



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE METALES DE TRANSICIÓN CON
LIGANTES TETRADENTADOS DERIVADOS DE BENZOTIAZOL

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. RICARDO DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ

TUTORA: DRA. NORÁH Y. BARBA BEHRENS

ENTIDAD DE ADSCRIPCIÓN: FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F. MAYO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. LENA RUIZ AZUARA
Vocal: DR. PANKAJ SHARMA
Vocal: DR. HERBERT HÖPFL BACHNER
Vocal: DR. JESÚS GRACIA MORA
Secretario: DR. VOJTECH JANCIK

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 211, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA,
ESTUDIOS DE POSGRADO,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DRA. NORÁH Y. BARBA BEHRENS

SUTENTANTE:

Q. RICARDO DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ

El trabajo desarrollado en esta tesis fue presentado
en forma de cartel en:

La Semana de la Investigación en la Facultad de Química 2014

Con el título:

**“Compuestos de cobre(II) derivados de bis-benzotiazol con
cuatro centros quirales”**

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 La importancia de la química de coordinación	2
1.2 Las bases de Schiff en la química de coordinación	5
1.3 El estudio del benzotiazol y sus derivados	7
1.4 Panorama general de este trabajo	10
Capítulo 2. Antecedentes	11
2.1 Compuestos polinucleares de Cu(II) con ligantes quelatantes	12
2.2 Compuestos de cobre(II) con actividad catalítica	17
2.3 Compuestos de coordinación con di-bases de Schiff	19
2.4 Compuestos de coordinación con benzazoles	24
Capítulo 3. Objetivos e Hipótesis	32
3.1 Objetivos generales	33
3.2 Hipótesis	32
Capítulo 4. Metodología experimental	35
4.1 Reactivos	36
4.2 Instrumentación	36
4.3 Diseño de los derivados de benzotiazol	39
4.4 Síntesis de compuestos de coordinación de cobre(II) con el ligante EDDBt	43
4.5 Procedimiento experimental de síntesis	44

Capítulo 5. Diseño y síntesis de ligantes derivados de benzotiazol	49
5.1 Síntesis para el ligante EDTBt	50
5.2 Síntesis para el ligante EDDBt	67
Capítulo 6. Síntesis de los compuestos de coordinación	86
6.1 Síntesis de los compuestos de coordinación de cobre(II) con EDDBt	87
6.2 Compuestos de coordinación formados al utilizar los disolventes MeOH y EtOH	101
Capítulo 7. Conclusiones	118
Capítulo 8. Referencias	121
Apéndice I: Datos cristalográficos	128

A Lily

A mis padres y a mis hermanas

AGRADECIMIENTOS

- A la **UNAM** por ser mi casa de estudios y por todo el apoyo que me ha brindado durante mi formación profesional.
- A la **Dra. Noráh Barba Behrens** por su asesoría, por creer en mí y por los conocimientos que con paciencia me compartió durante la realización de este proyecto de investigación.
- A CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría con número de registro: 288450; y por el apoyo económico del proyecto de investigación CB 2012-178851.
- A DGAPA por la contribución económica brindada para la realización de este trabajo dentro del proyecto IN222713 2015.
- A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), de la Facultad de Química, por los análisis que realizaron; especialmente agradezco: a la **Q. Maricela Gutiérrez Franco**, por la medición de los espectro de IR; a la **M.C. Nayeli López** y al **Q. Víctor Lemus**, por la determinación de los análisis elementales; a la **M.C. Rosa Isela del Villar** por la determinación de los estudios de RMN; a **Georgina Duarte** y a la **Q.F.B. Margarita Guzmán**, por la realización de los espectros de masas; al **Dr. Marcos Flores**, por la colección de datos de difracción de rayos X de monocristal.
- Al **M.C. Blas Flores Pérez** y a la **Q. Margarita Romero Ávila**, por su colaboración los conocimientos compartidos para la realización de la síntesis orgánica.
- Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), en especial a los grupos de investigación de la **Dra. Angelina Flores** y la **Dra. Rosalinda Contreras** por sus aportaciones en la realización de análisis de muestras.
- A la **Biol. Patricia Fierro** por todo el apoyo técnico brindado durante la realización de este trabajo.
- A mis compañeros, todos los miembros del laboratorio 211, por su apoyo y amistad.
- A los miembros del jurado por sus aportaciones durante la revisión de este trabajo de tesis.

RESUMEN

En el presente trabajo, se diseñó, sintetizó y caracterizó un ligante derivado de benzotiazol 2-sustituído: el "EDDBt", para formar compuestos de coordinación de cobre(II).

Inicialmente se plantearon dos posibles ligantes diferentes: el ligante EDDBt y el ligante EDTBt; las reacciones realizadas durante la ruta de síntesis para ambos ligantes son analizadas y caracterizadas en este trabajo.

El EDDBt es una di-base de Schiff que funciona como un ligante tetradentado con cuatro nitrógenos donadores en forma de iminas alifáticas y heterocíclicas.

Este ligante posee varios modos de coordinación; con lo que puede formar compuestos polinucleares con metales de transición; en este trabajo se obtuvo un compuesto mononuclear, uno dinuclear y uno trinuclear de cobre(II).

Cuando se utilizó metanol o etanol como disolvente de reacción el EDDBt presentó una adición electrofílica; por medio de la cual, el disolvente se adiciona a los carbonos de las iminas alifáticas en forma de éter. Este nuevo ligante quedó coordinado a cobre(II) de manera tetradentada por todos los nitrógenos.

CAPÍTULO



INTRODUCCIÓN



1.1 La importancia de la química de coordinación



Desde el comienzo de su estudio, la química de coordinación ha derivado en grandes avances y un sin número de aplicaciones; desde materiales magnéticos para almacenamiento de información, semiconductores, imanes moleculares, polímeros de coordinación o hasta compuestos con actividad biológica importante que hoy en día son incluso aplicados como fármacos en el tratamiento de diversos padecimientos; tales como el cáncer o las infecciones bacterianas, microbianas, fúngicas, etc.

Uno de los compuestos de coordinación más importantes en medicina y que marcó el inicio de una nueva rama de estudio denominada química inorgánica medicinal, es el llamado *cis*-platino [Pt(NH₃)₂Cl₂], un compuesto cuyo centro metálico es un átomo de platino(II) con geometría de cuadrado plano, unido a dos átomos de cloro y dos moléculas de amoníaco en posición *cis*. Su relevancia radica en que se trata de una molécula por completo inorgánica en la que no existe un solo átomo de carbono en su estructura; hasta ese momento sólo se sabía de moléculas orgánicas con efecto terapéutico que pudieran ser utilizadas como fármacos [2].

El estudio y entendimiento de la química de coordinación, ha demostrado ser también especialmente útil en química bioinorgánica para comprender el funcionamiento de los organismos vivos.

La química bioinorgánica es un área de investigación híbrida, entre la química inorgánica y la bioquímica. Esta área surgió cuando los avances en las técnicas analíticas permitieron identificar la presencia de átomos metálicos en la estructura de ciertas proteínas.

En la actualidad, se sabe que muchas funciones vitales se llevan a cabo gracias a las enzimas y otro tipo de proteínas que contienen metales de transición como centros activos. Así, se han identificado cada vez más elementos esenciales para la vida (tabla 1.1) [3].

Tabla 1.1. Elementos químicos esenciales para la vida [3].

Categoría	Elementos y especies
Elementos mayoritarios	$H/H^+, C, N, O^{2-}/O_2^-/O_2^{2-}, P, S/S^{2-}$
Iones y macrominerales	$Na/Na^+, K/K^+, Mg/Mg^{2+}$ $Ca/Ca^{2+}, Cl^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$
Elementos traza	$Fe/Fe^{II}/Fe^{III}/Fe^{IV}, Zn/Zn^{II}, Cu/Cu^I/Cu^{II}/Cu^{III}$
Elementos ultratrazas	$F/F^-, I/I^-, Se/Se^{2-}, Si/Si^{IV}, As$ $Mn/Mn^{II}/Mn^{III}/Mn^{IV}, Mo/Mo^{IV}/Mo^V/Mo^{VI}$ $Co/Co^{II}/Co^{III}, Cr/Cr^{III}/Cr^{IV}, V/V^{III}/V^{IV}/V^V$ $Ni/Ni^{II}/Ni^{III}, Cd/Cd^{2+}, Sn/Sn^{II}/Sn^{IV}$ $Pb/Pb^{2+}, Li/Li^+$

Al estudiar las metaloproteínas se descubrió que los átomos metálicos, se encuentran siempre coordinados a moléculas que contienen oxígeno, nitrógeno o algún otro átomo como base de Lewis [4].

Al hablar de metaloproteínas, es necesario mencionar a la mioglobina y la hemoglobina, que son quizá dos de las metaloproteínas históricamente más emblemáticas de la química bioinorgánica.

Durante el siglo XVII J.F. Engelhard descubrió que la hemoglobina de varias especies contenía hierro con un radio idéntico; con base en la masa atómica conocida del hierro, calculó que la masa molecular de la hemoglobina debía ser de **n x 16000 Da**, donde **n** tenía que ser el número de átomos de hierro: equivalente a cuatro. Esto fue confirmado sin lugar

a dudas en 1970, cuando Max Perutz determinó la primera estructura por difracción de rayos X de una hemoglobina: la desoxihemoglobina de caballo [5].

En 1926, ya se sabía de átomos pesados presentes en el las proteínas, después de que James B. Sumner logro aislar y cristalizar la ureasa (figura 1.1) obtenida a partir de ejotes (la primera proteína cristalizada), la cual mostró contener níquel en su centro activo [6].

En 1958 John Kendrew determinó la primera estructura de una proteína mediante análisis por difracción de rayos X: el modelo tridimensional de la mioglobina (figura 1.2) [7]; trabajo por el que en 1962 compartió el premio Noble en Química con Max Perutz[8].

Desde entonces el conocimiento dentro del campo de estudio de la química bioinorgánica ha ido en aumento y hoy en día se publican miles de artículos sobre este tema al año.

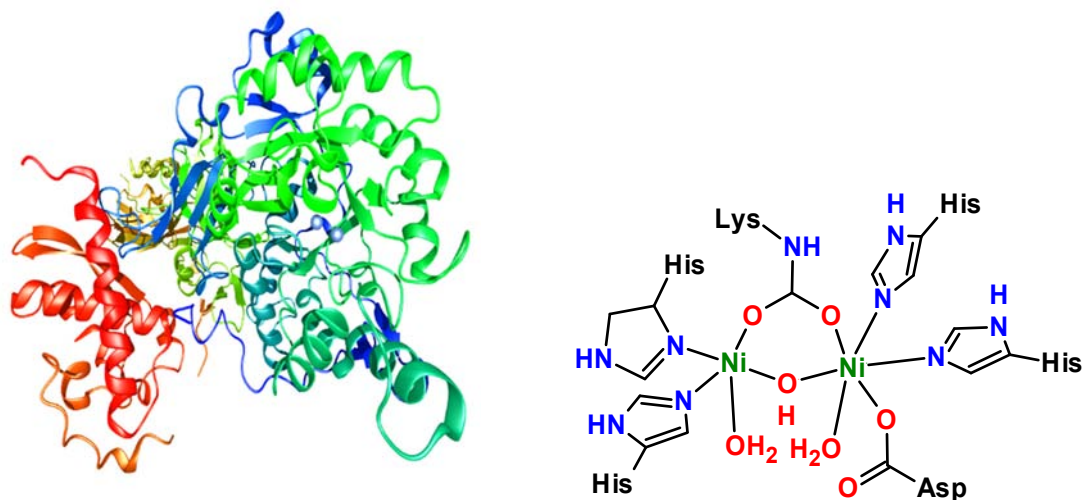


Figura 1.2. Estructura de la ureasa (PDB: 4GY7, izquierda) y su centro activo, un centro dinuclear de níquel con geometrías de pirámide de base cuadrada y octaedro distorsionado (abajo).

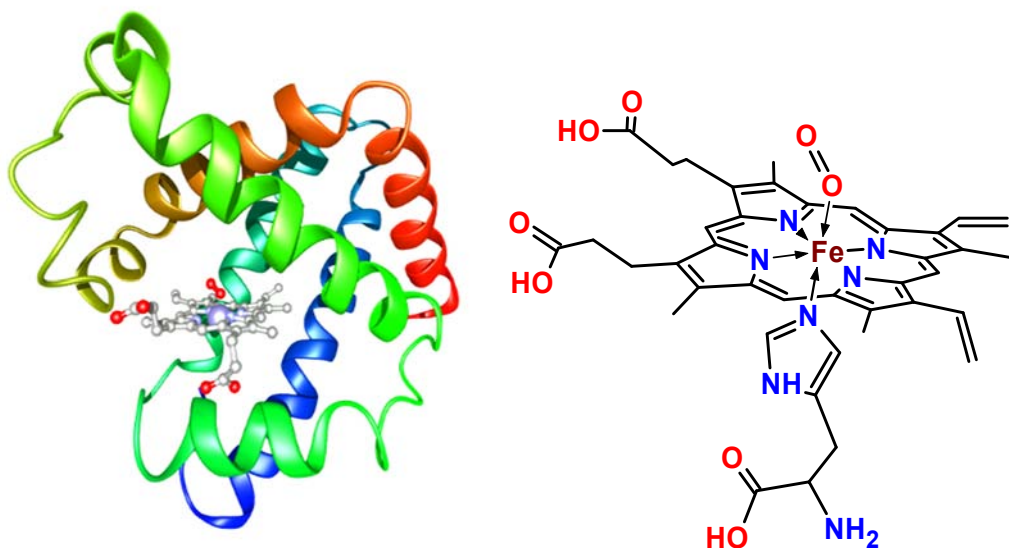


Figura 1.3. Estructura de la mioglobina (PDB: 1MBO, Izquierda) y el centro activo de hierro hemo IX oxigenado (derecha).

1.2 Las bases de Schiff en la química de coordinación

Las bases de Schiff, llamadas así en honor a Hugo Schiff por sintetizarlas por primera vez, son definidas por la IUPAC como: “iminas que llevan un grupo hidrocarbilo en el átomo de nitrógeno $R_2C=NR'$ ($R' \neq H$). Son consideradas por muchos como sinónimos de las azometinas” (figura 1.4) [9].

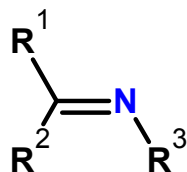


Figura 1.4. Estructura general de una base de Schiff, donde: $R^3 \neq H$ [9].

Las bases de Schiff pueden ser sintetizadas a partir de una amina alifática o aromática y un compuesto carbonílico, normalmente un aldehído, por medio de una adición nucleofílica formando una carbilamina, seguido de una deshidratación para generar una imina. Un ejemplo típico de formación de una base de Schiff es la síntesis de salen: un compuesto que se obtiene de la condensación entre etilendiamina y salicilaldehído (figura 1.5) [10].

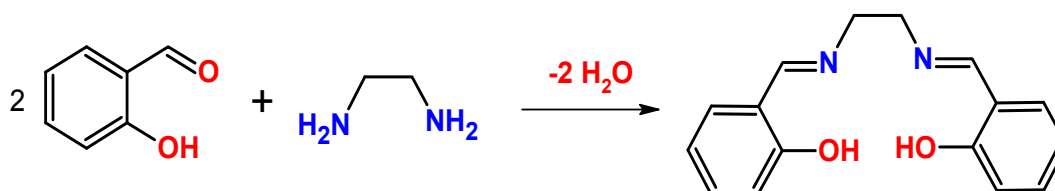


Figura 1.5. Síntesis de salen a partir de salicilaldehído y etilendiamina [10].

Se ha informado que algunas bases de Schiff, así como ciertos compuestos de coordinación con esta clase de ligandos poseen propiedades antimicrobianas, antiinflamatorias [11], antifúngicas, antibacterianas [12], etc. Por otro lado, se ha informado de compuestos que funcionan como anticorrosivos [13] o que presentan fluorescencia u otras propiedades [14-15].

Las bases de Schiff son excelentes ligandos, esto debido a la alta densidad electrónica localizada sobre el nitrógeno de la imina. Son ligandos que presentan un carácter medio a duro como base de Lewis, por lo que se coordinan con mayor afinidad a los metales de la primera serie de transición.

1.3 El estudio del benzotiazol y sus derivados

El benzotiazol es un compuesto heterocíclico aromático con la fórmula mínima: C₇H₅NS. Es un líquido incoloro ligeramente viscoso. Aunque el benzotiazol no es ampliamente utilizado, varios de sus derivados se encuentran en productos comerciales y en la naturaleza. [16]

La estrategia más importante para la síntesis de benzotiazoles es la adición del C-2 entre los heteroátomos del precursor 2-aminotiofenol. El componente requerido para este propósito es usualmente el C-2 en forma ácido carboxílico; sin embargo, existen distintas variaciones que han sido descritas.

El método general de síntesis consiste en el calentamiento del 2-aminotiofenol con un ácido carboxílico en un medio ácido o deshidratante: como el ácido polifosfórico o una superficie catalítica como KFS (dióxido de silicio/óxido de aluminio/ácido sulfúrico); lo que incluso funciona también para otros benzo-1,3-azoles (figura 1.6). [17-18]

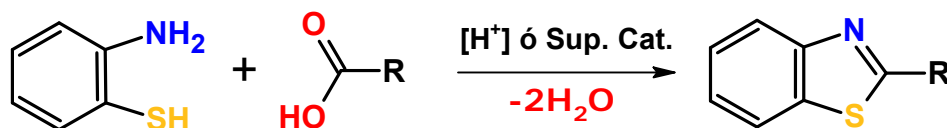


Figura 1.6. Estrategia general de síntesis de benzotiazoles [17-18].

Otros métodos de síntesis consisten en utilizar un aldehído en lugar del ácido carboxílico, en combinación con un catalizador metálico o alguna superficie catalítica. [19-22]

1.3.1 Los benzotiazoles en la naturaleza

La luciferina de la luciérnaga es un derivado del benzotiazol; ésta molécula es responsable de la emisión de luz en las luciérnagas y es el sustrato de la luciferasa (figura 1.7).

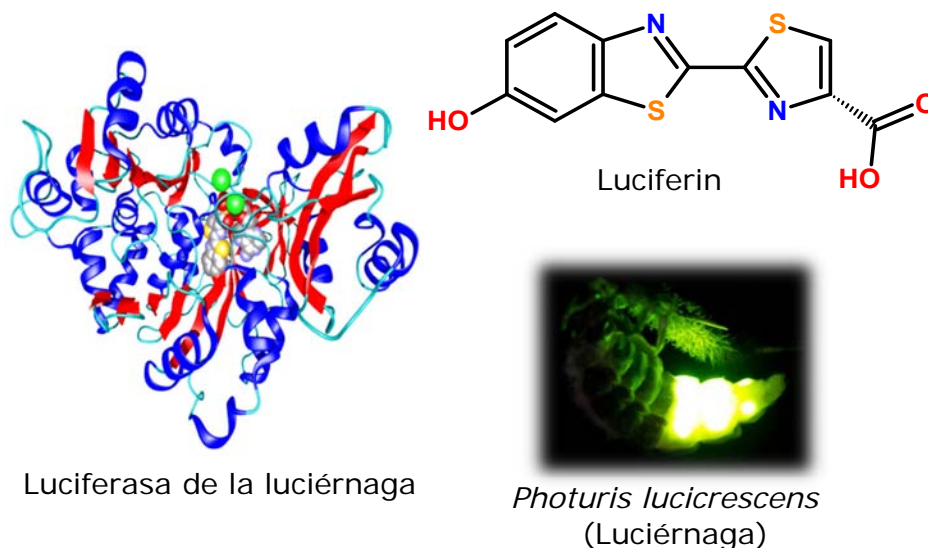


Figura 1.7. La luciferasa de las luciérnagas es una proteína encargada de descarboxilar la luciferina utilizando ATP y oxígeno, generando luz en el proceso.

La luciferasa es la proteína encargada de la reacción de descarboxilación oxidante de la luciferina. En esta reacción se consume oxígeno y ATP, para generar AMP, dióxido de carbono, la luciferina descarboxilada y energía en forma luz (figura 1.8) [23-24].

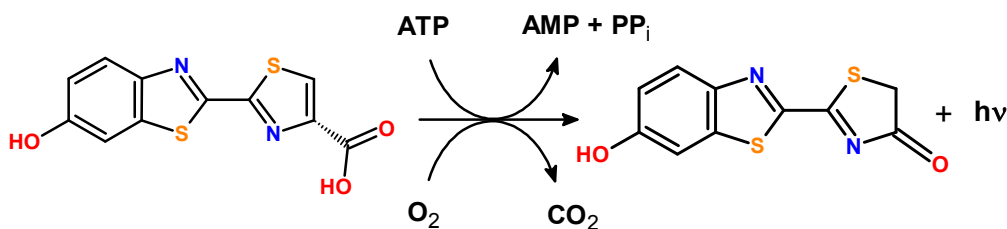


Figura 1.8. Reacción de descarboxilación de la luciferina ocurrida en la luciferasa [24].

Debido a que la emisión de luz en la luciferasa es autónoma y sólo necesita de oxígeno y ATP, ésta proteína se ha utilizado como una herramienta en la investigación científica.

Se puede utilizar como sensor de ATP dentro de las células, ya que cuando la célula está creciendo existe una alta concentración de ATP a su alrededor; esto puede ser aprovechado para etiquetar células cancerígenas y observar su crecimiento si se presenta metástasis o bien, analizar si el crecimiento se detiene al probar nuevas terapias anticancerígenas [24-26].

1.3.2 Otros benzotiazoles naturales

En 1999 un grupo japonés reportó el aislamiento de un agonista adrenoceptor $\beta 2$ selectivo de la esponja de mar, el benzotiazol S1319 (figura 1.5a). Los agonistas adrenoceptores $\beta 2$ son ampliamente utilizados como fármacos antiasmáticos en el tratamiento de la obstrucción reversible de las vías respiratorias; el benzotiazol S1319 es el primer ejemplo de un broncodilatador derivado de esponja marina [27].

En 1988, Gunawardana y colaboradores aislaron por primera vez un alcaloide piridoacridino que contiene el fragmento benzotiazol: el producto natural dercitin (figura 1.5b). Este pigmento violeta fue aislado de la esponja de aguas profundas de las Bahamas (*Dercitus sp.*) y mostró propiedades antitumorales, antivirales e inmunomodulatorias *in vitro*, y propiedades antitumorales *in vivo* [28].

Como parte de un programa de investigación para buscar compuestos bioactivos en invertebrados marinos, Kashman y colaboradores aislaron en 2004 un nuevo alcaloide que contiene el fragmento benzotiazol: la violatinctamina (figura 1.5c). Este compuesto

procede del urocordado (también conocido como tunicado), del género *Cystodytes cf. Violatinctus*; este compuesto alcaloide le otorga al urocordado una coloración naranja brillante que luminesce de manera similar a la luciferina y se le atribuyen propiedades psicoactivas [29].

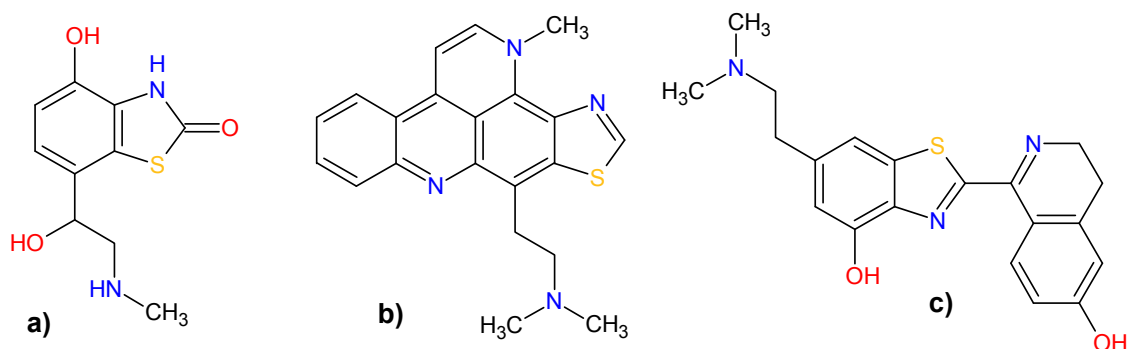


Figura 1.5. Benzotiazol S1319 (a) [27], dercitin (b) [28] y violatinctamina (c) [29].

1.4 Panorama general de este trabajo de tesis.

Los puntos mencionados en esta introducción son importantes para el entendimiento del presente trabajo, ya que en él se estudia el diseño y síntesis de compuestos derivados de benzotiazol 2-sustituidos, y uno de ellos es una di-base de Schiff. Estos compuestos orgánicos fueron diseñados como ligantes para formar parte de compuestos de coordinación, por lo cual presentan átomos de azufre y nitrógeno donadores en su estructura.

CAPÍTULO



ANTECEDENTES



2.1 Compuestos mono y polinucleares de Cu(II) con ligantes quelatantes

En un trabajo desarrollado en el grupo de investigación en 2013 [30], con antecedentes en 2002 [31], se utilizaron los enantiómeros (R,R(-)H₂cpse) y (S,S(+))H₂cpse), los cuales son ligantes tridentados que poseen como grupos donadores una amina terciaria, un ácido carboxílico y un hidroxilo (figura 2.1).

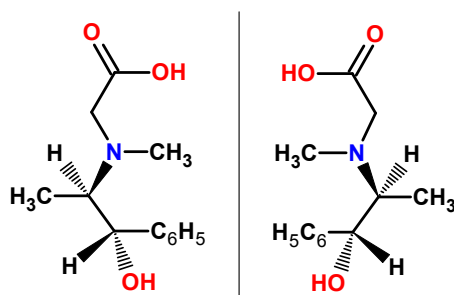


Figura 2.1. Estructura de los enantiómeros (R,R(-)H₂cpse) y (S,S(+))H₂cpse) [30].

Con estos ligantes se obtuvieron compuestos de coordinación mononucleares, dinucleares y trinucleares. En todos los casos se observó una coordinación tridentada, formando dos anillos quelato de cinco miembros por molécula de ligante. En los compuestos mononucleares el grupo hidroxilo del ligante se encuentra protonado y coordinado al centro metálico, mientras que el ácido carboxílico está desprotonado neutralizando la carga del ion metálico.

Estos compuestos presentan dos moléculas de ligante por átomo metálico y una geometría octaédrica con isomería todo *trans* para el compuesto [Cu(R,R(-)Hcpse)₂].2H₂O (figura 2.2).

Cabe destacar que este compuesto presenta en total seis centros quirales de los cuales dos corresponden a átomos de nitrógeno que adquieren dicha quiralidad al momento de coordinarse al metal.

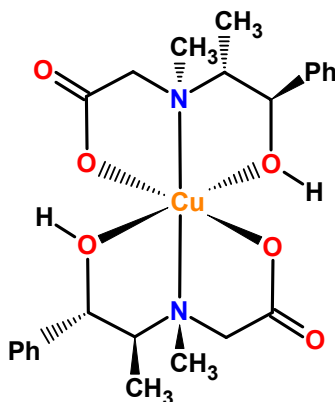


Figura 2.2. Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Cu}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [30].

Por otro lado, cuando se desprotonó el grupo hidroxilo del ligante en los compuestos mononucleares mediante la adición de dos equivalentes de NaOH y se adicionó un equivalente extra de $\text{Cu}(\text{AcO})_2$, se obtuvo un compuesto trinuclear.

En este nuevo compuesto los ligantes se encuentran coordinados en forma tridentada, sin embargo, el oxígeno del grupo hidroxilo desprotonado es compartido entre dos átomos de cobre(II) y se formando un ciclo de seis átomos alternados (Cu_3O_3). Cada átomo de cobre(II) se coordina a tres átomos de oxígeno, de los cuales dos son compartidos con átomos de cobre vecinos. Además, cada centro metálico se encuentra coordinado al átomo de nitrógeno del ligante tridentado y a una molécula de agua (figura 2.3).

Los tres centros metálicos del compuesto presentan una geometría de pirámide de base cuadrada, en donde el ácido carboxílico se encuentra en la posición apical de cada metal.

El compuesto de coordinación queda con un total de nueve centros quirales, contado los nitrógenos que adquieren esta característica al coordinarse.

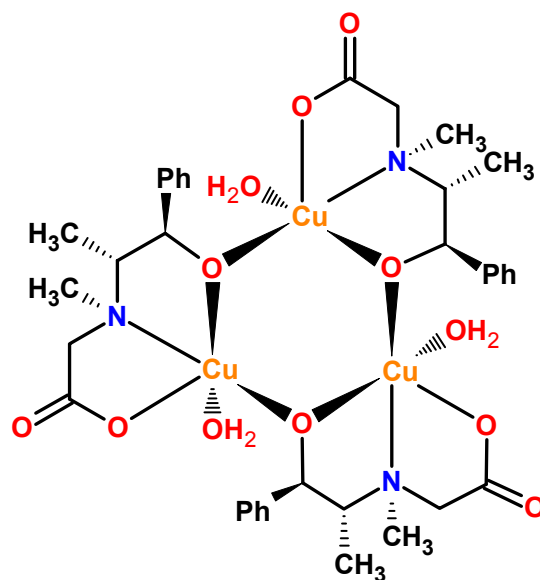


Figura 2.3. Estructura del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [30].

El compuesto $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ presenta una estructura cristalina en donde las moléculas de agua coordinadas a los tres centros metálicos interactúan entre sí mediante puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo $\text{H} \cdots \text{O} - \text{H}$ con una distancia de 2.02 Å, formando un arreglo triangular que provoca un discreto acercamiento entre estas moléculas de agua.

Además, en el arreglo cristalino se observan puentes de hidrógeno intermoleculares con una distancia de 1.96 Å de tipo $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}$, entre el protón de la molécula de agua coordinada a cada centro metálico y el oxígeno de carboxilato del ligante coordinado en la molécula de compuesto más cercana a cada una de estas moléculas de agua coordinadas (figura 2.4).

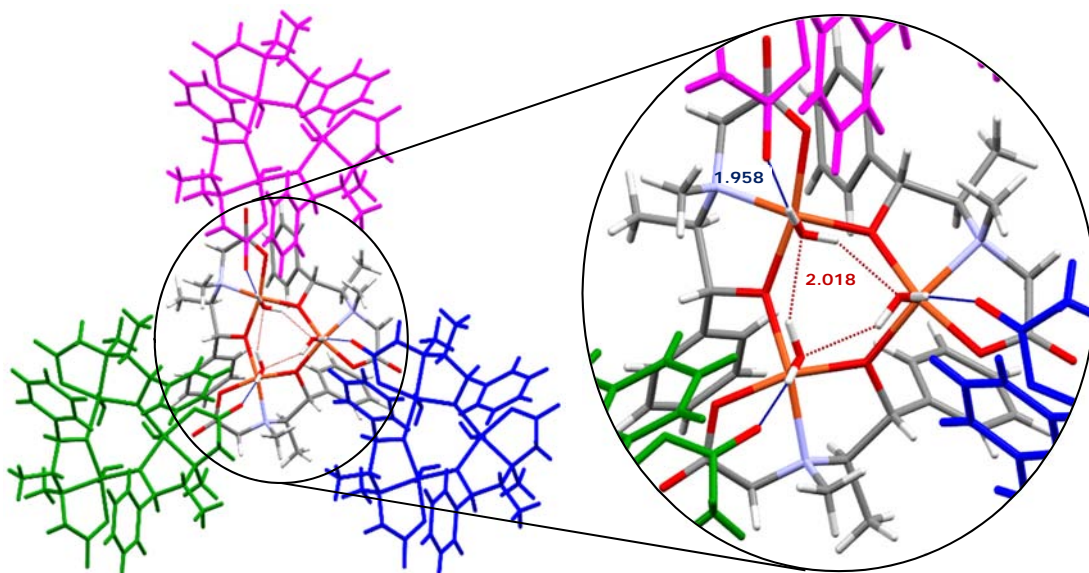


Figura 2.4. Puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares presentes en el arreglo cristalino del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [30].

Por último, con el objetivo de sustituir las moléculas de agua coordinada presentes en el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ por puentes tiocianato, se hizo reaccionar este compuesto con tres equivalentes de tiocianato de potasio, con lo que se obtuvo el compuesto dinuclear $\{\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

En este compuesto el ligante se coordinó de manera tridentada formando dos anillos quelato de cinco miembros por átomo metálico y el grupo hidroxilo desprotonado se encuentra como puente entre los dos centros de cobre(II). Adicionalmente se encuentra una molécula de tiocianato a coordinada a cada metal; con lo que se tiene un compuesto dinuclear con dos cargas negativas, neutralizadas por iones potasio que provienen del tiocianato de potasio(figura 2.5).

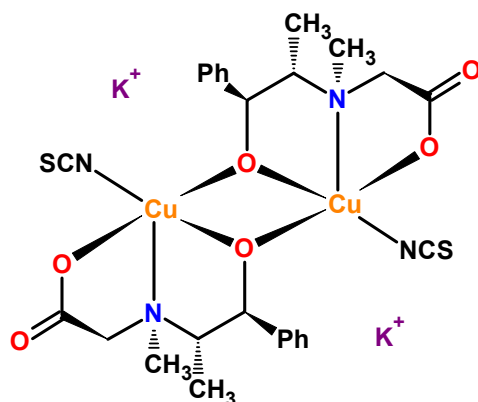


Figura 2.5. Estructura del compuesto $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2] \cdot H_2O\}_n$ [30].

El compuesto $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2] \cdot H_2O\}_n$ presenta un arreglo polimérico en el que las moléculas se alinean alrededor de una cadena de iones potasio unidos por puentes de oxígeno pertenecientes a grupos acuo, hidroxilo o carboxilato (figura 2.6).

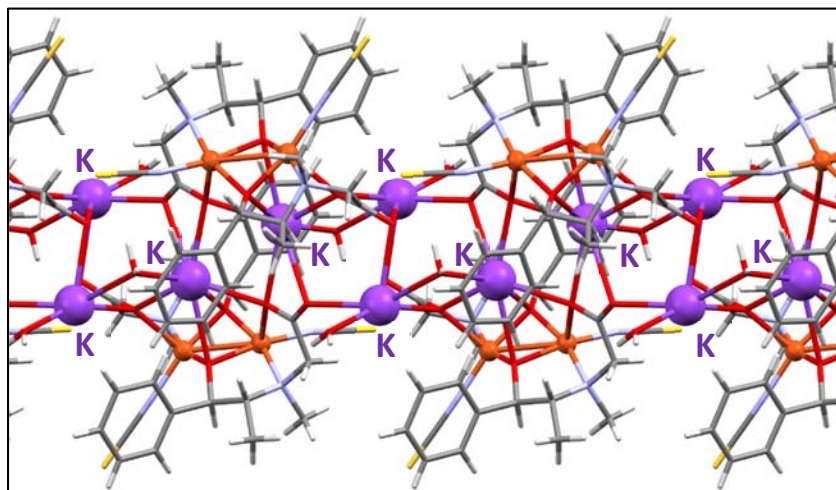


Figura 2.6. Arreglo del compuesto $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2] \cdot H_2O\}_n$ [30].

En resumen, en este trabajo se obtuvieron compuestos de coordinación de cobre(II) con una estabilidad tan alta, que el compuesto trinuclear $[Cu_3(R,R(-))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 8H_2O$ se formó a partir del compuesto

mononuclear $[\text{Cu}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sin que el ligante se descoordine por completo; aún en condiciones de reacción que implican el uso de una base fuerte (NaOH) para desprotonar los grupos hidroxilo.

Por otro lado, en la formación del compuesto dinuclear $\{\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, la coordinación de tiocianato aunado a la formación de la cadena polimérica de iones potasio, resultaron ser factores suficientes para que se descoordinara uno de los centros metálicos del compuesto trinuclear de partida.

Adicionalmente, al observar el modo en que se coordina el tiocianato en el compuesto dinuclear, se puede concluir que el cobre(II) es más afín a coordinarse al nitrógeno que al azufre.

Estos tres compuestos de coordinación con cobre(II) presentan varios centros quirales; además de los del ligante libre, se forma un nuevo centro quiral en el nitrógeno amino al momento de coordinarse al metal. La quiralidad en compuestos de coordinación con metales de transición diamagnéticos es estudiada por un área denominada "magnetoquiralidad", en donde se estudia cómo cambian las propiedades magnéticas entre isómeros quirales.

2.2 Compuestos de cobre(II) con actividad catalítica

En 2014 Cody Szczepina y colaboradores informaron de una serie de compuestos de coordinación tetracoordinados de cobre(II) con imidazol y ligantes polidentados de tipo base de Schiff, que se coordinaron al centro metálico de manera tridentada, formando anillos quelato de seis y cinco miembros.

Los átomos donadores de los ligandos fueron oxígeno y nitrógeno provenientes de grupos imino, hidroxilo y carboxilato (figura 2.7) [32].

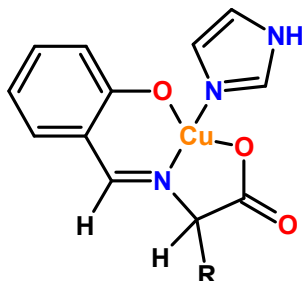
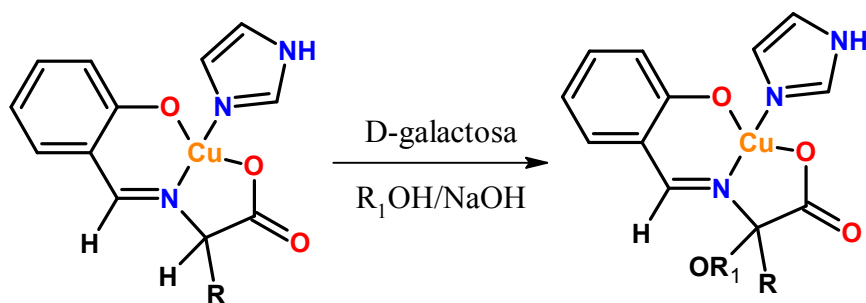


Figura 2.7. Estructura general de los compuestos de coordinación de cobre(II) reportados [32].

Los ligandos utilizados fueron obtenidos por condensación entre salicilaldehído y una serie de aminoácidos. Se observó que estos compuestos de cobre(II) reaccionan en soluciones de alcohol y NaOH, en ausencia y en presencia de D-galactosa, para dar como resultado la formación del éter del alcohol correspondiente, ubicado sobre el C1 del aminoácido sustituido (figura 2.8).



Esquema 2.8. Reacción general de formación de un éter en el ligante base de Schiff de los compuestos de coordinación, en donde **R** corresponde al resto del aminoácido sustituido y **R₁** corresponde a la cadena del alcohol presente en la disolución de reacción [32].

En la mayoría de las reacciones con presencia de la D-galactosa, se observó la adición de un grupo alcoxi a los ligantes después de 4 h de sonicación, excepto por el ligante que contiene serina. Al mismo tiempo se observó la oxidación de la D-galactosa al aldehído correspondiente.

La reacción que se observó en este estudio refleja la capacidad del cobre(II) para catalizar reacciones de adición oxidativa y más aún, de los compuestos de coordinación de cobre(II).

2.3 Compuestos de coordinación con di-bases de Schiff

Como se mencionó en la introducción, las bases de Schiff han demostrado poseer una gran versatilidad como ligantes para formar compuestos de coordinación. A continuación se citan algunos ejemplos recientes para este tipo de compuestos y las propiedades que han presentado.

2.3.1 Bases de Schiff con anillos nitrogenados

En 2001, Costa Ferreira y colaboradores publicaron un trabajo en el que se reportó la síntesis de compuestos de cobre(II) con di-bases de Schiff de los cuales se estudió el ambiente redox y la reactividad [33].

Todos los ligantes utilizados en este trabajo tienen la característica de ser bases de Schiff simétricas y tetradentadas con cuatro átomos de nitrógeno donadores, dos de estos ligantes son derivados de benzimidazol; otros dos son derivados de piridina y uno más de bipyridina, todos los ligantes excepto uno, poseen un fragmento similar a la

etilendiamina, es decir, dos átomos de nitrógeno unidos entre sí por dos átomos de carbono que pueden estar o no sustituidos por metilos.

Se informaron compuestos de coordinación de cobre(II), tetracoordinados, ligados por átomos de nitrógeno imínicos, con una geometría tetraédrica distorsionada (figura 2.9).

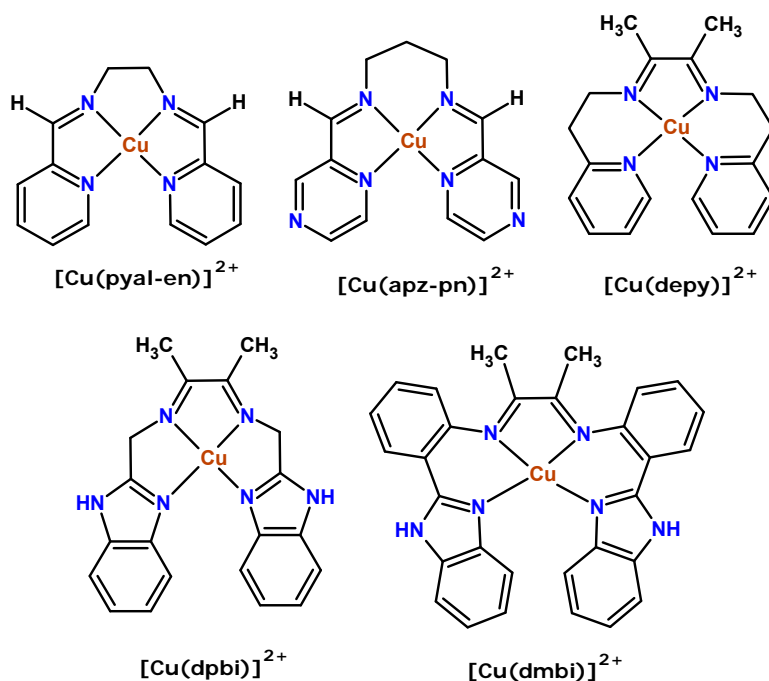
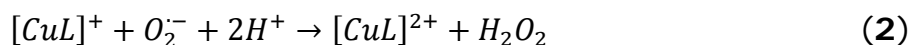
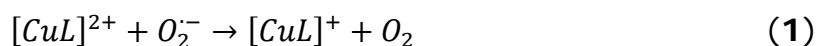


Figura 2.9. Compuestos de cobre(II) con ligantes di-bases de Schiff [33].

De acuerdo a los estudios realizados, los compuestos resultaron tener buena actividad mimética de la enzima SOD Cu.Zn. Se observó que aquellos compuestos con mayor deslocalización electrónica estabilizaron más fácilmente el estado de oxidación reducido del metal. La actividad que exhiben estos compuestos se resume en las ecuaciones (1) y (2).



Se analizó la forma de modular la reactividad de los compuestos, cambiando ligeramente la estructura del ligante; por un lado se obtuvieron compuestos muy reactivos como el $[\text{Cu}(\text{apz-pn})]^{2+}$ que genera radicales hidroxilo en concentración apreciable y lleva a cabo una considerable peroxidación de lípidos; y por otro lado, se obtuvieron especies resistentes al oxígeno como el ion $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{depy})]^+$.

2.3.2 Base de Schiff derivada de tiofeno.

En otro ejemplo, Alexandre Cuin y colaboradores publicaron en 2014 la síntesis de compuestos de coordinación de plata(I) y zinc(II) con un derivado de tiofeno, la *N,N'*-bis(tiofen-2-ilmetilen)etan-1,2-diamina abreviado como "ThioEn" (figura 2.10) [34].

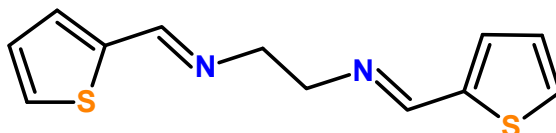


Figura 2.10. Base de Schiff *N,N'*-bis(tiofen-2-ilmetilen)etan-1,2-diamina (ThioEn), utilizada como ligante. [34].

Se reportaron dos compuestos de plata(I): $[\text{Ag}(\text{ThioEn})]\text{NO}_3$ y $[\text{Ag}(\text{ThioEn})_2]\text{NO}_3$, y un compuesto de zinc(II): $[\text{Zn}(\text{ThioEn})\text{Cl}_2]$.

La estructura de los compuestos fue determinada por difracción de rayos X de polvos. En el caso del compuesto $[\text{Ag}(\text{ThioEn})]\text{NO}_3$, se presenta un polímero de coordinación, en cuya unidad mínima se encuentra el metal coordinado directamente a los átomos de nitrógeno de la molécula de ligante y tanto nitratos como los azufres del tiofeno se encuentran más alejados, pero orientados hacia el metal, formando

interacciones débiles. En este compuesto los centros metálicos poseen una geometría lineal local y trigonal si se consideran las interacciones débiles del metal (figura 2.11a).

Por otro lado, para el compuesto $[\text{Ag}(\text{ThioEn})_2]\text{NO}_3$, se observó la coordinación de dos ligantes unidos por sus átomos de nitrógeno en forma de quelato de cinco miembros. En esta estructura tres de los átomos de azufre de tiofeno, se encuentran orientados hacia el metal en interacciones débiles, mientras que el cuarto se encuentra alejado debido a que uno de los tiofenos de los ligantes se orienta en el sentido inverso a los demás, con lo que se tiene una geometría tetraédrica local o pseudooctaédrica si se consideran las interacciones débiles del metal para este compuesto de coordinación (figura 2.11b).

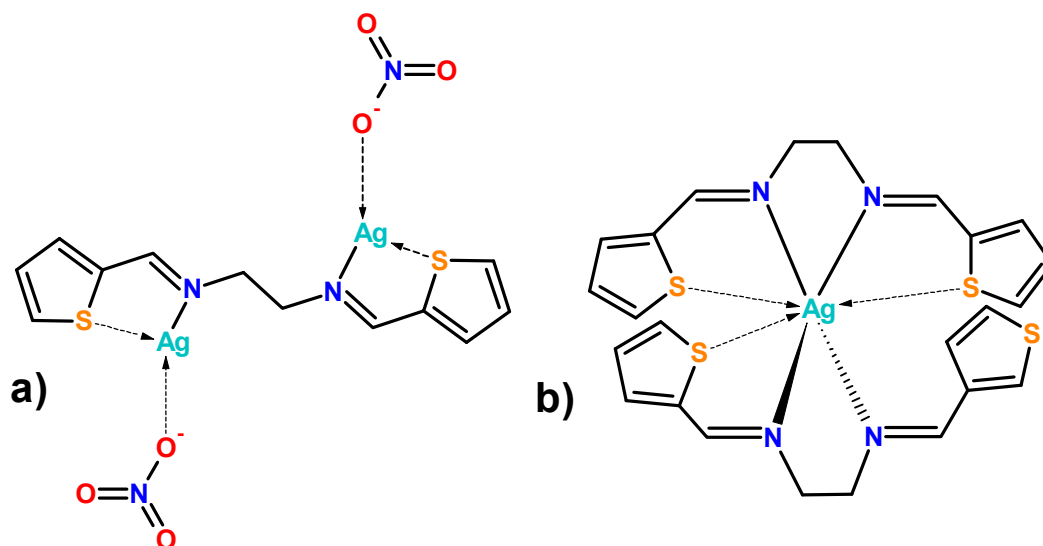


Figura 2.11. Estructura encontrada por difracción de rayos X de polvos para los compuestos a) $[\text{Ag}(\text{ThioEn})]\text{NO}_3$ y b) $[\text{Ag}(\text{ThioEn})_2]\text{NO}_3$. Las líneas punteadas representan interacciones débiles [34].

En el caso de la estructura del compuesto de zinc(II), se presenta un ligante coordinado al metal mediante dos átomos de nitrógeno formando un anillo de cinco miembros C_2N_2Zn y tiene ambos tiofenos orientado hacia el centro metálico en interacciones débiles.

Por otro lado se encuentran coordinados dos átomos de cloro, por lo que la geometría local para el zinc(II) es tetraédrica o bien, octaédrica si se toman en cuenta la interacciones débiles (figura 2.12).

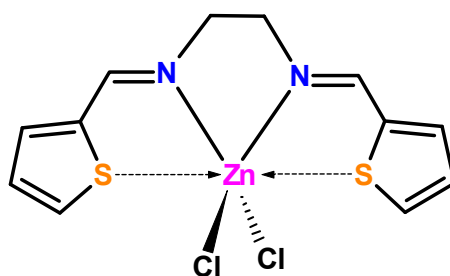


Figura 2.12. Estructura cristalina encontrada para el compuesto $[Zn(ThioEn)Cl_2]$ Las líneas punteadas representan interacciones débiles [34].

Para estos tres compuestos y las sales de nitrato de plata(I) y cloruro de zinc(II), se realizaron pruebas con el objetivo de determinar cuál era la concentración inhibitoria mínima contra el bacilo *M. tuberculosis*.

También se realizaron pruebas de citotoxicidad (IC_{50}) y se estableció un índice de selectividad (IS); que relaciona la efectividad de cada compuesto para combatir el bacilo, con la toxicidad del compuesto para el hospedero.

De los resultados obtenidos se concluyó que el ligante por sí solo tiene baja o nula actividad; que la sal de nitrato de plata(I) exhibió una alta citotoxicidad y muy bajo índice de selectividad; que los compuestos de plata(I) presentaron un mejor índice de selectividad comparados con

el nitrato de plata(I), pero no lo suficientemente alto para ser considerados como un fármaco prometedor (Un compuesto se considera prometedor cuando el $IS > 10$ [35]).

Por último, se observó que el compuesto de zinc(II) pese a la baja actividad que presentó resultó mejor que la sal de $Zn(NO_3)_2$ o el ligante por sí solos, los cuales resultaron prácticamente inactivos frente al bacilo.

2.4 Compuestos de coordinación con benzazoles

Los benzazoles se han utilizado extensamente como ligantes para la formación de compuestos de coordinación en los últimos 10 años. Aunque sus aplicaciones son muy extensas, se utilizan principalmente para el desarrollo de nuevos fármacos en el tratamiento de diversos padecimientos. Otras aplicaciones incluyen materiales magnéticos, polímeros, etc.

2.4.1 Ligantes benzimidazoles

En 2008 [36], se obtuvo una serie de compuestos con metales de la primera serie de transición; algunos de los compuestos sintetizados presentaron actividad como anticancerígenos, de los cuales destacan dos compuestos con cobre(II): $[Cu(2cmbz)Br_2]$ y $[Cu(2gbz)Br_2]$, y un compuesto de zinc(II): $[Zn(2gbz)_2](NO_3)_2$ (figura 2.13).

El $[Cu(2cmbz)Br_2]$ presentó actividad frente a las líneas celulares PC3 (cáncer de próstata) y MCF-7 (cáncer de seno) con una supervivencia del 36% y 40% respectivamente; el $[Cu(2gbz)Br_2]$ presentó actividad en la línea celular HCT-15 (cáncer de colon) con una supervivencia del 54%;

finalmente el compuesto $[\text{Zn}(\text{2gbz})_2](\text{NO}_3)_2$ presentó actividad frente a la línea celular PC3 con una supervivencia del 48%.

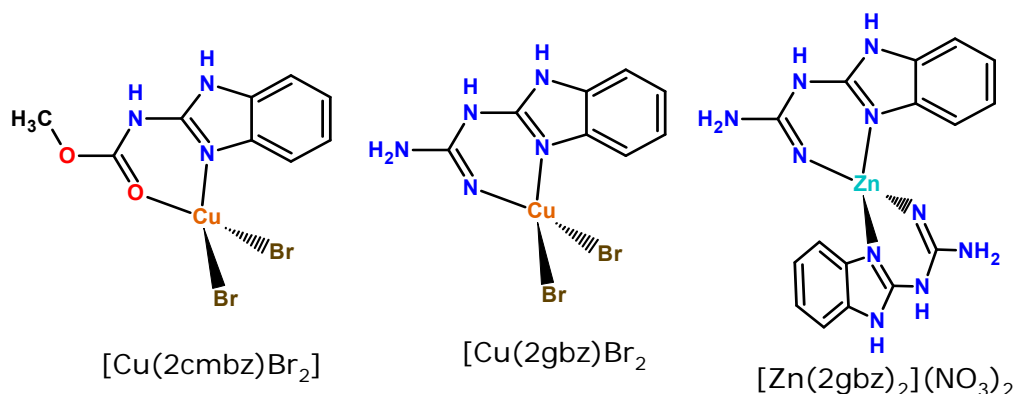


Figura 2.13. Estructura de los tres compuestos de coordinación que presentaron la mejor actividad anticancerígena [36].

En estos tres compuestos los metales tienen una geometría tetraédrica; los dos de cobre(II) presentaron una sola molécula de ligante coordinada y dos bromos, mientras que el de zinc(II) presentó dos ligantes coordinados y tiene una esfera de coordinación cargada, con nitrato como contraión.

Los tres compuestos son estables en disolución, en parte, gracias al anillo quelato de seis miembros formado con el centro metálico. En el caso del ligante 2cmbz, este se coordina a través del nitrógeno imínico del heterociclo y el oxígeno carboxílico del éster, mientras que el ligante 2gbz se coordina a través de átomo de nitrógeno imínico del heterociclo y el nitrógeno imínico de la cadena alifática del ligante.

2.4.2 Ligantes benzotiazoles

En un trabajo realizado en 2006 [37], se sintetizó una serie de ligantes bis-benzazoles unidos por un puente amino; uno de estos ligantes presenta dos benzotiazoles unidos en la posición 2 por un puente amino (figura 2.14).

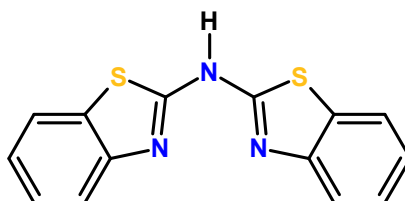


Figura 2.14. Ligante 2-(2-benzotiazolilamino)benzotiazol (bis-btz) [37].

A partir de este ligante se obtuvieron compuestos de coordinación de cobalto(II), níquel(II), zinc(II) y mercurio(II), en los cuales se coordinan dos de moléculas de ligante al centro metálico, que presentan una geometría tetraédrica. El ligante se coordina de manera bidentada por medio de los átomos de nitrógeno de los heterociclos, formando anillos quelato de seis miembros (figura 2.15a).

También se obtuvo un compuesto de níquel(II) con una molécula de ligante bis-btz coordinada mediante nitrógeno de forma bidentada, pero que presenta dos moléculas de metanol y una molécula de acetato bidentado en la esfera de coordinación adquiriendo así una geometría octaédrica (figura 2.15b).

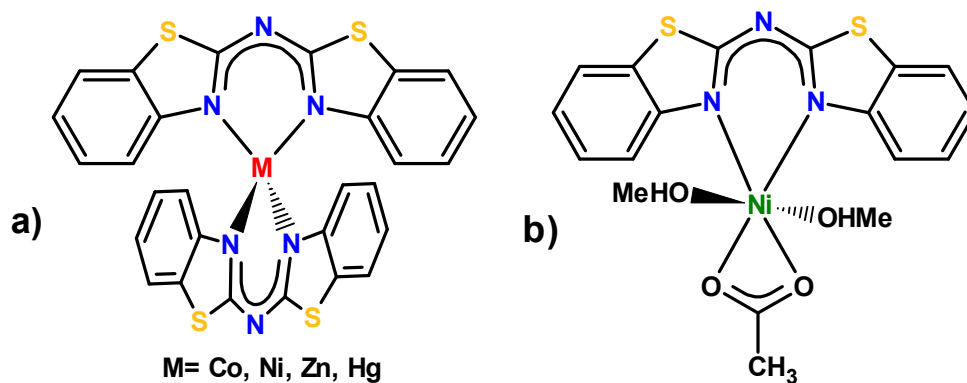


Figura 2.15. Compuestos a) $[\text{M}(\text{bis-btz})_2]$ y b) $[\text{Ni}(\text{bis-btz})(\text{AcO})(\text{MeOH})_2]$ obtenidos a partir del ligante bis-btz con las sales de acetato de los respectivos metales de transición [37].

2.4.3 Estabilidad de compuestos de coordinación con metales de transición.

Previo a este trabajo, en mi tesis de licenciatura, se presentó la síntesis de compuestos de coordinación con la sal de sodio del ligante 3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propanosulfonato (2-prSO₃btz), que es un benzotiazol 2-sustituido (figura 2.15) [38]. Además este ligante ha sido identificado por M. Ruso y colaboradores como un potencial inhibidor del *tripanosoma cruzi*, parásito causante de la enfermedad de chagas [39-41].

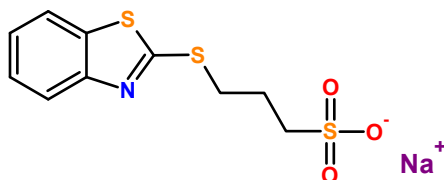


Figura 2.15. Ligante 3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propanosulfonato (2-prSO₃btz) [38].

En ese trabajo se obtuvieron compuestos de coordinación con sales metálicas de la primera serie de transición y el ligante 2-prSO₃btz. Aquí se mencionan dos compuestos isoestructurales obtenidos con cobalto(II) y níquel(II), los cuáles presentaron la fórmula mínima [M(2-prSO₃btz)₂(H₂O)₂] (con M= Co, Ni).

Al disolver estos compuestos en metanol, con el objetivo de obtener cristales adecuados para difracción de rayos X en monocristal, se observó que el disolvente reemplazó al ligante en la esfera de coordinación, dejándolo libre como un contraión, con lo que se formaron compuestos con fórmula mínima [M(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂ (M= Co, Ni). Esta reacción es representada en la figura 2.16.

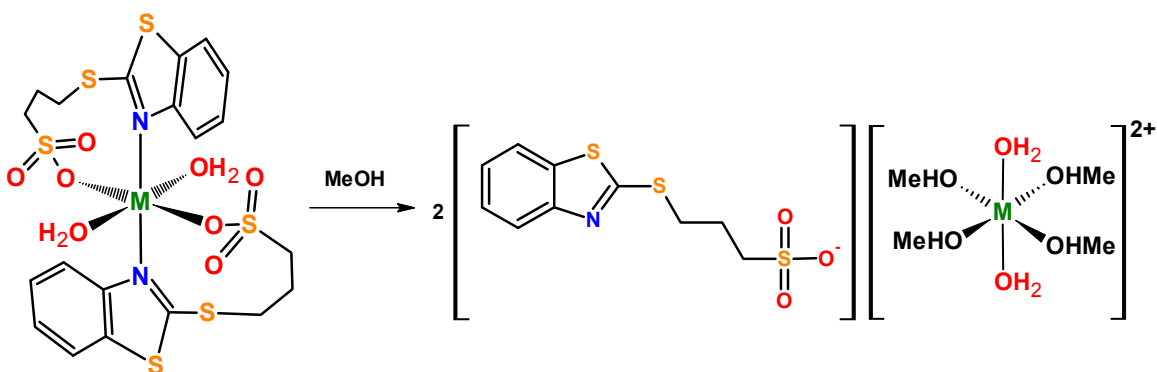


Figura 2.16. Esquema de reacción para la formación de los compuestos de níquel(II) y cobalto(II) [M(CH₃OH)₄(H₂O)₂](2-prSO₃btz)₂ (M= Co, Ni) [38].

En los compuestos formados, el centro metálico tiene una geometría octaédrica y se coordina a cuatro moléculas de metanol y dos moléculas de agua. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de monocristal (figura 2.17).

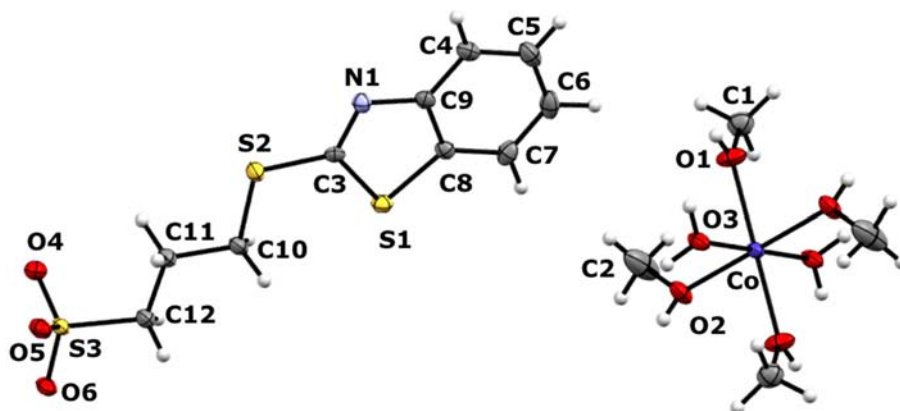


Figura 2.17. Diagrama ORTEP con una probabilidad de los elipsoides térmicos a 50% para el compuesto de coordinación $[Co(CH_3OH)_4(H_2O)_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$ [38].

La red cristalina del compuesto se puede describir como canales hidrofílicos en los que se encuentran las esferas de coordinación y planos hidrofílicos compuestos por moléculas de ligante alineadas. Lo anterior con una relación de dos planos por cada canal (figura 2.18).

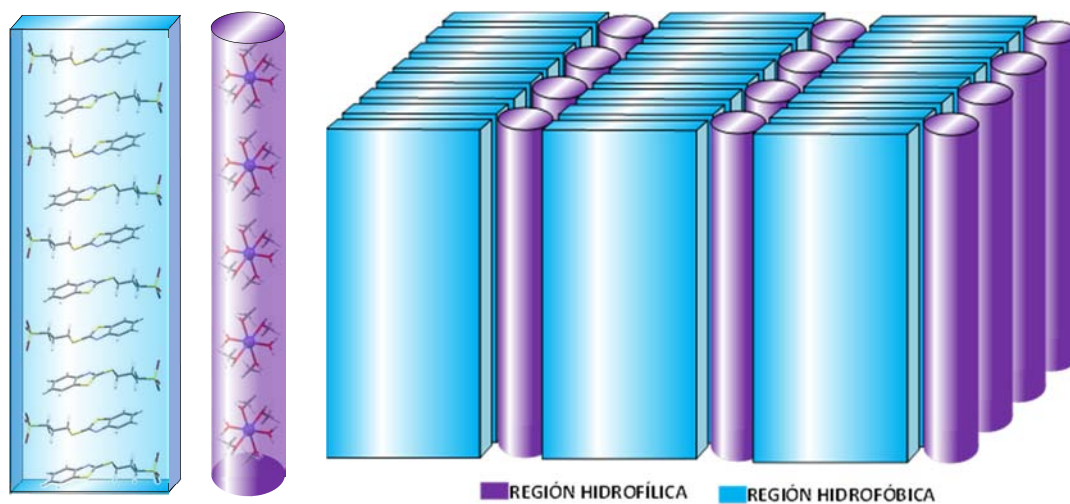


Figura 2.18. Diagrama que ilustra el acomodo que presenta la red cristalina del compuesto $[Co(CH_3OH)_4(H_2O)_2](2\text{-prSO}_3\text{btz})_2$; en morado se muestran las regiones hidrofílicas y en azul la regiones hidrofóbicas en el arreglo cristalino [38].

De los resultados de este trabajo se concluyó que los compuestos de coordinación formados con este ligante son lábiles en disolución, por lo que no fueron considerados como buenos candidatos para estudiar su actividad biológica (objetivo para el que fueron concebidos inicialmente).

2.4.4 Modos de coordinación de ligantes tetradentados.

En enero de 2015 Shan Gao y colaboradores publicaron un trabajo en el que se estudiaron compuestos de coordinación de plata (I) con ligantes tetradentados con átomos de nitrógeno donadores [61].

Se observa que los ligantes tetradentados estudiados presentan una alta versatilidad al momento de coordinarse a un metal de transición. Entre los compuestos de coordinación formados, se encuentran compuestos dinucleares, trinucleares y tetranucleares; se observa la formación de anillos quelatos de 5 y 6 miembros C_nN_2Ag (con $n= 2$ y 3) con dos de los cuatro nitrógenos de ligante, o bien, la coordinación de uno de los átomos de nitrógeno de ligante por centro metálico y se observan compuestos de coordinación con combinaciones de ambos de modos de coordinación (figura 2.19).

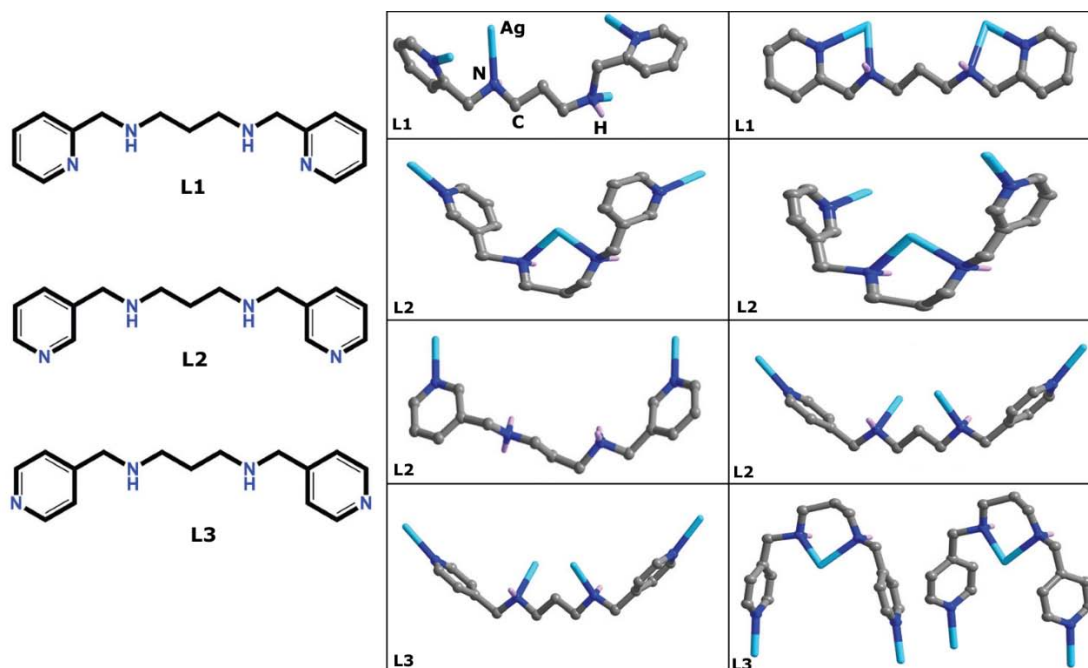


Figura 2.19. Versatilidad de coordinación de ligantes tetradentados con nitrógeno, a la izquierda se observan los ligantes estudiados y a la derecha los compuestos de coordinación de plata (I) que forman [61].

Es importante identificar estos modos de coordinación presentes en ligantes tetradentados, debido a que en el presente trabajo de tesis se estudia un ligante tetradentado relativamente similar a los estudiados en esta referencia [61], que puede formar compuestos de coordinación con el mismo tipo de arreglos y/o la misma nuclearidad.

CAPÍTULO



3

**OBJETIVOS E
HIPÓTESIS**



3.1 Objetivos generales



Diseñar, sintetizar y caracterizar un derivado 2-sustituído de benzotiazol para utilizarlo como ligante en la síntesis de compuestos de coordinación de metales de transición.



Utilizar el ligante sintetizado para obtener compuestos de coordinación de cobre(II).

3.1.1 Objetivos particulares



El ligante derivado de benzotiazol 2-sustituído sintetizado debe cumplir con las siguientes características:



Que sea polidentado y pueda formar quelatos de 5 miembros al coordinarse a metales de transición.



Que tenga átomos de nitrógenos donadores, tanto alifáticos como heterocíclicos.



Establecer las propiedades que caractericen al ligante libre, como:



Conformación.



Estructura cristalina.



Estabilidad.



De los compuestos de coordinación obtenidos, establecer las siguientes características a partir de su caracterización:



Modos de coordinación del ligante.



Geometría del centro metálico.



Nuclearidad del compuesto.



Arreglo cristalino.

3.2 Hipótesis



El derivado 2-sustituído de benzotiazol sintetizado funcionará como ligante para formar compuestos de coordinación con el cobre(II).



En los compuestos de coordinación de cobre(II) que se sinteticen, el ligante se coordinará preferentemente mediante los átomos de nitrógeno, tanto alifáticos como heterocíclicos.



Se formarán anillos quelato de cinco miembros C_2N_2Cu en los compuestos de coordinación.



Se formará compuestos de coordinación de cobre(II), tanto mononucleares y polinucleares.

CAPÍTULO



4

**METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL**



4.1 Reactivos



Las materias primas utilizadas para la síntesis de los derivados de benzotiazol fueron obtenidas de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin previa purificación, excepto por el benzotiazol, el cual fue purificado mediante destilación a presión reducida "bulbo a bulbo".

Los disolventes utilizados en la síntesis de los compuestos de coordinación mencionados en este trabajo, fueron obtenidos de J. T. Baker con grado de pureza analítico.

Las sales metálicas se obtuvieron de J. T. Baker y se utilizaron sin previa purificación.

4.2 Instrumentación



La instrumentación utilizada para los análisis realizados a los compuestos obtenidos se describe a continuación.

4.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo, tanto medio como lejano fueron determinados en un espectrofotómetro de FTIR / FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer.

Los espectros de infrarrojo medio se fueron medidos en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} y los espectros de infrarrojo lejano fueron medidos en el intervalo de 700-30 cm^{-1} .

4.2.2 Análisis elemental

Los análisis elementales se llevaron a cabo en un analizador elemental Perkin Elmer 2400 para C, H, N y S, utilizando cistina como compuesto de calibración.

4.2.3 Resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , se llevaron a cabo en tres diferentes equipos:

- Espectrómetro de RMN de 300 MHz (7.2 T) Marca Varian Modelo Unity Inova.
- Espectrómetro de RMN de 400 MHz (9.4 T) Marca Varian Modelo VNMRS.
- Espectrómetro de RMN de 400 MHz (9.4 T) Marca Varian Modelo MR.

4.2.4 Espectrometría de masas

Los espectros de masas se midieron en un espectrómetro de marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a cromatógrafo de Gases marca Thermo, modelo Trace GC Ultra (columna capilar DB5). Ionización Electrónica y Bombardeo con Átomos Rápidos.

Las muestras se analizaron mediante inserción directa, utilizando la técnica de ionización electrónica (IE).

4.2.5 Difracción de rayos X de monocristal

La colección de datos de difracción de rayos X de monocristal se realizó en un difractómetro de rayos X Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), colimadores de 0.3, 0.5 y 0.8 mm. Las muestras se midieron a temperatura ambiente.

La resolución y refinamiento de las estructuras cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal se realizó como parte de este trabajo, utilizando el programa SHELXS y SHELXL-2013 (G. M. Sheldrick, 2013) [62].

Todos los equipos arriba mencionados se encuentran ubicados en la USAI, en la Facultad de Química de la UNAM.

4.2.6 Espectroscopia electrónica (UV-Vis-NIR).

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

4.3 Diseño de los derivados de benzotiazol

De acuerdo a las características que presentan los trabajos estudiados en los antecedentes, se planteó la síntesis de dos compuestos derivados de benzotiazol, la *N,N,N',N'*-Tetrakis(1,3-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina abreviada como EDTBt (figura 4.1a) y la *N,N'*-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetilen)etan-1,2-diamina abreviado como EDDBt (figura 4.1b). Los compuestos planteados presentan una cadena alifática central con 1,2-etilendiamina, que es un ligante bidentado que puede formar fácilmente anillos quelato de cinco miembros al coordinarse a un metal de transición. Los heterociclos están separados del fragmento 1,2-etilendiamina por un carbono metileno; esto con el objetivo de favorecer la formación de anillos quelato adicionales, para la obtención de compuestos de coordinación con gran estabilidad en disolución.

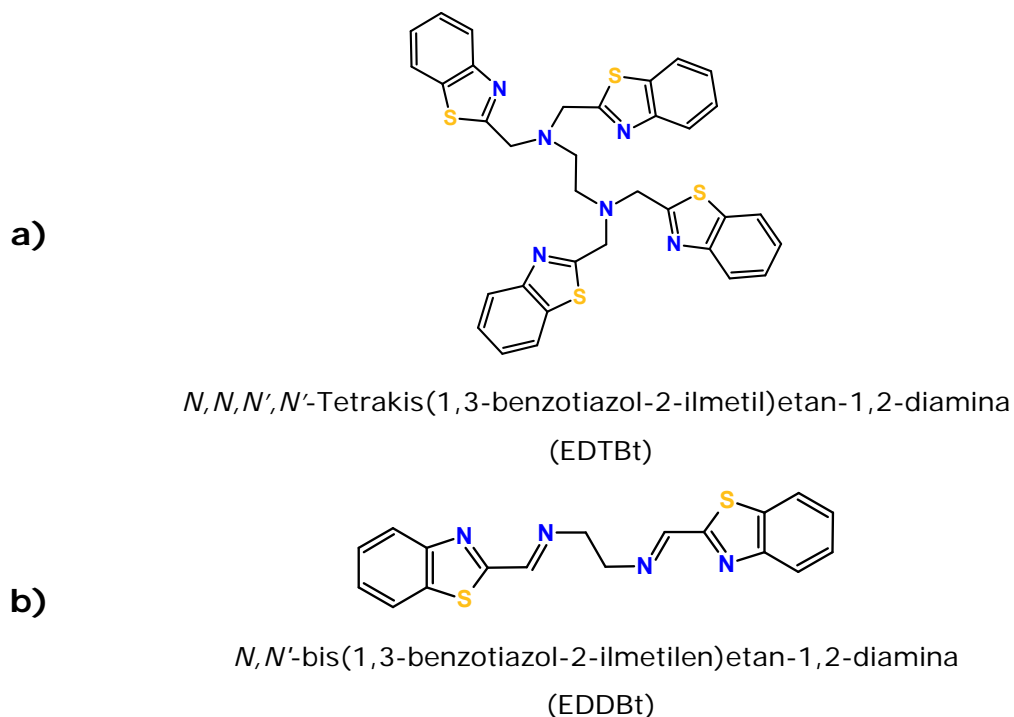


Figura 4.1 Compuestos derivados de benzotiazol diseñados.

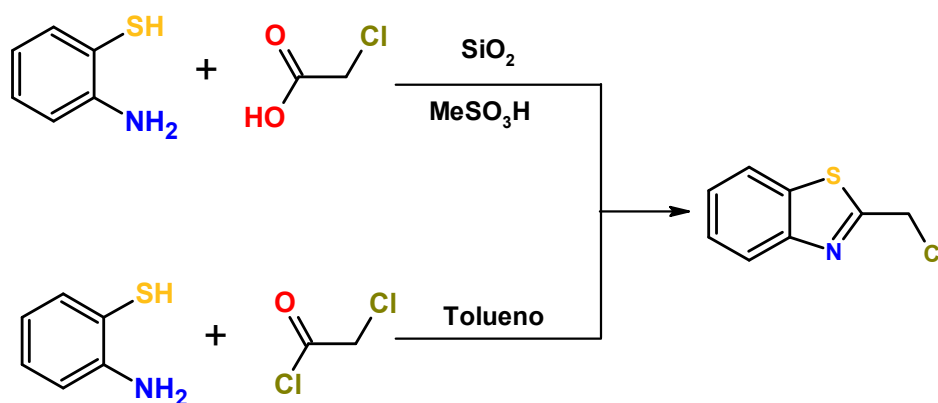
4.3.1 Estrategias de síntesis

A continuación se plantean las estrategias de síntesis para la obtención de estos ligantes derivados de benzotiazol.

4.3.1.1 N,N,N',N' -tetrakis(1,3-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (EDTBt).

Para obtener este ligante se partió desde la síntesis de compuesto 2-(clorometil)benzotiazol como precursor. Se encontraron en la literatura varios métodos posibles para la síntesis de este precursor [42-46].

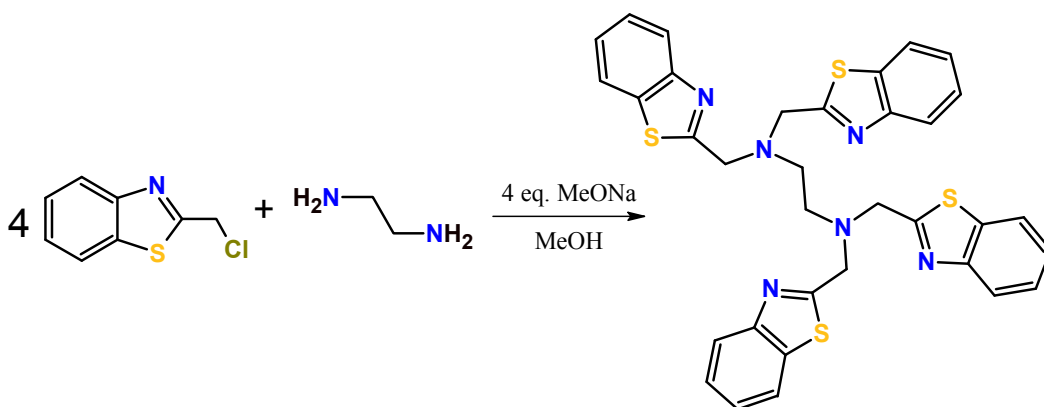
Para el 2-(clorometil)benzotiazol se probaron dos métodos de síntesis, de los cuales, el primero consiste en combinar el 2-aminotiofenol y el ácido cloroacético en una matriz de dióxido de silicio como catalizador y ácido metansulfónico como disolvente en un baño de aceite a 140 °C [42]. En el segundo método se utiliza el cloruro de cloroacetilo y el 2-aminotiofenol, con tolueno como disolvente y temperatura ambiente (esquema 4.1) [44]. En el presente trabajo se muestran los resultados de ambos métodos de síntesis.



Esquema 4.1. Rutas de síntesis para obtener el 2-(clorometil)benzotiazol [42-44].

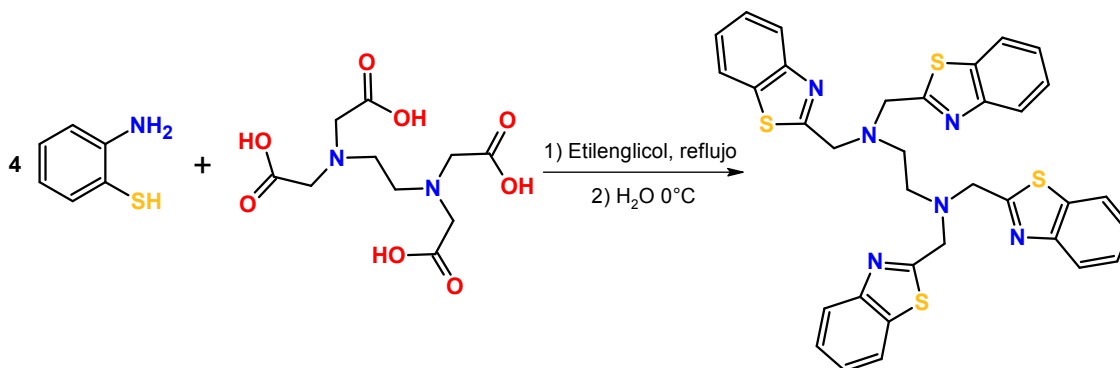
El siguiente paso para la obtención del EDTBt, consiste en una sustitución nucleofílica entre la etilendiamina y el precursor 2-(clorometil)benzotiazol, en un medio de reacción básico. Este método se basa en un trabajo informado en la literatura, en el que se obtienen bis-benzimidazoles a partir de precursores similares con cloro y diferentes diaminas[47].

El método adaptado para la síntesis del EDTBt, implica la utilización de 4 equivalentes de metóxido de sodio como base para desprotonar los nitrógenos de un equivalente de 1,2-etilendiamina, seguido de la adición de 4 equivalentes de 2-clorometilbenzotiazol y reflujo por un tiempo de 1h para obtener el compuesto (esquema 4.2).



Esquema 4.2. Paso final de la síntesis para el ligante EDTBt (adaptado de [47]).

Otro método para obtener el ligante EDTBt se basa en la síntesis de un análogo de benzimidazol informado en la literatura [48-49] y consiste en la reacción del 2-aminotiofenol con EDTA en etilenglicol como disolvente a reflujo por 16 h, después de lo cual se adiciona agua a la mezcla de reacción para obtener por filtración el compuesto buscado (esquema 4.3).

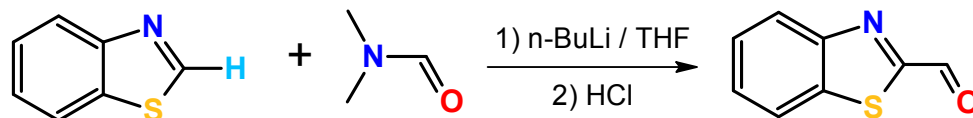


Esquema 4.3. Síntesis planteada para obtener el ligante EDTBt a partir de EDTA y 2-aminotiofenol (adaptado de [48-49]).

Esta reacción se basa en la estrategia clásica de síntesis de benzazoles, que consiste en el ataque nucleofílico de los carbonos de ácido carboxílico por parte de los heteroátomos del fenileno, con la pérdida de moléculas de agua provenientes de los oxígenos de los ácidos carboxílicos ($8\text{H}_2\text{O}$ en este caso).

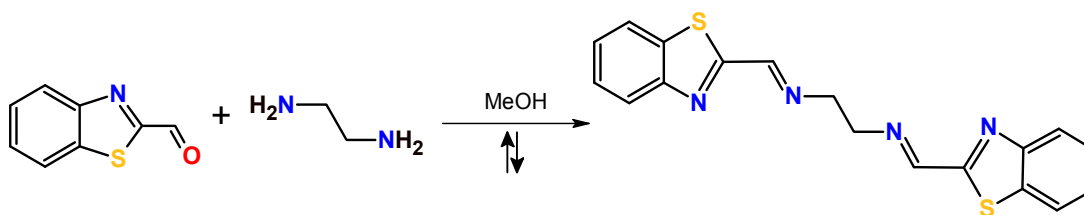
4.3.1.2 *N,N'*-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetilen)etan-1,2-diamina (EDDBt)

Se planteó la obtención de este compuesto mediante una condensación clásica para la formación de bases de Schiff, al hacer reaccionar la etilendiamina con el benzotiazol-2-carboxaldehído, este compuesto se sintetiza utilizando $n\text{-BuLi}$ para desprotonar el C2 de benzotiazol, después de lo cual se adiciona el formaldehído derivado de dimetilformamida, para terminar con la neutralización de la mezcla de reacción (esquema 4.4) [50].



Esquema 4.4. Esquema de reacción para la síntesis del benzotiazol-2-carboxaldehído (adaptado de [50]).

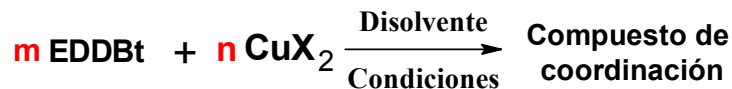
Una vez obtenido el aldehído intermediario, se realizó la reacción de condensación con la etilendiamina en metanol como disolvente para obtener como producto final el ligante *N,N'*-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (esquema 4.5).



Esquema 4.5. Esquema de reacción para la síntesis del ligante EDDBT.

4.4 Síntesis de compuestos de coordinación de cobre(II) con el ligante EDDBT

Una vez obtenido y caracterizado uno de los ligantes diseñados se planteó un método general de síntesis para los compuestos de coordinación, el cual consistió en hacer reaccionar el ligante EDDBT con sales metálicas de cobre(II) en relaciones estequiométricas 1:2 y 1:1 de ligante:metal, utilizando diferentes temperaturas de reacción con los disolventes: THF, metanol ó etanol (esquema 4.6).



m y n: estequiometrías 1:1, 1:2 y 2:3 **Condiciones:** 60 °C, T.A., 0 °C

X: Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻

Disolvente: MeOH, EtOH, THF

Esquema 4.6. Esquema general de síntesis para los compuestos de coordinación.

4.5 Procedimiento experimental de síntesis

A continuación se describe el método experimental de síntesis que se siguió para cada uno de los compuestos mencionados en este trabajo de tesis.

4.5.1 2H-1,4-Benzotiazin-3(4H)-ona (C₈H₇ONS):

Se colocó 1 mmol de ácido cloroacético en 1 mL de MeSO₃H con 0.3 g de sílica gel, a esta mezcla se le adicionaron 1.2 mmol de 2-aminotiofenol. La reacción se calentó en baño de aceite a 140° C con agitación magnética. Al cabo de 2.5 horas, la mezcla fría se diluyó en 10 mL de AcOEt y se filtró al vacío. A la disolución filtrada se agregaron 30 mL de NaHCO₃ al 15% y se mantuvo en agitación hasta que el desprendimiento de CO₂ dejó de observarse. La fase orgánica se separó, se secó con MgSO₄ y se dejó en evaporación lenta. Al día siguiente, se observó la formación de cristales de color rosa pálido con un rendimiento del 80% de la benzotiazinona correspondiente.

La disolución restante se purificó por cromatografía en columna de sílica gel, utilizando AcOEt:Hexano 1:9 como eluyente, con lo que se

obtuvo un compuesto de color amarillo con un rendimiento del 10% del 2-(clorometil)benzotiazol.

4.5.2 Clorhidrato del 2-(clorometil)benzotiazol ($C_8H_7NSCl_2$):

A una disolución de 0.625 g (5 mmol) de 2-aminotiofenol en 5 mL de tolueno, se adicionaron gota a gota 0.56 g (5 mmol) de cloruro de cloroacetilo, a temperatura ambiente y bajo agitación. Después de una hora de reacción se filtró un precipitado de color amarillos con un rendimiento del 90%.

4.5.3 Productos obtenidos en la reacción de síntesis del EDTBt:

A la mezcla de reacción por la que se obtiene el clorhidrato de 2-(clorometil)benzotiazol (con 5 mmol de compuesto), se adicionó gota a gota una disolución de etilendiamina (2.5 mmol, 0.15 g) con MeONa/MeOH (20 mmol/5 mL) previamente preparada. Se continuó la reacción a reflujo por 24h, después de lo cual el producto se purificó por cromatografía en columna de sílica gel, usando AcEtO:hexano 1:9 como eluyente. Así se obtuvieron cuatro productos principales:

- 2*H*-1,4-Benzotiazin-3(4*H*)-ona (C_8H_7ONS).
- 2-Clorometilbenzotiazol (C_8H_7NSCl).
- El disulfuro del compuesto 2-cloro-*N*-(2-sulfanilfenil)acetamida ($C_{16}H_{14}O_2N_2S_2Cl_2$).
- Un compuesto derivado de la etilendiamina sustituida con tres moléculas de 2-(metilen)benzotiazol ($C_{26}H_{23}N_5S_3$).

Todos estos productos fueron identificados por espectrometría de masas y/o RMN- 1H .

4.5.4 2,2'-Disulfandiildianilina (C₁₂H₁₂N₂S₂):

Se disolvieron 0.9612 g (5 mmol) de EDTA en 10 mL de etilenglicol, a esta mezcla se adicionaron 2.5000 g (20 mmol) de 2-aminotiofenol. La reacción se continuó a reflujo por 24 horas. Transcurrido este tiempo la reacción se dejó enfriar y se adicionaron 10 mL de agua destilada, la disolución fue filtrada y se colocó a evaporación lenta, al día siguiente se obtuvieron cristales de color amarillo con un rendimiento del 80%.

4.5.5 Benzotiazol-2-carboxaldehído (C₈H₅ONS):

A una disolución de benzotiazol (0.5023 g, 3.7 mmol) en THF seco (5 mL) se adicionó gota a gota una disolución de nBu-Li en hexano (2 M, 2.2 mL, 4.44 mmol) a una temperatura de -78° C y con agitación. Se continuó con la agitación de esta mezcla por 30 min a -78° C, después de lo cual, se adicionó gota a gota una disolución de DMF (1.4 mL, 18.5 mmol) en THF (1.4 mL). La reacción fue llevada a temperatura ambiente y neutralizada con HCl concentrado (0.8 mL). La fase orgánica fue separada y concentrada en vacío; el benzotiazol-2-carboxaldehído se obtuvo de una purificación por cromatografía en columna con sílica gel utilizando una mezcla de AcOEt-Hexano (50:49) como eluyente con un rendimiento máximo de 52%.

4.5.6 *N,N'*-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (C₁₈H₁₄N₄S₂, EDDBT):

Se adicionaron 0.23 mL de etilendiamina (3.54 mmol) a una disolución de benzotiazol-2-carboxaldeído (1.1557 g, 7.08 mmol) en metanol (70 mL). Esta mezcla de reacción se colocó a reflujo con ayuda de una trampa Dean-Stark por 20 h. Al término de la reacción se obtuvo un precipitado de color amarillo que fue filtrado al vacío, cuyo punto de fusión fue de 184-185 °C, con un rendimiento de 47.98%.

4.5.7 [Cu(EDDBt)]Br₂·3H₂O:

Se colocaron 34.7 mg (0.1 mmol) de ligante EDDBT en 5 mL de THF; a esta mezcla se le adicionaron gota a gota 22.8 mg (0.1 mmol) de CuBr₂. El precipitado de color marrón, obtenido después de 30 minutos de agitación a temperatura ambiente, se aisló por filtración al vacío con un rendimiento del 60%.

4.5.8 [Cu₂(EDDBt)(NO₃)₄]:

A una disolución de 35.2 mg (0.1 mmol) de ligante EDDBT disuelto en 5 mL de THF en baño de hielo (~0 °C), se adicionaron gota a gota 46.8 mg de Cu(NO₃)₂ disueltos en 10 mL de THF. Al cabo de 5 horas de reacción se obtuvo un precipitado de color verde agua con un rendimiento del 70%, el cual fue aislado por decantación después de centrifugar la mezcla de reacción por 5 min.

4.5.9 [Cu₃(EDDBt)₂Cl₄]Cl₂·2H₂O:

Se colocaron 35.1 mg (0.1 mmol) de ligante EDDBt en 5 mL de THF en baño de hielo (~0 °C); a esta mezcla se adicionaron 25.8 mg (0.15 mmol) de CuCl₂ disueltos en 10 mL de THF. Después de 6h de reacción se aisló un precipitado de color verde claro por decantación de la mezcla de reacción previamente centrifugada. Se obtuvo un rendimiento del 60%.

4.5.10 [Cu(MeO-EDDBt)Cl]Cl·4H₂O:

Se disolvieron 34.8 mg (0.1 mmol) de ligante EDDBt en 5 mL de metanol bajo atmósfera de nitrógeno; a esta disolución se le adicionaron 17.1 mg (0.1 mmol) de CuCl₂ disueltos en 10 mL de MeOH. La mezcla de reacción se calentó a 60 °C con agitación y se continuó por 24h. Durante el transcurso de la reacción se observó un cambio de color en la disolución: desde color verde, hasta una coloración azul al término de la reacción. Esta disolución se colocó en evaporación lenta; después de una semana se obtuvieron cristales de color azul.

4.5.11 [Cu(EtO-EDDBt)(NO₃)]NO₃:

Se disolvieron 34.2 mg (0.1 mmol) de ligante EDDBt en 5 mL de etanol bajo atmósfera de nitrógeno; a esta disolución se le adicionaron 17.5 mg (0.1 mmol) de CuCl₂ disueltos en 10 mL de EtOH. La mezcla de reacción se calentó a 60 °C con agitación y se continuó 4h; después de lo cual se obtuvo un precipitado de color azul cielo que se aisló mediante filtración al vacío.

CAPÍTULO



5

**DISEÑO Y SÍNTESIS DE
LIGANTES DERIVADOS DE
BENZOTIAZOL**



5.1 Síntesis para el ligante EDTBt

Con respecto al trabajo experimental realizado al seguir las rutas de síntesis propuestas para los ligantes *N,N,N',N'*-tetrakis(2-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (EDTBt) y *N,N'*-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (EDDBt), es importante mencionar que de estos dos ligantes propuestos, el EDTBt (figura 5.1) **no se logró obtener**. A continuación se muestran los resultados de las reacciones realizadas como parte de la estrategia de síntesis planteada para este ligante.

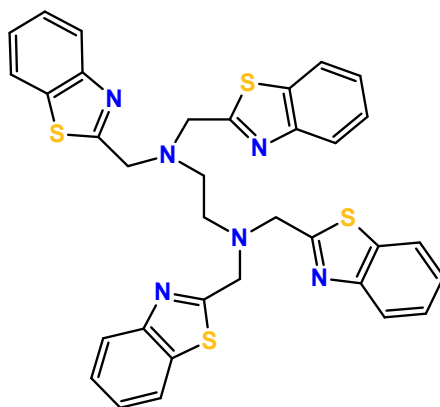


Figura 5.1. Estructura del ligante *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (EDTBt).

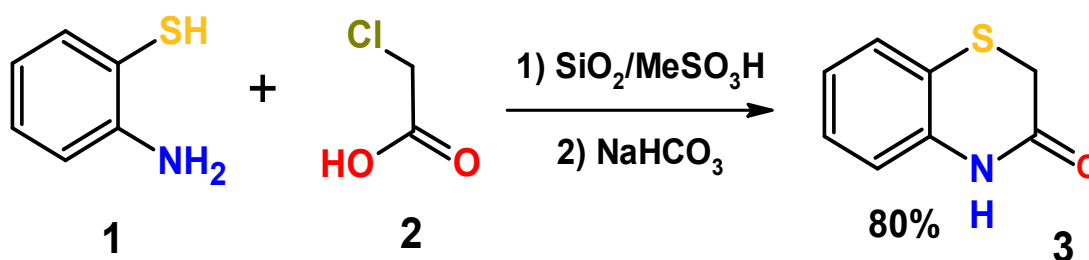
5.1.1 Estrategia de síntesis a partir de etilendiamina y 2-(clorometil)benzotiazol

Como se ilustró en el capítulo anterior (Esquema 4.1), para esta ruta de síntesis se requiere 2-(clorometil)benzotiazol y se plantearon dos métodos para obtener este compuesto.

5.1.1.1 Síntesis del 2-(clorometil)benzotiazol utilizando ácido cloroacético

Para el método en el que se usa ácido cloroacético, sílica gel y ácido metansulfónico: la reacción se realizó en un tiempo de 2.5 h de calentamiento después de lo cual se neutralizó con NaHCO_3 hasta la ausencia de dióxido de carbono. Esta mezcla de reacción adquirió una coloración amarilla y después de 24h en reposo, se tornó de color rosa pálido con la aparición de cristales al fondo del recipiente, los cuales fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal.

En lugar de la condensación esperada para formar el anillo 5 miembros del benzotiazol, el C2 del ácido cloroacético experimentó una sustitución nucleofílica por parte del azufre del 2-aminotiofenol, al mismo tiempo que el nitrógeno del anillo se unió al carbono del ácido carboxílico sustituyendo al OH, para formar como producto principal de la reacción la 2*H*-1,4-benzotiazin-3(4*H*)-ona (**3**) con un rendimiento del 80% (esquema 5.1).



Esquema 5.1. Ruta de síntesis para obtener el 2-(clorometil)benzotiazol. En esta reacción se obtuvo la 2*H*-1,4-benzotiazin-3(4*H*)-ona (**3**) como producto principal.

La colección de datos de difracción de rayos X de monocristal se realizó en el laboratorio de rayos X de la USAI en la facultad de química. Como parte de este trabajo se resolvió la estructura de difracción de rayos

X con ayuda de los programas wingx y crystals, utilizando SHELXS para la resolución de la estructura y SHELXL-2013 para su refinamiento, la estructura del compuesto obtenido se muestra en la figura 5.2.

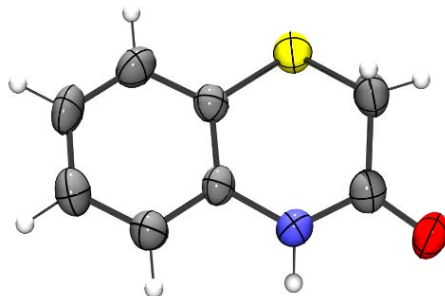


Figura 5.2. Representación ORTEP de la estructura de rayos X del compuesto *2H*-1,4-Benzotiazin-3(*4H*)-ona (**3**) con un nivel de probabilidad de los elipsoides térmicos a 50%.

El compuesto cristaliza en un sistema monoclinico, con un grupo espacial $P2_1/c$, presenta después de su refinamiento un factor R del 4.1%, una $wR2$ de 8.1% y una bondad de ajuste (GOOF) de 1.0328. Presenta una celda unitaria con dimensiones $a=8.0295(8)$ Å, $b=4.5089(5)$ Å, $c=20.870(2)$ Å y ángulos $\alpha=90^\circ$ $\beta=98.785^\circ(10)$ y $\gamma=90^\circ$, con una $Z=4$ (figura 5.3).

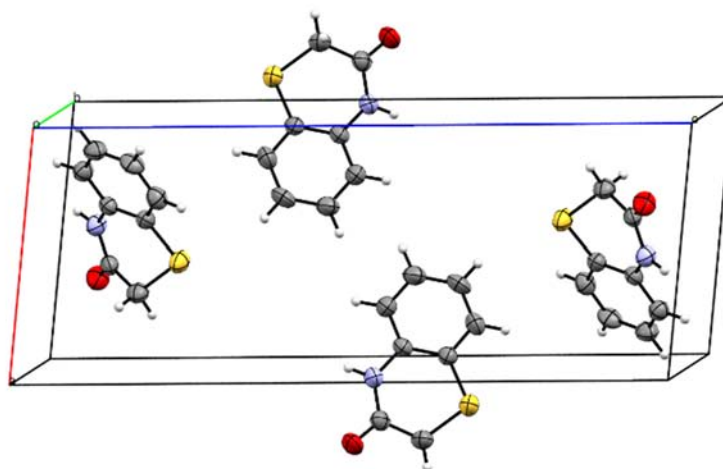


Figura 5.3. Celda unitaria del compuesto *2H*-1,4-Benzotiazin-3(*4H*)-ona (**3**).

La estructura cristalina ya se encuentra informada en la literatura y los parámetros encontrados en este trabajo concuerdan con los informados, con variaciones mínimas [53].

El 2-clorometilbenzotiazol se logró aislar después de una cromatografía en columna de SiO₂ de la mezcla de reacción restante, utilizando una mezcla de AcOEt:Hexano en relación 1:9 como eluyente. Este compuesto se obtuvo con bajo rendimiento, de tal forma que sólo se caracterizó por análisis elemental (%calc./%exp., C:53.72/52.46, H:3.30/3.90, N:8.47/7.65, S:18.38/17.47) y RMN-¹H.

En la figura 5.4 se muestra el 2-clorometilbenzotiazol con los desplazamientos encontrados en el espectro de RMN-¹H. Los dos protones del metileno unido a la posición 2 del benzotiazol se observan a un desplazamiento químico de δ 4.89 ppm. Por otro lado se observan dos dobletes en δ 7.81 y 7.97 ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos H6 y H9 respectivamente, así como dos tripletes ubicados en δ 7.36 y 7.42 ppm que corresponden a los protones aromáticos H7 y H8, respectivamente.

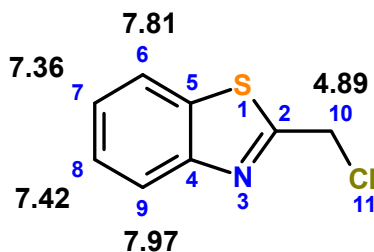


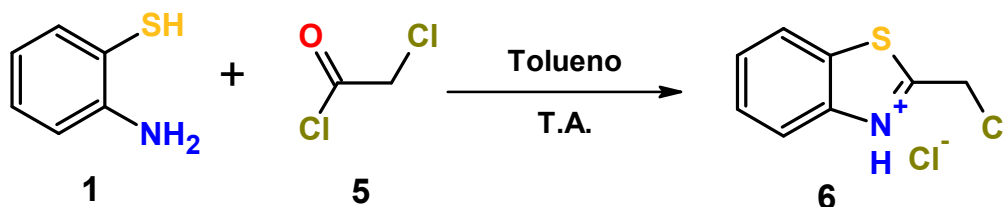
Figura 5.4. 2-clorometilbenzotiazol (**4**), en la molécula se indica la numeración y desplazamiento químico de los protones.

5.1.1.2 Síntesis del 2-(clorometil)benzotiazol utilizando cloruro de cloroacetilo

Por otro lado, buscando un mejor rendimiento se probó el método de síntesis que implica la utilización de cloruro de cloroacetilo como precursor para la formación del 2-clorometilbenzotiazol (**4**).

Este método resultó más simple que el descrito anteriormente (donde se utilizó ácido cloroacético): El 2-aminotiofenol (**1**) reaccionó con el cloruro de cloroacetilo (**5**) en tolueno como disolvente; reacción procede a temperatura ambiente.

De esta reacción se obtuvo 2-clorometilbenzotiazol con la imina protonada y un cloruro como contraión (**6**) (esquema 5.2).



Esquema 5.2. Reacción por la que se obtiene el clorhidrato de 2-(clorometil)benzotiazol con la imina protonada.

El 2-clorometilbenzotiazol protonado (**6**) se caracterizó por RMN-¹H. El espectro del compuesto se muestra en la figura 5.5, en este espectro se observan dos señales singuletes ubicadas en δ 10.54 (1H) y 3.43 (2H) ppm, que corresponden al protón de la imina y a los dos protones del metileno unidos al C10 respectivamente.

También se observa una señal que corresponde al protón H9 en δ 7.27 ppm (dd, $J=7.8, 1.5$ Hz, 1H) y la señal del protón H7 en δ 7.14 ppm (ddd, $J=8.0, 7.3, 1.5$ Hz, 1H).

Se observa una señal compuesta por las señales de los protones H8 y H6 en δ 6.95 y 6.93 ppm (ddd, $J=7.6, 6.5, 1.4$ Hz, 1H + dd, $J=7.5, 1.4$ Hz, 1H) respectivamente.

Este compuesto se obtuvo con un alto rendimiento (~90%), por esta razón la reacción se tomó como el primer paso para la síntesis del ligante *N,N,N',N'*-tetrakis(2-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (EDTBt), de tal forma que las siguientes pasos de la ruta de síntesis se continuaron a partir de esta reacción.

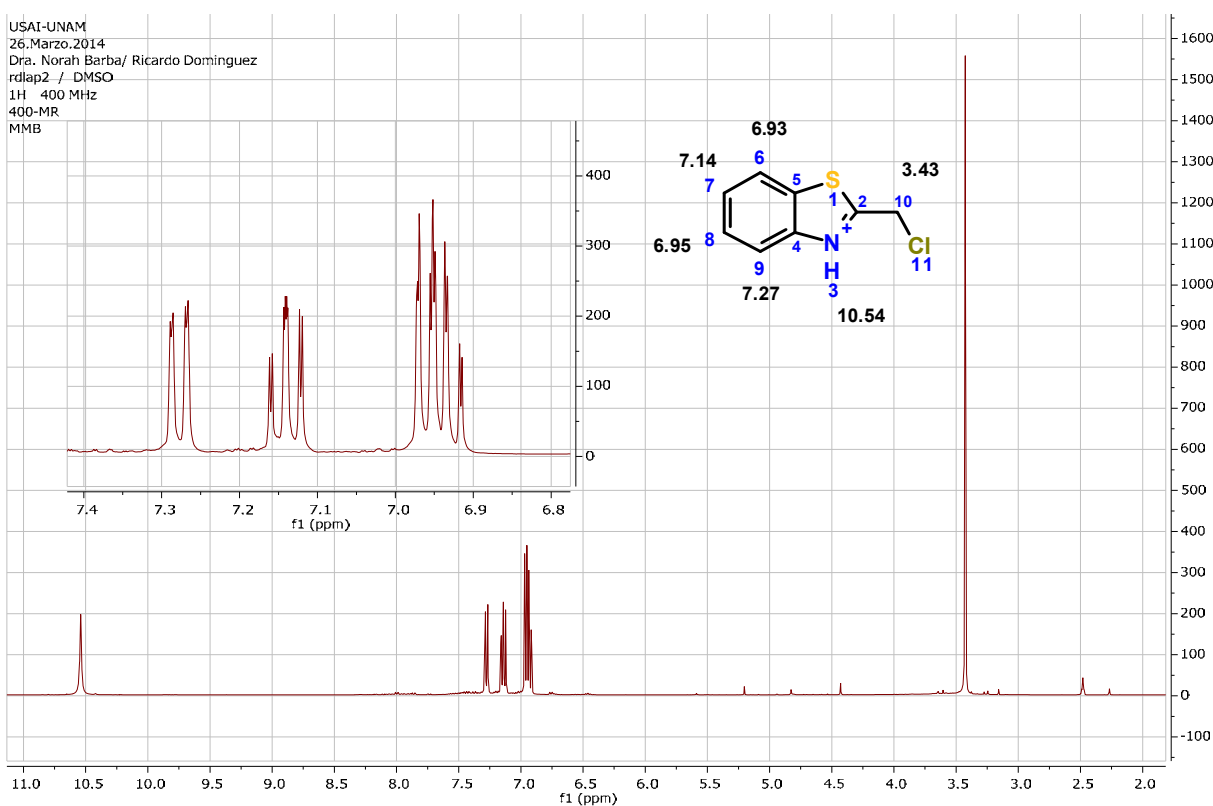
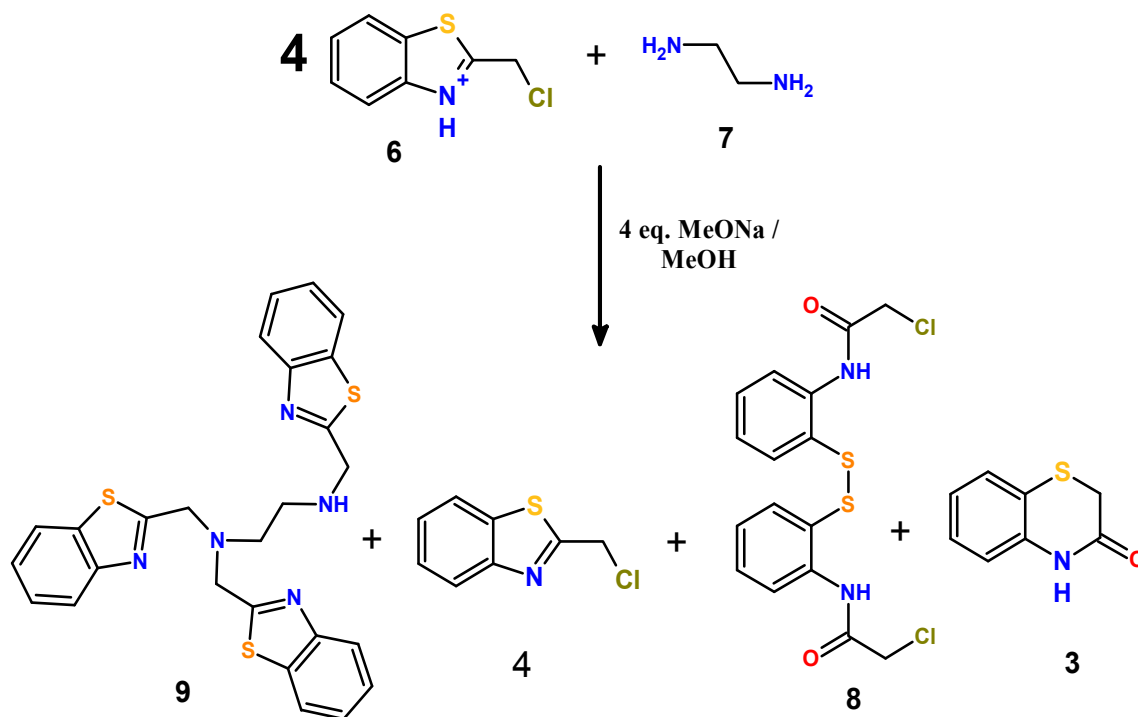


Figura 5.5. Espectro de RMN-¹H del clorhidrato del 2-(clorometil)benzotiazol protonado en la imina (**6**).

Tras caracterizar el clorhidrato del 2-(clorometil)benzotiazol protonado como producto de la reacción anterior (esquema 5.2), se continuó con la ruta de síntesis del ligante EDTBt utilizando esta mezcla de reacción sin previa purificación.

5.1.1.2 Ruta de síntesis para el ligante EDTBt con el clorhidrato del 2-(clorometil)benzotiazol

A la mezcla de reacción, se le adicionó una disolución de etilendiamina en MeONa/MeOH (4eq./5mL) en relación estequiométrica 4:1 {2-(clorometil)benzotiazol:etilendiamina} y después de 2.5 h de reflujo, se aislaron cuatro productos diferentes (esquema 3), por medio de una cromatografía en columna de sílica gel con AcOEt y Hexano como eluyentes en relación 1:9. Los productos aislados fueron caracterizados por espectrometría de masas y/o RMN-¹H.



Esquema 5.3. Esquema de reacción para la formación del ligante EDTBt, se utilizó la mezcla de reacción del 2-clorometilbenzotiazol protonado (6) sin previa purificación. Las especies dibujadas como productos se aislaron por cromatografía en columna de sílica gel (Eluyente, AcEtO:Hex, 1:9) y se caracterizaron por espectrometría de masas y/o RMN-¹H.

El producto *2H*-1,4-benzotiazin-3(4*H*)-ona (**3**) fue caracterizado por espectrometría de masas y RMN-¹H. En el espectro de masas del producto (figura 5.6), se observa el ion molecular en 165 m/z, correspondiente al peso molecular del compuesto con fórmula C₈H₇NOS.

En la figura 5.6 se observan especies propuestas provenientes de la descomposición del ion molecular, ubicados en 136, 120 y 109 m/z, los cuales poseen las fórmulas mínimas C₇H₆NS, C₇H₆NO y C₆H₅S, respectivamente. En la misma figura, se pueden observar también los modelos de distribución isotópica calculados para cada una de las fórmulas mínimas correspondientes a las especies indicadas en el patrón de descomposición del compuesto; los modelos de distribución calculados corresponden con los encontrados de forma experimental.

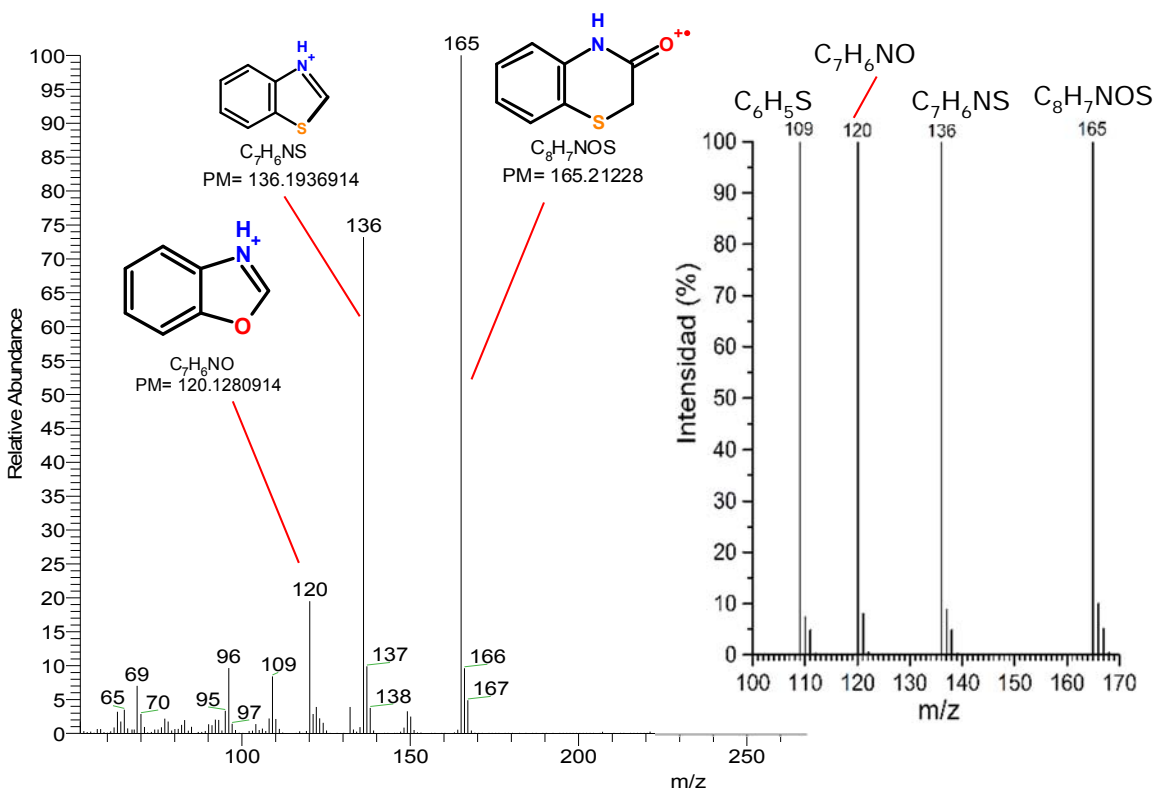


Figura 5.6. Espectro de masas del compuesto *2H*-1,4-Benzotiazin-3(4*H*)-ona (**3**), donde se indican en forma de dibujo los fragmentos de descomposición del compuesto y sus correspondientes picos (izquierda). A la derecha se muestran los modelos de distribución isotópica calculados para cada especie.

En la figura 5.7 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, que se obtuvo para la *2H*-1,4-benzotiazin-3(*4H*)-ona (**3**). En este espectro se puede ver la señal singulete correspondiente a los dos protones ubicados en el carbono 3, a un desplazamiento químico de δ 3.44 ppm y también se observa un singulete en δ 9.40 ppm que corresponde al protón unido a la amina secundaria del compuesto.

Se observan dos señales que corresponden a H7 y H10 en δ 7.31 ppm (dd, $J=7.7, 1.4$ Hz, 1H) y en δ 6.93 ppm (dd, $J=8.0, 1.4$ Hz, 1H), respectivamente.

Por otro lado, se puede ver las señales correspondientes a los protones H8 y H9 en δ 7.01 ppm (td, $J=7.6, 1.3$ Hz, 1H) y en δ 7.17 ppm (td, $J=7.7, 1.5$ Hz, 1H). La asignación de los protones aromáticos se realizó con base al espectro calculado por el programa MestReNova (versión 10.0.1-14719).

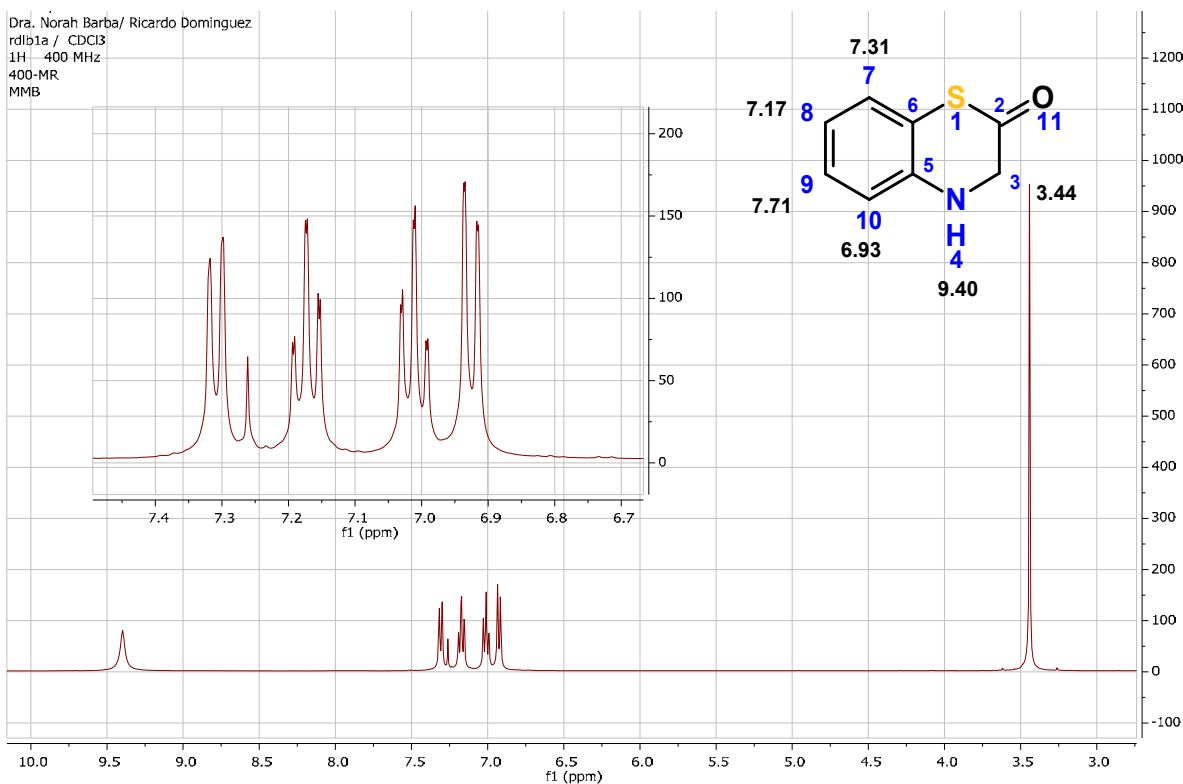


Figura 5.7. Espectro de RMN-¹H del compuesto *2H*-1,4-Benzotiazin-3(*4H*)-ona (**3**).

El siguiente compuesto obtenido de esta reacción es el 2-clorometilbenzotiazol desprotonado (**4**). En su espectro de RMN-¹H (figura 5.8) se observan 5 señales.

En δ 4.98 ppm se observa un singulete que corresponde a los dos protones del metileno C10. En δ 8.04 ppm (dd, $J=8.2, 0.9$ Hz, 1H) se observa la señal que corresponde al protón H9 y en δ 7.89 ppm (dd, $J=8.3, 0.8$ Hz, 1H) la que corresponden al protón H6.

Los protones H7 del anillo aromático se observa en δ 7.41 ppm (ddd, $J=8.3, 7.2, 1.3$ Hz, 1H) y el protón H8 en δ 7.51 ppm (ddd, $J=8.3, 7.2, 1.3$ Hz, 1H). Los protones del anillo aromático se asignaron en consistencia con el espectro calculado por el programa MestReNova (versión 10.0.1-14719).

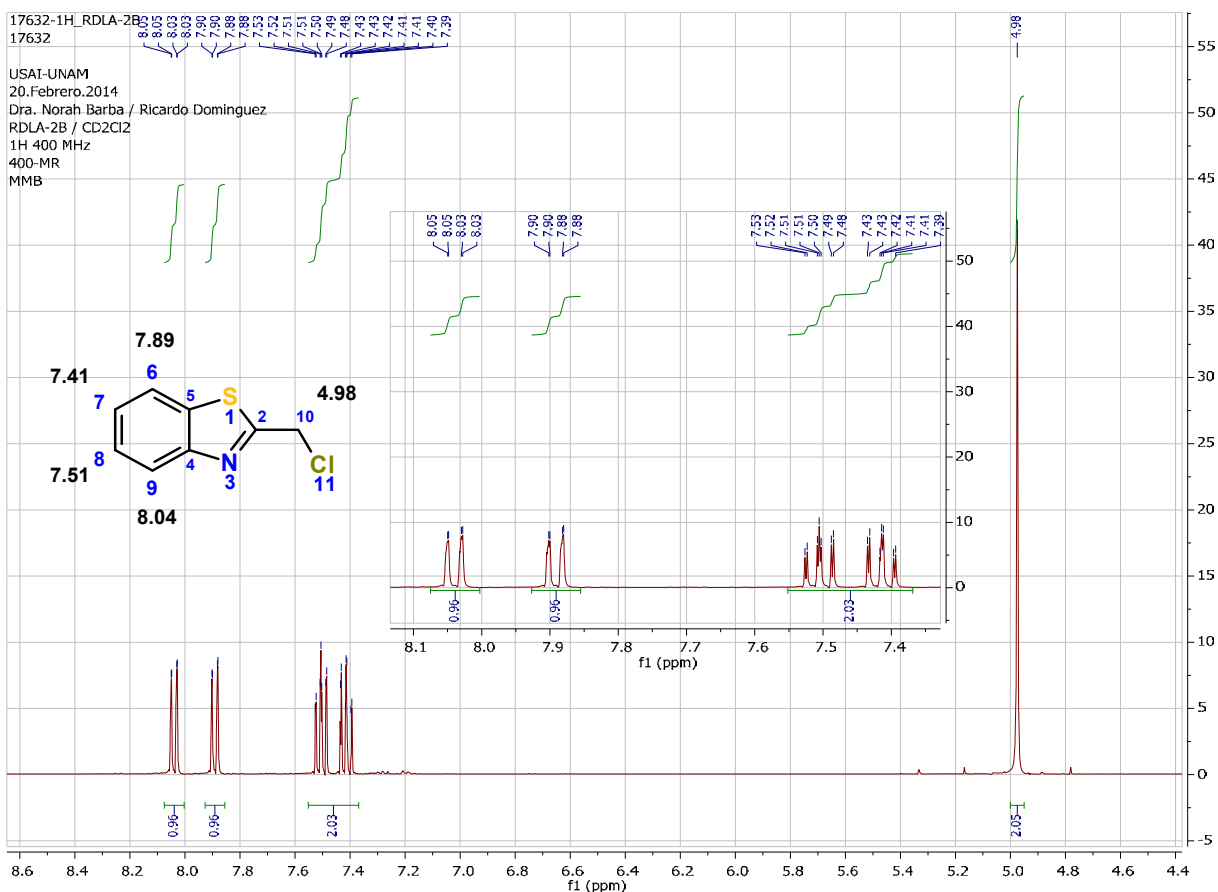


Figura 5.8. Espectro de RMN-¹H del 2-clorometilbenzotiazol (**4**).

Los compuestos **8** y **9** fueron caracterizados por espectrometría de masas. En el espectro de masas del compuesto **8** (figura 5.9), se puede observar el pico correspondiente al ion molecular cargado, con fórmula mínima $C_{16}H_{13}O_2N_2S_2Cl$ en 400 m/z. En 324, 248 y 124 m/z se observan los picos que corresponden a los fragmentos propuestos derivados de la descomposición del compuesto **8** que presentan las fórmulas mínimas $C_{14}H_{12}ON_2S_2Cl$, $C_{12}H_{12}N_2S_2$ y C_6H_6NS , respectivamente, con lo que se confirma la identidad del compuesto **8**.

La formación de este compuesto indica la presencia de un precursor del 2-(clorometil)benzotiazol (**4**): la 2-cloro-*N*-(2-sulfanilfenil)acetamida, que se forma a partir de 2-aminotiofenol y cloruro de cloroacetilo bajo condiciones similares de reacción, según lo informado en la literatura [54].

De acuerdo a la estructura que presenta el compuesto **8**, se propone que este precursor dimerizó, formando un puente disulfuro debido a las condiciones oxidantes de reacción; con lo que el azufre perdió su nucleofilicidad dejando intactos tanto al carbono del carboxilato como al carbono donde se encuentra unido el cloro terminal del antes cloruro de cloroacetilo (**5**).

Finalmente, el compuesto **9** se caracterizó por espectrometría de masas (figura 5.10). En este espectro se puede observar un pico en 503 m/z que corresponde al ion molecular del compuesto **9** con fórmula mínima $C_{26}H_{25}N_5S_3$, el cual presenta tres fragmentos de 2-(metilen)benzotiazol unidos a un fragmento de etilendiamina central.

También se observa un pico en 355 m/z que se le atribuye al fragmento con fórmula mínima $C_{18}H_{19}N_4S_2$, el cual se compone por dos fragmentos de 2-(metilen)benzotiazol unidos a un fragmento central de etilendiamina, además se observa un pico en 148 m/z que corresponde a

la especie 2*H*-1,4-benzotiazina, la cual se propone como originada a partir de un fragmento de 2-(metilen)benzotiazol y por último, en 207 m/z se observa el pico de un fragmento de 2-(metilen)benzotiazol unido a un fragmento de etilendiamina.

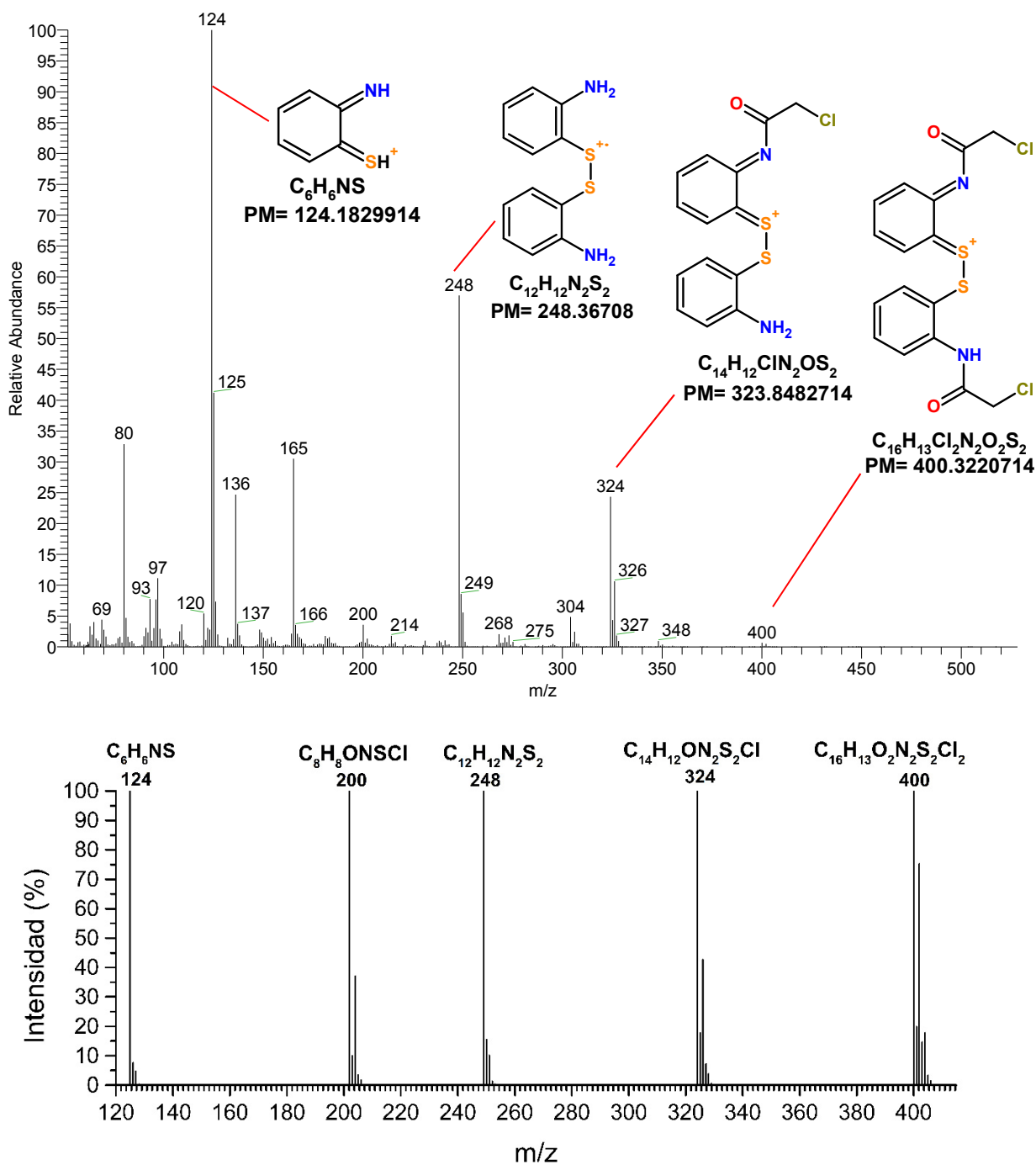


Figura 5.9. Espectro de masas del compuesto **8** (arriba) y gráfica de los modelos de distribución isotópica de las especies dibujadas en el espectro (abajo).

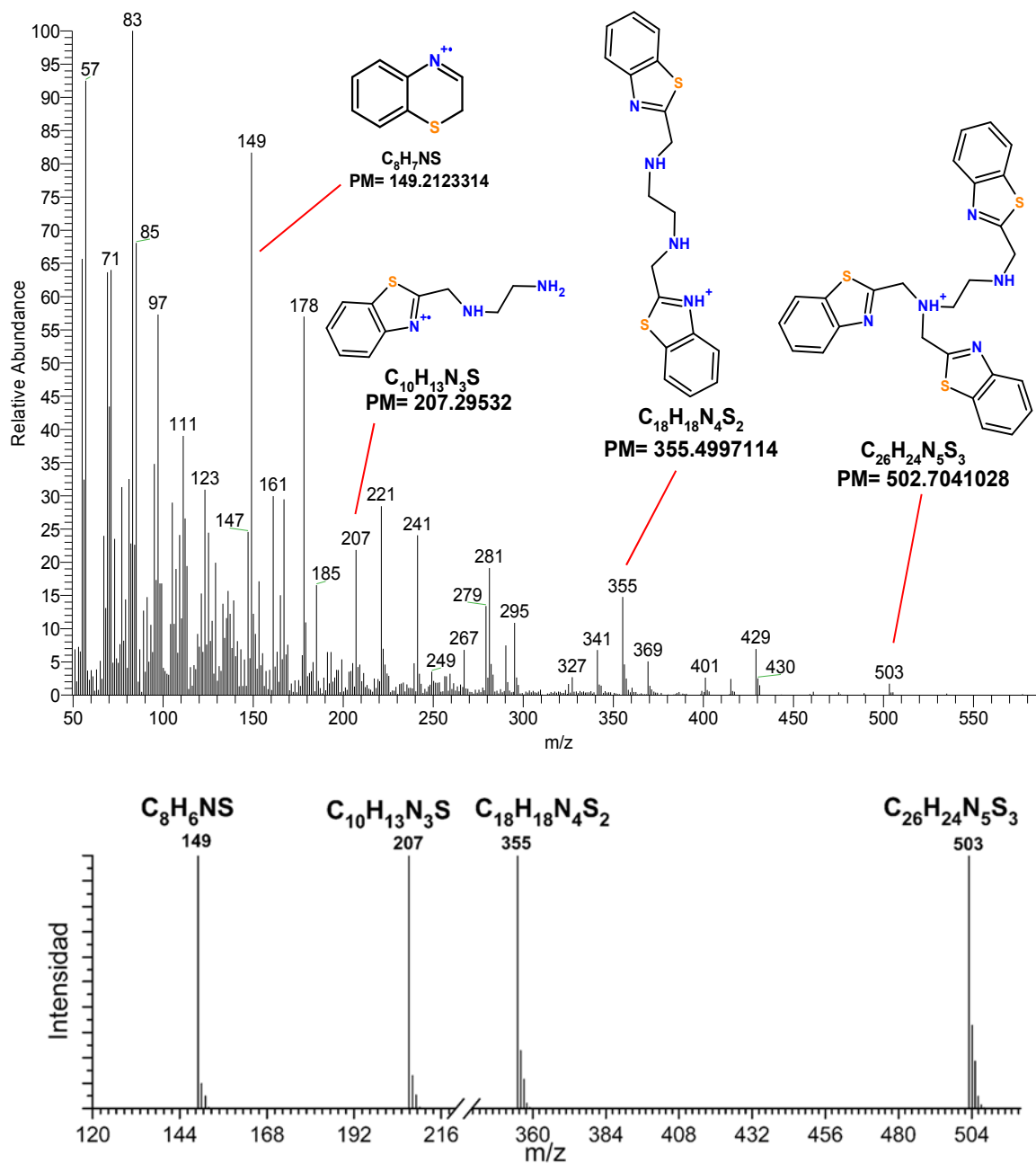
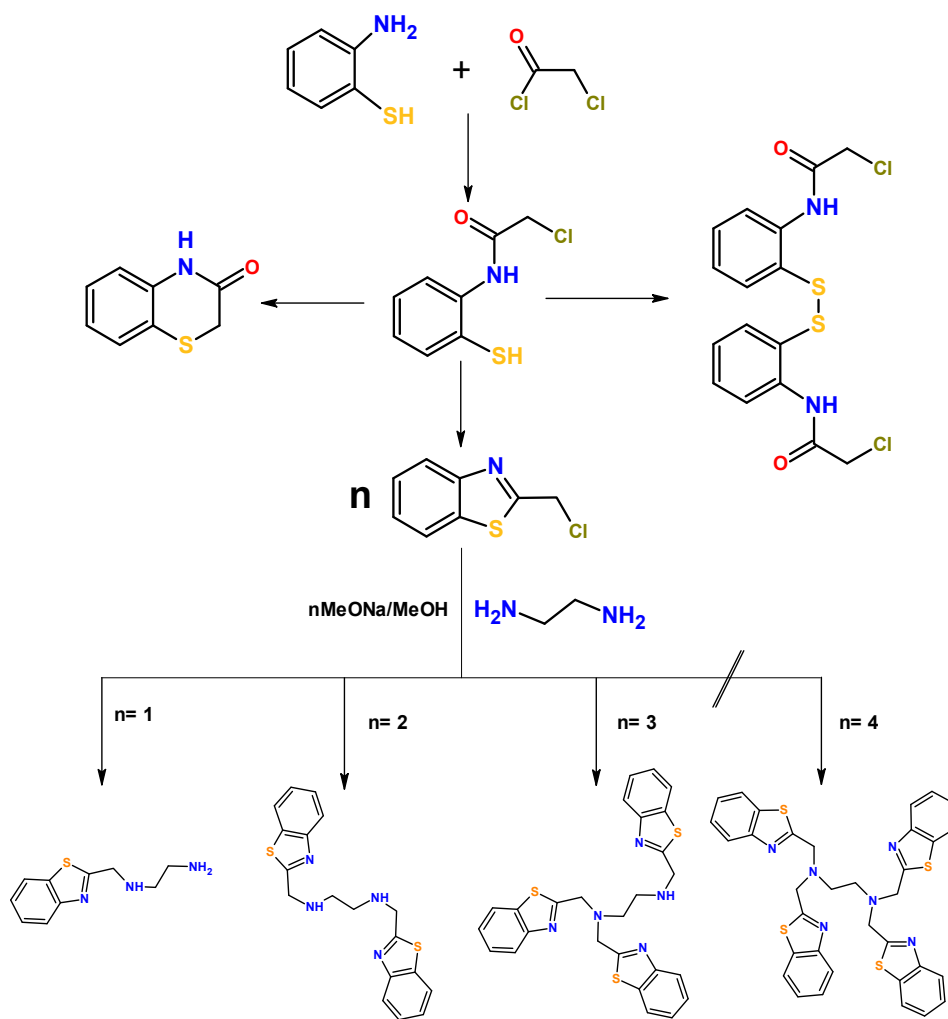


Figura 5.10. Espectro de masas del compuesto **9** (arriba) y gráfica de los modelos de distribución isotópica de las especies propuestas en el espectro (abajo).

Con base en los resultados obtenidos al realizar esta ruta de síntesis para el ligante ETDBt, se propone como curso general de síntesis lo ilustrado en el esquema 5.4.

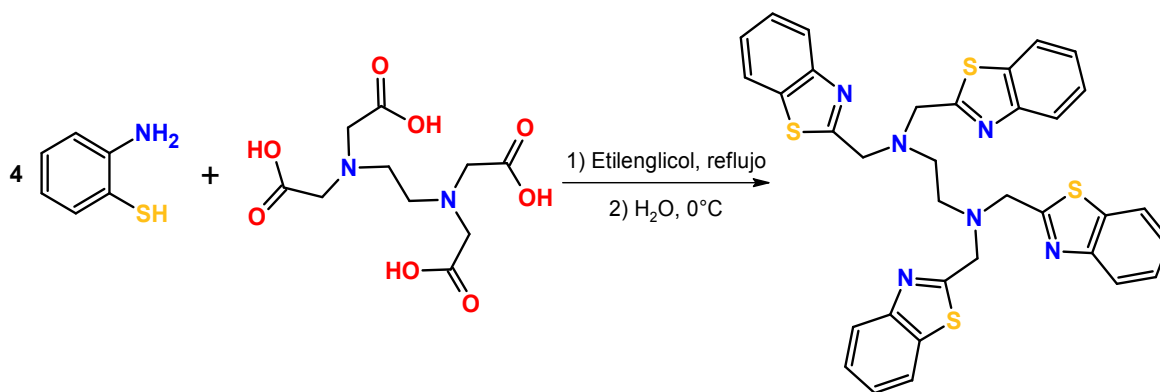
Es importante mencionar que si bien se plantean las vías de reacción ilustradas en el esquema 5.4 con base en resultados experimentales, este esquema general de reacción representa sólo una propuesta del curso que pueden seguir estas materias primas al reaccionar entre sí. Sin embargo, dado que estos productos se obtuvieron según lo descrito en este capítulo y sin variación significativa de las condiciones de reacción, falta elucidar las condiciones específicas que conduzcan de manera cuantitativa a cada uno de los compuestos obtenidos, de tal modo que se puedan caracterizar los mecanismos por los que ocurren las reacciones correspondientes para la obtención de cada producto.



Esquema 5.4. Curso de reacción propuesto, con base en los productos encontrados durante la ruta de síntesis del ligante EDTBt.

5.1.2 Ruta de síntesis a partir de EDTA y 2-aminotiofenol.

En otra ruta de síntesis basada en un análogo de benzimidazol informado en la literatura [48-49], se plantea la utilización de EDTA y el 2-aminotiofenol (**1**) en condiciones de reflujo con etilenglicol para la formación del ligante EDTBt (esquema 5.5).



Esquema 5.5. Método de síntesis alternativo para la formación del EDTBt.

Esta reacción está basada en el método clásico de síntesis de benzazoles, que consiste en la adición del carbono 2 del benzazol proveniente de un ácido carboxílico en un anillo aromático orto-heteroátomo sustituido. En este caso, se trata de la obtención de un derivado de benzotiazol, por lo que el anillo aromático orto- sustituido es el 2-aminotiofenol y el ácido carboxílico es el EDTA.

En este punto es importante señalar que el producto mayoritario de esta reacción no fue el ligante EDTBt como se esperaba; en su lugar se obtuvo la 2,2'-disulfandiildianilina (**9**), como producto de condensación entre dos moléculas de 2-aminotiofenol por medio de un puente disulfuro, (figura 5.14).

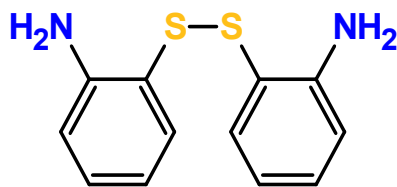
**10**

Figura 5.11. Compuesto 2,2'-disulfandiildianilina (**10**), obtenido como producto principal bajo las condiciones de reacción descritas en el esquema 5.5

El compuesto **10** fue caracterizado por difracción de rayos X de monocristal y RMN-¹H. En presenta su espectro de RMN-¹H, en él se puede ver una señal singulete que corresponde a los dos protones de las aminas primarias a un desplazamiento químico de δ 5.42 ppm.

La señales de los protones H5 y H4 unidos a los anillos aromáticos se observan en δ 6.41 ppm (td, $J=7.5, 1.4$ Hz, 1H) y δ 7.07 ppm (ddd, $J=8.4, 7.2, 1.6$ Hz, 1H), respectivamente.

En δ 6.72 ppm (dd, $J=8.1, 1.4$ Hz, 1H) se observa la señal del protón H3 y en 7.00 ppm (dd, $J=7.7, 1.6$ Hz, 1H) se observa la señal que corresponde al H6 del anillo aromático (figura 5.12).

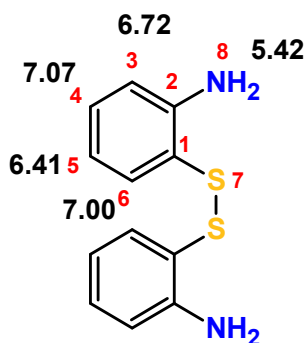


Figura 5.12. Espectro de RMN-¹H del compuesto 2,2'-disulfandiildianilina (**9**).

También se obtuvo la estructura de rayos X de monocristal del compuesto 2,2'-disulfanodiildianilina (**9**). En la figura 5.13 se muestra la representación ORTEP para la estructura de este compuesto con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

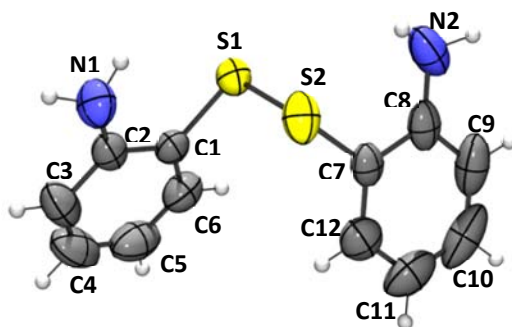


Figura 5.13. Representación ORTEP de la estructura de rayos X del compuesto 2,2'-disulfanodiildianilina (**10**) con un nivel de probabilidad de los elipsoides térmicos a 50%.

La estructura se resolvió con un factor R del 4.66% y wR2 del 11.69%, presenta una bondad de ajuste (GOOF) de 0.991. El compuesto cristalizó en un sistema ortorrómbico, con el grupo espacial Pbca; su celda unitaria (figura 5.14) presenta dimensiones de $a = 8.2315(2)$, $b = 13.1792(4)$, $c = 22.7911(7)$ Å y ángulos de 90° .

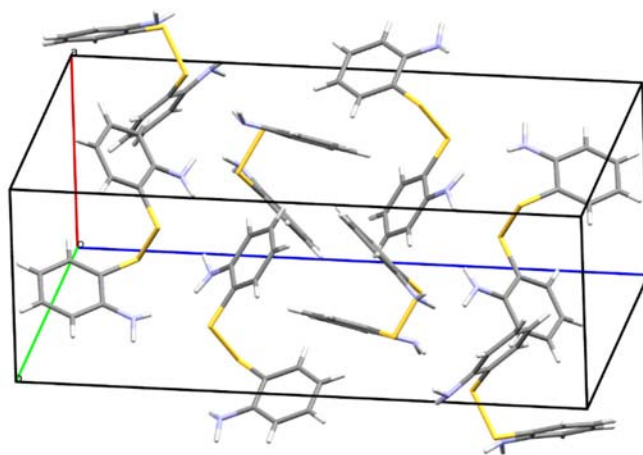


Figura 5.14. Celda unitaria del compuesto 2,2'-disulfanodiildianilina (**10**).

Esta estructura ya se encuentra informada varias veces en la base de datos cristalográfica y los datos obtenidos en la resolución de la esta estructura no son mejores a los informados.

5.2 Síntesis del ligante EDDBt

Como se describió en el capítulo anterior, el ligante EDDBt (figura 5.15) se obtuvo mediante una condensación clásica para la formación de bases de Schiff, a partir del benzotiazol-2-carboxaldehído la etilendiamina.

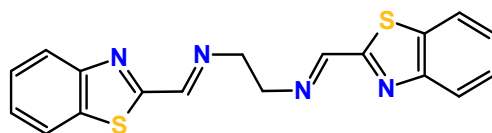
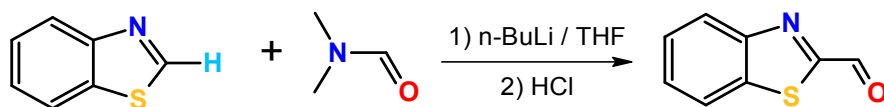


Figura 5.15. Estructura del *N,N'*-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetilen)etan-1,2-diamina (EDDBt).

El benzotiazol-2-carboxaldehído (**11**) fue sintetizado a partir de benzotiazol y dimetilformamida; mediante la eliminación del protón en la posición 2 del benzotiazol con *n*-BuLi, para promover la formación de un carbono 2 nucleofílico que pueda atacar al carbono 1 de la dimetilformamida, liberando dimetilamina en estado gaseoso y así formar el benzotiazol-2-carboxaldehído después de neutralizar la reacción (esquema 5.6).



Esquema 5.6. Esquema de reacción para la síntesis del benzotiazol-2-carboxaldeído (**11**).

El producto final se purificó mediante una cromatografía en columna de sílica gel, utilizando una mezcla AcOEt-hexano como eluyente en relación 1:50.

El benzotiazol-2-carboxaldehído (**11**) se caracterizó mediante RMN-¹H y RMN-¹³C. En la figura 5.16 se muestra el espectro de RMN-¹H del compuesto **11**, en él se observa una señal singulete en δ 10.17 ppm que corresponde al protón que se encuentra unido al C10.

En δ 8.25 ppm (ddd, $J=9.5, 6.6, 5.2, 0.7$ Hz) se observa la señal correspondiente al protón H9 y en δ 8.00 ppm (ddd, $J=9.4, 6.3, 5.0, 0.7$ Hz, 1H) se observa la señal del protón H6.

Por último, centrada en δ 7.59 ppm se observa un multiplete (dq, $J=7.9, 7.2, 1.5$ Hz, 2H) que es una señal compuesta por las señales de los protones H7 (centrada en δ 7.57 ppm) y H8 (centrada en δ 7.62 ppm).

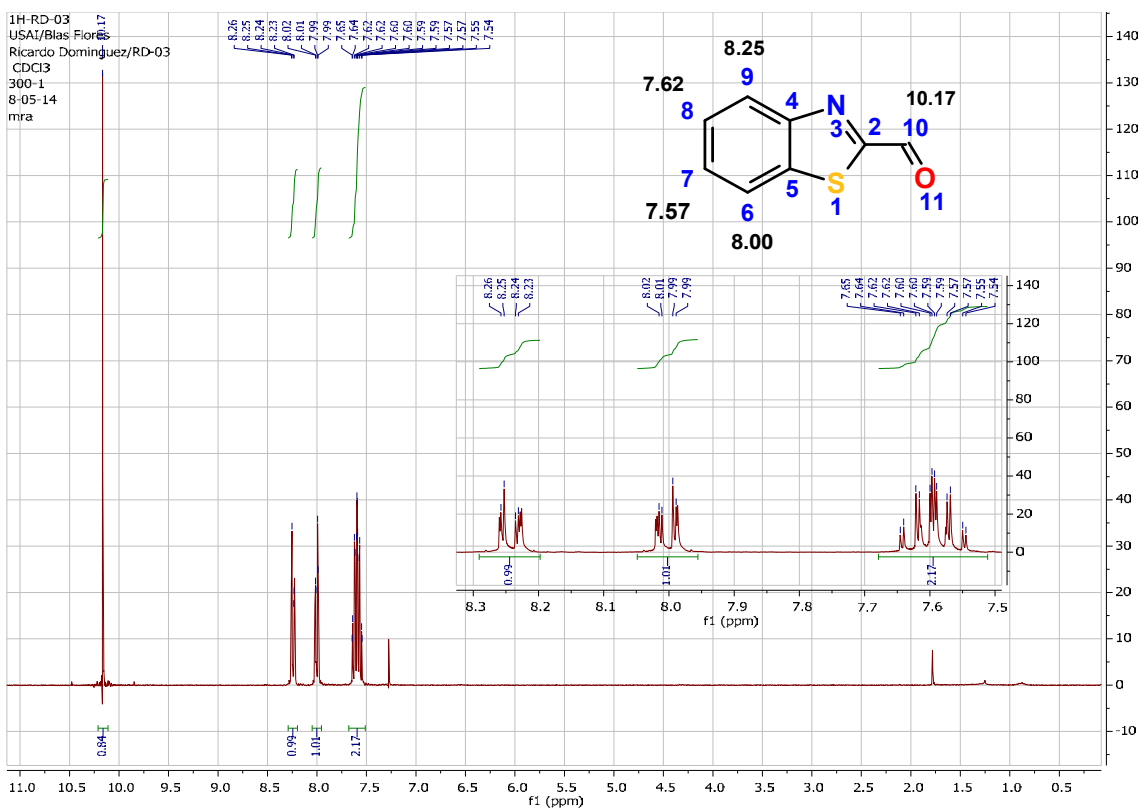


Figura 5.16. Espectro de RMN-¹H del compuesto benzotiazol-2-carboxaldeído (**11**).

Las asignaciones en el espectro de RMN-¹H se hicieron con base al espectro calculado por el programa MestReNova (versión 10.0.1-14719).

Al mismo tiempo en el espectro de RMN-¹³C del compuesto **11** (figura 5.17) se observan 8 señales que corresponden con cada uno de los carbonos de la molécula; en δ 185 ppm se observa la señal del carbono del aldehído (C10); en δ 165, 153 y 136 ppm se observan las señales que corresponden a los carbonos cuaternarios C2, C5 y C4 respectivamente.

Por último, las señales debidas a los carbonos restantes del anillo aromático se presentan en δ 122, 125, 127 y 128 ppm para los carbonos C7, C9, C8 y C6 respectivamente.

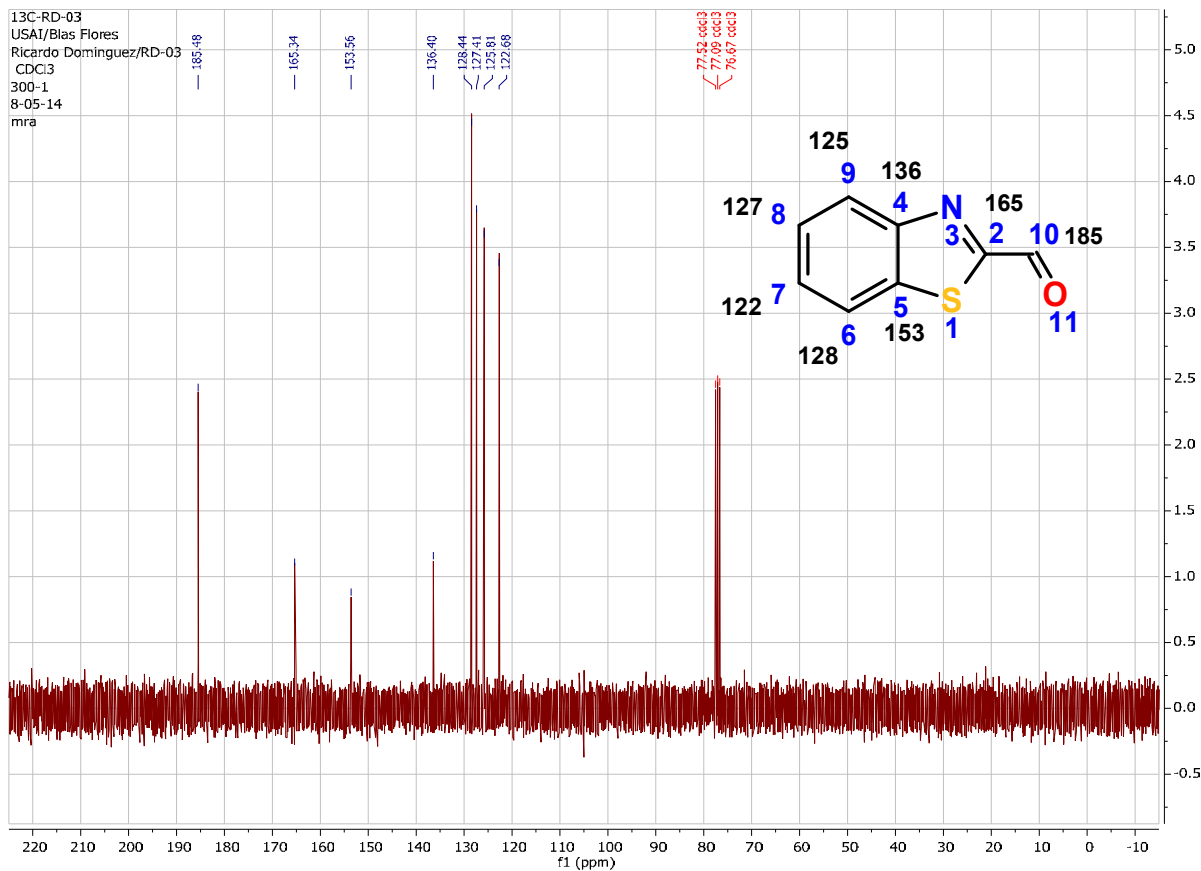
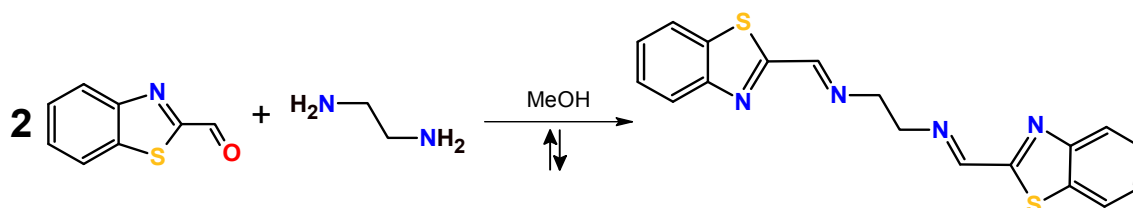


Figura 5.17. Espectro de RMN-¹³C del compuesto benzotiazol-2-carboxaldeído (**11**).

Obtenido este compuesto se continuó con el siguiente paso de la ruta de síntesis para el ligante EDDBt, según lo descrito en el capítulo anterior (esquema 5.5).



Esquema 5.5. Esquema de la reacción de síntesis del ligante EDDBt (**12**).

El EDDBt, cuyo punto de fusión es de 184-185 °C, se caracterizó por diferentes métodos analíticos y espectroscópicos. El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima C₁₈H₁₄N₄S₂ (%calc./%exp.) de: 61.70/61.89 %C, 4.03/3.39 %H, 16.00/16.37 %N y 18.27/17.81 %S.

En la figura 5.18 se presenta el espectro de masas del ligante EDDBt, en el cual se observa el ion molecular del EDDBt (C₁₈H₁₄N₄S₂) en 350 m/z.

En 348 m/z se observan un pico con alta abundancia que corresponde a una molécula de EDDBt con dos protones menos (C₁₈H₁₂N₄S₂).

El pico que se observa en 175 m/z corresponde a la mitad de la molécula de ligante.

Finalmente pico más abundante corresponde a una fórmula mínima C₈H₆NS con 148 m/z, que concuerda con la especie que se forma del fragmento 2-(metilen)benzotiazol: la benzotiazina.

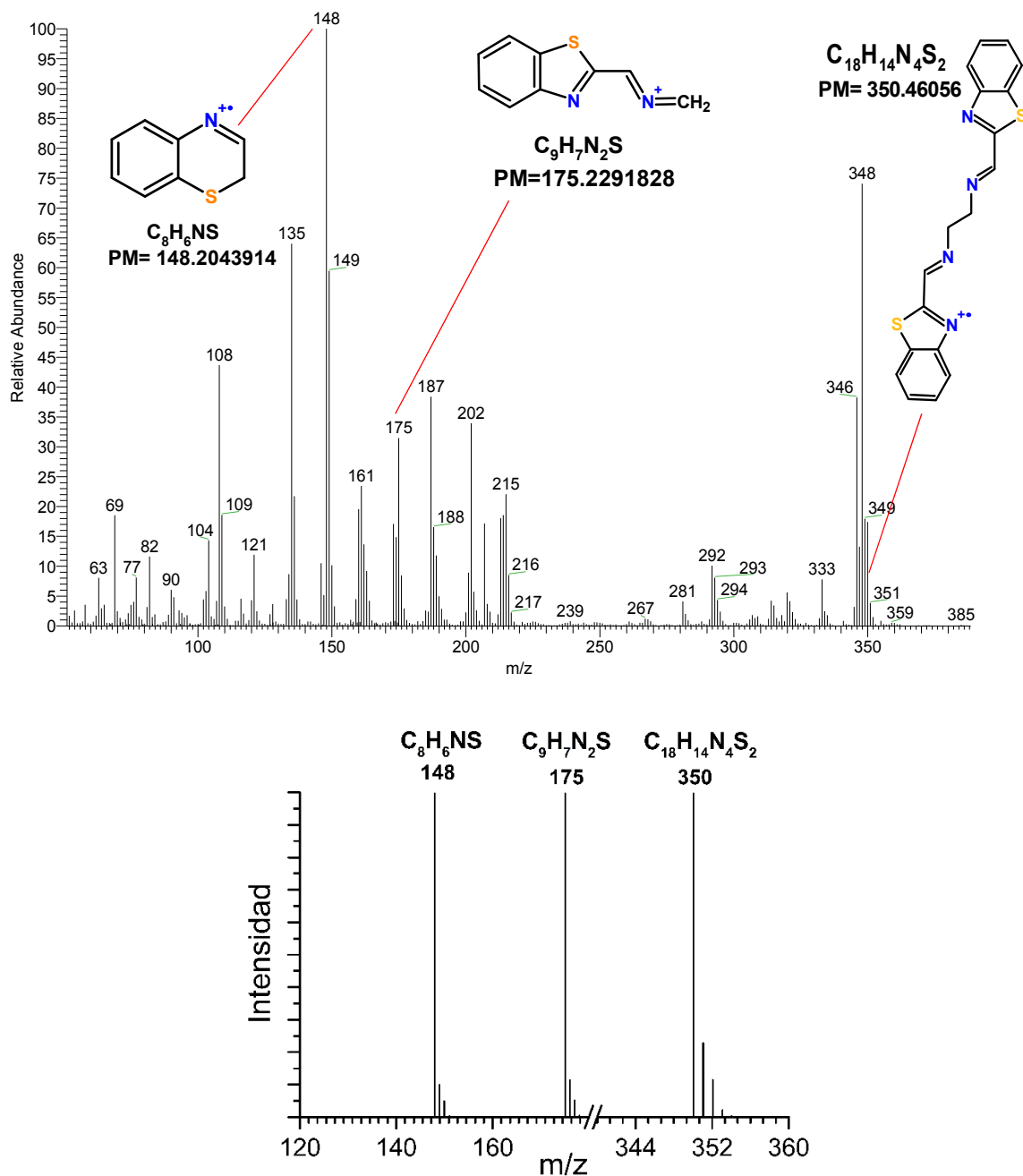


Figura 5.18. Espectro de masas del ligante EDDBT y especies correspondientes a los picos señalados (arriba) y modelos de distribución isotópica calculados para cada pico indicado (abajo).

En el espectro de RMN-¹H de EDDBT (figura 5.19), se observa una señal singlete en δ 8.65 ppm que corresponde a los protones de los carbonos C10 y C15 de las iminas alifáticas; se observa otra señal

singulete en δ 4.09 ppm, que corresponde los cuatro protones de los carbonos simétricos C12 y C13, la cual integra para 2 o 4 hidrógenos.

En δ 8.11 ppm (ddd, $J=9.3, 6.4, 5.3, 0.6$ Hz, 1H) se observa la señal que corresponde al protón H9 y en δ 8.05 ppm (ddd, $J=9.4, 6.7, 5.5, 0.7$ Hz, 1H) se observa la señal del protón H6.

Los protones H7 y H8 se observan en una señal compuesta, centrada en δ 7.52 ppm (ttt, $J=8.2, 7.6, 7.2, 2.0$ Hz, 2H), está señal se compone por dos td centrados en δ 7.50 y 7.54 ppm. Las asignaciones de los protones, según el desplazamiento químico δ se basan en el espectro calculado en MestReNova 10.0.1.

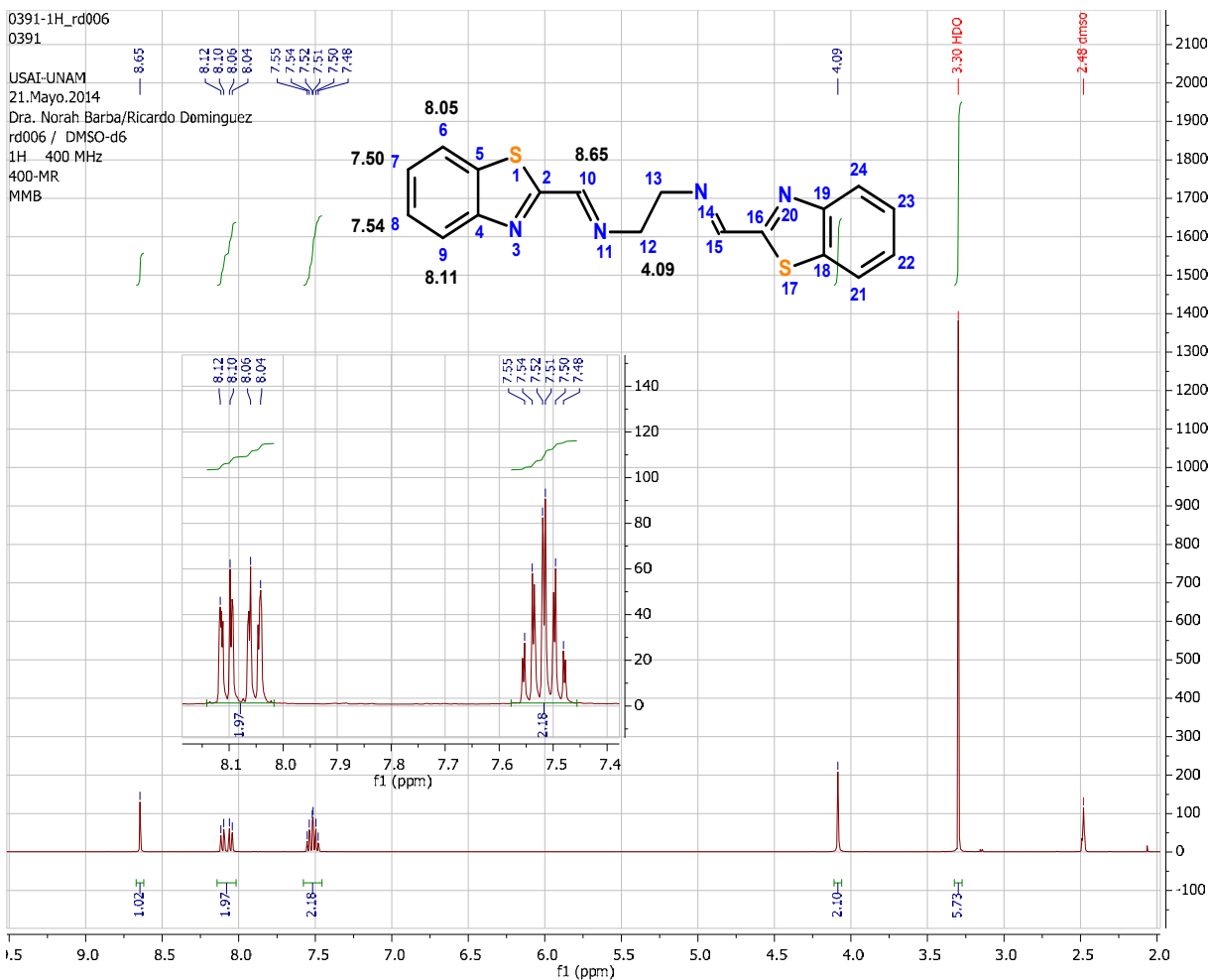


Figura 5.19. Espectro de RMN-¹H del ligante EDDbT (12).

En el espectro de correlación homonuclear ^1H - ^1H (COSY) del ligante (figura 5.20), se observan las señales que corresponden a los protones del anillo aromático correlacionadas entre sí; de tal forma que una misma señal correspondiente a uno de los protones correlaciona con todas las señales del mismo anillo aromático, debido a que ninguno de estos protones se encuentra separado por más de cuatro enlaces de distancia.

También se observa que las señales de los protones unidos a los carbonos C10 y C12 correlacionan entre sí pues se encuentra separados por sólo dos enlaces de distancia, lo que se observa en las coordenada δ (8.65, 4.09) y (4.09, 8.65) ppm.

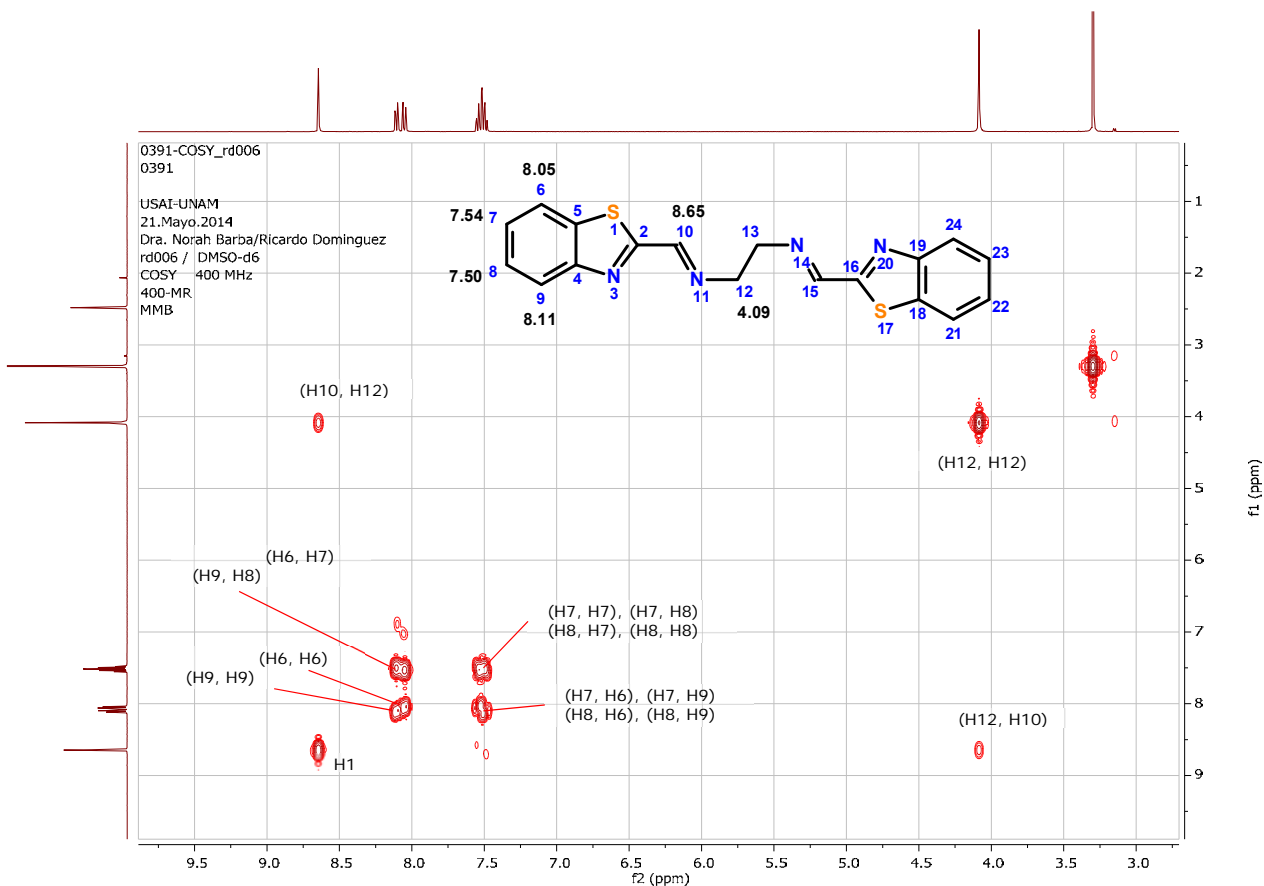


Figura 5.20. Espectro de correlación homonuclear ^1H - ^1H (COSY) del ligante EDDbt (**12**).

En el espectro de RMN-¹³C (figura 5.21) se observan 9 señales, correspondientes a cada uno de los 9 carbonos simétricos de la molécula.

En δ 60 ppm se observa una señal que corresponde al carbono secundario C12; entre δ 123 y 127 ppm se observan cuatro señales que corresponden a los carbonos C6-7 del EDDBT de los anillos aromáticos; también se observan dos señales ubicadas en δ 134 y 153 ppm con una intensidad similar, las cuales corresponden a los carbonos C4 y C5 respectivamente; en δ 158 ppm se encuentra la señal debida a los carbonos C10 y C15; y finalmente los carbonos C2 y C16 presentan una señal en δ 167 ppm.

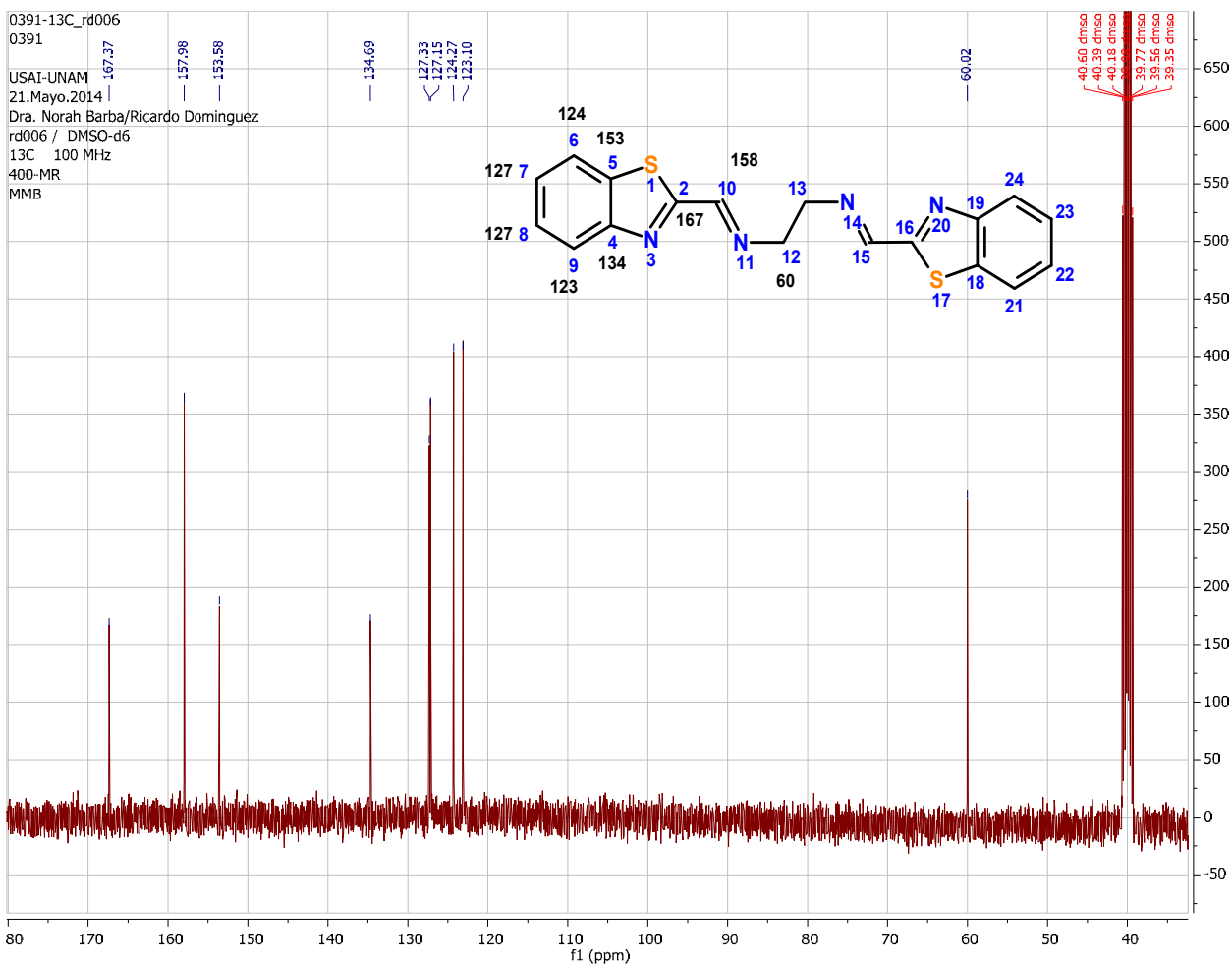


Figura 5.21. Espectro de RMN-¹³C del ligante EDDBT (12).

También se determinó el espectro de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C (HSQC) del EDDBt (figura 5.22). En este espectro se observa que todas las asignaciones arriba mencionadas de las señales correspondientes a los protones observados en RMN- ^1H correlacionan exactamente a los protones observados en RMN- ^{13}C asignadas para los carbonos correspondientes en el ligante EDDBt.

Una ampliación a la zona en la que se detectan los carbonos y protones aromáticos permite comprobar la correcta asignación de todas las señales; aun cuando en el espectro de RMN- ^{13}C se observan señales con muy poca separación, la correlación que se presenta en esta zona del espectro permite diferenciar perfectamente los carbonos del anillo aromático.

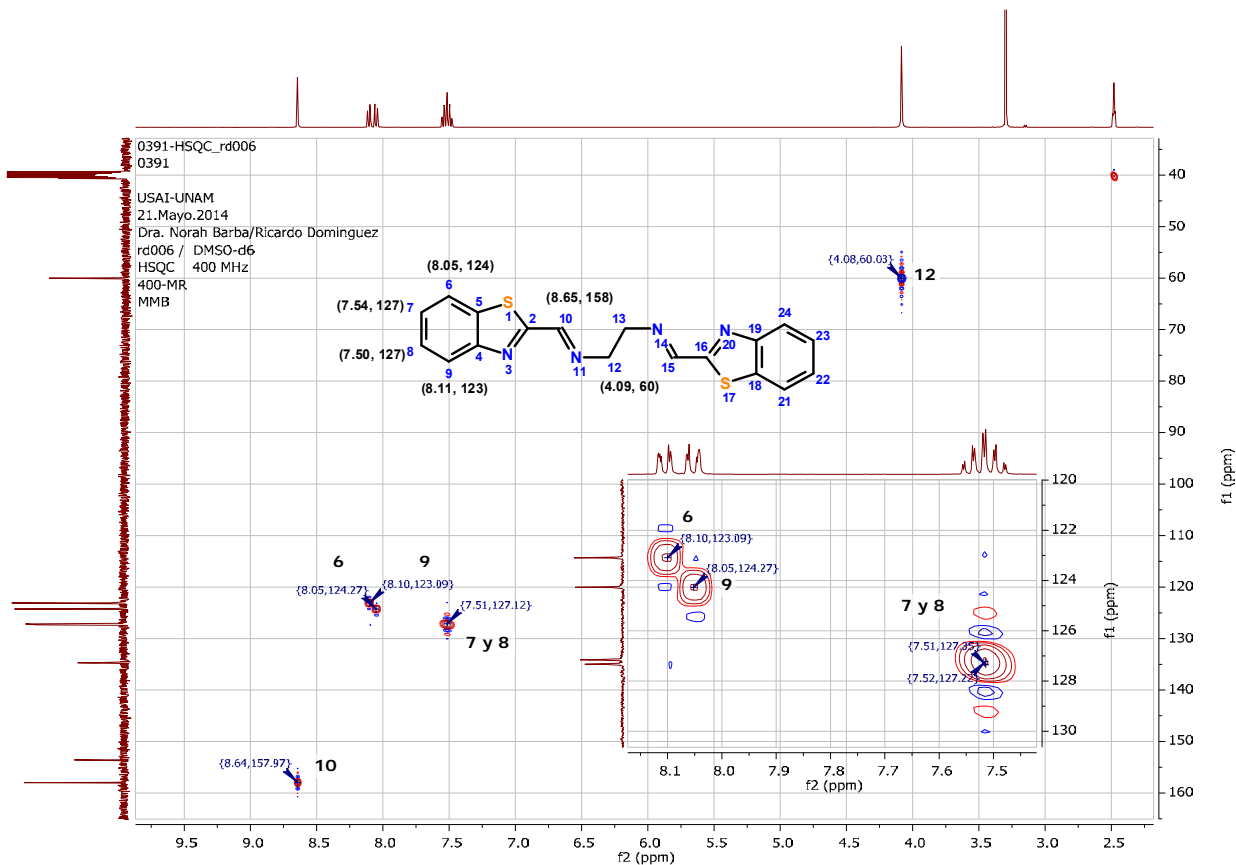


Figura 5.22. Espectro HSQC (^1H vs ^{13}C) del ligante EDDBt (12).

Por otro lado, el EDDBt fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo. En la figura 5.23 se presenta el espectro de infrarrojo del ligante, en él se señalan las principales bandas asociadas a la vibración de los grupos imino tanto de la cadena alifática del ligante como del heterociclo.

La banda más intensa del espectro ubicada en $\tilde{\nu}$ 1636 cm^{-1} , corresponde a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los grupos imino alifáticos del ligante, también se observan un par de bandas en $\tilde{\nu}$ 1498-1455 cm^{-1} que corresponden a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del heterociclo; las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})_s$ y $\nu(\text{C}=\text{C})_{as}$ de los anillos aromáticos se observan en $\tilde{\nu}$ 1590 y 1316 cm^{-1} respectivamente

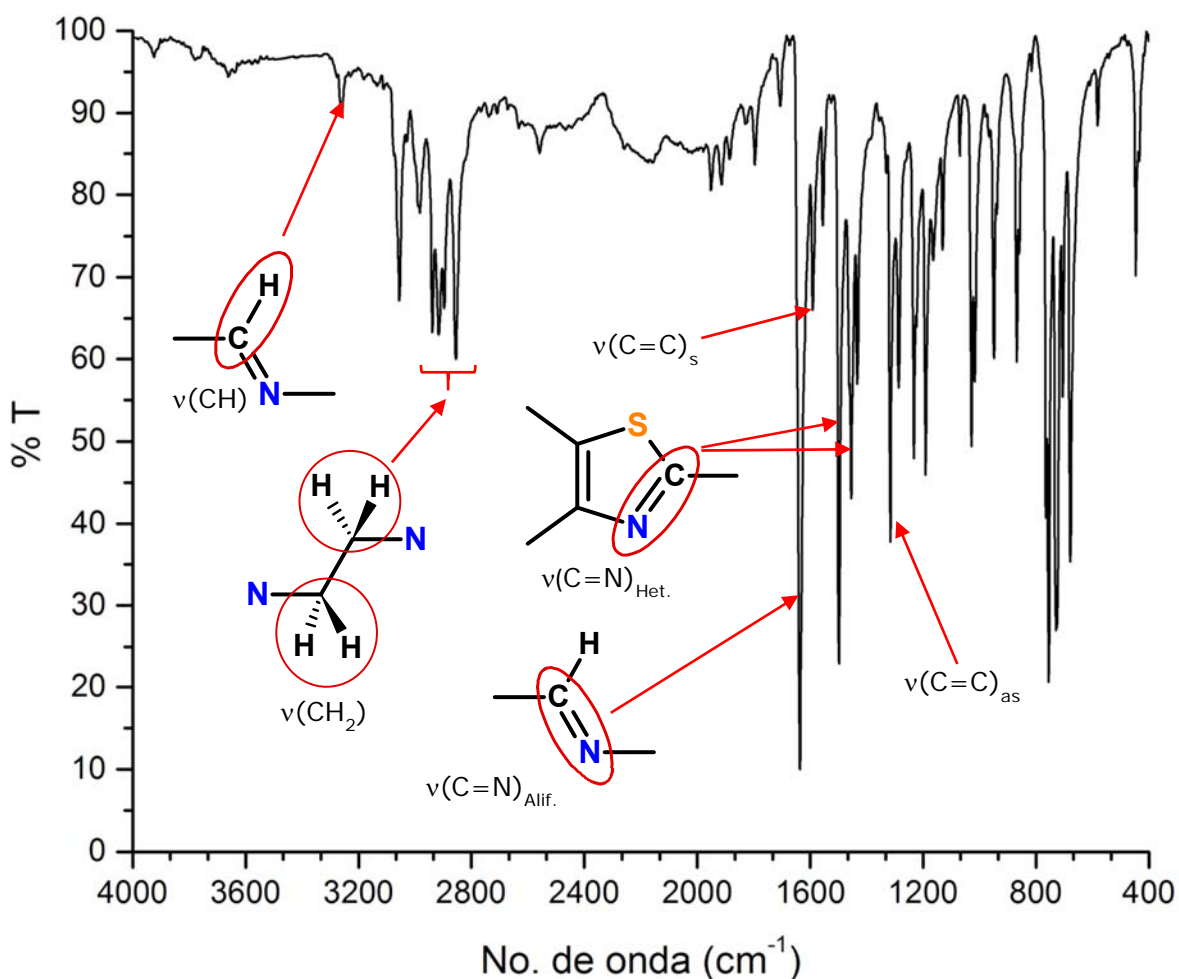


Figura 5.23. Espectro infrarrojo del ligante EDDBt (12).

También se obtuvo el espectro de infrarrojo lejano del ligante (figura 5.24). Las señales encontradas en este espectro corresponden a movimientos vibracionales de la molécula completa, en la mayoría de ellos los extremos de la molécula se mueve de manera independiente a la parte central de la misma, en la figura 5.24 se muestran los modos vibracionales correspondientes a cada una de las señales del espectro, las flechas indican la dirección en la que se mueve la parte señalada de la molécula en cada vibración, esto de acuerdo a un análisis vibracional calculado con DFT B3LYP/6-311+G(d,p).

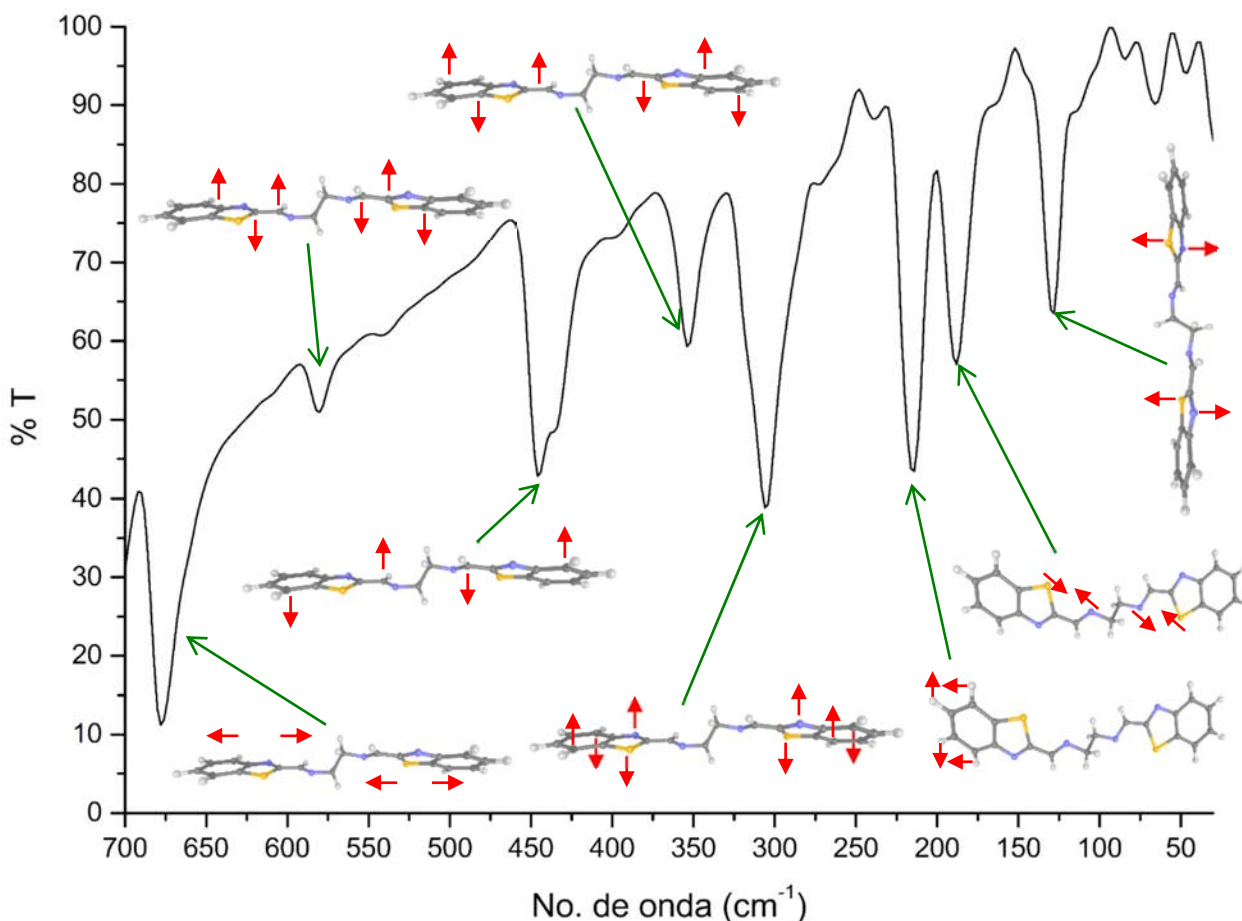


Figura 5.24. Espectro infrarrojo lejano del ligante EDDbT (**12**), sobre el espectro se muestran los movimientos vibracionales correspondientes a las bandas señaladas, mediante modelos de la molécula con simetría idealizada D_{2h} .

En el análisis por espectroscopía electrónica, el EDDbT presenta una sola banda en su espectro (figura 5.25), la cual se encuentra centrada en $\tilde{\nu}$ 28750 cm^{-1} , y se asocia con un transferencia electrónica de $\pi \rightarrow \pi^*$, ya que este ligante presenta varios enlaces dobles.

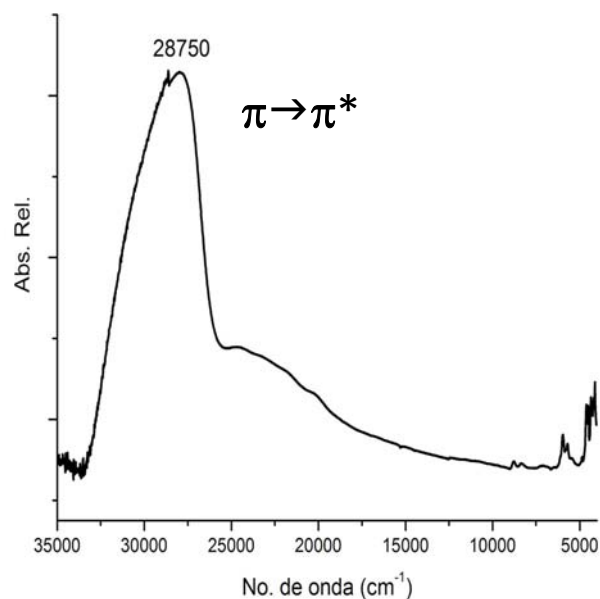


Figura 5.25. Espectro electrónico del ligante EDDbT (12).

Por último se presenta la estructura cristalina determinada por difracción de rayos X del EDDbT, la cual se determinó y refinó como parte de este trabajo. En la figura 5.26 se muestra la representación ORTEP del ligante con la probabilidad de los elipsoides térmicos a 50%.

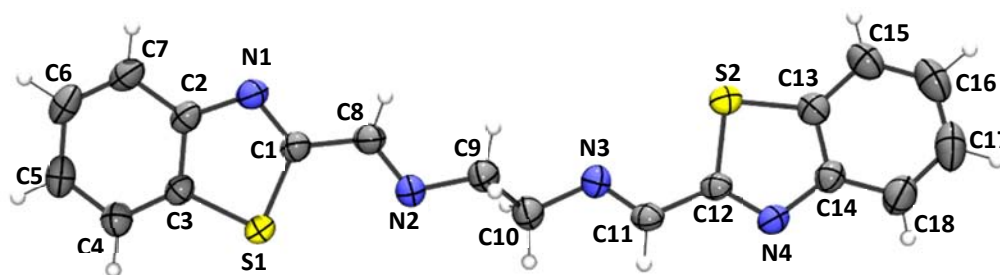


Figura 5.26. Representación ORTEP del EDDbT (12) con una probabilidad de los elipsoides térmicos a 50%.

El EDDBt cristalizó en un sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$; después del refinamiento se obtuvo un factor R_1 del 4.48%, una R_w de 11.63%, con una bondad de ajuste (GOOF) de 1.06.

La celda unitaria (figura 5.27) presenta las dimensiones: $a = 16.362(2) \text{ \AA}$, $b = 4.692(1) \text{ \AA}$, $c = 22.304(2) \text{ \AA}$, con los ángulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.16(1)$ y $\gamma = 90^\circ$, con un volumen de celda de $1644.6(4) \text{ \AA}^3$ y una $Z = 4$.

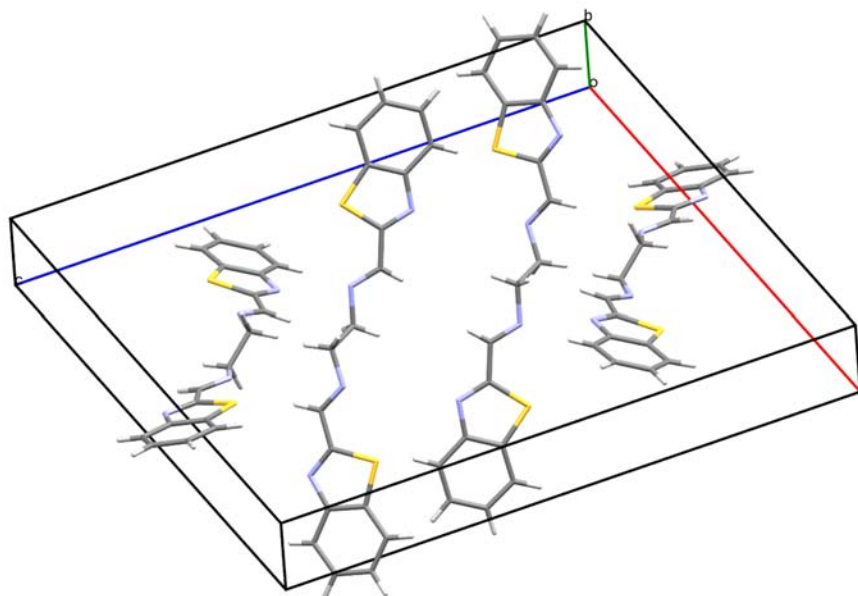


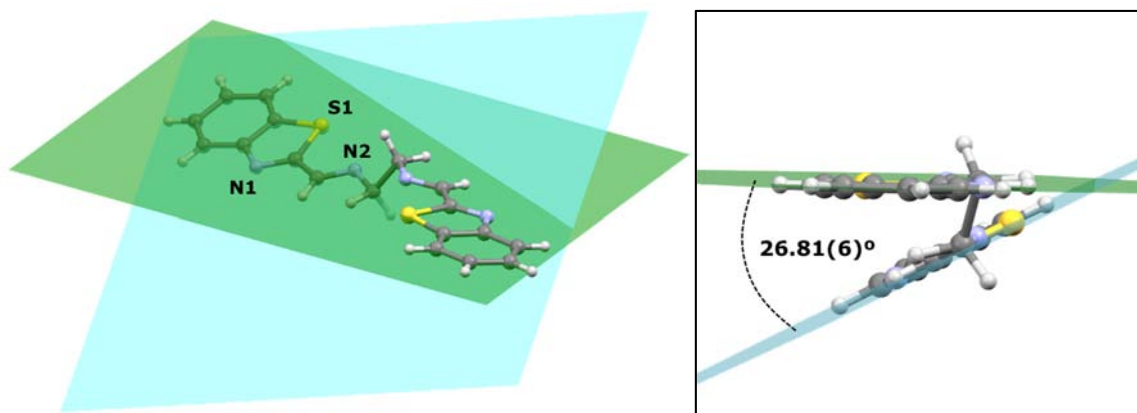
Figura 5.27. Celda unitaria de la estructura cristalina del ligante EDDBt (**12**).

En la tabla 5.1 se muestran las longitudes de enlaces seleccionados, en los cuales participan los heteroátomos del EDDBt. Es importante conocer estos enlaces, ya que estos pueden cambiar cuando el ligante se coordina a un metal de transición; en especial los enlaces dobles, que pueden alargarse por fenómenos como la retrodonación.

Tabla 5.1. Longitudes de enlaces en los que participan los heteroátomos de EDDbT.

Enlace	Longitud [Å]
N1-C1	1.298(3)
N1-C2	1.381(3)
S1-C1	1.740(2)
S1-C3	1.734(2)
N2-C8	1.260(3)
N2-C9	1.455(3)

En la molécula de EDDbT los planos formados por los heterociclos, se encuentran separados entre sí a un ángulo de $26.81(6)^\circ$, lo que indica que la molécula no es plana en esta estructura cristalina (figura 5.28). El ángulo de torsión N2-C9-C10-N3 es de $162.46(19)^\circ$ y los ángulos de torsión C8-N2-C9-C10 y C11-N3-C10-C9 son de $135.8(2)^\circ$ y $114.2(2)^\circ$ respectivamente; si la molécula fuera plana, estos tres ángulos de torsión sería iguales a 180° .

**Figura 5.28.** Ángulo de torsión de la molécula de EDDbT; los planos de los heterociclos se encuentran separados por $26.81(6)^\circ$.

En el arreglo cristalino de este compuesto, cada molécula presenta interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno con seis moléculas vecinas diferentes (figura 5.29).

Las interacciones intermoleculares más cercanas se presentan: entre el nitrógeno N4 y el protón H4, con una distancia C4-H4...N4 de 2.67 Å (suma $rVW_{NH}=2.75$ Å) y un ángulo 138°; entre la nube π del carbono C11 y el protón H10B del carbono C10, con una distancia C10-H10B... π C11 de 2.80 Å (suma $rVW_{CH}= 2.90$ Å) y un ángulo de 145°.

Otras interacciones más débiles que se encuentran en el límite de la suma de sus radios de Van der Waals, se observan entre los átomos de azufre S1 y nitrógeno N2 con el protón H11 de moléculas vecinas; con una distancia C11-H11...S1 de 2.97 Å (suma $rVW_{SH}= 3.00$ Å) y un ángulo de 122°; y con una distancia C11-H11...N2 de 2.79 Å (suma $rVW_{NH}= 2.75$ Å) y un ángulo de 173°.

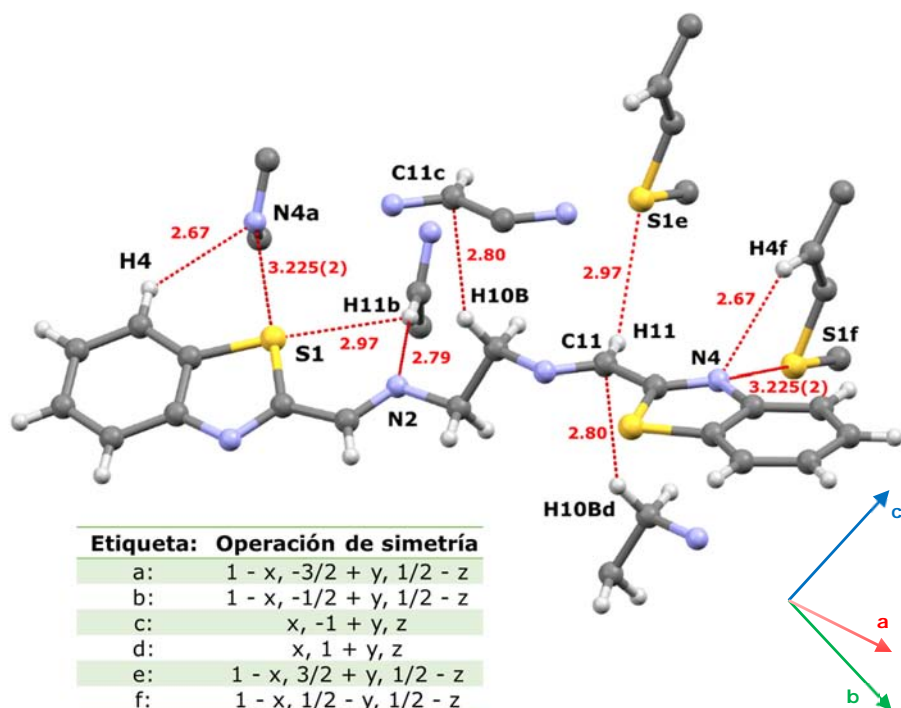


Figura 5.29. Puentes de hidrógeno observados en la red cristalina del ligante EDBt. La tabla muestra las operaciones de simetría que generan las moléculas vecinas.

En la red cristalina también se observan interacciones $\pi\cdots\pi$ entre centroides de los anillos aromáticos y heterocíclicos de moléculas vecinas (figura 5.36).

La distancia entre el centroide del anillo aromático C3a-C7a y el centroide del anillo heterociclo N1-C1 es de 3.7464(16) Å; el centroide C3a-C7a se encuentra a 23.8° con respecto al vector perpendicular al plano del centroide N1-C1 y la distancia interplanar de estos anillos es de 3.4002(9) Å.

Por otro lado, el centroide del anillo aromático C14-C18 se encuentra a 3.8524(16) Å del centroide de anillo heterociclo N4a-C12a; este último centroide se encuentra a 21.3° del vector perpendicular al plano del centroide C14-C18 y la distancia interplanar de los anillos es de 3.5774(9) Å.

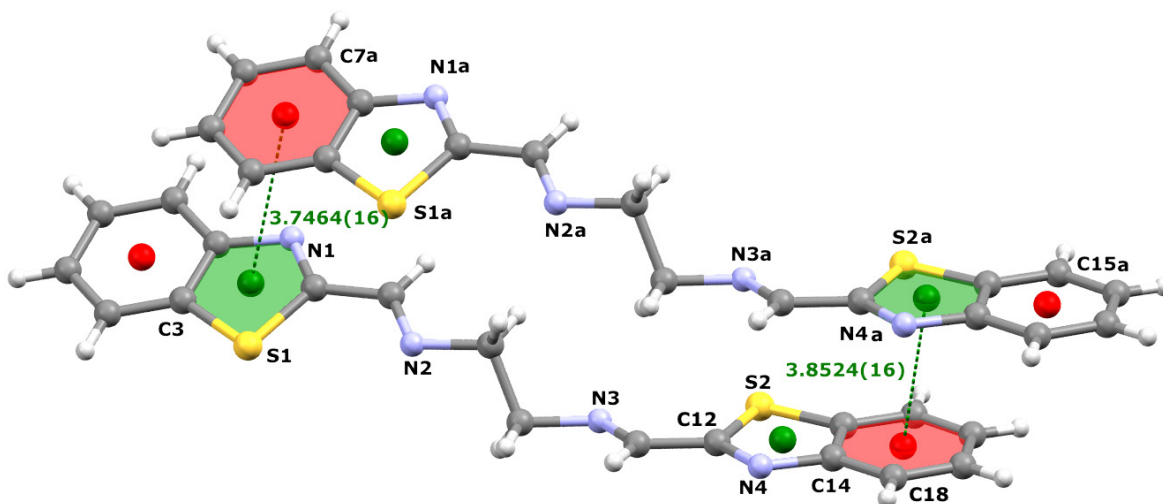


Figura 5.36. Interacciones $\pi\cdots\pi$ presentes en el arreglo cristalino del EDDbT (operación de simetría de **a**: $x, 1+x, z$).

En el arreglo cristalino se presenta los siguientes elementos de simetría por celda unitaria (figura 5.37):

- a) Ejes tornillo 2_1 paralelos al eje **b**: $2(0, \frac{1}{2}, 0) 0, y, \frac{1}{4}$.

- b) Planos deslizantes paralelos a **b** en la dirección de **c**: $c x, \frac{1}{4}, z$.
- c) Centros de inversión: $\bar{1} 0, 0, 0$.

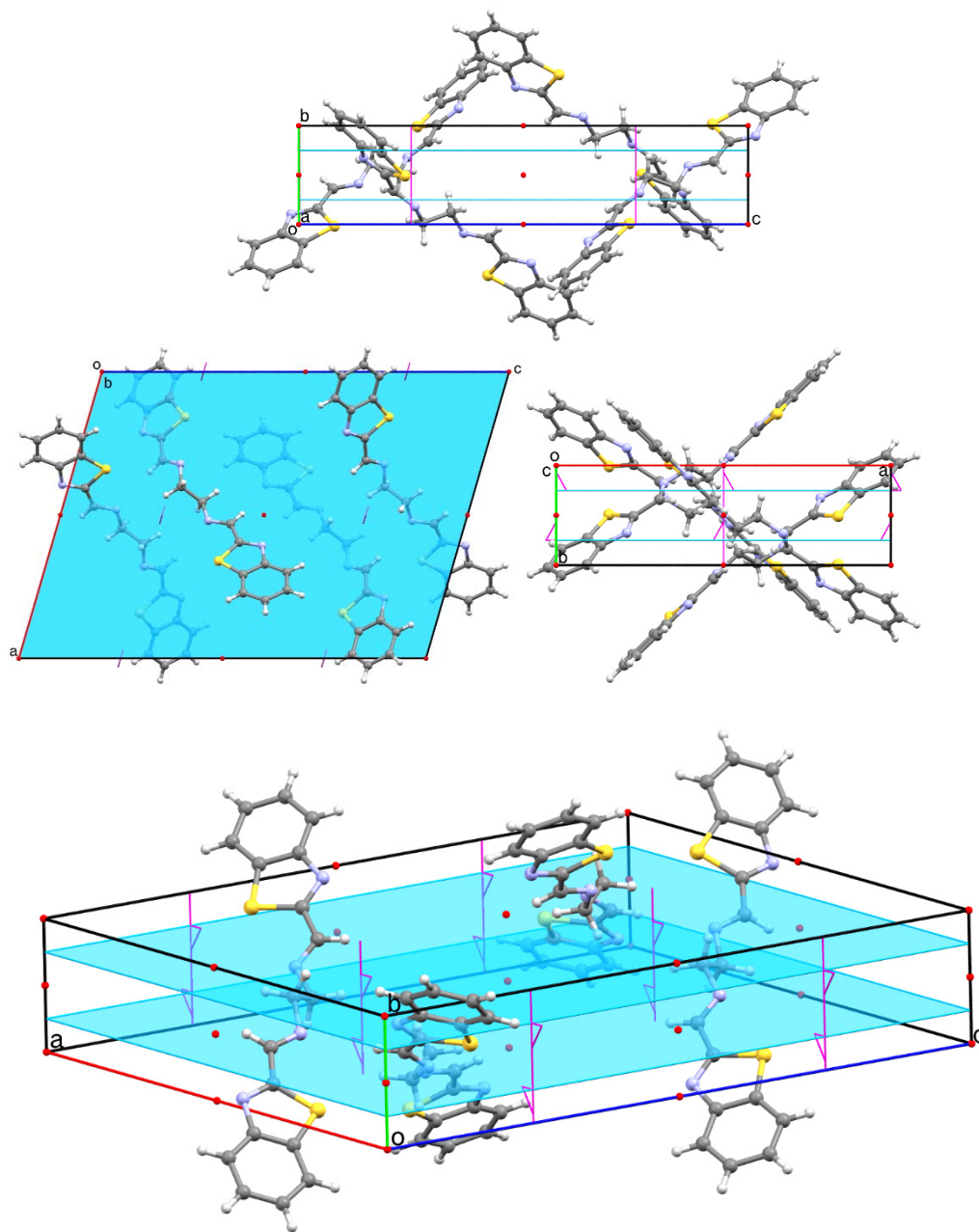


Figura 5.37. Elementos de simetría presentes en la celda cristalina, se muestran las proyecciones de la celda en las direcciones **a**, **b** y **c** (arriba) y una proyección general. Se observan centros de inversión (puntos), ejes tornillo 2_1 (ejes con flechas) y planos deslizantes perpendiculares a **b** en dirección a **c** (planos azules).

En la figura 5.38 se observan los arreglos cristalinos vistos en dirección a cada uno de los ejes, en algunas perspectivas las moléculas se han coloreados de acuerdo a la simetría que presentan en el cristal. En

Dirección al eje **a** se puede observar como las moléculas se ordenan en forma cruzada y esto también se puede ver en dirección al eje **c**; en dirección al eje **b** se observa como las moléculas se encuentran apiladas en forma perpendicular.

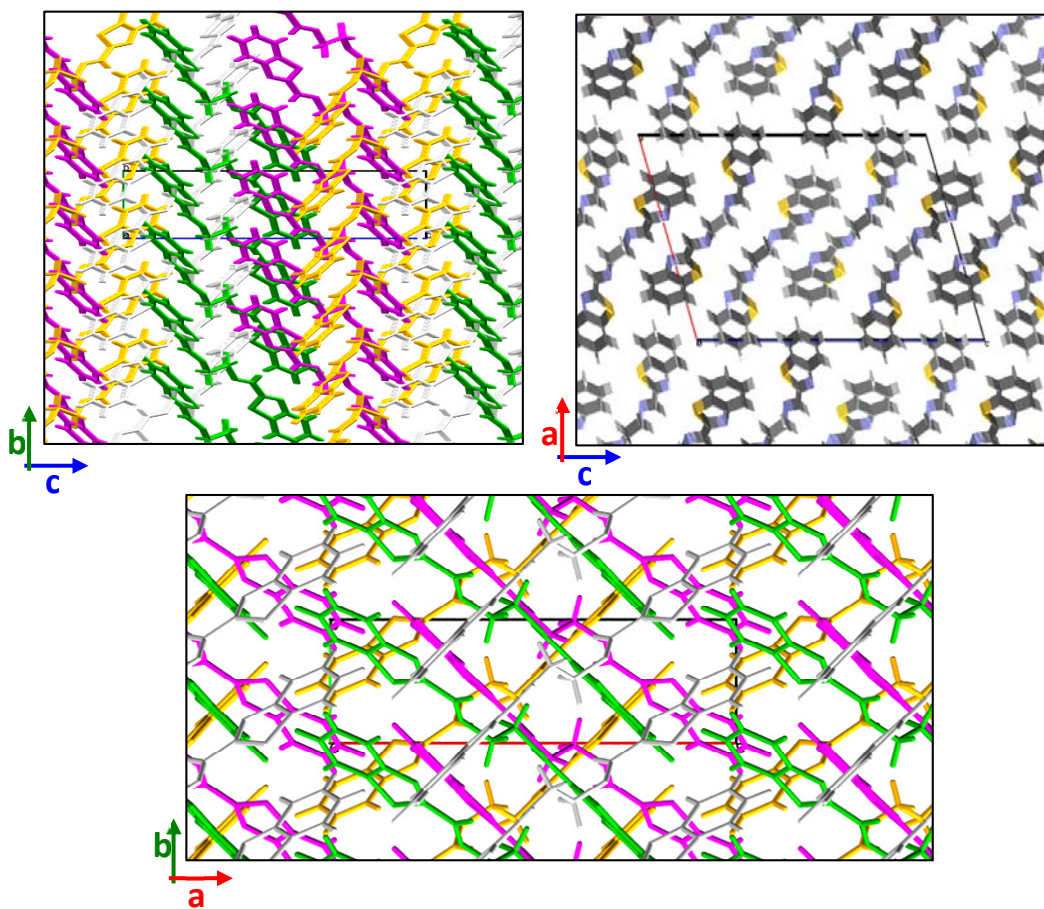


Figura 5.38. Empaquetamientos cristalinos en dirección de los ejes **a**, **b**, y **c** para el compuesto EDDBT.

Finalmente si se representa el empaquetamiento cristalino del EDDbT en forma de láminas curvas compuestas por moléculas apiladas con la misma simetría; el cristal se puede representar en un arreglo como se observa en la figura 5.39, con láminas de cuatro clases, colocadas verticalmente y alternadas en las direcciones de los ejes **a** y **c**.

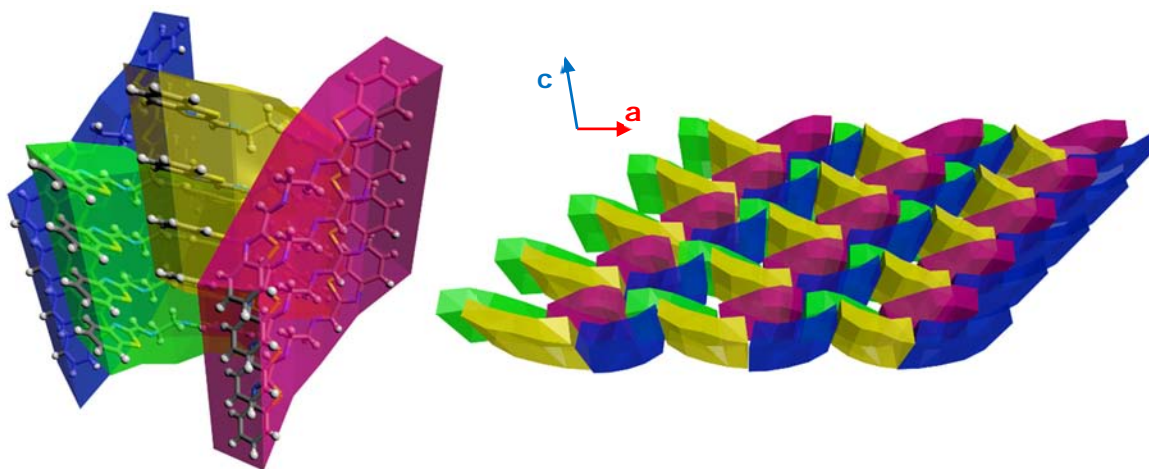


Figura 5.39. Representación gráfica del empaquetamiento cristalino de EDDbT en forma de láminas curvas alternada en las direcciones de los ejes **a** y **c**.

Obtenido y completamente caracterizado el ligante EDDbT (**12**) se procedió con la síntesis de los compuestos de coordinación con cobre(II).

CAPÍTULO



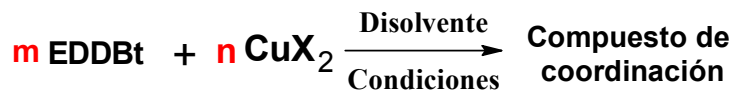
6

**SÍNTESIS DE LOS
COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN**



6.1 Síntesis de los compuestos de coordinación de cobre(II) con EDDbT

Para la síntesis de los compuestos de coordinación se colocaron cantidades estequiométricas de ligante EDDbT con sales de cobre(II) en relación 1:1, 1:2 y 2:3 (L:M), utilizando THF, metanol o etanol como disolventes de reacción y empleando diferentes temperaturas. Los aniones de las sales de cobre(II) utilizadas fueron nitrato, cloruro y bromuro (esquema 6.1).



m y n: estequiometrías 1:1, 1:2 y 2:3 **Condiciones:** 60 °C, T.A., 0 °C
X: Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ **Disolvente:** MeOH, EtOH, THF

Esquema 6.1. Esquema general de síntesis para los compuestos de coordinación.

6.1.2 Compuesto mononuclear

Este compuesto de cobre(II) se obtuvo con CuBr₂, utilizando THF como disolvente y temperatura ambiente; la fórmula mínima del producto es [Cu(EDDbT)]Br₂·3H₂O (**13**) y su análisis elemental (%calc/%exp): 34.43/34.16 %C, 3.21/2.98 %H, 8.92/8.73 %N y 10.21/10.61 %S.

En el espectro de infrarrojo del compuesto [Cu(EDDbT)]Br₂·3H₂O (figura 6.1), se observa como las bandas correspondientes a los grupos imino alifáticos y heterocíclicos de la molécula se desplazan a menor energía con respecto a lo observado en el espectro de infrarrojo del ligante. Estas bandas se observan en $\tilde{\nu}$ 1624 y 1473 cm⁻¹.

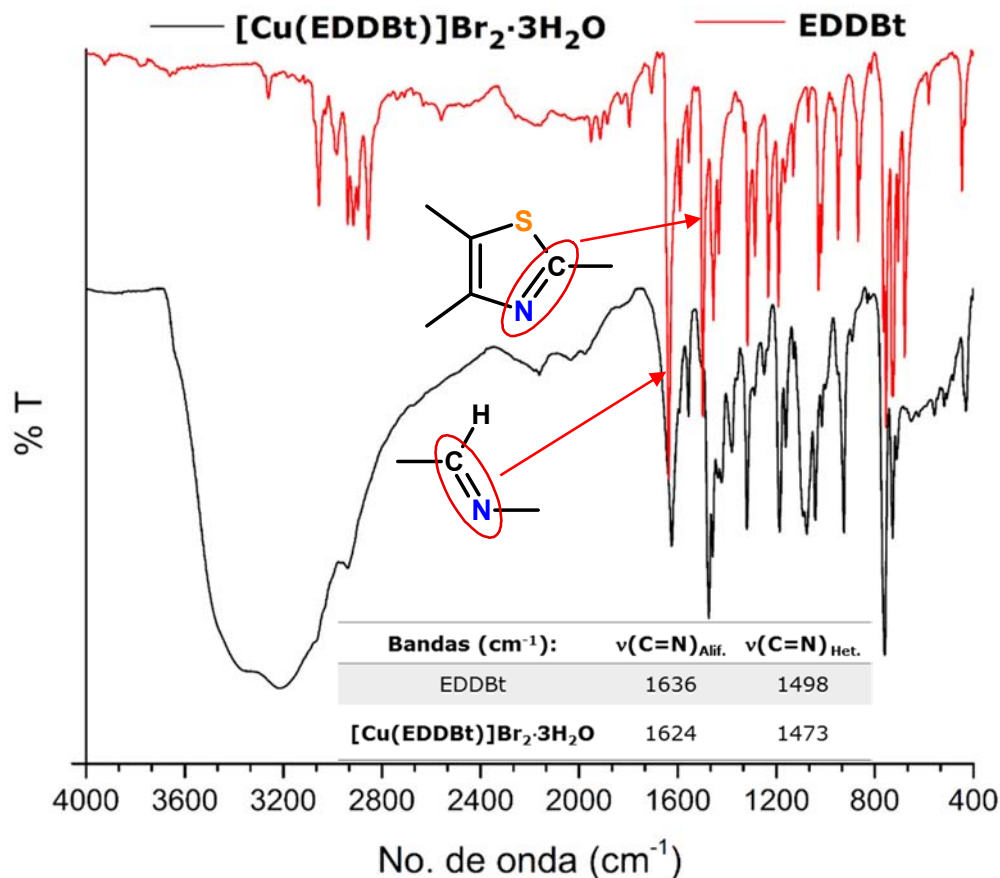


Figura 6.1. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{EDDBt})]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**13**) en negro comparado con el espectro del ligante EDDBt (**12**) en rojo, la tabla muestra la ubicación de las bandas principales en cm^{-1} .

Para analizar el espectro de infrarrojo lejano del compuesto **13** se tomó en consideración la geometría que debe adquirir el ligante al coordinarse a un solo centro metálico de manera tetradentada. El ligante libre posee grupo puntual de simetría C_i , ya que sólo posee un centro de inversión S_2 ; por otro lado, al momento de coordinarse a un solo centro metálico, el EDDBt presenta grupo puntual C_2 , debido a que posee un centro de inversión y una operación de simetría C_2 (figura 6.2)



Figura 6.2. El ligante EDDBt adopta una simetría C_i cuando se encuentra libre y C_2 al momento de coordinarse a un solo centro metálico.

En el espectro de infrarrojo lejano, se observan las bandas que corresponden a la vibración entera de la molécula; un cambio en la distribución, intensidad y cantidad de las bandas en esta región indica una nueva conformación de la molécula observada.

Comparando los espectro de infrarrojo lejano del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{EDDBt})]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, con el espectro de IR lejano experimental para el ligante EDDBt en simetría C_i y con el espectro para el ligante con simetría C_2 calculado mediante DFT B3LYP/6-311+G(d,p); se observa una mayor correlación con este último espectro (figura 6.3).

Al realizar esta comparación de espectros se corrobora que el ligante posee una simetría C_2 en el compuesto de coordinación, lo cual indica que se encuentra coordinado de manera tetradentada a un solo átomo de cobre(II).

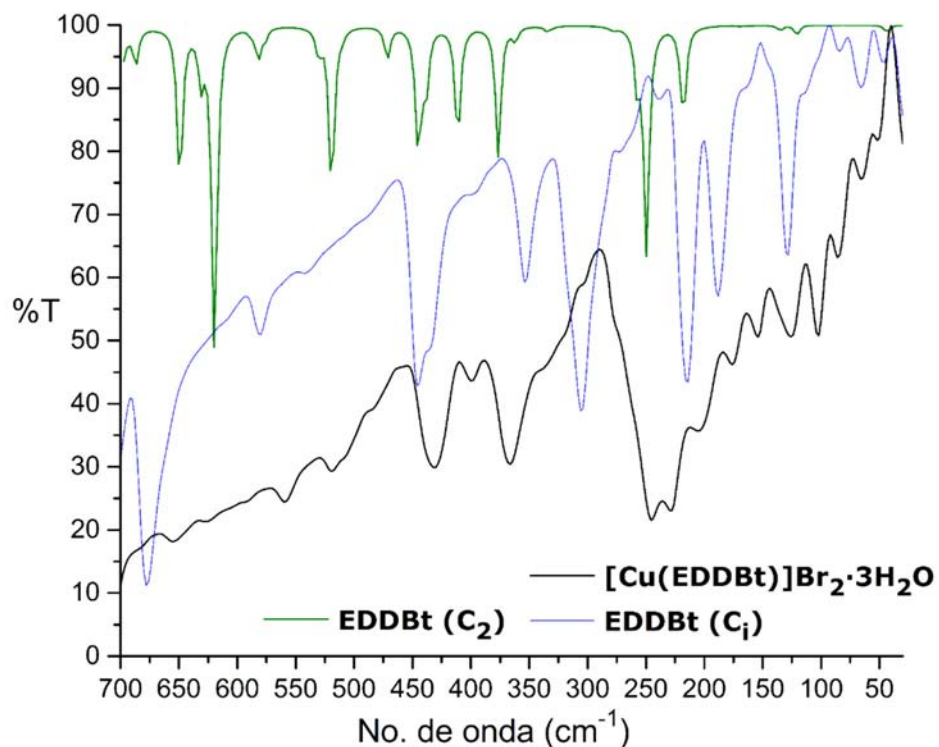


Figura 6.3. Espectro de infrarrojo lejano del compuesto $[\text{Cu}(\text{EDDBt})]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**13**) en negro, comparado con los espectros del ligante EDDBt en simetrías C_i (azul, experimental) y C_2 (verde) calculado mediante DFT B3LYP/6-311+G(d,p).

En el espectro electrónico (figura 6.4) se observa una banda en $\tilde{\nu}$ 11750 cm^{-1} , correspondiente a la única transición electrónica d-d del cobre(II) ${}^2E \leftarrow {}^2T_2$; la ubicación de esta banda corresponde a un centro metálico de cobre(II) con geometría tetraédrica[55]. El espectro también presenta una banda centrada en $\tilde{\nu}$ 26124 cm^{-1} que corresponde a una transferencia de carga metal-ligante.

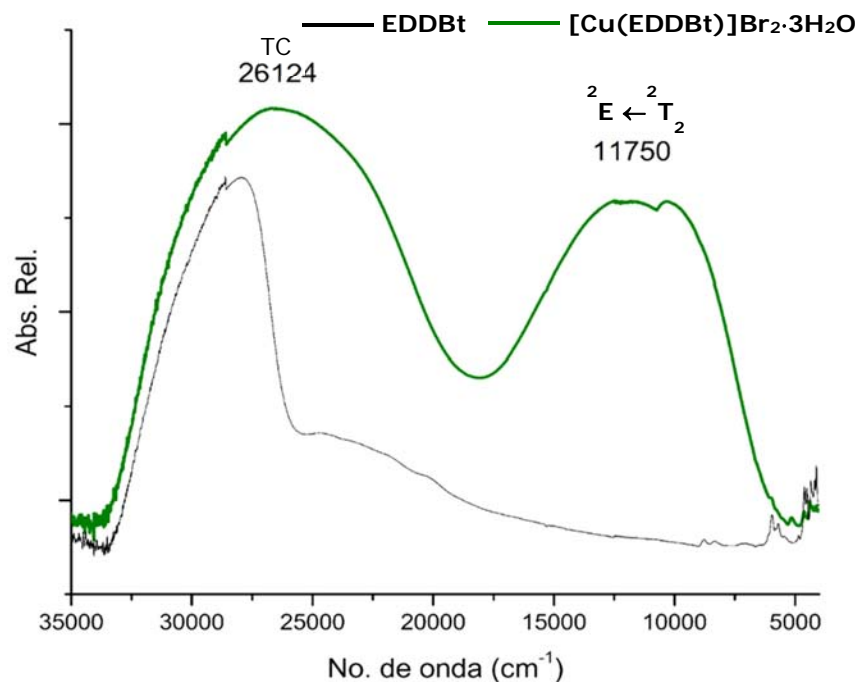


Figura 6.4. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{EDDBt})]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**13**).

Con base en estos resultados se propone una estructura para el compuesto **13** en donde el centro metálico se encuentra coordinado sólo por el ligante EDDbt de manera tetradentada, con una geometría tetraédrica y con dos bromuros como contraiones (figura 6.5).

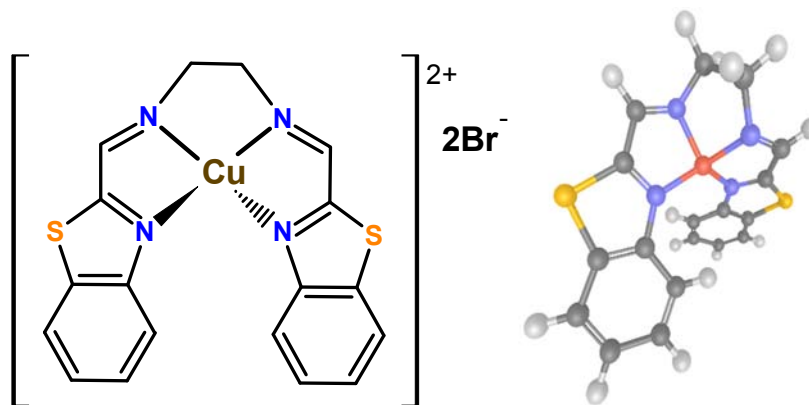


Figura 6.5. Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Cu}(\text{EDDBt})]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**13**).

6.1.3 Compuestos dinucleares de cobre(II)

Se obtuvieron dos compuestos dinucleares isoestructurales con nitrato de cobre(II), los cuales presentan las fórmulas mínimas $[\text{Cu}_2(\text{EDDBt})(\text{NO}_3)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**14**) y $[\text{Cu}_2(\text{EDDBt})(\text{NO}_3)_4]\cdot\text{THF}$ (**15**). Sus análisis elementales se presentan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Análisis elementales de los compuestos de cobre dinucleares.

Compuesto	%C _{calc} /%C _{exp}	%H _{calc} /%H _{exp}	%N _{calc} /%N _{exp}	%S _{calc} /%S _{exp}
$\text{Cu}_2(\text{EDDBt})(\text{NO}_3)_4(\text{THF})$	33.13 / 33.56	2.78 / 2.77	14.04 / 14.66	8.04 / 8.72
$\text{Cu}_2(\text{EDDBt})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$	29.79 / 29.53	1.95 / 2.50	15.10 / 15.43	8.62 / 7.91

En sus espectros de infrarrojo (figura 6.6) se observa que las bandas principales que corresponden a los grupos imino alifáticos y heterocíclicos cambian tanto en intensidad como en desplazamiento y se observan en $\tilde{\nu}$ 1598 y 1482 cm^{-1} , esto es, a menor energía con respecto a las bandas del ligante libre.

Además se observan dos nuevas bandas debidas a los nitratos ν_5 y ν_1 , que se ubican en $\tilde{\nu}$ 1398 y 1275 cm^{-1} , separadas entre sí por $\tilde{\nu}$ 123 cm^{-1} ; también se observa ν_2 en $\tilde{\nu}$ 1089 cm^{-1} , separada de ν_5 por $\tilde{\nu}$ 309 cm^{-1} y una cuarta banda ν_4 se observa en $\tilde{\nu}$ 1326 cm^{-1} , a $\tilde{\nu}$ 72 cm^{-1} de ν_1 lo cual indica la presencia de nitratos coordinados al cobre(II) en forma de quelatos bidentados [56].

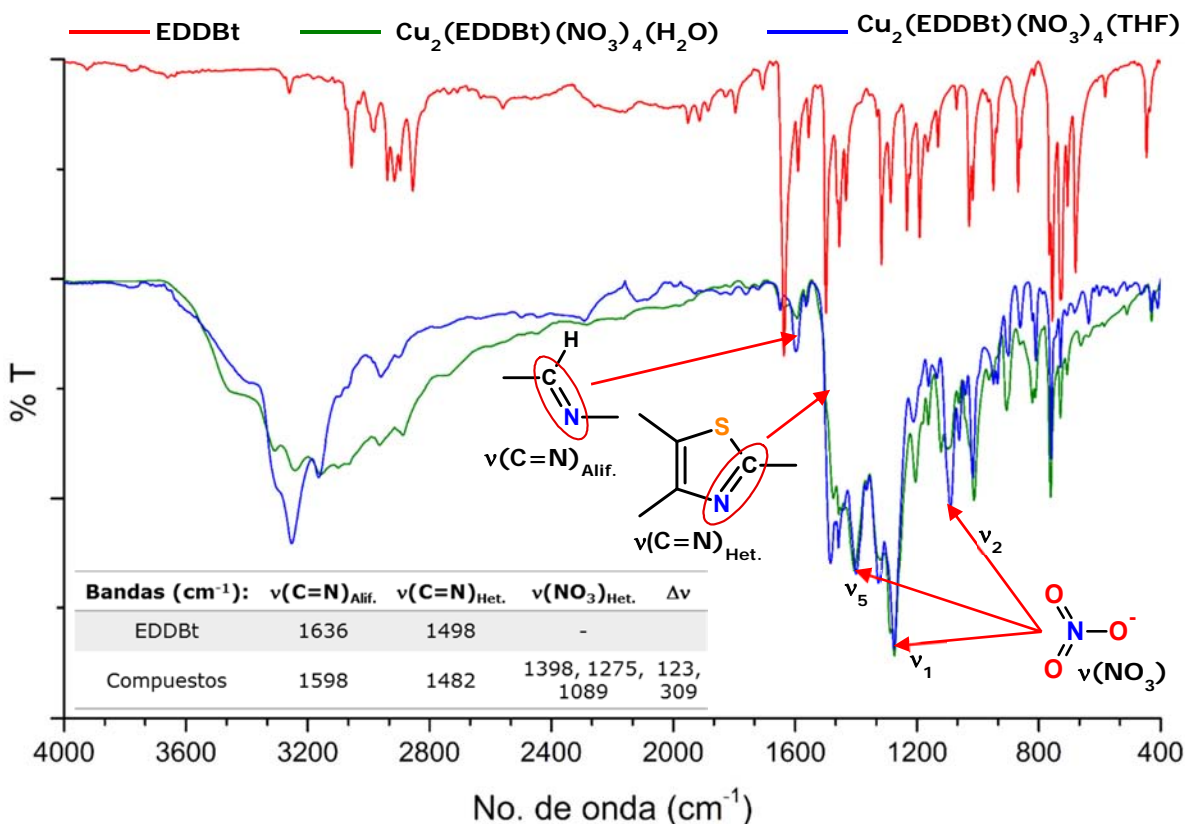


Figura 6.6. Espectros infrarrojos de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{EDDBt})(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**), en azul, y $[\text{Cu}_2(\text{EDDBt})(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{THF}$ (**15**), en verde, comparados con el espectro del ligante EDDBt (**12**), en rojo, la tabla muestra la ubicación de las bandas principales en cm^{-1} .

En este caso, para el espectro de infrarrojo lejano (figura 6.7), se asume una geometría C_i , por lo que las bandas que se observan en el EDDBt libre también se observan en el compuesto, pero con un ligero cambio en sus posiciones y en su intensidad, gracias a esto se pueden diferenciar las nuevas bandas de las que pertenecen al ligante.

Se observan dos bandas nuevas, las cuales se atribuyen a las vibraciones de los enlaces entre el cobre(II) y los oxígenos de los nitratos y a los enlaces del cobre(II) con los nitrógeno del ligante; estas bandas se observan en $\tilde{\nu}$ 410 cm^{-1} y $\tilde{\nu}$ 266 cm^{-1} respectivamente [56 y 60].

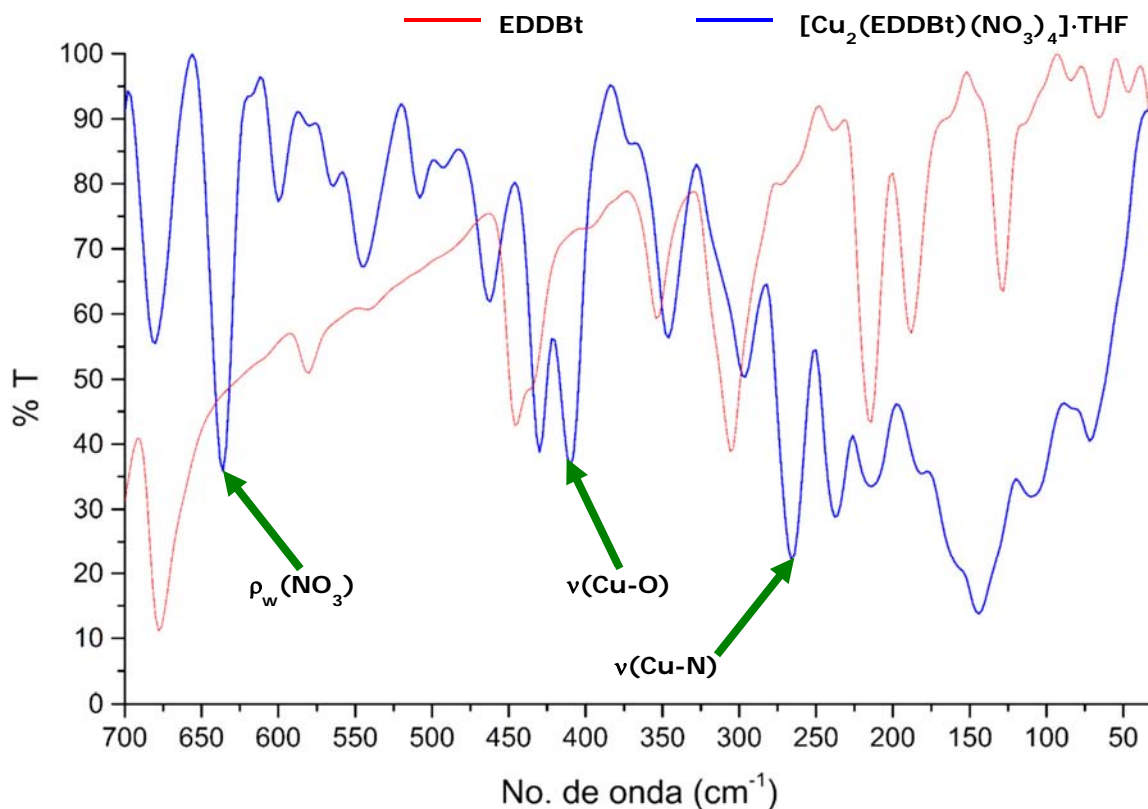


Figura 6.7. Espectro infrarrojo lejano del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{EDDBt})(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**).

Por otro lado, en espectroscopía electrónica (figura 6.8) se observa una banda centrada en $\tilde{\nu}$ 13234 cm^{-1} para ambos compuestos, que corresponde a la transición electrónica de un cobre(II) con geometría de pirámide de base cuadrada [55].

Con base en estos resultados, se plantea una estructura para estos compuestos, en la cual el ligante se encuentra en simetría C_i coordinado a dos centros metálicos de manera bidentada en sus extremos, estos centros metálicos están al mismo tiempo unidos a dos nitratos cada uno (figura 6.9).

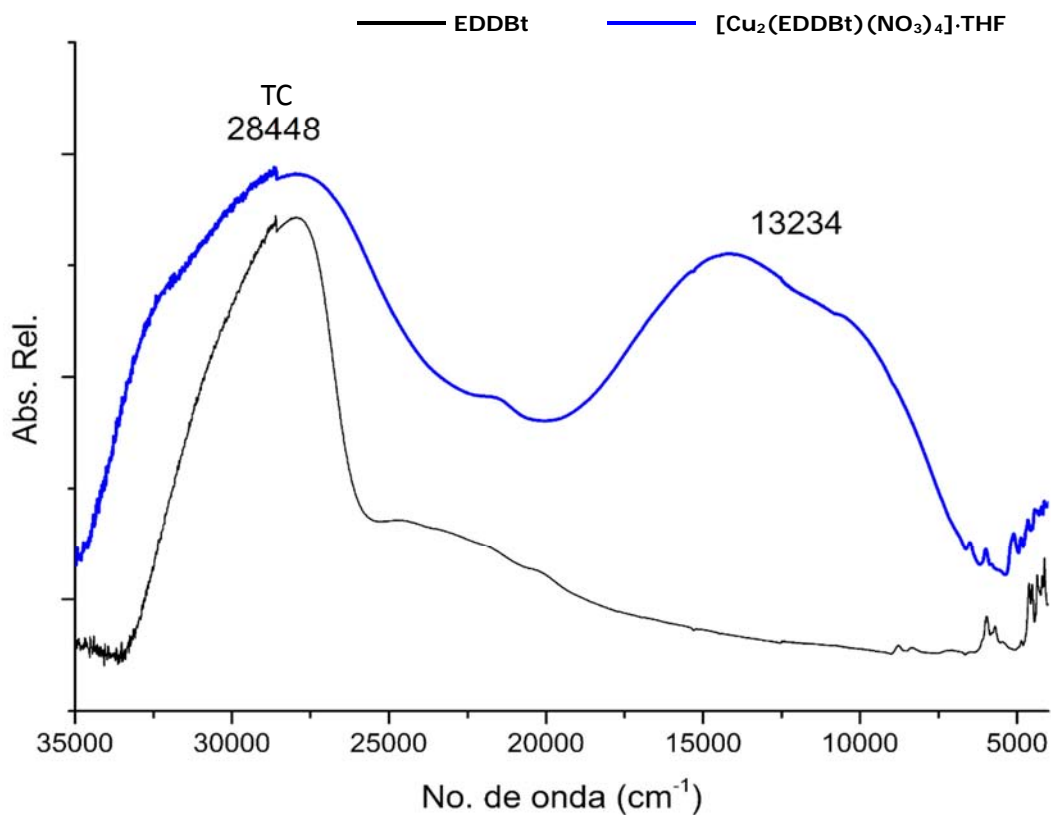


Figura 6.8. Espectro electrónico del compuesto dinuclear de cobre(II) **15**.

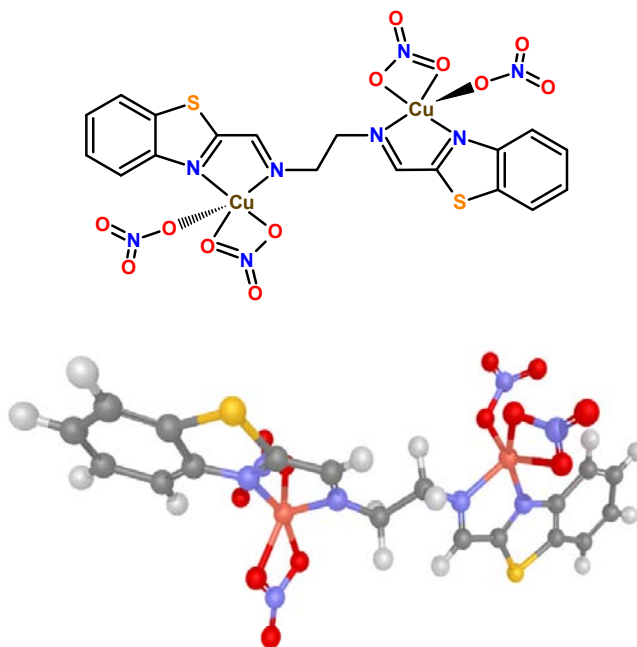


Figura 6.9. Estructura de los compuesto dinucleares de cobre(II) **14** y **15**; la representación en 3D se optimizó mediante mecánica molecular utilizando el algoritmo Polak-Ribiere (gradiente conjugado), para fines ilustrativos.

6.1.4 Compuesto trinuclear de cobre(II)

Se obtuvo un compuesto trinuclear de cobre(II) de acuerdo a lo descrito en el capítulo 4, que presenta una fórmula mínima de $\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**16**), es decir tres átomos de cobre(II) por cada dos ligantes. El análisis elemental calculado: 37.92 %C, 2.82 %H, 9.83 %N, 11.25 %S, concuerda con el encontrado experimentalmente: 37.99 %C, 2.50 %H, 9.24 %N, 10.75 %S.

En el espectro de infrarrojo del compuesto (figura 6.10), se observa un desplazamiento hacia menor energía (comparado con el espectro del ligante) de las principales bandas correspondientes a los grupos imino alifáticos y heterocíclicos, así como un cambio en la intensidad de estas bandas; las cuales se observan en $\tilde{\nu}$ 1610 y 1475 cm^{-1} respectivamente.

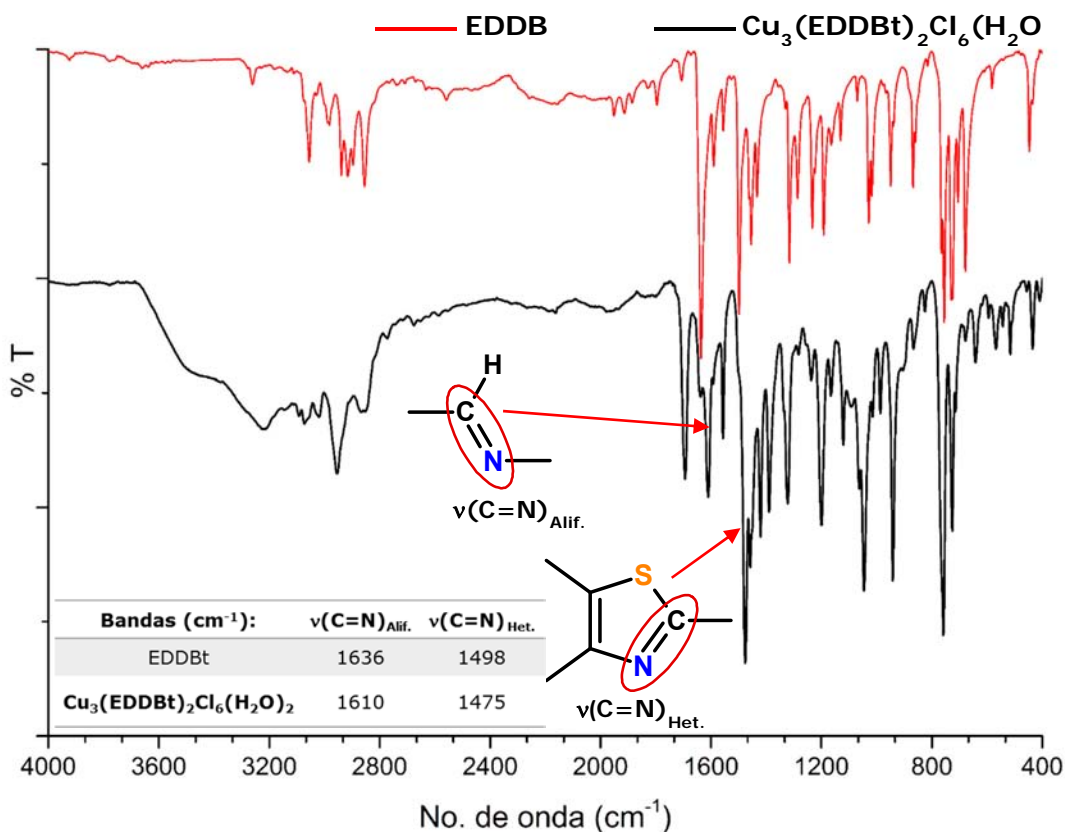


Figura 6.10. Espectro infrarrojo del compuesto $\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**16**), comparado con el espectro del EDDBt. En la tabla se muestra la posición de las principales bandas.

Para este compuesto se proponen dos diferentes estructuras: una corresponde a la coordinación de dos moléculas del ligante quelatando a tres centros metálicos de cobre(II) (figura 6.11a); en la otra estructura, un cobre(II) central se encuentra coordinado por las iminas alifáticas de los dos ligantes, y cada uno de los dos centros metálicos de cobre(II) restantes se encuentran coordinados a dos iminas heterocíclicas y dos átomos de cloro (figura 6.11b).

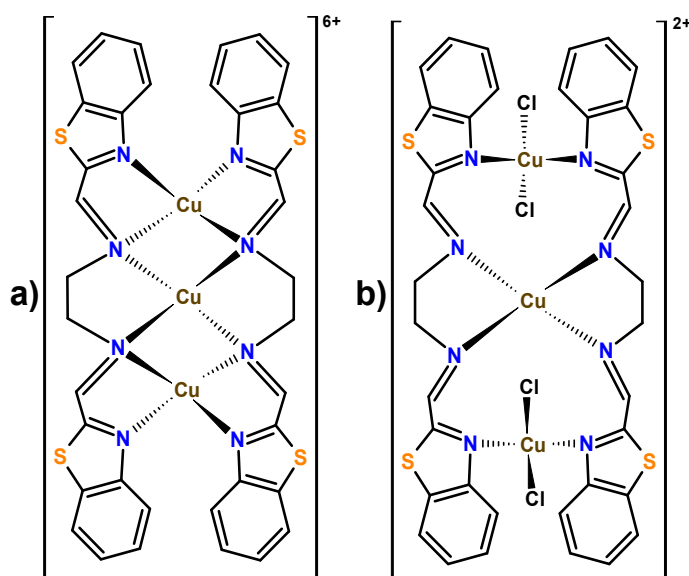


Figura 6.11. Estructuras propuestas para el compuesto trinuclear de cobre(II) $\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**16**).

Una prueba para saber cuál de las estructuras propuestas es la adecuada, consiste en calcular el espectro de infrarrojo lejano para cada estructura, al hacer esto se compara el espectro teórico con el experimental y de este modo, el espectro calculado con mayor número de coincidencias al experimental será el que indique la estructura más cercana a la realidad para este compuesto.

Los espectros de infrarrojo lejano calculados se muestran en la figura 6.12, el espectro "a" corresponde a la estructura (a) de la figura 6.11 y el espectro "b" corresponde a la estructura (b) de la misma figura.

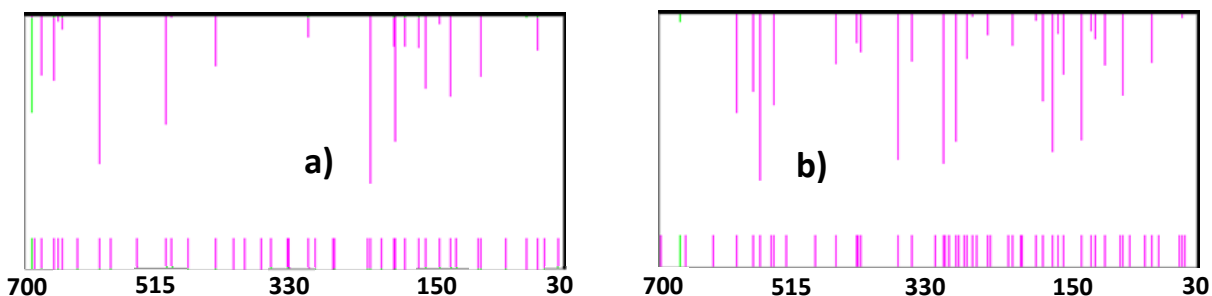


Figura 6.12. Espectros de infrarrojo lejano de las estructuras propuestas (figura 6.11) calculados mediante mecánica molecular por el algoritmo de gradiente conjugado Polak-Ribiere, para el compuesto $\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2$.

El número de señales y el patrón de intensidades en el espectro (b) (figura 6.12), se ajusta mejor al espectro de infrarrojo lejano determinado experimentalmente (figura 6.13), lo cual indica que la estructura más probable para este compuesto es la que presenta centros metálicos con cloruros unidos (figura 6.11b), con fórmula $[\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Además, en el espectro de infrarrojo lejano del compuesto se observa la banda de la vibración $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$ en $\tilde{\nu}$ 298 cm^{-1} , lo que confirma la presencia de cloruro coordinado a cobre(II). También se observa una banda en $\tilde{\nu}$ 274 cm^{-1} , asociada a la vibración $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$ [56 y 60].

Para esta propuesta estructural se asumió que los tres cobres(II) presentan una geometría tetraédrica, lo que se corrobora por espectroscopía electrónica, pues en el espectro UV-Vis-NIR del compuesto (figura 6.14) se observa una banda centrada en $\tilde{\nu}$ 10950 cm^{-1} que corresponde a la transición electrónica ${}^2\text{E} \leftarrow {}^2\text{T}_2$; en este mismo espectro se observa una banda debida a una transferencia de carga metal-ligante centrada en 27897 cm^{-1} .

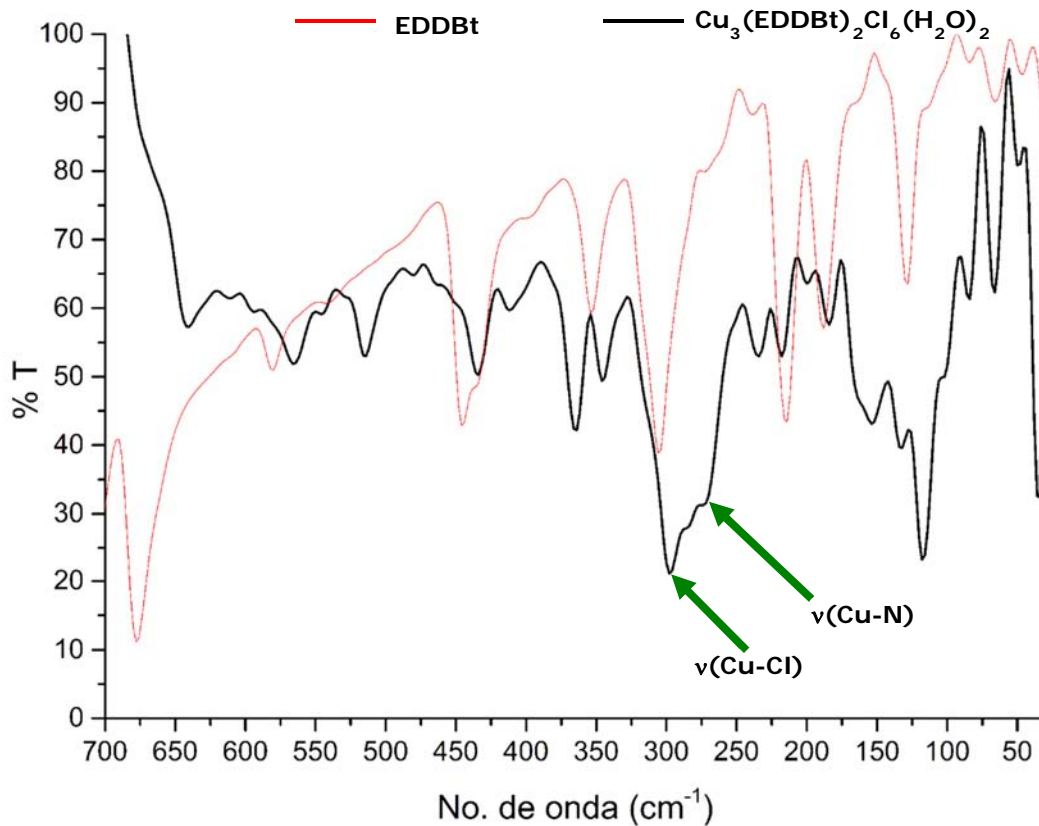


Figura 6.13. Espectro de infrarrojo lejano del compuesto $\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2$.

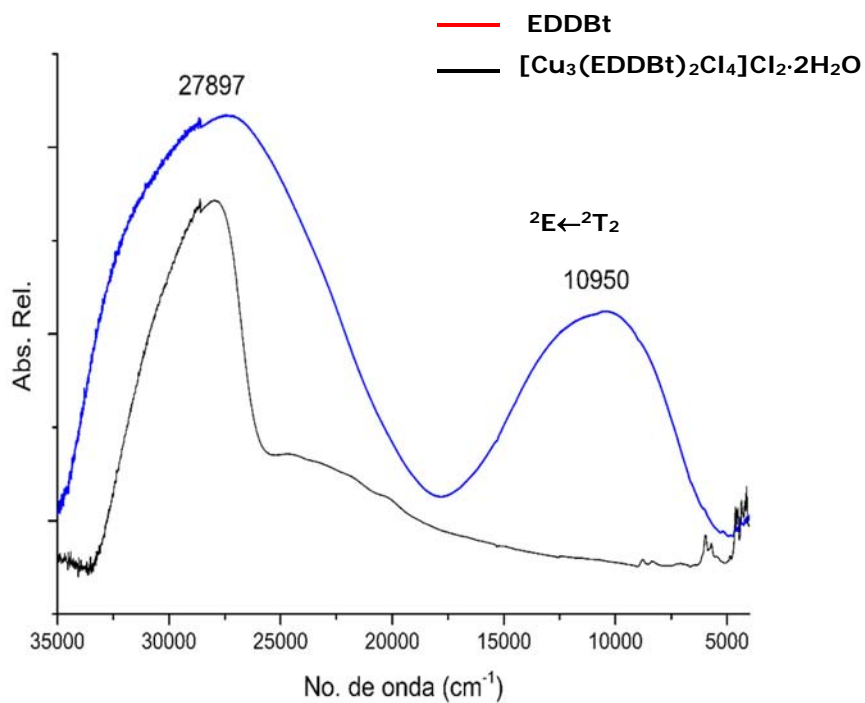


Figura 6.14. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Finalmente se presenta el modelo de la estructura propuesta para el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la figura 6.15, en el cual un cobre(II) central se encuentra coordinado a los dos ligantes mediante sus iminas centrales en forma de quelatos bidentados y en los extremos se presentan dos centros de cobre(II) coordinados a las iminas de los heterociclos de los ligantes y a dos átomos de cloro por cobre(II), todos los cobres presentan una geometría tetraédrica.

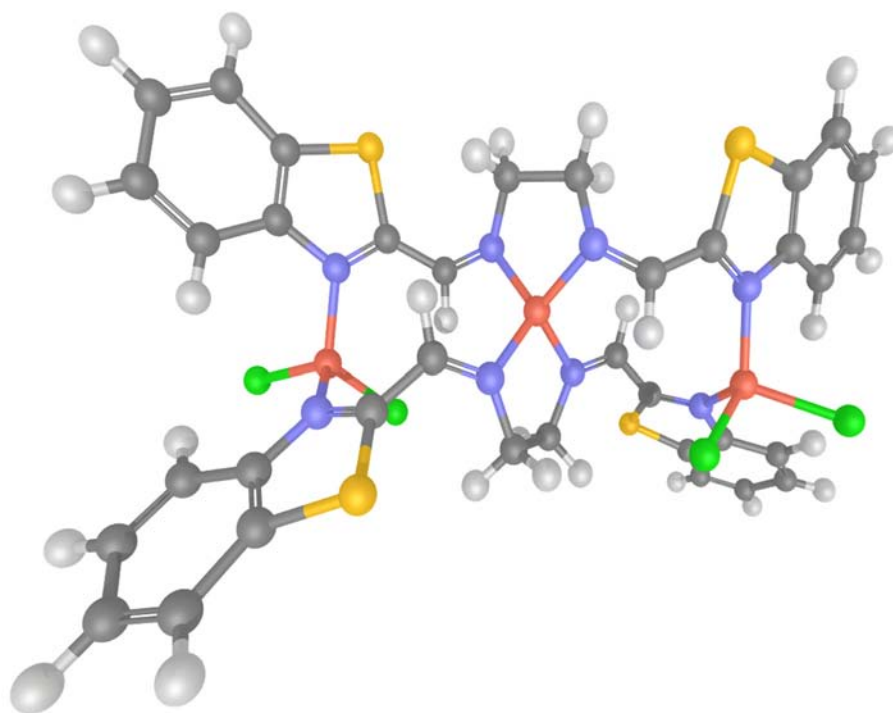
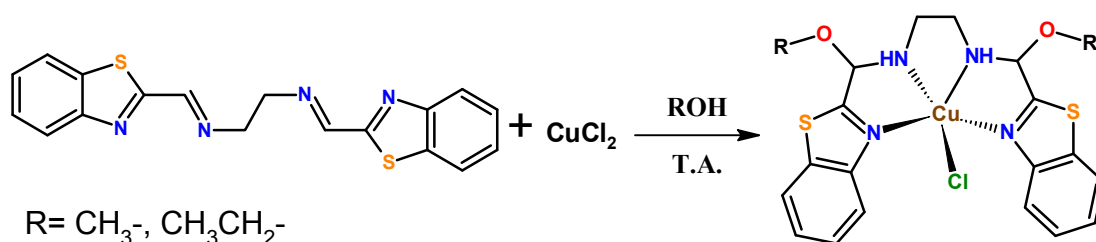


Figura 6.15. Modelo tridimensional de la estructura propuesta para el compuesto trinuclear de cobre(II) $[\text{Cu}_3(\text{EDDBt})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ésta molécula se optimizó con fines ilustrativos mediante mecánica molecular, utilizando el algoritmo Polak-Ribiere (gradiente conjugado).

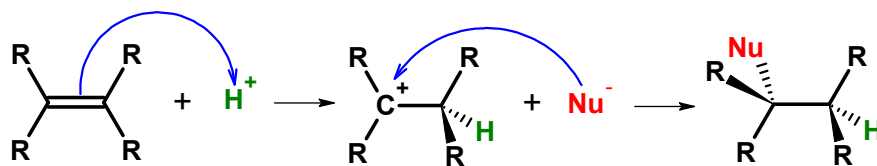
6.2 Compuestos de coordinación formados al utilizar los disolventes MeOH y EtOH

A continuación se presentan dos compuestos de coordinación de cobre (II), en donde el disolvente se adiciona al carbono de las iminas centrales de la N,N'-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (EDDBt), de tal forma que se forma un nuevo grupo éter sobre cada uno de estos carbonos (esquema 6.2). Esta reacción ocurre cuando el disolvente utilizado es un alcohol y en este caso se trata de EtOH y MeOH.



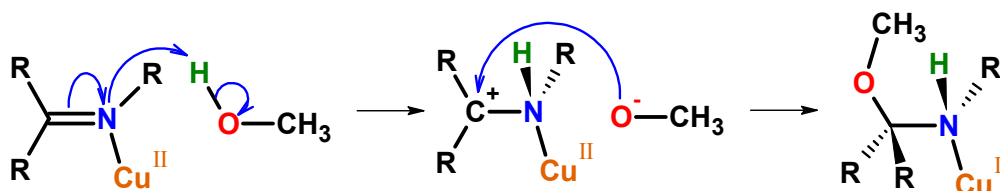
Esquema 6.2. Esquema de síntesis de compuestos de coordinación de cobre(II) con el ligante EDDBt, utilizando un alcohol como disolvente (MeOH y EtOH).

Se propone que esta reacción sigue el mismo mecanismo de una adición electrofílica que involucra la formación de un carbocatión (esquema 6.3). En dicho mecanismo, los electrones del doble enlace atacan a un electrófilo (H⁺) y éste se adiciona a uno de los carbonos, dejando al otro carbono del enlace como un carbocatión, susceptible a ser atacado por un nucleófilo [57].



Esquema 6.3. Mecanismo de reacción de la adición electrofílica aromática que involucra la formación de un carbocatión [56].

De esta forma, se propone un mecanismo similar en la formación de estos compuestos; en el esquema 6.4 se ilustra el mecanismo propuesto para la reacción de adición electrofílica que ocurre durante la formación del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Esquema 6.4. Mecanismo de reacción de la adición electrofílica aromática que ocurre al formarse el compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Esta reacción no ocurre en ausencia de cobre(II), ya que el ligante se obtiene de una reacción con MeOH como disolvente y bajo condiciones de reflujo y no se observa la presencia del derivado con grupos metoxi sustituidos en el producto de la reacción.

Dado que el EDDBt se modifica, en adelante se utilizan nuevas abreviaturas para denotar los nuevos ligantes coordinados al cobre(II); para el compuesto *N,N'*-bis[1,3-benzotiazol-2-il(metoxi)metil]etan-1,2-diamina, obtenido al utilizar metanol como disolvente, se utiliza la abreviatura "MeO-EDDBt" y para el compuesto *N,N'*-bis[1,3-benzotiazol-2-il(etoxi)metil]etan-1,2-diamina, obtenido al utilizar etanol como disolvente, se utiliza la abreviatura "EtO-EDDBt" en las fórmulas de los compuestos de coordinación.

El compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se caracterizó mediante difracción de rayos X de monocristal y su estructura se muestra a continuación (figura 6.16).

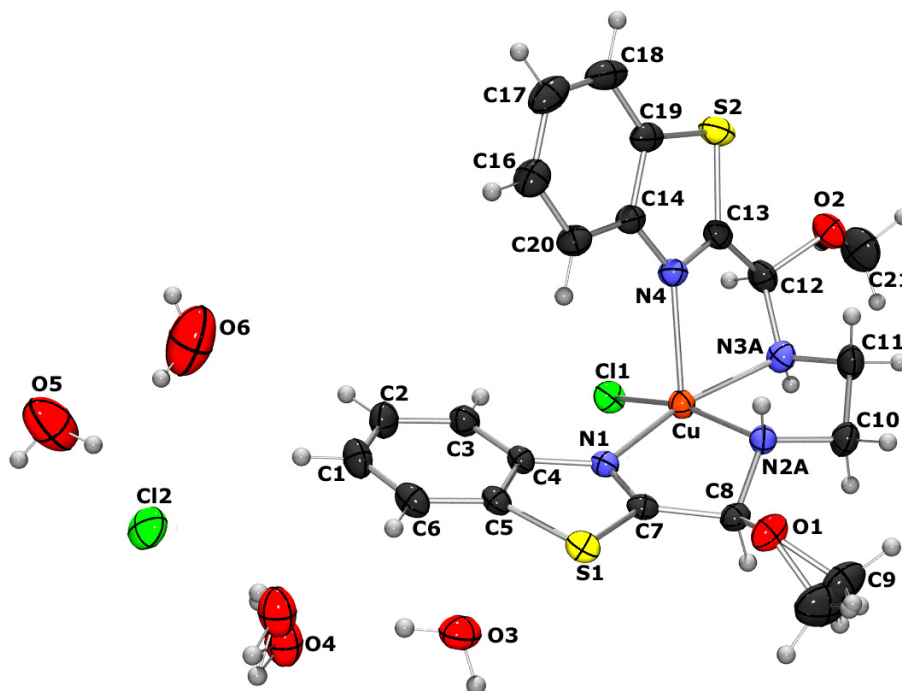


Figura 6.16. Representación ORTEP del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con una probabilidad de los elipsoides térmicos al 30%.

Esta estructura se resolvió mediante SHELXS (2013) y se refinó mediante SHELXL-2013.

La estructura de difracción de rayos X de monocristal del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presenta un factor R de 4.39%, un factor wR_2 de 10.78% y una bondad de ajuste (GOOF) de 1.01.

El compuesto cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial P-1, en su celda unitaria (figura 6.17) que presenta las dimensiones $\mathbf{a} = 7.7787(5) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 13.1778(9) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 13.6694(9) \text{ \AA}$ y los ángulos $\alpha = 99.996(6)^\circ$, $\beta = 93.284(5)^\circ$ y $\gamma = 93.454(6)^\circ$. En la celda unitaria se acomodan dos moléculas de compuesto, ocho moléculas de agua de cristalización y dos iones cloruro ($Z = 2$).

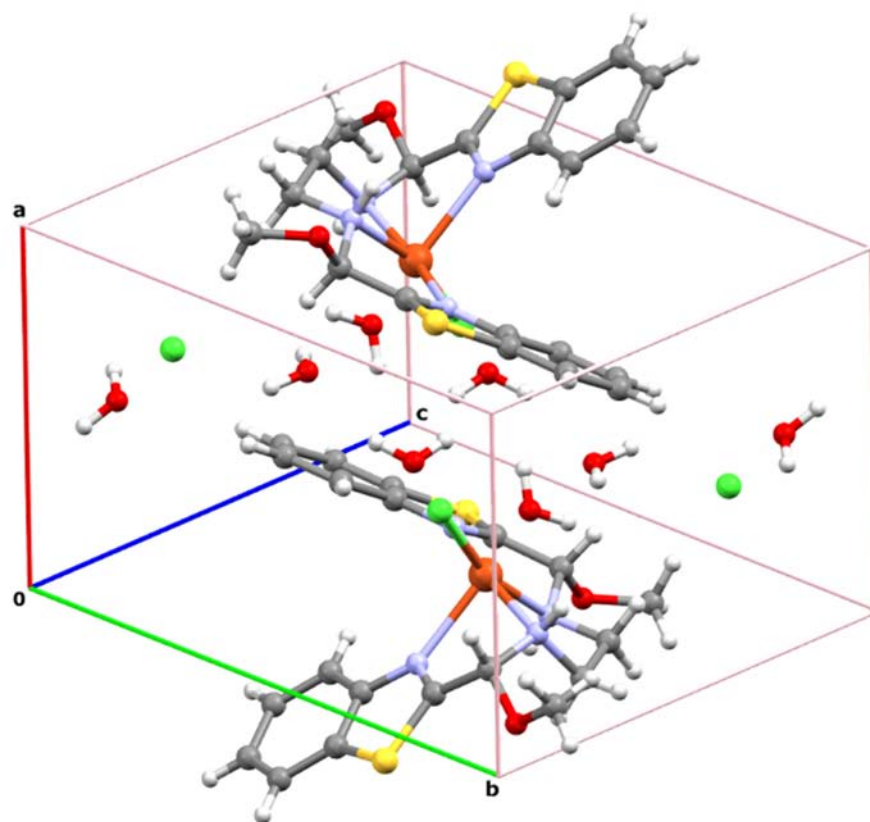


Figura 6.17. Celda unitaria del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EddbT})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En el compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EddbT})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ el átomo de cobre(II) se encuentra coordinado a cuatro átomos de nitrógeno formando tres anillos quelato de 5 miembros y a un átomo de cloro; los enlaces que forman los átomos de nitrógenos ecuatoriales (N1, N3A, N2A) con el átomo de cobre(II) presentan una longitud promedio de 2.044 Å, mientras que el enlace del átomo de cobre(II) con el átomo de nitrógeno en la posición axial (N4) presenta un mayor longitud, equivalente a 2.269(3) Å y finalmente, el enlace Cu-Cl1 presenta una longitud de 2.2547(10) Å (figura 6.18).

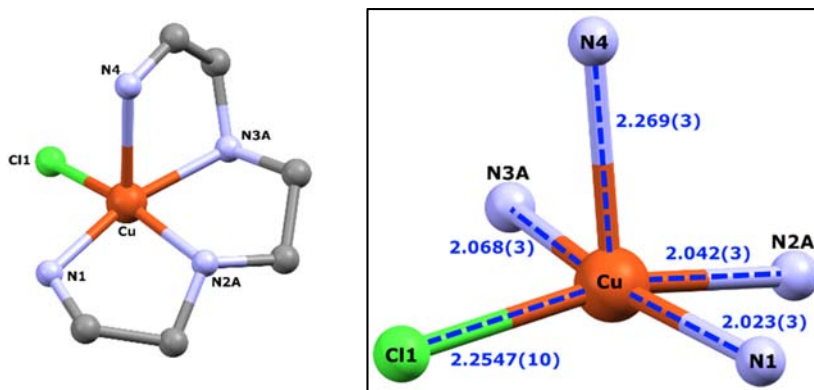


Figura 6.18. Modo de coordinación del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EEDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y longitudes de enlace entre los átomos coordinados y el cobre(II).

En este compuesto, el centro metálico presenta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada, cuya base está formada por 3 átomos de nitrógeno (N1, N2A y N3A) y un átomo de cloro (Cl1) coordinados al cobre(II), los ángulos entre pares de átomos en los vértices de la base y el centro metálico se encuentran entre 80 y 101° ; mientras que los ángulos entre los enlaces de la base de la pirámide y el enlace axial del cobre(II) con el nitrógeno N1 se encuentran entre 77 y 106° (figura 6.19)

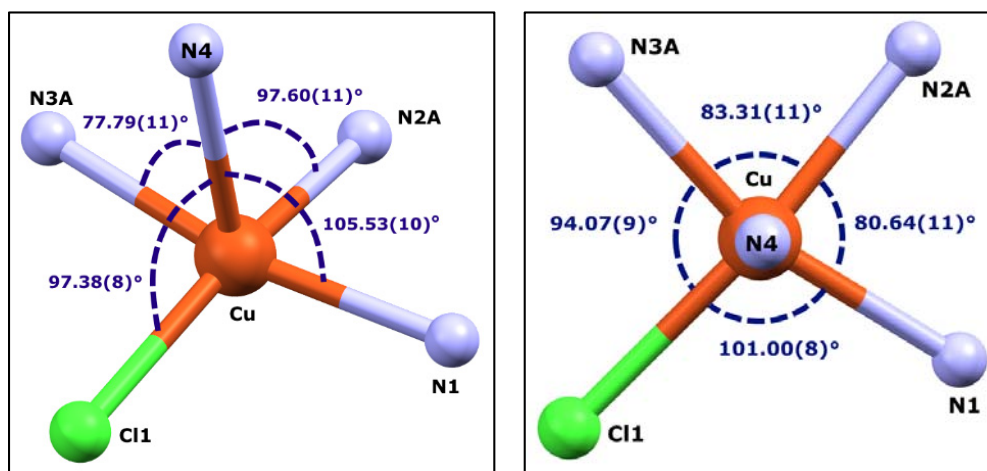


Figura 6.19. Ángulos observados en la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EEDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Los pares de átomos coordinados al cobre(II) que se encuentran más alejados entre sí son el par Cl1-N2A con una distancia de 4.051 Å y el par N1-N3A con una distancia de 4.254 Å. Estos átomos presentan también los mayores ángulos con respecto al centro metálico: $\beta = 163.91(11)$, (Cl1-Cu-N2A) y $\alpha = 163.88(9)^\circ$, (N1-Cu-N3A).

La diferencia entre los ángulos β y α se define como el descriptor τ (tau) (ecuación 6.1); en una geometría ideal de bipirámide trigonal, los ángulos β y α son iguales a 180° y 120° respectivamente, por lo que $\tau = 60^\circ$; en el caso de una geometría ideal de pirámide de base cuadrada estos ángulos varían en función de la posición del átomo central con respecto al eje axial de la pirámide, sin embargo, β y α son iguales, por lo que $\tau = 0^\circ$ [58].

$$\tau = \beta - \alpha \quad (6.1)$$

Para el caso compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, el descriptor $\tau = (163.91 - 163.88) = 0.03$ y corresponde con una geometría de pirámide de base cuadrada (figura 6.20).

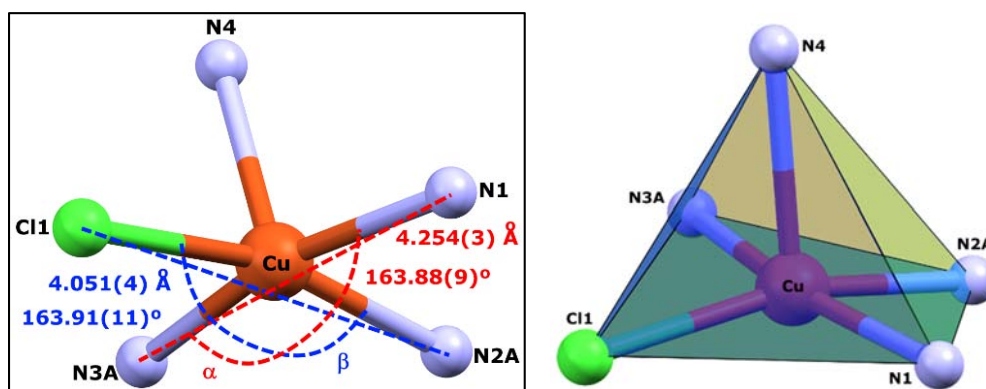


Figura 6.20. Los ángulos β y α en el compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ son muy similares, por lo que el descriptor τ corresponde al de una geometría de pirámide de base cuadrada.

En ausencia del enlace doble de las iminas alifáticas, el nuevo ligante MeO-EDDBt, presenta cuatro centros quirales en los átomos C12, N3A, N2A y C8, con configuraciones R, R, R, y S respectivamente (figura 6.21a); además, el ligante pierde planaridad y los planos formados por los fragmentos benzotiazol pasan de un ángulo de $26.81(6)^\circ$ (figura 5.28) en el ligante original (EDDBt), a un ángulo de $63.81(18)^\circ$ de rotación entre sí (figura 6.21b) en el ligante formado (MeO-EDDBt).

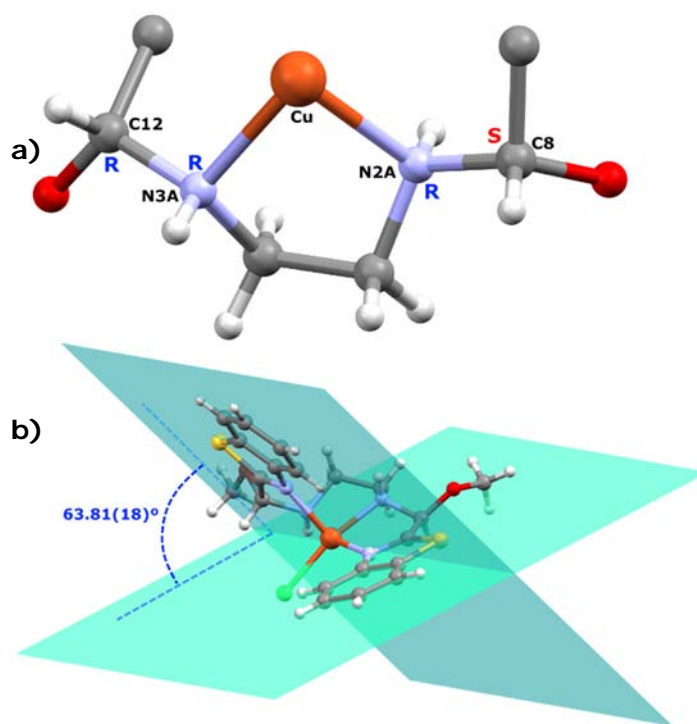


Figura 6.21. a) Configuración de los cuatro centros quirales y b) Ángulo entre los planos de los fragmentos benzotiazol presentes en la estructura cristalina del [Cu(MeO-EDDBt)Cl]Cl·4H₂O.

Entre anillos heterocíclicos de moléculas de compuesto adyacentes, se observan interacciones $\pi \cdots \pi$; en el anillo de cinco miembros del fragmento benzotiazol S1-C7-N1-C4-C5, se encuentra ubicado a $4.0023(19) \text{ \AA}$ y 29.4° de un anillo igual perteneciente a una molécula vecina; la distancia interplanar entre estos anillos es de $3.4851(13) \text{ \AA}$.

Por otro lado dos fragmento benzotiazol que poseen el átomo S4, se encuentran apilados en forma invertida, uno con respecto al otro; los centroides de los anillo se encuentran desfasado por 22.7° , la distancia entre centroides de un anillo de cinco miembros y uno de seis miembros es de $3.863(2)$ Å y la distancia interplanar entre estos anillos es de $3.5254(14)$ Å (figura 6.22).

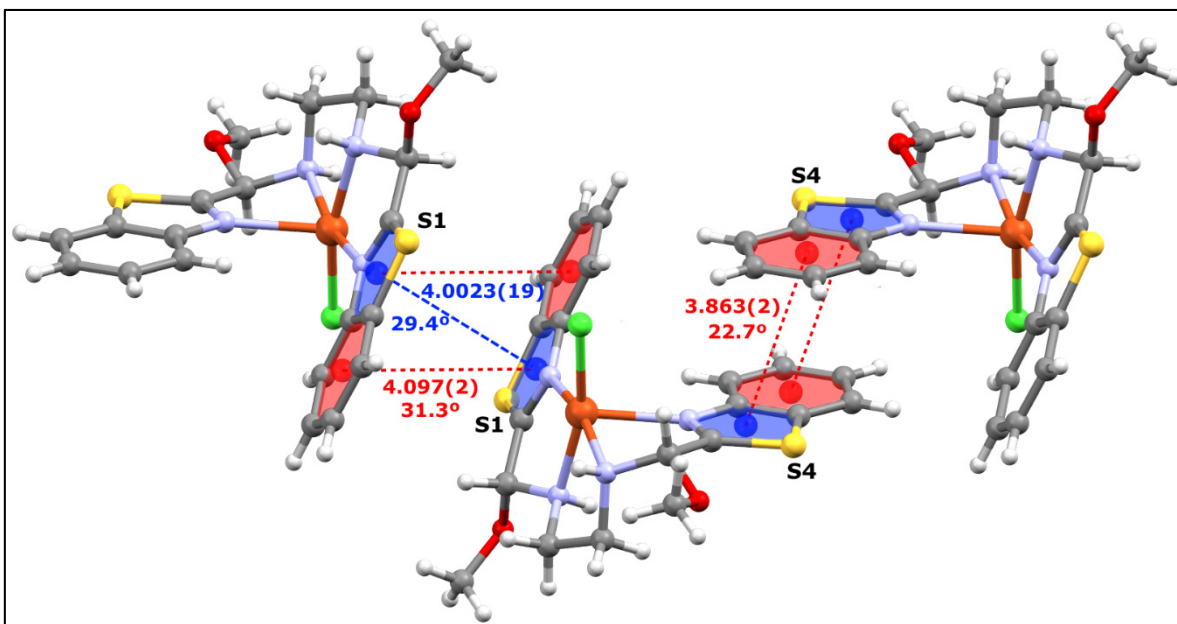


Figura 6.22. Interacciones de apilamiento π presentes entre los anillos heterocíclicos de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En la figura 6.23, se indican las distancias de interacciones intra e intermoleculares. Se presentan 3 puentes de hidrógeno intramoleculares cuya distancia es menor a la suma de r_{WV} [59]; dos de ellos son $\text{C12-H12}\cdots\text{Cl1}$ y $\text{C3-H3}\cdots\text{Cl1}$ con distancias de 2.90 y 2.81 Å respectivamente; el otro puente de hidrógeno intramolecular se presenta entre el protón de la amina N2A y el oxígeno del éter O1 , con una distancia $\text{N2A-H2A}\cdots\text{O1}$ de 2.40(4) Å.

Los protones de los carbonos C1, C2 y C6 de uno de los anillos aromáticos interactúan con los oxígenos de tres moléculas de agua y con el ion cloruro; se observa un puente de hidrógeno bifurcado entre el protón del carbono C6 y los oxígenos O3 y O4 de moléculas de agua, con distancias de 2.64 y 2.69 Å, y ángulos de 138° y 149° respectivamente; también se presentan las interacciones C1-H1...Cl2 con una distancia de 2.85 Å (a 153°) y C2-H2...O6(agua) con una distancia de 2.80 Å (a 152°) (figura 6.23).

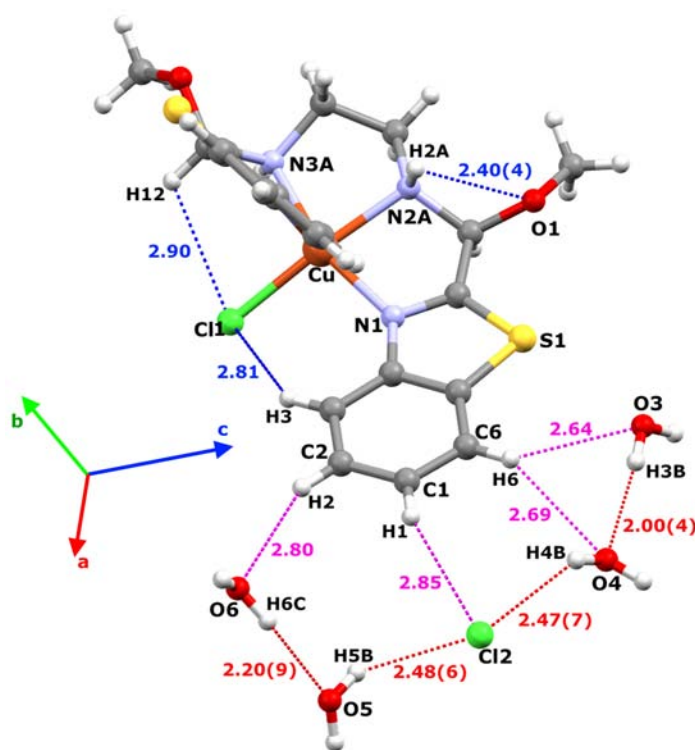


Figura 6.23. Interacciones intra e intermoleculares en la unidad asimétrica de la estructura cristalina del $[\text{Cu}(\text{MeO-EEDDt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En la misma figura 6.23 se observan dos puentes de hidrógeno presentes entre las moléculas de agua, con distancias $\text{O6-H6C}\cdots\text{O5}$ y $\text{O3-H3B}\cdots\text{O4}$ de 2.20(9) y 2.00(4) Å y con ángulos de 151(10)° y 158(4)° respectivamente. También se observan dos puentes de hidrógeno con el

cloro Cl2 y dos moléculas de agua: O5-H5B...Cl2 y O4-H4B...Cl2, con distancias y ángulos de 2.48(6) Å a 144(8)° y 2.47(7) Å a 138(11)°.

Otros puentes de hidrógeno cercanos al compuesto de coordinación, en el arreglo cristalino son los que se presentan en la figura 6.24. Se observa una interacción N3A-H3A...Cl2a con una distancia de 2.42(4) Å y un ángulo de 172(4)°.

Las otras interacciones se presentan entre moléculas de agua de cristalización y heteroátomos o protones de la molécula de compuesto de coordinación (figura 6.24).

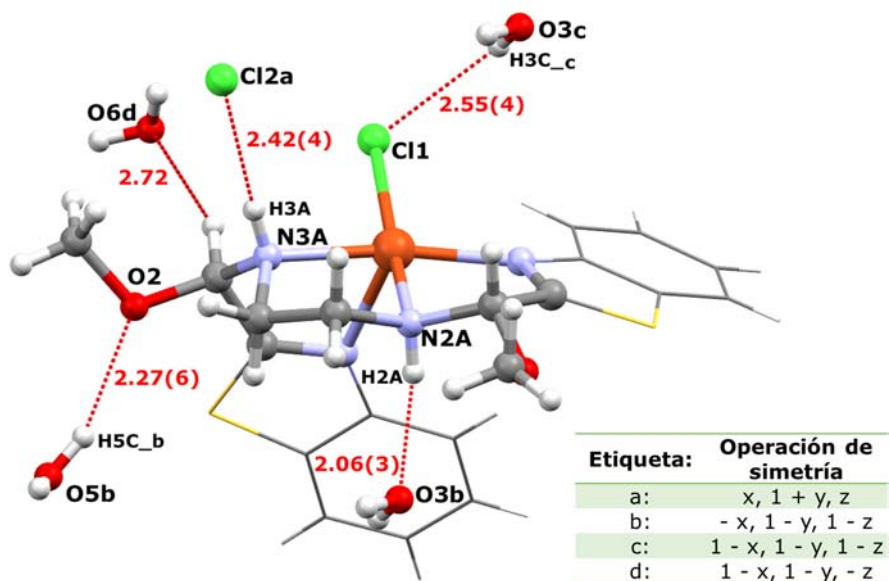


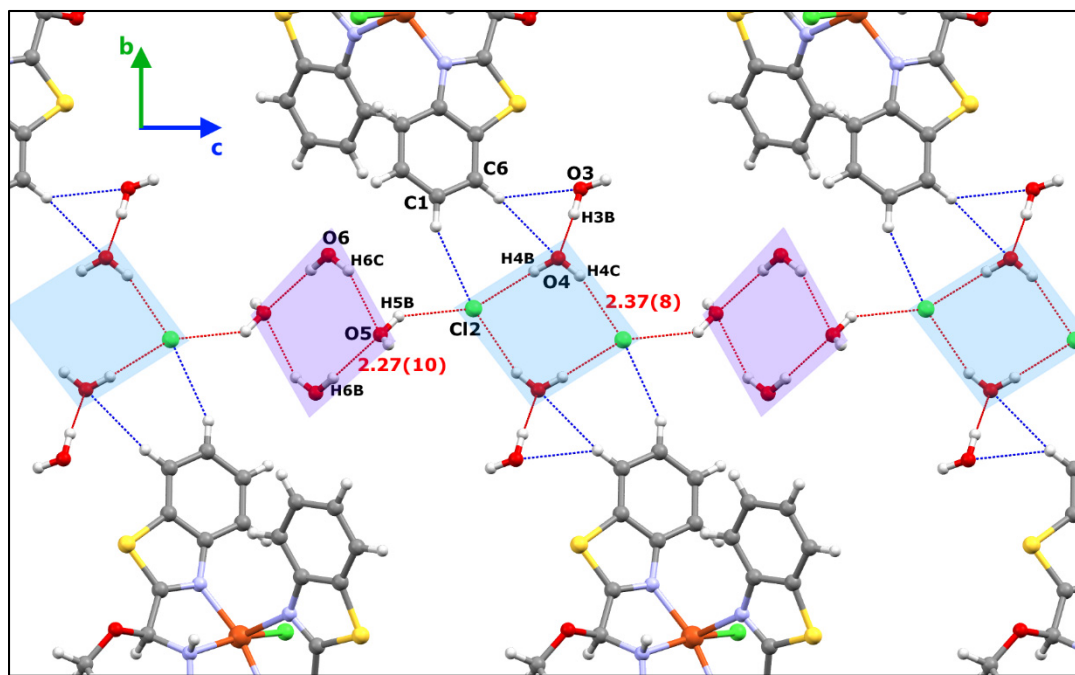
Figura 6.24. Interacciones intermoleculares en la unidad asimétrica de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EEDDt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En la tabla 6.2 se muestra un resumen de los puentes de hidrógeno encontrados en la estructura cristalina del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{MeO-EEDDt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con sus respectivas distancias y ángulos.

Tabla 6.2. Principales puentes de hidrógeno en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Donador-H...Aceptor	Operación de simetría	D-H	D...A	D-H...A
N2A-H2A...O3	$-x, 1-y, 1-z$	0.83(3)	2.06(3)	169(4)
N3A-H3A...Cl2	$x, 1+y, z$	0.83(4)	2.42(4)	172(4)
O3-H3B...O4	-	0.85(3)	2.00(4)	158(4)
O3-H3C...Cl1	$1-x, 1-y, 1-z$	0.84(3)	2.55(4)	136(4)
O4-H4B...Cl2	-	0.84(5)	2.47(7)	138(11)
O4-H4C...Cl2	$1-x, -y, 1-z$	0.84(8)	2.37(8)	162(7)
O5-H5B...Cl2	$1-x, 1-y, 1-z$	0.84(7)	2.48(6)	144(8)
O5-H5C...O2	$-x, 1-y, 1-z$	0.84(7)	2.27(6)	160(8)
O6-H6B...O5	$x, y, -1+z$	0.84(9)	2.27(10)	177(12)
O6-H6C...O5	$1-x, -y, 1-z$	0.84(10)	2.20(9)	151(10)

Estos puentes de hidrógeno estabilizan un arreglo (visto sobre el eje **a**) en forma de rombos unidos entre sí por sus vértices a través del eje **c**; de manera alternada (figura 6.23).

**Figura 6.23.** Interacciones por puentes de hidrógeno presentes entre moléculas de cristalización, en la estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (vista sobre el eje **a**).

En la figura 6.23, se observa un arreglo de 4 moléculas de agua interaccionando entre sí ($\cdot\text{O}6\cdots\text{O}5\cdots\text{O}6\cdots\text{O}5\cdot$), seguido por un arreglo de dos moléculas de agua interaccionando con dos cloruros ($\cdot\text{O}4\cdots\text{Cl}2\cdots\text{O}4\cdots\text{Cl}2\cdot$), al mismo tiempo, las moléculas de agua con O4 ubicada en los vértices axiales del rombo (considerando el eje **c** como ecuatorial) interaccionan con una molécula de agua con O3 cada una; las moléculas de agua O3 se ubican sobre el eje axial del rombo.

Sobre el eje **b** se observa que estos canales hidrofílicos se arregla en zigzag; de manera alternada el plano formado por las cuatro moléculas de agua que interaccionan entre sí ($\cdot\text{O}6\cdots\text{O}5\cdots\text{O}6\cdots\text{O}5\cdot$) se orientan en una dirección y el plano con moléculas de agua y cloruros se orientan en la otra dirección del zigzag (figura 6.24).

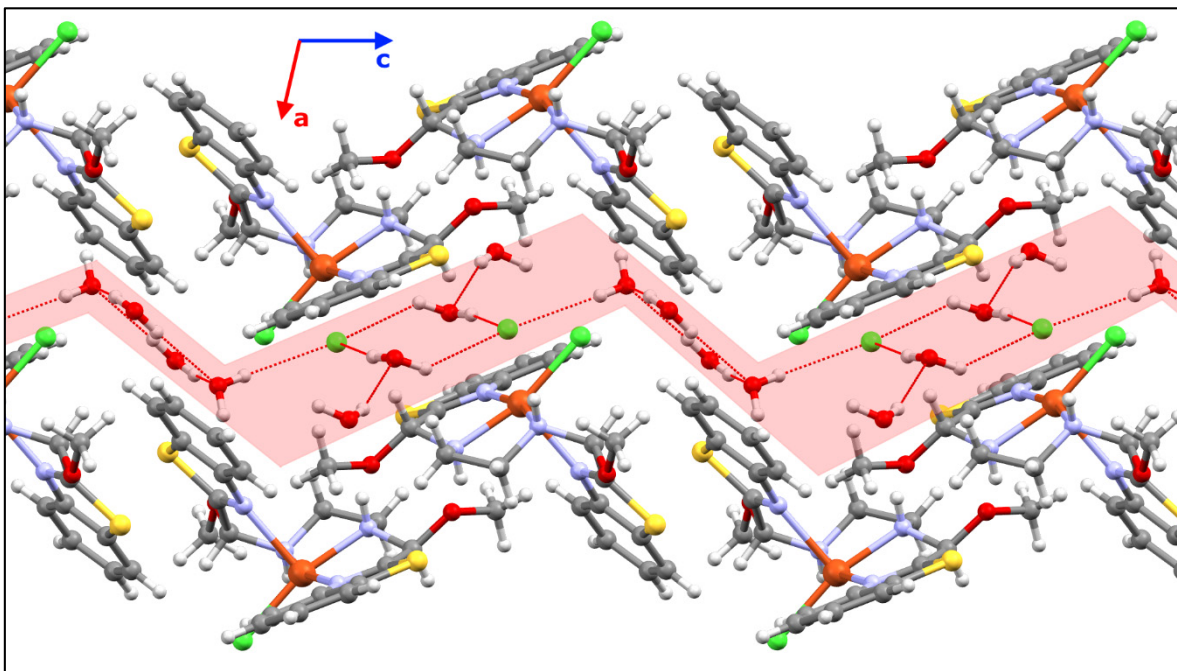


Figura 6.24. Arreglo en zigzag de los canales hidrofílicos en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (vista sobre el eje **b**).

Finalmente, sobre el eje **c** se observa que los centros metálicos de cobre(II) presentan el átomo de cloro Cl1 coordinado orientado en dirección de **c** y **-c** de manera alternada a través del eje **b** en un arreglo de zigzag. También sobre el eje **c**, los canales hidrofílicos adquieren un arreglo hexagonal, en el que las moléculas de agua se encuentran en los vértices del hexágono y los átomos de cloro se encuentran dentro (figura 6.25).

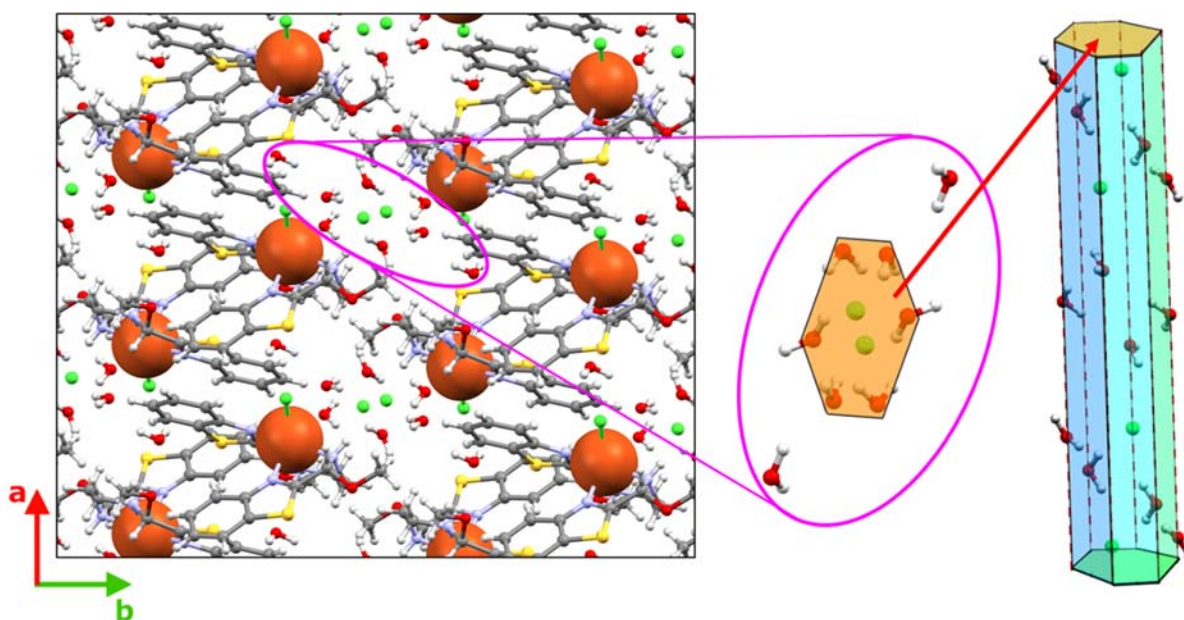


Figura 6.25. Arreglos sobre el eje **c** en el cristal de $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cuando se utiliza etanol en la reacción como disolvente, se obtiene el compuesto análogo al $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, con grupos etoxi en lugar de metoxi unidos a los carbonos de los antiguos grupos imino alifáticos, de forma que se obtiene el compuesto con fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{EtO-EDDBt})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$.

A continuación se presenta la caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ derivado de disolvente metanol, junto con la del compuesto $[\text{Cu}(\text{EtO-EDDBt})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ derivado de disolvente etanol.

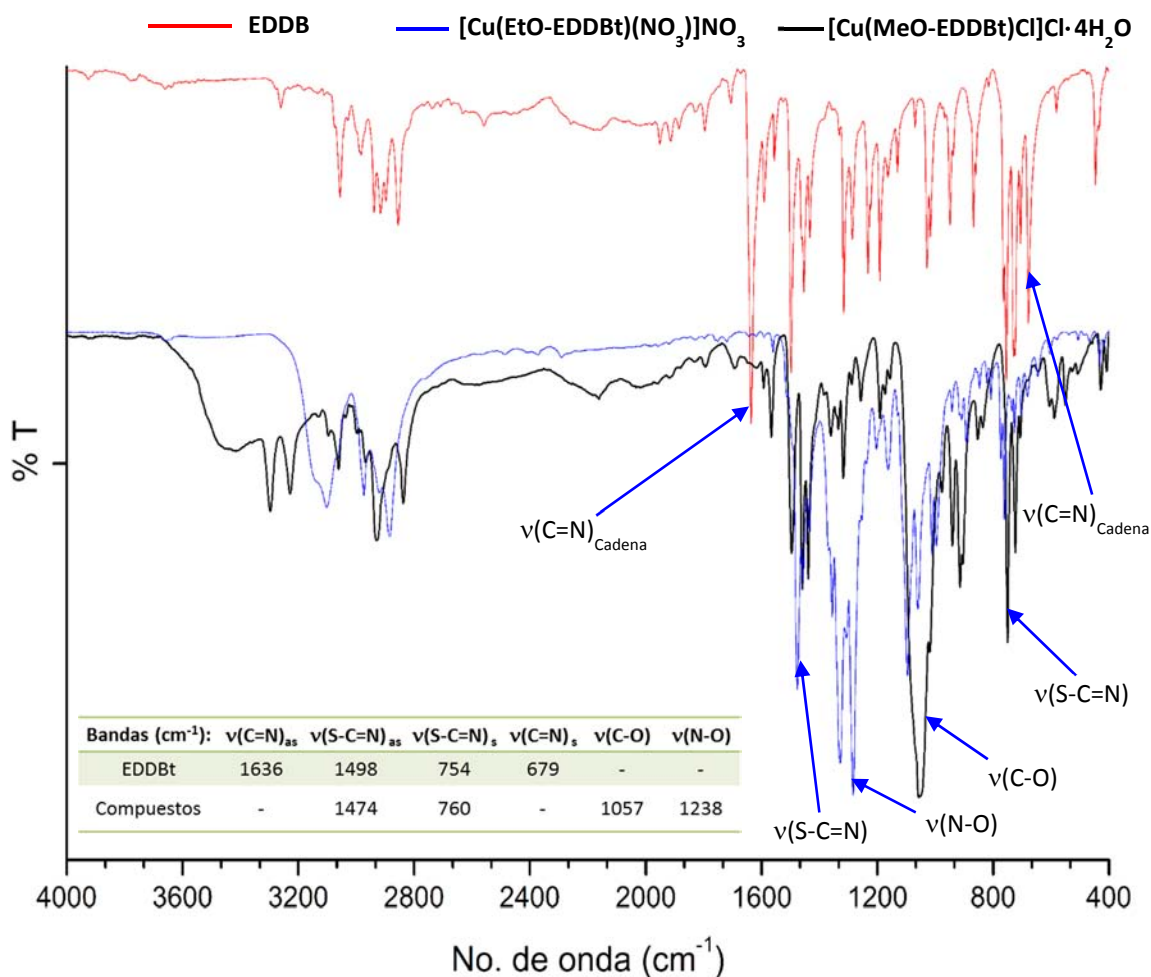


Figura 6.26. Espectros infrarrojos de los compuestos $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{EtO-EDDBt})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$.

En espectroscopía de infrarrojo (figura 6.26) se observa como las bandas que corresponden al grupo imino alifático desaparecen en ambos compuestos, mientras que se observan nuevas bandas en $\tilde{\nu}$ 1057 cm⁻¹, que corresponden a los grupos éter formados y en el caso del compuesto

$[\text{Cu}(\text{EtO-EDDBt})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ se observan bandas debidas a los nitratos en $\tilde{\nu}$ 1238 cm^{-1} .

En los espectros de infrarrojo lejano se observan las mismas bandas en ambos compuesto, excepto por las bandas que corresponde a la vibración de los enlaces Cu-Cl y Cu-O, dependiendo de si se trata del compuesto con metoxi- y cloruros o de compuesto con etoxi- y nitratos (figura 6.27)

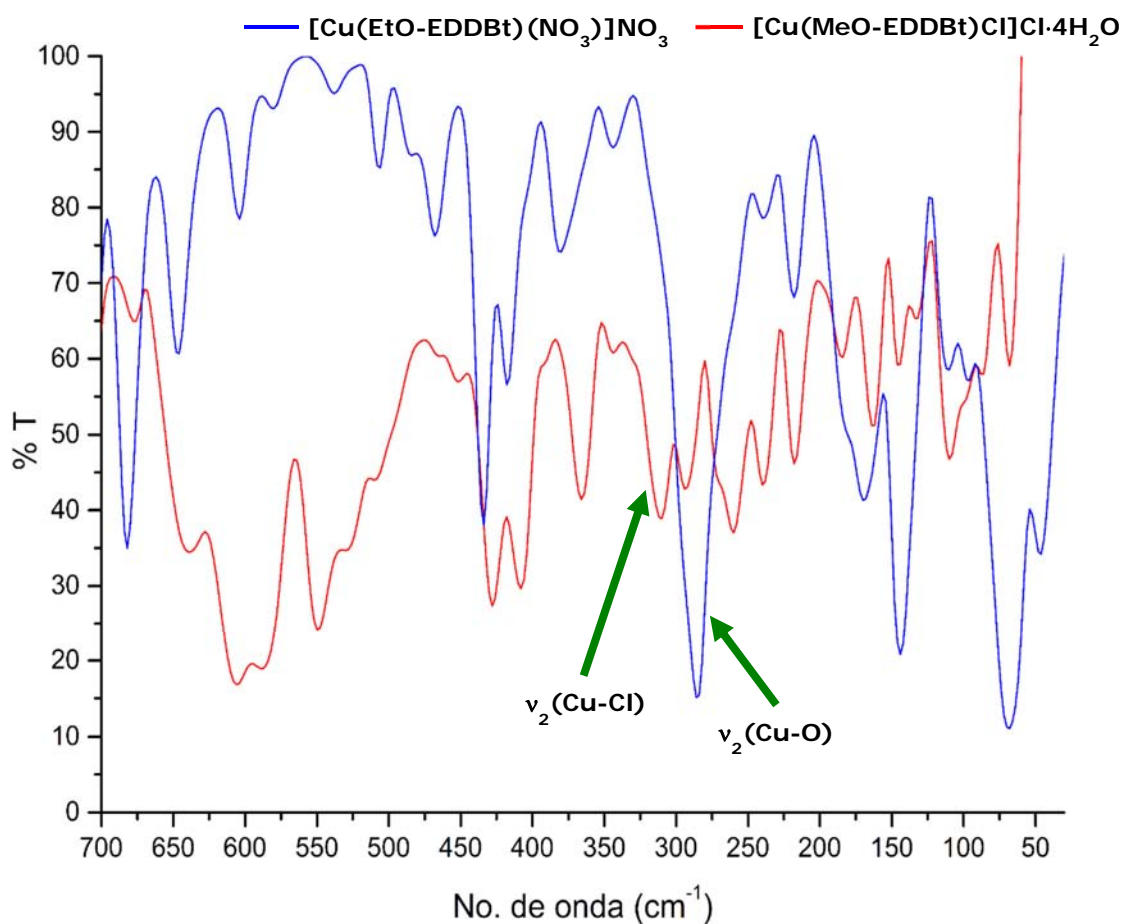


Figura 6.27. Espectros de infrarrojo lejano obtenidos para los compuestos $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{EtO-EDDBt})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$.

En los espectros electrónicos de ambos compuestos se observa la misma banda compuesta, centrada en $\tilde{\nu}$ 14133 cm^{-1} , lo que indica que ambos compuestos presentan la misma geometría, pirámide de base cuadrada.

También se observa una banda centrada en $\tilde{\nu}$ 28985 cm^{-1} , que corresponde con una transferencia de carga metal-ligante (figura 6.28).

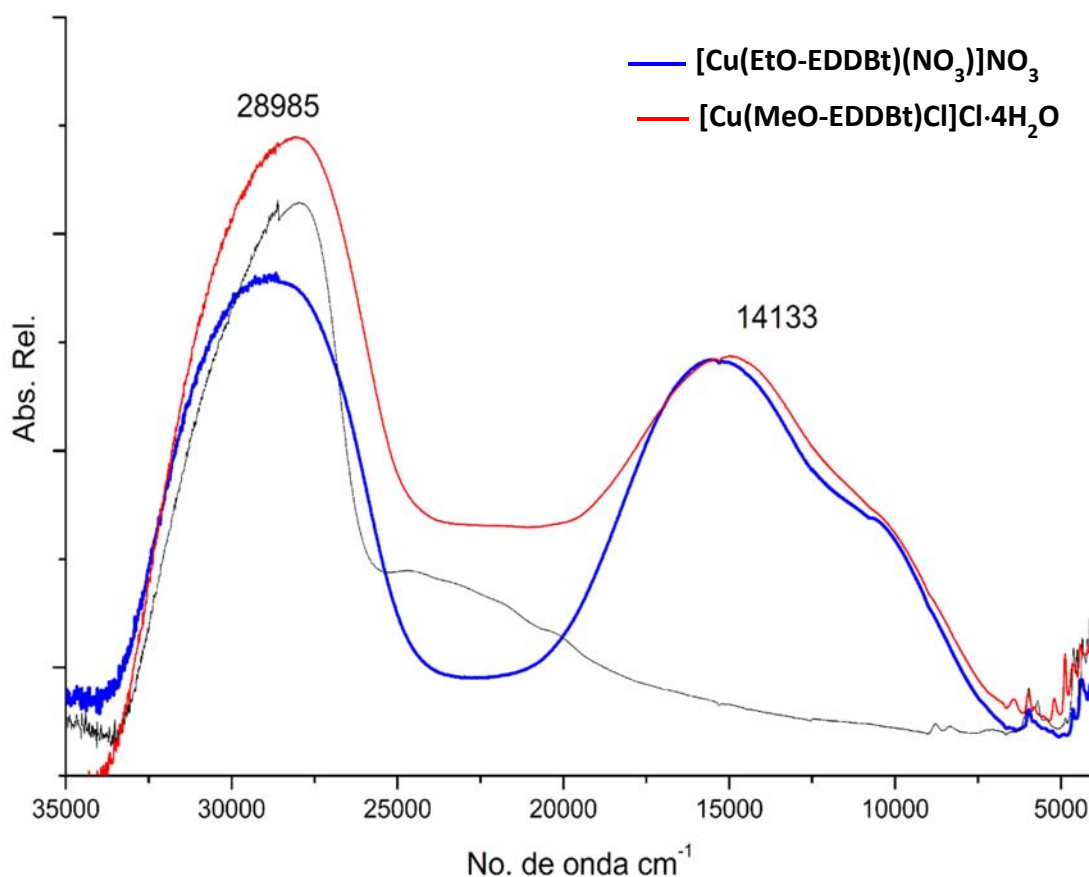


Figura 6.28. Espectros electrónicos los compuestos $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{EtO-EDDBt})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$.

Finalmente comparando los resultados de los análisis espectroscópicos de ambos compuestos, se presenta la estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{EtO-EDDBt})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, la cual se ilustra en la figura 6.29.

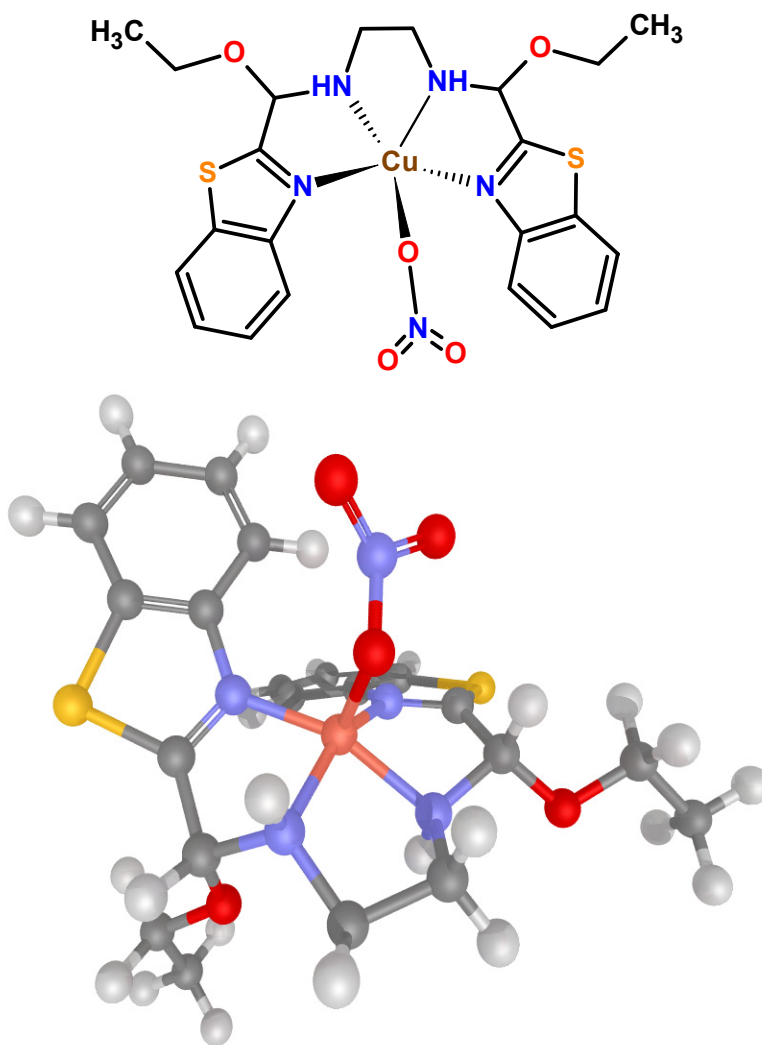


Figura 6.29. Estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{EtO-EDDBt})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$. La molécula en 3D se optimizó con fines ilustrativos mediante mecánica molecular, utilizando el algoritmo Polak-Ribiere (gradiente conjugado).

CAPÍTULO



CONCLUSIONES



Conclusiones



Se sintetizó la *N,N'*-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetil)etan-1,2-diamina (EDDBt), la cual es una base de Schiff y un derivado 2-sustituido de benzotiazol. Este compuesto fue caracterizado por diferentes métodos analíticos y espectroscópicos.



Cuando se utilizó THF como disolvente para las reacciones de síntesis de compuestos de coordinación de cobre(II), se obtuvieron compuestos mononucleares, dinucleares y trinucleares, dependiendo principalmente de la estequiometría utilizada; en estos compuestos la estructura del ligante EDDBt se mantiene intacta.



En el compuesto mononuclear, el ligante se coordina de manera tetradentada por los cuatro átomos de nitrógeno, formando tres anillos quelato CuN_2C_2 y el cobre(II) adquiere una geometría tetraédrica.



En los compuestos dinucleares, el ligante se coordina a dos centros de cobre(II) al mismo tiempo, de manera bidentada, utilizando una imina heterocíclica y una imina alifática por átomo metálico. Cada centro metálico se encuentra también coordinado por un nitrato monodentado y uno bidentado. Ambos átomos de cobre(II) presentan una geometría de pirámide de base cuadrada.



En el compuesto trinuclear, dos moléculas de ligante coordinan a tres centros metálicos; el átomo central se encuentra coordinado por cuatro iminas alifáticas, formando dos anillos quelatos CuN_2C_2 ; cada uno de los dos centros metálicos restantes se encuentra coordinado por dos iminas heterocíclicas y dos cloruros. Los tres centros metálicos de cobre(II) presenta geometría tetraédrica.



Al utilizar los alcoholes etanol o metanol como disolventes, en la formación de compuestos de coordinación de cobre(II), se lleva a cabo una reacción de adición electrofílica sobre los carbonos de las iminas alifáticas del EDDBt, para formar grupos aminoéteres derivados del correspondiente disolvente alcohol. De esta manera se obtienen los compuestos de coordinación con fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{RO-EDDBt})(\text{X})]\text{X}$, en donde R es etilo (Et-) o metilo (Me-) y X es el contraión utilizado. En estos compuestos, el átomo de cobre(II) presentan geometría de pirámide de base cuadrada y se encuentra coordinado por los cuatro átomos de nitrógeno del ligante RO-EDDBt y un anión.

CAPÍTULO



8

REFERENCIAS



8 Referencias



- [1] A. Werner, *Nobel Lectures, Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1966), 1901-1921.
- [2] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Química inorgánica: Principios y reactividad*. Cuarta edición, Ed. Oxford (1997), 411-460.
- [3] O. Chris, A. Michael, *J. Chem. Rev.* 99 (1999), 2201-2203.
- [4] R. M. Roat-Malone, *Bioinorganic Chemistry: A short course*, 2nd edition, Ed. John Wiley & Sons, (2007), 1-28.
- [5] W. Bolton, M. F. Perutz, *Nature* 228 (1970), 551-552.
- [6] J. B. Sumner, *Nobel Lectures, Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1946), 114-121.
- [7] J. C. Kendrew, G. Bodo, H. M. Dintzis, R. G. Parrish, H. Wyckoff, D. C. Phillips. *Nature* 181 (1958), 662-666.
- [8] M. F. Perutz, *Nobel Lectures, Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1962), 653-673.
- [9] PAC, *IUPAC Recommendations 1995 67* (1995), 1307.
- [10] L. F. Audrieth, H. Diehl, C. C. Hach, J. C. Bailar Jr., *Inorg. Syn.* 3 (2007), 196–201.
- [11] A. Kumar, J. Fernandes, P. Kumar. *Int. J. Drug. Dev. & Res.* 6 (2014), 165-171.
- [12] P. Pankaj, B. Ananya, B. Ranjan, J. Atish, P. Goutam, *J. of Coord. Chem.* 17 (2014), 3107-3120.
- [13] K. Y. El-Baradiea, N. A. El-Wakiela, H. A. El-Ghamry. *Appl. Organometal. Chem.* (2014).
- [14] R. Nayan, P. Harun, P. Pradip, S. T. Sanjoy, *Spectrochim. Acta A* 140 (2015) 150–155.

- [15] M. Kidwai, P. Misra, K. R. Bhushan, K. R. Saxena, M. Singh. *Monatsh. Chem.* 131 (2000), 937–944.
- [16] Página consultada el 29/01/2015: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/rws00006952/benzothiazole>.
- [17] F. Ge, Z. Wang, W. Wan, W. Lu, J. Hao, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007), 3251.
- [18] D. Villemin, M. Hammadi, B. Martin, *Synthetic Commun.* 26 (1996), 2895.
- [19] A. Beu-Alloum, S. Bakkas, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998), 4481.
- [20] K. R. Hornberger, G. M. Adjabeng, H. D. Dickson, R. G. Davis-Ward, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006), 5359.
- [21] M. P. Surpur, P. R. Singh, S. B. Patil, S. D. Samant, *Synthetic Commun.* 37 (2007), 1375.
- [22] Y. Kawashita, C. Ueba, M. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006), 4231.
- [23] W. D. Mcelroy, A. Green, *Arch. Biochem. Biophys.* 64 (1956), 257.
- [24] T. O. Baldwin, *Structure* 64 (1996), 223.
- [25] T. Wilson, J. W. Hastings, *Annu. Rev. Cell Dev. Bi.* 14 (1998), 197.
- [26] D. K. Welsh, S. A. Kay, *Curr. Opin. Biotech.* 16 (2005), 73.
- [27] E. V. Bakhareva, M. G. Voronkov, M. S. Sorokin, V. A. Lopyrev, S. B. Seredenin, G. M. Gaidarov. *Pharm. Chem. J.* 30 (1996), 89.
- [28] G. P. Gunawardana, S. Kohmoto, S. P. Gunasekera, O. J. McConnell, F. E. Koehn, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), 4856.
- [29] L. Chill, A. Rudi, Y. Benayahu, Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004), 7925.

- [30] Y. Ávila-Torres, H. López-Sandoval, E. Mijangos, L. Quintanar, E. E. Rodríguez, A. Flores-Parra, R. Contreras, R. Vicente, G. L.J.A. Rikken, N. Barba-Behrens, *Polyhedron*. 51 (2013), 298.
- [31] H. López-Sandoval, R. Contreras, A. Escuer, R. Vicente, S. Bernés, H. Nöth, G. Jeffery-Leigh, N. Barba-Behrens, *Dalton T.* 12 (2002), 2648.
- [32] R. Butcher, L. Hick, R. Kanitz, K. Maxwell, G. Mockler, C. Szczepina, *J. Coord. Chem.* 67 (2014), 684.
- [33] M. L. Pires Santos, I. A. Bagatin, E. M. Pereira, A. M. Da Costa Ferreira, *Dalton T.*, (2001), 838.
- [34] S. A. da Silva, C. Q.F. Leite, F. R. Pavan, N. Masciocchi, A. Cuin, *Polyhedron*. 79 (2014), 170.
- [35] F.R. Pavan, D.N. Sato, C.Q.F. Leite, *Antimicrob. Agents Ch.* 45 (2001), 1943.
- [36] O. Sánchez-Guadarrama, H. López-Sandoval, F. Sánchez-Bartéz, I. Gracia-Mora, H. Höpfl, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.* 103 (2009), 1204.
- [37] F. Téllez, A. Peña-Hueso, N. Barba-Behrens, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Polyhedron*. 25 (2006), 2363.
- [38] R. Domínguez-González. *Tesis: Compuestos de coordinación de los metales de transición Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con el ligante 3-(benzotiazol-2-iltio)-1-propanosulfonato de sodio (2-prSO₃btz)*. Facultad de Química, UNAM, (2012), 44-67.
- [39] N. Hassan, M. P. Garate, T. Sandoval, L. Espinoza, A. Pineiro, J. M. Ruso, *Langmuir*. 22 (2010), 16681.
- [40] R. Chavez-Calvillo, M. Costas, J. Hernandez-Trujillo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), 2067.
- [41] L. M. Espinoza-Fonseca, J. G. Trujillo-Ferrara. *Biochem. Bioph. Res. Co.* 328 (2005), 922.

- [42] H. Sharghi, O. Asemani, *Synthetic Commun.* 39 (2009), 860.
- [43] J. Hou, Z. Li, Q. Fang, C. Feng, H. Zhang, W. Guo, H. Wang, G. Gu, Y. Tian, P. Liu, R. Liu, J. Lin, Y. Shi, Z. Yin, J. Shen, P. G. Wang, *J. Med. Chem.* 55 (2012), 3066.
- [44] K. Peprah, X. Y. Zhu, S. V. K. Eyunni, J. R. Etukala, V. Setola, B. L. Roth, S. Y. Ablordeppey, *Bioorgan. Med. Chem.* 20 (2012), 1671.
- [45] A. Gellis, N. Boufatah, P. Vanelle, *Green Chem.* 8 (2006), 483.
- [46] M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, Y. Imai, *Chem. Pharm. Bull.* 27 (1979), 1973.
- [47] T. Pandiyan, M. Palaniandavar, M. Lakshminarayanan, H. Manohar, *Dalton T.* (1992), 3377.
- [48] H. M. J. Hendriks, W. O. Bokkel Huinink, J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pay-B.* 98 (1979), 499.
- [49] S. D. Qin, S. S. Feng, H. M. Zhang, P. Yang and M. L. Zhu. *Acta Crystallogr. E.* 60 (2004), o1121.
- [50] J. Bao, R. Beresis, R. Berger, L. S. Colleti, S. Miao, W. H. K. M. Parsons, J. N. Johanson, F. Kayser, E. W. Kovacs, *Assignee Merck & Co., Inc., USA.* (2004).
- [51] J. A. Joule, K. Mills. *Heterocyclic Chemistry* 5ta edición, John Wiley & Sons, Ltd., Reino Unido, (2010), 507.
- [52] H. Sharghi, O. Asemani, *Synthetic Commun.* 39 (2009), 860.
- [53] Rajnikant, V. K. Gupta, Dinesh, A. Kumar, M. B. Deshmukh, D. K. Salunke, A. R. Mulik, B. Varghese, *Crystallogr. Rep.* 49 (2004), 427-429.
- [54] M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, Y. Imai, *Chem. Pharm. Bull.* 9 (1979), 1973-1981.

- [55] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edition, Elsevier Science Ltd, (1984), 554-572.
- [56] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 6th edition, John Wiley & Sons, (2009).
- [57] F. Carey, R. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 4th edition, Springer, (2000), 364–366.
- [58] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *Dalton T.* (1984), 1349-1356.
- [59] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964), 441.
- [60] N. Barba-Behrens, *Metal complexes of some purine derivatives*, Imperial College of Science and Technology, London U.K. (1979).
- [61] H. Jing, D. Zhao-Peng, X. Ying-Hui, H. Li-Hua, Z. Shu-Nan, G. Fa-Yuan, G. Shan. *Dalton T.* 44 (2015), 5837-5847.
- [62] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A64 (2008), 112-122.

APÉNDICE



DATOS CRISTALOGRÁFICOS

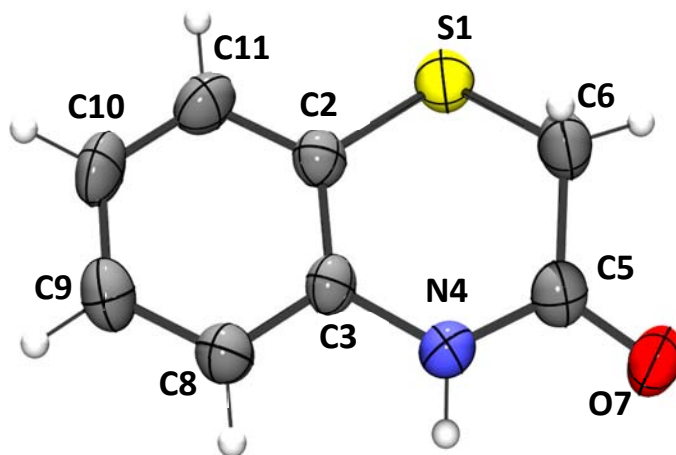


2H-1,4-Benzotiazin-3(4H)-ona**Tabla 1. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura.**

Formula empírica	C ₈ H ₇ N O S
Masa molecular	165.22
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda	a = 8.0295(8) Å α = 90° b = 4.5089(5) Å β = 98.785(10)° c = 20.870(2) Å γ = 90°
Volumen	746.72(14) Å ³
Z, Densidad calculada	4, 1.469 g/cm ³
Coefficiente de absorción	0.365 mm ⁻¹
F(000)	344
Tamaño del cristal	0.5 x 0.4 x 0.1 mm
Rango de θ para la colección de datos	3.952 a 29.517°.
Límite de índices	-10<=h<=7, -5<=k<=6, -24<=l<=28
Reflexiones colectadas / únicas	5221 / 1821 [R(int) = 0.0550]
Completado a θ= 25.000	99.7%
Corrección de absorción	Semi-empírico desde equivalentes
Transmisión max. / min.	1.00 / 0.613
Métodos de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	1821 / 1 / 128
Bondad de ajuste (GOOF) en F ²	1.0328
Índice R finales [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.041, wR2 = 0.081
Largest diff. peak and hole	0.571 y -0.446 e.Å ⁻³

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

Diagrama Ortep del compuesto *2H*-1,4-Benzotiazin-3(*4H*)-ona
con probabilidad de los elipsoides térmicos de 50%



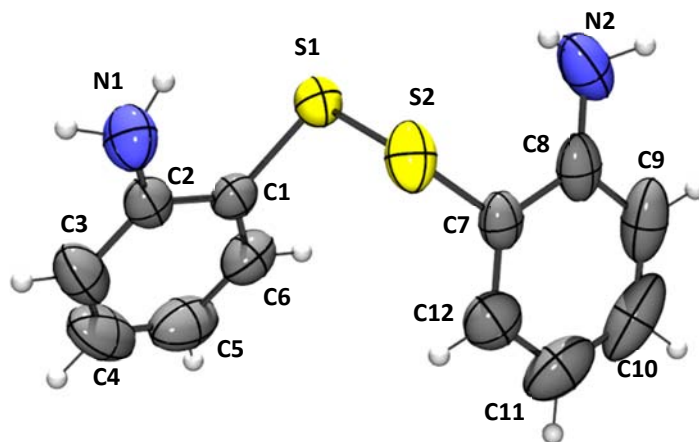
2,2'-Disulfanodiildianilina

Tabla 1. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura.

Formula empírica	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S ₂
Masa molecular	248.36
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrómbico, Pbca
Dimensiones de la celda	a = 8.2315(2) Å α = 90° b = 13.1792(4) Å β = 90° c = 22.7911(7) Å γ = 90°
Volumen	2472.48(12) Å ³
Z, Densidad calculada	8, 1.334 g/cm ³
Coefficiente de absorción	0.322 mm ⁻¹
F(000)	1014
Tamaño del cristal	0.24 x 0.35 x 0.40 mm
Rango de θ para la colección de datos	3.422 a 29.181°.
Límite de índices	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 10, -30 ≤ l ≤ 28
Reflexiones colectadas / únicas	17604 / 3091 [R(int) = 0.0246]
Completado a θ= 25.000	99.8%
Corrección de absorción	Analítico
Transmisión max. / min.	0.918 / 0.858
Métodos de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa sobre F ²
Datos / restricciones / parámetros	3091 / 0 / 161
Bondad de ajuste (GOOF) en F ²	0.991
Índice R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1169
Largest diff. peak and hole	0.384 y -0.339 e.Å ⁻³

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

Diagrama Ortep del compuesto 2,2'-Disulfanodiildianilina con probabilidad de los elipsoides térmicos de 50%



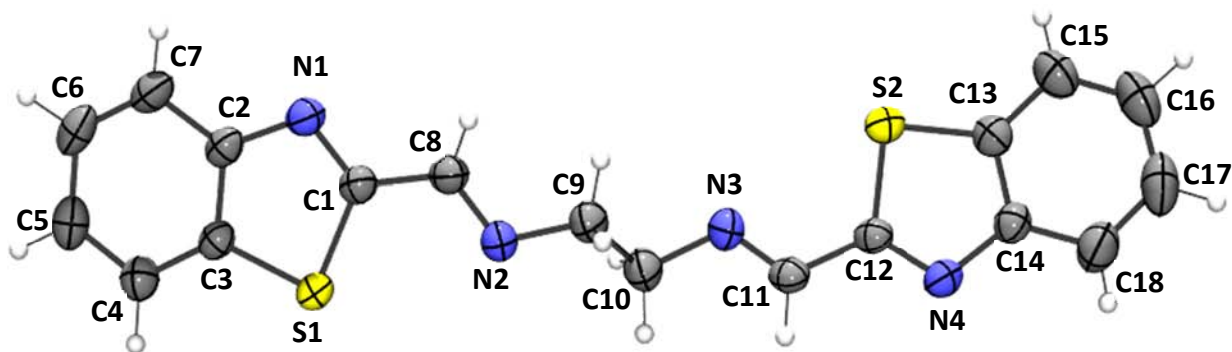
***N,N'*-bis(1,3-benzotiazol-2-ilmetileno)etano-1,2-diamina
(EDDBt)**

Tabla 1. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura.

Formula empírica	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₂
Masa molecular	350.45
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda	a = 16.3615(15) Å α = 90° b = 4.6924(4) Å β = 106.159(8)° c = 22.3040(18) Å γ = 90°
Volumen	1644.7(3) Å ³
Z, Densidad calculada	4, 1.415 g/cm ³
Coefficiente de absorción	0.330 mm ⁻¹
F(000)	728
Tamaño del cristal	0.481 x 0.118 x 0.022 mm
Rango de θ para la colección de datos	3.618 a 29.463°.
Límite de índices	-22 ≤ h ≤ 20, -5 ≤ k ≤ 6, -17 ≤ l ≤ 28
Reflexiones colectadas / únicas	7610 / 3888 [R(int) = 0.0359]
Completado a θ = 25.000	99.8%
Corrección de absorción	Semi-empírico desde equivalentes
Transmisión max. / min.	0.99 / 0.96
Métodos de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
Datos / restricciones / parámetros	3888 / 0 / 273
Bondad de ajuste (GOOF) en F²	1.06
Índice R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1163
Largest diff. peak and hole	0.288 y -0.305 e.Å ⁻³

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

Diagrama Ortep del compuesto [Cu(MeO-EDDBt)Cl]Cl·4H₂O con probabilidad de los elipsoides térmicos de 50%



[Cu(MeO-EDDBt)Cl]Cl·4H₂O**Tabla 1. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de la estructura.**

Formula empírica	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ Cu N ₄ O ₆ S ₂
Masa molecular	621.07
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P -1
Dimensiones de la celda	a = 7.7787(5) Å α = 99.996(6)° b = 13.1778(9) Å β = 93.284(5)° c = 13.6694(9) Å γ = 93.454(6)°
Volumen	1374.15(16) Å ³
Z, Densidad calculada	2, 1.501 g/cm ³
F(000)	642
Tamaño del cristal	0.328 x 0.089 x 0.046 mm
Rango de θ para la colección de datos	3.658° - 29.515°
Límite de índices	-9 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 17
Reflexiones colectadas / únicas	11239 / 6425 [R(int) = 0.0376]
Completado a θ = 25.242	99.70%
Corrección de absorción	Analítica
Transmisión max. / min.	0.95 / 0.68
Métodos de refinamiento	Matriz completa en mínimos cuadrados F ²
Datos / restricciones / parámetros	6425 / 0 / 346
Bondad de ajuste (GOOF) en F²	1.052
Índice R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1078
Largest diff. peak and hole	0.427 and -0.343 e.Å ⁻³

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

Diagrama Ortep del compuesto $[\text{Cu}(\text{MeO-EDDBt})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con probabilidad de los elipsoides térmicos de 30%

