



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**COMPUESTOS DE COORDINACIÓN MONO Y DINUCLEARES CON BENZAZOLES
2-SUSTITUIDOS. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
MAGNETO-ESTRUCTURALES.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

M . E N C . FRANCISCO JAVIER YOE REYES

TUTOR

DRA. NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS

FACULTAD DE QUÍMICA, C.U.

MIEMBROS DEL COMITE TUTOR

DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, C.U.

DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES

FACULTAD DE QUÍMICA, C.U.

M É X I C O D . F J U N I O 2 0 1 5



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

PRESIDENTE	DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES
VOCAL	DR. RONAN MARIE LE LAGADEC
VOCAL	DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ
VOCAL	DR. HERBERT HÖPFL BACHNER
SECRETARIO	DR. JOSÉ GUADALUPE LÓPEZ CORTÉS

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO 211, QUÍMICA
INORGÁNICA, EDIFICIO B, DIVISIÓN DE
ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE
QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR	DRA. NORÁH Y. BARBA BEHRENS
--------	-----------------------------

SUSTENTANTE	FRANCISCO JAVIER YOE REYES
-------------	----------------------------

AGRADECIMIENTOS

A mis padres que me ha apoyado en todos mis proyectos

A **Jacaranda Bernal Hernández**, por estar conmigo en todo, por tratar de entenderme sin conseguirlo del todo, por este regalo más grande que no pudo ser mejor. Por todo tu amor.

A la familia Bernal Hernández, por todo su apoyo y comprensión.

A la **Dra. Noráh Barba Behrens** por su apoyo y asesoría en esta tesis y compartir su conocimientos.

Al comité tutorial, **Dra. Martha Elena Sosa Torres**, de la Facultad de Química y el **Dr. José Israel Betancourt Reyes** del Instituto de Investigaciones en Materiales por su invaluable aporte en el desarrollo de este proyecto.

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado con el número de registro: 206027; y por el apoyo brindado a través del proyecto CB2012/178851.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), de la facultad de Química, por los análisis que se realizaron; en especial: a la **Q. Maricela Gutiérrez Franco**, por la obtención de los espectros de Infrarrojo, a la **M.C. Nayeli López** y **Q. Víctor Lemus**, por la determinación de análisis elemental orgánico, al **Dr. Alejandro Solano**, por la determinación de espectros de resonancia paramagnética electrónica, a la **Q. Georgina Durante** y **Q. F. B. Margarita Guzmán**, por los análisis adsorción atómica y al **Dr. Marcos Flores Álamo**, por el estudio de difracción de rayos X, de monocristal.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IMM) de la UNAM, en especial al **Dr. Roberto Escudero** por los estudios de susceptibilidad magnética a temperatura variable; a la **Dra. Elizabeth Chavira** y la **M. en C. Adriana Tejada** por los estudios de difracción de rayos X en polvos, como de termogravimetría. A la **QFB Damaris Cabrero Palomino** por los Análisis Térmico realizados.

Al **Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez**, del Departamento de Química y Física Teórica de la de la Facultad de Química y al **M. en C. Héctor Fabio Cortes** por los estudios de DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) de las moléculas orgánicas como de los compuestos de coordinación.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), en especial al grupo de trabajo de la **Dra. Rosalinda Contreras** y **Dra. Angelina Flores**, por los estudios de resonancia magnética nuclear, difracción de monocristal y de espectrometría de masas, MALDI-TOF.

A la Biol. **Patricia Fierro** por el apoyo técnico e instrumental, al igual que al **Dr. Horacio López Sandoval** por el apoyo y asesoramiento brindado.

Al jurado evaluador del proyecto **Dra. Martha Elena Sosa Torres**, **Dr. Ronan Marie Le Lagadec**, **Dra. Elizabeth Chavira Martínez**, **Dr. Herbert Höpfl Bachner**, **Dr. José Guadalupe López Cortés**, por el tiempo invertido, así como su invaluable aportación en el documento escrito.

Al proyecto DGAPA IN222713 por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A mis hijos...

ÍNDICE

<i>CAPITULO I</i>	
<i>INTRODUCCIÓN</i>	<i>1</i>
<hr/>	
1.1. SISTEMAS DINUCLEARES	3
1.2. IMANES MOLECULARES (SMM)	4
1.3. CADENAS IMÁN (SCM)	5
1.4. IMANES ORGÁNICOS	6
1.5. IMANES DE DOMINIO EXTENDIDO (MM)	7
REFERENCIAS	8
<i>CAPITULO II</i>	
<i>FUNDAMENTO TEÓRICO</i>	<i>11</i>
<hr/>	
2.1 PROPIEDADES MAGNÉTICAS	11
2.1.1 Introducción	11
2.1.2 Origen del momento magnético	12
2.1.3 Vectores magnéticos	14
2.1.4 Influencia de la temperatura	14
2.2 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	15
2.2.1 Interacciones Magnéticas	21
2.2.1.1 Interacciones débiles y su importancia	25
Puentes de Hidrogeno	26
Apilamiento $\pi - \pi$	27
2.2.2 Clasificación de los materiales magnéticos	29
2.2.2.1 Diamagnetismo	29
2.2.2.2 Paramagnetismo	30
2.2.2.3 Antiferromagnetismo	32
2.2.2.4 Ferromagnetismo	32
2.2.2.5 Metamagnetismo	33
2.2.3 Dominios Magnéticos y ciclo de histéresis	34
2.2.3.1 Materiales magnéticos blandos	35
2.2.3.2 Materiales magnéticos duros	36
2.2.4 Microestructura	36
2.2.4.1 Imanes cristalinos	37
2.2.4.2 Imanes Amorfos	38
2.3 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	39
2.3.1 Evolución de la técnica	39
2.3.2 Especies paramagnéticas	40
2.3.2.1 Radicales libres	40
2.3.2.2 Iones y átomos paramagnéticos	40
2.3.3 Conceptos generales	41

2.3.3.1	Efecto Zeeman	41
2.3.3.2	Desdoblamiento de campo cero	43
2.3.3.3	Condición de resonancia	44
2.3.3.4	Hamiltoniano atómico y de espín	46
2.3.4	Relajación y ancho de línea	50
2.3.5	Dilución Magnética	51
2.3.6	Campo magnético	52
REFERENCIAS		54

CAPITULO III

<i>ANTECEDENTES</i>	<i>59</i>
---------------------	-----------

3.1	HETEROCICLOS	60
3.2	MAGNETOS ORGÁNICOS	60
3.3	COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	63
3.3.1	Mononucleares	63
3.3.2	Dinucleares	73
3.4	BENZAZOLES, QUIMICA DE COORDINACIÓN	77
REFERENCIAS		82

CAPITULO IV

<i>JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</i>	<i>87</i>
----------------------------------	-----------

4.1	JUSTIFICACIÓN	87
4.2	OBJETIVO GENERAL	87
4.2	OBJETIVOS PARTICULARES	88

CAPITULO V

<i>DESARROLLO EXPERIMENTAL</i>	<i>89</i>
--------------------------------	-----------

5.1	DISOLVENTES Y REACTIVOS	89
5.1.1	Disolventes	89
5.1.2	Disolventes deuterados	90
5.1.3	Reactivos	90
5.1.4	Sales Metálicas	91
5.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	91
5.2.1	Análisis químico	91
5.2.2	Puntos de fusión	91
5.2.3	Conductividad eléctrica	92
5.2.4	Medidas de susceptibilidad magnética	92
5.2.5	Espectroscopía UV-Vis-NIR	92
5.2.6	Espectroscopía Infrarrojo	93
5.2.7	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	93
5.2.8	Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica	93
5.2.9	Espectrometría de masas	94

5.2.10	Difracción de rayos X, de monocristal	94
5.2.11	Difracción de rayos X, en polvo	95
5.2.12	Termogravimetría	95
5.2.13	Análisis DFT	95
5.3	MÉTODO DE SÍNTESIS	96
5.3.1	Benzazoles 2-sustituídos	96
5.3.1.1	Ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza), (1)	96
5.3.1.2	Ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta), (3)	97
5.3.2	Compuestos de coordinación	98
5.3.2.1	Cobalto (II)	98
	Compuestos con el ligante Hbza	98
	✓ [Co(bza) ₂] ₂ ·4H ₂ O	98
	✓ [Co ₂ (μ-bza) ₂ (bza) ₂] ₂ ·H ₂ O	98
	Compuestos con el ligante Hbztb	99
	✓ [Co(bztb) ₂] ₂ ·2H ₂ O	99
	Compuestos con el ligante Hbta	99
	✓ [Co(bta) ₂] ₂ ·H ₂ O	99
5.3.2.2	Níquel (II)	100
	Compuestos con el ligante Hbztb	100
	✓ [Ni(bztb) ₂] ₂ ·3H ₂ O	100
	Compuestos con el ligante Hbta	100
	✓ [Ni(bta) ₂] ₂ ·0.5H ₂ O	100
5.3.2.3	Cobre (II)	101
	Compuestos con el ligante Hbza	101
	✓ [Cu(bza) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·H ₂ O	101
	Compuestos con el ligante Hbztb	101
	✓ [Cu(bztb) ₂] ₂ ·2H ₂ O	101
	Compuestos con el ligante Hbta	102
	✓ [Cu(bta) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂	102
5.3.2.4	Zinc (II)	103
	Compuestos con el ligante Hbza	103
	✓ [Zn(bza) ₂] ₂ ·4H ₂ O	103
	✓ [Zn ₂ (μ-bza) ₂ (bza) ₂] ₂ ·H ₂ O	103
	Compuestos con el ligante Hbztb	104
	✓ [Zn(bztb) ₂] ₂ ·2H ₂ O	104
	Compuestos con el ligante Hbta	104
	✓ [Zn(bta) ₂] ₂ ·H ₂ O	104
	REFERENCIA	105

RESULTADOS

<i>CAPITULO VI</i>	
<i>BENAZOLES 2-SUSTITUIDOS</i>	111
<hr/>	
6.1 BENAZOLES	111
6.1.1 Características generales	112
6.1.1.1 Caracterización de los ligantes benzazólicos	114
6.1.2 Estudio magnético–estructural	120
6.1.3 Análisis por funcionales de la densidad (DFT)	121
REFERENCIAS	125
<i>CAPITULO VII</i>	
<i>ÁCIDO (BENZOTIAZOLIDIL-2-SULFANIL) ACÉTICO</i>	129
<hr/>	
7.1 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	129
7.1.1 Caracterización analítica	129
7.1.2 Caracterización espectroscópica y termogravimétrica	130
7.1.3 Caracterización magneto–estructural	136
7.1.4 Propuestas estructurales	138
REFERENCIAS	140
<i>CAPITULO VIII</i>	
<i>ÁCIDO (BECIMIADAZOLIL-2-SULFANIL) ACÉTICO</i>	143
<hr/>	
8.1 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	143
8.1.1 Caracterización de los compuestos mononucleares	143
8.1.1.1 Caracterización estructural de los compuestos mononucleares	147
8.1.1.2 Propiedades magnéticas de los compuestos mononucleares	148
8.1.2 Caracterización de los compuestos dinucleares	149
8.1.2.1 Caracterización estructural del $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	150
8.1.2.2 Caracterización estructural del $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	158
8.1.2.3 Propiedades magnéticas de $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	160
8.1.2.4 Análisis por funcionales de la densidad (DFT) del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}_2(\mu\text{-bzpr})_2(\text{bzpr})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	165
REFERENCIAS	168

<i>CAPITULO IX</i>	
<i>ÁCIDO 4-(BENCIMIDAZOLIL)-3-TIOBUTANOICO</i>	<i>173</i>
<hr/>	
9.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN [Co(bztb) ₂] \cdot 2H ₂ O, Y [Ni(bztb) ₂] \cdot 3H ₂ O	173
9.1.1 [Co(bztb) ₂] \cdot 2H ₂ O	174
9.1.2 [Ni(bztb) ₂] \cdot 3H ₂ O	179
9.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA, ESPECTROMÉTRICA Y TÉRMICA	184
9.3 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	190
9.4 ANÁLISIS DE DFT DE LOS COMPUESTOS [Co(bztb) ₂] \cdot 2H ₂ O y [Ni(bztb) ₂] \cdot 3H ₂ O	199
REFERENCIAS	206
<i>CONCLUSIONES</i>	<i>211</i>
<hr/>	
<i>PERSPECTIVAS</i>	<i>213</i>
<hr/>	
<i>ANEXO I</i>	
<i>DATOS CRISTALOGRAFICOS</i>	<i>215</i>
<hr/>	
<i>ANEXO II</i>	
<i>PROPIEDADES MAGNÉTICAS</i>	<i>237</i>
<hr/>	
<i>ANEXO III</i>	
<i>TRABAJOS PRESENTADOS EN FOROS NACIONALES E INTERNACIONALES</i>	<i>240</i>
<hr/>	
<i>ANEXO IV</i>	
<i>PUBLICACIÓN</i>	<i>242</i>
<hr/>	
<i>GLOSARIO</i>	<i>254</i>
<hr/>	

R e s u m e n

El diseño de sistemas magnéticos de dimensionalidad discreta, compuestos de coordinación mononucleares, dinucleares y trinucleares, a partir de compuestos de coordinación, se ha empleado en la síntesis de nuevos materiales. El interés por estos compuestos, es por las aplicaciones que se les están dando como catalizadores, dispositivos analógicos, escudo de frecuencias, ordenadores cuánticos, sensores, sondas, etc. Este tipo de propiedades magnéticas se pensaba que eran exclusivas de los compuestos de mayor nuclearidad (cúmulos y polímeros). En este contexto se ha observado que los benzazoles 2-sustituidos pueden formar compuestos de coordinación de diferente nuclearidad en donde moléculas pequeñas, e incluso los ligantes benzazoles hacen la función de puente entre los iones metálicos. No obstante son pocos los ejemplos de compuestos mononucleares en donde se estudian las propiedades magnéticas que presentan.

En este trabajo se sintetizaron derivados benzazoles 2-sustituidos, al igual que sus compuestos de coordinación con metales de transición. Los ligantes derivados de bencimidazoles 2-sustituidos: ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza) y ácido 4-(bencimidazolil)-3-tiobutanoico (Hbztb), se caracterizaron a través de las técnicas de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de protón (^1H) y carbono (^{13}C), resonancia paramagnética electrónica, y por difracción de rayos X de monocristal, observándose la formación del zwitterión de estas moléculas, así como la presencia de radicales libres, a los cuales se les atribuyen las propiedades magnéticas que presentan.

Los estudios de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación con los bencimidazoles 2-sustituidos y los iones cobalto(II), níquel(II) y cobre(II), mostraron que presentan acoplamientos magnéticos débiles. Utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) se encontró que los compuestos mononucleares presentan acoplamientos débiles mediante interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno, entre los complejos o a través de moléculas de agua fuera de la esfera de coordinación, mientras que en los compuestos dinucleares el acoplamiento magnético se debe a la hiperconjugación de orbitales del ligante puente con los orbitales de los iones metálicos.

Este trabajo se presentó en el congreso internacional *First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference*, EICC-1, en Manchester, Inglaterra (2012); y en los congresos nacionales *Sexto Encuentro de Química Inorgánica* (2013), en Puebla, México y en el *QUIMIUNAM-2012*, en Ciudad Universitaria, México. A su vez, se ha derivado una publicación en la revista *Inorganic Chimica Acta* 423 (2014) 36 (doi: 10.1016/j.ica.2014.07.025).

S u m m a r y

The design of dimensional discrete magnetic systems, mononuclear, dinuclear and trinuclear coordination compounds has been employed in the synthesis of new materials. The interest in these compounds is due to their applications as catalysts, analogy devices, shield of frequencies, quantum computers, sensors, probes, etc. These types of magnetic properties were thought to be exclusive of the coordination compounds with higher nuclearity (clusters and/or polymers). In this context it has been found that 2-substituted benzazoles can form coordination compounds of different nuclearity where small molecules and even the ligands may behave as bridges between the metal ions. However, there are only few examples of mononuclear compounds where the magnetic properties have been studied. In this project there were synthesized 2-substituted benzazoles, and their coordination compounds. The magneto-structural properties of the ligands and the coordination compounds were investigated.

Herein it is described the synthesis of 2-substituted benzazoles derivatives, as well as their coordination compounds with transition metals ions. The organic molecules 2-(1H-benzimidazol-2-ylthio) acetic acid (Hbza) and 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiabutanoic acid (Hbztb), were characterized by the IR, RMN ^1H and ^{13}C , EPR and the x-ray diffraction analysis. It was shown the presence of a zwitterion in these systems, as well as free radicals, which contribute to the magnetic properties of these molecules.

The magnetic studies of the coordination compounds of Hbza and Hbztb with cobalt(II), nickel(II) and copper(II) exhibited the presence of weak magnetic couplings. Density functional studies (DFT) showed that the mononuclear compounds presented weak magnetic couplings by intermolecular hydrogen bonding between the complexes or with water molecules outside of the coordination sphere. Whereas for the dinuclear compounds the magnetic coupling is through the molecular orbitals of the bridging ligands.

This paper was presented at the *First International Congress EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, EICC-1*, in Manchester, U.K. (2012); and at the national congresses *Sixth Meeting of Inorganic Chemistry, EQI*, in Puebla, Mexico (2013) and the *QUIMIUNAM-2012*, Ciudad Universitaria, Mexico. Part of this work was published in the *Inorganic Chimica Acta* 423 (2014) 36 (doi: 10.1016 / j.ica.2014.07.025).

Capítulo I

Introducción

La magnetoquímica es una de las ramas de la ciencia que se dedica al estudio de las sustancias (elementos y compuestos) con propiedades magnéticas relevantes. Los primeros compuestos magnéticamente relevantes eran típicamente sólidos inorgánicos como los amorfos de óxido de hierro (históricamente fueron únicamente los ferromagnéticos ya que el paramagnetismo y el diamagnetismo no son fenómenos lo bastante intensos para llamar la atención ante el desarrollo de la física). En la actualidad estos compuestos contribuyen significativamente a sustentar nuestra sociedad tecnológica proporcionando materiales útiles por sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas.

A principios de 1981, fueron descritos por primera vez una serie de compuestos polinucleares en forma de cúmulos, con metales de la primera serie de transición^[1a-1c] que muestran estas propiedades. A partir de este momento la química de coordinación ha jugado un papel fundamental en el surgimiento y desarrollo de una nueva disciplina, el Magnetismo Molecular^[2], que es parte de la magnetoquímica y de la física del estado sólido que se ocupa de sistemas moleculares (sistemas discretos). En un principio estos compuestos resultaron de interés debido a su complejidad estructural, las propiedades que presentan, dada la proximidad que tienen los centros metálicos, les permite interactuar electrónicamente y magnéticamente^[1, 2]. Por lo que en la actualidad se investigan estas propiedades. En este sentido, los materiales moleculares

se han planteado como una alternativa a los materiales inorgánicos convencionales utilizados hoy en día. Con respecto a los materiales convencionales, los materiales moleculares presentan algunas ventajas:

- ✓ Sus propiedades físicas se pueden modificar y modular ampliamente utilizando métodos convencionales.
- ✓ Son, en general, poco contaminantes y se pueden hacer biocompatibles y biodegradables.
- ✓ Las materias primas de las cuales se obtienen son accesibles.

La ventaja más clara de los materiales moleculares es la posibilidad que ofrecen para incorporar en un solo compuesto dos o más propiedades de interés, como son las propiedades magnéticas, luminiscentes, catalíticas entre otras. A lo largo de la década de los noventa se estableció una estrategia para la obtención de estos sistemas multinucleares, mediante el empleo de ligantes terminales y moléculas pequeñas que hagan la función de puentes (H_2O , N_3 , $R-COOH$, SO_4 , etc.) entre los átomos metálicos paramagnéticos^[3].

Generalmente, los ligantes participan en la formación de estas redes, ya que presentan varios sitios posibles para la coordinación, un tamaño adecuado que permita la formación de estructuras con varios centros metálicos, y al mismo tiempo que permiten el crecimiento de la red supramolecular^[4]. Los grupos puente, son moléculas pequeñas capaces de generar una interacción de intercambio magnético significativa. Por ejemplo, los grupos oxalato, cianuro y azidas, se han empleado para la obtención de redes con propiedades tanto antiferromagnéticas como ferromagnéticas, los cuales muestran un orden magnético a bajas temperaturas^[5]. Finalmente, los iones metálicos también son parte esencial en el diseño de los compuestos; generalmente se emplean los metales de la primera serie de transición, debido a que poseen una gran variedad de geometrías y números de coordinación, facilitando la formación de redes supramoleculares de diferente dimensionalidad (1D, 2D y 3D)^[6].

Para entender el comportamiento magnético de estos sistemas los primeros complejos que se sintetizaron fueron compuestos dinucleares^[7]. A partir de este conocimiento se diseñaron imanes moleculares (del inglés, *Single Molecule Magnets*, SMM)^[8]; de cadena (*Single Chain Magnets*, SCM)^[9] y en tres dimensiones^[10]. Así mismo, algunos compuestos de coordinación que presentan transición de espín^[11], exhiben otras propiedades como conductividad eléctrica, quiralidad o luminiscencia^[12]. A continuación se describen estos sistemas:

1.1. Sistemas Dinucleares

Un ejemplo de este tipo de sistemas se obtuvo en un trabajo que realice de maestría^[13], el cual es un compuesto dinuclear de cobalto(II) $[\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-AcO})_2(\text{bz})_4(\text{AcO})_2]$, con el ligante bencimidazol, en donde los ligantes puentes son dos moléculas de acetato y una molécula de agua (figura 1.1). Presenta un acoplamiento antiferromagnético entre 300 K y 16 K (figura 1.1A), el cual se debe a la naturaleza de los puentes que lo constituyen (un puente acuo y dos puentes acetato). Entre 16 y 1 K se observa un acoplamiento ferrimagnético (figura 1.1B), el cual está relacionado a un cambio de fase que se observa en el compuesto de coordinación (figura 1.1C).

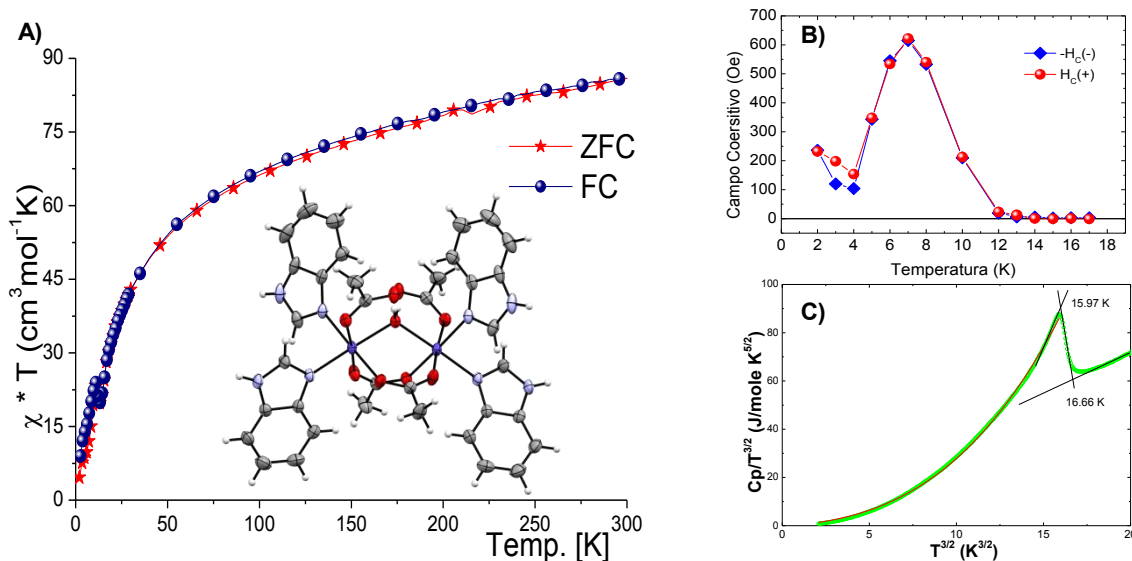


Figura 1.1. (A) Estudio magnético del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-AcO})_2(\text{bz})_4(\text{AcO})_2]$, en el que se observa una disminución de la susceptibilidad magnética a baja temperatura que se interpreta como un acoplamiento antiferromagnético (300-16 K). (B) Mediante el estudio del campo coercitivo se observa que hay un cambio en la pendiente indicativo de acoplamiento ferrimagnético, el cual se asocia a un cambio de fase, (16 K) (C)^[13].

1.2. Imanes Moleculares (SMM)

Los imanes moleculares, son moléculas discretas o cúmulos metálicos que presentan una relajación de la magnetización extremadamente lenta por debajo de una temperatura, que se conoce como temperatura de bloqueo^[14]. Este comportamiento viene provocado por el alto valor de espín de su estado basal y por la anisotropía magnética, que es alta y negativa, que hace que el espín encuentre una barrera térmica que le impide invertir su orientación. Este tipo de moléculas se conocen como imanes moleculares (SMM), que por debajo de la temperatura de bloqueo (definida por la barrera térmica) se comportan como un imán y dan lugar a la aparición de fenómenos de histéresis magnética. Además, estos sistemas se encuentran en la interface entre compuestos de naturaleza clásica y cuántica, mostrando efectos cuánticos tales como el efecto túnel de la magnetización, por lo que podrían utilizarse potencialmente como ordenadores cuánticos.

El primer sistema en el que se observó este comportamiento es el compuesto $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{AcO}_2)_{16}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, conocido como Mn12^[15]. Esta molécula se caracteriza por un estado fundamental de espín $S = 10$ y una anisotropía magnética axial importante producida principalmente por los iones Mn^{III} . Dentro del grupo de trabajo de la Dra. Barba, se han obtenido diversos cúmulos metálicos de diferente nuclearidad, con amino alcoholes^[16], imidazoles^[17] y bencimidazoles^[13,18]. A manera de ejemplo se ilustra con un compuesto trinuclear de cobalto(II) con el ligante (N-[2-oxi-1(R)-metil-2(R)-feniletíl]-N-metil acetoglicina, $R,R(-)\text{cpse}^{2-}$, $[\text{Co}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, figura 1.2, en el que se observa un comportamiento de súperparamagneto.

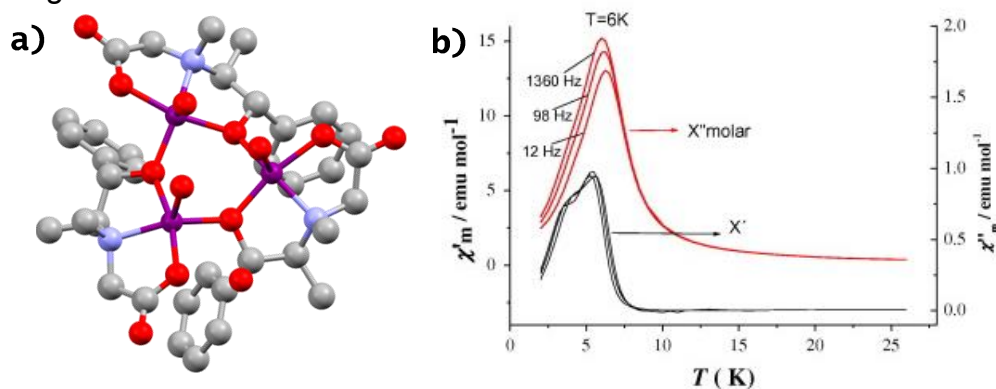


Figura 1.2. a) $[\text{Co}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, b) Curvas de magnetización que evidencian un material superparamagnético, con una temperatura de bloqueo de $T = 6.2\text{ K}$.^[16]

1.3. Cadenas Imán (SCM)

Las cadenas imán son sistemas en donde la causa de la relajación está relacionada con un efecto cooperativo. Para que una cadena presente este tipo de comportamiento son necesarios los siguientes requisitos:

- ✓ La unidad magnética de la cadena necesita un estado fundamental con alto espín y anisotropía uniaxial, de modo que pueda bloquear su magnetización a lo largo de un eje.
- ✓ Las unidades con alto espín deben interactuar a lo largo de la cadena sin compensar sus espines.
- ✓ Las interacciones inter-cadena deben ser muy débiles para evitar la estabilización de un orden tridimensional.

La primera cadena imán fue preparada en 2001 por el grupo de Gatteschi^[19]. En la figura 1.3 se muestra como el compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITR})]_n$, (donde hfac = hexafluoroacetilacetato, NITR = 4'-metoxi-fenil-2-imidazolinil-1-oxil-3-oxido) forma una cadena con el ligante NITR. Se observa un acoplamiento ferrimagnético (a través de las diferencias en el campo coercitivo), producto de la interacción de los radicales del ligante con los átomos de cobalto(II) ($S = 2.5$), con una barrera térmica de 150 K.

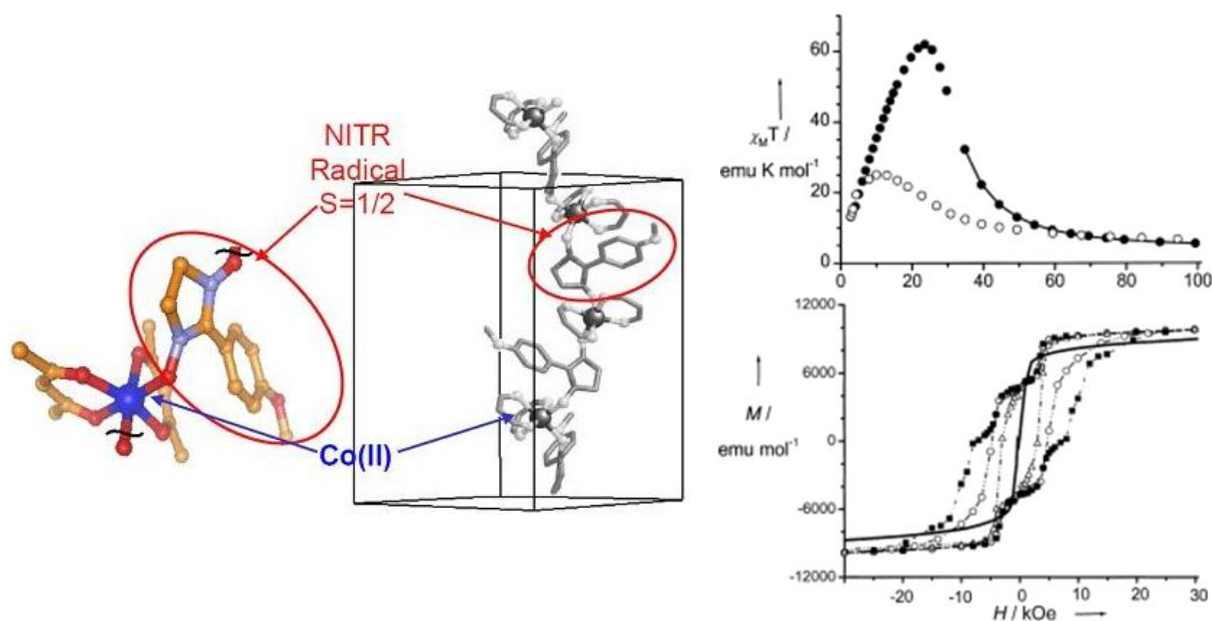


Figura 1.3. Arreglo estructural de la cadena ferrimagnética descrita por Gatteschi y colaboradores. Se observa un arreglo helicoidal en el que el ligante NITR hace la función de puente entre los átomos de cobalto(II)^[19].

1.4. Imanes Orgánicos

En 1928, Heisenberg postuló que no era posible fabricar imanes sin átomos metálicos (Fe, Co, etc). Sin embargo, en 1991 se descubrió el primer imán orgánico^[20]. Son moléculas discretas de alto espín y alta anisotropía con propiedades magnéticas únicas, las cuales deben cumplir con dos aspectos:

- ✓ Que posean unidades repetitivas de capa abierta que formarán el polímero o el sólido molecular.
- ✓ Presenten mecanismos de interacción magnética entre las unidades repetitivas con electrones desapareados localizados en sus orbitales fronteras.

Dependiendo de la simetría, degeneración y topología; así como el modo en que se disponen las moléculas orgánicas en el arreglo cristalino, las interacciones magnéticas pueden alinear los espines vecinos de forma paralela o anti-paralela. Según sean la naturaleza, magnitud relativa y dimensionalidad de las interacciones magnéticas, se podrá presentar un ordenamiento magnético de largo alcance ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético o de tipo ferromagnético débil. Las interacciones magnéticas por encima de 1 K son las interacciones de intercambio magnético de los compuestos orgánicos. El primer ejemplo de un imán orgánico fue descubierto en Japón por M. Kinoshita en el año 1991 al observar que los cristales de la fase β del radical *p*-nitrofenil nitronil nitróxido (2-(4'-nitrofenil)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-oxil-3-N-oxido, ***pnnn***)^[20], presentan un ordenamiento ferromagnético tridimensional por debajo de 0.6 K (figura 1.4).

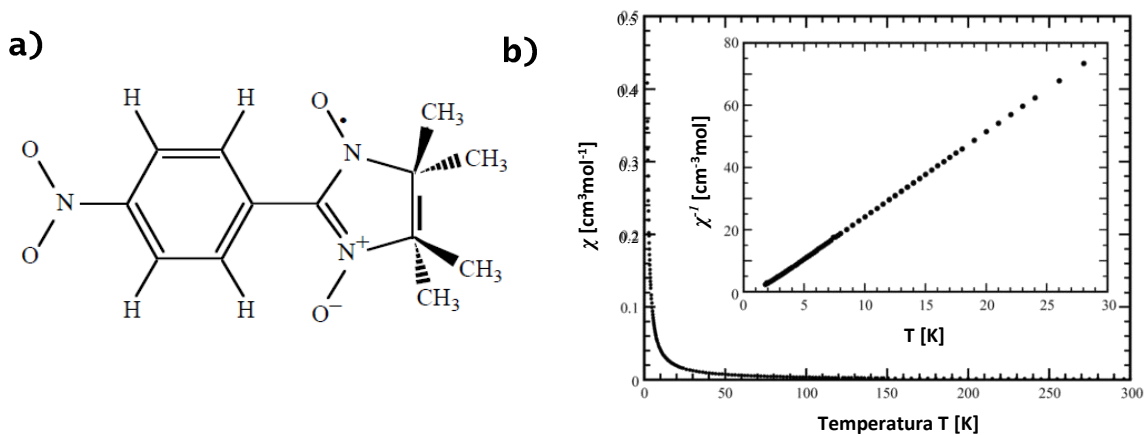


Figura 1.4. a) Estructura del ligante *p*-nitrofenil nitronil nitróxido (***pnnn***), b) estudio magnético muestra que la un acoplamiento ferromagnético (χ Vs T , χ^{-1} Vs T)^[20].

1.5. Imanes de dominio extendido (MM)

Uno de los primeros objetivos del Magnetismo Molecular fue el diseño y la síntesis de imanes moleculares. Se pretendía así obtener sistemas moleculares que combinarán las propiedades de un imán clásico (coercitividad, magnetización remanente, estabilidad, temperatura crítica elevada, etc.) con otras propiedades ligadas a su carácter molecular. Los imanes moleculares basados en compuestos de coordinación están formados, generalmente, por iones metálicos paramagnéticos unidos a través de ligantes puente, dando lugar a estructuras extendidas tridimensionales. En donde la interacción de intercambio magnético entre los espines de los iones metálicos ocurre a través del ligante puente. A medida que el intercambio es mayor, también lo es la temperatura crítica (T_c); que es la temperatura en donde cambia el ordenamiento magnético y se comporta como imán. En función de la naturaleza de la interacción de intercambio (ferro- o antiferromagnética) se han obtenido ferro- o ferri- imanes moleculares con temperaturas de Curie iguales o superiores a la temperatura ambiente.

En la literatura encontramos algunos ejemplos de compuestos polinucleares con ligantes derivados de benzazoles 2-sustituidos (ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético, **Hbta**), con los iones de manganeso(II), cobalto(II), cobre(II) y cadmio(II)^[21]. Los compuestos de coordinación se observan una disminución en la susceptibilidad magnética a medida que baja la temperatura, que se asocia acoplamiento antiferromagnéticos, en particular el compuesto de manganeso(II) (figura 1.5).

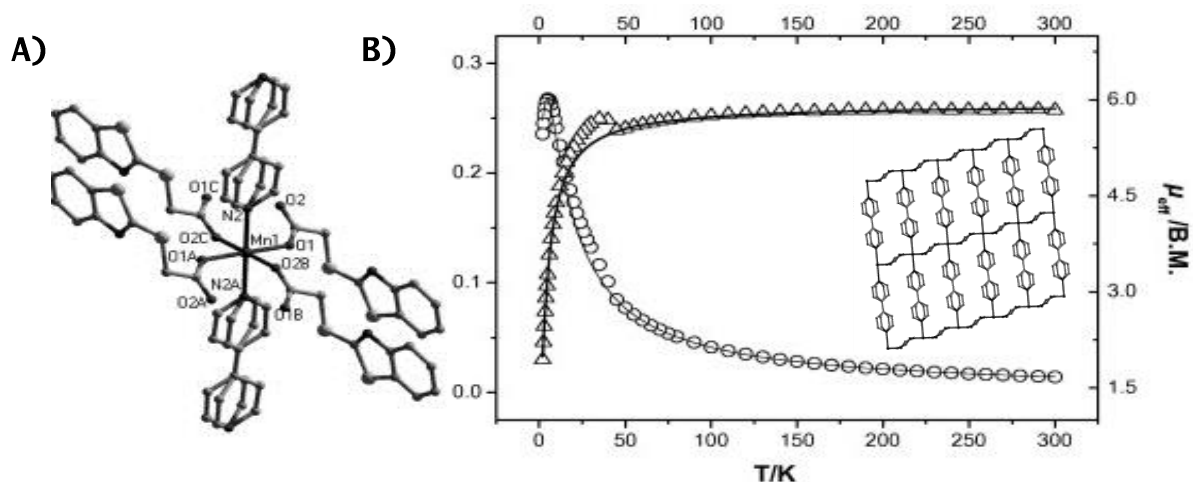


Figura 1.5. A) Compuesto $[M(\mu\text{-bta})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})_2]_n$, B) Estudio magnético del compuesto de Mn^{II} en el que se observa el fenómeno de acoplamiento antiferromagnético (100 – 45 K); al igual que un fragmento de la red cristalina.^[21]

Referencias

1. a) A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White. **Aust. J. Chem.** 34 (1981) 2139; b) F. Robert, M. Leyrie, G. Hervé. **Acta Cryst. B** 38 (1982) 358; c) F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, P. Zanello. **Polyhedron** 5 (1986) 2021; d) U. Bemm, R. Norrestam, M. Nygren, G. Westin. **Inorg. Chem.** 31 (1992) 2050; e) G. Psomas, C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, A. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou. **Inorg. Chem.** 37 (1998) 6556; f) S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams. **Science** 283 (1999) 1148; g) G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, R. Vicente, M. Font-Bardia, X. Solans, S. P. Perlepes. **Chem. Commun.** (2001) 2414.
2. O. Kahn. "**Molecular Magnetism**", VCH Publishers, Inc., New York (USA) 1993.
3. a) W. R. Ently, G. S. Girolami. **Science** 268 (1995) 397; b) S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou. **J. Am. Chem. Soc.** 120 (1998) 2365.
4. a) T. Miyake, T. Ishida, D. Hashizume, F. Iwasaki, T. Nogami. **Polyhedron** 20 (2001) 1551; b) J. G. Malecki, J. Mrozinski, K. Michalik. **Polyhedron** 30 (2011) 1806; c) P. J. Steel. **Coord. Chem. Rev.** 106 (1990), 227.
5. a) W. R. Entley, G. S. Girolami. **Inorg. Chem.** 33 (1994) 5165; b) J. S. Miller, J. A. Epstein. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 33 (1994) 385; c) A. Escuer, M. Font-Bardia, S. S. Massoud, F. A. Mautner, E. Peñalba, X. Solans, R. Vicente. **New J. Chem.** 28 (2004) 681; d) L.-F. Zhang, M.-M. Yu, Z.-H. Ni, A.-L. Cui, H.-Z. Kou. **J. Mol. Struct.** 1006 (2011) 629.
6. a) Y. Wei, H. Hou, Y. Fan, Y. Zhu. **Eur. J. Inorg. Chem.** 19 (2004) 3946; b) T. Shiga, H. Oshio. **Polyhedron** 26 (2007) 1881; c) E. Manoj, M. R. Prathapachandra Kurup, A. Punnoose. **Spectrochim. Acta** A72 (2009) 474; d) E. Yu. Fursova, V. I. Ovcharenko. **Russ. J. Gen. Chem.** 79 (2009) 2731.
7. a) O. Kahn, B. Briat. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, (1976), 268; b) M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles. **Inorg. Chem.** 22 (1983) 368.

8. a) G. Aromí, E. K. Brechin. "**Single-Molecule Magnets and Related Phenomena**". Ed. R. Winpenny (Springer). Struct. Bond. 2006, 122, 1; b) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. "**Molecular Nanomagnets**", Oxford University Press, Oxford, 2006; c) C. J. Milios, S. Piligkos, E. K. Brechin. **Dalton Trans.** 14 (2008) 1809; d) S. T. Meally, C. McDonald, G. Karotsis, G. S. Papaefstathiou, E. K. Brechin, P. W. Dunne, P. McArdle, N. P. Power, L. F. Jones. **Dalton Trans.** 20 (2010) 4653.
9. a) K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli. **J. Am. Chem. Soc.** 128 (2006) 7947; b) C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac. "**Single-Molecule Magnets and Related Phenomena**". Ed. R. Winpenny (Springer). Struct. Bond. 122 (2006) 163.
10. a) O. Kahn. **Adv. Inorg. Chem.** 43 (1995) 179; b) O. Kahn. **Acc. Chem. Res.** 33 (2000) 647; c) M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki. **Chem. Rev.** 106 (2006) 976.
11. a) P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering. **Angew. Chem. Int. Ed.** 33 (1994) 2024; b) J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz. **Coord. Chem. Rev.** 236 (2003) 121; c) P. Gütlich, H. A. Goodwin. "**Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III**". Ed. A. Hauser (Springer). Topics in Current Chemistry 234 (2004) 155; d) A. Bousseksou, G. Mólnar, J. A. Real, T. Koichiro. **Coord. Chem. Rev.** 251 (2007) 1822.
12. a) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana. **Nature Materials** 2 (2003) 190; b) K. Inoue, S. Ohkoshi, H. Imai. "**Magnetism: Molecules to Materials V**". Ed. J.S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, 2005; c) L. Bogani, L. Cavigli, K. Bernot, R. Sessoli, M. Gurioli, D. Gatteschi. **J. Mater. Chem.** 16 (2006) 2587; d) M. Quesada, V. A. de la Peña-O'Shea, G. Aromí, S. Geremia, C. Massera, O. Roubeau, P. Gamez, J. Reedijk. **Adv. Mater.** 19 (2007) 1397; f) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L. M. Chamoreau, N. S. Ovanesgan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle M. Verdaguer. **Nature Materials** 7 (2008) 729; g) J. Camarero, E. Coronado. **J. Mater. Chem.** 19 (2009) 1678; h) M. Kurmoo. **Chem. Soc. Rev.** 38 (2009) 1353; i) M.-C. Dul, E. Pardo, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, C. L. M. Pereira, H. O. Stumpf, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez. **Coord. Chem. Rev.** 254 (2010) 2281.
13. F. J. Yoe Reyes. **Tesis de Maestría**. Posgrado de Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM (2009).

14. a) D. Gatteschi, R. Sessoli. **Angew. Chem. Int. Ed.** 42 (2003) 268; b) C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer. **Angew. Chem. Int. Ed.** 43 (2004) 210 ; c) E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Jimenez-Sainz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer. **Angew. Chem. Int. Ed.** 43 (2004) 6152.
15. a) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, **J. Am. Chem. Soc.** 113 (1991) 5873; b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, **Nature** 365 (1993) 141; c) D. Gatteschi and R. Sessoli, **Angew. Chem. Int. Ed.** 42 (2003) 268; d) L. A. Kushch, V. D. Sasnovskaya, A. I. Dmitriev, E. B. Yagubskii, O. V. Koplak, L. V. Zorina, D. W. Boukhvalov. **Dalton Trans** 41 (2012) 13747; e) F. Moro, R. Biagi, V. Corradini, M. Evangelisti, A. Gambardella, V. De Renzi, U. del Pennino, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, F. M. Romero. **J. Phys. Chem. C** 116 (2012) 14936.
16. a) H. López-Sandoval, R. Contreras, A. Escuer, R. Vicente, S. Bernès, H. Nöth, G. J. Leigh, N. Barba-Behrens. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** 13 (2002) 2648; b) 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; c) Y. P. Ávila Torres. **Tesis de Doctorado**, Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Facultad de Química, UNAM (2013).
17. Ma. E. Cruz Núñez. **Tesis de Licenciatura**, Facultad de Química, UNAM (2007)
18. a) O. D. Walls Flores. **Tesis de Licenciatura**, Facultad de Química, UNAM (2007); b) E. O. Rodríguez Hernández. **Tesis de Maestría**, Posgrado de Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM (2009)
19. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak. **Angew. Chem. Int. Ed.** 40 (2001) 1760.
20. (a) M, Tamura, Y. Nakazawa, D, Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi. M, Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita. **Chem. Phys. Lett.** 186 (1991) 401; b) Y. Nakazawa. M Tamura. M. Shirakawa. D. Shiomi, M. Kinoshita, M. Ishikawa. **Phys. Rev.** B46 (1992) 8906.
21. F.-P. Huang, Q. Yu, H.-D. Bim, S.-P. Yan, H. Uang. **Polyhedron** 27 (2008) 3160; b) L. Cheng, Y.-Y. Sun, Y.-W. Zhang, J.-Q Wang. **Acta Cryst.** E65 (2009) m34.

Capítulo II

Fundamento Teórico

En este capítulo se presenta una revisión acerca de las propiedades magnéticas, así como de las técnicas que se emplean en su caracterización. Se introducen, los elementos esenciales de la física del magnetismo, así como los parámetros de mayor relevancia para la caracterización de dichos materiales. Se describen brevemente los sistemas correspondientes a los materiales seleccionados para el presente estudio.

2.1 Propiedades magnéticas

2.1.1 Introducción

El interés por los fenómenos magnéticos se remonta a los albores de la civilización. La cultura china durante los siglos VII y VIII utilizaba la brújula de aguja magnética para orientarse, ya fuera en tierra firme o en el mar. El estudio del magnetismo inició formalmente, en 1820, cuando Hans Christian Oersted descubrió el efecto producido por las corrientes eléctricas en la orientación de la brújula, dando así origen al electromagnetismo^[1]. Sin embargo, es Michael Faraday quien estudia ampliamente esta rama de la ciencia, por ejemplo el estudio y descripción de los fenómenos de diamagnetismo y paramagnetismo, en 1845 – 1846^[1].

El siguiente paso fue el estudio de modelos capaces de explicar el magnetismo desde el punto de vista electrónico de la materia. Fue hacia finales del siglo XIX y comienzos del siglo XX, que Maxwell plantea la electrodinámica y Boltzmann, las primeras ideas de la mecánica estadística. Sin embargo, los modelos basados en la mecánica clásica no podían explicar los fenómenos magnéticos conocidos. En 1919 J. H. Van Leeuwen, mostró que la estadística de Boltzmann aplicada a cualquier sistema clásico predice propiedades de equilibrio independientes del campo magnético aplicado^[2], lo cual muestra la necesidad de una teoría cuántica para explicar cualquier fenómeno magnético^[3].

Después de postularse la existencia del momento magnético de espín, Werner Heisenberg en 1928 propuso un modelo cuántico para el ferromagnetismo, basado en la interacción de intercambio entre espines vecinos. El carácter de esta interacción está dada por la integral de intercambio J . El efecto de un campo magnético externo aparece como una forma de anisotropía o tendencia adicional de los espines a alinearse en una dirección espacial privilegiada. El estudio del modelo de Heisenberg, así como de otras variantes más restringidas como el modelo XY o el modelo de Ising^[3], se encuentra aún en vigencia principalmente debido a la posibilidad de fabricación de materiales magnéticos reales que se ajustan bastante bien a estos modelos, a pesar de su simplicidad. Por otro lado, el hecho de que estos modelos carecen de soluciones los convierte en problemas interesantes para ser tratados mediante técnicas de simulación computacional.

2.1.2 Origen del momento magnético

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de momentos magnéticos asociados a cada electrón de forma individual. Sin embargo, los momentos magnéticos de un electrón dentro del átomo se originan por el movimiento alrededor del núcleo. Siendo básicamente un movimiento de carga que genera un ligero campo magnético, con un momento magnético a lo largo del eje de rotación como se esquematiza en la figura 2.1. El momento magnético de espín el cual puede estar en dirección paralela al campo o antiparalela a este. Cada electrón del átomo puede considerarse como un pequeño magneto con un momento magnético de espín y orbital.

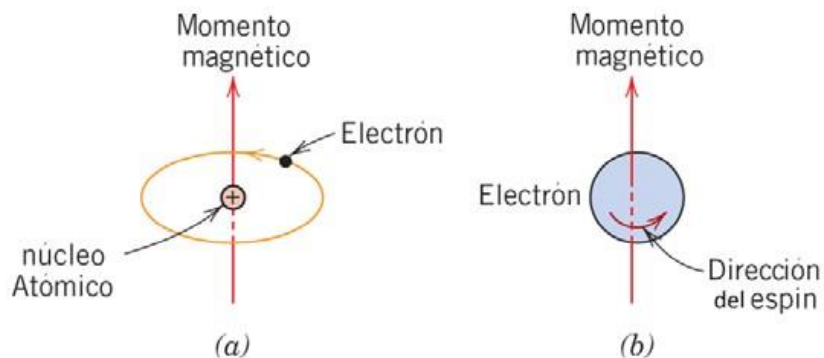


Figura 2.1. Esquema del momento magnético asociado con: (a) un electrón en órbita y b) el espín de un electrón.

El movimiento rotacional instantáneo de una partícula, se describe por un *momento angular* I alrededor de ese centro. Cuando una partícula con carga presenta un momento angular, también tiene un *momento magnético angular* asociado. En general, los electrones en “capas cerradas” (s^2 , p^6 , d^{10} ,...) y en muchas de las “capas abiertas” (s^1 , d^3 en campo O_h ,...) se disponen de forma que sus momentos angulares se cancelan. Sin embargo, en ciertas orientaciones de los orbitales, un electrón puede presentar un momento angular neto. Y como partícula cargada eléctricamente, esto conlleva también un *momento magnético orbital*.

Cada electrón, además de masa y carga, tiene un *momento magnético de espín* asociado. A semejanza del momento magnético orbital, el espín de la mayoría de los electrones se encuentra “*apareado*” con el de otro electrón, de igual magnitud y signo opuesto, de forma que se cancelan globalmente. Los compuestos que no tienen un momento magnético neto se denominan *diamagnéticos*.

En los sistemas de “*capa abierta*” generalmente, radicales orgánicos o complejos de metales de transición, presentan electrones desapareados. Los átomos, iones o moléculas de los que forman parte estos electrones son, los que tienen mayor interés para los estudios sobre magnetismo. Los compuestos que tienen momentos magnéticos independientes, es decir, sin acoplamiento entre ellos, se denominan *paramagnéticos*.

El momento magnético fundamental es el magnetón de Bohr (β), que tiene una magnitud de $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. Para cada electrón en el átomo el momento magnético de espín es $\pm\beta$, adicionalmente la contribución del momento magnético de orbital es igual a $m_l\beta$, con m_l siendo el número cuántico magnético del electrón

2.1.3 Vectores magnéticos

El campo magnético es producido debido al movimiento de partículas cargadas eléctricamente; estas fuerzas se suman a todas las fuerzas electrostáticas que puedan estar presentes en un determinado material. Las fuerzas magnéticas se trabajan en términos de vectores que indican la dirección de la fuerza implicada en las inmediaciones de una fuente de campo magnético. Así como sucede con la formación de dipolos eléctricos, los materiales magnéticos presentan dipolos magnéticos. Los cuales son más un concepto matemático que físico no pueden ser separados para medirlos, no están localizados en un punto y por lo tanto la distancia de separación entre ellos es indeterminada. Dentro de un campo magnético la fuerza del campo ejerce un torque que tiende a orientar los dipolos en sentido del campo aplicado.

Generalmente el campo magnético aplicado se designa con H (la inducción magnética o densidad de campo magnético) mientras que el campo inducido se representada por B (simboliza la magnitud del campo magnético interno del material que es sometido a la fuerza de un campo externo). Las unidades de B son teslas (T), mientras que H son Amper por metro (Am). Como son vectores se caracterizan por su magnitud, dirección y sentido.

2.1.4 Influencia de la temperatura

La temperatura tiene una importante influencia sobre las propiedades magnéticas de los materiales. Un incremento de la temperatura en un sólido incrementa las vibraciones térmicas de la red de átomos, permitiendo que el momento magnético atómico gire libremente, el aumento en el movimiento de los átomos tiende a desordenar y volver aleatorio la dirección de los momentos magnéticos. Para materiales magnéticos, la agitación térmica contrarresta las fuerzas

de acoplamiento entre momentos dipolares atómicos adyacentes, provocando que se desalineé el dipolo, independientemente si el campo magnético externo está presente. Lo anterior se traduce en una disminución del valor de la magnetización de saturación para los sistemas. La magnetización de saturación es máxima a 0 K, temperatura a la cual la agitación de los átomos por efecto térmico es mínima. Con el incremento de la temperatura, la magnetización de saturación disminuye gradualmente hasta que abruptamente cae a cero, a este valor de temperatura se le conoce como Temperatura de Curie T_c .

2.2 Susceptibilidad magnética^[4-5]

La susceptibilidad magnética es el grado de magnetización de un material, en respuesta a un campo magnético. Las ecuaciones que se utilizan permiten establecer una conexión entre las medidas experimentales y la información que proporciona la teoría.

Una mol de una sustancia, bajo la influencia de un campo magnético uniforme, \vec{H} , adquiere un momento magnético, \vec{M} . La relación entre ambas propiedades, se conoce como susceptibilidad magnética molar, χ

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad (1)$$

Donde χ es una magnitud tensorial de segundo orden que, en el caso de que la muestra sufra una magnetización isotrópica, se convierte en un escalar. En el caso particular en que el campo magnético que se aplica sea débil, la susceptibilidad es independiente del campo y la ecuación (1) se simplifica a

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2)$$

La susceptibilidad magnética puede considerarse una suma de dos contribuciones opuestas, la susceptibilidad diamagnética y la paramagnética

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (3)$$

La susceptibilidad diamagnética es negativa y la paramagnética es positiva. Si la primera domina, la muestra es repelida por el campo magnético aplicado, mientras que si la segunda es la dominante, la muestra es atraída por el campo magnético.

El carácter diamagnético de una sustancia es una propiedad intrínseca de la materia e independiente de la temperatura, por eso existen una serie de expresiones empíricas para estimar el valor de la susceptibilidad diamagnética. En el caso concreto de compuestos paramagnéticos de bajo peso molecular, la contribución diamagnética a la susceptibilidad es pequeña y despreciable a bajas temperaturas.

Considerando que la susceptibilidad magnética medida experimentalmente está corregida con su contribución diamagnética que puede ser despreciable, y por tanto $\chi \approx \chi^p$. Se fija un valor del campo magnético y se toman medidas de χ , que únicamente dependen de la naturaleza de la muestra y de la temperatura. Clásicamente, el momento magnético de una muestra bajo el efecto de un campo magnético externo se relaciona con la variación de su energía

$$\vec{M} = - \frac{\partial E}{\partial \vec{H}} \quad (4)$$

En la mecánica cuántica, donde una molécula tiene variación de energías posibles E_n ($n = 1, 2, \dots, n$), por similitud, se puede definir un momento magnético microscópico para cada nivel de energía n

$$\vec{\mu}_n = - \frac{\partial E_n}{\partial \vec{H}} \quad (5)$$

La mecánica estadística proporciona la relación entre las propiedades microscópicas y macroscópicas. El momento magnético macroscópico \vec{M} se obtiene por la suma de los momentos magnéticos microscópicos $\vec{\mu}$ ponderados por su peso, según la ley de distribución de Boltzmann, de forma que el momento magnético macroscópico se puede expresar en función de las energías de los niveles moleculares

$$\vec{M} = - \frac{N \sum_n \left(\frac{\partial E_n}{\partial \vec{H}} \right) \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)} \quad (6)$$

Donde N es el número de Avogadro, T la temperatura y k la constante de Boltzmann ($0.695038 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$). En las expresiones anteriores se pueden efectuar una serie de aproximaciones que permita relacionar la susceptibilidad magnética medida experimentalmente con las energías de los estados electrónicos moleculares.

Van Vleck propuso dos aproximaciones^[6]

1. La energía de un estado de la molécula se puede expresar como una expansión de potencias crecientes de H

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\vec{H} + E_n^{(2)}\vec{H}^2 + \dots \quad (7)$$

Donde $E_n^{(0)}$ es la energía del nivel n en ausencia de campo magnético externo, y $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son las correcciones de primer y segundo orden o coeficientes de Zeeman. Sustituyendo en la expresión (5) se obtiene un momento magnético microscópico en función de los coeficientes de Zeeman y del campo magnético aplicado

$$\vec{\mu}_n = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}\vec{H} + \dots \quad (8)$$

2. Se considera que el campo magnético aplicado es débil y la temperatura no es excesivamente baja, por lo que el cociente E_n/kT es despreciable frente a la unidad, lográndose aproximar el exponencial de la ecuación (6)

$$\exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right) = \left(\frac{1 - E_n^{(1)}\vec{H}}{kT}\right) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right) \quad (9)$$

Si el campo es suficientemente pequeño, la expansión en potencias de las energías de los estados electrónicos de una molécula de la ecuación. (7) se puede limitar en el primer término, y la expresión se simplifica

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\vec{H} \quad (10)$$

Asumiendo las dos aproximaciones anteriores y considerando que las energías tienen un comportamiento lineal respecto al campo magnético \vec{H} y despreciando los términos cuadráticos respecto a éste, el momento magnético macroscópico se puede expresar en función de las energías de los estados moleculares

$$\vec{M} = -\frac{N\vec{H}}{kT} \frac{\sum_n (E_n^{(1)})^2 \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad (11)$$

La susceptibilidad magnética es la derivada del momento magnético, de la muestra, respecto al campo magnético externo aplicado (ecuación 1)

$$\chi = -\frac{N}{kT} \frac{\sum_n (E_n^{(1)})^2 \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad (12)$$

La ecuación 12 se conoce como la fórmula de Van Vleck.

Para aplicar la fórmula anterior sólo es necesario conocer las energías $E_n^{(0)}$ en ausencia de campo magnético y las correcciones de primer orden $E_n^{(1)}$ en cuando el campo magnético puede considerarse una perturbación débil. Tomando la energía del estado más bajo como cero de energía y teniendo en cuenta que el efecto Zeeman desdobra la energía $E_n^{(1)}$ en un número de niveles energéticos igual a la multiplicidad de cada estado, con valores propios que son múltiplos positivos o negativos de la cantidad $g\beta$ (donde g es el factor giromagnético y β el magnetón de Bohr) y S es el momento angular de espín. Sustituyendo estas variables en la ecuación (12) puede escribirse en función de la multiplicidad

$$\chi = -\frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{\sum_S (S(S+1)(2S+1)) \exp\left(\frac{-E(S)}{kT}\right)}{\sum_S (2S+1) \exp\left(\frac{-E(S)}{kT}\right)} \quad (13)$$

La expresión anterior fue propuesta por Bleaney y Bowers^[7] para expresar la susceptibilidad se requieren de las energías de los estados moleculares a diferentes multiplicidades. Para obtener información sobre el espectro de energías a partir de las medidas de susceptibilidad, es necesario hacer ajustes adicionales sobre el mismo. Se apoyan de modelos teóricos que relacionan las diferentes energías con un solo parámetro (o un número muy limitado de ellos), cuyo valor se obtiene por ajuste de los datos experimentales de susceptibilidad frente a la temperatura.

El ejemplo más sencillo corresponde a un complejo con un único centro magnético y donde el momento angular orbital, L, es cero, de forma que no hay acoplamiento espín-órbita de primer orden. Cuando se aplica un campo magnético H, su interacción con el momento angular de espín, S, de la molécula (efecto Zeeman) se describe mediante el hamiltoniano

$$H_{ze} = \beta g S \cdot H \quad (14)$$

Donde g = 2.0023 para el electrón libre. Las energías de cada una de las 2S+1 componentes de Zeeman, serán

$$E_n = M_s \beta g H \quad (15)$$

Con M_s variando de uno en uno desde -S hasta +S. En este caso es posible aplicar la ecuación de Van Vleck simplificada, lo que conduce a la siguiente expresión

$$\chi_M = \frac{N \beta^2 g^2}{3kT} S(S+1) \quad (16)$$

La susceptibilidad magnética molar varía según el cociente C/T, la constante C depende de la multiplicidad de espín del estado fundamental, esta es la *ley de Curie*

$$C = \frac{N \beta^2 g^2}{3k} S(S+1) \quad (17)$$

Para un sistema que obedece la ley de Curie, la representación gráfica de χT frente a T es una línea recta horizontal cuya ordenada en el origen es la constante de Curie, C ($N\beta^2/3k$ es igual a 0.12505, aproximadamente 1/8). La representación de la inversa de la susceptibilidad, χ_M^{-1} , en función de la temperatura, T, conduce a una línea recta que pasa por el origen y de pendiente 1/C, figura 2.2.

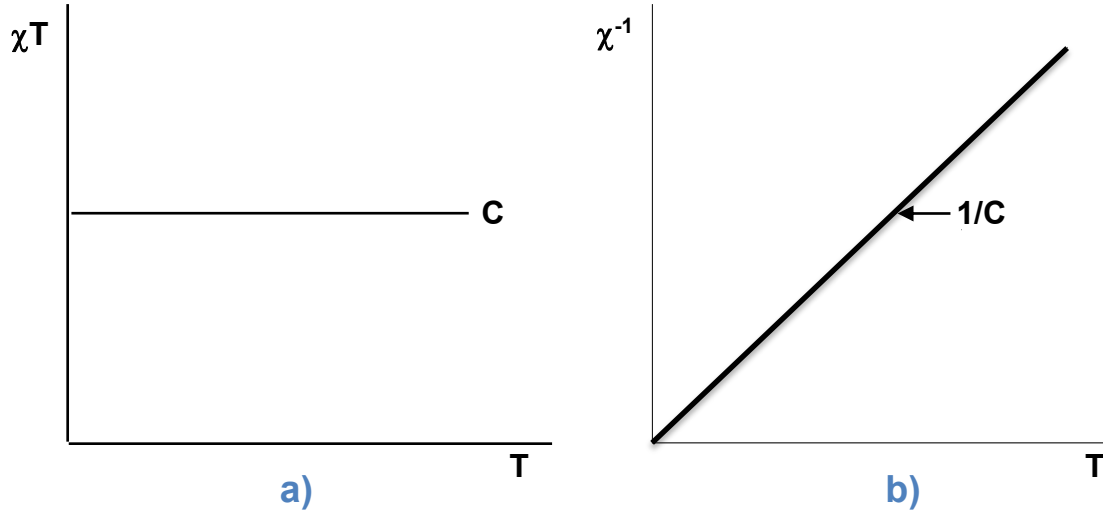


Figura 2.2. Representación gráfica de (a) χT y (b) $1/\chi$ en función de T para una especie paramagnética regida por la ley de Curie.

La ley de Curie es solamente válida cuando el cociente H/kT es muy pequeño, y la magnetización molar, M , es lineal con campo magnético H . Cuando éste cociente aumenta, M debe calcularse mediante la ecuación 6, lo que conduce a

$$M = Ng\beta S B_s(y) \quad (18)$$

con y igual al siguiente cociente $g\beta SH/kT$, y el factor, $B_s(y)$, se conoce como la función de Brillouin definida como se muestra en la ecuación 19

$$B_s(y) = \frac{2S+1}{2S} \cot g\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \cot g\left(\frac{1}{2S} y\right) \quad (19)$$

cuando H/kT se aproxima a cero, la función $B_s(y)$ queda de la siguiente forma

$$B_s(y) = y \frac{(S+1)}{3S} \quad (20)$$

La susceptibilidad magnética molar, $\chi = M/H$, viene dada por la ley de Curie. Cuando, H/kT aumenta, la función $B_s(y)$ tiende a la unidad; por tanto M tiende al valor de saturación (M_s)

$$M_s = Hg\beta S \quad (21)$$

En ocasiones, incluso una molécula aislada que posee un estado fundamental de espín, S , aislado térmicamente de los estados excitados restantes y sin contribución orbital de primer orden ($L = 0$), puede presentar desviaciones sensibles de la ley de Curie. Básicamente son dos las razones fundamentales para esta desviación:

- (a) La existencia de un desdoblamiento a campo cero.
- (b) La existencia de interacciones magnéticas intermoleculares.

2.2.1 Interacciones Magnéticas

Las interacciones entre espines desapareados son de dos tipos:

- ✓ La *interacción dipolar magnética* es el acoplamiento dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos de los electrones desapareados. Depende de la ubicación relativa de los dipolos puntuales y su magnitud disminuye con r^3 , donde r es la distancia entre los espines interactuantes^[8]. La magnitud de las interacciones dipolares magnéticas proveen información acerca de la distancia y la orientación relativa de los centros paramagnéticos interactuantes.
- ✓ La *interacción de intercambio isotrópico* es el acoplamiento entre los electrones desapareados que se produce cuando existe solapamiento directo entre sus orbitales (intercambio), o indirecto a través de los orbitales de los ligantes (superintercambio)^[9]. La magnitud de las interacciones de intercambio o superintercambio provee información acerca de las funciones de onda electrónicas de los espines interactuantes y de sus ligantes.

Las ideas básicas acerca del magnetismo de átomos y moléculas se establecieron entre 1930 y 1950 con el desarrollo de la teoría cuántica y los aportes de Heisenberg, Dirac, Van Vleck y otros^[6]. En ese período se incorporó también el concepto de hamiltoniano de espín y la teoría de campo cristalino. Se introdujeron nuevas técnicas experimentales para estudios cuantitativos de las propiedades magnéticas (resonancia magnética, difracción de neutrones).

Se propusieron los mecanismos básicos de las interacciones de intercambio y superintercambio con el objetivo de explicar las magnitudes de las interacciones podían superar en varios órdenes la magnitud de las interacciones dipolares magnéticas. En 1959, Anderson introdujo una teoría con la que describió adecuadamente el origen del acoplamiento por intercambio magnético^[10]. A principio de la década de los setentas, se sintetizaron materiales que permitieron verificar y profundizar en las teorías, así como utilizarlos en sistemas específicos. En ese período se desarrollaron nuevos modelos de la interacción de superintercambio basados en la teoría de orbitales moleculares como los propuestos por Hay^[11] y Kahn^[12].

En las últimas décadas, las investigaciones se orientaron a estudiar la relación entre las interacciones magnéticas y la estructura de los sistemas moleculares (correlaciones magneto-estructural) para comprender los factores fundamentales que determinan las propiedades magnéticas^[5, 9, 13]. Este campo de investigación ha pasado a ser un ámbito multidisciplinario, donde físicos, químicos, bioquímicos moleculares y especialistas en ciencias de materiales han hecho aportes relevantes^[5].

Las interacciones de superintercambio entre iones paramagnéticos se transmiten a través de puentes químicos formados por heteroátomos, que generalmente son diamagnéticos. Las constantes de acoplamiento varían en un amplio intervalo desde valores pequeños difícilmente detectables (10^{-4} cm^{-1}) hasta cercanos a 1500 cm^{-1} . Los acoplamientos de superintercambio débiles, describen trayectos largos. Coffman y Buettner en 1979, propusieron una relación empírica entre valores límite de la constante de acoplamiento J y la longitud de la trayectoria originada por la molécula que actúa como puente^[14]. Posteriormente y a partir de un mayor número de datos de acoplamientos débiles ($|J| < 0.1 \text{ cm}^{-1}$), propusieron un nuevo límite para valores de J pequeños^[15]. Sin embargo, la magnitud del superintercambio no depende solo de la distancia, también depende de la estructura de la molécula que actúa como puente conectando los centros paramagnéticos.

Este problema puede tratarse dentro de la aproximación de campo molecular añadiendo una perturbación al término Zeeman. Esta perturbación es de la forma:

$$H_{\text{inter}} = -zJ \langle S_z \rangle S_z \quad (22)$$

Donde $\langle S_z \rangle$ es el valor medio de la componente S_z del operador de espín^[16], z es el número de vecinos más próximos. De acuerdo con el signo de J , si es positivo o negativo, la interacción será ferromagnética o antiferromagnética, respectivamente. El hamiltoniano total de espín es

$$H = \beta g S_z \cdot H - zJ \langle S_z \rangle S_z \quad (23)$$

Donde se asume que el campo magnético aplicado va en la dirección paralela y el tensor g es isotrópico. Las energías vienen dadas por

$$E_n = M_s (\beta g S_z \cdot H - zJ \langle S_z \rangle S_z) \quad (24)$$

$\langle S_z \rangle$ se calcula a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann

$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_{M_s} M_s \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_{M_s} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)} \quad (25)$$

Sustituyendo la expresión de las energías obtenemos:

$$\langle S_z \rangle = -\frac{g\beta HS(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (26)$$

$\langle S_z \rangle$ es negativa porque las componentes Zeeman con valor negativo de MS están más pobladas que las positivas. En la aproximación de campo molecular, la magnetización molar se puede expresar como

$$M = -Ng\beta \langle S_z \rangle \quad (27)$$

El signo negativo aparece por la carga negativa del electrón, de forma que la expresión de la susceptibilidad magnética molar, χ_M , definida a partir de la ecuación 1

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (28)$$

Conocida como ley de Curie-Weiss. De forma que, χ varía según el cociente $C/(T - \theta)$, donde C es la constante de Curie y θ la temperatura de Weiss (o constante de Weiss)

$$C = \left(\frac{N\beta^2 g^2}{3K} \right) S(S+1) \quad (29)$$

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k}$$

La representación gráfica de la inversa de χ frente a la temperatura, T , para un sistema que obedezca la ley de Curie-Weiss, es una línea recta de pendiente C^{-1} . Del punto de corte con el eje de abscisas, T , se obtiene tanto el signo como el valor de θ (figura 2.3). Un valor nulo de θ , corresponde a la ley de Curie e indica que las especies magnéticas están perfectamente aisladas. Un valor de θ positivo indica una interacción intermolecular ferromagnética, los espines de cada especie magnética tienden a alinearse de forma paralela, mientras que θ negativo indica una interacción antiferromagnética, los espines tienden a alinearse de forma antiparalela.

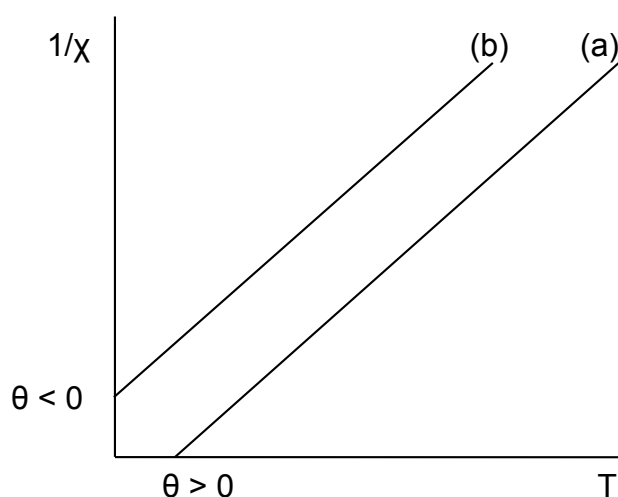


Figura 2.3. Representación de $1/\chi$ frente a T para una especie paramagnética que cumple la ley de Curie-Weiss. (a) Interacciones ferromagnéticas, $\theta > 0$, y (b) interacciones antiferromagnéticas, $\theta < 0$.

Los puentes poliatómicos poseen características estructurales variadas por ejemplo los puentes carboxilo, en el que se muestran cadenas hidrocarbonadas saturadas y no saturadas. Las azidas, en la que tres átomos de nitrógeno se encuentran unidos a través de dos pares de enlaces dobles. En ambos casos presentan orbitales p vacíos que favorecen el intercambio magnético. Por tanto, las uniones covalentes garantizan el traslape entre los orbitales moleculares que forman el puente, facilitando el acoplamiento de los espines desapareados.

En los últimos años se ha visto que las interacciones débiles (puentes de hidrógeno, interacciones de apilamiento, entre muchas otras) participan en las interacciones de acoplamiento magnético, como resultados de investigaciones teóricas de en compuestos de hierro(II) y cobre(II)^[17]. En estos estudios se concluye que la interacción de superintercambio se transmite a través de traslape entre los orbitales de los átomos donador–aceptor, y las interacciones débiles actúan estructuralmente, manteniendo dichos átomos a la menor distancia posible^[18]. Dada su importancia se plantean como interrogantes: ***¿cuáles son las magnitudes de las interacciones?, ¿cuáles son los factores estructurales y mecanismos por los cuales es posible la transmisión de la interacción de superintercambio?***, y finalmente determinar los posibles caminos, que son las responsables de esta interacción magnética. Con estas interrogantes, se estudió el fenómeno magnético mediante cálculos teóricos. Los compuestos seleccionados fueron aquellos en donde se observó un acoplamiento magnético (en base a un estudio experimental), y se determinaron las magnitudes de las interacciones de superintercambio entre iones metálicos.

2.2.1.1 Interacciones débiles y su importancia

Los puentes de hidrógeno son una componente esencial en la estructura y función de las moléculas en los procesos biológicos. En años recientes se ha observado el fenómeno de acoplamiento magnético en compuestos mononucleares^[18, 19], en los cuales se propone que son las interacciones débiles son responsables del intercambio magnético. A continuación se abordan algunas características estructurales de los puentes de hidrógeno, que nos permitirán discutir los resultados.

Puentes de hidrógeno

El enlace puente de hidrógeno se puede considerar como una interacción donador-aceptor que incluye un átomo de hidrógeno^[20]. Esta definición se aplica a un amplio intervalo de interacciones, desde los puentes de hidrógeno muy fuertes, considerados como enlaces covalentes “bifurcados a tres centros”, hasta los muy débiles con energías de unión cercanas a las fuerzas de van der Waals. A continuación se clasifican los puentes de hidrogeno por su fuerza:

- ✓ **Los puentes de hidrógeno fuertes**, presentan energías de enlace entre 15-40 kcal/mol. Se forman cuando el donador tiene deficiencia de densidad electrónica ($-O^+-H \cdots A$) o el aceptor tiene exceso de densidad electrónica ($D-H \cdots O-R$). A estos casos, donde la barrera entre los dos mínimos de energía potencial disminuye se les conocen como, “**puentes de hidrógeno de barrera baja**” (LBHB). También se forman entre moléculas con múltiples enlaces π conjugados llamados “**puentes de hidrógeno asistidos por resonancia**”^[21]. Presentan una distancia ($D \cdots A$) de 2.2 a 2.5 Å y un ángulo ($D-H \cdots A$) entre 170 y 180°.
- ✓ **Los puentes de hidrógeno moderados**, con energías de enlace en el intervalo de 4-15 kcal/mol, se establecen entre átomos en los que el donador es más electronegativo que el hidrógeno (C, N) y el aceptor posee un par solitario de electrones no compartidos (O, S). Son los más frecuentes, en cuanto a las distancias oscilan entre 2.5 y 3.2 Å (distancia $D \cdots A$), y ángulos mayores de 130 a 150°.
- ✓ **Los puentes de hidrógeno débiles**, con energías de enlace en el intervalo de 1×10^{-4} kcal/mol, se forman cuando el hidrógeno está unido a átomos de C o Si, o cuando el aceptor no tiene un par solitario disponible pero posee electrones π ($-C \equiv C-$, o anillos aromáticos). Se distinguen de las interacciones de van der Waals por la dirección preferencial del enlace donador-H orientado hacia el aceptor. Presenta ángulos cercanos a los 90° y distancias ($D \cdots A$) mayores a 3.2 Å.

Apilamientos $\pi - \pi$

Las interacciones aromáticas de apilamiento $\pi - \pi$ (0-50 kJ mol⁻¹)^[22] ocurren entre anillos aromáticos, a menudo en situaciones donde uno es relativamente rico en densidad electrónica y el otro es carente de ella. Hay dos tipos generales: cara a cara (**face-to-face**) y borde a cara (**edge-to-face**), (figura 2.4), aunque son conocidas una amplia variedad de geometrías intermedias.

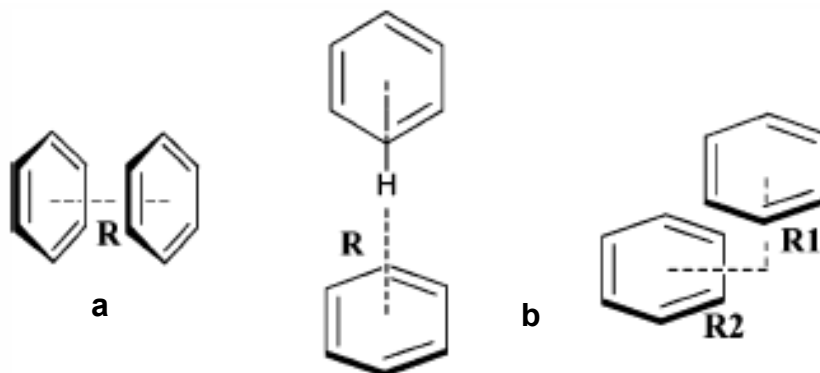


Figura 2.4. Disposición geométrica de la interacción de apilamiento π - π entre dos anillos: a) cara - cara (sándwich) y b) borde - cara (tipo T y plano deslizado)^[23].

Sanders y Hunter^[22], han propuesto un modelo simple basado en competición electrostática e influencias de Van der Waals, con el fin de explicar la variedad de geometrías que observaron para las interacciones de apilamiento y predecir cuantitativamente las energías de las interacciones. Su modelo se basa en una interacción atractiva de Van der Waals, que es proporcional a la superficie de contacto de los dos sistemas. Esta interacción atractiva domina la energía global de la interacción π - π y puede considerarse como una atracción entre la nube de electrones de una molécula y el marco σ de la molécula adyacente. La orientación relativa de las dos moléculas está determinada por las repulsiones electrostáticas entre los dos sistemas. Sanders y Hunter subrayan la importancia de las interacciones entre pares individuales de átomos en lugar de moléculas y, aunque su enfoque ha sido relativamente exitoso, todavía hay un gran debate actual sobre la naturaleza de estas interacciones. En la tabla 2.1 se muestran los parámetros geométricos habitualmente usados para caracterizar esta interacción junto a sus valores promedio.

Tabla 2.1. *Parámetros geométricos de las interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ ^[24].*

Interacción	Cara – Cara	Borde – Cara	
		Plano Deslizante	Forma T
$\pi \cdots \pi$ [Å]	3.3 – 3.8	3.0 – 4.6	3.4 – 4.8
Angulo [°]	90	0 – 90	0 – 90

Algunas de las características claves de las interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ (deslizamiento y forma T) son las siguientes:

1. Los enlaces trabajan cooperativamente. Si bien son débiles individualmente, al combinarse su efecto cooperativo puede ser muy significativo.
2. Los enlaces son estadísticamente atractivos. El encuentro en una misma posición de los grupos CH y los sistemas π significa que hay muchas posibles interacciones en un determinado compuesto o cristal y por lo tanto una alta probabilidad de que estos lo formen.
3. Son eficaces en presencia de moléculas pequeñas (H_2O , Cl^- , K^+ , AcO^-). La interacción de apilamiento, depende principalmente de las fuerzas de dispersión π y por lo tanto, de las interacciones electrostáticas. A continuación, se ilustran estos factores de estudio para las interacciones de apilamiento borde cara.

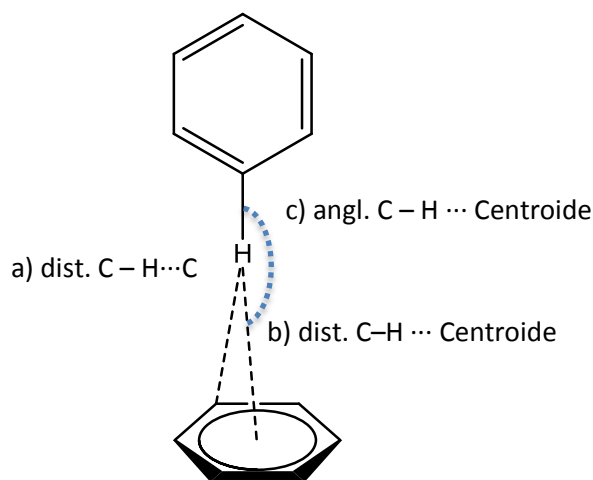


Figura 2.5. Se muestra los parámetros geométricos más utilizados para caracterizar estas interacciones: a) Determinar la distancia más corta entre el hidrógeno C-H y un carbono del anillo, b) La distancia C-H...centroide y c) El ángulo entre C-H...centroide^[23].

2.2.2 Clasificación de los materiales magnéticos

2.2.2.1 Diamagnetismo

Es una forma muy débil de magnetismo, la cual no es permanente y persiste sólo cuando un campo magnético externo está siendo aplicado ($\chi < 0$). Es inducido por el cambio en el movimiento orbital de los electrones por efecto de la aplicación de un campo externo y es descrita por la ley de Lenz del electromagnetismo^[25]. La magnitud del momento magnético inducido \mathbf{H} , es extremadamente pequeña y está opuesta la dirección de aplicación del campo. Así, el valor de la permeabilidad relativa μ_r , es menor que la unidad y el valor de la susceptibilidad magnética es negativa, esto significa, que la magnitud de la densidad de flujo magnético \mathbf{B} dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. La susceptibilidad χ_M para sólido diamagnéticos es del orden de -10^{-5} ; adicionalmente, cuando un material diamagnético es colocado entre los polos de un electromagneto fuerte, el material es atraído hacia las regiones donde el campo magnético es débil. En consecuencia, se observa una susceptibilidad negativa:

$$\chi = -\frac{\mu_0 N Z_e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (30)$$

Donde N es el número de átomos por unidad de volumen, Z_e es el número de electrones en las capas llenas por átomo, e y m_e son la carga y masa, electrónica, $\langle r^2 \rangle$ es la media del cuadrado del radio atómico (aproximadamente 10^{-21} m).

Cuando se gráfica la magnetización en función de la temperatura y la respuesta del material es lineal y reversible pero con una pendiente negativa; se dice que el comportamiento magnético es diamagnético. En la mayoría de los casos una contribución diamagnética al magnetismo surge a partir de los electrones que están apareados, que es generalmente pequeña. Por otro lado, el diamagnetismo se encuentra en todos los materiales, pero a causa de su debilidad es observa sólo cuando otros tipos de magnetismo están totalmente ausentes. En el anexo I, se anotan las contribuciones magnéticas de algunos átomos (constantes de Pascal)^[26].

2.2.2.2 Paramagnetismo^[25, 27]

Los paramagnetos son materiales con átomos (iones) que poseen una interacción débil entre los momentos angulares de espín. En consecuencia un paramagneto no muestra signos de ordenamiento magnético hasta las temperaturas cercanas al cero absoluto^[27-29]. En campos magnéticos lo suficientemente bajos (0.01 T) y a condiciones normales de temperatura, el paramagnetismo se definen como la siguiente ecuación

$$\frac{\mu_0 \beta M}{kT} \ll 1 \quad (31)$$

Donde k es la constante de Boltzmann y β es el magnetón de Bohr. La magnetización de un paramagneto varía linealmente con el campo magnético aplicado por lo que se obtiene una susceptibilidad independiente del campo (figura 2.6).

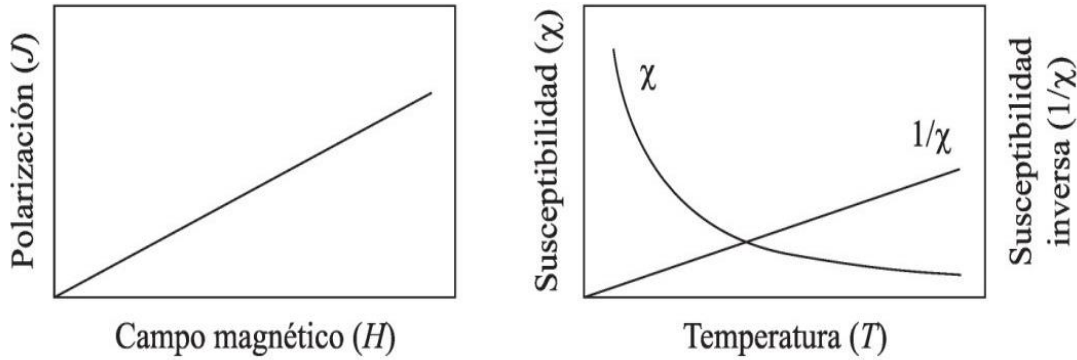


Figura 2.6. Típica dependencia de la polarización magnética con el campo magnético y dependencia de la susceptibilidad inversa con la temperatura para un paramagneto

La susceptibilidad magnética de un paramagneto es positiva y fuertemente dependiente de la temperatura. Como regla, la susceptibilidad de un paramagneto sigue la ley de Curie

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (32)$$

Donde C , la constante de Curie, es proporcional a la suma de los cuadrados de los momentos efectivos, μ_{ef} , en una unidad de volumen.

$$\mu_{ef} = g \sqrt{J_{Tot} (J_{Tot} + 1)} \beta \quad (33)$$

Donde g es el factor de Landé y J_{Tot} es el valor máximo del acoplamiento efectivo de un átomo. La ley de Curie implica que la inversa de la susceptibilidad de un paramagneto es proporcional a la temperatura, (figura 2.4). En campos más altos y a temperaturas más bajas, la polarización magnética ya no es una función lineal del campo magnético (y en consecuencia la ley de Curie no es válida), pero en muchos casos puede ser expresada como

$$J = J_0 B_s(y) \quad (34)$$

Donde

$$J_0 \cong \mu_0 \beta g_J J_{Tot} \quad (35)$$

es la máxima magnetización posible para un material con átomos de tipo “magnéticos” caracterizados por J_{Tot} . La función $B_s(y)$ es la función de Brillouin cuyo argumento es el siguiente:

$$\chi = \frac{\mu_0 \beta g_J J_{Tot} H}{kT} \quad (36)$$

La representación gráfica de $B_j(x)$ para varios valores típicos de J_{Tot} se muestra en la figura 2.7.

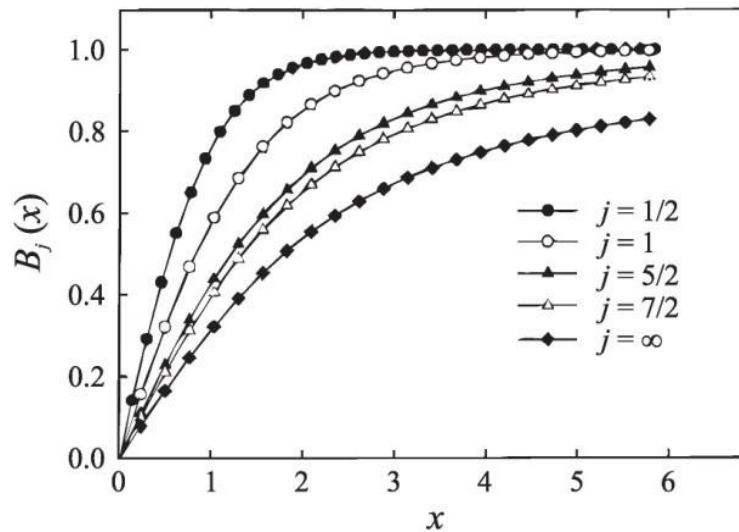


Figura 2.7. Representación de la función de Brillouin para varios valores típicos de J_{Tot}

Tanto los materiales diamagnéticos como paramagnéticos exhiben magnetización sólo en presencia de un campo externo. Para ambos sistemas, la densidad de flujo B dentro de ellos es casi la misma que el valor de flujo magnético en el vacío.

2.2.2.3 Antiferromagnetismo

En el caso de un acoplamiento antiferromagnético^[26-28] se establece, entre los momentos magnéticos vecinos, un ordenamiento antiparalelo a temperaturas más bajas que la temperatura de transición de fase, conocida como *Temperatura de Néel* T_N . A temperaturas superiores de T_N , los momentos magnéticos se comportan como en un paramagneto y la susceptibilidad magnética cumple con la ley de Curie-Weiss, ecuación (34). Sin embargo, la temperatura de Curie paramagnética para antiferromagnetos simples es generalmente negativa ($\theta < 0$). A temperaturas bajas por debajo de T_N , la susceptibilidad disminuye. Para antiferromagnetos simples, el máximo en la curva χT se encuentra en T_N . En contraste con los ferromagnetos, los antiferromagnetos presentan polarización magnética espontánea cero.

2.2.2.4 Ferromagnetismo

En un material en el que los momentos magnéticos interactúan fuertemente, se pueden observar fenómenos de cooperación, obteniendo un ordenamiento de largo alcance de los momentos magnéticos (ordenamiento magnético) a temperaturas por debajo de una temperatura característica. El tipo de ordenamiento magnético más conocido es el ferromagnetismo. El ordenamiento de los momentos magnéticos significa que éstos están alineados paralelamente entre sí, a través de una interacción de intercambio ferromagnética. La temperatura característica de un ferromagneto es la *Temperatura de Curie*, T_C , en la que la susceptibilidad diverge. A temperaturas inferiores a T_C emerge una polarización magnética espontánea (una magnetización finita existente en ausencia de un campo magnético externo). Los valores de la T_C de algunos ferromagnetos típicos^[29] se dan en el anexo I.

A temperaturas considerablemente más altas que T_C , los momentos magnéticos se comportan como en un paramagneto simple y la susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (37)$$

Como puede verse en la figura 2.8. El parámetro θ se llama Temperatura de Curie-Weiss y en ferromagnetos simples es $\theta \approx T_C$.

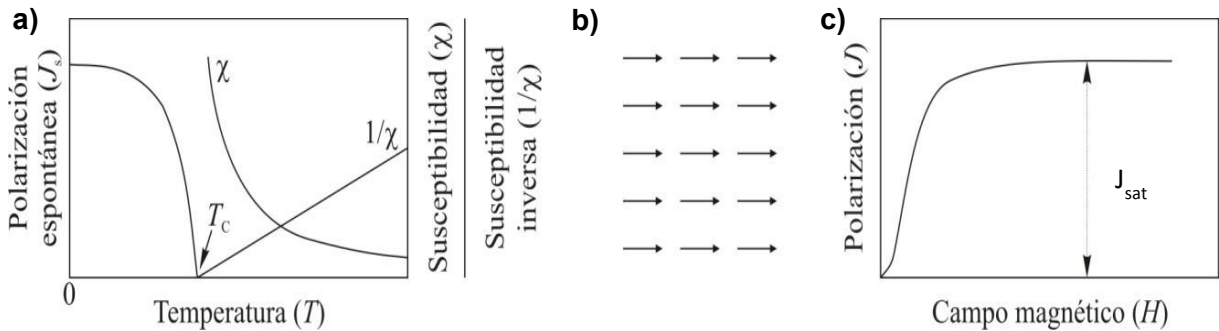


Figura 2.8. Comportamiento típico de un ferromagneto: a) Graficas en el que se observa la susceptibilidad magnética (χ) y la inversa de la susceptibilidad (χ^{-1}) frente a la temperatura, en las que se observa la polarización magnética espontánea a $T < T_C$; b) Esquema de los momentos magnéticos acoplados ferromagnéticamente en un ferromagneto $T < T_C$, y c) curva de polarización magnética de un ferromagneto.

A temperaturas inferiores a T_C los ferromagnetos muestran varios rasgos característicos. Principalmente está la aparición de una polarización magnética espontánea dentro de un determinado dominio. La polarización magnética espontánea aumenta con la disminución de la temperatura. Un bloque de ferromagneto contiene, por regla general, un número de dominios cuyas polarizaciones magnéticas espontáneas se compensan mutuamente de modo que la mayor parte de la polarización magnética total es cero. A medida que se incrementa el campo, la polarización se incrementa hasta llegar a la polarización magnética saturada, J_{sat} , que es cuando el campo es lo suficientemente alto. Los materiales ferromagnéticos exhiben una gran variedad de curvas de magnetización, que con frecuencia muestran una histéresis con respecto a la historia de la aplicación del campo magnético. Estas características de los ferromagnetos son particularmente importantes en algunas aplicaciones de los materiales magnéticos.

2.2.2.5 Metamagnetismo

Cuando se aplica un campo magnético a algunos materiales que no muestran o muestran una pequeña polarización magnética espontánea, se puede inducir una transición abrupta a un estado de alta polarización magnética. La transición se suele denominar *Transición Metamagnética*^[30], **TM**, y el estado de alta polarización

magnética es llamado metamagnético porque es un estado metaestable (desaparece tan pronto como el campo magnético es eliminado). Un parámetro importante del metamagnetismo es el campo crítico H_{crit} , en que se produce la TM (H_{crit} se asocia generalmente con la punto medio de la transición). El estado de campo menor ($H < H_{crit}$), de un material que exhibe una TM es generalmente antiferromagnético, ferromagnético, o en algunos casos especiales, paramagnético mejorado.

2.2.3 Dominios Magnéticos y ciclo de histéresis

Un material ferromagnético enfriado por debajo de su T_C está compuesto por regiones donde el alineamiento tiene la misma dirección de todos los momentos magnéticos. Estas regiones son denominadas dominios magnéticos los cuales están separados por barreras que son denominadas paredes y a lo largo de las cuales la dirección de la magnetización generalmente cambia. Normalmente los dominios son de tamaño microscópico y, para muestras policristalinas, cada grano contiene más de un dominio magnético con diferentes orientaciones. Por lo que, la magnitud de la magnetización para un sólido policristalino es la suma de todos los vectores correspondientes a todos los dominios.

La densidad de flujo B y la intensidad de campo H no son proporcionales en los materiales magnéticos. Las propiedades magnéticas macroscópicas de cualquier material magnético están caracterizadas por el ciclo de histéresis^[3, 28 - 30], el cual determina la idealidad del material magnético para una aplicación dada. El ciclo de histéresis se obtiene al aplicar un campo magnético $\mu_0 H$ a una muestra, midiendo el cambio de la magnetización M resultante en la dirección del campo. Partiendo del estado desmagnetizado inicial ($M = \mu_0 H = 0$ T), la magnetización aumenta con el incremento del campo y finalmente llega a la magnetización de saturación (M_{sat}). Cuando el campo magnético se reduce a cero desde el estado de saturación, y la muestra continúa magnetizada, la polarización en campo cero se denomina Magnetización de remanencia M_r . Puede ser devuelta a cero mediante la aplicación de un campo magnético inverso de intensidad $-\mu_0 H_c$ conocido como campo coercitivo, que mide la resistencia del imán a la desmagnetización.

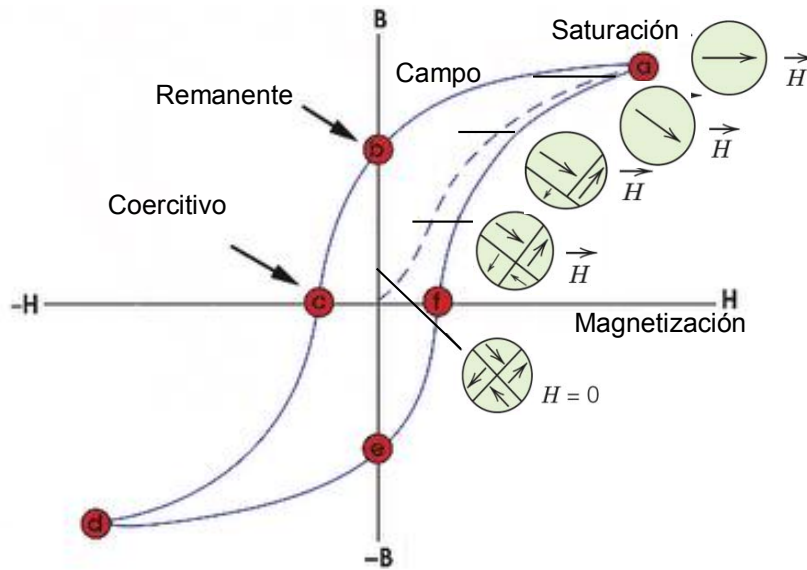


Figura 2.9. Comportamiento de B en función de H para un material magnético. Se presenta la configuración de los dominios en las diferentes etapas^[31].

Un incremento en el campo inverso aplicado magnetiza la muestra hasta la saturación en la dirección opuesta ($-M_{sat}$). Una gran magnetización espontánea M_s es un requisito previo para altos valores M_r , mientras que una constante de anisotropía magnetocristalina considerable puede resultar en grandes coercividades. En principio, las sustancias magnéticas se pueden clasificar en materiales magnéticos blandos y duros dependiendo de la facilidad con la que el material puede ser desmagnetizado, como se ilustra en la figura 2.9.

2.2.3.1 Materiales magnéticos blandos

Los materiales magnéticos blandos permiten la amplificación del flujo producido por una corriente eléctrica considerable, por lo tanto son importantes en cualquier aplicación que implique un cambio en la inducción magnética^[2929]. Se caracterizan por una baja coercitividad ($\mu_0 H_c \approx 0,2 \mu T - 1,25 \text{ mT}$, $H_c \approx 0,16 - 1000 \text{ Am}^{-1}$), alta permeabilidad (inicial) $\mu_i = dB/d(\mu_0 H)$ o susceptibilidad (inicial) $\mu_0 = dM/dH = \mu_i - 1$ ($\mu_i \approx \chi_0 \approx 10^5 - 10^6$ para $H \rightarrow 0$), que describe la respuesta de los materiales magnéticos a un campo magnético pequeño. Por lo tanto indica la cantidad de inducción magnética B que es generada por el material en un campo magnético H de una determinada intensidad y las pérdidas de alta y baja frecuencia.

Estas características suelen ir junto con una baja anisotropía magnetocristalina (al menos para una determinada temperatura), y una magnetostricción pequeña que describe el cambio en la forma de una muestra magnética durante el proceso de magnetización.

2.2.3.2 Materiales magnéticos duros

Los materiales magnéticos duros proporcionan campos magnéticos permanentes estables (después de la exposición a un campo magnético) y crean polos de superficie sin el gasto continuo de energía eléctrica^[29,29]. Ellos se caracterizan por su alta coercitividad ($\mu_0 H_c \approx 0,1 - 4 \text{ T}$, $H_c \approx 80 - 3200 \text{ kAm}^{-1}$), alta remanencia y un alto valor del máximo del producto energético ($(BH)_{\text{max}} \approx 10 - 500 \text{ kJm}^{-3}$). El máximo producto de la energía representa la energía magnética por unidad de volumen máxima que puede ser almacenada por un imán duro, lo que especifica el rendimiento o la fuerza de un imán permanente. $(BH)_{\text{max}}$ se define como el área rectangular máxima $B(H) = \mu_0 H + J$, encerrada en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis. El límite máximo teórico del $(BH)_{\text{max}}$ está dado por

$$(BH)_{\text{max}} \approx \frac{M_r}{4\mu_0} \quad (38)$$

2.2.4 Microestructura

Dependiendo de si los átomos de un imán están dispuestos espacialmente en forma periódica en estructuras cristalinas o al azar, el material magnético es cristalino o amorfo^[30, 33]. Mientras que en el primer caso las distancias entre vecinos cercanos son constantes, (ordenamiento atómico de corto alcance) y la estructura cristalina es periódica (ordenamiento atómico de largo alcance); en el último caso sólo se producen ordenamientos de corto alcance.

El patrón de interferencia de los imanes cristalinos como consecuencia de la difracción de rayos X, es nítido y refleja la simetría de la red cristalina. En contraste, para los materiales amorfos sólo se observan patrones de interferencia difusos para ángulos de difracción pequeños. En general, todos los sólidos son de

una extensión finita y muestran un desorden inevitable en el volumen. Estas desviaciones de la estructura cristalina o amorfa ideal (microestructura ideal) son llamadas estructuras defectuosas (microestructura real) y resultan en la falta de homogeneidad de los parámetros intrínsecos del material que influyen decisivamente en las propiedades magnéticas del material^[32].

2.2.4.1 Imanes cristalinos

Un material cristalino cuya red muestra una periodicidad de traslación perfecta se llama monocristal. En consecuencia, un policristal se compone de muchos granos monocristalinos de diferentes orientaciones. Independientemente de si el tamaño de grano es del orden del micrómetro o está en la escala nanométrica.

Los defectos de las estructuras cristalinas en los imanes se clasifican de acuerdo a sus extensiones geométricas en: defectos puntuales (dimensión cero), dislocaciones (una dimensión), defectos planares (dos dimensiones), y defectos volumétricos (tridimensional). Los imanes monocristalinos contienen sólo los defectos puntuales y las dislocaciones, en imanes policristalinos también pueden ocurrir defectos planares. Defectos volumétricos tales como poros o grietas son defectos generalmente macroscópicos.

Los defectos puntuales^[32] son defectos atómicos, tales como las vacancias, autointersticiales, impurezas intersticiales, impurezas de átomos de sustitución, o desorden atómico en aleaciones ordenadas que resultan en distorsiones de la red (figura 2.10). Las dislocaciones en su mayoría aparecen como de borde y dislocaciones de hélice o como una mezcla de ambas. Los defectos planares pueden aparecer bruscamente como es el caso para los bordes de fase o bordes gemelos, o son de uno o varios planos atómicos como es el caso de las fallas de apilamiento, los límites de fase en intermetálicos, y los bordes grano.

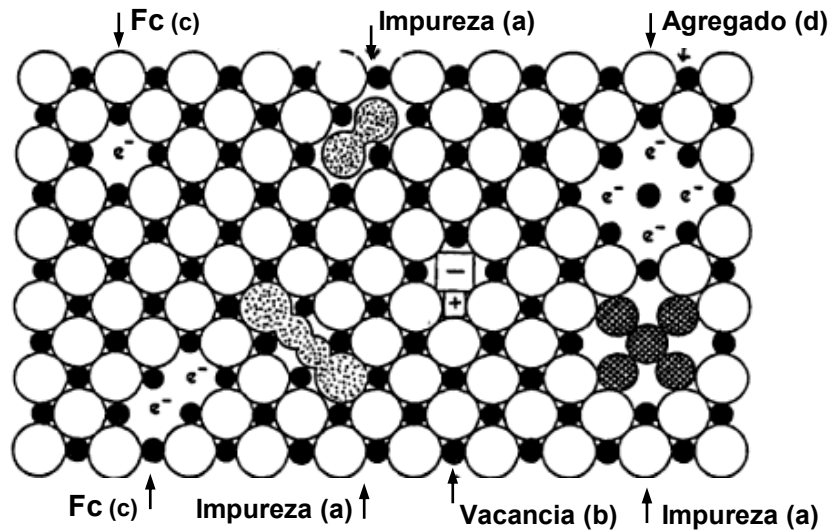


Figura 2.10. Esquema de algunos defectos puntuales, en un cristal de NaCl: a) impureza intersticial, b) vacancia autointersticiales, c) centros de color (Fc) y d) desorden atómico.

2.2.4.2 Imanes Amorfos

Los imanes amorfos son llamados también imanes vidriosos o “nanocristalinos”. El estado amorfo ideal (y también el estado líquido de la masa fundida) se caracteriza por las fluctuaciones estadísticas intrínsecas de la densidad de masa, conocidas como volúmenes libres o encerrados^[33], y también por fluctuaciones específicas de los parámetros intrínsecos del material, especialmente la energía de intercambio y la anisotropía magnética local.

2.3 Resonancia paramagnética electrónica

2.3.1 Evolución de la técnica

La espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), se inició en 1945, al publicar Zavoiski su trabajo^[34] en el que detectó una absorción de radio frecuencias (133 MHz) en una muestra de CuCl_2 , bajo un campo magnético de 4.75 mT. El experimento de Zavoiski se interpretó inmediatamente^[35] como una transición de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR, por sus siglas en inglés *Electronic Paramagnetic Resonance*), tal como hoy se conoce. Al año siguiente Zavoiski publicó el primer experimento en el intervalo de las microondas (3 GHz, banda S)^[36].

El resultado de Zavoiski contribuyó al desarrollo de la técnica, cuyos primeros experimentos se publicaron en 1946, de forma independiente, por Purcell y colaboradores^[37] y por Bloch^[38-39]. Desde el primer momento la técnica se mostró como una fina herramienta para el estudio de entidades paramagnéticas: la sensibilidad de la técnica permite estudiar sistemas (sólidos, líquidos, gases, sistemas vivos, etc.), con una muy baja concentración de los centros activos.

El descubrimiento experimental de la estructura hiperfina en los espectros de RPE por Penrose en 1949^[40] y su interpretación, dada por Abragam y Pryce^[41], como debida al acoplamiento entre los momentos magnéticos electrónicos y momentos magnéticos nucleares, convirtió a esta técnica en una herramienta aún más poderosa para obtener información estructural de los centros paramagnéticos. A ello contribuyó, en particular, lo que se empezó a llamar interacción superhiperfina (o en ocasiones, las menos, interacción hiperfina transferida), la cual no es más que una interacción hiperfina de la entidad paramagnética con sus núcleos vecinos.

En esta sección se incluyen los principios teóricos que conforman la técnica RPE, así como los conceptos que comprende: efecto Zeeman, Interacción fina, Interacción hiperfina e interacción cuadrupolar.

2.3.2 Especies paramagnéticas

La observación de la Resonancia Paramagnética Electrónica, RPE, está condicionada a la existencia de especies con momento magnético electrónico neto, es decir especies con momento angular orbital electrónico. En consecuencia, no es un fenómeno universal. De forma general, las especies paramagnéticas se engloban en dos categorías: **los radicales libres y los elementos de transición con electrones desapareados**, sin olvidar algunas otras especies, atómicas o moleculares, paramagnéticas^[42–44].

2.3.2.1 Radicales libres

Un radical libre es una molécula que posee un electrón desapareado, el cual es el origen de su paramagnetismo. Esta definición, demasiado general, incluye tanto a radicales orgánicos como a diferentes tipos de radicales inorgánicos, algunos de éstos presentes como defectos en distintos materiales (centros de color, impurezas localmente cargadas, trampas dadoras oceptoras en semiconductores, etc.). Son pocos los radicales que se pueden estudiar en cristales únicos; así que la mayoría de los resultados obtenidos en estudio de RPE son valores medios.

Los valores principales del tensor de Zeeman están relacionados entre el coeficiente de acoplamiento espín–órbita y la separación de los niveles excitados. Este efecto es muy pequeño de tal modo que los valores de g (*factor de desdoblamiento giromagnético*) difieren muy poco; para los radicales orgánicos el valor es muy cercano al valor del electrón libre (2.0023), mientras que para los inorgánicos se encuentran en un intervalo de 1.900 a 2.100.

2.3.2.2 Iones y átomos paramagnéticos

Desde el origen de la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), el estudio de los iones paramagnéticos mediante esta técnica ha dado lugar a un gran número de publicaciones^[45]. Cada configuración electrónica presenta un comportamiento característico. En general es posible determinar el estado de oxidación de la especie paramagnética, los átomos o núcleos con espín nuclear

diferente de cero (enlace químico), así como el grado de covalencia de los enlaces. Por otra parte, la dependencia del espectro con la orientación del campo magnético, suministra información detallada sobre la simetría del entorno magnético de la especie paramagnética, y en algunos casos en que las especies son enantioméricas se puede determinar el tipo de enantiómero.

Por otra parte, la sensibilidad de la técnica, permite detectar trazas de concentración (10^{-9} ppm), transformando a la espectroscopía de RPE en una potente herramienta analítica. Cabe mencionar que el estudio, no se limita a muestras monocristalinas, sino que también es posible analizar muestras desordenadas, como polvos amorfos, policristalinos y vidrios^[32].

2.3.3 Conceptos generales

2.3.3.1 Efecto Zeeman^[46–50]

El fenómeno de la resonancia magnética es consecuencia de que existen sistemas físicos (átomos, iones, núcleos, etc.) que poseen un momento magnético permanente. En presencia de un campo magnético, ese momento interacciona con el campo y se produce desdoblamiento en los niveles energéticos del sistema (efecto Zeeman). Si se considera un dipolo magnético de momento $\vec{\mu}$ sometido a un campo magnético externo \vec{H} , el dipolo experimenta una interacción de energía $\xi = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$, y si se toma el eje Z en la dirección del campo se tiene, $\xi = -\mu_z H_z$. Para partículas de momento angular intrínseco $\hbar [S(S + 1)]^{1/2}$ asociado a un espín \vec{S} (es costumbre usar \vec{S} al referirse a electrones y \vec{I} al referirse a núcleos) el momento magnético asociado es

$$\vec{\mu}_s = \gamma_s \vec{S} = -\frac{g_e \beta}{\hbar} \vec{S}, \quad \vec{\mu}_l = \gamma_l \vec{I} = -\frac{g_l \beta_N}{\hbar} \vec{I} \quad (39)$$

Donde β y β_N son el *magnetón de Bohr* y el *magnetón nuclear*, respectivamente, cuya expresión (en el sistema internacional de unidades) es

$$\beta = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad \beta_N = \frac{\beta}{1.837}; \quad (40)$$

Por otra parte, g_e y g_l se denominan *factores g* o *factores de desdoblamiento*, y γ_s y γ_l se llaman *factores giromagnéticos*. En el caso de electrones es costumbre expresar la interacción Zeeman mediante el factor g mientras que en el caso de núcleos es costumbre expresarla mediante el factor giromagnético γ .

Si se consideran por simplicidad partículas de espín $1/2$, la componente z del momento dipolar μ_z tiene dos valores asociados a los dos valores de la proyección del espín: $\pm 1/2$ y cuando interacciona con el campo magnético hay dos niveles de energía distintos $\pm \mu_z H_z$, como se indica en la figura 2.9.

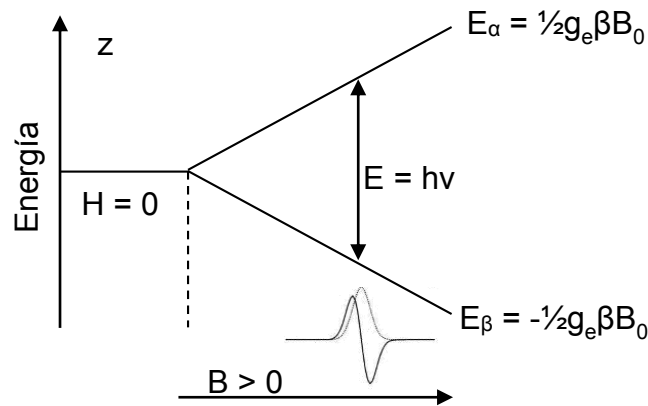


Figura 2.11. Niveles de energía para un electrón ($S=1/2$) en un campo magnético

Entre estos dos niveles se pueden inducir transiciones mediante fotones de energía $h\nu = 2 \mu_z H_z$. El valor de la frecuencia a usar, que depende naturalmente del valor del momento magnético y del campo magnético aplicado. Para un núcleo de espín $1/2$, se tiene $|m_l| = 1/2$ y $|\mu_z| = \gamma_l \hbar / 2$ y la energía del fotón será:

$$h\nu = 2\mu_z H_z = \gamma_l \hbar H_z = g_l \beta_N H_z \quad (41)$$

Para el caso de un protón, $\gamma_l = 26.7519 \times 10^3 \text{ rad} \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ó $g_l = 5.585$; entonces los valores más usuales de campo magnético: 14 kG y 23.5 kG corresponden a frecuencias de 60MHz y 100MHz que están en el intervalo de la radiofrecuencia. Por otra parte, para un electrón $|m_s| = 1/2$ y $|\mu_z| = g_e \beta / 2$, por tanto la energía del fotón será

$$h\nu = 2\mu_z H_z = g_e \beta H_z \quad (42)$$

El momento angular total del electrón puede diferir debido al espín, dado que éste se acopla con el momento angular orbital (por la interacción espín-órbita) para dar un momento resultante \vec{J} . El momento magnético del electrón se relaciona con dicho momento angular total mediante una expresión análoga a la ecuación (39) $\mu_J = g \cdot \beta \cdot \vec{J} / \hbar$, donde el factor g puede diferir de g_e . Por otra parte, los núcleos se acoplan débilmente a su entorno, de manera que sus momentos angulares y magnéticos, son muy poco afectados por el entorno. En el anexo II, se recopilan las propiedades magnéticas del electrón y de algunos núcleos de espín $1/2$ y mayores^[50].

2.3.3.2 Desdoblamiento de campo cero^[51-55]

Cuando el estado fundamental tiene una multiplicidad de espín mayor que 2 ($S > 1/2$), su interacción con estados excitados más próximos en energía, a través del acoplamiento espín órbita de segundo orden, puede provocar un desdoblamiento de sus componentes de Zeeman en ausencia de un campo magnético externo. Este fenómeno, conocido como desdoblamiento a campo cero, se traduce en una anisotropía magnética del ion metálico y se expresa mediante el hamiltoniano siguiente

$$H_z = S \cdot D \cdot S \quad (43)$$

Donde D es el tensor de anisotropía. El Hamiltoniano de espín total, teniendo en cuenta la perturbación Zeeman, es

$$H = \beta g \cdot S \cdot H + S \cdot D \cdot S \quad (44)$$

Donde g es el tensor g , que tiene en cuenta la anisotropía local del ion metálico. Si los tensores g y D poseen el mismo eje principal, la ecuación anterior se puede escribir como

$$H = \beta g_u S_u H_u + D \left[S_z^2 - S \frac{(S+1)}{3} \right] + E [S_x^2 + S_y^2] \quad (45)$$

Donde el índice u ($u = x, y, z$) denota la dirección del campo magnético aplicado. D y E son los parámetros de desdoblamiento a campo nulo axial y rómbico, respectivamente. El valor medio del factor g viene dado por

$$g^2 = \frac{(g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)}{3} \quad (46)$$

Dado que son interacciones de segundo orden, D es pequeño (del orden de unos cm^{-1}) y por tanto solo se manifestarán a muy bajas temperaturas.

Este efecto puede ser importante para algunos iones metálicos de transición estudiados en esta Tesis tales como cobalto(II) y níquel(II), con estados fundamentales de espín $S = 3/2$ y $S = 1$, respectivamente. Este desdoblamiento lleva a los niveles indicados en la figura siguiente

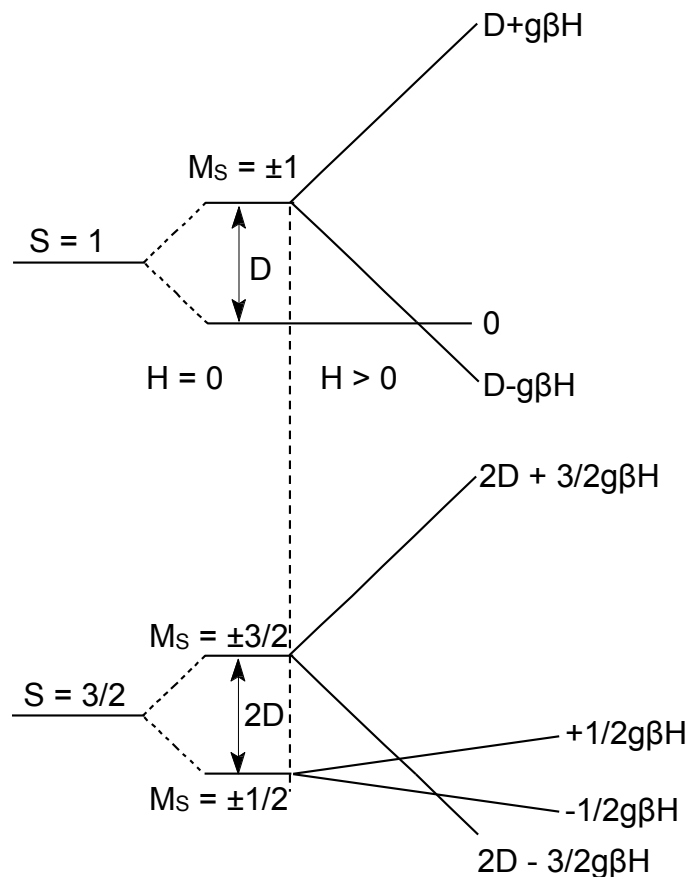


Figura 2.12. Desdoblamiento a campo nulo ($H = 0$) de los estados de espín $S = 1$ y $S = 3/2$. desdoblamiento de las componentes Zeeman por la aplicación de un campo magnético ($H \neq 0$) en la dirección Z (paralela)

2.3.3.3 Condición de resonancia^[13, 45-53]

Como en cualquier espectroscopía, de entre todas las posibles transiciones entre los diferentes niveles, algunas son más probables que otras. Las transiciones entre niveles estacionarios se estudian en mecánica cuántica usando la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Dicha teoría da la expresión de la

probabilidad de que el ion pase de un estado inicial M_J a otro final M'_J . Esa probabilidad depende de la orientación relativa del campo magnético principal \vec{H} y del campo magnético de microondas H_1 . De aquí se obtienen las *reglas de selección* para las transiciones “permitidas” que son

$$\Delta M_J = \pm 1 \quad (47)$$

Es decir, las microondas sólo producen transiciones desde un nivel M_J al siguiente $M_J + 1$. Como la separación en energía entre dos niveles Zeeman es $g \beta H$, las transiciones entre esos niveles tienen lugar absorbiendo (o emitiendo) un fotón cuya energía sea igual a dicha separación, que en nuestro caso corresponde a una frecuencia ν en el intervalo de las microondas. Por tanto la *condición de resonancia* será

$$g\beta H = h\nu = \hbar\omega \quad (48)$$

Nótese que todas las transiciones tienen la misma energía, por tanto, el *espectro* de RPE consistirá en una sola línea. Si no hubiera ningún proceso de relajación (disipación de energía), se acabarían igualando las poblaciones de todos los niveles y no habría más absorción de energía. En un ion libre, cuando H_{S-O} (hamiltoniano de espín-orbita) y H_Z (hamiltoniano de Zeeman) son \ll que H_e (hamiltoniano electrónico), los números cuánticos L y S siguen siendo válidos, entonces g toma el valor

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (49)$$

El cual, se denomina *factor de Landé*. En la expresión (2-6) se ve que el parámetro g depende no sólo del momento angular intrínseco (el espín) sino también del orbital, por lo tanto, el parámetro g del ion libre indica el grado de contribución orbital al momento magnético.

2.3.3.4 Hamiltoniano atómico y de espín^[55 - 57]

La energía de un ion o radical que contenga electrones desapareados o núcleos de espín no nulo y forme parte de un compuesto, es decir, no nos referimos a un ion aislado, puede expresarse por el operador hamiltoniano siguiente

$$H = H_{el} + H_{CC} + H_{S-O} + H_{S-S} + H_{Ze} + H_{hf} + H_{Zn} + H_{ll} + H_Q \quad (50)$$

H_{el} es el hamiltoniano electrónico, que contiene la energía cinética de cada electrón (es el potencial de cada electrón respecto a los núcleos y las energías de repulsión de los electrones entre sí). Esto puede expresarse como

$$H_{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{r_{ni}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (51)$$

Donde i y j indican sumas extendidas a los electrones y n indica suma extendida a los núcleos. El orden de magnitud de este término es 10^4 – 10^5 cm^{-1} (1.2 – 12 eV). H_{CC} , representa la interacción con el campo cristalino que desplaza y desdobra los niveles de energía electrónicos. Tiene su origen en las cargas electrostáticas de los iones en el caso de los compuestos iónicos, y en los enlaces químicos en el caso de compuestos covalentes. En esencia es un *efecto Stark* (es el desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales debido a la presencia de un campo estático), que proviene de un potencial eléctrico de la forma

$$V_{CC} = \sum_{i,p} \frac{q_p}{r_{ip}} \quad (52)$$

Donde la suma se extiende a las cargas iónicas, p , y a los electrones, i . Esta expresión es una aproximación hecha suponiendo cargas puntuales. En general se distinguen tres casos

- Campo fuerte:** $H_{CC} > H_{el} > H_{S-O}$; este caso se da en los elementos de transición (Pd^{2+} y Pt^{2+}) ($4d^n$ y $5d^n$).
- Campo medio:** $H_{el} > H_{CC} > H_{S-O}$; tiene lugar en los elementos de la primera serie de transición, por ejemplo Fe^{2+} y Cu^{2+} ($3d^n$).
- Campo débil:** $H_{el} > H_{S-O} > H_{CC}$; este caso se da para las tierras raras ($4f^n$ y $5f^n$).

El término H_{S-O} describe las interacciones espín-órbita, y se escribirse como

$$H_{S-O} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (53)$$

Donde λ es la constante de acoplamiento espín – órbita, \vec{L} es el momento angular orbital y \vec{S} el momento angular de espín. La energía implicada es del orden de 10^2 cm^{-1} que es inferior a la del campo cristalino. Para los elementos de transición de la primera serie, y superior para las tierras raras.

H_{S-S} expresa la interacción entre los espines electrónicos y tiene la forma

$$H_{S-S} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (54)$$

El orden de magnitud de esta interacción es $0 - 10 \text{ cm}^{-1}$, similar a la del efecto Zeeman electrónico, en cuyo caso el espectro tiene una notable dependencia angular. Si la simetría es axial, $E = 0$.

Los términos H_{Ze} y H_{Zn} son los correspondientes al efecto Zeeman electrónico y nuclear

$$\begin{aligned} H_{Ze} &= \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) = \beta \vec{S} \cdot \hat{g} \cdot \vec{H} \\ H_{Zn} &= -\sum_k g_k \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}_k \end{aligned} \quad (55)$$

Donde β y β_N son los magnetones de Bohr y nuclear, respectivamente. El término Zeeman electrónico tiene un valor aproximado $0,3 \text{ cm}^{-1}$ (banda X) para campos magnéticos típicos $3,000 \text{ G}$ y frecuentemente es anisótropo. El término Zeeman nuclear es tres órdenes de magnitud inferior y generalmente es isótropo. Estos términos dan cuenta de las principales interacciones en la RPE y la RMN, respectivamente.

Las interacciones hiperfina y espín – espín nuclear tienen una forma análoga

$$H_{hf} = \vec{S} \sum_k \vec{A}_k \cdot \vec{I}_k, \quad H_{II} = \sum_{k>l} \vec{I}_k \cdot \hat{J}_{kl} \cdot \vec{I}_l \quad (56)$$

Estos términos suelen ser los responsables de la estructura hiperfina observada en los espectros de resonancia magnética.

Para sistemas con altos valores de espín ($S > 1/2$) se puede observar una interacción adicional llamada desdoblamiento de estructura fina. Esta interacción es debida al campo eléctrico cristalino que sienten los electrones desapareados a través del acoplamiento espín-órbita y la interacción dipolo-dipolo magnético entre electrones desapareados. Se representa por el tensor de segundo orden, llamado el tensor de estructura fina D . Esta interacción permite un desdoblamiento de las líneas RPE en campo magnético cero. Respecto a sus ejes principales el Hamiltoniano de estructura fina puede ser escrito como

$$H_{fh} = D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 \quad (57)$$

Aquí D_x, D_y, D_z son los elementos de la diagonal del tensor D de segundo orden. La traza de D es igual a cero; es decir; $D_x + D_y + D_z = 0$; por consiguiente hay solo dos términos de los elementos de la diagonal independientes. Usualmente los valores principales del tensor D son expresados en términos de dos parámetros independientes D y E por medio de las siguientes relaciones

$$D_x = -\frac{1}{3}D + E \quad D_y = -\frac{1}{3}D + E \quad D_z = -\frac{2}{3}D \quad (58)$$

Finalmente, la energía cuadrupolar es

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (59)$$

Donde Q es el momento cuadrupolar escalar, $\partial^2 V / \partial z^2$ es el gradiente de campo y η el parámetro de asimetría

$$\eta = \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)}{\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}} \quad (60)$$

La cual es cero para simetría axial. La energía cuadrupolar puede estudiar su influencia en los espectros de RMN o RPE. Los términos H_{el} , H_{CC} y H_{S-O} , implican mucha más energía que los otros, por lo que se tratan por separado y suelen denominarse hamiltoniano atómico. Éstos son los que se utilizan en espectroscopía óptica puesto que implican energías de fotones en el intervalo óptico.

Los términos restantes suelen denominarse hamiltoniano de espín

$$H_{\text{espin}} = H_{Zn} + H_{hf} + H_{S-S} + H_Q + H_{Zn} + H_{II} \quad (61)$$

Por regla general, sólo algunos de esos términos estarán presentes (figura 2.11), con lo que nos encontraremos en los siguientes casos típicos:

$$H = H_{Ze} + [H_{hf} + H_{S-S}] \quad \text{Resonancia Paramagnética Electrónica} \quad (62)$$

$$H = H_{Zn} + [H_{II}] \quad \text{Resonancia Magnética Nuclear} \quad (63)$$

$$H = H_Q + [H_{Zn}] \quad \text{Resonancia Cuadrupolar Nuclear} \quad (64)$$

$$H = H_{nuclear} + [H_{Zn} + H_Q] \quad \text{Efecto Mössbauer} \quad (65)$$

En el caso de espectros que sean singuletes sin estructura solo se observa el primer término de cada hamiltoniano. El término $H_{nuclear}$ de la ecuación 65, se refiere a una transición nuclear de energía típica de decenas de keV y no forma parte de un “hamiltoniano de espín”.

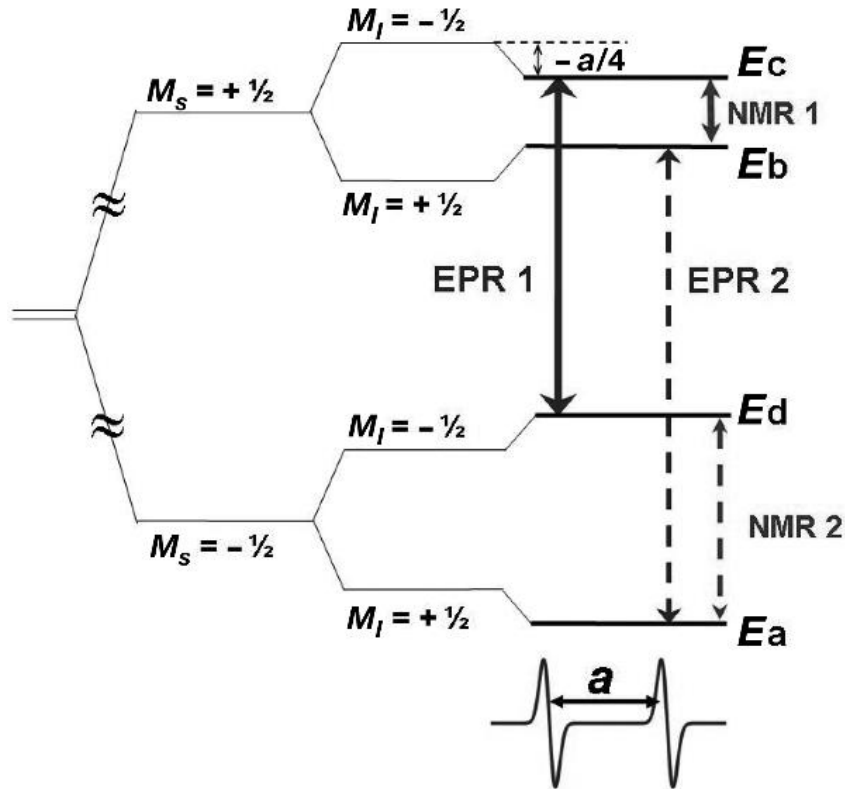


Figura 2.13. Diagrama de niveles de energía de un sistema con $S = 1/2$ y $I = 1/2$, en el que se observa el desdoblamiento de Zeeman electrónico (H_{ze}), Zeeman nuclear (H_{zn}) y desdoblamientos hiperfino (H_{hf}). a es la constante de acoplamiento isotrópico hiperfino con valor $a > 0$.

Cuando más de un núcleo equivalente está presente en el sistema, los niveles de energía se describen por la *ecuación 62* (se dividen por cada núcleo equivalente). Por lo general, una especie paramagnética que posee dos núcleos de hidrógeno equivalente, los estados energéticos desdoblara un doblete. La interacción de un electrón no apareado con n núcleos equivalentes se estimar mediante la siguiente ecuación:

$$2nl + 1$$

Donde l es el espín electrónico de la especie paramagnética, para el hidrógeno ($l = 1/2$). Las intensidades relativas de las absorciones RPE se dan por la expansión binomial de $(1 + x)^n$. Por tanto, los conjuntos sucesivos de coeficientes de n incremento se obtienen a través del triángulo de Pascal (anexo II).

2.3.4 Relajación y ancho de línea^[55-58]

Suponiendo que la población del nivel inferior del doblete Zeeman sea mayor que la del nivel superior (equilibrio térmico), al incidir sobre la muestra fotones de la energía adecuada se producirá una absorción neta de los mismos. Esa disminución en el número de fotones es lo que se detecta en la técnica. Pero si la absorción continúa actuando, las poblaciones de ambos niveles terminarán igualándose y no habrá absorción neta; se ha *saturado* la transición. Los llamados *procesos de relajación* “distienden” el sistema de energía, devolviéndolo al nivel inferior, con lo que la absorción de fotones puede seguir teniendo lugar.

Estos procesos de relajación son fundamentales en todas las espectroscopias, pero son particularmente importantes en las técnicas de resonancia magnética porque la separación entre los niveles implicados en la transición es pequeña comparada con la separación entre los niveles implicados en otras técnicas espectroscópicas. Por ejemplo, para la RPE, a $T = 300\text{K}$ y campo de 1 T , la relación de las poblaciones $f = n_2/n_1$ es $f = 0.996$; y a $T = 1\text{K}$ es $f = 0.35$.

El nivel superior se vacía por varios mecanismos. En un material, los espines interaccionan con el entorno cediendo energía al medio externo, que suele denominarse red (por referencia a la estructura cristalina). Este proceso se denomina

relajación espín-red y se caracteriza mediante un tiempo de relajación longitudinal T_1 . Por otra parte, los espines pueden ceder la energía a otros espines vecinos; este proceso se denomina **relajación espín-espín** y se caracteriza por un tiempo transversal T_2 .

La anchura de una línea de resonancia depende de la anchura en energía del nivel superior ΔE (suponiendo el inferior de anchura cero). El principio de incertidumbre de Heisenberg relaciona ΔE con el tiempo de vida, Δt , en el nivel superior, $\Delta E \Delta t \sim \hbar$. Por tanto, los procesos de relajación que determinan el tiempo de vida en el nivel superior, determinan *el ancho de línea intrínseco* o "**natural**"; frecuentemente ese proceso es *el espín-red*. En algunos casos, T_1 es muy corto y la línea se hace tan ancha que no puede apreciarse. Los mecanismos que ensanchan la línea de resonancia de cada átomo se denominan de **ensanchamiento homogéneo**.

En muchos sistemas la anchura de la línea que se mide se debe a otros mecanismos distintos a los procesos de relajación. Esto ocurre cuando el campo local que actúa sobre diferentes grupos de espines no es igual, cada grupo de espines da lugar a una línea (con su ancho natural) desplazada y lo que se observa es una envolvente mucho más ancha. Este ensanchamiento se denomina **inhomogéneo**. Esos campos locales diferentes pueden ser debidos a múltiples causas, como son:

- a) ligeras diferencias en el campo cristalino (muestra no homogénea)
- b) Inhomogeneidades en el campo magnético
- c) Interacción dipolar entre espines con diferentes frecuencias de Larmor (cambia el campo magnético local).

2.3.5 Dilución Magnética^[52, 55-57]

La forma o perfil de las líneas de resonancia están determinadas por el tipo de interacciones existentes entre el sistema de espines y su entorno, mientras que el ancho de la línea depende de la intensidad de la interacción y el tiempo de relajación. Cuando se observa una señal muy ancha se dice que la muestra está saturada

(quiere decir que los iones paramagnéticos se encuentran muy cercanos), por lo que solo se puede decir que la muestra presenta un especie paramagnética. Para resolver este problema, una alternativa es realizar una dilución magnética de la muestra. Consiste en disolver la muestra paramagnética en un disolvente (estudio en estado líquido) o en una matriz diamagnética (estado sólido) en una concentración conocida. Para que el disolvente o material sea adecuado para la dilución debe cumplir con las siguientes características:

- a) El disolvente y/o matriz debe ser inerte a la radiación de microondas (1 GHz – 300 GHz), así como no presentar señal alguna bajo la radiación.
- b) El disolvente y/o matriz debe ser inactiva a la muestra. En el caso de los estudios en estado sólido cristalino, además deben ser isomórfico, isoestructural y presentar la misma celda unidad.

Como resultados obtenemos una mayor resolución del espectro de RPE, en donde se pueden determinar la anisotropía magnética de la muestra, la estructura fina, hiperfina y superhiperfina (dependiendo del grado de resolución del espectro), así como el tipo de átomos que interactúan con la especie paramagnética en estudio.

2.3.6 Campo magnético^[50, 56-60]

La condición de resonancia es $h\nu = g \beta H$, si se sustituyen los valores de h y β y se tiene en cuenta que el valor de g suele ser cercano a 2, se tiene una relación entre la frecuencia de resonancia ν y su campo magnético asociado. Los intervalos de frecuencia o “bandas” principales en las que se trabaja se indican en el anexo I, junto con el campo aproximado correspondiente a $g \cong 2$. Las bandas de trabajo que van desde 1 GHz (banda L) hasta 75 GHz (banda E) se utilizan electroimanes para producir el campo magnético. A partir de la banda W (95 GHz), se emplea un imán superconductor para producir un campo elevado y bobinas para realizar el barrido.

Es necesario que el campo sea muy homogéneo sobre el volumen de la muestra. Para preservar la forma de la línea, las variaciones del campo sobre la muestra deben ser menores que 1/10 de la anchura de la línea, que no suele ser

menor de 0,1 G, esto supone una uniformidad de 10 mG que es $\sim 10^{-5}$ de uniformidad relativa en el volumen de la muestra. Para conseguir esta homogeneidad en los electroimanes, se hacen las placas polares del mayor diámetro posible y se corrigen por efecto borde. Por otra parte, el campo también ha de ser estable durante el tiempo necesario para el registro del espectro; con estabilizadores electrónicos que miden el campo por efecto Hall se obtienen estabilidades de 10^{-5} .

Como se indicó anteriormente; para llegar a la condición de resonancia se puede dejar fijo el valor del campo magnético y variar la frecuencia (la energía del fotón); o bien, se puede fijar la frecuencia de las microondas y variar el campo hasta que la separación en energía de los niveles coincida con la del fotón (véase la figura 2.11). Esta segunda opción es la más conveniente en los espectroscopios de RPE dado que hay varias razones para no variar la frecuencia de las microondas:

- i) La potencia proporcionada por el generador depende directamente de la frecuencia, por tanto, habría que añadir un estabilizador de potencia.
- ii) No es factible sintonizar automáticamente los componentes del circuito sensibles a la frecuencia, como son las dimensiones de la cavidad resonante, los sintonizadores, aisladores, atenuadores, detector, etc.
- iii) Los Klistrón (válvula de vacío de electrones, en la cual se modula la velocidad de los electrones), usuales sólo pueden variar su frecuencia en ± 5 ó 10%, con lo que las líneas anchas sólo podrían ser barridas en una fracción de su anchura.

Cuando el espectro se obtiene barriendo el campo, se eliminan las dificultades anteriores y es posible barrer desde campo cero hasta varias veces la intensidad del campo resonante. Normalmente, se efectúa un barrido lineal del campo magnético.

La medida precisa del valor del campo magnético se realiza mediante sondas de efecto Hall que suelen utilizarse para el control electrónico del barrido del campo. Para tener mayor precisión ($\sim 10^6$) se utiliza la medida de la resonancia magnética de protones (gausmetro o vatímetro de RMN); conociendo el valor de g_N para los protones se mide la frecuencia resonante de radiofrecuencia y se deduce el valor del campo.

Referencias

1. F. A. J. L. James. "**Michael Faraday: A Very Short Introduction**". 1° Edition, Oxford University Press, 2010.
2. N. E. Cusack. "**The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction**". Adam Hilger, Bristol, 1988
3. a) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. "**Solid State Physics**". W. B. Saunders Company, New York, 1976; b) W. D. C., "**Materials Science and Engineering An Introduction**". Seventh Edition, ed. J.W.S. Inc. 2007.
4. R. L. Carlin. "**Magnetochemistry**", Ed. Springer-Verlag, (Berlín, Heidelberg, New York, Tokyo), 1986.
5. O. Kahn. "**Molecular Magnetism**", VCH Publishers, New York, 1993.
6. J. H. Van Vleck. "**The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities**", Oxford University Press, Oxford, 1932.
7. B. Bleaney, K. D. Bowers. *Proc. Roy. Soc. London A* 214 (1952) 451.
8. G. E. Pake, T. L. Estle. "**The Principles of Electron Paramagnetic Resonance**". W. A. Benjamin, Inc.: Reading, Massachusetts, 1973.
9. R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn. "**Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems**". D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1985.
10. P. W. Anderson. *Phys. Rev.* 115 (1959) 2.
11. P. J. Hay, J. C. Thibeault y R. J. Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4885.
12. O. Kahn, B. J. Briat. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 72 (1976) 268-281
13. A. Bencini, D. Gatteschi. "**EPR of Exchange Coupled Systems**". Springer - Verlag: Berlin, 1990.
14. R. E. Coffman, G. R. Buettner. *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2387.
15. S. K. Hoffmann, W. Hilczler, J. Goslar. *Applied Magn. Reson.* 7 (1994) 289.
16. C. J. O'Connor. *Prog. Inorg. Chem.* 29 (1982) 203.
17. a) E. D. Vieira, G. Facchin, M. H. Torre, A. J. Costa-Filho. *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 1614; b) A. D. Naik, B. Tinant, K. Muffler, J. A. Wolny, V. Schünemann, Y. Garcia. *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1365; c) M. K. Paira, T. K. Mondal, E. López-Torres, J. Ribas, C. Sinha. *Polyhedron* 29 (2010) 3147; d) L. Xu, J. Lv, P. Sang, J.-W. Zou, Q.-S. Yu. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 953 (2010) 170.

18. a) M. Ardon, A. Bino, K. Michelsen, E. Pedersen. **J. Am. Chem. Soc.** 109 (1987) 5855; b) C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, S. Álvarez. **J. Am. Chem. Soc.** 18 (2002) 5197.
19. a) J. A. Bertrand, T. D. Black, P. G. Eller, F. T. Helm, R. Mahmood. **Inorg. Chem.** 15 (1976) 2965; b) A. Garcia-Raso, J. J. Fiol, F. Bádenas. **Polyhedron** 15 (1996) 4407; c) M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues. **Inorg. Chem.** 42 (2003) 8406; d) J. Tang, J. Sanchez-Costa, A. Golobic, B. Kozlevcar, A. Robertazzi, A. V. Vargiu, P. Gamez, J. Reedijk. **Inorg. Chem.** 48 (2009) 5473; e) J. Titiš, J. Hudák, J. Kozišek, A. Krutošíková, J. Moncol', D. Tarabová, R. Boca. **Inorg. Chim. Acta** 388 (2012) 106.
20. a) G. A. Jeffrey. **"An Introduction to Hydrogen Bonding"**. Oxford University Press, New York, 1997; b) T. Steiner. **Angew. Chem. Int. Ed.** 41 (2002) 48.
21. G. Gilli, F. Belluci, V. Ferretti, V. Bertolasi. **J. Am. Chem. Soc.** 111 (1989) 1023.
22. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders. **J. Am. Chem. Soc.** 112 (1990) 5525
23. C. A. Hunter, J. Singh, J. M. Thornton. **J. Mol. Biol.** 218 (1991) 837.
24. C. Janiak. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** 21(2000) 3885.
25. M. Kagánov, V. Tsukérnik. **"La naturaleza del Magnetismo"**. Editorial Mir, URSS, Moscú, 1985.
26. G. A. Bain, J. F. Berry. **J. Chem. Edu.** 85 (2008) 532.
27. P. W. Selwood. **"Magnetochemistry"**. Interscience Publishers Inc., New York, EE. UU. 1943.
28. S. Blundell. **"Magnetism in Condensed Matter"**. Oxford University Press, UK, 2001.
29. N. A. Spaldin. **"Magnetic Materials: Fundamentals and Applications"**. 2nd Ed., Cambridge University Press, EE.UU., NY, 2011.
30. C. Kittel. **"Introduction to Solid State Physics"**. 7th Ed., John Wiley & Sons, Inc. USA, NY, 1996.
31. H. D. Young. **"University Physics: Extended Edition"**. 8th Ed., University Physics, Addison-Wesley, 1992.
32. a) C. Klick. **"Properties of Electron Centers"**. J. H. Crawford, Jr, y L. M. Slifkin, editors. Springer-Verlag US, Vol. 1 *Point defects in solids*, N.Y. (1972); b) J. M. Spaeth. **"Application of Magnetic Resonance Techniques to the Study of Defects in Solids en Physical Methods of Chemistry"**. B. W. Rossister y J. F. Hamilton editors, John Wiley and Sons. Vol. V, *Determination of structural features of crystalline and amorphous solids*. N.Y. (1990); c) J. M. Spaeth, J. R. Niklas, R. H. Bartram. **"Structural Analysis of Point Defects in Solids"**. Springer, Ed., Berlin, (1992).

33. a) M. H. Cohen, D. Turnbull. *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1164; b) T. Egami, K. Maeda, V. Vitek. *Philos. Mag. A* 41 (1980) 883.
34. E. Zavoiski. *J. Phys. (USSR)* 9 (1945) 211.
35. J. Frenkel. *J. Phys. (USSR)* 9 (1945) 299.
36. E. Zavoiski. *J. Phys. (USSR)* 19 (1946) 197.
37. E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound. *Phys. Rev.* 69 (1946) 37.
38. F. Bloch. *Phys. Rev.* 70 (1946) 474.
39. F. Bloch. *Phys. Rev.* 70 (1946) 460.
40. R. P. Penrose. *Nature* 163 (1949) 992.
41. A. Abragam, M. H. L. Pryce. *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 135 – 173.
42. a) A. M. Portis. *Phys. Rev.* 91 (1953) 1071; b) A. M. Portis. *Phys. Rev.* 104 (1954) 584.
43. G. Feher. *Phys. Rev.* 103 (1956) 834.
44. S. Geschwind. “*Optical Techniques in EPR in Solids en Electron Paramagnetic Resonance*”. S. Geschwind, Ed., Plenum, N.Y., (1972).
45. A. Abragam, B. Bleaney. “*Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ion’s*”. Dover Publications Inc. N.Y. (1980).
46. a) D. L. Griscom. *J. Non-Cryst. Solids* 40 (1980) 211; b) D.L. Griscom. *Glass: Sci. Technol.* 48 (1990) 151; c) J. R. Pilbrow. *Appl. Magn. Reson.* 6 (1994) 161.
47. a) M. H. Cohen, D. Turnbull. *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1164; b) T. Egami, K. Maeda, V. Vitek. *Philos. Mag. A* 41 (1980) 883. c) P. Poole, H. A. Farach. “*Teoría de la resonancia magnética*”. Reverté, Barcelona, España, (1976).
48. K. A. McLaughlan. “*Magnetic Resonance*”. Clarendon Press, Oxford, (1972).
49. J. A. Mc Millan. “*Paramagnetismo electrónico*”. Programa regional de desarrollo científico y tecnológico, Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Estados Unidos, Washington, D. C., (1975).
50. R. S. Drago. “*Physical Methods for Chemists*”. 2nd Ed., Saunders College Publishing, Inc., USA, New York, (1992).
51. a) S. J. Barnett. *Phys. Rev.* 42 (1932) 147 b) S. J. Barnett, G. S. Kenny. *Phys. Rev.* 87 (1952) 723; c) G.G Scott. *Phys. Rev.* 104 (1956) 1497.
52. C. P. Slichter. “*Principles of Magnetic Resonance*”. 3rd. Ed., Editorial Springer-Verlag, Berlín, (1989).
53. a) L. Bance, A. Bencini, D. Gattechi, C. Zancini. *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 9; b) O. S. Torosyan. *J. Magn. Res. A* 106 (1994) 266

54. a) Y. V. Yablokov, V. A. Gaponenko, L. V. Mosina, V. A. Kogan, T. A. Zhuchenko. J. **Struct. Chem.** 14 (1973) 197; b) V. A. Gaponenko, L. V. Mosina. Y. V. Yablokov. J. **Struct. Chem.** 14 (1973) 404;
55. A. Carrington, A. D. McLachlan. "**Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics**". Chapman Hall, Londres, (1979).
56. J. A. Weil, J. R. Bolton. "**Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**". 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, New Jersey, (2007).
57. M. Ikeya. "**New Applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy**". World Scientific Publishing Company, USA, NJ, Cap. 2, (1993).
58. N. M. Atherton. "**Principles of Electron Spin Resonance**". Ellis Horwood Ltd., (1993).
59. A. Carrington, A. McLachlan. "**Introduction to magnetic resonance**". Harper & Row Publishers, New York, (1967).
60. S. Van Doorslaer, D. M. Murphy, E. Schleicher, S. Weber, D. Hinderberger, M. Drescher, E. Bordignon, I. Krstić, B. Endeward, D. Margraf, A. Marko, J. Van Slageren. "**EPR Spectroscopy Applications in Chemistry and Biology**". M. Drescher, G. Jeschke Edit., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2012).

Capítulo III

Antecedentes

Como se discutió en el capítulo anterior, el magnetismo es un fenómeno que requiere para su estudio tanto de los datos experimentales, como de un aspecto teórico para entender cómo es que se lleva a cabo el fenómeno físico. Los compuestos de coordinación, son moléculas en las que se encuentran metales de transición unidos a moléculas orgánicas o grupos aniónicos, llamados ligantes. La química de estos compuestos presenta un papel importante en el diseño de materiales magnéticos, ya que emplean metales de transición (principalmente, de la primera serie, debido a que poseen una gran variedad en sus números de coordinación) como el grupo de los lantánidos con ligantes que tienen la función de formar redes de diferente dimensionalidad. A medida que los ligantes faciliten la interacción entre dos o más centros metálicos será más factible que el compuesto en bulto presente algún tipo de acoplamiento magnético.

En este capítulo se presenta una breve revisión de magnetos orgánicos y compuestos de coordinación (mononucleares y dinucleares), que presenten algún tipo de fenómeno magnético, así como los parámetros de mayor relevancia.

3.1 Heterociclos

Los heterocíclicos son sustancias orgánicas en forma de anillos que contienen en el ciclo uno o más átomos diferentes al carbono, el cual se denomina heteroátomo. Entre los heteroátomos más frecuentes se encuentra el O, S, Se, Te, N, P, Si. Cerca de la tercera parte de los compuestos orgánicos conocidos en la actualidad, caen dentro de esta categoría. La química de los heterociclos tiene gran importancia, tanto en la industria química como en la bioquímica, ya que muchos alcaloides, vitaminas, antibióticos y colorantes contienen heterociclos.

3.2 Magnetos orgánicos

A manera de resumen, los imanes orgánicos son moléculas orgánicas capaces de mostrar algún tipo de acoplamiento magnético (ferromagnetismo o antiferromagnetismo). Propiamente son moléculas en las que se encuentran un radical libre, que es responsable del fenómeno magnético^[1] (figura 3.1). Esta clase de materiales expande las propiedades normalmente asociadas a los imanes convencionales basados de en metales, para incluir baja densidad, transparencia, aislamiento eléctrico, entre otras.

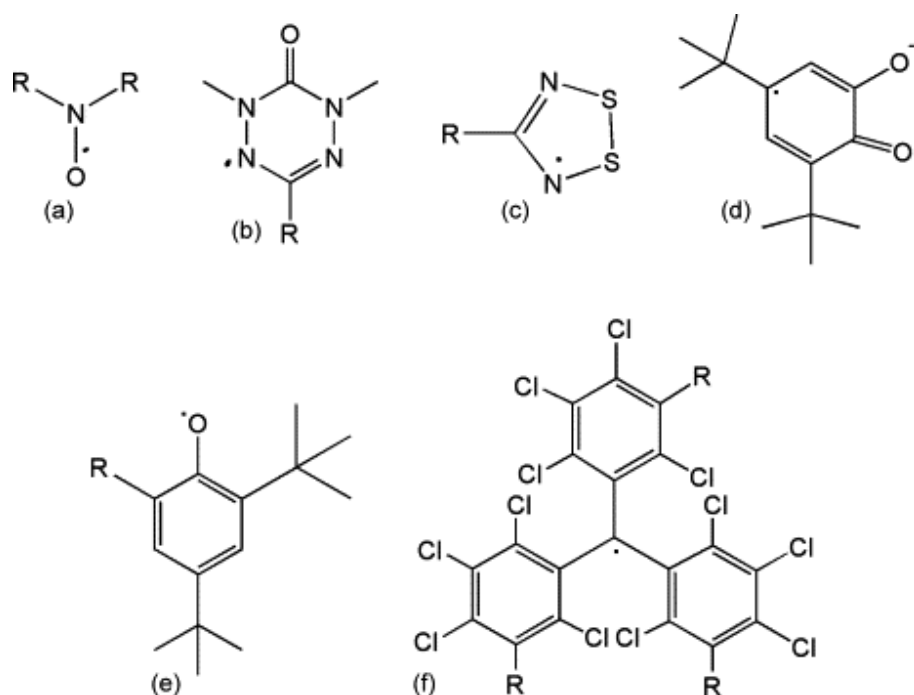


Figura 3.1. Principales familias de radicales libres estables para la síntesis de moléculas de alto espín: (a) nitroxidos, (b) verdaziles, (c) ditiadiazol, (d) semiquinonas, (e) fenoxilos y (f) percloro trifenilmetilo^[1].

Mucho antes de que se informara al *p*-nitrofenil nitronil nítróxido como el primer imán orgánico (M. Kinoshita en 1991), encontramos algunos ejemplos de moléculas orgánicas que presentan radicales libres. Por ejemplo los ácidos metoxibenzoico, dimetoxibenzoico y trimetoxibenzoico, éstas moléculas además de exhibir un radical, son consideradas como zwitterión. Un zwitterión es una molécula neutra, que en disolución puede presentar cargas formales, de signos opuestos, en diferentes heteroátomos de la molécula. En estos ligantes, el radical se forma mediante la irradiación de rayos gamma de un isotopo radioactivo (Co^{60})^[2]. En la figura 3.2 se presenta el ejemplo de la molécula metoxibenzoico (ácido 4-metoxibenzoico).

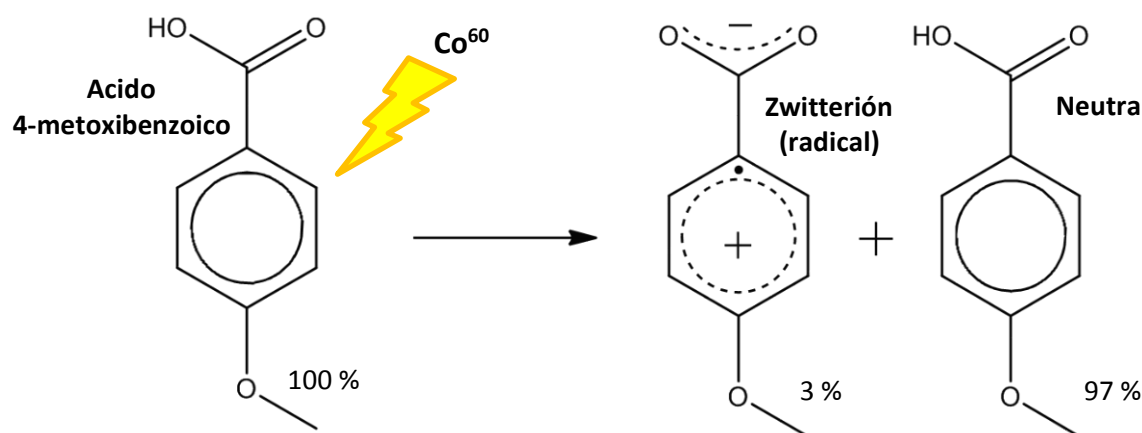


Figura 3.2. Esquema de la molécula ácido 4-metoxibenzoico, así como su propuesta de la formación del radical libre (la especie zwitterión) y el porcentaje de formación del mismo^[2].

T. Henriks y colaboradores determinaron que algunas purinas y pirimidinas que contienen azufre como parte de su estructura, forman radicales libres^[3]. La 2-tio-5-amino cisteína (2t5ac), figura 3.3, se irradió con una fuente de rayos X formándose un radical, ellos proponen que el radical es estable debido al carácter aromático de 2t5ac. De las investigaciones S. Steenk^[2] y T. Henriks^[3], se encontró que se pueden formar radicales empleando fuentes de radiación. Y pueden ser de dos tipos: a) por la abstracción de un protón en uno de los heteroátomos, o b) por la adición de un protón en el átomo de azufre, situando el electrón desapareado en el carbono alfa a este átomo.

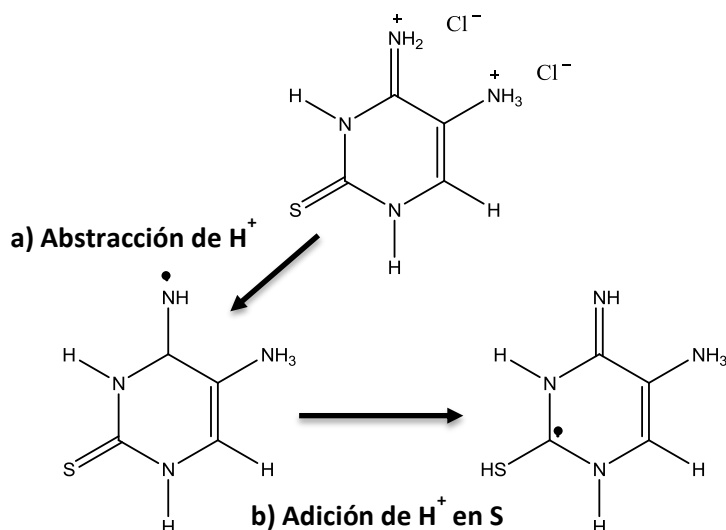


Figura 3.3. Esquema del ligante 2-tio-5-amino cisteína, así como los radicales más estables de esta molécula a) por abstracción de un protón, b) por adición de un protón al átomo de azufre.

Adicionalmente, estas especies forman radicales libres, los cuales dependen de las condiciones de trabajo^[4] (figura 3.4).

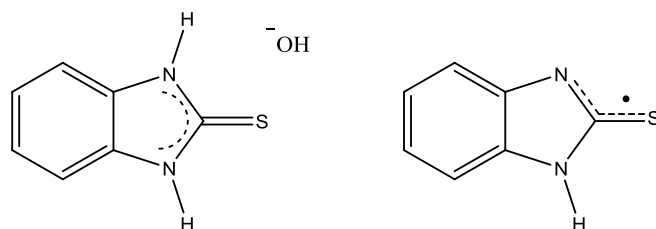


Figura 3.4. Esquema del ligante 2-mercaptobenzimidazol, y el radical que forma^[4].

El 2-terbutilaminoxilbencimidazol^[5] (*babi*), genera un radical tras la oxidación del grupo aminohidroxi, al perder el protón da lugar a que la molécula quede con una carga neta de -1 dando el grupo nitróxido (figura 3.5). El radical del ligante se puede analizar por RPE, en este estudio se determinó que el radical se acopla al nitrógeno del grupo nitróxido, así como al grupo bencimidazol.

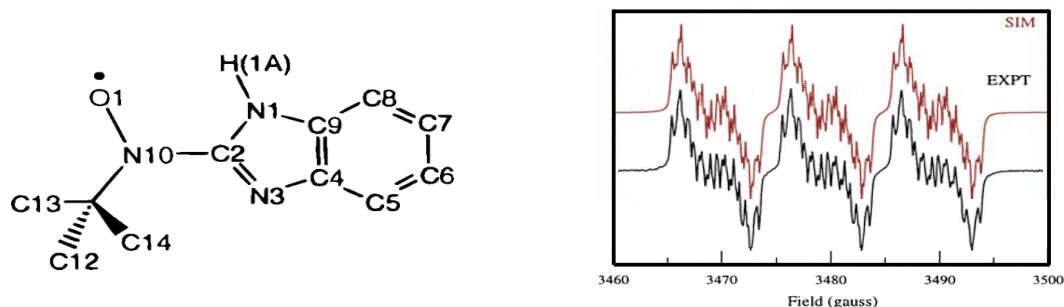


Figura 3.5. Ilustración la molécula *babi*, así como los resultados del experimento de resonancia paramagnética electrónica espectro experimental – y simulado –^[5a].

En el sistema se determinó que el radical se encuentre entre un 95 al 100%, lo que concuerda con el momento magnético efectivo observado a temperatura ambiente de 1.73 MB. Su estudio a temperatura variable se encontró que la molécula presenta una dependencia de la susceptibilidad magnética a muy baja temperatura (63 K) que se asocia al acoplamiento antiferromagnético. La curva magnética se puede modelarse mediante el modelo Heisenberg de placa simple^[6]. De este modelo teórico-cuántico se encontraron los valores de las constantes, $\theta = -4.24$ K, $g_{\text{iso}} = 2.029$, y $\chi_d = 2.81 \times 10^{-4}$ emu/Oe-mol; y un espín total de $S = \frac{1}{2}$ (figura 3.6). Este modelo propone que las interacciones de los radicales se dan en un plano entre dos moléculas adyacentes.

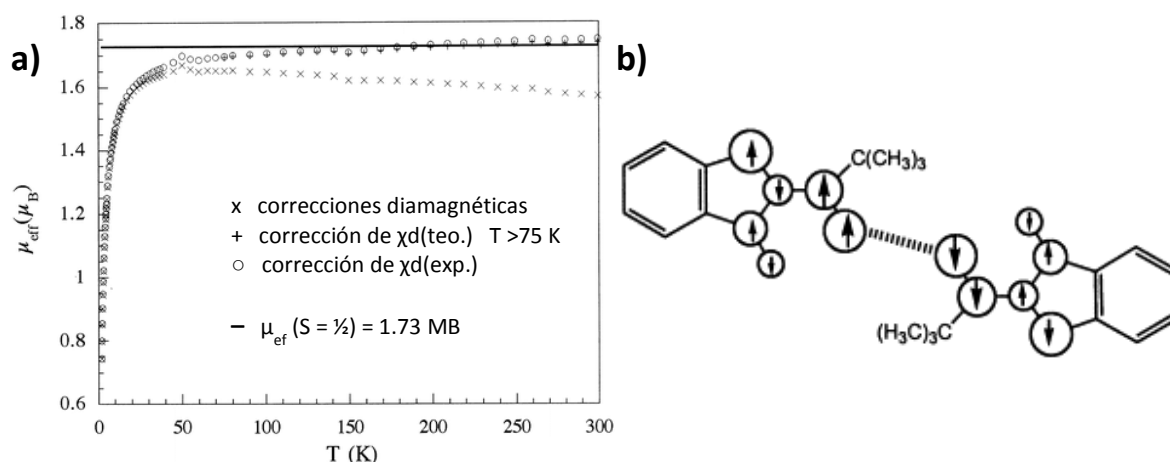


Figura 3.6. a) Momento magnético efectivo de la molécula babi sin correcciones diamagnéticas (x), con corrección diamagnético (curva teórica) (+), y curva experimental con corrección diamagnética (o). La línea continua horizontal representa el valor teórico ($S = 1/2$); b) Representación cualitativa del acoplamiento magnético entre dímeros^[5b].

3.3 Compuestos de coordinación

3.3.1 Mononucleares

Existe una gran variedad de compuestos de coordinación mononucleares con diferentes iones metálicos, no obstante los compuestos mononucleares generalmente no presentan acoplamientos magnéticos porque la distancia entre los átomos metálicos es más de 7 Å y no hay un camino reconocido por donde pueda ocurrir el acoplamiento magnético. Por lo general el estudio a temperatura variable se observa una línea horizontal (paralelo al eje x) durante el experimento^[7] (como se observa en la figura 3.6a).

En las últimas dos décadas, los ejemplos de compuestos de coordinación mononucleares que se comportan como imanes moleculares han ido en aumento. Se ha observado que estos compuestos deben sus propiedades magnéticas al empaquetamiento del sólido-cristalino que adopta cada compuesto, así como a las interacciones intermoleculares débiles (puentes de hidrógeno, interacciones de apilamiento, entre otras)^[8]. Por lo tanto, las interacciones magnéticas implican un acoplamiento espín-espín dirigida por las fuerzas intermoleculares. Algunos de los factores de correlaciones magneto-estructurales^[9] se han obtenido mediante el estudio experimental de estos compuestos. Hoy en día, no ha sido del todo entendido, como afectan al magnetismo las interacciones intramoleculares (hay pocos estudios sobre estos compuestos^[10, 11]) y los factores que dominan los acoplamientos magnéticos.

Se ha establecido que las interacciones intermoleculares participan de manera importante en estos acoplamientos magnéticos, algunos autores sugieren que las interacciones de puente de hidrógeno^[10], como las de apilamiento^[12] promueven acoplamientos antiferromagnéticos. Por lo tanto, es importante diseñar y sintetizar complejos con ambas interacciones intermoleculares para estudiar los factores que dominan los mecanismos de acoplamiento magnético^[13].

Son contadas las excepciones en las que se observa este comportamiento. El primer compuesto reportado data del 1976 por J. A. Bertrand y colaboradores^[14]. Es un compuesto de cobre(II) mononuclear, con el ligante N,N'-bis(2-hidroxietil)-2,4-pentanodiamina (diimH), (figura 3.7). Este compuesto presenta una geometría plano cuadrado. Posee puentes de hidrógeno que son los responsables de estabilizar la red cristalina. Este monómero presenta un ligero acoplamiento antiferromagnético mediante puentes de hidrógeno, de manera que se asocia en el compuesto de coordinación en forma de dímeros. Presenta una constante de acoplamiento $J = -90.4 \text{ cm}^{-1}$.

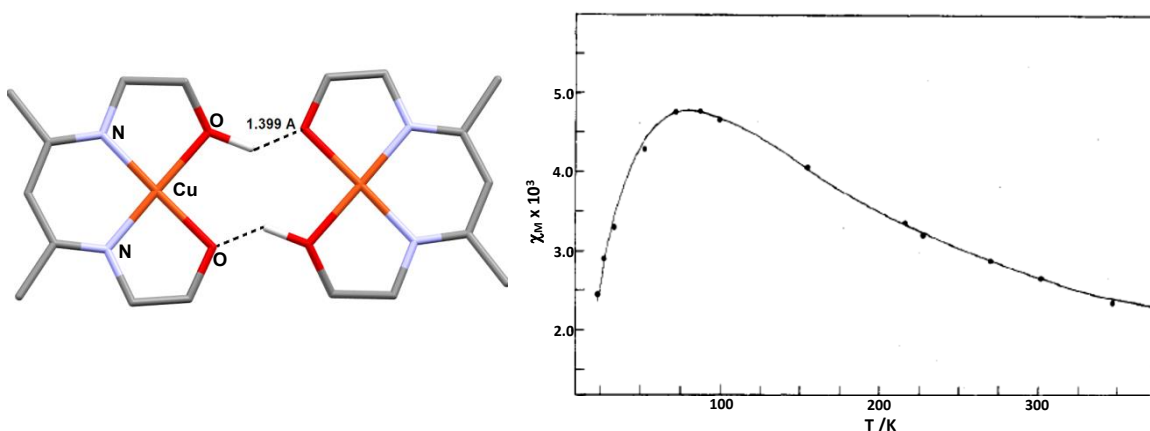


Figura 3.7. Imagen de la asociación dimérica del compuesto $[Cu(diimH)]_2$, así como su estudio magnético en el que se evidencia su acoplamiento antiferromagnético^[14].

Fue a finales de la década de los noventa que más ejemplos de estos monómeros fueron descritos. N. Moliner y colaboradores, en 1998 reportan una serie de compuestos mononucleares de hierro(II) con las moléculas 2,3-bis-(2'-piridil)-quinoxalina (bqp) y 4-amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol (abpt)^[15]. Presentan una geometría pseudo-octaédrica en donde se coordinan dos ligantes de forma de quelato, y dos aniones (isotiocianato) (figura 3.8). En ambos compuestos se observa que la susceptibilidad magnética disminuye a bajas temperaturas ($> 50\text{ }^\circ\text{C}$). Este fenómeno es característico al acoplamiento de tipo antiferromagnético, y se propone que se debe a que el compuesto de coordinación se comporta como un compuesto dinuclear por las interacciones intermoleculares.

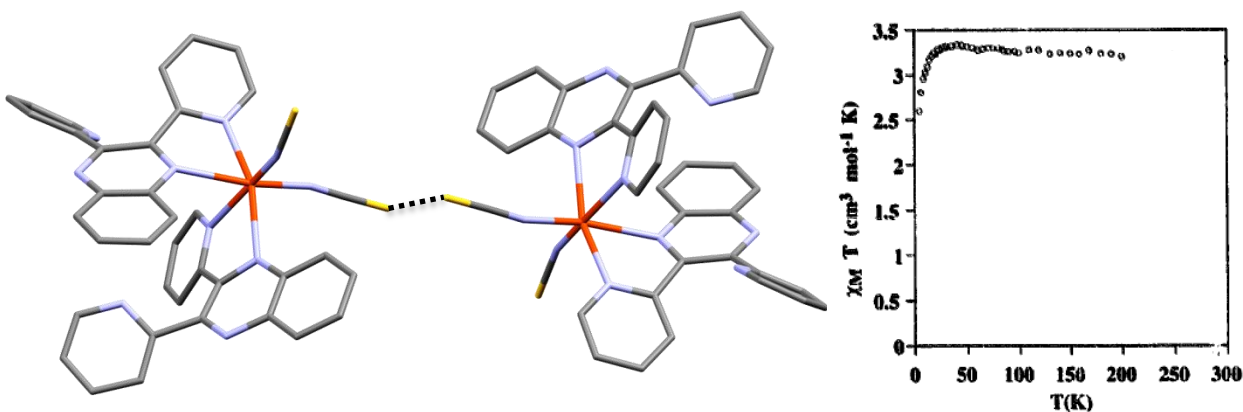


Figura 3.8. Estructura del compuesto $[Fe(bqp)_2(NCS)_2]$, Estudio magnético a temperatura variable, que muestra un acoplamiento antiferromagnético^[15].

Un compuesto similar sintetizado con los ligantes 4,4'-ditiazol (4dt), 2,2'-dimetil-4,4'-ditiazol (dm4dt) e isotiocianato (SCN), reportan A. Abedi y colaboradores^[16], en donde los ligantes se coordinan a través de los átomos de nitrógeno tanto los ligantes 4bt y dm4bt (en forma de quelato) como las moléculas de SCN (en posición cis). Estas moléculas presentan interacciones tipo puente de hidrógeno ($D \cdots A \approx 3.63(1) \text{ \AA}$, 175.7°) y puente disulfuro ($S \cdots S \approx 3.43(2) \text{ \AA}$) entre las moléculas adyacentes. El análisis de sus propiedades magnéticas mostró que es un compuesto con $S = 2$, con un $\mu_{\text{ef}} = 5.31 \text{ MB}$, el cual decrece de manera progresiva hasta una temperatura de 25 K y un $\mu_{\text{ef}} = 2.74 \text{ MB}$ (figura 3.9). Con un acoplamiento antiferromagnético, en el que se propone que son las interacciones débiles (puente de hidrógeno y disulfuro) los responsables del acoplamiento magnético.

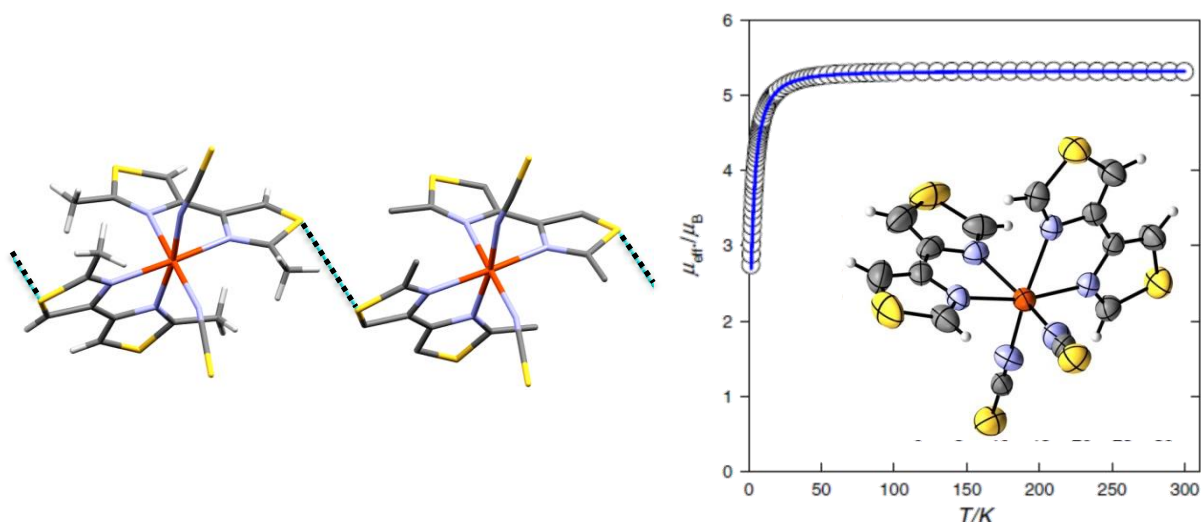


Figura 3.9. Estructura del compuesto $[\text{Fe}(4\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$, así como el estudio magnético a temperatura variable, mostrando un acoplamiento antiferromagnético^[16].

Pieter C. A. Bruijninx y colaboradores^[17] obtuvieron un compuesto octaédrico con el ligante bis(1-metilimidazol-2-il)cetona (bik). Éste se coordina en forma de quelato dando lugar a un compuesto ópticamente activo (figura 3.10). El experimento de susceptibilidad magnética a temperatura variable se efectuó de 400 a 2 K. Este mostró, a una temperatura de 400 K y un $\mu_{\text{ef}} = 4.75 \text{ MB}$ ($\chi_{\text{M}}T = 2.79 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$), donde el centro metálico de hierro(III) presenta un espín total igual 2. A medida que baja la temperatura el momento magnético disminuye hasta pasar a de un compuesto antiferromagnético a uno diamagnético ($S = 0$, $T = 245 \text{ K}$). Esto denota un fuerte acoplamiento antiferromagnético el cual no está completamente explicado.

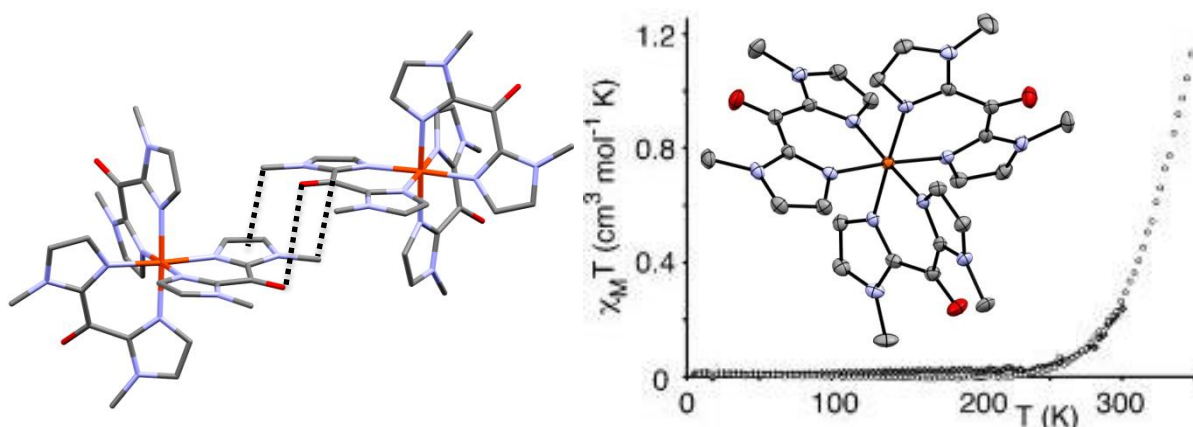


Figura 3.10. Estructura del compuesto $[Fe(bik)_3]$, así como el estudio magnético en que se presenta un acoplamiento antiferromagnético fuerte^[17].

Un compuesto que presenta un acoplamiento antiferromagnético fuerte es descrito por H. J. Shepherd y colaboradores^[18]. Este compuesto se sintetizó con el ligante 1,4,7-tris(2-aminofenil)-1,4,7-triazaciclono-nano (L3capped), el cual es un ligante polidentado. Presenta una estructura octaédrica en donde todos sus heteroátomos (nitrógenos) se coordinan al centro metálico de hierro(II) (figura 3.11). El experimento de susceptibilidad magnética a temperatura variable se realizó de 350 a 2 K, y se observó que a la temperatura de 350 K presenta un $\chi_M T = 2.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, lo cual está por debajo del valor esperado para un compuesto de Fe(II) con anisotropía octaédrica de alto espín ($3.0 - 4.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). El momento magnético observado disminuye a medida que baja la temperatura hasta llegar a la temperatura de 150 K, en el que se observa un valor $\chi_M T$ de $0.014 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ lo que indica que la fracción de alto espín restante a bajas temperaturas debe ser muy pequeña.

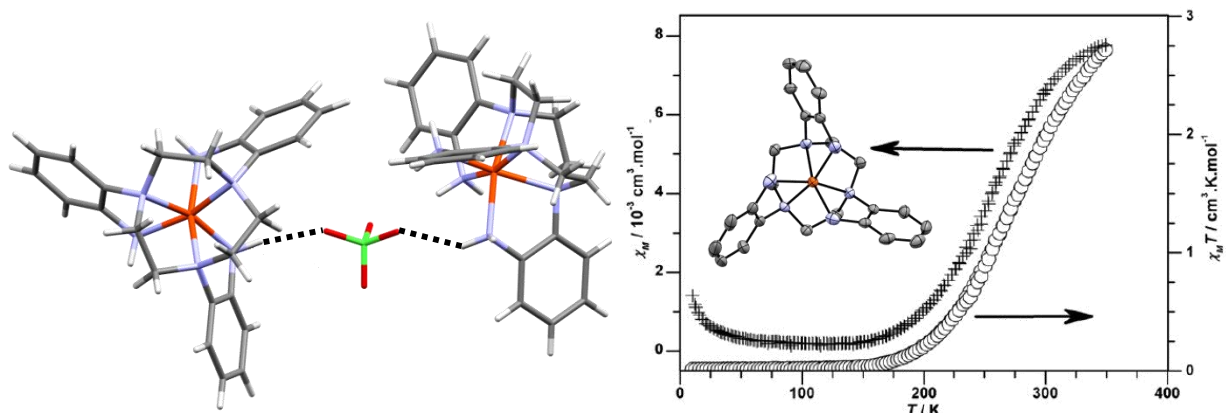


Figura 3.11. Estructura del compuesto $[Fe(L3capped)]$, así como el estudio magnético. En este se muestra que el compuesto presenta un entrecruzamiento de espines así como un fuerte acoplamiento antiferromagnético^[18].

En el 2002, P. Baran y colaboradores, reportan un compuesto mononuclear de cobre(II) con el ligante 2-(*o*-hidroxifeniliminometil)piridina N-óxido (Hpozap)^[19]. El compuesto de cobre(II) está formado por el ligante Hpozap que se coordina por sus tres átomos donadores, una molécula de agua y un grupo nitrato, el ion metálico presenta una geometría de pirámide de base cuadrada (Figura 3.12). El estudio de susceptibilidad magnética a temperatura variable reveló que al igual que el compuesto anterior, la curva disminuye a medida que disminuye la temperatura lo que muestra un acoplamiento antiferromagnético con un valor de $J/hc = -26.6 \text{ cm}^{-1}$, el cual se propone que se da mediante interacciones débiles.

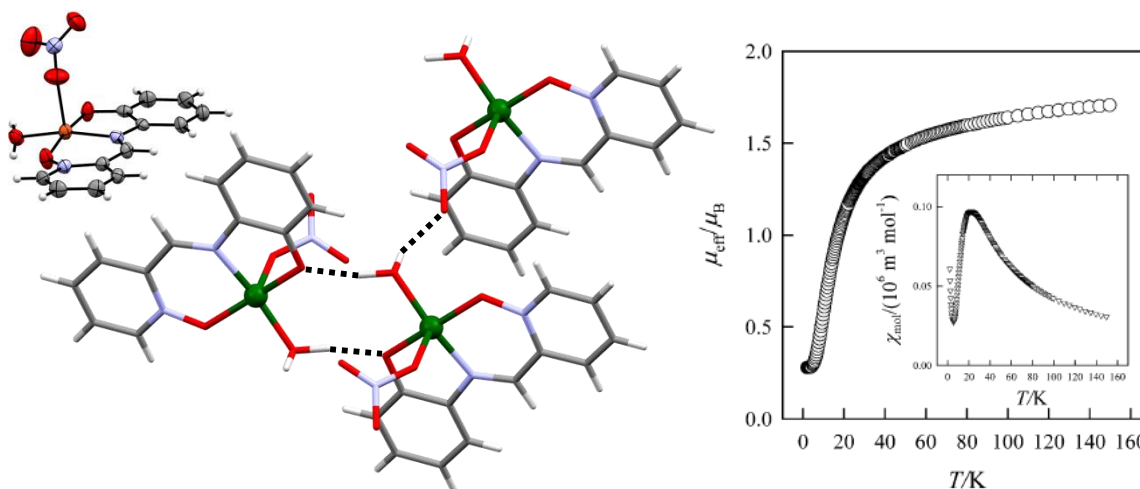


Figura 3.12. Compuesto $[\text{Cu}(\text{poxap})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ así como su estudio magnético a temperatura variable, en el que se evidencia su acoplamiento antiferromagnético^[19].

A. P. S. Pannu y colaboradores^[20], obtuvieron algunos compuestos con el ligante isobutil-N,N'-dialquilisonicotinamida (ib-N,N'daínd) y la sal de cloruro de cobalto(II). Uno de los compuestos resultó ser un compuesto aniónico, constituido por el fragmento catiónico ($[\text{Co}(\text{ib-N,N'daínd})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) de geometría octaédrica y el fragmento aniónico ($[\text{Co}(\text{ib-N,N'daínd})\text{Br}_3]^-$) con una geometría tetraédrica (figura 3.13). En ambos casos se concluye que el átomo de cobalto presenta un estado de oxidación 2+. El estudio de susceptibilidad magnética a temperatura variable muestra que a medida que baja la temperatura, el momento magnético disminuye. Este comportamiento es de tipo antiferromagnético, con una constante de $J = -0.41 \text{ cm}^{-1}$, donde se plantea que la interacción magnética debe ser entre la triada $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{Td}} - \text{Co}^{\text{II}}_{\text{Oh}} - \text{Co}^{\text{II}}_{\text{Td}}$.

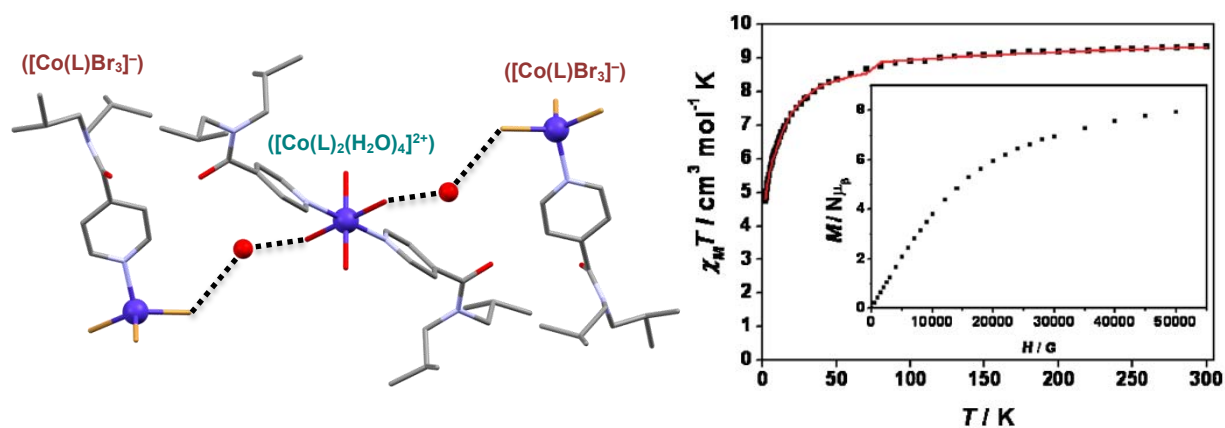


Figura 3.13. Imagen del compuesto aniónico $[\text{Co}(\text{ib-N,N'daind})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\text{ib-N,N'daind})\text{Br}_3]_2$, así como el estudio magnético a temperatura variable en el que se determina un acoplamiento antiferromagnético^[20].

M. Šebová y colaboradores sintetizaron un compuesto con la molécula orgánica 2-(1H-bencimidazol-2-il) fenol (Hsalbim) y la sal de perclorato de cobalto(II)^[21], en donde el átomo metálico está unido a dos moléculas del ligante desprotonado (salbim), por lo que monómero es neutro. El estudio magnético a temperatura variable muestra que el momento magnético efectivo cambia de pendiente ligeramente a una temperatura de 55 K con lo que se identifica un ligero acoplamiento de tipo antiferromagnético. Para este ejemplo se determinó el valor de la constante en función del valor de $D/hc = 55 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.14), con el cual se indica que una fracción del acoplamiento se debe por la interacción de apilamiento entre los monómeros y otra fracción es por la distorsión anisotrópica del compuesto de coordinación.

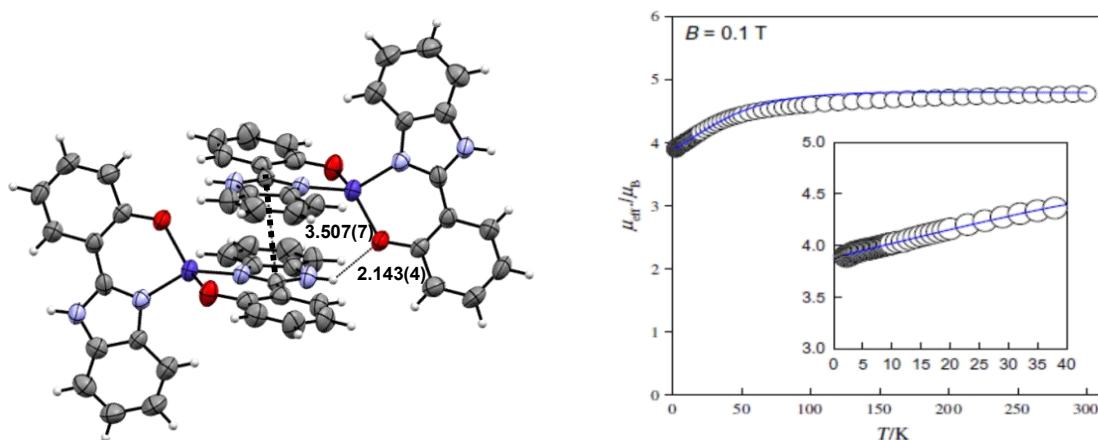


Figura 3.14. Imagen de la asociación del monómero $[\text{Co}(\text{salbim})_2]$, mediante puente de hidrógeno y apilamiento, así como su estudio magnético a temperatura variable^[21].

Monika Idešicová y colaboradores, estudiaron dos compuestos de cobalto(II) con los ligantes benzofuran[3,2-c]piridina (bzfpuy) y para-toluidina (p-tol)^[22], en ambos compuestos se observaron ligeros acoplamientos antiferromagnéticos a baja temperatura, sin embargo los acoplamientos que se proponen son de distinta naturaleza. Para el compuesto $[\text{Co}(\text{bzfpuy})_2\text{Cl}_2]$ el acoplamiento se presenta mediante interacciones de apilamiento (Figura 3.15a), mientras que para el compuesto $[\text{Co}(\text{p-tol})_2\text{Cl}_2]$ es a través de interacciones halógeno...halógeno (Figura 3.15b).

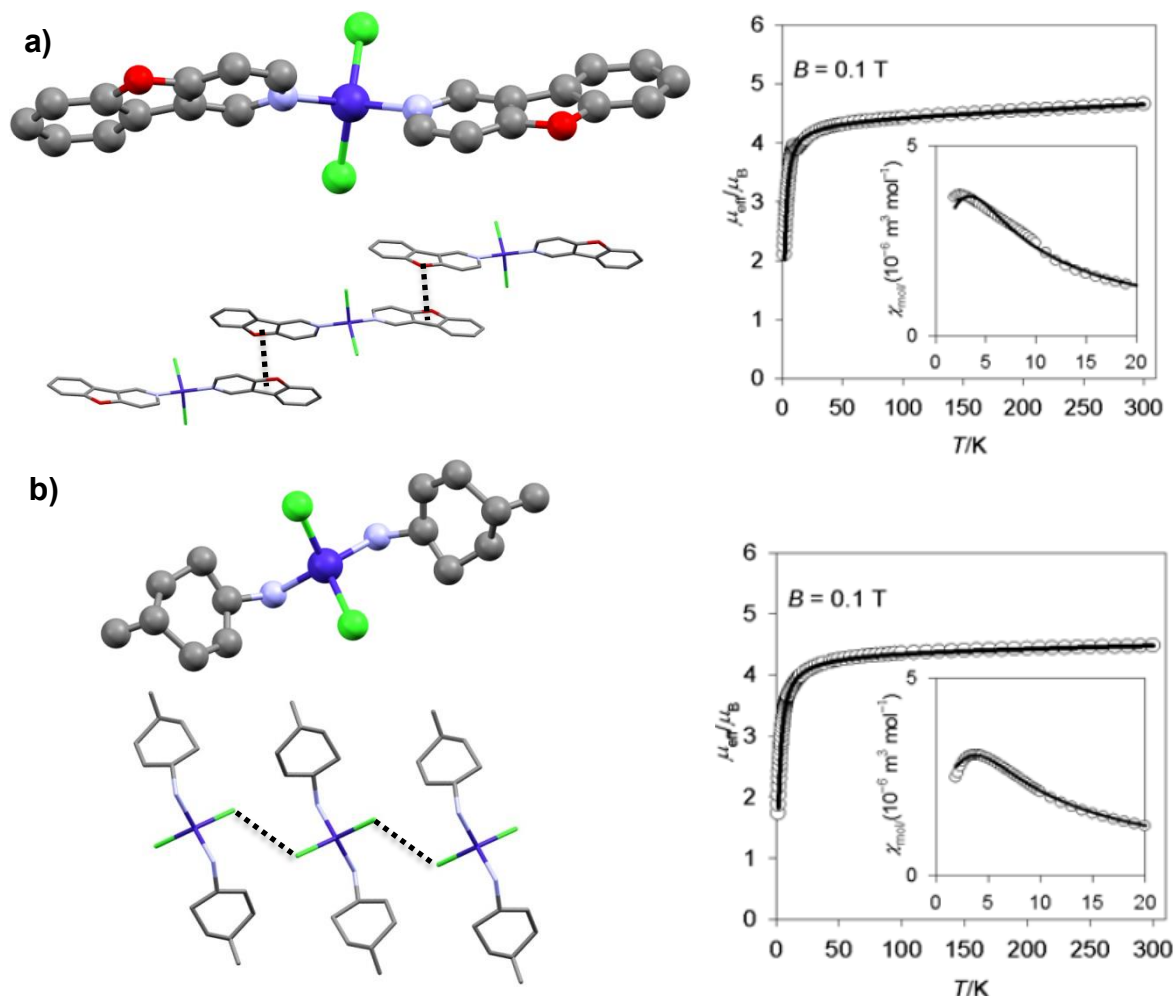


Figura 3.15. a) Imagen del monómero $[\text{Co}(\text{bzfpuy})_2\text{Cl}_2]$, así como su estudio magnético a temperatura variable. En este compuesto se proponen que las interacciones de apilamiento son las responsables del acoplamiento antiferromagnético; b) Compuesto $[\text{Co}(\text{p-tol})_2\text{Cl}_2]$, así como el estudio magnético. En el compuesto se proponen que las interacciones de puente halogenuro son las responsables del acoplamiento magnético^[22].

Un avance que debemos mencionar es la implementación de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, **Density Functional Theory**)^[23] en el campo del magnetismo molecular. El cual ha contribuido a

demostrar la importancia que tiene las interacciones intermoleculares (puentes de hidrógeno como apilamientos $\pi - \pi$), en cuanto a sus propiedades físicas en particular a los acoplamientos magnéticos^[24]. A continuación se mencionan dos casos en donde el empleo de esta herramienta de demuestra que dichas interacciones son los caminos por donde ocurre el intercambio magnético.

N. Pan y colaboradores^[25], investigaron un compuesto mononuclear de sulfato de níquel(II) con el ligante 1,10-fenantrolin-2-ol (HOphen); el metal está coordinado a una molécula de HOphen, tres moléculas de agua y una de sulfato, presentando una geometría octaédrica. La curva de susceptibilidad magnética, indicó que se comporta del compuesto es más parecido a un compuesto dinuclear que del monómero que se observa por difracción de rayos X, mostrando una constante $J = -8.81 \text{ cm}^{-1}$ (figura 3.16). Por tanto, se realizó un análisis por DFT, para determinar cuáles son las interacciones que favorecen el acoplamiento magnético (enlace de hidrógeno o apilamiento). Los resultados encontrados muestran que ambas interacciones contribuyen al intercambio magnético, siendo la más importante la de apilamiento entre los heterociclos.

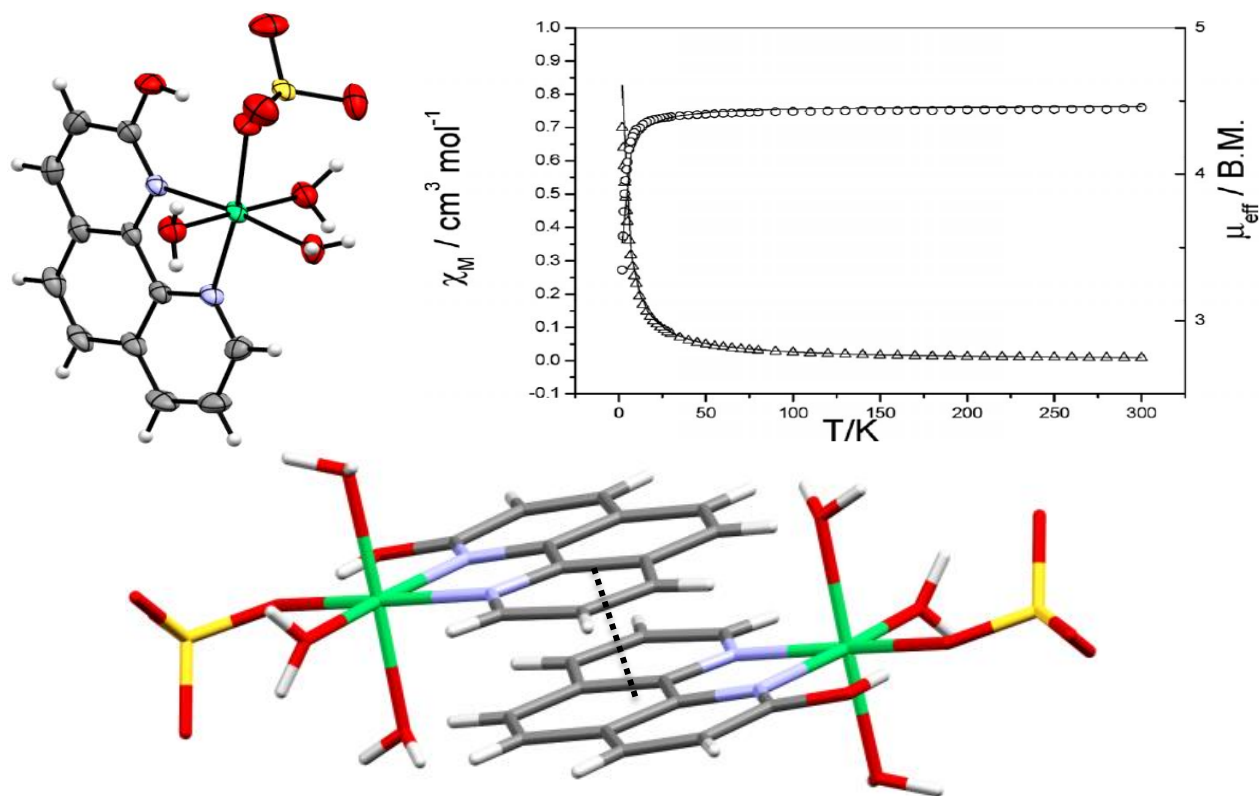


Figura 3.16. Imagen de la asociación dimerica del compuesto $[\text{Ni}(\text{HOphen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]$, así como su estudio magnético en el que se evidencia su acoplamiento ferromagnético^[25].

Atsushi Okazawa y Takayuki Ishida, estructuraron el comportamiento magnético de un compuesto de cobre(II) con el ligante N-ter-butil-N-2-piridilhidroxilamina (N-tbupaOH)^[26], el compuesto es un plano cuadrado en donde el ligante se coordina por la piridina y el grupo hidroxilo en forma de quelato (figura 3.17). El análisis de las propiedades magnéticas reveló que el compuesto presenta un fuerte acoplamiento antiferromagnético, $2J/k_B = -33.2(2)$ K. Por lo cual se efectuaron cálculos teóricos para evidenciar la interacción de súper-intercambio, lo cual ocurre entre los monómeros mediante el protón del grupo hidroxilo con el mismo grupo de la molécula vecina, de forma que los grupos hidroxilos compartirían un mismo protón, formando una cadena.

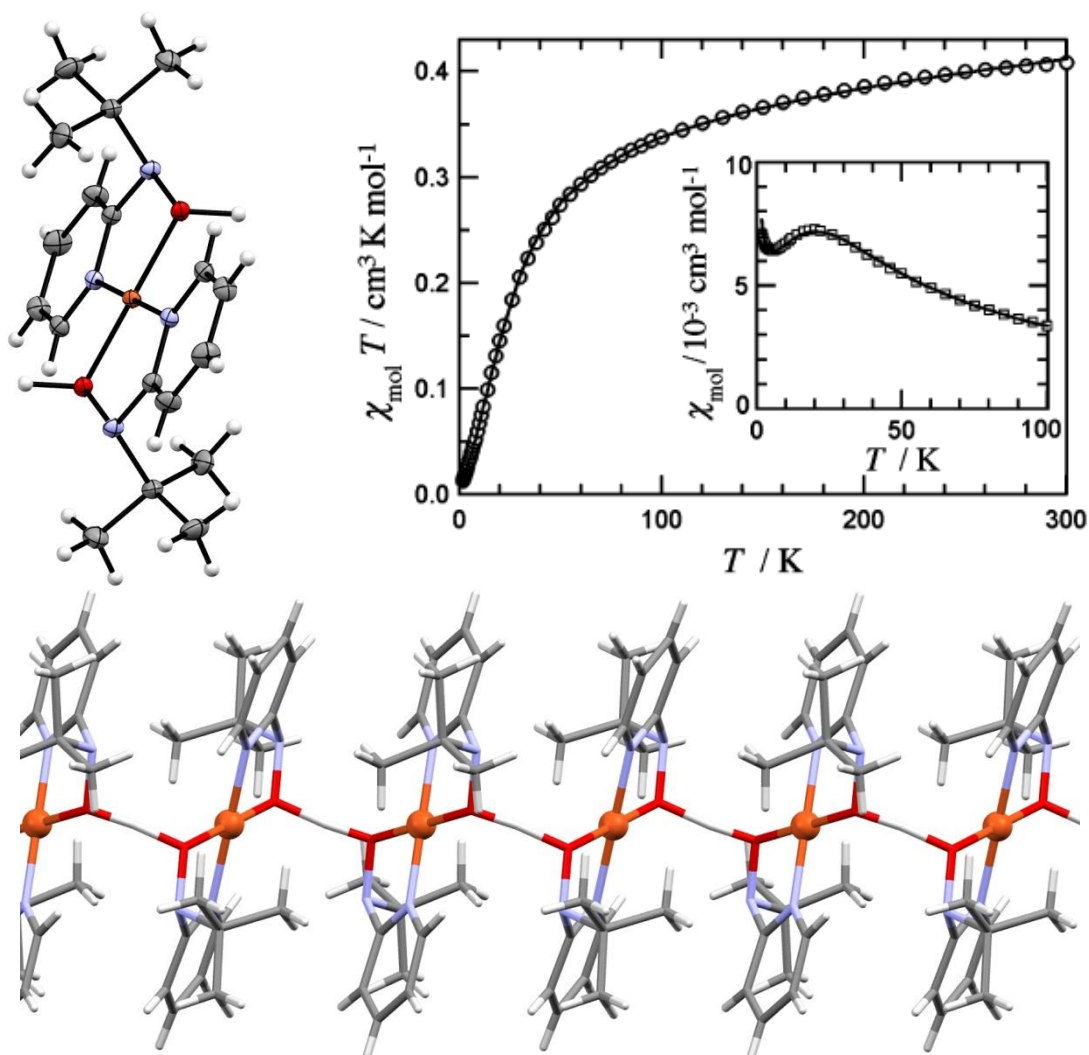


Figura 3.17. Compuesto $[Cu(N-tbupaOH)_2]_n$, así como su estudio magnético en el que se evidencia su acoplamiento antiferromagnético. En este compuesto se demostró, por cálculos teóricos que el acoplamiento magnético se da a través de los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos^[26].

3.3.2 Dinucleares

Los compuestos dinucleares son relativamente comunes en la naturaleza; por ejemplo, la estructura del acetato de cobre es un compuesto dinuclear^[27]. Estos compuestos exhiben acoplamientos magnéticos debido a las moléculas puente entre los iones metálicos^[28]. A continuación se mencionan algunos ejemplos de compuestos dinucleares con ligantes benzazólicos.

S. Gao y colaboradores sintetizaron un compuesto dinuclear de cobalto(II) con las moléculas orgánicas bencimidazol y 1, 4-bis(oxiacetato) benceno, en donde este último se une a dos átomos metálicos^[29]; cada ion metálico presenta una geometría octaédrica. Con el ligante 1,4-butanodil-bisbencimidazol y la sal de nitrato de cobalto(II) se obtuvo un compuesto dinuclear^[30], en donde el ligante nuevamente la molécula orgánica se coordina a dos iones metálico formando un puente entre los dos Co^{2+} , los cuales presentan una geometría tetraédrica (Figura 3.18a). Dentro del grupo de trabajo de la Dra. Norah Barba Behrens, se obtuvo un compuesto dinuclear de cobalto(II) con el ácido propilbencimidazólico^[31]. Al igual que el ejemplo anterior, el ligante hace la función de puente entre los iones metálicos, a su vez estos presentan una geometría tetraédrica (figura 3.18b). De estos ejemplos no se tiene datos de su comportamiento magnético.

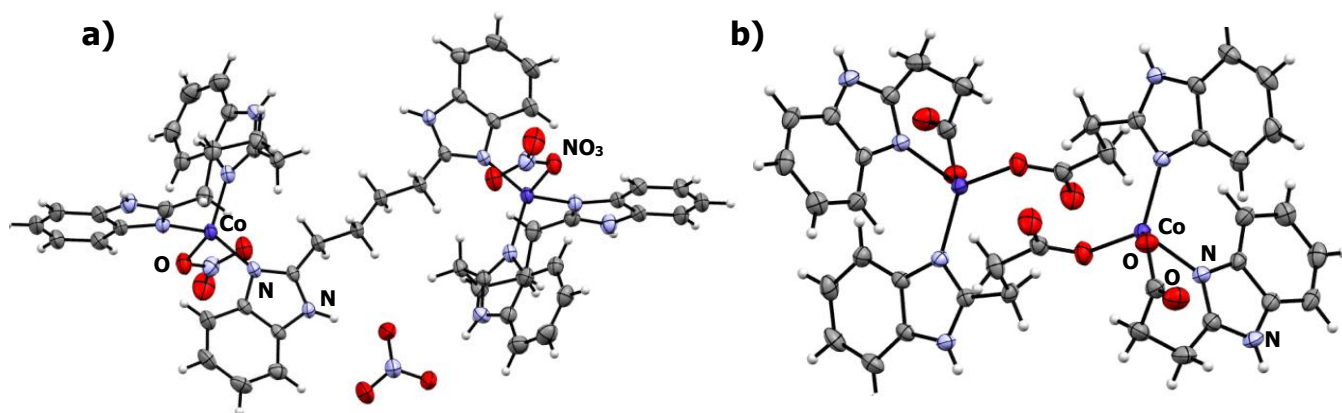


Figura 3.18. Estructura de algunos de los compuestos dinucleares de cobalto(II) con ligantes bencimidazol 2-sustituídos. a) Un ligante (1,4-butanodil-bisbencimidazol) hace la función de puente en este compuesto^[30]; b) Dos ligantes (ácido 2-propilbencimidazólico) une los átomos de cobalto(II)^[31].

H. Shen y colaboradores obtuvieron un compuesto dinuclear con los ligantes 3-hidroxibenzoato (hba), bencimidazol (bz) y la sal de nitrato de níquel(II)^[32], los átomos de níquel(II) presentan una geometría de pirámide de base cuadrada, y el ligante (hba) es el que hace la función de puente entre los dos iones de níquel (figura 3.19a). Con el ligante tris(bencimidazol-2-ilmetil) amina (ntb) y la sal de cloruro de níquel(II) se obtiene un compuesto dinuclear^[33], en donde los átomos de cloro hacen la función de puente; y completando la esfera de coordinación se encuentra el ntb. Los átomos de níquel(II) presentan una geometría octaédrica (figura 3.19b). Al igual que los compuestos anteriores, para estos compuestos no se han estudiado sus propiedades magnéticas, encontrándose incompleta su caracterización.

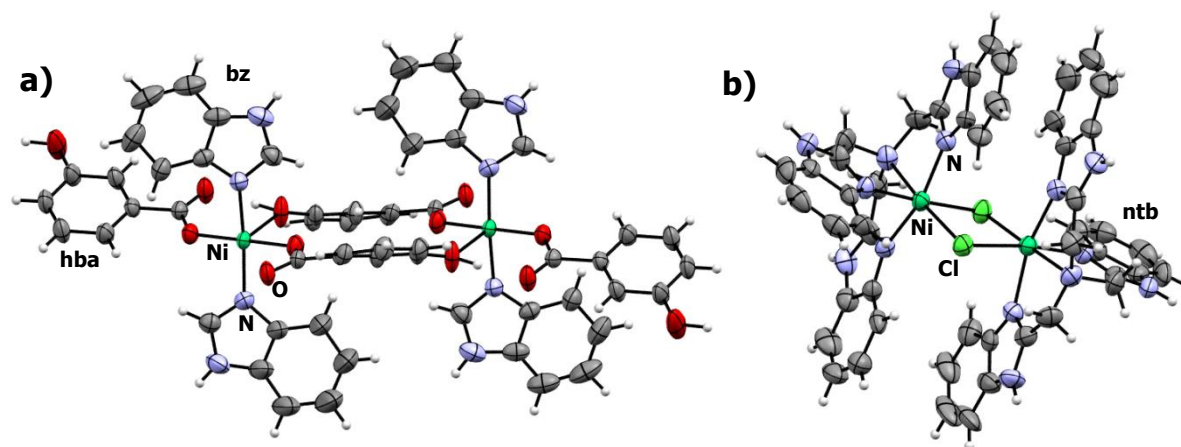


Figura 3.19. Estructura de algunos de los compuestos dinucleares de níquel(II). a) Con el ligante bencimidazol y 3-hidroxibenzoato el cual hace la función de puente entre los dos átomos metálicos^[32]; b) Con el ligante tris(bencimidazol-2-ilmetil) amina y dos puentes cloro^[33].

El compuesto $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-AcO})_2(\text{AcO})_2(\text{bz})_4]$ que se sintetizó en la tesis de maestría entre la sal de acetato de níquel(II) y la molécula bencimidazol (bz); mostró ser un compuesto dinuclear en donde dos de los aniones acetato se coordinan a los dos átomos de níquel(II), al igual que una molécula de agua. Completando la esfera de coordinación se encuentran dos moléculas de bz por cada ion metálico y dos aniones acetato, y los átomos de níquel(II) presentan una geometría octaédrica^[34]. Para este compuesto se evaluaron sus propiedades magnéticas y se encontró que se trata de un compuesto antiferromagnético. En la figura 3.20 se muestra el compuesto dinuclear de níquel(II), así como la curva χT Vs. T , de su estudio magnético a baja temperatura.

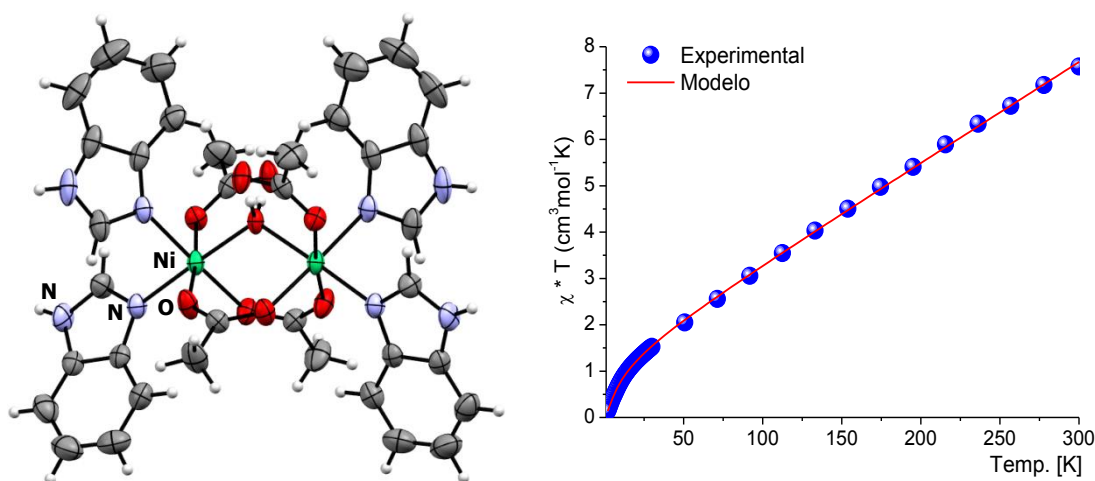


Figura 3.20. Estructura del compuesto $[Ni_2(\mu-H_2O)(\mu-AcO)_2(AcO)_2(bz)_4]$. El estudio de susceptibilidad magnética a temperatura variable y presenta un ligero acoplamiento de tipo antiferromagnético con un constante de $J = -4.06 \text{ cm}^{-1}$ [34].

Hay un gran número de compuestos dinucleares, para los cuales se han estudiado sus propiedades magnéticas. Un ejemplo con el ligante bencimidazol y la sal de acetato de cobre(II) (figura 3.21a)[35]. Con las sales de cloruro y bromuro de cobre(II) se han obtenido dos compuestos isoestructurales en donde los aniones hacen la función de puente entre ambos iones metálicos (figura 3.21b), y en donde la geometría que presentan los átomos de cobre(II) es de bipirámide trigonal[36]. El compuesto con puentes cloro se comporta como un ferromagneto con un parámetro de intercambio intramolecular $2J = 5.6 \text{ cm}^{-1}$ e intermolecular $J = -0.6 \text{ cm}^{-1}$.

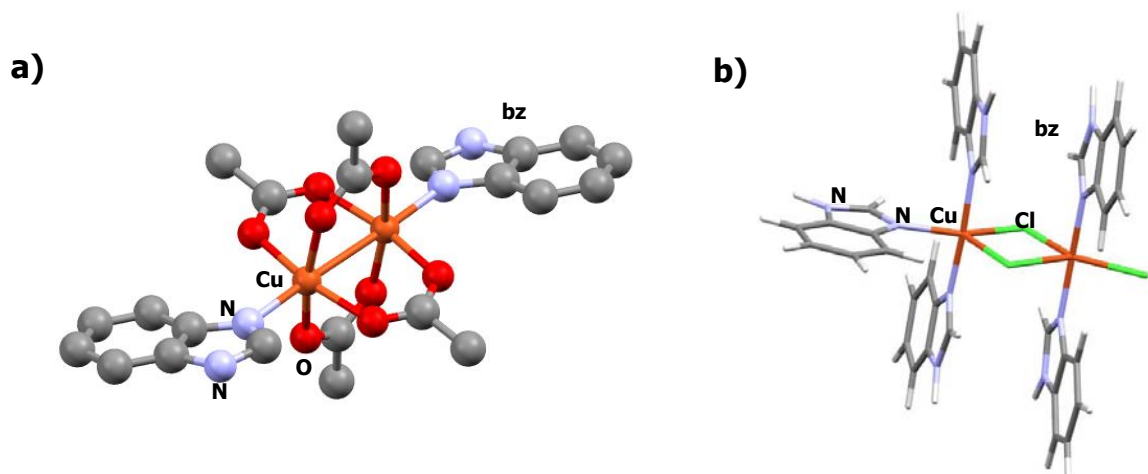


Figura 3.21. Estructura resuelta por difracción de rayos X, de los compuestos con a) acetato de cobre(II) [35] y b) cloruro de cobre, con la molécula bencimidazol (Hbz)[36].

S. S. Tandon y colaboradores obtuvieron una serie de compuestos de cobalto(II) y cobre(II) con un ligante bencimidazólico 2-sustituido (1,2,4,5-tetrakis(bencimidazol-2-il) benceno) (btbi)^[37]. Los compuestos son especies dinucleares donde el ligante une los dos iones metálicos, en donde cada átomo presenta una geometría de pirámide de base cuadrada y los átomos de cloro y/o bromo se ubican en el ápice del átomo de cobre(II) (figura 3.22). El estudio magnético de los compuestos de cobre mostraron que presentan un ligero acoplamiento de tipo antiferromagnético con una valor de $2J = -1.5 \text{ cm}^{-1}$.

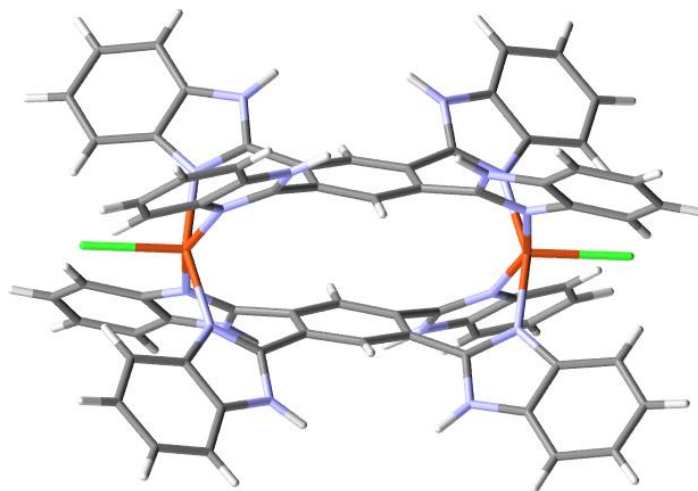


Figura 3.22. Estructura del compuesto dinuclear de cobre $[\text{Cu}_2(\mu\text{-btbi})_2\text{Cl}_2]$ ^[37].

J. Reedijk y colaboradores obtuvieron un compuesto dinuclear de cobre(II) con el ligante 1, 3-bis(bencimidazol-2-il)-2-metilpropano (bbmp) y azida de sodio^[38]. Es un compuesto dinuclear donde el ligante se coordina por ambos nitrógenos, y es puentado por dos moléculas de azida de forma monodentada, completa la esfera de coordinación una molécula de azida por cada ion metálico, por lo que cada átomo de cobre(II) tiene una geometría de pirámide de base cuadrada (figura 3.23a). El estudio magnético a temperatura variable, reveló que este compuesto es un antiferromagneto débil, $2J = -4.6 \text{ cm}^{-1}$, que es inusual, ya que estos compuestos con puentes azida presentan acoplamiento de tipo ferromagnéticos^[39], por tal motivo se realizaron algunos cálculos teóricos y se encontró que en esta molécula el acoplamiento predominante era de tipo intermolecular, es decir de dímero a dímero mediante interacciones débiles (figura 3.23b)

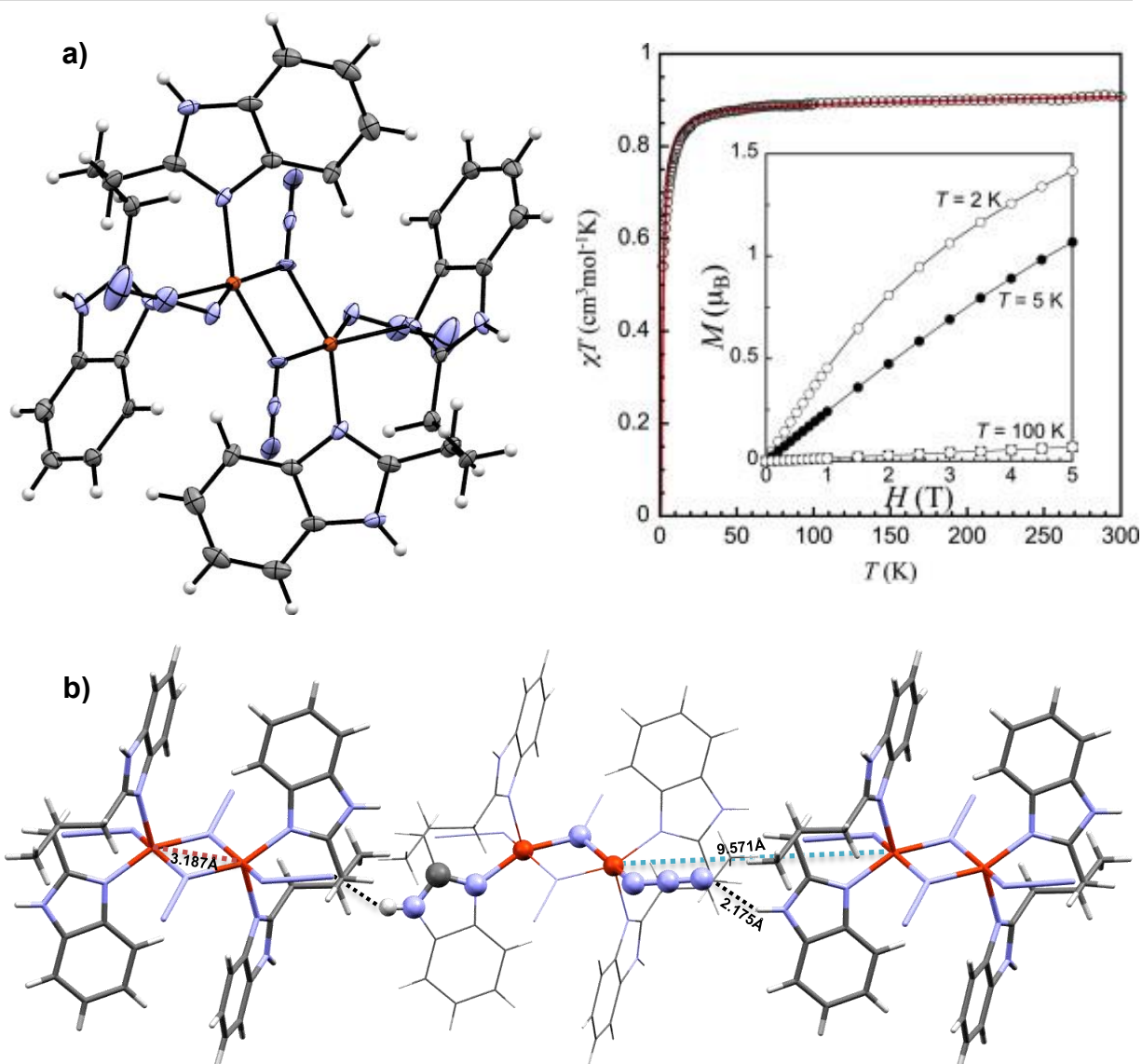


Figura 3.23. a) Estructura del compuesto dinuclear de cobre $[Cu_2(\mu-N_3)_2(bbmp)_2(N_3)_2]$, así como su estudio magnético. Se observa que el compuesto presenta un ligero acoplamiento antiferromagnético a baja temperatura; b) los cálculos teóricos revelaron que este compuesto presenta importantes interacciones intermoleculares lo que conducen al acoplamiento entre dímeros^[39].

3.4 Benzazoles, química de coordinación.

Los 1, 3 benzazoles son biciclos de nueve miembros (un ciclo de seis unido por dos átomos de carbono, a un ciclo de cinco átomos). Dos átomos del ciclo de cinco miembros son heteroátomos y están separados por un átomo de carbono. Por lo menos uno de los heteroátomos es un nitrógeno, mientras que el otro puede ser nitrógeno (bencimidazol), oxígeno (benzoxazol) o azufre (benzotiazol) (figura 3.24). Se tiene un gran interés en los benzazoles, debido a que poseen un gran número de aplicaciones, por ejemplo, como inhibidores de la corrosión, antivirales, antimicóticos,

bactericidas, pigmentos, modelos de biomoléculas, en el diseño de nuevos materiales, etc.

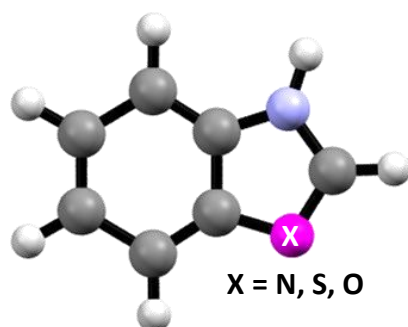


Figura 3.24. Estructura de los ligantes benzazólicos.

Dentro de la familia de los benzazoles 2-sustituidos, encontramos moléculas como 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptobenzotiazol y 2-mercaptobenzoxazol que presentan un radical libre, lo cual explica la gran reactividad^[40]. Estos benzazoles son ideales en la formación de redes moleculares, ya que la coordinación es a través de los átomos donadores del heterociclo como del grupo tiol, al igual que otros sustituyentes unidos a este grupo (alcohol, carboxilatos, amina, amida, etc). Por tanto, estas moléculas resultan atractivas para el diseño de nuevos materiales, con propiedades magnéticas. Por ejemplo, el ácido (1H-bencimidazolil-2-sulfanil) acético^[41] (**Hbza**), es un ligante que ha sido estudiado por su actividad biológica^[42]; son pocos los artículos que se analizan propiedades diferentes a la cuestión biológica. Q. Yu, X.-H. Bu y colaboradores, obtuvieron cuatro compuestos de diferente nuclearidad (dinuclear, hexanuclear y polímeros), con las sales de nitrato de los metales cobalto(II), cobre(II) y zinc(II)^[43]. Con la misma molécula y usando la sal de nitrato de cadmio(II) y 2,2'-bipiridina, se obtiene un compuesto mononuclear de geometría octaédrica^[44], en donde los nitrógenos de la bipiridina y uno de los oxígenos del ácido son los que completan la esfera de coordinación (figura 3.25a). Cuando se emplea yoduro de cadmio(II), se obtiene un compuesto de descomposición (figura 3.25b), donde el ligante Hbza se descompone en sus materias primas (2-mercaptobencimidazol (2mbz) y ácido acético), el 2mbz el que se coordina al yoduro de cadmio formando un polímero de una dimensión^[45].

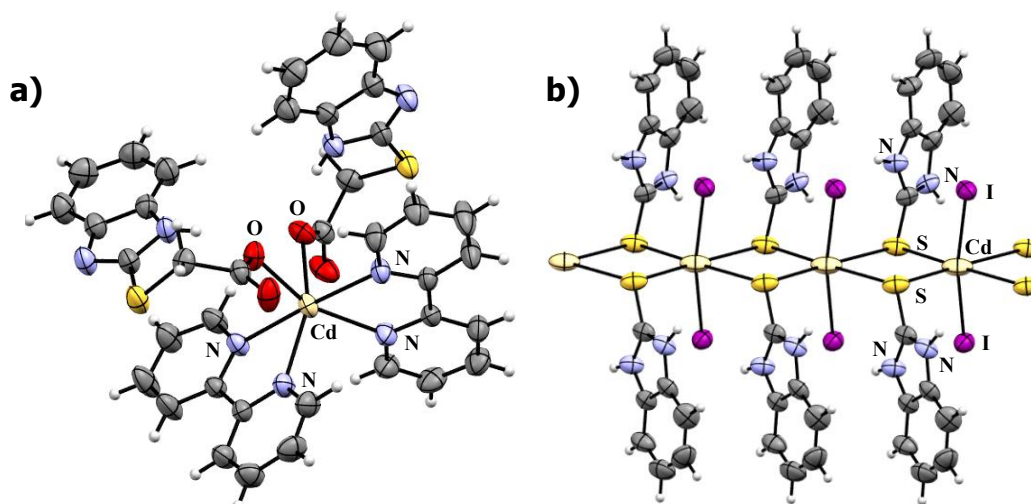


Figura 3.25. Estructura de los compuestos de nitrato de cadmio(II) con el ligante ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (*Hbzta*). a) Compuesto mononuclear^[44], b) Compuesto de descomposición del ligante^[45].

El ácido 4-benzimidazolil-3-tiobutanoico (*Hbzta*)^[46], es una molécula muy parecida a la anterior, su diferencia radica en un grupo metilo entre el heterociclo y el átomo de azufre. De este ligante son pocos los compuestos de coordinación sintetizados y en este caso no requiere condiciones especiales de reacción (presión atmosférica y temperatura de reflujo). C. J. Matthew y colaboradores informan una de las conformaciones que adopta el ligante, así como dos compuestos de coordinación mononucleares de níquel(II) y cobre(II) ambos de geometría octaédrica^[47]. En estos compuestos se coordinan dos ligantes desprotonados presentando una isomería facial (figura 3.26a). H. Sari y A. K. Covington^[48] reportan las constantes de disociación de los compuestos de níquel(II) y cobre(II), así como del compuesto de zinc(II). T. Tsotakos y colaboradores reportan dos compuestos con renio(III) y tecnecio(I)^[49], en los cuales solo se coordina un solo ligante desplazando los halogenuros o las moléculas de agua de los metales de transición (figura 3.26b).

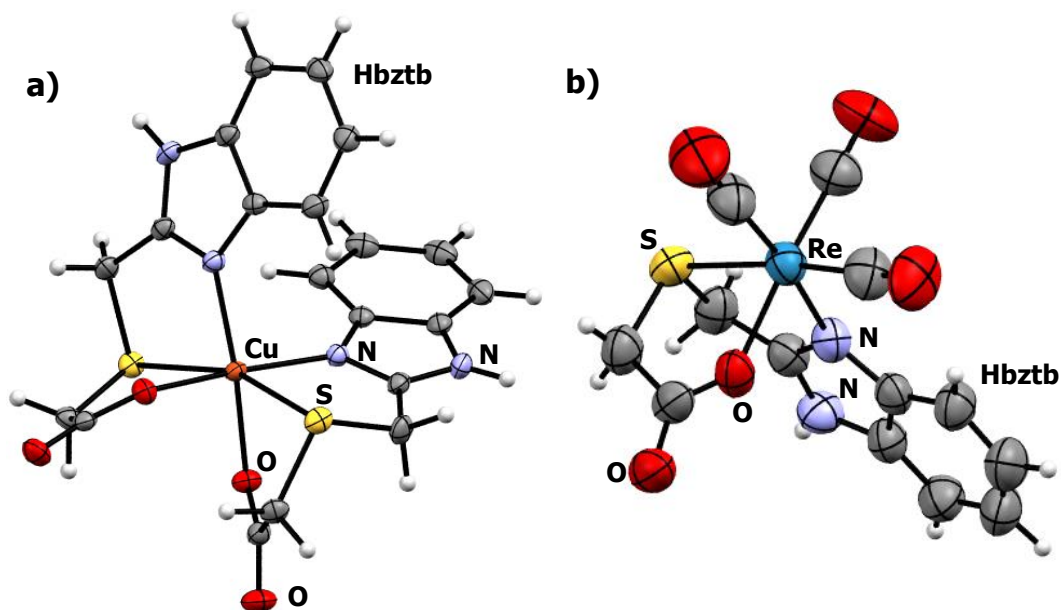


Figura 3.26. Estructura de compuestos del ligante ácido (4-benzimidazolil)-3-tiobutanoico (Hbztb). a) Compuesto mononuclear de cobre(II), en el que los dos ligandos se encuentran coordinados al metal^[48]; b) Compuesto de mononuclear de renio(I) en el que uno de los ligandos se coordina al ion metálico^[49]. En ambos casos el ligante se desprotona.

El ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (**Hbta**) es un benzotiazol 2-sustituido, que posee unido al carbono 2 del heterociclo un grupo tioglicol^[50]. Como todos los benzazoles posee un gran interés biológico^[51]. Son pocos los ejemplos de compuestos de coordinación con este ligante, reportados en la literatura. E. Yousif y colaboradores sintetizaron compuestos a partir de las sales de acetato de los iones níquel(II), cobre(II), zinc(II), cadmio(II) y estaño(II)^[52]. Sus propuestas estructurales son de compuestos mononucleares de geometría tetraédrica (para el compuesto de cobre se propone una geometría de plano cuadrado). F.–P. Huang y colaboradores obtuvieron las estructuras de una serie de compuestos con las sales de $Mn(ClO_4)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ y los ligandos Hbta y 4,4'-bipiridina^[53]. Todos los compuestos son polímeros en donde la bipiridina hace la función de puente entre los iones metálicos, figura 3.27a; a excepción en los compuestos de manganeso en donde el Hbta también hace la función de puente entre los iones (figura 3.27b).

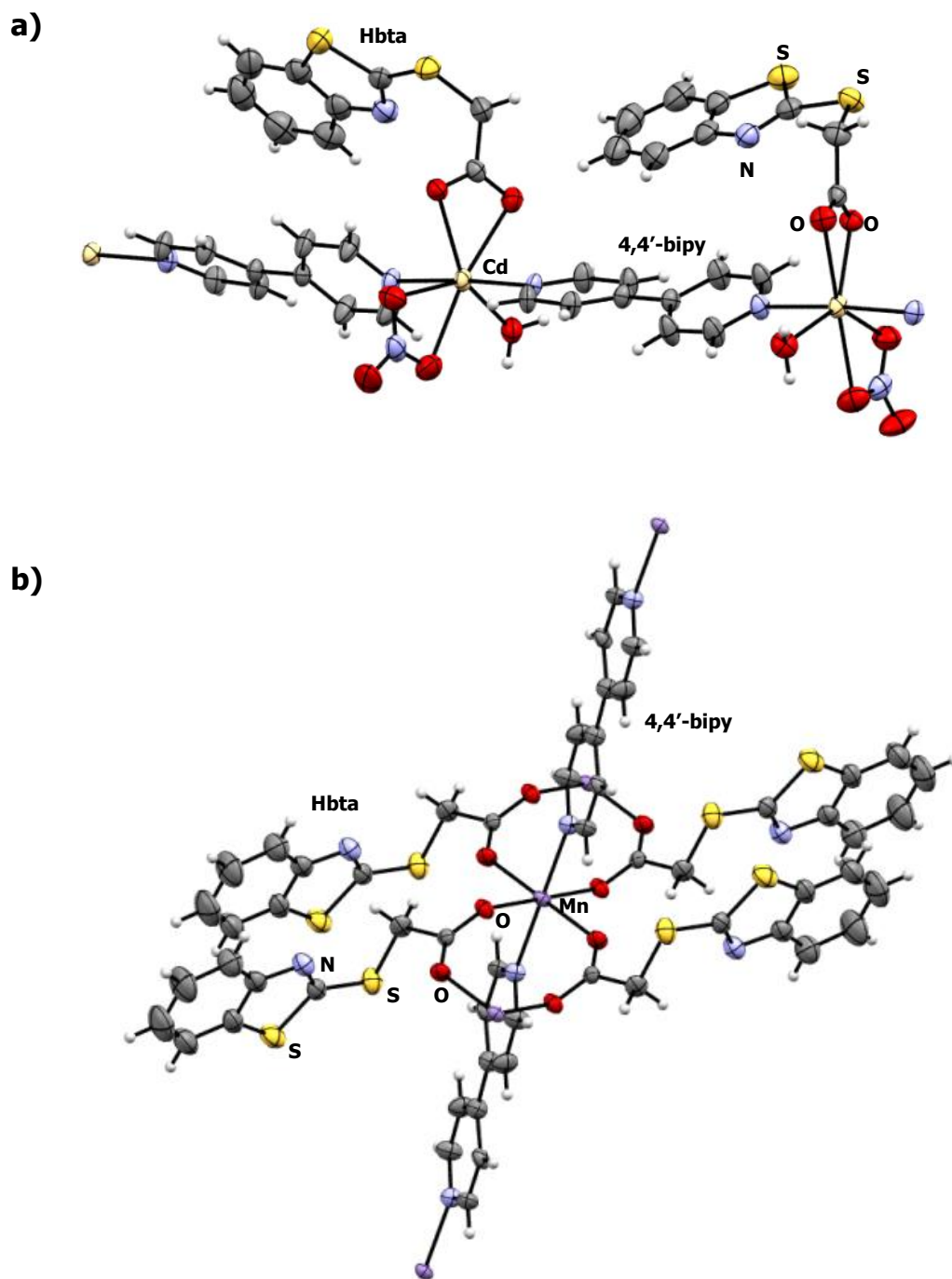


Figura 3.27. Estructura de algunos de los compuestos del ligante ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta). a) Polímero de cadmio(II), en el que la 4,4'-bipiridina hace la función de puente; b) Polímero de manganeso(II) en el que los dos ligantes hacen la función de puente^[53]. En ambos casos el ligante Hbta se desprotona.

Referencias

1. a) K. E. Vostrikova. *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1409; b) R. G. Hicks (ed). "**Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron**". 1° Edit, John Wiley & Sons, UK, 2010.
2. P. O'Neill, D. Schulte-Frohlide, S. Steenk. *Faraday Disc. Chem. Soc.* 63 (1977) 141.
3. E. Sagstuen, K. Bakke, L. E. Hjelseth, T. Henriks. *Radiat. Res.* 89 (1982) 437.
4. G. R. Dey, D. B. Naik, K. Kishore, P. N. Moorthy. *Res. Chem. Intermed.* 21 (1995) 47.
5. a) J. R. Ferrer, P. M. Lahti, C. George, G. Antorrena, F. Palacio. *Chem. Mater.* 11 (1999) 2205; b) P. M. Lahti, J. R. Ferrer, C. George, P. Oliete, M. Julier, F. Palacio. *Polyhedron* 20 (2001) 1465.
6. L. J. de Johng, A. R. Miedema. *Adv. Phys.* 50 (2001) 947.
7. J. Ribas Gispert. "**Química de Coordinación**". Ediciones Omega, Barcelona, España, 2002, pp. 653.
8. a) H. Oshio, M. Yamamoto, N. Hoshino, T. Ito. *Polyhedron* 20 (2001) 1621; b) U. Ray, D. Banerjee, J.-C. Liou, C.-N. Lin, T.-H. Lu, C. Sinha. *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1019; c) B. Papánková, R. Bocá, L. Dlháň, I. Nemeč, J. Titiš, I. Svoboda, H. Fuess. *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 147; d) A. Buchholz, A. O. Eseola, W. Plass. *C. R. Chimie* 15 (2012) 929; e) K. Helios, M. Duczmal, A. Pietraszko, D. Michalska. *Polyhedron* 49 (2013) 259.
9. a) O. Kahn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 834; b) F. F. de Bianni, E. Ruiz, J. Cano, J. J. Novoa, S. Alvarez. *Inorg. Chem.* 39 (2000) 322; c) S. Triki, C. J. Gomez-Garcia, E. Ruiz, J. Sala-Pala. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5501.
10. J. A. Bertrand, T. D. Black, P. G. Eller, F. T. Helm, R. Mahmood, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2965.
11. a) J. Huang, M. Kertesz. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1634; b) T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 6564; c) B. D. Koivisto, A. S. Ichimura, R. McDonald, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, R. G. Hicks. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 690; d) N. P. Gritsan, A. V. Lonchakov, E. Lork, R. Mews, E. A. Pritchina, A. V. Zibarev. *Eur. J. Inorg. Chem.* 12 (2008) 1994

12. a) K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Ouyang. **J. Am. Chem. Soc.** 121 (1999) 1619; b) X. Chi, M. E. Itkis, K. Kirschbaum, A. A. Pinkerton, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon. **J. Am. Chem. Soc.** 123 (2001) 4041; c) X. M. Ren, S. Nishihara, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura. **Inorg. Chem.** 45 (2006) 2229; d) R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. Öhrström, J. F. Richardson, L. K. Thompson, Z. Xu. **J. Am. Chem. Soc.** 123 (2001) 7154.
13. a) C. Hou, J. M. Shi, Y. M. Sun, W. Shi, P. Cheng, L. D. Liu. **Dalton Trans.** 37 (2008) 5970; b) Y. H. Chi, L. Yu, J. M. Shi, Y. Q. Zhang, T. Q. Hu, G. Q. Zhang, W. Shi, P. Cheng. **Dalton Trans.** 40 (2011) 1453
14. J. A. Bertrand, T. D. Black, P. G. Eller, F. T. Helm, R. Mahmood. **Inorg. Chem.** 15 (1976) 2965.
15. N. Moliner, M. C. Muñoz, P. J. van Koningsbruggen, J. A. Real. **Inorg. Chim. Acta** 274 (1998) 1.
16. A. Abedi, V. Amani, R. Boča, L. Dlháň, H. R. Khavasi, N. Safari. **Inorg. Chim. Acta** 395 (2013) 58.
17. P. C. A. Bruijninx, I. L. C. Buurmans, Y. Huang, G. Juhász, M. Viciano-Chumillas, M. Quesada, J. Reedijk, M. Lutz, A. L. Spek, E. Münck, E. L. Bominaar, R. J. M. Klein Gebbink. **Inorg. Chem.** 50 (2011) 9243.
18. a) H. J. Shepherd, P. Rosa, I. A. Fallis, P. Guionneau, J. A. K. Howard, A. E. Goeta. **J. Phys. Chem. Solids** 73 (2012) 193; b) I. A. Fallis, R. D. Farley, K. M. A. Malik, D. M. Murphy, H. J. Smith. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** 20 (2000) 3632.
19. P. Baran, R. Boča, M. Breza, H. Elias, H. Fuess, V. Jorík, R. Klement, I. Svoboda. **Polyhedron** 21 (2002) 1561.
20. A. P. S. Pannu, P. Kapoor, G. Hundal, R. Kapoor, M. Corbella, N. Aliga-Alcalde, M. S. Hundal. **Dalton Trans.** 40 (2011) 12560.
21. M. Šebova, V. Jorík, J. Moncoř, J. Kožišek, R. Boča. **Polyhedron** 30 (2011) 1163.
22. M. Idešicová, A. Krutošíková, V. Mrázová, R. Boča. **Chem. Pap.** 67 (2013) 300.
23. a) L. Noodleman. **J. Chem. Phys.** 74 (1981) 5737; b) L. Noodleman, E. J. Baerends. **J. Am. Chem. Soc.** 106 (1984) 2316; c) L. Noodleman, D. A. Case. **Adv. Inorg. Chem.** 38 (1992) 423.

24. a) E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 1297; b) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11122; c) J.-M. Shi, Y.-M. Sun, X. Zhang, L. Yi, P. Cheng, L.-D. Liu. *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 7677.
25. N. Pan, R.-Z. Wei, Y.-H. Chi, J.-M. Shi, W. Wei, Y.-Q. Zhang. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013) 1026.
26. A. Okazawa, T. Ishida. *Chem. Phys. Lett.* 480 (2009) 198.
27. V. M. Rao, D. N. Sathyanarayana, H. Manohar. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 10 (1983) 2167
28. O. Kahn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 834.
29. S. Gao, J. – W. Liu, L. – H. Huo, H. Zhao. *Chinese J. Struct. Chem.* 24 (2005) 789.
30. J. Yang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu. *Acta Cryst. C* 61 (2005) m101.
31. E. O. Rodríguez-Hernández. “*Síntesis y estudio de la actividad biológica de los compuestos de coordinación de Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Co²⁺ con derivados bencimidazólico*”. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM, 2009.
32. H. Shen, J.-J. Nie, J.-R. Su, D.-J. Xu. *Acta Cryst. E* 64 (2008) m401.
33. A. G. Sánchez-Acosta. “*Estudio estructural y espectroscópico de compuestos de níquel(II) con el tris(2-(bencimidazolilmetil)amina ntb)*”. Tesis de licenciatura, Química Farmacéutica Biológica, UNAM, 2012.
34. F. J. Yoe Reyes. “*Síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de nuevos compuestos polinucleares del bencimidazol con los iones Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Cd²⁺*”. Tesis Maestría, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM. 2009.
35. M. Bukowska–Strzyzewska, J. Skoweranda, A. Tosik. *Acta Cryst. B* 38 (1982) 2904.
36. a) A. Tosik, M. Bukowska-Strzyzewska. *J. Chem. Cryst.* 24 (1994) 139. b) A. Tosik, W. Maniukiewicz, M. Bukowska-Strzyzewska, J. Mrozinski, M. P. Sigalas, C. A. Tsipis. *Inorg. Chim. Acta* 190 (1991) 193.
37. S. S Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, J. C. Dewan. *Inorg. Chem.* 33 (1994) 54
38. G. A. Van Albada, I. Mutikainen, O. Roubeau, J: Reedijk. *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 252.

39. M. A. S. Goher, A. Escuer, F. A. Mautner, N. A. Al-Salem. ***Polyhedron*** 20 (2001) 2971.
40. a) J. J. D'Amico, S. T. Webster, R. H. Campbell, C. E. Twine. ***J. Org. Chem.*** 30 (1965) 3618; b) J. J. D'Amico, R. H. Campbell, S. T. Webster, C. E. Twine. ***J. Org. Chem.*** 30 (1965) 3625; c) J. J. D'Amico, S. T. Webster, R. H. Campbell, C. E. Twine. ***J. Org. Chem.*** 30 (1965) 3628; d) A. El-Wareth, A. O. Sarhan, H. A. H. El-Sherief, A. M. Mahmoud. ***Tetrahedron*** 52 (1996) 10485; e) R. Burth, M. Gelinsky, H. Vanrenkamp. ***Inorg. Chem.*** 37 (1998) 2833; f) G. Arroyo, R. Osnaya, T. Cruz, A. Londoño, C. Álvarez, F. Delgado, R. Santiago, R. Miranda. ***Heteroat. Chem.*** 14 (2003) 262; g) O. V. Firsova, T. S. Dolgushina, V. A. Polukeev, V. E. Zavodnik, A. I. Stash, V. K. Bel'skii, V. A. Galishev. ***Russ. J. Org. Chem.*** 40 (2004) 1018; h) Z. Zajičková, C. Párkányi. ***J. Heterocyclic Chem.*** 45 (2008) 303;
41. a) J. A. Vanallan. ***J. Org. Chem.*** 21 (1956) 24, b) A. Misra. ***J. Org. Chem.*** 23 (1958) 897.
42. a) T. L. Rebstock, C. D. Ball, C. L. Hamner, H. M. Sell. ***Plant Physiol.*** 31 (1956) 382; b) T. L. Rebstock, C. D. Ball, C. L. Hamner, H. M. Sell. ***Plant Physiol.*** 32 (1957) 19; c) G. B. Barlin. ***Aust. J. Chem.*** 35 (1982) 2299; d) M. A. Pagano, J. Bain, Z. Kazimierczuk, S. Sarno, M. Ruzzene, G. Di Maira, M. Elliott, A. Orzeszko, G. Cozza, F. Meggio, L. A. Pinna. ***J. Biochem.*** 415 (2008) 353; e) V. M. Goud, N. Sreenivasulu, A. S. Rao, S. Chigiri. ***Der Pharm. Chem.*** 3 (2011) 446.
43. Q. Yu, Y.-F. Zeng, J.-P. Zhao, Q. Yang, X.-H. Bu. ***Cryst. Growth Des.*** 10 (2010) 1878.
44. L. Cheng, Y.-Y. Sun, J.-Q. Wang, Y.-W. Zhang. ***Acta Cryst. E*** 65 (2009) m1356.
45. H.-B. Zhu, J.-F. Ji, Y.-W. Zhang, S.-H. Gou. ***Inorg. Chem. Commun.*** 12 (2009) 240.
46. a) W. A. Skinner, M. G. M. Schelstraete, B. R. Baker. ***J. Org. Chem.*** 24 (1959) 1827; b) R. M. Mamedov, B. P. Fedorov. ***Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*** 13 (1964) 646; c) L. Labanauskas, A. Brukštus, E. Udrėnaitė, P. Gaidelis, V. Bučinskaitė. ***Chemija (Vilnius)*** 14 (2003) 49; d) A. N. Mirskova, G. G. LEvkovskaya, R.G: Mirskov, M. G. Voronkov. ***Russ. J. Org. Chem.*** 44 (2008) 1478.
47. C. J. Matthews, S. L. Heath, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, T. A. Leese, J. C. Lockhart. ***J. Chem. Soc., Dalton Trans.*** 12 (1998) 1973.
48. H. Sari, A. K. Covington. ***J. Chem. Eng. Data*** 50 (2005) 1425.

49. T. Tsotakos, C. Tsoukalas, G. Patsis, A. Panagiotopoulou, N. Nikolic, D. Jankovic, D. Djokic, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. Papagiannopoulou, M. Pelecanou, M. Papadopoulos, I. Pirmettis. **Inorg. Chim. Acta** 377 (2011) 62.
50. a) M. Hashimoto, M. Ohta. **BCSJ** 33 (1960) 1394; b) D. J. Brown, W. C. Dunlap, G. W. Grigg, L. Danckwerts. **Aust. J. Chem.** 31 (1978) 447; c) Z.-L. Fang, J. Wang. **Acta Cryst. E** 66 (2010) o2912.
51. a) C. L. Dumitriu, M. Popa, A. Savin, V. Sunel, O. Pintilie, R. Craciun, A. A. Popa. **Polym.–Plast. Technol. Eng.** 45 (2006) 481; b) W. Huang, M.–Z. Liu, Y. Li, Y. Tan, G.–F. Yang. **Bioorg. Med. Chem.** 15 (2007) 5191; c) M. del Solar, A. K. Ghosh, B. Zajc. **J. Org. Chem.** 73 (2008) 8206;
52. E. Yousif, Y. Farina, K. Kasar, A. Graisa, K. Ayid. **Am. J. Applied Sci.** 6 (2009) 582.
53. F.–P. Huang, Q. Yu, H.–D. Bian, S.–P. Yan, H. Liang. **Polyhedron** 27 (2008) 3166.

Capítulo IV

Justificación y Objetivos

4.1 Justificación

Los benzazoles 2-sustituidos, con grupos tioéter y carboxilatos, al coordinarse a los iones metálicos de transición pueden dar lugar a compuestos de coordinación de diferente nuclearidad que presenten propiedades magnéticas con interacciones moleculares.

4.2 Objetivo General

El objetivo general de esta tesis es el diseño, la síntesis y la caracterización de los compuestos de coordinación con metales de la primera serie de transición (cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II)), con ligantes derivados de benzazoles 2-sustituidos que presenten propiedades magnéticas como nuevos materiales moleculares.

4.3 Objetivos Particulares

1. Sintetizar los ligantes heterocíclicos derivados de benzazoles 2-sustituidos: ácido (1H-bencimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza); ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta) y ácido 4-bencimidazolil-3-tio-butanoico (Hbztb). Y caracterizarlos mediante técnicas analíticas, térmicas, espectroscópicas (infrarrojo, espectro electrónico, resonancia magnética nuclear, resonancia paramagnética electrónica, difracción de rayos X (de monocristal y polvos).
2. Sintetizar y caracterizar por las técnicas antes mencionadas los compuestos de coordinación de los ligantes 2-sustituidos con las sales de cloruros, nitratos, acetatos y sulfatos de los metales de la primera serie de transición Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .
3. Estudiar la coordinación de los heterociclos, ya que poseen varios sitios de coordinación (N, S y O), con los diferentes átomos metálicos Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} ; así como los diferentes modos de coordinación del ligante (monodentados, quelatos o puentes).
4. Investigar la posibilidad de la formación de radicales libres de los ligantes.
5. Estudiar las propiedades estructurales y magnéticas, tanto de los ligantes como de los compuestos de coordinación, mediante técnicas espectroscópicas, resonancia paramagnética electrónica, como por susceptibilidad magnética a temperatura variable.
6. Realizar el estudio mediante funcionales de la densidad (DFT), determinando las diferentes alternativas que contribuyen al intercambio magnético que se presentan en los compuestos de coordinación.

Capítulo V

Desarrollo Experimental

5.1 Disolventes y reactivos

5.1.1 Disolventes

Disolvente	Calidad	Proveedor
Acetona	Analítico	J. T. Baker
Acetonitrilo	Analítico	Sigma Aldrich
Alcohol Bencílico	Analítico	Sigma Aldrich
Agua Desionizada	Analítico	J. T. Baker
Cloroformo	Analítico	Sigma Aldrich
Diclorometano	Analítico	Sigma Aldrich
DMSO	Analítico	Sigma Aldrich
Etanol	Analítico	J. T. Baker
Metanol	Analítico	J. T. Baker
DMF	Analítico	Sigma Aldrich
THF	Analítico	Sigma Aldrich

5.1.2 *Disolventes deuterados*

Disolvente	Proveedor
Acetonitrilo-d ₃ (99.999%)	Sigma Aldrich
Agua-d ₂ (99.999%)	Sigma Aldrich
Metanol-d ₄ (99.999%)	Sigma Aldrich
Cloroformo-d ₁ (99.999%)	Sigma Aldrich
DMSO-d ₆ (99.999%)	Sigma Aldrich

5.1.3 *Reactivos*

Todos los reactivos empleados en la síntesis de los diferentes ligantes como de los compuestos de coordinación, son productos comerciales que fueron utilizados sin previa purificación.

Reactivos	Proveedor
2-mercaptobencimidazol	Sigma Aldrich
2-mercaptobenzotiazol	Sigma Aldrich
Ácido 2-cloroacético	Sigma Aldrich
Ácido 4-bencimidazolil-3-tiobutanoico	Sigma Aldrich
Ácido clorhídrico	J. T. Baker
Carbonato de Potasio	J. T. Baker
Hidróxido de sodio	J. T. Baker
Monóxido de carbono	Buho Nivel
Nitrógeno	Praxair
Oxalato de potasio	Sigma Aldrich
Perclorato de sodio	Sigma Aldrich

5.1.4 Sales Metálicas

En el caso de las sales metálicas todos los reactivos empleados fueron grado analítico, a 99.99% de pureza.

Sales	Proveedor	Sales	Proveedor
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker	$\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Prod. Quim. Monterrey
$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	$\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mallinckrodt	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Prod. Quim. Berkman
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker

5.2 Técnicas de Caracterización

5.2.1 Análisis químico

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno (AE) fueron determinados en un equipo *Fisons Instruments* modelo *EA-1108*, haciendo uso de cistina como estándar. Este equipo se encuentra en la Unidad de Servicio y Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química.

5.2.2 Puntos de fusión

Para medir los puntos de fusión se utilizó un equipo Fisher–John Melting Point Apparatus. Este equipo se encuentra en el laboratorio 211, del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear (Depto. QIN), de la Facultad de Química, UNAM.

5.2.3 Conductividad eléctrica^[1]

Para medir la conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación se empleó un conductímetro Cole Parmer modelo 1481–40. Este equipo se encuentra en el laboratorio 211, del Depto. QIN, de la Facultad de Química, UNAM.

5.2.4 Medidas de susceptibilidad magnética^[2]

De los complejos de los metales de transición paramagnéticos se realizaron medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente y a temperatura variable.

Las mediciones a temperatura ambiente se realizaron en una balanza *Johnson Matthey* modelo 13094-3002 empleando el método de Gouy a una temperatura de 297 K, usando como patrón el *tetratiocianocobaltato(II) de mercurio(II)* ($\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$). Este equipo se encuentra en el laboratorio 211, de Depto. QIN, Facultad de Química, UNAM.

El análisis a temperatura variable se realizó en un magnetómetro modelo *MPMS* de la compañía *Quantum Design*, este equipo tiene una bobina de 5 Teslas y trabaja en el intervalo 2 K a 300K; posee una sensibilidad de 10^{-7} emu, el equipo se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), UNAM.

5.2.5 Espectroscopia UV–Vis–NIR^[3]

Los espectros electrónicos de reflectancia difusa, así como los de absorción en disolución se obtuvieron en un espectrofotómetro *Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR*, en el intervalo de 4,000 a 40,000 cm^{-1} (850 a 200 nm). Este equipo se encuentra en el laboratorio 211, del Depto. QIN, de la Facultad de Química, UNAM.

5.2.6 Espectroscopía infrarrojo^[4]

Los espectros de infrarrojo (IR) fueron obtenidos en: un espectrofotómetro Perkin-Elmer de transformada de Fourier, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empleando pastillas de KBr, y en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 400 (Reflectancia Total Atenuada), en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Ambos equipos pertenecen a la USAI, Facultad de Química, UNAM.

5.2.7 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear^[5]

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (^1H) se obtuvieron en un equipo Bruker 300 con un campo de 300 MHz, utilizando como disolventes agua (D_2O), acetonitrilo (CD_3CN) y dimetilsulfóxido ($\text{DMSO}-d_6$). El equipo se encuentra en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Para los espectros de carbono (^{13}C), se obtuvieron en un equipo Jeol Eclipse en un campo de 400 MHz, utilizando como disolventes acetonitrilo (CD_3CN), dimetilsulfóxido ($\text{DMSO}-d_6$) y cloroformo (CDCl_3). Este equipo se encuentra en el Depto. Quím., CINVESTAV, IPN.

5.2.8 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica^[6]

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE), se realizaron en sólido a temperatura ambiente (298.75 K); como en disolución congelada de metanol a baja temperatura (77 K) en un equipo Bruker Elexsys E-500 a una frecuencia de 9.45 GHz (Banda X), con capacidad de generar un campo magnético con una intensidad de 0.0000 – 12,000 gauss. Se encuentra en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

5.2.9 Espectrometría de masas^[7]

Los espectros de FAB⁺ se obtuvieron con un equipo Thermo-Electron; modelo: DFS (Double Focus Sector) con un analizador másico: doble sector (magnético y eléctrico, geometría inversa). La matriz empleada en la obtención de los espectros de masas por FAB⁺ fue alcohol nitrobencílico y se bombardeó con iones de cesio. Se encuentra en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Los espectros de masas MALDI-TOF se han llevado a cabo en un equipo LC/MSD TOF de la marca Agilent Technologies instrument con un ionizador por electro spray (ESI) se empleó como disolvente metanol de grado espectroscópico (en algunos experimentos se añadieron algunas gotas de DMSO para lograr una dilución completa). Este equipo se encuentra en el Depto. Quím., CINVESTAV, IPN.

5.2.10 Difracción de rayos X, de monocristal^[8]

Los estudios por difracción de rayos-X se llevaron a cabo en los siguientes equipos:

- a) Un difractómetro Nonius Kappa CCD, con detector de área, perteneciente al Depto. Quím., CINVESTAV, IPN.
- b) Un difractómetro Oxford Diffraction Gemini A, con un detector CCD-Atlas, perteneciente a la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (con excepción del compuesto mononuclear de níquel(II)), $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, con la radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), en condiciones de medición estándar^[9] y aplicando una corrección por fenómenos de absorción. Las estructuras se resolvieron a través de métodos directos^[10]. Los modelos estructurales, incluyendo parámetros de agitación térmica anisotrópica se refinaron por mínimos cuadrados, con los átomos de H puestos en posiciones calculadas^[11]. En los últimos ciclos de refinamiento, se aplicó un esquema de ponderación a los datos de difracción y se corrigió el efecto de la extinción secundaria mediante una fórmula semi-empírica^[12]. Finalmente, la ausencia de errores en el modelo final se comprobó aplicando el programa PLATON incluido en WinGX^[13].

5.2.11 Difracción de rayos X, en polvo^[14]

El estudio de difracción de rayos X en polvo se realizó en un difractómetro *Bruker-AXS D8 Advance*, con un detector PSD modelo VANTEC-1 con fuente de radiación Cu-K α . Las mediciones se realizaron a 30 kV y 40 mA en un intervalo de 5 a 80°. Este equipo pertenece al IIM, UNAM.

5.2.12 Termogravimetría^[15]

Para el análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó un termoanalizador TA SDT Q600 modelo DSC-TGA estándar con un flujo de nitrógeno seco 100.00 mL/min y una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto, de una temperatura de 25°C hasta 500°C. El equipo se encuentra en el IIM, UNAM.

5.2.13 Análisis DFT^[16]

Los cálculos teóricos se llevaron a cabo en colaboración del Dr. Miguel Castro Martínez, y del M. en C. Héctor Fabio Cortes. La energía electrónica de las moléculas consideradas en este trabajo se determinó por Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), usando el funcional de intercambio híbrido de tres parámetros de Becke y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP)^[17] y con el conjunto base 6-311+G(d,p)^[18], implementados en el software Gaussian09^[19]. Estos equipos se encuentran en el Depto. de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, UNAM.

5.3 Método de Síntesis

5.3.1 Benzazoles 2-sustituídos

La síntesis de los compuestos, ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza)^[20], **1**, y el Ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta)^[21], **3**, se encuentran reportadas en la literatura^[22]. Sin embargo, se realizaron ligeras modificaciones, al igual que se completó la caracterización de las moléculas orgánicas. En el compuesto Acido 4-(2-bencimidazolil)-3-tiobutanoico (Hbzbtb), **2**, se compró de Sigma Aldrich.

5.3.1.1 Acido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza), (**1**)

Se disuelven 15 g de 2-mercaptobencimidazol (0.1 mol) en 25 ml de una mezcla metanol/agua (1:1) en un vaso de precipitados; a su vez en otro vaso, se disuelven 14 g de ácido 2-cloroacético (0.11 mol) en 25 ml de la misma disolución. Se mezclan en un matraz de Erlenmeyer de 100 ml las diluciones, y se mantiene bajo agitación y a reflujo por cinco horas. Al término de este tiempo se observa una suspensión de color blanquecina, por lo que se deja reposar. Con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, en frío se filtra y se lava con agua. Del embudo se obtiene un polvo de color blanco, mientras que del matraz se obtienen una disolución traslúcida que se deja a evaporación lenta a temperatura ambiente en busca de cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Tanto los cristales como el precipitado se emplearon para realizar el análisis respectivo. Rendimiento: 20.03 g (96%); P.F.: 206 – 208 °C; AE: Encontrado: C, 49.14; H, 3.82; N, 14.30%, y Calculado para C₉H₈N₂O₂S: C, 49.67; H, 3.95; N, 14.05%; IR (ATR): $\nu(\text{H-N}) = 3,115 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,620 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) = 1,275 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,577 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,467 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,015 \text{ cm}^{-1}$ y 747 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $32,950 \text{ cm}^{-1}$; EM Maldi-TOF positivo: m/z % = 208; $\mu_{\text{ef.}}$: 0.2 MB.

5.3.1.2 Acido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta), (3)

En un matraz de fondo plano, se disuelven en 167.02 mg de 2-mercaptobenzotiazol (1 mmol) y 207.0 mg de carbonato de potasio en 15 ml de metanol. A esta disolución se le añade a una disolución de 113.4 mg de ácido 2-cloroacético (1.2 mmol) disuelta en 15 ml de metanol. La solución resultante se mantiene bajo agitación y a reflujo por veinte horas, al término de este tiempo se observa una suspensión de color blanquecina por lo que se deja reposar. Con ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, se filtra y se lava con agua. En el embudo queda un polvo de color marfil, mientras que en el matraz queda una la disolución de color ámbar que se deja a evaporación lenta a temperatura ambiente en busca de cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Los análisis se realizaron a los cristales como al precipitado. Rendimiento: 0.219 g (97.5%); P.F.: 177 – 179 °C; AE: Encontrado: C, 48.02; H, 2.85; N, 6.30%, y Calculado para C₉H₇NO₂S₂: C, 47.98; H, 3.13; N, 6.22%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,215 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,617 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,590 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,454 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,380 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,022 \text{ cm}^{-1}$ y 746 cm^{-1} ; Uv-Vis-NIR: 30,500 cm^{-1} ; EM Maldi-TOF positivo: m/z % = 226; $\mu_{\text{ef.}}$: 0.15 MB.

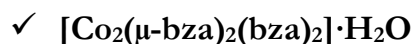
5.3.2 Compuestos de coordinación

5.3.2.1 Cobalto (II)

Compuestos con el ligante Hbza



Se disuelven 208.03 mg de ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (1 mmol) en 10 ml de metanol. Por separado, se disuelven 118.4 mg de cloruro de cobalto(II) (0.5 mmol) en 5 ml de metanol. Las disoluciones resultantes se mezclan en un matraz de fondo plano y se dejan en agitación por 10 minutos. Al término de este tiempo se filtra, con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, y se lava con metanol frío. Del embudo, se obtiene un polvo de color azul, que se empleó para realizar los análisis correspondientes. Rendimiento: 0.334 g (61%); AE: Encontrado: C, 39.12; H, 4.32; N, 9.83%; S, 13.71, y Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Co}$: C, 39.48; H, 3.46; N, 10.23; S, 11.68%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,115 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,617 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,577 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,467 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,254 \text{ cm}^{-1}$ y 606 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $\nu_2 = 6,500 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 15,380 \text{ cm}^{-1}$; $\mu_{\text{ef.}}$: 4.22 MB.



Se disuelven 208.03 mg de ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (1 mmol) en 10 ml de metanol, en un matraz de fondo plano. A esta disolución se le añade, una disolución de 145.4 mg de nitrato de cobalto(II) (0.5 mmol) disuelta en 10 ml de metanol. Se mantiene a reflujo por dos horas, al término de este tiempo se deja reposar, con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, se filtra y se lava con metanol frío. Se obtiene un polvo de color violeta, mientras que de la disolución se obtienen unos cristales de color violeta, en placas, que se emplearon para difracción de rayos X. Los análisis se realizaron a los cristales como al precipitado. Rendimiento: 0.4608 g (50%); AE: Encontrado: C, 44.50; H, 3.81; N, 11.54; S, 12.71%, y Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_9\text{S}_4\text{Co}_2$: C, 44.62; H, 3.53; N, 11.57; S, 13.21%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,224 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,614 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,590 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,570 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,412 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,022 \text{ cm}^{-1}$ y 746 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $\nu_2 = 8300 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 16,460 \text{ cm}^{-1}$; EPR: $g_{\perp} = 2.289$, $g_{\parallel} = 3.942$; $\mu_{\text{ef.}}$: 6.48 MB.

Compuesto con el ligante Hbztb



Se disuelven 222.04 mg de ácido 4-bencimidazolil-3-tiobutanoico (Hbztb) (1 mmol) en 10 ml de metanol. Por separado, se prepara otra disolución de 145.4 mg de nitrato de cobalto(II) (0.5 mmol) disuelta en 10 ml de metanol. Se mezclan en un matraz de fondo plano y se mantiene a reflujo por dos horas, al término de este tiempo se deja reposar en un vaso de precipitados a baja temperatura (5°C). Después de una semana, se obtienen cristales de color rosa los cual se emplearon para difracción de rayos X, así como todos los demás análisis. Rendimiento: 0.389 g (72%); AE: Encontrado: C, 44.28; H, 3.95; N, 10.33; S, 13.78%, y Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Co}$: C, 44.52; H, 4.48; N, 10.38; S, 11.88%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 2,935 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,627 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,590 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,575 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,450 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,022 \text{ cm}^{-1}$ y 741 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $\nu_1 = 8,200 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 19125 \text{ cm}^{-1}$; EPR: $g_{\perp} = 2.731$, $g_{\parallel} = 2.129$; $\mu_{\text{ef.}}$: 5.22 MB.

Compuesto con el ligante Hbta



Se disuelven 224.93 mg de ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta) (1 mmol) en 10 ml de metanol. Por separado, se disuelven 118.4 mg de cloruro de cobalto(II) (0.5 mmol) en 5 ml de metanol. Se mezclan en un matraz de fondo plano y se mantiene a reflujo durante dos horas, al término de este tiempo se filtra con la ayuda de un embudo büchner y un matraz kitasato, y se lava con metanol frío. Se obtiene un polvo de color verde, que se empleó para realizar los análisis correspondientes. Rendimiento: 0.369 g (70%); AE: Encontrado: C, 42.67; H, 3.45; N, 5.61; S, 26.28%, y Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_4\text{Co}$: C, 42.43; H, 2.76; N, 5.49; S, 24.27%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,215 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,615 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,582 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,452 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,385 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 751 \text{ cm}^{-1}$; UV-Vis-NIR: $\nu_2 = 8,015 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 15650 \text{ cm}^{-1}$; EPR: $g_{\text{iso}} = 3.642$; $\mu_{\text{ef.}}$: 4.25 MB.

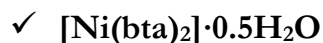
5.3.2.2 Níquel (II)

Compuesto con el ligante Hbztb



Se disuelven 222.04 mg de Hbztb (ácido 4-bencimidazolil-3-tiobutanoico) (1 mmol) en 10 de ml metanol. Por separado, se prepara otra disolución de 125.1 mg de acetato de níquel(II) (0.5 mmol) disuelta en 10 ml de metanol. Se mezclan en un matraz de fondo plano, y se mantiene a reflujo por dos horas, al término de este tiempo se deja reposar a baja temperatura (5°C). Después de una semana, se obtienen cristales de color verde los cual se emplearon para difracción de rayos X, así como todos los demás análisis. Rendimiento: 0.219 g (45%); AE: Encontrado: C, 43.73; H, 3.64; N, 10.07%; S, 13.31, y Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{Ni}$: C, 43.11; H, 4.70; N, 10.05%; S, 11.49; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,176 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,630 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,583 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,538 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,383 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,037 \text{ cm}^{-1}$ y 743 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $\nu_1 = 9,115 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 15000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 25800 \text{ cm}^{-1}$; $\mu_{\text{ef.}}$: 4.32 MB.

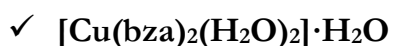
Compuesto con el ligante Hbta



Se disuelven 224.93 mg de Hbta (ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético) (1 mmol) en 10 ml de metanol. Por separado, se disuelven 125.1 mg de acetato de níquel(II) (0.5 mmol) en 5 ml de metanol. Se mezcla en un matraz de fondo plano y se mantiene a reflujo durante dos horas; al término de este tiempo con la ayuda de un embudo büchner y un matraz kitasato, se filtra y se lava con metanol frío. Se obtiene un polvo de color café, que se empleó para realizar los análisis correspondientes. Rendimiento: 0.330 g (63%); AE: Encontrado: C, 42.67; H, 3.45; N, 5.61; S, 27.18%, y Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_4\text{Ni}$: C, 42.07; H, 3.06; N, 5.32; S, 24.31%; IR: $\nu(\text{C=C}) = 1,648 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,582 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,492 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,449 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,127 \text{ cm}^{-1}$, 1082 cm^{-1} y 744 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $22,200 \text{ cm}^{-1}$; $\mu_{\text{ef.}}$: -0.15 MB.

5.3.2.3 Cobre (II)

Compuesto con el ligante Hbza



Se disuelven 208.03 mg de Hbza (1 mmol) en 10 ml metanol. Por separado, se disuelven 84.4 mg de cloruro de cobre(II) (0.5 mmol) en 5 ml de metanol. Se mezcla en un matraz de fondo plano y se deja en agitación por 10 minutos, al término de este tiempo se filtra con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, y se lava con metanol frío. Se obtiene un polvo de color verde, que se empleó para realizar los análisis correspondientes. Rendimiento: 0.212 g (40%); AE: Encontrado: C, 40.06; H, 4.59; N, 10.54%; S, 14.04, y Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{Cu}$: C, 40.48; H, 4.15; N, 10.49; S, 12.00%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,157 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,618 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,591 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,451 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,305 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) = 1,282 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,060 \text{ cm}^{-1}$ y 749 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $\nu = 16,350 \text{ cm}^{-1}$; EPR: $g_{\perp} = 2.038$, $g_{\parallel} = 2.144$, $A_{\parallel} = 145 \text{ cm}^{-1}$; $\mu_{\text{ef.}}: 1.87 \text{ MB}$.

Compuesto con el ligante Hbztb



Se disolvieron 222.04 mg de Hbztb (1 mmol) en 10 ml de metanol. Por separado, se prepara otra disolución de 120.4 mg de nitrato de cobre(II) (0.5 mmol) disuelta en 10 ml de metanol. Se mezclan en un matraz de fondo plano y se mantiene a reflujo por dos horas, al término de este tiempo se deja reposar a baja temperatura (5°C). Después de una semana, se obtiene un cristales de color verde los cual se emplearon para todos los análisis. Rendimiento: 0.335 g (62%); AE: Encontrado: C, 44.36; H, 4.09; N, 10.19; S, 13.63%, y Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Cu}$: C, 44.15; H, 4.45; N, 10.30; S, 11.79%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,143 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,619 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,583 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,578 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,394 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,010 \text{ cm}^{-1}$ y 735 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $16,400 \text{ cm}^{-1}$; EPR: $g_{\perp} = 2.299$, $g_{\parallel} = 2.058$, $A_{\parallel} = 147.16 \text{ cm}^{-1}$; $\mu_{\text{ef.}}: 2.34 \text{ MB}$.

Compuesto con el ligante Hbta

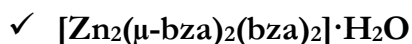
Se disolvieron 224.93 mg de Hbta (1 mmol) en 10 ml de metanol. Por separado, se disuelven 84.4 mg de cloruro de cobre(II) (0.5 mmol) en 5 ml de metanol. Se mezcla en un matraz de fondo plano, y se mantiene en agitación por 10 minutos, al término de este tiempo se filtra, con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, y se lava con metanol frío. Se obtiene un polvo de color verde, que se empleó para realizar los análisis correspondientes. Rendimiento: 0.192 g (35 %); AE: Encontrado: C, 39.39; H, 2.94; N, 5.12; S, 26.38%, y Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4\text{Cu}$: C, 39.24; H, 3.30; N, 5.09; S, 23.29%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,055 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,606 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,588 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,457 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,397 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,024 \text{ cm}^{-1}$ y 746 cm^{-1} ; UV-Vis-NIR: $\nu = 13,500 \text{ cm}^{-1}$; EPR: $g_{11} = 2.238 \pm 0.001$, $g_{22} = 2.077 \pm 0.001$, $g_{33} = 2.029 \pm 0.001$; $\mu_{\text{ef.}}$: 1.95 MB.

5.3.2.4 Zinc (II)

Compuestos con el ligante Hbza



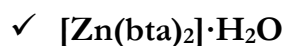
Se disuelven 208.03 mg de Hbza (1 mmol) en 10 ml de metanol. Y por separado, se disuelven 102.9 mg de cloruro de zinc(II) (0.5 mmol) en 5 ml de metanol. Se mezclan en un matraz de fondo plano y se mantienen en agitación por 10 minutos, al término de este tiempo se filtra con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, y se lava con metanol frío. Del embudo se obtiene un polvo de color blanco, que se empleó para realizar los análisis correspondientes. Rendimiento: 0.193 g (35%); AE: Encontrado: C, 39.12; H, 3.49; N, 10.12; S, 13.06%, y Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn}$: C, 39.02; H, 4.36; N, 10.11; S, 11.57%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,279 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,619 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,592 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,574 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,391 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) = 1,281 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,061 \text{ cm}^{-1}$ y 749 cm^{-1} ; $^1\text{H RMN}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3\text{-d}_1)$: δ (ppm): 3.86 (s, 4H, 2CH₂), 7.20–7.82 (m, 8H, 2bz); EM (m/z %): 478 ($[\text{Zn}(\text{bza})_2]^+$), 271 ($[\text{Zn}(\text{bza})]^+$), 208 ((bza)⁺).



Se disuelven 208.03 mg de Hbza (1 mmol) en 10 ml de metanol, en un matraz de fondo plano. A esta disolución se le añadió, una disolución de 146.0 mg de acetato de zinc(II) (0.5 mmol) disuelta en 10 ml de metanol/THF (1:1). Se mantiene a reflujo por dos horas, al término de este tiempo se deja reposar, filtra con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, y se lava con metanol frío. Se obtiene un polvo de color blanco, el cual se empleó para sus respectivos análisis. Rendimiento: 0.245 g (25%); AE: Encontrado: C, 44.17; H, 3.50; N, 11.45; S, 13.07%, y Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_9\text{S}_4\text{Zn}_2$: C, 44.04; H, 3.49; N, 11.41; S, 13.06; Abs. Atom.: Zn, 13.12% (13.14%); IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,148 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,625 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,608 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,588 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,408 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) = 1,277 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,037 \text{ cm}^{-1}$ y 754 cm^{-1} ; $^1\text{H RMN}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3\text{-d}_1)$: δ (ppm): 3.91 (s, 8H, 4CH₂), 7.21–7.85 (m, 16H, 4bz).

Compuesto con el ligante Hbztb

Se disuelven 222.04 mg Hbztb (1 mmol) en 10 ml de metanol. Por separado, se prepara otra disolución de 146.0 mg de acetato de zinc(II) (0.5 mmol) disuelta en 10 ml de metanol/THF (1:1). Se mezclan en un matraz de fondo plano y se mantiene a reflujo por dos horas. Al término de este tiempo se filtra con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, y se lava con metanol frío. Se obtiene un precipitado de color blanco que se empleó para su análisis. Rendimiento: 0.478 g (91%); AE: Encontrado: C, 43.11; H, 3.02; N, 10.18%; S, 14.15, y Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2\text{Zn}$: C, 44.00; H, 4.43; N, 10.25%; S, 11.97; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,211 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,605 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,585 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,562 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,380 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) = 1,280 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C-S}) = 1,139 \text{ cm}^{-1}$ y 749 cm^{-1} ; $^1\text{H RMN}(300 \text{ MHz, CD}_3\text{CN-d}_3)$: δ (ppm): 4.21, 3.92 (S, 4H, 2CH₂), 7.35–8.21 (m, 8H, 2bz); EM (m/z %): 544 ([Zn(bztb)₂]⁺·2H₂O), 285([Zn(bztb)]⁺), 222((bztb)⁺); μ_{ef} : 0.21 MB.

Compuesto con el ligante Hbta

Se disuelven 224.93 mg de Hbta (1 mmol) en 10 de ml metanol. Por separado, se disuelve de 102.9 mg de cloruro de zinc(II) (0.5 mmol) en 5 ml de metanol. Se mezcla en un matraz de fondo plano y se mantienen a reflujo durante dos horas. Al término de este tiempo se filtra con la ayuda de un matraz kitasato y un embudo büchner, y se lava con metanol frío. Se obtiene un polvo de color marfil, que se emplea para realizar los análisis correspondientes. Rendimiento: 0.349 g (65.5%); AE: Encontrado: C, 40.50; H, 2.59; N, 5.30; S, 27.31%, y Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_4\text{Zn}$: C, 40.53; H, 3.21; N, 5.25; S, 23.99%; IR: $\nu(\text{H-N}) = 3,107 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C}) = 1,610 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1,595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1,452 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1,366 \text{ cm}^{-1}$, y $\nu(\text{C-S}) = 1,014 \text{ cm}^{-1}$ y 748 cm^{-1} ; $^1\text{H RMN}(300 \text{ MHz, CD}_3\text{CN-d}_3)$: δ (ppm): 4.21 (S, 2H, 2 CH₂), 7.15–7.85 (m, 4H, bz); EM Maldi-TOF positivo: m/z % = 533 (100%), 534 (23%), 535 (79%), 536 (26%), 537 (55%), 538(14%); μ_{ef} : -0.09 MB.

Referencias

1. a) W.J. Gear *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81; b) R. J. Angelici. “**Synthesis and Techniques in inorganic chemistry**”. 2 edition, Ed. University Science books, Mill Valley, CA, USA.
2. a) H. Kronmuller, R. Fischer, M. Seeger, A. Zern. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 29 (1996) 2274; b) D. M. P. Mingos, P. Day, H. W. Roesky, T. J. Meyer, J.-P. Sauvage, R. Boca. “**Structure and Bonding: Magnetic Functions Beyond the Spin-Hamiltonian**”. Ed. Springer, Berlin, Germany, Vol. 117, 2006; c) M. E. Nikiforova, M. O. Talismanova, G. G. Aleksandrov, S. K. Kotovskaya, A. A. Sidorov, V. M. Novotortsev, V. N. Ikorskii, V. N. Charushin, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 55 (2006) 2181; d) G. A. Bain, J. F. Berry. *J. Chem. Edu.* 85 (2008) 532.
3. a) D. Sutton. “**Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición**”. Reverté, Barcelona, España, 1975; b) A. B. P. Lever. “**Inorganic Electronic Spectroscopy**”. 2nd Ed., Elsevier Science Publishers B. V., 1986, Netherlands, pp. 863.
4. a) C. N. R. Rao. *Can. J. Chem.* 42 (1964) 36; b) B. P. Kennedy, A. B. P. Lever. *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3488; c) E. S. Raper. *Coord. Chem. Rev.* 61 (1985) 115; d) K. Nakamoto. “**Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**”. John Wiley & Sons, U.S.A., 1986, pp. 484; e) X.-H. Li, Z.-X. Tang, X.-Z. Zhang. *Spectrochim. Acta Part A* 74 (2009) 168; f) Th. Doneux, Cl. Buess-Herman, J. Lipkowski. *J. Electroanalytical Chem.* 564 (2004) 65; g) A. K. Rai, R. Singh, K. N. Singh, V. B. Singh. *Spectrochim. Acta Part A* 63 (2006) 483.
5. a) N. Donappa and S.B. Naikar. *Asian J. Chem.* 5 (1993) 617. b) C. Tejel, B. E. Villarroya, M.A. Ciriano, L. A. Oro, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4360; c) I. I. Rangel-Salas, A. Ariza-Castolo. *Educ. Quim.* 8 (1997) 231. d) C. Tejel, B. E. Villarroya, M.A. Ciriano, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini. *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3954; e) C. J. Matthews, W.

- Clegg, S. L. Heath, N. C. Martin, M. N. Stuart Hill, J. C. Lockhart. *Inorg. Chem.* 37 (1998) 199; f) A. S. M. Al-Janabi, B. H. Abdullah, S. A. Al-Jibori. *Orient. J. Chem.* 25 (2009) 277; g) S.-C. Chen, R.-M. Yu, Z.-G. Zhao, S.-M. Chen, Q.-S. Zhang, X.-Y. Wu, F. Wang, C.-Z. Lu. *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 1155.
6. a) R. S. Drago, "**Physical Methods for Chemists**". W.B. Saunders Company, London (1977), pp. 647; b) C. Zanchini, R. D. Willett. *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3027; c) P. Cheng, L. Bai, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang, G. Wang. *Polyhedron* 14 (1995) 2519; d) J. Krzystek, J.-H. Park, M. W. Meisel, M. A. Hitchman, H. Stratemeier, L.-C. Brunel, J. Telsler. *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4478; e) J. V. Slageren, A. Ahmedova, D. Gatteschi, C. A. Massa, L. A. Pardi. *Inorg. Chim. Acta* 351 (2003) 59; f) Y.-F. Song, W. Chen, J. Chu, G. Su, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 1538.
7. a) R. M. Smith. "**Understanding mass spectra: A basic approach**". 2nd. ed, John Wiley & Sons Ltd., New Jersey, USA, 2004, pp 372; b) J. H. Gross. "**Mass Spectrometry: A textbook**". 1st. ed, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2004, pp. 518; c) R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. "**Spectrometric identification of organic compounds**". 7th. ed, John Wiley & Sons Ltd., USA, 2005, pp 502; d) E. de Hoffmann, V. Stroobant "**Mass Spectrometry: Principles and Applications**". 3rd ed, John Wiley & Sons Ltd., USA, 2007, pp 489.
8. a) A. Holden, P. Singer. "**Crystals and Crystal Growing**". Anchor Books-Doubleday, New York, 1960; b) P. G. Jones. *Chem. Brit.* 17 (1981) 222; c) G. H. Stout, L. H. Jensen. "**X-ray Structure Determination A Practical Guide**". 2nd ed, John Wiley & Sons, New York, 1989; d) S. S. Batsanov. *Inorg. Mat.* 37 (2001) 871.
9. J. D. Eiler. "**Biochem Genet**", Vol. 9 - 10, 13, (1975), 635.
10. B. H. Rumack. Englewood. CO. (2004); **CCIS Vol. 121**, Edit. Expires, Aug. 2004.
11. A. H. Hall, B. H. Rumarck. Englewood. CO. (2004); **CCIS Vol. 121**, Edit. Expires, Aug. 2004.

-
12. S. Budavari, "**An Encyclopedia of Chemical Drugs & Biologicals**". Whitehouse Station, NJ, Merc
 13. D. R. Lide. Ed. CRC, 79th Ed. Boca Raton, Fl: CRC Press Inc. 1999, 3.
 14. V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij. "**Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**". 2nd ed., ScienceBusiness Media, Inc., USA, 2009, pp 735.
 15. a) T. Hatakeyama, F. X. Quinn. "**Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science**", 2nd. ed., John Wiley & Sons Ltd., UK, 1999, pp. 180; b) J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight. **Macromol. Chem. Phys.** 202 (2001) 775; c) P. K. Gallagher. "**Handbook of thermal analysis and calorimetry: Applications to inorganic and miscellaneous materials**" 1st. ed., Vol. 2, Elsevier Ltd., USA, 2003, pp.905; d) P. Gabbott. "**Principles and Applications of Thermal Analysis**". 1st. ed., Blackwell Publishing, UK, 2008, pp. 464; e) N. Fedelich, S. Giani, E. Hempel, N. Jing, M. Nijman, R. Riesen, J. Schawe, M. Schubnell. "**Thermal Analysis of Polymers: Selected Applications**". Mettler Toledo, Edit. A. Hammer, Greifensee, Switzerland, 2013, pp. 38.
 16. a) W. Koch, M. C. Holthausen. "**A Chemist's Guide to Density Functional Theory**". 2nd. ed., Wiley-VCH, Germany, 2001, pp. 293; b) K. Burke, "**The ABC of DFT**". Department of Chemistry, University of California, Irvine, 2007, pp. 208; c) D. S. Sholl, J. A. Steckel. "**Density Functional Theory: A Practical Introduction**". Edit. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2009, pp. 238.
 17. a) A. D. Becke. **J. Chem. Phys.** 98 (1993) 5648; b) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. **Phys. Rev. B** 37 (1988) 785; c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss. **Chem. Phys. Lett.** 157 (1989) 200.
 18. a) K. Raghavachari and G. W. Trucks. **J. Chem. Phys.** 91 (1989) 1062; b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer. **J. Comp. Chem.** 4 (1983) 294.

19. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
20. a) J. A. Vanallan. *J. Org. Chem.* 21 (1956) 24; b) A. Misra. *J. Org. Chem.* 23 (1958) 897.
21. a) M. Hashimoto, M. Ohta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34 (1961) 1402; b) D. J. Brown, W. C. Dunlap, G. F. Grigg, L. Danckwerts. *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 447; c) D. J. Brown, Y. Iwai. *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 2727.
22. a) W. A. Skinner, M. G. M. Schelstraete, B. R. Baker. *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1827; b) R. M. Mamedov, B. P. Fedorov. *Russ. Chem. Bulletin* 4 (1964) 646; c) B. P. Fedorov, A. F. Lukovnikov, R. M. Mamedov, V. V. Edemskaya, V. A. Sukhov. *Russ. Chem. Bulletin* 15 (1966) 241; d) A. El-Fotooh, G. Hammam, N. M. Youssif. *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 207; e) The Upjohn Company, Kalamazoo Mich. "**Substituted benzothiazoles, benzimidazoles and benzoxazoles**". D. J. Anderson, Estados Unidos, No. 4873346, 20 Septiembre 1985; f) AstraZeneca AB. "**Método para la síntesis de un compuesto de benzimidazol**". A. Gustavsson, A. Källström, Union Europea, No. 96942702.0, 1 Febrero 2002; g) H.-J. Lim, D. Myung, I. Y. C. Lee, M. H. Jung. *J. Comb. Chem.* 10 (2008) 501.

Resultados

Capítulo VI

Benzazoles 2-sustituidos

6.1 Benzazoles

Los **1, 3** benzazoles 2-sustituidos con un tiol (2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptobenzotiazol y 2-mercaptobenzoxazol), son las materias primas de un gran número de moléculas. En principio poseen actividad biológica, por ejemplo antivirales o inhibidores de biomoléculas en ciclos metabólicos. Como ejemplo está el pirimetazol^[1], el cual es la materia prima de un inhibidor de la bomba de protones, en medio interno en sistemas vivos.

En este trabajo se discuten nuevos compuestos de coordinación mononucleares como dinucleares con ligantes derivados de benzazoles. Algunos de estos ligantes se formaron *in situ*, por la fragmentación de los ligantes durante reacciones de síntesis de los compuestos metálicos. A continuación se describen los ligantes con los que se trabajó en este proyecto:

Ligantes Ácidos:

1. Ácido (bencimidazolil-2-sulfanil)acético (Hbza)
2. Ácido 4-(2'bencimidazolil)-3-tiobutanoico (Hbztb)
3. Ácido(benzotiazolil-2-sulfanil)acético (Hbta)

El diseño y síntesis de los ligantes se realizó por primera vez a mediados de la década de los cincuenta^[2], a partir de entonces, se ha buscado optimizar su rendimiento como mejorar su síntesis^[3]. El método, que se empleó en la síntesis de los ligantes **1** y **3**, se realizó mediante la formación de un aducto entre el 2-mercaptobenzazol y el ácido 2-cloroacético (figura 6.1). Finalmente, el ligante **2** se adquiere de Sigma Aldrich. La descripción de la síntesis se encuentra en el capítulo cinco.

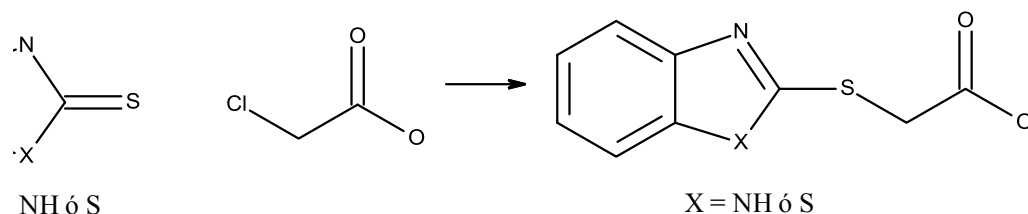


Figura 6.1. Esquema de síntesis de los ligantes benzazólicos 2- sustituidos, a partir de 2-cloro-acético y el respectivo benzazol.

6.1.1 Características generales

El Hbza, también conocido como 2-carboximetilmercaptobencimidazol es un bencimidazol 2-sustituído, que presenta cinco átomos donadores en su estructura. El átomo de azufre se encuentra como un tioéster ($\text{R}' - \text{S} - \text{R}$) uniendo la fracción del bencimidazol con el grupo carboxilo (figura 6.2). Este molécula se encuentra reportada en la literatura^[4], para fines del proyecto se completó la caracterización.

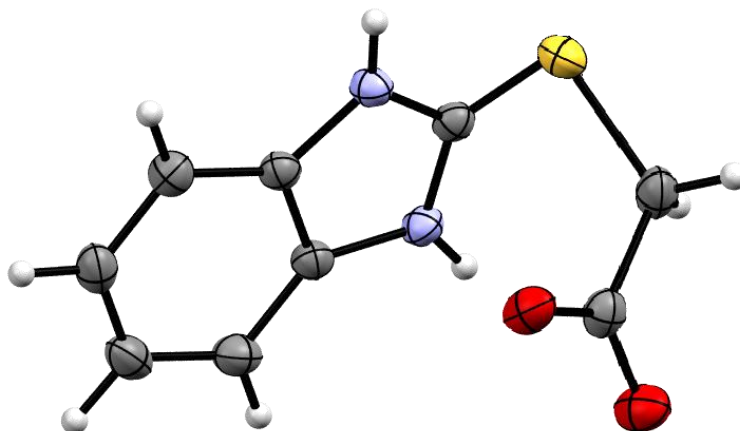


Figura 6.2. Estructura del ligante ácido(1H-bencimidazolil-2-sulfanil) acético (**Hbza**).

El Hbztb, o 2-bencimidazolilmetiltio acético es una molécula orgánica semejante al Hbza. La diferencia radica que entre el bencimidazol y el grupo tioéter, hay un grupo metileno el cual le da mayor flexibilidad al ligante (figura 6.3). Se ha reportado que esta molécula puede imitar la actividad de algunos aminoácidos como la histidina, la metionina y los ácidos aspártico y glutámico que son considerados como los aminoácidos responsables en el transporte de electrones en las metaloenzimas^[5]. Sin embargo, son pocos los compuestos de coordinación descritos en la literatura^[6].

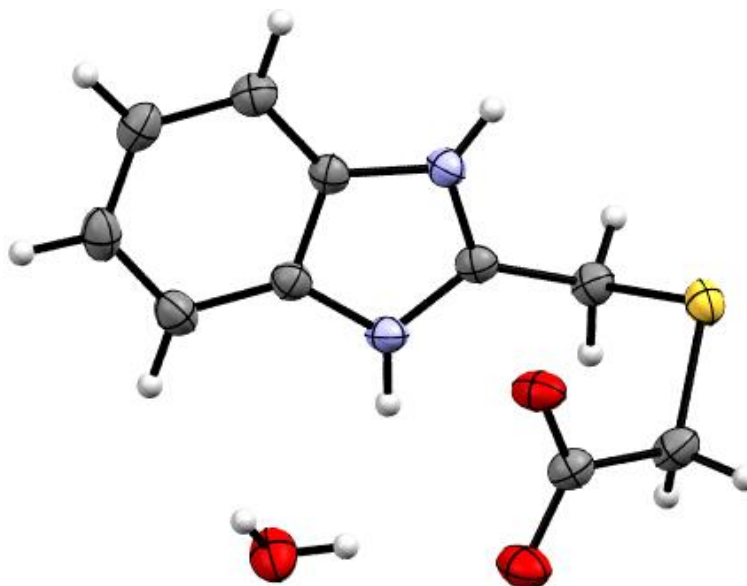


Figura 6.3. Estructura del ligante ácido-4-(bencimidazolil)-3-tiobutanoico (**Hbztb**).

Finalmente, el Hbta, también conocido como 2-carboximetilbenzotiazol o ácido S-2-(benzotiazolidiltio) glicólico (figura 6.4). Es una molécula orgánica que posee una ligera actividad biológica como anticonvulsionante, y antibiótico; al igual que los ligantes antes descritos, son pocos los compuestos de coordinación reportados en la literatura^[7].

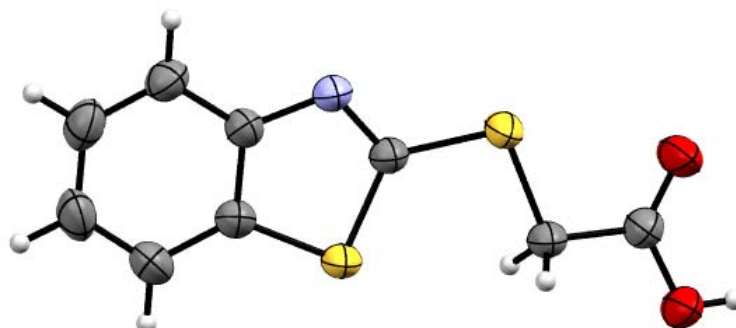


Figura 6.4. Estructura del ligante ácido(benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (**Hbta**).

6.1.1.1 Caracterización de los ligantes benzazólicos.

Como parte de la caracterización de los ligantes benzazólicos 2-sustituidos, a continuación se presentan los análisis analíticos (el análisis elemental) y espectroscópicos (el infrarrojo^[8], el espectro electrónico^[9], la resonancia magnética nuclear^[10], la resonancia paramagnética electrónica^[11] y la difracción de rayos X), así como el estudio de susceptibilidad a temperatura variable.

El estudio de infrarrojo permitió asignar las principales bandas de vibración en cada molécula, así como la forma de coordinación de los ligantes. En todos los casos se observan las vibraciones del N–H y O–H (en el caso de Hbta), que se encuentran entre 3,400 cm^{-1} y 2,900 cm^{-1} . Por otra parte, las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{S})$ son las que proporcionaron información sobre los compuestos de coordinación. En la tabla 6.1 se resume la información obtenida por esta técnica.

Tabla 6.1. Principales vibraciones del espectro de IR en (cm^{-1}), de los ligantes benzazólicos.

Formula	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$
Hbza	3115	1750	1620	1595	1513	1467	1271	1179	747
Hbta	3153*	1820	1617	1590	1512	1467	1274	1179	746
Hbztb	3102	1787	1621	1585	1537	1446	1275	1141	754

* $\nu(\text{O}-\text{H})$

El espectro electrónico en estado sólido (espectro de reflectancia difusa), muestra en cada uno de los ligantes una banda de absorción en la región cercana al ultravioleta, la cual se asigna a la transición entre los orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos. Así mismo, los átomos donadores con electrones desapareados presentan transiciones ($\eta \rightarrow \sigma^*$) alrededor de 40,000 cm^{-1} , las cuales provocan el efecto que se desplacen las bandas de absorción. En consecuencia estas transiciones generan ligeras diferencias entre los ligantes. En la figura 6.5 se observa el espectro electrónico de cada uno.

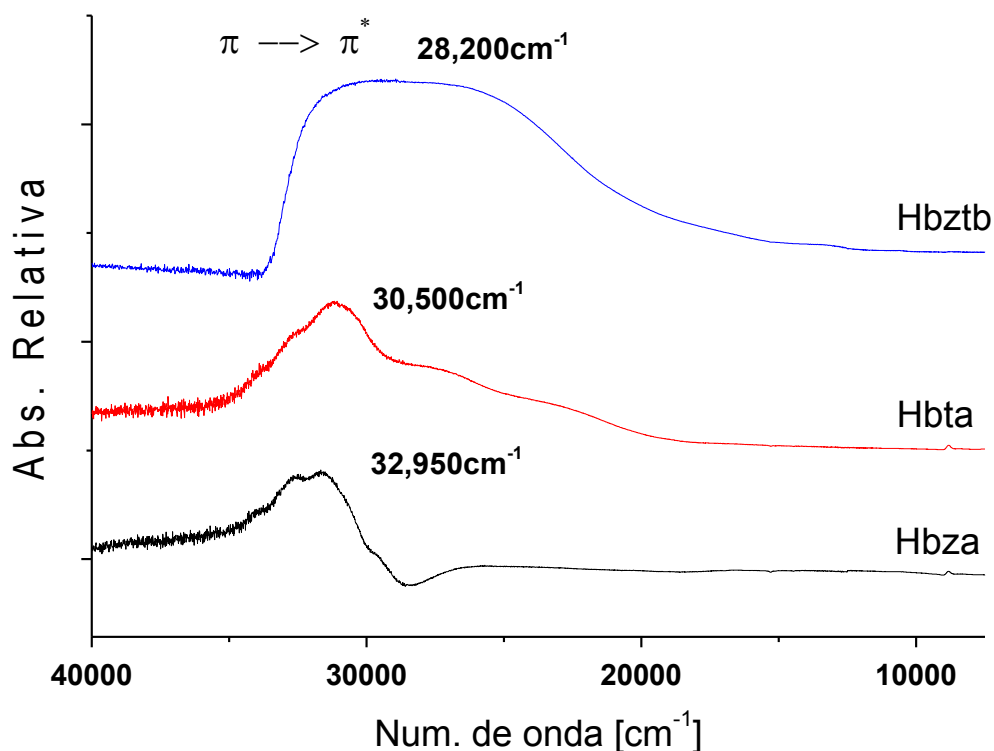


Figura 6.5. Espectro de reflectancia difusa de los ligantes benzazólicos 2-sustituidos

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (^1H) y de carbono (^{13}C), que se realizaron a los benzazoles 2-sustituidos, se efectuaron en disolución empleando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6), como disolvente.

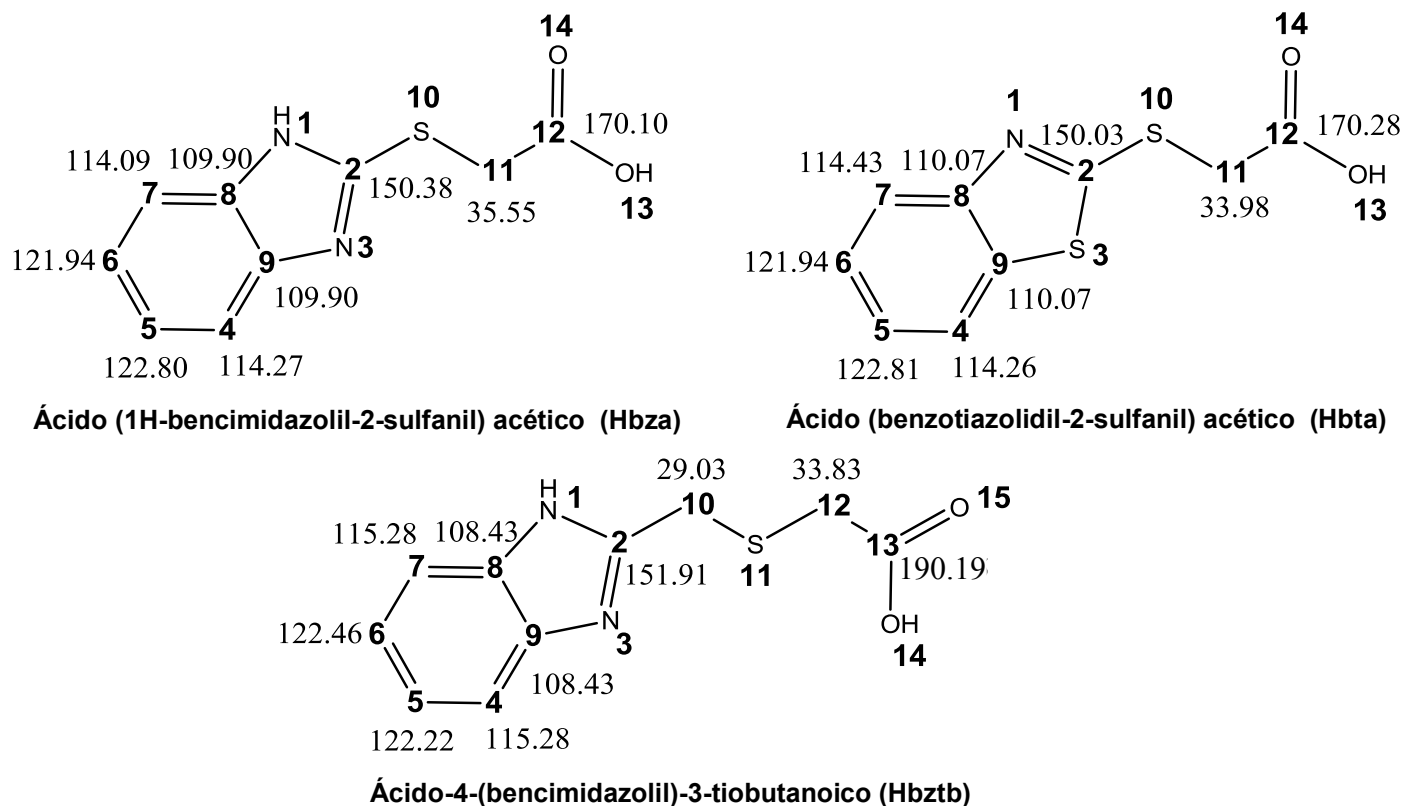
En los espectros de protón, de los ligantes Hbza (**1**) y Hbztb (**2**), se observa una señal muy en 4.0 ppm, que se asigna al hidrógeno de la imina (N1 y N3)^[10]; mientras que en el espectro de la molécula de Hbta (**3**), se observa una esta señal en 12.5 ppm, que se asigna al hidrogeno unido a uno de los oxígenos del grupo carboxilato^[10]. Las siguientes señales se observan en las tres moléculas, una serie de señales (en algunos casos se llega a observar un doble de doble), que corresponde a los protones del anillo aromático, entre un valor promedio de 7.1 ppm y 7.5 correspondientes a los protones en las posiciones C4, C7 y C5, C6. Finalmente, un singulete correspondiente a los protones del grupo metilo el grupo tioéter y el carboxilato con un valor de 2.6 ppm. En el caso de la molécula **2**, se observa una señal adicional en 3.4 ppm, que se asigna al grupo metileno que se encuentra entre el heterociclo y el grupo tioéter.

Tabla 6.2. Señales observadas en (RMN) de los ligantes benzazólicos 2-sustituídos en DMSO-d₆.

	Hbza	Hbztb [ppm]		Hbta
H1	4.0 ^s	4.1 ^s	-----	
H3	4.0 ^s	4.1 ^s	-----	
H4	7.1 ^m	7.1 ^m	7.1 ^m	
H5	7.4 ^m	7.5 ^m	7.4 ^m	
H6	7.4 ^m	7.5 ^m	7.4 ^m	
H7	7.1 ^m	7.1 ^m	7.1 ^m	
H11	2.6 ^s	2.7 ^{s*}	3.4 ^{s**}	2.6 ^s
H13	-----	-----	12.5 ^s	

^s Singulete, Multiplete, * H12, **H10

Para los espectros de RMN de ¹³C, se observan una serie de señales, seis para Hbza y Hbta; y siete para el ligante Hbztb. A manera de resúmenes estos se muestran en la figura 6.6, las unidades están en ppm.


 Figura 6.6. Espectro de RMN de los ligantes benzazólicos 2-sustituídos en DMSO-d₆ [ppm].

Con estos resultados junto con lo observado en los espectros de infrarrojo, se puede concluir que las moléculas de Hbza y Hbztb se encuentran como zwitterión en disolución como en estado sólido.

Se realizó la resonancia paramagnética electrónica (RPE), a los tres ligantes benzazólicos. En estos, se observan una señal fina con los valores de $g = 2.0043$, para el Hbza; 2.0072 para Hbta y 2.0036 para el Hbztb (figura 6.7). Estos valores se asignan a la presencia de un radical libre, el cual (como se hace referencia en los antecedentes) es inducido por los átomos de azufre^[12]. Así mismo, se observan señales características de la estructura hiperfina con los valores $A' = 12$ Gauss (33.63 MHz), para el Hbza; $A' = 26.7$ Gauss (74.8 MHz), para el Hbta y $A' = 10.6$ Gauss (29.7 MHz), para el Hbztb. Finalmente se evaluó la concentración que presentan estos radicales en los ligantes, en todos los casos se encontró que están por debajo del 2% (1.92 (Hbza), 1.74 (Hbta) y 1.82 (Hbztb)), por lo que se consideran como impurezas paramagnéticas.

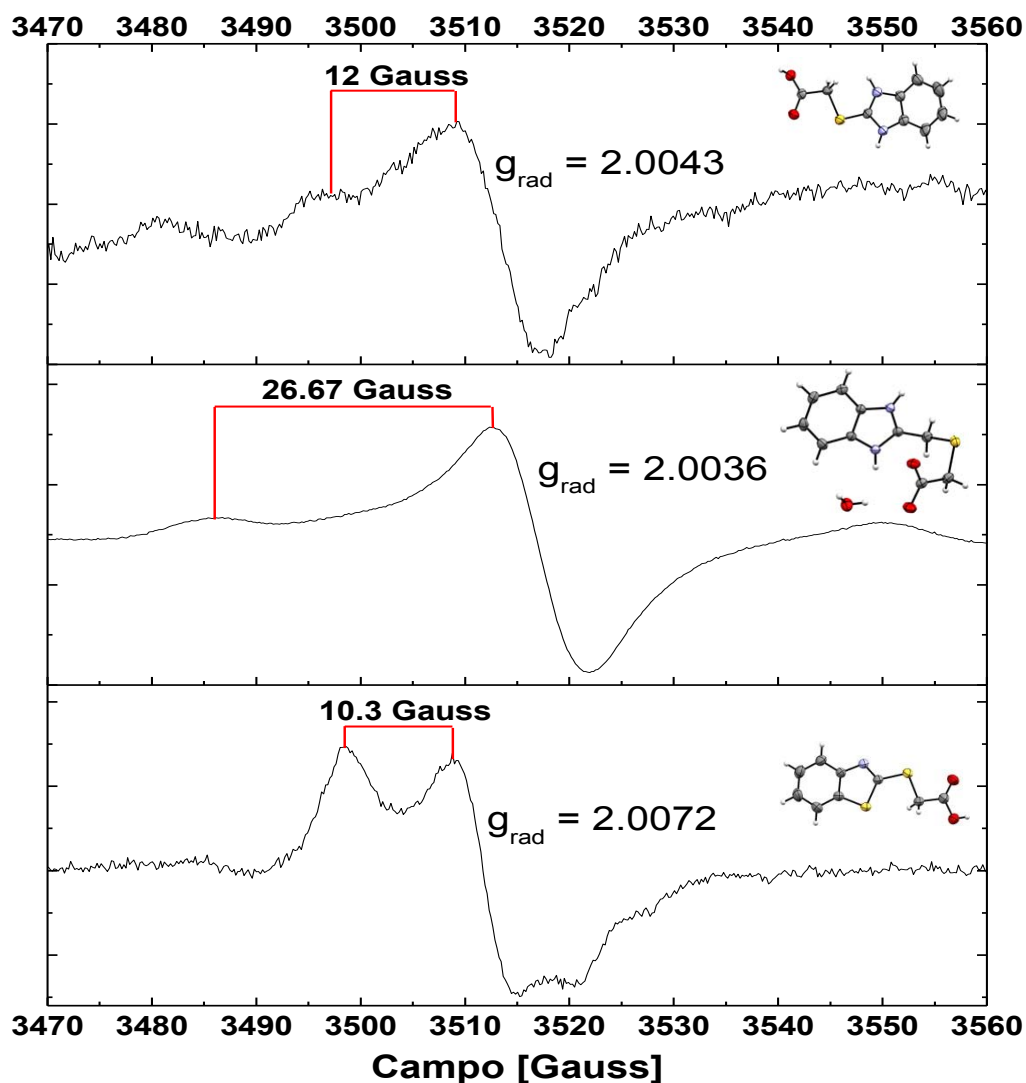


Figura 6.7. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de los ligantes Hbza, Hbztb y Hbta..

Se obtuvieron los cristales adecuados de los tres ligantes, para su estudio por difracción de rayos X, no obstante las estructuras del Hbta y Hbztb, ya están reportadas^[6a, 13]. Sin embargo, se consideró de interés obtener la estructura del ligante ácido (1H-benzimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza). El cristal se obtuvo al recristalización del ligante en metanol, figura 6.8.

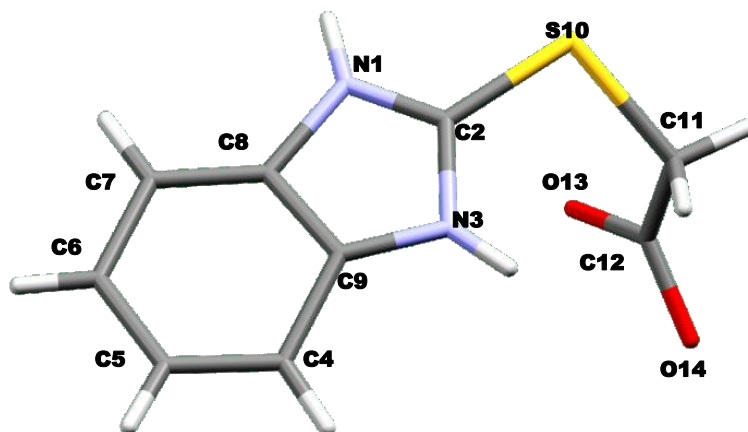


Figura 6.8. Estructuras de rayos X de la molécula ácido (benzimidazolil-2-sulfanil) acético, Hbza.

La molécula cristal en un sistema monoclinico (C2/c), el tioéter y el heterociclo quedan en un plano (figura 6.9), mientras que el grupo carboxilato queda fuera. Esta molécula presenta dos grados de libertad, uno sobre el átomo S10 y otro sobre el átomo C11, de tal forma que pueden presentarse hasta 40 isómeros conformacionales, sin contar la posición relativa de los protones.

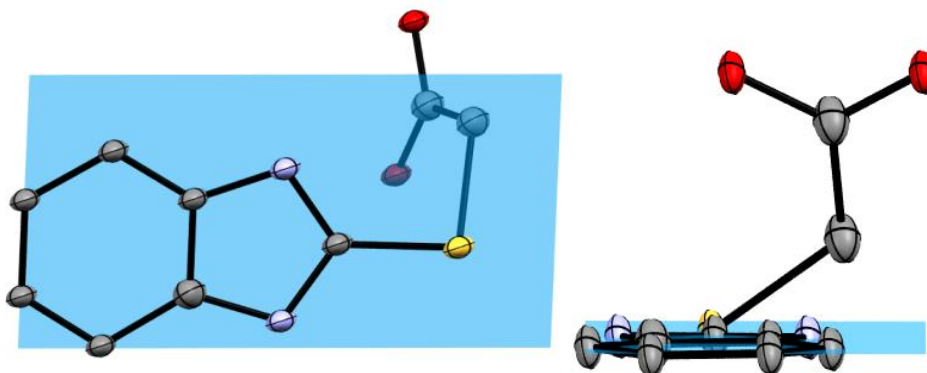


Figura 6.9. Planos que atraviesan los átomos del heterociclo que muestran la planaridad del ligante.

Las distancias relativas entre los átomos donadores y los átomos de carbono, los podemos comparar con la estructura de la molécula de Hbztb, **2**. Las distancias que presentan los oxígenos del grupo carboxilato (C – O) son similares en ambos ligantes (Hbza: 1.230 y 1.228 Å, Hbztb: 1.252 y 1.258 Å), esta longitud nos indica que

en ambas moléculas, los oxígenos están cercanos al átomo de carbono (presentaran dobles enlaces)^[14]. Por tanto en el grupo carboxilato se encuentra deslocalizada la carga. Lo mismo ocurre con la distancia observada entre los átomos de nitrógeno y el C2 del anillo imidazol (Hbza: 1.347 y 1.357 Å, Hbztb: 1.329 y 1.331 Å), en este sentido la distancia están en un valor intermedio al de un enlace sencillo (1.469 Å, en la metilamina^[15]) y de un doble enlace (1.258 Å, en 4-Dimetilaminoazobenceno^[16]); las distancias se asemeja a la de un enlace sencillo en un imina (1.348 y 1.377 Å, 1,2,4-triazol^[17]). Con lo que se demuestra que ambos nitrógenos estén protonados y posea densidad electrónica, es una molécula tipo zwitterión (figura 6.10).

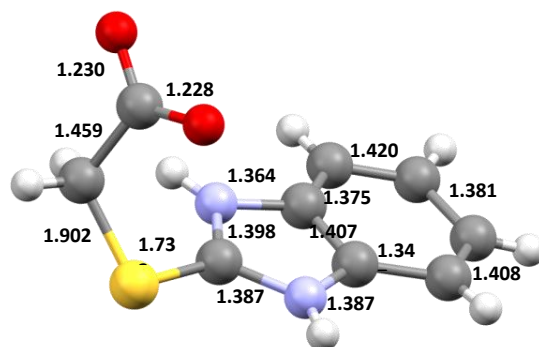


Figura 6.10. Distancias entre los átomos de los conformeros del ligante Hbza; a) conformero T, b) conformero P.

La red cristalina crece a través de los puentes de hidrogeno entre las moléculas (entre el grupo imidazólico de una molécula y el grupo carboxílico de la molécula vecina), como una cadena. En la figura 6.11 se muestra un eslabón de ésta.

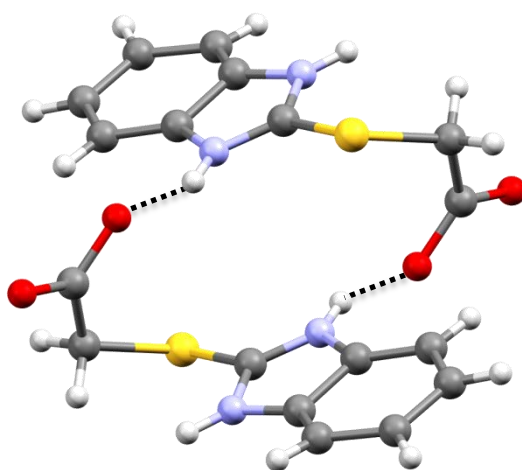


Figura 6.11. Puentes de hidrógeno observados en el ligante Hbza.

6.1.2 Estudio magnético–estructural

Uno de los aspectos que importantes del proyecto es el estudio de las propiedades magnéticas. Debido a que los ligantes muestran un radical (observado por el espectro de RPE), se decidió realizar el estudio de susceptibilidad magnética a temperatura variable, de los ligantes Hbza y Hbztb. En la figura 6.12 se muestran los resultados de estos experimentos.

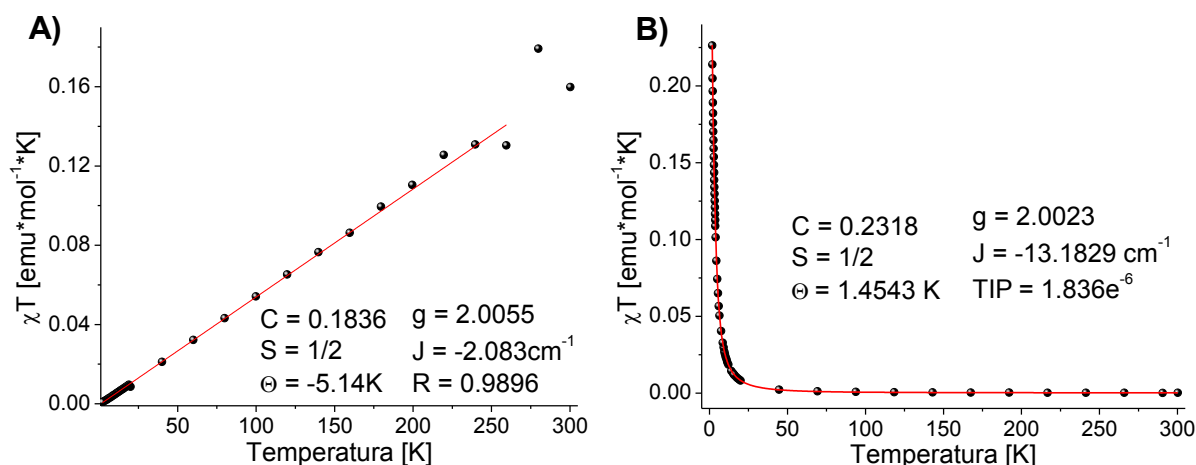


Figura 6.12. Estudio magnético a temperatura variable de los ligantes A) Hbza y B) Hbztb. Es los que se muestran las curvas de ajuste, así como algunos de los parámetros que se obtiene.

Los ligantes presentan ligeros acoplamientos magnéticos, se propone que son producto de los acoplamientos entre los radicales libres en cada molécula. En el ligante Hbza, se ajustó la curva experimental al modelo teórico-cuántico de cadena, propuesto Bleaney–Bowers^[18]. Esto se ajustó entre 2 y 287 K; de la ecuación se obtienen los siguientes datos: $\theta = -5.14$ K, $g = 2.0055$, $J = -1.373$ cm⁻¹ y $R = 0.9896$, con lo que se determinó un acoplamiento antiferromagnético. Para el ligante Hbztb, la ecuación que mostro un mejor ajuste es el modelo de Bonner–Fisher de cadena^[19], entre 2 y 300 K. De este modelo encontramos los siguientes datos: $\theta = 1.45$ K, $g = 2.0023$, $J = 13.183$ cm⁻¹ y $TIP = 1.836 \times 10^{-6}$.

Se realizaron las curvas de magnetización frente el campo magnético aplicado (M Vs. H), a diferentes temperaturas. Se encontro que ambas moléculas se comportan de acuerdo con el modelo de Brillouin. Ambas moléculas presenta un valor de $S = \frac{1}{2}$ (que corrobora lo observado en los espectros de RPE), y hasta donde se evaluo (20 KOe) no se encontro saturacion, lo cual muestra que se tratan de imanes blandos. En la figura 6.13 se muestran las curvas M Vs. H, de Hbztb.

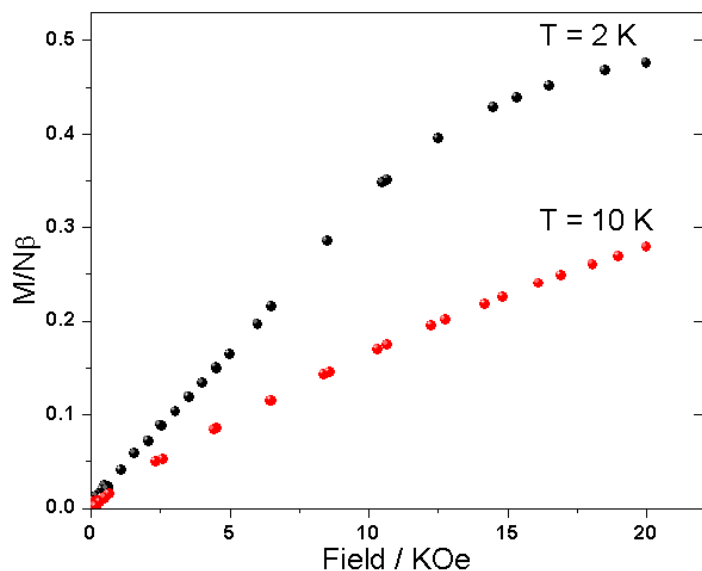


Figura 6.13. Curva de Magnetización $[M]$ Vs. Campo $[H]$ del ligante Hbztb

Se propone que el fenómeno magnético observado ocurre a través de las interacciones débiles de puentes de hidrógeno. Sobre *el plano bc*, para el ligante Hbza (figuras 6.14a); y *el plano ac*, para el Hbztb (figura 6.14b). El arreglo supramolecular del ligante Hbza, crece en forma de cadena finita; mientras que en el ligante Hbztb, la red se expande en forma de escalera. Por tanto, es a través de estas interacciones que se conduce el acoplamiento magnético.

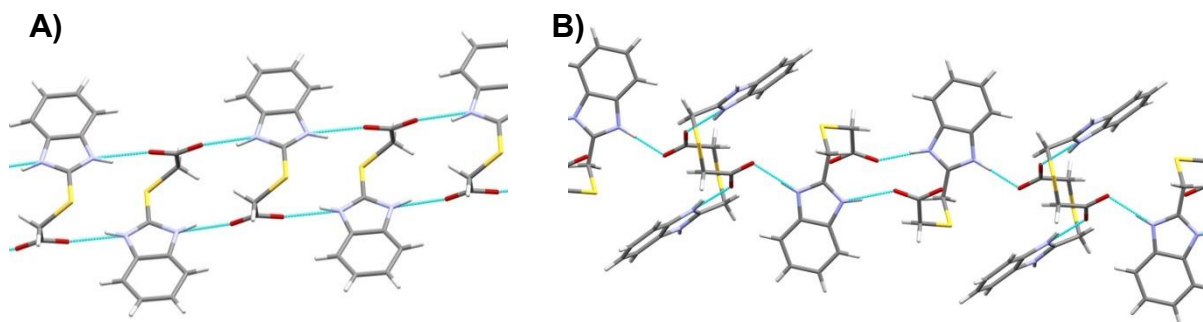


Figura 6.14. Interacciones de puentes de hidrógenos en los ligantes benzimidazólicos. A) Arreglo de cadena infinita de ligante Hbza de la molécula neutra. B) Arreglo de cadena tipo Cartier del ligante Hbztb.

6.1.3 Análisis por funcionales de la densidad (DFT).

Con el objetivo de comprender el fenómeno de acoplamiento magnético, se realizó un análisis por la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), usando el funcional de intercambio híbrido de tres parámetros de Becke y el funcional de

correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP)^[20-22]. Con un conjunto base gaussianas 6-311+G(d,p)^[23, 24], implementados en el software Gaussian09^[25]. En el estudio se evaluaron los ligantes a partir de los datos cristalográficos optimizando las estructuras.

La DFT es un modelo conceptual para relacionar los cálculos con conceptos tales como la dureza química (η)^[26-30], el cual ayuda a entender el comportamiento electrónico de los sistemas. La dureza molecular se define como la segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones, a potencial externo constante.

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_V$$

Esta definición implica que la dureza también es igual a la primera derivada del potencial químico, o la diferencia entre el potencial químico y la electroafinidad, con respecto al número de electrones. De esta última expresión, están basadas sobre la aproximación de diferencias finitas de tres puntos y el teorema de Koopmans^[26, 29 y 31]

$$\eta \approx \frac{1}{2} (I - A) \approx \frac{1}{2} (\varepsilon_L - \varepsilon_H)$$

Donde ε_H y ε_L son las energías de los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) más alto ocupado y más bajo desocupado respectivamente. Por tanto, la dureza es una medida de la resistencia de un sistema a transferir carga^[32, 33], y la blandura se puede definir como el inverso de la dureza, es una medida de la facilidad con que un sistema cede carga.

En la figura 6.19 se muestran las diferencias energéticas encontradas para los orbitales fronteras, HOMO y LUMO, de los ligantes 2-sustituidos. Podemos atribuir una mayor dureza para los ligantes con carboxilatos terminales, Hbta (5.044 eV) y Hbztb (4.964 eV), los cuales tienden a unirse por estos grupos. Los grupo metileno y azufre aumentan la densidad electrónica al grupo carbonilo. Por otra parte, en el ligante Hbza se propone que presenta una competencia entre los nitrógenos del grupo bencimidazol con el grupo carboxilato, lo que conduce a una disminución en la dureza de esta molécula (3.881eV).

Al comparar los resultados de los ligantes con los grupos carboxilatos y los bisbenzazoles, se observa que se pierde dureza por la ausencia del grupo carboxilato. A diferencia los ligantes ácidos, los bisbenzazoles muestra una tendencia aumentar su blandura, muy probablemente a los heteroátomos de los benzazoles. En la tabla 6.3, se encuentran los valores energéticos calculados para los ligantes.

Tabla 6.3. Valores de las energías de los ligantes estudiados.

Ligante	E_{Homo} (eV)	E_{Lumo} (eV)	ΔE (eV)
Hbza	-2.571	-5.519	3.881
Hbta	-1.217	-6.261	5.044
Hbztb	-1.157	-6.121	4.964

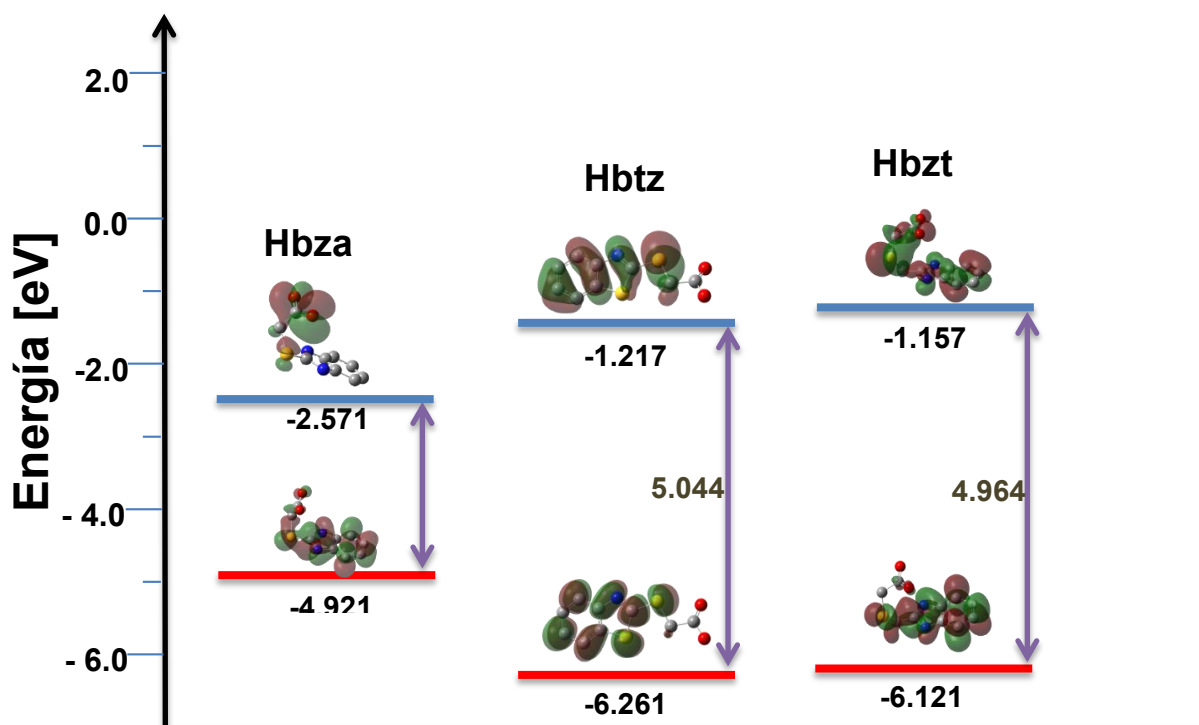


Figura 6.19. Representación gráfica de la energía entre los orbitales HOMO y LUMO, de los ligantes Hbza. Hbztb. Hbta. 2.2'-S-bisbz.

El análisis por **NBO** (*Natural Bonding Orbitals*) se desarrolló para correlacionar los cambios en las distancias de enlace. De este análisis, se encontró que la atracción más fuerte se da a través de los átomos de oxígeno del grupo carboxilo, seguido por los nitrógenos del anillo de bencimidazol (por su carga negativa). Siendo más cortas sus distancias por atracción de cargas, debido a que los nitrógenos presentan los átomos de hidrógeno. A diferencia del azufre que forma un enlace más largo. En la figura 6.20 se muestran las imágenes de NBO de los ligantes ácidos.

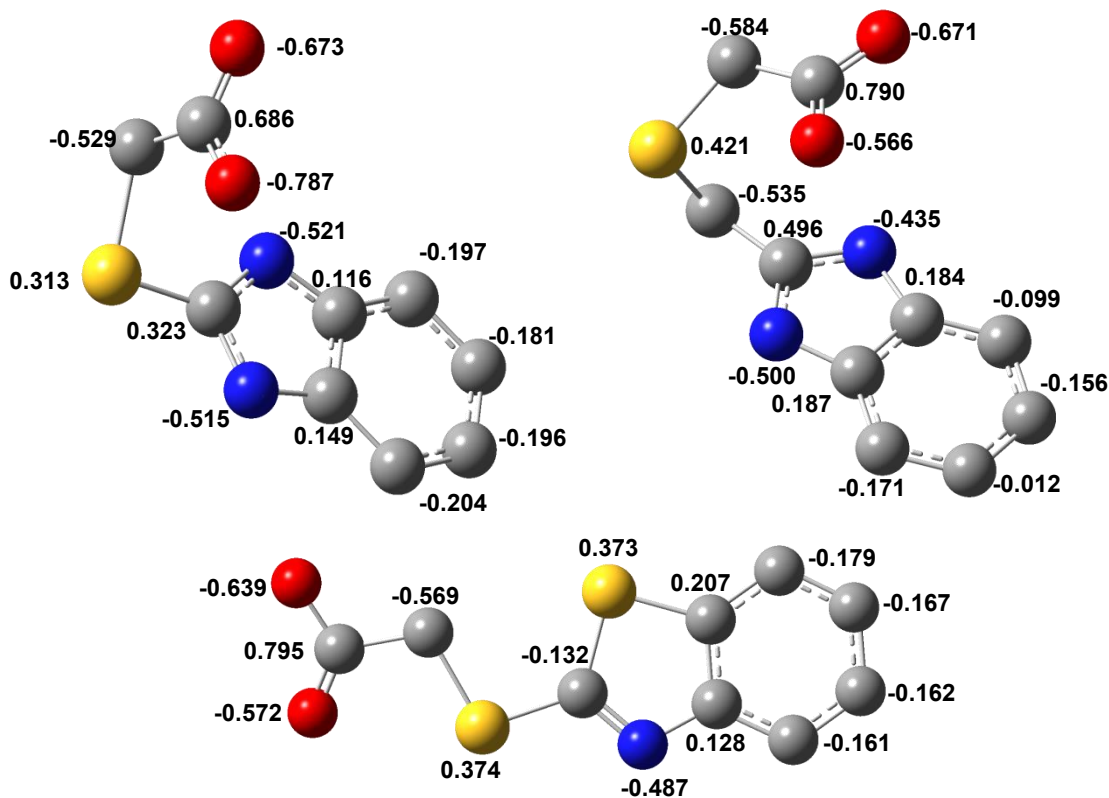


Figura 6.20. Densidad de carga atómica de cada uno de los ligantes ácidos, calculadas según el análisis de NBO a un nivel de teoría B3LYP / 6-311+G (d, p).

Referencias

1. A. Gustavsson, A. Källström. AstraZeneca, 2002, "**Método para la síntesis de un compuesto de bencimidazol**". Patente de España. 96942702.0, presentada el 5 de diciembre de 1996, publicada el 7 de octubre 1998.
2. J. A. Van Allen. **J. Org. Chem.** 21 (1956) 24.
3. a) H.-J. Lim, D. Myung, I. Y. C. Lee, M. H. Jung. **J. Comb. Chem.** 10 (2008) 501; b) V. M. Goud, N. Sreenivasulu, A. S. Rao, S. Chigiri. **Der Pharma Chem.** 3 (2011) 446.
4. a) M. Hashimoto, M. Ohta. **BJCM** 33 (1960) 1394; b) D. J. Brown, W. C. Dunlap, G. W. Grigg, L. Danckwerts. **Aust. J. Chem.** 331 (1978) 447; c) D. J. Brown, Y. Iwai. **Aust. J. Chem.** 32 (1979) 2727.
5. a) W. A. Skinner, M. G. M. Schelstraete, B. R. Baker. **J. Org. Chem.** 24 (1959) 1827; b) L. Labanauskas, A. Brukstus, E. Udrenaite, P. Gaidelis, V. Bucinskaite. **Chemija.** 14 (2003) 49.
6. a) C. J. Matthews, S. L. Heath, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, T. A. Leese, J. C. Lockhart. **J. Chem. Dalton Trans.** 12 (1998) 1973; b) H. Sari, A. K. Covington. **J. Chem. Eng. Data** 50 (2005) 1425; c) T. Tsotakos, C. Tsoukalas, G. Patsis, A. Panagiotopoulou, N. Nikolic, D. Jankovic, D. Djokic, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. Papagiannopoulou, M. Pelecanou, M. Papadopoulos, I. Pirmettis. **Inorg. Chim. Acta** 377 (2011) 62.
7. a) F.-P. Huang, Q. Yu, H.-D. Bian, S.-P. Yan, H. Liang. **Polyhedron** 27 (2008) 3160; b) E. Yousif, Y. Farina, K. Kasar, A. Graisa, K. Ayid. **Am. J. Appl. Sci.** 6 (2009) 582
8. K. Nakamoto. "**Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**". John Wiley & Sons, U.S.A., 1986, pp. 484.
9. A. B. P. Lever. "**Inorganic Electronic Spectroscopy**". 2nd Ed., Elsevier Science Publishers B. V., 1986, Netherlands, pp. 863.
10. R. M. Silverstein & F. X. Webster. "**Spectrometric Identification of Organic Compounds**". 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1997, pp. 426.

11. a) R. S. Drago, "***Physical Methods for Chemists***". W.B. Saunders Company, London (1977), pp. 647; b) P. J. Alonso. "***Electron Paramagnetic Resonance of Paramagnetic Metallomesogens en Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications***". Edit. J. L. Serrano VCH, Weinheim, Alemania, 1996, pp 349-383.
12. a) E. Sagstuen, K. Bakken, L. E. Hjelseth, T. Henriksen. ***Radiat. Res.*** 89 (1982) 437; b) E. Sagstuen, J.-P. Jorgensen, T. Henriksen. ***Radiat. Res.*** 89 (1982) 453.
13. Z.-L. Fang, J. Wang, ***Acta Cryst. E*** 66 (2010) o2912.
14. A. F. Wells. "***Structural Inorganic Chemistry***". Oxford University Press, UK, 2012.
15. D. R. Lide Jr. ***J. Chem. Phys.*** 27 (1957) 343; J. Dunkers, E. A. Zarate, H. Ishida. ***J. Phys. Chem.*** 100 (1996) 13514; S. Aldridge, A. J. Downs, C. Y. Tang, S. Parsons, M. C. Clarke, R. D. L. Johnstone, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, D. A. Wann. ***J. Am. Chem. Soc.*** 131 (2009) 2231.
16. M. A. Leiva, V. Vargas y R. G. E. Morales. ***Spectrosc. Lett.*** 35 (2002) 611; W. Yang, X.-L. You, Y. Zhang, D.-C. Zhang. ***Dyes Pigm.*** 68 (2006) 27.
17. A. D. Yoffe. "***Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry***". C. B. Colburn, Ed., Elsevier, 1966; J. F. Chiang, K. C. Lu. ***J. Mol. Struct.*** 41 (1977) 223
18. B. Bleaney, K. D. Bowers. ***Proc. R. Soc. London A*** 266 (1952) 95.
19. J. C. Bonner, M. E. Fischer. ***Phys. Rev.*** 165 (1968) 647.
20. A. D. Becke. ***J. Chem. Phys.*** 98 (1993) 5648.
21. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. ***Phys. Rev. B*** 37 (1988) 785.
22. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss. ***Chem. Phys. Lett.*** 157 (1989) 200.
23. K. Raghavachari, G. W. Trucks. ***J. Chem. Phys.*** 91 (1989) 1062.
24. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer. ***J. Comp. Chem.*** 4 (1983) 294.

25. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
26. Parr, R. G.; Yang, W. "**Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**". Oxford Univ. Press: Oxford, 1989.
27. R. Dronskowski, **J. Am. Chem. Soc.** 1992, 114, 7230.
28. H. A. Duarte, **Quim. Nova** 2001, 24, 501.
29. P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, **Chem. Rev.** 2003, 103, 1793.
30. R. G. Pearson, "**Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids**". Wiley-VCH Verlag GMBH: Weinheim, 1997.
31. C. K. Sen, K. D. Jorgensen. "**Electronegativity: Structure and Bonding**". Springer-Verlag: Berlin, 1987, vol. 66.
32. R. G. Pearson. **J. Chem. Educ.** 1987, 64, 561.
33. R. G. Pearson. **J. Am. Chem. Soc.** 1963, 85, 5333.

Capítulo VII

Ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético

El ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta)^[1] es ha estudiado por su actividad biológica (antihelmíntico^[2], antineoplásica^[3]). Recientemente se han reportado algunos estudios en los que informan su actividad fotoluminiscente^[4].

En este capítulo se presentan los compuestos de coordinación con el ligante Hbta y las sales metálicas de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . A continuación se discutirán los resultados obtenidos en relación con la estructura y sus propiedades magnéticas.

7.1 Compuestos de Coordinación

7.1.1 Caracterización analítica

En la síntesis de los compuestos de coordinación se emplearon las sales de cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-), acetato (COO^-) y sulfato (SO_4^{2-}) de los cuatro iones metálicos. Sin embargo, independientemente de la sal que se empleó, el producto resultó ser un compuesto con dos ligantes coordinados al ion metálico (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) en uso (a excepción del cobre(II) en donde dos moléculas de agua completan la esfera de coordinación). Las reacciones que dieron un mejor rendimiento fueron las reacciones con las sales de nitrato.

Para la determinación si los compuestos son neutros o catiónicos, se determinó la conductividad eléctrica en disolución. Con este objetivo se realizaron disoluciones de los compuestos de coordinación a una concentración 10^{-3} M. La

conductividad molar encontrada, se comparó con los valores reportados en la literatura^[5]. Los compuestos se estudiaron en dos diferentes disolventes, en todos los casos se observó que los compuestos presentan valores inferiores a los del intervalo correspondiente al electrolito (1:1), con lo cual mostraron ser neutros. En la siguiente tabla se presentan los valores encontrados.

Tabla 7.1. Valores de Conductividad Molar (Λ_M) a una concentración de $[10^{-3}M]$.

	Disolvente	Conductividad [$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$]	Electrolito
[Co(bta) ₂]	MeOH o DMSO	25 / 15	No electrolito
[Ni(bta) ₂] $\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	MeOH o DMSO	33 / 27	No electrolito
[Cu(bta) ₂ (H ₂ O) ₂] $\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	MeOH o DMSO	29 / 17	No electrolito
[Zn(bta) ₂] $\cdot\text{H}_2\text{O}$	MeOH o DMSO	28 / 16	No electrolito

Datos experimentales para electrolitos 1:1 en distintos disolventes: MeOH (80 – 115 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) y DMSO (50 – 70 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)

7.1.2 Caracterización espectroscópica y termogravimétrica.

Los compuestos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas (infrarrojo, espectro electrónico) y por termogravimetría. Estas técnicas permiten identificar cuáles son los átomos donadores coordinados al centro metálico, la geometría que posee el metal de transición; así como estequiometría del disolvente que se encuentran dentro o fuera de la esfera de coordinación del ion metálico.

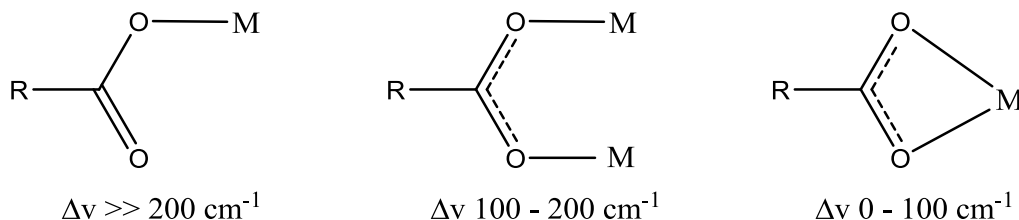


Figura 7.1. Esquema de los diferentes modos de coordinación el grupo carboxilato, así como el valor de la diferencia encontrada entre la vibración simétrica y asimétrica (Δv)^[6].

El estudio de infrarrojo realizado para los compuestos de coordinación, demostró que el ligante se comporta similar en todos los casos. Los compuestos de coordinación, presentan las vibraciones correspondientes a $\nu(\text{C}=\text{N})$ se desplazan a

menor energía, mientras que las vibraciones correspondientes a simétrica (ν_s) y asimétrica (ν_{as}) del grupo carboxilato muestran un desplazamiento^[6]. Cuando se hace la diferencia de ambas señales ($\Delta\nu = \nu_s - \nu_{as}$), hace notar la manera en que se coordina el grupo carboxilato. En la figura 7.1, se esquematiza las diferentes alternativas en que se coordina éste grupo, así como el intervalo en el que comúnmente se observa. En los compuestos de coordinación con el ligante Hbta, se propone que la molécula se une a través de los dos átomos de oxígeno en forma de quelato ($\Delta\nu$ es menor a 100 cm^{-1}), como se observa en la figura 7.2, $[\text{Co}(\text{bta})_2]$. En la tabla 7.2, se muestran los datos obtenidos.

Tabla 7.2. Principales vibraciones de los espectros de IR de los compuestos de coordinación ($\nu = [\text{cm}^{-1}]$).

Formula	$\nu(\text{H—N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C—N})$	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{C—S})$
Hbta	3112	1624	1575	1275	1512	1465	47	747
$[\text{Co}(\text{bta})_2]$	----	1620	1569	1277	1508	1434	74	754
$[\text{Ni}(\text{bta})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3068	1613	1567	1276	1505	1449	56	744
$[\text{Cu}(\text{bta})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3076	1618	1568	1283	1500	1439	61	747
$[\text{Zn}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3079	1622	1565	1275	1507	1432	76	749

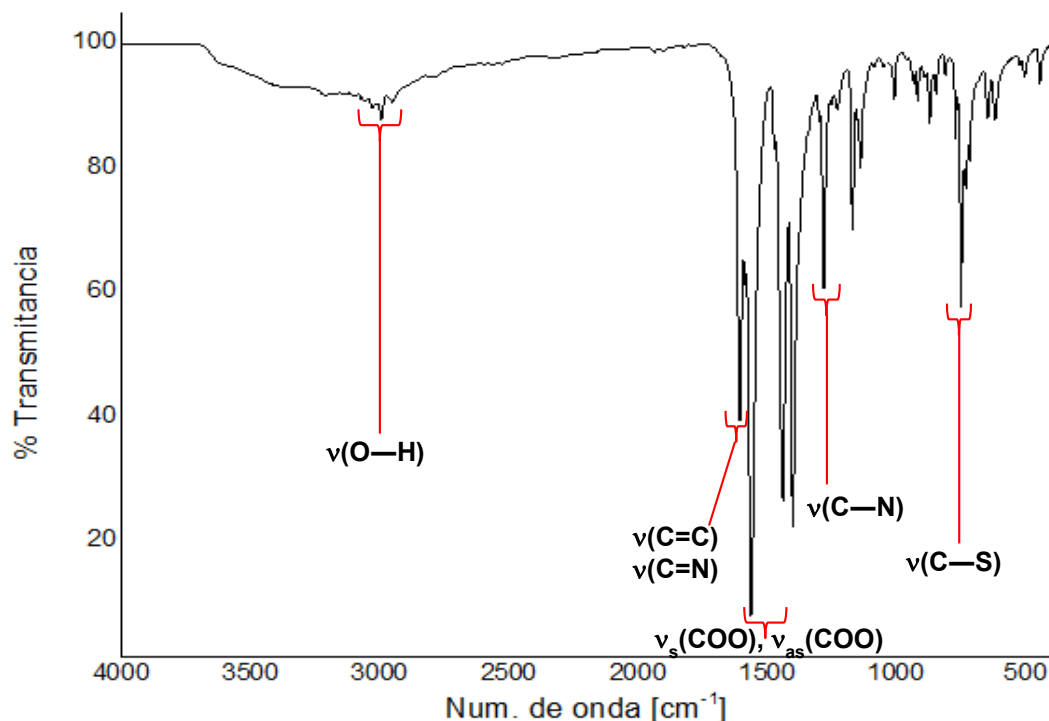


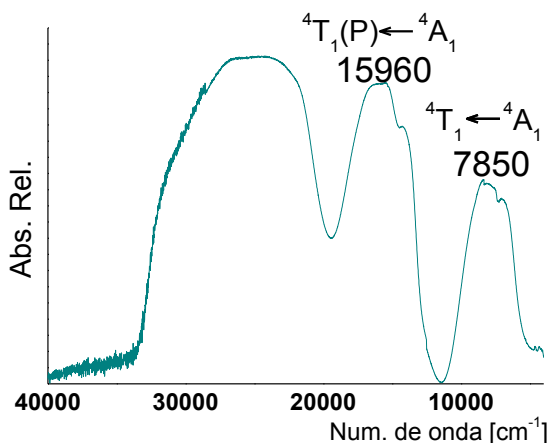
Figura 7.2. Espectro de infrarrojo del compuesto de coordinación $[\text{Zn}(\text{bta})_2]\text{H}_2\text{O}$, en el que se muestran las principales vibración.

En el espectro electrónico del compuesto de $[\text{Co}(\text{bta})_2]$, figura 7.3, se observan dos bandas que corresponden: ν_2 (${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$) = 7,850 cm^{-1} ; ν_3 (${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$) = 15,960 cm^{-1} , las cuales corresponden a una geometría tetraédrica (T_d). Por lo general, la primera transición se ubica en la región del infrarrojo (ν_1). Por lo tanto, se calculó mediante un método gráfico de Lever^[7]. Las transiciones electrónicas para esta geometría son:

$${}^4T_2 \xleftarrow{\nu_1} {}^4A_2 \quad \nu_1 = 10Dq$$

$${}^4T_1 \xleftarrow{\nu_2} {}^4A_2 \quad \nu_2 = 7.5B + 15Dq - \frac{1}{2} (225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^2$$

$${}^4T_1(P) \xleftarrow{\nu_3} {}^4A_2 \quad \nu_3 = 7.5B + 15Dq + \frac{1}{2} (225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^2$$



$$\frac{\nu_3}{\nu_2} = \frac{15,960 \text{ cm}^{-1}}{7,850 \text{ cm}^{-1}} = 2.033$$

$$\frac{Dq}{B} = 0.69 \quad \frac{\nu_3}{B} = 23.43$$

$$\therefore B = 681.14 \text{ cm}^{-1} \quad Dq = 469.9 \text{ cm}^{-1}$$

$$10Dq = \nu_1 = 4699.2 \text{ cm}^{-1}$$

Figura 7.3. Espectros electrónicos de UV-Vis-NIR del compuestos de $[\text{Co}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,

El espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{bta})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ muestra una serie de transiciones (16,250, 22,130 y 26,919 cm^{-1}). Este espectro es característico de una geometría plana cuadrada distorsionado.^[8] Al coordinarse el átomo de níquel(II) a los ligantes, se rompe la degeneración de los orbitales d del átomo metálico. Estos se desdoblan como se muestra en la figura 7.4. Los electrones se aparean en el orbital d_{xy} y por consiguiente estos compuestos son diamagnéticos.

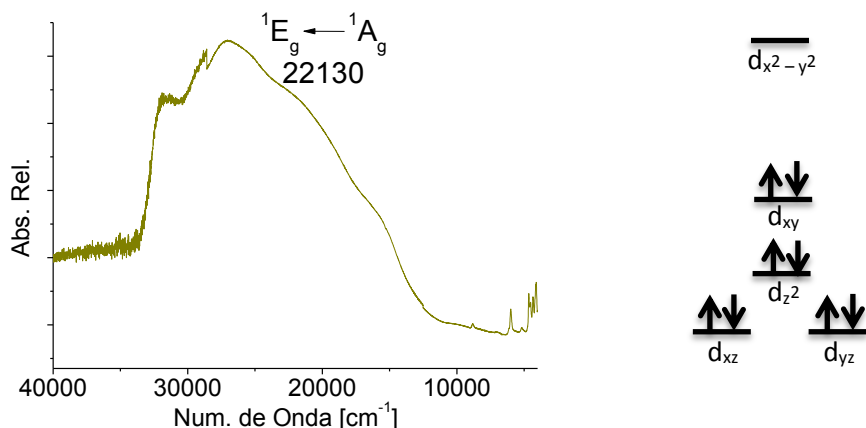


Figura 7.4. Espectros electrónicos de UV-Vis-NIR del compuestos de $[Ni(bta)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$,

El espectro electrónico del compuesto $[Cu(bta)_2(H_2O)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$, se observa una transición en $13,650\text{ cm}^{-1}$, figura 7.5, la cual se asigna a una geometría octaédrica ($O_h: {}^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$)^[8]. Es por que el átomo de Cu^{II} presenta una

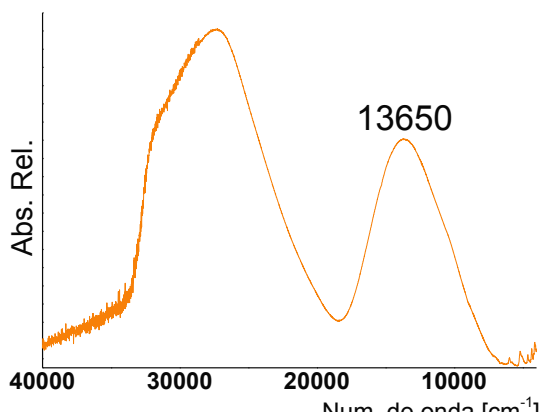
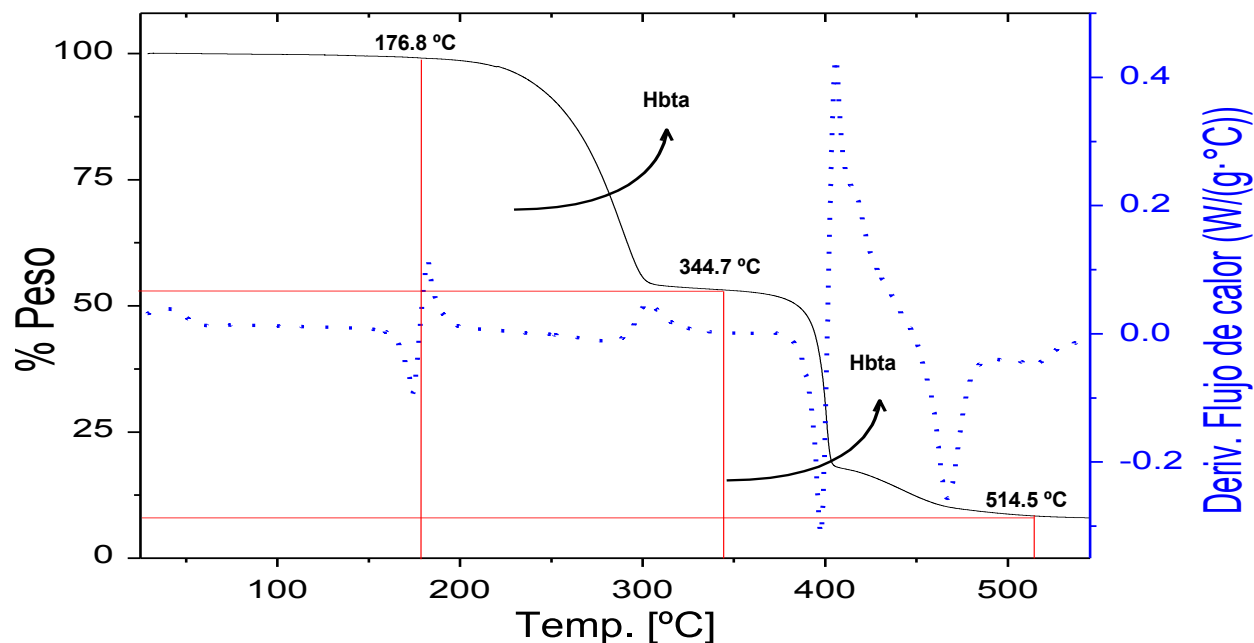


Figura 7.5. Espectro electrónico del compuesto de $[Cu(bta)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$.

La termogravimetría da información acerca de las moléculas que pueden o no estar coordinadas al ion metálico, así como el patrón de descomposición que presenta cada compuesto^[9]. En este estudio solo se analizaron los compuestos de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

El compuesto de $[Co(bta)_2]$, figura 7.6, muestra un termograma relativamente sencillo de analizar. Entre 25 y $160\text{ }^\circ\text{C}$ no se observan cambios en la curva de TGA, sin embargo en la curva DSC (de 168 a $180\text{ }^\circ\text{C}$) se percibe un cambio muy rápido, característico de un cambio de fase de la muestra. A partir de este cambio se observa una pérdida en peso de la muestra, que no es más que el proceso de descomposición.


 Figura 7.6. Termograma del compuesto $[\text{Co}(\text{bta})_2]$.

El compuesto $[\text{Zn}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta un proceso similar, mientras que el compuesto $[\text{Cu}(\text{bta})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ se observa una pérdida en peso en el intervalo de 81 – 135 °C equivalente a dos moléculas de agua. Que por el intervalo de temperatura en el que ocurre está pérdida en peso se propone que están coordinadas al átomo de Cu^{II} ; apoyado la propuesta de un compuesto de geometría octaédrica. En la tabla 7.3, se muestran los resultados obtenidos por el análisis termogravimétrico.

Tabla 7.3. Resultados del análisis termogravimétrico de los compuestos de coordinación.

Compuesto	Especie Perdida	Pérdida de peso Calculada [g/mol (%W)]	Pérdida de peso experimental [g/mol (%W)]	Intervalo de temperatura [°C]
$[\text{Co}(\text{bta})_2]$	bta	225.28(44.21%)	226.78(44.50%)	176 – 344
	bta	225.28(44.21%)	228.14(44.77%)	344 – 514
$[\text{Cu}(\text{bta})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$0.5\text{H}_2\text{O}$	9.00(1.60%)	9.02(1.61%)	25 – 81
	$2\text{H}_2\text{O}$	32.00(5.72%)	30.66(5.48%)	81 – 135
$[\text{Zn}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	bta	225.28(40.28%)	281.38(50.32%)	135 – 328
	H_2O	18.00(3.37%)	15.32(2.88%)	25 – 96
	bta	225.28(42.18%)	212.18(39.73%)	146 – 346

Los espectro de RMN de protón y de carbono (^1H y ^{13}C)^[10], se obtuvieron en disolución empleando acetonitrilo deuterado (CD_3CN) como disolvente. Este estudio se efectuó con los compuestos de níquel(II) y zinc(II); sin embargo solo el compuesto de zinc(II) fue posible determinar su espectro. El compuesto $[\text{Ni}(\text{bta})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, se observa un cambio de coloración en la disolución (de café a verde) lo que denota un cambio en la geometría por la coordinación del disolvente (de una geometría de plano cuadrado a octaédrica). Por lo que también hay un reacomodo de los orbitales moleculares con lo que este nuevo compuesto resulta ser paramagnético. Esta nueva condición con lleva con el ensanchamiento en los picos del espectro (a causa de los tiempos de relajación de la precesión del espín nuclear), por lo que no fue posible resolverlo el espectro de RMN.

En el espectro de protón del compuesto $[\text{Zn}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ se encuentra una serie de señales (doble de doble), que corresponde a los protones del anillo benzimidazólico en 7.2 ppm y 7.7 ppm, los cuales se asignan a los protones en las posiciones C4, C7 y C5, C6. A su vez, se observa un singulete correspondiente a los protones del grupo metileno que se encuentra entre el grupo tioéter y el carboxilato con un valor de 4.15 ppm. En la tabla 7.4 se comparan los datos obtenidos en el ligante y el $[\text{Zn}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 7.4. Señales observadas en (RMN) del ligante Hbta y el compuesto de coordinación $[\text{Zn}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, con $\text{CD}_3\text{CN}-d_3$ como disolvente.

	Hbta	$[\text{Zn}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
	[ppm]	
H4	7.1 ^m	7.2 ^{dd}
H5	7.4 ^m	7.7 ^{dd}
H6	7.4 ^m	7.7 ^{dd}
H7	7.1 ^m	7.2 ^{dd}
H11	2.6 ^s	3.4 ^s

^m multiplete, ^{dd} doble de doble, ^s singulete

El espectro de ^{13}C , se determinó las señales de los carbonos del anillo aromático, así como el del grupo metileno. La señal con un mayor desplazamiento fue la del carbono del grupo carboxilo que se encuentra en 180.6 ppm, esta es una clara evidencia de que es por medio de este grupo que se realiza la coordinación del ligante al átomo de zinc(II). En la figura 7.7 se muestran los desplazamientos químicos de ^{13}C del ligante como del compuesto de coordinación.

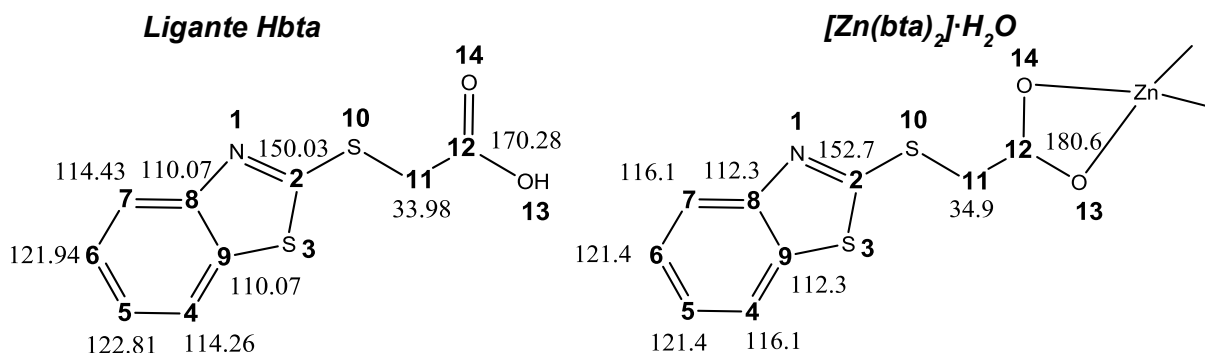


Figura 7.7. Esquema del desplazamiento químico de ^{13}C en ppm, entre el ligante Hbta y el compuesto $[\text{Zn}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, usando CD_3CN .

7.1.3 Caracterización magneto–estructural.

Para su caracterización magnética se emplearon las técnicas de resonancia paramagnética electrónica (RPE) y susceptibilidad magnética.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) dan información acerca del entorno magnético alrededor del átomo central^[11]. Los átomos que poseen más de un electrón desapareado, se les conoce como multielectrónicos; por ejemplo el átomo de cobalto(II). Los compuestos de cobalto, con geometría octaédrica se han estudiado ampliamente con diferentes ligantes^[12], los espectros generalmente son anisotrópicos, tanto por simetría como a la gran contribución del término espín–orbita^[13], que en este átomo en partícula resulta ser muy importante. En los casos en los que se logra resolver el espectro se observan tres valores de g los cuales van desde 12 hasta 1.50^[14].

El compuesto $[\text{Co}(\text{bta})_2]$, presenta un espectro isotrópico con un valor de $g = 3.642$ con una distancia (cresta – valle) de casi 2000 Gauss. De este espectro podemos concluir que la muestra está concentrada, solo el valor de g es característico de compuestos de Co^{II} de alto espín^[15], figura 7.8.

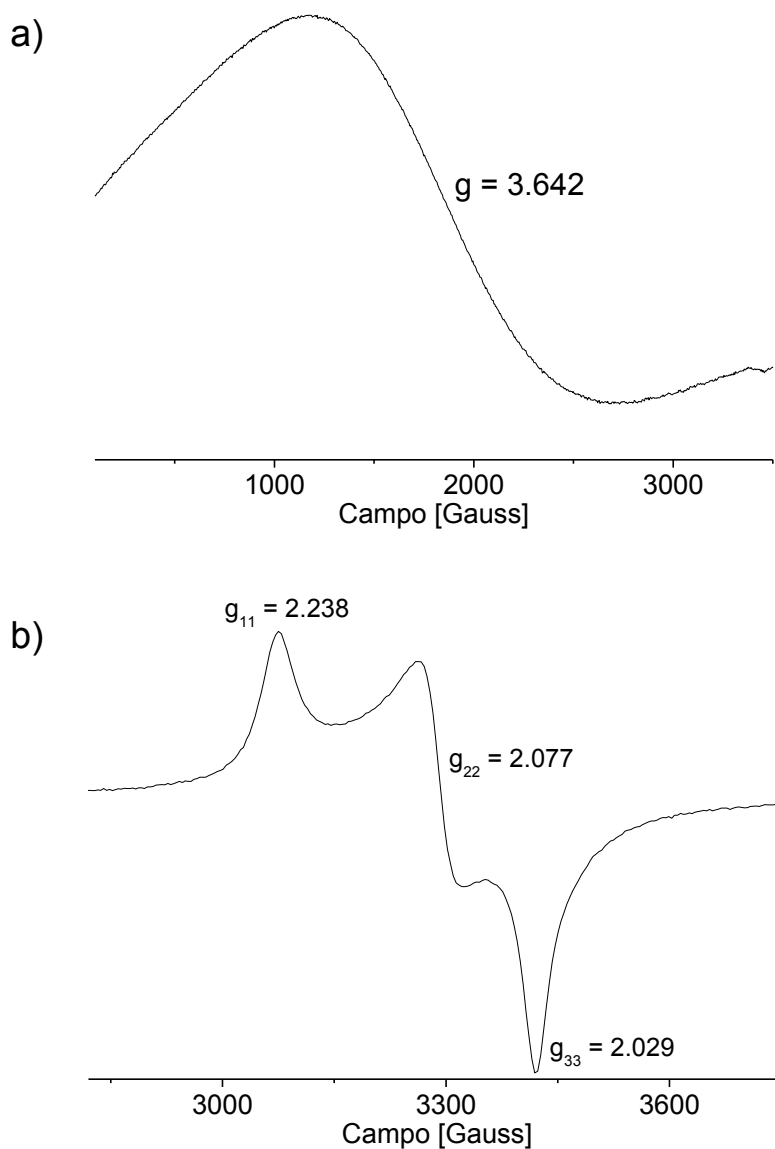


Figura 7.8. Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de los compuestos de: a) $[\text{Co}(\text{bta})_2]$ y b) $[\text{Cu}(\text{bta})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Por otra parte, los compuestos de cobre(II) con geometría octaédrica son generalmente anisótropicos ($g_z = g_{\parallel}$ y $g_x, g_y = g_{\perp}$) debido a la distorsión de Jahn–Teller^[16]. Los valores de g dependen de la distorsión que presenten, por ejemplo si es de elongación el orbital en donde se lleva a cabo la transición es el $d_{x^2-y^2}$ y su valor de $g_{\parallel} \gg g_{\perp} > 2.0$. Cuando la distorsión es de compresión el orbital involucrado es el d_z^2 , con un valor de $g_{\perp} \gg g_{\parallel} = 2.0$. Para el compuesto de cobre se

observa un espectro rómbico, con tres valores de g: $g_{11} = 2.238$, $g_{22} = 2.077$, $g_{33} = 2.029$, característico de compuestos octaédricos con distorsión de Jahn-Teller de elongación^[17]. Este resultado concuerda con el estudio de espectroscopía electrónica, el cual se determinó que el átomo de cobre(II) debía presentar una geometría octaédrica, figura 7.8.

Cuando se evaluó el momento magnético de los compuestos a temperatura ambiente^[18], el análisis mostro que el estado de oxidación para los átomos de cobalto y cobre son 2+, mientras que en los compuestos de Ni^{II} y Zn^{II} el valor encontrado es cercano a cero, por lo que se puede concluir que estos compuestos son diamagnéticos. En la siguiente tabla se resumen los valores encontrados.

Tabla 7.5. Momentos magnéticos observados a los compuestos con el ligante Hbta.

	Momento magnético [MB]	
	Teórico	Exp.
[Co(bta) ₂]	3.88	4.13
[Ni(bta) ₂] $\cdot\frac{1}{2}$ H ₂ O	2.83	-0.13
[Cu(bta) ₂ (H ₂ O) ₂] $\cdot\frac{1}{2}$ H ₂ O	1.73	2.04
[Zn(bta) ₂] \cdot H ₂ O	0	-0.09

7.1.4 Propuestas estructurales.

Finalmente con base a los resultados de la caracterización realizada, se puede concluir que los compuestos de coordinación con el ligante acido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta) son mononucleares. Del espectro de infrarrojo, se determinó que es a través de los átomos de oxígeno que se coordina el ligante, a su vez se corrobora con el análisis de la RMN ¹³C (en donde el mayor desplazamiento químico se observa en el C(12) en posición β al átomo metálico. En cuanto a la geometría que presentan los compuestos son tetraédricas ([Co(bta)₂] y [Zn(bta)₂] \cdot H₂O), de plano cuadrado ([Ni(bta)₂] $\cdot\frac{1}{2}$ H₂O) y octaédrico ([Cu(bta)₂(H₂O)₂] $\cdot\frac{1}{2}$ H₂O), en este último se reafirmó esta propuesta con la ayuda del análisis termogravimétrico como de la RPE. No se encontró evidencia de que estos compuestos presente algún fenómeno de

acoplamiento magnético, ya que los momentos encontrados a temperatura ambiente se encuentran en el intervalo esperado para estos sistemas. Por último, dentro de la literatura encontramos que este ligante se comporta como se reportan en este trabajo en donde la coordinación del Hbta es a través del grupo carboxilato^[19]. En la figura 7.9 se muestra una representación gráfica de los compuestos de coordinación con el ligante ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético.

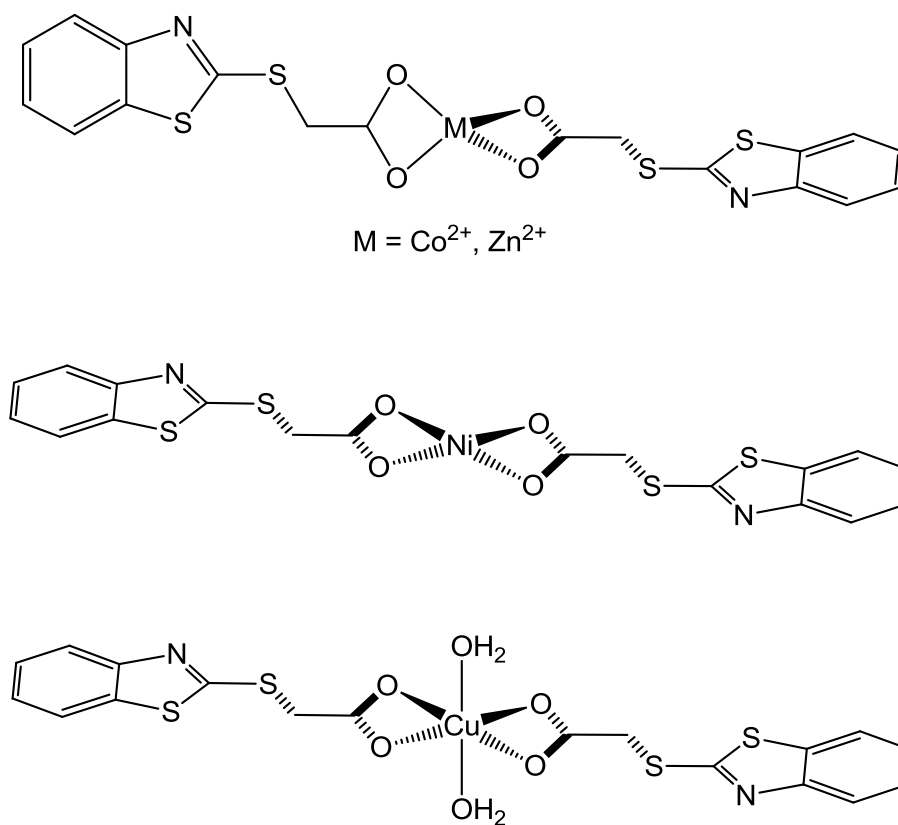


Figura 7.9. Propuestas de los compuestos de coordinación de acuerdo a la evidencia experimental:
 a) $[\text{M}(\text{bta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; b) $[\text{Ni}(\text{bta})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ y c) $[\text{Cu}(\text{bta})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Referencias

1. a) Z.-L. Fang, J. Wang. *Acta Cryst. E* 66 (2009) o2912; b) M. Hashimoto, M. Ohta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34 (1961) 1402.
2. a) D. J. Brown, W. C. Dunlap, G. F. Grigg, L. Danckwerts. *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 447; b) D. J. Brown, Y. Iwai. *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 2727.
3. a) W. Huang, M.-Z. Liu, Y. Li, Y. Tan, G.-F. Yang. *Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007) 5191; b) S. Aiello, G. Wells, E. L. Stone, H. Kadri, R. Bazzi, D. R. Bell, M. F. G. Stevens, C. S. Matthews, T. D. Bradshaw, A. D. Westwell. *J. Med. Chem.* 51 (2008) 5135; c) A. Kamal, M. N. A. Khan, K. S. Reddy, Y. V. V. Srikanth, B. Sridhar. *Chem. Biol. Drug. Des.* 71 (2008) 78; d) G. He, B. Zhao, M. S. Denison. *Environ. Toxicol. Chem.* 30(8), 2011, 1915.
4. A. K. Ghosh, S. Banerjee, S. Sinha, S. B. Kang, B. Zajc. *J. Org. Chem.* 74 (2009) 3689.
5. a) W.J. Gear *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81; b) R. J. Angelici. “*Synthesis and Technique in inorganic chemistry*”. 2 edition, Ed. University science books, Mill Valley, CA, USA.
6. K. Nakamoto. “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”. John Wiley & Sons, U.S.A., 1986, pp. 484.
7. A. B. P. Lever. *J. Chem. Edu.* 45 (1968) 711.
8. a) A. B. P. Lever. “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”. 2nd Ed., Elsevier Science Publishers B. V., 1986, Netherlands, pp. 863; b) D. Sutton. “*Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición*”. Reverté, Barcelona, España, 1975.
9. C. M. Earnest. “*Analysis by Thermogravimetry*”. ASTM Publication, 1988, Baltimore, pp. 293.
10. R. M. Silverstein & F. X. Webster. “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”. 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1997, pp. 426
11. R. S. Drago, “*Physical Methods for Chemists*”. W.B. Saunders Company, London (1977), pp. 647.

12. a) G. Villeneuve, J. L. Pizarro, J. M. Dance, M. I. Arriortua, T. Rojo, R. Kuentzler, **J. Magn. Magn. Mater.** 83 (1990) 478; b) J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, D. Gatteschi, C. Zanchini. **Inorg. Chem.** 31 (1992) 294; c) J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, G. E. Barberis, T. Rojo. **J. Magn. Magn. Mater.** 157 (1996) 493; d) J. M. Rojo, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, **J. Solid State Chem.** 132 (1997) 107; e) M. E. Foglio, M. C. dos Santos, G. E. Barberis, J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, T. Rojo. **Phys. B** 320 (2002) 423; f) J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, J. Rodríguez-Fernández, G. E. Barberis, T. Rojo. **Phys. Rev. B** 66 (2002) 094406; g) A. Bencini, A. Beni, F. Costantino, A. Dei, D. Gatteschi, L. Sorace. **Dalton Trans.** 5 (2006) 722.
13. a) R. L. Carlin. "**Magnetochemistry**". Edit. Springer-Verlag, Berlin, 1986, pp. 339; b) A. F. Orchard. "**Magnetochemistry**". Edit. Oxford Univ., 2003, pp. 175.
14. a) A. Abragam, M. H. L. Pryce. **Proc. R. Soc. London, Ser. A** 200 (1951) 173; b) M. E. Foglio, G. E. Barberis. **Braz. J. Phys.** 36 (2006) 40.
15. A) A. Bencini and D. Gatteschi. "**Transition Metal Chemistry**". Ed. B. N. Figgis and G. Melson, NY, 1982, vol. 8, 466; b) J. S. Griffith. "**The Theory of Transition Metal Ions**". Cambridge University Press, Cambridge, 1961, 424.
16. A) J. R. Pilbrow. "**Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance**". Oxford Science Publications, 1990, 717; b) Sir G. Wilkinson, Edit. "**Comprehensive Coordination Chemistry, Late Transition Elements**", 5 (1987) 652; c) P. H. Rieger. "**Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation**". The Royal Society of Chemistry Published, Cambridge, UK, 2007, 173.
17. a) M. Kavana, D. R. Powell, J. N. Burstyn. **Inorg. Chim. Acta** 297 (2000) 351; b) E. Garribba, G. Micera. **J. Chem. Edu.** 83 (2006) 1229; c) B. Kozlevcar, P. Segedin. **Croat. Chem. Acta** 81 (2008) 369.
18. Geoffrey A. Lawrance. "**Introduction to Coordination Chemistry**". First Edition, John Wiley & Sons Ltd, Great Britain, 2010, 307.
19. F.-P. Huang, Q. Yu, H.-D. Bian, S.-P. Yan, H. Liang. **Polyhedron** 27 (2008) 3160.

Capítulo VIII

Ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético

El ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético, Hbza^[1], se ha estudiado principalmente por su actividad biológica^[2], así como la de algunos de sus derivados^[3]. En este trabajo, se obtuvieron compuestos mononucleares y dinucleares, los cuales presentan diferencias estructurales y magnéticas. En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos, de los compuestos de coordinación con el ligante ácido (1H-bencimidazolil-2-sulfanil) acético, **Hbza**.

8.1 Compuestos de coordinación.

8.1.1 Caracterización de los compuestos mononucleares

Se obtuvieron tres compuestos de coordinación con los iones metálicos de Co^{II}, Cu^{II} y Zn^{II}. Los espectros de infrarrojo de los compuestos sintetizados fueron registrados en estado sólido mediante la técnica de ATR. En general se observan desplazamientos en las vibraciones, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{S})$; principalmente en la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del ligante (1585 a 1595 cm^{-1}), la cual se desplaza a mayor energía. Las vibraciones correspondientes al grupo carboxilo^[4] presentan una diferencia de $\Delta\nu$ mayor a 200 cm^{-1} , lo cual indica que este grupo se coordina a través de uno de los átomos de oxígeno. Por tanto se propone que la coordinación del ligante se da a través de uno de los oxígenos del grupo carboxilato y del nitrógeno del grupo bencimidazol desprotonándose el ligante (bza^-), en la tabla 8.1 se muestran estos resultados de este estudio.

Tabla 8.1. Principales bandas en el IR de los compuestos de coordinación con el ligante Hbza en cm^{-1} .

Formula	$\nu(\text{H—N})$	$\nu(\text{C} = \text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C—N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{C—S})$
Hbza	3115	1620	1585	1270	1513	1466	46	745
1. $[\text{Co}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3096	1615	1590	1277	1566	1332	234	747
2. $[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3117	1622	1595	1279	1551	1323	228	744
3. $[\text{Zn}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3074	1614	1592	1278	1556	1327	229	748

Los espectros electrónicos en estado sólido^[5], de los compuestos $[\text{Co}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **1**, y $[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **2**; se presentan a continuación. El compuesto $[\text{Co}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, presenta dos transiciones electrónicas que corresponden a $\nu_2 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ y $\nu_3 = {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ correspondientes a una geometría tetraédrica. La primera transición $\nu_1 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ generalmente se observa en la región del cercano infrarrojo, por lo que se emplea un método gráfico para asignarla^[6] cuyo valor es $3,746 \text{ cm}^{-1}$, así como los valores correspondientes de $B' = 727.6 \text{ cm}^{-1}$ y $10Dq = 3441 \text{ cm}^{-1}$. En la figura, 8.1 se muestra este espectro.

Figura 8.1. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, presenta una banda que corresponde a un complejo de geometría octaédrica, centrada en $16,350 \text{ cm}^{-1}$, la cual esta desdoblada. Este desdoblamiento en la banda se asigna a una distorsión de Jahn Teller, que se debe a el rompimiento de la degeneración de los orbitales ${}^2\text{B}_{2g} \leftarrow {}^2\text{B}_{1g}$ y ${}^2\text{E}_g \leftarrow {}^2\text{B}_{1g}$ [7]. En la figura 8.2, se muestra el espectro de $[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

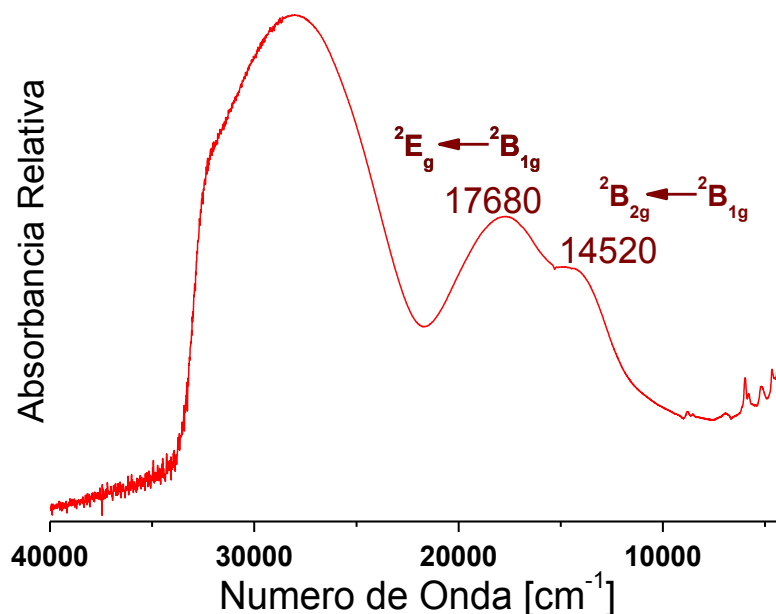


Figura 8.2. Espectro electrónico del compuesto de $[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

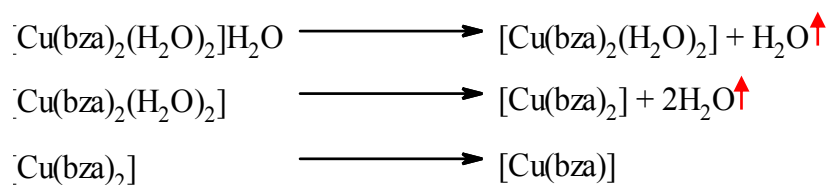
En la tabla 8.2, se encuentran los resultados obtenidos del estudio de termogravimetría.

Tabla 8.2. Resultados del análisis termogravimétrico de los compuestos de coordinación del bza.

Compuesto	Especie Perdida	Pérdida de peso Calculada (%) [g/mol (%W)]	Pérdida de peso experimental (%) [g/mol (%W)]	Intervalo de temperatura
$[\text{Co}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4 H ₂ O	72(13.14)	71.47(13.15)	25 – 108°C
	bza	208(38.03)	204.02(37.31)	108 – 387°C
$[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	H ₂ O	18(3.36)	14.41(2.70)	25 – 104 °C
	2 H ₂ O	36(6.75)	33.04(6.18)	104 – 173°C
	bza	208(39.02)	221.9(41.55)	173 – 435°C
$[\text{Zn}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4 H ₂ O	72(13.43)	63.45(11.84)	25 – 83°C
	bza	208(38.03)	213.99(39.93)	83 – 494°C

A manera de ejemplo se analiza el termograma del compuesto de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual muestra procesos tanto exotérmicos como endotérmicos, figura 8.3. La primera pérdida en masa ocurre entre 25 y 104°C, la cual corresponde a una molécula de agua de cristalización. La segunda pérdida en peso ocurre entre 104 y 173.4°C, la cual equivale a la pérdida en peso equivalente a las moléculas de agua que se encuentran coordinadas al ion metálico. A partir de este punto, en la curva de DSC se observan numerosos procesos involucrados. El principal es la pérdida en masa equivalente a una molécula del ligante Hbza, entre 173.4 y 435°C, en donde se observa un proceso escalonado, es decir que el ligante se fragmenta en el proceso de descomposición.

A partir de este termograma, se puede definir una serie de ecuaciones que representan el proceso de descomposición del compuesto:



La rampa de calentamiento a la cual se corrió el experimento fue adecuada, para determinar el proceso de fragmentación y los patrones de descomposición de los compuestos.

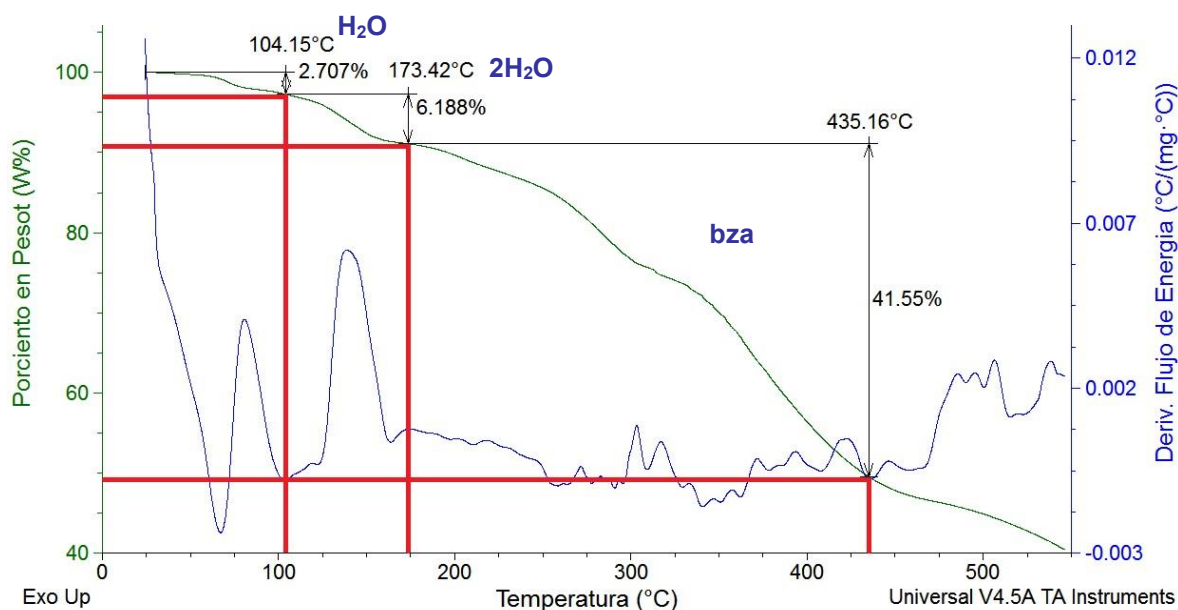


Figura 8.3. Termograma del compuesto de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

8.1.1.1 Caracterización estructural de los compuestos mononucleares.

Se realizó la espectrometría de masas (MALDI-TOF) a los tres compuestos. Se encontró que presentan una masa promedio correspondiente a compuestos mononucleares, así como el patrón isotópico (para el sistema dinuclear el ion molecular sería casi el doble: Para $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]^+ = 959$ (m/Z) y $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]^+ = 961$ (m/Z)). Esta técnica la consideramos complementaria al estudio termogravimétrico. En la tabla 8.3, se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8.3. Resultados del patrón de fragmentación de los compuestos de coordinación mononucleares con el ligante ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético, *Hbza*.

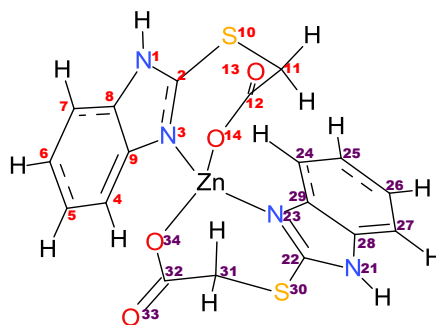
	$[\text{Co}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Patrón isotópico	548(100)	534(100)	553(100)
	549(23)	535(23)	554(23)
	550(13)	536(57)	555(70)
	551(2.5)	537(12)	556(24)
	552(0.5)	538(6.5)	557(48)
		539(1.2)	558(11)
Patrón de fragmentación			
$[\text{M}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$		494	
$[\text{L-M-L}]^+$	472	476	477
$[\text{L-M}]^+$	265	269	270
L^+	207	207	207
bz-S^+	149	149	149

L = Ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético, *Hbza*; bz = bencimidazol.

En los espectro de RMN^[8] de protón (¹H), se realizaron empleando dimetilsulfóxido deuterado como disolvente (DMSO-d₆). Para el compuesto $[\text{Zn}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tabla 8.4), se aprecian una serie de señales, que corresponde a los protones del anillo bencimidazólico en 7.1 y 7.5 ppm (correspondientes a los protones en las posiciones C4, C7 y C5, C6). En 3.9 ppm, se observa un señal que se asigna a los hidrógeno de los heteroátomos del anillo imidazol (N1 y N21); que se corroboró al adicionar una gotas de D₂O. Finalmente se observa un singulete correspondiente a los protones del grupo metileno que se encuentra entre el tioéter y el carboxilo con un valor de 2.5 ppm.

Tabla 8.4. Señales observadas en (RMN) del ligante Hbza y el compuesto de coordinación de zinc(II) en CD_3CN-d_3 .

	# Átomos	Ppm	
1	H11, H3 1	2.5	4H, CH ₂
2	H1, H21	3.9	2H, NH
3	H5, H6, H25, H26	7.1	4H, a. arom.
4	H4, H7, H24, H27	7.5	4H, a. arom.



8.1.1.2 Propiedades magnéticas de los compuestos mononucleares.

Para el compuesto de cobre(II), $[Cu(bza)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$, se observa un espectro de RPE axial, con los valores de g : $g_{||} = 2.151$, $g_{\perp} = 2.028$. Adicionalmente se puede apreciar un desdoblamiento en $g_{||}$, lo cual nos indica que hay un acoplamiento hiperfino entre el espín electrónico y el espín nuclear del ion Cu^{2+} . El acoplamiento entre el espín electrónico y el espín nuclear del átomo Cu^{2+} es aproximadamente de $A_{iso} = 420$ MHz (≈ 150 Gauss)^[9]. El compuesto $[Cu(bza)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$, muestra un acoplamiento hiperfino con un valor $A = 406.64$ MHz (145.1 Gauss). En la figura 8.4, se muestra el espectro del compuesto $[Cu(bza)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$.


 Figura 8.4. Espectro de RPE del compuesto $[Cu(bza)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$, a temperatura ambiente.

El estudio de las propiedades magnéticas se discute a continuación. Los momentos magnéticos^[10] a temperatura ambiente de los compuestos $[\text{Co}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, están en el intervalo esperado para un estado de oxidación 2+, como se muestra en la tabla 8.5. El compuesto $[\text{Zn}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, es diamagnético.

Tabla 8.5. Momento magnético observado a de los compuestos del ligante Hbza, a temperatura ambiente (T_{amb}).

	Momento magnético efectivo (μ_{ef}) [MB]	
	Teórico	Exp.
$[\text{Co}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4.4 – 4.8	4.25
$[\text{Cu}(\text{bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.8 – 2.1	2.03
$[\text{Zn}(\text{bza})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Negativo	-0.31

8.1.2 Caracterización de los compuestos dinucleares

Se obtuvieron y caracterizaron dos compuestos de coordinación dinucleares con los iones metálicos de cobalto(II) y zinc(II), los cuales se obtuvieron a partir de las sales de nitrato de las sales metálicas (capítulo cinco). Los espectros de infrarrojo de los compuestos muestran desplazamientos en las vibraciones, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{S})$; principalmente en la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del ligante de 1585 a 1595 cm^{-1} , la cual se desplaza a mayor energía. Las vibraciones correspondientes al grupo carboxilo^[4] presentan una diferencia de $\Delta\nu$ mayor a 200 cm^{-1} , lo cual indica que este grupo se coordina a través de uno de los átomos de oxígeno. Por tanto se propone que la coordinación del ligante se da a través de uno de los oxígenos del grupo carboxilato y del nitrógeno del grupo bencimidazol. En la tabla 8.6, se muestran estos resultados.

Tabla 8.6. Principales bandas en el IR de los compuestos de coordinación con el ligante Hbza, en cm^{-1} .

Formula	$\nu(\text{H}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{C}-\text{S})$
Hbza	3115	1620	1585	1270	1513	1466	46	745
$[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3152	1602	1598	1282	1566	1361	205	738
$[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3154	1608	1595	1278	1572	1364	208	737

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **4**, figura 8.5, presenta dos transiciones electrónicas que corresponden a una geometría tetraédrica, $\nu_2 = {}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ y $\nu_3 = {}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$. Al igual que el compuesto mononuclear de cobalto(II), la transición correspondiente de ν_1 (${}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$) se calculó mediante un método gráfico descrito por A. B. P. Lever^[6] con un valor de $\nu_1 = 4,583 \text{ cm}^{-1}$. Así mismo, se determinaron los valores correspondientes a $B' = 700.3 \text{ cm}^{-1}$ y $10Dq = 4,659 \text{ cm}^{-1}$. En la siguiente figura se muestra el espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

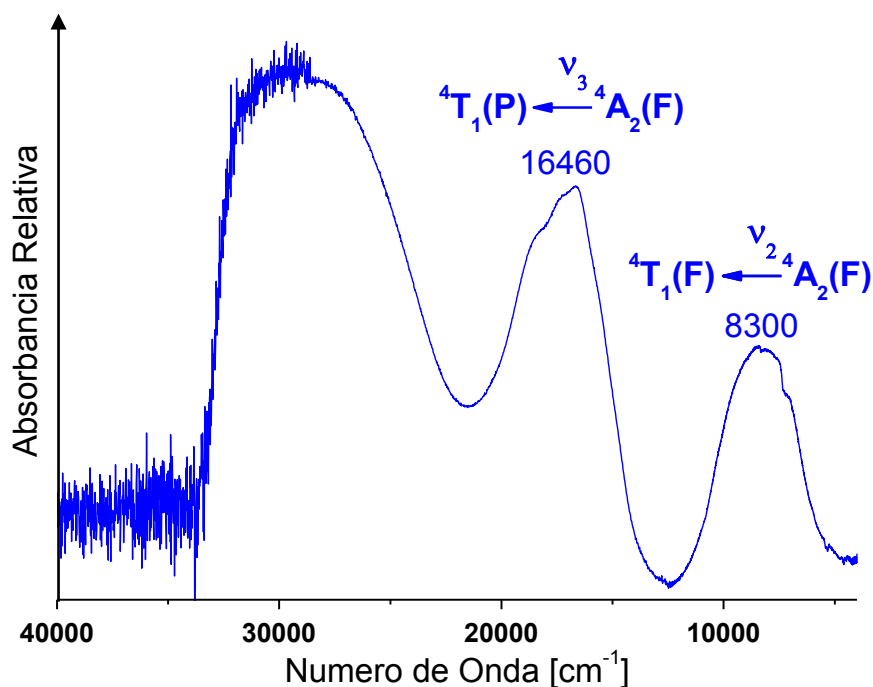


Figura 8.5. Espectro electrónico de $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

8.1.2.1 Caracterización estructural del $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

De este compuesto fue posible obtener cristales adecuados para su difracción de rayos-X (figura 8.6), los cuales se obtuvieron por la recristalización del compuesto en metanol. Los datos cristalográficos se encuentran en el anexo I. El compuesto fue modelado mediante el programa **Ortep3V2**^[11], y el visualizador **PovRay**^[12].

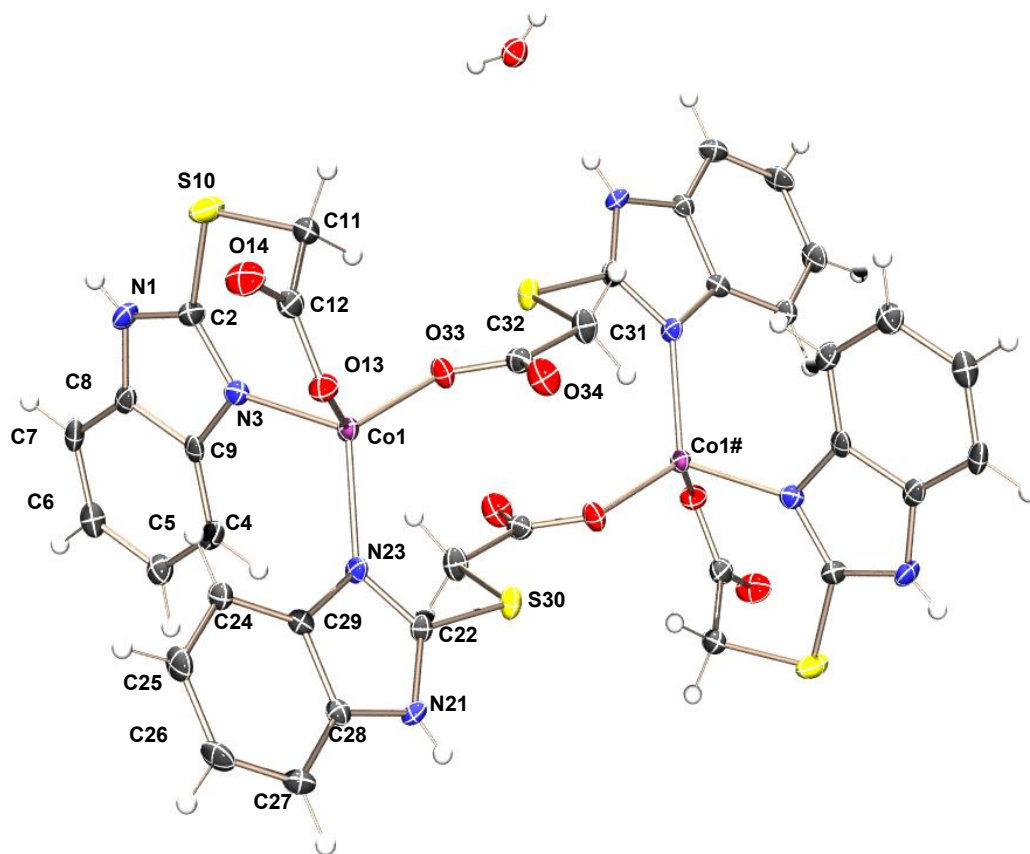


Figura 8.6. Representación ORTEP de la estructura del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, al 30% de desplazamiento térmico anisotrópico.

El $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ pertenece al sistema ortorrómbico (Pbca) que es un grupo espacial centro simétrico, con planos de deslizamiento en los tres ejes. La celda unitaria está constituida por cuatro moléculas del compuesto (una en el centro de la celda y doce cuartos alrededor de la misma, $Z = 4$), figura 8.7, así como cuatro moléculas de disolvente (H_2O). La unidad asimétrica del compuesto de coordinación está constituido por un átomo de cobalto(II) y dos de ligante. La otra parte de la molécula se genera a partir de un centro de inversión. Cada ion metálico presenta una geometría tetraédrica.

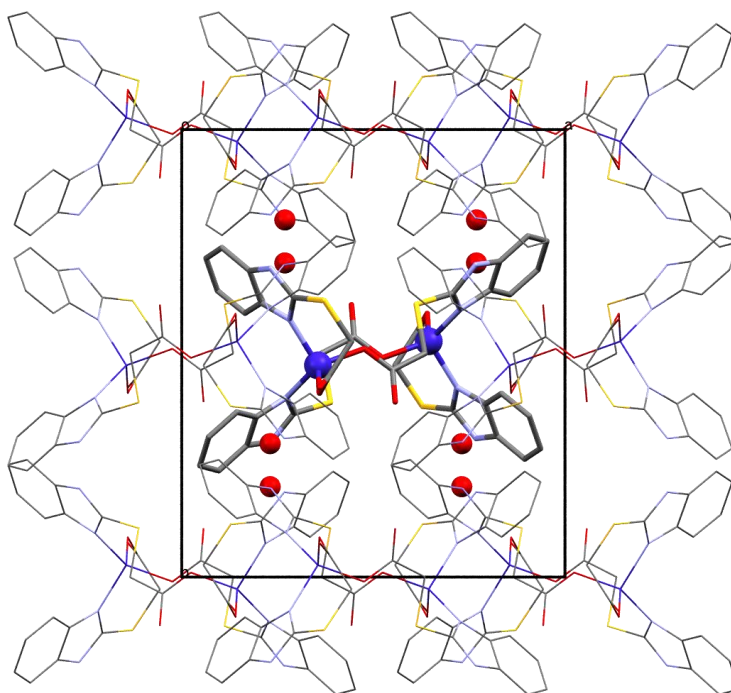


Figura 8.7. Representación de la celda unidad del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

El ligante se coordina de dos formas distintas al átomo de cobalto(II), a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno. En ambos casos el ligante pierde la planaridad (como quelato, formando un anillo de siete miembros ó como puente al coordinarse a los dos átomos de Co^{II}). Las distancias observadas entre los oxígenos del grupo carboxilo y los nitrógenos del heterociclo con el átomo metálico se encuentran en el intervalo observado (Tabla 8.7)^[13 - 17]. Al comparar las distancias del ligante libre con las del ligante coordinado encontramos que las distancias carbono–nitrógeno del anillo ($\text{C} - \text{N} \approx 1.33 - 1.34 \text{ \AA}$), como las carbono–oxígeno coordinados ($\text{C} - \text{O} = 1.28 \text{ \AA}$) son características de un enlace sencillo. Mientras que la distancias carbono–oxígeno del no coordinado son de un doble enlace ($\text{C} = \text{O} \approx 1.22 - 1.23 \text{ \AA}$).

Tabla 8.7. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Co1 – O14	1.952(2)	Co1 – O34#	1.944(2)		
Co1 – N1	2.022(2)	Co1 – N21	2.012(2)		
N1 – Co1 – O14	101.33(9)	N1 – Co1 – N21	110.59(9)	N1 – Co1 – O34#	107.15(9)
N21 – Co1 – O14	103.47(9)	O14 – Co1 – O34#	119.18(8)	N21 – Co – O34#	114.31(9)

En la figura 8.8 se muestran los anillos quelato de siete miembros (incluyendo los átomos de Co^{2+}), figura 8.8a. El anillo de catorce miembros está constituido por los ligantes puentes y los dos átomos de Co^{2+} (figura 8.8b). La distancia entre los dos átomos de cobalto(II) Co1-Co1# es de 6.809(5) Å.

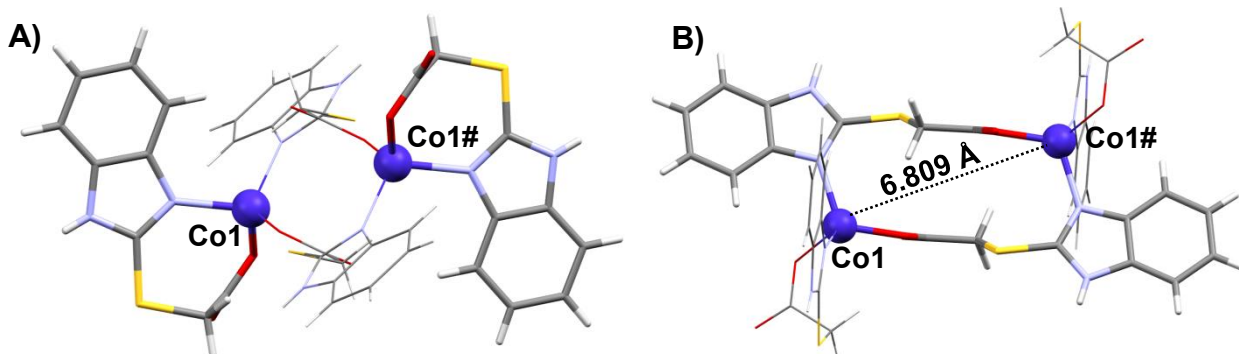


Figura 8.8. A) anillos quelato, b) anillo constituido por 14 átomos (ligantes puente y iones metálicos).

Los ángulos (N–Co–O), que presenta el compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, se encuentran en el intervalo de 101° y los 119° . Con estos datos (distancias y ángulos), se discutirá la estructura en comparación con algunos sistemas similares (donde el ligante se comporta como puente y quelato)^[13–17]. Podemos destacar que el enlace más fuerte es entre ion metálico y el átomo de oxígeno, seguido de la unión entre el metal de transición y el nitrógeno. Esta diferencia no es grande, como se observa en el compuesto $[\text{Co}_2(\text{dpa})_2(\text{dpy})_2]$ ^[14] ó $[\text{Co}_2(\mu\text{-L})(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2]$, L = 2,2'-(1,4-butanodil)dibencimidazol^[15]. Por otra parte, el ángulo ideal para un tetraedro es de 109.5° , mientras que en los compuestos se observa un intervalo amplio (80° a 122°). Esto es originado por la tensión en los ligantes coordinados como quelato, que generan la distorsión en la geometría, tabla 8.8.

Tabla 8.8. Distancias(Å) y ángulos($^\circ$) seleccionados de algunos compuesto reportados en la literatura

Compuesto	M – O (Å)	M - N(Å)	N – M – N ($^\circ$)	O – M – O ($^\circ$)	Ref.
$[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.947(2)	2.016(2)	110.5(9)	119.1(8)	Este Trabajo
$[\text{Co}_2(\mu\text{-prbz})_2(\text{prbz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.953(2)	2.031(2)	108.2(9)	121.9(9)	[13]
$[\text{Co}_2(\text{dpa})_2(\text{dpy})_2]$	1.955(18)	1.979(2)	93.5(8)	80.8(8)	[14]
$[\text{Co}_2(\mu\text{-L})(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2]$	1.998(15)	2.021(17)	116.3(7)	105.6(7)	[15]
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]_2\}(\text{OTf})_2$	2.120(5)	2.062(5)	105.8(2)	90.39(2)	[16]
$[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.954(6)	2.027(8)	105.4(3)	116.8(3)	[17]

prbz = ácidopropilbencimidazol; dpa = bifenil-2,2'-dicarboxilato; dpy = 2,2'-bipiridina; L = 2,2'-(1,4-butanodil)dibencimidazol; bmdhp = 1,6-bis(N-metilbencimidazol-2-il)-2,5-ditiahexano; OTf = trifluorometanosulfonato.

El compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, presenta interacciones intramoléculares de puentes de hidrogeno. En la figura 8.9 se muestran estas interacciones entre los átomos de oxígeno (O13 y O33), y los hidrógenos de los anillos aromáticos o de los grupos metileno (C–H \cdots O). Estas interacciones son de fuerza débil^[18] y contribuye a la estabilidad.

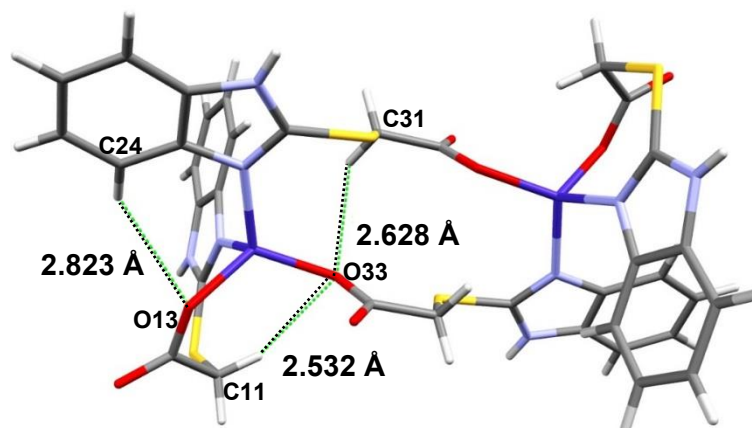


Figura 8.9. Puentes de hidrógeno intramoleculares en el compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Las interacciones intermoleculares son: a) puentes de hidrógeno, b) apilamiento y c) electrostáticas. Las interacciones de puente de hidrógeno^[18], son entre el hidrógeno del anillo imidazólico con moléculas de agua (N–H \cdots O) ó entre la molécula de agua y el oxígeno del grupo carboxilato (O–H \cdots O). En la figura 8.10, se muestra la interacción entre la molécula de agua y cuatro moléculas del compuesto de coordinación.

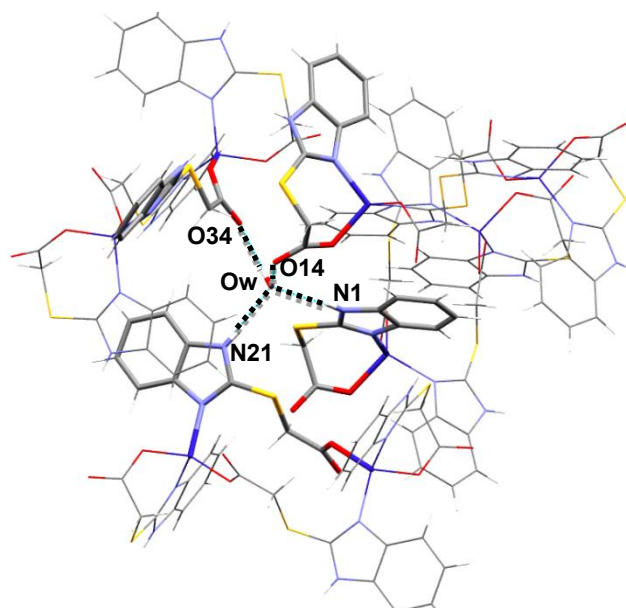


Figura 8.10. Puentes de hidrogeno, entre la molécula de agua con las moléculas vecinas del compuesto de coordinación $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

En un trabajo previo dentro del grupo de trabajo de la Dra. Barba, se obtuvo un compuesto dinuclear de cobalto(II) con el ligante ácido propilbencimidazólico (Hprbz)^[13], que es similar al obtenido en este trabajo. En la figura 8.11 se muestran las estructuras de los compuestos de coordinación así como los ligantes. La diferencia entre ligantes, consiste en la sustitución de un grupo metileno (Hprbz), por un grupo tioéter (Hbza) unido al carbono 2 del heterociclo.

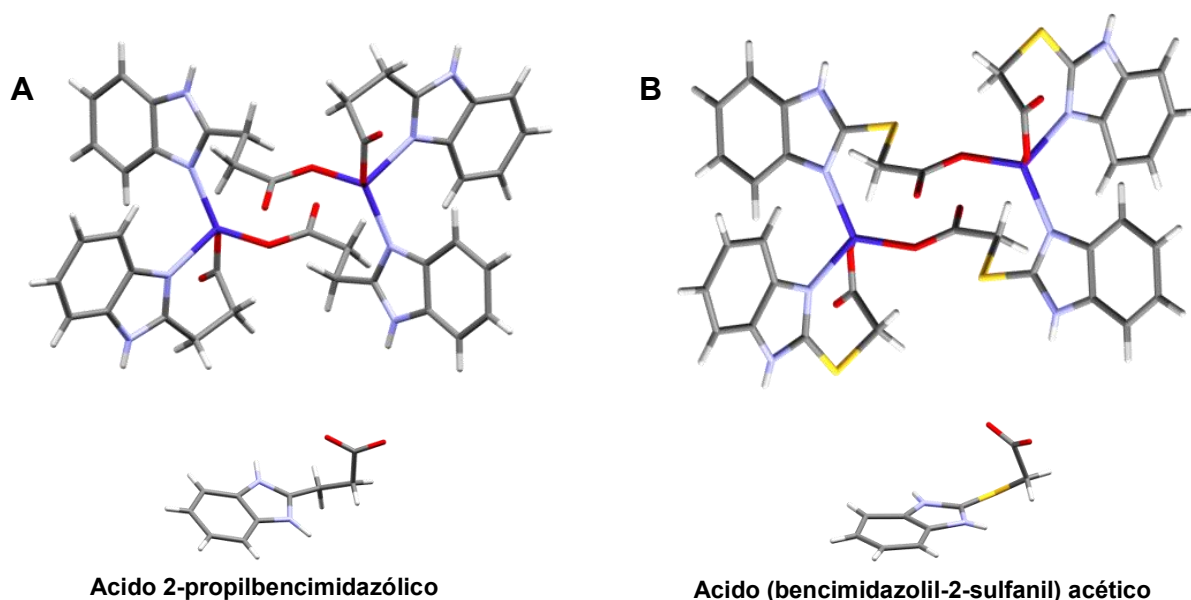


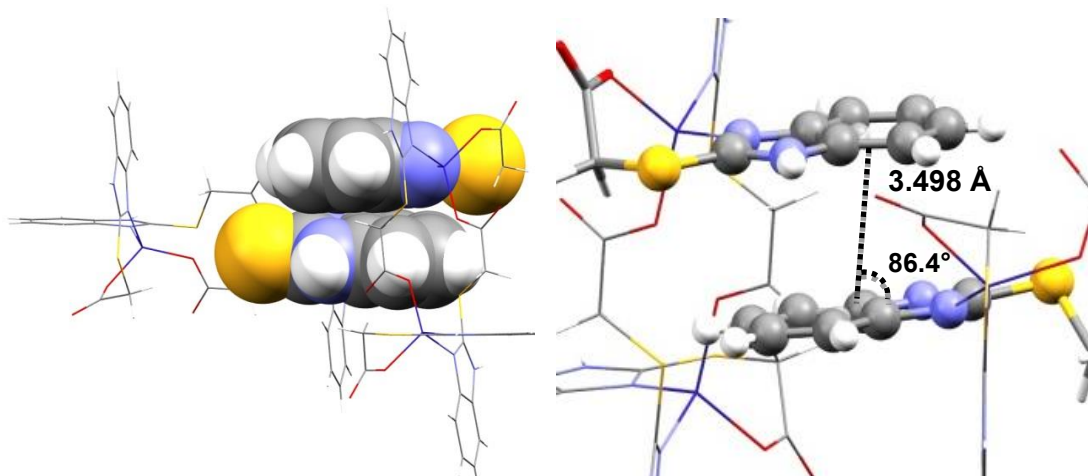
Figura 8.11. Estructuras resueltas por difracción de rayos X de los compuestos: A) $[\text{Co}_2(\mu\text{-prbz})_2(\text{prbz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$; B) $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y sus respectivos ligantes.

Al comparar $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **4**, con $[\text{Co}_2(\mu\text{-prbz})_2(\text{prbz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[13] **5**, se observa que los compuestos cristalizan en el mismo grupo espacial (ortorrómbico, Pbc_a), al igual que presentan un volumen similar (de **4**, $V = 3898.01$ y **5** $V = 3849.6$), así como los ejes α ($13.8151(4)$ **4**; $14.1581(2)$ **5**), β ($16.1406(4)$ **4**; $15.7474(2)$ **5**) y γ ($17.4811(4)$ **4**; $17.2664(3)$ **5**). Se encontró que las moléculas de agua estabilizan la red cristalina, a través de las interacciones de puente de hidrógeno. Los enlaces de $\text{O}_w - \text{H}\cdots\text{O}$ se pueden considerar de fuerza media, mientras que las interacciones entre $\text{N} - \text{H}\cdots\text{O}$, se pueden considerar fuerte, por sus distancias^[18]. Se puede considerar que son isoestructurales pero no isomorfos, debido al átomo de azufre del compuesto **4**. En la tabla 8.9, se muestran las interacciones de puente de hidrógeno de ambos compuestos.

Tabla 8.9. Comparación de las interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno entre las moléculas de disolvente y los compuestos de coordinación.

Compuesto	NH – O _w (Å)	N – H ... O (°)	O _w H - O(Å)	O – H ... O (°)	Ref.
[Co ₂ (μ-bza) ₂ (bza) ₂].H ₂ O	2.058(3)	171.3(4)	1.939(4)	169.1(4)	Este Trabajo
	2.192(3)	159.0(4)	2.090(4)	174.6(4)	
[Co ₂ (μ-prbz) ₂ (prbz) ₂].H ₂ O	2.021(2)	173.1(2)	1.913(2)	176.2(2)	[13]
	2.180(2)	159.1(2)	2.141(2)	176.7(2)	

Se presentan interacciones de apilamiento $\pi - \pi$, entre los anillos aromáticos de las moléculas del ligante, de compuestos vecinos (figura 8.12). Estas se orientan de forma antiparalela, así mismo las moléculas presentan un ligero deslizamiento con un ángulo ($\alpha = 86.4^\circ$, que se obtiene entre los dos centroides y el plano). La distancia entre los heterociclos de centroide a centroide, es de 3.498 Å, lo cual está en el intervalo observado para este tipo de interacciones^[19].


 Figura 8.12. Interacción de apilamiento entre los ligantes de dos moléculas de [Co₂(μ-bza)₂(bza)₂].H₂O

Dentro de las interacciones electrostáticas, encontramos las π -donador, entre los átomos de azufre, nitrógeno y/o oxígeno con el anillo de bencimidazol ($\pi \cdots \text{S}$, $\pi \cdots \text{N}$, $\pi \cdots \text{O}$). En los últimos años, estas interacciones han sido encontradas en varios sistemas biológicos, por tal motivo se consideran de gran interés para elucidar su importancia^[20]. En química de coordinación las interacciones de tipo π -donador, se consideran de carácter estructural y favorecen la disminución energética entre los orbitales del metal y el ligante^[21]. En el campo de la magnetoquímica se propone que estas interacciones π -donador pueden modular las propiedades magnéticas^[22], y forman parte del camino de acoplamiento magnético; al igual pueden incrementar algunas características del magnetismo (como la magnetoresistencia)^[23].

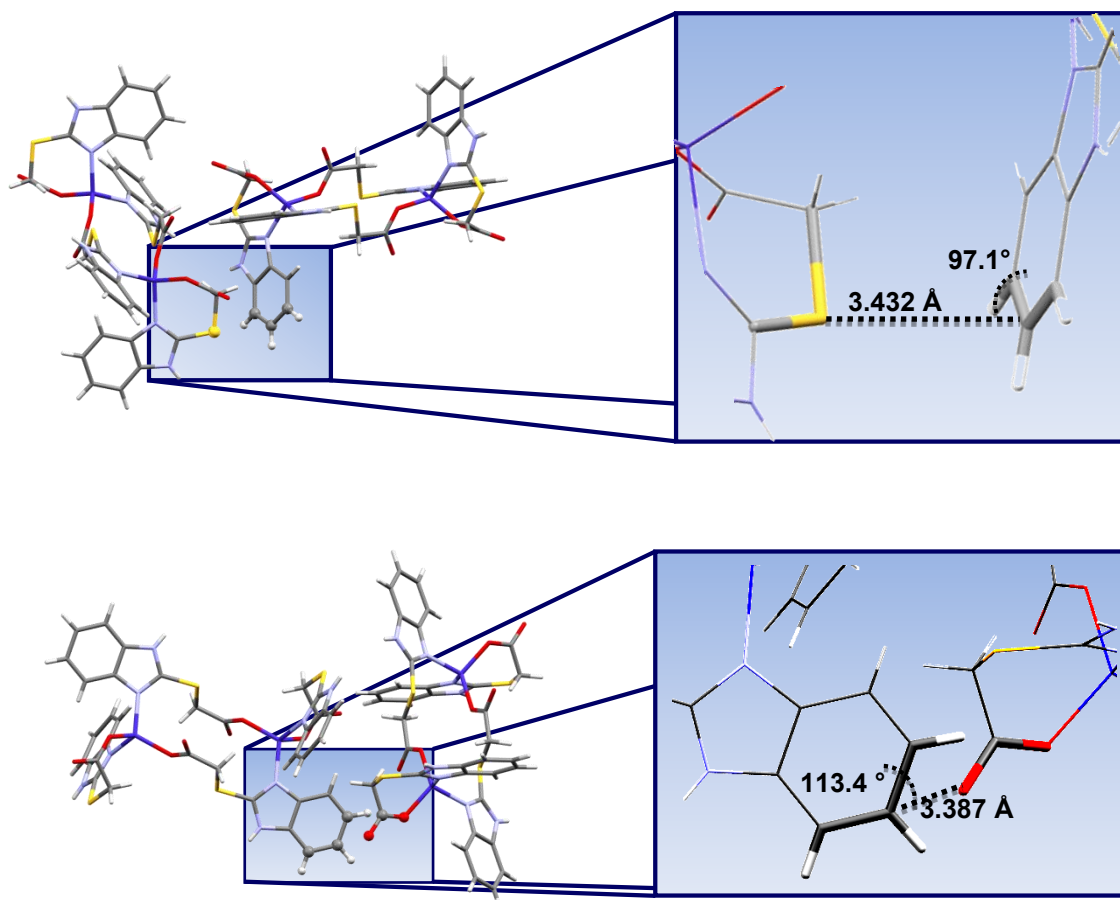


Figura 8.13. Interacciones tipo $\pi\cdots$ donador, presentes en el compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, presenta este tipo de interacciones entre S11 y O15 con los anillos bencimidazólicos de las moléculas vecinas. En el caso de la interacción $\pi\cdots\text{S}$, las distancias y ángulos que se observan, se encuentran dentro del intervalo esperado^[21]. Sin embargo para $\pi\cdots\text{O}$, la distancia se encuentra en el límite (2.8 – 3.4 Å)^[21], con lo que se puede considerar una interacción muy débil. En la figura 8.13, se muestran estas interacciones.

El arreglo supramolecular de este compuesto es en las tres direcciones (3D), En la figura 8.14 se muestra el arreglo en zigzag (hoja plegada), que adoptan las moléculas de $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Las moléculas de agua se ordenan entre las moléculas del compuesto de coordinación.

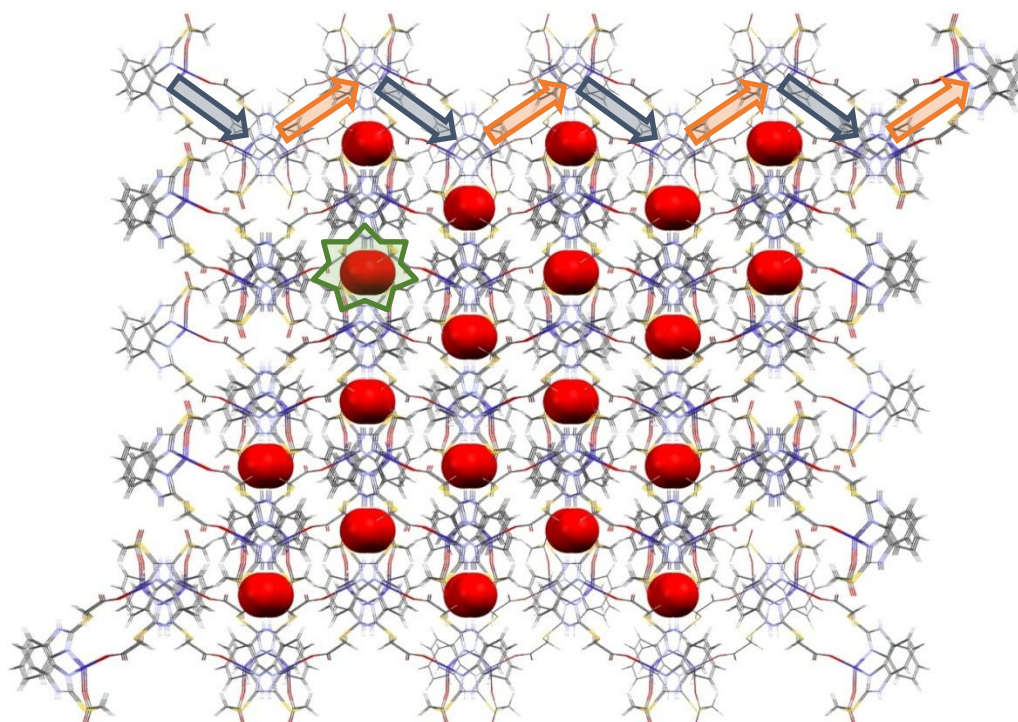


Figura 8.14. Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, sobre el plano ab .

8.1.2.2 Caracterización estructural del $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de RMN de protón (^1H), en acetonitrilo deuterado (CD_3CN), tabla 8.10, presenta una serie de señales que corresponden a los protones del anillo bencimidazólico; en 2.65 ppm, un singulete que corresponde al hidrógeno en el heteroátomo del imidazol, entre 7.03 y 7.47 ppm, las señales que corresponden a los hidrógenos de los C4, C7 y C5. Finalmente, en 2.75 ppm, un singulete correspondiente a los hidrógenos del grupo metileno entre el tioéter y el carboxilato^[8].

Tabla 8.10. Señales observadas en (RMN) del compuesto dinuclear de zinc(II) en CD_3CN .

	# Átomos	Ppm	
1	H11, H3 1	2.7	4H, CH ₂
2	H1, H21	3.5	2H, NH
3	H5, H6, H25, H26	7.0	8H, a. arom.
4	H4, H7, H24, H27	7.5	8H, a. arom.

El compuesto de zinc(II), $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, se propone que sea isoestructural al compuesto de cobalto(II) gracias al resultado obtenido de difracción de rayos X en polvos. En la figura 8.15, se muestran los difractogramas de los compuestos dinucleares de cobalto(II) y zinc(II), junto al difractograma de un compuesto dinuclear de zinc(II) obtenido por Q. Yu y colaboradores^[17], los tres experimentos se realizaron con la radiación de Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Q. Yu y colaboradores, reportan la estructura de un compuesto dinuclear de zinc, con el ligante Hbza. El compuesto resuelto, es un confórmero del compuesto dinuclear de cobalto(II). Al comparar el difractograma del compuesto de zinc(II) que obtuvimos, con el reportado por Q. Yu resultan ser diferentes. Sin embargo es similar al difractograma del compuesto de cobalto(II) (en un 87% al determinar la posición relativa de los picos de difracción), que se obtuvo en este trabajo y que se resolvió por la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

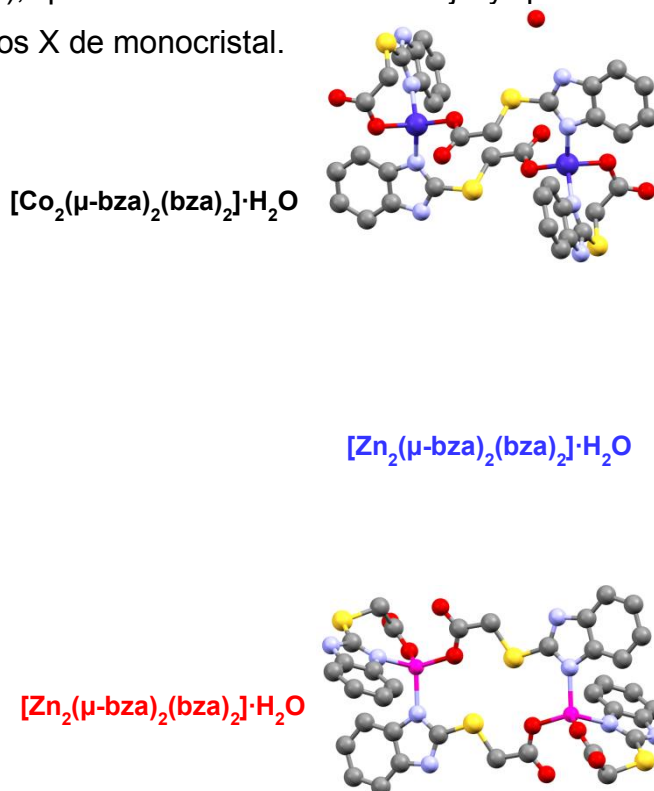


Figura 8.15. Difractogramas de los compuestos de coordinación con el ligante Hbza ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los compuestos en negro y azul fueron sintetizados en este proyecto; el compuesto en rojo es el reportado por Q. Yu, y colaboradores^[10].

8.1.2.3 Propiedades magnéticas de $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) dan información acerca del entorno magnético alrededor del átomo central^[24]. En el caso del compuesto de cobalto(II)^[25, 26], se muestra un espectro isotrópico con un valor de $g = 3.642$. Este espectro es característico para compuestos de cobalto(II) de alto espín, figura 8.16. Por lo ancho de la señal, se puede concluir que la muestra está muy concentrada, por tanto, se procedió a realizar una dilución de magnética de la muestra.

Figura 8.16. Espectro de RPE del compuesto de $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, a temperatura ambiente.

Una dilución magnética consiste en dispersar los iones paramagnéticos^[27, 28], para que el espectro tenga una mejor resolución de la estructura fina. Esto se puede hacer mediante un disolvente, o como fue en este caso, empleando una matriz diamagnética. La matriz debe cumplir con ciertos requisitos, los cuales son:

- a) El material no debe mostrar señal en RPE.
- b) Debe ser isoestructural.
- c) Debe cristalizar en el mismo sistema cristalino (isomorfo).

Estas condiciones las cumple el compuesto $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, por lo que se empleó como matriz para diluir magnéticamente el compuesto de cobalto(II). Se realizaron una serie de diez disoluciones (de 10 al 1%), siendo la disolución al 10% la

que mejor resultados dio al realizar el experimento a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K), figura 8.17. Se obtuvo un espectro rómbico con los valores de $g_{11} = 12.390$, $g_{22} = 3.968$ y $g_{33} = 2.289$; adicionalmente se observa una señal fina con un valor de $g = 2.015$. El ligante Hbza presenta un radical con un valor de 2.0036, por lo que se observa el radical del ligante en el compuesto de coordinación. Al analizarse este estudio, se encontró que la especie radical se encuentra en una proporción del 0.73% con lo que se concluye que el radical es una pequeña impureza del compuesto

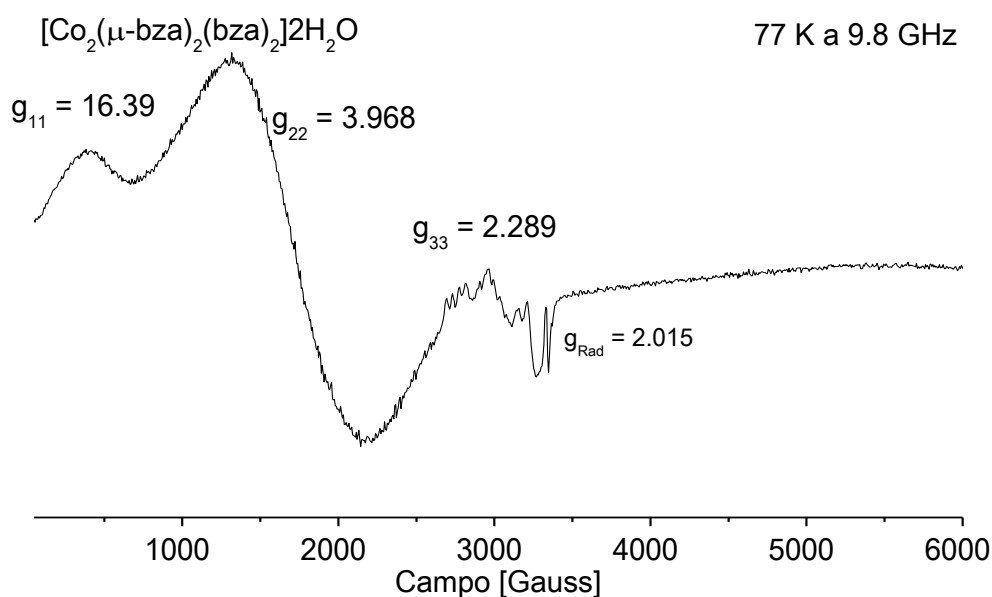


Figura 8.17. Espectro de RPE del compuesto de $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, a baja temperatura (77 K) en una matriz diamagnética del $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ al 10 por ciento.

El momento magnético de los compuestos se midió a temperatura ambiente, el compuesto $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mostró un comportamiento diamagnético. Para el compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, se encontró un momento magnético efectivo (μ_{ef}) de 6.37 MB, tabla 8.11, el cual indica que debe estar presente algún tipo de acoplamiento magnético. Por este motivo se realizó el estudio de susceptibilidad magnética a temperatura variable en un magnetómetro.

Tabla 8.11. Momento magnético observado de los compuestos del ligante Hbza.

	Momento magnético efectivo (μ_{ef}) [MB]	
	Teórico	Exp.
$[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	5.8	6.3
$[\text{Zn}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	Negativo	-0.23

El experimento consistió en bajar la temperatura de la muestra hasta 2 K, una vez en equilibrio térmico, se aplica un campo magnético y se comienza a tomar puntos a diferentes tiempos. La medición es de forma cíclica, es decir se inicia aumentando la temperatura de 2 a 300 K, a la que se le denomina corrida cero (ZFC), y posteriormente se baja la temperatura hasta llegar a la temperatura en que se inició el experimento (FC), con lo que se cierra el ciclo. Al procesar los datos se realizaron las correcciones diamagnéticas^[29].

Para el compuesto, $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, de la curva de χ_M^{-1} Vs. T, se determinó que sigue la ley de Curie–Weiss. Con un valor de $C = 4.792 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, y una $\Theta = -2 \text{ K}$. Para la curva de $\chi_M T$ Vs. T, figura 8.18, a la temperatura de 298 K presenta un $\chi_M T$ de $4.698 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. A medida que disminuye la temperatura se observa un descenso gradual hasta 80 K. A partir de este punto se observa un descenso significativo hasta $2.70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\sim 2 \text{ K}$).

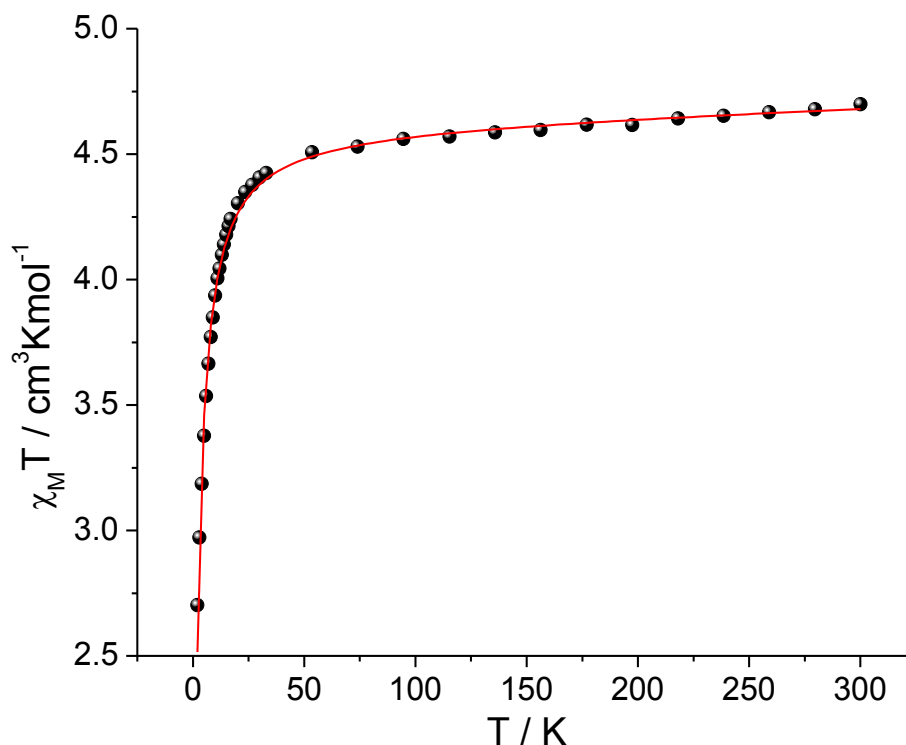


Figura 8.18. Curva de $\chi_M T$ Vs. T del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La curva se ajustó mediante la siguiente expresión^[30], (ecuación de Van Vleck)

$$\chi_z = N \frac{\sum_{n=\pm 1} \left(\frac{E^{(1)}}{kT} - 2E^{(2)} \right) \exp \left[\frac{-E_z^{(0)} + \frac{25J}{36}}{kT} \right] + \sum_{n=\pm 1} \left(\frac{E^{(1)}}{kT} - 2E^{(2)} \right) \exp \left[\frac{-E_n^{(0)}}{kT} \right]}{\frac{1}{4} \sum_{n=\pm 1} \exp \left[\frac{-E_n^{(0)} - \frac{75J}{36}}{kT} \right] + \frac{3}{4} \sum_{n=\pm 1} \exp \left[\frac{-E_n^{(0)} + \frac{25J}{36}}{kT} \right] + \sum_{n=\pm 1} \exp \left[\frac{-E_n^{(0)}}{kT} \right]}$$

$$\chi_{x,y} = N \frac{\sum_{n=\pm 1} \left(\frac{E^{(1)}}{kT} - 2E^{(2)} \right) \exp \left[\frac{-E_n^{(0)}}{kT} \right]}{\frac{1}{4} \sum_{n=\pm 1} \exp \left[\frac{-E_n^{(0)} - \frac{75J}{36}}{kT} \right] + \frac{3}{4} \sum_{n=\pm 1} \exp \left[\frac{-E_n^{(0)} + \frac{25J}{36}}{kT} \right] + \sum_{n=\pm 1} \exp \left[\frac{-E_n^{(0)}}{kT} \right]}$$

$$\chi_A = \frac{\chi_z + 2\chi_{x,y}}{3}$$

Donde, E es la energía del sistema: E = -6J, -3J, -J y 0; J es la constante de intercambio magnético, k es la constante de Boltzmann y T es la Temperatura. De la ecuación de ajuste se obtienen los parámetros de la constante de acoplamiento J con un valor de -2.029 cm⁻¹; S = 2.603; g_{iso} = 2.0; TIP = -6.32 x 10⁻⁵, con un índice de correlación R de 0.9963. Esto valores indican que el compuesto presenta un ligero acoplamiento antiferromagnético, con un espín total de S = 3, por compuesto.

Este resultado lo podemos comparar con el compuesto dinuclear con el ligante ácido 2-propilbencimidazólico (Hprbz)^[13], con la intención de analizar el efecto del grupo tiol. Como se discutió anteriormente, ambos compuestos presentan la misma estructura y arreglo cristalino (figura 8.19).

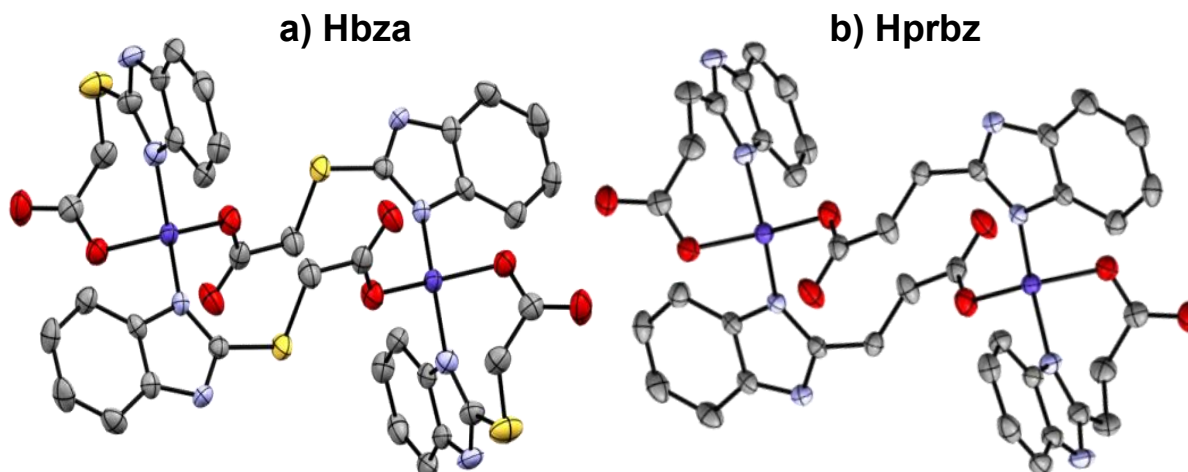


Figura 8.19. Estructura de los compuestos: a) $[Co_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2] \cdot H_2O$ y b) $[Co_2(\mu\text{-prbz})_2(\text{prbz})_2] \cdot H_2O$.

En la figura 8.20 se grafica la curva de $\chi_M T$ Vs. T de ambos compuestos. El compuesto con el ligante Hprbz, muestra a una temperatura de 250 K, un $\chi_M T$ de $4.462 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. A medida que disminuye la temperatura no se observa cambio alguno, hasta por debajo de 80 K, en donde se presenta un cambio de pendiente. A partir de este punto donde un descenso rápido hasta $0.951 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\sim 2 \text{ K}$). La curva se ajustó empleando la misma ecuación, y se encontraron los valores de $C = 4.511 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\Theta = -2.19 \text{ K}$, $J = -2.13 \text{ cm}^{-1}$, $S = 2.57$, $g_{\text{iso}} = 2.0$, $\text{TIP} = -1.94 \times 10^{-4}$, con una $R = 0.9998$. Por lo tanto, se propone que el acoplamiento es similar al observado en el compuesto anterior.

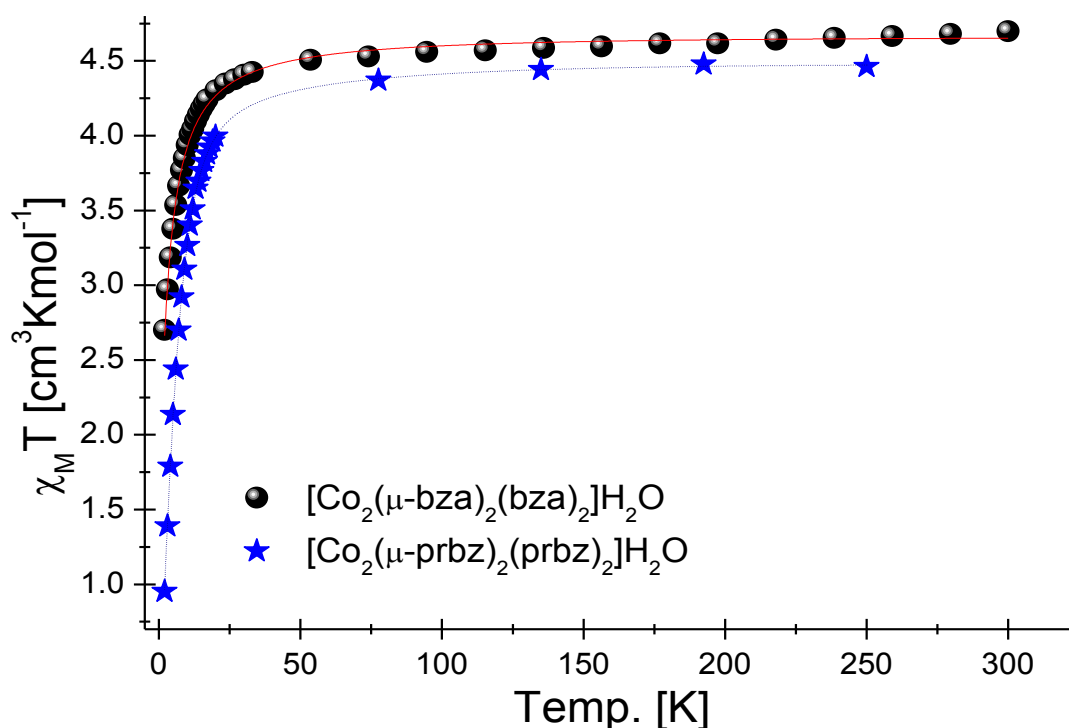


Figura 8.20. Curva de χ_M^{-1} vs. T de los compuesto de coordinación dinucleares, de cobalto(II).

Este resultado muestra que ambos compuestos presentan un ligero acoplamiento antiferromagnético, sin embargo el compuesto con el grupo tioéter, del ligante Hbza, el acoplamiento es ligeramente mas fuerte que el compuesto con el ligante Hprbz. La unica diferencia entre los compuestos de coordinación es el átomo de azufre, por tanto éste contribuye al acoplamiento magnetico entre los iones metalicos.

8.1.2.4 Análisis por funcionales de la densidad (DFT) del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}_2(\mu\text{-bzpr})_2(\text{bzpr})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Para esclarecer el fenómeno observado, así como la importancia que juega el átomo de azufre en el compuesto de coordinación se procedió a realizar la evaluación por cálculos teóricos de los compuestos dinucleares de cobalto(II). La energía electrónica de las moléculas consideradas en el estudio se realizó por Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), usando el funcional de intercambio híbrido de tres parámetros de Becke y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP)^[31-33]. Con un conjunto base gaussianas 6-311+G(d,p)^[34,35], implementados en el software Gaussian09^[36]. En el estudio se examinaron las contribuciones energéticas del sistema con varias multiplicidades (singulete, triplete y quintuplete). En las que se evaluaron las diferentes interacciones, así como la ausencia de las mismas en el compuesto dinuclear con la molécula de agua (figura 8.21), por medio de la siguiente expresión:

$$E_{\text{Sist.}} = E_{\text{Inter.}} - (\sum E_{\text{Comp.}} + \sum E_{\text{H}_2\text{O}})$$

Donde la E_{Inter} es la energía de la interacción completa, E_{Comp} es la energía en el compuesto de coordinación y $E_{\text{H}_2\text{O}}$ es la energía de la molécula de agua, la cual participa en algunas interacciones; en las demás se da un valor nominal de cero. Se encontró, que la molécula con la energía más baja resultó ser la que presenta una multiplicidad quintuplete (4 electrones desapareados). Así mismo, se demostró que la molécula de agua no genera una estabilidad energética adicional al sistema, por tanto su aporte es estructural.

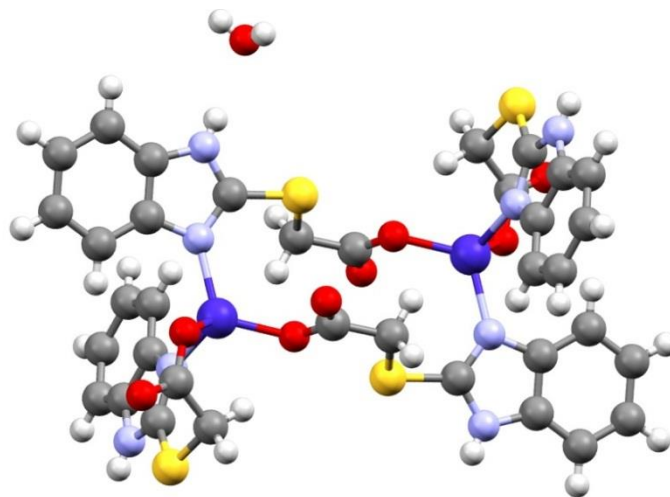


Figura 8.21. Imagen del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, con el que se realizó el estudio de DFT.

Las poblaciones de NBO (*Natural Bonding Orbitals*), en el compuesto de coordinación ayudan a determinar la fuerza del enlace así como la participación que tiene en la coordinación. Se observa que la unión más fuerte es con el átomo oxígeno del grupo carboxilato y el nitrógeno del anillo de bencimidazol por su carga negativa, siendo más cortas sus distancias por atracción de cargas. A diferencia, el átomo de azufre que posee dos pares electrónicos exhibe un valor positivo y concuerda con que presente las distancias más largas. En la tabla 8.12 se muestran los valores de la densidad de población (NBO) de los átomos metálicos y donadores.

Tabla 8.12. Valores de la densidad de población de los átomos donadores y iones metálicos en los compuestos de coordinación.

Átomos	[Co ₂ (μ-bza) ₂ (bza) ₂]-H ₂ O	[Co ₂ (μ-prbz) ₂ (prbz) ₂]-H ₂ O
Co1	1.085	0.908
Co2	1.019	0.913
N1	-0.611	-0.516
N3	-0.407	-0.449
N21	-0.621	-0.571
N23	-0.402	-0.452
O13	-0.756	-0.689
O14	-0.547	-0.683
O33	-0.812	-0.814
O34	-0.629	-0.654
S10	0.333	-0.391*
S30	0.299	-0.384**

* C10 del ligante prbz que se comporta como quelato; **C30 del ligante puente

En la figura 8.22, se muestran orbitales moleculares para visualizar el camino de intercambio magnético con sus energías, donde se muestran los orbitales fronteras (HOMO y LUMO) del modelo más estable. En el HOMO (orbital molecular ocupado de más alta energía), podemos visualizar la parte más rica en electrones (los átomos donadores del ligante y $d_{x^2-y^2}$ en el átomo metálico). Mientras que en el LUMO (orbital molecular no ocupado de más baja energía), se observan los orbitales en donde pueden ser aceptados los electrones. Uno de los aspectos importantes es que en los orbitales fronteras se aprecia densidad electrónica en el átomo metálico como en el ligante.

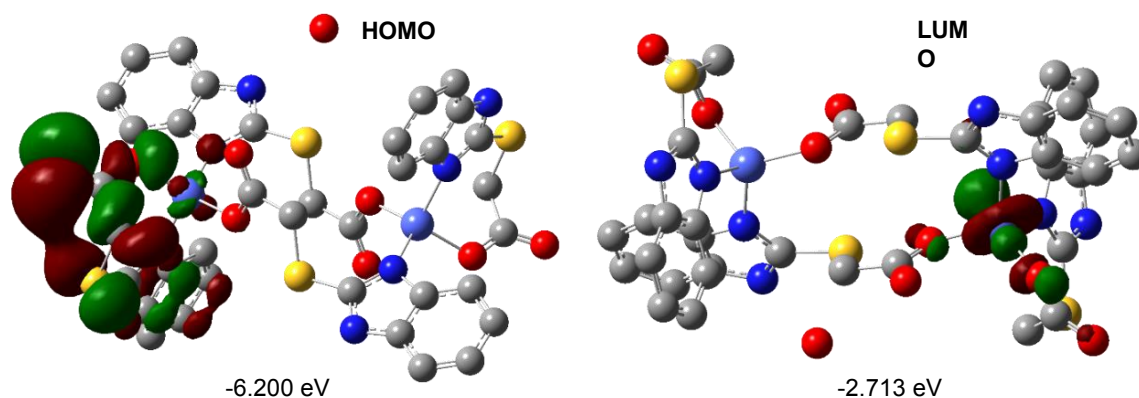


Figura 8.22. Orbitales HOMO y LUMO del compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

En el Orbital HOMO–18, se observa el camino de acoplamiento magnético que ocurre entre los dos átomos de cobalto. Que se promueve por la hiperconjugación de los orbitales p_z del ligante, con los $d_{x^2-y^2}$ de los átomos de cobalto(II), como se puede ver en la figura 8.23, en donde se aprecia que el ligante hace la función de puente, y es por donde se lleva a cabo el acoplamiento magnético.

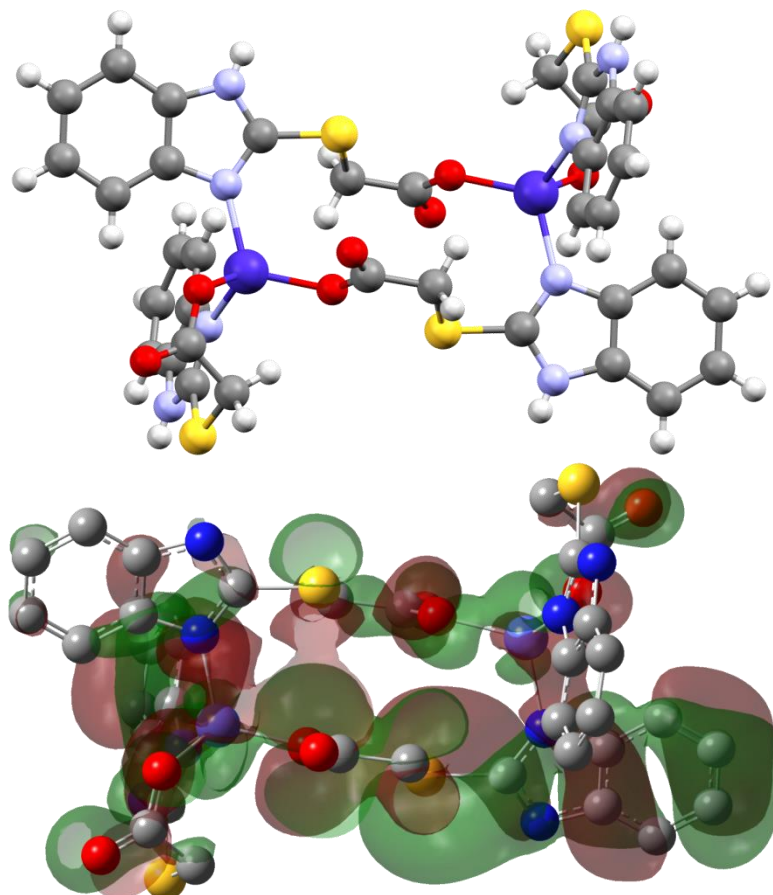


Figura 8.23. Orbital de intercambio magnético para el compuesto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Referencias

1. a) J. A. Vanallan. *J. Org. Chem.* 21 (1956) 24; b) A. I. Misra. *J. Org. Chem.* 23 (1958) 897; c) G. B. Barlin. *Aust. J. Chem.* 35 (1982) 2299; d) D. S. Dalal, N. S. Pawar, P. P. Mahulikar. *OPPI BRIEFS* 37 (2005) 539.
2. a) T. L. Rebstock, C. D. Ball, C. L. Hamner, H. M. Sell. *Plant Physiol.* 30 (1955) 382; b) T. L. Rebstock, C. D. Ball, C. L. Hamner, H. M. Sell. *Plant Physiol.* 32 (1957) 19; c) T. C. Kühler, M. Swanson, B. Christenson, A. C. Klintonberg, B. Lamm, J. Fägerhag, R. Gatti, M. Olwegård-Halvarsson, V. Shcherbuchin, T. Elebring, J. E. Sjöström. *J. Med. Chem.* 45 (2002) 4282; d) D. Carcanague, Y. K. Shue, M. A. Wuonola, M. Uria-Nickelsen, C. Joubran, J. K. Abedi, J. Jones, T. C. Kühler. *J. Med. Chem.* 45 (2002) 4300; e) A. Ts. Mavrova, K. K. Anichina, D. I. Vuchev, J. A. Tsenov, P. S. Denkova, M. S. Kondeva, M. K. Micheva. *Eur. J. Med. Chem.* 41 (2006) 1412; f) H. Kitagawa, T. Ozawa, S. Takahata, M. Iida. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 17 (2007) 4982; g) M. A. Pagano, J. Bain, Z. Kazimierczuk, S. Sarno, M. Ruzzene, G. Di Maira, M. Elliott, A. Orzeszko, G. Cozza, F. Meggio, L. A. Pinna. *J. Biochem.* 415 (2008) 353; h) L. Zhang, F. Sun, Q. Wang, J. Zhou, L.-H. Zhang, X.-L. Zhang, X.-S. Ye. *Chem. Med. Chem.* 4 (2009) 756; i) J. E. Rasmussen, C. B. Schiødt, S. F. Christensen, L. Nørskov-Lauritsen, M. Meldal, P. M. St. Hilaire, K. J. Jensen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 3477; V. M. Goud, N. Sreenivasulu, A. S. Rao, S. Chigiri. *Der Pharm. Chem.* 3 (2011) 446.
3. a) J. M. Piqué. *Med.Clin. (Barc)* 99 (1992) 179; b) V. Langer, J. Micová, B. Steiner, M. Koós. *ActaCryst. E* 62 (2006) o2138; c) Y. B. M. Bisseyou, A. Adohi-Krou, R. S. P. Zoakouma, R. C. A. Yao-Kakou, N. Ebby. *Acta Cryst. E* 63 (2007) o3987; d) R. Kakou-Yao, A. Abou, A. Adjou, G. E. Bany, N. D. Ebby. *ActaCryst. E* 63 (2007) o4463.
4. K. Nakamoto. *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*. John Wiley & Sons, U.S.A., 1986, pp. 484.
5. A. B. P. Lever. *"Inorganic Electronic Spectroscopy"*. 2nd Ed., Elsevier Science Publishers B. V., 1986, Netherlands, pp. 863.

6. A. B. P. Lever. *J. Chem. Educ.* 45, (1968), 711.
7. a) M. Gerloch. *Inorg. Chem.* 20 (1981) 638; b) R. J. Deeth, M. A. Hitchman. *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1225; c) J. Echeverría, E. Cremades, A. J. Amoroso, S. Alvarez. *Chem. Commun.* (2009) 4242.
8. a) H. G. Brittain, S. J. Bogdanowich, D. E. Bugay, J. DeVincentis, G. Lewen, A. W. Newman. *Pharm. Res.* 8 (1991) 963; b) R. M. Silverstein & F. X. Webster. "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*". 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1997, pp. 426; c) E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher. "*Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*". Springer-Verlag, Berlin, 2009, pp. 421.
9. a) C. P. Slichter. "*Principles of magnetic resonance*". Vol. 1, Ed by M. Cardoua, P. Fulde and H. J. Queisser, Springer-Verlag, Berlin, 1978, pp. 397; b) R. Calvo, M. C. Passeggi, R. A. Isaacson, M. I. Okamura, T. Feher. *J. Biophys.* 58 (1990) 149.
10. a) J. E. Huheey, E. A. Keiter & R. L. Keiter. "*Inorganic Chemistry: Principles of Estructure and Reactivity*". 4th Ed. OUP- HARLA, pp. 1130; b) Joan RibasGispert. "*Coordination Chemistry*". Wiley-VCH., UK, 2008, pp. 640.
11. L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849.
12. A. Fava, E. Fava, M. Bertozzi. *Lect. Notes Comput. Sci.* 1697 (1999) 426.
13. E. O. Rodríguez. "*Síntesis y estudio de la actividad biológica de los compuestos de coordinación de Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺*". Tesis Maestría, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM, 2009.
14. Z. An, X.-C. Niu. *Acta Cryst. E* 64 (2008) m1556.
15. J. Yang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu. *Acta Cryst. C* 61 (2005) m101.
16. J. Schnödt, M. Sieger, T. Schleid, I. Hartenbach, W. Kaim. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636 (2010) 385.
17. Q. Yu, Y.-F. Zeng, J.-P. Zhao, Q. Yang, X.-H. Bu. *Crystal Growth & Design.* 10 (2010) 1878.

18. a) I. D. Brown. *Acta Cryst. A* 32 (1976) 24; b) T. Steiner. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48; c) A. H. Pakiari, K. Eskandari. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 759 (2006) 51.
19. a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5525; b) F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, T. Dwyer, J. S. Siegel. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5729; c); E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1210; d) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill. *J. Phys. Chem. A*. 108 (2004) 10200; e) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7690; f) E. C. Lee, B. H. Hong, J. Y. Lee, J. C. Kim, D. Kim, Y. Kim, P. Tarakeshwar, K. S. Kim. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4530; g) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill. *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 10656; h) S. E. Wheeler, K. N. Houk. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10854; i) F. Cozzi, R. Annunziata, M. Benaglia, K. K. Baldrige, G. Aguirre, J. Estrada, Y. Sritana-Anant, J. S. Siegel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 2686; j) S. E. Wheeler, K. N. Houk. *Mol. Phys.* 107 (2009) 749.
20. a) Q. Fang, B. Chen, Y. Lin, Y. Guan. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 47; b) M. Iwaoka, S. Takemoto, M. Okada, S. Tomoda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75 (2002) 1611; c) M. Iwaoka, S. Takemoto, S. Tomoda. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10613; d) M. Iwaoka, N. Isozumi. *Biophysics* 2 (2006) 23; e) J. M. Lu, Y. X. Lu, S. B. Yang, W. L. Zhu. *Struct. Chem.* 22 (2011) 757; f) M. Iwaoka, N. Isozumi. *Molecules* 17 (2012) 7266.
21. a) R. S. Morgan, C. E. Tatsch, R. H. Gushard, J. M. Mcadon, P. K. Warme. *Int. J. Pept. Prot. Res.* 11 (1978) 209; b) R. S. Morgan, J. M. Mcadon. *Int. J. Pept. Prot. Res.* 15 (1980) 177; c) K. S. C. Reid, P. F. Lindley, J. M. Thornton. *FEBS Lett.* 190 (1985) 209; d) V. Munoz, L. Serrano. *J. Mol. Biol.* 245 (1995) 275; e) R. J. Zauhar, C. L. Colbert, R. S. Morgan, W. J. Welsh. *Biopolymers* 53 (2000) 233; f) F. H. Allen. *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 380; g) I. V. Prikhod'ko, I. V. Vinogradova. *Russ. J. Appl. Chem.* 75 (2002) 1774; h) S. J. Grimme. *Comp. Chem.* 25 (2004) 1463; i) T. P. Tauer, M. E. Derrick, C. D. Sherrill. *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 191; j) G. V. Janjić, M. K. Milčić, S. D. Zarić. *Chem. Pap.* 63 (2009) 298.

22. a) T. Sugano, T. Fukasawa, M. Kinoshita. **Synt. Met.** 43 (1991) 3281; b) T. Sugimoto, H. Fujiwara, S. Noguchi, K. Murata. **Sci. Technol. Adv. Mater.** 10 (2009) 024302; c) M. J. Plevin, D. L. Bryce, J. Boisbouvier. **Nat. Chem.** 2 (2010) 466.
23. J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki. **Inorg. Chem.** 44 (2005) 2493; b) C. N. R. Rao, R. Voggu. **Mater. Today** 13 (2010) 34; c) F. Jansson, M. Wiemer, A. V. Nenashev, S. Petznick, P. J. Klar, M. Hetterich, F. Gebhard, and S. D. Baranovskii. **J. Appl. Phys.** 116 (2014) 083710.
24. a) R. S. Drago, "**Physical Methods for Chemists**". W.B. Saunders Company, London (1977), pp. 647; b)
25. a) S. A. Cockle, S. Lindskog, E. Grell. **J. Biochem.** 143 (1974) 703; b) A. Pezeshk, F. T. Greenaway, G. Vincow. **Inorg. Chem.** 17 (1978) 3421; c) H. Drulis, K. Dyrey, K. P. Hoffmann, S. K. Hoffmann, A. Weselucha-Birczynska. **Inorg. Chem.** 24 (1985) 4009; d) A. Ozarowski, H. M. Lee, A. L. Balch. **J. Am. Chem. Soc.** 125 (2003) 12606.
26. A) A. Bencini and D. Gatteschi. "**Transition Metal Chemistry**". Ed. B. N. Figgis and G. Melson, Marcel Dekker, New York, 1982, vol. 8, pp. 466; b) J. S. Griffith. "**The Theory of Transition Metal Ions**". Cambridge University Press, Cambridge, 1961, pp 424.
27. a) M. E. Foglio, M. C. dos Santos, G. E. Barberis, J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, T. Rojo. **J. Phys. Condens. Matter** 14 (2002) 2025; b) J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, J. Rodriguez Fernandez, G. E. Barberis, T. Rojo. **Phys. Rev. B** 66 (2002) 094406; c) J. M. Zadrozny, J. R. Long. **J. Am. Chem. Soc.** 133 (2011) 20732; d) J. M. Zadrozny, J. Telser, J. R. Long. **Polyhedron** 64 (2013) 209.
28. Sir Geoffrey Wilkinson, Edit. "**Comprehensive Coordination Chemistry, Late Transition Elements**", 5 (1987) 652.
29. G. A. Bain, J. F. Berry. **J. Chem. Edu.** 85 (2008) 532.

30. a) H. Sakiyama, R. Ito, H. Kumagai, K. Inoue, M. Sakamoto, Y. Nishida, M. Yamasaki. *Eur. J. Inorg. Chem.* 8 (2001) 2027; b) F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo. *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 3432.
31. A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
32. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
33. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss. *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 200.
34. K. Raghavachari, G. W. Trucks. *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 1062.
35. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer. *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 294.
36. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

Capítulo IX

Ácido 4-(bencimidazolil)-3-tiobutanoico

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, de los compuestos de coordinación con el ligante ácido 4-(bencimidazolil)-3-tiobutanoico, (Hbztb)^[1]. Este ligante presenta actividad biológica^[2] los compuestos de coordinación ($[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{MeOH}$ y $[\text{Cu}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[3] se han propuesto como modelos estructurales de algunas metaloenzimas. A continuación se discutirán los resultados de los compuestos obtenidos, en relación con la estructura y sus propiedades magnéticas.

9.1 Caracterización estructural de los compuestos de coordinación $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Los compuestos de coordinación con el ligante Hbztb se obtuvieron como sólidos cristalinos. Sin embargo, solo los cristales de dos compuestos resultaron ser adecuados para resolver su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X, de monocristal, $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1**, y $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **2**, donde los iones metálicos presentan una geometría octaédrica. Debido a que el ligante es tridentado puede formar un considerable número de conformeros (18 conformeros posibles), propuestos por A. Mohamadou y A. Haudrechy^[4]. En ambos compuestos el ligante se coordina en forma facial. A continuación se discute la estructura resuelta, observada en cada compuesto.

9.1.1 $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En el compuesto de cobalto(II), el ligante se coordina al ión metálico a través de los tres posibles sitios de coordinación (N, S y O) en forma de trisquelato presentando una isomería facial. Estabiliza el conformero **fac-R,S todo trans**, debido a que los átomos por los que se enlazan los dos ligantes coordinados se encuentran en posiciones opuestas respectivamente. Pertenece a un sistema monoclinico ($P2_1/n$)^[5], lo cual indica que la celda unitaria presenta un centro de inversión, ejes helicoidales y planos de deslizamientos paralelos al eje b, con un total de 2 moléculas del compuesto de coordinación por celda ($Z = 2$). En la siguiente figura se muestra la representación en **Ortep3v2**^[6], mediante el visualizador **PovRay**^[7].

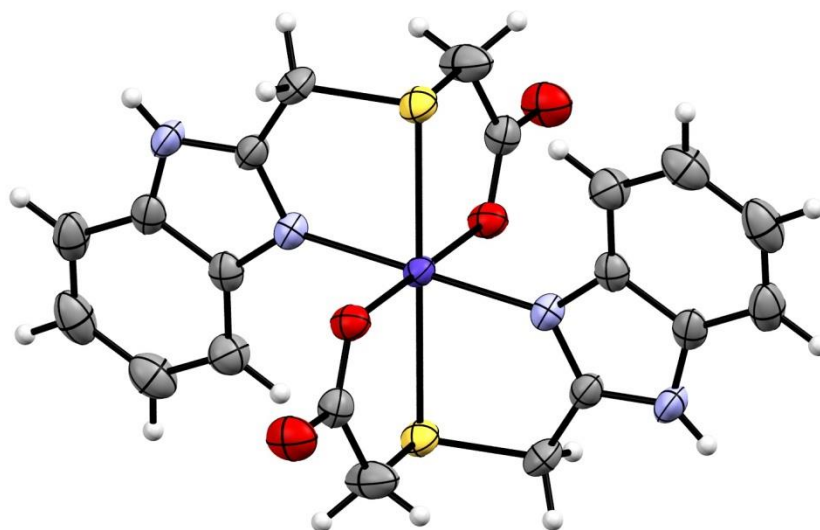


Figura 9.1. Estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resuelta por difracción de rayos X. En un 30% de desplazamiento térmico anisotrópico.

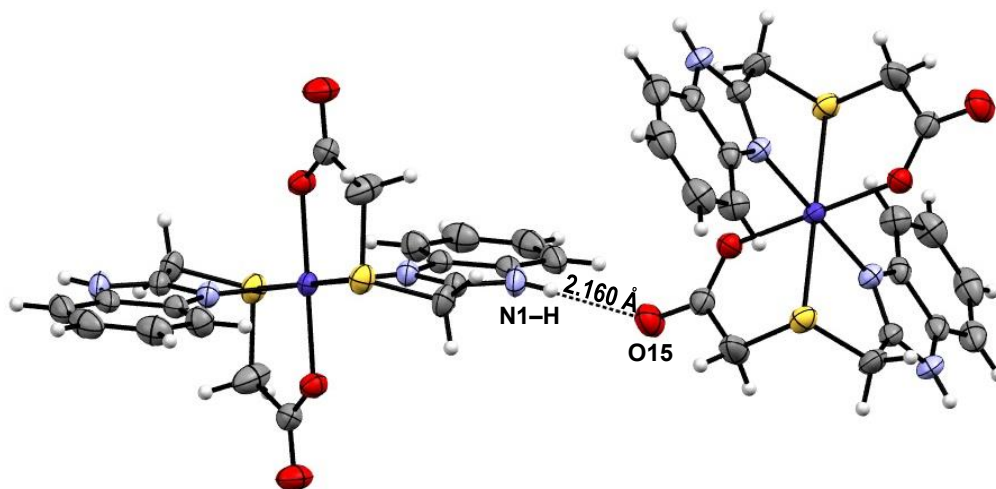
Las distancias de enlace que presenta $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mostraron que la distancia más larga es la que hay entre el átomo metálico y el átomo de azufre (M–S), seguida por la distancia con los átomos de nitrógeno (M–N) y finalmente la más corta es con los átomos de oxígeno (M–O). Al comparar las distancias observadas con los datos reportados en la literatura vemos que están en el intervalo esperado. A continuación, en la tabla 9.1, se muestran las distancias observadas en el compuesto, así como de algunos compuestos ya reportados.

Tabla 9.1. Distancias observadas entre Co^{II} y los átomos (S, N, O) en compuestos de coordinación octaédricos.

Compuesto de Cobalto(II)	M-Het	Dist. [Å]	Ref.
$[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Co – S	2.493 (4)	En este trabajo
	Co – N	2.123 (1)	
	Co – O	2.055 (1)	
$[\text{Co}(1,4,7\text{-TTCC})_2](\text{BF}_4)_2$	Co – S	2.300 (6)	[8]
$[\text{Co}(\text{PhTt})_2]$	Co – S	2.435 (1)	[9]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{B}_2$	Co – N	2.181 (3)	[10]
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$	Co – O	2.099 (2)	[11]
$[\text{Co}(\text{mt})_2]^{2+}$	Co – S	2.199 ()	[12]
	Co – N	1.880 ()	
	Co – O	2.053 ()	

1,4,7-TTCC = 1,4,7-Tritiacilononano; BF_4 = Tetrafluoroborato; mt = 1-metilistatin 3-tiosemicarbazona; PhTt = feniltris(metil)metilborato; NH_3 = amoniac; H_2O = agua

En los compuestos de coordinación se pueden presentar diferentes interacciones intermoleculares como son los puentes de hidrógeno, apilamiento $\pi - \pi$ ó $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$. Las interacciones de puente de hidrógeno son entre las moléculas del compuesto de coordinación con las moléculas de cristalización ($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}_w$, $\text{O}_w-\text{H} \cdots \text{O}$), y entre la amina secundaria del bencimidazol y el carboxilato de la molécula vecina o ($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{C}$), figura 9.2. En general, estas interacciones se consideran débiles. Sin embargo, dentro de la clasificación de estas interacciones, en función de la distancia y ángulos encontrados se consideran de fuertes^[13].


 Figura 9.2. Interacción por puente de hidrógeno entre dos moléculas del compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los puentes de hidrógeno se consideran como una de las principales interacciones débiles que han mostrado ser de gran importancia^[13]. Algunos autores indican que la distancia se toma de átomo pesado a átomo pesado, donador–aceptor (D ... A). Mientras que otros indican que la distancias se evalúa entre el protón y el átomo aceptor (H ... A)^[13]. A medida que es más corta esta distancia, el enlace es de mayor fuerza. Por otra parte los ángulos, se evalúan de manera similar. Siendo de fuerza media los más cercanos a 159°, y considerados como fuerte los más cercanos a 180° (tabla 9.2). Las cuales son de interés ya que estás interacciones pueden participar como conducto por el cual se lleve a cabo el acoplamiento magnético.

Tabla 9.2. Comparación de puentes de hidrógeno entre el compuesto [Co(bzbtb)₂] \cdot 2H₂O y algunos reportados en la literatura.

	D – H ... A [Å]	H ... A (Å)	Ang. (°)	Ref.		
[Co(bzbtb) ₂] \cdot 2H ₂ O	N ₁ – H ... O ₁₅	2.943(3)	H ... O	2.160(3)	167.51(3)	En este trabajo
	O _w – H _A ... O ₁₄	2.787(2)	H _A ... O	1.970(2)	168.69(3)	
	O _w – H _B ... O ₁₅	2.862(3)	H _B ... O	2.041(2)	167.41(3)	
XEPDOM	O _w – H ... N	2.842(3)	H ... N	2.061(4)	168.50(3)	[14]
	O _w – H ... O	2.675(3)	H ... O	1.846(4)	177.01(2)	
PEBSEW	O _w – H ... O	2.657(3)	H ... O	1.842(2)	167.37(3)	[15]
	O _w – H ... O	2.739(2)	H ... O	1.884(2)	162.44(2)	
PEBSOG	O _w – H ... N	2.910(3)	H ... N	2.238(4)	176.94(4)	[15]
PEBSUM	O _w – H ... O	2.840(1)	H ... O	2.069(2)	168.44(2)	[15]

XEPDOM = [Co(mpca)₂(H₂O)₂] (mpca: 5-metil-2-pirazinacarboxilato); PEBSEW = [Co(iqu)₂(Ac)₂(H₂O)₂] (iqu: isoquinolina); PEBSOG = [Co(bzfupy)₂(Ac)₂(H₂O)₂] (bzfupy: [1]benzofuro[3,2-c]piridina); PEBSUM = [Co(bylim)₂(bz)₂(H₂O)₂] (bylim: 1-fenil-1-imidazol, bz: benzoato).

Otras interacciones que se observan son las de apilamiento $\pi - \pi$ y las electrostáticas C–H... π . En la figura 9.3 se distinguen ambas interacciones, las de apilamiento $\pi - \pi$ es entre los heterociclos del ligante en moléculas adyacentes ($d_{C-C} = 3.481$ Å, $\angle = 90.81^\circ$). La interacción entre los grupos metileno y la nube de densidad electrónica del heterociclo (π), con una distancias $d_{C-H... \pi} = 2.995$ y 3.090 Å, con ángulos de $\angle = 87.75^\circ$ y 97.03° , respectivamente. En ambas interacciones (apilamiento entre ciclos y CH – π) se consideran débiles.

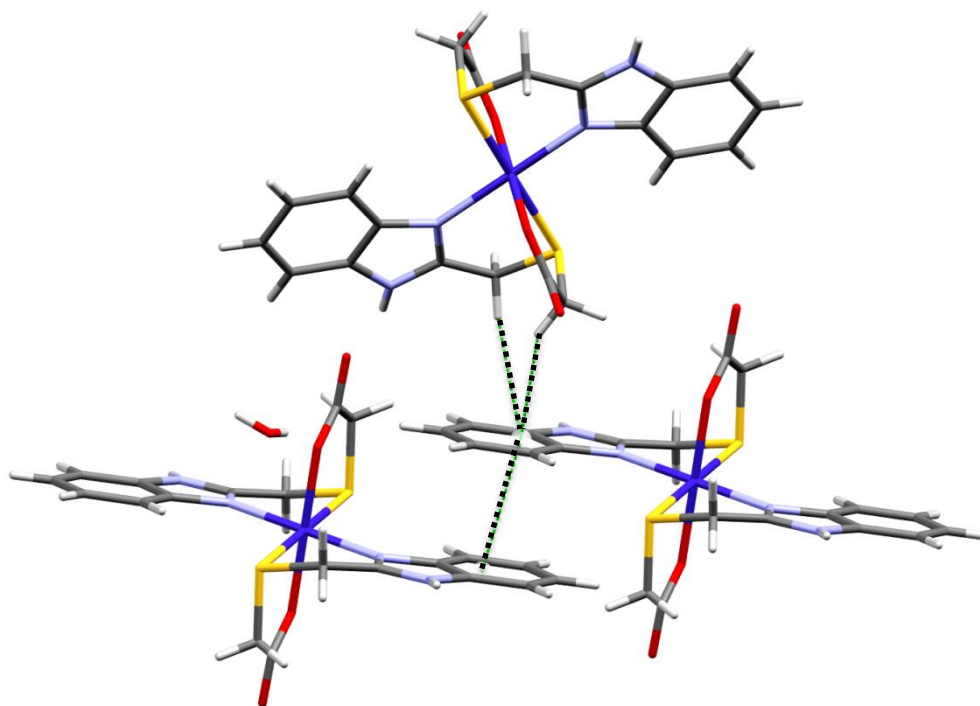


Figura 9.3. *Interacciones de apilamiento (entre los anillos y CH- π) en el compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2]$.*

En la figura 9.4 se muestra como se genera la red supramolecular a través de las interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ y electrostática C-H \cdots π .

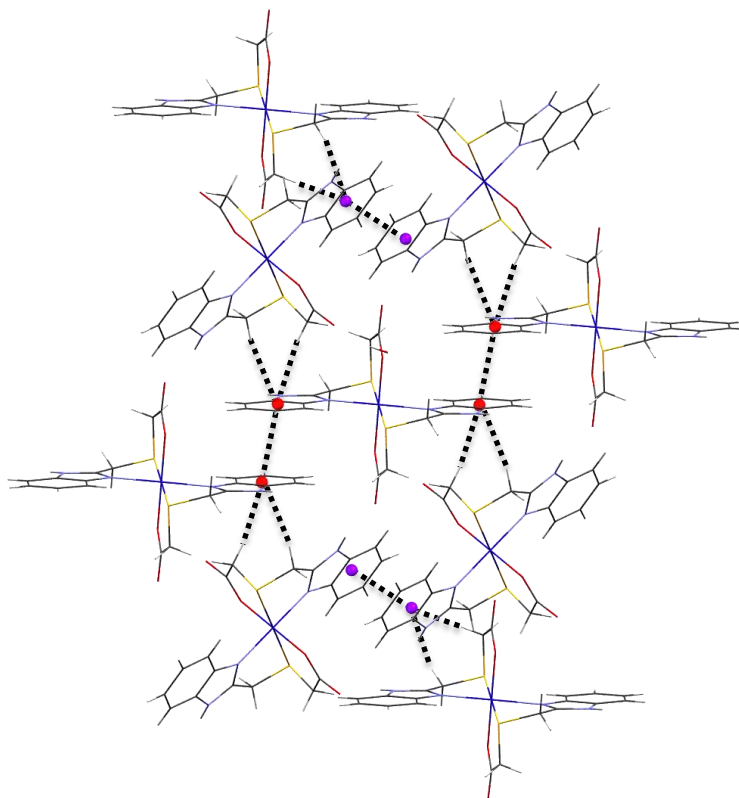


Figura 9.4. *Crecimiento de la red a través de las interacciones de apilamiento en $[\text{Co}(\text{bztb})_2]$.*

Las interacciones electrostáticas C–H··· π , se comparan con algunos compuestos reportados en la literatura (tabla 9.3). Las distancias como los ángulos (que se forma entre los dos centroides y el plano ortogonal), se encuentran dentro de un intervalo esperado^[16], por lo que se consideran como interacciones fuertes.

Tabla 9.3. Interacciones CH– π , en el compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y algunos reportados.

	Interacción	[Å]	(°)	Ref.
$[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH – π	2.995	87.75°	En este trabajo
		3.090	97.03°	
$[\text{Co}(\text{2amp})_2(\text{bat})_2]$	CH – π	2.986	108.23°	[17]
$[\text{Co}(\text{9aa})_2(\text{4,4'-bipi})(\text{MeOH})_2]$	CH – π	2.868	100.74°	[18]
$[\text{CoCl}_2(\text{9mesphen})]$	CH – π	2.749	84.25°	[19]
$[\text{Co}(\text{pf})_2]$	CH – π	2.998	97.35°	[20]
		3.681	107.49°	

2amp = 2 aminopiridina; bat = benzoato; 9aa = ácido 9-antraceno carboxílico; 4,4'-bipi = 4,4'-bipiridina; MeOH = metanol; 9mesphen = 2-cloro-9-mesitil-1,10-fenantrolina; p = piridoxi = 3-hidroxi-5-hidroximetil-2-metilpiridin-4-ilmetil; f = fenilalanato

El arreglo tridimensional (3D) del compuesto de cobalto(II) se muestra en la figura 9.5 en el plano ab. Las moléculas del compuesto se agrupan en capas alternadas. Entre las moléculas del compuesto de coordinación, encontramos moléculas de agua de cristalización (circulo amarillo).

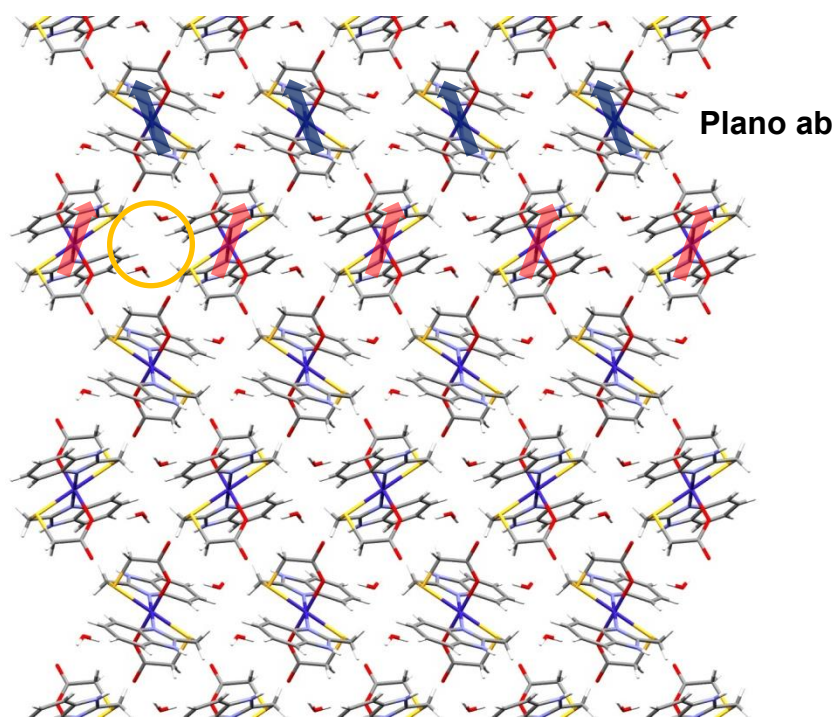


Figura 9.5. Crecimiento de la red a través de las interacciones de apilamiento en $[\text{Co}(\text{bztb})_2]$ en el plano ab.

9.1.2 $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

El compuesto de níquel(II) es un confórmero enantiomérico **fac- $\Delta\text{S,S N-trans}$** , en donde el ligante se coordina a través de los tres átomos donadores en una disposición facial. La celda unitaria pertenece a un sistema trigonal ($P3_1$), que nos indica la presencia de un eje de rotación ternario constituido por tres ejes ortogonales con la misma inclinación y que forman ángulos iguales^[5]. La celda unidad está constituida por tres moléculas del compuesto de coordinación ($Z = 3$). En la figura 9.6, se muestra el compuesto de coordinación, con dos de sus tres heteroátomos en posición cis (O, S) y el nitrógeno en posición trans ($\Delta\text{S,S-N-trans}$), por lo que se genera un plano de espejo.

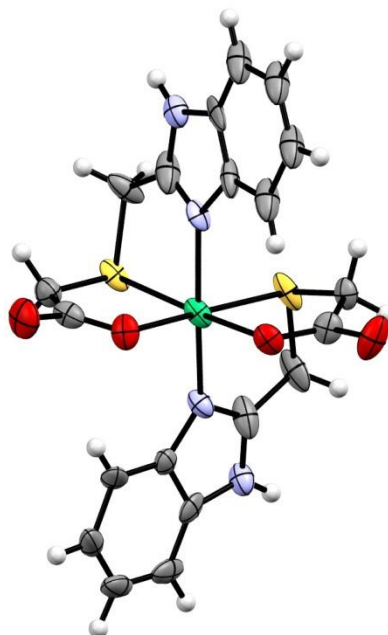


Figura 9.6. Estructura de $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en el que se muestra la disposición geométrica que adopta el ligante (S- y O- en posición cis, N- en posición trans). La figura se muestra con los elipsoides a un 30% de desplazamiento térmico anisotrópico

Las distancias que presenta el compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, muestran una tendencia similar que el compuesto de cobalto(II). Al compararlo con algunos compuestos reportados en la literatura con ligantes que contengan los átomos donadores (S, N y O), se encontró que las distancias son las esperadas. La distancia más larga es entre M–S. En la tabla 9.4, se muestran esta comparación.

Tabla 9.4. Distancias observadas entre los iones Ni^{II} y los átomos (S, N, O) en compuestos de coordinación octaédricos.

Compuesto de Níquel ^{II}	M-Het	Dist. [Å]	Ref.
$[Ni(bztb)_2] \cdot 3H_2O$	Ni – S	2.422 (4)	En este trabajo
	Ni – N	2.079 (1)	
	Ni – O	2.010 (1)	
$[Ni(1,4,7-TTCC)_2](BF_4)_2$	Ni – S	2.389 (1)	[8]
$[Ni(PhTt)_2]$	Ni – S	2.433 (2)	[9]
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	Ni – N	2.126 (2)	[21]
$[Ni(H_2O)_6]^{+2}$	Ni – O	2.060 (1)	[22]
	Ni – S	2.431 (1)	
$[NiL_2]$	Ni – N	2.027 (1)	[23]
	Ni – O	2.004 (1)	

1,4,7-TTCC = 1,4,7-Tritiaciclononano; BF_4 = Tetrafluoroborato; PhTt = feniltris(metilto)metilborato; NH_3 = amoniac; H_2O = agua. L = bromo, nitro, N-[2-(benciltio)fenil]salicildimina

Los puentes de hidrógeno, se dan a través de las moléculas de agua de cristalización. Estas se encuentran formando un triángulo entre cinco moléculas del compuesto $[Ni(bztb)_2]$. En la figura 9.7 se ilustra este arreglo.

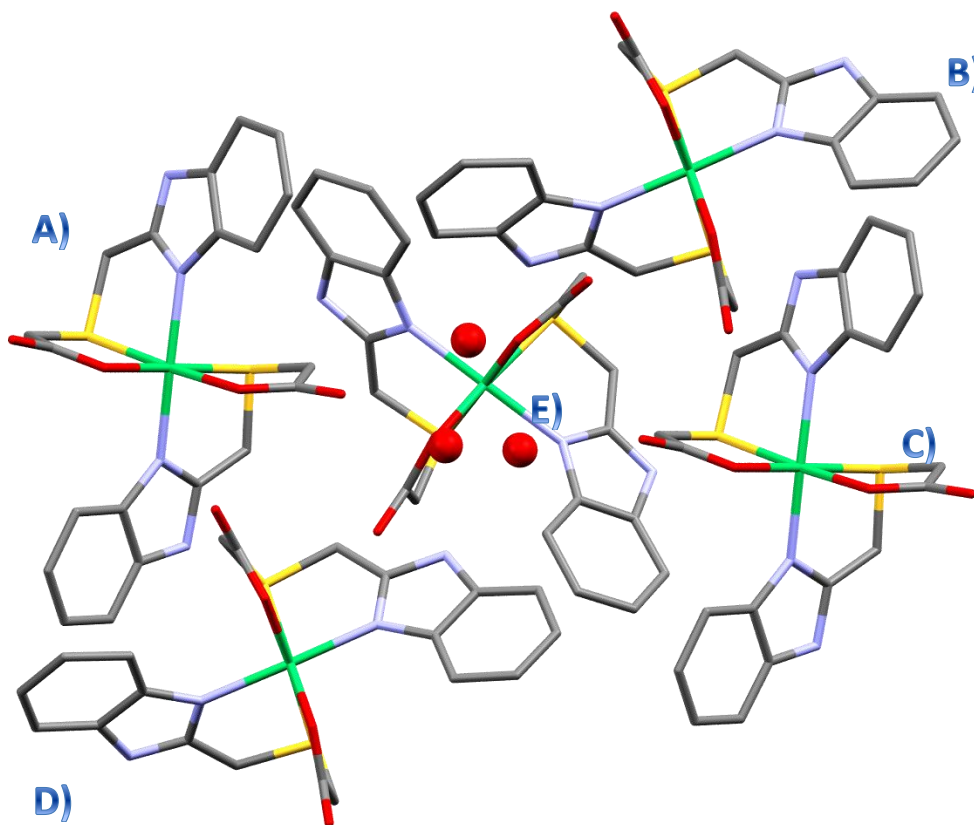


Figura 9.7. Arreglo de cinco moléculas de $[Ni(bztb)_2]$ y tres moléculas de agua. Los protones se omitieron por claridad.

Al igual que en el compuesto de cobalto(II), las distancias se encuentran en el rango esperado de distancias y ángulos fuertes^[13]. En la tabla 9.5 se muestran las distancias de puentes de hidrógeno de algunos compuestos de níquel(II).

Tabla 9.5. Comparación de puentes de hidrógeno del compuesto obtenido y algunos reportados en la literatura.

	D – H ... A [Å]	H ... A (Å)	Ang. (°)	Ref.	
[Ni(bztb)₂·3H₂O	N ₂₁ – H ... O _{3W}	2.935(2)	H ... O _{3W} 2.031(1)	164.22 (1)	En este trabajo
	O _{W1} – H ... O ₁₅	2.706(2)	H ... O ₁₅ 1.806(2)	164.56 (1)	
	O _{W2} – H ... O ₃₅	2.741(2)	H ... O ₃₅ 1.852(1)	164.48 (1)	
	O _{W1} – H ... O ₁₄	2.791(2)	H ... O ₁₄ 1.908(7)	168.37 (1)	
	O _{W3} – H ... O ₃₄	2.879(3)	H ... O ₃₄ 2.070(8)	166.21 (1)	
MEKNUL02	O _w – H _B ... O	2.729(2)	H _B ... O 1.992(3)	159.60 (3)	[14]
	O _w – H _A ... O	2.669(2)	H _A ... O 1.960(3)	161.10 (3)	
METMAA	N – H ... O	2.855(3)	H ... O 2.021(2)	168.48 (2)	[24]
	O _w – H ... O	2.827(5)	H ... O 1.984(4)	167.78(2)	
	O _w – H ... O	2.715(5)	H ... O 1.869(4)	176.27 (4)	
METMEE	O _w – H ... O	2.744(3)	H ... O 1.920(2)	167.48 (2)	[24]
MIBWIE	O _w – H ... O	2.748(1)	H ... O 1.934(2)	163.50 (2)	[25]

MEKNUL02 = [Ni(mpca)₂(H₂O)₂] (mpca: 5-metil-2-pirazinacarboxilato); METMAA = [Ni(2-Meiz)₂(HCOO)₂(H₂O)₂] (2-Meiz: 2-Metilimidazol); METMEE = [Ni(1,2-Meiz)₂(HCOO)₂(H₂O)₂] (1,2-Meiz: 1,2-dimetilimidazol); MIBWIE = [Ni(bzfupy)₂(Ac)₂(H₂O)₂] (bzfupy: [1]benzofuro[3,2-c]piridina)

Las interacciones de apilamiento, que se observan en el compuesto [Ni(bztb)₂·3H₂O], son entre los grupos bencimidazólicos, 3.343 Å y con un ángulo de 83.91°. Las interacciones entre el grupo metileno y la nube de densidad electrónica del biciclo de la molécula vecina (CH – π) tienen a una distancia de 3.019 Å, con un ángulo de 91.5°, (figura 9.8). Ambas interacciones se consideran débiles y esto se corrobora al compararlas con algunos ejemplos tomados de la literatura, los cuales se muestran en la tabla 9.6.

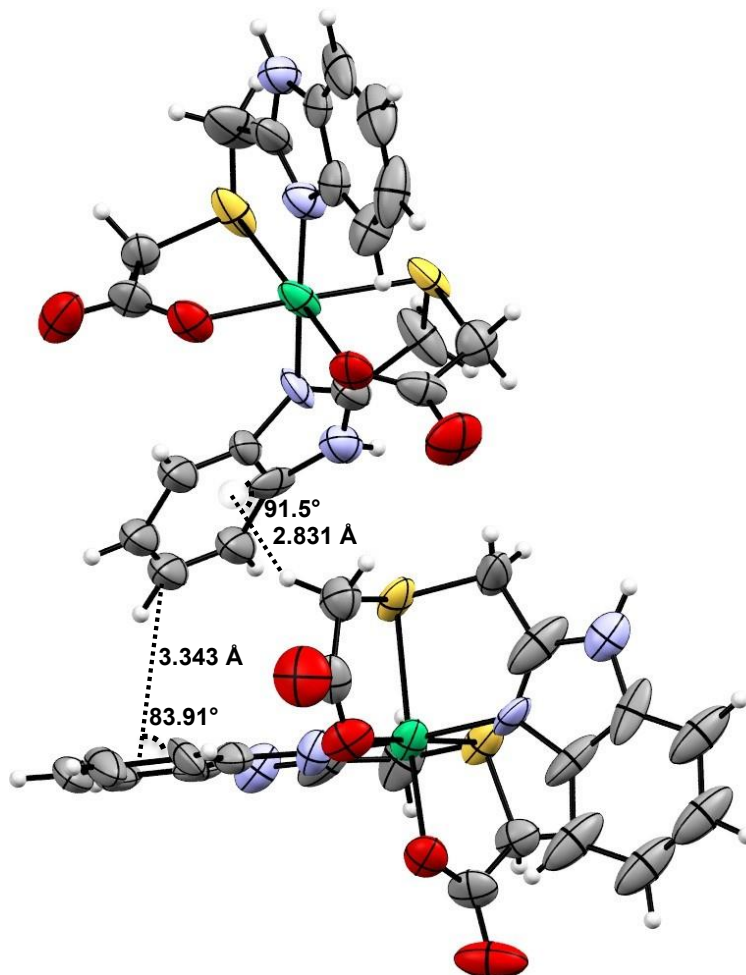


Figura 9.8. Interacciones de apilamiento (entre los ciclos y CH – π) en el compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2]$.

Tabla 9.6. Interacciones CH– π , entre el compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y algunos reportados.

	Interacción	[Å]	(°)	Ref.
$[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CH – π	2.831	91.52°	En este trabajo
$[\text{Ni}(\text{9aa})_2(4,4'\text{-bipi})(\text{MeOH})_2]$	CH – π	2.850	80.47°	[18]
$[\text{Ni}(\text{2bm4clp})_2]$	CH – π	2.739	101.83°	[26]
$[\text{Ni}(\text{6-Ph}_2\text{TPA})(\text{2OHCTP})]$	CH – π	2.646	77.77°	[27]
$\{[\text{Ni}_2(\text{azpy})_6(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{PF}_6 \cdot \text{azpy} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	CH – π	2.718	100.24	[28]

9aa = ácido 9-antraceno carboxílico; 4,4'-bipi = 4,4'-bipiridina; MeOH = metanol; 2bm4clp = 2-(benciliminometil)-4-clorofenolato; 6-Ph₂TPA = N,N-bis((6-fenil-2-piridil)metil)-N-((2-piridil)metil)amina; 2OHCTP = 1,2-dihidroxi-3-ceto-5-(metiltio)penteno; azpy = 4,4'-azobis(piridina); PF₆ = Hexafluorofosfato; H₂O = agua

Las interacciones donador- π ^[29]($X: \cdots \pi$, $X = O, S$), han tomado cada vez mayor importancia, ya que se ha encontrado que participan en gran medida en la estructura secundaria de algunas biomoléculas^[30]. Adicionalmente a las interacciones de puente de hidrógeno, como las de apilamiento, estas interacciones de puede ser una vía por el cual se lleve a cabo el acoplamiento magnético. El átomo de azufre interactúa con el heterociclo de la molécula adyacente, (a una distancia de 3.039 Å y un ángulo de 94.46°, perpendicular al plano que genera el anillo bencimidazólico). En la figura 9.9 se muestra esta interacción.

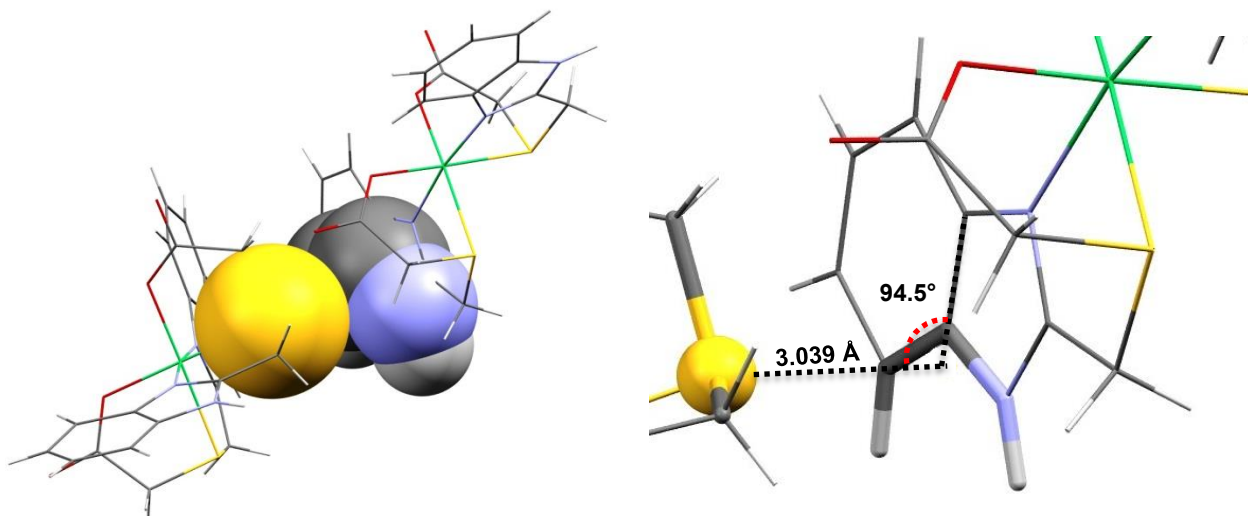
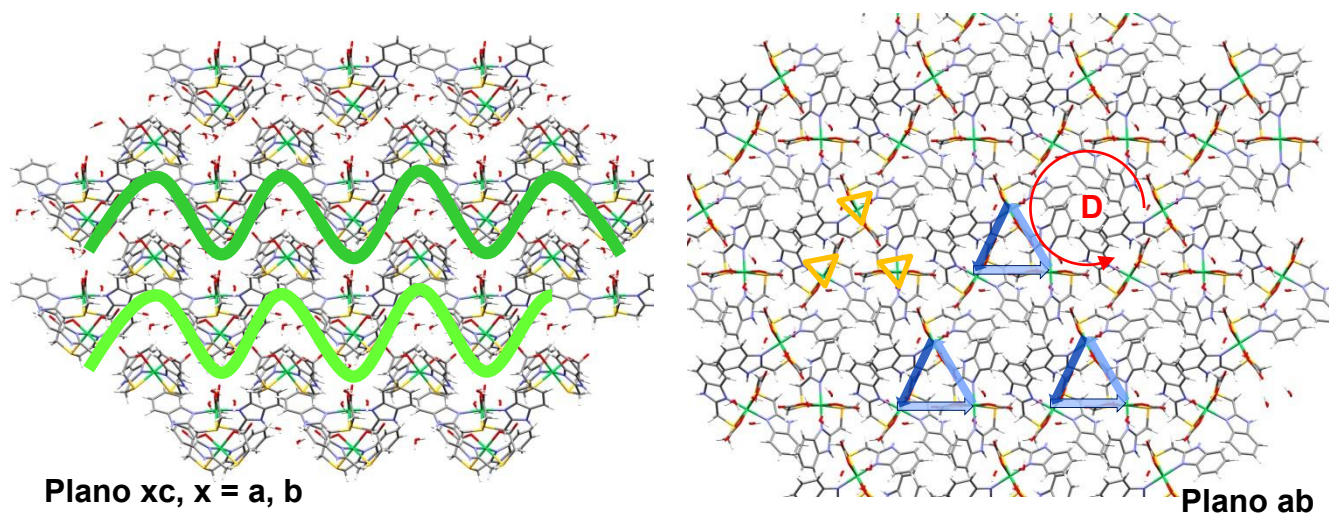


Figura 9.9. Interacción donador - π ($S - \pi$), en el compuesto $[Ni(bztb)_2] \cdot 3H_2O$.

En el compuesto de níquel(II), se observa un arreglo supramolecular, sobre los planos **ac** o **bc** de las moléculas del compuesto en zigzag (líneas en verde), en donde las moléculas de agua se ubican entre las capas del mismo. En el plano **ab**, se distingue un arreglo trigonal de la moléculas del compuesto $[Ni(bztb)_2] \cdot 3H_2O$ (triángulos azules). Este arreglo se observa en las moléculas de agua (triángulos amarillos). Así mismo, se ordenan los anillos bencimidazólicos en forma de propela (flecha roja). En la figura 9.10 se muestran los arreglos que presentan el compuesto de níquel(II).


 Figura 9.10. Arreglo supramolecular del compuesto $[Ni(bztb)_2] \cdot 3H_2O$.

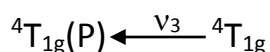
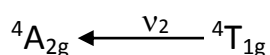
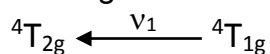
9.2 Caracterización espectroscópica, espectrométrica y térmica.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos obtenidos con Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} mostraron ligeros desplazamientos en las vibraciones $\nu(C=C)$ y $\nu(C-N)$ ^[31], tabla 9.7, sin embargo las vibraciones $\nu(C=N)$, $\nu(C-S)$ y las pertenecientes al grupo carboxilo son las que sufren un mayor corrimiento ($\Delta\nu$). En todos los espectros de IR, se observa que el ligante se coordina a través de los átomos de nitrógeno y por uno de los oxígenos del grupo carboxilo (en forma mono-dentada). En la literatura no se han encontrado ejemplos, con este ligante, en donde los dos oxígenos del grupo carboxilo se coordinen.

 Tabla 9.7. Principales vibraciones en el IR de los compuestos de coordinación con el ligante Hbztb, en cm^{-1}

Formula	$\nu(H-N)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-N)$	$\nu_{as}(COO)$	$\nu_s(COO)$	$\Delta\nu$	$\nu(C-S)$
Hbztb	3102	1621	1585	1275	1537	1446	91	754
$[Co(bztb)_2] \cdot 2H_2O$	3136	1627	1575	1278	1533	1319	214	741
$[Ni(bztb)_2] \cdot 3H_2O$	3110	1632	1579	1277	1538	1317	221	744
$[Cu(bztb)_2] \cdot 2H_2O$	3143	1630	1578	1282	1561	1320	241	740
$[Zn(bztb)_2] \cdot H_2O$	3139	1627	1595	1290	1547	1319	228	743

En el espectro electrónico en estado sólido^[32], del compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observan dos bandas que corresponden: ν_1 (${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$) = 8,830 y ν_3 (${}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g}$) = 19,080 cm^{-1} , figura 9.11. Por lo general, para los compuestos de cobalto(II) de geometría octaédrica (O_h) se observan las bandas (ν_1 y ν_3), por lo que se emplea un método grafico^[33] para determinar la banda de ν_2 . Las transiciones electrónicas para esta geometría son las siguientes:



Para asignar el valor de ν_2 se calculó en base a los datos experimentales, mediante un diagrama de Tanabe–Sugano^[34]; se obtuvo el valor del parámetro de Racah del compuesto de coordinación (B'):

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} = \frac{E({}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g})}{E({}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g})} = \frac{19,020 \text{ cm}^{-1}}{8,920 \text{ cm}^{-1}} = 2.13 \quad \frac{\Delta_0}{B'} = 1.317 \quad B' = 744 \text{ cm}^{-1}$$

Con este valor, se calcula la transición correspondiente a ν_2 .

$$E({}^4T_{2g}) = 11.8 \times 744 \text{ cm}^{-1} = 8,830 \text{ cm}^{-1}$$

$$E({}^4A_{2g}) = 25.2 \times 744 \text{ cm}^{-1} = 18,780 \text{ cm}^{-1}$$

$$E({}^4T_{1g}(\text{P})) = 25.6 \times 744 \text{ cm}^{-1} = 19,080 \text{ cm}^{-1}$$

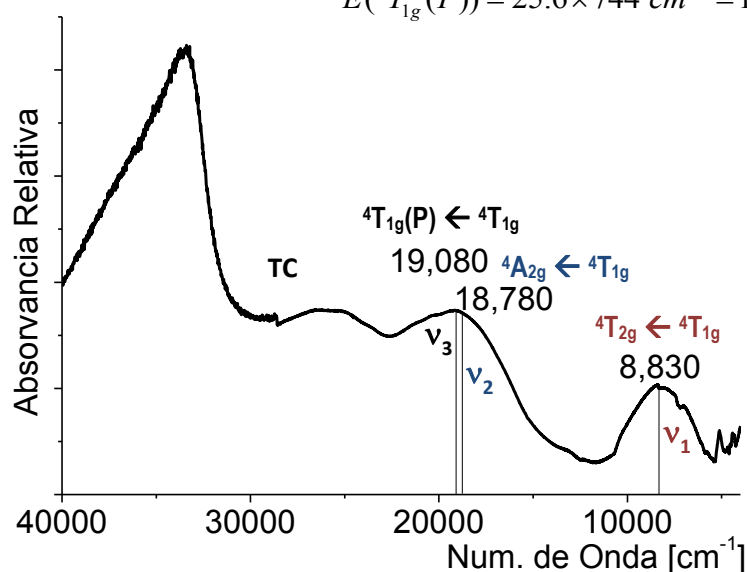


Figura 9.11. Espectro electrónico (UV–Vis–NIR), del compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Para el compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se observan tres transiciones: ν_1 (${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) = 9,115; ν_2 (${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) = 15,000 y ν_3 (${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) = 25,800 cm^{-1} , características de una geometría octaédrica. A partir del método grafico se calcula B'.

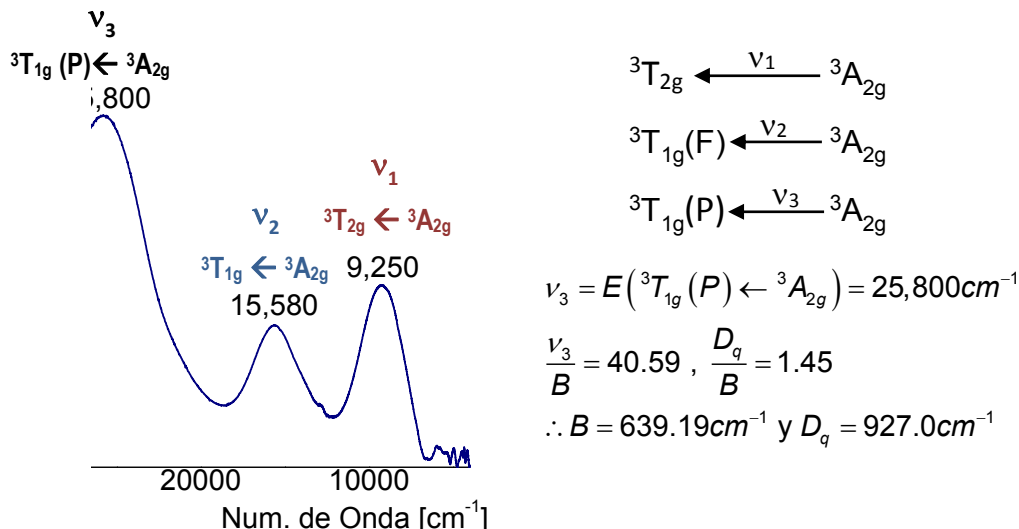


Figura 9.12. Espectros electrónico (UV-Vis-NIR), del compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto de cobre $[\text{Cu}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presenta una banda centrada en 12,870 cm^{-1} , así mismo se observa un hombro producto del rompimiento de la degeneración de los orbitales t_{2g} y e_g , que se propone que es causado por una distorsión de Jahn Teller, de una geometría octaédrica, con dos transiciones observables las cuales se asignaron como ${}^2\text{A}_{1g} \leftarrow {}^2\text{B}_{1g}$ en 10,400 cm^{-1} ; y ${}^2\text{B}_{2g} \leftarrow {}^2\text{B}_{1g}$ en 12,870 cm^{-1} . En la figura 9.13, se muestra este espectro electrónico.

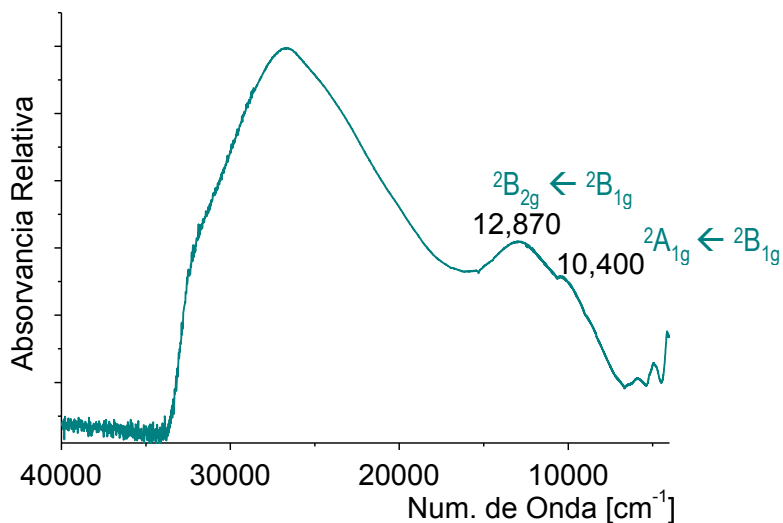


Figura 9.13. Espectros electrónicos (UV-Vis-NIR), del compuestos $[\text{Cu}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Para los compuestos de $[\text{Cu}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se realizó la espectrometría de masas, MALDI-TOF. El estudio mostró que los compuestos son mononucleares, a partir del patrón de fragmentación. En la tabla 9.8 se resumen los datos obtenidos en esta técnica.

Tabla 9.8. Resultados de la espectrometría de masas a los compuestos de $[\text{Cu}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	$[\text{Cu}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{bztb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Patrón isotópico	544(100)	527(100)
	545(25.3)	528(25.3)
	546(57.9)	529(70.7)
	547(14.0)	530(25.7)
	548(6.62)	531(49)
	549(1.34)	532(12.5)
[L-M-L]+	516	517
[L-M]+	290	291
L+	226	226
Het-S+	169	169

Se realizó el estudio termogravimétrico a los cuatro compuestos (tabla 9.9), a modo de ejemplo se analizará el termograma del compuesto de níquel(II). En general, se encontró que las moléculas de agua no están coordinadas al ion metálico.

Tabla 9.9. Resultados del análisis termogravimétrico de los compuestos de coordinación.

Compuesto	Especie Perdida	Pérdida de peso Calculada [g/mol (%W)]	Pérdida de peso experimental [g/mol (%W)]	Intervalo de temperatura
$[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 H ₂ O	36.02 (6.67%)	33.04 (6.13%)	25 – 104°C
	bztb	222.26 (41.13%)	212.15 (39.26%)	104 – 349°C
$[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H ₂ O	18.01 (3.23%)	17.9 (3.22%)	25 – 125°C
	2 H ₂ O	36.02 (6.47%)	27.97 (5.02%)	125 – 191°C
	bztb	222.26 (39.97%)	228.69 (41.04%)	191 – 401°C
$\text{Cu}(\text{bztb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	bztb	222.26 (39.97%)	141.04 (25.31%)	401 – 495°C
	2 H ₂ O	36.02 (6.63%)	35.93 (6.62%)	42 – 82°C
	bztb	222.26 (40.92%)	221.96 (40.51%)	139 – 495°C
$[\text{Zn}(\text{bztb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	H ₂ O	18.01 (3.42%)	13.48 (2.48%)	25 – 101°C
	bztb	222.6 (42.25%)	211.58 (39.85%)	101 – 495°C

El análisis termogravimétrico del compuesto de níquel(II), $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, presenta cuatro pérdidas en peso. En el intervalo de 25 y 103 °C, se observa una pérdida de peso equivalente a una molécula de agua. La segunda pérdida en peso ocurre, entre 125 y 191.5 °C, equivalente a dos moléculas de agua. De la estructura de difracción de rayos X del compuesto, se observó que estas moléculas son de cristalización. El estudio térmico se realizó a los cristales del compuesto, y por lo tanto el arreglo cristalino puede retener las moléculas de disolvente hasta que ocurra un cambio en la red cristalina (como es el cambio de fase (168.01°C) que se observa en la curva de DSC). A partir de 191.5°C, en el compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2]$, inicia el proceso de descomposición del compuesto de coordinación. Se observa una disminución paulatina en la curva TGA (entre 191.5 y 402°C) que se asigna a la pérdida en peso de una molécula del ligante. Para la segunda molécula de ligante no se observa la salida total de la molécula de ligante, por lo que sería un intervalo aproximado. En la figura 9.14 se muestra el termograma del compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El proceso de descomposición del compuesto se puede representar mediante las siguientes ecuaciones:

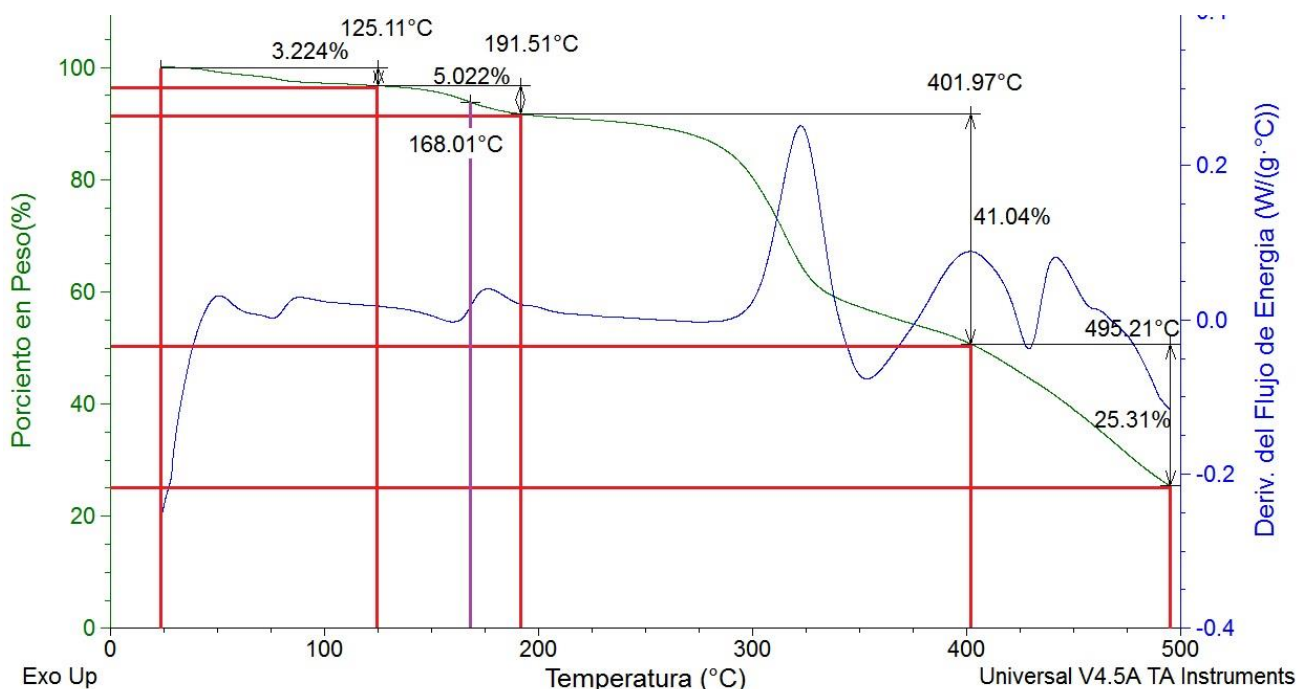
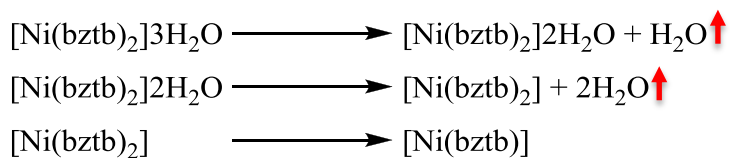
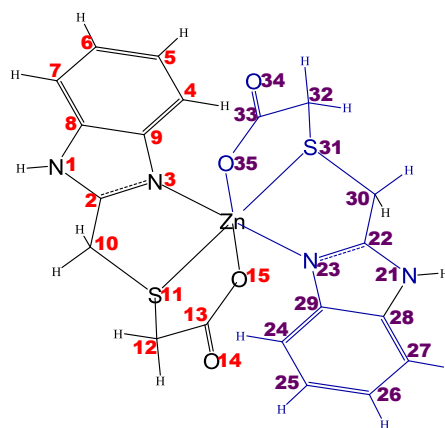


Figura 9.14. Termograma del compuesto de $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

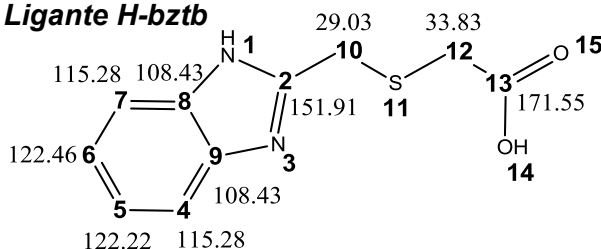
Del compuesto de zinc(II), $[Zn(bztb)_2] \cdot 2H_2O$, se obtuvieron los espectros de RMN de protón y de carbono (1H y ^{13}C), empleando metanol deuterado (CD_3OD-d_4) como disolvente. Se compararon los desplazamientos químicos con el ligante libre. En el espectro de protón^[35], se encuentran una serie de señales, que corresponde a los protones del anillo bencimidazólico, en 7.13 ppm y 7.49 ppm de los protones en las posiciones C4, C7 y C5, C6. Adicionalmente dos singuletes que corresponden a los protones de los grupos metileno que se encuentran entre el heterociclo y el grupo tiol (2.57 ppm); y entre el grupo tiol y el carboxilo (2.77 ppm), así como una señal en 3.92 que se asigna al hidrogeno del heteroátomo, tabla 9.10. En el espectro de ^{13}C , se encontraron las señales de los carbonos del anillo aromático (122.2, 115.4 ppm), así como los correspondientes a los grupos metileno (36.1 ppm y 44.5 ppm). La señal que se encontró con un mayor desplazamiento fue la del carbono del grupo carboxilo que se encuentra en 176.1 ppm. Estos corrimientos indican que el tiol como el carboxilato se coordinan al átomo de zinc(II). En la figura 9.15 se muestra un esquema de las señales observadas en el espectro de RMN de ^{13}C .

Tabla 9.10. Señales observadas en (H^1 , RMN) del ligante Hbztb y el compuesto de coordinación de zinc(II) $[Zn(bztb)_2] \cdot 2H_2O$, en CD_3OD-d_4 .

# Átomos	Ppm	
1 H10, H12, H30, H31	2.5 – 2.8	8H, CH ₂
2 H1, H21	3.9	2H, NH
3 H5, H6, H25, H26	7.1	4H, a. arom.
4 H4, H7, H24, H27	7.5	4H, a. arom.



Ligante H-bztb



$[Zn(bztb)_2]H_2O$

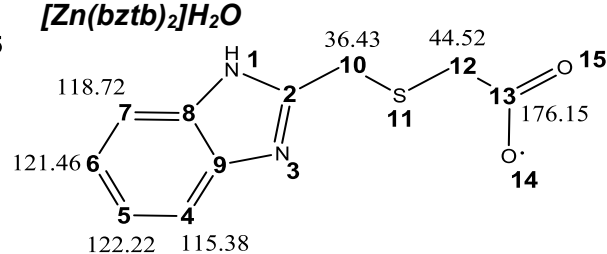


Figura 9.15. Esquema del desplazamiento química de ^{13}C en el ligante Hbztb y $[Zn(bztb)_2] \cdot 2H_2O$.

9.3 Caracterización magnética.

Para la caracterización magnética de los compuestos de coordinación, se emplearon las técnicas de resonancia paramagnética electrónica (RPE) y susceptibilidad magnética. Para los compuestos $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se evaluó la susceptibilidad magnética a temperatura variable.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE)^[36–40], del compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, muestra un espectro axial con los valores de $g_z = 2.731$ y $g_{x,y} = 2.129$, lo cual indica que presenta un $S = \frac{1}{2}$, característico para compuestos de cobalto(II) de alto espín (véase: **desdoblamiento de campo cero**, **Cap. II Fundamento teórico**)^[41]. Adicionalmente se observa una señal fina con un valor de $g = 2.0076$. Como ya se mencionó el ligante Hbztb presenta un radical con un valor de 2.0035. En el compuesto de coordinación, la especie radical se encuentra en una proporción del 0.67%, con lo que se concluye que el radical se encuentra como una impureza en el compuesto de coordinación. En la figura 9.16 se muestra el espectro de resonancia paramagnética electrónica del compuesto de cobalto, $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

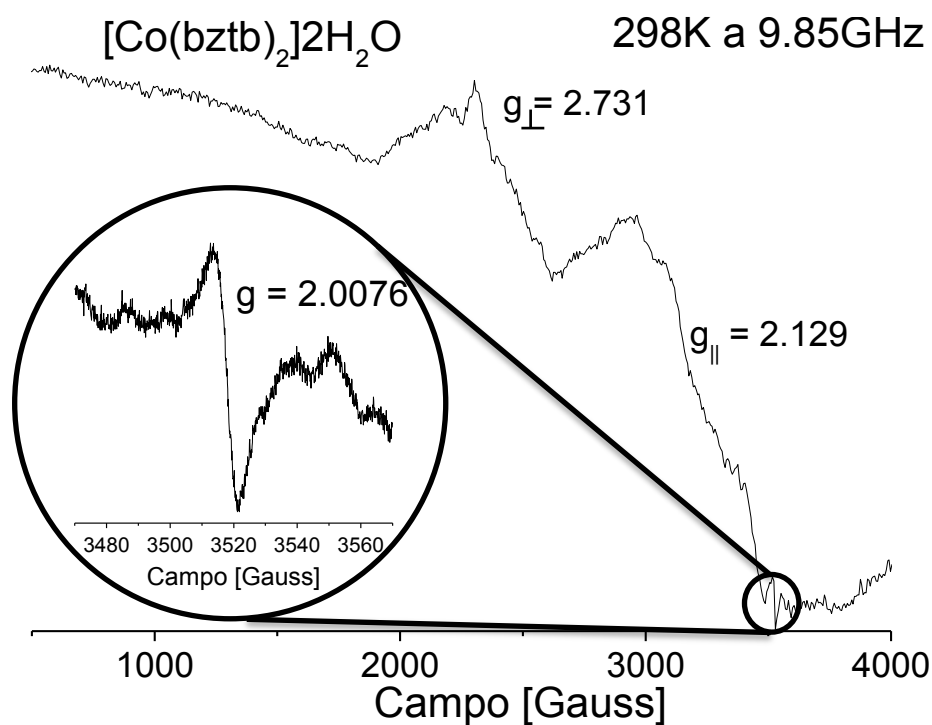


Figura 9.16. Espectro de RPE del compuesto de $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en el que se observan dos valores de g (g_{\parallel} y g_{\perp}) así como una señal fina que corresponde a un radical libre del ligante.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{bztb})_2]2\text{H}_2\text{O}$, figura 9.17, presenta un espectro axial, con dos valores de g : $g_z = 2.299$, $g_{x,y} = 2.058$ característico de compuestos octaédricos^[42]. Se puede apreciar un desdoblamiento en g_z , que evidencia un acoplamiento hiperfino entre el espín electrónico y el espín nuclear del átomo de Cu^{2+} . El cual se origina debido a que los átomos de nitrógeno ($S_N = 1$) se ubican en posición de trans al átomo metálico. Esto no ocurre si los átomos de nitrógeno, se ubican en posición cis.

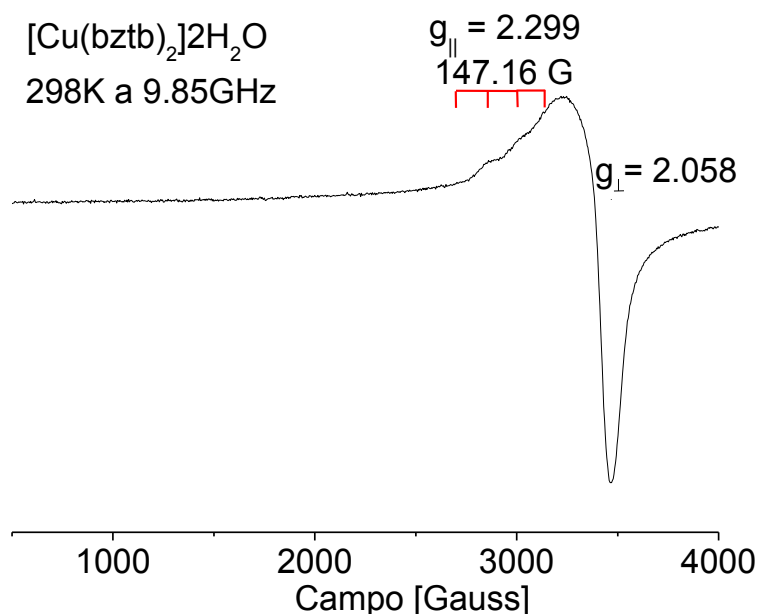


Figura 9.17. Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) del compuesto de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{bztb})_2]2\text{H}_2\text{O}$, a una temperatura de 298K.

Se observa un acoplamiento hiperfino de $A_{||} = 147.16$, que conjuntamente con los valores encontrados de g_z y $g_{x,y}$, permiten asignar los valores de K , descrito por *R. N. Patel* y colaboradores^[43]. Este parámetro K , indica que tan covalente o iónico es el enlace entre el átomo de cobre y los átomos donadores. Se observa que el compuesto $[\text{Cu}(\text{bztb})_2]2\text{H}_2\text{O}$, presenta un tipo de unión de tipo covalente (σ), tal que $K_{||} \approx K_{\perp}$. En la tabla 9.11, se muestran estos datos obtenidos.

Tabla 9.11. Análisis de los espectros RPE del compuestos de cobre $[\text{Cu}(\text{bztb})_2]2\text{H}_2\text{O}$.

Comp.	$g_{ }$ [Gauss]	g_{\perp} [Gauss]	$A_{ }$ [Gauss]	$g_{ }/A_{ }$ [cm ⁻¹]	α^2	β^2	γ^2	$K_{ }$	K_{\perp}
3	2.299	2.058	147.16	156	0.425	0.489	0.243	0.208	0.103

Cuando se evaluó el momento magnético^[44] de los compuestos a temperatura ambiente, se encontró que estos valores son mayores a los esperados (a excepción del compuesto de Zn^{II}, que presenta un valor negativo cercano a cero como es de esperarse). En la siguiente tabla, se resumen los valores encontrados.

Tabla 9.12. *Momento magnético de los compuestos de coordinación con el ligante Hbztb.*

	Momento magnético [MB]	
	Teórico	Exp.
[Co(bztb) ₂].2H ₂ O	3.88	6.48
[Ni(bztb) ₂].3H ₂ O	2.83	4.69
[Cu(bztb) ₂].2H ₂ O	1.73	2.60
[Zn(bztb) ₂].H ₂ O	0	-0.13

En todos los experimentos de susceptibilidad magnética a temperatura variable se realizaron las correcciones diamagnéticas correspondientes^[45]. Para el compuesto [Co(bztb)₂].2H₂O, se graficó la curva de $\chi_M T$ vs T. A la temperatura de 298K presenta un $\chi_M T$ de 5.3238 cm³Kmol⁻¹, y a medida que disminuye la temperatura se observa un descenso gradual hasta 180K. A partir de este punto, decrece rápidamente (de forma geométrica) hasta un valor de 2.051 cm³Kmol⁻¹ (~2K).

Se determinó que el compuesto sigue la ley de Curie–Weiss. Como parte del análisis se ajustó la curva $\chi_M T$ vs T, mediante el uso de ecuaciones semiempíricas. Se empleó el hamiltoniano Heisenberg–Dirac–Van Vleck, y finalmente se empleó la ecuación modificada de Van Vleck^[46], que incluye las interacciones intermoleculares, al igual que las impurezas paramagnéticas. Por lo que, la ecuación de susceptibilidad magnética es la siguiente:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2}{k(T - T_c)} \cdot f(x) \cdot (1 - \delta) + \left(\frac{Ng^2 \beta^2}{k(T - T_c)} \right) \delta$$

$$f(x) = \frac{A \exp(x) + B \exp(3x) + C \exp(6x)}{1 + D \exp(x) + E \exp(3x) + F \exp(6x)}$$

$$T_c = \frac{2S(S + 1)_z J}{k}$$

Donde x es igual a J/kT , N es el número de Avogadro, β es el magnetón de Bohr, g es la constante giromagnética, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, δ es el porcentaje de la impureza magnética, J es la constante de acoplamiento y zJ es la constante de acoplamiento intermolecular. De la ecuación de ajuste se obtiene los parámetros $S = 2.794$, $g = 2.043$, $T = -36.5$ K, $J = -0.89$ cm⁻¹, $zJ = 0.46$ cm⁻¹ y $TIP = 9.35 \times 10^{-4}$ con un índice de correlación, R , de 0.9988. Estos valores muestran que el compuesto presenta un acoplamiento antiferromagnético, con un espín total de $S_T = 3$. En la curva magnética de compuesto de cobalto(II), figura 9.18, se muestra el ajuste para un sistema monomérico con distorsión anisotrópica (línea punteada), la cual no modela el fenómeno observado, por lo que se empleó la ecuación modelo para un sistema dinuclear, en el que se incluye el ajuste por las interacciones intermoleculares (ligeros acoplamientos magnéticos entre dos o más monómeros), así como el ajuste por impurezas paramagnéticas (línea continua). En donde se aprecia que el modelo se ajustó a la curva experimental en un 99%. A continuación se discute como se lleva a cabo el acoplamiento magnético.

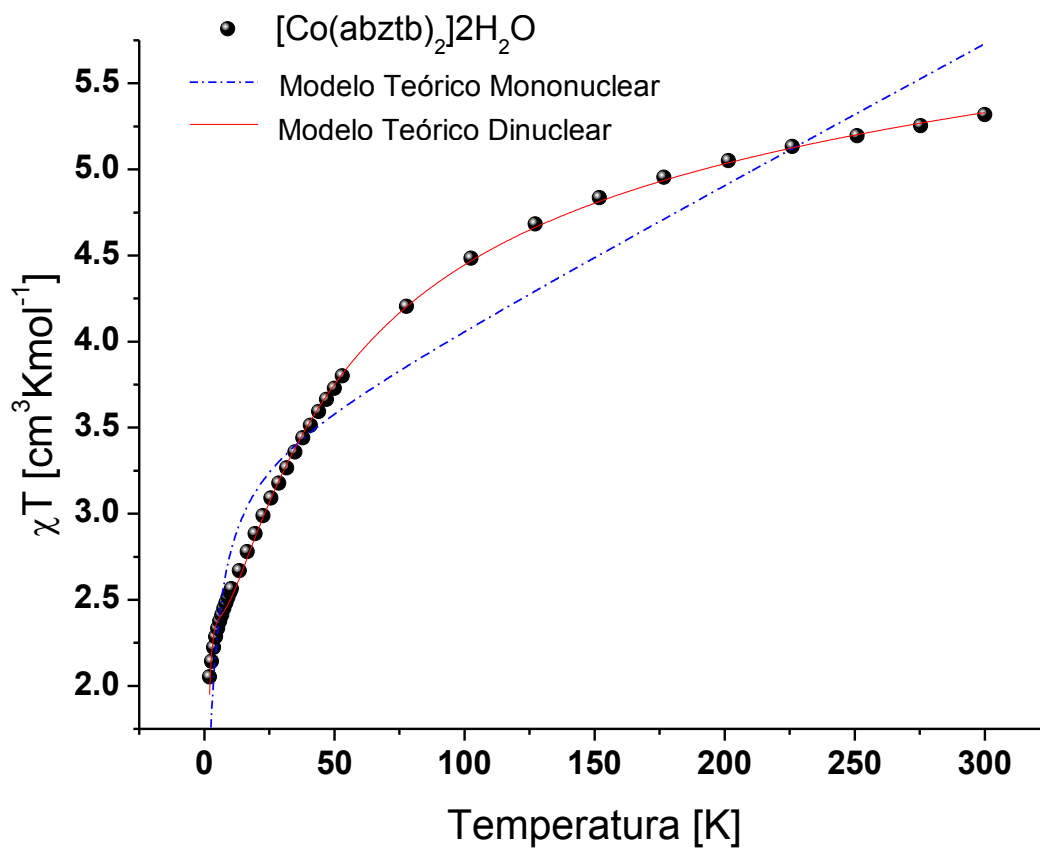


Figura 9.18. Curva de χ_M^{-1} vs T del compuesto $[Co(bzbtb)_2] \cdot 2H_2O$ (•).

El fenómeno de acoplamiento magnético en sistemas mononucleares, se propone que es ocasionado por la anisotropía del compuesto de coordinación. La manera de evaluar la anisotropía, consiste en comparar los valores de la constante de distorsión axial y rómbica (D , E), del modelo de ajuste (magnética), así como de los datos de difracción de rayos X (estructura de los compuestos)^[47]. La geometría del compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no es octaédrica regular, es ortorrómbica con tres conjuntos de distancias de enlaces ($\text{M}-\text{N}$, $\text{M}-\text{S}$ y $\text{M}-\text{O}$) en los tres ejes x , y , z . Las dos distancias de enlace más similares, definen el plano ecuatorial del complejo con $R_{\text{Eq}} = (d_x + d_y)/2$, mientras que el restante se refiere a la posición axial ($R_{\text{Ax}} = dz$), figura 9.19. La distorsión estructural se define a través de las siguientes ecuaciones:

$$D_{\text{Est}} = (d - \bar{d})_z - \frac{[(d - \bar{d})_x + (d - \bar{d})_y]}{2} \quad E_{\text{Est}} = \frac{[(d - \bar{d})_x - (d - \bar{d})_y]}{2}$$

$$\Sigma = \sum_i \frac{|\phi_i - 90|}{12}$$

Donde \bar{d} , es la distancia de referencia para cada par de enlaces ($\text{M} - \text{A}_{\text{Don.}}$) y d es la distancia presente en el compuesto de coordinación. En la tabla 9.13 se muestran las distancias de referencia (son distancias de enlace promedio en compuestos de donde el átomo donador es el mismo, por ejemplo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), así como las observadas en los compuestos de coordinación.

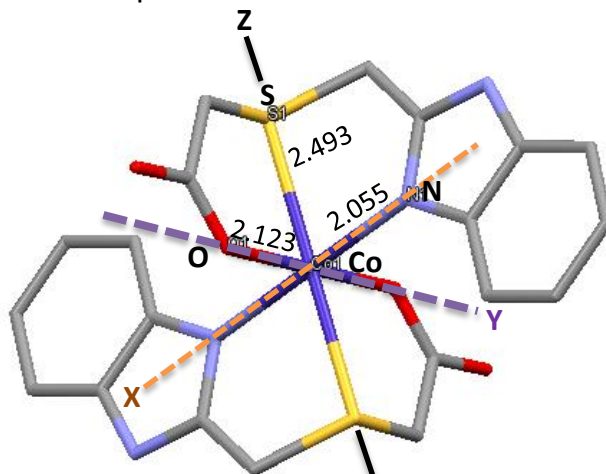


Figura 9.19. Imagen de los compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que se usó en la determinación de los ejes cartesianos para la obtención de D_{Estr}

Tabla 9.13. Distancias de enlace entre el ion metálico y los diferentes átomos donadores del compuesto de Co^{II}.

[M – A _{Don.}]	d[M – A _{Don.}]	[Co(bztb) ₂] ₂ H ₂ O	Ref.
M – S	2.383 Å	2.493 Å	[8]
M – N	2.085 Å	2.055 Å	[10]
M – O	2.185 Å	2.123 Å	[11]

En la tabla 9.14, se muestran los valores de distorsión axial y rombiga (D y E) del ajuste magnético, como de los datos cristalograficos (del compuesto de cobalto(II), como de algunos compuestos reportados en la literatura). De la tabla se observa que cuando la D_{Mag} , la cual se calcula como lo informa R. Boca^[47], no es mayor a 95 cm^{-1} , el compuesto presenta una distorsión por compresión, y cuando la distorsión es de elongación, la D_{Mag} es mayor a 100 cm^{-1} , estudio que describe J. n Titiš y Roman Boča^[47a,c-d]. Este analisis muestra la correlación magneto-estructural del compuesto de coordinación, pero no explica el momento magnético elevado.

Tabla 9.14. Comparación entre la anisotropía magnética y la estructural de compuestos octaédricos de cobalto(II).

	Átomos donadores	D_{Mag} [cm^{-1}]	E_{Mag} [cm^{-1}]	D_{Est} [ppm]	E_{Est} [ppm]	Ref.
[Co(bztb) ₂] ₂ H ₂ O	N ₂ S ₂ O ₂	119.37	5.80	15.6	1.60	En este trabajo
[Co(meiz) ₂ (ac) ₂ (H ₂ O) ₂]	N ₂ O ₂ O' ₂	95.00	0.00	-11.9	2.42	[47c]
[Co(iqu) ₂ (ac) ₂ (H ₂ O) ₂]	N ₂ O ₂ O' ₂	85.96	3.01	-2.80	1.80	[47c]
[Co(iz) ₆](fm) ₂	N ₆	69.21	0.00	-6.10	0.71	[47c]
[Co(bzfp _y) ₂ (ac) ₂ (H ₂ O) ₂]	N ₂ O ₂ O' ₂	103.10	6.90	0.80	1.10	[47c]

ac = acetato, bzfp_y = benzofuro[3,2-c]piridina, fm = formiato, iqu = isoquinolina, iz = 1H-imidazol, meiz = 1-metilimidazol.

Para el compuesto [Ni(bztb)₂]₂·3H₂O, la curva de χ_M^{-1} vs T tambien sigue la ley de Curie–Weiss, en el intervalo comprendido de 100 a 300K. Con una constante de Curie $C = 2.976\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, $S = 2$ y una $\Theta = -4.5\text{ K}$. La curva $\chi_M T$ vs T, presenta a la temperatura de 298K un valor de $\chi_M T$ de $2.974\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. A medida que disminuye la temperatura se observa un descenso gradual (lineal) hasta 30K. A partir de este punto el descenso es muy rápido (logarítmico) hasta un valor de $1.520\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ (~2K). La curva se ajustó empleando la ecuación modificada de van Vleck:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{k(T-T_c)} \cdot f(x) \cdot (1-\delta) + \left(\frac{Ng^2\beta^2}{k(T-T_c)} \right) \delta$$

$$f(x) = \frac{A \exp(x) + B \exp(3x)}{1 + C \exp(x) + D \exp(3x)}$$

$$T_c = \frac{2S(S+1)_z J}{k}$$

De la ecuación de ajuste se obtiene los parámetros $S = 2.195$, $g = 1.765$, $T = -3.2$ K, $J = -0.404$ cm⁻¹, $zJ = 0.31$ cm⁻¹ y $TIP = 8.13 \times 10^{-4}$ con un índice de correlación, R , de 0.9996. Para el compuesto de níquel(II), se realizó el ajuste para un sistema mononuclear, así como para un sistema dinuclear. En la figura 9.20, se observa que la curva que ajusta casi en su totalidad a la ecuación de un sistema dinuclear, no obstante el modelo para un sistema mononuclear muestra la tendencia que presenta el fenómeno magnético, por lo que el acoplamiento magnético en el compuesto de $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, es más débil que el observado en el compuesto Co^{II} .

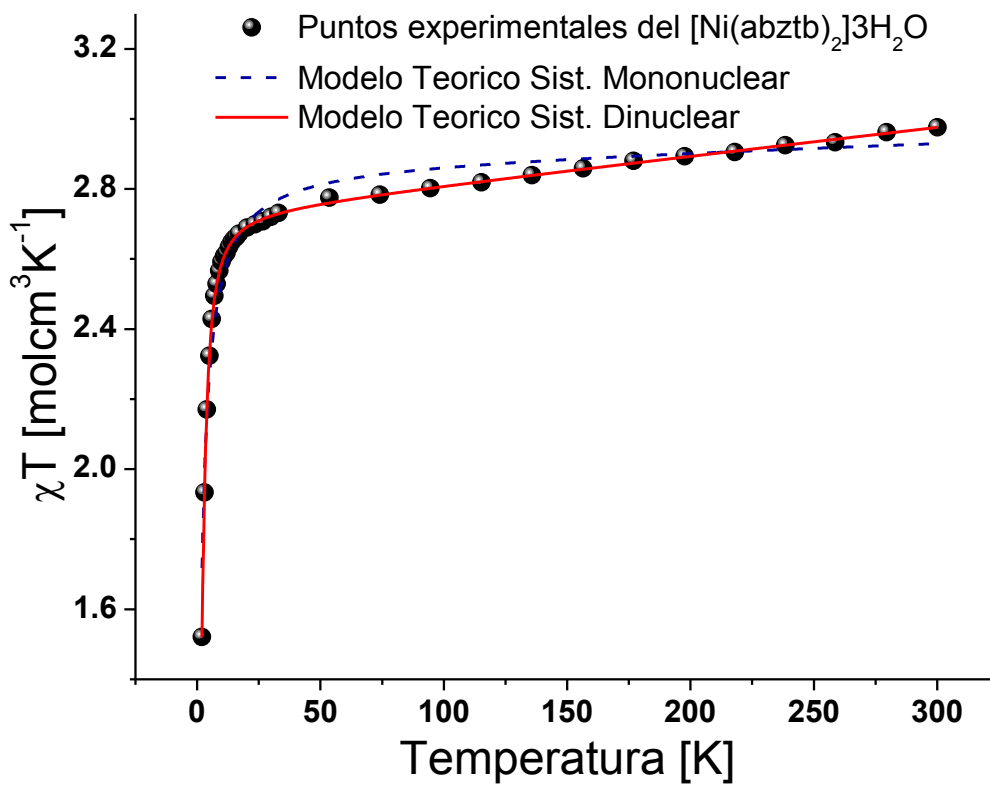


Figura 9.20. Curva de χ_M^{-1} vs T del compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (•).

Al igual que el compuesto de cobalto(II), se realizó la correlación magneto-estructural al compuesto de $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El compuesto sigue la correlación propuesta por J. Titiš y R. Boča^[47^a, c-d]. Se encontró que el compuesto de níquel(II) presenta una $D_{\text{Est.}}$ de elongación, al igual que la $D_{\text{Mag.}}$. En este compuesto, la selección de los ejes esta en función de la disposición espacial, (figura 9.21, tabla 9.15).

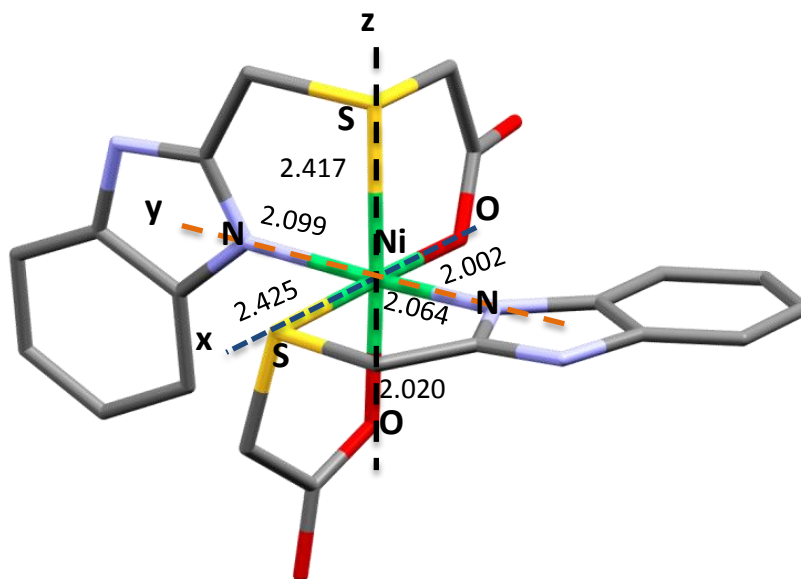


Figura 9.21. Imagen del compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que se usó en la determinación de los ejes cartesianos para la obtención de D_{Estr}

Tabla 9.15. Distancias de enlace entre el ion metálico y los diferentes átomos donadores del compuesto de Ni^{II} .

$[\text{M} - \text{A}_{\text{Don.}}]$	$d[\text{M} - \text{A}_{\text{Don.}}]$	$[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ref.
M – S	2.383 Å	2.493 Å	[9]
M – N	2.085 Å	2.055 Å	[21]
M – O	2.185 Å	2.123 Å	[22]

En este compuesto la correlación explica el ligero acoplamiento magnético, tabla 9.16, sin embargo el momento magnético elevado no fue posible explicarlo.

Tabla 9.16. Comparación entre la anisotropía magnética y la estructural de compuestos octaédricos de níquel(II).

	Atoms donadores	D _{Mag.} [cm ⁻¹]	E _{Mag.} [cm ⁻¹]	D _{Str.} [ppm]	E _{Str.} [ppm]	Ref.
[Ni(bztb)₂]·3H₂O	N ₂ S ₂ O ₂	7.7	0.86	7.2	1.62	En este trabajo
[Ni(2-meiz)₂(ac)₂(H₂O)₂]	N ₂ O ₂ O' ₂	-6.0	0.70	-9.90	1.10	[47a]
[Ni(bzfupy)₂(ac)₂(H₂O)₂]	N ₂ O ₄	-2.85	0.68	-2.85	0.70	[47a]
[Ni(iqu)₂(ac)₂(H₂O)₂]	N ₂ O ₂ O' ₂	-5.3	1.20	-5.00	1.40	[47a]
[Ni(me₂iz)₄(H₂O)₂]	N ₄ O ₂	+7.42	0.49	+11.45	0.70	[47a]

2-meiz = 2-metilimidazol, ac = acetato, bzfupy = benzo[4,5]furo[3,2-c]piridina, iqu = isoquinolina, me₂iz = 1,2-dimetilimidazol.

Ambos compuestos de coordinación presentan acoplamientos antiferromagnéticos débiles, aunado al momento magnético elevado. Estas características permite proponer que los espines electrónicos de los iones metálicos se encuentran cantedados. Este fenómeno se observa en los imanes moleculares, por ejemplo el iman molecular Mn12^[48], siendo una molécula que presenta interacciones antiferromagnéticas con un momento magnético muy alto.

Las curvas de M vs H, se midieron a diferentes temperaturas. El comportamiento de la temperatura observado, para los compuestos, está de acuerdo con el modelo de Brillouin. Las curvas de magnetización isotérmicas se midieron a las 2, 10 y 50 K. En estas curvas magnéticas se determinó que los compuestos de coordinación, son sistemas magnéticos blandos, que presentan una dependencia con la temperatura. En la literatura encontramos que estos sistemas pueden presentar cambios en el ordenamiento magnético a baja temperatura, lo cual esta en función del mecanismo de intercambio magnético. Al medir el campo coercitivo a las temperaturas de 2, 10 y 50 K, se encontro que este se modifica ligeramente, con lo que se comprueba que efectivamente los espines no son totalmente antiparalelos. Así mismo se observa la dependencia con la temperatura cecana a 0 K, por tanto se requiere de un estudio mucho mas fino para determinar el fenómeno magnético en este intervalo de temperatura 0 – 5 K. En la siguiente, figura 9.22, se muestran la curvas M vs H de los compuestos de coordinación, así como un acercamiento en las curvas denotando el cambio en el campo coercitivo.

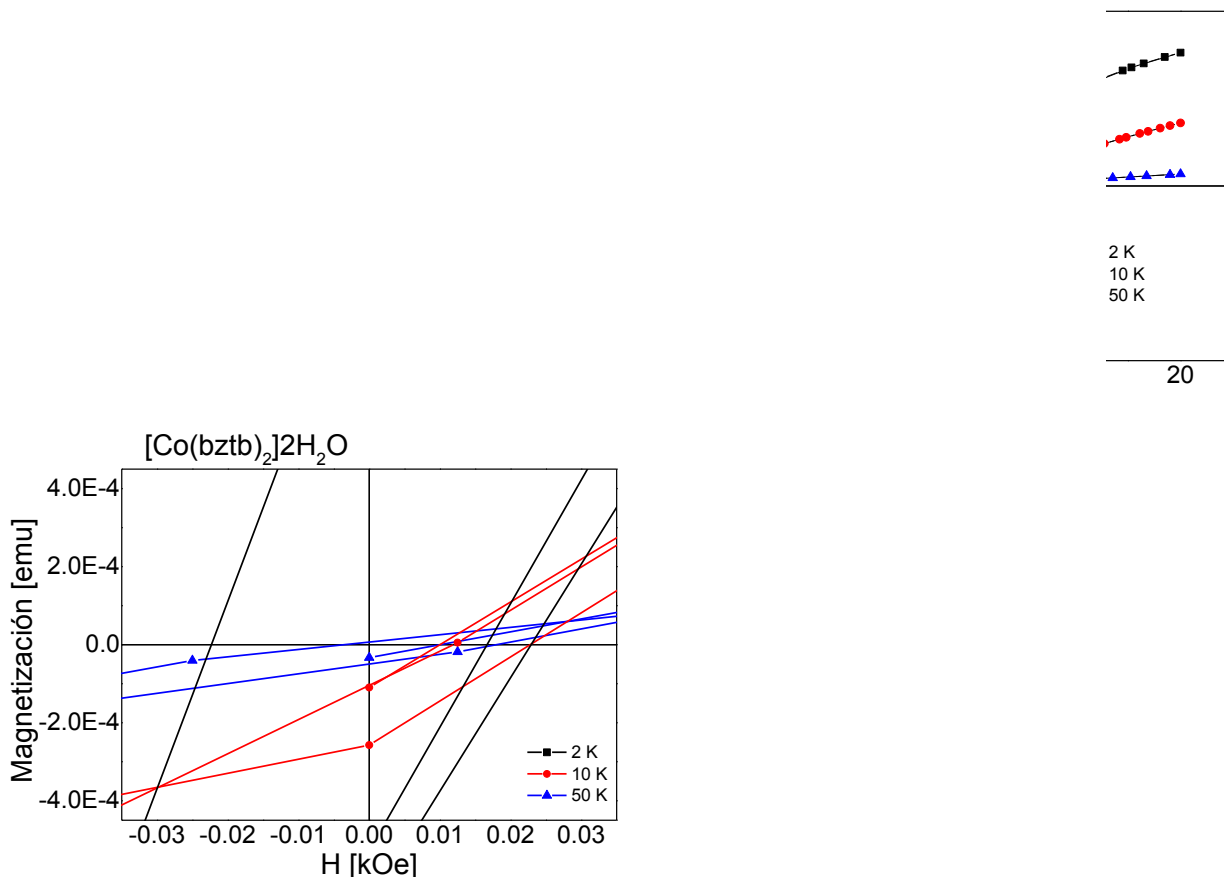


Figura 9.22. Curva de M vs H de los compuestos de coordinación de Co^{II} y Ni^{II} , a diferentes temperaturas. En ambos compuestos se muestra el tipo de magneto del que se trata (blando). Así como la diferencias en el campo coercitivo, en el que se evidencia el canteo del espín.

Por lo tanto se propone (en ambos compuestos) que los acoplamientos magnéticos se presentan entre los dos centros metálicos, como una consecuencia de las interacciones débiles (enlaces de hidrógeno, apilamientos y/o donador – π) intermoleculares que se presentan.

9.4 Análisis de DFT de los compuestos $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Con el objetivo de dilucidar cómo se lleva a cabo el acoplamiento magnético, se realizaron los cálculos teóricos mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), usando el funcional de intercambio híbrido de tres parámetros de Becke y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP)^[49–51]. Con un conjunto base

gaussianas 6-311+G(d,p)^[52-53], implementados en el software Gaussian09^[54]. En el estudio se examinaron las contribuciones energéticas del sistema con varias multiplicidades. Para el compuesto de cobalto se emplearon las multiplicidades de triplete, quintuplete y séptuplete. Mientras que para el compuesto de níquel se analizaron singulete, triplete y quintuplete. En las que se evalúan las diferentes interacciones, por medio de la siguiente expresión:

$$E_{Sist.} = \Sigma E_{Inter.} - (2\Sigma E_{Monomer.} + \Sigma E_{H_2O})$$

Donde la $E_{Inter.}$ es la energía de la interacción completa, $E_{Monomer.}$ es la energía en el compuesto de coordinación y E_{H_2O} es la energía de la molécula de agua, la cual participa en algunas interacciones; en las demás se da un valor nominal de cero. Para el compuesto cobalto, $[Co(bztb)_2] \cdot 2H_2O$, se encontró, que la molécula con la energía más baja resulto ser la que presenta una multiplicidad quintuplete (4 electrones desapareados). En donde las moléculas de agua no producen una estabilidad adicional al sistema, por tanto se propone que su contribución es estructural. Cuando se realizó el estudio de NBO del compuesto de coordinación, se encontró que la unión más fuerte se da a través del oxígeno del grupo carboxilo y el nitrógeno del anillo de bencimidazol por su carga negativa, siendo más cortas en sus distancias. Por otro lado el azufre presenta un valor positivo, al igual que la distancia observada es mucho mayor, figura 9.23.

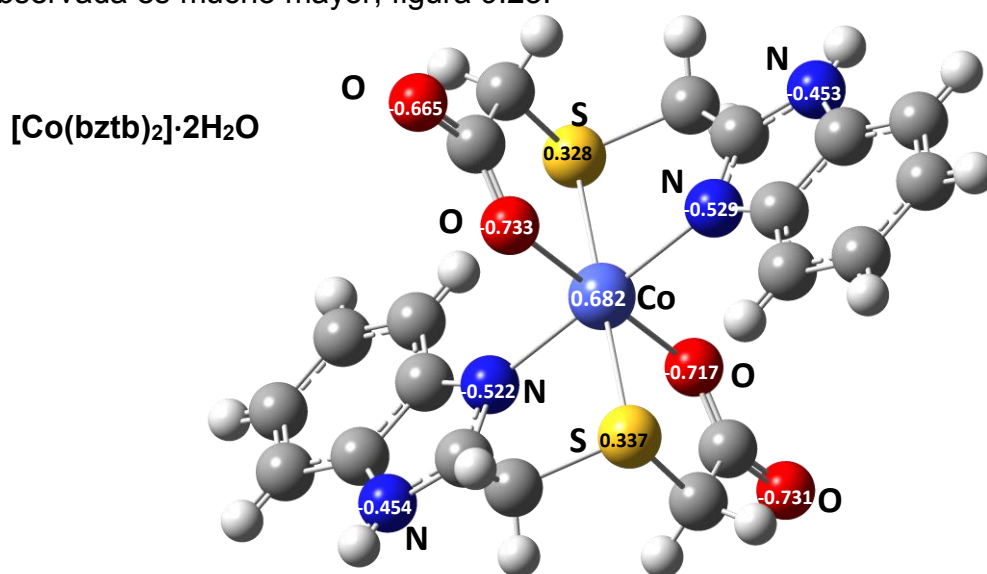


Figura 9.23. NBO de los átomos pesados de los compuestos de coordinación.

En el compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se evaluaron las interacciones observadas en la red cristalina en busca de las interacciones que favorecen el acoplamiento magnético. Las interacciones que se presentan son: de apilamiento entre los anillos bencimidazolicos (entre la molécula A y la molécula B); las interacciones por puentes de hidrógeno a través de un molécula de agua (interacción entre B y C); o directamente entre dos moléculas a través de un puente de hidrógeno: $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ (interacción entre C y D). Se calcularon las energías electrónicas sin modificación estructural, de los pares de monómeros (A – B, B – C y C – D) que se observan en la figura 9.24.

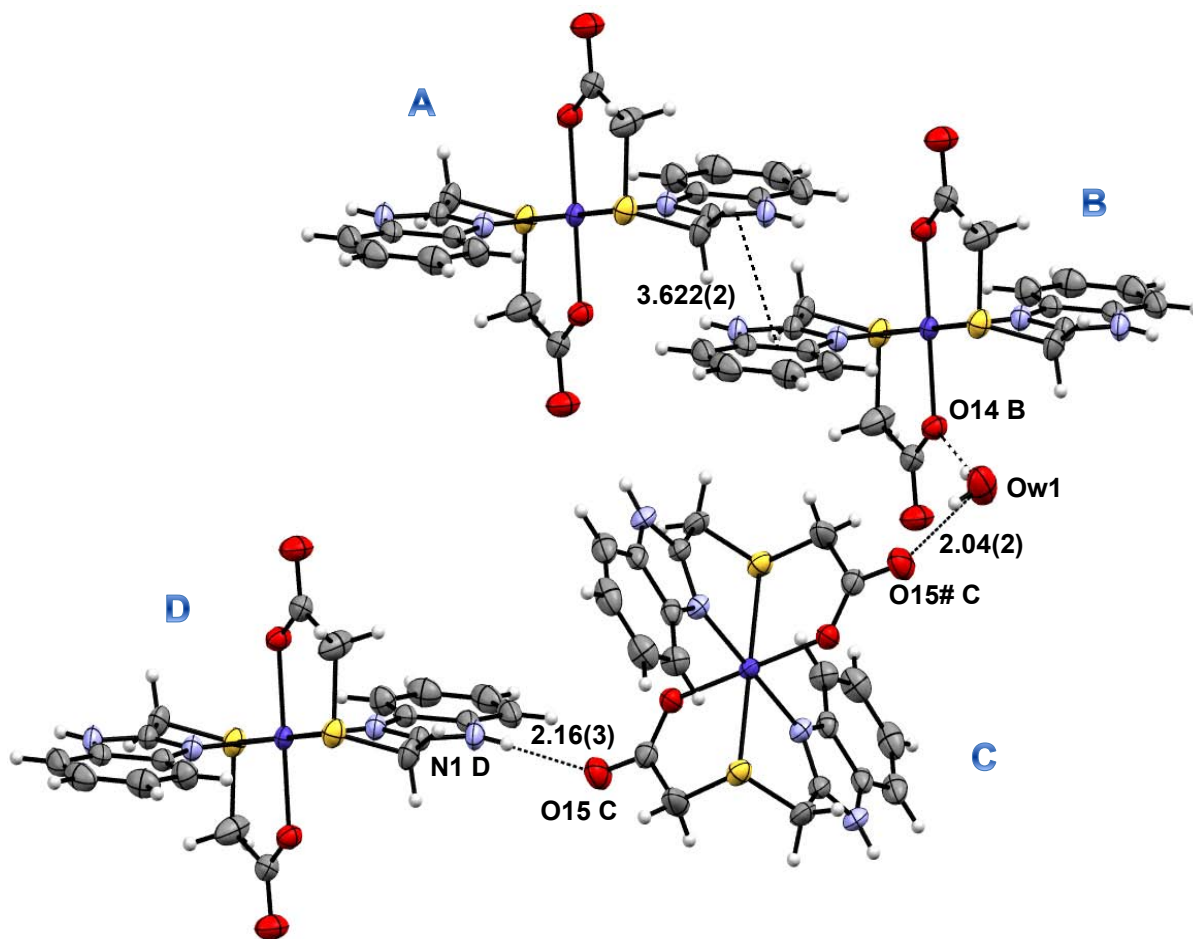


Figura 9.24. Interacciones débiles observadas en la red del compuesto $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Para las interacciones entre los compuestos a través de la molécula de agua (B – C), o del apilamiento de los anillos bencimidazolicos (A – B), no se observa una contribución significativa, por lo que su aporte es estructural. Sin embargo la interacción entre los dos compuestos (D – C), a través de un puente de hidrógeno

muestra una contribución energética de -0.607 eV (-14 kcal/mol) reflejándose en el acortamiento de las distancias N–H···O (2.07 Å), por lo que esta interacción contribuye al camino por donde se lleva a cabo el acoplamiento magnético. En el HOMO-68, figura 9.25, se muestra el orbital extendido que modela el camino de intercambio magnético. En este, se aprecian los orbitales que participan en hiperconjugación: en el átomo de cobalto(II) es el orbital $d_{x^2-y^2}$, mientras que del ligante son los orbitales p_z de los heteroátomos (N, O).

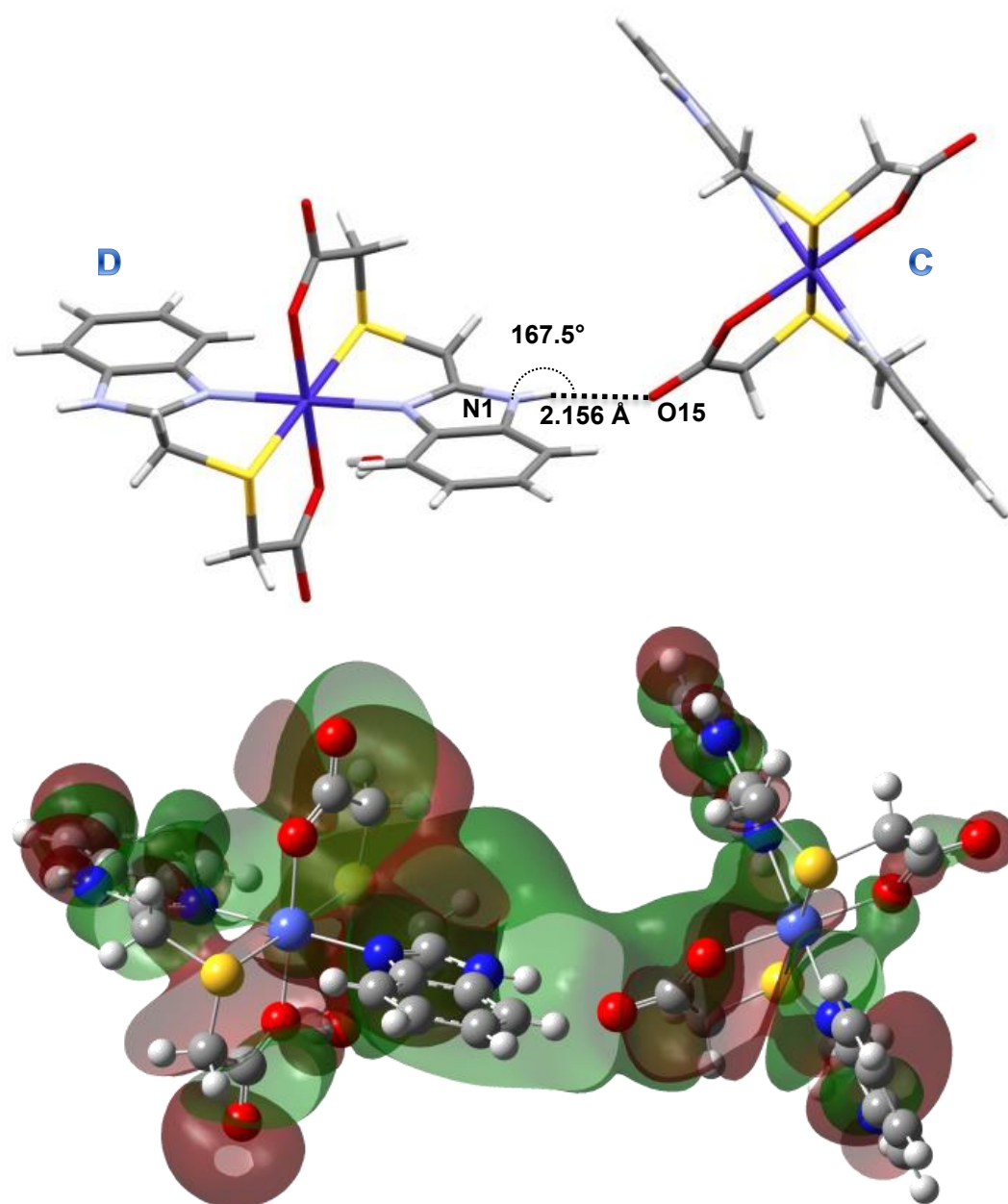


Figura 9.25. Arriba, puente de hidrógeno en el sistema dinuclear $[\text{Co}(\text{bztb})_2 \cdots \text{Co}(\text{bztb})_2]$; abajo, orbital molecular (MO) en el que se observa el orbital extendido, a un umbral 0.001 au.

El compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, es un sistema con una multiplicidad de triplete (2 electrones desapareados). Al igual que el compuesto de cobalto(II), el estudio de NBO demostró que los enlaces más fuertes son través de los oxígenos y los nitrógenos. Mientras que el átomo de azufre exhibe carga positiva, por lo que el enlace con el átomo de níquel es más larga y débil. En la figura 9.26, se muestra una imagen del compuesto $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, con las cargas sobre los átomos pesados.

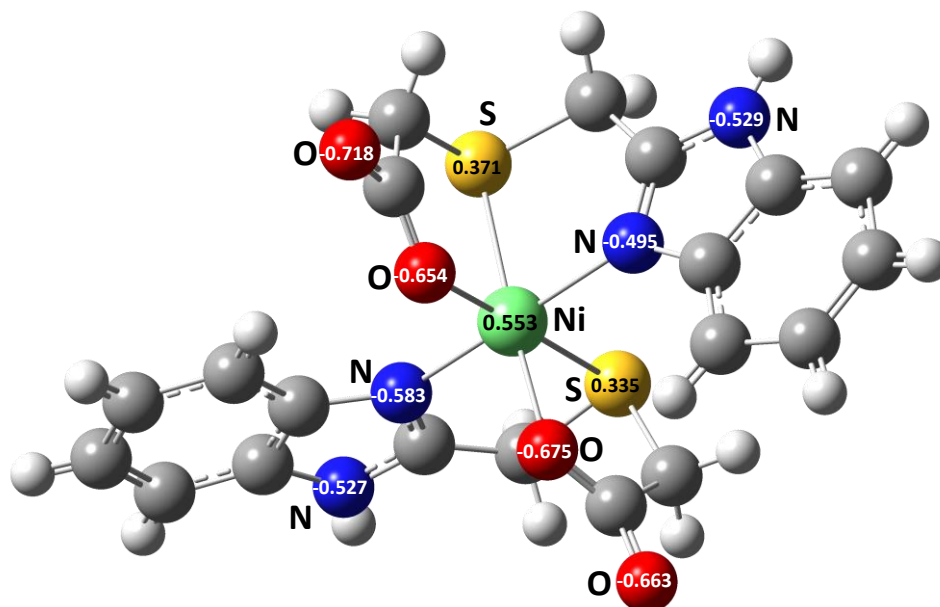


Figura 9.26. NBO de los átomos pesados del compuesto de coordinación $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto de $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, presenta tres moléculas de agua las cuales interactúan con cinco moléculas del compuesto, figura 9.27, a través de interacciones de puente de hidrógeno. Por lo tanto, para optimizar el tiempo de cálculo, se dividieron en diez conjuntos constituidos por dos moléculas del compuesto de níquel(II) y las 3 moléculas de agua. De las diez agrupaciones, se calcularon las energías electrónicas sin modificación estructural.

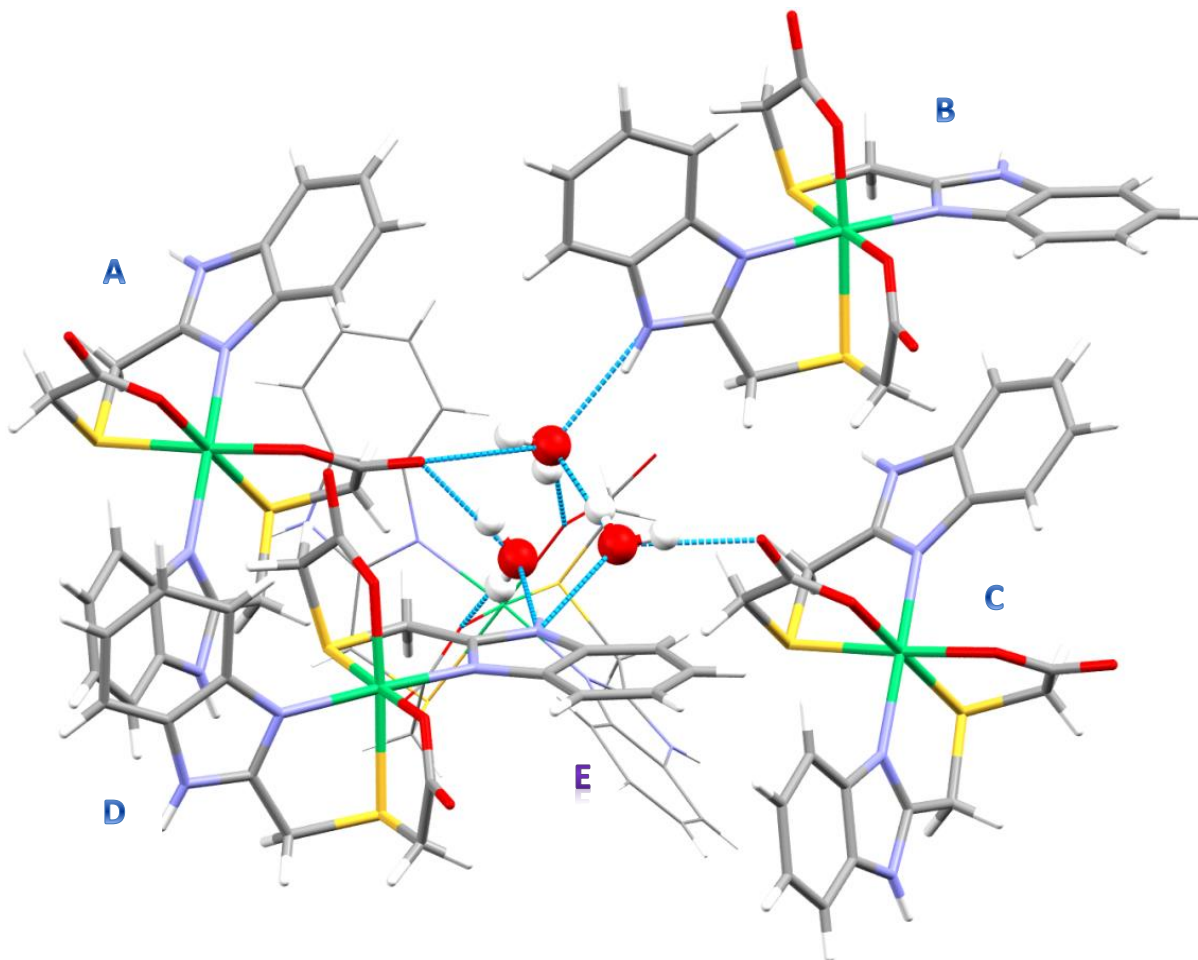


Figura 9.27. Interacciones de puentes de hidrógeno observada en la red del compuesto $[Ni(bztb)_2] \cdot 3H_2O$.

De todos los sistemas analizados, se encontró que el más importante es el constituido por las moléculas del monómero A y C, figura 9.28a. La interacción entre los dos compuestos de coordinación, es a través de las moléculas de agua. En el HOMO-10, se muestran el orbital extendido que modela el camino de intercambio magnético. Se observa que el átomo de níquel(II) participa con el orbital $d_{x^2 - y^2}$, mientras que los átomos del ligante (N, O), así como los oxígenos de las moléculas de agua participan con los orbitales p_z , figura 9.28b.

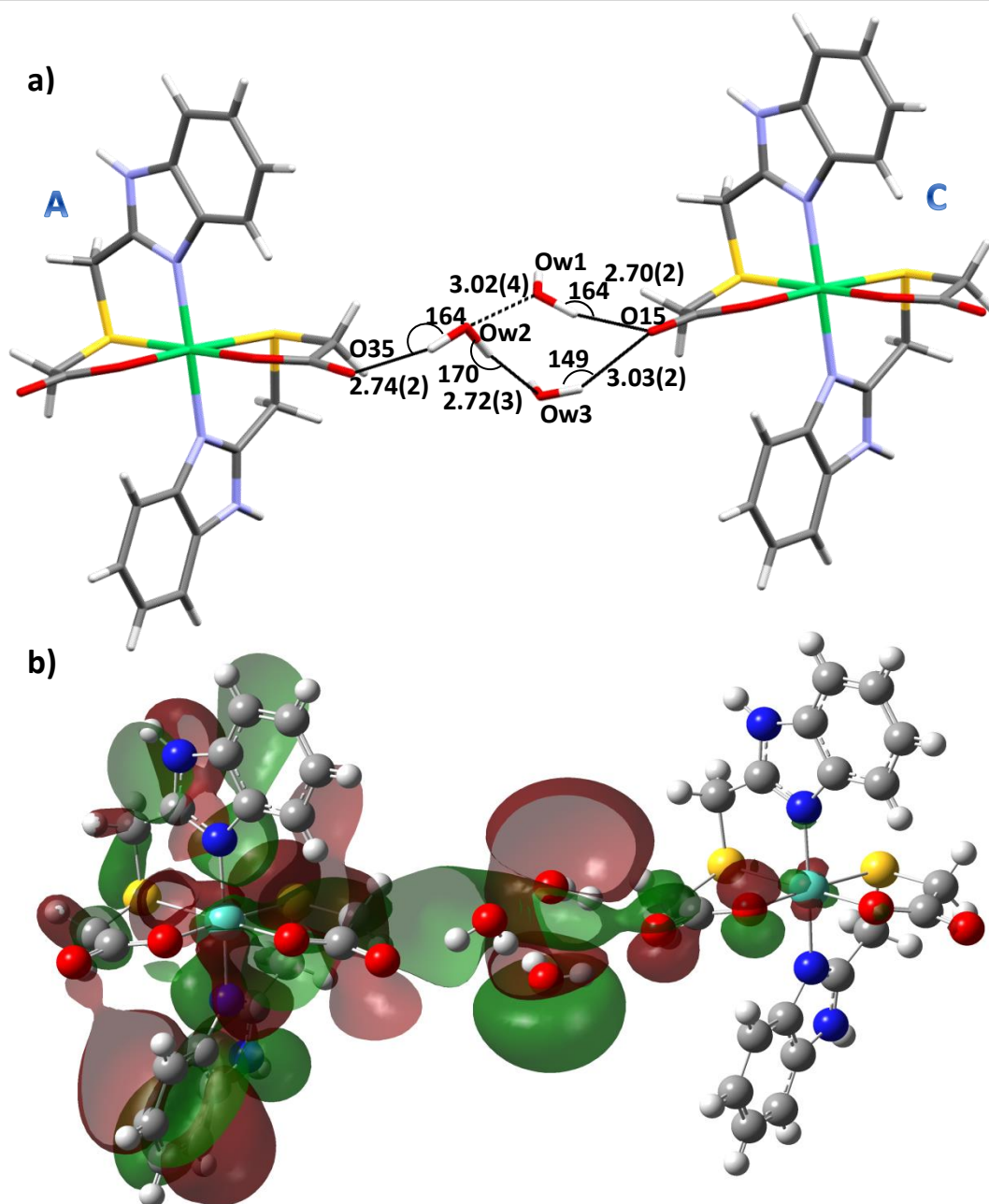


Figura 9.28. a) Puentes de hidrógeno en el sistema dinuclear $[(\text{Ni}(\text{bztb})_2)_2 \cdots (3\text{H}_2\text{O}) \cdots (\text{Ni}(\text{bztb})_2)]$, b) Orbital molecular (MO) en el que se observa el orbital extendido, a un umbral 0.001 au.

Finalmente, podemos clasificar a los compuestos de coordinación $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, como imanes moleculares. Ambos presentan acoplamientos antiferromagnéticos, producto de las interacciones débiles. En el compuesto de cobalto(II) es a través del puente de hidrógeno entre dos monómeros; mientras que en el compuesto de níquel(II) se da mediante los puentes de hidrógeno entre los monómeros del compuesto y las tres moléculas de agua.

Referencia

1. a) W. A. Skinner, M. G. M. Schelstraete, B. R. Baker. **J. Org. Chem.** 24 (1959) 1827; b) R. M. Mamedov, B. P. Fedorov. **Russ. Chem. Bulletin** 4 (1964) 646; c) B. P. Fedorov, A. F. Lukovnikov, R. M. Mamedov, V. V. Edemskaya and V. A. Sukhov. **Russ. Chem. Bulletin** 15 (1966) 241; d) V. F. Lipnitskii, O. P. Shvaika, V. I. Fomenko, S. N. Baranov. **Inorg. Chem.** 33 (1994) 547.
2. a) M. V. Vovk, V. A. Kraitor, N. V. Mel'nichenko. **Chem. Heterocycl. Comp.** 34 (1998) 1096; b) L. Labanauskas, A. Brukštus, E. Udrėnaitė, P. Gaidelis, V. Bučinskaitė. **Chemija (Vilnius)** 14 (2003) 49; c) A. N. Mirskova, G. G. Levkovskaya, R. G. Mirskov, and M. G. Voronkov. **Russ. J. Org. Chem.** 44 (2008) 1478.
3. a) C. J. Matthews, S. L. Heath, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, T. A. Leese, J. C. Lockhart. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** (1998) 1973; b) A. Benzekri, C. Cartier, J.-M. Latour, D. Limosin, P. Rey, M. Verdaguer. **Inorg. Chim. Acta** 252 (1996) 413; c) H. Sari, A. K. Covington. **J. Chem. Eng. Data** 50 (2005) 1425; d) T. Tsotakos, C. Tsoukalas, G. Patsis, A. Panagiotopoulou, N. Nikolić, D. Janković, D. Djokić, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, D. Papagiannopoulou, M. Pelecanou, M. Papadopoulos, I. Pirmettis. **Inorg. Chim. Acta** 377 (2011) 62.
4. a) A. Mohamadou, A. Haudrechy. **J. Chem. Edu.** 85 (2008) 436; b) A. Mohamadou, K. Ple, A. Haudrechy. **J. Chem. Edu.** 88 (2011) 302.
5. a) A. F. Wells. **"Structural Inorganic Chemistry"**. 4th Edit., Clarendon Press – Oxford (London) 1975, 1127; b) A. D. Mighell, H. M. Ondik. **J. Phys. Chem. Ref. Data** 6 (1977) 675; c) Hahn, T. **"International table for crystallography"**, volumen A, space-group symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Holland) 1984, 878; d) U. Müller. **"Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of crystallographic group theory in crystal chemistry"**. 1st. Edit., Oxford University Press (UK) 2013, 352.
6. L. J. Farrugia. **J. Appl. Cryst.** 45 (2012) 849.
7. A. Fava, E. Fava, M. Bertozzi. **Lect. Notes Comput. Sci.** 1697 (1999) 426.
8. W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass. **Inorg. Chem.** 22 (1983) 266.
9. C. Ohrenberg, P. Ge, P. Schebler, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold. **Inorg. Chem.** 35 (1996) 749.

10. S. Raj Pal, B. Ritu, S. Rajni, F. Valeria. *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3457
11. D. L. Ward, D. C. Luehrs. *Acta Cryst. C* 39 (1983) 1370; b) Z.-T. Zhang, Q.-Y. Wang. *Struct. Chem.* 16 (2005) 415.
12. M. B. Ferrari, C. Pelizzi, G. Pelosi, M. C Rodríguez-Argüelles. *Polyhedron* 21 (2002) 2593
13. a) I. D. Brown. *Acta Cryst. A* 32 (1976) 24; b) T. Steiner. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48; c) A. H. Pakiari, K. Eskandari. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 759 (2006) 51.
14. S. Tanase, M. Van Son, G. A. Van Albada, R. de Gelder, E. Bouwman, J. Reedijk. *Polyhedron* 25 (2006) 2967.
15. J. Titiš, J. Hudák, J. Kozíšek, A. Krutošíková, J. Moncol', D. Tarabová, R. Boča. *Inorg. Chim. Acta* 388 (2012) 106.
16. a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5525; b) F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, T. Dwyer, J. S. Siegel. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5729; c) C. Janiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 3885; d) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1210; e) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill. *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 10200; f) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7690; g) E. C. Lee, B. H. Hong, J. Y. Lee, J. C. Kim, D. Kim, Y. Kim, P. Tarakeshwar, K. S. Kim. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4530; h) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill. *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 10656; i) S. E. Wheeler, K. N. Houk. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10854; j) F. Cozzi, R. Annunziata, M. Benaglia, K. K. Baldrige, G. Aguirre, J. Estrada, Y. Sritana-Anant, J. S. Siegel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 2686; k) S. E. Wheeler, K. N. Houk. *Mol. Phys.* 107 (2009) 749.
17. D.-C. Zhong, G.-Q. Guo, X.-H. Zuo, J.-H. Deng, L. Yuan, R.-H. Zhu. *Acta Cryst. E* 64 (2007) m88.
18. C. S. Liu, J. J. Wang, L. F. Yan, Z. Chang, X.-H. Bu, E. C. Sañudo, J. Ribas. *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6299.
19. Y. Yang, P. Yang, C. Zhang, B. Wu. *Acta Cryst. E* 64 (2008) m623.
20. K. Jitsukawa, K. Iwai, H. Masuda, H. Ogoshi, H. Einaga. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 20 (1997) 3691
21. M. Wagner, H.-W. Lerner, M. Bolte. *Acta Cryst. C* 56 (2000) e77.

22. a) M. Berraho, C. R'Kha, A. Vegas and M. Rafiq. **Acta Cryst. C** 48 (1992) 1350; b) M. A. Siegler, S. Parkin, R. J. Angel, C. P. Brock. **Acta Cryst. B** 67 (2011) 486; c) T. Sahbani, W. Smirani Sta, M. Rzaigui. **Acta Cryst. E** 70 (2014) m6.
23. M. Kalita, P. Gogoi, P. Barman, B. Sarma. **J Coord. Chem.** 67 (2014) 2445.
24. R. Ivaniková, R. Boča, L. Dlháň, H. Fuess, A. Mašlejová, V. Mrázová, I. Svoboda, J. Titiš. **Polyhedron** 25 (2006) 3261.
25. J. Titiš, R. Boča, L. Dlháň, T. Ďurčeková, H. Fuess, R. Ivaniková, V. Mrázová, B. Papánková, I. Svoboda. **Polyhedron** 26(2007) 1523.
26. Z.-X. Li, X.-L. Zhang, X.-H. Pu. **Acta Cryst. E** 64 (2008) m202.
27. E. Szajna-Fuller, B. M. Chambers, A. M. Arif, L. M. Berreau. **Inorg. Chem.** 46 (2007) 5486.
28. S.-I. Noro, S. Kitagawa, T. Nakamura, T. Wada. **Inorg. Chem.** 44 (2005) 3960.
29. a) R. S. Morgan, C. E. Tatsch, R. H. Gushard, J. M. Mcadon, P. K. Warne. **Int. J. Pept. Prot. Res.** 11 (1978) 209; b) R. S. Morgan, J. M. Mcadon. **Int. J. Pept. Prot. Res.** 15 (1980) 177; c) K. S. C. Reid, P. F. Lindley, J. M. Thornton. **FEBS Lett.** 190 (1985) 209; d) V. Munoz, L. Serrano. **J. Mol. Biol.** 245 (1995) 275; e) R. J. Zauhar, C. L. Colbert, R. S. Morgan, W. J. Welsh. **Biopolymers** 53 (2000) 233; f) F. H. Allen. **Acta Crystallogr. B** 58 (2002) 380; g) I. V. Prikhod'ko, I. V. Vinogradova. **Russ. J. Appl. Chem.** 75 (2002) 1774; h) S. J. Grimme. **Comp. Chem.** 25 (2004) 1463; i) T. P. Tauer, M. E. Derrick, C. D. Sherrill. **J. Phys. Chem. A** 109 (2005) 191.
30. a) G. V. Janjić, M. K. Milčić, S. D. Zarić. **Chem. Papers** 63 (2009) 298; b) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich. **Angew. Chem. Int. Ed.** 42 (2003) 1211.
31. K. Nakamoto. **"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1986, pp. 484.
32. A. B. P. Lever. **"Inorganic Electronic Spectroscopy"**. 2nd Ed., Elsevier Science Publishers B. V., 1986, Netherlands, pp. 863
33. A. B. P. Lever. **J. Chem. Educ.** 45, (1968), 711.
34. D. Sutton. **"Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición"**. Reverté, Barcelona (España) 1975, 198.

35. R. M. Silverstein & F. X. Webster. "**Spectrometric Identification of Organic Compounds**". 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc., (U.S.A) 1997, 426.
36. R. S. Drago, "**Physical Methods for Chemists**". W.B. Saunders Company, London (1977), pp. 647.
37. a) G. Villeneuve, J. L. Pizarro, J. M. Dance, M. I. Arriortua, T. Rojo, R. Kuentzler, **J. Magn. Magn. Mater.** 83 (1990) 478; b) J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, D. Gatteschi, C. Zanchini. **Inorg. Chem.** 31 (1992) 294; c) J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, G. E. Barberis, T. Rojo. **J. Magn. Magn. Mater.** 157 (1996) 493; d) J. M. Rojo, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, **J. Solid State Chem.** 132 (1997) 107; e) M. E. Foglio, M. C. dos Santos, G. E. Barberis, J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, T. Rojo. **Phys. B** 320 (2002) 423; f) J. M. Rojo, J. L. Mesa, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, J. Rodríguez-Fernández, G. E. Barberis, T. Rojo. **Phys. Rev. B** 66 (2002) 094406; g) A. Bencini, A. Beni, F. Costantino, A. Dei, D. Gatteschi, L. Sorace. **Dalton Trans.** 5 (2006) 722.
38. a) R. L. Carlin. "**Magnetochemistry**". Edit. Springer-Verlag, (Berlin) 1986, 339; b) A. F. Orchard. "**Magnetochemistry**". Edit. Oxford Univ., 2003, 175.
39. a) A. Abragam, M. H. L. Pryce. **Proc. R. Soc. London, Ser. A** 200 (1951) 173; b) M. E. Foglio, G. E. Barberis. **Braz. J. Phys.** 36 (2006) 40.
40. A) A. Bencini and D. Gatteschi. "**Transition Metal Chemistry**". Ed. B. N. Figgis and G. Melson, Marcel Dekker, vol. 8, (New York) 1982, 466; b) J. S. Griffith. "**The Theory of Transition Metal Ions**". Cambridge University Press, Cambridge, (UK) 1961, 424.
41. a) C. P. Slichter. "**Principles of Magnetic Resonance**". 3rd. Ed., Editorial Springer-Verlag, Berlín, (1989); b) J. R. Pilbrow. "**Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance**". Oxford Science Publications, Oxford, (UK) 1990, 717; c) Sir G. Wilkinson, Edit. "**Comprehensive Coordination Chemistry, Late Transition Elements**", 5 (1987) 652; d) P. H. Rieger. "**Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation**". The Royal Society of Chemistry Publi, Cambridge, (UK) 2007, 173.
42. a) M. Kavana, D. R. Powell, J. N. Burstyn. **Inorg. Chim. Acta** 297 (2000) 351; b) E. Garribba, G. Micera. **J. Chem. Edu.** 83 (2006) 1229; c) B. Kozlevcar, P. Segedin. **Croat. Chem. Acta** 81 (2008) 369.
43. a) A. H. Maki, B. R. McGarvey. **J. Chem. Phys.** 29 (1958) 35; b) R. N. Patel, N. Singh, D. K. Patel, V. L. N. Gundla. **India J. Chem.** A 46 (2007) 422.

44. a) J. E. Huheey, E. A. Keiter & R. L. Keiter. “***Inorganic Chemistry: Principles of Estructure and Reactivity***”. 4th Ed. OUP- HARLA, pp. 1130; b) Joan Ribas Gispert. “***Coordination Chemistry***”. Wiley-VCH., (UK) 2008, 640.
45. G. A. Bain, J. F. Berry. ***J. Chem. Edu.*** 85 (2008) 532.
46. F. Isik, M. A. Sabaner, S. Gürler, A. Bayri. ***J Supercond. Nov. Magn.*** 24 (2011) 641.
47. a) J. Titiš, R. Boča, L'. Dlháň, T. Ďurčková, H. Fuess, R. Ivaníková, V. Mrázová, B. Papánková, I. Svoboda. ***Polyhedron*** 26 (2007) 1523; b) F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo. ***Inorg. Chim. Acta*** 361 (2008) 3432; c) J.Titiš, R. Boča. ***Inorg. Chem.*** 49 (2010) 3971; d) J.Titiš, R. Boča. ***Inorg. Chem.*** 50 (2011) 11838.
48. J. Larionova, R. Clérac, B. Boury, J. Le Bideau, L. Lecrenb, S. Willemina. ***J. Mater. Chem.*** 13 (2003) 795.
49. A. D. Becke. ***J. Chem. Phys.*** 98 (1993) 5648.
50. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. ***Phys. Rev. B*** 37 (1988) 785.
51. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss. ***Chem. Phys. Lett.*** 157 (1989) 200.
52. K. Raghavachari, G. W. Trucks. ***J. Chem. Phys.*** 91 (1989) 1062.
53. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer. ***J. Comp. Chem.*** 4 (1983) 294.
54. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

Capítulo X

Conclusiones

Los ligantes ácido (bencimidazolil-2-sulfanil) acético (Hbza), ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético (Hbta) y el ácido 4-(2-bencimidazolil)-3-tiobutanoico, (Hbztb) los clasificamos como imanes orgánicos débiles, debido a la presencia de radicales libres.

De los compuestos de coordinación con los tres ligantes se concluye:

- a. Con el ligante ácido (benzotiazolidil-2-sulfanil) acético se obtuvieron compuestos mononucleares $[M(\text{bta})_2]$, $M = \text{Co}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Cu^{II} y Zn^{II} , los cuales se coordinan a través del grupo carboxilato sin la participación del nitrógeno imidazólico. Estos compuestos no presentan acoplamientos magnéticos. Por lo que es necesario ampliar el estudio para encontrar las condiciones adecuadas en el desarrollo de imanes moleculares.
- b. Con el ligante ácido (1H-bencimidazolil-2-sulfanil) acético, Hbza, se obtienen compuesto mononucleares y dinucleares. Solo los compuestos dinucleares se determinó su estructura cristalina. El

compuesto dinuclear de cobalto $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\text{H}_2\text{O}$, presenta un ligero acoplamiento magnético. A través del estudio de los funcionales de la densidad, se encontró que el intercambio magnético es por medio del ligante que une ambos iones metálicos. Debido a la presencia del átomo de azufre el cual contribuye con los orbitales $3d_{z^2}$ (vacío) y $4p_z$ en la hiperconjugación con los orbitales $3p_z$ de los átomos de carbono y oxígeno del ligante.

- c. Con el ligante ácido 4-(2-bencimidazolil)-3-tiobutanoico, Hbztb, se obtuvieron compuestos mononucleares con geometría octaédrica. Solo los compuestos de coordinación de Co^{2+} y Ni^{2+} fue posible resolver su estructura cristalina, éstos compuestos presentan acoplamientos antiferromagnéticos débiles producto de la anisotropía que presentan los compuestos de coordinación (distorsión axial). Así mismo, las interacciones de puente de hidrógeno entre los monómeros ($[\text{Co}(\text{bztb})_2] \dots [\text{Co}(\text{bztb})_2]$) ó a través de las moléculas de agua ($[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \dots (\text{H}_2\text{O})_3 \dots [\text{Ni}(\text{bztb})_2]$) contribuyen al intercambio magnético. Esto se corrobora al estudio de funcionales de la densidad.

Por las características observadas en los compuestos, $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (la dependencia del acoplamiento magnético con la temperatura), se pueden clasificar como imanes moleculares débiles.

Capítulo XI

Perspectivas

Como perspectivas se plantea:

1. Obtener compuestos de coordinación que fueran isómeros conformacionales con el ligante Hbztb, para dilucidar cuál es el factor determinante en el acoplamiento magnético observado (anisotropía o interacciones débiles).
2. Investigar sistemas isoestructurales e isomorfos al compuesto dinuclear $[\text{Co}_2(\mu\text{-bza})_2(\text{bza})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, en los cuales se intercambie el grupo tiol por un grupo oxo o imino, con el objetivo de determinar el papel de los átomos donadores en el fenómeno de acoplamiento magnético. Así como el efecto que tendría incrementar la longitud de la cadena, al igual que variar la presencia de otros átomos donadores.

Anexo I

Datos Cristalográficos

Hbza (C₉H₁₄N₂O₂S₂)

Tabla 1. Características del cristal y datos de refinamiento de estructura.

Formula empírica	C18 H28 N4 O9 S2
Peso Molecular	544.01
Temperatura	298(2) K
Radiación	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensión de celda	
a = 21.872(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
b = 21.832(4) Å	$\beta = 102.956(14)^\circ$.
c = 5.1877(8) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2414.1(6) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.497 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.387 mm ⁻¹
F(000)	1140
Rango para la recolección de θ	3.73 a 25.35°.
Rango de índices	-26 ≤ h ≤ 25, -19 ≤ k ≤ 26, -6 ≤ l ≤ 5
Reflexiones colectadas	7895
Reflexiones Independientes	2213 [R(int) = 0.0694]
Integridad de $\theta = 25.35^\circ$	99.7 %
Método de Refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restricción / parámetros	2213 / 9 / 180
Índice de bondad	
F ²	0.983
R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0844, wR2 = 0.2319
R	R1 = 0.1235, wR2 = 0.2636

Tabla 2. Coordenadas atómica ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico ($\times 10^3$)(\AA^2).
 U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor Uij ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6795(2)	3564(2)	5319(9)	38(1)
C(2)	7037(3)	4020(3)	7176(11)	53(2)
C(3)	6615(3)	4296(3)	8401(12)	60(2)
C(4)	5992(4)	4136(3)	7849(13)	68(2)
C(5)	5747(3)	3685(3)	6050(12)	56(2)
C(6)	6170(2)	3399(2)	4803(9)	39(1)
C(7)	6625(2)	2823(2)	2337(9)	36(1)
C(8)	6050(2)	1936(2)	-1107(10)	40(1)
C(9)	6132(2)	1485(2)	-3259(9)	32(1)
O(1)	6658(2)	1438(2)	-3785(7)	47(1)
O(2)	5658(2)	1192(2)	-4302(7)	46(1)
O(1W)	5000	2304(3)	2500	60(2)
O(2W)	5664(2)	385(2)	-8416(7)	42(1)
O(3W)	6927(2)	-201(2)	-8380(7)	54(1)
S(1)	6803(1)	2286(1)	177(3)	46(1)
N(1)	7070(2)	3197(2)	3738(8)	39(1)
N(2)	6081(2)	2924(2)	2925(8)	41(1)
Cl(1)	5000	520(1)	7500	68(1)

Tabla 3. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace para. Hbza

C(1)-N(1)	1.378(7)	C(8)-C(9)	1.528(7)
C(1)-C(6)	1.381(7)	C(8)-S(1)	1.802(5)
C(1)-C(2)	1.402(7)	C(8)-H(8A)	0.970
C(2)-C(3)	1.371(9)	C(8)-H(8B)	0.970
C(2)-H(2)	0.9300	C(9)-O(2)	1.235(6)
C(3)-C(4)	1.374(9)	C(9)-O(1)	1.246(6)
C(3)-H(3)	0.9300	O(2)-H(2O)	0.84(2)
C(4)-C(5)	1.379(10)	O(1W)-H(1W)	0.84(2)
C(4)-H(4)	0.9300	O(2W)-H(2F)	0.60(9)
C(5)-C(6)	1.390(8)	O(2W)-H(2E)	0.84(2)
C(5)-H(5)	0.9300	O(3W)-H(3E)	0.86(2)
C(6)-N(2)	1.407(6)	O(3W)-H(3D)	0.85(2)
C(7)-N(2)	1.313(6)	N(1)-H(1N)	0.89(2)
C(7)-N(1)	1.349(6)	N(2)-H(2N)	0.92(2)
C(7)-S(1)	1.726(5)		
C(1)-C(2)-H(2)	121.9	N(1)-C(7)-S(1)	121.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	122.0(6)	C(9)-C(8)-S(1)	107.3(3)
C(2)-C(3)-H(3)	119.0	C(9)-C(8)-H(8A)	110.3
C(4)-C(3)-H(3)	119.0	S(1)-C(8)-H(8A)	110.3
C(3)-C(4)-C(5)	122.7(6)	C(9)-C(8)-H(8B)	110.3
C(3)-C(4)-H(4)	118.7	S(1)-C(8)-H(8B)	110.3
C(5)-C(4)-H(4)	118.7	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.5
C(4)-C(5)-C(6)	115.9(6)	O(2)-C(9)-O(1)	125.9(4)
C(4)-C(5)-H(5)	122.0	O(2)-C(9)-C(8)	115.5(4)
C(6)-C(5)-H(5)	122.0	O(1)-C(9)-C(8)	118.6(4)
C(1)-C(6)-C(5)	121.7(5)	C(9)-O(2)-H(2O)	120(3)
C(1)-C(6)-N(2)	107.7(4)	H(2F)-O(2W)-H(2E)	100(10)
C(5)-C(6)-N(2)	130.6(5)	H(3E)-O(3W)-H(3D)	102(9)
N(2)-C(7)-N(1)	110.8(4)	C(7)-S(1)-C(8)	102.0(2)
N(2)-C(7)-S(1)	127.8(4)	C(7)-N(1)-C(1)	108.4(4)
N(1)-C(1)-C(6)	106.1(4)	C(7)-N(1)-H(1N)	117(5)
N(1)-C(1)-C(2)	132.4(5)	C(1)-N(1)-H(1N)	134(5)
C(6)-C(1)-C(2)	121.5(5)	C(7)-N(2)-C(6)	107.0(4)
C(3)-C(2)-C(1)	116.2(6)	C(7)-N(2)-H(2N)	125(5)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$). El exponente factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	47(3)	28(3)	43(3)	-1(2)	14(2)	-6(2)
C(2)	67(4)	37(4)	56(3)	-15(3)	17(3)	-17(3)
C(3)	80(5)	43(4)	62(4)	-22(3)	25(3)	-17(3)
C(4)	88(5)	50(4)	76(4)	-15(3)	40(4)	7(4)
C(5)	55(4)	51(4)	69(4)	-13(3)	29(3)	-4(3)
C(6)	44(3)	33(3)	44(3)	-3(2)	15(2)	-4(2)
C(7)	40(3)	27(3)	41(3)	-9(2)	10(2)	-10(2)
C(8)	32(3)	37(3)	54(3)	-13(2)	17(2)	-10(2)
C(9)	40(3)	23(3)	36(2)	-2(2)	11(2)	-3(2)
O(1)	42(2)	40(2)	66(2)	-19(2)	25(2)	-10(2)
O(2)	44(2)	47(3)	49(2)	-16(2)	14(2)	-11(2)
O(1W)	38(3)	42(4)	100(5)	0	14(3)	0
O(2W)	48(2)	41(2)	37(2)	-5(2)	5(2)	3(2)
O(3W)	73(3)	41(3)	49(2)	-4(2)	20(2)	-11(2)
S(1)	37(1)	44(1)	61(1)	-22(1)	19(1)	-10(1)
N(1)	35(2)	37(3)	48(2)	-12(2)	13(2)	-9(2)
N(2)	38(2)	34(3)	53(3)	-11(2)	15(2)	-8(2)
Cl(1)	72(2)	61(2)	69(1)	0	14(1)	0

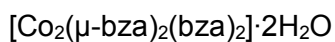


Tabla 1. Características del cristal y datos de refinamiento de estructura.

Formula empírica	C36 H32 Co2 N8 O10 S4
Peso molecular	982.80
Temperatura	130(2) K
Radiación	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensión de celda	
a = 13.8151(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
b = 16.1406(4) Å	$\beta = 90^\circ$.
c = 17.4811(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	3898.01(17) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.675 Mg/m ³
Coeficiente de absorción	1.135 mm ⁻¹
F(000)	2008
Medidas del cristal	0.3145 x 0.2983 x 0.15 mm ³
Rango para la recolección de θ	3.41 a 26.05°.
Rango de índices	-17 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	26719
Reflexiones independendientes	3842 [R(int) = 0.0801]
Integridad de $\theta = 26.05^\circ$	99.8 %
Corrección de la absorción	Analítica
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restricción / parámetros	3842 / 0 / 283
Índice de bondad	
F ²	1.067
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0921
R	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0964

Tabla 2. Coordenadas atómica ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico ($\times 10^3$)(Å²). U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2926(2)	-1128(2)	3556(2)	15(1)
C(2)	3348(2)	-897(2)	4246(2)	18(1)
C(3)	4068(2)	-1400(2)	4542(2)	21(1)
C(4)	4363(2)	-2125(2)	4155(2)	21(1)
C(5)	3949(2)	-2362(2)	3473(2)	19(1)
C(6)	3230(2)	-1849(2)	3180(2)	16(1)
C(7)	2069(2)	-1249(2)	2516(2)	17(1)
C(8)	568(2)	-270(2)	1940(2)	20(1)
C(9)	1167(2)	523(2)	1864(2)	18(1)
C(10)	3058(2)	1422(2)	3835(2)	13(1)
C(11)	3561(2)	1312(2)	3153(2)	17(1)
C(12)	4293(2)	1868(2)	2999(2)	22(1)
C(13)	4526(2)	2510(2)	3505(2)	22(1)
C(14)	4034(2)	2622(2)	4184(2)	19(1)
C(15)	3296(2)	2054(2)	4342(2)	14(1)
C(16)	2073(2)	1343(2)	4800(2)	14(1)
C(17)	-1344(2)	4(2)	4427(2)	20(1)
C(18)	-502(2)	371(2)	3979(2)	18(1)
N(1)	2183(2)	-756(1)	3122(1)	16(1)
N(2)	2678(2)	-1900(2)	2527(2)	20(1)
N(3)	2263(2)	984(1)	4129(1)	14(1)
N(4)	2667(2)	1977(2)	4949(1)	14(1)
S(1)	1280(1)	-1181(1)	1740(1)	26(1)
S(2)	1119(1)	1096(1)	5421(1)	18(1)
Co(1)	1445(1)	269(1)	3442(1)	13(1)
O(1)	1406(1)	890(1)	2485(1)	18(1)
O(2)	1402(2)	763(1)	1222(1)	27(1)
O(1W)	2693(2)	2980(1)	6251(1)	20(1)
O(3)	239(1)	-101(1)	3901(1)	18(1)
O(4)	-570(2)	1084(1)	3739(1)	25(1)

Tabla 3. Distancias de enlace [Å] para [Co₂(μ-bza)₂(bza)₂]₂·2H₂O

C(1)-C(2)	1.391(4)	C(8)-H(8A)	0.9900	C(16)-N(4)	1.338(4)
C(1)-C(6)	1.400(4)	C(8)-H(8B)	0.9900	C(16)-S(2)	1.752(3)
C(1)-N(1)	1.411(4)	C(9)-O(2)	1.230(4)	C(17)-C(18)	1.522(4)
C(2)-C(3)	1.382(4)	C(9)-O(1)	1.280(3)	C(17)-S(2)#1	1.821(3)
C(2)-H(2)	0.9500	C(10)-C(15)	1.392(4)	C(17)-H(17A)	0.9900
C(3)-C(4)	1.411(4)	C(10)-C(11)	1.392(4)	C(17)-H(17B)	0.9900
C(3)-H(3)	0.9500	C(10)-N(3)	1.403(3)	C(18)-O(4)	1.228(3)
C(4)-C(5)	1.378(4)	C(11)-C(12)	1.378(4)	C(18)-O(3)	1.283(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(11)-H(11)	0.9500	N(1)-Co(1)	2.022(2)
C(5)-C(6)	1.391(4)	C(12)-C(13)	1.399(4)	N(2)-H(2N)	0.72(4)
C(5)-H(5)	0.9500	C(12)-H(12)	0.9500	N(3)-Co(1)	2.012(2)
C(6)-N(2)	1.375(4)	C(13)-C(14)	1.381(4)	N(4)-H(1N)	0.75(4)
C(7)-N(1)	1.334(4)	C(13)-H(13)	0.9500	S(2)-C(17)#1	1.821(3)
C(7)-N(2)	1.347(4)	C(14)-C(15)	1.398(4)	Co(1)-O(3)	1.9443(19)
C(7)-S(1)	1.744(3)	C(14)-H(14)	0.9500	Co(1)-O(1)	1.952(2)
C(8)-C(9)	1.530(4)	C(15)-N(4)	1.378(4)	O(1W)-H(2W)	0.75(4)
C(8)-S(1)	1.803(3)	C(16)-N(3)	1.333(3)	O(1W)-H(1W)	0.77(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,-y,-z+1

Tabla 4. Ángulos de enlace [°] para [Co₂(μ-bza)₂(bza)₂]₂·2H₂O

C(2)-C(1)-C(6)	120.2(3)	C(2)-C(1)-C(6)	120.2(3)	S(2)#1-C(17)-H(17B)	109.9
C(2)-C(1)-N(1)	131.1(3)	O(2)-C(9)-C(8)	119.1(3)	O(2)-C(9)-C(8)	119.1(3)
C(6)-C(1)-N(1)	108.6(2)	O(1)-C(9)-C(8)	116.9(3)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.3
C(3)-C(2)-C(1)	118.0(3)	C(15)-C(10)-C(11)	121.4(2)	O(4)-C(18)-O(3)	125.5(3)
C(3)-C(2)-H(2)	121.0	C(15)-C(10)-N(3)	108.7(2)	O(4)-C(18)-C(17)	118.8(3)
C(1)-C(2)-H(2)	121.0	C(11)-C(10)-N(3)	129.9(3)	O(3)-C(18)-C(17)	115.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(3)	C(12)-C(11)-C(10)	116.8(3)	C(7)-N(1)-C(1)	105.0(2)
C(2)-C(3)-H(3)	119.5	C(12)-C(11)-H(11)	121.6	C(7)-N(1)-Co(1)	130.41(19)
C(4)-C(3)-H(3)	119.5	C(10)-C(11)-H(11)	121.6	C(1)-N(1)-Co(1)	124.48(18)
C(5)-C(4)-C(3)	121.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	121.9(3)	C(7)-N(2)-C(6)	108.1(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.1	C(11)-C(12)-H(12)	119.1	C(7)-N(2)-H(2N)	126(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.1	C(13)-C(12)-H(12)	119.1	C(6)-N(2)-H(2N)	126(3)
C(4)-C(5)-C(6)	116.7(3)	C(14)-C(13)-C(12)	121.8(3)	C(16)-N(3)-C(10)	105.0(2)
C(4)-C(5)-H(5)	121.7	C(14)-C(13)-H(13)	119.1	C(16)-N(3)-Co(1)	131.51(18)
C(6)-C(5)-H(5)	121.7	C(12)-C(13)-H(13)	119.1	C(10)-N(3)-Co(1)	120.60(18)
N(2)-C(6)-C(5)	131.7(3)	C(13)-C(14)-C(15)	116.3(3)	C(16)-N(4)-C(15)	107.8(2)
N(2)-C(6)-C(1)	105.9(2)	C(13)-C(14)-H(14)	121.9	C(16)-N(4)-H(1N)	124(3)
C(5)-C(6)-C(1)	122.4(3)	C(15)-C(14)-H(14)	121.9	C(15)-N(4)-H(1N)	128(3)
N(1)-C(7)-N(2)	112.4(3)	N(4)-C(15)-C(10)	106.0(2)	C(7)-S(1)-C(8)	103.91(14)
N(1)-C(7)-S(1)	130.9(2)	N(4)-C(15)-C(14)	132.1(3)	C(16)-S(2)-C(17)#1	100.62(13)
N(2)-C(7)-S(1)	116.8(2)	C(10)-C(15)-C(14)	121.9(3)	O(3)-Co(1)-O(1)	119.17(8)
C(9)-C(8)-S(1)	111.7(2)	N(3)-C(16)-N(4)	112.5(2)	O(3)-Co(1)-N(3)	114.32(9)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.3	N(3)-C(16)-S(2)	126.4(2)	O(1)-Co(1)-N(3)	103.47(9)
S(1)-C(8)-H(8A)	109.3	N(4)-C(16)-S(2)	121.0(2)	O(3)-Co(1)-N(1)	107.14(9)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.3	C(18)-C(17)-S(2)#1	108.9(2)	O(1)-Co(1)-N(1)	101.33(9)
S(1)-C(8)-H(8B)	109.3	C(18)-C(17)- H(17A)	109.9	N(3)-Co(1)-N(1)	110.59(9)
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9	S(2)#1-C(17)- H(17A)	109.9	C(9)-O(1)-Co(1)	119.83(18)
O(2)-C(9)-O(1)	124.1(3)	C(18)-C(17)- H(17B)	109.9	H(2W)-O(1W)-H(1W)	110(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,-y,-z+1

Tabla 5. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$). El exponente factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	11(1)	15(1)	18(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(2)	21(2)	17(1)	16(2)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(3)	21(2)	24(2)	17(2)	1(1)	2(1)	0(1)
C(4)	19(2)	19(2)	23(2)	7(1)	5(1)	4(1)
C(5)	18(1)	15(1)	22(2)	-1(1)	10(1)	2(1)
C(6)	16(1)	15(1)	16(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
C(7)	18(1)	16(1)	18(2)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
C(8)	16(2)	24(2)	19(2)	-4(1)	0(1)	-2(1)
C(9)	16(1)	19(1)	19(2)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(10)	13(1)	13(1)	14(1)	4(1)	-2(1)	-1(1)
C(11)	15(1)	21(2)	15(2)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(12)	17(2)	31(2)	17(2)	3(1)	6(1)	-2(1)
C(13)	16(1)	27(2)	23(2)	5(1)	0(1)	-10(1)
C(14)	19(2)	17(1)	21(2)	1(1)	-5(1)	-5(1)
C(15)	12(1)	16(1)	12(1)	3(1)	-2(1)	1(1)
C(16)	14(1)	13(1)	14(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(17)	19(2)	20(2)	22(2)	5(1)	4(1)	2(1)
C(18)	16(1)	22(2)	14(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
N(1)	15(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
N(2)	22(1)	16(1)	20(1)	-8(1)	2(1)	-1(1)
N(3)	15(1)	14(1)	12(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
N(4)	19(1)	14(1)	10(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
S(1)	30(1)	24(1)	24(1)	-9(1)	-9(1)	2(1)
S(2)	19(1)	17(1)	19(1)	1(1)	8(1)	2(1)
Co(1)	13(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
O(1)	20(1)	19(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
O(2)	34(1)	33(1)	15(1)	3(1)	0(1)	-9(1)
O(1W)	22(1)	16(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
O(3)	12(1)	21(1)	22(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
O(4)	24(1)	21(1)	29(1)	9(1)	3(1)	-3(1)

[Co(bztb)₂·2H₂O

Tabla 1. Características del cristal y datos de refinamiento de estructura.

Formula empírica	C ₂₀ H ₂₂ Co N ₄ O ₆ S ₂
Peso molecular	537.46
Temperatura	298(2) K
Radiación	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Dimensiones de celda	
a = 9.3674(6) Å	$\alpha = 90^\circ$.
b = 13.3630(8) Å	$\beta = 116.195(9)^\circ$.
c = 9.7109(7) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	1090.73(15) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.636 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.025 mm ⁻¹
F(000)	554
Rango para la recolección de θ	3.843 a 26.053°.
Rango de índices	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -9 ≤ l ≤ 12
Reflexiones colectadas	7805
Reflexiones independientes	2156 [R(int) = 0.0317]
Integridad de $\theta = 25.242^\circ$	99.7 %
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restricción / parámetros	2156 / 0 / 160
Índice de bondad	
F ²	1.054
Final R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0670
R	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0727

Tabla 2. Coordenadas atómica ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico ($\times 10^3$)(\AA^2).
 U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(2)	-1499(2)	3872(2)	1692(2)	29(1)
C(4)	2378(3)	4575(2)	4372(3)	38(1)
C(5)	3026(3)	4410(2)	5934(3)	45(1)
C(6)	2160(3)	3940(2)	6610(3)	48(1)
C(7)	638(3)	3616(2)	5756(3)	42(1)
C(8)	-10(3)	3773(2)	4180(2)	32(1)
C(9)	827(2)	4251(2)	3483(2)	29(1)
C(10)	-2906(2)	3769(2)	171(2)	36(1)
C(12)	-1347(3)	2840(2)	-1400(4)	52(1)
C(13)	-441(2)	7065(2)	862(2)	32(1)
O(1W)	-4411(2)	5989(2)	-1258(3)	61(1)
O(14)	-1125(2)	6251(1)	271(2)	32(1)
O(15)	-1113(2)	7812(1)	1069(2)	47(1)
S(11)	-2425(1)	3960(1)	-1406(1)	32(1)
Co(1)	0	5000	0	23(1)
N(3)	-148(2)	4309(1)	1902(2)	28(1)
N(1)	-1469(2)	3538(1)	3011(2)	34(1)

Tabla 3. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace para [Co(bztb)₂]-2H₂O.

C(2)-N(3)	1.326(2)	C(7)-H(7)	0.9300	C(13)-O(15)	1.242(3)
C(2)-N(1)	1.344(3)	C(8)-N(1)	1.374(3)	C(13)-O(14)	1.264(2)
C(2)-C(10)	1.490(3)	C(8)-C(9)	1.396(3)	C(13)-C(12)#1	1.524(3)
C(4)-C(5)	1.380(3)	C(9)-N(3)	1.400(3)	O(1W)-H(1W)	0.83(3)
C(4)-C(9)	1.391(3)	C(10)-S(11)	1.794(2)	O(1W)-H(2W)	0.84(3)
C(4)-H(4)	0.9300	C(2)-N(3)	1.326(2)	O(14)-Co(1)	2.0548(13)
C(5)-C(6)	1.398(4)	C(10)-H(10A)	0.9700	S(11)-Co(1)	2.4931(5)
C(5)-H(5)	0.9300	C(10)-H(10B)	0.9700	Co(1)-O(14)#1	2.0548(13)
C(6)-C(7)	1.365(4)	C(12)-C(13)#1	1.524(3)	Co(1)-N(3)	2.1231(16)
C(6)-H(6)	0.9300	C(12)-S(11)	1.805(2)	Co(1)-N(3)#1	2.1231(16)
C(7)-C(8)	1.390(3)	C(12)-H(12A)	0.9700	Co(1)-S(11)#1	2.4931(5)
		C(12)-H(12B)	0.9700	N(1)-H(1N)	0.80(2)
N(3)-C(2)-N(1)	112.51(18)	C(8)-C(9)-N(3)	108.86(18)	C(12)-S(11)-Co(1)	95.02(7)
N(3)-C(2)-C(10)	124.00(18)	C(2)-C(10)-S(11)	112.83(14)	O(14)-Co(1)-O(14)#1	180.00(4)
N(1)-C(2)-C(10)	123.48(18)	C(2)-C(10)-H(10A)	109.0	O(14)-Co(1)-N(3)	90.48(6)
C(5)-C(4)-C(9)	117.7(2)	S(11)-C(10)-H(10A)	109.0	O(14)#1-Co(1)-N(3)	89.52(6)
C(5)-C(4)-H(4)	121.1	C(2)-C(10)-H(10B)	109.0	O(14)-Co(1)-N(3)#1	89.52(6)
C(9)-C(4)-H(4)	121.1	S(11)-C(10)-H(10B)	109.0	O(14)#1-Co(1)-N(3)#1	90.48(6)
C(4)-C(5)-C(6)	121.5(2)	H(10A)-C(10)-H(10B)	107.8	N(3)-Co(1)-N(3)#1	180.0
C(4)-C(5)-H(5)	119.3	C(13)#1-C(12)-S(11)	117.42(16)	O(14)-Co(1)-S(11)#1	82.60(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.3	C(13)#1-C(12)-H(12A)	107.9	O(14)#1-Co(1)-S(11)#1	97.40(4)
C(7)-C(6)-C(5)	121.6(2)	S(11)-C(12)-H(12A)	107.9	N(3)-Co(1)-S(11)#1	99.18(5)
C(7)-C(6)-H(6)	119.2	C(13)#1-C(12)-H(12B)	107.9	N(3)#1-Co(1)-S(11)#1	80.82(5)
C(5)-C(6)-H(6)	119.2	S(11)-C(12)-H(12B)	107.9	O(14)-Co(1)-S(11)	97.40(4)
C(6)-C(7)-C(8)	116.9(2)	H(12A)-C(12)-H(12B)	107.2	O(14)#1-Co(1)-S(11)	82.60(4)
C(6)-C(7)-H(7)	121.6	O(15)-C(13)-O(14)	124.94(19)	N(3)-Co(1)-S(11)	80.82(5)
C(8)-C(7)-H(7)	121.6	O(15)-C(13)-C(12)#1	115.86(19)	N(3)#1-Co(1)-S(11)	99.18(5)
N(1)-C(8)-C(7)	131.8(2)	O(14)-C(13)-C(12)#1	119.19(18)	S(11)#1-Co(1)-S(11)	180.0
N(1)-C(8)-C(9)	105.68(18)	H(1W)-O(1W)-H(2W)	108(3)	C(2)-N(3)-C(9)	105.08(17)
C(7)-C(8)-C(9)	122.5(2)	C(13)-O(14)-Co(1)	124.90(12)	C(2)-N(3)-Co(1)	118.85(13)
C(4)-C(9)-C(8)	119.8(2)	C(10)-S(11)-C(12)	103.29(13)	C(9)-N(3)-Co(1)	135.78(13)
C(4)-C(9)-N(3)	131.4(2)	C(10)-S(11)-Co(1)	97.09(7)	C(2)-N(1)-C(8)	107.85(17)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,-y+1,-z

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$). El exponente factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(2)	33(1)	25(1)	36(1)	1(1)	22(1)	-1(1)
C(4)	37(1)	39(1)	36(1)	2(1)	14(1)	0(1)
C(5)	45(1)	43(1)	38(1)	-2(1)	9(1)	6(1)
C(6)	69(2)	39(1)	31(1)	4(1)	19(1)	14(1)
C(7)	65(2)	32(1)	38(1)	6(1)	32(1)	6(1)
C(8)	46(1)	22(1)	36(1)	2(1)	26(1)	4(1)
C(9)	35(1)	25(1)	29(1)	2(1)	16(1)	6(1)
C(10)	31(1)	42(1)	42(1)	0(1)	22(1)	-8(1)
C(12)	39(1)	42(1)	83(2)	-24(1)	34(1)	-10(1)
C(13)	34(1)	33(1)	33(1)	2(1)	18(1)	2(1)
O(1W)	36(1)	70(1)	73(1)	22(1)	21(1)	-2(1)
O(14)	26(1)	29(1)	40(1)	-4(1)	16(1)	-1(1)
O(15)	43(1)	36(1)	64(1)	-7(1)	25(1)	6(1)
S(11)	25(1)	39(1)	33(1)	0(1)	13(1)	-4(1)
Co(1)	22(1)	24(1)	27(1)	1(1)	13(1)	-2(1)
N(3)	29(1)	30(1)	29(1)	2(1)	16(1)	-2(1)
N(1)	40(1)	33(1)	40(1)	2(1)	28(1)	-7(1)

Tabla 5. Puentes de Hidrogeno para el compuesto [Co(bztb)₂]-2H₂O [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(4)-H(4)...S(11)#1	0.93	2.74	3.500(2)	138.9
C(10)-H(10A)...O(1W)	0.97	2.61	3.315(3)	129.8
C(10)-H(10A)...O(1W)#2	0.97	2.49	3.144(3)	124.4
O(1W)-H(1W)...O(14)	0.83(3)	1.97(3)	2.787(2)	168(3)
O(1W)-H(2W)...O(15)#3	0.84(3)	2.04(3)	2.862(3)	168(3)
N(1)-H(1N)...O(15)#4	0.80(2)	2.15(3)	2.942(2)	168(2)
C(4)-H(4)...S(11)#1	0.93	2.74	3.500(2)	138.9
C(10)-H(10A)...O(1W)	0.97	2.61	3.315(3)	129.8
C(10)-H(10A)...O(1W)#2	0.97	2.49	3.144(3)	124.4
O(1W)-H(1W)...O(14)	0.83(3)	1.97(3)	2.787(2)	168(3)
O(1W)-H(2W)...O(15)#3	0.84(3)	2.04(3)	2.862(3)	168(3)
N(1)-H(1N)...O(15)#4	0.80(2)	2.15(3)	2.942(2)	168(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,-y+1,-z

#2 -x-1,-y+1,-z

#3 x-1/2,-y+3/2,z-1/2

#4 -x-1/2,y-1/2,-z+1/2

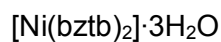


Tabla 1. Características del cristal y datos de refinamiento de estructura.

Formula empírica	C20 H24 N4 Ni O7 S2
Peso molecular	555.26
Temperatura	130(2) K
Radiación	0.71073 Å
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	P 31
Dimensión de celda	
a = 13.7848(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
b = 13.7848(4) Å	$\beta = 90^\circ$.
c = 10.2753(3) Å	$\gamma = 120^\circ$.
Volumen	1690.93(11) Å ³
Z	3
Densidad (calculada)	1.636 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.097 mm ⁻¹
F(000)	864
Tamaño de cristal	0.300 x 0.204 x 0.120 mm ³
Rango para la recolección de θ	3.413 a 26.047°.
Rango de índices	-17 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 17, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexiones colectadas	12427
Reflexiones independientes	4376 [R(int) = 0.0357]
Integridad de $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restricción / parámetros	4376 / 31 / 284
Índice de bondad	
F ²	1.028
R índices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1331
R	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1399

Tabla 2. Coordenadas atómica ($\times 10^4$) y factores de temperatura isotrópico ($\times 10^3$)(\AA^2).

U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor Uij ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(2)	7328(15)	5475(10)	4224(14)	75(4)
C(4)	7965(11)	7551(11)	1858(12)	58(3)
C(5)	9068(13)	8390(11)	1527(19)	82(5)
C(6)	9986(12)	8490(13)	2138(18)	77(5)
C(7)	9896(10)	7761(12)	3080(20)	76(5)
C(8)	8819(11)	6924(11)	3421(13)	57(3)
C(9)	7863(9)	6819(8)	2838(11)	48(3)
C(10)	6642(15)	4478(11)	5040(14)	83(5)
C(12)	4853(12)	2758(10)	3724(10)	52(3)
C(13)	5129(11)	3044(11)	2308(10)	54(3)
C(22)	2933(15)	4558(12)	3920(20)	90(3)
C(24)	2667(14)	2728(11)	1410(20)	90(3)
C(25)	1580(14)	1814(11)	1021(19)	90(3)
C(26)	587(15)	1616(11)	1560(20)	90(3)
C(27)	525(15)	2246(11)	2590(20)	90(3)
C(28)	1579(12)	3112(8)	2984(18)	71(5)
C(29)	2589(13)	3339(9)	2464(16)	68(4)
C(30)	3511(11)	5543(11)	4865(14)	75(4)
C(32)	5050(11)	7293(10)	3209(13)	60(3)
C(33)	5075(10)	6878(11)	1833(11)	55(3)
O(1W)	9080(17)	4864(17)	5893(16)	143(6)
O(2W)	4059(15)	4449(14)	8110(20)	144(6)
O(3W)	177(15)	3983(12)	5684(14)	111(4)
O(14)	5300(7)	3984(7)	1903(7)	56(2)
O(15)	5067(12)	2277(11)	1588(9)	89(4)
O(34)	5273(8)	6107(8)	1655(7)	60(2)
O(35)	4971(11)	7429(10)	969(11)	92(3)
S(11)	5165(3)	3875(2)	4818(3)	65(1)
S(31)	5004(3)	6381(2)	4522(3)	56(1)
Ni(1)	5214(1)	5103(1)	3096(1)	48(1)
N(3)	6924(8)	5891(8)	3381(9)	51(2)
N(1)	8475(9)	6081(8)	4327(11)	61(2)
N(23)	3460(8)	4277(7)	3093(10)	51(2)
N(21)	1832(9)	3918(8)	3944(11)	61(2)

Tabla 3. Distancias de enlace (Å) para [Ni(bztb)₂] \cdot 3H₂O.

C(2)-N(3)	1.308(16)	C(12)-H(12B)	0.9900	C(32)-S(31)	1.823(13)
C(2)-N(1)	1.374(19)	C(13)-O(15)	1.257(15)	C(32)-H(32A)	0.9900
C(2)-C(10)	1.48(2)	C(13)-O(14)	1.266(15)	C(32)-H(32B)	0.9900
C(4)-C(9)	1.381(16)	C(22)-N(23)	1.30(2)	C(33)-O(35)	1.223(15)
C(4)-C(5)	1.416(19)	C(22)-N(21)	1.32(2)	C(33)-O(34)	1.236(16)
C(4)-H(4)	0.9500	C(22)-C(30)	1.528(18)	O(1W)-H(1D)	0.9186
C(5)-C(6)	1.36(3)	C(24)-C(29)	1.41(2)	O(1W)-H(1E)	0.8960
C(5)-H(5)	0.9500	C(24)-C(25)	1.451(19)	O(2W)-H(2D)	0.9128
C(6)-C(7)	1.35(3)	C(24)-H(24)	0.9500	O(2W)-H(2E)	0.9247
C(6)-H(6)	0.9500	C(25)-C(26)	1.37(3)	O(3W)-H(3D)	0.8271
C(7)-C(8)	1.40(2)	C(25)-H(25)	0.9500	O(3W)-H(3E)	0.8488
C(7)-H(7)	0.9500	C(26)-C(27)	1.39(3)	O(14)-Ni(1)	2.020(8)
C(8)-N(1)	1.375(18)	C(26)-H(26)	0.9500	O(34)-Ni(1)	2.000(8)
C(8)-C(9)	1.388(17)	C(27)-C(28)	1.403(18)	S(11)-Ni(1)	2.427(3)
C(9)-N(3)	1.403(15)	C(27)-H(27)	0.9500	S(31)-Ni(1)	2.417(3)
C(10)-S(11)	1.788(18)	C(28)-C(29)	1.37(2)	Ni(1)-N(3)	2.065(9)
C(10)-H(10A)	0.9900	C(28)-N(21)	1.39(2)	Ni(1)-N(23)	2.095(9)
C(12)-C(13)	1.506(15)	C(29)-N(23)	1.407(14)	N(1)-H(1G)	0.92(3)
C(12)-S(11)	1.777(11)	C(30)-S(31)	1.822(13)	N(21)-H(21G)	0.93(3)
C(12)-H(12A)	0.9900	C(32)-C(33)	1.532(18)	C(32)-S(31)	1.823(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabla 4. Ángulos de enlace para [Ni(bztb)₂] \cdot 3H₂O.

N(3)-C(2)-N(1)	113.4(12)	C(29)-C(24)-H(24)	123.9	C(33)-O(34)-Ni(1)	122.3(8)
N(3)-C(2)-C(10)	124.6(14)	C(25)-C(24)-H(24)	123.9	C(12)-S(11)-C(10)	102.1(8)
N(1)-C(2)-C(10)	121.9(12)	C(26)-C(25)-C(24)	123.6(16)	C(12)-S(11)-Ni(1)	93.1(4)
C(9)-C(4)-C(5)	116.6(13)	C(26)-C(25)-H(25)	118.2	C(10)-S(11)-Ni(1)	98.1(4)
C(5)-C(4)-H(4)	121.7	C(24)-C(25)-H(25)	118.2	C(30)-S(31)-C(32)	102.7(7)
C(6)-C(5)-C(4)	122.5(15)	C(25)-C(26)-C(27)	123.3(13)	C(30)-S(31)-Ni(1)	99.5(4)
C(6)-C(5)-H(5)	118.8	C(25)-C(26)-H(26)	118.4	C(32)-S(31)-Ni(1)	94.5(4)
C(4)-C(5)-H(5)	118.8	C(27)-C(26)-H(26)	118.4	O(34)-Ni(1)-O(14)	94.7(3)
C(7)-C(6)-C(5)	121.3(13)	C(26)-C(27)-C(28)	112.9(19)	O(34)-Ni(1)-N(3)	95.7(4)
C(7)-C(6)-H(6)	119.3	C(26)-C(27)-H(27)	123.5	O(14)-Ni(1)-N(3)	90.0(4)
C(5)-C(6)-H(6)	119.3	C(28)-C(27)-H(27)	123.5	O(34)-Ni(1)-N(23)	90.7(4)
C(6)-C(7)-C(8)	117.3(14)	C(29)-C(28)-N(21)	105.9(10)	O(14)-Ni(1)-N(23)	94.4(3)
C(6)-C(7)-H(7)	121.3	C(29)-C(28)-C(27)	125.5(17)	N(3)-Ni(1)-N(23)	171.9(4)
N(1)-C(8)-C(9)	107.2(11)	N(21)-C(28)-C(27)	128.6(18)	O(34)-Ni(1)-S(31)	85.6(3)
N(1)-C(8)-C(7)	130.2(13)	C(28)-C(29)-C(24)	122.3(12)	O(14)-Ni(1)-S(31)	177.0(3)
C(9)-C(8)-C(7)	122.6(14)	C(28)-C(29)-N(23)	109.4(13)	N(3)-Ni(1)-S(31)	93.0(3)
C(4)-C(9)-C(8)	119.6(11)	C(24)-C(29)-N(23)	128.2(15)	N(23)-Ni(1)-S(31)	82.6(3)
C(4)-C(9)-N(3)	131.8(11)	C(22)-C(30)-S(31)	111.2(12)	O(34)-Ni(1)-S(11)	178.8(3)
C(8)-C(9)-N(3)	108.6(11)	C(22)-C(30)-H(30A)	109.4	O(14)-Ni(1)-S(11)	84.3(2)
C(2)-C(10)-S(11)	114.2(10)	C(22)-C(30)-H(30B)	109.4	N(3)-Ni(1)-S(11)	83.7(3)
C(2)-C(10)-H(10A)	108.7	S(31)-C(30)-H(30B)	109.4	N(23)-Ni(1)-S(11)	90.0(3)
S(11)-C(10)-H(10B)	108.7	H(30A)-C(30)-H(30B)	108.0	S(31)-Ni(1)-S(11)	95.42(11)
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.6	C(33)-C(32)-S(31)	115.2(9)	C(2)-N(3)-C(9)	105.2(11)
C(13)-C(12)-S(11)	117.7(8)	C(33)-C(32)-H(32A)	108.5	C(2)-N(3)-Ni(1)	119.2(10)
C(13)-C(12)-H(12A)	107.9	S(31)-C(32)-H(32A)	108.5	C(9)-N(3)-Ni(1)	135.5(8)
S(11)-C(12)-H(12B)	107.9	S(31)-C(32)-H(32B)	108.5	C(2)-N(1)-C(8)	105.5(10)
H(12A)-C(12)-H(12B)	107.2	H(32A)-C(32)-H(32B)	107.5	C(2)-N(1)-H(1G)	119(9)
O(15)-C(13)-O(14)	124.6(11)	O(35)-C(33)-O(34)	124.9(12)	C(8)-N(1)-H(1G)	135(10)
O(15)-C(13)-C(12)	116.5(11)	O(35)-C(33)-C(32)	114.0(12)	C(22)-N(23)-C(29)	103.2(12)
O(14)-C(13)-C(12)	118.5(10)	O(34)-C(33)-C(32)	120.9(10)	C(22)-N(23)-Ni(1)	120.2(8)
N(23)-C(22)-N(21)	116.0(12)	H(1D)-O(1W)-H(1E)	112.7	C(29)-N(23)-Ni(1)	136.3(10)
N(23)-C(22)-C(30)	124.1(15)	H(2D)-O(2W)-H(2E)	99.3	C(22)-N(21)-C(28)	105.5(14)
N(21)-C(22)-C(30)	119.9(18)	H(3D)-O(3W)-H(3E)	108.0	C(22)-N(21)-H(21G)	119(9)
C(29)-C(24)-C(25)	112.2(18)	C(13)-O(14)-Ni(1)	122.1(7)	C(28)-N(21)-H(21G)	135(9)

Tabla 5. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$). El exponente factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(2)	112(12)	45(6)	59(8)	-14(6)	-48(8)	32(7)
C(4)	59(7)	65(7)	58(7)	23(6)	36(6)	38(6)
C(5)	94(11)	52(7)	108(12)	21(8)	61(10)	44(7)
C(6)	53(8)	64(8)	110(12)	-17(9)	33(8)	25(6)
C(7)	49(6)	65(8)	114(12)	-47(10)	8(8)	29(6)
C(8)	69(7)	60(7)	65(8)	-30(6)	-11(6)	49(6)
C(9)	59(6)	44(5)	51(6)	-4(5)	9(5)	32(5)
C(10)	114(12)	52(7)	53(8)	20(6)	-30(8)	18(7)
C(12)	76(8)	48(6)	36(5)	2(5)	-4(5)	34(6)
C(13)	75(8)	68(7)	27(5)	-6(5)	-9(5)	40(6)
C(22)	100(4)	48(3)	123(6)	-29(3)	-72(5)	38(3)
C(24)	100(4)	48(3)	123(6)	-29(3)	-72(5)	38(3)
C(25)	100(4)	48(3)	123(6)	-29(3)	-72(5)	38(3)
C(26)	100(4)	48(3)	123(6)	-29(3)	-72(5)	38(3)
C(27)	100(4)	48(3)	123(6)	-29(3)	-72(5)	38(3)
C(28)	63(7)	26(5)	109(12)	21(6)	-46(8)	12(5)
C(29)	86(10)	29(5)	90(10)	-21(6)	-54(8)	29(6)
C(30)	76(8)	49(6)	52(7)	-14(6)	16(7)	-6(6)
C(32)	66(7)	53(6)	56(7)	6(6)	5(6)	26(6)
C(33)	49(6)	61(7)	38(6)	7(5)	-7(5)	15(5)
O(1W)	168(16)	167(15)	87(10)	-5(10)	-8(10)	79(13)
O(2W)	128(11)	127(13)	195(18)	-28(13)	-14(14)	77(11)
O(3W)	147(12)	115(10)	89(9)	13(8)	1(8)	78(9)
O(14)	73(5)	59(5)	27(3)	1(3)	0(3)	26(4)
O(15)	157(10)	125(9)	42(5)	-11(5)	-8(6)	113(8)
O(34)	89(6)	63(5)	32(4)	-4(4)	-18(4)	41(5)
O(35)	125(9)	95(7)	70(6)	33(6)	-1(6)	66(7)
S(11)	104(2)	36(1)	24(1)	2(1)	-3(1)	12(1)
S(31)	68(2)	37(1)	35(1)	-11(1)	-13(1)	3(1)
Ni(1)	61(1)	41(1)	23(1)	0(1)	-7(1)	12(1)
N(3)	52(5)	41(5)	45(5)	3(4)	-8(4)	11(4)
N(1)	68(5)	48(4)	60(4)	0(3)	-20(4)	25(3)
N(23)	59(5)	26(4)	50(5)	-18(4)	-16(5)	7(4)
N(21)	68(5)	48(4)	60(4)	0(3)	-20(4)	25(3)

Tabla 6. Puentes de Hidrogeno para el compuesto [Ni(bztb)₂] \cdot 3H₂O [Å and °].

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
C(4)-H(4)...O(34)	0.95	2.51	3.224(17)	131.5
C(10)-H(10A)...O(15)#1	0.99	2.40	3.381(17)	171.7
C(10)-H(10B)...O(15)#2	0.99	2.38	3.33(2)	162.2
C(12)-H(12A)...O(14)#2	0.99	2.51	3.482(14)	167.3
C(24)-H(24)...O(14)	0.95	2.51	3.185(18)	128.3
C(30)-H(30A)...O(35)#3	0.99	2.25	3.112(17)	144.8
C(30)-H(30B)...O(35)#4	0.99	2.65	3.63(2)	169.0
O(1W)-H(1D)...O(15)#2	0.92	1.81	2.71(2)	164.5
O(1W)-H(1E)...O(14)#1	0.90	1.91	2.791(18)	168.4
O(2W)-H(2D)...O(35)#3	0.91	1.85	2.74(2)	164.3
O(2W)-H(2E)...O(3W)#4	0.92	1.81	2.73(2)	170.4
O(3W)-H(3D)...O(34)#3	0.83	2.07	2.879(17)	166.3
O(3W)-H(3E)...O(15)#5	0.85	2.27	3.03(2)	149.0
N(1)-H(1G)...O(1W)	0.92(3)	1.86(6)	2.74(2)	158(12)
N(1)-H(1G)...O(2W)#6	0.92(3)	2.09(10)	2.781(19)	131(11)
N(21)-H(21G)...O(3W)	0.93(3)	2.03(5)	2.94(2)	164(13)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+y+1, -x+1, z+2/3$

#2 $-y+1, x-y, z+1/3$

#3 $-x+y, -x+1, z+2/3$

#4 $-y+1, x-y+1, z+1/3$

#5 $-y, x-y, z+1/3$

#6 $-x+y+1, -x+1, z-1/3$

Anexo II

Tablas propiedades magnéticas

Tabla II.1. Constantes de Pascal para algunos átomos.

Átomo	$\chi_A(10^{-6}cm^3mol^{-1})$	Átomo	$\chi_A(10^{-6}cm^3mol^{-1})$
H	-2.93	F	-6.3
C	-6.00	Cl	-20.1
C(Aromático)	-6.24	Br	-30.6
N	-5.57	I	-44.6
N(Aromático)	-4.61	Mg ²⁺	-5
N(Monoamida)	-1.54	Zn ²⁺	-15
O	-4.61	Pb ²⁺	-32
O ₂ (carboxilato)	-7.65	Ca ²⁺	-10.4
S	-15.0	Fe ²⁺	-12.8
P	-26.3	Cu ²⁺	-12.8
Ni ²⁺	-12.8	Co ²⁺	-12.8

Tabla II.2. Temperatura de Curie para varios ferromagnetos típicos

Material	Temperatura de Curie $T_C(K)$
Hierro (Fe)	1043
Cobalto (Co)	1403
Níquel (Ni)	631
Gadolinio (Gd)	293
GdNi ₂	79
AlNiCo	1123
SmCo ₅	993
Nd ₂ Fe ₁₄ B	585

Tabla II.3. Propiedades nucleares de algunos núcleos

Isotopo	Espín	Abundancia relativa %	Radio Giromagnética $\gamma \times 10^{27} [\text{JT}^{-1}]$
^1H	$\frac{1}{2}$	99.988	28.2105
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1.07	7.0933
^{14}N	1	99.636	2.0378
^{19}F	$\frac{1}{2}$	100	26.5396
^{31}P	$\frac{3}{2}$	100	11.4198
^{59}Co	$\frac{7}{2}$	100	8.215
^{63}Cu	$\frac{3}{2}$	69.15	8.010

Tabla II.4. Coeficiente de la expansión binomial $(1+x)^n$.

N	Patrón	Coeficiente								
0		1								
1	Doblete	1 1								
2	Triplete	1 2 1								
3	Cuadruplete	1 3 3 1								
4	Quintuplete	1 4 6 4 1								
5	Sextuplete	1 5 10 10 5 1								
6	Septuplete	1 6 15 20 15 6 1								
7	Octuplete	1 7 21 35 35 21 7 1								
8	Nanoplete	1 8 28 56 70 56 28 8 1								

Tabla II.5. *Bandas de frecuencia y campos usadas en los espectrómetros de RPE.*

Banda	Frecuencia		Campo	
	λ [mm]	ν [GHz]	B_0 [T]	
L	300	1	0.03	
S	100	3	0.11	
C	75	4	0.14	
X	30	9.5	0.33	
P	20	15	0.54	
K	12.5	24	0.86	
Q	8.5	35	1.25	
U	6	50	1.8	
V	4.6	65	2.3	
E	4	75	2.7	
W	3.2	95	3.5	
F	2.7	111	3.9	
D	2.1	140	4.9	
J	1.1	285	10.2	

Anexo III

Trabajos presentados en foros Nacionales e Internacionales

CONGRESOS

Semana de la Investigación, FQ 2014. “Propiedades magneto-estructurales de compuestos de coordinación mono- y di-nucleares con benzazoles 2-sustituídos”. UNAM, Ciudad Universitaria, D.F., 2014. Nacional.

Semana de la Química, FQ 2013. “Compuestos de coordinación polinucleares con benzazoles: Estudio de sus propiedades químicas, estructurales y magnéticas”. UNAM, Ciudad Universitaria, D.F., 2013. Nacional.

Zing Conference 2013. “Reactivity, structure and chirality of mono and polynuclear coordination compounds”. Cancun, México 2013. Internacional.

QUIMIUNAM 2012. “Nuevos compuestos de coordinación con benzazoles 2-sustituídos: Estudio de sus propiedades químicas, estructurales y magnéticas”, UNAM, Ciudad Universitaria, D.F., 2012. Nacional.

EICC-1. “Polynuclear Coordination compound with benzazoles: Structure, spectroscopic and magnetic study”. Manchester, UK, 2011. Internacional

CONFERENCIAS

EQI-6. “Compuestos de coordinación con benzazoles 2-sustituídos: Estudio de sus propiedades químicas, estructurales y magnéticas”, BUAP, Puebla, 2013. Nacional

QUIMIUNAM 2013. “Compuestos de coordinación mono y dinucleares con benzazoles 2-sustituídos: Estudio de sus propiedades magneto-”, UNAM, Ciudad Universitaria, D.F., 2013. Nacional.

Anexo IV

PUBLICACIÓN

Structural, magnetic and theoretical study of mononuclear nickel(II) and cobalt(II) compounds of a benzimidazole thiobutanoic acid derivative. F. Yoe, M. Flores-Alamo, F. Morales, R. Escudero, H. Cortes-Hernández, M. Castro, N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta* 423 (2014) 36.



Structural, magnetic and theoretical study of mononuclear nickel(II) and cobalt(II) compounds of a benzimidazole thiobutanoic acid derivative



Francisco Yoe^a, Marcos Flores-Alamo^a, Francisco Morales^b, Roberto Escudero^{b,*}, Héctor Cortes-Hernández^c, Miguel Castro^c, Norah Barba-Behrens^{a,*}

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, Mexico

^bInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, Mexico

^cDepartamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 March 2014

Received in revised form 3 July 2014

Accepted 9 July 2014

Available online 25 July 2014

Keywords:

4-(Benzimidazol-2-yl)-3-thiobutanoic acid

Co²⁺ and Ni²⁺ compounds

Antiferromagnetic behavior

Non-covalent interactions

ABSTRACT

A structural, magnetic and theoretical study of the mononuclear octahedral cobalt(II) and nickel(II) coordination compounds with the tridentate ligand, 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiobutanoic acid (Hbztb), was performed. At low temperature, both compounds present weak antiferromagnetic couplings via intermolecular interactions. In the [Co(bztb)₂]·H₂O compound, intermolecular hydrogen bonding between the benzimidazolic nitrogen atom and the neighboring carboxylic oxygen contribute to the magnetic pathway for the coupling between the cobalt(II) mononuclear complexes. Whereas in [Ni(bztb)₂]·3H₂O, two nickel(II) compounds are linked by non-covalent interactions through water molecules, [(Ni(bztb)₂)₂·(H₂O)₃]·Ni(bztb)₂, which play an important role on the super-exchange magnetic coupling contributing to the magnetic MO. The magnetic behavior of both coordination compounds was analyzed by DFT theoretical calculations.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, it has been a considerable interest on supramolecular self-assembly of coordination polymers, where the construction of molecular networks based on organic ligands and metal ions has been a useful approach. These systems have potential utility as molecular-based magnetic materials, induced by metal–metal interactions [1–3], through bridging ligands [4–7] or intermolecular non-covalent interactions such as hydrogen bonding and π – π stacking [1,8,9].

Recently it has been shown that mono-, bis- or tris-chelate mononuclear transition metal coordination compounds may present magnetic interactions, ferromagnetic [10–13] or antiferromagnetic [14–18]. In all cases, this magnetic behavior is due to non-covalent intermolecular forces [18–23].

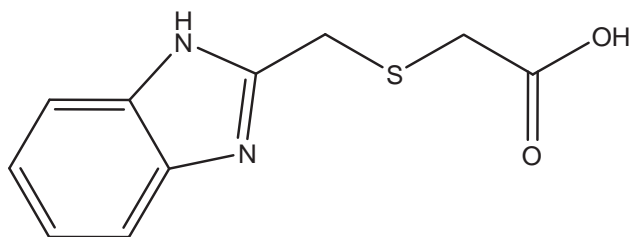
Benzazoles and their derivatives are an important class of compounds that occur widely as biologically active natural products, their derivatives may present biocide, or antineoplastic properties [24–30]. Among these derivatives there are several examples of 2-substituted benzimidazoles that stabilize a free radical, such as

2-(N-tert-butylaminoxyl)-benzimidazole [31,32], 2-nitronyl nitroxide benzimidazole [10] and 2-mercaptobenzimidazole [33].

The presence of N, S, O atoms in tridentate ligands is highly relevant when interacting with transition metal ions, stabilizing different coordination numbers and geometries [34–37]. Some of these ligands may be regarded as mimics of amino acid side chains, which are involved in coordination to metal ions in proteins and metalloenzymes [38,39]. These tridentate model compounds have shown to mimic metalloenzyme catalytic activities [39,40], or they may interact with DNA fractions [41–43]. Additionally, these coordination compounds may present catalytic activity [44,45] or photoluminescent properties [46,47].

The 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiobutanoic acid (Hbztb), Scheme 1, is a tridentate ligand bearing N, O and S donor atoms [48], where the sulfur is a stereogenic atom, that upon coordination to a metal ion adopts a *S* or *R* conformation. This ligand may stabilize different octahedral geometrical isomers, *fac* or *mer*, with a *cis-cis-cis* or *cis-cis-trans* arrangements [49]. We were interested to investigate the magnetic properties of mononuclear coordination compounds of cobalt(II) and nickel(II) with this versatile ligand, which may contribute to the understanding of non-covalent interactions into their magnetic properties. Herein we report the synthesis, structural characterization and magnetic properties of the obtained com-

* Corresponding author. Tel./fax: +52 (55)5622 3810.
E-mail address: norah@unam.mx (N. Barba-Behrens).



Scheme 1. Structure of 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiobutanoic acid (Hbztb).

pounds. DFT calculations were performed to analyze the contribution of non-covalent interactions on their magnetic couplings.

2. Experimental

2.1. Physical measurements

IR spectra in the range 4000–400 cm^{-1} were recorded in a Perkin Elmer FT-IR Spectrum 400 spectrophotometer with a universal ATR sampling accessory at 298 K. Electronic spectra of powdered crystalline samples were measured, over the range 40000–5000 cm^{-1} , by the diffuse reflectance method on a Cary-5000 Varian spectrophotometer at 298 K. Elemental analyses were carried out with a Fisons EA 1108 analyzer. Magnetic susceptibility measurements at RT of powdered samples were recorded on a Johnson–Matthey DG8 5HJ balance, using the Gouy method. Variable-temperature magnetic susceptibility data for **1** and **2** were collected using a Quantum Design MPMS SQUID magnetometer equipped with 5 T magnet, in a range of 2–300 K. EPR spectra were recorded on polycrystalline samples with a Bruker Elexsys E500 spectrometer using the X-band (9.45 GHz) microwave frequency operating at 100 kHz.

2.2. Materials

The metal salts $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiobutanoic acid (Aldrich Chem) and methanol (J.T. Baker) were used without further purification.

2.3. Synthesis

The same compounds were obtained regardless of the metal salt used in the synthesis, acetate or nitrate. The synthesis of the coordination compounds, when using the acetate salts, is described below.

2.3.1. Synthesis of compound $[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Cobalt(II) acetate trihydrate (0.0119 g, 0.05 mmol) was dissolved in methanol (1 mL) and added to solution of 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiobutanoic acid (Hbztb) (0.0222 g, 0.1 mmol) in methanol (4 mL). A dark pink solution was refluxed for 2 h and the solution was allowed to stand at low temperature for 3 weeks. The resulting dark pink crystals were suitable for X-ray diffraction analysis. (Yield 0.025 g, 73%). *Anal.* Found: C, 46.16; H, 3.55; N, 10.83%. Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Co}$: C, 46.24%; H, 3.88%; N, 10.79%. IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1627, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1605, $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1278, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1575, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1381; UV–Vis–NIR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: $\nu_1 = 8250$, $\nu_2 = 16500$, $\nu_3 = 20450$. RT $\mu_{\text{eff}} = 6.48 \text{ BM}/\text{Co}^{2+}$.

2.3.2. Synthesis of compound $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

In a similar procedure to that described above, addition of Hbztb (0.0222 g, 0.1 mmol) to $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.0124 g, 0.05 mmol)

gave a light green solution. It was allowed to stand at low temperature for three weeks. Pale green crystals suitable for X-ray diffraction analysis were isolated. (Yield: 0.0181 g, 53%). *Anal.* Found: C, 43.76; H, 4.46; N, 10.04%. Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{Ni}$: C, 43.31; H, 4.36; N, 10.10%. IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1632, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1603, $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1277, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1583, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1367; UV–Vis–NIR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: $\nu_1 = 9300$, $\nu_2 = 15500$, $\nu_3 = 25000$: RT $\mu_{\text{eff}} = 4.69 \text{ BM}/\text{Ni}^{2+}$.

2.4. X-ray crystallographic study

The crystals of **1** and **2** were mounted on glass fiber and studied with a Oxford Diffraction Gemini “A” diffractometer with a CCD area detector, with radiation source of $\lambda_{\text{Mo K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ using graphite-monochromatized radiation. CrysAlis Pro and CrysAlis RED software packages [50] were used for data collection and data integration. A data sets consisted of frames of intensity data collected with a frame width of 1° in ω , a counting time of 1.7–6.8 s/frame, and a crystal-to-detector distance of 55.00 mm. The double pass method of scanning was used to exclude any noise. The collected frames were integrated by using an orientation matrix determined from the narrow frame scans. Final cell constants were determined by a global refinement; collected data were corrected for absorbance by using analytical numeric absorption correction [51] using a multifaceted crystal model based on expressions upon the Laue symmetry using equivalent reflections.

Structure solution and refinement were carried out with the program(s): SHELXS97 [52], SHELXL97; for molecular graphics: ORTEP-3 for Windows [53] and the software used to prepare material for publication: WinGX 1.80.05 [54,55].

Full-matrix least-squares refinement was carried out by minimizing $(F_o^2 - F_c^2)^2$. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. For **1** the H atoms of the water group (H–O) and amine group (H–N) were located in a difference map and refined isotropically with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5$ and $1.2 U_{\text{eq}}$ for (O) and (N) respectively, while

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1** and **2**.

Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Co}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{Ni}$
Formula weight	537.47	555.26
Color, habit	pink lamina	green plate
Crystal size (mm)	$0.51 \times 26 \times 0.11$	$0.30 \times 0.20 \times 0.12$
Crystal system	monoclinic	hexagonal
Space group	$P2_1/n$	$P3_1$
Unit cell dimensions		
<i>a</i> (Å)	9.3674(6)	13.78485(4)
<i>b</i> (Å)	13.3630(8)	13.7848(4)
<i>c</i> (Å)	9.7109(7)	10.2753(3)
α ($^\circ$)	90	90
β ($^\circ$)	116.19(9)	90
γ ($^\circ$)	90	120
<i>V</i> (Å ³)	1090.73(12)	1690.93(9)
<i>Z</i>	2	3
Absorption coefficient (mm^{-1})	1.025	1.097
2θ range ($^\circ$)	3.84–26.05	3.41–26.05
<i>D</i> _{calc} (Mg/m ³)	1.636	1.636
Temperature (K)	298 (2)	130 (2)
Reflections collected	7805	12 427
Independent reflections (<i>R</i> _{int})	2156 (3.17%)	4376 (3.57%)
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (%)	<i>R</i> ₁ = 0.0293, <i>wR</i> ₂ = 0.067	<i>R</i> ₁ = 0.0541, <i>wR</i> ₂ = 0.135
<i>R</i> indices [all data] (%)	<i>R</i> ₁ = 0.0381, <i>wR</i> ₂ = 0.073	<i>R</i> ₁ = 0.0641, <i>wR</i> ₂ = 0.142
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> ² , <i>S</i>	1.054	1.017
Data-to-parameters ratio	2156/0/160	4376/51/332

Symmetry operation for compound **1**: *x, y, z*; $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; $-x, -y, -z$; $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$.

Symmetry operation for compound **2**: *x, y, z*; $-y, x - y, 1/3 + z$; $-x + y, -x, 2/3 + z$.

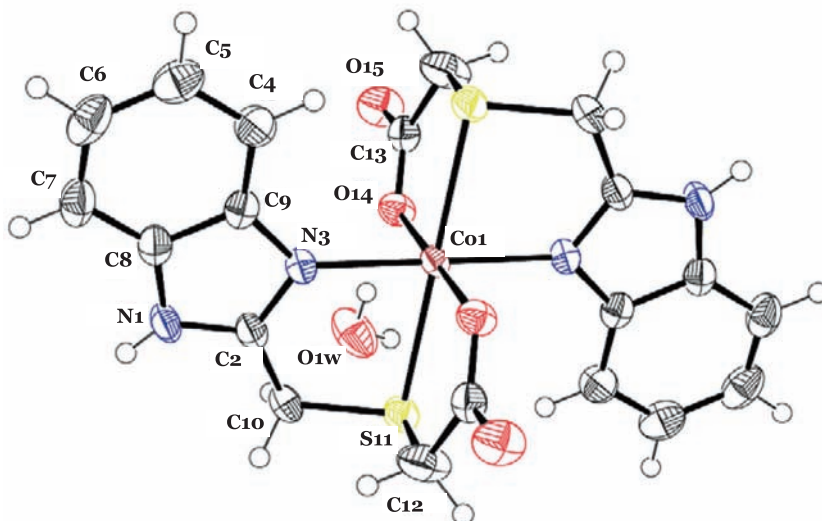


Fig. 1. ORTEP diagram of compound $[\text{Co}(\text{bzbtb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1. (Displacement ellipsoids are drawn at 30% probability).

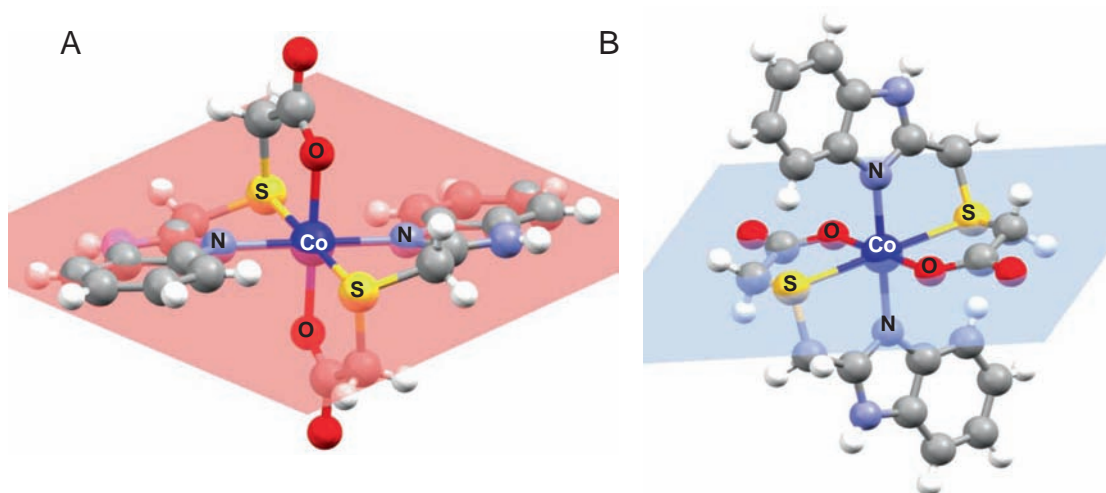


Fig. 2. $[\text{Co}(\text{bzbtb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: (A) plane N3, S11, N3a, S11a; (B) plane O14, S11, O14a, S11a.

Table 2

Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$) for the cobalt(II) 1 and nickel(II) 2 compounds.

Co(1)–N(3)	2.123(16) Å	N(3)–Co(1)–S(11)	80.82(5) $^\circ$		
Co(1)–S(11)	2.493(5) Å	N(3)–Co(1)–O(14)	90.48(6) $^\circ$		
Co(1)–O(14)	2.054(13) Å	O(14)–Co(1)–S(11)	97.40(4) $^\circ$		
Ni(1)–N(23)	2.064(7) Å	Ni(1)–N(3)	2.099(7) Å		
S(11)–Ni(1)	2.417(2) Å	S(31)–Ni(1)	2.425(2) Å		
O(14)–Ni(1)	2.002(5) Å	O(34)–Ni(1)	2.019(6) Å		
N(23)–Ni(1)–N(3)	172.1(3) $^\circ$	S(11)–Ni(1)–S(31)	95.46(8) $^\circ$	O(14)–Ni(1)–O(34)	94.6(2) $^\circ$
N(23)–Ni(1)–S(11)	92.9(2) $^\circ$	O(14)–Ni(1)–S(11)	85.54(19) $^\circ$	O(14)–Ni(1)–N(23)	95.6(3) $^\circ$
N(3)–Ni(1)–S(11)	82.63(18) $^\circ$	O(34)–Ni(1)–S(11)	177.03(19) $^\circ$	O(34)–Ni(1)–N(23)	90.0(3) $^\circ$
N(23)–Ni(1)–S(31)	83.75(19) $^\circ$	O(14)–Ni(1)–S(31)	178.8(2) $^\circ$	O(14)–Ni(1)–N(3)	90.5(3) $^\circ$
N(3)–Ni(1)–S(31)	90.2(2) $^\circ$	O(34)–Ni(1)–S(31)	84.41(17) $^\circ$	O(34)–Ni(1)–N(3)	94.4(2) $^\circ$

for **2** the H atoms of the water group (H–O) and amine group (H–N) were located in a difference map and refined as riding on their parent atoms with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5$ and $1.2 U_{\text{eq}}$ for (O) and (N) respectively. H atoms attached to C atoms were placed in geometrically idealized positions and refined as riding on their parent atoms, with C–H = 0.93–0.99 Å and with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ for aromatic and methylene groups. The crystal **2** studied was a racemic twin; the minor twin component refined to 26(3)%. Crystal data and experimental details of the structures determination are listed in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Spectroscopic characterization

The diffuse reflectance spectrum of $[\text{Co}(\text{bzbtb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1**, presented bands characteristic of an octahedral geometry for cobalt(II), $\nu_1 {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, at 8250 cm^{-1} ; $\nu_2 {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ at 16500 cm^{-1} and $\nu_3 {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ at 20450 cm^{-1} . Compound $[\text{Ni}(\text{bzbtb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **2**, showed transitions at 9300, 15500 and

Table 3
Hydrogen bonds for **1** and **2** [(Å) and (°)].

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
[Co(bzbtb)₂]·2H₂O				
O(1W)–H(1W)···O(14)#2	0.83(3)	1.97(3)	2.787(2)	168(3)
N(1)–H(1N)···O(15)#3	0.80(2)	2.16(3)	2.943(2)	168(2)
O(1W)–H(2W)···O(15)#4	0.84(3)	2.04(3)	2.862(3)	168(3)
[Ni(bzbtb)₂]·3H₂O				
N(21)–H(1)···O(3W)#1	0.93(2)	2.03(3)	2.935(14)	164(1)
N(1)–H(1)···O(1W)#1	0.94(11)	1.86(11)	2.738(3)	158(1)
O(1W)–H(1)···O(15)#2	0.66	1.80(2)	2.706(2)	164(1)
O(2W)–H(2)···O(35)#3	0.91	1.85(1)	2.741(2)	164(1)
O(3W)–H(2)···O(34)#3	0.83	2.07(8)	2.879(2)	166(1)
O(2W)–H(2E)···O(3W)#4	0.94	1.81(2)	2.729(3)	170(1)
O(3W)–H(3E)···O(15)#5	0.85	2.27(1)	3.033(2)	149(1)
N(1)–H(2)···O(2W)#6	0.94(11)	2.10(10)	2.781(13)	130(1)

D = donor, A = acceptor.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for **1**: #1 $-x, -y + 1, -z$ #2 x, y, z #3 $-x - 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$ #4 $x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for **2**: #1 x, y, z ; #2 $-x + y + 1, -x + 1, z + 2/3$; #3 $-x + y, -x + 1, z + 2/3$; #4 $-y + 1, x - y + 1, z + 1/3$; #5 $-y, x - y, z + 1/3$; #6 $-x + y + 1, -x + 1, z - 1/3$.

25 000 cm^{-1} , assigned to $\nu_1 \text{}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$, $\nu_2 \text{}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$, and $\nu_3 \text{}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow \text{}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$, for a nickel(II) in an octahedral geometry.

3.2. X-ray diffraction analysis

There are only three reported X-ray crystal structures of coordination compounds with bzbtb, [Re(bzbtb)(CO)₃] [35], [Ni(bzbtb)₂]·3EtOH and [Cu(bzbtb)₂]·2H₂O [49]. All of them are mononuclear compounds, where the deprotonated bzbtb behaves as a tridentate ligand giving place to *fac*-octahedral geometries. The [Ni(bzbtb)₂]·3EtOH and [Cu(bzbtb)₂]·2H₂O compounds crystallized

in a monoclinic system (P_{21}/n). Nevertheless, they stabilized different isomers, being the nickel(II) compound an all-*cis* isomer, while in the copper(II) compound the sulfur atoms are *trans*- to each other. The complexes obtained in this work present different isomers to both compounds, as will be discussed.

3.2.1. Compound [Co(bzbtb)₂]·2H₂O **1**

Compound **1** consists of two deprotonated 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiabutanoic ligands (bzbtb), tricoordinated to the metal center. The cobalt(II) ion stabilizes a *fac*-octahedral geometry, with the bzbtb donor atoms in an all-*trans* arrangement, which can be described as *fac*-all *trans*, Fig. 1.

Two nitrogen and two sulfur atoms are in an equatorial square planar arrangement around the cobalt(II), the plane N3, S11, N3a, S11a shows a slight distortion of 0.0168 Å, Fig. 2A. Deviations from the orthogonality are shown by the distances Co1–N3 2.123(1), Co1–S11 2.493(1) Å, and bond angles N3–Co1–S11 of 80.82(5), N3–Co1–S11a 99.18(5)° (Table 2). Coordination of the oxygen and sulfur atoms form chelate angles of O14–Co1–S11, 82.60(4) and O14–Co1–S11a, 97.40(4)°, with the oxygen and sulfur atoms (O14, S11, O14a, S11a) forming a fairly regular square planar plane, with a deviation of only 0.0036 Å, Fig. 2B. The distance Co–O 2.055(1) Å, is in the expected range for a Co–O bond length in similar tridentate compounds (Co–O 2.065(6) Å) [56].

It is observed an intermolecular hydrogen bonding between the proton of the benzimidazole nitrogen atom with the oxygen atom from a neighboring carboxylate group (N3–H···O15), with an angle of 168° and a distance D···A of 2.16 Å, which may be considered as a strong interaction. The water molecule present hydrogen bonds with two adjacent carboxylate oxygen atoms, O1w–H2w···O15a and O1w–H1w···O14, with symmetry operations x, y, z and $x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$ respectively (Table 3, Fig. 3), providing complex tridimensional interactions in a supramolecular array

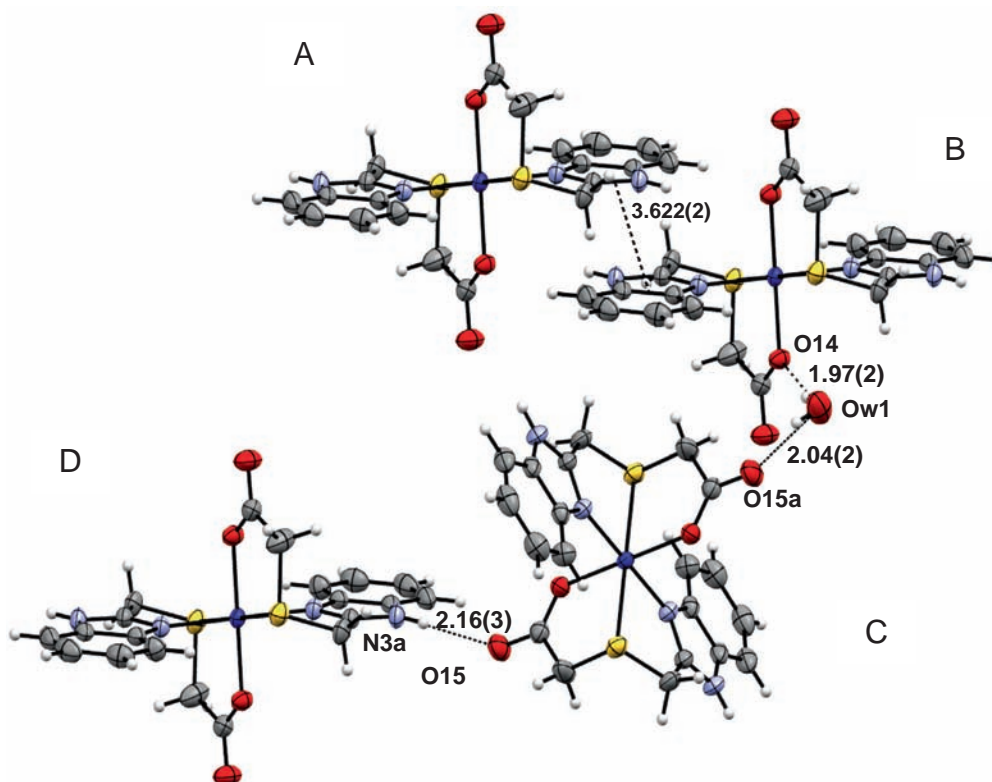


Fig. 3. Intermolecular interactions (Å), in [Co(bzbtb)₂]·2H₂O: π -stacking of the aromatic rings; hydrogen bonding between N3–H···O15–C13; hydrogen bonding of two different carboxylate oxygen atoms with a water molecule: C13–O15a···H–Ow1 and C13–O14···H–Ow1.

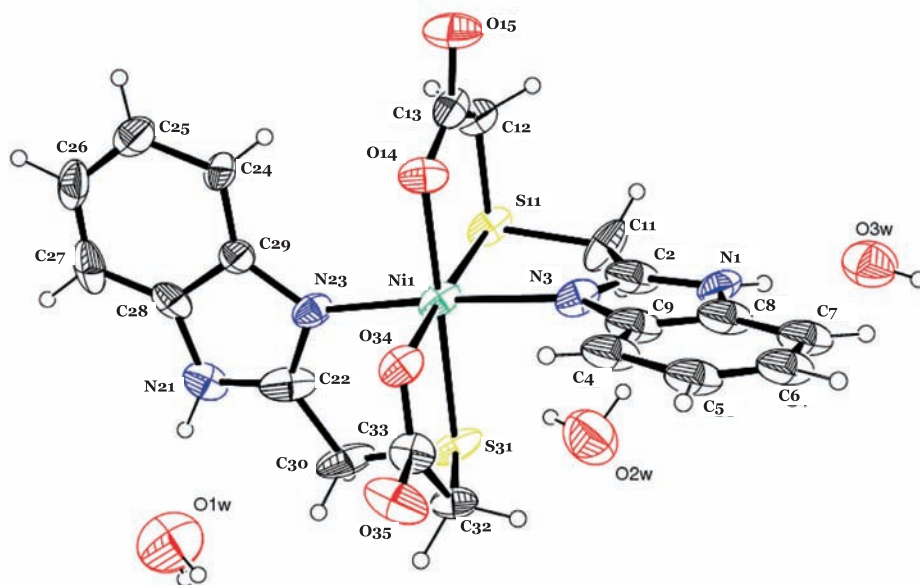


Fig. 4. ORTEP diagram of compound $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2. (Displacement ellipsoids are drawn at 30% probability).

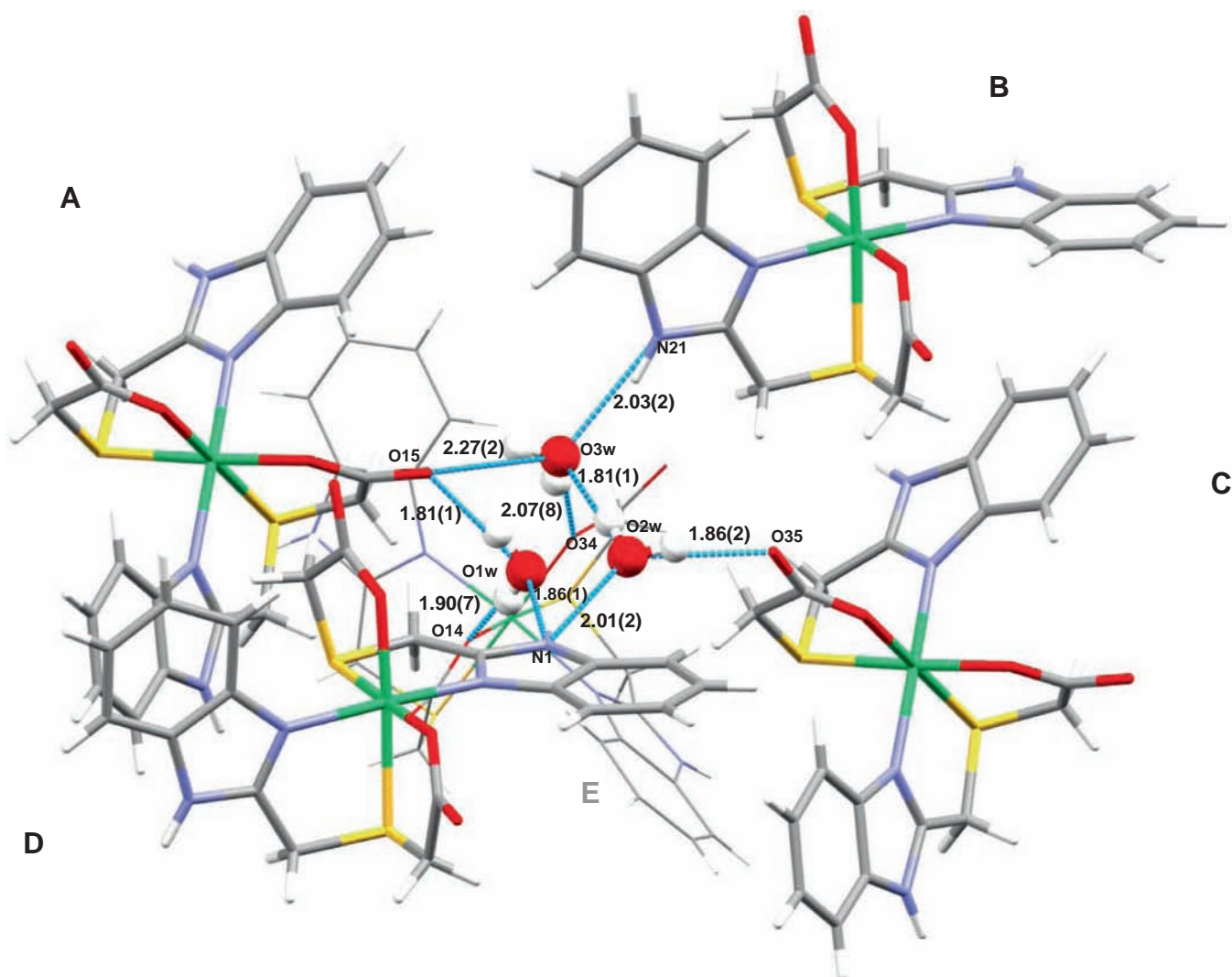


Fig. 5. Hydrogen bonding (Å) between the three uncoordinated water molecules and five $[\text{Ni}(\text{bztb})_2]$ molecules.

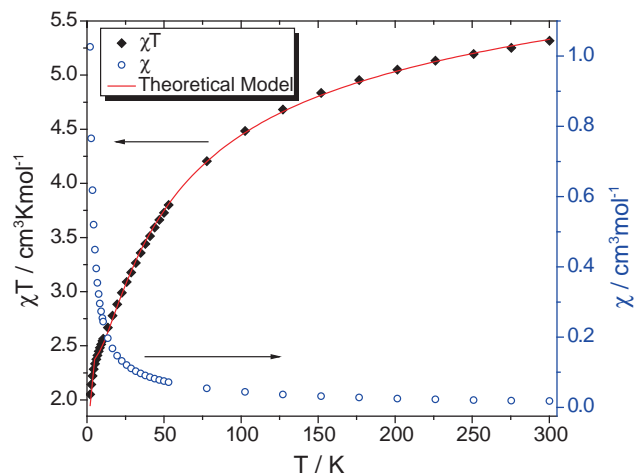


Fig. 6. Temperature dependence of $\chi_{\text{M}}T$ (\blacklozenge) and χ_{M} (o) for the cobalt(II) compound **1**.

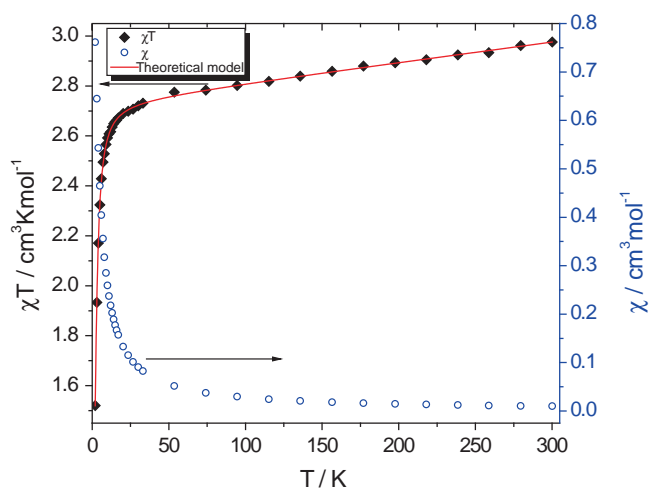


Fig. 7. Temperature dependence of $\chi_{\text{M}}T$ (\blacklozenge) and χ_{M} (o) for the nickel(II) compound **2**.

with $D_2^3(5)$, $C_4^1(16)$, $R_4^4(32)$ and $R_6^6(48)$ motifs. Additionally, the 3D arrangement is further stabilized by intermolecular π - π stacking interactions between benzimidazole rings as shown in Fig. 3, with a π - π stacking distance of 3.622 Å.

3.2.2. Compound $[\text{Ni}(\text{bztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Compound **2** consists of two deprotonated 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiabutanoic ligand (*bztb*) tricoordinated to the nickel(II) ion, stabilizing a *fac*-octahedral geometry, Fig. 4. In this structure the benzimidazole nitrogen atoms are in a *trans* position, while the coordinated oxygen and sulfur donor atoms are in a *cis* arrangement, *fac*- ΔS , *S*, *N-trans*, which is a different isomer to the reported nickel(II) compound, in an all-*cis* arrangement [49]. The oxygen and sulfur donor atoms of the *bztb* form a square planar plane (O14, S11, S31, O34) around the central nickel(II), with a slight distortion of 0.0341 Å. Distances for the equatorial plane

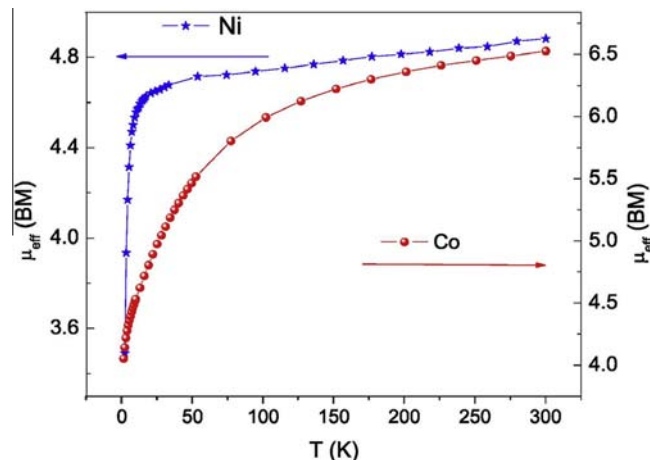


Fig. 8. Effective magnetic moment (μ_{eff}) of compound **1** (\bullet) and **2** (\star).

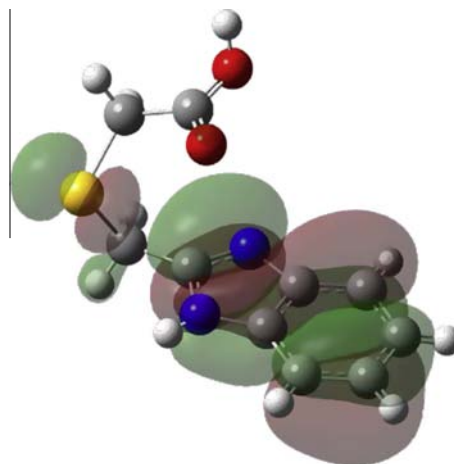


Fig. 9. Contour plot of the MO of the neutral Hbztb molecule.

are approximately of 2.020 and 2.425 Å for Ni–O and Ni–S respectively (Table 2). As expected, the bond angles O14–Ni1–O34, S11–Ni1–S31 show deviations from the orthogonality (Table 2). The axial positions are occupied by the nitrogen atoms, Ni–N (2.064(7) and 2.099(7) Å), Fig. 4, and Table 2. The angle S–M–S between the *cis*-S atoms is of 95.46°(8), whereas O–M–O, *cis*-O, is 94.60°(2) and for the *trans* N–M–N is 172.10°(3).

Note that the space group $P3_1$ corresponds to a chiral group, thus the nickel(II) compound **2** is an optical isomer [57], the Flack's parameter indicates that it is only one isomer present in this crystal, with an absolute configuration Δ . The reported analogue nickel(II) compound is the *cis* isomer, with a spatial group $P2_1/n$, which is not chiral [49].

The three water molecules are in a triangular arrangement, as depicted in Fig. 5. The neutral complex and the water molecules establish multiple hydrogen bond interactions $\text{Ow}-\text{H} \cdots \text{O}$ and $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Ow}$, Table 3. There is a bifurcated hydrogen bond between N1–H and the oxygen atoms from the water molecules Ow1 and

Table 4
Magnetic and structural parameters for compounds **1** and **2**.

	μ_{eff} [BM]	g_{iso}	D_{Mag} [cm^{-1}]	E_{Mag} [cm^{-1}]	D_{Str} [cm^{-1}]	E_{Str} [cm^{-1}]	$\chi_{\text{TIP}}/10^9$ [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]
$[\text{Co}(\text{Hbztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.52	2.0438	64.5	5.8	15.6	1.6	+9.35
$[\text{Ni}(\text{Hbztb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4.82	1.7654	2.7	1.2	2.5	0.8	+8.13

Ow2. Additionally, protons from Ow1–H, and Ow3–H are interacting with the carboxylate oxygen O15. In general, the water molecules provide a link between the metal compounds by a three-dimensional hydrogen bonding network, involving the water molecules (as donors and, in one case, as acceptor), the coordinated and uncoordinated oxygen of each carboxyl (as acceptors), and the benzimidazole N–H groups (as donors). Geometrical details of the hydrogen bonds are given in Table 3.

3.3. Magnetic characterization

An EPR study of the ligand Hbzbtb and its cobalt(II) coordination compound was undertaken at room temperature. It was observed that the ligand stabilizes a free radical with a $g = 1.9156$ with a coupling constant $A = 15.35$ Gauss, which indicates that the free radical is situated on a nitrogen atom; although its concentration is less than 2%. For the cobalt(II) compound, two signals were observed, $g_{\parallel} = 2.731$ and $g_{\perp} = 2.129$, as it is expected for a cobalt(II) in an octahedral environment [58]. Additionally, a low intensity signal, $g = 2.0035$, was assigned to the free radical. It was found that its concentration was below 0.5%, so it is considered as a magnetic impurity.

Temperature dependent magnetic susceptibility measurements for the compounds **1** and **2** were performed on polycrystalline samples from 2 to 300 K. In both cases the susceptibility measurements, χ_M , were corrected for diamagnetism with the Pascal constants.

In Figs. 6 and 7 it is presented the susceptibility χ_M , and the product $\chi_M T$ as a function of temperature for both compounds. In the SI (Fig. SI-1) the values of the Curie constant, C , and Curie–Weiss temperature, obtained after fitting the inverse of the susceptibility (100–300 K), are included; $C = 5.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, and $\theta_{CW} = -30 \text{ K}$. This value of C corresponds to a total spin, $s = 5/2$, where the spin–orbital contribution was taken into account. The

obtained values, are consistent with a dinuclear cobalt(II) compound. In Table 4 it is shown selected data of the magnetic and structural parameters.

The magnetic data were fitted to the model for dinuclear cobalt(II) interaction through a modified Van Vleck equation [59], in which were included: the single-ion anisotropy and a paramagnetic impurity of the ligand free radical, the cobalt(II) spin–orbit contribution and the intermolecular interactions. The total spin $s = 5/2$, indicated that the coordination compound is behaving as a dimer, through intermolecular hydrogen bonding.

For the nickel(II) compound **2**, the Curie constant and the Curie–Weiss temperature, obtained after fitting the inverse of the susceptibility from 100 to 300 K, are the following: $C = 2.976 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ and $\theta_{CW} = -4.5 \text{ K}$, which correspond to a total spin of $s = 2$. Thus, the removal of the spin degeneracy will be $m_s = 0$ and $m_s = \pm 1$. The $\chi_M T$ observed at 300 K is $2.976 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ [4,10,60–64]. This experimental data showed that the nickel(II) compound presents a dinuclear association, similar to the cobalt(II) compound **1** (Table 4).

M–H curves were measured at different temperatures for the Hbzbtb ligand and for compounds **1** and **2**, at magnetic fields from 0 to 2 T, these figures are included in the SI. The observed temperature behavior, for the ligand and the two coordination compounds, is in accord with the Brillouin model. The isothermal magnetization curves were measured at 2, 10 and 50 K. For the ligand, it corresponds to a value of $s = 1/2$. Both coordination compounds are weakly antiferromagnetic and the M–H isothermal measurements show weak ferromagnetism, indicative of canted spins. In both complexes the magnetic couplings may be a consequence of hydrogen-bonding.

The effective magnetic moment (μ_{eff}) values for the two compounds are displayed in Fig. 8. In the nickel(II) compound **2**, μ_{eff} is close to 4.8 BM at room temperature. Whereas for the cobalt(II) compound **1**, was not possible to define a clear value of μ_{eff} , how-

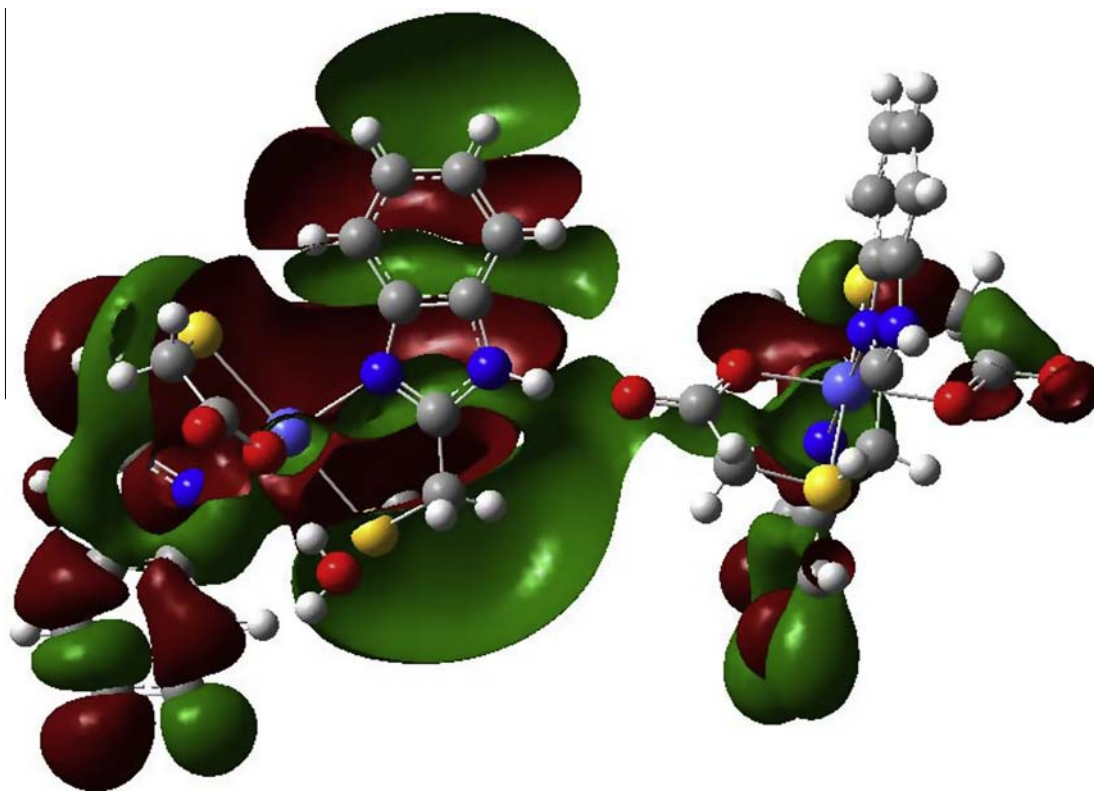


Fig. 10. Contour plot for the MO coupling the metal centers of the dinuclear $[\text{Co}(\text{bzbtb})_2]_2$ system; a threshold of ± 0.001 a.u. was used.

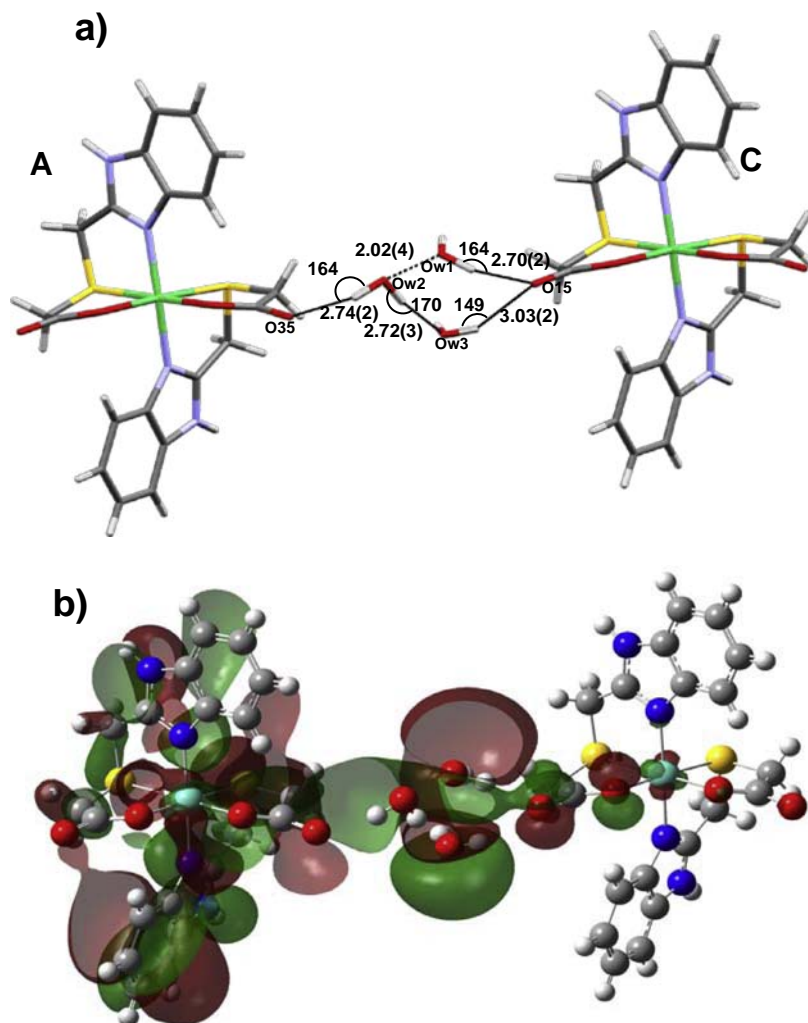


Fig. 11. Internuclear distances (Å) and angles (°) for: (a) non covalent interaction on the di-nuclear $[(\text{Ni}(\text{bztb})_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_3) \cdots \text{Ni}(\text{bztb})_2]$ system; (b) Contour plot for the MO mainly contributing to the coupling of the metal centers; a threshold of ± 0.001 a.u. was used.

ever the effective magnetic moment at room temperature is close to 6.5 BM. These room temperature values corroborate the association of the monomers to give a dinuclear interaction, the data reported in the literature for cobalt(II) or nickel(II) dinuclear coordination compounds are similar [65–73]. On the other hand, it is important to discuss the different behavior of the μ_{eff} at low temperature for both compounds: whereas the nickel(II) shows a steep decrease of μ_{eff} below ca. 30 K; which is the signature of the zero field splitting of the energy levels, D, due to different interacting processes [60,74–77]; while for the cobalt(II) compound the decrease of μ_{eff} is almost constant, from high to low temperature. These two different behaviors are clearly due to the values of the total spin, and to the magnitude of the zero field splitting; in the cobalt(II) compound the splitting is given by $m_s = \pm 1/2$, and $m_s = \pm 3/2$ [60,75–77].

3.4. Theoretical *ab initio* study

To evaluate the contribution of the intermolecular interactions on the antiferromagnetic properties presented by these mononuclear compounds **1** and **2**, a Density Functional Theory (DFT) study was performed. Using the quantum chemistry software GAUSSIAN-09 [78], all-electron calculations were done at the B3LYP/6-311 + G(d,p) level of theory [79–84].

3.4.1. Ligand Hbztb

DFT calculations were realized in order to understand the electronic properties of the ligand and its complexes. The highest occupied molecular orbital (HOMO) of the Hbztb molecule (Fig. 9), presents important contributions on the region defined by the heteroatoms (N and S). As expected, the ligand coordinates through these atoms with the metal. Moreover, the estimated ionization energy (IE) of Hbztb, 7.85 eV, is relatively low, about half the IE of the hydrogen atom.

3.4.2. $2[\text{Co}(\text{bztb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

The X-ray crystal structure of compound **1** reveals the presence of three different inter-molecular interactions: π -stacking between neighboring benzimidazole rings, hydrogen bonding of an imidazole nitrogen with a carboxylate group N1–H \cdots O15–C, hydrogen bonding of two carboxylates with a water molecule: C13–O14 \cdots H–Ow1 and C13–O15a \cdots H–Ow1, as shown in Fig. 3. The possible contribution for each of these weak interactions to the magnetic coupling was studied.

For the isolated mononuclear cobalt(II) compound **1**, a quadruplet multiplicity was found as the most stable energy state. While for the dinuclear $[\text{Co}(\text{bztb})_2 \cdots \text{Co}(\text{bztb})_2]$ system the quintuplet state was the one of lowest energy. Negligible contributions were found for π -stacking or hydrogen bonding (between the two pro-

tons of a water moiety and two carboxylates) to the magnetic coupling. The total energy difference between the di-nuclear $[\text{Co}(\text{bzbt})_2 \cdots \text{Co}(\text{bzbt})_2]$ system and two monomeric species, indicates a binding energy of -14 kcal/mol for the di-nuclear system. That is, DFT calculations yield this value for the imidazolic $\text{N1-H} \cdots \text{O14-C13}$ hydrogen bonding, which is mainly responsible for the attractive interaction of the monomers. Moreover, the $\text{N1-H} \cdots \text{O14-C13}$ distance (2.07 \AA) and the $\text{N1-H} \cdots \text{O14}$ angle (167.25°) are consistent with such strong hydrogen bonding. The contour plot for the molecular orbital principally contributing to the coupling of the two monomeric moieties is depicted in Fig. 10. Note that the hydrogen atom of the bzbt ligand is clearly polarized through the intermolecular $\text{N1-H} \cdots \text{O14-C13}$ sigma bonds. Magnetic interaction has previously been proposed to be dependent on the orbital overlap [67–68,71–72], associated to the strength of the hydrogen bonds.

3.4.3. $[\text{Ni}(\text{bzbt})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

In the crystal packing of compound **2**, there are relevant non-covalent interaction which contribute to the observed magnetic behavior. In Fig. 11a it is depicted the nickel(II) complexes A and C, the triangular arrangement of the water molecules and the intermolecular interactions that may contribute to the magnetic coupling between the two nickel(II) atoms. It is shown the directional character and distances of the hydrogen bonding between the three water molecules W1, W2 and W3 with the mononuclear complexes A and C, giving place to a dinuclear system. A triplet state was found as the one of lowest energy for the $[(\text{Ni}(\text{bzbt})_2) \cdots (\text{H}_2\text{O})_3 \cdots \text{Ni}(\text{bzbt})_2]$.

In Fig 11b is shown the MO for the dinuclear $[(\text{Ni}(\text{bzbt})_2) \cdots (\text{H}_2\text{O})_3 \cdots \text{Ni}(\text{bzbt})_2]$ system. The carboxylic group is coupled with the water molecules, through hydrogen bonding interactions. Which are mainly responsible for the super-exchange interaction in this di-nuclear association [69–70,73–74].

4. Conclusions

In conclusion, the 4-(benzimidazol-2-yl)-3-thiabutanolic acid (bzbt), behaves as a tridentate ligand which may stabilized different octahedral isomers. $[\text{Co}(\text{bzbt})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1**, is an all-trans isomer, while $[\text{Ni}(\text{bzbt})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **2**, stabilizes a fac- Δ cis-cis-trans-N compound. At low temperature, compounds **1** and **2** present weak anti-ferromagnetic couplings via intermolecular interactions. DFT calculations showed that in compound **1**, the hydrogen bonding between the benzimidazolic nitrogen and the neighboring carboxylic oxygen atom, contributes to the magnetic pathway for the coupling between the cobalt(II) complexes, which can be seen as a dinuclear $[\text{Co}(\text{bzbt})_2 \cdots \text{Co}(\text{bzbt})_2]$ system, whereas the water molecules do not contribute to the magnetic behavior. On the other hand, calculations of compound **2**, indicated that two nickel(II) mononuclear compounds are linked by non-covalent interactions though three water molecules, $[(\text{Ni}(\text{bzbt})_2) \cdots (\text{H}_2\text{O})_3 \cdots \text{Ni}(\text{bzbt})_2]$, which play an important role on the super-exchange magnetic coupling.

Acknowledgements

F. Yoe thanks to CONACYT for a scholarship. Also is acknowledge financial support to DGAPA UNAM, project IN222713, and CONACYT CB-2012 178851. RE, thanks partial support to CONACYT Project 129293 (Ciencia Básica), DGAPA-UNAM project IN100711, project BISNANO 2011, and project PICCO 11-7, by Institute of Sciences del Distrito Federal, Ciudad de Mexico.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 921340 and 921341 contain the supplementary crystallographic data for compounds **1** and **2**, respectively. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2014.07.025>.

References

- [1] Y. Wei, H. Hou, Y. Fan, Y. Zhu, Eur. J. Inorg. Chem. 19 (2004) 3946.
- [2] C.G. Efthymiou, A.A. Kitos, C.P. Raptopoulou, S.P. Perlepes, A. Escuer, C. Papatriantafyllopoulou, Polyhedron 28 (2009) 3177.
- [3] K. Hallier, M. Holyńska, M. Rouzières, R. Clérac, S. Dehnen, Inorg. Chem. 51 (2012) 3929.
- [4] G. Ambrosi, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, M. Micheloni, Coord. Chem. Rev. 252 (2008) 1121.
- [5] J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 2698.
- [6] Yu.E. Alexeev, B.I. Kharisov, T.C. Hernández García, A.D. Garnovskii, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 794.
- [7] S. Wang, X.-H. Ding, Y.-H. Li, W. Huang, Coord. Chem. Rev. 256 (2012) 439.
- [8] S. Tanase, M. van Son, G.A. van Albada, R. de Gelder, E. Bowman, J. Reedijk, Polyhedron 25 (2006) 2967.
- [9] M. Gembicky, R. Boča, L. Jäger, C. Wagner, Chem. Comm. 3 (2000) 566.
- [10] D. Luneau, P. Rey, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 2591.
- [11] A.I. Poddel'sky, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 291.
- [12] F.-H. Zhao, Y.-X. Che, J.-M. Zheng, F. Grandjean, G.J. Long, Inorg. Chem. 51 (2012) 4862.
- [13] C. Yang, M.Y. Tsai, S.-W. Hung, J.-H. Chen, S.-S. Wang, J.-Y. Tung, Polyhedron 37 (2012) 1.
- [14] P. Gütllich, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia, J. Phys. Condens. Matter 16 (2004) S1087.
- [15] B. Dojer, A. Pevce, P. Šegedin, Z. Jagličić, Č. Stropnik, Inorg. Chim. Acta 363 (2010) 1343.
- [16] A. Buchholz, A.O. Eseola, W. Plass, C. R. Chimie 15 (2012) 929.
- [17] X. Shan, A.O. Ibrahim, Y. Zhou, H. Zhang, J. Ma, F. Jiang, M. Hong, Inorg. Chem. Commun. 22 (2012) 149.
- [18] K. Helios, M. Duczmal, A. Pietraszko, D. Michalska, Polyhedron 49 (2013) 259.
- [19] T. Miyake, T. Ishida, D. Hashizume, F. Iwasaki, T. Nogami, Polyhedron 20 (2001) 1551.
- [20] A. Mašlejová, R. Boča, Ľ. Dlháň, B. Papánková, I. Svoboda, H. Fuess, Chem. Phys. Lett. 347 (2001) 397.
- [21] B. Dojer, A. Pevce, P. Šegedin, Z. Jagličić, Č. Stropnik, M. Kristl, M. Drogenik, Inorg. Chim. Acta 363 (2010) 1343.
- [22] B. Papánková, R. Boča, Ľ. Dlháň, I. Nemeč, J. Titiš, I. Svoboda, H. Fuess, Inorg. Chim. Acta 363 (2010) 147.
- [23] F.-H. Zhao, Y.-X. Che, J.-M. Zheng, Inorg. Chem. 51 (2012) 4862.
- [24] W.A. Skinner, M.G.M. Schelstraete, B.R. Baker, J. Org. Chem. 24 (1959) 1827.
- [25] K.K. Biron, Antiviral Res. 71 (2006) 154.
- [26] T. Middleton, H.B. Lim, D. Montgomery, T. Rockway, H. Tang, X. Cheng, L. Lu, H. Mo, W.E. Kohlbrener, A. Molla, W.M. Kati, Antiviral Res. 64 (2004) 35.
- [27] L. Labanauskas, A. Brukštus, E. Udrėnaitė, P. Gaidelis, V. Bučinskaitė, Chemija (Vilnius) 14 (2003) 49.
- [28] H. Sari, A.K. Covington, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 1425.
- [29] M. Meaney, J. Allister, B. McKinsty, K. McLaughlin, G.P. Brennan, A.B. Forbes, I. Fairweather, Parasitol. Res. 100 (2007) 1091.
- [30] A.N. Mirskova, G.G. Levkovskaya, R.G. Mirskov, M.G. Voronkov, Russ. J. Org. Chem. 44 (2008) 1478.
- [31] Y. Miyazaki, T. Sakakibara, J.R. Ferrer, P.M. Lahti, G. Antorrena, F. Palacio, M. Sorai, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 8615.
- [32] Y. Miyazaki, A. Inaba, S. Michio, P.S. Taylor, P.M. Lahti, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 8144.
- [33] J. Kabatc, K. Jurek, Polymer 53 (2012) 1973.
- [34] Y. Elerman, I. Svoboda, Acta Cryst. C52 (1996) 2705.
- [35] T. Tsotakos, C. Tsoukalas, G. Patsis, A. Panagiotopoulou, N. Nikolić, D. Janković, D. Djokić, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, D. Papagiannopoulou, M. Pelecanou, M. Papadopoulos, I. Pirmettis, Inorg. Chim. Acta 377 (2011) 62.
- [36] T. Yonemura, T. Yasui, K.-I. Okamoto, J. Hidaka, Acta Cryst. C 52 (1996) 1390.
- [37] A.P. Gulea, S.N. Spynu, V.I. Tsapkov, D. Poirier, J. Roy, Russ. J. Gen. Chem. 76 (2006) 1458.
- [38] P.K. Mascharak, Coord. Chem. Rev. 225 (2002) 201.
- [39] E. Bouwman, J. Reedijk, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 1555.
- [40] V.E. Kaasjager, L. Puglisi, E. Bouwman, W.L. Driessen, J. Reedijk, Inorg. Chim. Acta 310 (2000) 183.
- [41] L. Gomes, E. Pereira, B. de Castro, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 8 (2000) 1373.
- [42] P.R. Reddy, K.S. Rao, B. Satyanarayana, Tetrahedron Lett. 47 (2006) 7311.
- [43] P.R. Reddy, N. Rajuo, K.S. Rao, A. Shilpa, India J. Chem. 48A (2009) 761.
- [44] S.A. Patil, V.H. Naik, A.D. Kulkarni, P.S. Badami, Spectrochim. Acta 75A (2010) 347.
- [45] Y.-L. Wong, A.R. Cowley, J.R. Dilworth, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 4358.
- [46] M.U. Raja, N. Gowri, R. Ramesh, Polyhedron 29 (2010) 1175.

- [47] H. He, M. Lipowska, X. Xu, A.T. Taylor, M. Carlone, L.G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 5437.
- [48] M. Saadeh, H.M.A. Shawish, H.M. Dalloul, N.M. EL-Halabi, B.Kh. Daher, *Mater. Sci. Eng. C* **32** (2012) 619.
- [49] C.J. Matthews, S.L. Heath, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, T.A. Leese, J.C. Lockhart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **12** (1998) 1973.
- [50] B.B. Mahapatra, S. Ku, *Biokemistri* **22** (2010) 71.
- [51] Oxford Diffraction. CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England, 2007.
- [52] R.C. Clark, J.S. Reid, *Acta Cryst. A* **51** (1995) 887.
- [53] G.M. Sheldrick, *SHELXS97* and *SHELXL97*, University of Gottingen, Germany, 2008.
- [54] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 565.
- [55] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837.
- [56] E. Bouwman, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **215** (1994) 151.
- [57] A. Mohamadou, K. Ple, A. Haudrechy, *Chem. Edu.* **88** (2011) 302.
- [58] R.S. Drago. *Physical Methods for Chemists*, second ed., Saunders College Pub., 1992.
- [59] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 3432.
- [60] P. Baran, M. Boca, R. Boca, A. Krutosikova, J. Miklovic, J. Pelikan, J. Titis, *Polyhedron* **24** (2005) 1510.
- [61] A. Kubica, J. Kowaleski, D. Kruk, M. Odelius, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 064304.
- [62] R. Ivanikova, R. Boca, L. Dlhán, H. Fuess, A. Maslejova, V. Mrázová, I. Svoboda, J. Titiš, *Polyhedron* **25** (2006) 3261.
- [63] R. Ranjan, R. Rani, S. Suman Singh, A.K. Singh, S. Sharma, *Asian J. Chem.* **22** (2010) 7580.
- [64] P. Bhowmik, S. Chattopadhyay, M.G.B. Drew, C. Diaz, A. Ghosh, *Polyhedron* **29** (2010) 2637.
- [65] F. Isik, M.A. Sabaner, S. Gürlér, A. Bayrı, *J. Supercond. Nov. Mag.* **24** (2011) 641.
- [66] M. Idešicová, A. Krutošiková, V. Mrázová, R. Boča, *Chem. Pap.* **67** (2013) 300.
- [67] S. Tanase, M. Van Son, G.A. Van Albada, R. de Gelder, E. Bouwman, J. Reedijk, *Polyhedron* **25** (2006) 2967.
- [68] J. Titiš, J. Hudák, J. Kozíšek, A. Krutošiková, J. Moncol', D. Tarabová, R. Boča, *Inorg. Chim. Acta* **388** (2012) 106.
- [69] R. Ivaniková, R. Boča, L. Dlhán, H. Fuess, A. Mašlejová, V. Mrázová, I. Svoboda, J. Titiš, *Polyhedron* **25** (2006) 3261.
- [70] J. Titiš, R. Boča, L. Dlhán, T. Ďurčeková, H. Fuess, R. Ivaniková, V. Mrázová, B. Papánková, I. Svoboda, *Polyhedron* **26** (2007) 1523.
- [71] R. Herchel, R. Boča, *Dalton Trans.* **8** (2005) 1352.
- [72] A. Okazawa, T. Ishida, *Chem. Phys. Lett.* **480** (2009) 198.
- [73] N. Pan, R.-Z. Wei, Y.-H. Chi, J.-M. Shi, W. Wei, Y.-Q. Zhang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639** (2013) 1026.
- [74] A. Maslejova, R. Ivanikova, I. Svoboda, B. Papankova, L. Dlhán, D. Miklos, H. Fuess, R. Boca, *Polyhedron* **25** (2006) 1823.
- [75] J. Titis, R. Boca, L. Dlhán, T. Durcekova, H. Fuess, R. Ivanikova, V. Mrázová, B. Papankova, I. Svoboda, *Polyhedron* **29** (2007) 1523.
- [76] M. Sebova, V. Jorik, J. Moncol, J. Kozisek, R. Boca, *Polyhedron* **30** (2011) 1163.
- [77] J. Titis, R. Boca, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 3971.
- [78] Gaussian 09, Revision D.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [79] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [80] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- [81] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 200.
- [82] K. Raghavachari, G.W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 1062.
- [83] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 294.
- [84] A.H. Pakiari, K. Eskandari, *J. Mol. Struct. Theochem.* **759** (2006) 51.

Glosario

Glosario I

1D	monodimensional
2D	bidimensional
3D	tridimensional
A	Afinidad
$B_s(y)$	Función de Brillouin
B	Campo magnético inducido
β	Magnetón de Bohr
C	Constante de Curie
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad
D, E	Factores de distorsión axial y rómbica
E	Energía
F_c	Centros de color
F_c	campo bajo
g	Factor de desdoblamiento giromagnético
g_x, g_y, g_z	Componentes en los tres ejes del factor giromagnético
h	Constante de Planck
H	Campo magnético aplicado
H_{crit}	Campo critico
H_{CC}	Hamiltoniano de campo cristalino
H_{cc}	Campo coercitivo
H_{el}	Hamiltoniano electrónico
H_{hf}	Hamiltoniano de interacción hiperfina
H_{II}	Hamiltoniano de espín nuclear
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía
H_Q	Hamiltoniano Cuadrupolar
H_{SO}	Hamiltoniano de espín – orbita
H_{SS}	Hamiltoniano de espín electrónico
H_z	Hamiltoniano Zeeman (e = electrónico; n = nuclear)
I	Potencial Químico
/	momento angular
LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía
J	Constante de intercambio magnético
J_{Tot}	El valor máximo de acoplamiento
$J_{Sat.}$	Constante de acoplamiento de saturación
zJ	Constante de intercambio magnético debido a interacciones débiles
k	Constante de Boltzmann
L	Momento angular orbital
M	Magnetización
μ	Momento magnético
m_0	permeabilidad del vacío
m_{ef}	Momento magnético efectivo

m_e	Masa del electrón
MM	Imán de dominio extendido
M_r	Magnetización remanente
M_{Sat}	Magnetización de saturación
M_s	Magnetización espontanea
η	Dureza Química
N	Número de Avogadro
NBO	Orbitales de enlace
T	Temperatura
θ	Temperatura de Weiss
T_c	Temperatura critica
T_C	Temperatura de Curie
T_M	Transición Metamagnética
T_N	Temperatura de Neels
TIP	Paramagnetismo independiente de la temperatura
r	Radio
RMN	Resonancia Magnética Nuclear (NMR)
RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)
S_z	Operador de espín
S	Espin Total
SSM	Imán molecular
SCM	Imán de Cadena
χ	Susceptibilidad magnética
Z_e	Número de electrones en la última capa
ZFC	campo cero

Glosario II

1,2-Meiz	1,2-dimetilimidazol
1,4,7-TTCC	1,4,7-Tritiaciclononano
2amp	2 aminopiridina
2bm4clp	2-(benciliminometil)-4-clorofenolato
2mbz	2-mercaptobencimidazol
2-Meiz	2-Metilimidazol
2OHCTP	1,2-dihidroxi-3-ceto-5-(metiltio)penteno
2t5ac	2-tio-5-amino cisteína
4bt	4,4'-ditiazol
4,4'-bipi	4,4'-bipiridina
6-Ph2TPA	N,N-bis((6-fenil-2-piridil)metil)-N-((2-piridil)methyl)amina
9aa	ácido 9-antraceno carboxílico
9mesphen	2-cloro-9-mesitil-1,10-fenantrolina
abpt	4-amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol
azpy	4,4'-azobis(piridina
babi	2-terbutilaminoxilbencimidazol
bat	benzoato
bbmp	1, 3-bis(bencimidazol-2-il)-2-metilpropano
bik	bis(1-metilimidazol-2-il) cetona
bipy	4,4'-bipiridina
btbi	1,2,4,5-tetrakis(bencimidazol-2-il) benceno
bylim	1-fenil-1-imidazol
bz	bencimidazol
bzfpuy	[1]benzofuro[3,2-c]piridina
diimH	N,N'-bis(2-hidroxietil)-2,4-pentanodiamina
dm4bt	2,2'-dimetil-4,4'-ditiazol
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido
dqp	2,3-bis-(2'-piridil)-quinoxalina
hba	3-hidroxibenzoato
Hbta	Acido (benzotiazolidil-2-sulfani) acético
Hbza	Acido (bencimidazolidil-2-sulfani) acético
Hbzpr	ácido propilbencimidazolico
Hbztb	Acido-4-(2-bencimidazolil)-3-tiobutanoico
Hfac	hexafluoroacetilacetato
HOphen	1,10-fenantrolin-2-ol
Hpoxap	2-(o-hidroxifeniliminometil)piridina N-oxido
Hsalbim	2-(1H-bencimidazol-2-il) fenol
ib-N,N'daind	isobutil-N,N'-dialquilisonicotinamida
iqu	isoquinolina
L	bromo, nitro, N-[2-(benciltio)fenil]salicildimina
L3capped	1,4,7-tris(2-aminofenil)-1,4,7-triazaciclononano
mpca	5-metil-2-pirazinacarboxilato
mt	1-metilisatin 3-tiosemicarbazona

NCS	isotiocianato
NITR	4'-metoxi-fenil-2-imidazolinil-1-oxil-3-oxido
ntb	tris(bencimidazol-2-ilmetil) amina
N-tbupaOH	N-ter-butil-N-2-piridilhidroxilamina
p	piridoxi = 3-hidroxi-5-hidroximetil-2-metilpiridin-4-ilmetil
PF6	Hexafluorofosfato
PhTt	feniltris(metiltio)metilborato
p-tol	toluidina
pppn	p-nitrofenil nitronil nitróxido
R,R(-)cpse ²⁻	N-[2-oxi-1(R)-metil-2(R)-feniletil]-N-metil acetoglicina
THF	Tetrahidrofurano