



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

Química de coordinación de compuestos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con tinidazol, derivado de nitroimidazol con actividad biológica.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Rodrigo Castro Ramírez



MÉXICO, D.F.

AÑO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS**

VOCAL: **Profesor: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM**

SECRETARIO: **Profesor: MARTHA ELENA SOSA TORRES**

1er. SUPLENTE: **Profesor: BALDOMERO GOMEZ REYES**

2° SUPLENTE: **Profesor: JORGE LUIS LOPEZ ZEPEDA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 211, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

.....
DRA. NORAH Y. BARBA BEHRENS

SUSTENTANTE:

.....
RODRIGO CASTRO RAMÍREZ

Índice

Abreviaturas

1. Introducción

1.1 Compuestos de Coordinación	1
1.2 Aplicación de los compuestos de coordinación	4
1.3 Referencias	6

2. Antecedentes

2.1 Imidazoles y nitroimidazoles	8
2.1.1 Importancia biológica de los derivados de imidazol	10

2.2 Antecedentes tinidazol

2.2.1 Características del tinidazol	12
2.2.2 Espectroscopía infrarroja del ligante tinidazol	13
2.2.3 Estructura de rayos X del ligante tinidazol	15
2.2.4 Usos farmacológicos del tinidazol	18
2.2.4.1 Mecanismo de acción	19
2.2.5 Interacción par libre- π en el tinidazol	21

2.3. Antecedentes de iones metálicos

2.3.1 Importancia de los iones metálicos

2.3.1.1 Importancia biológica del cobalto	22
2.3.1.2 Importancia biológica del níquel	24
2.3.1.3 Importancia biológica del cobre	27
2.3.1.4 Importancia biológica del zinc	29
2.3.1.5 Toxicidad de cadmio y mercurio	31

2.4 Antecedentes de compuestos de coordinación

2.4.1 Compuestos de coordinación con clotrimazol	33
2.4.2 Compuestos de coordinación con secnidazol	36
2.4.3 Compuestos de coordinación con tinidazol	38

2.5 Referencias

	39
--	----

3. Objetivos

	43
--	----

4. Desarrollo Experimental

4.1 Reactivos	44
4.2 Instrumentación	44

4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación

4.3.1 Esquema general de síntesis	46
4.3.2 Procedimientos de síntesis	
4.3.2.1 Síntesis de compuestos de cobalto	47
4.3.2.2 Síntesis de compuestos de níquel	48
4.3.2.3 Síntesis de compuestos de cobre	48
4.3.2.4 Síntesis de compuestos de zinc	50
4.3.2.5 Síntesis del compuesto de cadmio	51
4.3.2.6 Síntesis del compuesto de mercurio	51

5. Resultados y Discusión

5.1 Resultados de cobalto

5.1.1 Análisis elemental	52
5.1.2 Espectroscopía de infrarrojo	53
5.1.3 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$	55
5.1.4 Estructura rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$	57
5.1.5 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	59
5.1.6 Estructura rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	60
5.1.7 Arreglo supramolecular de los compuestos $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$	63
5.1.8 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	64
5.1.9 Análisis vibracional $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	66
5.1.10 Estructura rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	68
5.1.11 Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	71

5.2 Resultados de níquel

5.2.1 Análisis elemental	73
5.2.2 Espectroscopía de infrarrojo	73
5.2.3 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	74
5.2.4 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	76
5.2.5 Análisis vibracional $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	77
5.2.6 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	79
5.2.7 Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	80

5.3 Resultados de cobre

5.3.1 Análisis elemental	81
5.3.2 Espectroscopía de infrarrojo	82
5.3.3 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$	83
5.3.4 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$	85
5.3.5 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	86
5.3.6 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	87
5.3.7 Propuesta estructural para los compuestos $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$	88
5.3.8 Análisis vibracional del compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	89
5.3.9 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	90
5.3.10 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	91
5.3.11 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	92
5.3.12 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	94
5.3.13 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	96

5.4 Resultados Zinc

5.4.1 Análisis elemental	97
5.4.2 Espectroscopia de infrarrojo	98

5.4.3	Análisis vibracional del compuesto $[\text{Zn}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	99
5.4.4	Propuesta estructural compuestos $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$	100
5.4.5	Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Zn}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$	101
5.5	Resultados cadmio y mercurio	
5.5.1	Análisis elemental	102
5.5.2	Espectroscopía de infrarrojo	102
5.5.3	Propuesta estructural para los compuestos $[\text{Cd}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$	103
5.6	Referencias	105
6.	Resumen y Conclusiones	107
7.	Anexos	
	Anexo I	109
	Anexo II	115
	Anexo III	119

Abreviaturas

A.C	Antes de Cristo	EtOH	etanol
K _T	Constante del equilibrio tautomérico	°C	Grados Celsius
k _{ab}	Contante de velocidad de a a b	μ _{ef}	Momento magnético efectivo
K _{ba}	Contante de velocidad de b a a	M.B	Magnetones de Bohr
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada	Abs. Rel	Absorbancia Relativa
tnz	tinidazol	B'	Parámetro de Racah
enc	Encontrado	Å	Angstroms
calc	Calculado	AcO ⁻	Acetato
N(3)	Nitrógeno 3	NO ₂	Nitro
%T	Por ciento de transmitancia	NO ₃ ⁻	Nitrato
v	Vibración de estiramiento	Co	Cobalto
as	asimétrico	Ni	Níquel
s	simétrico	Cu	Cobre
et. Al	Entre otros	Zn	Zinc
ADN	Ácido desoxirribonucleico	Cd	Cadmio
e ⁻	electrón	Hg	Mercurio
mV	milivolts	emni	metronidazol
Hc	Hemocianina	Tinim	tinidazol
H ⁺	Protones	MCF-7	Michigan Cancer Foundation-7
K	Grados Kelvin	KJ	kilo Joule

1. Introducción

1.1 Compuestos de Coordinación

Desde sus inicios la química de coordinación ha sido objeto de asombro; desde su entendimiento hasta sus aplicaciones, esta área de la química inorgánica ha sido ampliamente estudiada.

Los compuestos de coordinación fueron llamados "complejos" en sus inicios debido al poco conocimiento que de ellos se tenía; las teorías de enlace que se conocían en aquél entonces no lograban explicarlos por completo. Este tipo de compuestos han estado presentes desde hace mucho tiempo. El primer compuesto de coordinación del que se tiene conocimiento es el rojo de alizarina, un colorante utilizado por los antiguos persas y egipcios, mencionado por Herodoto en el 450 A.C. Para encontrar otra referencia de este tipo de compuestos es necesario trasladarse hasta el siglo XVI, cuando Andreas Libavius, químico y médico alemán, hace mención de la formación de un compuesto que hoy conocemos como $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ al adicionar bronce a una solución de CaOH_2 con cloruro de amonio.

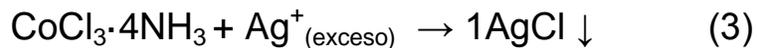
Un siglo más tarde, Diesbach sintetiza el azul de Prusia, con fórmula $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$. Sin embargo el primer compuesto de coordinación sintetizado se le atribuye a Tessaert, quien logró sintetizar el tricloruro de hexamincobalto(III) en 1798 [1].

El siglo XIX trajo consigo los primeros estudios formales de la química de coordinación teniendo como protagonistas a dos hombres, Alfred Werner (1866-1919) y Sophus Mads Jørgensen (1837-1914). Ambos eran considerados en su

tiempo como químicos sagaces tanto en el laboratorio y la síntesis, como en la interpretación de los resultados. Sin embargo, mantuvieron por largo tiempo diferencias respecto a la interpretación de los resultados que obtenían. Este debate sirvió a ambos para realizar más y mejores experimentos a fin de demostrar quién podía obtener los resultados que mejor apoyaran su hipótesis [2]. En 1893 fue Werner quien logró asentar las bases conceptuales de la química de coordinación. La teoría de Werner, que le atribuyó el premio Nobel en 1913, consiste en que estos compuestos están conformados por un átomo central, o ión metálico, que se encuentra rodeado por especies químicas, neutras o cargadas, denominados ligantes que se sitúan de tal forma que dan lugar a geometrías concretas [3]. El trabajo de Werner comenzó con cuatro compuestos obtenidos al hacer reaccionar cloruro de cobalto(III) y amoníaco, estos compuestos son conocidos como los compuestos de Werner y son identificados de acuerdo a su color, la tabla siguiente muestra los compuestos en cuestión.

Compuesto de coordinación	Color	Nombre
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Amarillo	Complejo Lúteo
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Morado	Complejo Purpúreo
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde	Complejo Praseo
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violeta	Complejo Violeo

Resulta sumamente interesante el hecho de que los compuestos Praseo y Violeo presentan la misma fórmula pero distintas propiedades físicas y químicas, destacando la notable diferencia de color entre ambos. Otro interesante aspecto de los experimentos de Werner resulta de la reacción de estos compuestos con nitrato de plata. Se observó que los distintos compuestos de Werner daban lugar a distintas cantidades de precipitado de cloruro de plata. Teniendo así las siguientes reacciones, donde la reacción (3) ocurre de igual forma para los compuestos Praseo y Violeo.



De estas reacciones Werner concluyó que el cobalto mantenía un número de coordinación de 6 y que las moléculas de amoníaco eran reemplazadas por iones cloruro dentro de la esfera de coordinación. Tomando esto en consideración, las fórmulas propuestas para las sales complejas fueron $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Estos resultados fueron corroborados al llevar a cabo mediciones conductimétricas de los compuestos de coordinación, dando el valor correspondiente al número de iones cloruro fuera de la esfera de coordinación [4].

Los años 50 trajeron consigo un importante desarrollo de la química de coordinación. Fue en estos años cuando se comenzó el gran desarrollo de la química de los metales de transición, dejando de lado la química de los elementos representativos; pero no por mucho tiempo, pues esta área de la química inorgánica ha avanzado bastante en los últimos años [5].

Las propiedades de los compuestos de coordinación dependen, fundamentalmente, de dos partes: el átomo central y el ligante. El comportamiento del átomo central en estos compuestos está dado por su carga, tamaño y configuración electrónica. Tomando como base la teoría de Lewis podemos considerar al átomo central como un ácido, pues es capaz de recibir pares electrónicos provenientes de los ligantes; como consecuencia, tenemos que los ligantes son bases de Lewis, es decir, especies capaces de donar pares de electrones. Una de las teorías más utilizadas para determinar la estabilidad de un

compuesto es aquella propuesta por Pearson. Esta teoría, también conocida como teoría de ácidos y bases duros y blandos (HSAB, por sus siglas en inglés), establece que un ácido duro forma enlaces estables con una base dura, mientras que un ácido blando hará lo propio con una base blanda.

La clasificación propuesta en la teoría HSAB establece que un ácido duro es pequeño, con gran carga positiva y no contiene pares de electrones libres en la capa de valencia, esto provoca que esta especie presente una alta electronegatividad y una baja polarizabilidad. Por su parte los ácidos blandos suelen ser grandes en tamaño con una pequeña carga positiva y poseen pares libres de electrones (usualmente electrones *p* o *d*) en la capa de valencia. El mismo principio aplica para la clasificación de las bases duras y blandas [6,7].

1.2 Aplicación de los Compuestos de Coordinación

Hoy en día se conocen una amplia gama de aplicaciones de los compuestos de coordinación. Estas se encuentran en diversas áreas de la química. En química analítica las reacciones de formación de complejos (compuestos de coordinación) son utilizadas para análisis cuantitativos y cualitativos, dando lugar a una técnica conocida como complejometría. De igual manera se utilizan como agentes enmascarantes en valoraciones complejométricas, siendo utilizadas principalmente en disoluciones acuosas que contienen diversos iones metálicos. Estos agentes presentan una mayor afinidad con un determinado ión dejando el resto libres para ser analizados cuantitativamente y cualitativamente [8].

Las aplicaciones de la química de coordinación en la industria son, a su vez, bastante amplias. Algunos ejemplos a destacar de las reacciones llevadas a cabo

que utilizan compuestos de coordinación como catalizadores son: hidrogenación, isomerización, polimerización, dismutación, oxidación de olefinas e hidroformilación [9, 10].

Los compuestos de coordinación presentan una serie de aplicaciones tecnológicas dentro de las cuales destacan las siguientes:

- Tintes y pigmentos: Los compuestos de coordinación, en su mayoría, presentan una gran variedad de colores, razón por la cual son utilizados para tintes, pigmentos y pinturas. Por citar algunos ejemplos tenemos el *Neolan Blue 2G* y *Perlan Fast violet BT* [11].
- Medicina: Los compuestos de coordinación tienen una amplia gama de aplicaciones en medicina. En la terapia del cáncer se emplean diversos compuestos de platino(II), el cual provoca un daño estructural que no puede ser reparado por la célula [12]. Para el tratamiento de la artritis reumatoide se emplean compuestos de del tipo L-Au-X, donde L es un ligante neutro y X es un halógeno [13]. Por su parte, para el tratamiento de la diabetes se emplean compuestos de vanadilo (VO) [14]. La utilización compuestos de coordinación del radionúclido ^{99}Tc en el diagnóstico por imagenología para el estudio del riñón y corazón, con son utilizados como agentes de imagen [15].
- Otras aplicaciones: Los compuestos de coordinación a menudo se encuentra como constituyentes de compuestos poliméricos. Estos son empleados para la síntesis de materiales como: conductores sintéticos metálicos, ferromagnéticos, ferroeléctricos, entre otros [16]. De la misma forma, cabe mencionar el uso de complejos con metales de transición como cementadores y agentes entrecruzadores en la unión de polímeros orgánicos, mejorando sus propiedades. Tal es el caso del acetilacetionato de vanadio y el pentóxido de vanadio, los cuales han sido empleados en el endurecimiento de poliestirenos insaturados [17].

Los avances en la química de coordinación y en las metodologías de análisis trajeron consigo el descubrimiento de la presencia de estos compuestos en diversos procesos bioquímicos donde los ligandos son biomoléculas esenciales para el organismo. Algunos ejemplos de estas especies son: compuestos de hierro(II) con porfirinas como ligandos, presentes en la hemoglobina y peroxidasa, o bien, con magnesio(II) como centro metálico, en la clorofila. Los iones metálicos, al interactuar con proteínas, son capaces de modificar la estructura secundaria, terciaria y cuaternaria de éstas, lo cual tiene repercusiones importantes en el proceso biológico en el que están involucradas [19, 20]. Estos estudios forman parte del área de la ciencia conocida como Química Bioinorgánica, que tiene como objeto de estudio el papel que desempeñan los metales en el organismo, en primera instancia de manera comprensiva para así poder aplicarlo al tratamiento de diversas enfermedades.

1.3 Referencias

- [1] F. Basolo; R. Johnson. *Química de los Compuestos de Coordinación*. Reverté, Barcelona, 1980.
- [2] E. Gutiérrez Ríos. *Química Inorgánica*. 2ª ed. Reverté, Barcelona, 1985.
- [3] P. Pfeiffer. *J. Chem. Educ.* 1928, **5** (9), 1090-1098.
- [4] J. E. Huheey; E. A. Keiter; R. L. Keiter. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. 4ª ed., Oxford University Press, 2007.
- [5] K. M. Mackay; R. A. Mackay. *Introducción a la Química Inorgánica Moderna*. Reverté, Barcelona, 1974.
- [6] R. G. Pearson. *J. Chem. Educ.* 1968, **45** (9), 581-587.
- [7] R. G. Pearson. *J. Chem. Educ.* 1968, **45** (10), 643-648.

- [8] A. Ringbom. *Formación de Complejos en Química Analítica*. 1ª ed., Alhambra, Madrid, 1979.
- [9] M. L. H. Green; D. M. P. Mingos. *Organometallic Compounds Vol. 2 The Transition Elements*. 4ª ed., Chapman and hall, Londres, 1982.
- [10] F. A. Cotton; G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. 4ª ed., Limusa, México D. F., 1986.
- [11] R. Price. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vol. 6, Pergamon Press, New York, 1987.
- [12] J. Zehnulova; J. Kasparkova; N. Farrell; V. Brabec. *J. Biol. Chem.* 2001, **276**, 22191-22199.
- [13] F. C. Shaw. *Metal-based drugs in Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & sons, 2a ed. Vol. 5, 2005.
- [14] K. H. Thompson; C. Orvig. *Coord. Chem. Rev.* 2001, **219-221**, 1033-1053.
- [15] S. Liu; D. S. Edwards. *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2235-2268.
- [16] C. Chen; K. S. Suslick. *Coord. Chem. Rev.* 1993, **128**, 293-322.
- [17] A. Spencer. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vol. 6, Pergamon Press, New York, 2004.
- [18] M.N. Huges. *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*. 2ª ed, Wiley & Sons, New York, 1981.
- [19] E. Ochiai. *Química Bioinorgánica*. Reverté, Barcelona, 2008.

2. Antecedentes

2.1 Imidazoles y nitroimidazoles

El imidazol es un heterociclo aromático sencillo conformado por tres átomos de carbono y dos átomos de nitrógeno, de los cuales, uno es un átomo coordinante gracias a su par libre de electrones en un orbital sp^2 (Figura 2.1.1).

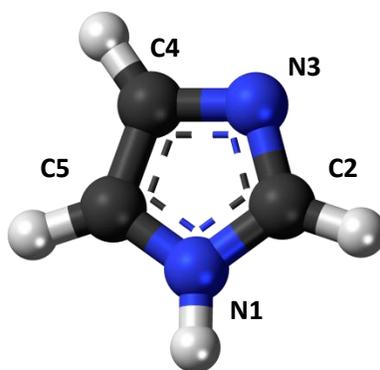


Figura 2.1.1 Estructura del heterociclo imidazol

El hidrógeno enlazado al nitrógeno(1) es lábil, por lo que derivados del imidazol presentan frecuentemente un tautomerismo tal como se muestra en la figura 2.1.2. Este tautomerismo es conocido formalmente como un prototropismo, donde la diferencia entre ambos radica únicamente en la posición del protón unido al nitrógeno [1].

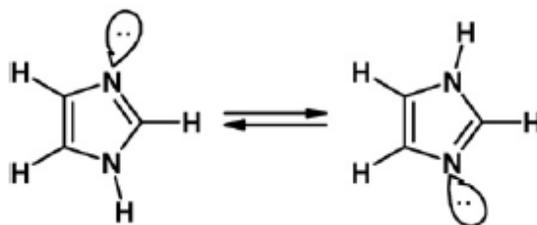


Figura 2.1.2 Tautomerismo imidazólico

Este prototropismo tiene importantes consecuencias en el estado sólido de este compuesto, ya que permite la formación de cadenas imidazólicas donde predominan las interacciones tipo puente de hidrógeno (Figura 2.1.3) [2].

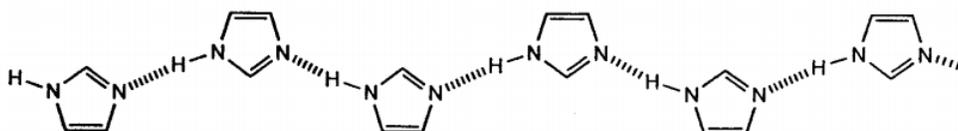


Figura 2.1.3 Puentes de hidrógeno en el imidazol.

Por su parte el nitroimidazol, derivado del imidazol, presenta a su vez un equilibrio tautomérico. Este equilibrio consiste en la migración del grupo nitro de la posición 4 a la posición 5 (Figura 2.1.4) para este equilibrio la constante de equilibrio $K_T = k_{ab}/k_{ba}$ presenta un valor de 1/400, lo que nos indica que el grupo nitro se encontrará preferentemente en la posición 4, sin embargo, no hay que despreciar la existencia del 5-nitroimidazol, ya que usualmente el tautómero en menor proporción suele ser el más reactivo [3].

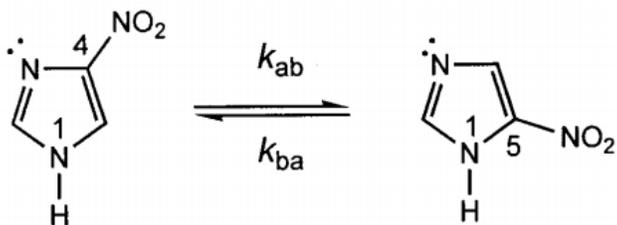
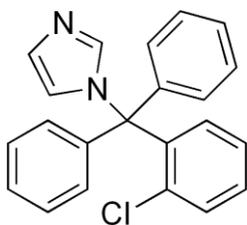


Figura 2.1.4 Equilibrio tautomérico para el nitroimidazol

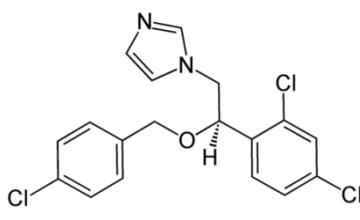
2.1.1 Importancia biológica de los derivados de imidazol

Los derivados de imidazol, entre ellos los nitroimidazoles, presentan una gran variedad de aplicaciones como medicamentos, a continuación se enlistan algunos de los compuestos más ampliamente utilizados, así como su función farmacológica:

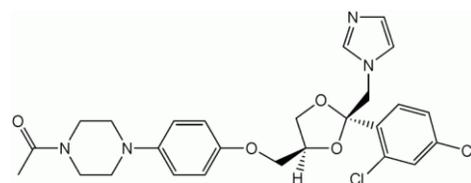
- Antifúngicos: clotrimazol {1-[(2-clorofenil)-difenil-metil]imidazol} , econazol {(RS)-1-[2-[(4-clorofenil)metoxi]-2-(2,4-diclorofeniletíl)imidazol]}, ketoconazol {1-[4-[4-[[[(2R,4S)-2-(2,4-diclorofenil)-2-(imidazol-1-ilmetil)-1,3-dioxolan-4-yl]metoxi]fenil]piperazin-1-yl]etanol}, etc...



clotrimazol

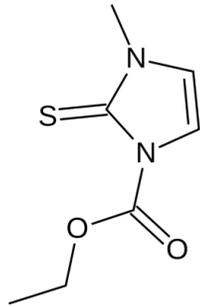


econazol

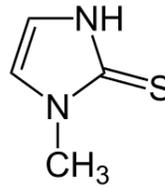


ketoconazol

- Antitiroideos: carbimazol (etil 3-metil-2-sulfanilidene-imidazol-1-carboxilato) y metimazol (1-metil-3H-imidazol-2-tiona) [4].

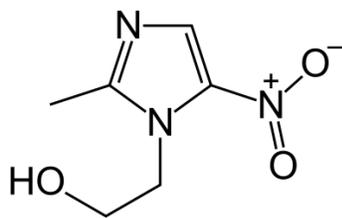


carbimazol

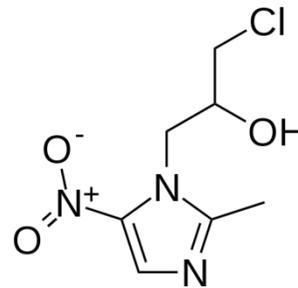


metimazol

- Antibacterianos y antiprotozoarios: metronidazol (2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)etanol), ornidazol (1-cloro-3-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-yl)propan-2-ol) y tinidazol [5, 6].



metronidazol



ornidazol

2.2 Antecedentes tinidazol

Se realizó el análisis elemental y se obtuvo el espectro de infrarrojo de este compuesto con el fin de determinar que el ligante, adquirido de los laboratorios *Aarti Drugs Ltd.*, corresponda al tinidazol.

2.2.1 Características del tinidazol (tnz)

El tinidazol, con nombre IUPAC 1-(2-etilsulfoniletil)-2-metil-5-nitro-imidazol, es un polvo fino de color blanco amarillento con fórmula mínima $C_8H_{13}N_3O_4S$ y un peso molecular de 247.27 g/mol. Como se puede apreciar en la figura 2.2.1 es un compuesto constituido por un anillo imidazólico y una cadena lateral alquil sulfonílica.

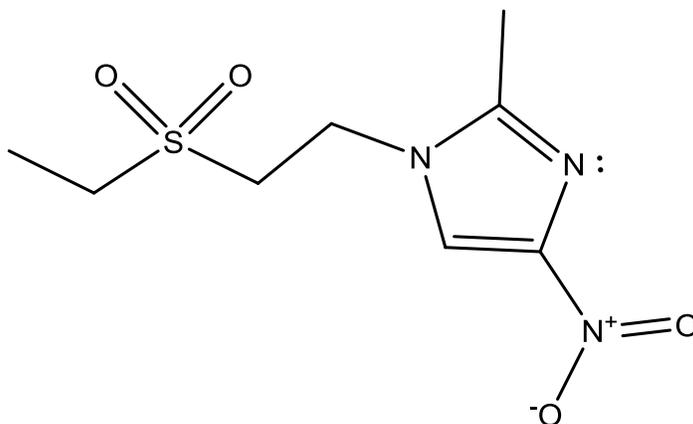


Figura 2.2.1 Estructura desarrollada del tinidazol (tnz)

El análisis elemental correspondiente al tinidazol se muestra en la tabla 2.2.1 y confirma la fórmula mínima asignada a este ligante.

Tabla 2.2.1 Análisis elemental del ligante tinidazol

Compuesto	%Carbono enc/calc	%Hidrógeno enc/calc	%Nitrógeno enc/calc	%Azufre enc/calc
Tinidazol (C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₄ S)	39.23/38.86	5.08/5.30	17.02/16.99	12.86/12.97

El nitrógeno(3) poseedor de un par de electrones libres presenta propiedades básicas, de acuerdo a la teoría de Lewis, capaz de reaccionar con cationes metálicos, dando así compuestos de coordinación. Es de notar que, a pesar de la existencia de otros pares libres de electrones pertenecientes al oxígeno, sólo el N(3) parece ser el átomo coordinante de este compuesto [7].

2.2.2 Espectroscopía infrarroja del ligante tinidazol

El espectro de infrarrojo del ligante tinidazol se muestra en la figura 2.2.2. En este espectro podemos encontrar las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales contenidos en el tinidazol. No obstante, sólo unas cuantas nos son realmente útiles. Dichas bandas se encuentran identificadas con una letra en color rojo y corresponden a las bandas mostradas en la tabla 2.2.2 [8].

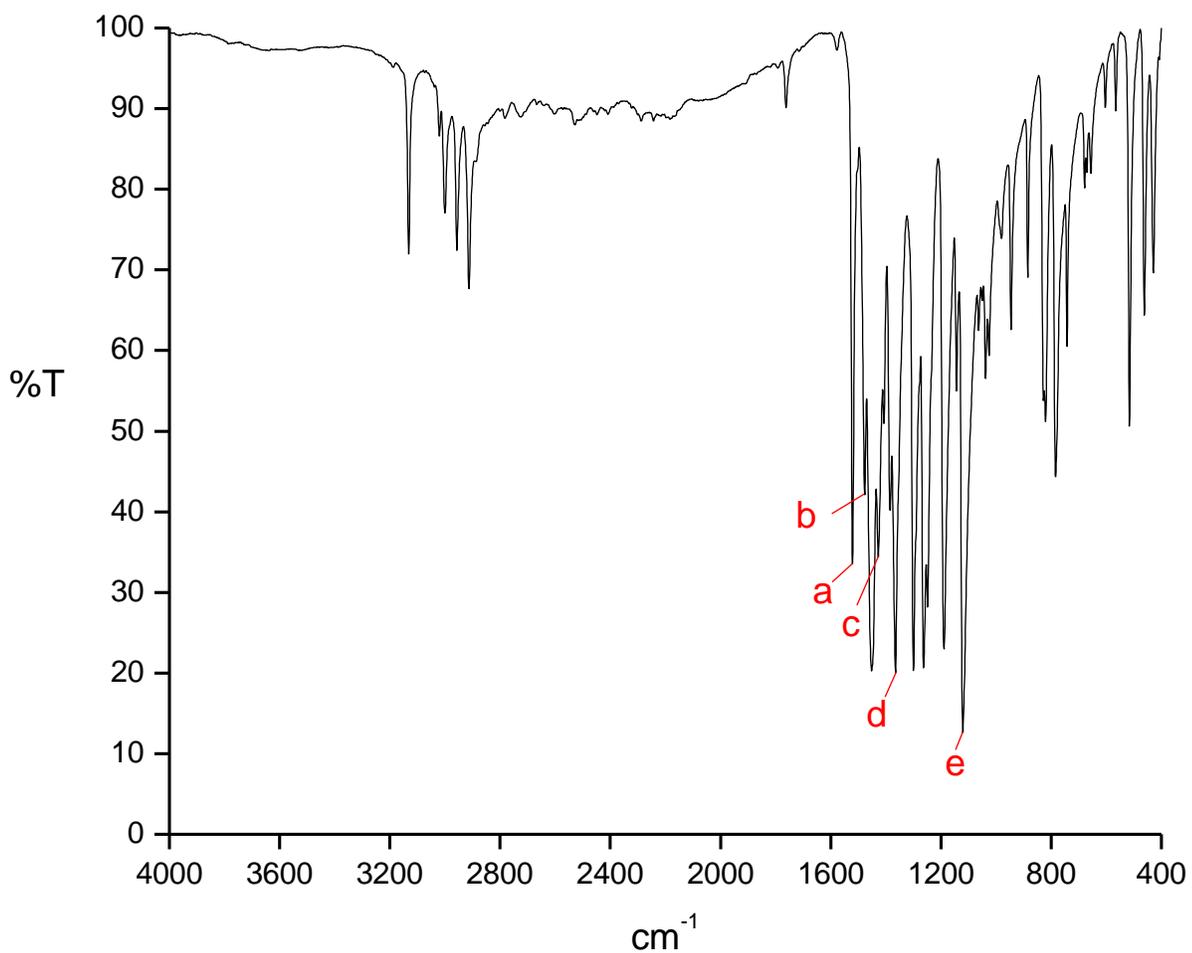


Figura 2.2.2 Espectro de Infrarrojo para el ligante tinidazol

Tabla 2.2.2 Bandas de infrarrojo (en cm^{-1}) seleccionadas del ligante tinidazol

	a	b	c	d	e
Vibración	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{SO}_2)$
Número de onda	1521	1474	1427	1364	1120

2.2.3 Estructura de rayos X del ligante tinidazol

La estructura de rayos X para el ligante, derivado del nitroimidazol, ha sido reportada con anterioridad por Scott *et. Al* en 1984 [9]. No obstante, se obtuvieron cristales adecuados para la determinación de la estructura de rayos X de este compuesto en el presente trabajo como subproducto de una de la síntesis. La figura 2.2.3 muestra la estructura encontrada para el tinidazol (los datos cristalográficos se encuentran en el Anexo III). Las principales distancias y ángulos de enlace se encuentran reportados en las tablas 7.1 y 7.2, respectivamente (Anexo III).

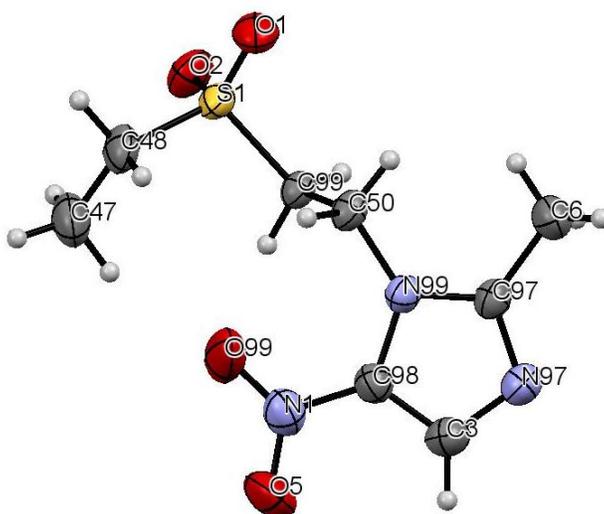


Figura 2.2.3 Estructura de rayos X para el tinidazol

El empaquetamiento del tinidazol, mostrado en la figura 2.2.4.a, muestra un número importante de interacciones tipo puente de hidrógeno intermoleculares. Estas interacciones dan lugar a la formación de cavidades, las cuales se extienden a lo largo de la red cristalina dando un interesante arreglo supramolecular, figura 2.2.4.b.

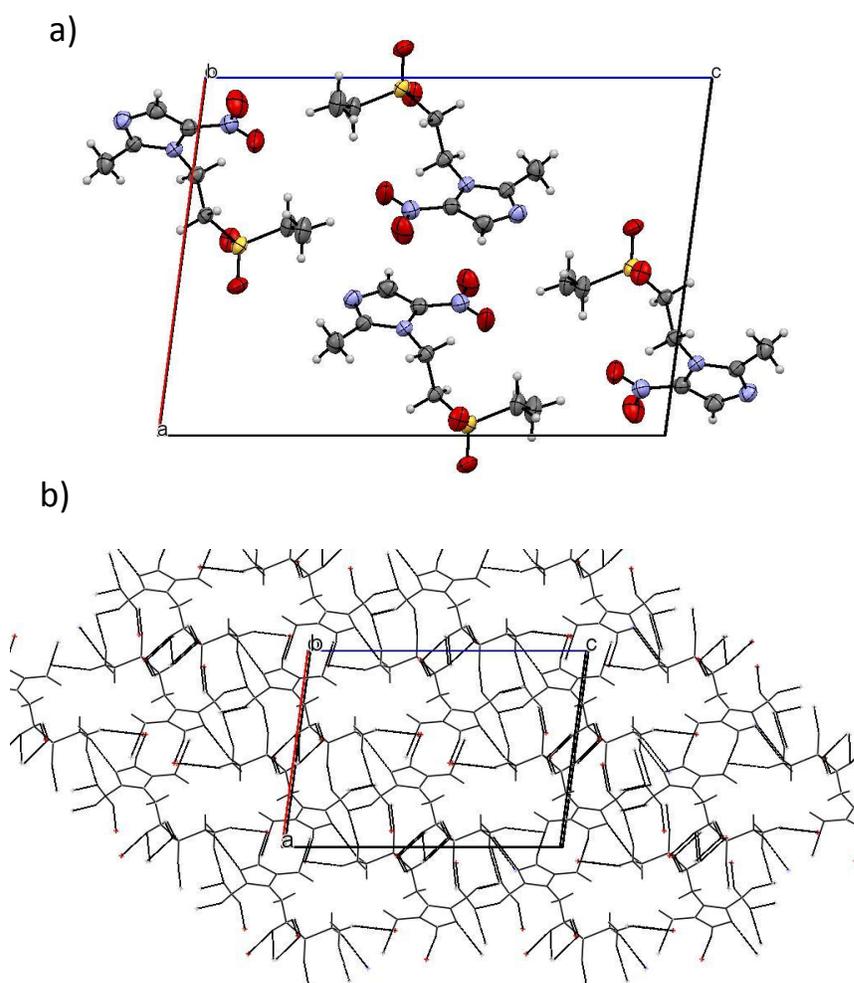


Figura 2.2.4 a) Celda unitaria del ligante tinidazol b) Arreglo supramolecular del tinidazol

La estructura de rayos X del ligante tinidazol presenta puentes de hidrógeno intermoleculares. Por un lado el nitrógeno del anillo imidazólico actúa como aceptor de un hidrógeno proveniente de un metileno de otra molécula de tinidazol. Esta interacción se presenta de manera lineal, donde el nitrógeno interacciona con la molécula siguiente. Otra interacción tipo puente de hidrógeno se da entre el oxígeno del sulfonilo, metilos y metilenos de distintas moléculas de tinidazol. Dichas interacciones se muestran en la figura 2.2.5, dada la distancia encontrada en dichas podemos concluir que se trata de interacciones débiles.

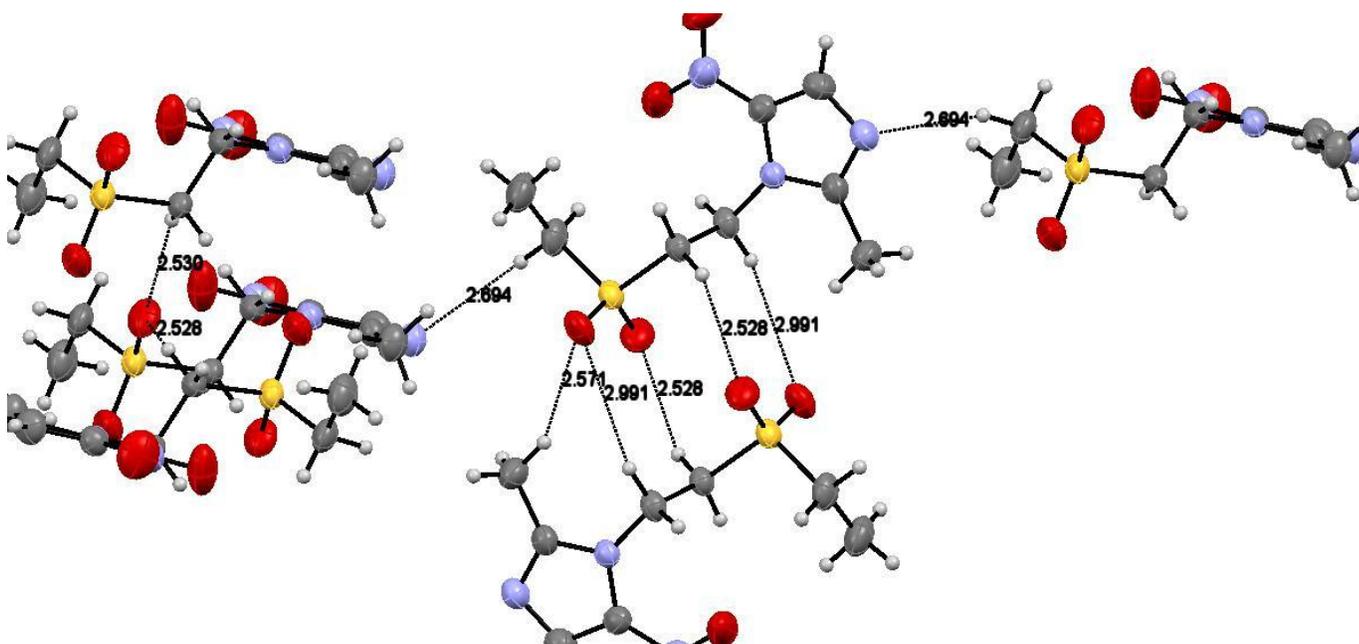


Figura 2.2.5 Puentes de hidrógeno intermoleculares presentes en el tinidazol

2.2.4 Usos farmacológicos del tinidazol

Desde la década de los años 50 el metronidazol (2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)etanol) fue el fármaco de preferencia para combatir ciertas enfermedades provocadas por parásitos, sin embargo, poco tiempo después de su implementación, se demostró la resistencia de los microorganismos a este compuesto. Debido a lo anterior, el tinidazol es hoy en día utilizado como alternativa para el tratamiento de enfermedades provocadas por parásitos protozoarios tales como:

- Tricomoniasis: Infección urogenital de transmisión sexual ocasionada por protozoarios de la especie *Trichomonas vaginalis*. En hombres suele afectar la próstata y la uretra, mientras que en la mujer sus efectos se presentan en la vagina.
- Amebiasis: Enfermedad caracterizada por la inflamación del intestino, en particular el colon, provocada por la ameba *Entamoeba histolytica*. Suele presentarse en climas cálidos y tropicales por la ingesta de alimentos contaminados con este parásito.
- Giardiasis: Enfermedad diarreica ocasionada por *Giardia diarreica*. La giardiasis ha sido una de las enfermedades transmitidas por el consumo de agua en los últimos años [10].

2.2.4.1 Mecanismo de acción

El tinidazol, al igual que el metronidazol, es un profármaco que debe ser convertido a su forma citotóxica *in vivo* [11]. Una vez que este derivado de nitroimidazol es introducido a las células susceptibles (protozoos y bacterias anaerobias) por difusión pasiva, el grupo nitro es reducido usualmente por la piruvato ferredoxina oxidoreductasa o por hidrogenasas dando lugar al radical aniónico nitro. Una vez generado este radical de corta vida se lleva a cabo una subsecuente reducción, generando un derivado nitroso. Es aquí donde se lleva a cabo un daño oxidativo en el ADN, lo que provoca rupturas en una o ambas hebras, inhibiendo la síntesis y degradándolo hasta provocar muerte celular. El derivado nitroso puede reducirse nuevamente para dar un derivado hidroxilamino, para después degradarse o dimerizarse [12,13]. La figura 2.2.6 esquematiza el mecanismo de acción del tinidazol.

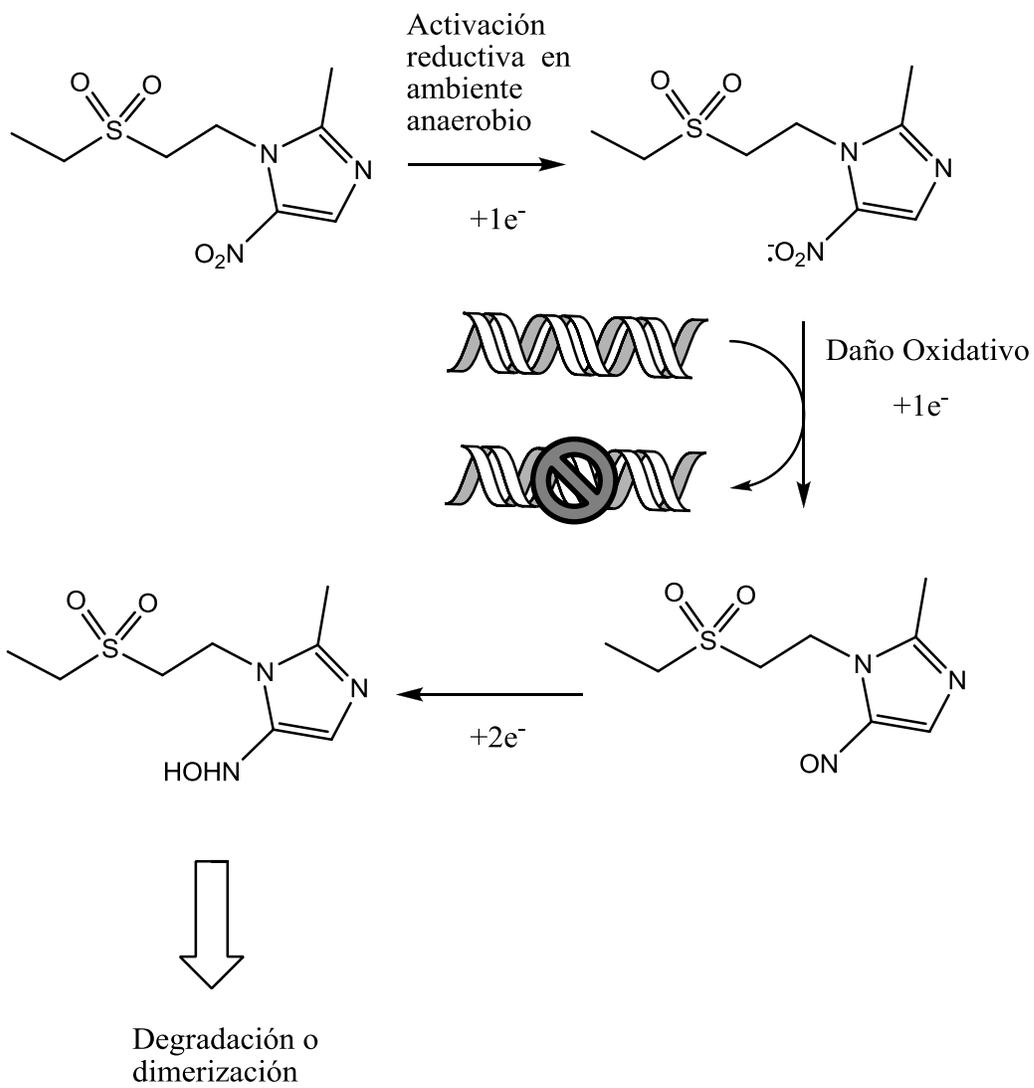


Figura 2.2.6 Mecanismo de acción del tinidazol

2.2.5 Interacción par libre... π en el tinidazol

El tinidazol presenta puentes de hidrógeno intramoleculares y se encuentra de forma extendida. Sin embargo, una vez que el nitrógeno del anillo imidazólico se protona el tinidazol cambia a una conformación doblada. La cadena alquil sulfonílica se dobla debido a una interacción intramolecular conocida como de par libre... π , donde los pares libres del oxígeno perteneciente al sulfonilo compensan la deficiencia electrónica del heterociclo (Figura 2.2.7). El conformero doblado muestra ser más estable por 4.85 KJ/mol debido a la presencia de esta interacción $S=O \cdots \pi$ [7].

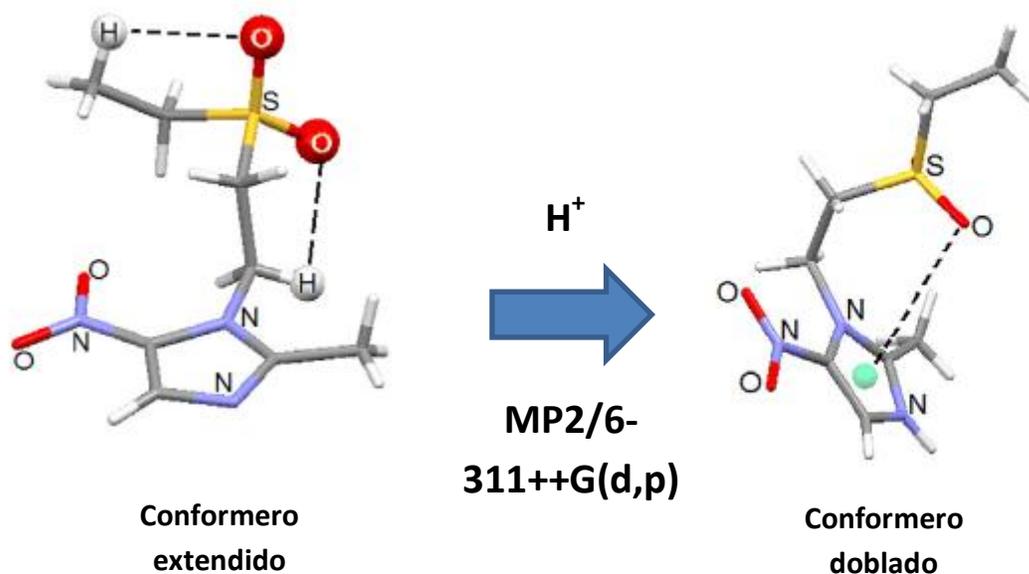


Figura 2.2.7 Análisis conformacional del tinidazol

2.3 Antecedentes iones metálicos

2.3.1 Importancia de los iones metálicos

Hoy en día se conocen 26 elementos esenciales, llamados así por que cumplen funciones importantes en los organismos vivos, es decir, son esenciales para el funcionamiento de dichos organismos. Los elementos esenciales constan de 14 metales; 5 de ellos abundantes: calcio, hierro, magnesio, potasio y sodio. El resto son considerados elementos esenciales traza, debido a sus bajas concentraciones *in vivo* y estos son: cobalto, cobre, cromo, manganeso, molibdeno, níquel, tungsteno, vanadio y zinc [14].

2.3.1.1 Importancia biológica del cobalto

El cobalto se encuentra de manera natural en el ambiente, es liberado, principalmente por actividades humanas y la erosión de rocas y suelos. Las fuentes antropogénicas de cobalto más importantes son la quema de combustibles, el uso de fertilizantes a base de este metal e industrias que empleen el cobalto. Una vez liberado el cobalto llega al suelo por deposición seca o húmeda [15]. La mayor parte de cobalto en el organismo (2 – 5 mg en total) se encuentra en el hígado como parte de la coenzima B₁₂. Esta coenzima, descubierta en 1948 lleva a cabo un importante número de procesos biológicos y un ejemplo de un compuesto de coordinación encontrado naturalmente [16].

La coenzima B₁₂, con un peso molecular de 1355.38 g/mol, está constituida por un centro metálico de cobalto(III), un ligante corrina, ocupando las 4 posiciones ecuatoriales, un sustituyente *R* y un 5,6-dimetilbenzimidazol en las posiciones axiales (figura 2.3.1). Algunas de las reacciones en las que participa esta coenzima son la generación de radicales alquilo y varias reacciones de trasposición con diversas enzimas, como por ejemplo: la metionina sintetasa, la succinil CoA-dismutasa y numerosas deshidratasa, liasas y desaminasa, entre otras [17, 18].

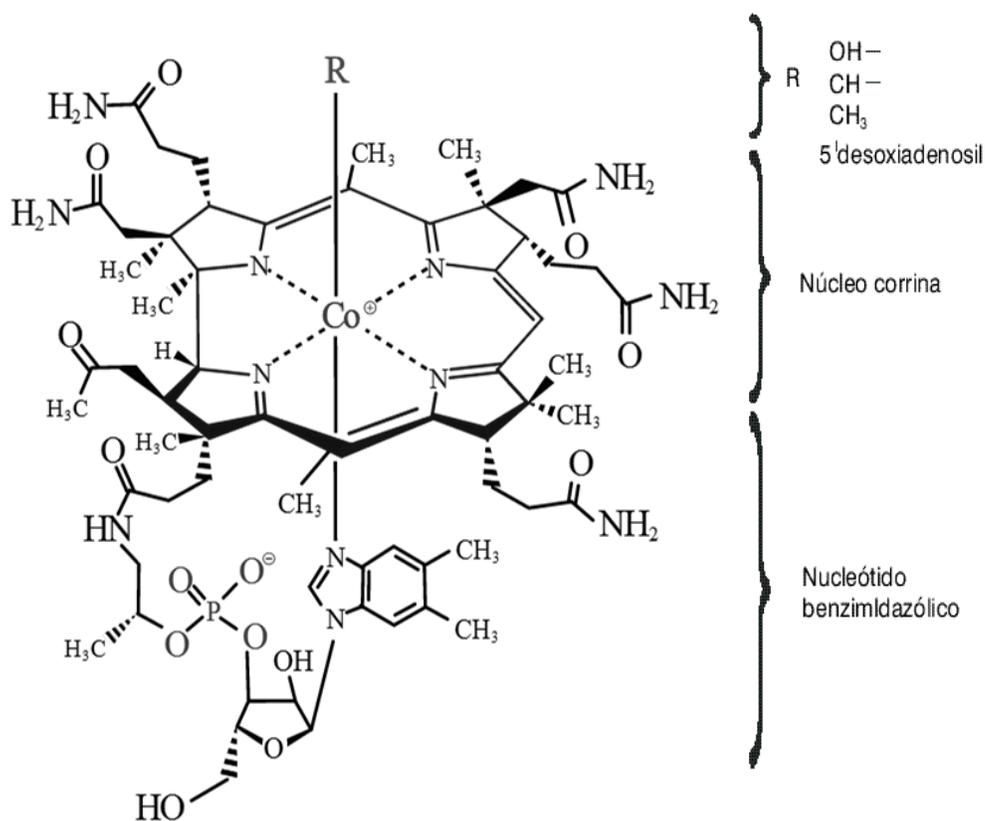


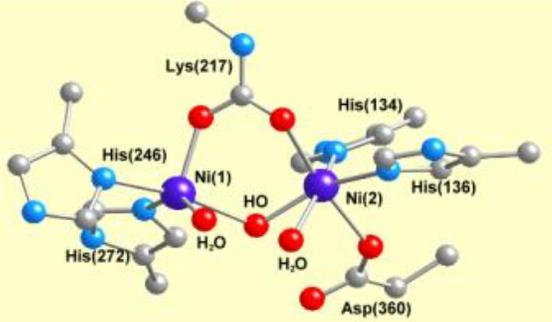
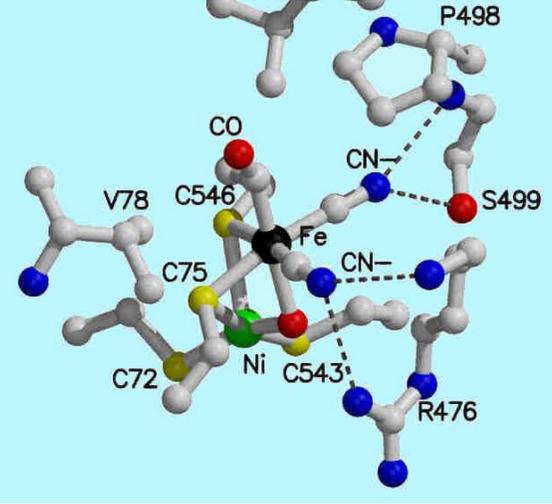
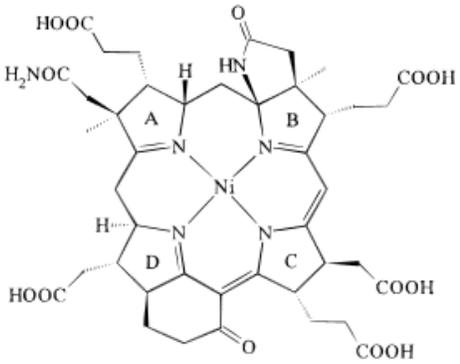
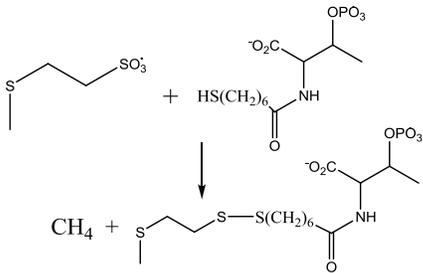
Figura 2.3.1 Estructura de la cianocobalamina (vitamina B₁₂)

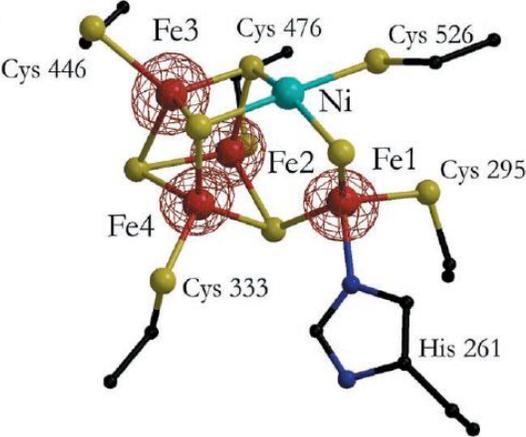
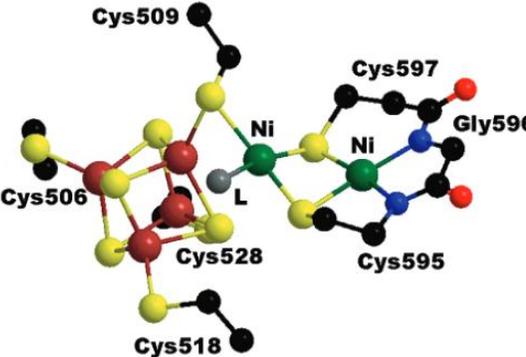
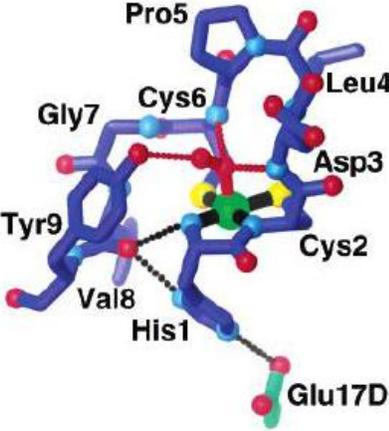
2.3.1.2 Importancia biológica del níquel

Los procesos bioquímicos en los que participa este centro metálico son bastantes complejos debido a cuestiones estéricas de los ligantes y a la diversidad de estados de oxidación, siendo Ni^{II} el más frecuentemente encontrado. En varios de los procesos metabólicos en los que se involucra el níquel se proponen varios estados de oxidación en equilibrio [19]. Se ha descubierto, desde los años setenta, que el níquel es un elemento esencial traza, principalmente en sistemas bacterianos.

Existen seis tipos de enzimas donde el níquel juega un papel importante, estas son: Ureasa, Ni-Fe hidrogenasas, Metil coenzima M reductasa, Monóxido de carbono deshidrogenasa, Acetil coenzima A sintasa y Níquel superóxido dismutasa. Estas enzimas son responsables de diversos procesos, los cuales se encuentran en la tabla 2.3.1 [20].

Tabla 2.3.1 Ejemplos de metaloenzimas de níquel

Enzima (función)	Centro de níquel	Reacción catalizada
<p>Ureasa^[21]</p> <p>(Hidrólisis de urea)</p>		$(H_2N)_2CO + H_2O \longrightarrow H_2NCO_2^- + NH_4^+$ $H_2NCO_2^- + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + NH_3$
<p>Ni-Fe Hidrogenasa^[22]</p> <p>(Oxidación de H₂)</p>		$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$
<p>Metil Co-A Reductasa^[23]</p> <p>(formación de CH₄)</p>		

<p>CO Deshidrogenasa^[24] (oxidación de CO)</p>		$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
<p>Acetil Co-A Sintasa^[24] (unión Acetil Co-A)</p>		$\text{CH}_3\text{-CFeSP} + \text{CO} + \text{CoA} \rightleftharpoons \text{acetil-CoA}$
<p>Ni Superóxido Dismutasa^[25] (dismutación del superóxido)</p>		$2\text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

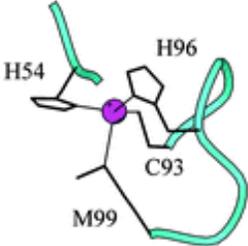
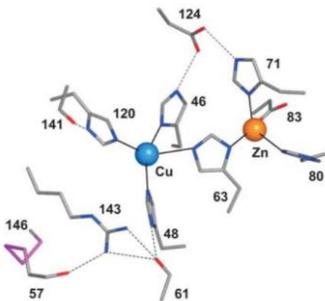
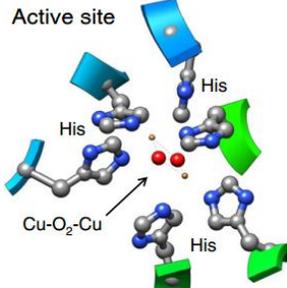
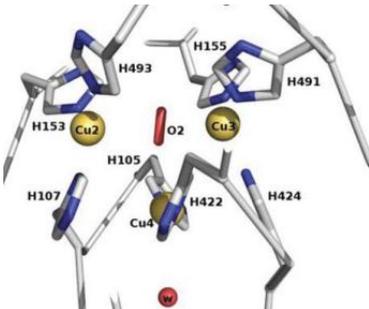
2.3.1.3 Importancia biológica del cobre

El cobre ocupa el tercer lugar en abundancia en el cuerpo humano, sólo detrás del hierro y zinc. Esto se debe a la gran variedad de posibilidades de coordinación para este centro metálico. Este metal recibe fácilmente pares libres de electrones provenientes de nitrógeno, oxígeno y azufre, los cuales forman parte de los aminoácidos que conforman las proteínas. Sumado a esto, el potencial redox para el par Cu(II)/Cu(I) se encuentra dentro del intervalo del medio biológico (0.2-0.8 mV), lo que permite que este metal pueda cambiar de estado de oxidación con relativa facilidad [26].

La bioquímica del cobre es muy similar a aquella del hierro, siendo que ambos participan en el transporte de oxígeno. Los moluscos y artrópodos, por ejemplo, presentan una sangre con coloración azul, correspondiente a la hemocianina, una proteína de cobre.

En los organismos vivos el cobre forma parte de numerosas proteínas y sus funciones corresponden básicamente a la transferencia electrónica y a la activación del dioxígeno [18]. Al ser tantas las biomoléculas en las que participa el cobre, éstas se clasifican en 6 tipos, dependiendo del entorno del cobre y de la función que desempeñan. En la tabla 2.3.2 se enlistan los diferentes tipos de biomoléculas de cobre.

Tabla 2.3.2 Ejemplos de metaloenzimas de cobre

Tipo de Cu Ejemplo	Centro de cobre	Reacción / Función
Tipo 1 mononuclear Amicianina ^[27]		$\text{Cu}^{\text{II}} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ <p>Transporte de electrones</p>
Tipo 2 mononuclear Cu, Zn superóxido dismutasa ^[28]		$2 \text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ <p>Degradación del superóxido</p>
Tipo 3 dinuclear Hemocianina ^[29]		$\text{Hc} + \text{O}_2 \longrightarrow [\text{HcO}_2]$ <p>Transporte de Oxígeno</p>
Tipo 2 + 3 trinuclear CotA Lacasa ^[30]		$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ <p>Activación de O₂</p>

2.3.1.4 Importancia biológica del zinc

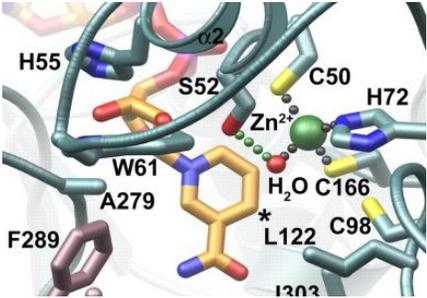
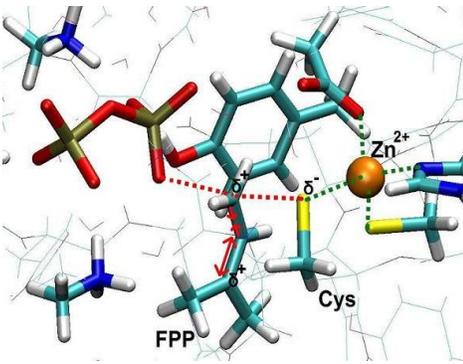
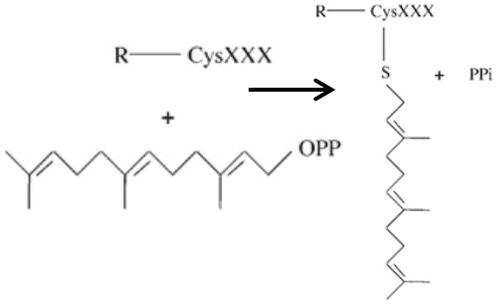
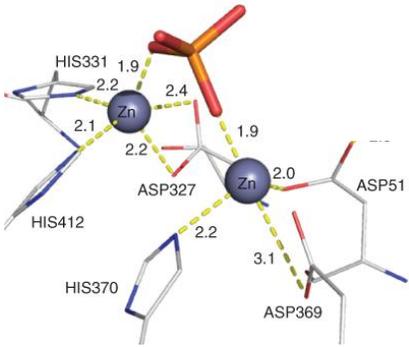
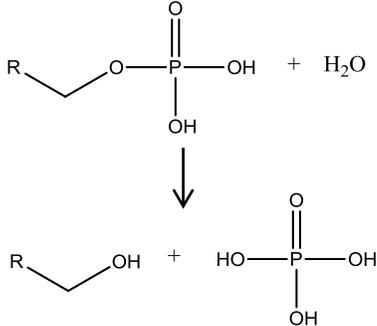
La importancia del zinc radica en ser un elemento esencial para un gran número de procesos metabólicos. Las principales funciones del zinc en el organismo son la activación enzimática y la estabilización estructural de algunas proteínas. La cantidad de zinc en el organismo se encuentra alrededor de 3 gramos por cada 70 kg y en la dieta diaria se recomienda la ingesta de 10 a 20 mg. Al llevar a cabo tan diversas funciones, la falta de zinc ha sido asociada a problemas de crecimiento, importantes desórdenes en el sistema inmunológico y, en ocasiones, llega a provocar anemia [18].

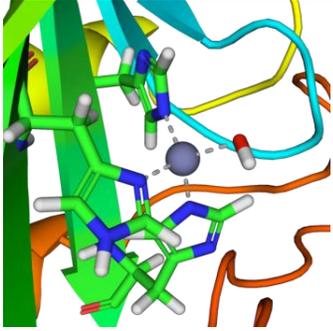
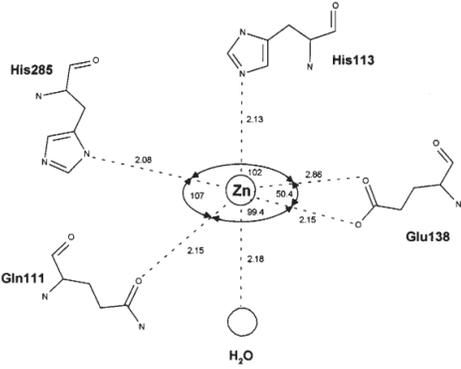
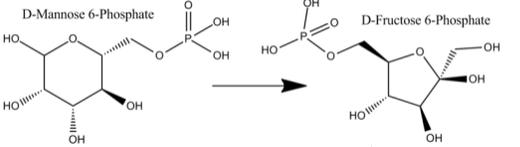
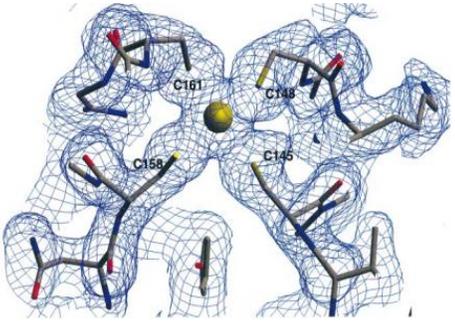
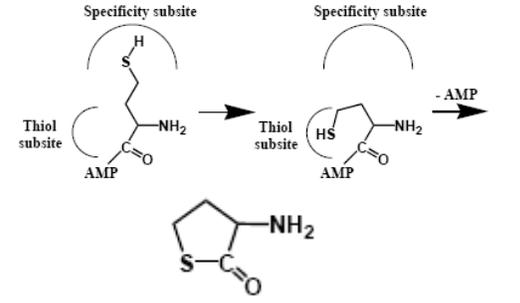
Los sitios de zinc se pueden dividir en tres grupos, de acuerdo a la función realizada por este centro metálico, éstas son:

- Catalítico: donde el zinc se implica directamente en procesos catalíticos. La pérdida o inactivación de este centro metálico genera la pérdida de la actividad enzimática.
- Cocalítico: En estos sitios se encuentran diversos metales para que la enzima presente actividad. El zinc ocupa una posición auxiliar y suele encontrarse muy cerca de otro centro metálico, generalmente con un puente formado por un solo aminoácido.
- Estructural: El zinc sólo permite mantener el motivo estructural terciario y cuaternario de una proteína [31, 32].

De acuerdo a las reacciones llevadas a cabo, en las que el zinc puede participar directa o indirectamente, las enzimas de zinc se clasifican en seis tipos diferentes. Las seis clases de enzimas de zinc se encuentran descritas en la tabla 2.3.3, mostrándose a la vez un ejemplo de cada una de ellas.

Tabla 2.3.3 Ejemplos de metaloenzimas de zinc

Clase (ejemplo)	Centro de zinc	Reacción catalizada
Clase I Oxidorreductasas Alcohol deshidrogenasa ^[33]		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NAD}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NADH} + \text{H}^+$
Clase II Transferasas Farnesil transferasa ^[34]		
Clase III Hidrolasas Fosfatasa Alcalina ^[35]		

<p>Clase IV Liasas</p> <p>Anhidrasa Carbónica^[36]</p>		$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
<p>Clase V Isomerasas</p> <p>Fosfomanosa isomerasa^[37]</p>		
<p>Clase VI Ligasas</p> <p>Metionil-tRNA Sintetasa^[38]</p>		

2.3.1.5 Toxicidad de cadmio y mercurio

A diferencia de los metales descritos en las secciones anteriores, el cadmio y el mercurio no presentan importancia en los organismos vivos. No obstante si presentan una considerable toxicidad.

El cadmio se encuentra en la naturaleza como mineral, ya sea como óxido de cadmio, cloruro de cadmio, sulfato de cadmio y, en ocasiones, como subproducto de la extracción del zinc. La inhalación de altos niveles de cadmio, en particular

óxido de cadmio genera severa irritación del tejido respiratorio. La alta toxicidad de este metal se debe a una rápida localización dentro de las células, en particular se deposita en el hígado donde interacciona con metalotioneínas y es distribuido por el torrente sanguíneo hasta los riñones. Esto genera pérdida urinaria de proteínas, calcio y otras moléculas [39]. El cadmio también tiene importantes efectos en cadenas de polinucleótidos y modifica propiedades físicas del ADN. De igual manera se ha demostrado una fuerte interacción de este centro metálico con membranas fosfolípídicas, teniendo efectos toxicológicos en esta zona [40].

Por su parte, el mercurio en el organismo es altamente reactivo frente al selenio, lo que provoca que varias selenoenzimas pierdan actividad en presencia de mercurio [41]. El mercurio se encuentra principalmente en las siguientes formas:

- Mercurio metálico: Se presenta como un líquido volátil capaz de ser absorbido por la piel y por inhalación de los vapores. Una vez inhalado el mercurio es distribuido por todo el cuerpo a través del sistema circulatorio. Esto genera problemas cognitivos, pérdida de la memoria, cambios neuromusculares y perturbación del sueño [42].
- Compuestos de mercurio:
 - Compuestos inorgánicos: Las sales de mercurio, principalmente cloruro de mercurio(II) y cianuro de mercurio(II), afectan el tracto gastrointestinal y los riñones. Debido a la poca disposición en la sangre, este tipo de compuestos presenta poco daño neurológico [43].
 - Compuestos orgánicos: Se encuentra principalmente como metilmercurio y etilmercurio. Son aún más tóxicos que el mercurio elemental y se asocian a daños cerebrales y del hígado. Es tanta la toxicidad de estos compuestos que en algunos casos pueden llegar a ser letales [44]

2.4. Antecedentes compuestos de coordinación

En el grupo de investigación de la Dra. Noráh Barba se estudian los compuestos de coordinación conformados por diversos centros metálicos y ligantes derivados del imidazol. A continuación se describen algunos de los resultados más sobresalientes de dichos estudios.

2.4.1 Compuestos de coordinación con clotrimazol

El clotrimazol [1-(a-2-clorotritil)imidazol] es utilizado como fármaco para el tratamiento de enfermedades provocadas por hongos. Así mismo se ha demostrado que presenta daños morfológicos y funcionales en líneas celulares MCF-7, derivadas del cáncer de mama [45,46].

Como se puede apreciar en la figura 2.4.1 el clotrimazol presenta sólo un posible sitio de coordinación, el cual corresponde al nitrógeno no sustituido del anillo imidazólico.

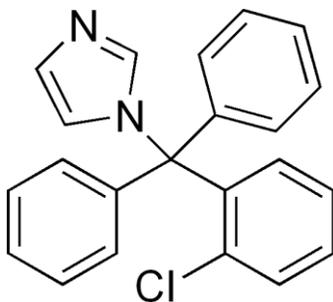


Figura 2.4.1 Estructura del ligante clotrimazol

No obstante el único átomo donador presente en el clotrimazol, los compuestos de coordinación obtenidos mostraron una gran variabilidad estructural. La figura 2.4.2 muestra las estructuras generales de los compuestos obtenidos con este ligante, empleando sales de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} . Los compuestos de cobalto(II), níquel(II) y zinc(II), muestran geometrías tetraédrica, octaédrica y un compuesto pentacoordinado de Ni^{II} , con dos o tres moléculas de clotrimazol.

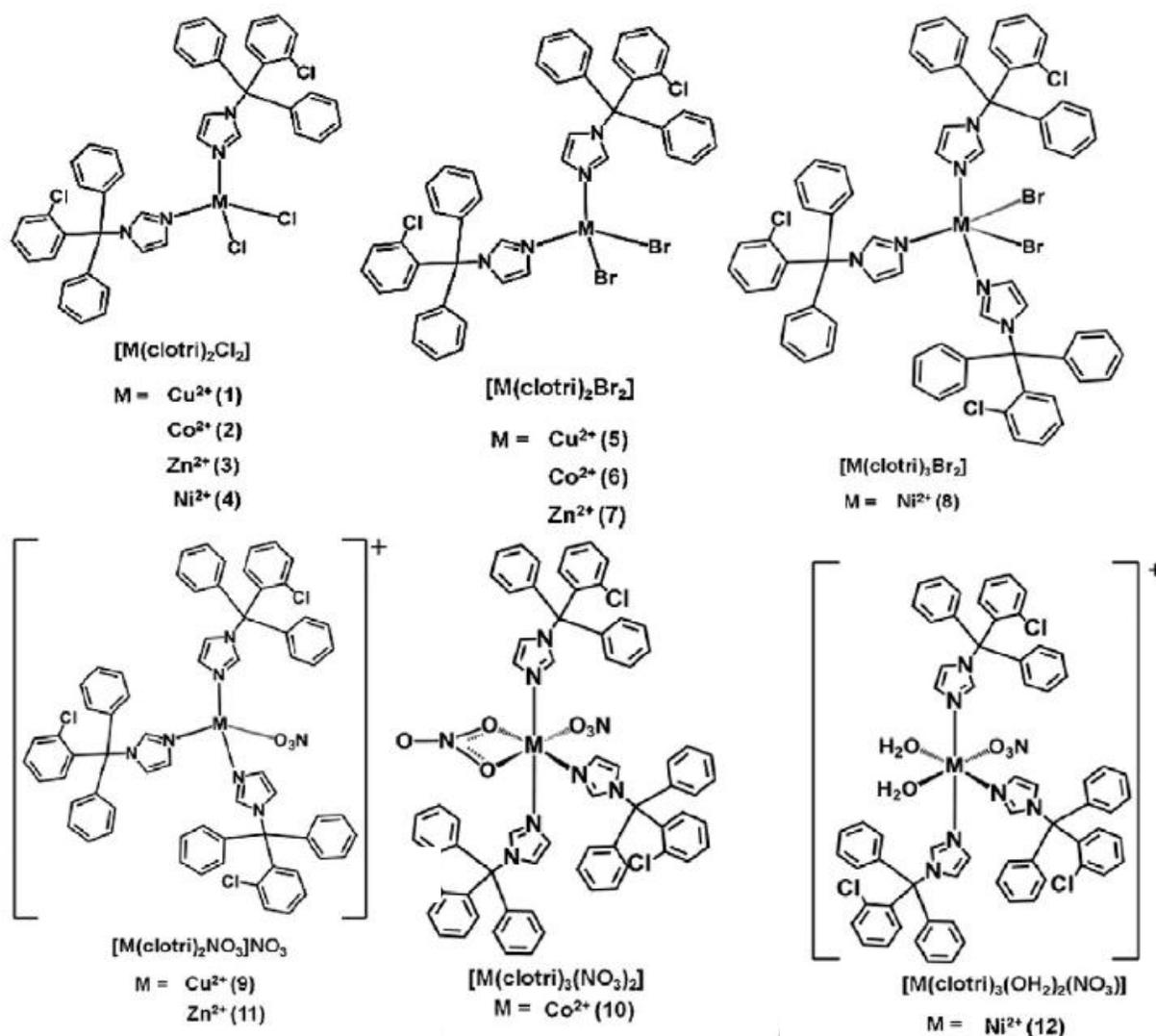


Figura 2.4.2 Estructuras generales de los compuestos de coordinación

Por su parte los compuestos de cobre mostraron ser aún más complejos al formar compuestos dinucleares, $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_2\mu^2\text{-Cl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}_2(\text{clotri})_2\mu^2\text{-Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y un compuesto tetranuclear, del cual se muestra la estructura de rayos X en la figura 2.4.3.

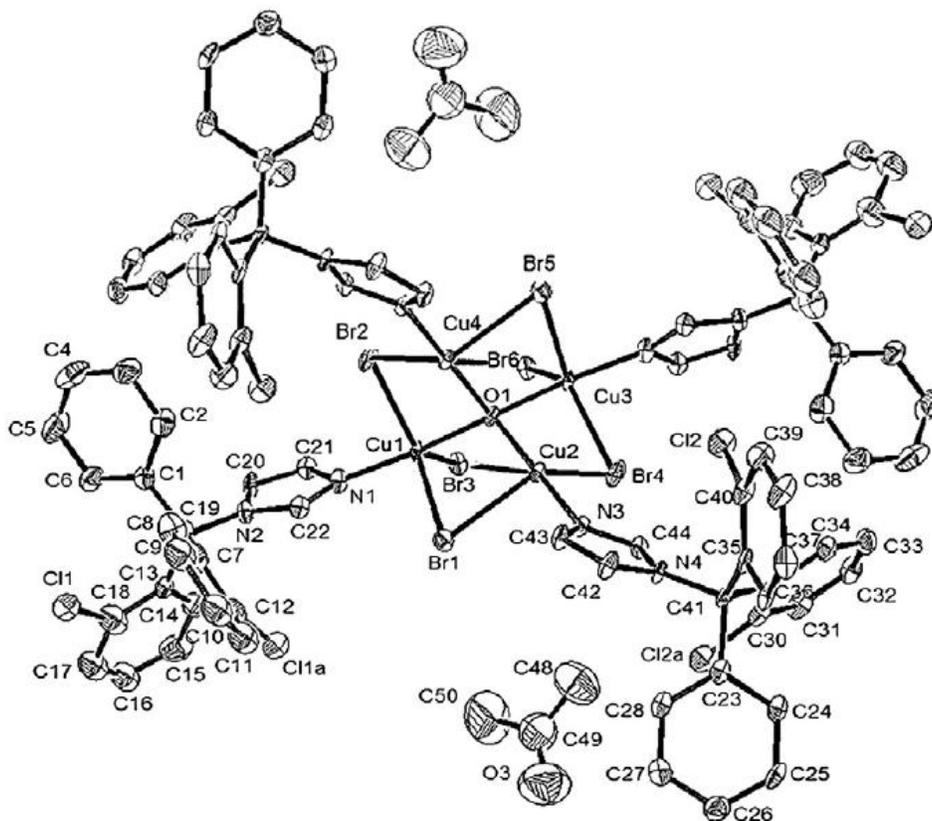


Figura 2.4.3 Compuesto tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu^4\text{-Br}_6\mu^4\text{-O}]$ [47].

2.4.2 Compuestos de coordinación con secnidazol

Varios compuestos de coordinación fueron sintetizados utilizando sales de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} y secnidazol ($\alpha,2$ -dimetil-5-nitro-1H-imidazol-1-etanol). Este ligante, al igual que otros derivados de nitroimidazol, es empleado como fármaco antiprotozoario y antibacterial [48]. La figura 2.4.1.4 muestra un las estructuras generales de los compuestos sintetizados, es importante notar que, a pesar de tener varios átomos donadores de pares libres (principalmente oxígeno del grupo nitro y del alcohol), estos no participan como ligantes y es principalmente el átomo de nitrógeno del imidazol el que puede coordinarse.

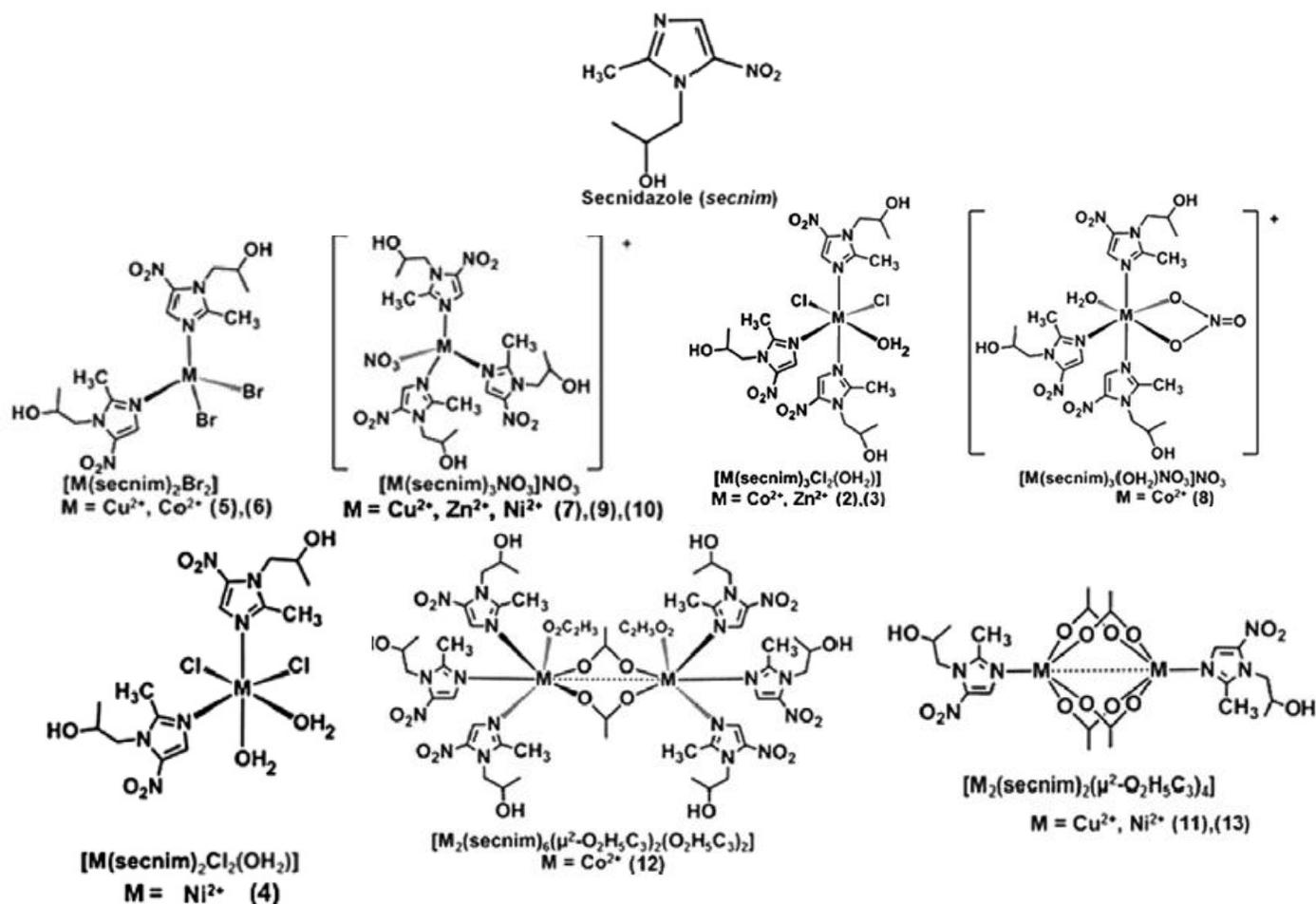


Figura 2.4.4 Estructuras generales de los compuestos con secnidazol

Dentro de los resultados más destacables de este trabajo tenemos un compuesto dinuclear de Cu^{II} con ligantes acetato actuando como puente. La estructura de rayos X del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{secnim})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{H}_5\text{C}_3)_4]$ se muestra en la figura 2.4.5.

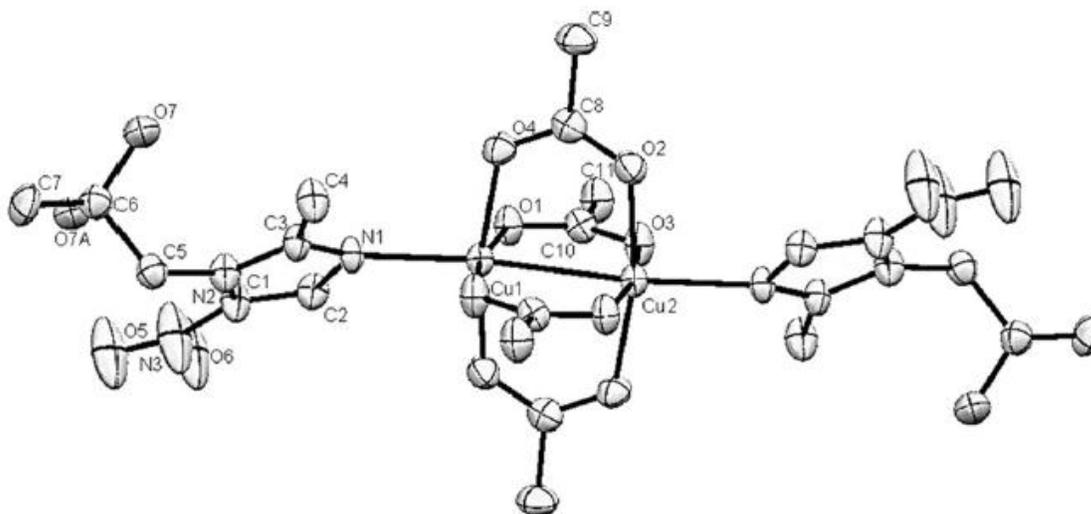


Figura 2.4.5 Estructura de rayos X del compuesto dinuclear de Cu^{II} con secnidazol[49].

Al ampliar los estudios del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{secnim})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{H}_5\text{C}_3)_4]$ se encontró un interesante arreglo supramolecular en forma de zigzag debido a una gran cantidad de puentes de hidrógeno intermoleculares entre el oxígeno del acetato y el OH terminal del secnidazol [49].

2.4.3 Compuestos de coordinación con tinidazol

Se han obtenido previamente compuestos de coordinación utilizando tinidazol como ligante. Utilizando sales de Cu^{II} y Zn^{II} se lograron sintetizar cuatro compuestos tetraédricos con fórmula mínima $[\text{M}(\text{tnz})_2\text{X}_2]$, con $\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- . Del compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ se obtuvieron dos isómeros, el primero de ellos es el producto cinético y muestra dos interacciones intermoleculares importantes; por un lado el oxígeno del grupo sulfonilo forma puentes de hidrógeno con los metilos y metilenos, mientras que el cloruro interacciona con la nube π del tinidazol (Figura 2.4.6).

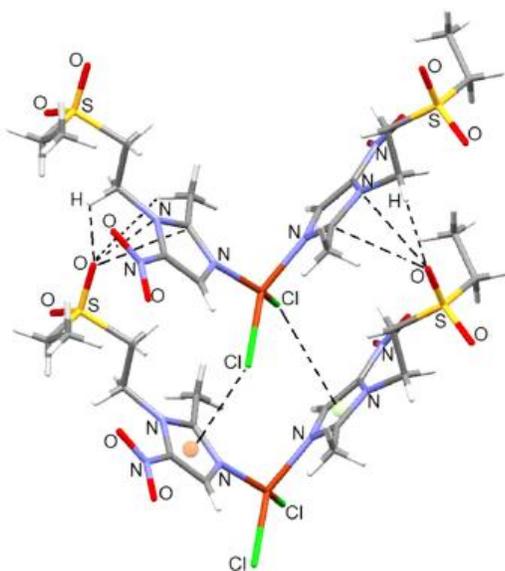


Figura 2.4.6 Interacciones intermoleculares en el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ verde

La figura anterior muestra ambas moléculas de tinidazol de forma abierta, sin interacción entre ellas, sin embargo, una de estas moléculas puede doblarse para dar lugar a una interacción bifurcada $\text{S}=\text{O}\cdots\pi$, obteniéndose así el isómero termodinámico (Figura 2.4.7) [7].

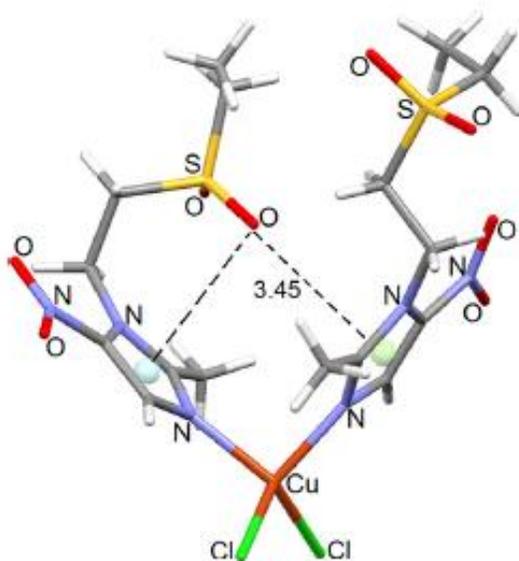


Figura 2.4.7 Interacción bifurcada S=O... π compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ amarillo [7].

2.5 Referencias

- [1] R. Contreras; A. Flores-Parra; E. Mijangos; F. Tellez; H. Lopez-Sandoval ; N. Barba-Behrens. *Coord. Chem. Rev.* 2009, **253**, 1979-1999.
- [2] O. Klein; F. Aguilar-Parrilla; J. M. Lopez; N. Jagerovic; J. Elguero; H. Limbach. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 11718-11732.
- [3] I. Alkorta; P. Goya; J. Elguero; S. P. Singh. *Natl. Acad. Sci. Lett.* 2007, **30** (5), 139-159.
- [4] Martindale. *The Extra Pharmacopoeia*. 28^a ed, The Pharmaceutical Press. 1982.
- [5] P. Rutgeerts; G. van Assche; S. Vermeire. *Gastroenterology*. 2005, **128** (4): 856-61.
- [6] A. Mital. *Sci. Pharm.* 2009, **77**, 497-520.
- [7] I. Alfaro-Fuentes; H. López-Sandoval; E. Mijangos; A. M. Duarte-Hernández; G. Rodríguez-López; M. I. Bernal-Uruchurtu; R. Contreras; Angelina Flores-Parra; N. Barba-Behrens, *Polyhedron*. 2014, **67**, 373-380.

- [8] E. Pretsch; T. Clere; J. Seibl, W. Simon. *Tablas de Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*. Alhambra, México, 1980.
- [9] L. E. Chasseaud; K. Henrick; R. W. Matthews; P. W. Scott; S. G. Wood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 491-492.
- [10] J. J. Granizo; M. P. Rodicio; F. J. Manso; M. J. Giménez. *Rev. Esp. Quimioter.* 2009, **22** (2), 106-114.
- [11] T. J. Franklin; G. A. Snow. *Biochemistry and Molecular Biology of Antimicrobial Drug Action*. 6a ed. Springer, 2005.
- [12] G. Reysset. *Anaerobe*. 1996, **2**, 59-69.
- [13] S. Löfmark; C. Edlund; C. E. Nord. *Clinical Infectious Diseases*. 2010, **50**, 16-23.
- [14] S. J. Lippard. *Science*. 1993, **261** (5122), 699-700.
- [15] Agency for Toxic Substances & Disease Registry. Marzo 2011. <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=64>. Revisado 15 Octubre de 2013.
- [16] E. J. Baran. *Química Bioinorgánica*. McGraw-Hill, Madrid, 1995.
- [17] R. R. Crichton. *Biological Inorganic Chemistry: An Introduction*. Elsevier, Oxford, Inglaterra, 2008.
- [18] Casas, J. S.; Moreno, V.; Sánchez, A.; Sánchez, J. L.; Sordo, J. *Química Bioinorgánica*. Síntesis, Madrid, España, 2002.
- [19] J. R. Lancaster. *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*. Verlag Chemie, New York, 1988.
- [20] I. Tommasi; M. Aresta; P. Giannoccaro; E. Quaranta; C. Fragale. *Inorg. Chim. Acta*. 1998, **272**, 38-42.
- [21] E. Jabri; M. Carr; R. Hausinger; P. Karplus. *Science*. 1995, **268**, 998-1004.
- [22] H. Ogata; Y. Mizoguchi; N. Mizuno; K. Miki; S. Adachi; N. Yasuoka; T. Yagi; O. Yamauchi; S. Hirota; Y. Higuchi. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 11628-11635.

- [23] M. Goenrich; F. Mahlert; E. C. Duin; C. Bauer; B. Jaun; R. K. Thauer; *J. Biol. Inorg. Chem.* 2004, **9**, 691-705.
- [24] S. W. Ragsdale; M. Kumar. *Chem. Rev.* 1998, **96**, 2515- 2539.
- [25] P. Barondeau; C. Kassmann; C. Bruns; J. Tainer; D. Getzoff. *Biochemistry.* 2004, **43**, 8038-8047.
- [26] S. J. Lippard; J. M. Berg. *Principles of Bioinorganic Chemistry.* University science books, Mill Valley, 1994.
- [27] A. Romero; H. Nar; R. Huber; A. Messerschmidt; A. P. Kalverda; G. W. Canters; R. Durley; F. S. Mathews. *J. Mol. Biol.* 1994, **236**, 1196–1211.
- [28] J. S. Valentine; P. A. Doucette; S. Z. Potter. *Annu. Rev. Biochem.* 2005, **74**, 563–93
- [29] M. Jürgen. *Biochimica et Biophysica Acta.* 2013, **1834**, 1840–1852.
- [30] Z. Chen; P. Durao; C. S. Silva; M. M. Pereira; S. Todorovic; P. Hildebrandt; I. Bento; P. F. Lindleya; L. O. Martins. *Dalton Trans.* 2010, **39**, 2875–2882.
- [31] J. E. Coleman. *Annu. Rev. Biochem.* 1992, **61**, 897-946.
- [32] B. L. Valle; D. S. Auld. *Acc. Chem. Res.* 1993, **26**, 543-551.
- [33] E. K. Bomati; J. P. Noel. *Plant Cell.* 2005, **17**, 1598-1611.
- [34] M. H. Ho; M. De Vivo; M. Dal Peraro; M. L. Klein. *J. Chem. Theory Comput.* 2009, **5**, 1657-1666.
- [35] E. Damen; E. Krieger; J. E. Nielsen; J. Eygensteyn; J. E. M van Leeuwen. *Biochem. J.* 2006, **398**, 399–409.
- [36] A. E. Eriksson; T. A. Jones; A. Liljas. *Proteins.* 1988, **4** (4), 274-282.
- [37] A. Cleasby; A. Wonacott; T. Skarzynski; R. E. Hubbard; G. J. Davies; A. E. I. Proudfoot; A. R. Bernard; M. A. Payton; T. N. C. Wells. *Nature Structural Biology.* 1996, **3** (5), 470-479.
- [38] Y. Mechulam; E. Schmitt; L. Maveyraud; C. Zelwer; O. Nureki; S. Yokoyama; M. Konno; S. Blanquet. *J. Mol. Biol.* 1999, **294**, 1287-1297.

- [39] O. Andersen. *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2683-2710.
- [40] Y. Suzuki; T. Matsushita. 1968, **6**, 128-133.
- [41] C. M. L. Carvalho; S. I. Hashemy; J. Lu; A. Holmgren. *Journal of Biological Chemistry.* 2008, **283** (18), 11913–11923.
- [42] Y. X. Liang; R. K. Sun; Z. Q. Chen; L. H. Li. *Environmental Research.* 1993, 60 (2), 320–327.
- [43] N. J. Langford; R. E. Ferner. *Journal of Human Hypertension.* 1999, **13** (10), 651–656
- [44] J. C. Clifton. *Pediatr. Clin. North. Am.* 2007, **54** (2), 237–269.
- [45] S. MacNeil; R.A. Dawson; G. Crocker; W.F.G. Tucker; B. Bittiner; J.G. Singleton; T. Hunter; D.F. Tierney. *J. Dermatol.* 1993, **128**, 143–150.
- [46] D.D. Meira, M.M. Marinho-Carvalho, C.A. Teixeira, V.F. Veiga, A.T. Da Polan, C. Holandino, M.S. de Freitas, M. Sola-Penna. *Mol. Genet. Metab.* 2005, **84**, 354–362.
- [47] S. Betanzos-Lara; C. Gómez-Ruiz; L. R. Barrón-Sosa; I. Gracia-Mora; M. Flores-Álamo; N. Barba-Behrens. *J. Inor. Biochem.* 2012, **114**, 82–93.
- [48] S. Demirayak; A.C. Karaburun; N. Kiraz. *Eur. J. Med. Chem.* 1999, **34**, 275-278.
- [49] S. Betanzos-Lara; I. Gracia-Mora; P. Granada-Macías; M. Flores-Álamo; N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta* 2013, **397**, 94–100.

3. Objetivos

Objetivo General

- Llevar a cabo la síntesis y caracterización de diversos compuestos de coordinación con tinidazol y sales de diversos metales de transición, con la finalidad de encontrar aquellos que presenten las características necesarias para su evaluación biológica *in vitro*.

Objetivos Particulares

- Sintetizar compuestos de coordinación, variando las condiciones de reacción, entre sales de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Hg^{II} y el tinidazol, ligante con actividad biológica.
- Determinar la influencia de la variación en las condiciones de reacción en la síntesis de los compuestos de coordinación, en particular aquellas referentes a los contraiones, la relación estequiométrica, temperatura y tiempo de reacción
- Por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, determinar los ligantes (neutros o cargados) que conforman la esfera de coordinación del átomo metálico y la geometría que este adquiere en los compuestos de coordinación obtenidos.

4. Desarrollo Experimental

4.1 Reactivos

El ligante empleado, tinidazol, fue obtenido de *Aarti Drugs Ltd.* Por su parte las sales metálicas de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} y Hg^{II} , con acetato, bromuro, cloruro y nitrato como contraiones, fueron obtenidos de *J. T. Baker* con grado analítico. Para la síntesis de los diversos compuestos de coordinación se empleó etanol de la marca *Merck* con grado analítico.

4.2 Instrumentación

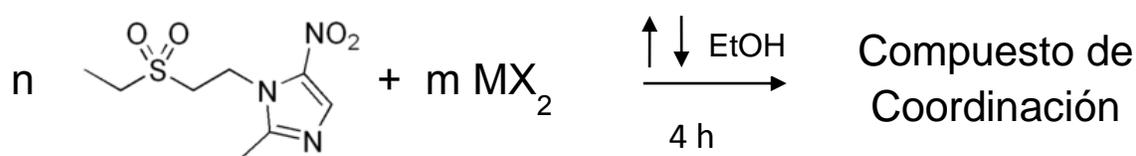
Para la caracterización de los diversos compuestos de coordinación se emplearon técnicas espectroscópicas y analíticas. Los espectros de infrarrojo, así como el análisis elemental y el análisis por difracción de rayos X se llevaron a cabo en las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) en la Facultad de Química, UNAM. Por otro lado, la determinación de la susceptibilidad magnética y la obtención de los espectros electrónicos de los compuestos se llevaron a cabo en el laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química. A continuación se describe la instrumentación empleada para las técnicas previamente mencionadas:

- Espectroscopía de Infrarrojo: se llevó a cabo en la región de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en un espectrofotómetro *Perkin Elmer Spectrum 400*, a una temperatura de 298 K, por reflectancia total atenuada.
- Espectroscopía Electrónica UV-Vis-NIR: se determinaron en estado sólido en el intervalo de $5000-40000\text{ cm}^{-1}$ por el método de reflectancia difusa en un espectrofotómetro *Cary-5E Varian* a 298 K.
- Análisis Elemental: se realizaron en un equipo *Fisons Instruments* modelo EA1108 (CHNS-O) con un estándar de cistina.
- Susceptibilidad Magnética: se determinaron los valores de susceptibilidad magnética en una balanza *Johnson Matthey MSB* modelo MK II 13094-3002 a temperatura ambiente utilizando el método de Gouy.
- Análisis por Difracción de Rayos X: los datos de la difracción del monocristal se colectaron en un difractómetro *Oxford Diffraction Gemini "A"* con un detector de área CDD, con una fuente de radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) a 298 K. Para la determinación de la estructura del cristal se utilizaron los programas WinGX y SHELX-97.

4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación

4.3.1 Esquema general de síntesis

A continuación se muestra el esquema general de la síntesis de los compuestos de coordinación presentados en este trabajo. Se llevó a cabo dicha síntesis empleando dos distintas relaciones estequiométricas metal:ligante (m:n) teniendo el ligante en exceso (relación 1:2) y el metal en exceso (relación 2:1).



Los compuestos $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, **1**, $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **2**, $[\text{Ni}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **4**, $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **5**, $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$, **6**, $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **8**, $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **9**, $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **10**, $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, **11**, $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **12**, $[\text{Zn}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **13**, $[\text{Cd}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **14** y $[\text{Hg}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, **15** fueron obtenidos en un relación 1:2 (metal:ligante). Por su parte el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **3** se obtuvo empleando la relación estequiométrica 2:1 (metal: ligante). Por último, el compuesto amarillo de cobre, con fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, **7**, se obtuvo empleando una técnica sintética distinta, la cual se encuentra descrita en la siguiente sección.

4.3.2 Procedimientos de síntesis

Todos los compuestos sintetizados son estables al aire y a las condiciones normales de humedad y temperatura. La mayoría de estos compuestos se presenta como precipitado y con rendimientos alrededor del 80%. A continuación se describe el procedimiento de síntesis para cada compuesto de coordinación sintetizado.

4.3.2.1 Síntesis de compuestos de cobalto

[Co(tnz)₂Cl₂], 1: Se pesaron 0.4964 g (2.007 mmol) de tinidazol y se colocaron en aproximadamente 30 mL de etanol. La suspensión se dejó bajo agitación a 70 °C hasta que todo el ligante se solubilizara. Por su parte se pesaron 0.2692 g (1.136 mmol) de CoCl₂·6H₂O y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Una vez que se alcanzó homogeneidad en ambas soluciones se mezclaron y se agregaron 10 mL de etanol. Se dejó la reacción a reflujo por 4 horas a una temperatura de 78 °C, punto de ebullición del etanol. Una vez concluido el tiempo de reacción se obtuvo un precipitado azul con un rendimiento del 75.32%, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío.

[Co(tnz)₂Br₂], 2: Se pesaron 0.5016 g (2.028 mmol) de tinidazol y se colocaron en aproximadamente 30 mL de etanol. La suspensión se dejó bajo agitación a 70 °C hasta que todo el ligante se solubilizara. Por su parte se pesaron 0.2211 g (1.020 mmol) de CoBr₂ y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Se mezclaron ambas disoluciones y se llevó a un volumen total de aproximadamente 70 mL de etanol y se dejó a reflujo por 4 horas a 78 °C. Una vez concluido el tiempo de reacción se obtuvo un precipitado azul, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. El rendimiento para este compuesto corresponde al 78.26%

[Co(tnz)₂(NO₃)₂], 3: Se pesaron 0.2502 g (1.012 mmol) de tinidazol y se colocaron en aproximadamente 40 mL de etanol. Por su parte se pesaron 0.5852 g (2.011 mmol) de Co(NO₃)₂·6H₂O y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de

etanol. Una vez que se alcanzó homogeneidad en ambas soluciones se mezclaron y se agregaron 10 mL de etanol. Se dejó la reacción a reflujo por 4 horas a una temperatura de 78 °C. Una vez concluido el tiempo de reacción se dejó la solución resultante a evaporación lenta del disolvente. Al cabo de una semana se obtuvieron cristales púrpuras los cuales resultaron ser cristales óptimos para difracción de rayos X de monocristal.

6.3.2.2 Síntesis de compuestos de níquel

[Ni(tnz)₂Br₂], 4: Se pesaron 0.4979 g (2.014 mmol) de tinidazol y se colocaron en aproximadamente 30 mL de etanol. La suspensión se dejó bajo agitación a 70 °C hasta que todo el ligante se solubilizara. Por su parte se pesaron 0.2810 g (1.041 mmol) de NiBr₂·3H₂O y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Ambas disoluciones fueron mezcladas y se agregó una pequeña cantidad de etanol. Se dejó la reacción a reflujo a 78 °C. Al concluir las 4 horas de reacción se obtuvo un precipitado azul (rendimiento del 65.88%) que fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío.

[Ni(tnz)₂(NO₃)₂], 5: Se pesaron 0.5046 g (2.041 mmol) de tinidazol y se colocaron en aproximadamente 30 mL de etanol bajo agitación aplicando calor para su completa solubilización. Se pesaron 0.2905 g (1.002 mmol) de Ni(NO₃)₂·6H₂O y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Ambas soluciones fueron mezcladas y se colocó a reflujo por 4 horas a una temperatura de 78 °C. Al concluir el tiempo de reacción el precipitado verde fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. Este compuesto se obtuvo con un rendimiento del 85.02%.

4.3.2.3 Síntesis de compuestos de cobre

[Cu(tnz)₂μ(Cl)Cl]₂, 6: Se pesaron 0.4982 g (2.015 mmol) de tinidazol y se colocaron en aproximadamente 30 mL de etanol bajo agitación a 70 °C hasta que todo el ligante se solubilizara. Por su parte se pesaron 0.1708 g (1.011 mmol) de CuCl₂·2H₂O y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Ambas

soluciones se mezclaron y se colocaron a reflujo por 4 horas a una temperatura de 78 °C. Una vez concluido el tiempo de reacción se obtuvo un precipitado azul (rendimiento del 24.12%), el cual fue lavado con etanol frío mientras se filtró al vacío.

[Cu(tnz)₂Cl₂]·H₂O, 7: Se pesaron 0.4960 g (2.006 mmol) de tinidazol y se disolvieron en aproximadamente 60 mL de etanol. Así mismo, se pesaron 0.1823 g (1.079 mmol) de CuCl₂·2H₂O y se disolvieron en aproximadamente 40 mL de etanol. Una vez disuelto el ligante se tomó una alícuota de la disolución (no mayor a 10 mL) en un vaso de precipitados, a la cual se le adicionó, gota a gota, la disolución de la sal metálica. Con agitación leve fue posible apreciar la formación de un precipitado color amarillo. Se continuó adicionando la sal metálica bajo agitación leve hasta que no fuese visible la formación de precipitado. El compuesto obtenido se filtró al vacío. Una vez filtradas, las aguas madres presentaban aún precipitado amarillo, sin embargo, este cambió de color lentamente a azul. El precipitado se encontró contenido en una solución verde-amarilla, la cual fue concentrada y puesta a evaporación lenta para la posible obtención de cristales óptimos para difracción de rayos X de monocristal.

[Cu(tnz)₂Br₂], 8: Se pesaron, de manera independiente, 0.4951 g (2.002 mmol) de tinidazol y 0.2247 g (1.018 mmol) de CuBr₂ y se disolvieron, por separado, en aproximadamente 30 mL de etanol. Ambas disoluciones se mezclaron y dejaron a reflujo por 4 horas a 78 °C. Una vez concluido el tiempo de reacción se filtró el precipitado rojo resultante, lavándolo con etanol frío. Rendimiento del 84.28%.

[Cu(tnz)₂(NO₃)₂], 9: Se pesaron 0.4986 g (2.016 mmol) de tinidazol y se colocaron en aproximadamente 30 mL de etanol, bajo agitación y aplicando calor hasta la total solubilización del compuesto. Por otro lado se pesaron 0.2467 g (1.024 mmol) de Cu(NO₃)₂·3H₂O y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Ambas soluciones se mezclaron y se dejó la reacción a reflujo por 4 horas a una temperatura de 78 °C. Una vez concluido el tiempo de reacción se obtuvo un

precipitado azul, con un rendimiento del 79.29%. El precipitado fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío.

[Cu(tnz)₂μ(AcO)₂]₂·H₂O, 10: Se pesaron 0.2015 g (1.013 mmol) de Cu(AcO)₂·H₂O y se disolvieron en 30 mL de etanol. Por otro lado, se pesaron 0.4981 g (2.014 mmol) de tinidazol y se pusieron en 40 mL de etanol a 60 °C y bajo agitación, al cabo de unos cuantos minutos se apreció la completa solubilización del compuesto. Ambas disoluciones fueron mezcladas y puestas a reflujo por 4 horas a una temperatura de 78 °C. Al cabo del tiempo de reflujo se obtuvo una disolución homogénea. Ésta se dejó a evaporación lenta del disolvente y al cabo de unos días se obtuvo un precipitado verde que fue filtrado y caracterizado. El precipitado se obtuvo con 23.80% de rendimiento.

4.3.2.4 Síntesis de compuestos de zinc

[Zn(tnz)₂Cl₂], 11: Se pesaron 0.5044 g (2.040 mmol) de tinidazol y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. De igual manera se pesaron 0.1376 g (1.01 mmol) de ZnCl₂ y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Una vez que se alcanzó homogeneidad en ambas soluciones se mezclaron y se agregaron 10 mL de etanol. Se dejó la reacción a reflujo por 4 horas a una temperatura de 78 °C. Una vez concluido el tiempo de reacción se obtuvo un precipitado blanco (rendimiento de 85.76%), el cual fue lavado con etanol frío y filtrado al vacío.

[Zn(tnz)₂Br₂], 12: 0.4986 g (2.009 mmol) de tinidazol fueron disueltos en 30 mL de etanol. Así mismo, 0.2331 g (1.035 mmol) de ZnBr₂ fueron disueltos en el mismo volumen de etanol. Se mezclaron ambas disoluciones y se dejó reaccionar bajo reflujo a 78 °C por 4 horas. Al cabo del tiempo de reacción se obtuvo un precipitado blanco (rendimiento del 84.35%), el cual fue filtrado empleando etanol frío para los lavados.

[Zn(tnz)₂(NO₃)₂], 13: Se pesaron 0.4995 g (2.020 mmol) de tinidazol y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Por otro lado se pesaron 0.2993 g (1.006 mmol) de Zn(NO₃)₂·6H₂O y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Ambas soluciones se mezclaron y se dejó la reacción a reflujo por 4 horas

a una temperatura de 78 °C. Una vez concluido el tiempo de reacción se logró apreciar un precipitado blanco, el cual fue filtrado al vacío. El rendimiento fue de 82.85%.

4.3.2.5 Síntesis del compuesto de cadmio

[Cd(tnz)₂Br₂], 14: Se pesaron, independientemente, 0.5018 g (2.029 mmol) de tinidazol y 0.3108 g (1.027 mmol) de CdBr₂·4H₂O y se disolvieron, por separado, en aproximadamente 30 mL de etanol. Ambas disoluciones se mezclaron y dejaron a reflujo por 4 horas a 78 °C. Al cabo de dicho tiempo, el precipitado blanco obtenido (rendimiento del 62.13%) se filtró al vacío, lavando con etanol frío.

4.3.2.6 Síntesis del compuesto de mercurio

[Hg(tnz)₂Cl₂] (15): Se pesaron 0.5058 g (2.046 mmol) de tinidazol y se colocaron en aproximadamente 30 mL de etanol bajo agitación aplicando calor para su completa solubilización. Se pesaron 0.2786 g (1.026 mmol) de HgCl₂ y se disolvieron en aproximadamente 30 mL de etanol. Ambas disoluciones fueron mezcladas y puestas a reflujo por 4 horas a una temperatura de 78 °C. Al finalizar el tiempo de reacción el precipitado blanco fue filtrado al vacío y lavado con etanol frío. El compuesto de mercurio(II) se obtuvo con un 88.97% de rendimiento.

Dada la toxicidad del cadmio(II) y mercurio(II), la síntesis de sus compuestos de coordinación se realizó con extremo cuidado y con el equipo de protección pertinente para el trabajo de laboratorio con sustancias dañinas. El área de trabajo fue lavada al concluir la síntesis con etanol y los desechos fueron debidamente almacenados para su tratamiento.

5. Resultados y Discusión

5.1 Resultados de cobalto

5.1.1 Análisis elemental

Se sintetizaron tres compuestos diferentes utilizando cobalto(II) como centro metálico y el ligante, tinidazol. La tabla 5.1.1 muestra el análisis elemental de los compuestos obtenidos. En dicha tabla se presentan los porcentajes encontrado (enc) y calculado (calc) que corresponde a dos moléculas de tinidazol por cada centro metálico, así como dos aniones correspondiente (bromuro, cloruro y nitrato según corresponda), para todos los compuestos aquí mostrados.

Tabla 5.1.1 Análisis elemental de los compuestos de tnz con Co^{II}

Compuesto	%Carbono enc/calc	%Hidrógeno enc/calc	%Nitrógeno enc/calc	%Azufre enc/calc
[Co(tnz)₂Br₂], 1	27.23/27.01	3.48/3.69	11.99/11.82	8.43/8.99
[Co(tnz)₂Cl₂], 2	30.90/30.82	4.10/4.21	13.45/13.49	9.78/10.26
[Co(tnz)₂(NO₃)₂], 3	28.32/28.36	3.68/3.87	16.32/16.55	8.86/9.44

Como se puede apreciar en la tabla anterior los porcentajes encontrados experimentalmente concuerdan con aquellos que fueron calculados. Para todos los compuestos se presentan variaciones menores al 1% en los cuatro elementos mencionados en la tabla 5.1.1.

5.1.2 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo nos permite determinar la coordinación del ligante al centro metálico por medio del desplazamiento de las vibraciones del tinidazol. A manera de ejemplo se muestra, en la figura 5.1.1, el espectro de infrarrojo obtenido para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$. En este análisis se consideran únicamente las bandas seleccionadas en el ligante. Éstas corresponden a las vibraciones mostradas en la tabla 5.1.2. A pesar el grupo sulfonilo no participa directamente en la coordinación al centro metálico, se ha mostrado en trabajos anteriores que puede ser un factor determinante en la estructura y arreglos supramoleculares del compuesto de coordinación [1].

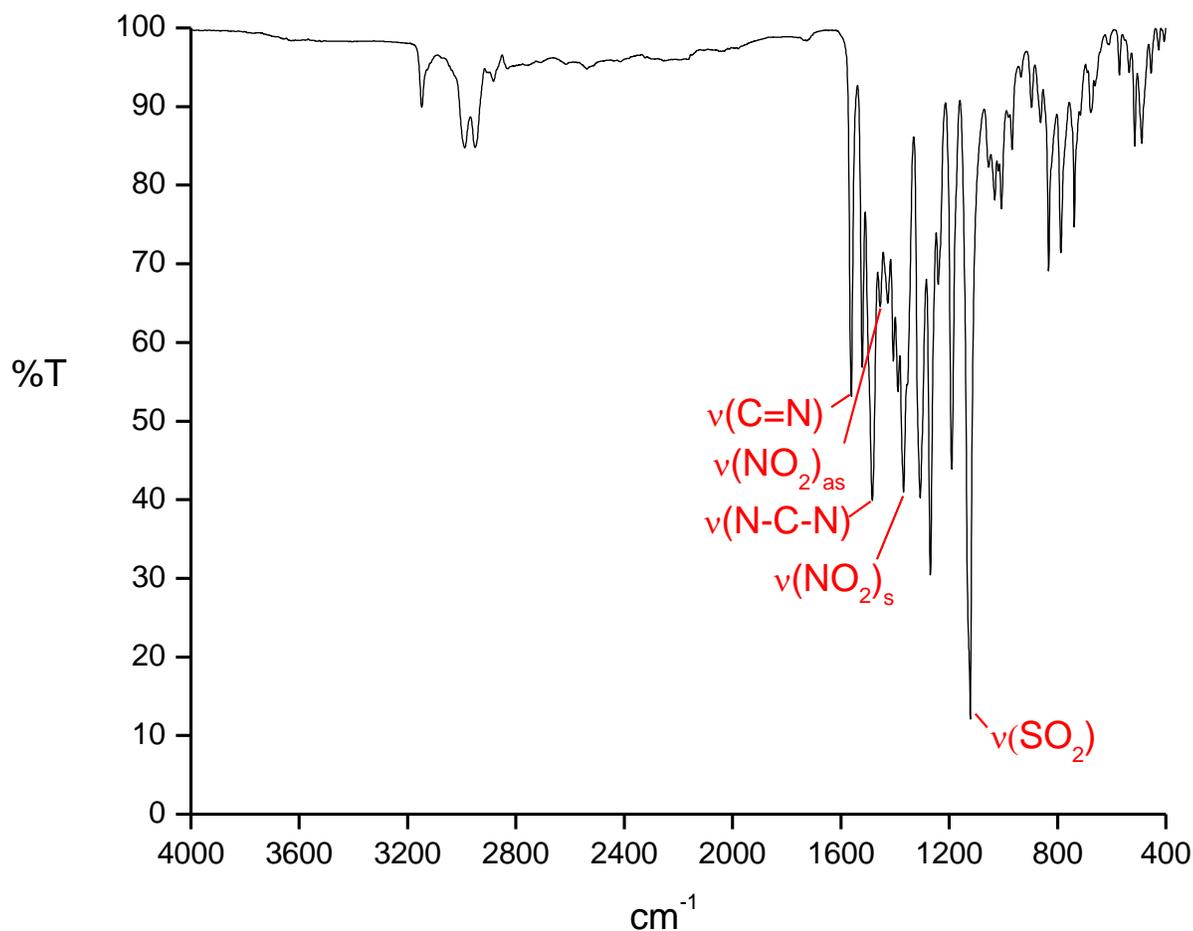


Figura 5.1.1 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$

Tabla 5.1.2 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo (en cm^{-1}) para los compuestos de $\text{Co}(\text{II})$

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{SO}_2)$
Tinidazol	1521	1474	1364	110	1427	1120
$[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, 1	1561	1486	1372	114	1454	1130
$[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, 2	1561	1483	1368	115	1455	1122
$[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, 3	1561	1486	1372	114	1454	1130

La tabla 5.1.2 nos indica que las vibraciones correspondientes a $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$, presentan un desplazamiento a números de onda mayores, como es de esperarse dada la coordinación del centro metálico al ligante. Por otro lado podemos apreciar que la $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$, del grupo NO_2 , no presenta un aumento considerable respecto a la que se encuentra en el tinidazol, razón por la cual podemos deducir que la coordinación del ligante al cobalto se llevó a cabo de manera monodentada por medio del nitrógeno(3) del imidazol y que el grupo nitro presente en el anillo aromático no actúa como ligante [2,3].

5.1.3 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, 1

Los compuestos de Co^{II} presentan 7 electrones en los orbitales d , por lo anterior es de esperar que el espectro electrónico presentase tres transiciones permitida por spin. El espectro electrónico para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ (Figura 5.1.2) muestra una banda compuesta en 7526 cm^{-1} y una banda intensa en 16256 cm^{-1} , correspondientes a $\nu_2 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ y $\nu_3 = {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ respectivamente. Existe una transición más, correspondiente a $\nu_1 = {}^4\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$, que no aparece en este espectro debido a que se encuentra en la región del infrarrojo medio [4]. No obstante, utilizando el método gráfico descrito por A. B. P. Lever es posible determinar la posición de la primer transición electrónica que, para este compuesto, corresponde a 4513 cm^{-1} (Gráfica y cálculos correspondientes en Anexo II) [5]. Las 3 transiciones aquí descritas así como el momento magnético efectivo (μ_{ef}) para el compuesto **1**, con un valor de 4.65 M.B., son características de un compuesto tetraédrico de cobalto(II) [6].

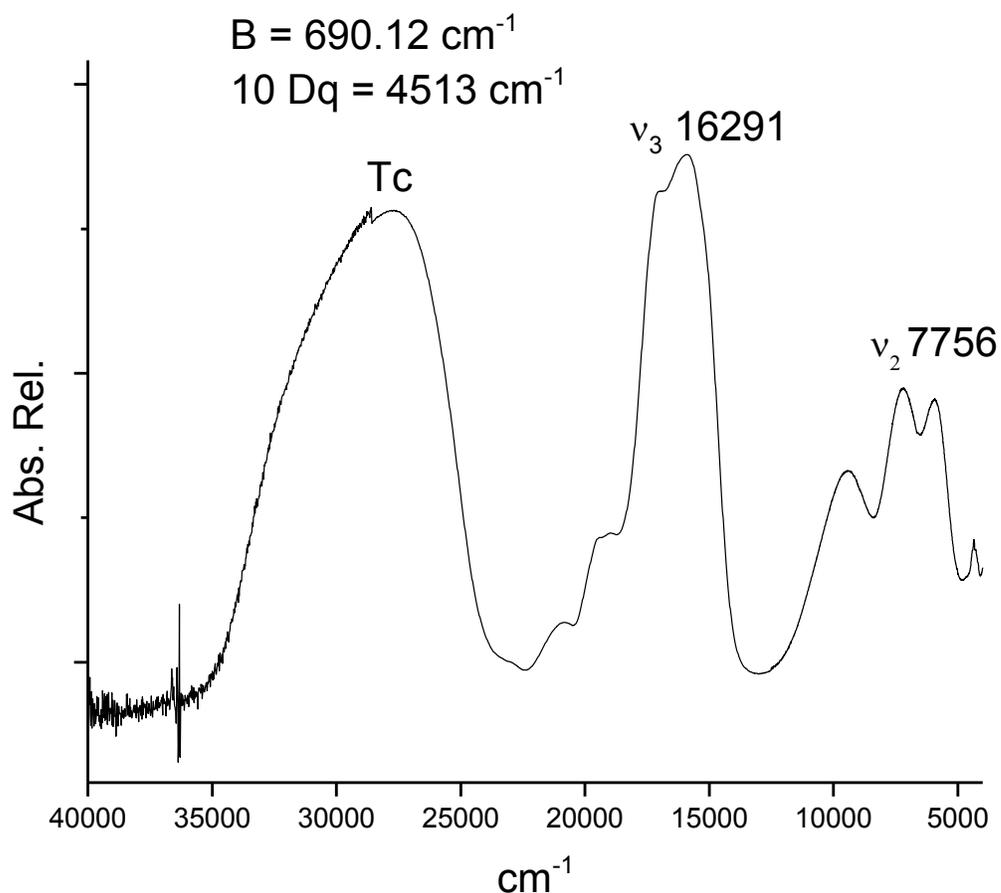


Figura 5.1.2 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$

Para este compuesto fue posible calcular, a partir de las transiciones electrónicas, los valores de $10Dq$ y B' , estos nos dan información importante del ambiente alrededor del centro metálico. El valor de $10 Dq$ es una medida del desdoblamiento de los orbitales d , el cloruro es un ligante de campo débil, es decir, no desdobla demasiado el campo cristalino, por lo que un valor no muy grande de $10 Dq$ es de esperarse. Por otro lado, el parámetro de Racah (B') se debe a repulsiones interelectrónicas en el centro metálico. El valor encontrado de B' para el compuesto **1** se aleja del valor de 971, indicando un enlace M-X con contribuciones primordialmente covalentes [7].

5.1.4 Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, **1**

Empleando una mezcla acetona/etanol como disolvente fue posible obtener cristales azules en forma de láminas hexagonales para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, este compuesto presenta una geometría tetraédrica donde la cadena alquil sulfonílica de uno de los ligantes se encuentra doblado debido a interacciones bifurcadas tipo $\text{S}=\text{O}\cdots\pi$, a 3.545 Å y 3.410 Å de distancia, tal como se han descrito con anterioridad en compuestos con Cu^{II} y Zn^{II} [1]. La tabla 7.4 que se muestra en el anexo III muestra los ángulos de enlace presentes en el compuesto **1**, en él se aprecia una importante distorsión de los ángulos alrededor del centro metálico, en particular, el ángulo $\text{N1-Co1-N1}'$ con un valor de 99° , atribuible a las interacciones descritas con anterioridad (Figura 5.1.3). Como se aprecia en esta figura algunos de los elipsoides presentan formas irregulares, esto es debido a desorden dentro del cristal.

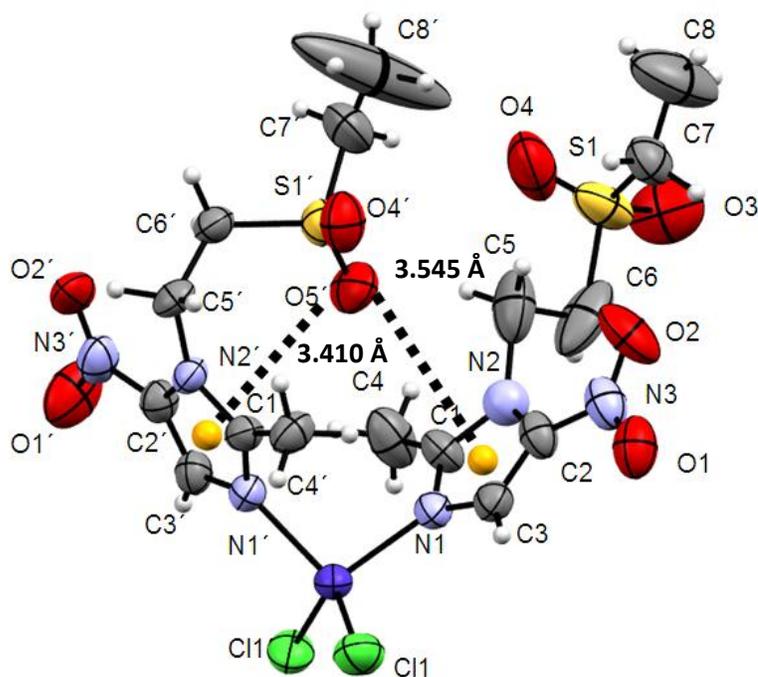


Figura 5.1.3 Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$

Dentro de las interacciones importantes que se encuentran en el compuesto **1** tenemos puentes de hidrógeno de distinta naturaleza. El grupo sulfonilo presenta puentes de hidrógeno con un metilo y metileno de una molécula vecina (figura 5.1.4.a). Por su parte, el grupo nitro presenta puentes bifurcados con metilenos de otra molécula (figura 5.1.4.b). El cloruro también presenta interacciones de esta naturaleza, donde el donador es un metileno (figura 5.1.4.c). Dada la distancia que presentan estos puentes de hidrógeno se tratan de interacciones débiles.

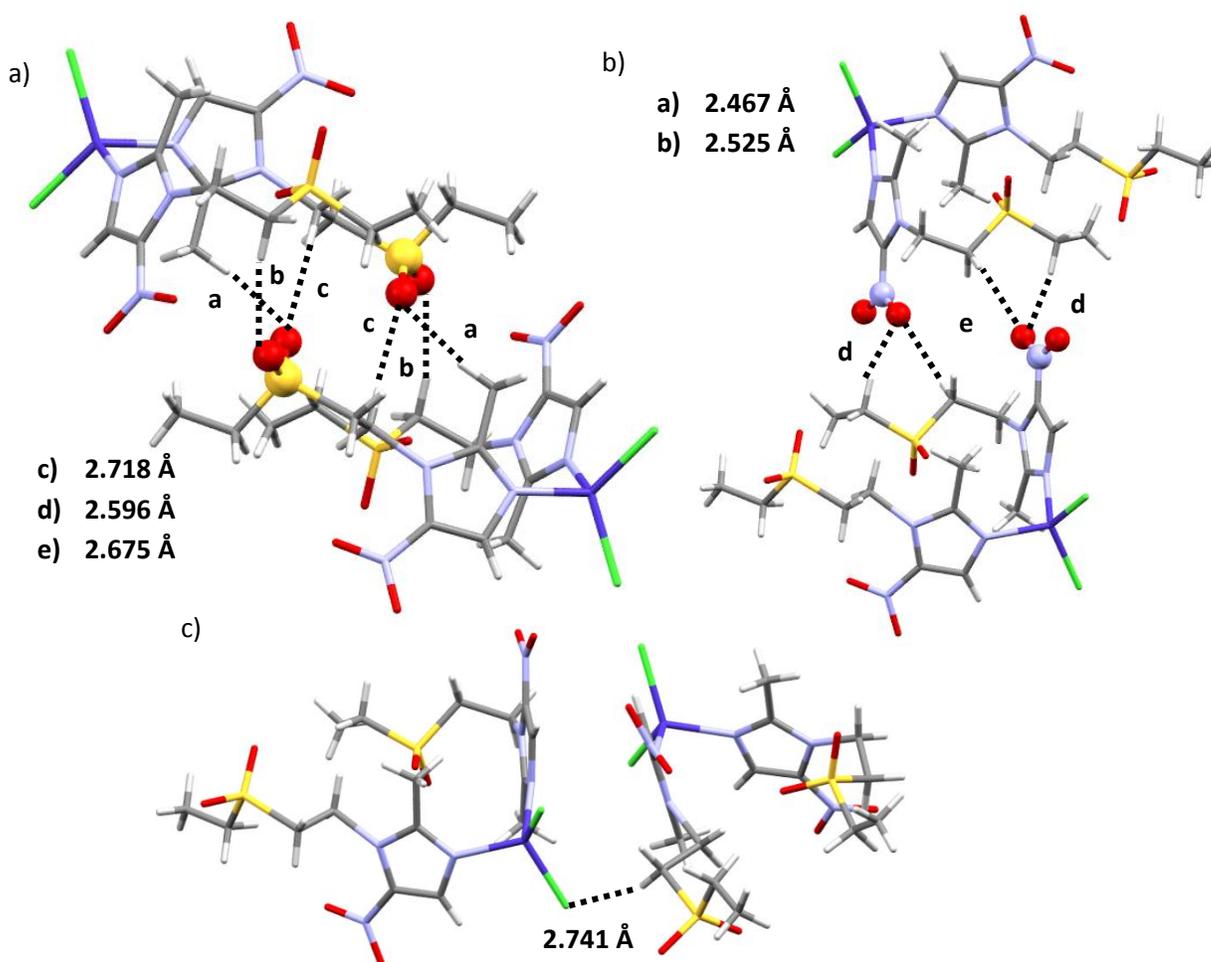


Figura 5.1.4 Puentes de hidrógeno intermoleculares presentes en el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$

5.1.5 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR compuesto [Co(tnz)₂Br₂], 2

El espectro electrónico para el compuesto [Co(tnz)₂Br₂] (figura 5.1.5) muestra una banda compuesta en 7280 cm⁻¹ y una banda intensa en 15580 cm⁻¹ que, como en el compuesto **1**, corresponden a ν_2 y ν_3 respectivamente. La primera transición electrónica se calculó como en el compuesto **1**, dándonos un valor de 4261 cm⁻¹ (Anexo II). El momento magnético efectivo correspondiente a este compuesto es de 4.73 M.B. el cual está dentro del intervalo esperado para compuestos tetraédricos de cobalto(II).

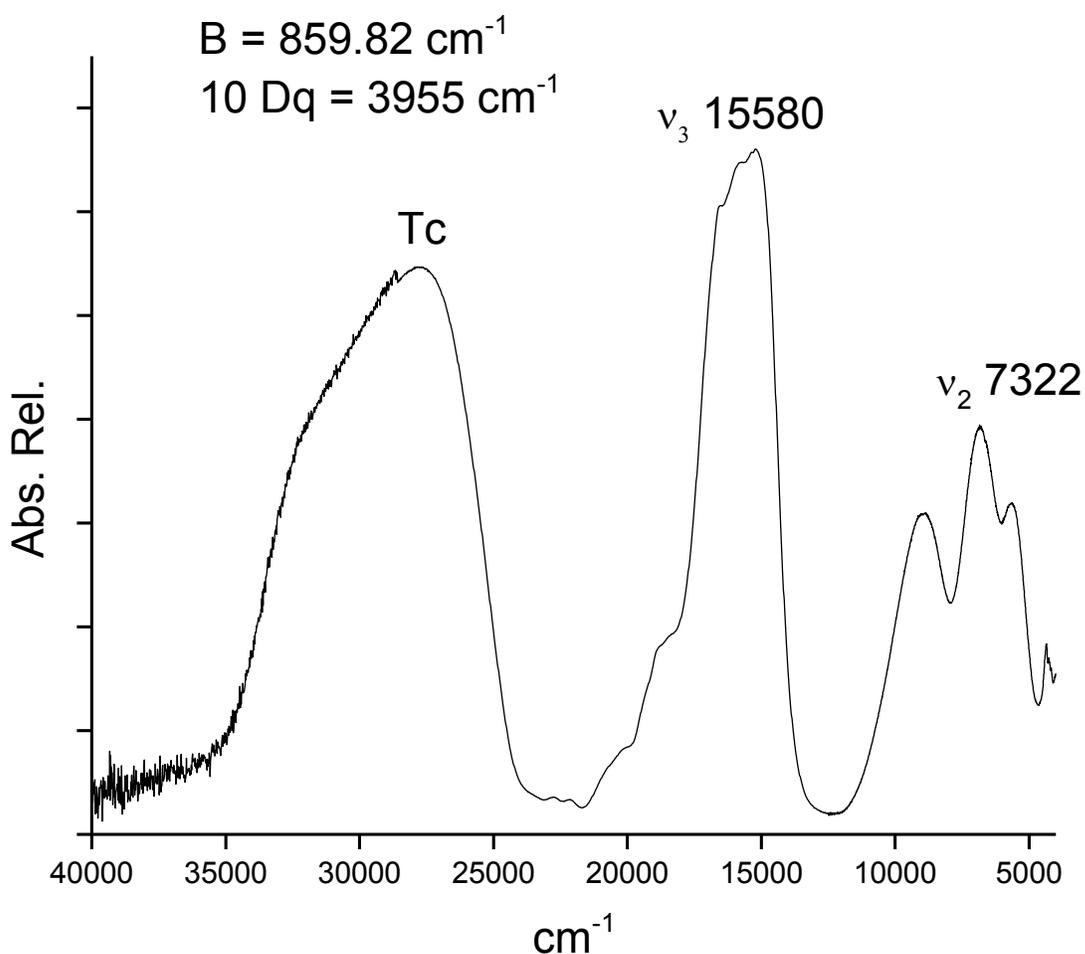


Figura 5.1.5 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Co(tnz)₂Br₂]

Al igual que en el compuesto **1**, fue posible calcular los valores de $10Dq$ y B' para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$. El compuesto **2** presenta un menor desdoblamiento que el compuesto (**1**), esto es debido a la naturaleza del halógeno, siendo que el cloruro es un ligante ligeramente más fuerte que el bromuro. Respecto al parámetro de Racah, este es similar al valor $B = 971$, reportado para el catión Co^{II} libre, indicando que este compuesto tiene una importante contribución iónica en el enlace M-X [7].

5.1.6 Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **2**

Al disolver el compuesto **2** en una mezcla acetona/etanol y dejarlo a cristalización por evaporación lenta, se obtuvieron cristales azules en forma de láminas hexagonales, al igual que con el compuesto **1**. De estos cristales fue posible obtener la estructura de rayos X para este compuesto, mostrando una geometría tetraédrica. Al igual que en el compuesto **1** y compuestos reportados previamente con Cu^{II} y Zn^{II} , el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ presenta una importante interacción $\text{S}=\text{O}\cdots\pi$ bifurcada a 3.561 Å y 3.463 Å. La estructura encontrada para este compuesto se muestra en la figura 7.1.6.

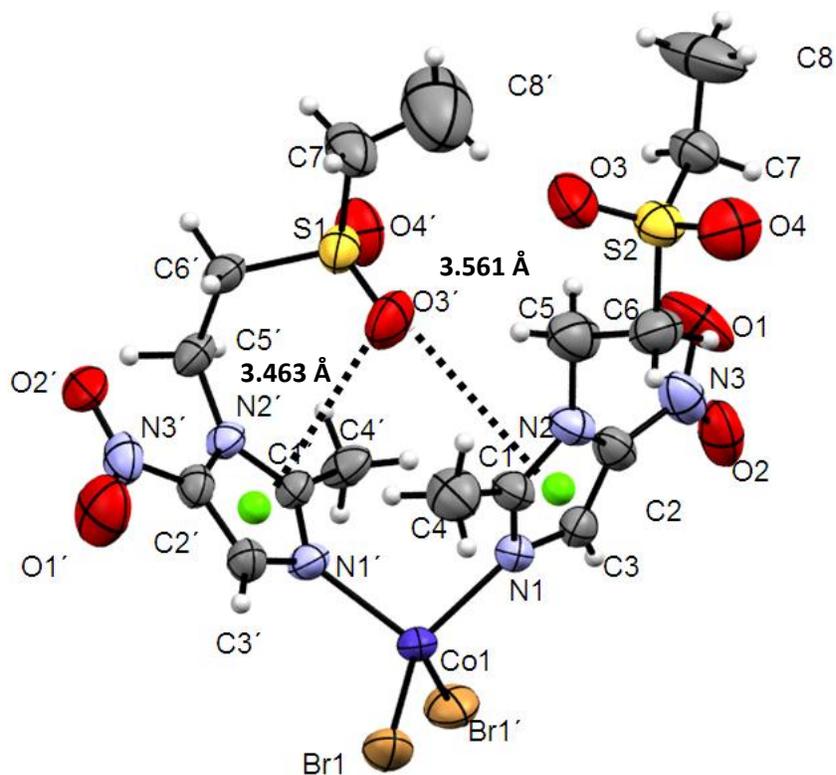


Figura 5.1.6 Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$

El compuesto **2** presenta puentes de hidrógeno intermoleculares bifurcados entre el oxígeno del grupo nitro y metilenos de otra molécula (figura 5.1.7.a). Por su parte, el sulfonilo que no se encuentra doblado presenta distintos puentes de hidrógeno, en uno de ellos el oxígeno presenta puentes bifurcados con metilenos de dos moléculas distintas, en el otro el oxígeno presenta un único puente de hidrógeno con un metileno de una tercera molécula (figura 5.1.7.b). Las distancias encontradas para los puentes de hidrógeno nos indican que se trata de interacciones débiles.

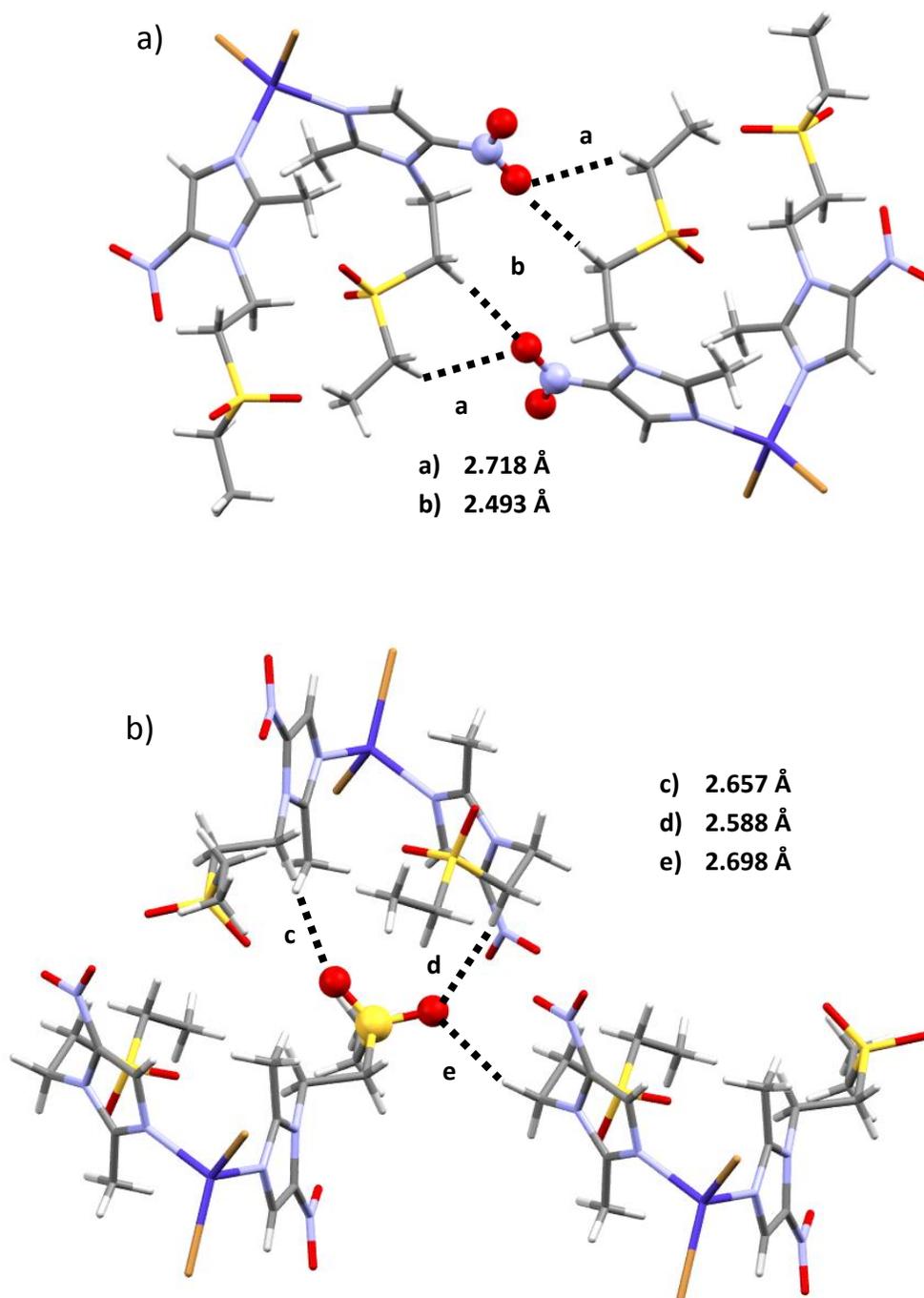


Figura 5.1.7 Puentes de hidrógeno intermoleculares con distintos grupos aceptores a) grupo nitro, b) sulfonilo

5.1.7 Arreglo supramolecular de los compuestos $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **1** y $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, **2**

En las secciones anteriores se discutieron las estructuras de rayos X de los compuestos **1** y **2**, así como las interacciones inter e intramoleculares más importantes. Estas interacciones están presentes en ambos compuestos, variando la distancia a la cuales se encuentran. Como consecuencia de dichas interacciones los compuestos $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ presentan arreglos supramoleculares en forma de listón en ambos casos (Figura 5.1.8.). La única diferencia apreciable entre ellos es la posición del metilo de la cadena alquil sulfonílica en uno de los ligantes, sin embargo, es importante considerar que el elipsoide en el compuesto **2** se encuentra distorsionado debido a posibles rotaciones y vibraciones dentro del cristal a temperatura ambiente. Esto nos indica que el átomo de carbono puede encontrarse en cualquiera de los dos extremos del elipsoide, resultando en estructuras y arreglos equivalentes para ambos compuestos.

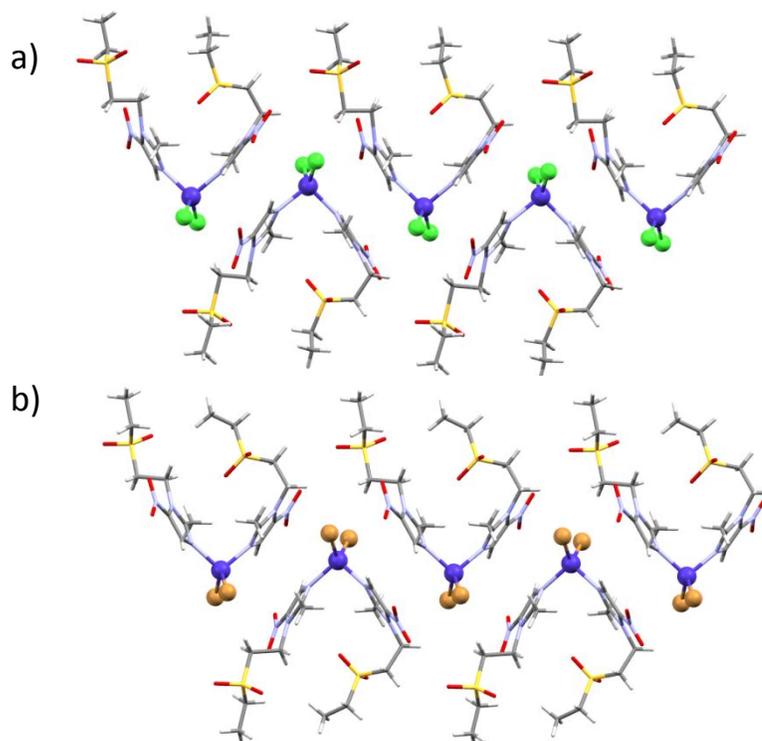


Figura 5.1.8 Arreglo supramolecular a) $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$ y b) $[\text{Co}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$

5.1.8 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR compuesto [Co(tnz)₂(NO₃)₂], **3**

El compuesto [Co(tnz)₂(NO₃)₂] muestra tres bandas características de un compuesto con geometría octaédrica de cobalto(II). La figura 5.1.9 nos muestra tres bandas, donde $\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$, $\nu_{2(sh)} = {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ y $\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$, en 8398 cm⁻¹, 14989 cm⁻¹ y 19493 cm⁻¹. Como se puede apreciar $\nu_{2(sh)}$ aparece como un pequeño hombro de baja intensidad cerca de ν_3 . Esto es de esperarse en compuestos octaédricos de cobalto(II) debido a que se trata de una transición simultánea de dos electrones [4]. Por lo anterior, el valor que se muestra en el espectro, no es un indicativo confiable de la segunda transición para el compuesto **3** [5]. Para obtener un mejor valor de ν_2 es necesario emplear un procedimiento similar al que se menciona para los compuestos **1** y **2**, el cual, nos indica que la transición de dos electrones se encuentra en 17999 cm⁻¹ (Anexo II) [6]. El compuesto **3** muestra un $\mu_{ef} = 5.4$, que corresponde a lo que esperaríamos en un compuesto octaédrico de cobalto(II).

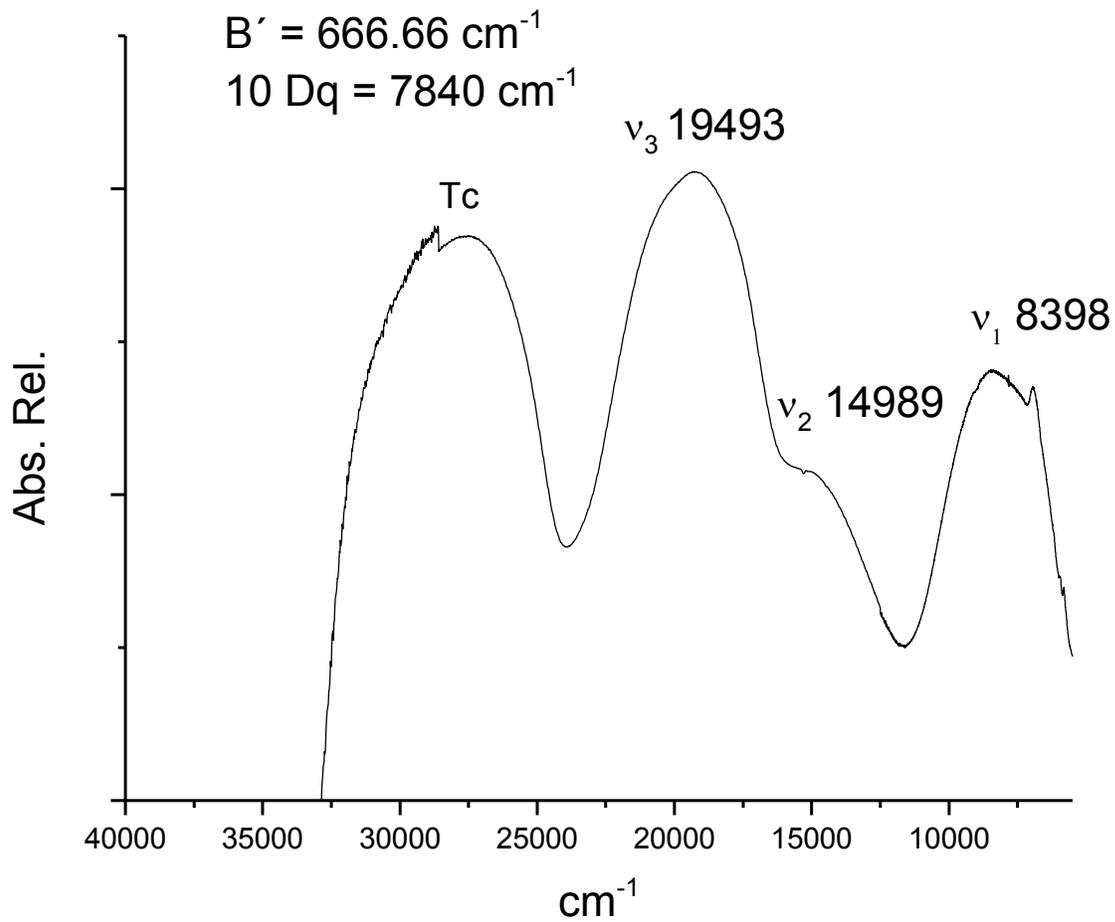


Figura 5.1.9 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.1.9 Análisis vibracional [Co(tnz)₂(NO₃)₂], 3

La presencia de iones nitrato en el compuesto permite realizar un análisis más profundo de las bandas vibracionales. Esto se debe a que el nitrato, a pesar de ser un ligante relativamente débil (debido a su posición en la serie espectroquímica), puede coordinarse de manera monodentada, bidentada o, inclusive, actuar como puente, tal como se muestra en la figura 5.1.10 [8].

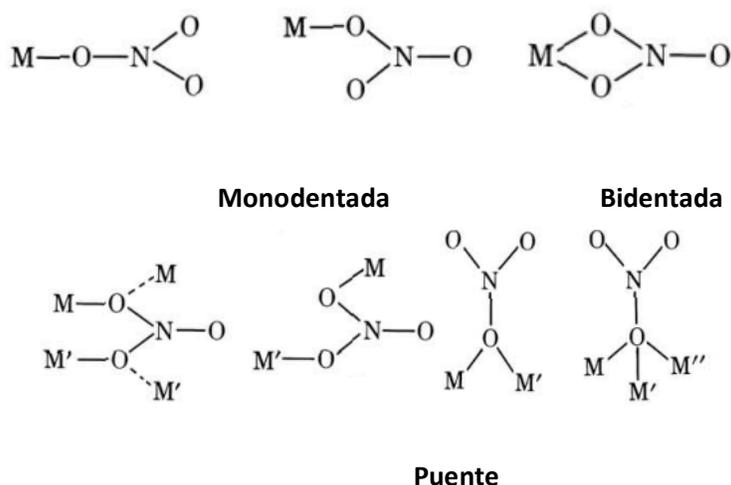


Figura 5.1.10 Distintos modos de coordinación para el nitrato

Para determinar el modo de coordinación del nitrato es necesario analizar sus 3 bandas de estiramiento. Dichas bandas son $\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$, $\nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$ y $\nu(\text{NO})$ y se encuentran señaladas en el espectro de infrarrojo para el compuesto **3** (Fig. 5.1.11). Las vibraciones de este compuesto se encuentran en números de onda cercanos a bandas de compuestos reportados con anterioridad, donde, el nitrato se coordina de forma bidentada formando un quelato con el centro metálico. Otro factor importante en la determinación de la coordinación bidentada del nitrato es la diferencia $\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$. El valor encontrado en el compuesto (**3**) corresponde, de igual manera, a lo que se espera de un nitrato bidentado quelatante [2, 9-11].

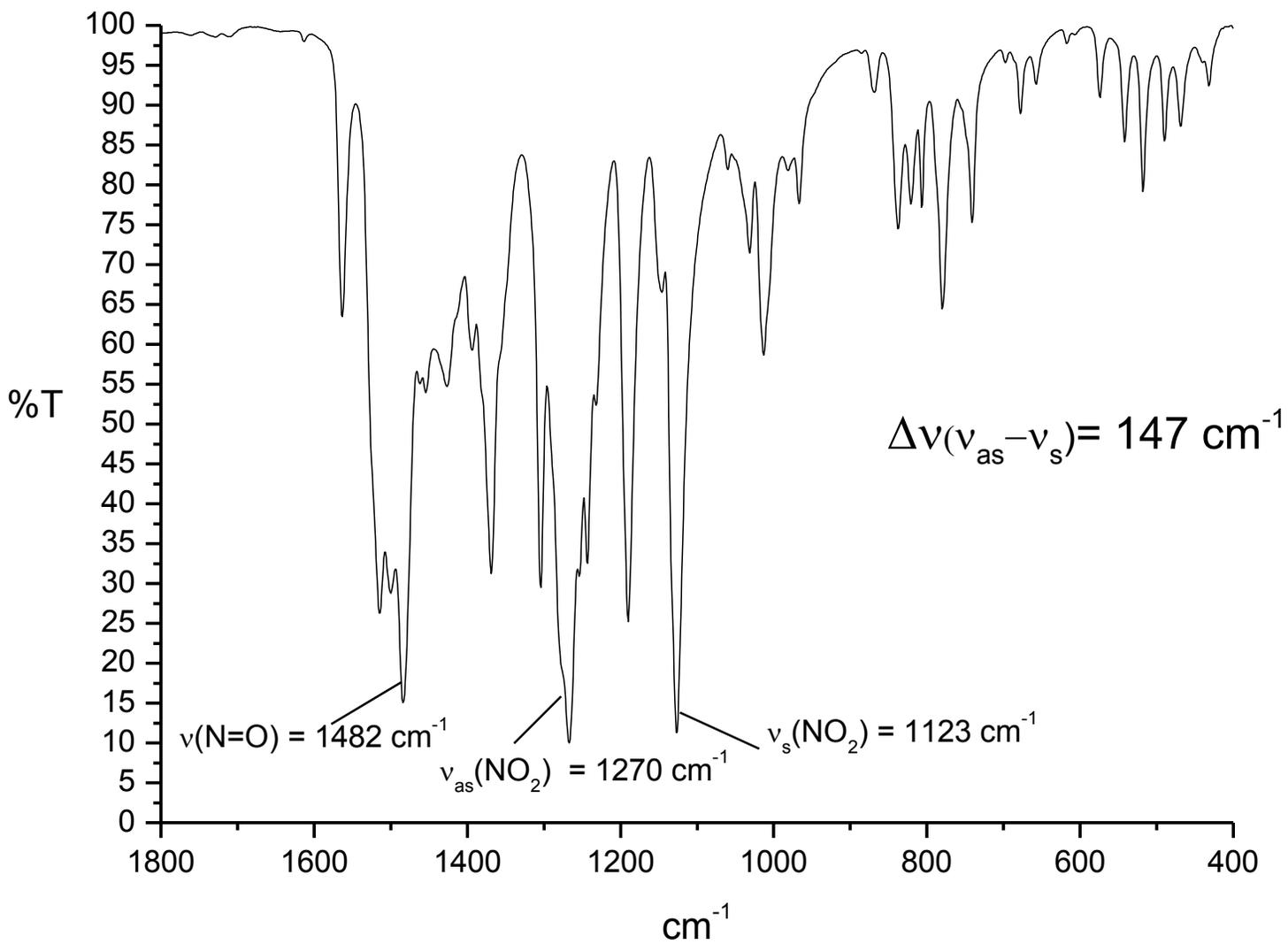


Figura 5.1.11 Ampliación del espectro de infrarrojo de $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.1.10 Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **3**

El compuesto **3** se obtuvo en forma de cristales púrpuras, los cuales pudieron ser caracterizados por medio de difracción de rayos X de monocristal. El compuesto de cobalto(II) presenta una geometría octaédrica, sin embargo los ángulos alrededor del centro metálico no corresponden a lo que esperaríamos en un octaedro ideal, donde estos ángulos deben ser de 90° y 180° [7]. La figura 5.1.12 nos muestra la unidad asimétrica encontrada para el compuesto **3** (los datos cristalográficos para este compuesto se encuentran en el Anexo III). La estructura de rayos X aquí descrita nos confirma la coordinación quelatante de ambos nitratos presentes en el compuesto. Este tipo de coordinación genera una importante distorsión de la geometría del compuesto, particularmente en los ángulos **N1-Co1-N1'**, **N1-Co1-O6'**, **O6'-Co1-O5'**, **O5-Co1-O6** y **N1-Co1-O5'** con valores de **104.31°**, **105.55°**, **58.57°**, **59.61°** y **159.84°** respectivamente (información correspondiente a los ángulos y distancias de enlace se encuentra en el Anexo III). La distorsión geométrica que aquí se menciona no sólo se ve reflejada en los ángulos; los enlaces **O5-Co1** y **O6-Co1** muestran una pequeña diferencia entre sí, teniendo valores de 2.220 y 2.080 Å.

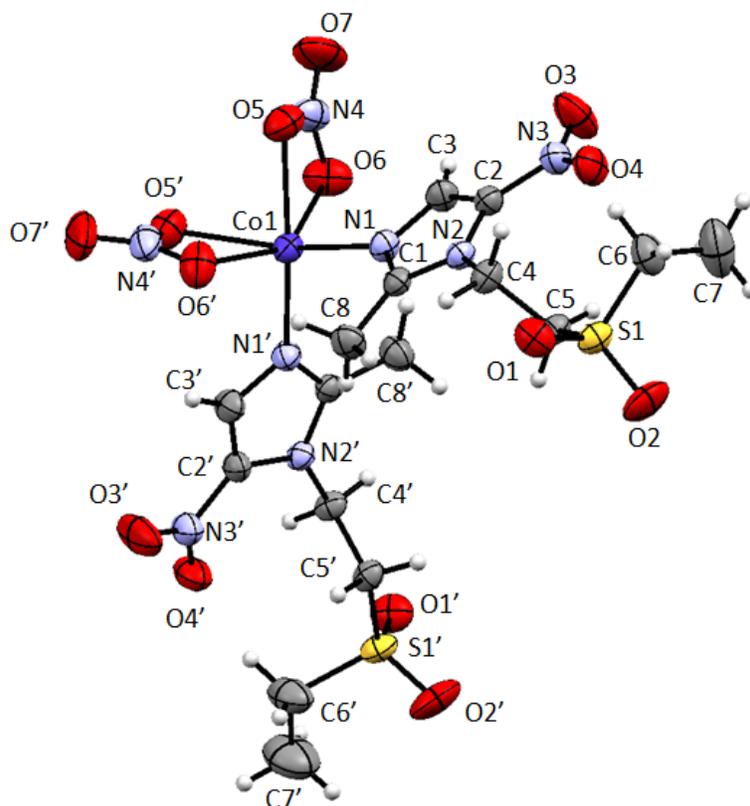


Figura 5.1.12 Estructura de rayos X para el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Por otro lado, el empaquetamiento del compuesto **3** muestra cuatro moléculas en la celda unitaria. Para este compuesto no se encontraron interacciones intramoleculares importantes, sin embargo, se aprecian interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno entre el oxígeno del grupo sulfonilo (grupo aceptor) y el hidrógeno de los grupos metilenos (grupo donador). La distancia de enlace presente en dichos puentes de hidrógeno sugiere una interacción débil entre donador y aceptor, sin embargo, los ángulos se localizan en el intervalo esperado para interacciones de fuerza media [12]. Respecto a la isomería que presenta el compuesto **3**, cabe resaltar que los ligantes imidazólicos se encuentran en posición *cis*; de alguna manera esto va en contra de lo que se esperarí­a dado el tamaño de estos ligantes. Como se muestra en la figura 5.1.13.

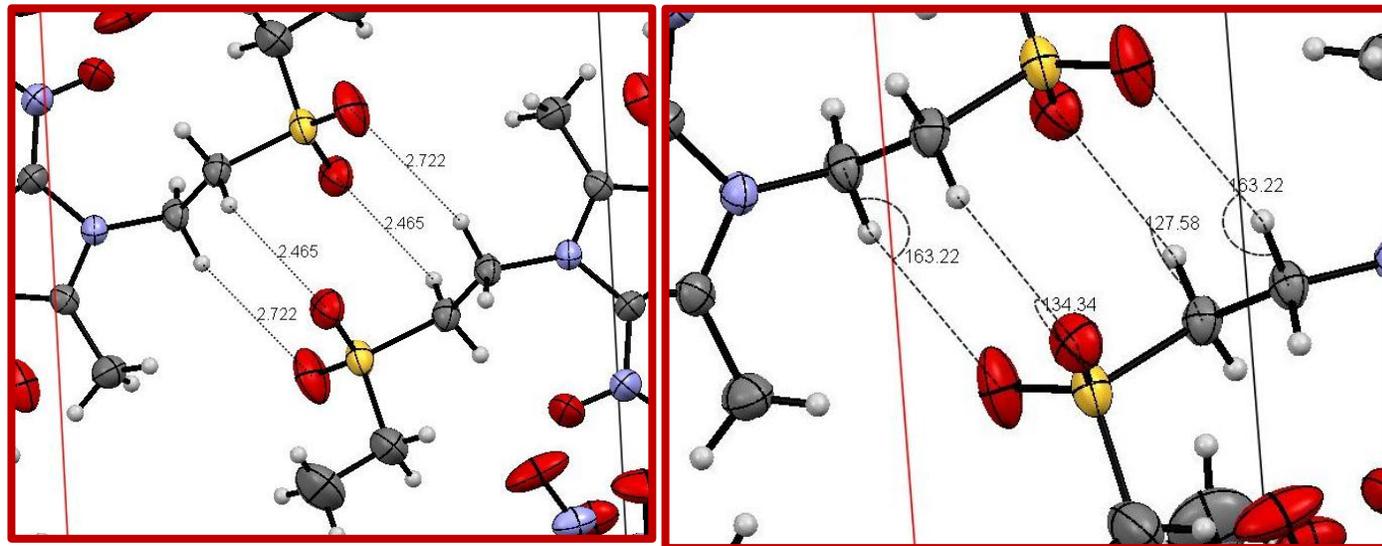
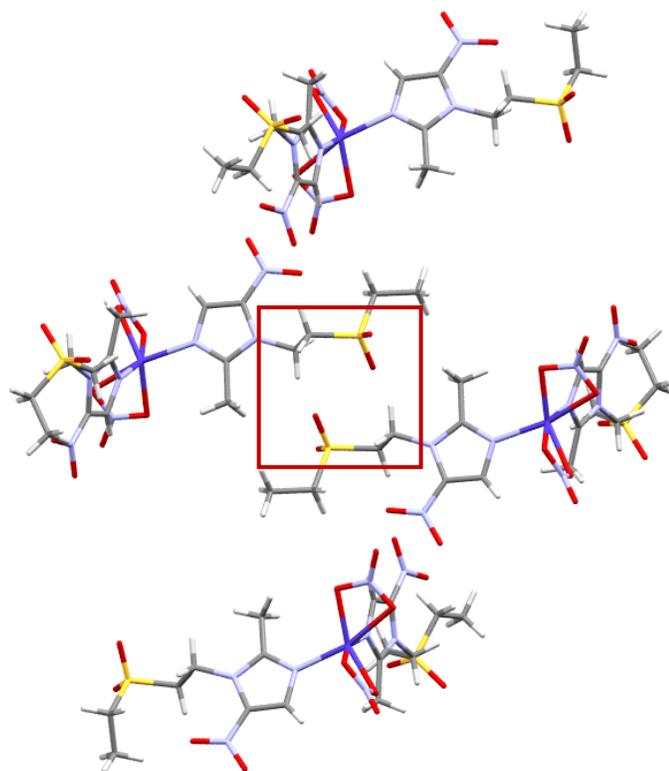


Figura 5.1.13 Puentes de hidrógeno presentes en el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.1.11 Arreglo supramolecular del compuesto

[Co(tnz)₂(NO₃)₂], **3**

En la sección anterior se estableció que la principal fuerza estabilizadora en el cristal del compuesto **3** son los puentes de hidrógeno entre las moléculas dentro de la celda unitaria. Al extender los contactos de la celda cristalina encontramos, en el eje **a**, que las moléculas se arreglan de forma antiparalela. Este arreglo se puede apreciar en la figura 5.1.14.

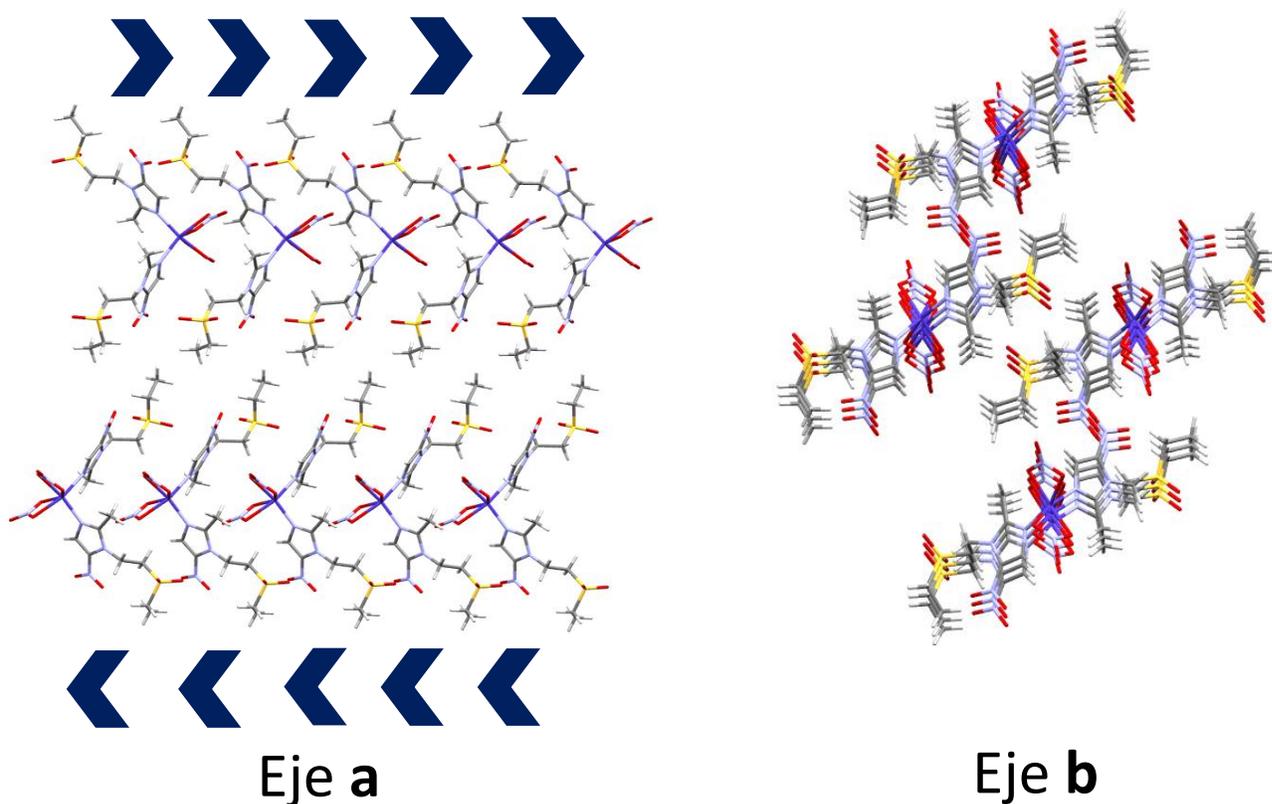


Figura 5.1.14 Arreglo supramolecular para el compuesto [Co(tnz)₂(NO₃)₂]

Al girar la imagen, ahora en el eje **b**, encontramos que las moléculas se apilan una sobre otras, como resultado de interacciones tipo puente de hidrógeno entre el oxígeno del nitrato o del grupo sulfonilo e hidrógenos de metilos y metilenos (Figura 5.1.15). Tomando en consideración la distancia de enlace podemos concluir que se tratan de interacciones débiles a moderadas [12].

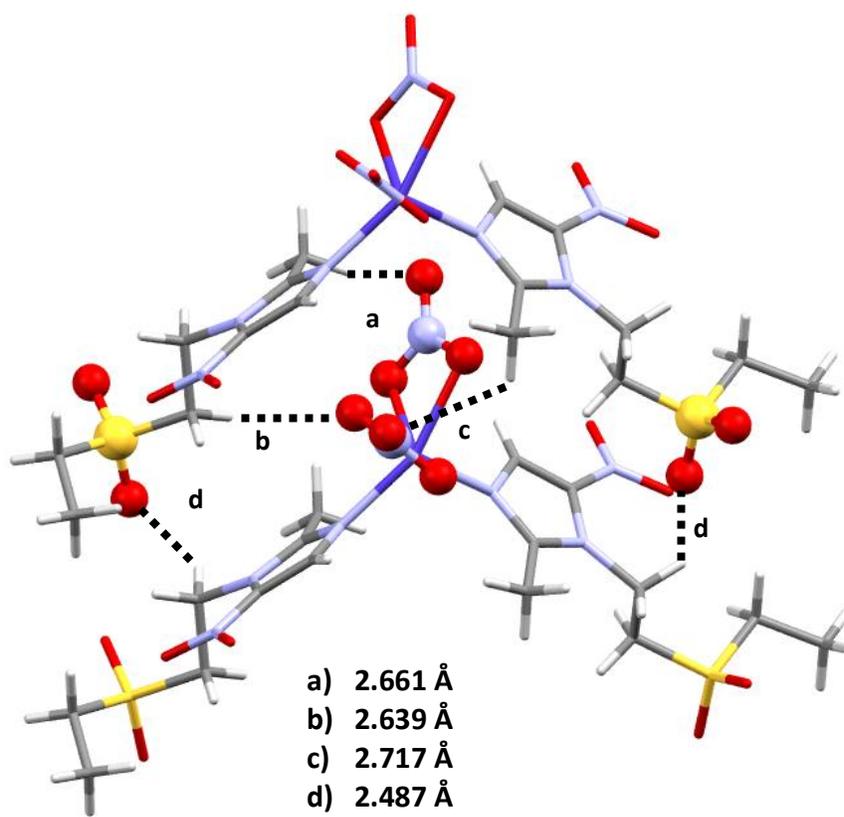
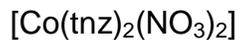


Figura 5.1.15 Puentes de hidrógeno intermoleculares para el compuesto



5.2 Resultados de níquel

5.2.1 Análisis elemental

A continuación se muestra el análisis elemental correspondiente a los dos compuestos obtenidos con níquel. Los porcentajes mostrados en la tabla 5.2.1 nos indica que por cada centro metálico, el compuesto de coordinación tiene dos moléculas de tinidazol y dos aniones.

Tabla 5.2.1 Análisis elemental de los compuestos de tnz con Ni(II)

Compuesto	%Carbono enc/calc	%Hidrógeno enc/calc	%Nitrógeno enc/calc	%Azufre enc/calc
[Ni(tnz)₂Br₂], 4	26.76/27.05	3.53/3.69	11.82/11.84	8.19/9.01
[Ni(tnz)₂(NO₃)₂], 5	28.44/28.40	3.54/3.88	16.43/16.57	8.83/9.46

5.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Para el análisis vibracional por espectroscopía de infrarrojo de los compuestos de níquel se consideraron únicamente las bandas seleccionadas del tinidazol [3]. La tabla 5.2.2 presenta la variación en las vibraciones del tinidazol entre el ligante solo y los compuestos **4** y **5**. Las bandas asociadas al anillo imidazólico son las que presentan un desplazamiento considerable en energía, esto sugiere que es el nitrógeno(3) quien dona su par libre de electrones para llevar a cabo la coordinación. Así mismo, podemos apreciar que el sulfonilo no presenta coordinación al centro metálico dada la similitud de $\Delta v(v_{as}-v_s)$ con respecto al ligante.

Tabla 5.2.2 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo (en cm^{-1}) para los compuestos de Ni^{II}

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{SO}_2)$
Tinidazol	1521	1474	1364	110	1427	1120
[Ni(tnz)₂Br₂], 4	1561	1484	1365	113	1456	1130
[Ni(tnz)₂(NO₃)₂], 5	1563	1484	1368	116	1454	1127

5.2.3 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Ni(tnz)₂Br₂], 4

La figura 5.2.1 presenta las bandas asociadas a las transiciones electrónicas para el compuesto [Ni(tnz)₂Br₂]. Estas transiciones son $\nu_2 = {}^3\text{A}_2(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$, banda compuesta en 7935 cm^{-1} y $\nu_3 = {}^3\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$, banda ancha en 16861 cm^{-1} . Existe también otra banda $\nu_1 = {}^3\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$, que se encuentra en la región del infrarrojo, la cual no es posible identificar en este espectro electrónico [6]. Estas tres transiciones electrónicas son características de compuestos tetraédricos de níquel [4]. Otro factor que nos permite concluir la geometría del compuesto **4** es el momento magnético efectivo, cuyo valor de 3.6 M.B. está dentro del intervalo esperado para compuestos tetraédricos de Ni^{II} .

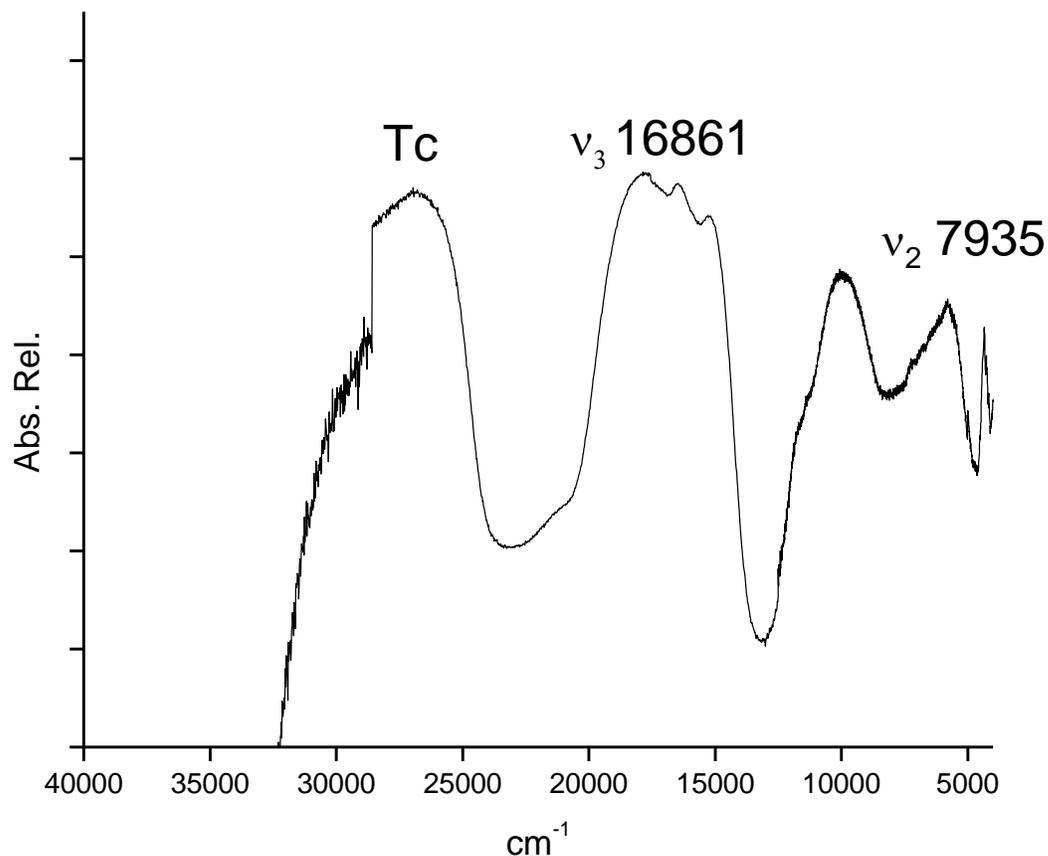


Figura 5.2.1 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Ni(tnz)₂Br₂]

Los compuestos con número de coordinación de 4 de níquel pueden presentar geometrías tetraédricas y plano cuadrado, siendo el plano cuadrado la más comúnmente encontrada. Esto se debe, en parte, a que la geometría de plano cuadrado para un ión d⁸ presenta sus electrones en orbitales de menor energía (Figura 5.2.2). Así mismo, los compuestos cuadrados planos de níquel son diamagnéticos, a diferencia de los tetraédricos que son paramagnéticos, con dos electrones desapareados [13].

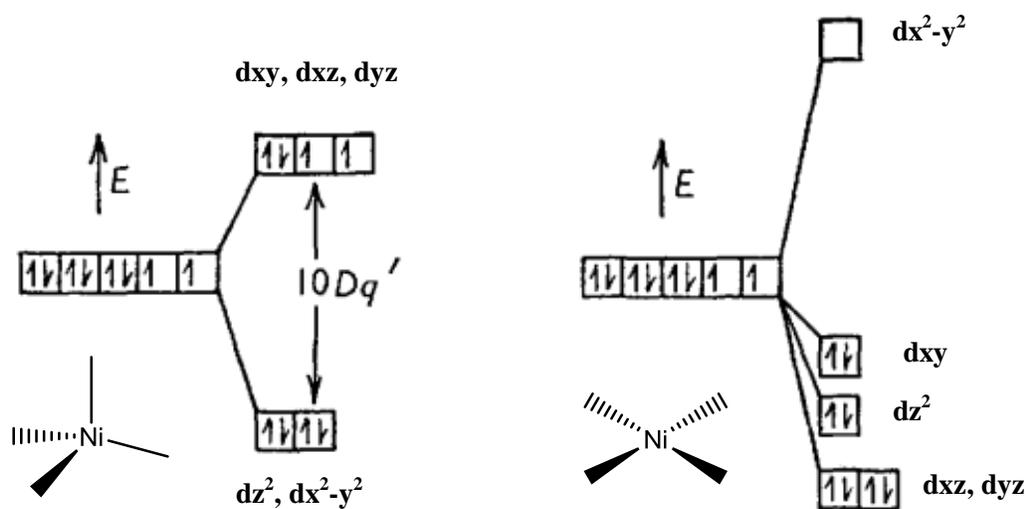


Figura 5.2.2 Separación de orbitales d para Ni(II)

5.2.4 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, 4

El compuesto de coordinación obtenido a partir de bromuro de níquel(II) presenta una estructura tetraédrica de acuerdo al espectro electrónico obtenido. Al ser un compuesto tetraédrico se espera tener interacciones $\text{S}=\text{O}\cdots\pi$, tal como se describe en compuestos con Cu^{II} , Zn^{II} y tinidazol como ligante [1]. La figura 5.2.3 muestra la estructura propuesta para el compuesto 4.

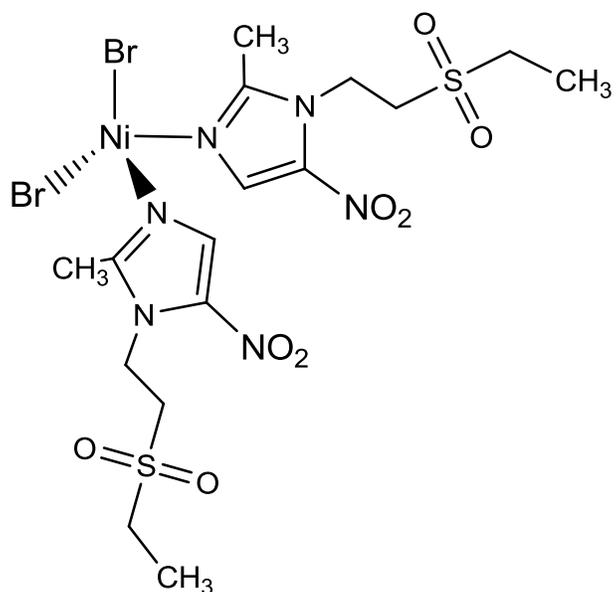


Figura 5.2.3 Estructura propuesta para el compuesto [Ni(tnz)₂Br₂]

5.2.5 Análisis vibracional del compuesto [Ni(tnz)₂(NO₃)₂],

5

Un apropiado análisis de las vibraciones asociadas al nitrato nos permite determinar el modo de coordinación de este ión (ver sección 5.1.9). La figura 5.2.4 nos muestra una comparación entre los espectros de infrarrojo del compuesto [Ni(tnz)₂(NO₃)₂] y el compuesto [Co(tnz)₂(NO₃)₂]. Como se puede apreciar, ambos espectros presentan las mismas bandas a la misma energía, la única variación perceptible entre los espectros de estos dos compuestos es la intensidad de las señales. En este espectro se encuentran señaladas las tres vibraciones asociadas al nitrato; donde la diferencia $\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$, misma que en el compuesto **3**, presenta un valor aproximado al reportado previamente para compuestos con nitratos bidentados quelatantes [9, 10].

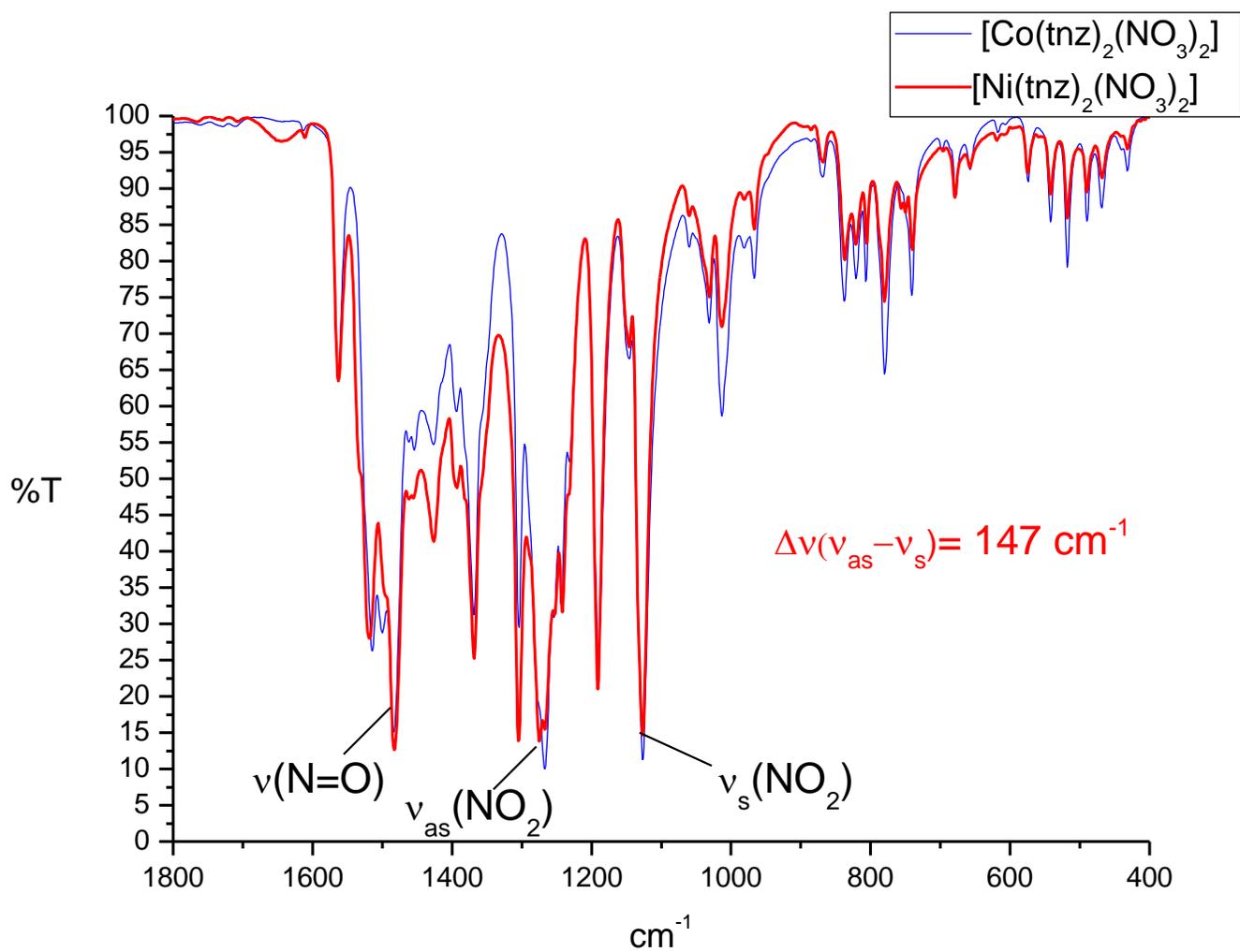


Figura 5.2.4 Comparación de espectros de infrarrojo para $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.2.6 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, 5

El espectro electrónico para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (Figura 7.2.4) presenta tres bandas, $\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en 8840 cm^{-1} , $\nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ banda intensa con un pequeño hombro en 15051 cm^{-1} . Tenemos, en 23733 cm^{-1} , $\nu_{3(\text{sh})} = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ un hombro cercano a la transferencia de carga. Estas tres bandas son características de compuestos octaédricos de níquel [4].

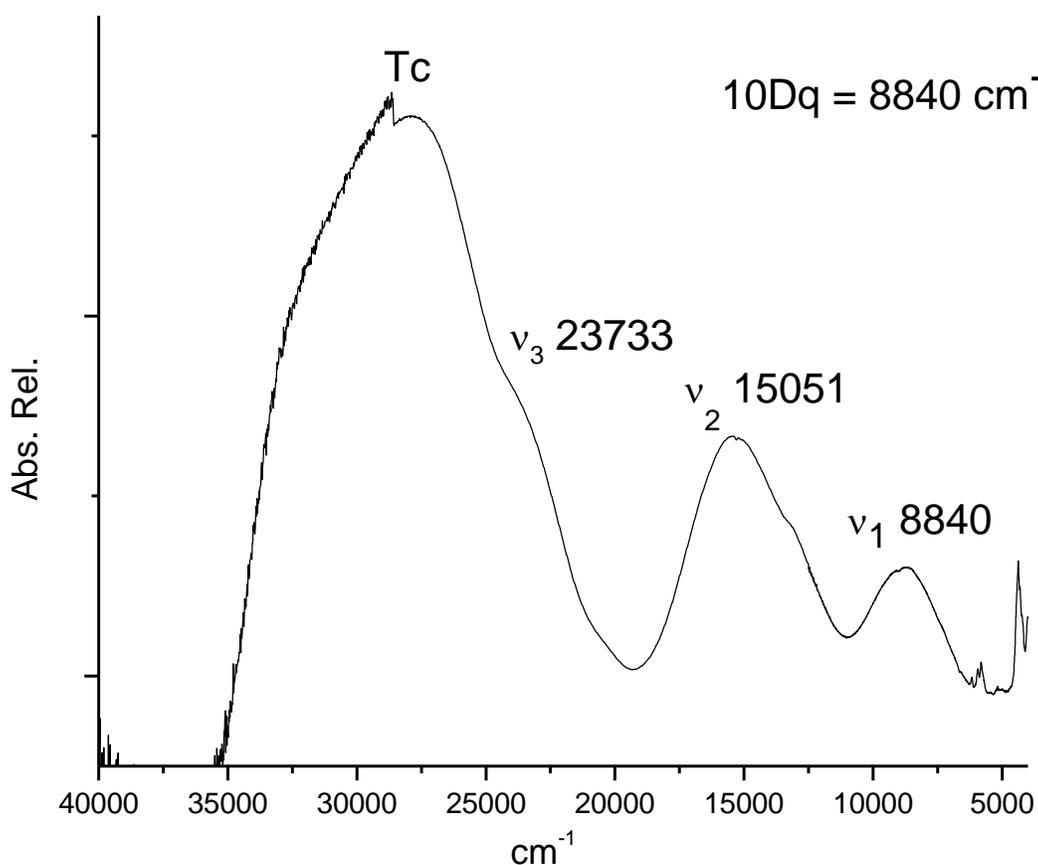


Figura 5.2.5 Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.2.7 Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **5**

El espectro electrónico muestra que este compuesto presenta una estructura octaédrica, esto, aunado a la semejanza entre los espectros de infrarrojo para los compuestos **3** y **5**, indica que ambos nitratos actúan como ligante bidentado. La figura 5.2.6 muestra la propuesta estructural para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$. En base a la estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, podemos proponer que el compuesto **5** tendría una importante distorsión geométrica y que ambos compuestos presentan una estructura similar.

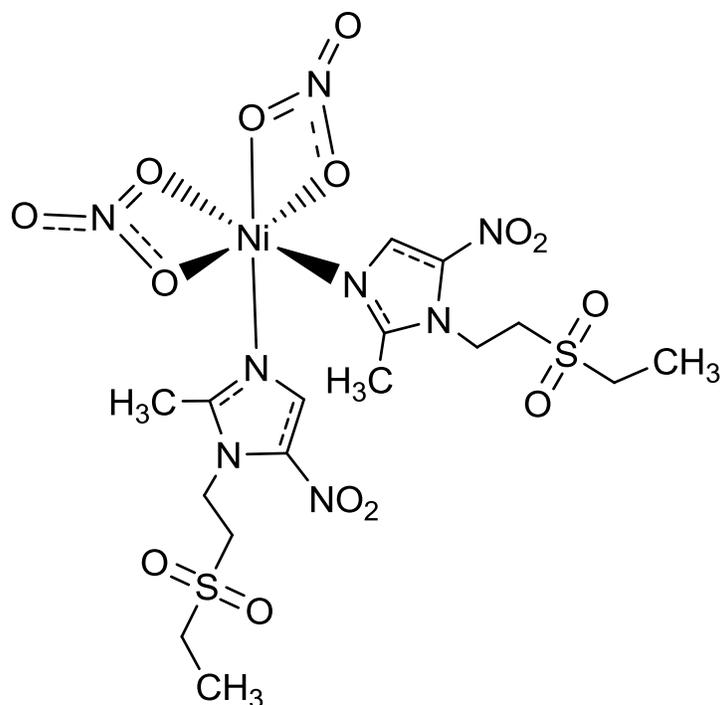


Figura 5.2.6 Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Ni}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.3 Resultados de cobre

5.3.1 Análisis elemental

Cinco compuestos de coordinación lograron sintetizarse utilizando sales de cobre(II) con acetatos, bromuros, cloruros y nitratos como aniones. La tabla 5.3.1 nos muestra la fórmula mínima encontrada para cada uno de estos compuestos con los porcentajes correspondientes.

Tabla 5.3.1 Análisis elemental de los compuestos de tnz con Cu(II)

Compuesto	%Carbono enc/calc	%Hidrógeno enc/calc	%Nitrógeno enc/calc	%Azufre enc/calc
[Cu(tnz)₂μ(Cl)Cl], 6	30.68/30.62	4.13/4.18	13.28/13.40	10.01/10.20
[Cu(tnz)₂Cl₂].H₂O, 7	29.16/29.70	3.41/4.36	12.80/12.99	9.08/9.91
[Cu(tnz)₂Br₂], 8	26.98/26.86	3.56/3.66	11.60/11.75	8.74/8.94
[Cu(tnz)₂(NO₃)₂], 9	28.86/28.19	3.76/3.84	16.12/16.45	8.90/9.39
[Cu(tnz)μ(AcO)₂]₂.H₂O, 10	32.57/32.91	4.15/4.60	9.56/9.60	6.88/7.32

5.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Para los compuestos de Cu^{II} se muestran, en la tabla 5.3.2, las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales más importantes en nuestro ligante. Se comparan las vibraciones del ligante solo y el desplazamiento a mayor número de onda una vez que se coordina al cobre(II).

Tabla 5.3.2 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo (en cm⁻¹) para los compuestos de Cu^{II}

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	$\nu(\text{N-C-N})$	$\nu(\text{SO}_2)$
Tinidazol	1521	1474	1364	110	1427	1120
[Cu(tnz) ₂ μ(Cl)Cl], 6	1554	1477	1369	112	1473	1125
[Cu(tnz) ₂ Cl ₂].H ₂ O, 7	1556	1480	1368	102	1455	1125
[Cu(tnz) ₂ Br ₂], 8	1559	1483	1367	106	1448	1126
[Cu(tnz) ₂ (NO ₃) ₂], 9	1567	1484	1367	107	1454	1126
[Cu(tnz)μ(AcO) ₂] ₂ .H ₂ O, 10	1549	1475	1366	109	1427	1132

5.3.3 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$, **6**

El cobre en su estado de oxidación II tiene 9 electrones distribuidos en los orbitales d, con un solo electrón desapareado lo que da lugar a una única transición electrónica. Se obtuvo el espectro electrónico para el compuesto azul de cobre (compuesto **6**) que se muestra en la figura 5.3.3. Se puede apreciar la transición electrónica d-d en 15236 cm^{-1} , similar a la transición encontrada en compuestos pentacoordinados de cobre [14,15].

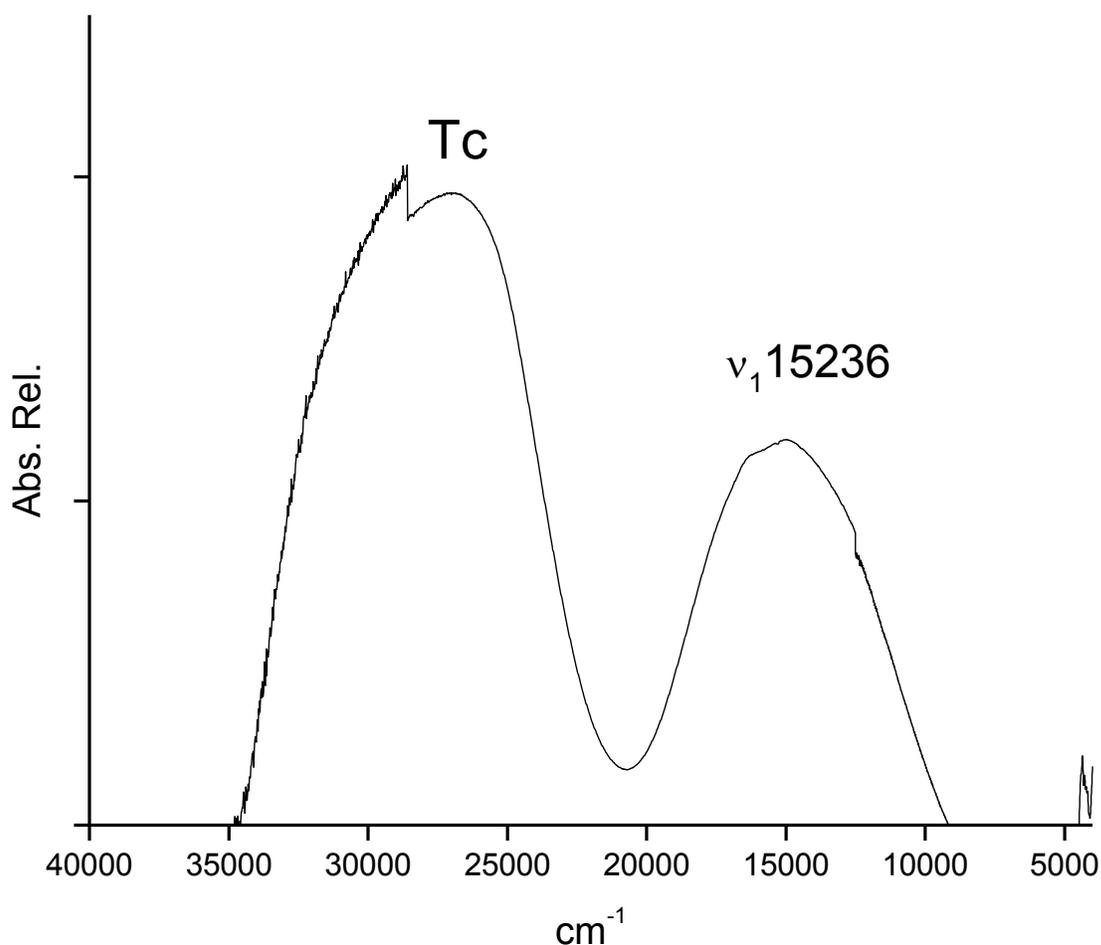


Figura 5.3.1 Espectro UV- Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]$

En el grupo de trabajo se sintetizó con anterioridad un compuesto similar al compuesto **6** empleando metronidazol como ligante; el espectro electrónico de este compuesto, con fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$ (Figura 5.3.2), presenta una transición electrónica en 15003 cm^{-1} . De igual manera, el momento magnético efectivo para ambos compuestos es 1.70 M.B para $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]$ y 1.88 M.B. para $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$. Estos resultados sugieren una similitud estructural entre estos dos compuestos de coordinación [16].

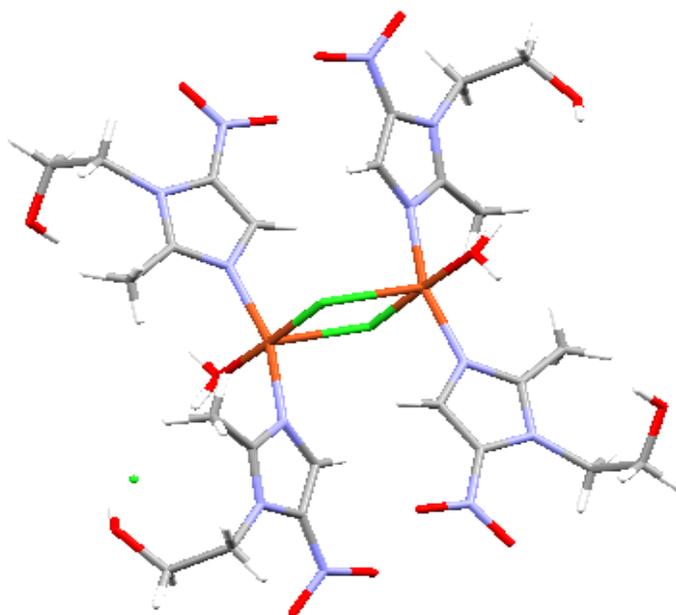


Figura 5.3.2 Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{emni})_2\mu(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cl}_2$

5.3.4 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2, \mathbf{6}$

La fórmula mínima encontrada para el **6** nos indica la presencia de dos cloruros dentro de la esfera de coordinación, de los cuales uno forma un puente $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cl-Cu}^{\text{II}}$ y el otro actúa únicamente como ligante terminal. Por otro lado el espectro electrónico sugiere un compuesto pentacoordinado con una posible geometría de bipirámide trigonal, en base a compuesto obtenidos previamente con metronidazol, cuya transición electrónica y momento magnético efectivo son similares al compuesto **6** [16]. La figura 5.3.3 muestra la estructura propuesta para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$.

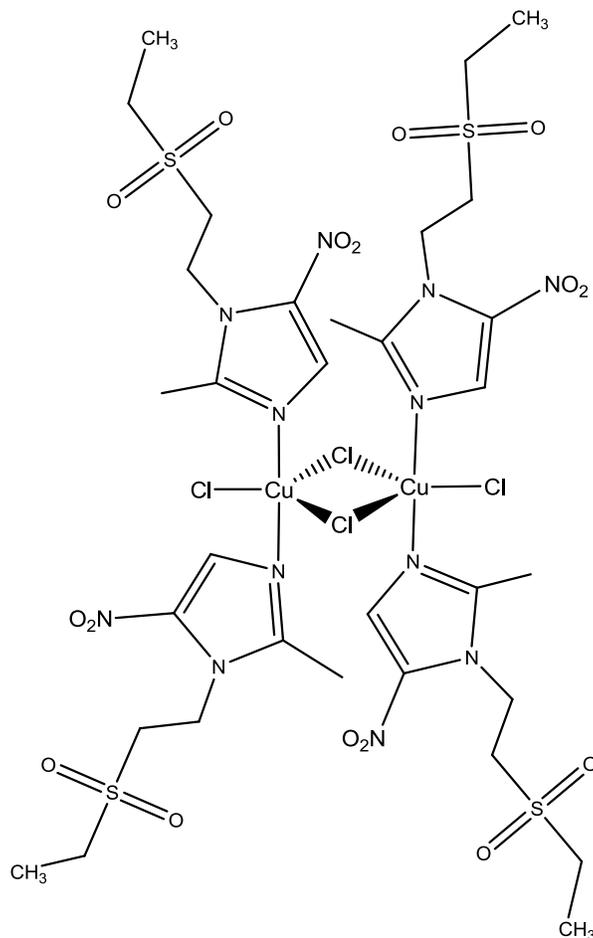


Figura 5.3.3 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$

5.3.5 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, 7

La figura 5.3.4 nos muestra el espectro electrónico para el compuesto 7. En este espectro se aprecia la única transición electrónica, ${}^2\text{E} \leftarrow {}^2\text{T}_2$, en 12104 cm^{-1} , la cual corresponde a una geometría tetraédrica. Los compuestos tetracoordinados de Cu^{II} tienden a favorecer la geometría de cuadro plano, por lo que es normal encontrar una importante distorsión en los tetraedros de cobre(II), esta distorsión da lugar a tres transiciones, ${}^2\text{E} \leftarrow {}^2\text{B}_2$, ${}^2\text{B}_1 \leftarrow {}^2\text{T}_2$ y ${}^2\text{A}_1 \leftarrow {}^2\text{T}_2$. Las cuales pueden verse en el espectro como pequeños hombros [9]. El compuesto 7 presenta un momento magnético efectivo de 1.97 M. B. valor esperado para compuestos tetraédricos de cobre(II).

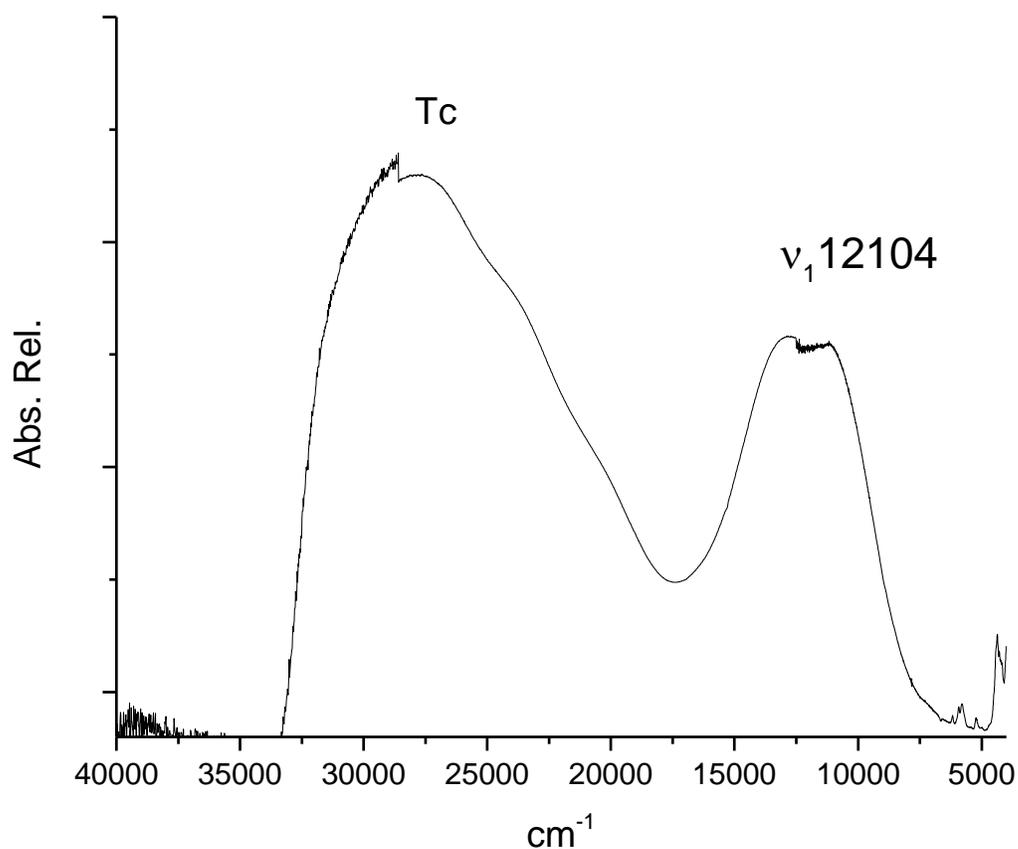


Figura 5.3.4 Espectro UV- Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

5.3.6 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(tnz)₂Br₂], **8**

La figura 5.3.5 nos muestra el espectro UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(tnz)₂Br₂]. En dicho espectro podemos apreciar una banda en 11700 cm⁻¹; correspondiente a la transición ${}^2E \leftarrow {}^2T_2$, encontrada en compuestos tetraédricos de cobre(II) [17]. Como se menciona en la sección 5.3.4, el espectro parece presentar una transición electrónica, asociada a la distorsión del tetraedro regular. El momento magnético para el compuesto **8** presenta un valor de 1.93 M.B.

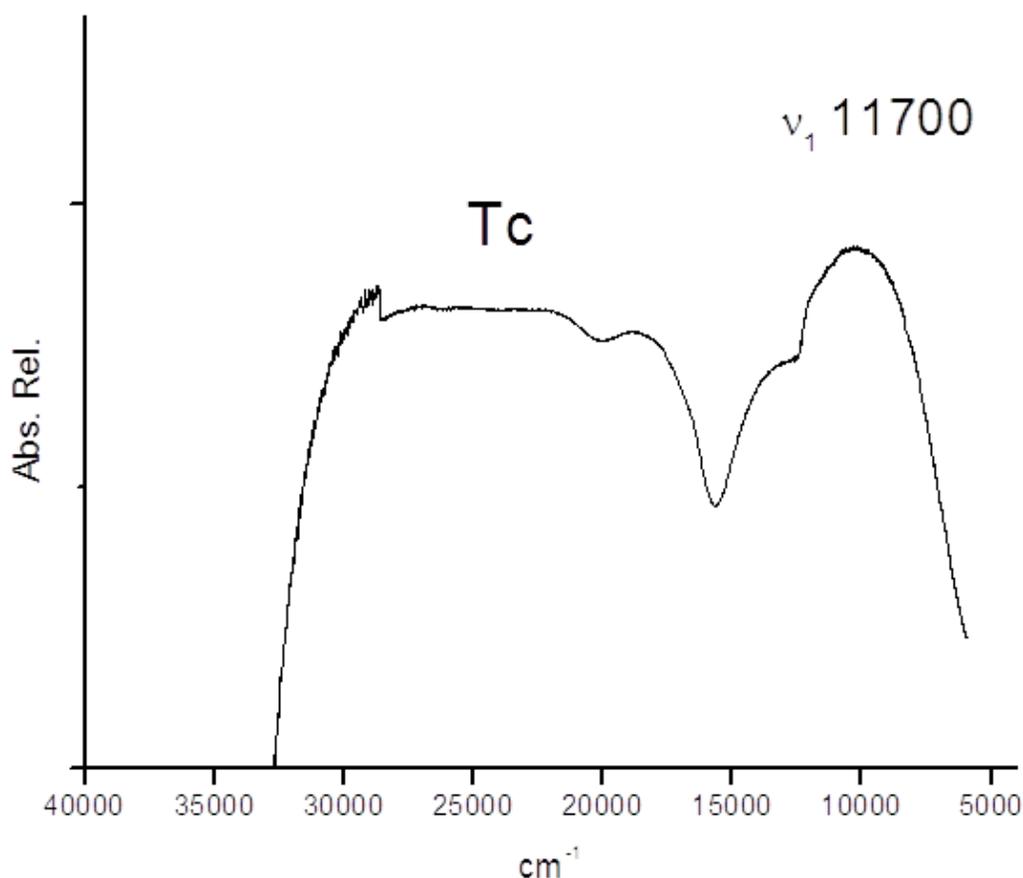


Figura 5.3.5 Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto [Cu(tnz)₂Br₂]

5.3.7 Propuesta estructural para los compuestos $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, **7** y $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **8**

Los compuestos presentan una fórmula mínima similar, donde se tienen dos moléculas de ligante y dos halogenuros por cada centro metálico de Cu(II). Así mismo, presenta una transición electrónica a número de ondas bajo, la cual, suele presentarse en compuestos con geometría tetraédrica. Los compuestos obtenidos previamente con tinidazol permiten proponer esta estructura tetraédrica debido a interacciones $\text{S}=\text{O}\cdots\pi$ intramoleculares [1]. La propuesta estructural para los compuestos **7** y **8** se muestra en la figura 5.3.6.

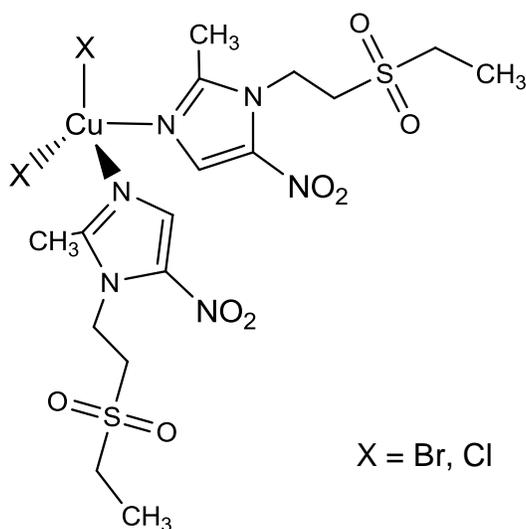


Figura 5.3.6 Propuesta estructural para los compuestos $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$

5.3.8 Análisis vibracional del compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, 9

En la sección 5.1.9 se discutió las diversas formas de coordinación del anión nitrato. Para determinar si la coordinación se lleva a cabo de manera monodentada, bidentada o puente es necesario llevar a cabo un análisis de las vibraciones correspondientes en la región del infrarrojo. La figura 5.3.7 se muestra una comparación entre el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$. Como se puede apreciar existe una gran similitud entre ambos espectros, lo que nos indica un mismo modo de coordinación del nitrato. Sumado a esto, tenemos que la diferencia $\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$, con un valor de 147 cm^{-1} , corresponde a un modo de coordinación bidentada [9,10].

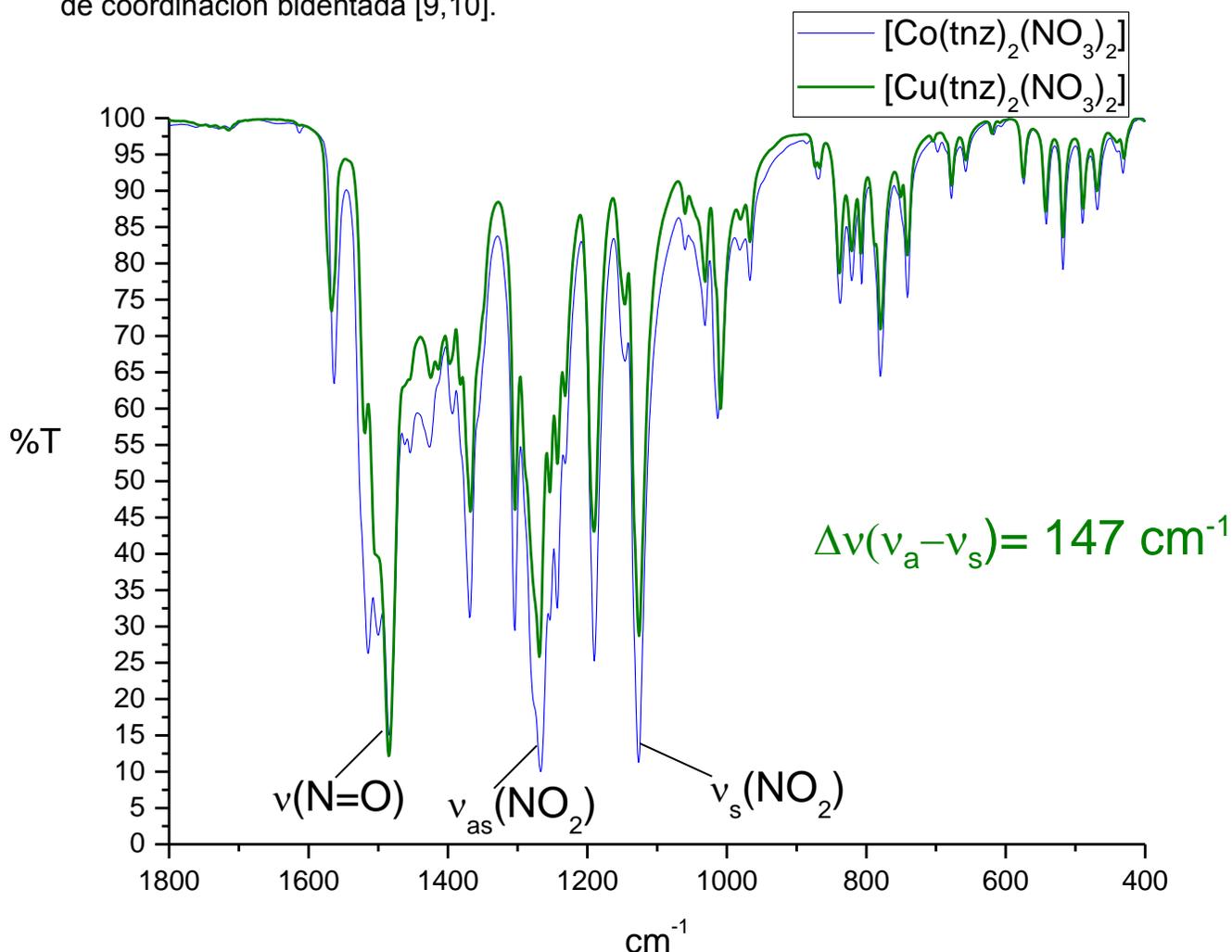


Figura 5.3.7 Comparación de espectros de infrarrojo para $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.3.9 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(tnz)₂(NO₃)₂], 9

El espectro electrónico encontrado para el compuesto azul de cobre, con fórmula mínima [Cu(tnz)₂(NO₃)₂], muestra una transición electrónica en 15100 cm⁻¹ correspondiente a un posible compuesto hexacoordinado de Cu^{II} (figura 5.3.8). El momento magnético efectivo encontrado para este compuesto, con valor de 1.99 M.B. corresponde a lo esperado para un átomo divalente de cobre con una geometría octaédrica o pseudo-octaédrica [4,6].

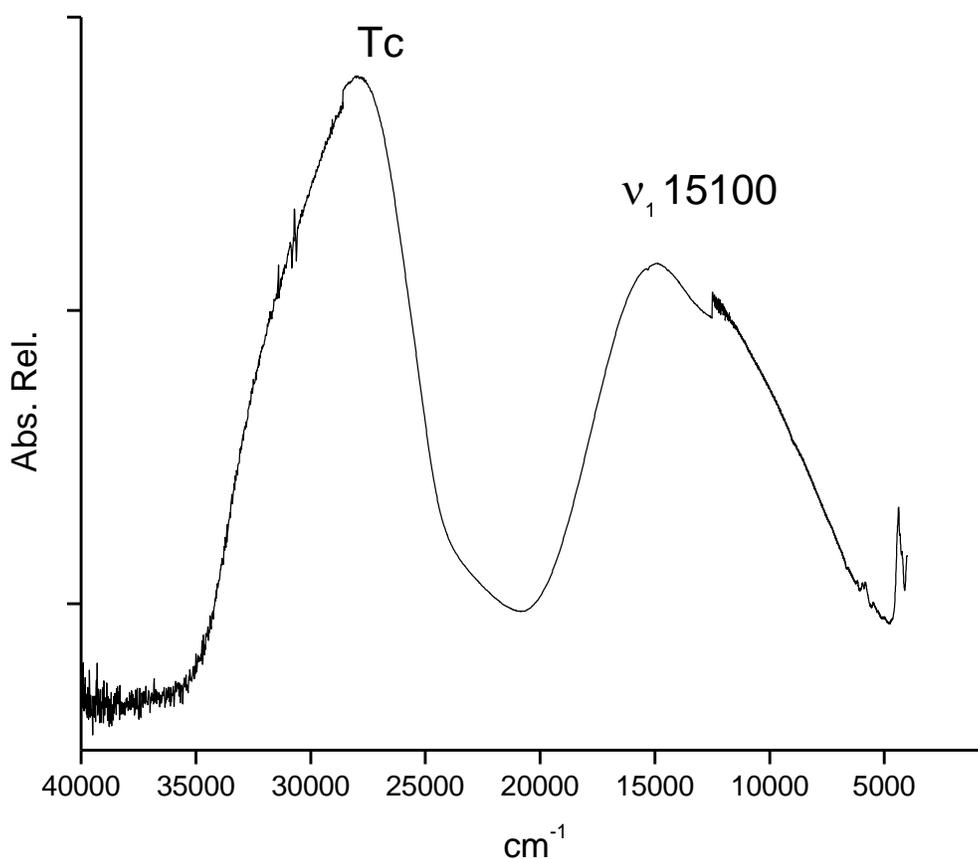


Figura 5.3.8 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto [Cu(tnz)₂(NO₃)₂]

5.3.10 Propuesta estructural para el compuesto

$[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **9**

El compuesto obtenido a partir de nitrato de cobre(II) presenta dos moléculas de ligante y dos nitratos en su estructura, no obstante la espectroscopía electrónica nos sugiere que se trata de un compuesto hexacoordinado de Cu^{II} . Apoyándonos en el análisis vibracional y la comparación de espectros con el compuesto **3** de Co^{II} , podemos concluir que ambos nitratos se coordinan de forma quelatante dando lugar a un compuesto octaédrico distorsionado cuya propuesta se muestra en la figura 5.3.9.

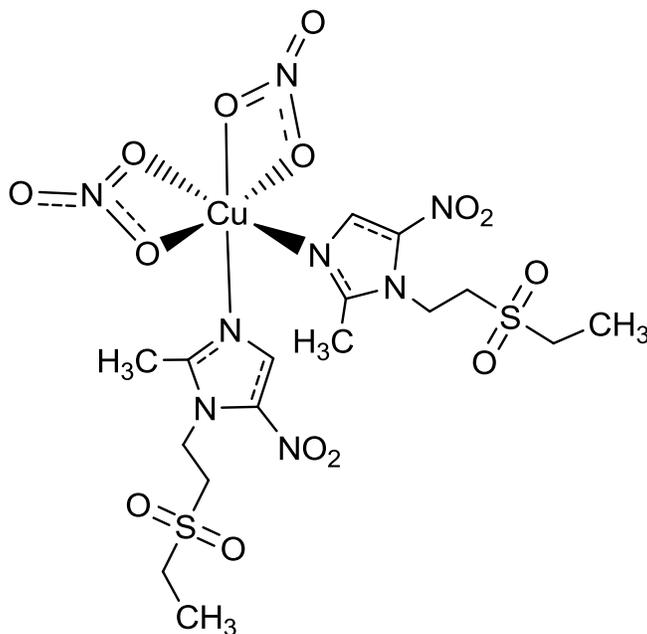
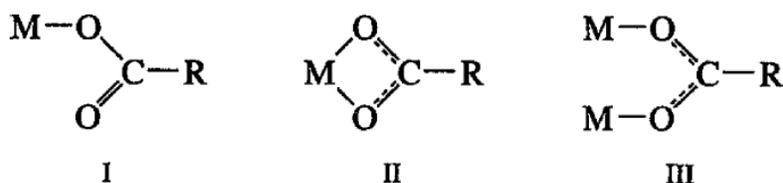


Figura 5.3.9 Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.3.11 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10

Los acetatos presentan principalmente tres distintos modos de coordinación al centro metálico, estos son: monodentada (I), bidentada (II) y puente (III). El modo de coordinación modifica considerablemente las bandas asociadas a este ion, principalmente $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ [2].



El espectro de infrarrojo para el compuesto 1 se muestra en la figura 5.3.10. Para este compuesto es importante apreciar, no sólo las bandas correspondientes al ligante (valores reportados en la tabla 5.3.2), sino también aquellas asociadas al ión acetato. Las bandas correspondientes al estiramiento COO^- del acetato se encuentran indicadas dentro del espectro, mostrando una $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)) = 193 \text{ cm}^{-1}$. Este valor es muy cercano al acetato en su forma iónica, lo cual es de esperar en compuestos con acetatos puente [18-20].

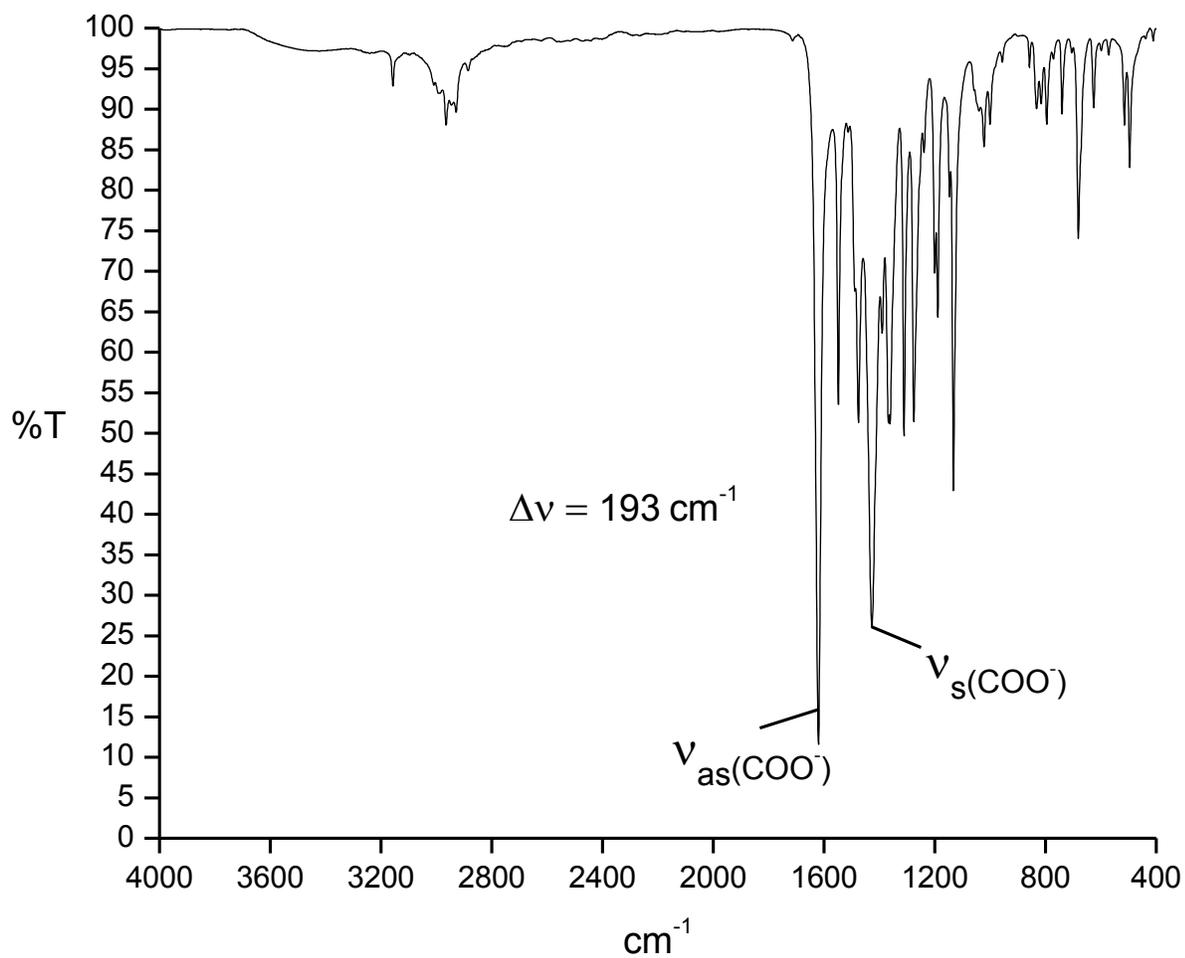


Figura 5.3.10 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

5.3.12 Espectro Electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **10**

El compuesto verde de cobre(II), compuesto **10**, presenta un espectro electrónico con una transición d-d, en 14488 cm^{-1} , asociada a una geometría de pirámide de base cuadrada (figura 5.3.11). El valor encontrado para el momento magnético efectivo (por átomo de cobre) de 1.50 M. B se encuentra por debajo de lo esperado para compuestos de Cu^{II} , este compuesto presenta dos centros metálicos por lo que una interacción entre ellos podría arrojar este valor. Un compuesto similar al presentado en este trabajo fue obtenido en el grupo de De Oliveira Silva, en el cual se reporta un valor de 1.55 M.B. para un compuesto con fórmula mínima $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_4(\text{Tinim})_2]$ [21]. En trabajos previos con metronidazol se logró sintetizar un compuesto con fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$, cuya transición electrónica está en 14000 cm^{-1} y presenta un momento magnético de 1.52 M.B [16]. La estructura de este compuesto se muestra en la figura 5.3.12.

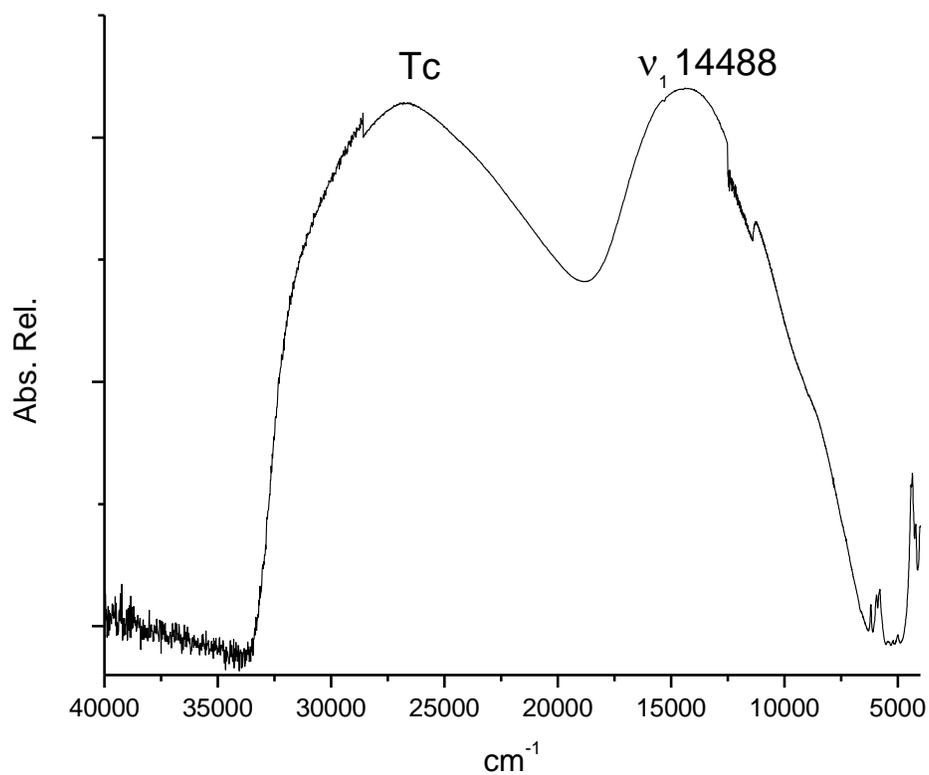


Figura 5.3.11 Espectro electrónico UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

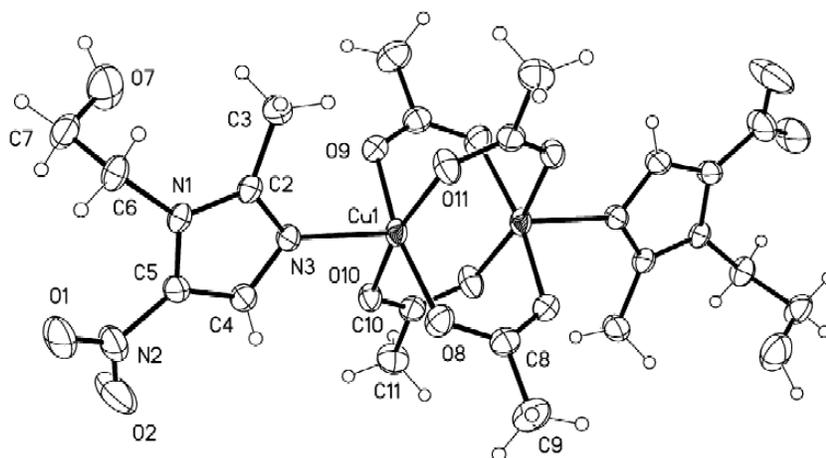


Figura 5.3.12 Estructura de rayos X para el compuesto $[\text{Cu}(\text{emni})\mu(\text{OAc})_2]_2$ [16].

5.3.13 Propuesta estructural para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **10**

El análisis elemental para el compuesto **10** indica que se trata de un compuesto dinuclear con una molécula de tinidazol por cada centro metálico. La espectroscopía electrónica y el espectro de infrarrojo sugieren que los acetatos se comportan como ligantes puente entre ambos átomos de cobre. Por su parte, las propiedades electrónicas y magnéticas muestran una posible geometría de pirámide de base cuadrada, tal como se ha reportado previamente tanto en compuestos con tinidazol como en compuestos con metronidazol [16,21]. La estructura propuesta para este compuesto se muestra en la figura 5.3.13.

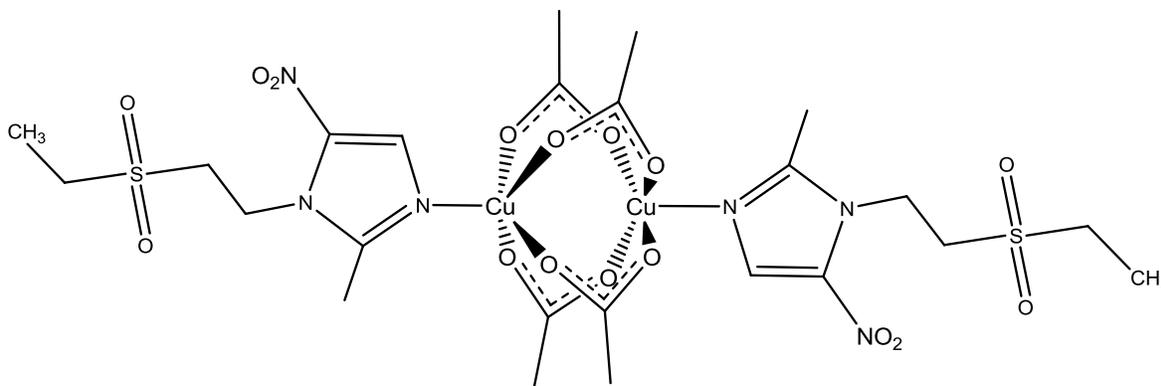


Figura 5.3.13 Propuesta estructural de $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.4 Resultados zinc

5.4.1 Análisis elemental

Compuestos de coordinación con cloruro, bromuro y nitrato fueron sintetizados empleando zinc(II) como centro metálico. La tabla 5.4.1 muestra los datos obtenidos para el análisis elemental de dichos compuestos. En todos los casos los porcentajes de cada compuesto se ajustan a la fórmula mínima mostrada.

Tabla 5.4.1 Análisis elemental de los compuestos de tnz con Zn^{II}

Compuesto	%Carbono exp/calc	%Hidrógeno exp/calc	%Nitrógeno exp/calc	%Azufre exp/calc
[Zn(tnz)₂Cl₂], 11	30.55/30.57	4.09/4.17	13.37/13.38	9.92/10.18
[Zn(tnz)₂Br₂], 12	26.80/26.82	3.54/3.66	11.86/11.74	8.31/8.93
[Zn(tnz)₂(NO₃)₂], 13	27.66/28.15	3.71/3.84	16.83/16.42	8.40/9.38

En los compuestos [Zn(tnz)₂Cl₂], [Zn(tnz)₂Br₂] y [Zn(tnz)₂(NO₃)₂] se aprecia que la esfera de coordinación está compuesta por 4 ligantes; de los cuales dos corresponden al ligante y los otros dos al anión correspondiente.

5.4.2 Espectroscopía de Infrarrojo

La tabla 5.4.2 muestra las vibraciones asociadas a los grupos funcionales características del tinidazol. Se comparan las bandas vibracionales del ligante sólo y aquellas del ligante en los compuestos de coordinación. El evidente desplazamiento entre las bandas indica la coordinación al centro metálico de Zn^{II}.

Tabla 5.4.2 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo (en cm⁻¹) para los compuestos de Zn^{II}

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{SO}_2)$
Tinidazol	1521	1474	1364	110	1427	1120
[Zn(tnz)₂Cl₂], 11	1563	1488	1374	114	1428	1130
[Zn(tnz)₂Br₂], 12	1561	1486	1373	113	1448	1130
[Zn(tnz)₂(NO₃)₂], 13	1566	1484	1370	114	1454	1127

5.4.3 Análisis vibracional del compuesto $[\text{Zn}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **13**

El espectro de infrarrojo para el compuesto **13** permite llevar a cabo una mejor elucidación estructural. La figura 5.4.1 muestra la comparación de los espectros de infrarrojo de $[\text{Zn}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, compuesto con geometría octaédrica. Ambos compuestos presentan el mismo número de bandas, muy cercanas entre sí. Empleando el análisis vibracional descrito por K. Nakamoto, se utiliza la diferencia entre el estiramiento asimétrico y simétrico del nitrato como parámetro para determinar su modo de coordinación, esta diferencia sugiere una posible geometría octaédrica [2,11].

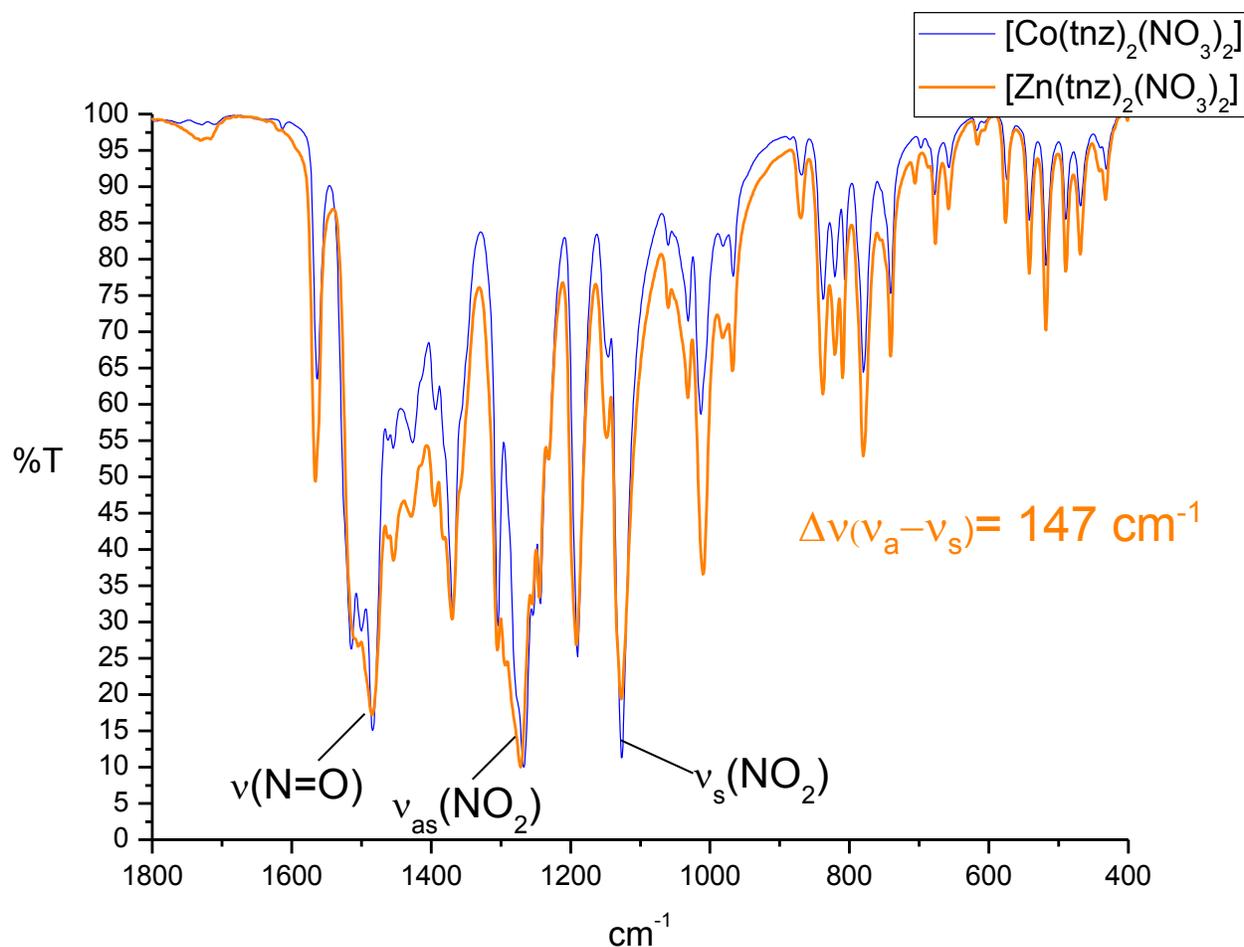


Figura 5.4.1 Comparación de espectro de infrarrojo de los compuestos $[\text{Zn}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.4.4 Propuesta estructural compuestos $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, **11** y $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, **12**

Los compuestos **11** y **12** tienen dos moléculas de tinidazol coordinadas al centro metálico, así como dos halógenos, esto nos indica que ambos compuestos de coordinación presentan un número de coordinación de 4. El zinc en su estado de oxidación(II) suele favorecer la formación de compuestos con geometría tetraédrica sobre aquellos de cuadro plano [6]. La figura 5.4.2 muestra la estructura propuesta para los compuestos **11** y **12** de zinc(II).

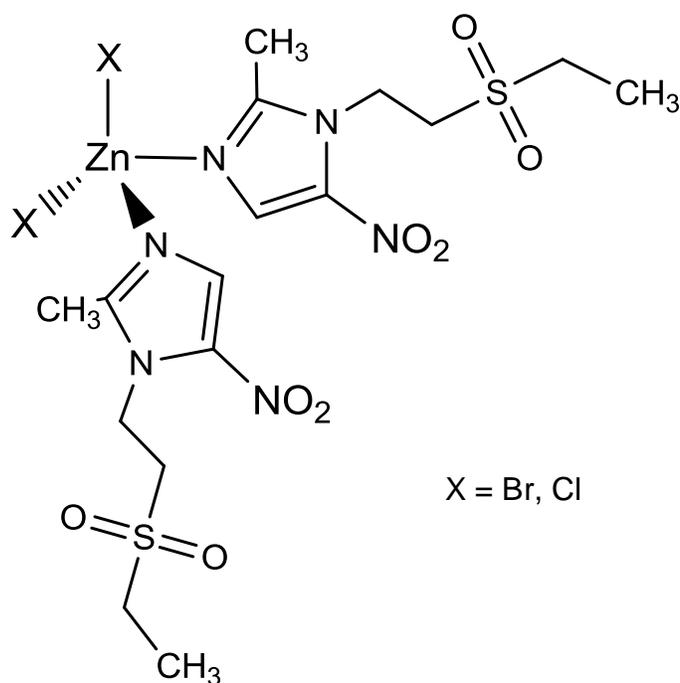


Figura 5.4.2 Estructura propuesta para los compuestos $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$

5.4.5 Propuesta estructural para el compuesto

$[\text{Zn}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$, **13**

El compuesto **13** presenta únicamente 4 ligantes, dos de ellos el derivado de nitroimidazol y los dos nitratos, los cuales presentan diversos modos de coordinación. Las vibraciones encontradas en el espectro de infrarrojo para este compuesto muestran que los nitratos actúan como ligantes bidentados y forman quelatos con el centro metálico de zinc(II). Este modo de coordinación de los aniones da lugar a una posible estructura octaédrica, la cual no es completamente extraña al Zn^{II} , ya que el compuesto catiónico $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, la especie predominante en solución, presenta justo esta geometría [6]. Sumado a esto también se encuentran reportados en la literatura una amplia gama de compuestos octaédricos de zinc(II) [22,23]. La estructura propuesta se encuentra en la figura 5.4.3.

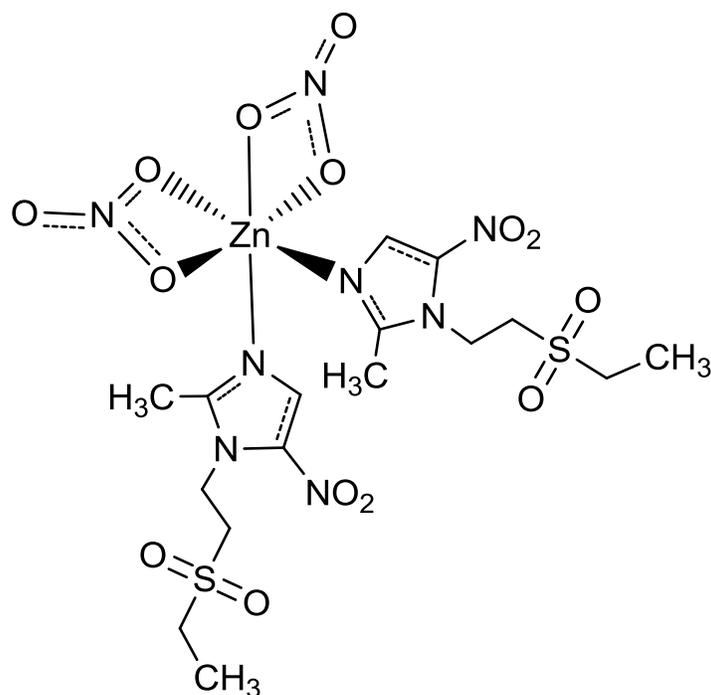


Figura 5.4.3 Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Zn}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

5.5 Resultados cadmio y mercurio

5.5.1 Análisis Elemental

Se sintetizaron dos compuestos, un compuesto con cadmio(II) y uno con mercurio(II). El análisis que corresponde a ambos compuestos se muestra en la tabla 5.5.1 Como se puede apreciar los compuestos $[\text{Cd}(\text{tnz})\text{Br}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$ muestran dos moléculas del ligante imidazólico, tinidazol, y dos contraiones dentro de la esfera de coordinación.

Tabla 5.5.1 Análisis elemental de los compuestos de tinidazol con Hg^{II} y Cd^{II}

Compuesto	%Carbono enc/calc	%Hidrógeno enc/calc	%Nitrógeno enc/calc	%Azufre enc/calc
$[\text{Cd}(\text{tnz})_2\text{Br}_2]$, 14	25.04/25.06	3.19/3.42	10.94/10.96	7.86/8.36
$[\text{Hg}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2]$, 15	25.24/25.06	3.17/3.42	10.96/10.97	8.24/8.24

5.5.2 Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo para los compuestos de cadmio(II) y mercurio(II), permite proponer la coordinación del ligante a estos metales. Como se puede apreciar en la tabla 7.5.2 existen desplazamientos en las bandas vibracionales representativas del tinidazol, esto sugiere la coordinación por parte del nitrógeno del anillo imidazólico al centro metálico correspondiente.

Tabla 5.5.2 Principales vibraciones en los espectros de infrarrojo (en cm^{-1}) para los compuestos de Hg^{II} y Cd^{II}

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$	$\nu(\text{NO}_2)_{\text{s}}$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{SO}_2)$
Tinidazol	1521	1474	1364	110	1427	1120
[Cd(tnz)₂Br₂], 14	1559	1485	1364	111	1427	1131
[Hg(tnz)₂Cl₂], 15	1550	1477	1368	109	1427	1135

5.5.3 Propuesta estructural para los compuestos

[Cd(tnz)₂Br₂], 14 y [Hg(tnz)₂Cl₂], 15

Los resultados mostrados para los compuestos **14** y **15** nos indican que ambos presentan un número de coordinación de 4. Compuestos de coordinación con Cd^{II} y Hg^{II} con sólo 4 ligantes tienden a la geometría tetraédrica [6]. Tomando esto en cuenta y dado el comportamiento apreciado en el presente trabajo de los compuestos de coordinación obtenido a partir de halogenuros podemos proponer que los compuestos [Cd(tnz)Br₂] y [Hg(tnz)₂Cl₂] presentan una estructura como la mostrada en la figura 5.5.1.

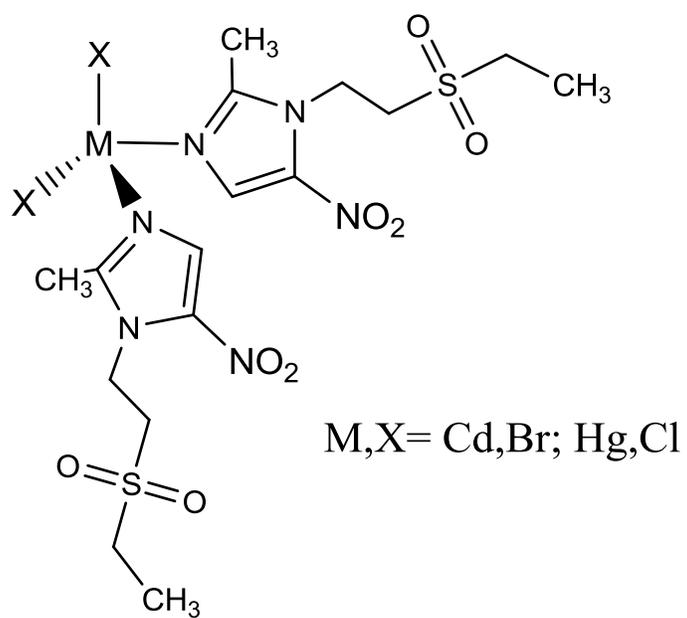


Figura 5.5.1 Estructura propuesta para los compuestos [Cd(tnz)Br₂] y [Hg(tnz)₂Cl₂]

5.6 Referencias

- [1] I. Alfaro-Fuentes; H. López-Sandoval; E. Mijangos; A. M. Duarte-Hernández; G. Rodríguez-López; M. I. Bernal-Uruchurtu; R. Contreras; Angelina Flores-Parra; N. Barba-Behrens. *Polyhedron*. 2014, **67**, 373-380.
- [2] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4^a ed. John Wiley & Sons. Nueva York, 1986.
- [3] E. Pretsch; T. Clere; J. Seibl, W. Simon. *Tablas de Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*. Alhambra, México, 1980.
- [4] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2^a ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [5] A. B. P. Lever. *J. Chem. Ed.* 1968, **45** (11), 711-712.
- [6] N. N. Greenwood; A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. 2^a ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1997.
- [7] J. E. Huheey; E. A. Keiter; R. L. Keiter. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. 4^a ed., Oxford University Press, 2007.
- [8] M. R. Rosenthal. *J. Chem. Ed.* 1973, **50** (5), 331-335.
- [9] C. C. Addison; W. B. Simpson. *J. Chem. Soc.* 1965, 598-602.
- [10] J. G. Allpress; A. N. Hambly. *Aust. J. Chem.* 1959, **12**, 569-574.
- [11] E. J. Duff; M. N. Hughes; K. J. Rutt. *J. Chem. Soc.* 1969, 2126-2128.
- [12] J. W. Steed; J. L. Atwood. *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [13] L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc.* 1958, 719-724.
- [14] B. J. Hathaway; A. A. G. Tomlinson. *Coord. Chem. Rev.* 1970, **5**, 1.

- [15] R. C. Slade; A. A. G. Tomlinson; B. J. Hathaway; D. E. Billing. *J. Chem. Soc.* 1968, **68**.
- [16] N. Galván Tejada; S. Bernès; S. Castillo-Blum; H. Nöth; R. Vicente; N. Barba-Behrens. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2002, **91**, 339-348.
- [17] J. Ferguson. *J. Chem. Phys.* 1964, **40**, 3406.
- [18] G. B. Deacon; R. J. Phillips. *Coord. Chem. Rev.* 1980, **33**, 227.
- [19] J. P. Bourke; R. D. Cannon; G. Grinter; U. A. Jayasooriya. *Spectrochim. Acta*. 1993, **49A**, 685.
- [20] S. Pal; J. W. Gohdes; W. C. A. Wilisch; W. H. Armstrong; *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 713.
- [21] A. C. Valderrama-Negrón; W. A. Alves; Á. S. Cruz; S. O. Rogero; D. de Oliveira Silva. *Inorganica Chimica Acta*. 2011, **367**, 58-92.
- [22] N. Srinivasana; S. Thirumarana; S. Ciattini. *Spectrochimica Acta A*. 2013, **102**, 263-268.
- [23] H. A. Ali; M. D. Darawsheha; E. Rappocciolo. *Polyhedron*. 2013, **61**, 235-241.

6. Resumen y Conclusiones

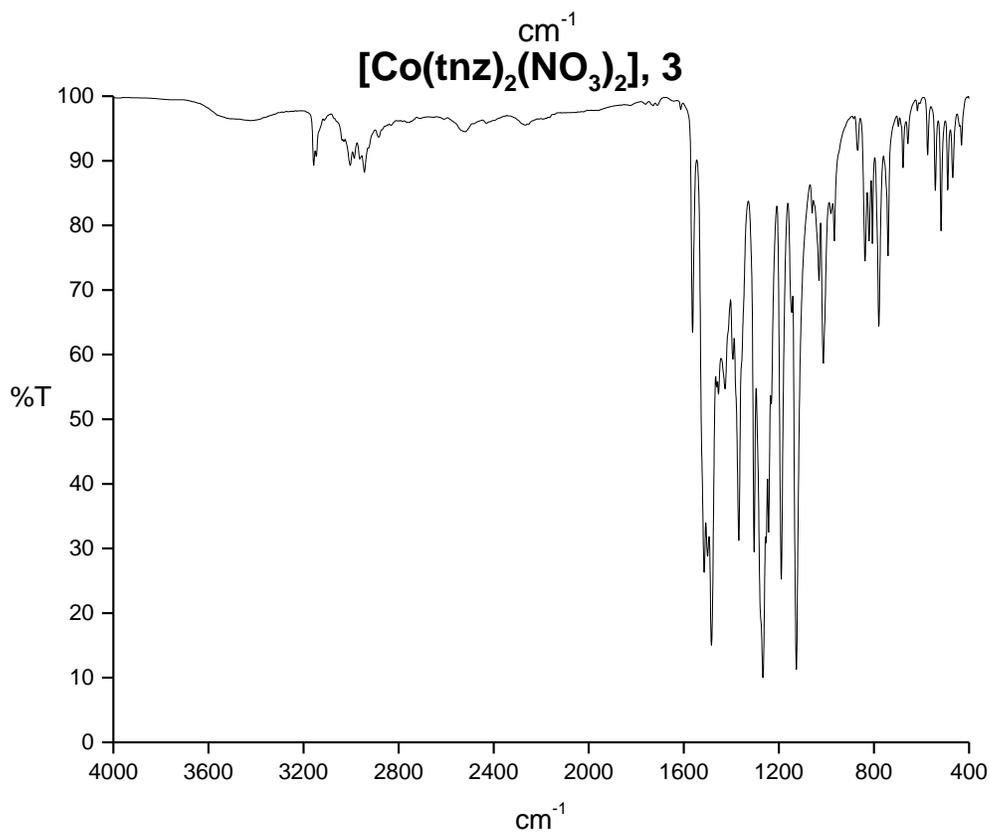
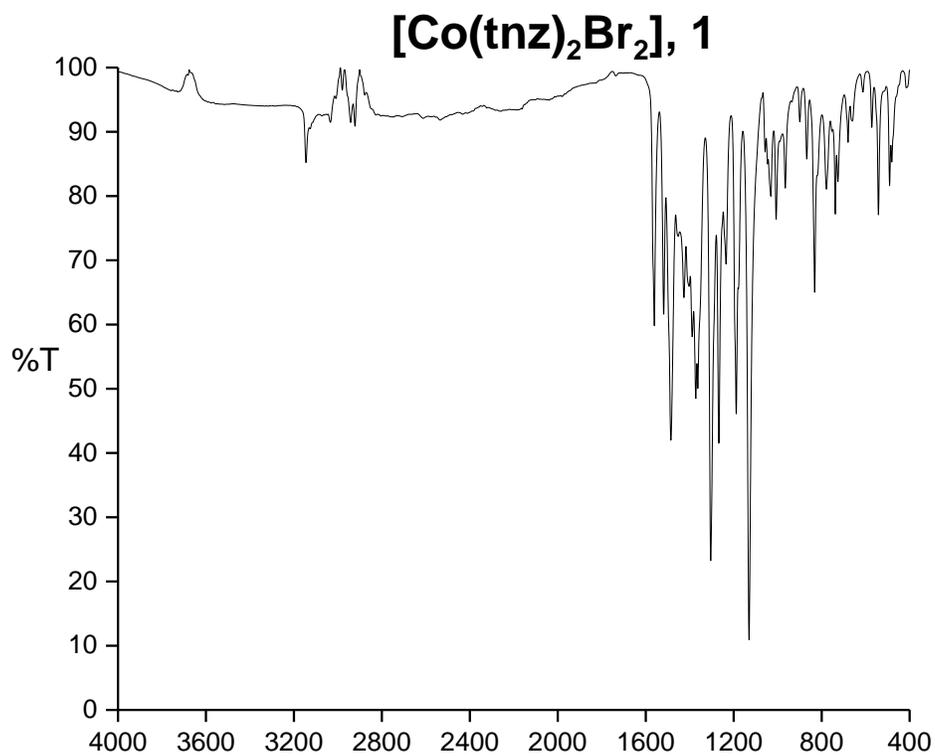
Se sintetizaron quince compuestos de coordinación con una interesante diversidad estructural debida principalmente a tres factores:

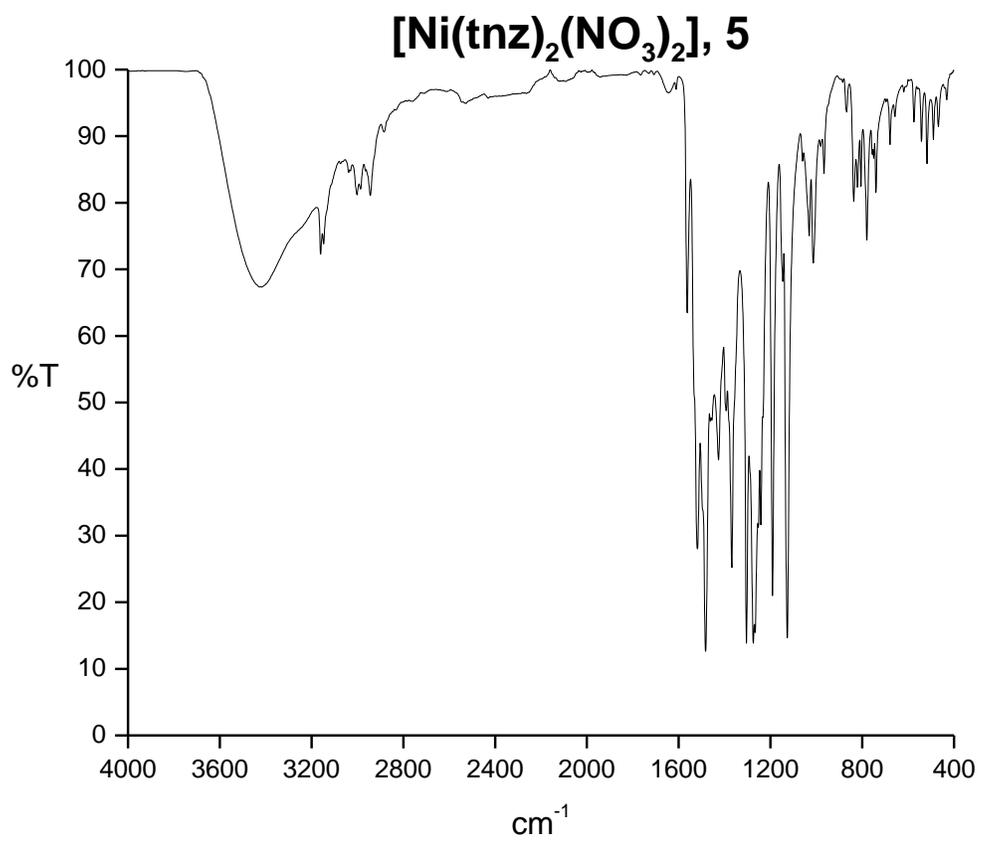
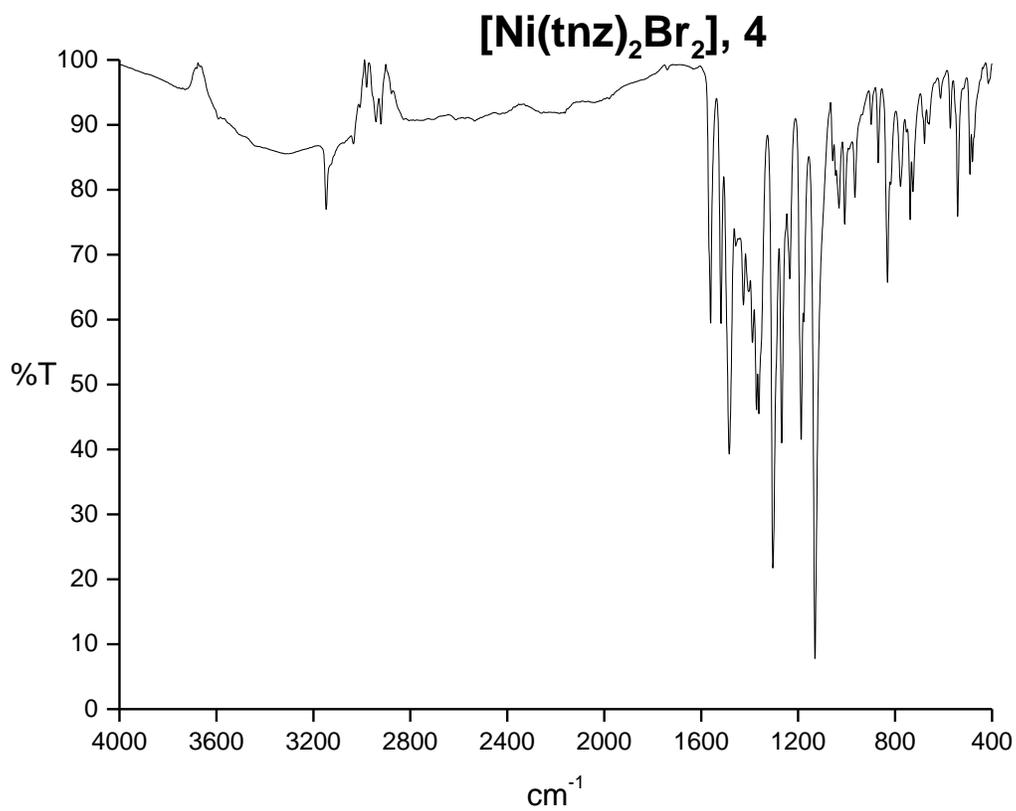
- El anión empleado para la síntesis de los compuestos es determinante en la estructura de los mismos. Los compuestos con geometría octaédrica se obtuvieron con el anión nitrato, el cual se coordina como quelato $\{[M(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]; M = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}} \text{ y } \text{Zn}^{\text{II}}\}$ y compuestos tetraédricos fueron aislados utilizando halogenuros $\{[M(\text{tnz})_2\text{X}_2]; M = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}} \text{ y } \text{Hg}^{\text{II}}; \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-\}$. Así mismo, los compuestos $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$ y $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presentan dos átomos pentacoordinados de Cu^{II} .
- El cobre(II) presenta la mayor versatilidad estructural al obtenerse compuestos tetraédricos, octaédricos y pentacoordinados. Ambos compuestos pentacoordinados de cobre(II) corresponden a compuestos dinucleares pero con diferente estructura. Para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$ se propone una geometría de bipirámide trigonal con ligantes cloro puente y terminal. Por su parte, para el compuesto $[\text{Cu}(\text{tnz})\mu(\text{AcO})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se propone una geometría de pirámide base cuadrada con ligantes acetato coordinándose como puente entra ambos centros metálicos.
- A partir del cloruro de cobre(II) fue posible obtener dos compuestos de coordinación diferentes, un compuesto amarillo con fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenido a temperatura ambiente y un compuesto azul, $[\text{Cu}(\text{tnz})_2\mu(\text{Cl})\text{Cl}]_2$, obtenido bajo reflujo de 4 h a 78°C . De esto es posible concluir que la temperatura y tiempo de reacción son cruciales en la síntesis de estos compuestos.

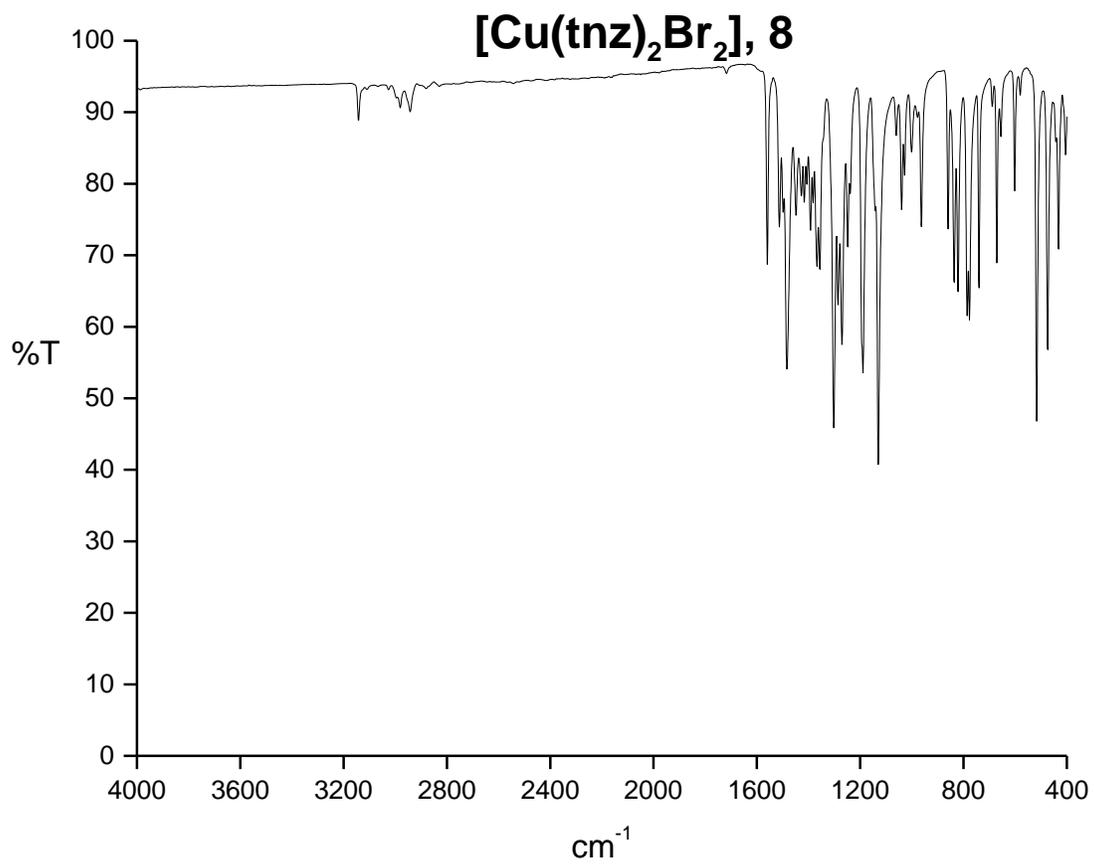
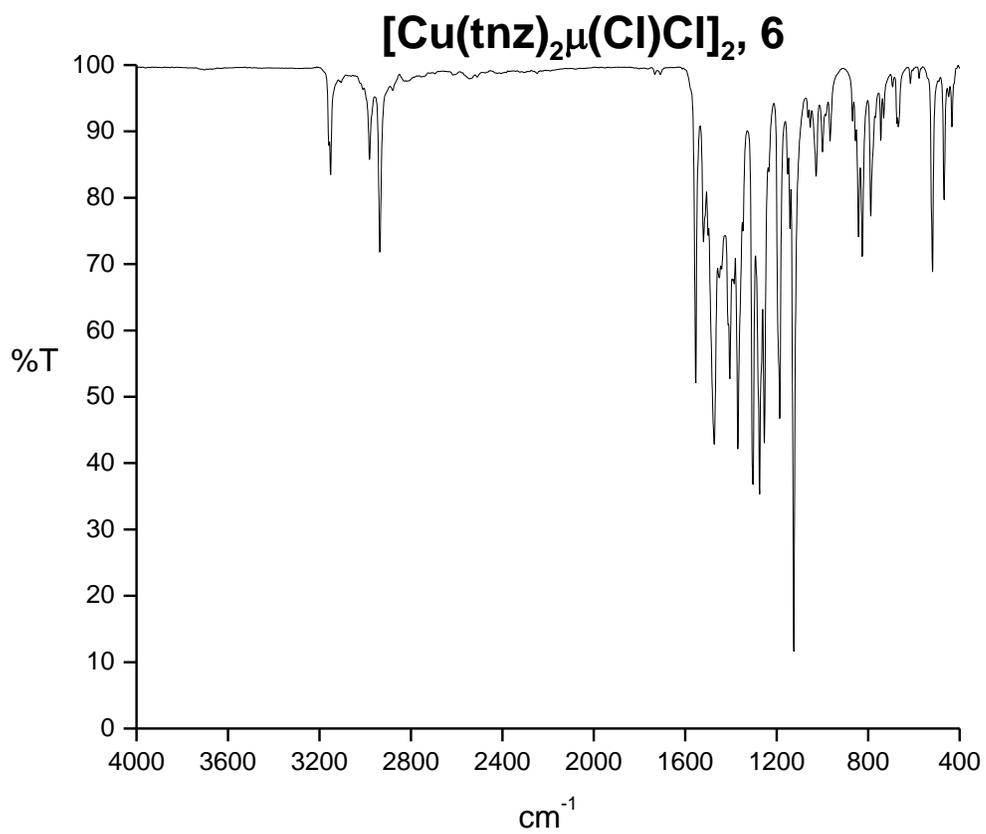
- Los compuestos tetraédricos presentan una interacción intramolecular conocida como $\text{par libre} \cdots \pi$, no apreciable en compuestos octaédricos ni pentacoordinados. Esta interacción, sumada a puentes de hidrógeno de distinta naturaleza, permiten la estabilización del conformero con una de las moléculas de tinidazol dobladas y confiere un arreglo supramolecular en dos dimensiones en forma de listón.
- El compuesto octaédrico $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$ presenta ambas moléculas de tinidazol de manera abierta, esto le confiere un arreglo supramolecular distinto al encontrado en compuestos tetraédricos.

7. Anexos

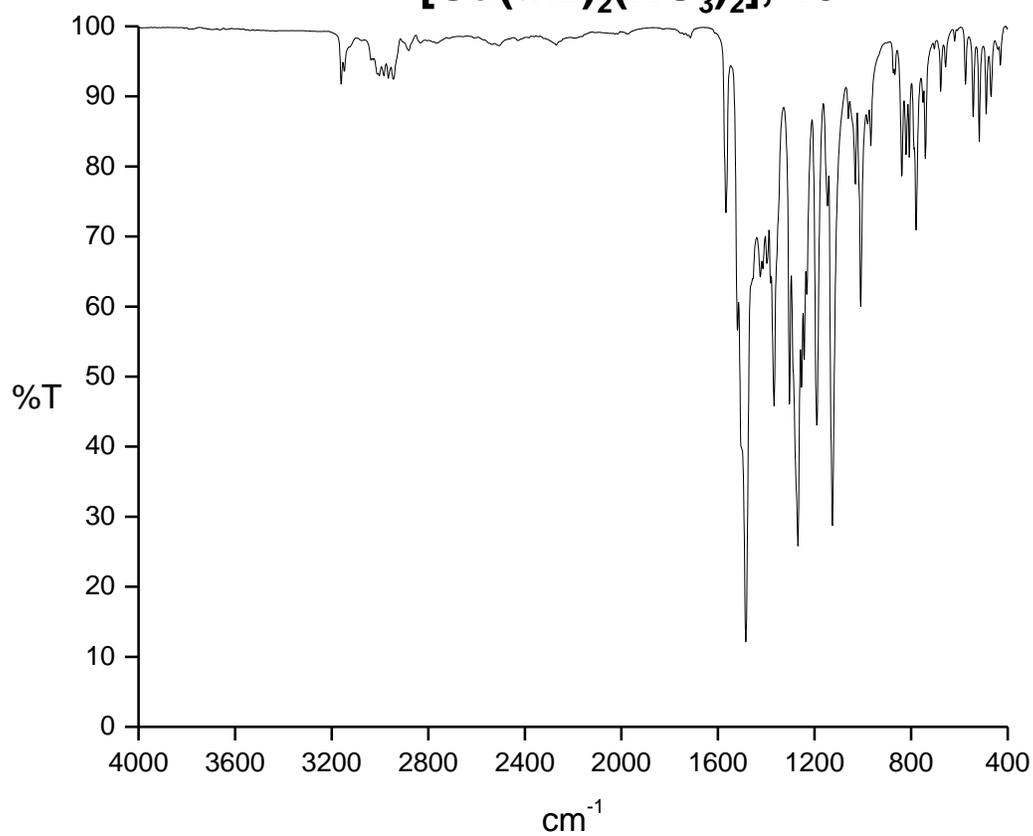
Anexo I: Espectros de Infrarrojo para los compuestos de coordinación



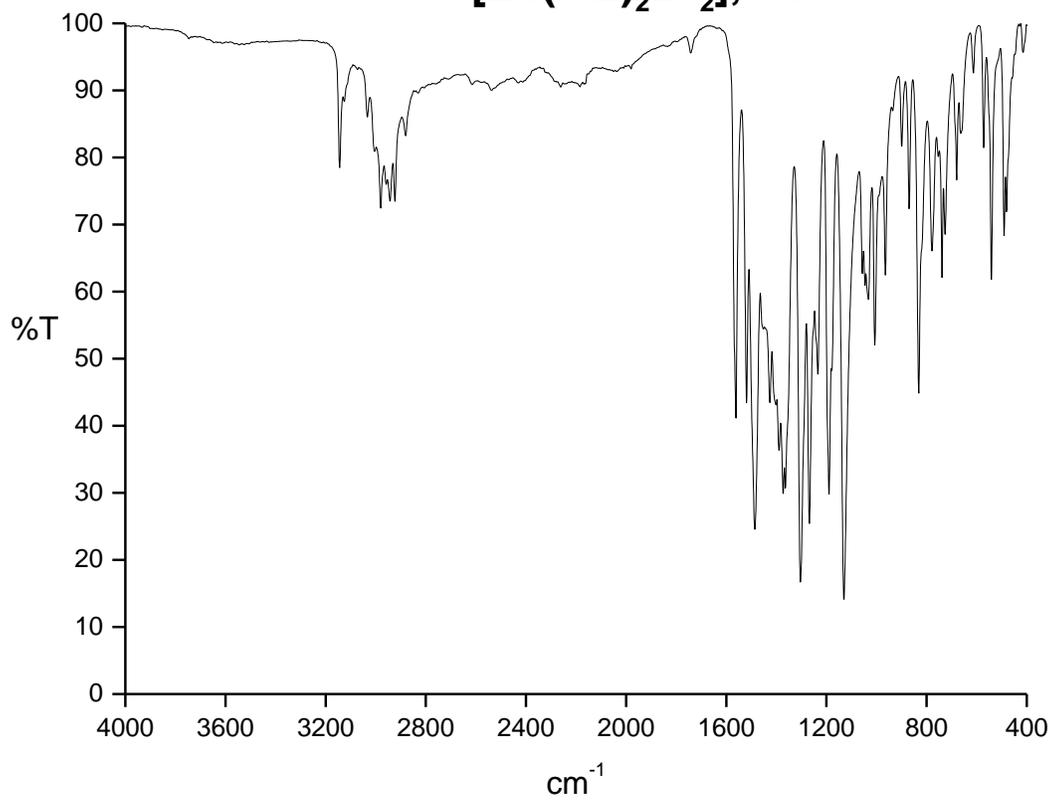


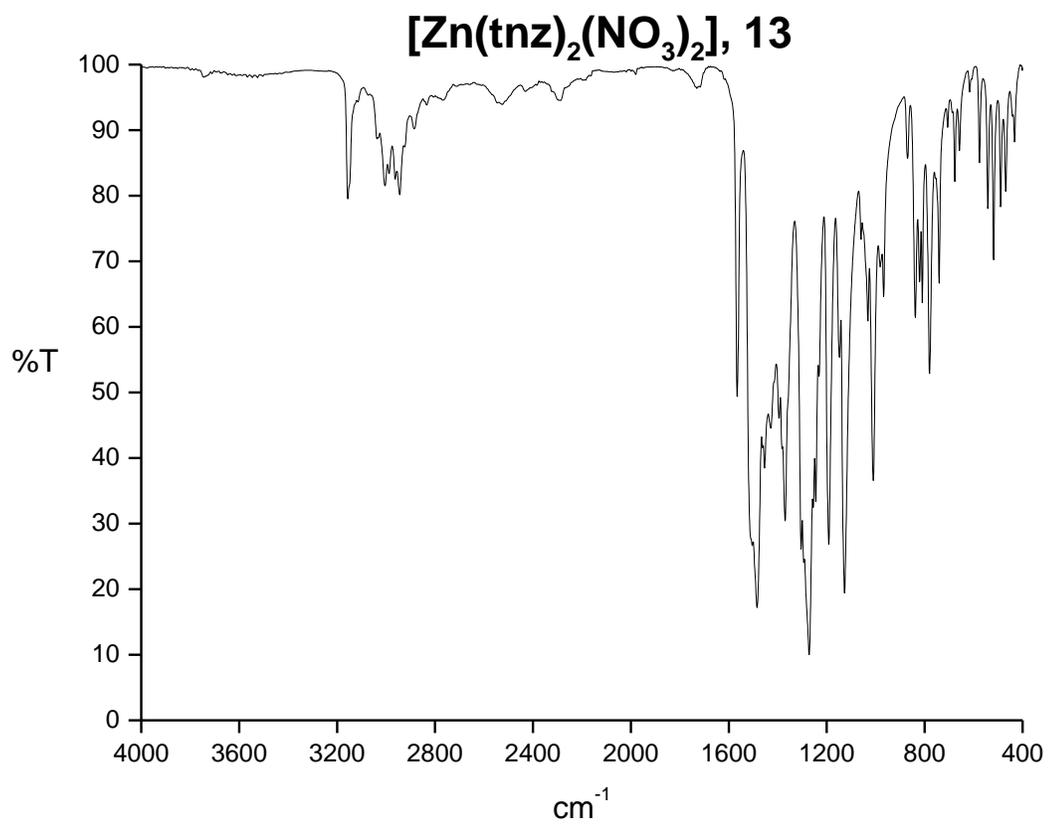
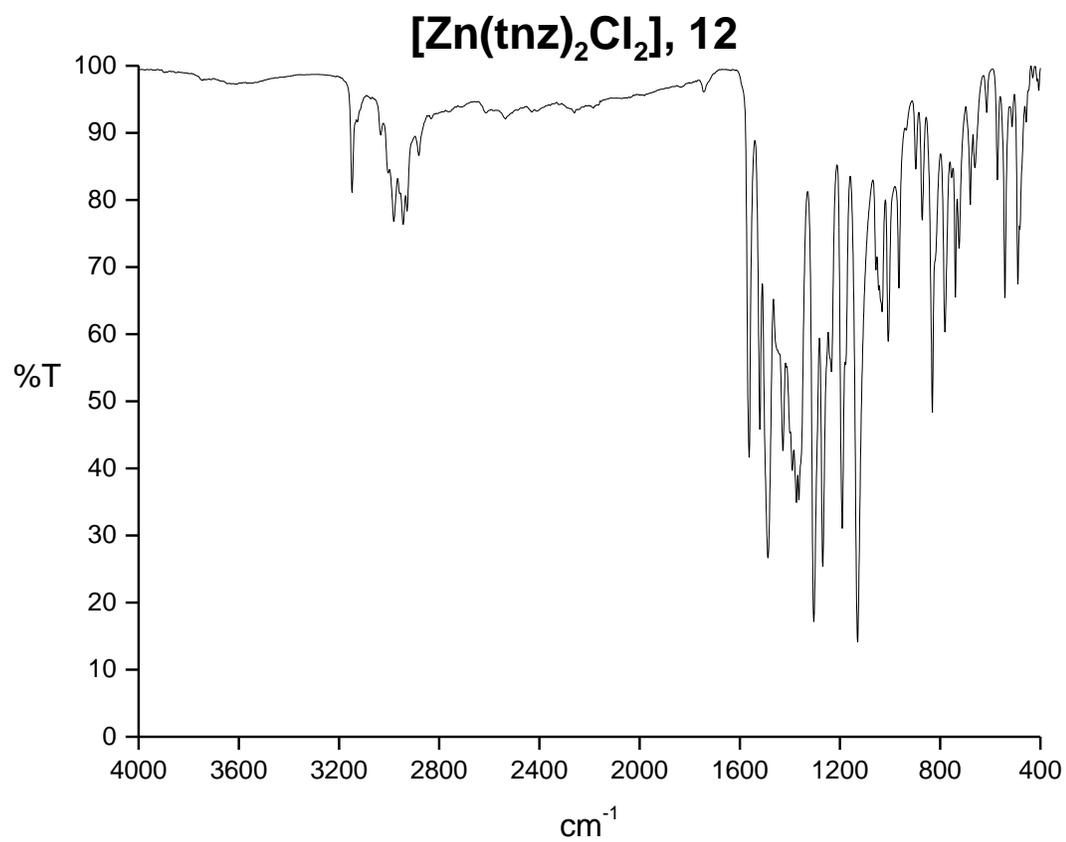


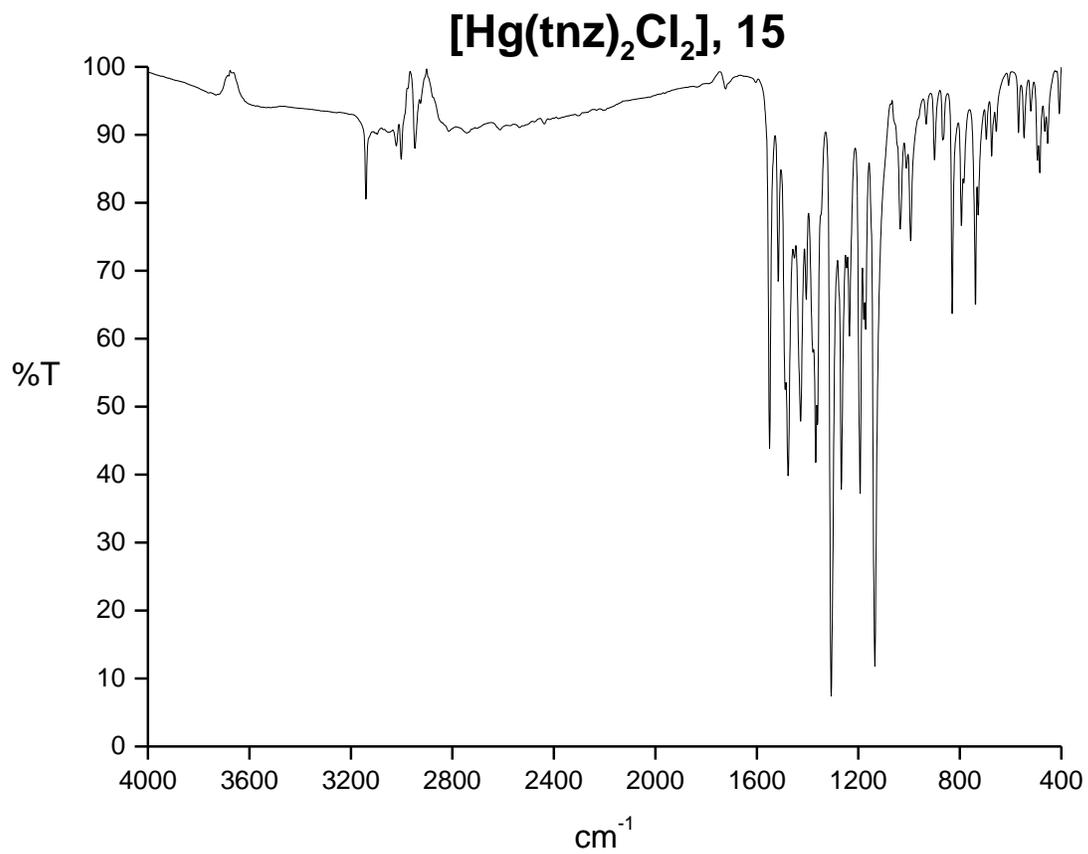
[Cu(tnz)₂(NO₃)₂], 10



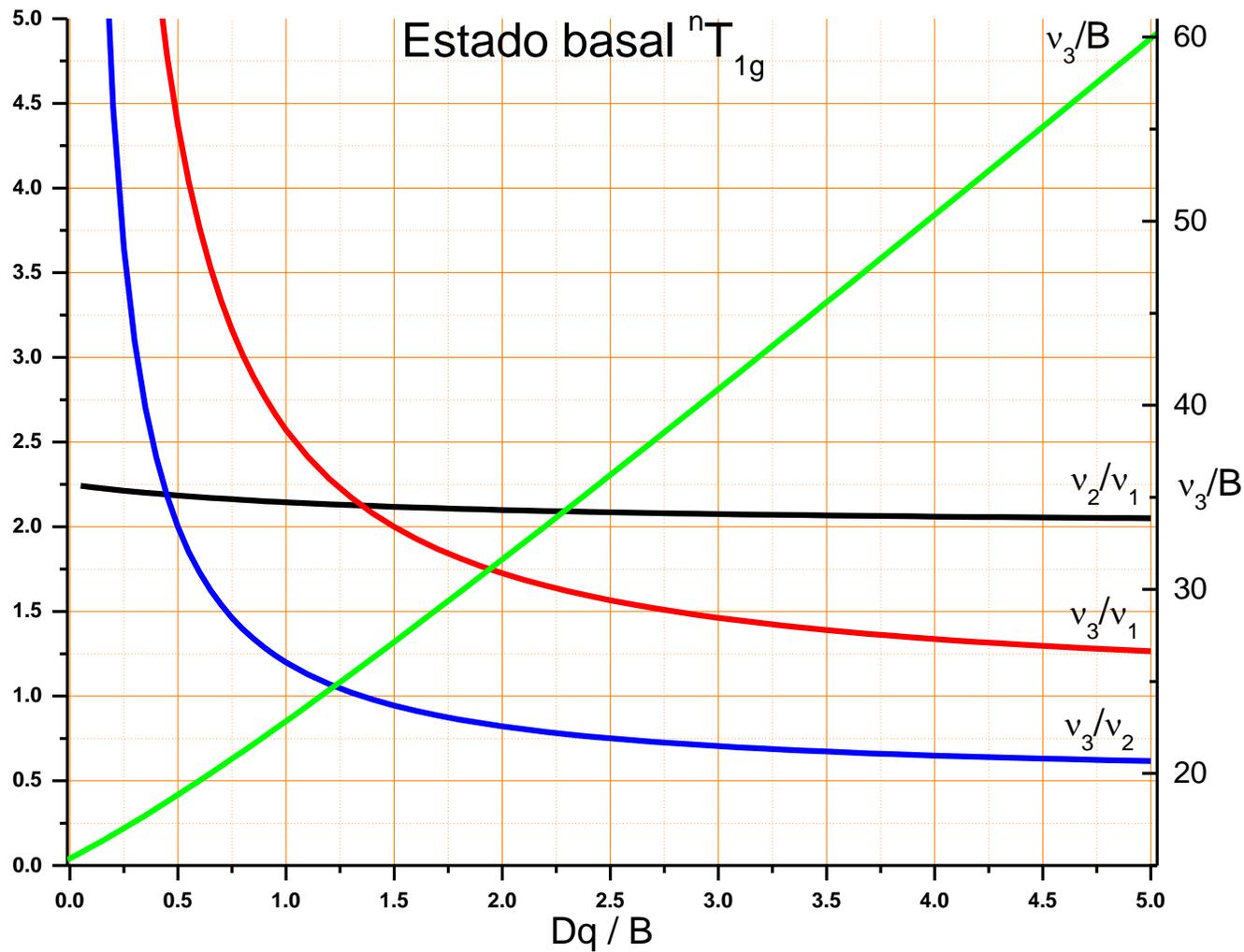
[Zn(tnz)₂Br₂], 11

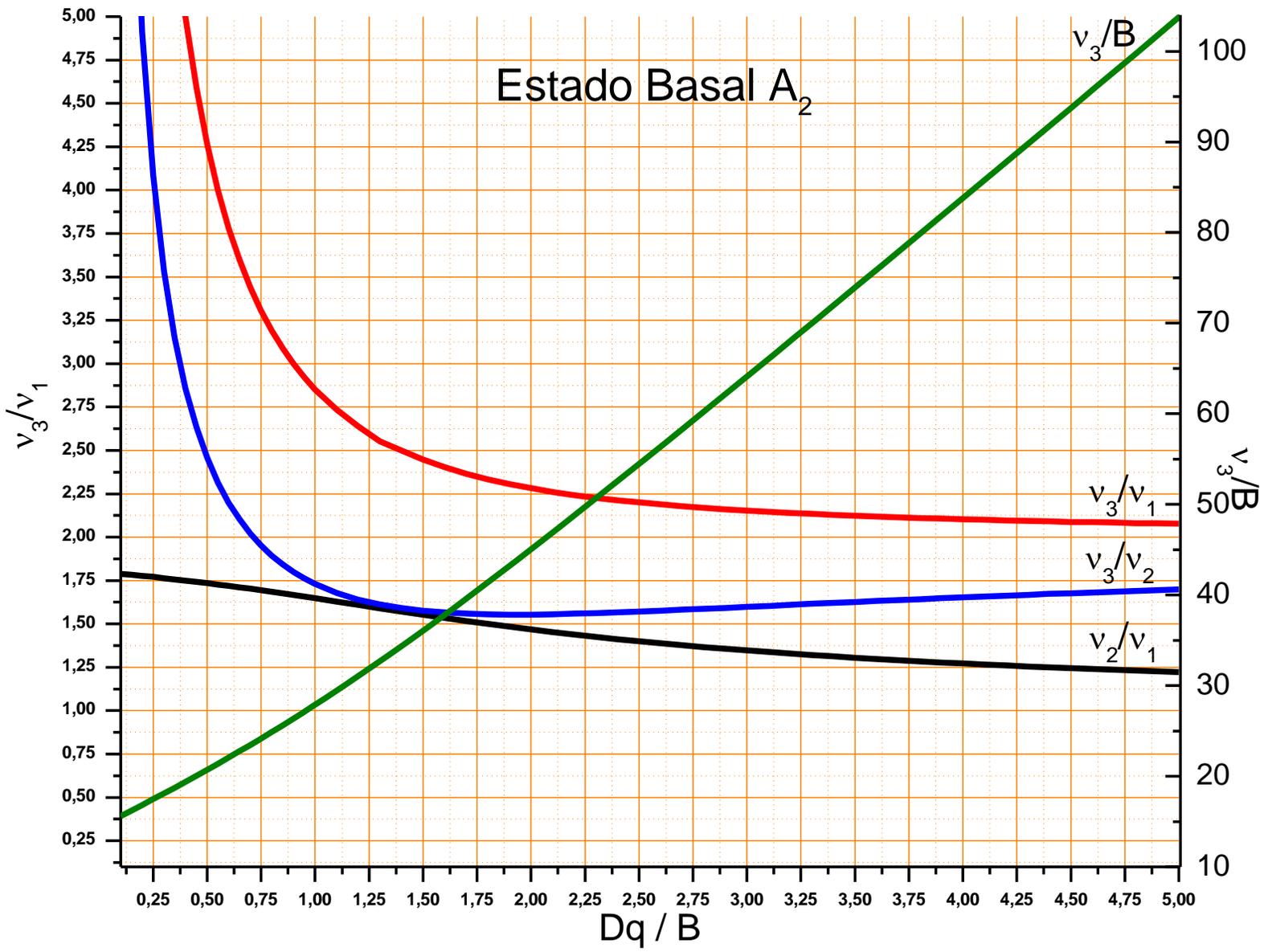






Anexo II: Cálculo de transiciones electrónicas, constante de repulsión electrónica (B) y $10Dq$





Compuesto [Co(tnz)₂Br₂]:

$$\nu_2 = 7322 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 15580 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{15580 \text{ cm}^{-1}}{7322 \text{ cm}^{-1}} = 2.128$$

De la gráfica para el estado A₂ tenemos que

$$\frac{Dq}{B} = 0.636 \text{ y } \frac{\nu_3}{B} = 23.257$$

de ahí que

$$B = \frac{\nu_3}{23.257} = \frac{15580 \text{ cm}^{-1}}{23.257} = 669.91 \text{ cm}^{-1}$$

y

$$Dq = 0.636 * B = 0.636 * 669.91 \text{ cm}^{-1} = 426.06 \text{ cm}^{-1}$$

así mismo

$$\nu_1 = 10 Dq = 4261 \text{ cm}^{-1}$$

Compuesto [Co(tnz)₂Cl₂]:

$$\nu_2 = 7756 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 16291 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{16291 \text{ cm}^{-1}}{7756 \text{ cm}^{-1}} = 2.100$$

De la gráfica para el estado A₂ tenemos que

$$\frac{Dq}{B} = 0.654 \text{ y } \frac{\nu_3}{B} = 23.606$$

de ahí que

$$B = \frac{\nu_3}{23.606} = \frac{16291 \text{ cm}^{-1}}{23.606} = 690.12 \text{ cm}^{-1}$$

y

$$Dq = 0.654 * B = 0.654 * 690.12 \text{ cm}^{-1} = 451.34 \text{ cm}^{-1}$$

así mismo

$$\nu_1 = 10 Dq = 4513 \text{ cm}^{-1}$$

Compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$:

$$\nu_1 = 8398 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 19493 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} = \frac{19493 \text{ cm}^{-1}}{8398 \text{ cm}^{-1}} = 2.321$$

De la gráfica para el estado T_1 tenemos que

$$\frac{Dq}{B} = 1.176, \quad \frac{\nu_3}{B} = 29.240 \text{ y } \frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.083$$

de ahí que

$$B = \frac{\nu_3}{29.240} = \frac{19493 \text{ cm}^{-1}}{29.240} = 666.66 \text{ cm}^{-1}$$

y

$$Dq = 1.176 * B = 1.176 * 666.66 \text{ cm}^{-1} = 783.99 \text{ cm}^{-1}$$

así mismo

$$10 Dq = 7840 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = \frac{\nu_3}{1.083} = \frac{19493 \text{ cm}^{-1}}{1.083} = 17999 \text{ cm}^{-1}$$

Anexo III: Datos cristalográficos del ligante tinidazol y el compuesto [Co(tnz)₂(NO₃)₂], 3

Fórmula empírica	C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₄ S
Color	Incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 _{1/n}
Dimensiones de celda	a 11.991 Å b 5.520 Å c 16.840 Å
Volumen	1105.06 Å ³
Z	4
Masa molecular	247.273 g/mol
Densidad (calc)	2.198 g/cm ³
Coefficiente de absorción	1.279 mm ⁻¹
F(000)	740
R _{int}	3.87 %
Índice final todos los datos	R = 0.046, wR2 = 0.113

Tabla 7.1 Distancia de los enlaces presentes en el ligante tinidazol

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
O5-N1	1.226(3)	N99-C50	1.464(2)
N1-O99	1.228(3)	N99-C98	1.383(3)
N1-C98	1.405(3)	C50-C99	1.522(2)
C98-C3	1.362(3)	C99-S1	1.774(2)
C3-N97	1.348(3)	S1-O1	1.440(2)
N97-C97	1.331(3)	S1-O2	1.435(1)
C97-C6	1.486(3)	S1-C48	1.771(2)
C97-N99	1.353(2)	C48-C47	1.513(3)

Tabla 7.2 Ángulos de enlace presentes en el ligante tinidazol

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
C97-N99-C98	105.1(2)	C98-C3-N97	110.0(2)
C97-N99-C98	126.2(2)	C99-S1-O1	107.72(9)
C98-N99-C50	128.6(2)	C99-S1-O2	107.30(9)
O5-N1-C98	117.1(2)	C99-S1-C48	106.5(1)
O5-N1-O99	123.1(2)	O1-S1-O2	118.02(9)
C98-N1-O99	119.9(2)	O1-S1-C48	107.8(1)
N99-C97-C6	123.8(2)	O2-S1-C48	108.8(1)
N99-C98-N97	112.2(2)	C97-N97-C3	105.6(2)
C6-C97-N97	124.0(2)	C50-C99-S1	113.2(1)
N99-C98-N1	125.6(2)	S1-C48-C47	114.2(2)
N99-C98-C3	107.1(2)	N1-C98-C3	127.4(2)

Datos cristalográficos para el compuesto [Co(tnz)₂Cl₂], 1

Fórmula empírica	CoCl ₂ C ₁₆ H ₂₆ N ₆ O ₈ S ₂
Color	Azul
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de celda	a 22.550 Å b 11.807 Å c 21.312 Å
Volumen	5337.47 Å ³
Z	8
Masa molecular	623.00 g/mol
Densidad (calc)	1.749 g/cm ³
Coefficiente de absorción	1.182 mm ⁻¹
F(000)	2889
R _{int}	8.57%
Indice final todos los datos	R = 0.150, wR2 = 0.241

Tabla 7.3 Distancias de enlace presentes en el compuesto [Co(tnz)₂Cl₂]

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co1-Cl1'	2.229(2)	C3'-C2'	1.331(8)
Co1-Cl	2.228(2)	N3'-C2'	1.427(9)
Co1-N1'	2.035(4)	N3'-O1'	1.23(1)
Co1-N1	2.034(4)	O1-N3	1.21(1)
S1'-O4'	1.428(8)	N2-C1	1.36(1)
S1'-C6'	1.769(7)	N2-C2	1.37(1)
S1'-O3'	1.429(6)	N2-C5	1.68(1)
S1'-C7'	1.794(9)	C3-C2	1.351(8)
S1-O3	1.482(8)	N3-C2	1.42(1)
S1-C7	1.75(1)	N3-O2	1.227(8)
S1-O4	1.359(9)	C1-C4	1.47(1)
S1-C6	1.94(1)	C7-C8	1.43(1)
N1'-C1'	1.330(8)	C7'-C8'	1.24(2)
N1'-C3'	1.364(9)	C6-C5	1.38(1)
N1-C3	1.367(9)	C3'-C2'	1.331(8)
N1-C1	1.325(7)	N3'-C2'	1.427(9)
N2'C1'	1.350(7)	N3'-O1'	1.23(1)
N2'C5'	1.486(7)	O1-N3	1.21(1)
N2'-C2'	1.380(9)	N2-C1	1.36(1)
O2'N3'	1.226(9)	N2-C2	1.37(1)
C1'-C4'	1.48(1)	N2-C5	1.68(1)
C5'-C6'	1.520(8)	C3-C2	1.351(8)

Tabla 7.4 Ángulos de enlace presentes en el compuesto [Co(tnz)₂Cl₂]

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
Cl1'-Co1-Cl	116.48(8)	C1'-N2'-C5'	125.1(5)	N2-C2-C3	107.4(6)
Cl1'-Co1-N1'	103.6(1)	C1'-N2'-C2'	105.9(5)	N2-C2-N3	126.1(6)
Cl1'-Co1-N1	115.7(1)	C5'-N2'-C2'	128.9(5)	C3-C2-N3	126.4(6)
Cl-Co1-N1'	115.2(1)	N1'-C1'-N2'	110.3(5)	S1'-C6'-C5'	114.2(4)
Cl-Co1-N1	105.8(1)	N1'-C1'-C4'	124.3(6)	S1-C7-C8	113.2(8)
N1'-Co1-N1	99.0(2)	N2'-C1'-C4'	125.4(6)	S1'-C7'-C8'	118(1)
O4'-S1'-C6'	108.6(3)	N2'-C5'-C6'	112.6(5)	S1-C6-C5	98.7(8)
O4'-S1'-O3'	117.2(4)	N1'-C3'-C2'	108.7(6)	N2-C5-C6	97.1(8)
O4'-S1'-C7'	111.1(4)	O2'-N3'-C2'	119.6(6)	N2'-C2'-C3'	108.2(5)
C6'-S1'-O3'	108.1(3)	O2'-N3'-O1'	124.2(7)	N2'-C2'-N3'	124.8(6)
C6'-S1'-C7'	102.9(4)	C2'-N3'-O1'	116.2(7)	C3'-C2'-N3'	127.0(6)
O3'-S1'-C7'	108.0(4)	C1-N2-C2	107.0(6)	N1-C3-C2	108.4(5)
O3-S1-C7	107.0(4)	C1-N2-C5	121.1(6)	O1-N3-C2	117.0(7)
O3-S1-O4	118.8(5)	C2-N2-C5	128.4(6)	O1-N3-O2	124.5(7)
O3-S1-C6	104.4(5)	O4-S1-C6	112.0(5)	C2-N3-O2	118.5(7)
C7-S1-O4	109.2(5)	Co1-N1'-C1'	128.5(4)	N1-C1-N2	109.7(6)
C7-S1-C6	104.3(5)	Co1-N1'-C3'	122.8(4)	N1-C1-C4	126.0(7)
Co1-N1-C3	122.9(4)	C1'-N1'-C3'	107.0(5)	N2-C1-C4	124.3(7)
Co1-N1-C1	127.6(4)	C3-N1-C1	107.6(5)		

Datos cristalográficos para el compuesto [Co(tnz)₂Br₂], 2

Fórmula empírica	CoBr ₂ C ₁₆ H ₂₆ N ₆ O ₈ S ₂
Color	Azul
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de celda	a 22.531 Å b 11.952 Å c 21.637 Å
Volumen	5483.55 Å ³
Z	8
Masa molecular	710.90 g/mol
Densidad (calc)	1.945 g/cm ³
Coefficiente de absorción	4.222 mm ⁻¹
F(000)	3213
R _{int}	5.81%
Indice final todos los datos	R = 0.130, wR2 = 0.168

Tabla 7.5 Distancias de enlace presentes en el compuesto [Co(tnz)₂Br₂]

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Br1-Co1	2.363(1)	N2-C1	1.333(8)
Br1'-Co1	2.3671(9)	N2-C2	1.367(8)
Co1-N1'	2.031(4)	N2-C5	1.529(7)
Co1-N1	2.035(5)	C1-C4	1.50(1)
S1-O4'	1.431(6)	O2'-N3'	1.212(7)
S1-C6'	1.766(7)	C3-C2	1.358(8)
S1-C7'	1.775(7)	C2-N3	1.42(1)
S1-O3'	1.439(4)	C1'-C4'	1.47(1)
S2-O4	1.443(5)	C6'-C5'	1.523(8)
S2-O3	1.380(6)	O2-N3	1.209(9)
S2-C6	1.787(6)	N3'-O1'	1.22(1)
S2-C7	1.762(8)	N3-O1	1.222(8)
N1'-C3'	1.367(9)	C6-C5	1.51(1)
N1'-C1'	1.326(8)	C7-C8	1.47(1)
N1-C1	1.342(7)	C7'-C8'	1.41(2)
N1-C3	1.362(9)	N2-C1	1.333(8)
N2'-C2'	1.384(9)	N2-C2	1.367(8)
N2'-C1'	1.353(6)	N2-C5	1.529(7)
N2'-C5'	1.459(7)	C1-C4	1.50(1)
C3'-C2'	1.349(8)	O2'-N3'	1.212(7)
C2'-N3'	1.430(9)	C3-C2	1.358(8)
Br1-Co1	2.363(1)	C2-N3	1.42(1)

Tabla 7.6 Ángulos de enlace presentes en el compuesto [Co(tnz)₂Br₂]

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
Br1-Co1-Br1'	115.24(4)	Co1-N1'-C1'	128.1(4)	N2-C1-C4	124.5(6)
Br1-Co1-N1'	104.9(1)	C3'-N1'-C1'	107.3(5)	N1-C3-C2	107.6(5)
Br1-Co1-N1	115.1(1)	Co1-N1-C1	127.1(4)	N2-C2-C3	108.4(5)
Br1'-Co1-N1'	114.1(1)	Co1-N1-C3	123.4(4)	N2-C2-N3	125.8(6)
Br1'-Co1-N1	107.2(1)	C1-N1-C3	106.7(5)	C3-C2-N3	125.7(6)
N1'-Co1-N1	99.4(2)	C2'-N2'-C1'	105.9(4)	N1'-C1'-N2'	110.6(5)
O4'-S1-C6'	108.9(3)	C2'-N2'-C5'	128.4(5)	N1'-C1'-C4'	124.4(5)
O4'-S1-C7'	110.9(4)	C1'-N2'-C5'	125.6(5)	N2'-C1'-C4'	125.0(5)
O4'-S1-O3'	116.4(3)	N1'-C3'-H3'	125.8(6)	S1-C6'-C5'	113.6(5)
C6'-S1-C7'	102.7(3)	N1'-C3'-C2'	108.2(5)	N2'-C5'-C6'	113.8(5)
C6'-S1-O3'	108.2(3)	H3'-C3'-C2'	125.9(6)	C2'-N3'-O2'	119.0(6)
C7'-S1-O3'	108.8(3)	N2'-C2'-C3'	107.9(5)	C2'-N3'-O1'	116.1(6)
O4-S2-O3	120.3(4)	N2'-C2'-N3'	125.3(5)	O2'-N3'-O1'	124.9(6)
O4-S2-C6	105.9(3)	C3'-C2'-N3'	126.7(6)	C2-N3-O2	117.3(6)
O4-S2-C7	108.3(3)	C1-N2-C2	106.3(5)	C2-N3-O1	118.6(6)
O3-S2-C6	108.8(3)	C1-N2-C5	123.0(5)	O2-N3-O1	124.0(6)
O3-S2-C7	108.6(3)	C2-N2-C5	129.6(5)	S2-C6-C5	108.7(5)
C6-S2-C7	103.8(3)	N1-C1-N2	110.9(5)	S2-C7-C8	112.1(6)
Co1-N1'-C3'	122.9(4)	N1-C1-C4	124.6(6)	N2-C5-C6	109.9(6)

Datos cristalográficos del compuesto [Co(tnz)₂(NO₃)₂], 3

Fórmula empírica	CoC ₁₆ H ₂₆ N ₈ O ₁₄ S ₂
Color	Púrpura
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /n
Dimensiones de celda	a 20.903 Å b 6.522 Å c 21.396 Å
Volumen	2675.99 Å ³
Z	4
Masa molecular	677.03 g/mol
Densidad (calc)	1.682 g/cm ³
Coefficiente de absorción	0.880 mm ⁻¹
F(000)	1396
R _{int}	4.93%
Indice final todos los datos	R = 0.074, wR2 = 0.145

Tabla 7.7 Distancias de enlaces presentes en el compuesto [Co(tnz)₂(NO₃)₂]

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co1-N1	2.068(3)	N1'-C1'	1.342(3)
Co1-N1'	2.066(3)	N1'-C3'	1.361(4)
Co1-O5	2.220(3)	O4'-N3'	1.226(4)
Co1-O6	2.080(2)	O4-N3	1.220(4)
Co1-O6'	2.101(2)	C1'-C8'	1.472(3)
Co1-O5'	2.255(3)	C4-C5	1.524(4)
S1-O1	1.436(2)	C1-C8	1.473(3)
S1-C5	1.783(3)	N3-C2	1.421(4)
S1-O2	1.437(2)	N3-O3	1.224(3)
S1-C6	1.763(4)	C4'-C5'	1.524(4)
S1'-O1'	1.430(2)	O5-O4	1.251(4)
S1'-C5'	1.779(3)	O6-N4	1.288(4)
S1'-O2'	1.431(2)	O6'-N4'	1.281(4)
S1'-C6'	1.776(4)	O5'-O4'	1.249(4)
N2'-C1'	1.343(4)	N4-O7	1.211(4)
N2'-C4'	1.467(4)	N3'-C2'	1.413(4)
N2'-C2'	1.383(3)	N3'-O3'	1.224(3)
N2'-C4	1.475(4)	C2'-C3'	1.339(5)
N2'-C1	1.350(4)	C3-C2	1.345(5)
N2'-C2	1.377(3)	N4'-O7'	1.212(3)
N1-C1	1.333(3)	C6-C7	1.499(4)
N1-C3	1.365(4)	C6'-C7'	1.508(8)

Tabla 7.8 Ángulos de enlace presentes en el compuesto $[\text{Co}(\text{tnz})_2(\text{NO}_3)_2]$

Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)	Ángulo	Grados (°)
N1-Co1-N1'	104.31(9)	C5'-S1'-C6'	105.7(2)	C2-N3-O3	116.7(3)
N1-Co1-O5	87.01(9)	O2'-S1'-C6'	108.7(2)	N2'-C4'-C5'	111.5(2)
N1-Co1-O6	97.01(9)	C1'-N2'-C4'	126.0(2)	Co1-O5-N4	89.9(2)
N1-Co1-O6'	105.55(9)	C1'-N2'-C2'	105.9(2)	Co1-O6-N4	95.4(2)
N1-Co1-O5'	159.84(9)	C4'-N2'-C2'	128.1(2)	Co1-O6'-N4'	96.1(2)
N1'-Co1-O5	163.57(9)	C4-N2-C1	125.1(2)	Co1-O5'-N4'	89.8(2)
N1'-Co1-O6	106.49(9)	C4-N2-C2	128.5(2)	O5-N4-O6	115.0(3)
N1'-Co1-O6'	95.86(9)	C1-N2-C2	106.1(2)	O5-N4-O7	124.2(3)
N1'-Co1-O5'	90.48(9)	Co1-N1-C1	128.3(2)	O6-N4-O7	120.8(3)
O5-Co1-O6	59.61(9)	Co1-N1-C3	124.1(2)	O4'-N3'-C2'	120.0(3)
O5-Co1-O6'	92.41(9)	C1-N1-C3	106.7(2)	O4'-N3'-O3'	123.4(3)
O5-Co1-O5'	81.76(9)	Co1-N1'-C1'	131.1(2)	C2'-N3'-O3'	116.6(3)
O6-Co1-O6'	143.13(9)	Co1-N1'-C3'	122.2(2)	N2'-C2'-N3'	125.1(2)
O6-Co1-O5'	91.70(9)	C1'-N1'-C3'	106.0(2)	N2'-C2'-C3'	107.8(2)
O6'-Co1-O5'	58.57(9)	N2'-C1'-N1'	111.0(2)	N3'-C2'-C3'	127.0(3)
O1-S1-C5	108.1(1)	N2'-C1'-C8'	124.8(3)	S1'-C5'-C4'	110.8(2)
O1-S1-O2	118.0(1)	N1'-C1'-C8'	124.3(3)	N1-C3-C2	108.8(3)
O1-S1-C6	107.5(1)	N2-C4-C5	112.4(2)	N2-C2-N3	125.5(3)
C5-S1-O2	107.7(1)	N2-C1-N1	110.6(2)	N2-C2-C3	107.8(3)
C5-S1-C6	106.1(1)	N2-C1-C8	124.9(2)	N3-C2-C3	126.6(3)
O2-S1-C6	108.7(2)	N1-C1-C8	124.5(3)	N1'-C3'-C2'	109.3(3)
O1'-S1'-C5'	108.7(1)	S1-C5-C4	109.6(2)	O6'-N4'-O5'	115.1(3)
O1'-S1'-O2'	117.0(1)	O4-N3-C2	119.5(3)	O6'-N4'-O7'	121.1(3)
C5'-S1'-C6'	108.6(2)	O4-N3-O3	123.8(3)	O5'-N4'-O7'	123.8(3)