmol) de Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, después se agregó 0.1322g (1mmol) de ligante y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado no cristalino de color verde agua. A. E. encontrado: %C, 54.02; %N, 12.43; %H, 5.08. Calculado para una fórmula mínima NiC<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> : %C, 54.46; %N, 12.70; %H, 5.03. Rendimiento de 30.79%.

**[Ni(2mbz)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·10.5(H<sub>2</sub>O).** Se obtuvo de la reacción 1:1, M:L. Se disolvió 0.1454.g (0.5mmol) de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, después se agregaron 0.0661g (0.5mmol) de ligante y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado no cristalino de color verde agua. A. E. encontrado: %C, 18.42; %N, 10.67; %H 3.06. Calculado para una fórmula mínima NiC<sub>8</sub>H<sub>31</sub>O<sub>17.5</sub>N<sub>4</sub> : %C, 18.41; %N, 10.73; %H, 5.98. Rendimiento de 5.73%.

### c) Síntesis de los compuestos de coordinación de cobre(II)

**[Cu(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH.** Se obtuvo de la reacción con estequiometría 1:2, M:L. Se disolvieron 0.0998g (0.5mmol) de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, después se agregaron 0.1322g (1mmol) de ligante disueltos en 10mL de metanol y se evaporó a temperatura ambiente. Se llevó a cabo la difracción de rayos X a los cristales color morado obtenidos en esta reacción. A. E. encontrado: %C, 51.45; %N, 11.40; %H, 5.37. Calculado para una fórmula mínima CuC<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> : %C, 51.81; %N, 10.98; %H, 5.93. Rendimiento de 48.27%.

**[Cu(2mbz)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]**. Se obtuvo de la reacción con estequiometría 1:1, M:L. Se disolvieron 0.0998g (0.5mmol) de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en 10mL de metanol, después se agregó la solución de 0.0661g (0.5mmol) de ligante en 10mL de acetona. Se evaporó a temperatura ambiente. Finalmente se obtiene un precipitado amorfo de color verde pasto. A. E. encontrado: %C, 46.24; %N, 8.63; %H, 4.56. Calculado para una fórmula mínima CuC<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> : %C, 45.93; %N, 8.93; %H, 4.50. Rendimiento de 44.88%.

**[Cu(2mbz)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>OH)**. Se obtuvo de la reacción con estequiometría 1:2, M:L. Se disolvieron 0.1208g (0.5mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O en metanol, después se agregaron 0.1322g (1mmol) en metanol de ligante y se dejó evaporar. Se realiza el análisis de rayos X a los cristales azul marino obtenidos en esta reacción. A. E., encontrado: %C, 42.38; %N, 17.92; %H, 4.23. Calculado para una fórmula mínima CuC<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub> : %C, 42.19; %N, 17.36; %H, 4.16. Rendimiento de 50.33%.

#### **d) Síntesis del compuesto de coordinación de zinc(II)**

**[Zn(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]**·3.5H<sub>2</sub>O. Se obtuvo de la reacción con estequiometría 1:1, M:L. Se disolvieron 0.1097g (0.5mmol) de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en metanol y se agregaron 0.0661g (0.5mmol) de ligante y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado blanco. A. E., encontrado: %C, 47.15; %N, 10.66; %H 3.99. Calculado para una fórmula mínima ZnC<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7.5</sub>N<sub>4</sub> : %C, 47.02; %N, 10.97; %H, 5.72. Rendimiento de 23.12%.

**[Zn(2mbz)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]**·0.5H<sub>2</sub>O. Se obtuvo de la reacción con estequiometría 1:1, M:L. Se disolvieron 0.1487g (0.5mmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en metanol, después se agregaron 0.0661g (0.5mmol) de ligante y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado blanco. A. E., encontrado: %C, 27.64; %N, 15.30; %H, 3.65. Calculado para una fórmula mínima ZnC<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7.5</sub>N<sub>4</sub> : %C, 27.56; %N, 16.07; %H, 3.18. Rendimiento de 36.05%.





# CAPÍTULO VI

## *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

### *Compuestos de coordinación octaédricos*

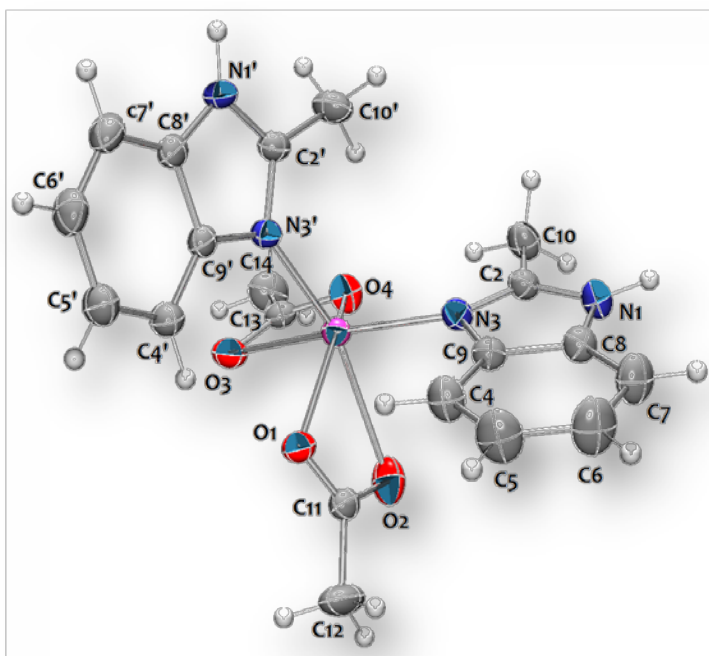
En este capítulo se analizan los resultados obtenidos para compuestos en los que el metal presenta una geometría octaédrica.

Inicialmente se discutirán aquellos compuestos con centro metálico de cobalto(II). Primero se presenta el análisis cristalográfico, en caso de haberse obtenido cristales, y posteriormente se estudian los datos espectroscópicos.

## 6.1 Compuesto $[\text{Co}(\text{2mbz})_2\text{CH}_3\text{COO}]_2$

### a) Datos cristalográficos

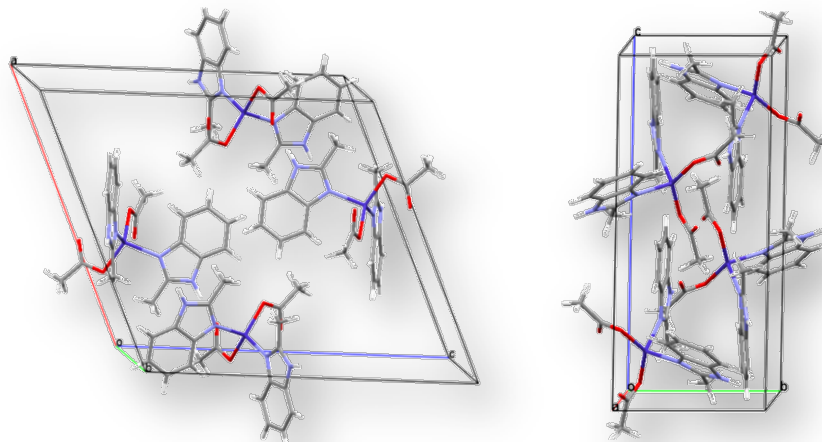
Se obtuvieron cristales en forma de aguja color rosa, adecuados para realizar el estudio de rayos X. En la figura 6.1. se presenta el diagrama ORTEP.



**Figura 6.1.** Diagrama de ORTEP del compuesto  $[\text{Co}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

Se puede observar que el centro metálico presenta una geometría octaédrica muy distorsionada. Dentro de la esfera de coordinación se tienen dos moléculas de 2mbz que se encuentran en posición *cis* y dos moléculas de acetato, que se encuentran en una posición vecina una de otra, coordinadas de manera bidentada.

El compuesto cristaliza en un sistema monoclinico con grupo espacial  $P2_1/n$  con una  $Z = 4$ . El empaquetamiento de las moléculas en la celda unitaria se muestra en la figura 6.2.



**Figura 6.2.** Celda unitaria de la red cristalina

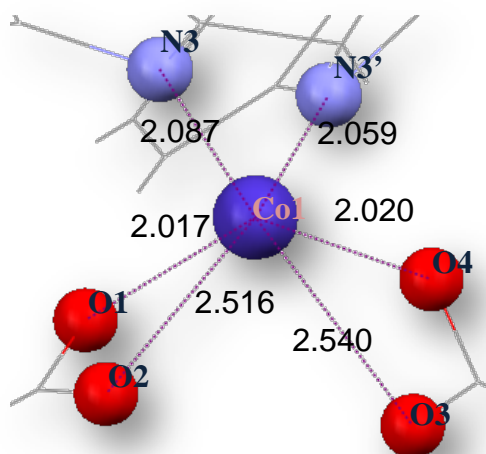
Las distancias de enlace al cobalto(II) se pueden dividir en dos grupos en base a su longitud, tabla 6.1, cuya diferencia es de aproximadamente 0.5Å.

Es importante mencionar que O2-Co1 y O3-Co1 no son considerados por el programa como enlaces. Sin embargo si calculamos la suma de los radios de Van der Waals,  $\Sigma_{rvw}O-Co = 3.35\text{Å}$ ,<sup>(34,35)</sup> se encuentran dentro del intervalo para ser considerados como interacciones, la evidencia espectroscópica que lo confirma se presentara más adelante.

**Tabla 6.1.** Distancias ML del compuesto  $[\text{Co}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

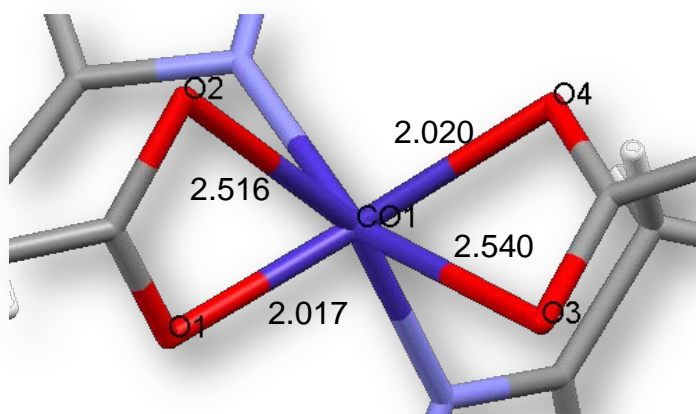
	<b>Distancia(Å)</b>
<b>O1-Co1</b>	2.017(16)
<b>O2-Co1</b>	2.516
<b>O3-Co1</b>	2.540
<b>O4-Co1</b>	2.020(17)
<b>N3-Co1</b>	2.087(18)
<b>N3'-Co1</b>	2.059(18)

La diferencia en la longitud de los enlaces indica una distorsión tetragonal. Este efecto ha sido observado en diferentes compuestos con ligantes acetato.<sup>(36,37)</sup> Figura 6.3.



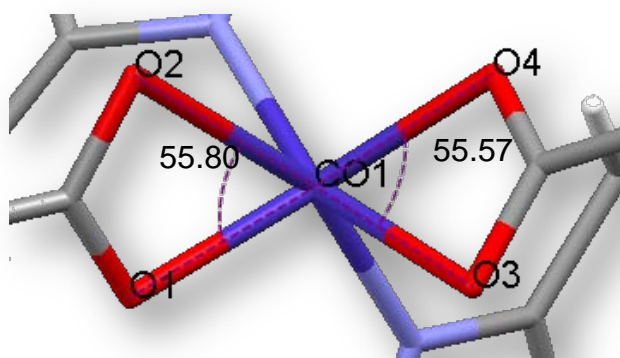
**Figura 6.3.** Distancias de enlaces de coordinación al centro metálico

La diferencia en las distancias de enlace del cobalto(II) con los oxígenos, figura 6.4, puede deberse a que el ángulo del grupo acetato es de  $120^\circ$ .



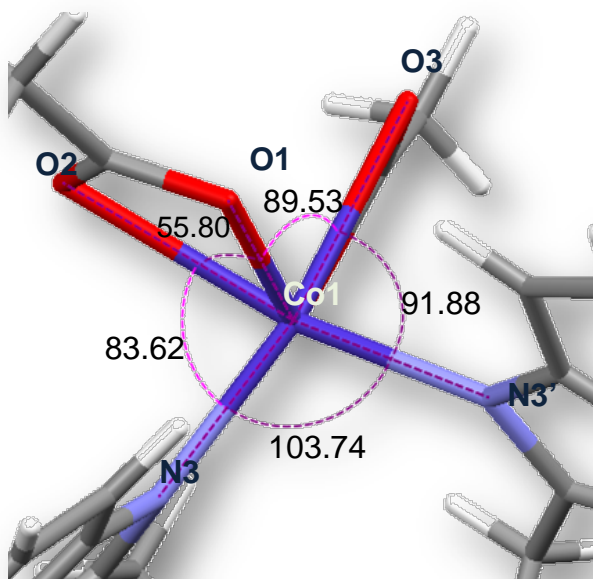
**Figura 6.4.** Distancias de enlace relacionadas con el grupo acetato

Este ángulo se encuentra muy tenso debido a que el ángulo de mordida es de  $55^\circ$ , figura 6.5, sin embargo esta tensión disminuye alargando uno de los enlaces al centro metálico. Este efecto se observa en diferentes compuestos informados en la literatura no importando el ion metálico.<sup>(36,37,38)</sup>



**Figura 6.5.** Ángulo de mordida

Los ángulos relacionados con el átomo de cobalto, figura 6.6, nos dan información de que tan distorsionado se encuentra el octaedro.



**Figura 6.6.** Ángulos relacionados al átomo de cobalto (II)

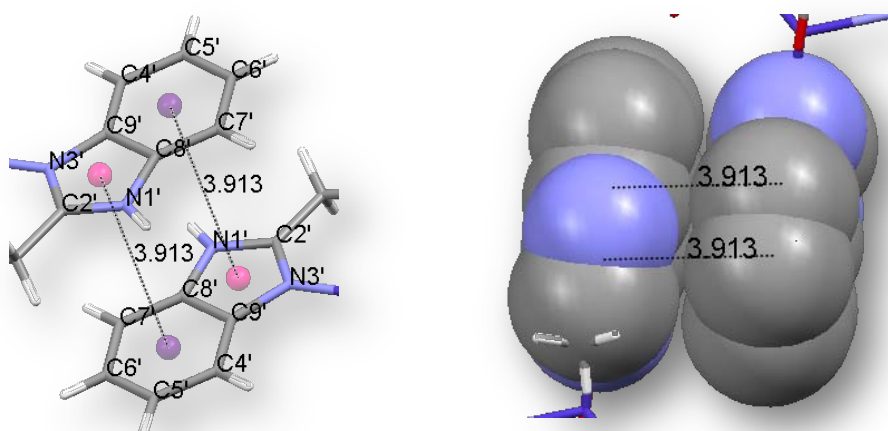
Los ángulos esperados para un compuesto octaédrico regular son de  $90^\circ$  embargo la mayoría de los ángulos determinados son diferentes a este valor, tabla 6.2.

**Tabla 6.2.** Ángulos ML del compuesto

	Ángulos(°)
<b><i>O1-Co1-O2</i></b>	55.80
<b><i>O1-Co1-O3</i></b>	89.53
<b><i>O1-Co1-N3</i></b>	102.16(7)
<b><i>O1-Co1-N3'</i></b>	103.87(7)
<b><i>O2-Co1-O3</i></b>	87.25
<b><i>O2-Co1-O4</i></b>	90.87
<b><i>O2-Co1-N3</i></b>	83.62
<b><i>O3-Co1-O4</i></b>	55.57
<b><i>O3-Co1-N3'</i></b>	91.88
<b><i>O4-Co1-N3</i></b>	103.84(7)
<b><i>O4-Co1-N3'</i></b>	105.38(8)
<b><i>N3-Co1-N3'</i></b>	103.74(8)

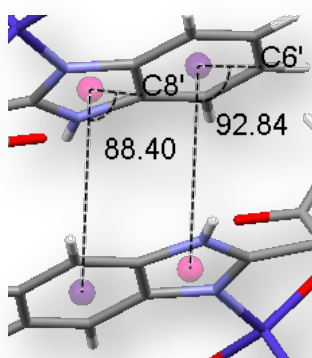
El que los ángulos se encuentren tan alejados del valor ideal, indica que el octaedro tiene un grado muy alto de distorsión.

La red cristalina se encuentra estabilizada por medio de dos tipos de interacciones. La primera es de apilamiento  $\pi$ , cara a cara (figura 6.7), cuya distancia es de 3.9 Å.<sup>(38)</sup>



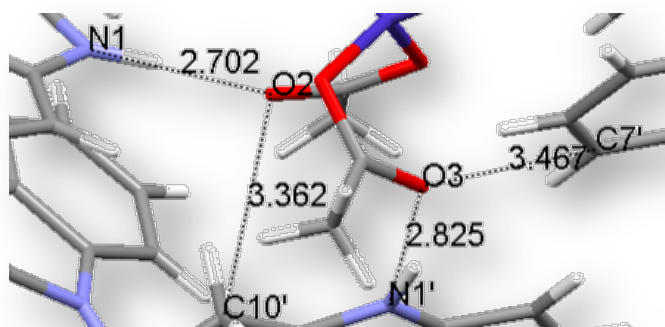
**Figura 6.7.** Apilamiento  $\pi$

Los ángulos son diferentes de  $90^\circ$ , figura 6.8, lo cual indica que están bien direccionados.<sup>(38)</sup>



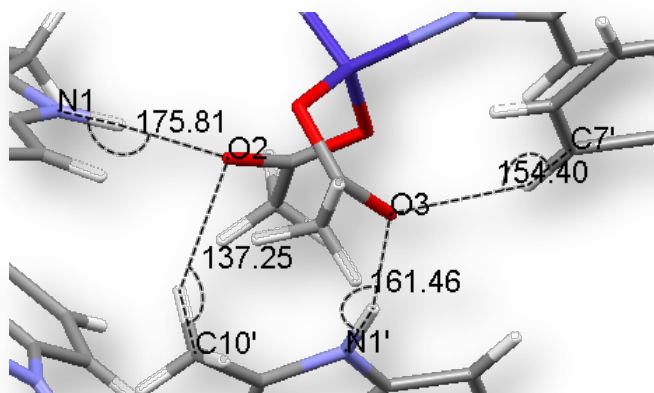
**Figura 6.8.** Ángulos de interacciones  $\pi$

La segunda interacción se da por medio de puentes de hidrógeno, figura 6.9.



**Figura 6.9.** Distancias de los puentes de H.

También se muestran los ángulos relacionados con estas interacciones, figura 6.10.



**Figura 6.10.** Ángulos relacionados con los puentes de hidrógeno

Los datos vinculados con los puentes de hidrógeno se enlistaron en la tabla 6.3.

**Tabla 6.3.** Puentes de H

	<i>Distancias (Å)</i>	<i>Ángulos (°)</i>
<b>O3---H-N2</b>	2.825	161.46
<b>O2---H-N4</b>	2.702	175.81
<b>O3---H-C2</b>	3.467	154.40
<b>O2---H-C8</b>	3.363	137.25

En los puentes de hidrógeno O---H-N la distancia se encuentra en un intervalo de 2.7-2.8Å y los ángulos entre 160-180°, mientras que las relacionadas con O---H-C están entre 3.3-3.5Å y sus ángulos entre 135-155°, esta última interacción es considerada un puente de hidrógeno no clásico.

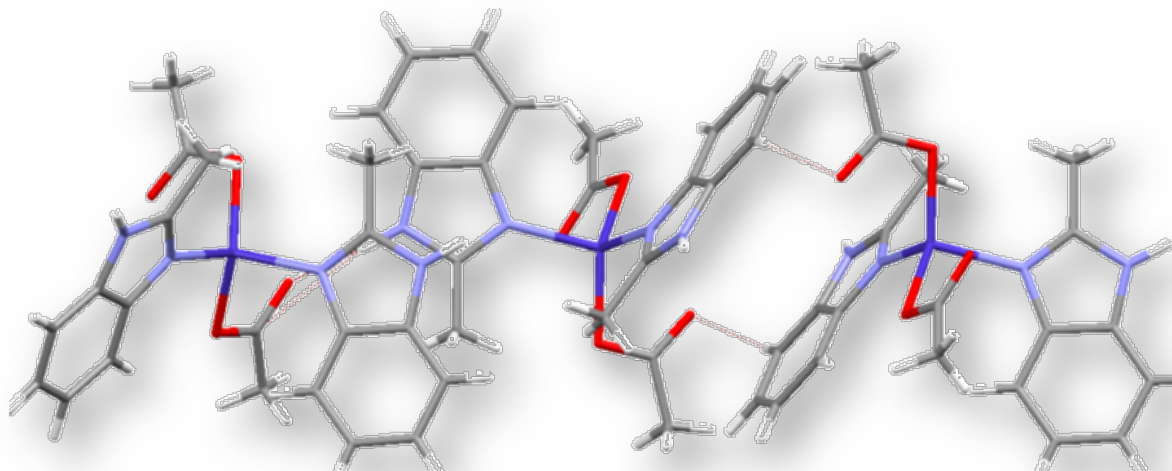
**Tabla 6.4.** Escala de puentes de hidrógeno de Steiner

<i>Tipo de interacción</i>	<i>Fuerte</i>	<i>Medio</i>	<i>Débil</i>
<b>H---A (Å)</b>	1.2 - 1.5	1.5 - 2.2	>2.2
<b>X---A (Å)</b>	2.2 - 2.5	2.5 - 3.2	>3.2
<b>Ángulos de enlace (°)</b>	170-180	>130	>90

Los valores analizados, en base a la escala de T. Steiner<sup>(39)</sup> mostrada en la tabla 6.4, implica que el ordenamiento de la red se da por dos tipos de puente de hidrógeno: las interacciones O---H-N son fuertes mientras que las O---H-C, son de fuerza media.

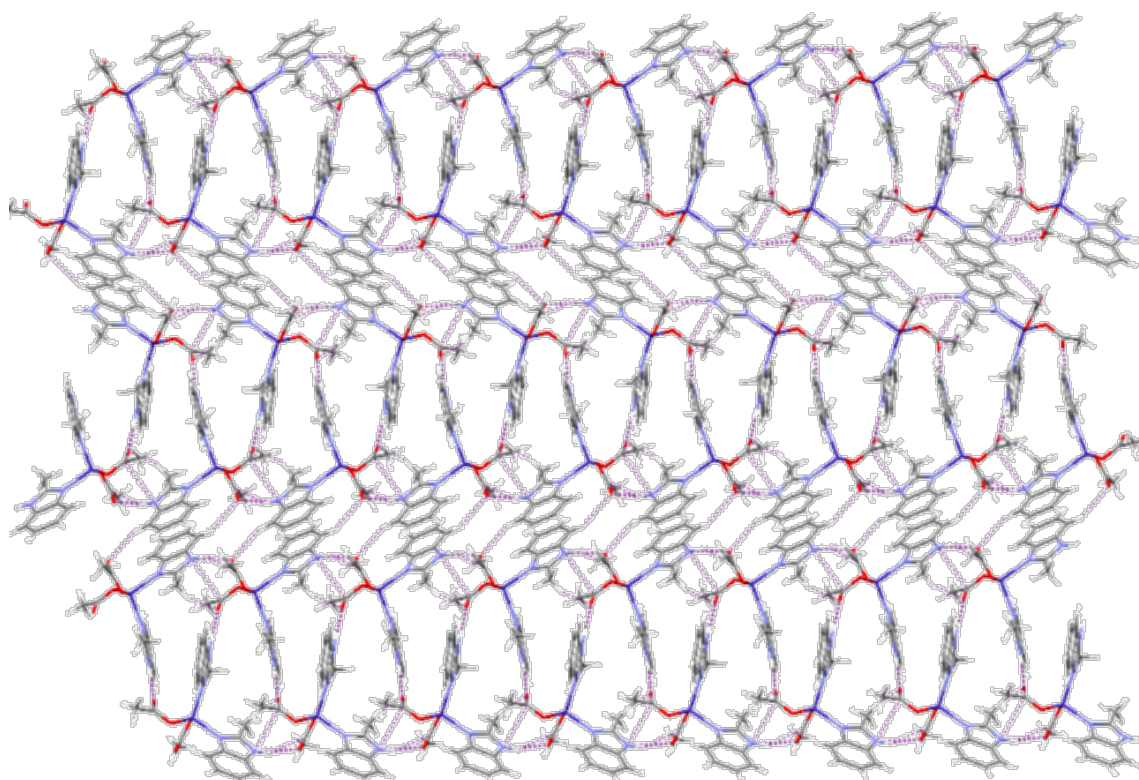
La red cristalina crece únicamente sobre los ejes cristalográficos b y c, el crecimiento se da de manera alternada, figura 6.11.





**Figura 6.11.** Crecimiento sobre el plano b-c

Se trata de un arreglo en dos dimensiones (2D), figura 6.12.



**Figura 6.12.** Red cristalina sobre los ejes b-c.

La lámina está formada por una cadena de moléculas alternadas, una placa doble, que conforma la red sobre el plano b-c (figura 6.1.8).

## b) Análisis Espectroscópico

En el espectro de IR del ligante se asignaron tres bandas cuyo desplazamiento indica la coordinación al centro metálico. En la figura 6.13 se señalan las bandas que se discutirán.

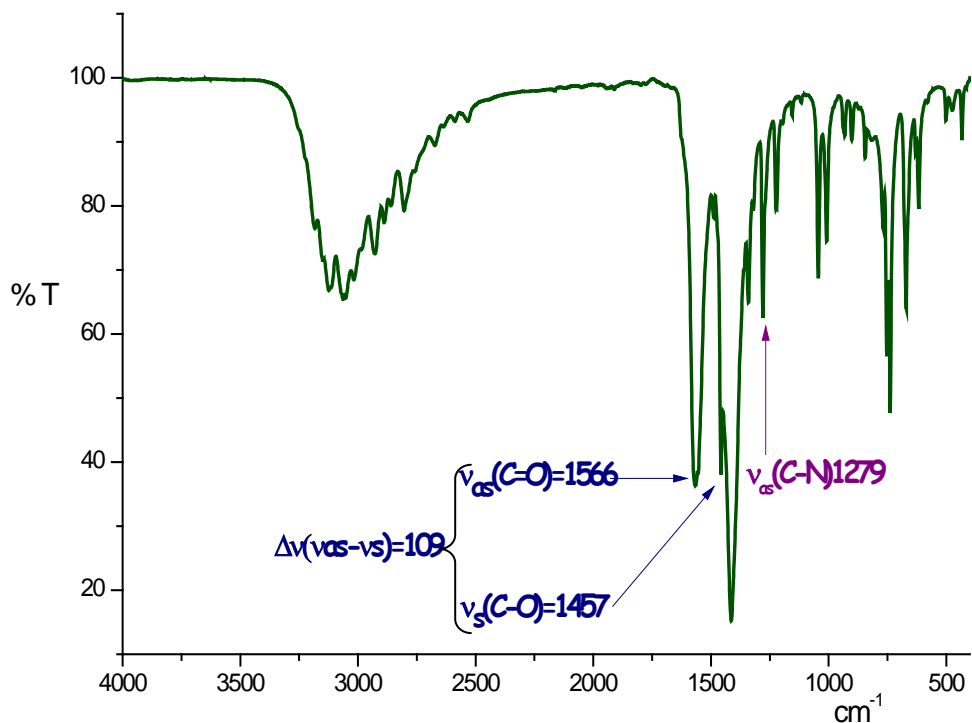


Figura 6.13. Espectro de IR de  $[Co(2mbz)_2CH_3COO]_2$

En la tabla 6.5 se muestran los valores pertenecientes a las bandas indicadas en el espectro de IR, así como la comparación con las bandas seleccionadas en el ligante.

Tabla 6.5. Vibraciones de IR del compuesto  $[Co(2mbz)_2CH_3COO]_2$  en  $cm^{-1}$

	<i>Compuesto</i>	<i>Ligante</i>
$\nu(C=C)$	Traslapada	1622
$\nu(C=N)$	Traslapada	1591
$\nu(C-N)$	1279	1271
$\nu_{as}(C=O)$	1566	----
$\nu_s(C-O)$	1457	----
$\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$	109	----

Como puede observarse en el espectro las señales correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se encuentran traslapadas con la banda correspondiente al grupo acetato, debido a ello únicamente se indica la posición de la  $\nu(\text{C}=\text{N})$  que se encuentra desplazada a mayor energía con respecto a la del ligante.

Se asignaron las bandas del grupo acetato, correspondientes a las vibraciones simétrica ( $\nu_s$ ) y asimétrica ( $\nu_{as}$ ). La diferencia entre estas vibraciones,  $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$ , tiene un valor que corresponde, en base a lo informado en la literatura, a un acetato tipo quelato.<sup>(30)</sup>

Se obtiene también, para este compuesto el momento magnético efectivo que tiene un valor de  $\mu_{ef} = 4.5 \text{ MB}$  y que se encuentra en el intervalo esperado para un cobalto(II) con dos electrones desapareados, de 4.4 a 4.8 MB.<sup>(40)</sup>

El espectro electrónico en estado sólido del compuesto, (figura 6.14) muestra tres bandas correspondientes a una geometría octaédrica, que concuerda con lo observado en rayos X. Este espectro es característico para un octaedro distorsionado de cobalto(II).<sup>(41)</sup>

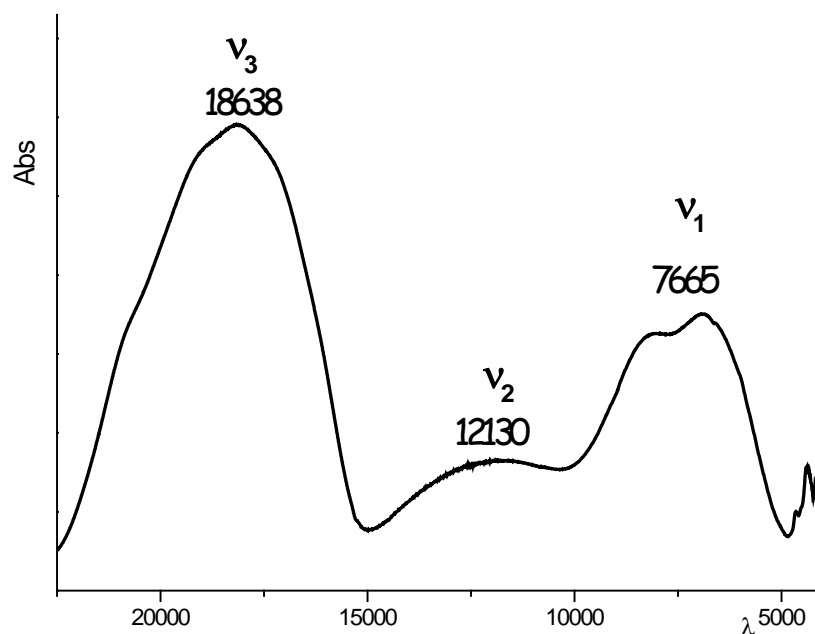
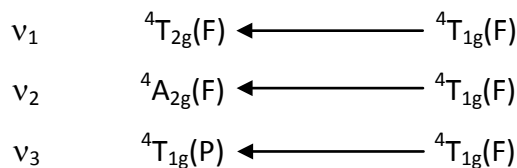
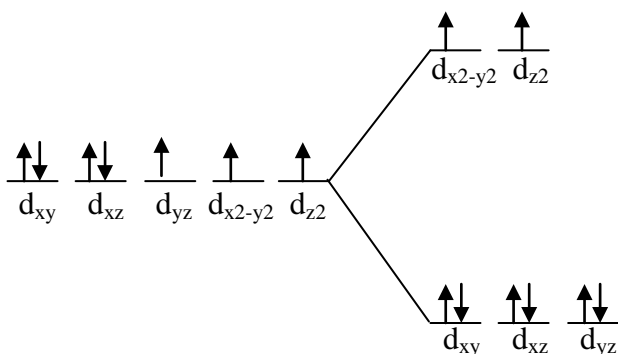


Figura 6.14. Espectro de reflectancia de  $[\text{Co}(\text{2mbz})_2\text{CH}_3\text{COO})_2]$

Según la teoría de campo cristalino las tres transiciones esperadas para un átomo de cobalto(II) con geometría octaédrica son:



Estas transiciones electrónicas han sido asignadas en base al diagrama de Orgel el cual se muestra en el Anexo IV. El desdoblamiento del campo cristalino para un compuesto de cobalto(II) con geometría octaédrica, se representa de la siguiente manera:



**Figura 6.15.** Desdoblamiento de campo cristalino para un átomo de cobalto(II) con una geometría octaédrica

Sin embargo, generalmente para los compuestos octaédricos de cobalto(II),  $\nu_2$  rara vez se observa, es por ello que para confirmar que la banda a la que se le ha asignado esta transición esté dentro de los valores esperados se llevará a cabo el cálculo de  $\nu_2$  y el  $10Dq$  de acuerdo al método informado en la literatura por Lever.<sup>(33)</sup> El desarrollo del cálculo se presenta a continuación:<sup>(42)</sup>

$$\nu_3/\nu_1 = 2.497$$

$$Dq/B = 1.046$$

$$\nu_3/\nu_2 = 1.175$$

$\nu_3$  es igual a  $18638\text{cm}^{-1}$ , por lo tanto se calcula que  $\nu_2$  tiene un valor de  $12862\text{cm}^{-1}$ .

Por otro lado  $\nu_3/B'$  es igual a 22.90, utilizando la relación anterior, el valor obtenido de  $B'$  es de  $813.89\text{cm}^{-1}$ . La repulsión interelectrónica del cobalto(II) libre está expresada por el parámetro de Racah  $B$ , obtenido a partir de los datos experimentales del espectro electrónico.  $B'$  representa el valor real de  $B$  en el cobalto(II) coordinado. La relación entre los dos es denominada efecto nefelauxético y es siempre menor a 1.<sup>(1)</sup>

$$\beta_{\text{Co}^{2+}} = \frac{B'}{B} = \frac{814}{971} = 0.84$$

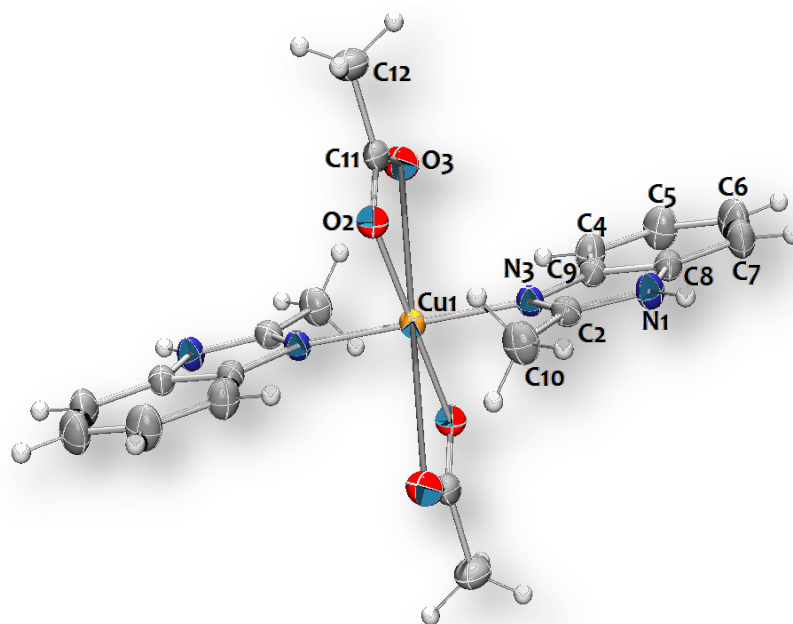
Finalmente, con los datos obtenidos, se determina que  $10Dq = 8513\text{cm}^{-1}$  y al compararse con el compuesto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , con un  $10Dq$  de  $9200\text{cm}^{-1}$ , indica que se trata de un compuesto con desdoblamiento de campo débil.

El estudio realizado a los diferentes análisis concuerda con lo encontrado en rayos X, confirmado una estructura octaédrica muy distorsionada. Ahora se iniciará el estudio de los compuestos con cobre(II).

## 6.2 Compuesto $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

### a) Datos Cristalográficos

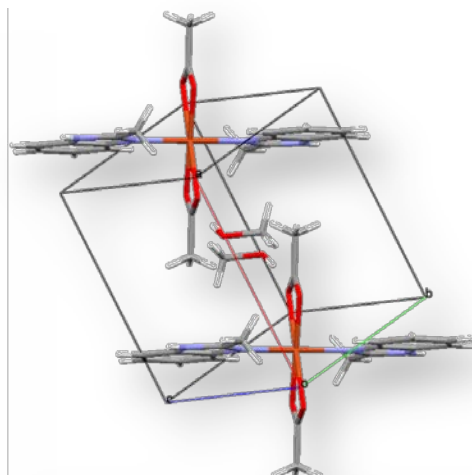
Se obtuvieron cristales aciculares color verde oscuro, adecuados para realizar el estudio de rayos X. La estructura del compuesto se presenta en la figura 6.16. En esta imagen se ha omitido el disolvente para optimizar la visualización de los átomos en la estructura cristalina.



**Figura 6.16.** Rayos X  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

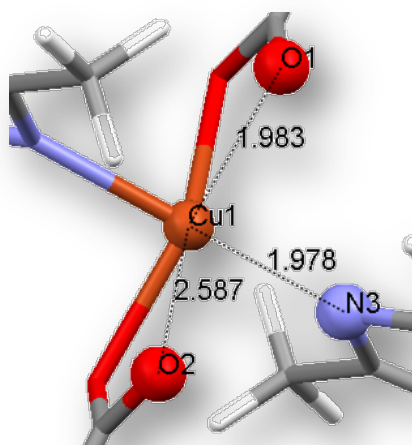
Se observa que el centro metálico de cobre(II) estabiliza una geometría octaédrica. En la esfera de coordinación se encuentran dos moléculas de 2mbz, en posición *trans* y dos acetatos coordinados de manera bidentada, también en posición *trans*.

El compuesto cristaliza en un sistema triclínico perteneciente grupo espacial P-1 y  $Z = 2$ . El empaquetamiento de las moléculas se muestra en la figura 6.17. La estructura del compuesto presenta un centro de inversión, sobre el átomo metálico. Puede observarse que la celda unitaria está formada por dos moléculas del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  y dos de metanol.



**Figura 6.17.** Celda unitaria de la red cristalina.

Los acetatos se coordinaron de manera bidentada y ocupan cuatro de las seis posiciones del octaedro. Sin embargo, la distancia del enlace O2-Cu1 presenta una longitud considerablemente mayor en comparación con los otros dos, figura 6.18.



**Figura 6.18.** Distancias al centro metálico

Aunque la diferencia es de aproximadamente  $0.6\text{\AA}$  entre las distancias oxígeno-cobre(II), todas se consideran como enlaces, ya que son menores a la suma del radio de Van der Waals,  $\Sigma_{rvw}\text{O-Cu} = 2.90$ .<sup>(34,35)</sup> Tabla 6.6.

**Tabla 6.6.** Distancias de enlace en Angstroms

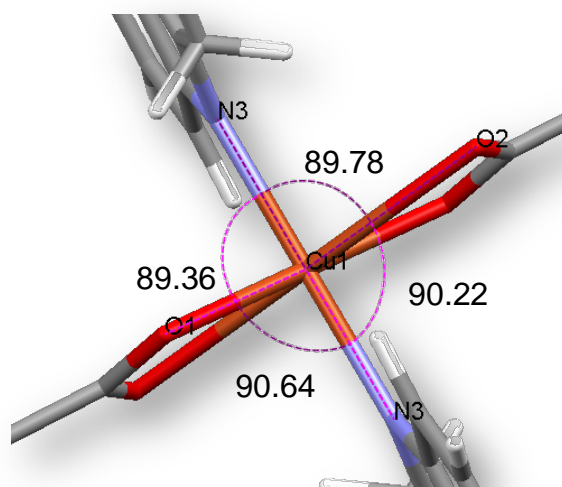
	<i>Distancia(Å)</i>
<b>O1—Cu1</b>	1.9834 (16)
<b>Cu1—N3</b>	1.9780 (16)
<b>O2—Cu1</b>	2.587

Al comparar el intervalo en que difieren estas distancias, se observa que es 0.1Å mayor para la de cobre(II) que para la de cobalto(II), lo que concuerda con lo esperado ya que el segundo tiene un radio iónico menor al del primero.<sup>(1)</sup>

El programa utilizado para visualizar la estructura, Mercury, marca como enlace la distancia O2-Cu1, sin embargo el que genera los datos cristalográficos no considera esta distancia como tal y por lo tanto no brinda los valores relacionados con este enlace.

Los oxígenos más alejados del centro metálico se encuentran en posición *trans*, lo que permite establecer un plano XY con aquellas distancias de enlace M:L que son similares. Al establecer este plano se puede afirmar que existe una elongación sobre el eje z. Este tipo de distorsión es conocido como efecto Jahn Teller.<sup>(43)</sup>

En la figura 6.19 se muestran los ángulos de enlace al centro metálico.

**Figura 6.19.** Ángulos relacionados al centro metálico

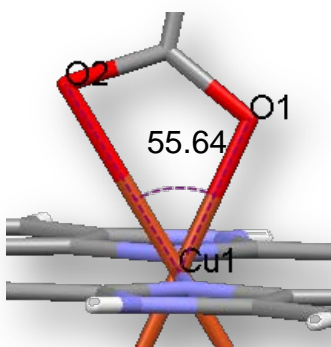


La estructura presenta ángulos que se acercan al valor ideal de 90° esperado para un octaedro, tabla 6.7.

**Tabla 6.7.** Ángulos ML del compuesto [Cu(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]

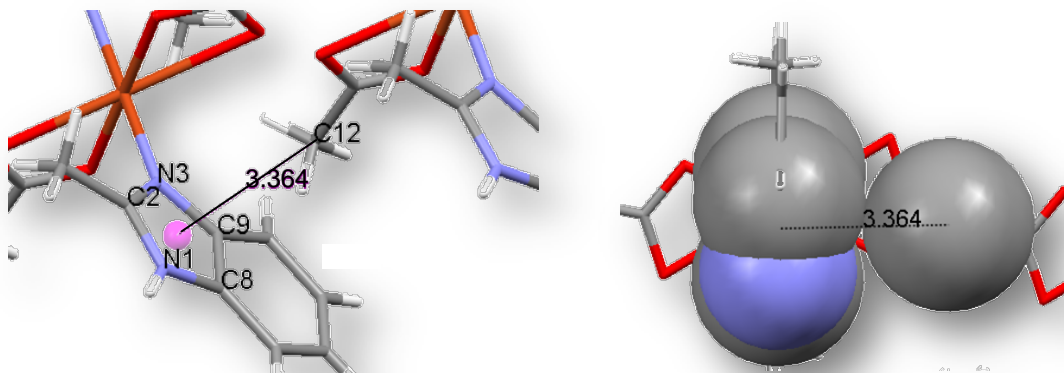
	<i>Ángulos(°)</i>
<b>O1—Cu1—N3</b>	89.36 (7)
<b>O1—Cu1—N3</b>	90.64 (7)
<b>O2—Cu1—N3</b>	89.78
<b>O2—Cu1—N3</b>	90.22
<b>O1—Cu1—O2</b>	55.64 (7)

Sin embargo el ángulo de mordida es muy pequeño (55.64°), figura 6.20, por lo que contribuye a la distorsión del octaedro.



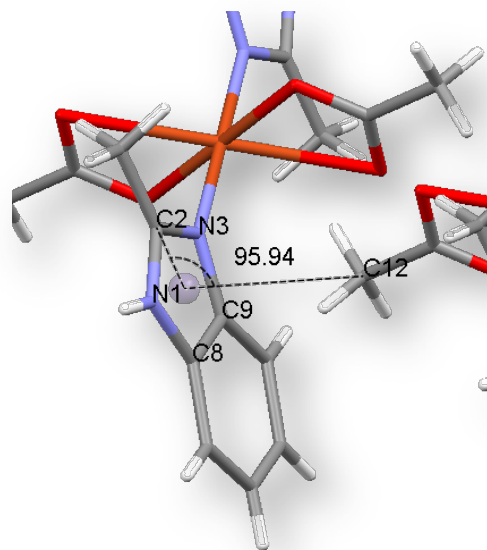
**Figura 6.20.** Ángulo de mordida.

La red cristalina se estabiliza por medio de dos tipos de interacción. Una de ellas se conoce como interacción C-H... $\pi$ ,<sup>(38)</sup> figura 6.21.



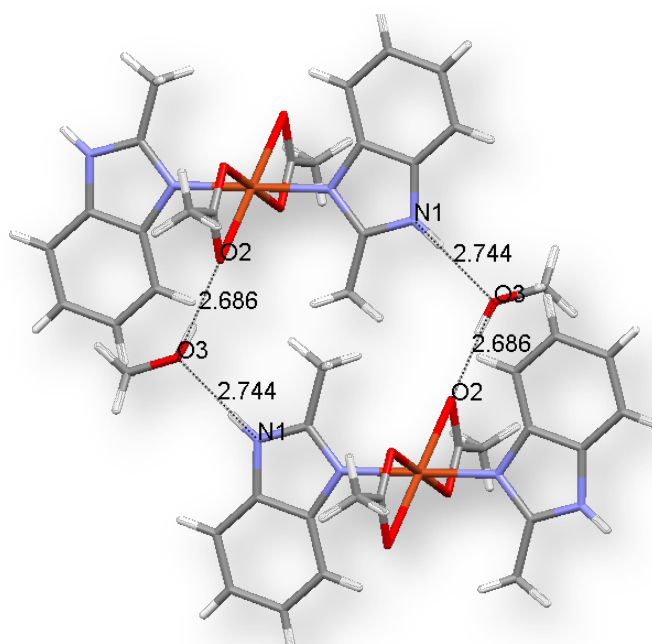
**Figura 6.21.** Distancia de la interacción C-H... $\pi$

Esta implica la interacción de la densidad del anillo imidazólico con los hidrógenos del metilo del grupo acetato, los cuales se encuentran bien direccionados, como se muestra en la figura 6.22.



**Figura 6.22.** Ángulo de la interacción C-H--- $\pi$

La otra interacción que estabiliza el sistema cristalino son los puentes de hidrógeno, que se muestran en la figura 6.23.



**Figura 6.23.** Distancias de los puentes de hidrógeno

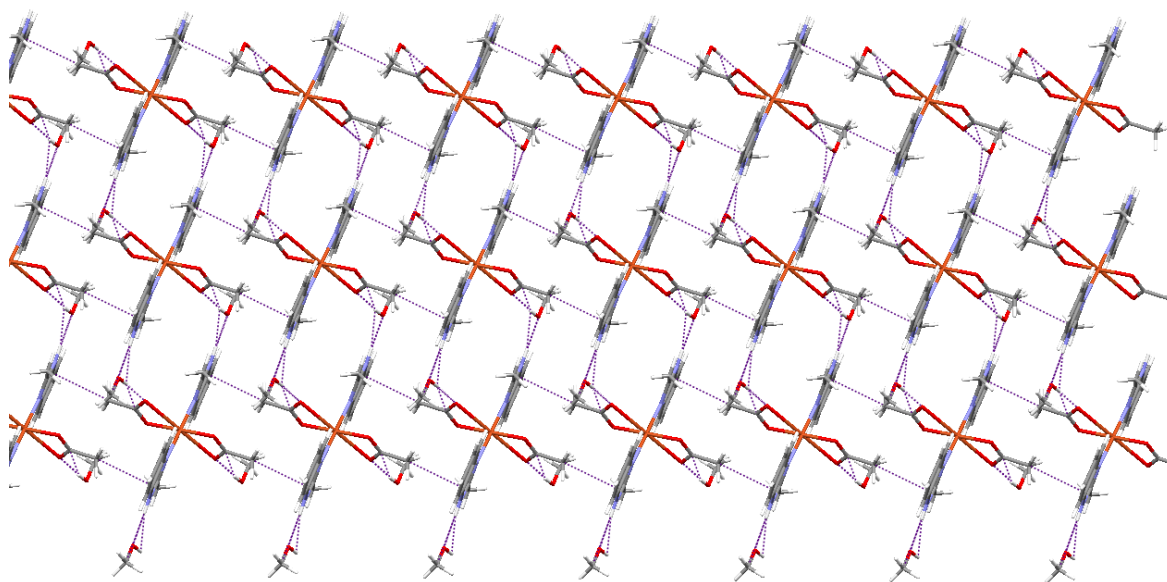
En los puentes de hidrógeno sólo participa el O2 de la molécula, el más alejado del centro metálico, e interactúa con el hidrógeno del O3 de la molécula de metanol cuyo oxígeno a su vez interactúa con el hidrógeno del N1 del 2mbz. En la tabla 6.8, se han colocado los datos relacionados con los puentes de hidrógeno.

**Tabla 6.8.** Puentes de H

	<i>Distancias (Å)</i>	<i>Ángulos (°)</i>
<b>O2-H-N1</b>	2.774	175.88
<b>O2-H-O3</b>	2.686	170.80

Las distancias y ángulos que presentan estos puentes están dentro de lo que se considera como un puente de hidrógeno fuerte, según lo informado en la literatura.<sup>(39)</sup>

La estructura estabiliza una red cristalina que únicamente crece sobre el eje a y b, una lámina, por lo tanto se trata de un arreglo en dos dimensiones (2D), figura 6.24.



**Figura 6.24.** Red cristalina

## b) Datos Espectroscópicos

En la figura 6.25 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ .

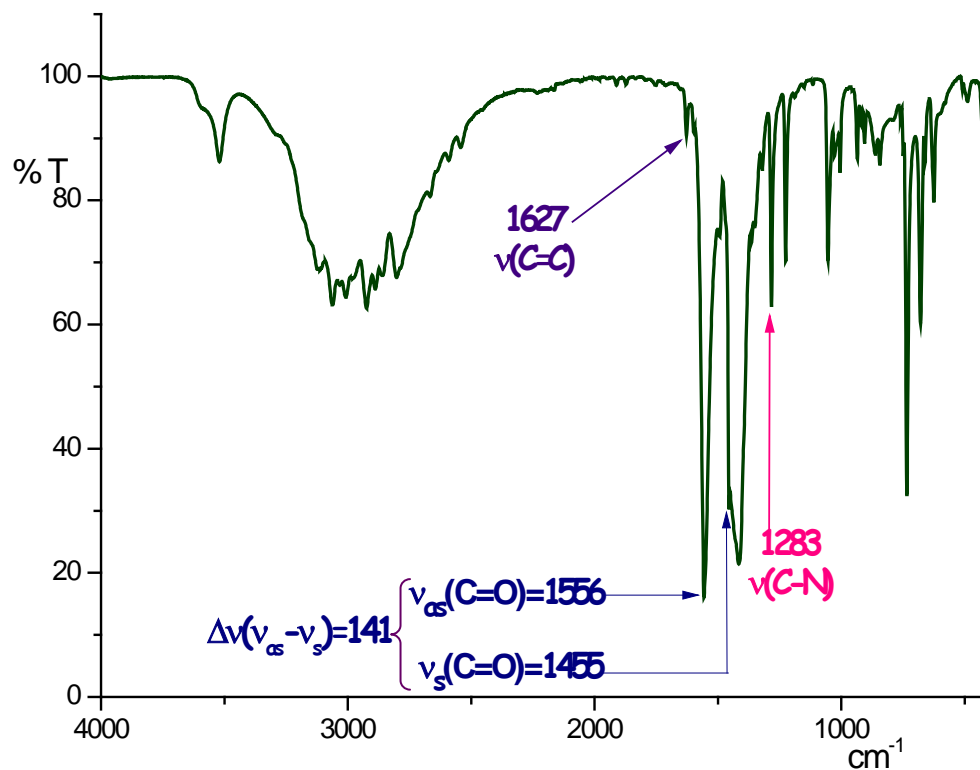


Figura 6.25. IR del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

En el espectro no se observa la señal correspondiente a la vibración  $(\text{C}=\text{N})$ , debido a que las señales pertenecientes al grupo acetato se encuentran en el mismo intervalo y son de mayor intensidad.

Las bandas  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}-\text{N})$  se encuentran a mayor energía que en el ligante, lo que indica que se ha llevado a cabo la reacción de coordinación.

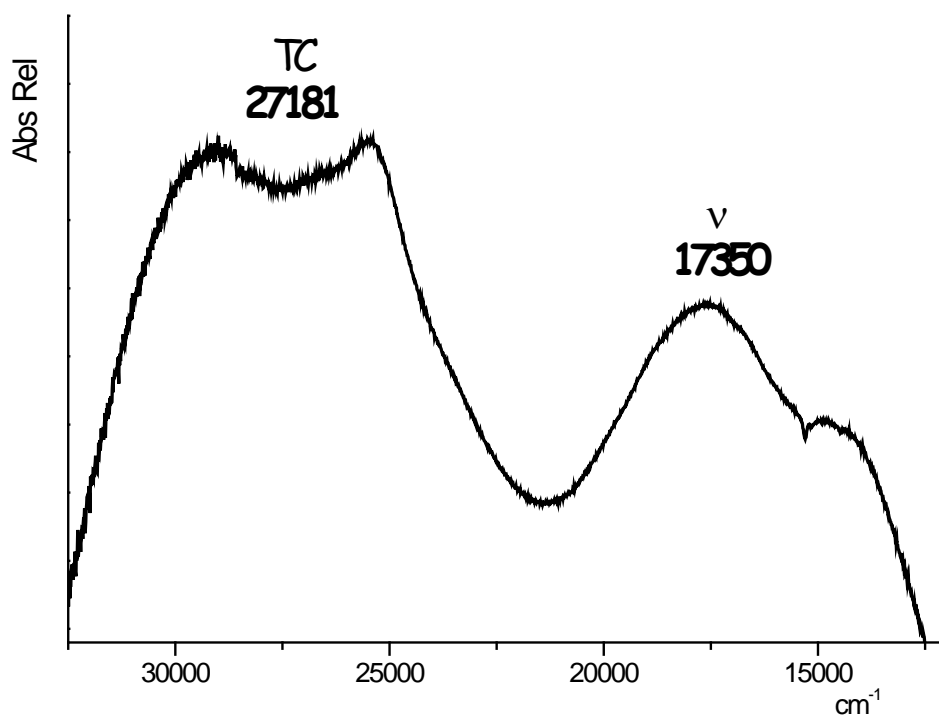
Se han indicado dos señales características del grupo acetato en la tabla 6.9, la diferencia,  $\Delta\nu$ , entre la  $\nu_{\text{as}}$  ubicada en  $1556$  y la  $\nu_{\text{s}}$  en  $1455$  es de  $101$  y corresponde a un grupo acetato coordinado de forma tipo quelato.<sup>(30)</sup>

**Tabla 6.9.** Vibraciones de IR del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  en  $\text{cm}^{-1}$

	<b>Compuesto</b>	<b>Ligante</b>
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1627	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	Traslapada	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1283	1271
$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$	1556	-----
$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	1455	-----
$\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$	101	-----

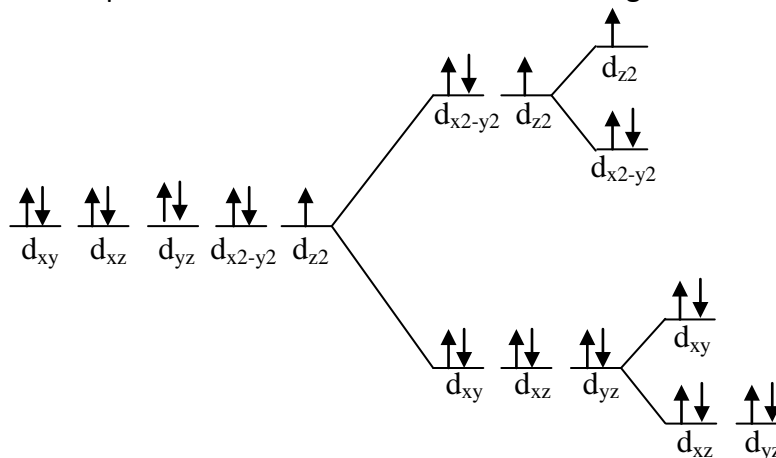
El valor de momento magnético efectivo de este compuesto es de 2.05 MB, el cual está en el intervalo esperado de 1.7 a 2.2 MB para un átomo de cobre(II) con un electrón desapareado.<sup>(40)</sup>

El espectro electrónico de este compuesto (figura 6.26) muestra dos bandas. La primera banda en  $27181\text{cm}^{-1}$  corresponde a la transferencia de carga. La ubicada en  $17350\text{cm}^{-1}$  implica una transición electrónica y presenta el desdoblamiento esperado para una distorsión de Jahn Teller en estos espectros. Este desdoblamiento se atribuye a la elongación sobre el eje z que se observa en la estructura de rayos X.



**Figura 6.26.** Espectro de reflectancia del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

La teoría de campo cristalino indica que para un átomo de cobre(II) con geometría octaédrica el campo se desdobla como se muestra en la figura 6.27.



**Figura 6.27.** Desdoblamiento de campo cristalino para un compuesto octaédrico con distorsión de Jahn Teller.

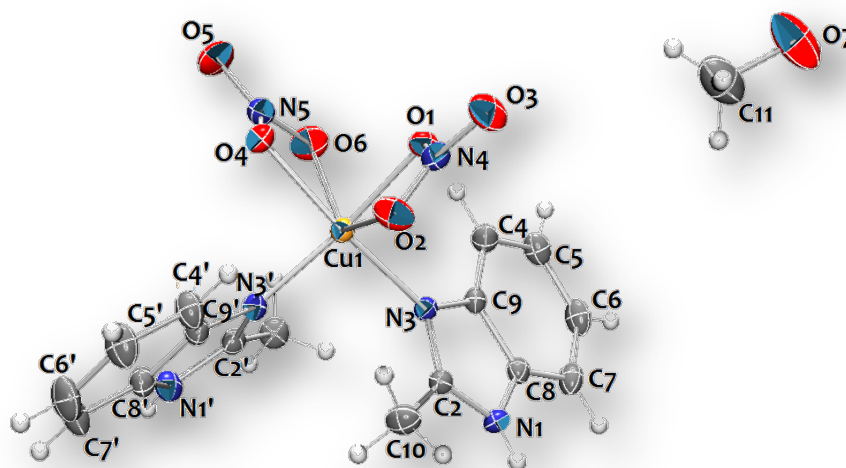
Debido a que el Cu(II) sólo tiene un electrón desapareado se espera únicamente una transición electrónica que en este caso es la banda que aparece en  $17,000 \text{ cm}^{-1}$ , valor que está dentro de lo encontrado en la literatura para átomo un cobre(II) con geometría octaédrica.<sup>(41)</sup>

Los análisis espectroscópicos confirman lo observado en rayos X. A continuación se analizará el compuesto de cobre(II) sintetizado a partir de sales de nitrato de cobre.

### 6.3 Compuesto $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

#### a) Datos Cristalográficos

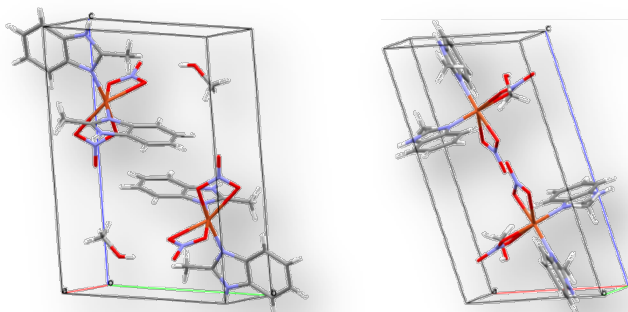
Se obtuvieron cristales en forma de agujas color verde oscuro. La estructura de rayos X se presenta en la figura 6.28.



**Figura 6.28.** Diagrama de ORTEP del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

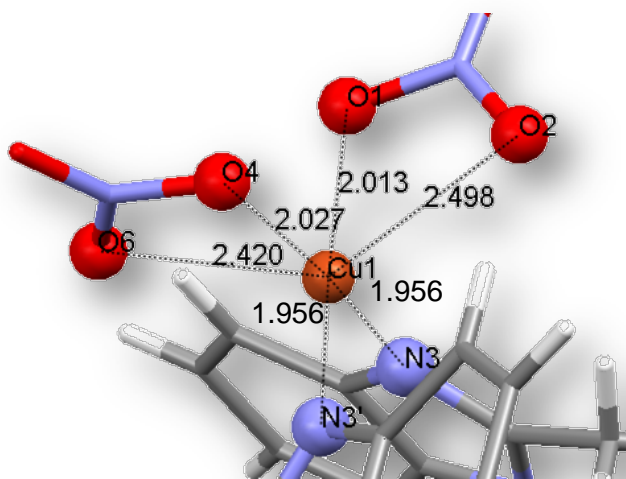
El compuesto estabiliza una geometría octaédrica sumamente distorsionada con dos moléculas de 2mbz en posición *cis* y dos nitratos coordinados al átomo metálico de manera bidentada que también se encuentran en posición *cis*.

La estructura corresponde a un sistema cristalino triclinico, con el grupo espacial P-1 y una Z = 2. La celda unitaria se muestra en la figura 6.29, dentro hay dos moléculas de compuesto y dos moléculas de disolvente.



**Figura 6.29.** Celda unitaria de la red cristalina.

Los nitratos se encuentran coordinados de manera bidentada, estas dos especies ocupan 4 de 6 posiciones del octaedro 6.30.



**Figura 6.30.** Distancias de enlace ML

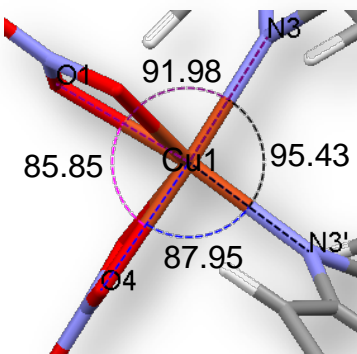
Las distancias de enlace ML se muestran en la tabla 6.10. Cuatro de las distancias están cercanas al valor de 2Å y las dos restantes son cercanas a 2.5Å. Este efecto se observa en otros compuestos ya informados en la literatura.<sup>(44,45)</sup>

**Tabla 6.10.** Distancias de enlace en Angstroms

	<i>Distancia(Å)</i>
<b><i>O1-Cu1</i></b>	2.013 (15)
<b><i>O2-Cu1</i></b>	2.498
<b><i>O4-Cu1</i></b>	2.027 (16)
<b><i>O6-Cu1</i></b>	2.420 (17)
<b><i>N3-Cu1</i></b>	1.956 (18)
<b><i>N3'-Cu1</i></b>	1.956 (18)

El plano ecuatorial se establece en base a las distancias más cortas, por lo tanto está formado por O1, O4, N3 y N3'. En la figura 6.31 se muestran los ángulos correspondientes a este plano.





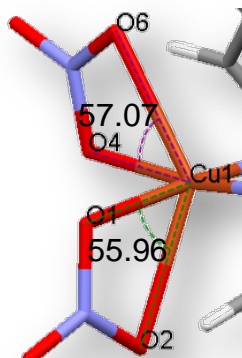
**Figura 6.31.** Ángulos sobre el plano.

Aunque los ángulos sobre el plano se acercan a  $90^\circ$ , fuera del plano la mayor parte de los ángulos se alejan considerablemente de este valor, tabla 6.11. Por lo tanto se puede afirmar que el octaedro presenta una distorsión tetragonal.

**Tabla 6.11.** Ángulos al centro metálico

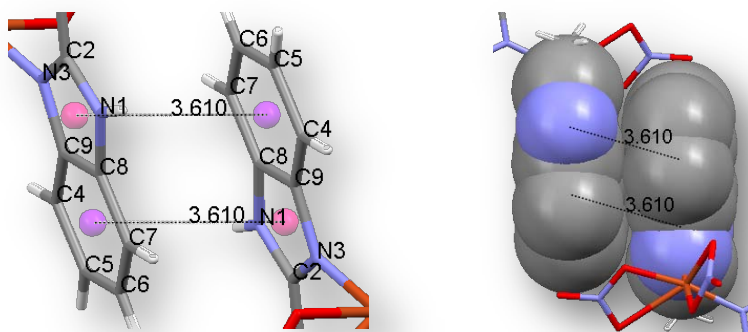
	<i>Distancia(Å)</i>
N3—Cu1—N3'	95.43 (7)
N3—Cu1—O1	91.98 (6)
N3—Cu1—O2	92.11
N3—Cu1—O6	113.46 (7)
N3'—Cu1—O2	116.67
N3'—Cu1—O4	87.95 (7)
N3'—Cu1—O6	95.55 (7)
O1—Cu1—O2	55.96
O1—Cu1—O4	85.86 (6)
O1—Cu1—O6	87.83 (6)
O2—Cu1—O4	94.49
O4—Cu1—O6	57.06 (7)

El ángulo de mordida en ambos nitratos, O1-N4-O2 y O4-N5-O6, es de aproximadamente  $56^\circ$ , figura 6.32, lo que implica que existe tensión sobre el nitrato. Para disminuir este efecto una de las distancias de enlace al centro metálico es de mayor longitud.



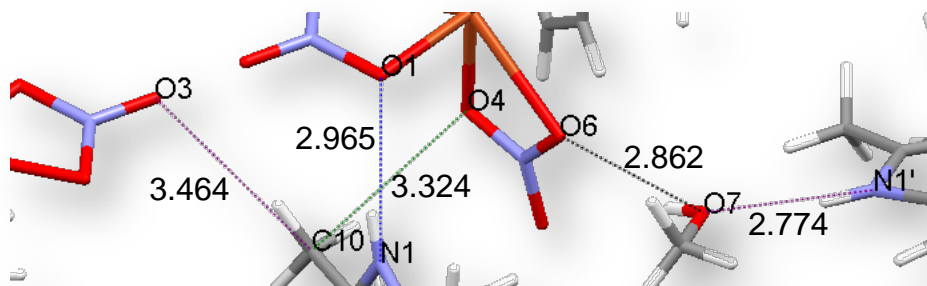
**Figura 6.32.** Ángulos sobre el eje z.

La red cristalina se encuentra estabilizada por medio de interacciones  $\pi$  y puentes de hidrógeno. En la figura 6.33 se muestra la interacción  $\pi$  tipo cara a cara, en donde solo participa uno de los dos anillos de 2mbz presente en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .



**Figura 6.33.** Interacciones  $\pi$

Los puentes de hidrógeno, figura 6.34, se dan por medio de los oxígenos del grupo nitrato y el oxígeno del metanol.



**Figura 6.34.** Distancias por puente de hidrógeno

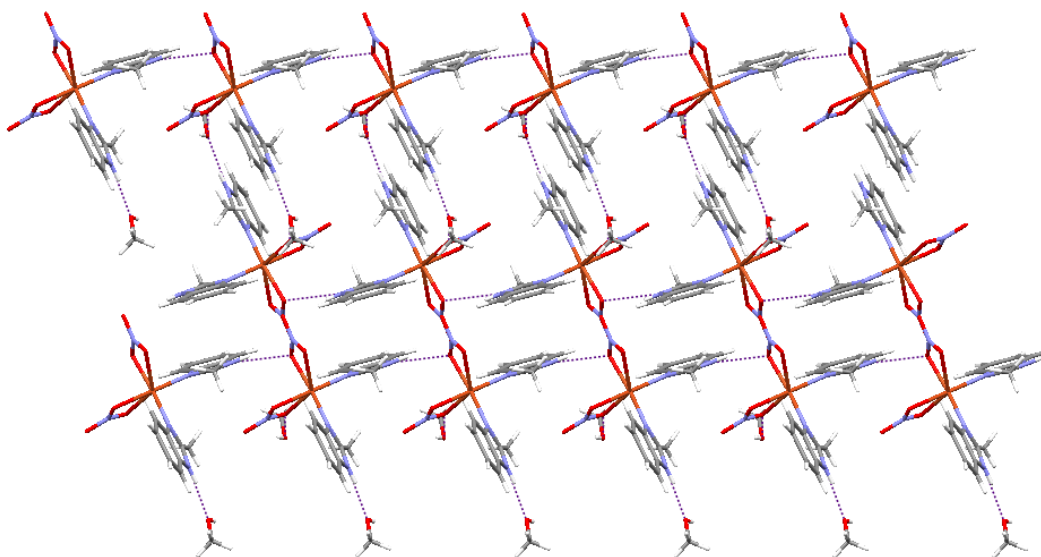
La red cristalina se encuentra estabilizada por cinco puentes de hidrógeno, los ángulos de estos enlaces se enlistan en la tabla 6.12.

**Tabla 6.12.** Distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno

	<i>Distancias (Å)</i>	<i>Ángulos (°)</i>
<b><i>O3---H-C10</i></b>	3.464	141.83
<b><i>O1---H-C10</i></b>	3.324	122.92
<b><i>O6---H-O7</i></b>	2.862	141.40
<b><i>O7---H-N1'</i></b>	2.774	171.69
<b><i>O1---H-N1</i></b>	2.965	160.55

Los primeros tres puentes de hidrógeno se dan directamente entre las moléculas del compuesto. Los últimos dos se dan entre las moléculas de disolvente y del compuesto. Los primeros cuatro puentes de hidrógeno se encuentran en el intervalo de fuerza media, mientras el último entra en la escala de tipo fuerte.<sup>(39)</sup>

La red cristalina crece en 2D, como se muestra en la figura 6.35.



**Figura 6.35.** Crecimiento de la red cristalina sobre el eje a.

## b) Datos Espectroscópicos

Las bandas del espectro de infrarrojo confirman la presencia del grupo nitrato (figura 6.36).

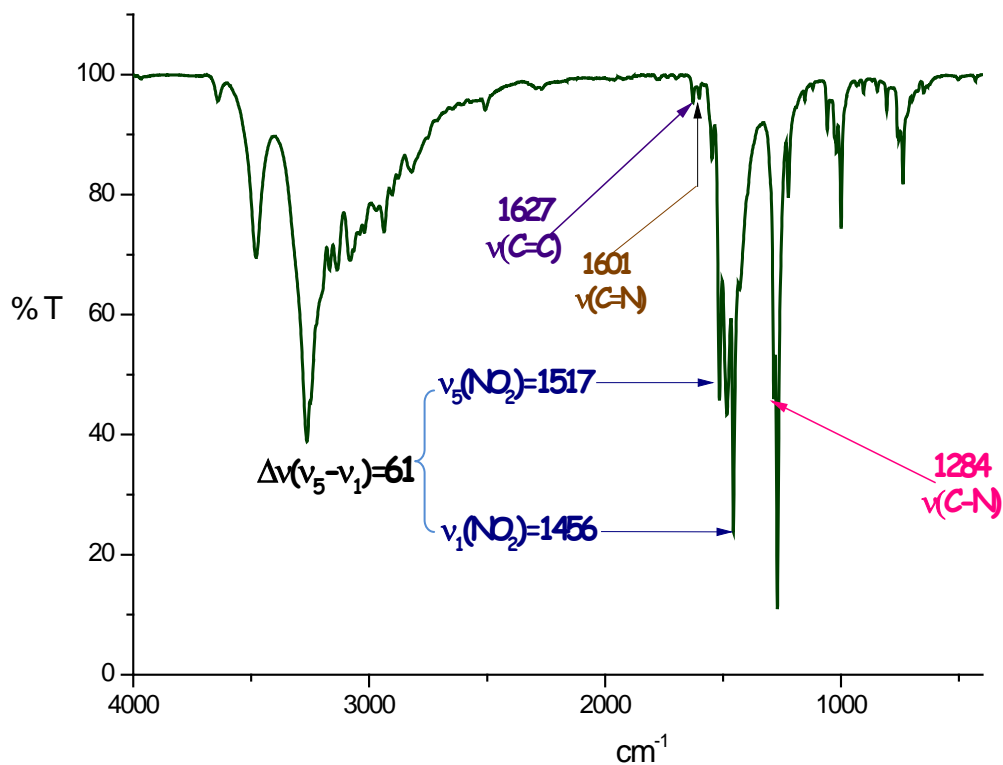


Figura 6.36. IR del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

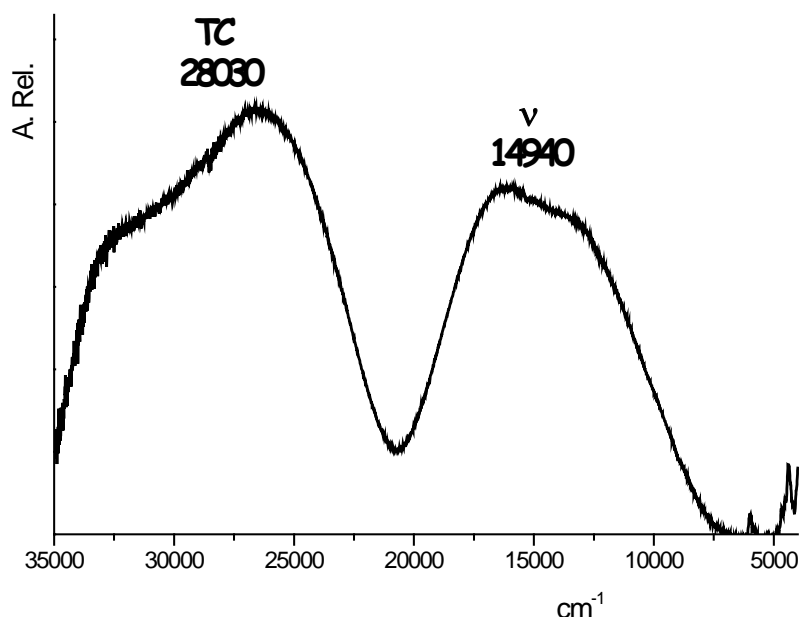
Los valores correspondientes a las vibraciones analizadas se presentan en la tabla 6.13, en donde se han incluido las vibraciones del grupo nitrato presente en la molécula.

Tabla 6.13. Vibraciones de IR del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  en  $\text{cm}^{-1}$

	<b>Compuesto</b>	<b>Ligante</b>
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1627	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1601	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1284	1271
$\nu_5(\text{NO}_2)$	1517	-----
$\nu_1(\text{NO}_2)$	1456	-----
$\Delta\nu(\nu_5 - \nu_1)$	61	-----

Comparando los valores de las bandas características en el ligante, todas se encuentran desplazadas a mayor energía. Las vibraciones  $\nu_5(\text{NO}_2)$  en 1517 y  $\nu_1(\text{NO}_2)$  en 1456, correspondientes al grupo nitrato, tienen una diferencia de 61 por lo que se trata de un acetato tipo bidentado.<sup>(30)</sup>

El momento magnético efectivo del compuesto es 1.74 MB el cual está dentro del intervalo esperado para un electrón desapareado de cobre(II).<sup>(40)</sup>



**Figura 6.37.** Espectro de reflectancia del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

El espectro electrónico del compuesto de coordinación se muestra en la figura 6.37, se observa la banda de transferencia de carga y una transición electrónica  $d-d$ . El espectro es característico de los compuestos de cobre(II)<sup>(41)</sup> y el valor de la transición electrónica se encuentra dentro del intervalo esperado para un compuesto octaédrico.

También podemos observar que la banda de transición electrónica presenta un hombro que se atribuye al efecto Jahn Teller, que es observado como la elongación en el análisis de rayos X.

La información obtenida de los datos espectroscópicos es consistente con lo observado en los estudios de cristalografía.

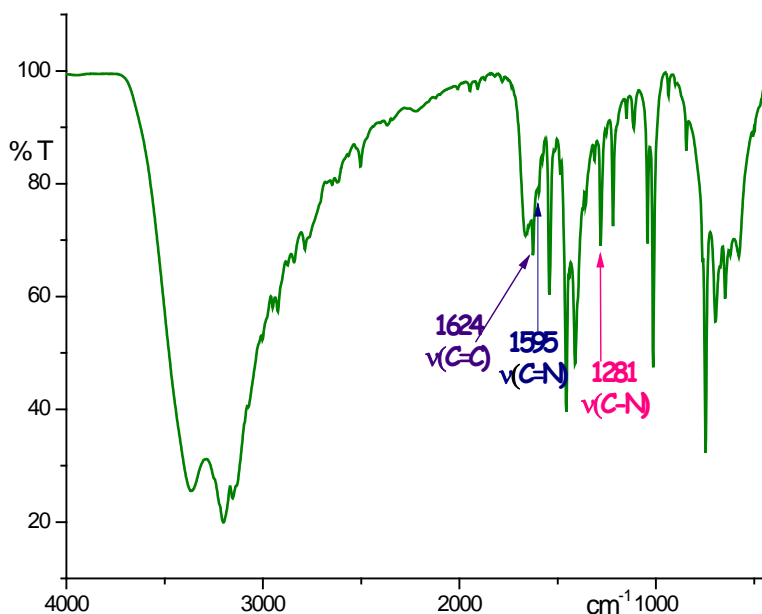
## 6.4 Compuesto $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

Es un precipitado color verde agua, cuya fórmula mínima se determinó por medio de análisis elemental, los resultados se presentan en la tabla 6.14.

**Tabla 6.14.** Análisis elemental del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
%C	40.27	40.79
%N	10.54	10.57
%H	5.71	6.08

El espectro de infrarrojo se muestra en la figura del compuesto que se presenta en la figura 6.38, en donde se han marcado las vibraciones más relevantes.



**Figura 6.38.** IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

Los datos de IR del compuesto junto con los datos del ligante se enlistan en la tabla 6.15.

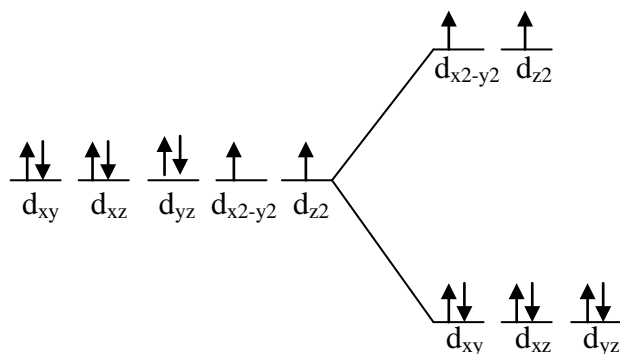
**Tabla 6.15.** Vibraciones de IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  en  $\text{cm}^{-1}$

	<i>Compuesto</i>	<i>Ligante</i>
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1625	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1595	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1281	1271

Al comparar las bandas de infrarojo del ligante con las del compuesto se observa que las bandas correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}-\text{N})$  se han desplazado a mayor energía lo que implica que se ha llevado a cabo la coordinación al centro metálico de níquel(II).

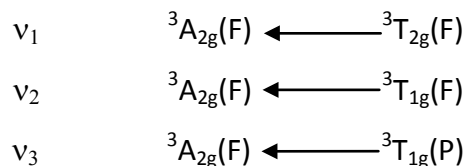
El momento magnético del compuesto es de 2.9 MB el cual se encuentra dentro del intervalo para un níquel(II) con dos electrones desapareados y geometría octaédrica (2.9-3.3 MB).<sup>(40)</sup>

El níquel(II) es un átomo  $d^8$  para el cual se esperan tres transiciones electrónicas, según la teoría de campo cristalino, el desdoblamiento del campo se muestran en la figura 6.39.

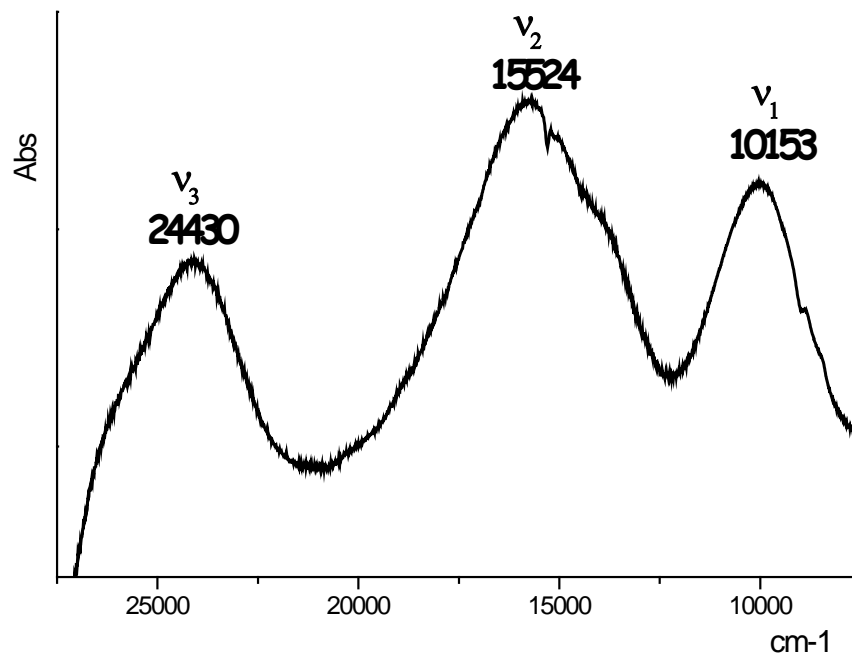


**Figura 6.39.** Transiciones electrónicas de níquel en un campo octaédrico.

Las transiciones observadas en términos espectroscópicos, basándose en el Diagrama de Orgel (Anexo I), se asignan como:

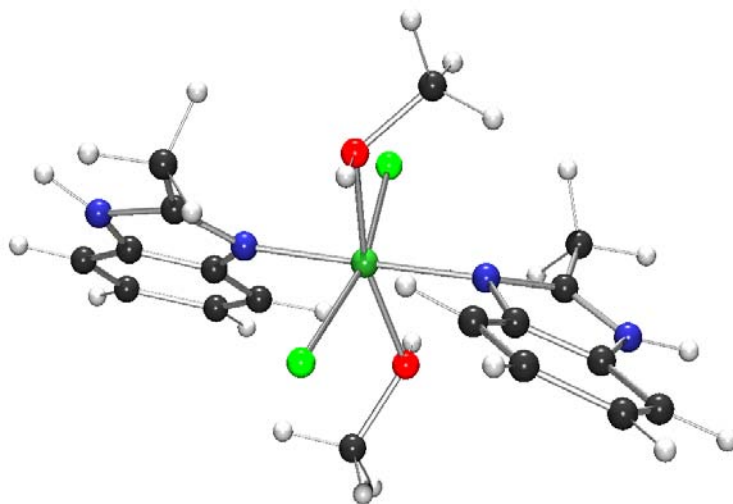


El espectro electrónico muestra tres transiciones electrónicas que aparecen en la región correspondiente a un compuesto octaédrico (figura 6.40).<sup>(40)</sup>



**Figura 6.40.** Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

También se llevó a cabo el análisis de conductividad eléctrica en etanol cuyo resultado correspondía a un no electrolito. En base a los datos presentados se puede plantear una propuesta. La propuesta estructural del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  se muestra en la figura 6.41.



**Figura 6.41.** Propuesta estructural para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

Se propone que el metal estabiliza una geometría octaédrica, con dos moléculas de 2mbz, dos cloruros y dos moléculas de metanol dentro de la esfera de coordinación.



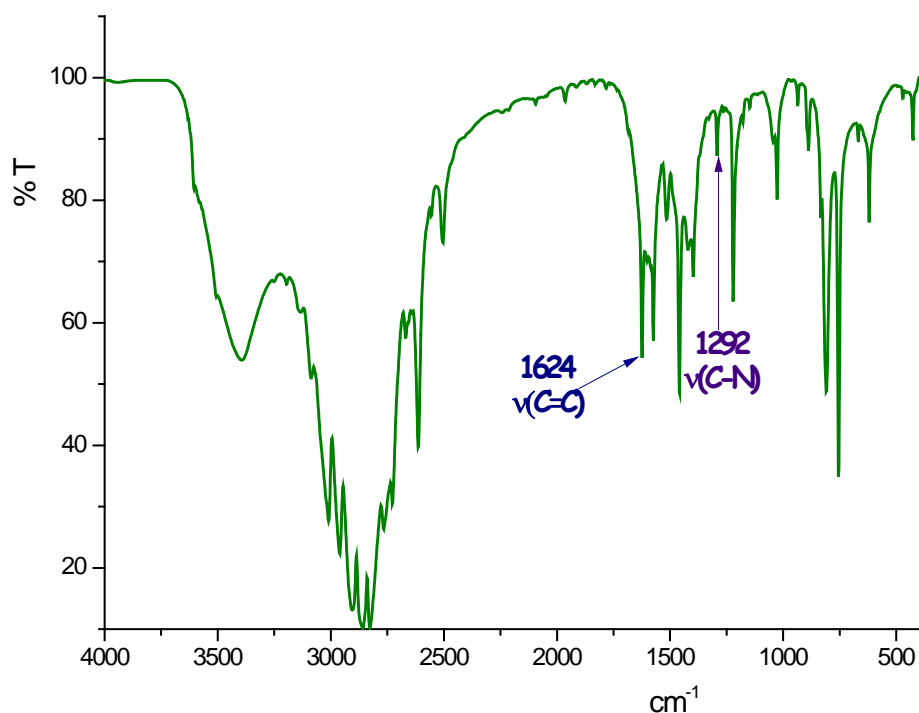
## 6.5 Compuesto $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

El producto es un precipitado verde agua, su fórmula mínima se determinó por medio de análisis elemental el cual se presenta en la tabla 6.16. Se encontró que los datos concuerdan para un átomo de níquel, dos moléculas de ligante, dos átomos de bromo, una molécula de metanol y tres moléculas de agua.

**Tabla 6.16.** Análisis elemental del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
%C	35.09	35.89
%N	9.89	9.85
%H	4.20	4.61

En el espectro de infrarrojo del compuesto se presenta en la figura 6.42.



**Figura 6.42.** IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Las bandas correspondientes a las vibraciones del compuesto y del ligante se muestran en la tabla 6.17.

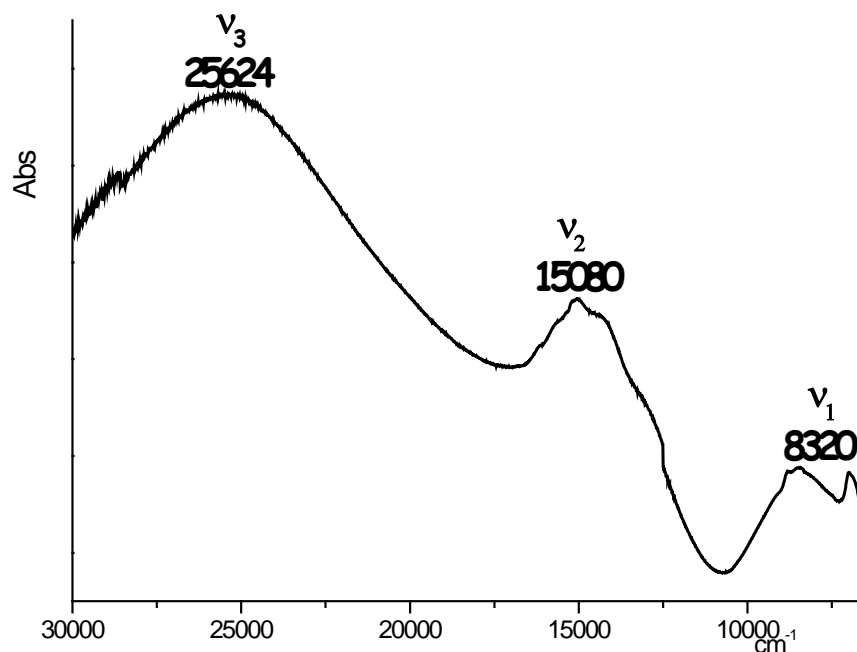
**Tabla 6.17.** Vibraciones en IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  en  $\text{cm}^{-1}$ 

	Compuesto	Ligante
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1624	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	Traslapada	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1292	1271

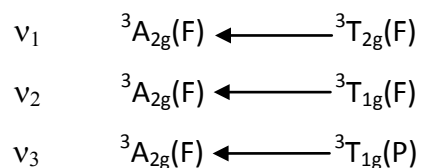
Dos de las bandas del espectro de IR del compuesto se desplazaron a mayor energía lo que indica que se ha llevado la reacción de coordinación, sin embargo la  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se encuentra traslapada debido a que las bandas se hacen más anchas.

El momento magnético del compuesto es 3.06 MB el cual se encuentra dentro del intervalo de momento magnético para níquel(II) octaédrico con dos electrones desapareados.<sup>(40)</sup>

En el espectro de absorción UV-vis se observan tres bandas, las cuales pertenecen a las tres transiciones esperadas según la teoría de campo cristalino, en los intervalos esperados para un compuesto octaédrico de níquel,<sup>(41)</sup> figura 6.43. Sin embargo, el espectro electrónico muestra que la geometría octaédrica está distorsionada dado que se observa más de una contribución.

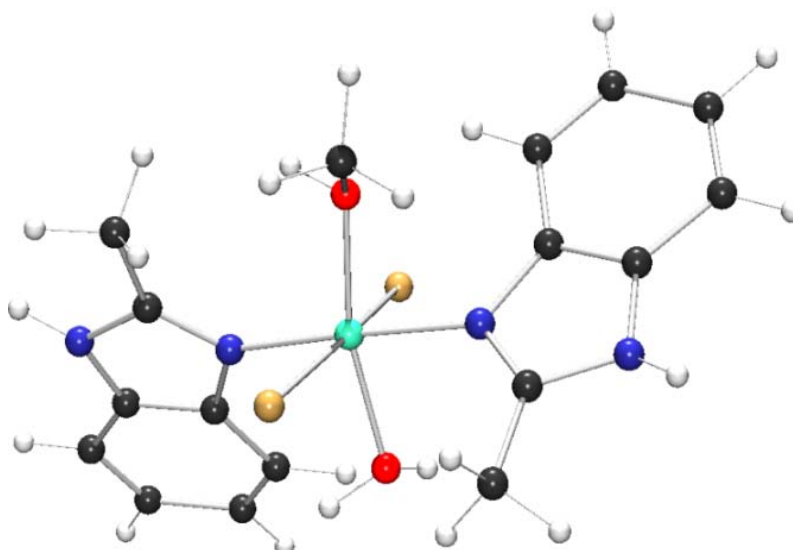
**Figura 6.43.** Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

El desdoblamiento del campo se representó ya en la figura 6.2.3. La nomenclatura para las transiciones, en términos espectroscópicos, es la siguiente:



Al llevar a cabo la determinación de la conductividad eléctrica corresponde a la de un no electrolito. El resultado implica que los átomos de bromo están dentro de la esfera de coordinación y la molécula es eléctricamente neutra.

En base a los resultados analizados para este producto se puede proponer el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , cuya estructura propuesta se muestra en la figura 6.44.



**Figura 6.44.** Propuesta estructural para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

En la estructura se tiene un centro metálico de níquel(II) que dentro de la esfera de coordinación tiene una molécula de disolvente metanol, una de agua, dos de 2mbz y dos átomos de bromo.

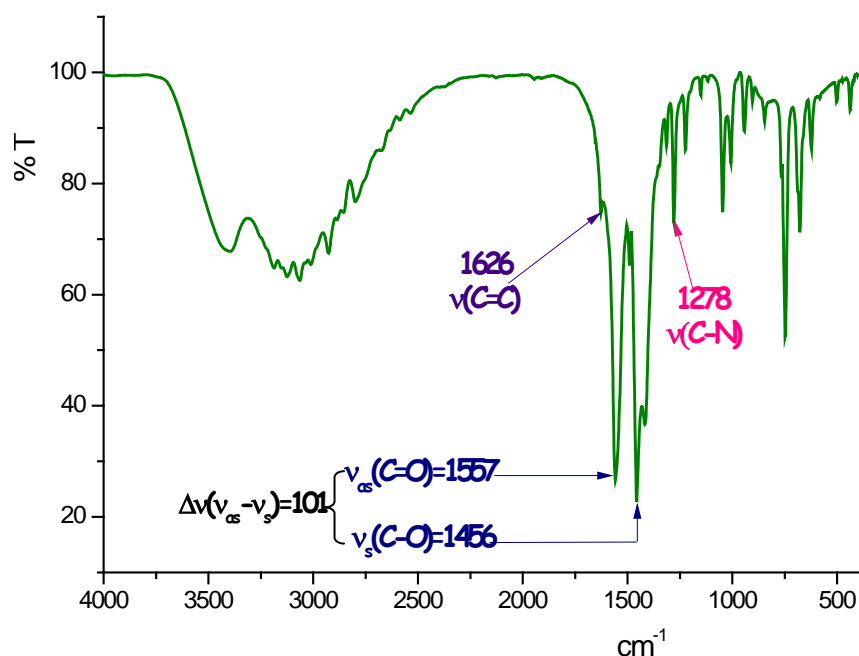
## 6.6 Compuesto $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

El precipitado obtenido del compuesto es de color verde agua, cuya fórmula mínima se determinó por medio de análisis elemental, tabla 6.18. Los datos son consistentes para una fórmula mínima que implica un átomo de níquel, dos acetatos y dos moléculas de ligante.

**Tabla 6.18.** Análisis elemental del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

	Encontrado	Calculado
%C	54.02	54.45
%N	12.43	12.70
%H	5.08	5.03

En la figura 6.45 se presenta el espectro de infrarrojo en donde se han marcado las bandas características del grupo acetato así como las vibraciones del bencimidazol presente en el compuesto.



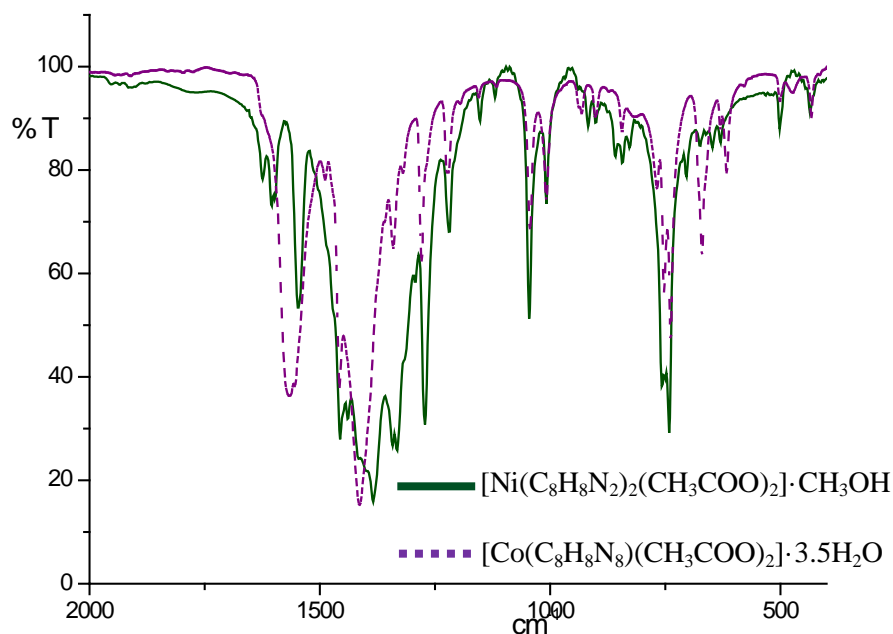
**Figura 6.45.** IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

El valor de las bandas de IR se muestra en la tabla 6.19.

**Tabla 6.19.** Vibraciones de IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  en  $\text{cm}^{-1}$

	<i>Compuesto</i>	<i>Ligante</i>
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1626	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	Traslapada	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1278	1271
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1557	-----
$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$	1456	-----
$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	101	-----

Se observa que las señales correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}-\text{N})$  aparecen a mayor energía, sin embargo la banda que indica la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se encuentra traslapada con una de las bandas correspondientes al grupo acetato que se encuentra presente en el compuesto.



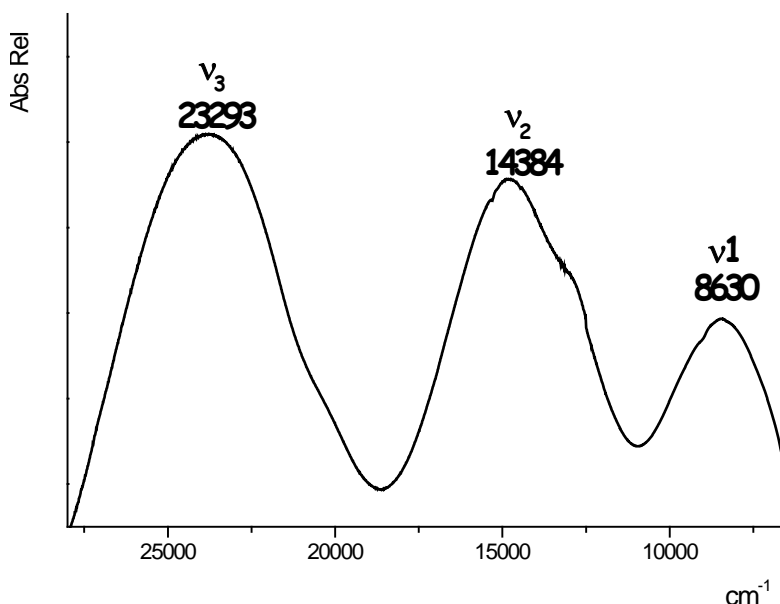
**Figura 6.46.** Comparación de  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  con  $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8)(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

La diferencia entre las bandas del grupo acetato,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  en 1557 y  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$  1456, indica que las moléculas de acetato se encuentran coordinados de manera bidentada.<sup>(30)</sup> En la figura 6.46 se muestra la comparación de los espectros de IR entre el compuesto

[Co(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] y el [Ni(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>], en donde se observa que ambos espectros presentan las mismas bandas representativas del grupo acetato bidentado.

El momento magnético efectivo es de 3.1MB el cual está dentro del intervalo para compuestos de níquel(II) con dos electrones desapareados y geometría octaédrica.<sup>(32)</sup>

El espectro electrónico obtenido, figura 6.47, muestra tres bandas que se encuentran dentro del intervalo esperado para un níquel con geometría octaédrica.



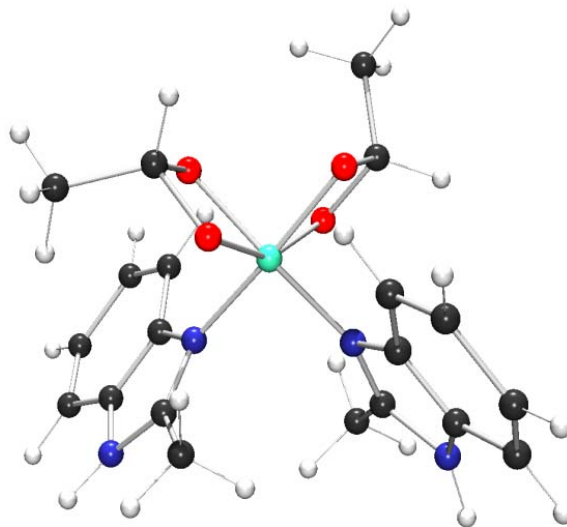
**Figura 6.47.** Espectro electrónico del compuesto [Ni(2mbz)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]

Las bandas observadas concuerdan con el número de transiciones esperadas en base a la teoría de campo cristalino. Estas transiciones en términos espectroscópicos se expresan de la siguiente manera:



El valor obtenido de la conductividad eléctrica corresponde a un no electrolito, en consecuencia se puede afirmar que los acetatos se encuentran dentro de la esfera de coordinación.

Fundamentándose en los resultados presentados de los análisis llevados a cabo, se presenta la propuesta estructural, análoga a la del compuesto  $[\text{Co}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , en la figura 6.48.



**Figura 6.48.** Propuesta estructural para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{OO})_2]$

En base al espectro electrónico se tiene un níquel (II) con geometría octaédrica. Dentro de su esfera de coordinación los dos grupos acetato, coordinados de manera bidentada y las dos moléculas de ligante en posición *cis*, se propone en estas posiciones debido a que los datos de espectroscopía electrónica concuerdan de otros compuestos similares, como el  $[\text{Ni}(\text{2abz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  en donde abz es el abendazol, de los cuales se tienen rayos X.<sup>(46)</sup>

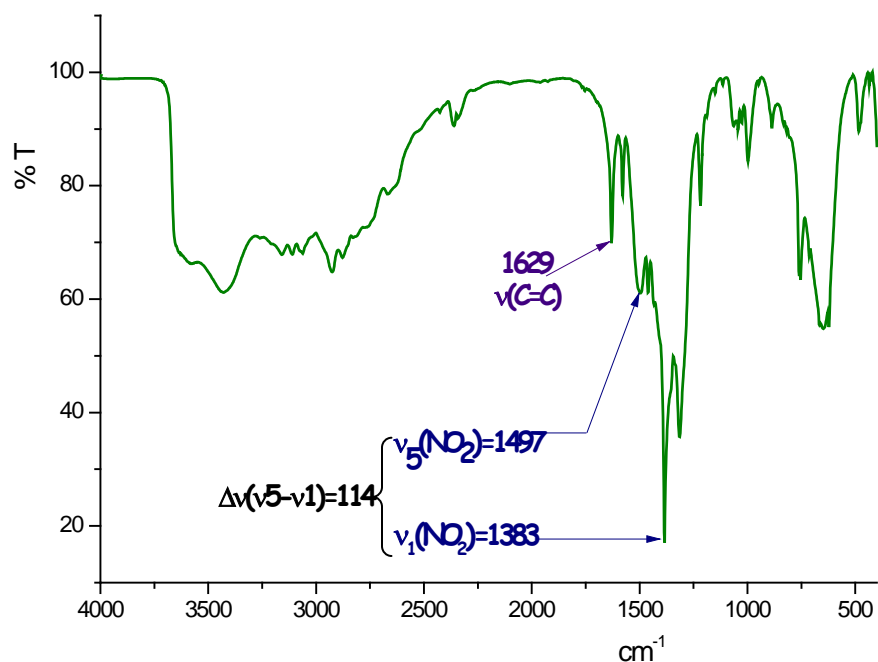
## 6.7 Compuesto $[\text{Ni}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 10.5(\text{H}_2\text{O})$

El compuesto es un sólido que presenta un color verde agua, cuya fórmula mínima fue determinada por medio de análisis elemental, el cual se presenta en la tabla 6.20.

**Tabla 6.20.** Análisis elemental del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 10.5(\text{H}_2\text{O})$

	Encontrado	Calculado
%C	18.42	18.41
%N	10.67	10.73
%H	3.06	5.98

En la figura 6.49 se presenta el espectro de infrarrojo del compuesto.



**Figura 6.49.** IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 10.5(\text{H}_2\text{O})$

En este espectro únicamente se observa la banda asignada al grupo nitrato, son anchas y muy intensas, debido las vibraciones de los grupos  $\nu(\text{C}-\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del 2mbz se han traslapado.

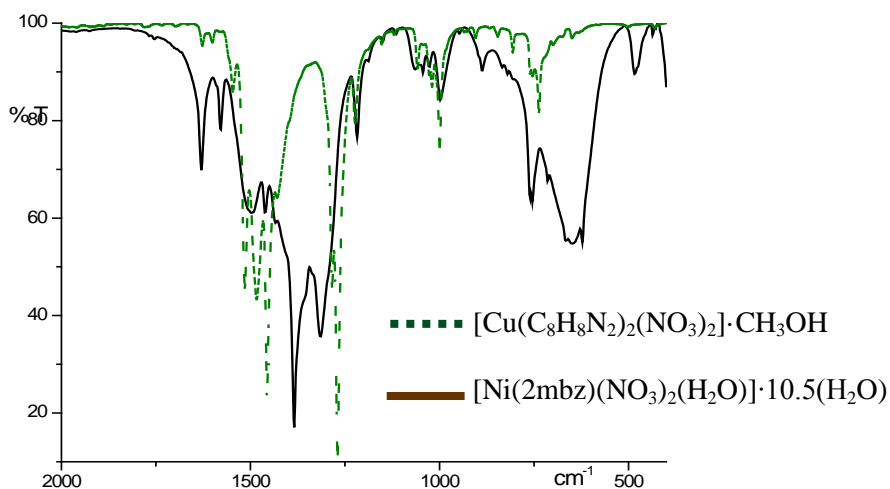
El valor numérico de las señales se ha colocado en la tabla 6.21.



**Tabla 6.21.** Vibraciones de IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 10.5(\text{H}_2\text{O})$  en  $\text{cm}^{-1}$

	Compuesto	Ligante
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1626	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	Traslapada	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	Traslapada	1271
$\nu_5(\text{NO}_2)$	1497	-----
$\nu_1(\text{NO}_2)$	1383	-----
$\Delta\nu(\nu_5-\nu_1)$	114	-----

En la figura 6.50 se compara el espectro de níquel(II) con el de cobre(II), puede observarse que el espectro de níquel presenta unas bandas mucho más anchas lo que provoca que  $\Delta\nu$  sea mayor en su caso.

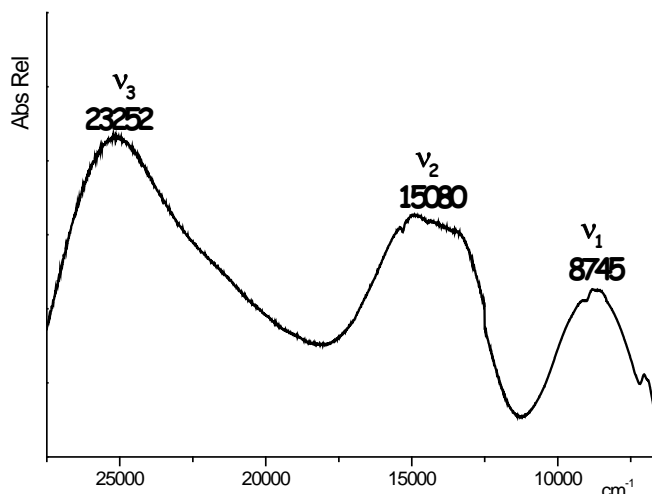


**Figura 6.50.** Comparación entre los compuestos de níquel y cobre con el grupo nitrato

La señal de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  se encuentra a mayor energía que lo observado en el ligante, lo que indica que los dobles enlaces se han estabilizado debido al enlace de coordinación. Se han marcado dos señales pertenecientes al grupo nitrato en el espectro, y de acuerdo a la literatura, la diferencia entre dichas señales indica que los nitratos se encuentran coordinados de forma bidentada.<sup>(30)</sup>

Este compuesto presenta un momento magnético de 3.3MB que se encuentra dentro del intervalo correspondiente a un níquel(II) con dos electrones desapareados.<sup>(40)</sup>

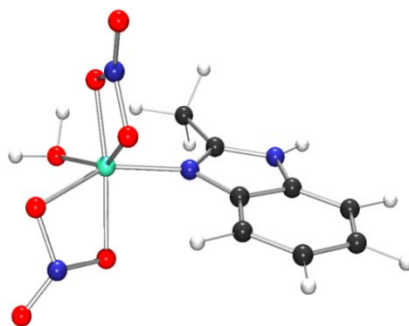
El espectro electrónico del compuesto, figura 6.51, presenta tres bandas en 23252, 15080 y 8745  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las transiciones esperadas para un níquel(II) con geometría octaédrica, de acuerdo con la teoría de campo cristalino.



**Figura 6.51.** Espectro de reflectancia del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 10.5(\text{H}_2\text{O})$

El desdoblamiento del campo, así como la expresión en términos espectroscópicos de las transiciones ya se ha presentado en los compuestos anteriores de níquel de este capítulo.

Al medir la conductividad eléctrica se obtuvo que el compuesto es un no electrolito. Una vez terminado el estudio, se puede dar una propuesta la cual se muestra en la figura 6.52.



**Figura 6.52.** Propuesta para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 10.5(\text{H}_2\text{O})$

Se propone que el centro metálico de níquel tenga dentro de su esfera de coordinación dos grupos nitrato coordinados de manera bidentada, una molécula de ligante y una molécula de agua.

## 6.8 Compuesto $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

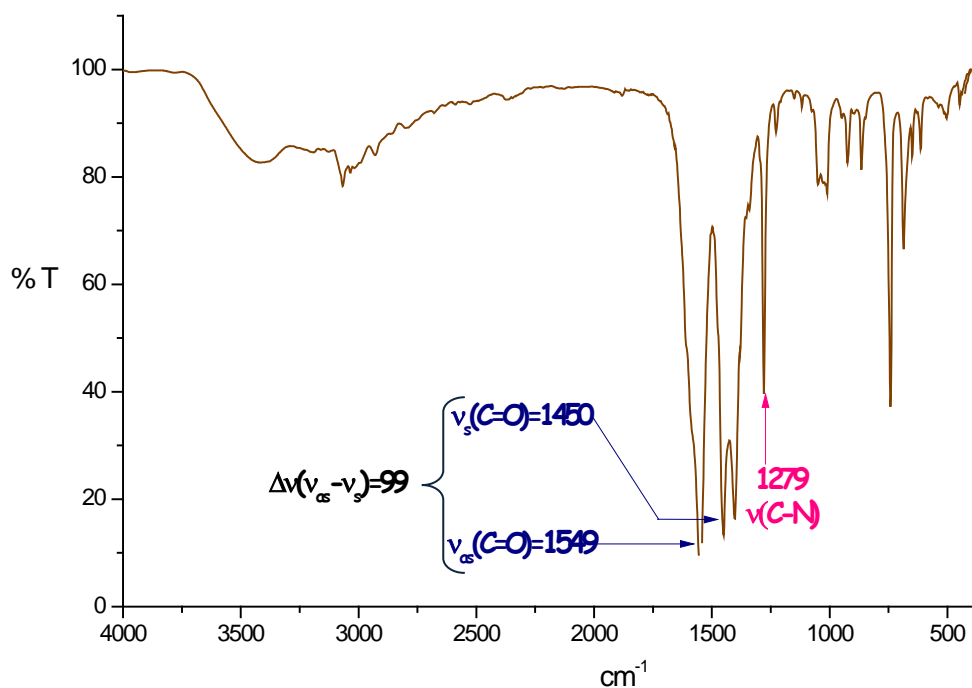
Se trata de un sólido blanco incoloro cuya fórmula mínima se determinó por medio de análisis elemental y se presenta en la tabla 6.22.

**Tabla 6.22.** Análisis elemental del compuesto  $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
%C	47.15	47.02
%N	10.66	10.97
%H	3.99	5.72

La fórmula mínima corresponde a una molécula de zinc(II), dos moléculas de acetato, una molécula de ligante y tres punto cinco moléculas de agua.

En la figura 6.53 se presenta el espectro de infrarrojo en donde se señalan las bandas seleccionadas para la caracterización del compuesto.



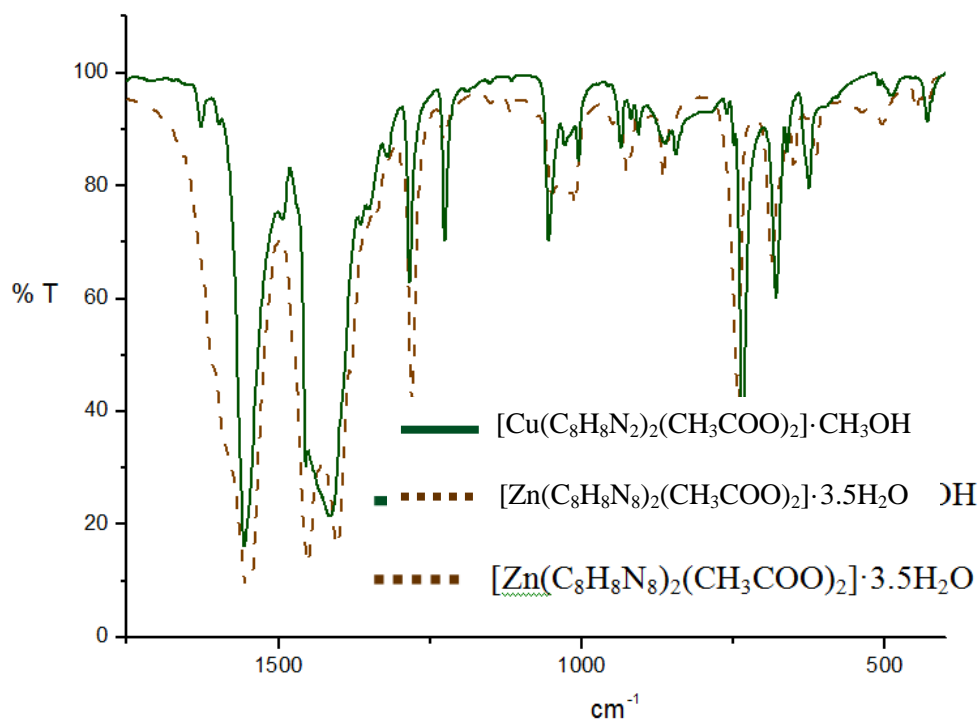
**Figura 6.53.** IR del compuesto  $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Se puede advertir que las bandas pertenecientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  no se pueden observar debido a que se encuentran traslapadas por una banda ancha e intensa perteneciente al grupo acetato. Las bandas se ordenaron en la tabla 6.23.

**Tabla 6.23.** Vibraciones de IR del compuesto  $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{cm}^{-1}$

	<b>Compuesto</b>	<b>2mbz</b>
$\nu(\text{C}=\text{C})$	Traslapada	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	Traslapada	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1279	1271
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1549	-----
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	1450	-----
$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	99	-----

La diferencia entre las señales de acetato implica, según la literatura, que los dos acetatos se encuentran coordinados de forma bidentada. En la figura 6.54 se muestra la comparación del compuesto de zinc con respecto a el espectro del compuesto  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , presentado con anterioridad y del cual se tienen cristales.



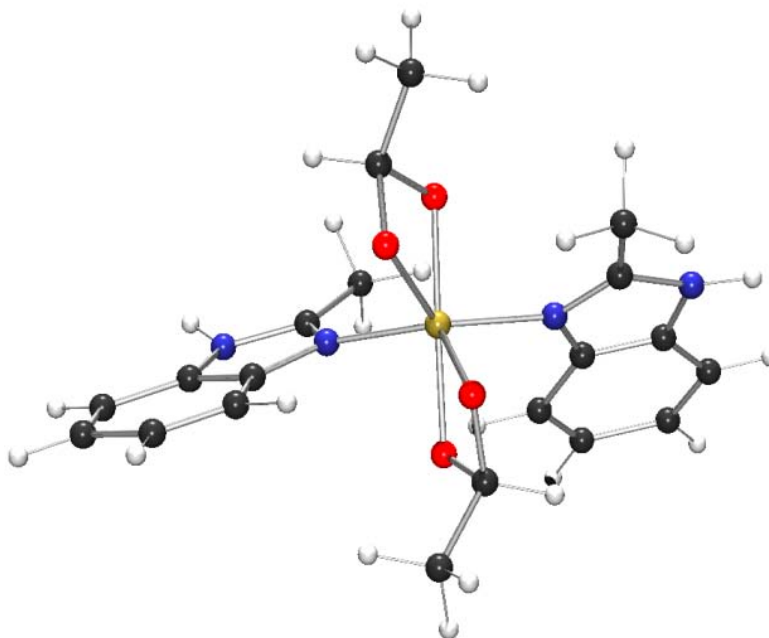
**Figura 6.54.** Comparación entre los compuestos de zinc(II) y cobre(II) con el grupo acetato

Se puede observar que ambos espectros son similares y muestran las señales del grupo acetato en la misma región. Dado esta similitud se puede confirmar que los ligantes acetato se encuentran dentro de la esfera de coordinación coordinados de forma bidentada.<sup>(30)</sup>

Se corrobora la presencia de ambos acetatos dentro de la esfera de coordinación midiendo la conductividad en metanol donde el compuesto muestra comportamiento de no electrolito.

Se realizó el análisis de resonancia magnética nuclear del compuesto, se utilizó en acetona, sin embargo el compuesto se descompone y lo único que se puede observar son las señales del ligante.

En base al estudio realizado a los diferentes análisis llevados a cabo para la caracterización, se propone una estructura octaédrica con ambos ligantes dentro de la esfera de coordinación, figura 6.55.



**Figura 6.55.** Propuesta estructural para el compuesto  $[Zn(2mbz)_2(CH_3COO)_2] \cdot 3.5H_2O$



# CAPÍTULO VII

*RESULTADOS Y*

*DISCUSIÓN*

*Compuesto de coordinación*

*pentacoordinado*

Únicamente se obtuvo un compuesto con número de coordinación 5, cuyo centro metálico es níquel.

## 7.1 Compuesto $[\text{Ni}(\text{2mbz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

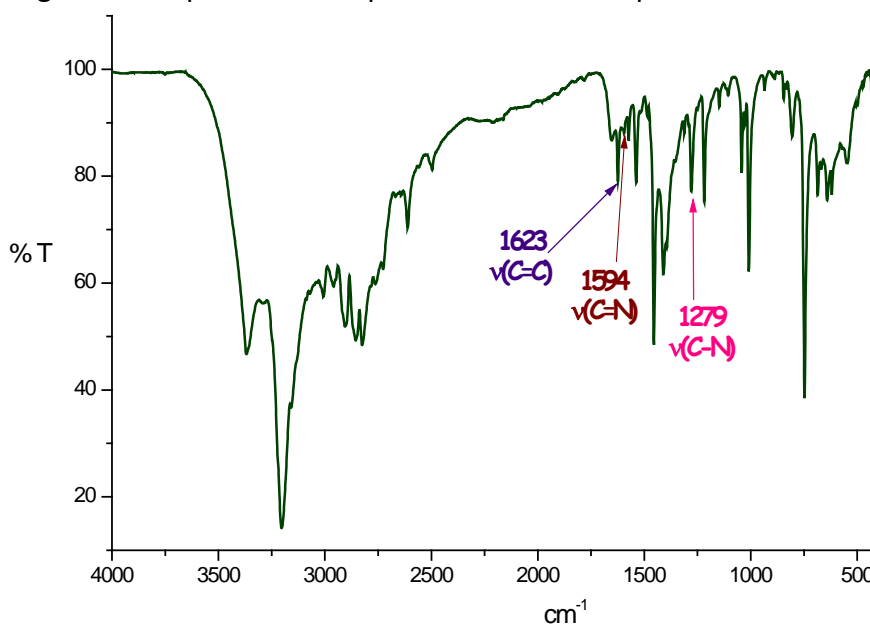
Este compuesto es un sólido negro aislado como producto único de la reacción.

La fórmula mínima se determinó por medio del estudio de análisis elemental cuyos resultados se muestran en la tabla 7.1.

**Tabla 7.1.** Análisis elemental del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
%C	19.52	19.42
%N	5.26	5.66
%H	3.76	4.89

En la figura 7.1 se presenta el espectro de IR del compuesto.



**Figura 7.1.** IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Al compararse el espectro de infrarrojo del compuesto con el del ligante se tiene que las bandas se encuentran desplazadas a mayor energía (ver tabla 7.2).

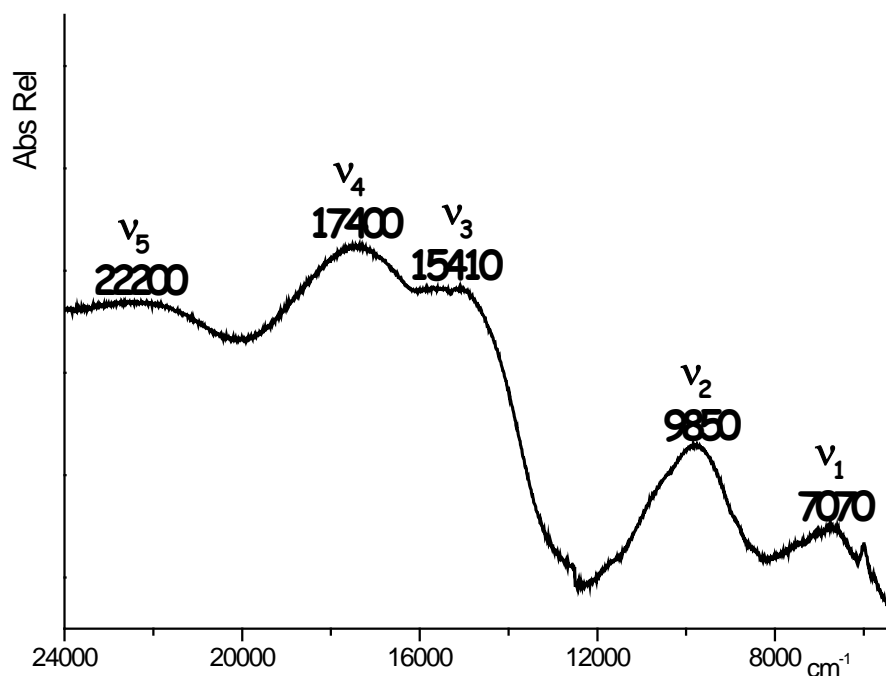
**Tabla 7.2.** Vibraciones de IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  en  $\text{cm}^{-1}$ 

	Compuesto	Ligante
<b>C=C</b>	1624	1622
<b>C=N</b>	1594	1591
<b>C-N</b>	1292	1271

Este comportamiento es acorde con lo esperado ya que al coordinarse al centro metálico, uno de los enlaces C-N adquiere mayor carácter de doble enlace y como consecuencia se requiere mayor energía para lograr que las moléculas vibren.

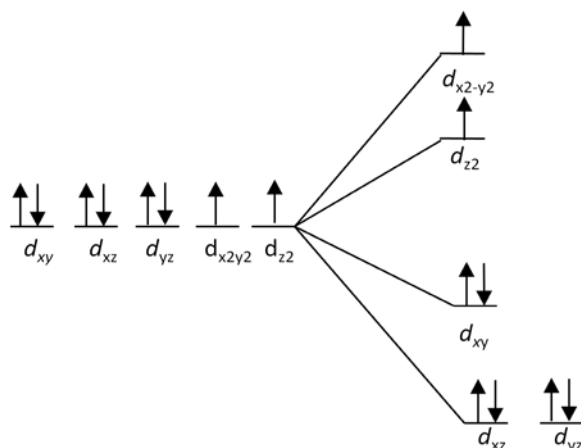
El momento magnético ( $\mu_{\text{ef}}$ ) es de 3.7 MB que está dentro del intervalo establecido para un níquel (II) con dos electrones desapareados.<sup>(40)</sup>

Este compuesto presenta un espectro electrónico donde se observan cinco transiciones electrónicas, características para una geometría pentacoordinada para un átomo de níquel(II), figura 7.2.

**Figura 7.2.** Espectro de reflectancia del compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

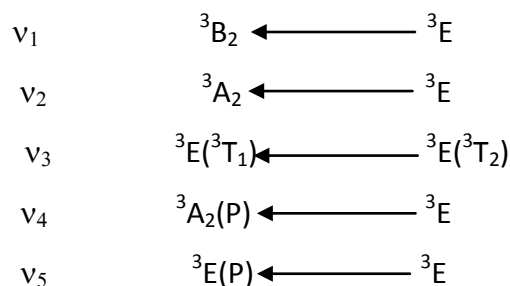


Para un número de coordinación cinco existen dos geometrías posibles: pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal, ambas son estables y coexisten entre sí, sin embargo el espectro observado concuerda con lo ya reportado en la literatura para una pirámide de base cuadrada.<sup>(41)</sup>



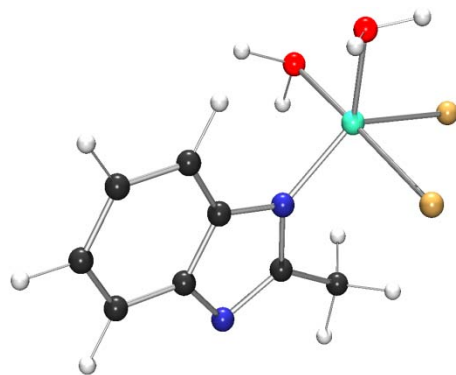
**Figura 7.3.** Transiciones electrónicas de níquel con geometría pirámide de base cuadrada.

Se presenta el desdoblamiento de campo cristalino, para un  $d^8$ , con geometría de pirámide de base cuadrada en la figura 7.3. Las transiciones permitidas por espín para un níquel(II) pentacoordinado con esta geometría son:



Se midió la conductividad molar que fue igual a cero, lo que implica que el compuesto es un no electrolito.

En base a los análisis anteriores se puede proponer una estructura para este compuesto (figura 7.4), en donde el centro metálico presenta una geometría pentacoordinada.



**Figura 7.4.** Propuesta para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{2mbz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Los ligantes que se encuentran dentro de la esfera de coordinación son dos bromuros, dos moléculas de agua y una molécula de ligante.



# CAPÍTULO VIII

## *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

### *Compuestos de coordinación tetracoordinados*

Continuaremos con los compuestos cuyo centro metálico presenta un número de coordinación 4.

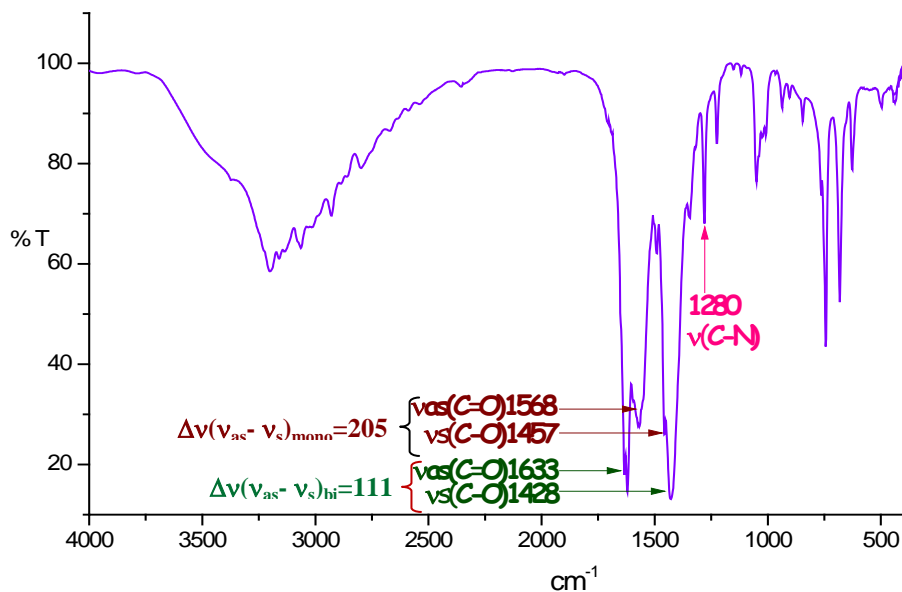
## 8.1 Compuesto [Cu(2mbz)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]

Este es un compuesto de color verde pasto. Su fórmula mínima se determinó por medio de análisis elemental, el cual se presenta en la tabla 8.1.

**Tabla 8.1.** Análisis elemental del compuesto [Cu(2mbz)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]

	Encontrado	Calculado
%C	46.24	46.00
%N	8.63	8.95
%H	4.56	4.51

En la figura 8.1 se han asignado las señales a analizar, incluyendo las del grupo acetato. Sin embargo las señales marcadas implican la presencia de dos tipos de coordinación del grupo acetato al centro metálico. Las diferentes señales se han asignado de acuerdo a lo encontrado en la literatura.<sup>(30)</sup>



**Figura 8.1.** IR del compuesto [Cu(2mbz)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]

Los valores de las diferentes vibraciones han sido colocados en la tabla 8.2. En este caso las bandas correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , pertenecientes al ligante, se encuentran traslapadas debido a la presencia de las bandas del grupo acetato.

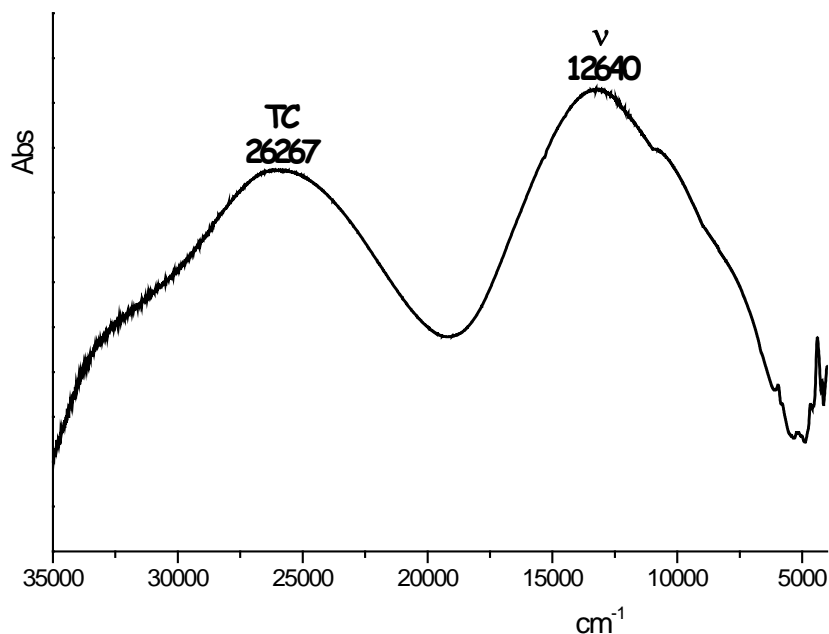
**Tabla 8.2.** Vibraciones del espectro de IR en  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

	<b>Compuesto</b>	<b>Ligante</b>
$\nu(\text{C}=\text{C})$	Traslapada	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	Traslapada	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1280	1271
$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$	1568	-----
$\nu_s(\text{C}-\text{O})$	1457	-----
$\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$	111	-----
$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$	1633	-----
$\nu_s(\text{C}-\text{O})$	1428	-----
$\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$	205	-----

En el espectro se han asignado cuatro bandas de acetato. La diferencia ( $\Delta\nu$ ) de las primeras señales, en 1568 y 1457  $\text{cm}^{-1}$ , es de 111  $\text{cm}^{-1}$  e implica la presencia de un grupo acetato coordinado de forma monodentada. La  $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$  de las señales posteriores, en 1633 y 1428  $\text{cm}^{-1}$ , es 205  $\text{cm}^{-1}$  y se asigna para un grupo acetato coordinado de forma bidentada.

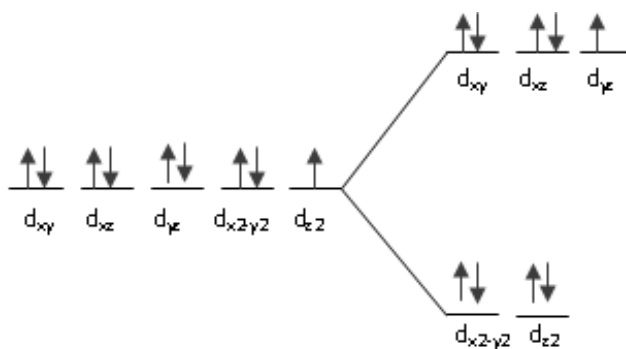
El momento magnético del compuesto es de 2.1 MB, que se encuentra dentro del intervalo esperado para un cobre(II) tetraédrico con un electrón desapareado, que es de 1.8-2.2 MB.<sup>(40)</sup>

La figura 8.2 muestra el espectro electrónico perteneciente al compuesto. Se observan dos bandas en el espectro electrónico, la primera banda en 26267  $\text{cm}^{-1}$  pertenece a la transferencia de carga.



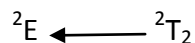
**Figura 8.2.** Espectro de reflectancia del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2mbz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

La segunda banda en  $12640 \text{ cm}^{-1}$  indica la transición electrónica  $d-d$  la cual se encuentra en la región perteneciente a compuestos cobre(II) con geometría tetraédrica. El desdoblamiento del campo cristalino se muestra en la figura 8.3.



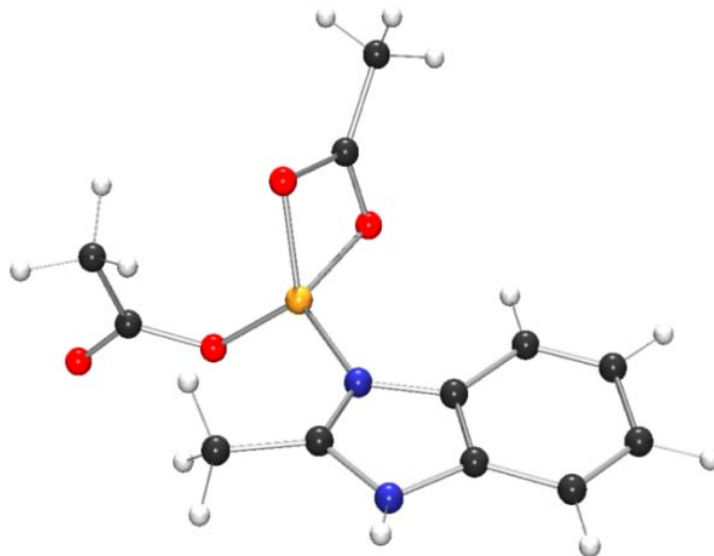
**Figura 8.3.** Desdoblamiento del campo para compuestos de cobre(II) con geometría tetraédrica

La transición electrónica que se observa es:



Esta información permite presentar una propuesta estructural del compuesto, cuyo centro metálico estabiliza una geometría tetraédrica (figura 8.4). En donde un grupo

acetato se encuentra coordinado de forma bidentada al cobre(II), mientras el otro se encuentra en forma monodentada. Además del grupo acetato se tiene la presencia de una molécula de 2mbz.



**Figura 8.4.** Propuesta para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8)]$

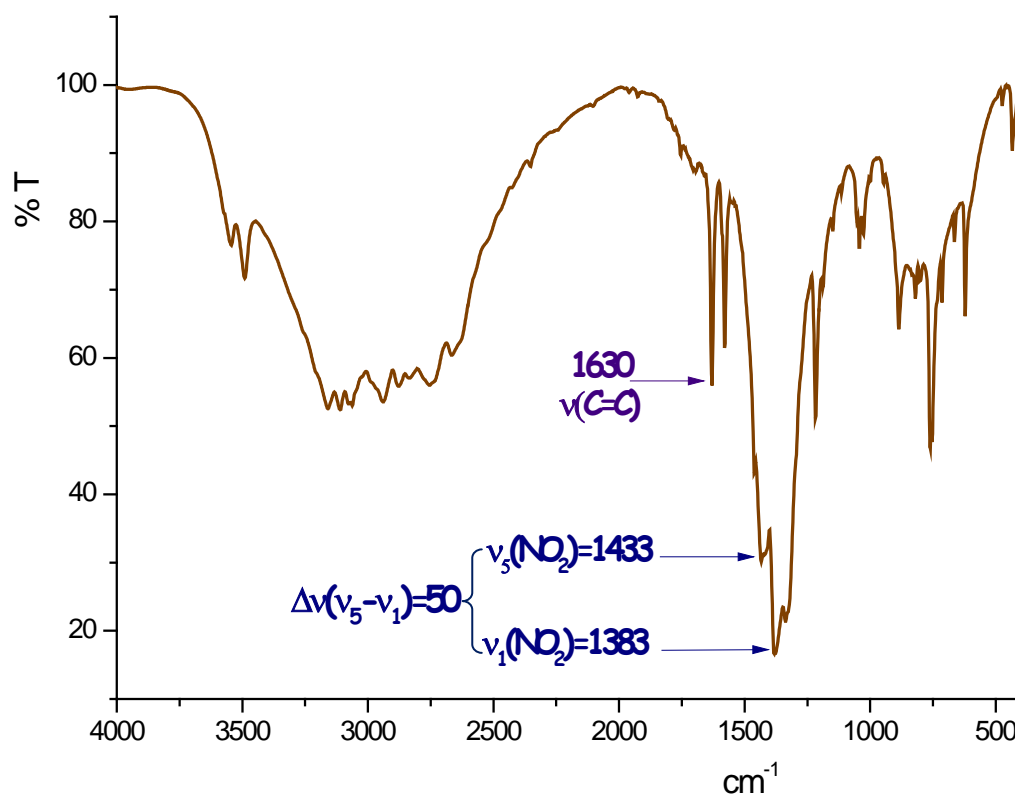
## 8.2 Compuesto $[\text{Zn}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

El compuesto de zinc obtenido es un precipitado de color blanco cuya fórmula mínima se determinó por medio del análisis elemental que se presenta en la tabla 8.3.

**Tabla 8.3.** Análisis elemental del compuesto  $[\text{Zn}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

	<i>Encontrado</i>	<i>Calculado</i>
%C	27.28	27.64
%N	15.30	15.91
%H	3.65	3.26

En la figura 8.5 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto estudiado.



**Figura 8.5.** IR del compuesto  $[\text{Zn}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Se han asignado las bandas significativas para este análisis en la tabla 8.4. De las bandas correspondientes al bencimidazol sólo se observa la de la vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ya que el  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}-\text{N})$  se han traslapado con las bandas pertenecientes al grupo nitrato.



**Tabla 8.4.** Vibraciones de IR del compuesto  $[\text{Zn}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{cm}^{-1}$ 

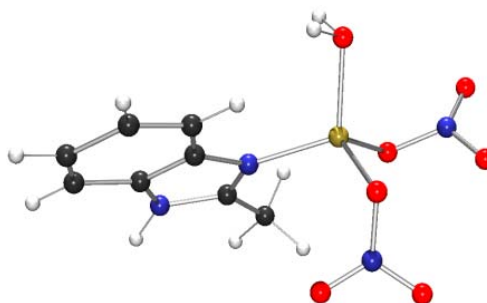
	Compuesto	Ligante
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1630	1622
$\nu(\text{C}=\text{N})$	Traslapada	1591
$\nu(\text{C}-\text{N})$	Traslapada	1271
$\nu_5(\text{NO}_2)$	1433	-----
$\nu_1(\text{NO}_2)$	1336	-----
$\Delta\nu(\nu_5-\nu_1)$	97	-----

Se han señalado las bandas correspondientes al grupo nitrato, cuya  $\Delta\nu$  corresponde a un nitrato de tipo monodentado.<sup>(30)</sup>

Se confirma la presencia del grupo nitrato dentro de la esfera de coordinación al medir la conductividad molar, es un no electrolito. La medida se realizó en etanol ya que el compuesto presenta una solubilidad adecuada para el análisis en este disolvente.

Se empleó la técnica de RMN al compuesto, utilizando como disolvente acetona. Sin embargo las señales obtenidas no muestran cambio alguno con respecto a las del ligante como consecuencia se concluye que el compuesto se descompone en acetona ya que sólo se observan las bandas del ligante.

Dada la poca resolución del espectro de IR, ya que en la región esperada en la que se observan las bandas del grupo nitrato se traslapan con las del ligante, no fue posible asignar adecuadamente las bandas. Sin embargo el compuesto no presenta conductividad, indicando que los grupos nitrato se encuentran coordinados al átomo de zinc(II). La propuesta estructural se muestra en la figura 8.6.

**Figura 8.6.** Propuesta para el compuesto  $[\text{Zn}(\text{2mbz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$



# CAPÍTULO IX

## *CONCLUSIONES*

### **CONCLUSIÓN GENERAL**

- ✓ El 2mbz presenta un nitrógeno básico que puede donar su par de electrones a un ácido de Lewis.
- ✓ El metilo de la posición dos es un grupo electrodonador lo que aumenta la basicidad del nitrógeno y favorece su coordinación al centro metálico.
- ✓ El 2mbz es un ligante de campo débil, monodentado y relativamente pequeño que en presencia de grupos acetato o nitrato, tiende a estabilizar una geometría octaédrica distorsionada para el ion metálico, donde estos grupos se coordinan de manera bidentada.

### **CONCLUSIONES PARTICULARES**

- Se obtuvieron cristales adecuados para realizar el análisis de rayos X de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  y  $[\text{Co}(\text{2-mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ .
- Los metales presentan una geometría octaédrica distorsionada, en donde los acetatos y nitratos se encuentran coordinados al átomo metálico de forma bidentada y uno de sus enlaces con mayor elongación.
- Los compuestos de cobre(II) octaédricos presentan distorsión de Jahn Teller lo cual se confirma por medio de su espectro electrónico.
- Todos los compuestos de los que se obtuvo cristales tienen un sistema triclinico y estabilizan su red cristalina por medio de interacciones  $\pi$  y puentes de hidrógeno.

- Los compuestos de níquel(II), con cloro, bromo, acetato y nitrato, así como el de  $[\text{Zn}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  estabilizan una geometría octaédrica. Basándose en la evidencia espectroscópica, se propone que los compuestos en donde se tiene al grupo nitrato o acetato, estos se encuentran coordinados de manera bidentada.
- A diferencia de los compuestos anteriores, el  $[\text{Ni}(\text{2mbz})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  es pentacoordinado y el ión metálico estabiliza una geometría de bipirámide trigonal.
- Por último, en los compuestos  $[\text{Cu}(\text{2-mbz})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  y  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{2mbz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  los átomos metálicos estabilizan una geometría tetraédrica. Ambos tienen en común que presentan un contraion coordinado de manera monodentada y un segundo en forma bidentada, así como únicamente una molécula de 2-mbz en la esfera de coordinación.



# CAPÍTULO X

## *BIBLIOGRAFÍA*

1. Huheey, James. E. Keiter. **Química Inorgánica: Principio de estructura y reactividad**. Harper Collins, New York, 1993.
2. Murray Robert K. **Bioquímica de Harper**. El Manual Moderno, México, 1998.
3. T. Pandiyan, S. Bernés and C. Durán de Bazúa. *Polyhedron*. 1997 (16) 2819-2826.
4. Casas Fernández José Sergio. **Química bioinorgánica**. Editorial Síntesis. Madrid. 2007.
5. Karina Almeida-Leñero, Alejandro Rosas-Zavala, Noráh Barba Behrens. **Educación Química**. 1996 (7) 36-43.
6. Bohinski. **Bioquímica 5<sup>ta</sup> Ed**. Addison-Wesley Iberoamericana. Estados Unidos. 2001.
7. Lucio Randaccio, Silvano Geremia, Jochen Wuerges. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2007 (692) 1198-1215.
8. Yoshio Hisaeda, Takuya Nishioka, Yoshiki Inoue, Kenshi Asada, Takashi Hayashi. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000 (198) 21-37.
9. Kenneth L. Brown, Xiang Zou, Helder M. Marques. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 1998 (453) 209-224.
10. Lydie Ngandu, Dominique Robin, Asma El Kasmi, Doris Lexa. *Inorganica Chimica Acta*. 1999 (292) 204-212.
11. Koichiro Nakamura, Yoshio Hisaeda, Ling Pan, Hiroshi Yamauchi. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2009 (694) 916-921.
12. J.E. Hodgkinson, H.J. Clark, R.M. Kaplan, S.L. Lake, J.B. Matthews. *International Journal for Parasitology*. 2008 (38) 1149-1160.
13. Horacio López-Sandoval, Milton E. Londoño-Lemos, Raúl Garza-Velasco, Israel Poblano-Meléndez, Pilar Granada-Macías, Isabel Gracia-Mora, Noráh Barba-Behrens. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2008 (102) 1267-1276.
14. Wade L.G. **Química Orgánica 5<sup>ta</sup> Ed**. Prentice Hall Hispanoamericana, México, 2006.
15. Paquete, Leo A. **Fundamentos de química heterocíclica**. Addison-Weley, México 1994.

16. Eicher Theophil, ***The chemistry of heterocycles structures, reactions, syntheses, and applications 2<sup>a</sup> Ed.*** Wiley-VCH, 2003.
17. Mc Murry, John. ***Química Orgánica 6<sup>a</sup> Ed.*** Thompson, 2005.
18. A. R. Katritzky, A. J. Boulton, J. M. Layowski. ***Advances in Heterocyclic Chemistry.*** Academic Press Inc, New York, 1967.
19. Silvia E. Castillo-Blum, Noráh Barba-Behrens. *Coordination Chemistry Reviews.* 2000 (196) 3-30.
20. E Lancey. *International Journal.* 1988 (18) 885-936.
21. E. Lacey, J.H. Gill. *Acta Tropica.* 1994 (56) 245-262.
22. N. Ni, T. Sanghvi, S. H. Yalkowsky. *International Journal of Pharmaceutics.* 2002 (244) 99-104.
23. A. Boudina, C. Emmelin, A. Baaliouamer, M. F. Grenier-Loustalot, J. M. Chovelon. *Chemosphere.* 2003 (50) 649-655.
24. M. Nakai, R. A. Hess, B. J. Moore, R. F. Guttroff, L. F. Strader, R. E. Linder. *Journal of Andrology.* 1992 (13) 507-518.
25. A. Martínez, A. Castro, C. Gil, C. Pérez. *Medicinal Research Reviews.* 2001 (21) 227-244.
26. Obdulia Sanchez-Guadarrama, Horacio López-Sandoval, Francisco Sanchez-Bartez, Isabel Gracia-Mora, Herbert Hopfl, Norah Barba-Behrens. *Journal of Inorganic Biochemistry.* 2009 (103) 1204-1213.
27. K. J. Morgan, A. M. Turner. *Tetrahedron.* 1969 (25) 915-927.
28. G.L.Starova, V.S.Fundamenskii, V.A.Lopyrev, V.V.Makarskii. *Kristallografiya, (Russ.)(Crystallogr.Rep.).* 1991 (36) 884-885.
29. U. Domańska, A. Pobudkowska, *Fluid Phase Equilibria.* 2003 (206) 341-353.
30. Kazuo Nakamoto. ***Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4<sup>ta</sup> Ed.*** Jhon Wiley and Sons, New York, 1986.
31. Sánchez Guadarrama María Obdulia. **Tesis maestría: Síntesis y estudio biológico de compuestos de coordinación de cobalto(II), cobre(II) y zinc(II) con derivados bencimidazólicos.** UNAM. México. 2007.

32. Yoe Reyes, Francisco Javier. **Tesis licenciatura: Compuestos de coordinación de bencimidazol con iones metálicos de cobalto(II), níquel(II) y cobre(II).** UNAM. 2005.
33. Lambert Joseph B., Mazzola Eugene P. ***Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications and Experimental Methods.*** Pearson, EUA, 2000.
34. Batsanov S. S. *Inorganic Materials.* 2001 (37) 871-885.
35. Samik Nag, Kamalika Banerjee and Dipankar Datta. *New Journal of Chemistry.* 2007 (31) 832–834.
36. Cruz Nuñez María Elena. **Tesis licenciatura: Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  con el 2-metilimidazol.** UNAM. 2007.
37. Esther R. Acuña-Cueva, Rene Faure, Nuria A. Illán-Cabeza, Sonia B. Jiménez-Pulido, Miguel N. Moreno-Carretero, Miguel Quirós-Olozábal. *Inorganica Chimica Acta.* 2003 (342) 209-218.
38. Christoph Janiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000 (21) 3885-3896.
39. Steiner T. *Angew Chem. Int.* 41 (2002) 48-76.
40. N.N. Greenwood and Earnshaw, ***Chemistry of the Elements, 1ª Ed.*** Butterworth Heinemann. London England, 1984.
41. A. B. P. Lever, ***Inorganic Electronic Spectroscopy, 2ª Ed.*** Elsevier, New York, 1986.
42. A. B. P. Lever, *J. Chem. Educ.* 1968 (45) 711-712.
43. Geoff Rayner-Canham. ***Química Inorgánica Descriptiva.*** Pearson, México, 2000.
44. Yaoyu Wang, Qian Shi, Bingqin Yang, Qizhen Shi, Yici Gao, Zhongyuan Zhou. *Science in China Series B-Chemistry.* 1999 (42) 363-372.
45. F.J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. Luna-Giles, M.A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahínos. *Polyhedron.* 2006 (25) 52-60.
46. Osorio Monreal Guadalupe. **Tesis Licenciatura: Interacción de iones metálicos con el ligante 2-aminobencimidazol.** UNAM. 1998.

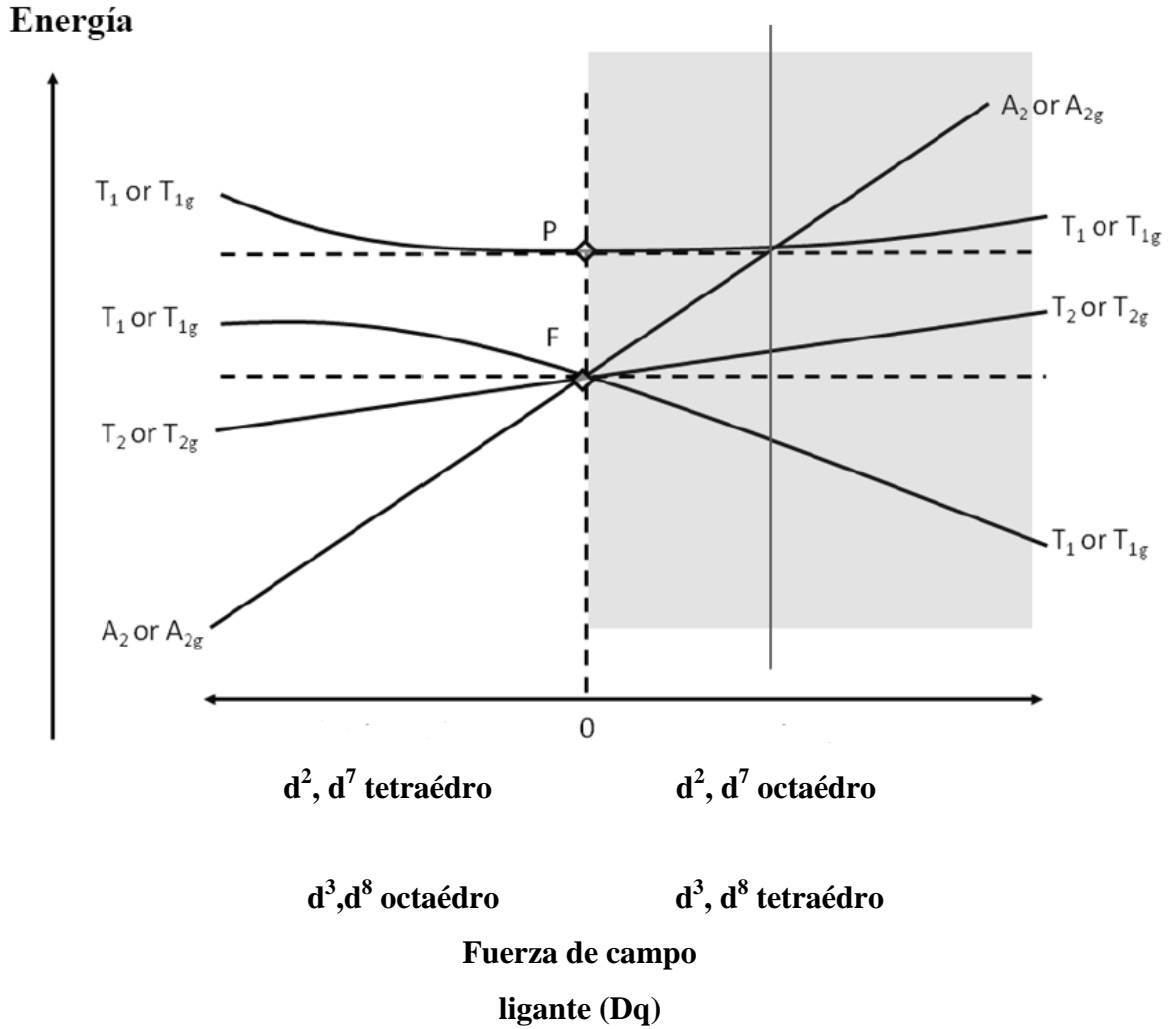




# ANEXO I

**Anexo I**

a) Diagrama de Orgel para los iones  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  y  $d^8$



b) Conductividad Molar en metanol.

Disolvente	Tipo de electrolito		
	1:1	1:2	1:3
Metanol	80-115	160-220	290-350



# ANEXO II

## ANEXO II

a. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto  
 $[Co(C_8H_8N_2)_2(CH_3COO)_2]$

<i>Fórmula empírica</i>	C20 H22 Co N4 O4
<i>Peso fórmula</i>	441.35
<i>Sistema cristalino</i>	Triclínico
<i>Grupo espacial</i>	P2 <sub>1/n</sub>
<i>Dimensiones de la celda</i>	a = 16.7966(9) Å      α = 90°. b = 7.4272(3) Å      β = 114.804(7)°. c = 18.5362(10) Å    γ = 90°.
<i>Volumen</i>	2099.10(18) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
<i>Densidad (calculada)</i>	1.397 Mg/m <sup>3</sup>
<i>Temperatura</i>	293(2) K
<i>Radiación</i>	λ = 0.71073 Å
<i>F(000)</i>	916
<i>Intervalo de θ para la colección de datos</i>	3.30 a 26.08°
<i>Intervalo de los índices</i>	-20 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22
<i>Reflecciones colectadas</i>	15143
<i>Reflecciones independientes</i>	4149
<i>Índices finales de R &gt; [I &gt; 2σ(I)] (%)</i>	R1 = 0.0351, wR2 = 0.1014
<i>Índices de R (todos los datos) (%)</i>	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1040
<i>Goodness-of-fit sobre F<sup>2</sup></i>	1.108
<i>Datos / restricciones / parámetros</i>	4149 / 0 / 266

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

*b. Distancias de enlace en Angstrom( $\text{\AA}$ )*

<i>Enlace</i>	$\text{\AA}$	<i>Enlace</i>	$\text{\AA}$
<b>C8'—N1'</b>	1.372 (3)	<b>C7—C8</b>	1.386 (4)
<b>C8'—C7'</b>	1.381 (4)	<b>C7—H7</b>	0.93
<b>C8'—C9'</b>	1.407 (3)	<b>C8—N1</b>	1.369 (3)
<b>C7'—C6'</b>	1.378 (4)	<b>C2—N3</b>	1.325 (3)
<b>C7'—H7'</b>	0.93	<b>C2—N1</b>	1.348 (3)
<b>C6'—C5'</b>	1.393 (4)	<b>C2—C10</b>	1.482 (3)
<b>C6'—H6'</b>	0.93	<b>C10—H10A</b>	0.96
<b>C5'—C4'</b>	1.384 (4)	<b>C10—H10B</b>	0.96
<b>C5'—H5'</b>	0.93	<b>C10—H10C</b>	0.96
<b>C4'—C9'</b>	1.388 (3)	<b>C12—C11</b>	1.494 (4)
<b>C4'—H4'</b>	0.93	<b>C12—H12A</b>	0.96
<b>C9'—N3'</b>	1.393 (3)	<b>C12—H12B</b>	0.96
<b>C2'—N3'</b>	1.327 (3)	<b>C12—H12C</b>	0.96
<b>C2'—N1'</b>	1.341 (3)	<b>C11—O2</b>	1.242 (3)
<b>C2'—C10'</b>	1.481 (3)	<b>C11—O1</b>	1.258 (3)
<b>C10'—H10'A</b>	0.96	<b>C14—C13</b>	1.494 (4)
<b>C10'—H10'B</b>	0.96	<b>C14—H14A</b>	0.96
<b>C10'—H10'C</b>	0.96	<b>C14—H14B</b>	0.96
<b>C9—C4</b>	1.385 (3)	<b>C14—H14C</b>	0.96
<b>C9—C8</b>	1.398 (3)	<b>C13—O3</b>	1.233 (3)
<b>C9—N3</b>	1.401 (3)	<b>C13—O4</b>	1.263 (3)
<b>C4—C5</b>	1.381 (4)	<b>N3'—Co1</b>	2.0594 (18)
<b>C4—H4</b>	0.93	<b>N1'—H1'</b>	0.9235
<b>C5—C6</b>	1.382 (5)	<b>N3—Co1</b>	2.0868 (18)
<b>C5—H5</b>	0.93	<b>N1—H1</b>	0.9616
<b>C6—C7</b>	1.366 (4)	<b>O1—Co1</b>	2.0172 (16)
<b>C6—H6</b>	0.93	<b>O4—Co1</b>	2.0199 (17)

*c. Ángulos de enlace*

	( $^{\circ}$ )		( $^{\circ}$ )
<b>N1'—C8'—C7'</b>	132.2 (2)	<b>N3—C2—C10</b>	127.2 (2)
<b>N1'—C8'—C9'</b>	105.3 (2)	<b>N1—C2—C10</b>	120.7 (2)
<b>C7'—C8'—C9'</b>	122.5 (2)	<b>C2—C10—H10A</b>	109.5

<b>C6'—C7'—C8'</b>	116.7 (3)	<b>C2—C10—H10B</b>	109.5
<b>C6'—C7'—H7'</b>	121.6	<b>H10A—C10—H10B</b>	109.5
<b>C8'—C7'—H7'</b>	121.6	<b>C2—C10—H10C</b>	109.5
<b>C7'—C6'—C5'</b>	121.6 (3)	<b>H10A—C10—H10C</b>	109.5
<b>C7'—C6'—H6'</b>	119.2	<b>H10B—C10—H10C</b>	109.5
<b>C5'—C6'—H6'</b>	119.2	<b>C11—C12—H12A</b>	109.5
<b>C4'—C5'—C6'</b>	121.7 (3)	<b>C11—C12—H12B</b>	109.5
<b>C4'—C5'—H5'</b>	119.2	<b>H12A—C12—H12B</b>	109.5
<b>C6'—C5'—H5'</b>	119.2	<b>C11—C12—H12C</b>	109.5
<b>C5'—C4'—C9'</b>	117.5 (2)	<b>H12A—C12—H12C</b>	109.5
<b>C5'—C4'—H4'</b>	121.3	<b>H12B—C12—H12C</b>	109.5
<b>C9'—C4'—H4'</b>	121.3	<b>O2—C11—O1</b>	120.1 (2)
<b>C4'—C9'—N3'</b>	131.4 (2)	<b>O2—C11—C12</b>	121.9 (3)
<b>C4'—C9'—C8'</b>	120.0 (2)	<b>O1—C11—C12</b>	118.0 (3)
<b>N3'—C9'—C8'</b>	108.6 (2)	<b>C13—C14—H14A</b>	109.5
<b>N3'—C2'—N1'</b>	112.0 (2)	<b>C13—C14—H14B</b>	109.5
<b>N3'—C2'—C10'</b>	126.0 (2)	<b>H14A—C14—H14B</b>	109.5
<b>N1'—C2'—C10'</b>	122.0 (2)	<b>C13—C14—H14C</b>	109.5
<b>C2'—C10'—H10'A</b>	109.5	<b>H14A—C14—H14C</b>	109.5
<b>C2'—C10'—H10'B</b>	109.5	<b>H14B—C14—H14C</b>	109.5
<b>H10'A—C10'—H10'B</b>	109.5	<b>O3—C13—O4</b>	121.1 (2)
<b>C2'—C10'—H10'C</b>	109.5	<b>O3—C13—C14</b>	121.4 (3)
<b>H10'A—C10'—H10'C</b>	109.5	<b>O4—C13—C14</b>	117.5 (2)
<b>H10'B—C10'—H10'C</b>	109.5	<b>C2'—N3'—C9'</b>	105.67 (19)
<b>C4—C9—C8</b>	120.0 (2)	<b>C2'—N3'—Co1</b>	125.70 (16)
<b>C4—C9—N3</b>	131.3 (2)	<b>C9'—N3'—Co1</b>	128.52 (15)
<b>C8—C9—N3</b>	108.7 (2)	<b>C2'—N1'—C8'</b>	108.4 (2)
<b>C5—C4—C9</b>	117.4 (3)	<b>C2'—N1'—H1'</b>	128.9
<b>C5—C4—H4</b>	121.3	<b>C8'—N1'—H1'</b>	122.3
<b>C9—C4—H4</b>	121.3	<b>C2—N3—C9</b>	105.36 (19)
<b>C4—C5—C6</b>	121.6 (3)	<b>C2—N3—Co1</b>	129.80 (16)
<b>C4—C5—H5</b>	119.2	<b>C9—N3—Co1</b>	123.56 (15)
<b>C6—C5—H5</b>	119.2	<b>C2—N1—C8</b>	108.1 (2)
<b>C7—C6—C5</b>	122.1 (3)	<b>C2—N1—H1</b>	120.9
<b>C7—C6—H6</b>	118.9	<b>C8—N1—H1</b>	130.9
<b>C5—C6—H6</b>	118.9	<b>C11—O1—Co1</b>	103.33 (15)
<b>C6—C7—C8</b>	116.5 (3)	<b>C13—O4—Co1</b>	103.39 (15)
<b>C6—C7—H7</b>	121.7	<b>O1—Co1—O4</b>	134.47 (7)

<b>C8—C7—H7</b>	121.7	<b>O1—Co1—N3'</b>	103.85 (7)
<b>N1—C8—C7</b>	132.0 (2)	<b>O4—Co1—N3'</b>	105.36 (8)
<b>N1—C8—C9</b>	105.7 (2)	<b>O1—Co1—N3</b>	102.18 (7)
<b>C7—C8—C9</b>	122.3 (2)	<b>O4—Co1—N3</b>	103.86 (7)
<b>N3—C2—N1</b>	112.1 (2)	<b>N3'—Co1—N3</b>	103.71 (8)

*d. Parámetros de desplazamiento anisotrópico*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>C8'</b>	0.0566 (15)	0.0361 (12)	0.0433 (12)	-0.0016 (11)	0.0281 (11)	-0.0031 (10)
<b>C7'</b>	0.0717 (19)	0.0423 (15)	0.0700 (18)	-0.0114 (13)	0.0424 (15)	-0.0029 (13)
<b>C6'</b>	0.0540 (16)	0.0637 (19)	0.0753 (19)	-0.0139 (15)	0.0361 (15)	-0.0064 (16)
<b>C5'</b>	0.0469 (15)	0.0616 (18)	0.0657 (17)	0.0011 (13)	0.0244 (13)	0.0046 (14)
<b>C4'</b>	0.0484 (14)	0.0420 (14)	0.0558 (15)	0.0016 (11)	0.0238 (12)	0.0050 (12)
<b>C9'</b>	0.0481 (13)	0.0350 (12)	0.0402 (12)	-0.0003 (10)	0.0236 (10)	-0.0009 (10)
<b>C2'</b>	0.0507 (14)	0.0350 (12)	0.0424 (12)	0.0044 (11)	0.0191 (11)	0.0013 (10)
<b>C10'</b>	0.0533 (16)	0.0477 (16)	0.0767 (19)	0.0101 (13)	0.0210 (14)	0.0101 (14)
<b>C9</b>	0.0397 (12)	0.0374 (13)	0.0394 (12)	-0.0035 (10)	0.0114 (10)	-0.0041 (10)
<b>C4</b>	0.0414 (14)	0.076 (2)	0.0503 (15)	-0.0041 (13)	0.0130 (12)	-0.0092 (14)
<b>C5</b>	0.0443 (16)	0.111 (3)	0.0529 (17)	-0.0013 (17)	-0.0004 (13)	-0.0119 (18)
<b>C6</b>	0.0623 (19)	0.126 (3)	0.0399 (15)	-0.005 (2)	0.0062 (14)	-0.0107 (18)
<b>C7</b>	0.0628 (18)	0.090 (2)	0.0444 (15)	-0.0065 (16)	0.0204 (13)	-0.0122 (15)
<b>C8</b>	0.0439 (13)	0.0460 (14)	0.0417 (13)	-0.0023 (11)	0.0141 (11)	-0.0046 (11)
<b>C2</b>	0.0407 (13)	0.0397 (13)	0.0418 (13)	0.0049 (10)	0.0153 (10)	0.0003 (10)
<b>C10</b>	0.0392 (13)	0.0698 (18)	0.0487 (14)	0.0109 (13)	0.0130 (11)	-0.0006 (13)
<b>C12</b>	0.123 (3)	0.063 (2)	0.072 (2)	0.034 (2)	0.044 (2)	0.0306 (17)
<b>C11</b>	0.0552 (15)	0.0400 (14)	0.0429 (13)	0.0034 (12)	0.0240 (11)	0.0009 (11)
<b>C14</b>	0.075 (2)	0.073 (2)	0.0533 (16)	-0.0034 (16)	0.0140 (14)	-0.0135 (15)
<b>C13</b>	0.0483 (14)	0.0326 (12)	0.0433 (12)	-0.0012 (10)	0.0161 (11)	0.0045 (10)
<b>N3'</b>	0.0453 (11)	0.0313 (10)	0.0431 (10)	0.0017 (8)	0.0198 (9)	0.0011 (8)
<b>N1'</b>	0.0587 (13)	0.0302 (10)	0.0522 (12)	0.0039 (9)	0.0264 (10)	0.0068 (9)
<b>N3</b>	0.0375 (10)	0.0409 (11)	0.0381 (10)	0.0026 (8)	0.0129 (8)	-0.0012 (9)
<b>N1</b>	0.0425 (11)	0.0567 (13)	0.0464 (12)	0.0016 (10)	0.0199 (9)	-0.0081 (10)
<b>O1</b>	0.0467 (9)	0.0418 (10)	0.0562 (10)	0.0029 (8)	0.0221 (8)	0.0109 (8)
<b>O2</b>	0.0591 (12)	0.0792 (15)	0.0806 (14)	-0.0172 (11)	0.0407 (11)	-0.0155 (11)
<b>O3</b>	0.0533 (11)	0.0447 (10)	0.0826 (13)	0.0078 (8)	0.0308 (10)	0.0153 (10)
<b>O4</b>	0.0507 (10)	0.0630 (11)	0.0478 (10)	-0.0041 (9)	0.0179 (8)	-0.0124 (9)
<b>Co1</b>	0.0355 (18)	0.03642 (19)	0.0393 (19)	0.00128 (13)	0.01465 (13)	0.00301 (13)



# ANEXO III



## ANEXO III

a. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto  
 $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

<i>Fórmula empírica</i>	C22 H30 Cu N4 O6
<i>Peso fórmula</i>	510.04
<i>Sistema cristalino</i>	Triclínico
<i>Grupo espacial</i>	P-1
<i>Dimensiones de la celda</i>	a = 8.2430(6) Å     α = 64.004(6)° b = 9.0690(5) Å     β = 77.769(6)° c = 9.5570(6) Å     γ = 82.666(5)°
<i>Volumen</i>	627.09(7) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	1
<i>Densidad (calculada)</i>	1.351 g/cm <sup>3</sup>
<i>Temperatura</i>	293(2) K
<i>Radiación</i>	λ = 0.71073 Å
<i>F(000)</i>	267
<i>Intervalo de θ para la colección de datos</i>	3.49 a 26.05°
<i>Intervalo de los índices</i>	-10 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11
<i>Reflecciones colectadas</i>	4240
<i>Reflecciones independientes</i>	2392
<i>Índices finales de R &gt; [I &gt; 2σ(I)] (%)</i>	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0865
<i>Índices de R (todos los datos) (%)</i>	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0890
<i>Goodness-of-fit sobre F<sup>2</sup></i>	1.043
<i>Datos / restricciones / parámetros</i>	2392 / 2 / 160

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

*b. Distancias de Enlace en Angstroms (Å)*

<i>Enlace</i>	Å	<i>Enlace</i>	Å
<b>C8—N1</b>	1.375 (3)	<b>C2—N1</b>	1.335 (3)
<b>C8—C7</b>	1.388 (3)	<b>C2—C10</b>	1.483 (3)
<b>C8—C9</b>	1.398 (3)	<b>C10—H10A</b>	0.96
<b>C13—O3</b>	1.380 (4)	<b>C10—H10B</b>	0.96
<b>C13—H13A</b>	0.96	<b>C10—H10C</b>	0.96
<b>C13—H13B</b>	0.96	<b>C11—O2</b>	1.249 (3)
<b>C13—H13C</b>	0.96	<b>C11—O1</b>	1.263 (3)
<b>C7—C6</b>	1.360 (3)	<b>C11—C12</b>	1.499 (4)
<b>C7—H7</b>	0.93	<b>C12—H12A</b>	0.96
<b>C6—C5</b>	1.395 (4)	<b>C12—H12B</b>	0.96
<b>C6—H6</b>	0.93	<b>C12—H12C</b>	0.96
<b>C5—C4</b>	1.370 (3)	<b>N3—Cu1</b>	1.9780 (16)
<b>C5—H5</b>	0.93	<b>N1—H1N</b>	0.846 (15)
<b>C4—C9</b>	1.383 (3)	<b>O3—H3O</b>	0.823 (16)
<b>C4—H4</b>	0.93	<b>O1—Cu1</b>	1.9834 (16)
<b>C9—N3</b>	1.390 (2)	<b>Cu1—N3<sup>i</sup></b>	1.9780 (16)
<b>C2—N3</b>	1.320 (3)	<b>Cu1—O1<sup>i</sup></b>	1.9834 (16)

*c. Ángulos de enlace*

	(°)		(°)
<b>N1—C8—C7</b>	132.9 (2)	<b>C2—C10—H10B</b>	109.5
<b>N1—C8—C9</b>	105.14 (18)	<b>H10A—C10—H10B</b>	109.5
<b>C7—C8—C9</b>	122.0 (2)	<b>C2—C10—H10C</b>	109.5
<b>O3—C13—H13A</b>	109.5	<b>H10A—C10—H10C</b>	109.5
<b>O3—C13—H13B</b>	109.5	<b>H10B—C10—H10C</b>	109.5
<b>H13A—C13—H13B</b>	109.5	<b>O2—C11—O1</b>	122.0 (2)
<b>O3—C13—H13C</b>	109.5	<b>O2—C11—C12</b>	120.3 (2)
<b>H13A—C13—H13C</b>	109.5	<b>O1—C11—C12</b>	117.7 (2)
<b>H13B—C13—H13C</b>	109.5	<b>C11—C12—H12A</b>	109.5
<b>C6—C7—C8</b>	116.8 (2)	<b>C11—C12—H12B</b>	109.5
<b>C6—C7—H7</b>	121.6	<b>H12A—C12—H12B</b>	109.5
<b>C8—C7—H7</b>	121.6	<b>C11—C12—H12C</b>	109.5

<b>C7—C6—C5</b>	121.7 (2)	<b>H12A—C12—H12C</b>	109.5
<b>C7—C6—H6</b>	119.1	<b>H12B—C12—H12C</b>	109.5
<b>C5—C6—H6</b>	119.1	<b>C2—N3—C9</b>	105.76 (17)
<b>C4—C5—C6</b>	121.6 (2)	<b>C2—N3—Cu1</b>	127.32 (14)
<b>C4—C5—H5</b>	119.2	<b>C9—N3—Cu1</b>	126.91 (13)
<b>C6—C5—H5</b>	119.2	<b>C2—N1—C8</b>	108.34 (17)
<b>C5—C4—C9</b>	117.6 (2)	<b>C2—N1—H1N</b>	124.0 (16)
<b>C5—C4—H4</b>	121.2	<b>C8—N1—H1N</b>	127.6 (16)
<b>C9—C4—H4</b>	121.2	<b>C13—O3—H3O</b>	118.1 (18)
<b>C4—C9—N3</b>	131.1 (2)	<b>C11—O1—Cu1</b>	105.03 (15)
<b>C4—C9—C8</b>	120.2 (2)	<b>N3<sup>i</sup>—Cu1—N3</b>	180.00 (10)
<b>N3—C9—C8</b>	108.67 (18)	<b>N3<sup>i</sup>—Cu1—O1</b>	89.36 (7)
<b>N3—C2—N1</b>	112.09 (17)	<b>N3—Cu1—O1</b>	90.64 (7)
<b>N3—C2—C10</b>	125.32 (19)	<b>N3<sup>i</sup>—Cu1—O1<sup>i</sup></b>	90.64 (7)
<b>N1—C2—C10</b>	122.59 (19)	<b>N3—Cu1—O1<sup>i</sup></b>	89.36 (7)
<b>C2—C10—H10A</b>	109.5	<b>O1—Cu1—O1<sup>i</sup></b>	180

*d. Parámetros de desplazamiento anisotrópico*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>C8</b>	0.0441 (13)	0.0356 (11)	0.0380 (12)	-0.0030 (10)	-0.0115 (10)	-0.0127 (10)
<b>C13</b>	0.113 (3)	0.070 (2)	0.097 (3)	0.011 (2)	-0.044 (2)	-0.028 (2)
<b>C7</b>	0.0675 (17)	0.0430 (13)	0.0465 (14)	0.0028 (12)	-0.0215 (12)	-0.0114 (12)
<b>C6</b>	0.092 (2)	0.0609 (17)	0.0382 (13)	-0.0050 (15)	-0.0239 (14)	-0.0147 (13)
<b>C5</b>	0.097 (2)	0.0598 (16)	0.0449 (14)	-0.0021 (15)	-0.0156 (14)	-0.0288 (14)
<b>C4</b>	0.0727 (17)	0.0402 (13)	0.0464 (14)	0.0021 (12)	-0.0138 (12)	-0.0214 (11)
<b>C9</b>	0.0426 (12)	0.0352 (11)	0.0354 (11)	-0.0057 (9)	-0.0089 (9)	-0.0120 (10)
<b>C2</b>	0.0406 (12)	0.0404 (12)	0.0397 (12)	-0.0029 (10)	-0.0114 (10)	-0.0169 (10)
<b>C10</b>	0.0719 (17)	0.0623 (16)	0.0457 (14)	0.0033 (13)	-0.0161 (12)	-0.0293 (13)
<b>C11</b>	0.0404 (13)	0.0374 (12)	0.0557 (15)	-0.0005 (10)	-0.0178 (11)	-0.0031 (12)
<b>C12</b>	0.0443 (15)	0.0640 (18)	0.088 (2)	-0.0143 (13)	-0.0117 (14)	-0.0137 (16)
<b>N3</b>	0.0418 (10)	0.0357 (10)	0.0341 (9)	-0.0007 (8)	-0.0107 (8)	-0.0144 (8)
<b>N1</b>	0.0523 (12)	0.0326 (10)	0.0447 (10)	0.0063 (9)	-0.0150 (9)	-0.0178 (9)
<b>O3</b>	0.1077 (17)	0.0577 (12)	0.0914 (15)	0.0226 (11)	-0.0497 (13)	-0.0456 (12)
<b>O1</b>	0.0426 (9)	0.0490 (9)	0.0488 (9)	-0.0047 (7)	-0.0097 (7)	-0.0135 (8)
<b>O2</b>	0.0546 (11)	0.0641 (11)	0.0669 (12)	-0.0046 (9)	-0.0181 (9)	-0.0282 (10)
<b>Cu1</b>	0.0376 (2)	0.0357 (2)	0.0350 (2)	-0.0022 (15)	-0.01095 (15)	-0.01151 (17)



# ANEXO IV

## ANEXO IV

a. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto  
 $[\text{Cu}(\text{2mbz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

<i>Fórmula empírica</i>	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{CuN}_6\text{O}_7$	
<i>Peso fórmula</i>	483.93	
<i>Sistema cristalino</i>	Triclínico	
<i>Grupo espacial</i>	P-1	
<i>Dimensiones de la celda</i>	$a = 7.5941(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 88.727(3)^\circ$
	$c = 14.8410(5) \text{ \AA}$	$\beta = 75.177(3)^\circ$
	$b = 9.6741(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 81.759(3)^\circ$
<i>Volumen</i>	$1043.02(6) \text{ \AA}^3$	
<i>Z</i>	2	
<i>Densidad (calculada)</i>	$1.541 \text{ Mg/m}^3$	
<i>Temperatura</i>	298(2) K	
<i>Radiación</i>	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
<i>F(000)</i>	498	
<i>Intervalo de <math>\theta</math> para la colección de datos</i>	3.45 a $26.06^\circ$	
<i>Intervalo de los índices</i>	$-7 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -18 \leq l \leq 18$	
<i>Reflecciones colectadas</i>	7625	
<i>Reflecciones independientes</i>	4117	
<i>Índices finales de <math>R &gt; [I &gt; 2\sigma(I)]</math> (%)</i>	$R_1 = 0.0316, wR_2 = 0.0808$	
<i>Índices de R (todos los datos) (%)</i>	$R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.0836$	
<i>Goodness-of-fit sobre <math>F^2</math></i>	1.020	
<i>Datos/ restricciones/ parámetros</i>	4117 / 1 / 292	

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

*b. Distancias de Enlace en Angstroms (Å)*

<i>Enlace</i>	<i>Å</i>	<i>Enlace</i>	<i>Å</i>
<b>N5—O5</b>	1.219 (3)	<b>C7'—H7'</b>	0.93
<b>N5—O6</b>	1.259 (3)	<b>C6'—C5'</b>	1.387 (4)
<b>N5—O4</b>	1.268 (3)	<b>C6'—H6'</b>	0.93
<b>O4—Cu1</b>	2.0270 (16)	<b>C5'—C4'</b>	1.387 (3)
<b>O6—Cu1</b>	2.4196 (17)	<b>C5'—H5'</b>	0.93
<b>C8—N1</b>	1.377 (3)	<b>C4'—C9'</b>	1.382 (3)
<b>C8—C7</b>	1.390 (3)	<b>C4'—H4'</b>	0.93
<b>C8—C9</b>	1.392 (3)	<b>C9'—N3'</b>	1.403 (3)
<b>C7—C6</b>	1.372 (3)	<b>C2'—N3'</b>	1.325 (3)
<b>C7—H7</b>	0.93	<b>C2'—N1'</b>	1.341 (3)
<b>C6—C5</b>	1.386 (4)	<b>C2'—C10'</b>	1.486 (3)
<b>C6—H6</b>	0.93	<b>C10'—H10'A</b>	0.96
<b>C5—C4</b>	1.386 (3)	<b>C10'—H10'B</b>	0.96
<b>C5—H5</b>	0.93	<b>C10'—H10'C</b>	0.96
<b>C4—C9</b>	1.389 (3)	<b>N3—Cu1</b>	1.9557 (16)
<b>C4—H4</b>	0.93	<b>N1—H1</b>	0.77 (3)
<b>C9—N3</b>	1.402 (2)	<b>N3'—Cu1</b>	1.9561 (18)
<b>C2—N3</b>	1.327 (3)	<b>N1'—H1'</b>	0.79 (3)
<b>C2—N1</b>	1.340 (3)	<b>N4—O3</b>	1.211 (3)
<b>C2—C10</b>	1.482 (3)	<b>N4—O2</b>	1.240 (2)
<b>C10—H10A</b>	0.96	<b>N4—O1</b>	1.302 (2)
<b>C10—H10B</b>	0.96	<b>O1—Cu1</b>	2.0127 (15)
<b>C10—H10C</b>	0.96	<b>C11—O7</b>	1.388 (4)
<b>C8'—N1'</b>	1.377 (3)	<b>C11—H11A</b>	0.96
<b>C8'—C9'</b>	1.380 (3)	<b>C11—H11B</b>	0.96
<b>C8'—C7'</b>	1.391 (3)	<b>C11—H11C</b>	0.96
<b>C7'—C6'</b>	1.376 (4)	<b>O7—H7O</b>	0.825 (18)

*c. Ángulos de enlace*

	<i>(°)</i>		<i>(°)</i>
<b>O5—N5—O6</b>	123.6 (3)	<b>C5'—C4'—H4'</b>	121.8
<b>O5—N5—O4</b>	119.7 (3)	<b>C8'—C9'—C4'</b>	122.2 (2)
<b>O6—N5—O4</b>	116.72 (19)	<b>C8'—C9'—N3'</b>	108.40 (19)
<b>N5—O4—Cu1</b>	102.14 (14)	<b>C4'—C9'—N3'</b>	129.4 (2)

<b>N5—O6—Cu1</b>	83.96 (13)	<b>N3'—C2'—N1'</b>	111.52 (19)
<b>N1—C8—C7</b>	132.7 (2)	<b>N3'—C2'—C10'</b>	125.6 (2)
<b>N1—C8—C9</b>	105.39 (17)	<b>N1'—C2'—C10'</b>	122.9 (2)
<b>C7—C8—C9</b>	121.9 (2)	<b>C2'—C10'—H10'A</b>	109.5
<b>C6—C7—C8</b>	116.3 (2)	<b>C2'—C10'—H10'B</b>	109.5
<b>C6—C7—H7</b>	121.8	<b>H10'A—C10'—H10'B</b>	109.5
<b>C8—C7—H7</b>	121.8	<b>C2'—C10'—H10'C</b>	109.5
<b>C7—C6—C5</b>	122.4 (2)	<b>H10'A—C10'—H10'C</b>	109.5
<b>C7—C6—H6</b>	118.8	<b>H10'B—C10'—H10'C</b>	109.5
<b>C5—C6—H6</b>	118.8	<b>C2—N3—C9</b>	106.10 (17)
<b>C6—C5—C4</b>	121.3 (2)	<b>C2—N3—Cu1</b>	128.53 (14)
<b>C6—C5—H5</b>	119.3	<b>C9—N3—Cu1</b>	125.09 (12)
<b>C4—C5—H5</b>	119.3	<b>C2—N1—C8</b>	108.86 (17)
<b>C5—C4—C9</b>	116.9 (2)	<b>C2—N1—H1</b>	127 (2)
<b>C5—C4—H4</b>	121.6	<b>C8—N1—H1</b>	123 (2)
<b>C9—C4—H4</b>	121.6	<b>C2'—N3'—C9'</b>	105.86 (18)
<b>C4—C9—C8</b>	121.06 (18)	<b>C2'—N3'—Cu1</b>	129.51 (15)
<b>C4—C9—N3</b>	130.47 (19)	<b>C9'—N3'—Cu1</b>	124.51 (15)
<b>C8—C9—N3</b>	108.44 (16)	<b>C2'—N1'—C8'</b>	108.1 (2)
<b>N3—C2—N1</b>	111.20 (18)	<b>C2'—N1'—H1'</b>	125 (2)
<b>N3—C2—C10</b>	125.8 (2)	<b>C8'—N1'—H1'</b>	127 (2)
<b>N1—C2—C10</b>	123.02 (19)	<b>O3—N5—O2</b>	124.8 (2)
<b>C2—C10—H10A</b>	109.5	<b>O3—N5—O1</b>	118.88 (18)
<b>C2—C10—H10B</b>	109.5	<b>O2—N5—O1</b>	116.35 (19)
<b>H10A—C10—H10B</b>	109.5	<b>N5—O1—Cu1</b>	104.40 (12)
<b>C2—C10—H10C</b>	109.5	<b>N3—Cu1—N3'</b>	95.43 (7)
<b>H10A—C10—H10C</b>	109.5	<b>N3—Cu1—O1</b>	91.98 (6)
<b>H10B—C10—H10C</b>	109.5	<b>N3'—Cu1—O1</b>	169.84 (6)
<b>N1'—C8'—C9'</b>	106.07 (19)	<b>N3—Cu1—O4</b>	170.30 (7)
<b>N1'—C8'—C7'</b>	132.3 (2)	<b>N3'—Cu1—O4</b>	87.95 (7)
<b>C9'—C8'—C7'</b>	121.6 (2)	<b>O1—Cu1—O4</b>	85.86 (6)
<b>C6'—C7'—C8'</b>	116.0 (3)	<b>N3—Cu1—O6</b>	113.46 (7)
<b>C6'—C7'—H7'</b>	122	<b>N3'—Cu1—O6</b>	95.55 (7)
<b>C8'—C7'—H7'</b>	122	<b>O1—Cu1—O6</b>	87.83 (6)
<b>C7'—C6'—C5'</b>	122.5 (2)	<b>O4—Cu1—O6</b>	57.06 (7)
<b>C7'—C6'—H6'</b>	118.7	<b>O7—C11—H11A</b>	109.5
<b>C5'—C6'—H6'</b>	118.7	<b>O7—C11—H11B</b>	109.5
<b>C4'—C5'—C6'</b>	121.3 (3)	<b>H11A—C11—H11B</b>	109.5

<b>C4'—C5'—H5'</b>	119.4	<b>O7—C11—H11C</b>	109.5
<b>C6'—C5'—H5'</b>	119.4	<b>H11A—C11—H11C</b>	109.5
<b>C9'—C4'—C5'</b>	116.3 (2)	<b>H11B—C11—H11C</b>	109.5
<b>C9'—C4'—H4'</b>	121.8	<b>C11—O7—H7O</b>	123 (3)

*d. Parámetros de desplazamiento anisotrópico*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>N5</b>	0.0333 (11)	0.0900 (18)	0.0344 (12)	-0.0026 (12)	-0.0064 (9)	0.0087 (11)
<b>O4</b>	0.0376 (9)	0.0621 (11)	0.0504 (11)	-0.0172 (8)	-0.0103 (8)	0.0132 (8)
<b>O5</b>	0.0300 (10)	0.171 (2)	0.0655 (14)	0.0019 (12)	0.0096 (10)	0.0165 (15)
<b>O6</b>	0.0517 (11)	0.0598 (12)	0.0712 (14)	0.0040 (10)	-0.0099 (10)	-0.0107 (10)
<b>C8</b>	0.0344 (11)	0.0364 (12)	0.0261 (11)	-0.0099 (9)	-0.0094 (9)	0.0015 (8)
<b>C7</b>	0.0486 (14)	0.0468 (14)	0.0366 (13)	-0.0231 (11)	-0.0082 (11)	0.0042 (10)
<b>C6</b>	0.0727 (18)	0.0323 (12)	0.0411 (14)	-0.0186 (12)	-0.0138 (13)	0.0056 (10)
<b>C5</b>	0.0587 (16)	0.0298 (12)	0.0407 (14)	0.0014 (11)	-0.0116 (12)	-0.0001 (9)
<b>C4</b>	0.0377 (12)	0.0350 (12)	0.0388 (13)	-0.0005 (10)	-0.0069 (10)	0.0006 (9)
<b>C9</b>	0.0316 (11)	0.0291 (11)	0.0256 (11)	-0.0064 (9)	-0.0055 (9)	0.0018 (8)
<b>C2</b>	0.0292 (11)	0.0335 (11)	0.0301 (11)	-0.0032 (9)	-0.0082 (9)	0.0017 (9)
<b>C10</b>	0.0395 (13)	0.0346 (13)	0.0627 (17)	0.0023 (10)	-0.0158 (12)	-0.0002 (11)
<b>C8'</b>	0.0417 (13)	0.0416 (13)	0.0334 (13)	-0.0075 (10)	-0.0081 (10)	0.0040 (10)
<b>C7'</b>	0.0716 (18)	0.0521 (16)	0.0393 (14)	-0.0099 (13)	-0.0202 (13)	0.0124 (11)
<b>C6'</b>	0.089 (2)	0.0400 (14)	0.0574 (18)	-0.0107 (14)	-0.0175 (16)	0.0176 (12)
<b>C5'</b>	0.089 (2)	0.0347 (13)	0.0579 (18)	-0.0151 (13)	-0.0200 (16)	0.0049 (12)
<b>C4'</b>	0.0655 (16)	0.0374 (13)	0.0402 (14)	-0.0130 (11)	-0.0163 (12)	0.0036 (10)
<b>C9'</b>	0.0363 (12)	0.0348 (11)	0.0322 (12)	-0.0091 (9)	-0.0069 (10)	0.0044 (9)
<b>C2'</b>	0.0296 (11)	0.0375 (12)	0.0325 (12)	-0.0058 (9)	-0.0038 (9)	-0.0002 (9)
<b>C10'</b>	0.0479 (14)	0.0381 (13)	0.0461 (14)	-0.0051 (10)	-0.0092 (11)	-0.0068 (10)
<b>N3</b>	0.0258 (8)	0.0280 (9)	0.0316 (10)	-0.0047 (7)	-0.0070 (7)	0.0032 (7)
<b>N1</b>	0.0239 (9)	0.0418 (11)	0.0368 (11)	-0.0061 (8)	-0.0065 (8)	0.0022 (8)
<b>N3'</b>	0.0334 (9)	0.0312 (9)	0.0318 (10)	-0.0063 (7)	-0.0071 (8)	0.0015 (7)
<b>N1'</b>	0.0491 (12)	0.0451 (12)	0.0316 (11)	-0.0093 (9)	-0.0120 (9)	-0.0030 (9)
<b>N4</b>	0.0332 (10)	0.0398 (11)	0.0437 (12)	-0.0090 (8)	-0.0092 (9)	0.0008 (9)
<b>O1</b>	0.0324 (8)	0.0387 (9)	0.0393 (9)	0.0004 (7)	-0.0113 (7)	-0.0012 (7)
<b>O2</b>	0.0636 (11)	0.0362 (9)	0.0744 (13)	0.0030 (8)	-0.0341 (10)	0.0013 (8)
<b>O3</b>	0.0749 (13)	0.0741 (13)	0.0450 (11)	-0.0073 (10)	-0.0286 (10)	-0.0111 (9)
<b>Cu1</b>	0.02754 (15)	0.03013 (15)	0.0326 (16)	-0.00551 (10)	-0.00668 (11)	0.00295 (10)
<b>C11</b>	0.112 (3)	0.104 (3)	0.068 (2)	0.010 (2)	-0.039 (2)	-0.003 (2)
<b>O7</b>	0.168 (3)	0.0654 (14)	0.0665 (14)	0.0126 (17)	-0.0589 (16)	-0.0190 (12)