



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ARREGLOS SUPRAMOLECULARES EN NUEVOS COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN CON METALES DE TRANSICIÓN Y EL LIGANTE
TRIS(2-BENCIMIDAZOLILMETIL)AMINA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

Rubí Navarro Peñaloza



CIUDAD DE MÉXICO

2016



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. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS

VOCAL: DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

SECRETARIO: DR. JESÚS GRACIA MORA

1er. SUPLENTE: DR. BALDOMERO GÓMEZ REYES

2do. SUPLENTE: DR. JORGE LUIS LÓPEZ ZEPEDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 211, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

SUSTENTANTE:

Rubí Navarro Peñaloza

“Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza.
Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño,
colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas.”

— Marie Curie

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	I
RESUMEN	III
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Química supramolecular	1
<i>Interacciones no covalentes</i>	2
1.2 Importancia biológica de los metales de transición	5
<i>Cobalto</i>	5
<i>Cobre</i>	5
<i>Zinc</i>	6
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	8
2.1 Bencimidazoles.....	8
2.2 Tris(2-bencimidazolilmetil)amina.....	11
<i>Compuestos de coordinación sintetizados con el ntb</i>	12
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	19
3.1 Objetivo general.....	19
3.2 Objetivos particulares	19
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
4.1 Reactivos y disolventes	20
4.2 Instrumentación	20
4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación	22
<i>Método general de síntesis</i>	22
<i>Síntesis del compuesto [Co(ntb)Cl]Cl (1)</i>	22
<i>Síntesis del compuesto [Co(ntb)Br]Br•H₂O•2EtOH (2)</i>	23
<i>Síntesis del compuesto [Co(ntb)NO₃]NO₃•0.5H₂O•0.5MeOH (3)</i>	23
<i>Síntesis del compuesto [Zn(ntb)Br]Br•3H₂O•0.5EtOH (4)</i>	23
<i>Síntesis del compuesto [Cu(ntb)Cl]Cl•3MeOH (5)</i>	23
<i>Síntesis del compuesto [Cu(ntb)Br]Br•3MeOH (6)</i>	24
<i>Síntesis del compuesto [Cu(ntb)NO₃]NO₃•H₂O (7)</i>	24
CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE	25
<i>Análisis elemental</i>	25
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i>	25
<i>Resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C</i>	26
<i>Espectroscopía electrónica</i>	28

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
6.1 Análisis Elemental	29
6.2 Compuestos [Co(ntb)Cl]Cl (1) y [Co(ntb)Br]Br•H ₂ O•2EtOH (2)	30
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i>	30
<i>Espectroscopía electrónica y momento magnético</i>	31
<i>Conductividad eléctrica</i>	33
<i>Difracción de rayos X del compuesto [Co(ntb)Br]Br•H₂O•2EtOH (2)</i>	34
<i>Interacciones no covalentes</i>	37
<i>Arreglos supramoleculares</i>	40
6.3 Compuesto [Co(ntb)NO ₃]NO ₃ •0.5H ₂ O•0.5MeOH (3)	44
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i>	44
<i>Espectroscopía electrónica y momento magnético</i>	45
<i>Difracción de rayos X</i>	46
<i>Interacciones no covalentes</i>	49
<i>Arreglos supramoleculares</i>	52
6.4 Compuesto [Zn(ntb)Br]Br•3H ₂ O•0.5EtOH (4)	56
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i>	56
<i>Resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C</i>	57
<i>Difracción de rayos X</i>	58
<i>Interacciones no covalentes</i>	61
<i>Arreglos supramoleculares</i>	64
6.5 Compuestos [Cu(ntb)Cl]Cl•3MeOH (5) y [Cu(ntb)Br]Br•3MeOH (6)	67
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i>	67
<i>Espectroscopía electrónica y momento magnético</i>	68
<i>Difracción de rayos X del compuesto [Cu(ntb)Cl]Cl•3MeOH (5)</i>	69
<i>Interacciones no covalentes</i>	72
<i>Difracción de rayos X del compuesto [Cu(ntb)Br]Br•3MeOH (6)</i>	76
<i>Interacciones no covalentes</i>	78
<i>Arreglos supramoleculares</i>	82
6.6 Compuesto de [Cu(ntb)(NO ₃)]NO ₃ •H ₂ O (7)	83
<i>Espectroscopía de infrarrojo</i>	83
<i>Espectroscopía electrónica y momento magnético</i>	84
<i>Conductividad eléctrica</i>	85
CONCLUSIONES	86
REFERENCIAS	87
ANEXOS	91

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

°	Grado sexagesimal
°C	Grado Celsius
%	Por ciento
%T	Porcentaje de transmitancia
Å	Ångström
δ	Vibración de flexión
π	Pi
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
μS	Microsiemens
ν_{as}	Vibración de estiramiento asimétrica
ν_{s}	Vibración de estiramiento simétrica
τ	Tau
2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
Abs. Rel.	Absorbancia relativa
ADN	Ácido desoxirribonucleico
Anal.	Análisis
Asp	Aspartato
bpt	Bipirámide trigonal
calc.	Calculado
cm^{-1}	Número de onda
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido

EtOH	Etanol
exp.	Experimental
g	Gramo
h	Hora
His	Histidina
IR	Infrarrojo
<i>k</i>	Constante de velocidad
kJ	Kilojoule
MB	Magnetón de Bohr
MeOH	Metanol
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimol
ntb	Tris(2-bencimidazolilmetil)amina
pbc	Pirámide de base cuadrada
ppm	Partes por millón
prntb	Tris(N-propil-2-bencimidazolilmetil)amina
RMN	Resonancia magnética nuclear
SOD	Superóxido de dismutasa
TC	Transferencia de carga
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis y caracterización de siete compuestos de coordinación, a partir del ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina y los metales de transición Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . La caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de: análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR mediante la técnica de reflectancia difusa, momento magnético, resonancia magnética nuclear (en el caso del compuesto de Zn), conductividad eléctrica (para los compuestos donde no se obtuvieron monocristales) y difracción de rayos X. Los compuestos sintetizados fueron mononucleares con la fórmula mínima $[\text{M}(\text{ntb})\text{X}]\text{X}$, donde se encontraron diversas geometrías para los átomos metálicos. Los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} presentaron una geometría de bipirámide trigonal, mientras que los compuestos de Cu^{2+} estabilizaron una geometría de pirámide de base cuadrada. Los compuestos que se caracterizaron mediante difracción de rayos X se estabilizan mediante interacciones de tipo puente de hidrógeno, tanto intra como intermoleculares, así como apilamientos de tipo $\pi \cdots \pi$ y $\text{H} \cdots \pi$. Dichas interacciones generaron arreglos supramoleculares con forma de láminas en 2D y 3D, así como la formación de canales iónicos.



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Química supramolecular

La química supramolecular se remonta a finales de 1960 y principios de 1970. Una de las definiciones más aceptada para esta área fue dada por Jean-Marie Lehn, quien la describió como “la química de los conjuntos moleculares y el enlace intermolecular”, cuyo objetivo es construir sistemas químicos complejos que interactúen mediante fuerzas intermoleculares de tipo no covalente, por lo que abarca efectos de atracción y repulsión. De forma más coloquial es llamada "la química más allá de la molécula". Actualmente el estudio de la química supramolecular se enfoca en el reconocimiento molecular, el autoensamblaje y la nanoquímica^[1, 2, 3, 4].

Parte de esta área surgió como una evolución de la química de los ligantes macrocíclicos con cationes metálicos de origen natural, por ejemplo, las porfirinas de los grupos hemo.

Existe una gran variedad de estructuras moleculares orgánicas que, al estar basadas sólo en carbono, tienen una limitación en cuanto a la geometría, es por ello que se incluyeron iones metálicos, principalmente de transición, en estructuras supramoleculares con la finalidad de diversificarlas^[5], esto gracias a la gran variedad de geometrías que se pueden presentar y a los diferentes números de coordinación que adoptan los iones metálicos. Además de conferirles nuevas propiedades magnéticas, de conductividad y luminiscencia, entre otros.

Los conceptos de la ingeniería de cristales, a partir de la química supramolecular, son aplicables a cualquier tipo de ensamblaje molecular, por ejemplo el reconocimiento de proteína-ligante^[6].

Con el fin de crear estrategias de ensamble por medio del reconocimiento molecular, se ha recurrido a la formación de interacciones moleculares del tipo no covalente como los puentes de hidrógeno, las interacciones $\pi \cdots \pi$, y más recientemente las interacciones del tipo anión $\cdots \pi$ y par de electrones $\cdots \pi$.



Interacciones no covalentes

Las interacciones no covalentes le permiten a una molécula unirse a otra de forma específica, manteniendo estructuras tridimensionales altamente estables, como es el caso de las enzimas y las proteínas. Es por ello que el ensamblaje molecular se basa en estas interacciones para diseñar y sintetizar compuestos biomiméticos y agentes artificiales para el reconocimiento molecular^[7].

A continuación se describen algunas de las interacciones no covalentes más relevantes.

La interacción ion...ion es el resultado de la diferencia de electronegatividad en los átomos, se basa en la atracción entre un ion cargado positivamente y uno cargado negativamente, dicha interacción llega a tener energías de 100 a 350 kJ/mol^[4]. Esta interacción es la responsable del empaquetamiento cúbico del cloruro de sodio (NaCl), donde un ion sodio, cargado positivamente, está rodeado de seis iones cloruro cargados negativamente.

Las interacciones ion...dipolo tienen energías de 50 a 200 kJ/mol, un ejemplo de ellas es la solvatación de iones alcalinos o alcalinotérreos en agua. La molécula de agua es polar, por lo que el hidrógeno posee una densidad de carga positiva y el oxígeno una densidad de carga negativa, esto último le permite al agua interactuar con el catión sodio por medio del oxígeno de forma ion...dipolo.

Otro tipo de interacciones son las denominadas dipolo...dipolo, las cuales se dan entre moléculas polares con energías alrededor de 20 kJ/mol. Las moléculas con grupos carbonilo son un claro ejemplo de estas interacciones, el oxígeno posee una densidad de carga negativa que interactúa con la densidad de carga positiva del carbono vecino, como se observa en la figura 1c.

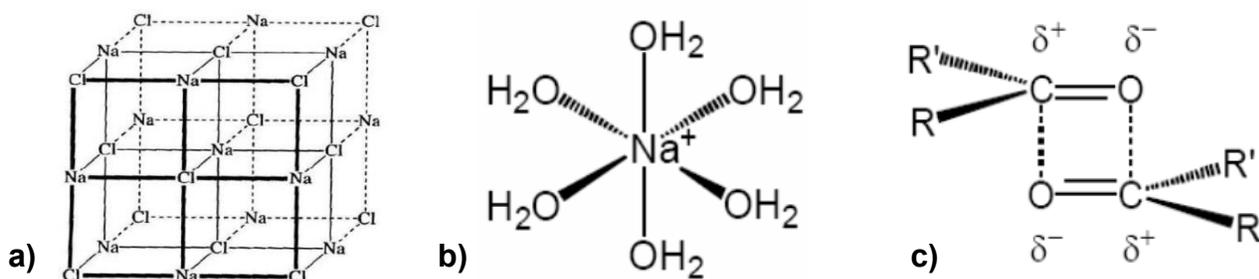


Figura 1. Ejemplos de interacciones no covalentes; a) ion...ion, b) ion...dipolo y c) dipolo...dipolo.



Por otro lado, las interacciones por puente de hidrógeno y apilamientos π , tienen un papel importante en el reconocimiento molecular y procesos de auto-ensamblaje (junto con otras interacciones débiles) en diversos procesos biológicos^[7, 8].

Un puente de hidrógeno se forma cuando un átomo electronegativo, conocido como aceptor (A), interactúa con un átomo de hidrógeno unido de forma covalente a un átomo donador (D-H), que también debe ser electronegativo para que este enlace sea polar. El átomo aceptor debe tener como mínimo un par de electrones no enlazantes. La fuerza de una interacción por puente de hidrógeno depende de tres factores principales. El primero es la distancia de interacción H \cdots A, que va de 1.2 a 3.2 Å o la distancia D \cdots A con valores de 2.2 a 4.0 Å; el segundo es el ángulo de interacción (D-H \cdots A) que puede adquirir valores de 90 a 180°, entre más lineal sea el enlace este será más fuerte^[4], Dependiendo del valor de estos dos factores, la interacción puede clasificarse como: fuerte, moderada o débil, dicha clasificación puede observarse en la tabla 1. El tercer factor que contribuye es la presencia de interacciones múltiples, es decir, entre más puentes de hidrógeno presente una molécula será más estable. Los puentes de hidrógeno pueden darse de diferentes formas de acuerdo a la figura 2a.

Tabla 1. Clasificación de las interacciones por puente de hidrógeno.

Interacción	Fuerte	Moderada	Débil
Energía de interacción (kJ/mol)	60-120	16-60	<12
Distancia de interacción H \cdots A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
Distancia de interacción D \cdots A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulo de interacción D-H \cdots A (°)	175-180	130-180	90-150

Los puentes de hidrógeno son importantes para dar estructura a las enzimas y proteínas, además de formar la doble hélice u hoja beta en la molécula del ADN, por medio de interacciones entre las bases púricas (figura 2). En estos sistemas biológicos tanto los donadores como los aceptores suelen ser átomos de nitrógeno provenientes de un grupo amino (-NH₂), o átomos de oxígeno provenientes de un grupo carbonilo (-C=O) o hidroxilo (-OH)^[9]. La fuerza de estas interacciones puede ir desde 4 hasta 120 kJ/mol.

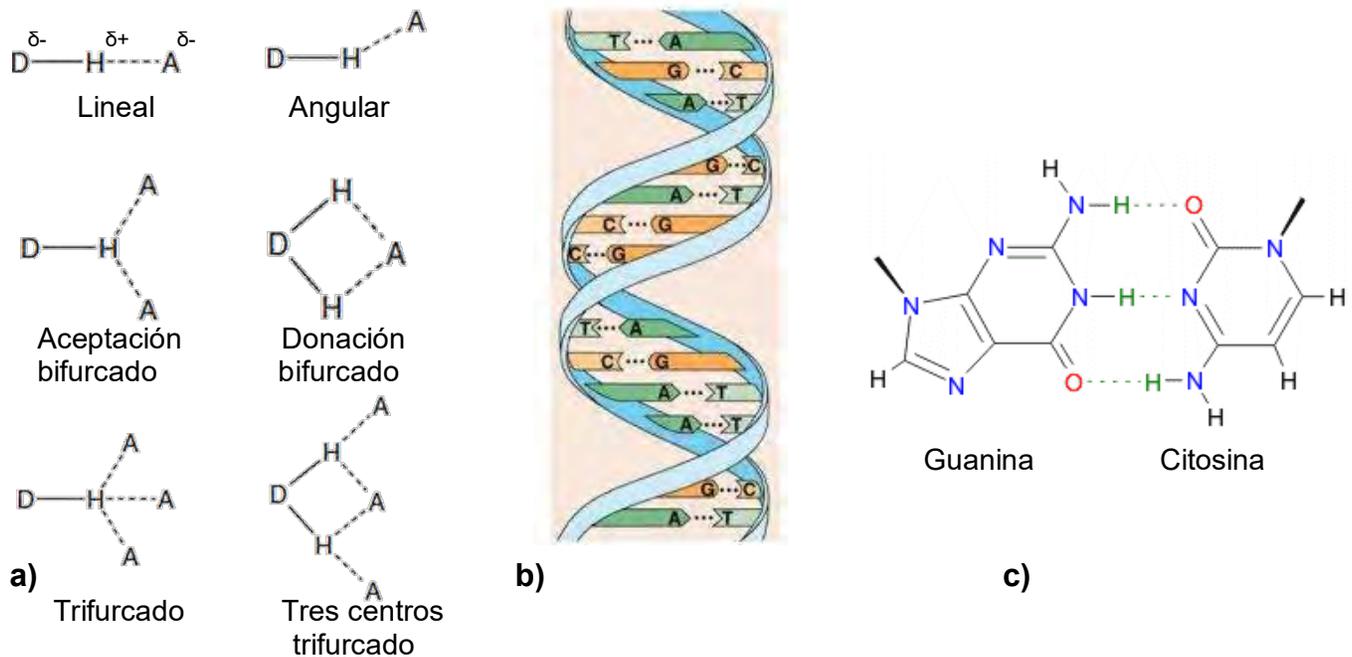


Figura 2. a) Tipos de interacciones por puente de hidrógeno, b) estructura del ADN estabilizada por puentes de hidrógeno, c) interacciones entre las bases púricas guanina y citosina.

En cuanto a los apilamientos de tipo π , la energía puede variar de 0 a 50 kJ/mol, dentro de ellas podemos encontrar dos tipos; cara...cara o borde a cara. La primera categoría corresponde a la interacción entre la deslocalización electrónica de dos sistemas π , en la figura 3a se tiene como ejemplo la interacción entre dos anillos de benceno, por lo general dichas moléculas no interactúan frente a frente sino que están ligeramente desplazadas, esta interacción es fuerte si el ángulo se encuentra alrededor de 90° y las distancias entre 3.5 y 3.8 Å. Las interacciones borde a cara o $H\cdots\pi$ se dan entre un protón aromático y la nube electrónica de un segundo anillo, en este caso si el ángulo se encuentra cercano a 180° la interacción es fuerte.

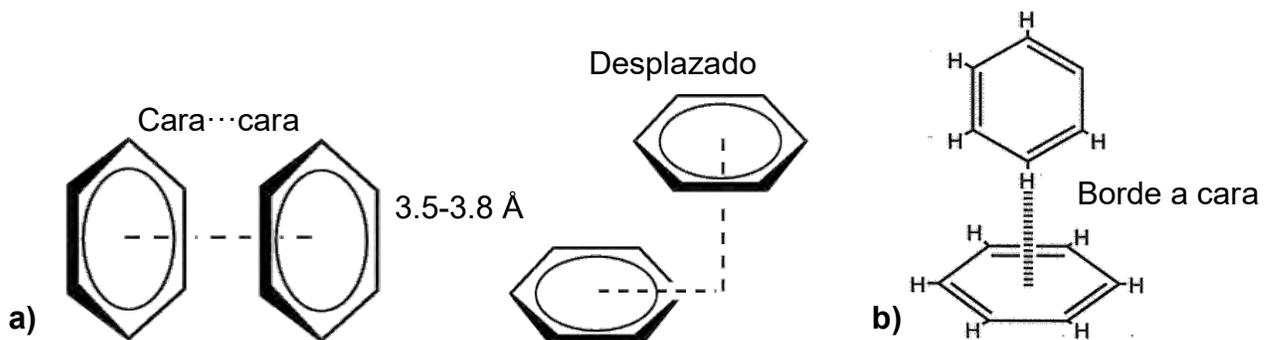


Figura 3. a) apilamiento $\pi\cdots\pi$ y b) apilamiento $H\cdots\pi$.



1.2 Importancia biológica de los metales de transición

Algunos metales de transición, principalmente aquellos que pertenecen a la primera serie, se encuentran presentes en importantes funciones biológicas, ya que son parte del sitio activo de algunas metaloenzimas. Debido a la importancia de incluir iones metálicos en redes supramoleculares y a su importancia biológica, el interés de este trabajo se centra en los metales: cobalto, cobre y zinc, los cuales son considerados metales esenciales porque los organismos vivos los requieren en cierta cantidad para realizar sus funciones fisiológicas, por lo que en esta sección se describen algunas de sus propiedades y funciones.

Cobalto

El cobalto es un metal de la primera serie de transición, pertenece al grupo 9 de la tabla periódica por lo que su configuración electrónica es: $[\text{Ar}]3d^74s^2$. Sus estados de oxidación más estables son Co^{2+} y Co^{3+} . A pesar de ser considerado como un metal esencial, se encuentra dentro de los oligoelementos pues está presente en cantidades de ultratraza ^[10], ya que un organismo adulto sólo contiene alrededor de 1.5 mg.

La vitamina B_{12} es un ejemplo de un compuesto de coordinación derivado del cobalto, esencial en los organismos vivos para la síntesis de ADN y formación de eritrocitos. En esta molécula se tiene a un cobalto octaédrico coordinado a una molécula de corrina en forma tetradentada, que ocupa las posiciones ecuatoriales. En la quinta posición destaca la unión a un bencimidazol sustituido en la posición 1, finalmente, la sexta posición (axial) puede ser ocupada por diferentes grupos ^[11].

Cobre

El cobre es el tercer metal de transición más abundante en el cuerpo humano en cantidades de 100 a 300 mg. Pertenece al grupo 11 de la tabla periódica, su configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, como catión suele encontrarse comúnmente en sus estados de oxidación Cu^{1+} y Cu^{2+} . El cobre se encuentra presente en el sitio activo de diversas enzimas, cuya principal función es el transporte de electrones u oxígeno por medio de reacciones de óxido-reducción, debido a la facilidad que tiene para cambiar sus estados de oxidación.



Una de las principales enzimas en que se encuentra este metal es la superóxido de dismutasa (SOD), la cual en células eucariotas y algunas especies bacterianas tiene en su sitio activo no sólo al cobre, que lleva a cabo reacciones redox, sino también al zinc, que realiza reacciones ácido-base. La función de esta enzima es convertir el radical libre superóxido (O_2^-) en oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno (que posteriormente se transforma en agua y oxígeno mediante una enzima de hierro) ^[10].

En los seres humanos el sitio activo de esta enzima consta de un Cu^{2+} con geometría de pirámide de base cuadrada (pbc); coordinado al cobre en una posición axial se encuentra una molécula de agua, tres posiciones ecuatoriales son ocupadas por las histidinas 44, 46 y 118, mientras que en la quinta posición se enlaza un histidinato (molécula de His61 desprotonada) formando un puente con el Zn^{2+} ^[10]. Por otro lado, el zinc tiene una geometría tetraédrica distorsionada, está coordinado al aspartato 81, las histidinas 69 y 78 y al histidinato puente, el sitio activo de la enzima SOD se muestra en la figura 4.

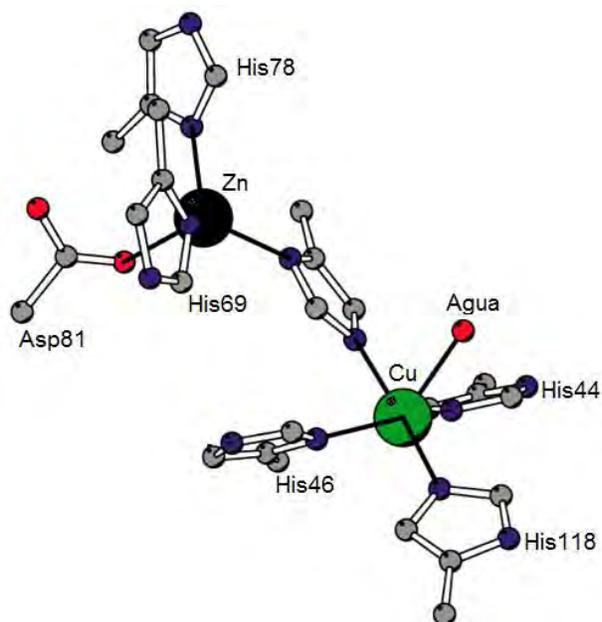


Figura 4. Sitio activo de la superóxido de dismutasa.

Zinc

Ubicado en el grupo 12, el zinc es un metal de transición cuya configuración electrónica es $[Ar]3d^{10}4s^2$. Su único estado de oxidación es 2^+ por lo que, al contener los orbitales 3d llenos no hay transiciones electrónicas d-d, provocando que sus compuestos de coordinación sean



incolores. El cuerpo humano llega a contener alrededor de 2 g de zinc ^[10], lo que convierte a este metal en un elemento esencial y el segundo más abundante después del hierro, cuyas funciones principales son estructurales y ácido-base.

El sitio activo de la enzima anhidrasa carbónica, cuya función es formar ácido carbónico a partir de dióxido de carbono y agua, contiene al Zn^{2+} formando una cavidad grande en forma de cono que llega casi al centro de la molécula. En los seres humanos, el zinc está unido a las histidinas 94, 96 y 119, su cuarto ligante es una molécula de agua o un hidróxilo, confiriéndole una geometría tetraédrica ^[12]. Estos ligantes interactúan con otros aminoácidos de la enzima mediante puentes de hidrógeno, como se observa en la figura 5.

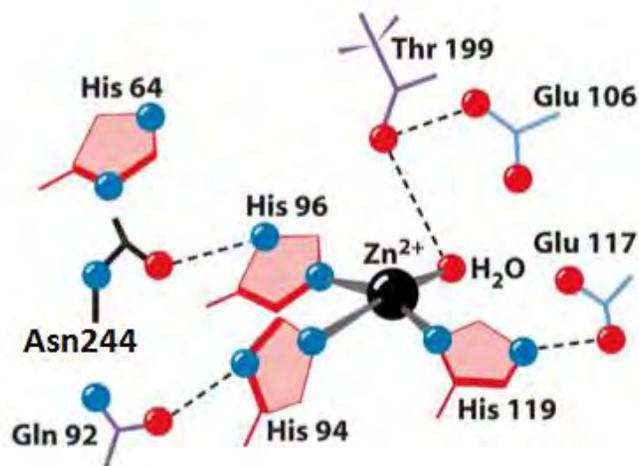


Figura 5. Sitio activo de la anhidrasa carbónica.



CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Bencimidazoles

El bencimidazol es una molécula orgánica neutra que consiste en un anillo de benceno fusionado a un anillo heterocíclico de imidazol, por lo que contiene dos átomos de nitrógeno; uno de ellos unido a un hidrógeno (posición 1), y el otro se encuentra en forma de imina (posición 3). La molécula presenta tautomería debido al intercambio del hidrógeno entre ambos nitrógenos.

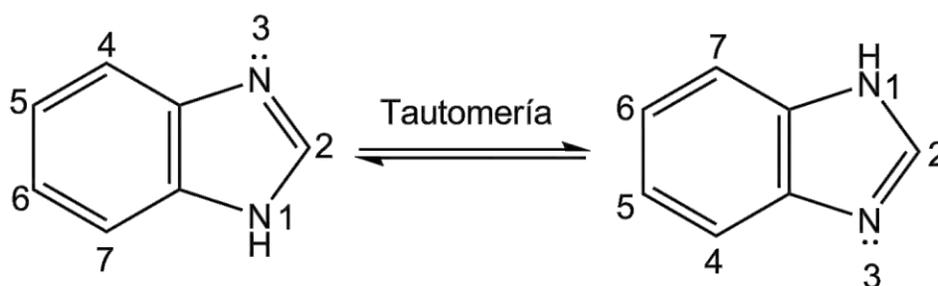


Figura 6. Equilibrio tautomérico del bencimidazol.

El bencimidazol puede ser sustituido en diferentes sitios, como se observa en la figura 6. Sin embargo, los compuestos sustituidos en las posiciones 1, 2 y 5 (o 6 debido a la tautomería) han dado lugar a una gran cantidad de compuestos con diversas propiedades farmacológicas ^[13], por ejemplo; antihelmínticos (mebendazol, abendazol), antihistamínicos (astemizol), antiulcerosos (omeoprazol), antihipertensivos (candesartán), antitumorales (bendamustin), antifúngicos, etc.

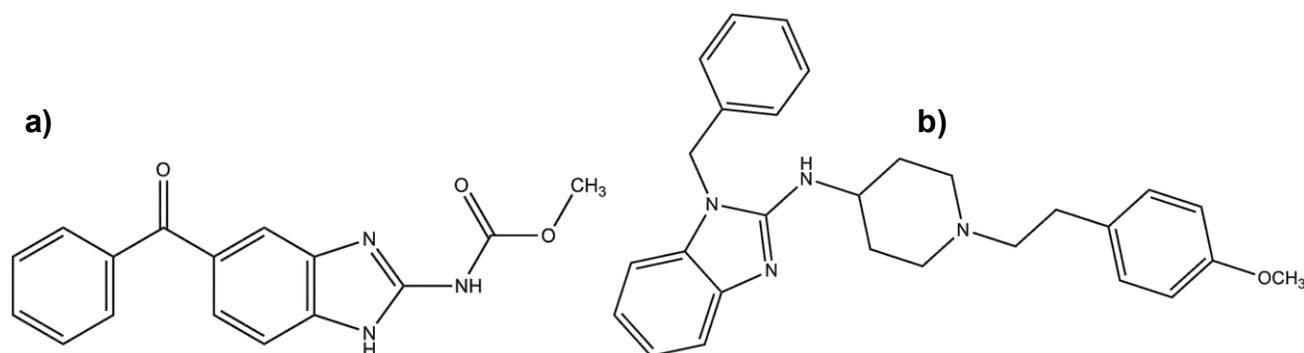


Figura 7. a) Estructura del antihelmíntico mebendazol (sustituido en las posiciones 2 y 5), b) estructura del antihistamínico astemizol (sustituido en las posiciones 1 y 2).



El par libre de electrones en la imina le permite al bencimidazol actuar como una base de Lewis, brindando la posibilidad de formar compuestos de coordinación con metales de transición, algunos de ellos participan en funciones importantes en los sistemas biológicos ^[14], como es el caso de la vitamina B₁₂ que se explicó en el capítulo anterior.

Alrededor de los años 40 Woolley observó que la actividad biológica del bencimidazol se debía principalmente a que tiene una gran similitud estructural con las bases púricas e interactúa con biomoléculas como el ADN ^[14, 15, 16], por medio de interacciones no covalentes.

Entre las interacciones no covalentes que llevan a cabo los bencimidazoles están los puentes de hidrógeno lineales con moléculas de agua; por medio del grupo amina (N-H···O), que actúa como donador de protones, o con el grupo imina (O-H···N), que actúa como aceptor de protones ^[17], tal como se muestra en la figura 8.

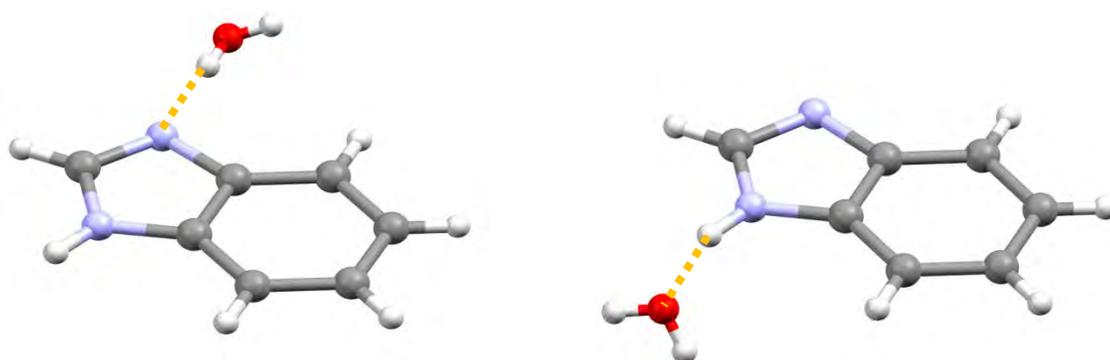


Figura 8. Interacciones por puentes de hidrógeno entre el bencimidazol y el agua.

En el bencimidazol se pueden presentar interacciones intermoleculares de tipo N-H···N ^[18], de fuerza media, formando arreglos de tipo escalera. Las distancias están alrededor de 2 Å y los ángulos de 160°.

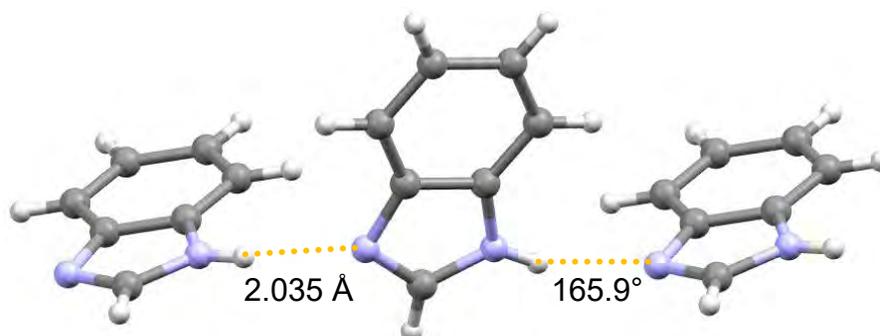


Figura 9. Interacciones intermoleculares del bencimidazol.



En compuestos de coordinación con bencimidazoles, los apilamientos de tipo $\pi\cdots\pi$ pueden darse de tres formas ^[8]. En la figura 10a se muestra un apilamiento de tipo cola \cdots cola, donde la interacción se da entre dos anillos de benceno, cuando el apilamiento es entre el imidazol y el benceno (figura 10b) se dice que es cabeza \cdots cola, y finalmente (figura 10c) la interacción menos común debido al impedimento estérico de los grupos R, es cabeza \cdots cabeza, que ocurre cuando se tienen frente a frente imidazol \cdots imidazol, pero también benceno \cdots benceno.

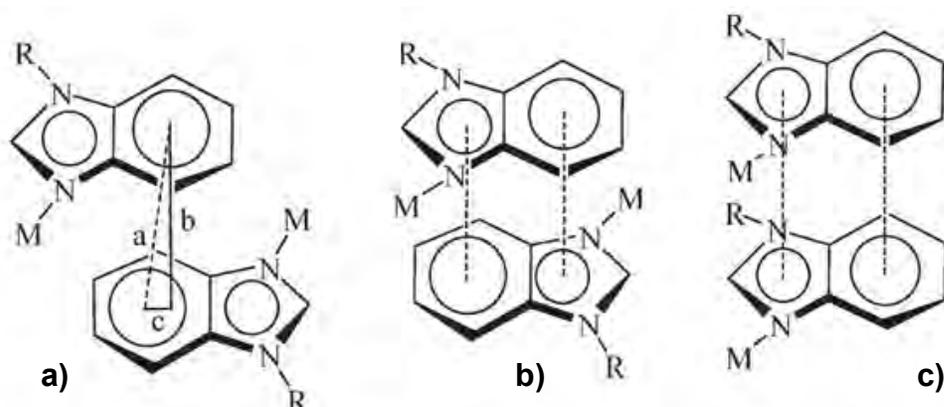


Figura 10. Tipos de apilamiento $\pi\cdots\pi$ en bencimidazoles: a) cola \cdots cola, b) cabeza \cdots cola y c) cabeza \cdots cabeza.

La figura 10a muestra las distancias a considerar debidas al desplazamiento de la interacción $\pi\cdots\pi$; la distancia “a” es de centroide a centroide y su valor va de 4.0 a 4.7 Å, “b” es la distancia centro a cara cuyo intervalo es de 3.3 a 3.8 Å y “c” es el desplazamiento horizontal que va de 1.0 a 3.0 Å ^[8].

Se ha observado que algunos compuestos derivados del bencimidazol forman láminas en 2D, que se ensamblan por medio de interacciones de tipo H $\cdots\pi$ para formar arreglos supramoleculares en 3D ^[8], cuyas distancias están en el intervalo de 2.4-3.6 Å y sus ángulos entre 110-180°.



2.2 Tris(2-bencimidazolilmetil)amina

El ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina, abreviado como ntb, es un derivado del bencimidazol sustituido en la posición 2. Esta molécula es parte de la familia de los ligantes tripodales ^[19], cuya estructura general (figura 11a) consiste en un átomo central donador “X” de tres brazos con al menos un grupo metileno y un donador “Y”. Estos ligantes tienen la característica de formar una cavidad al unirse al centro metálico, estabilizando generalmente geometrías de bipirámide trigonal.

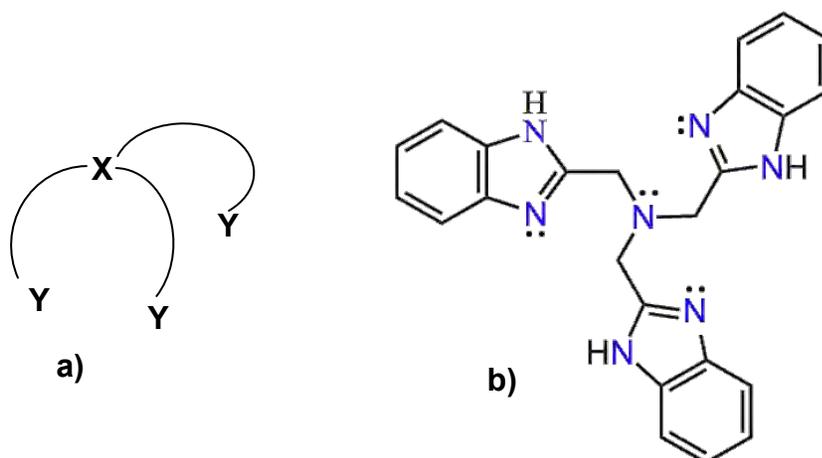


Figura 11. a) Estructura general de un ligante tripodal, b) estructura del ntb.

La estructura del ntb (figura 11b) consiste en una amina central con tres brazos, en cada uno de ellos tiene un metileno, gracias al cual puede girar libremente, unido al bencimidazol en la posición 2. El ligante puede actuar de forma tetradentada coordinándose a un ion metálico, con donadores de diferente naturaleza; tres de ellos corresponden a átomos de nitrógeno bencimidazólicos (imina), y el cuarto sitio corresponde a la amina terciaria.

El ntb fue sintetizado en 1977 por Thompson y colaboradores ^[20] mediante dos rutas sintéticas independientes, que involucran la condensación de la ortofenilendiamina, ya sea con nitrilotriacetonitrilo o ácido nitrilotriacético en propilenglicol a una temperatura de 200°C.

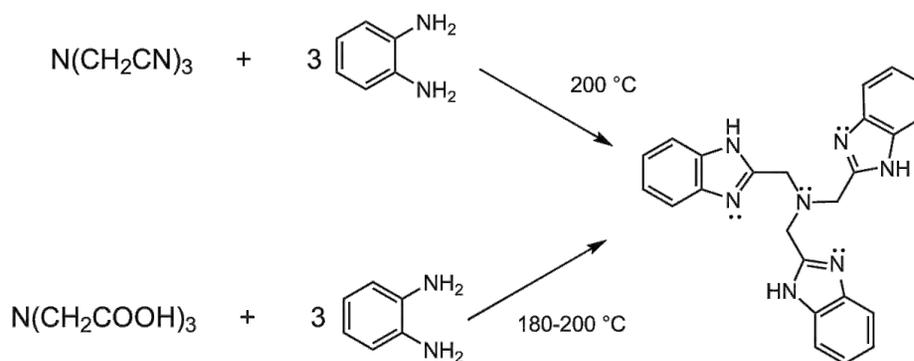


Figura 12. Rutas sintéticas del ligante ntb.

Los estudios de difracción de rayos X del ntb han revelado que su estructura se estabiliza fuertemente por interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno con agua en todos los grupos imina y amina ^[21], por medio de enlaces del tipo N-H...O y N...H-O como se observa en la figura 13.

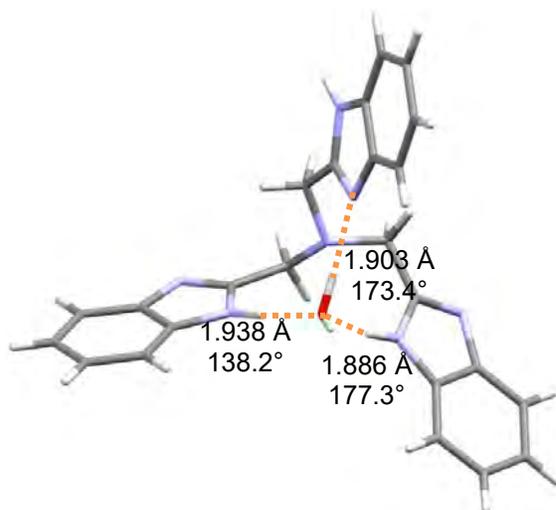


Figura 13. Interacciones intermoleculares del ntb con agua.

Compuestos de coordinación sintetizados con el ntb

En el grupo de investigación se han sintetizado compuestos de coordinación con el ligante ntb y diversos iones metálicos. Algunos compuestos diamagnéticos de Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} se han utilizado para realizar estudios de RMN de ^1H y ^{13}C , a partir de ellos se ha obtenido información acerca de sus interacciones inter e intramoleculares ^[22].

Se sintetizaron los compuestos $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Cl}]_2[\text{ZnCl}_4] \cdot 4\text{EtOH}$ y $[\text{Hg}(\text{ntb})\text{Cl}]_2[\text{HgCl}_4] \cdot 4\text{EtOH}$ los cuales resultaron ser isoestructurales. El catión tiene la forma $[\text{M}(\text{ntb})\text{X}]^+$ con una geometría de bpt, donde el ntb se comporta de manera tetradentada y la quinta posición es ocupada por



un cloro. El contraión tiene la forma $[MX_4]^-$ y en ambos compuestos el metal posee una geometría tetraédrica.

Las distancias M-N con los anillos del bencimidazol son más cortas que la distancia con la amina terciaria, ya que éstas varían de 2.009(4) Å a 2.549(4) Å, respectivamente. La estructura también se estabiliza por medio de apilamientos $\pi \cdots \pi$ cuyas distancias centroide a centroide son 3.708 y 3.633 Å, para Zn^{2+} y Hg^{2+} , respectivamente.

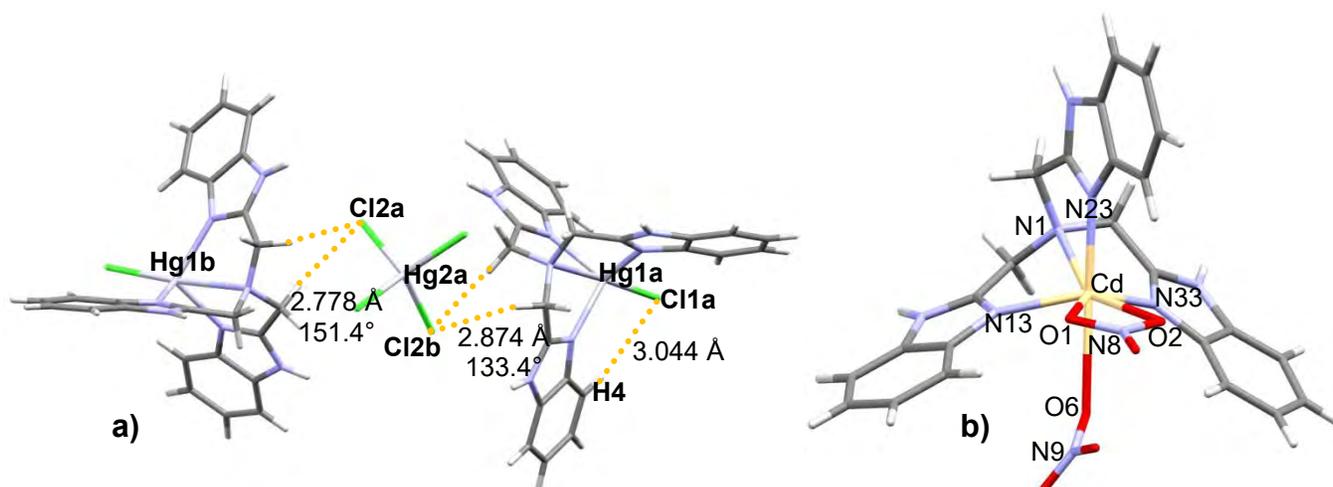


Figura 14. Estructura del compuesto a) $[Hg(ntb)Cl]_2[HgCl_4] \cdot 4EtOH$ y b) $[Cd(ntb)(\mu_2-NO_3)NO_3] \cdot 2DMSO$.

Los espectros de RMN de 1H revelaron que el equilibrio tautomérico del ligante está ausente, indicando la coordinación de la imina al metal. La señal de los hidrógenos del metileno se desplaza de 4.14 ppm a 4.60 y 4.48 ppm para el compuesto de Zn^{2+} y Hg^{2+} , respectivamente, puesto que la amina terciaria también se une al metal. El desplazamiento más importante es el que corresponde al hidrógeno de la posición 4 en el bencimidazol, del compuesto de Hg^{2+} , ya que su desplazamiento de 7.56 a 8.67 ppm indica una interacción por puente de hidrógeno intramolecular con el cloro coordinado, a 3.044 Å de distancia (figura 14a).

En cuanto al compuesto $[Cd(ntb)(\mu_2-NO_3)NO_3] \cdot 2DMSO$, es heptacoordinado (figura 14b), ya que un nitrato se coordina de forma bidentada y otro de forma monodentada. En esta estructura, los puentes de hidrógeno intramoleculares con el nitrato son débiles, por lo que el desplazamiento de los protones en la RMN no fue significativo.

Se obtuvieron estructuras análogas a las de Zn^{2+} y Hg^{2+} a partir del ion metálico Co^{2+} . Estos compuestos son $[Co(ntb)Br]_2[CoBr_4] \cdot 4EtOH$ y $[Co(ntb)Cl]_2[CoCl_4] \cdot 4EtOH$, ambos llevan a



cabo interacciones intermoleculares entre el EtOH y el contraión tetraclorocobaltato (O-H...Cl) cuya distancia es 2.400 Å y con el catión $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Cl}]^+$ (N-H...Cl) a una distancia de 2.326 Å.

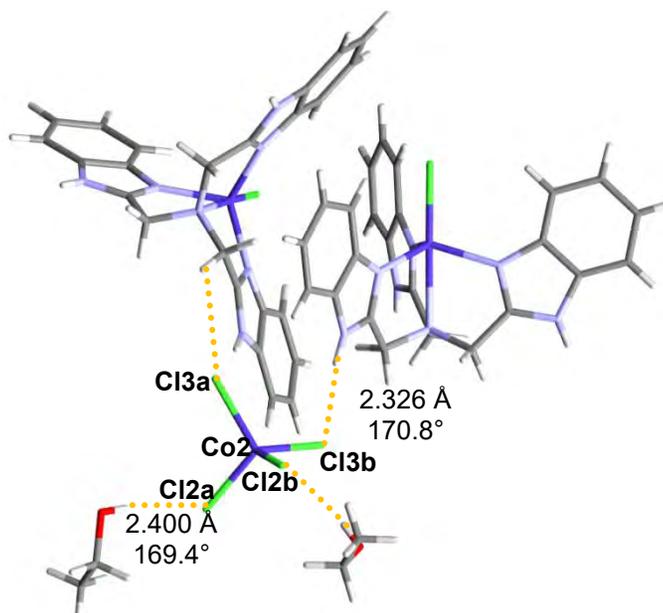


Figura 15. Interacciones intermoleculares del compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Cl}]_2[\text{CoCl}_4]\cdot 4\text{EtOH}$.

Adicionalmente, se determinó la actividad antimicrobiana de estos compuestos por el método de difusión en disco ^[23]. Ambos compuestos fueron activos contra *Staphylococcus aureus* y *Micrococcus luteus*.

El primer compuesto en ser reportado a partir de Cr^{3+} y ntb fue el $[\text{Cr}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, se obtuvo en atmósfera de N_2 usando MeOH anhidro ^[24]. El compuesto tiene una geometría octaédrica, donde los cloros coordinados se encuentran en posición *cis*.

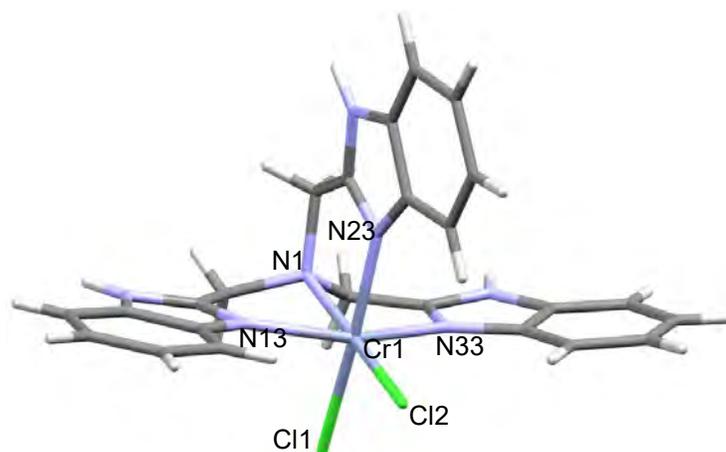


Figura 16. Estructura octaédrica del compuesto $[\text{Cr}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.



Ha sido posible obtener compuestos dinucleares a partir del ion metálico Ni^{2+} . En el compuesto $[\text{Ni}_2(\text{ntb})_2(\mu(\text{Cl})_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cada centro metálico se estabiliza con una geometría octaédrica distorsionada, ambos metales se encuentran puenteados por dos átomos de cloro, con una distancia $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ de 3.507 Å [25]. La red cristalina se estabiliza por medio de interacciones $\pi \cdots \pi$ inter e intramoleculares, las distancias son de 3.899 y 3.481 Å, respectivamente, como se observa en la figura 17.

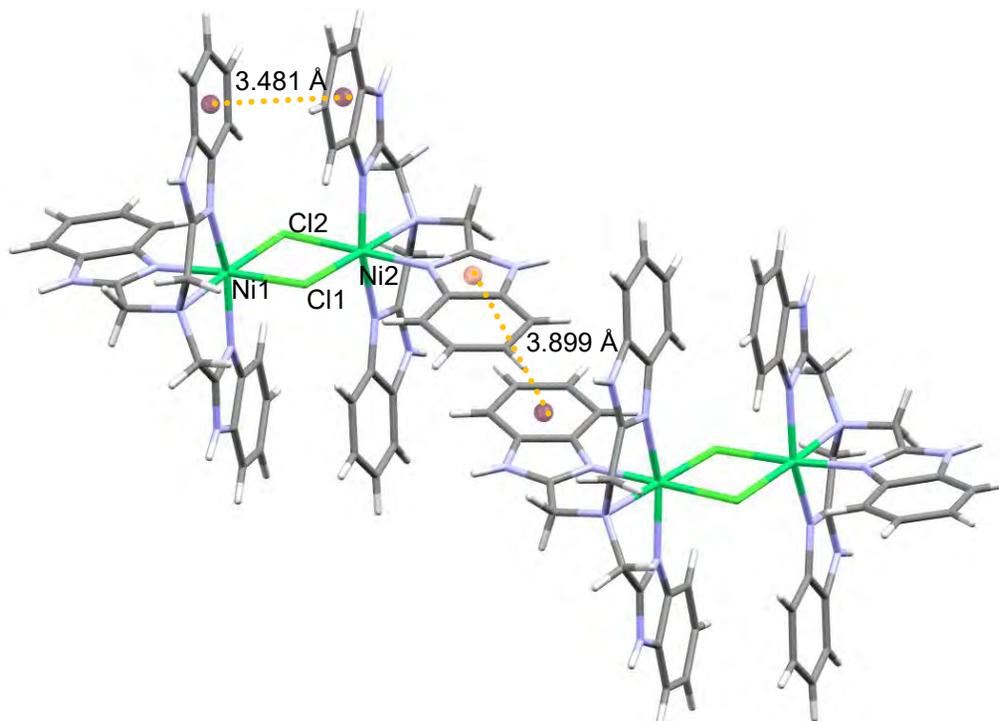


Figura 17. Interacciones $\pi \cdots \pi$ inter e intramoleculares del compuesto dinuclear $[\text{Ni}_2(\text{ntb})_2\mu(\text{Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Con el ion metálico Ag^+ también ha sido posible obtener compuestos dinucleares. El compuesto de coordinación $[\text{Ag}_2(\text{ntb})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5(\text{MeOH}) \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CN})$, cristaliza con dos moléculas idénticas en una unidad asimétrica [26]. Cada molécula tiene la estructura binuclear $[\text{Ag}_2(\text{ntb})_2]^{2+}$ y como contraiones a dos nitratos. La estructura es peculiar debido a que el nitrógeno de la amina no se coordina, además cada centro metálico está unido a dos nitrógenos bencimidazólicos de una molécula de ntb y un nitrógeno de una segunda molécula, de tal forma que adquiere una geometría trigonal, como puede observarse en la figura 18. En el compuesto hay interacciones $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ cuyas distancias son $\text{Ag}1 \cdots \text{Ag}1 = 2.920$ Å y $\text{Ag}2 \cdots \text{Ag}2 = 2.958$ Å.

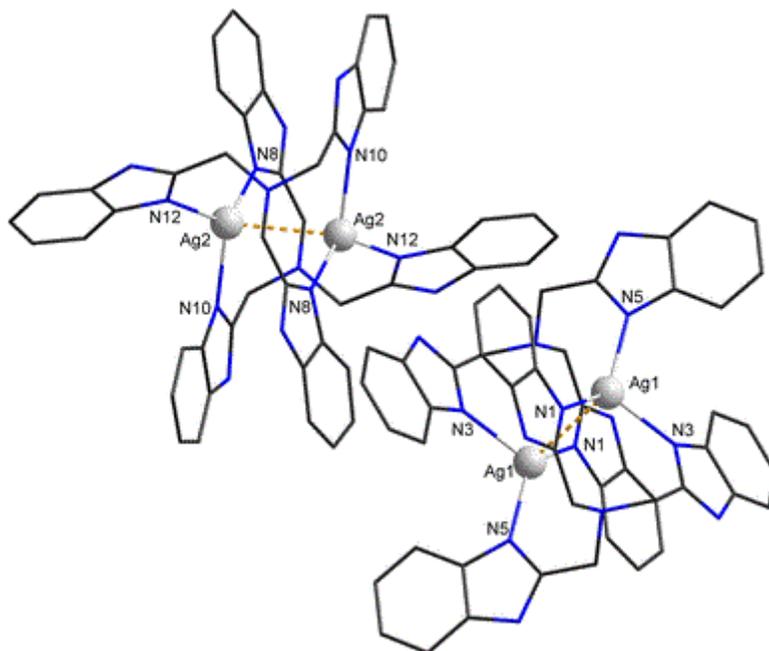


Figura 18. Estructura del compuesto dimérico $[Ag_2(ntb)_2](NO_3)_2 \cdot 1.5(MeOH) \cdot 0.5(CH_3CN)$.

Algunos compuestos de coordinación del ntb con Mn^{2+} han sido de interés, debido a sus propiedades antiferromagnéticas. Uno de los compuestos más relevantes ha sido el $[Mn(ntb)Cl_2][Mn(ntb)Cl]Cl$, ya que posee una estructura inusual, pues los átomos de manganeso difieren en su geometría ^[27] (figura 19). Por un lado se tiene la estructura neutra de $[Mn(ntb)Cl_2]$ cuyo número de coordinación es 6 formando una geometría octaédrica. Por otro lado se tiene, en la misma red cristalina, al catión $[Mn(ntb)Cl]^+$, con número de coordinación 5 y geometría de bipirámide trigonal, con el cloruro como contraión.

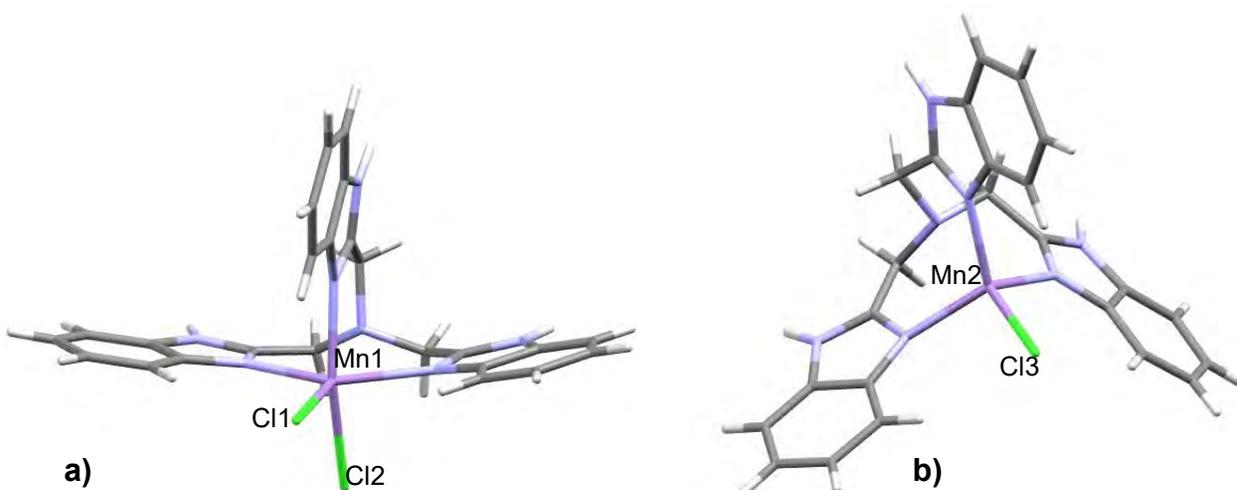


Figura 19. Diferentes estructuras observadas en el compuesto de Mn^{2+} a) $[Mn(ntb)Cl_2]$ molécula neutra y b) catión $[Mn(ntb)Cl]^+$.



Los derivados de ntb con metales de transición tienen aplicaciones como compuestos biomiméticos de catalizadores enzimáticos [7]. Por esta razón se ha buscado catalizar la oxidación de catecoles sustituidos. Particularmente en los compuestos $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}]_2[\text{CuCl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se estudió la oxidación del 3,5-di-terbutilcatecol a 3,5-diterbutilquinona [7], los estudios se realizaron en DMF y presencia de aire, en concentraciones de 10^{-3} M para el catecol y 10^{-4} M para el compuesto de coordinación a 20°C .

Por medio de estudios cinéticos empleando espectroscopía de UV-Vis y RMN se encontró que el compuesto de Cu^{2+} oxida al catecol en un 95%, la constante de velocidad para la reacción es $k = 4.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Sin embargo, el compuesto de Fe^{3+} genera otros productos de oxidación; el 3,5-di-terbutil-1-oxaciclohepta-3,5-dieno-2,7-diona en un 55% y 3,5-di-ter-butyl-5-(carboximetil)-2-furanona en un 45%, con $k = 3.4 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k = 9.032 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

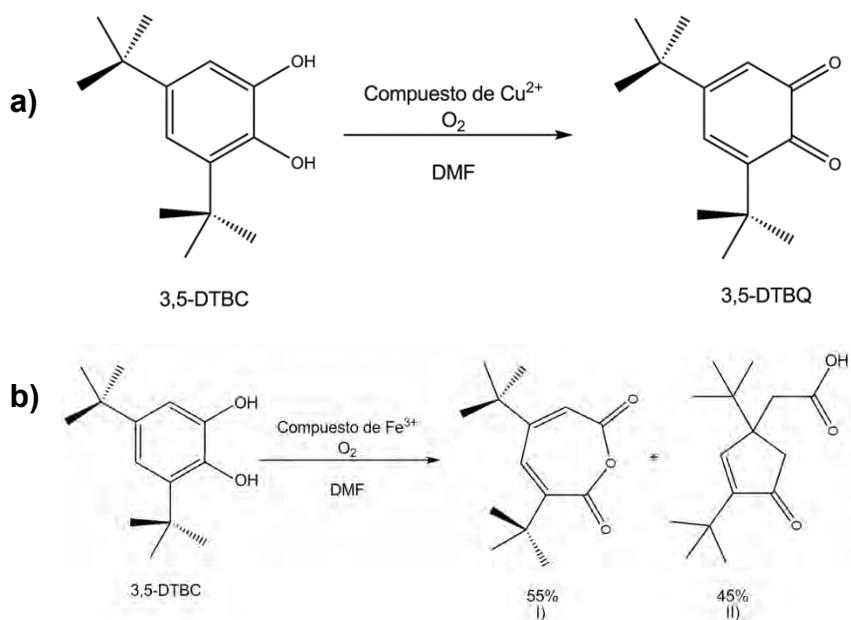


Figura 20. a) Reacción de oxidación del 3,5-DTBC con el compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}]_2[\text{CuCl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y b) reacción de oxidación del 3,5-DTBC con compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, I) 3,5-di-terbutil-1-oxaciclohepta-3,5-dieno-2,7-diona y II) 3,5-di-ter-butyl-5-(carboximetil)-2-furanona.

Los compuestos de coordinación estudiados difieren en su geometría y sus arreglos supramoleculares, por un lado en el compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}]_2[\text{CuCl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ el catión $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}]^+$ tiene una geometría intermedia entre bpt y bpc, el contraión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ es tetraédrico. Dos cloros del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ forman puentes de hidrógeno con en el catión por medio del grupo N-H del



bencimidazol, mientras que los dos cloros restantes forman puentes bifurcados con moléculas de agua e hidrógenos del bencimidazol, formando estructuras supramoleculares en 3D.

El compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tiene una geometría octaédrica distorsionada y como consecuencia a un cloruro. El empaquetamiento cristalino de este compuesto muestra un canal de seis miembros formado por dos iones cloruro y cuatro moléculas de agua interaccionando por medio de puentes de hidrógeno, en la figura 21b se muestra el arreglo cuyas dimensiones son; $a = 5.509 \text{ \AA}$; $b = 7.115 \text{ \AA}$ y $c = 5.616 \text{ \AA}$.

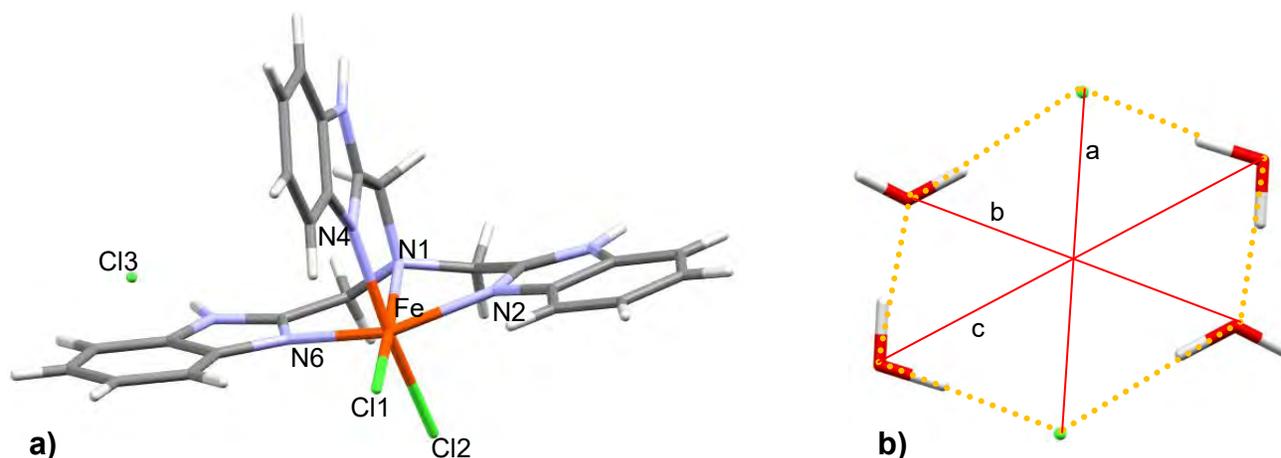


Figura 21. a) Estructura cristalina del compuesto $[\text{Fe}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y b) canales hexagonales formados por agua y cloruros.

Los estudios previos con el ligante ntb, que se presentaron en este capítulo, han demostrado que sus derivados pueden estabilizarse fuertemente por medio de interacciones no covalentes de tipo puente de hidrógeno y apilamientos $\pi\cdots\pi$, que es la base del ensamblaje molecular. Además algunos de estos compuestos poseen importantes propiedades biológicas como compuestos biomiméticos de SOD y catecol oxidasa. Es por ello que en este trabajo de investigación se plantea sintetizar, caracterizar y analizar los arreglos supramoleculares de nuevos compuestos de coordinación a partir del ntb que, posteriormente, puedan ser probados biológicamente como antimicrobianos o compuestos biomiméticos de metaloenzimas.



CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación con el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina y los iones metálicos; Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , utilizando los aniones Cl^- y Br^- así como al ion NO_3^- , para analizar los arreglos supramoleculares que se promueven.

3.2 Objetivos particulares

- Encontrar el medio y las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de los compuestos de coordinación y para su cristalización.
- Caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos mediante las siguientes técnicas analíticas y espectroscópicas; análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica, momento magnético, conductividad eléctrica, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , así como espectroscopía de rayos X en monocristal.
- Analizar las geometrías que se estabilizan en los compuestos de coordinación y realizar un estudio sobre las interacciones no covalentes, intra e intermoleculares, que se llevan a cabo los compuestos de coordinación sintetizados. Estudiar los arreglos supramoleculares que se presentan.



CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen las características de los reactivos y disolventes empleados, así como los equipos utilizados para la caracterización de los productos, posteriormente se detalla la síntesis de cada compuesto de coordinación obtenido.

4.1 Reactivos y disolventes

Se utilizó como ligante el ntb que fue sintetizado, previo a este trabajo, en el laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica en la Facultad de Química de la UNAM, siguiendo el procedimiento descrito por Thompson ^[20]; a partir de la condensación del ácido nitrilotriacético con ortofenilendiamina en propilenglicol, la reacción se mantuvo en condiciones de reflujo durante 24 h a 188 °C, y se purificó por recristalización en MEOH.

Tanto las sales empleadas; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoBr_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y ZnBr_2 , como los disolventes; MeOH y EtOH utilizados, son de grado analítico distribuidas por J. T. Baker. Los disolventes se emplearon sin previa destilación.

4.2 Instrumentación

La caracterización por análisis elemental, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X en monocristal de los compuestos de coordinación obtenidos, se llevó a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAII).

Los espectros electrónicos, las mediciones de susceptibilidad magnética y de conductividad eléctrica se realizaron en el laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica, de la Facultad de Química en la UNAM.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron determinados en el Departamento de Química del Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN Unidad Zacatenco.

A continuación se describen las características de cada equipo utilizado:



- Analizador elemental

El análisis elemental se llevó a cabo utilizando un Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS usando cistina como compuesto de calibración.

- Espectrofotómetro de FTIR/FIR

La espectroscopia de infrarrojo se realizó en un Espectrofotómetro de FTIR/FIR Spectrum 400 de Perkin Elmer en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} , por la técnica de ATR.

- Difractómetro de rayos X

Los datos de rayos X fueron colectados a 130K usando un difractómetro de rayos X monocristal Gemini utilizando radiación de cobre con detector atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), colimadores de 0.3, 0.5 y 0.8 mm para cada radiación. La estructura se resolvió utilizando el programa SHELXLS-97.

- Espectrofotómetro de reflectancia difusa

Los espectros electrónicos se obtuvieron por la técnica de reflectancia difusa en el espectrofotómetro CARY 5000 UV-Vis-NIR de Varian, en un intervalo de 40000-4000 cm^{-1} .

- Balanza de susceptibilidad magnética

El momento magnético efectivo se calculó a partir del método de Gouy a temperatura ambiente, en una balanza de susceptibilidad magnética marca Sherwood Scientific MK 1, Magnetic Susceptibility Balance.

- Conductividad eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica se determinaron con un conductímetro Oakton, modelo CON700, a temperatura ambiente. La disolución patrón de NaCl y las disoluciones de compuestos de coordinación se prepararon a una concentración 10^{-3} M en MeOH.

- Resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN tanto de ^1H como de ^{13}C se obtuvieron en un espectrómetro de RMN de 400 MHz (9.4 T), marca JEOL.



4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación

La mayoría de los compuestos derivados del ntb, informados en la literatura, se sintetizaron manteniendo agitación por un corto periodo de tiempo (10-20 min) [22, 28]. Con la finalidad de obtener compuestos de coordinación diferentes, en este trabajo se realizó la síntesis de algunos compuestos en condiciones de reflujo.

Método general de síntesis

De forma general, la síntesis de los compuestos de coordinación se realizó de acuerdo a la reacción mostrada en la figura 22 utilizando en todos los casos una relación estequiométrica 1:1 (0.25 mmol).

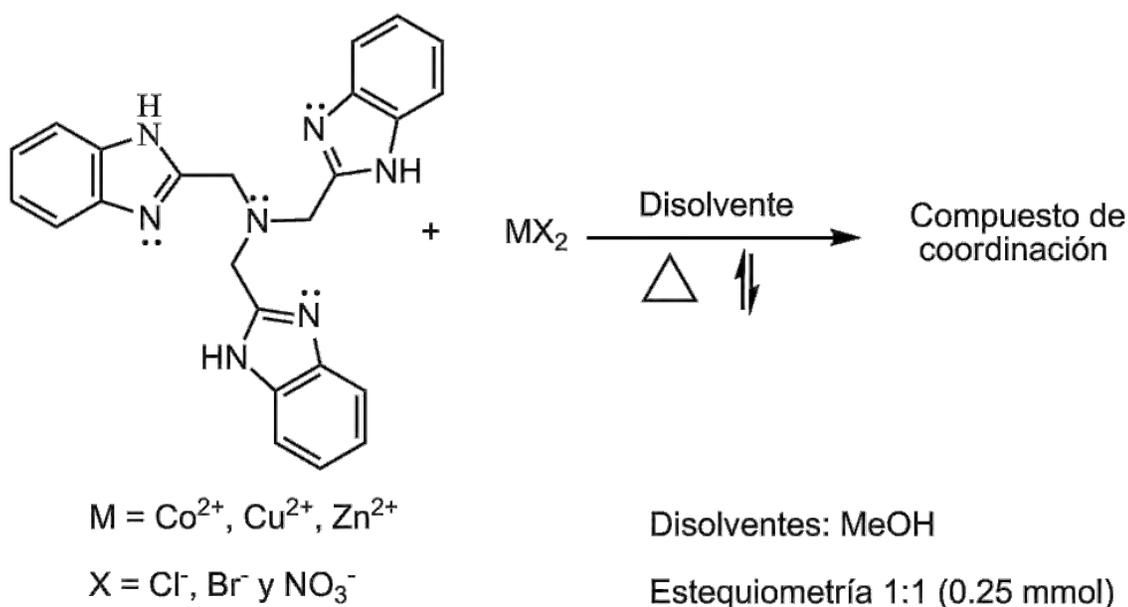


Figura 22. Esquema general de síntesis.

Síntesis del compuesto [Co(ntb)Cl]Cl (1)

Se utilizaron 0.0362 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 10 mL de EtOH, la cual se añadió a una disolución que contenía 0.1020 g de ntb en 10 mL de EtOH. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 3 h, posteriormente se evaporó el disolvente y se obtuvo un precipitado color morado. Rendimiento 59.48%. Anal. Exp. C, 53.65; H, 4.71; N, 18.06%. Anal. Calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{CoN}_7$: C, 53.65; H, 3.94; N, 18.24%.



Síntesis del compuesto [Co(ntb)Br]Br•H₂O•2EtOH (2)

Se disolvieron 0.0547 g de CoBr₂ en 10 mL de EtOH caliente y se añadieron a una disolución que contenía 0.1020 g de ntb en 10 mL de EtOH caliente. Se mantuvo en agitación y calentamiento durante 10 min, posteriormente se filtró y se conservó la disolución, la cual se mantuvo en evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente. Después de 4 semanas se obtuvieron cristales azules óptimos para difracción de rayos X. Rendimiento 47.01%. Anal. Exp. C, 43.91; H, 3.44; N, 14.79%. Anal. Calc. para C₂₄H₂₅Br₂CoN₇O₂: C, 43.53; H, 3.80; N, 14.80%.

Síntesis del compuesto [Co(ntb)NO₃]NO₃•0.5H₂O•0.5MeOH (3)

El ntb (0.1020 g) se disolvió en 10 mL de EtOH caliente y se le agregó una disolución que contenía 0.0728 g de Co(NO₃)₂•6H₂O en 10 mL de MeOH. La reacción se mantuvo en reflujo durante 3 h. Al pasar el tiempo de reacción, la disolución se filtró y se mantuvo en evaporación lenta de disolvente a una temperatura de 4°C, en dos semanas se obtuvieron cristales rosas óptimos para rayos X. Rendimiento 87.96%. Anal. Exp. C, 46.29; H, 3.67; N, 19.39%. Anal. Calc. para C_{24.5}H₂₆CoN₉O₈: C, 46.45; H, 4.14; N, 19.90%.

Síntesis del compuesto [Zn(ntb)Br]Br•3H₂O•0.5EtOH (4)

Se disolvieron 0.1020 g de ntb en 10 mL de EtOH caliente, al cual se le adicionó el ZnBr₂ (0.0563 g) previamente disuelto en 10 mL de MeOH caliente. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo durante 3 h. Una vez terminado el tiempo de reacción, la disolución se filtró y se colocó en evaporación lenta del disolvente a 4°C. Al pasar siete días se obtuvieron cristales incoloros óptimos para rayos X. Rendimiento 46.09%. Anal. Exp. C, 42.95; H, 4.03; N, 13.49%. Anal. Calc. para C₂₅H₃₀Br₂ZnN₇O_{3.5}: C, 42.30; H, 4.26; N, 13.81%.

Síntesis del compuesto [Cu(ntb)Cl]Cl•3MeOH (5)

Se disolvieron 0.1020 g de ntb en 10 mL MeOH caliente, por separado se disolvieron 0.0426 g de CuCl₂•2H₂O en 10 mL de MeOH caliente. Ambas disoluciones se mezclaron y se mantuvieron en reflujo durante 3 h. Después del tiempo de reacción se filtró y dejó la disolución en evaporación lenta del disolvente a la temperatura de 4°C. Al cabo de una semana se



obtuvieron cristales verdes óptimos para difracción de rayos X. Rendimiento 70.03%. Anal. Exp. C, 47.55; H, 4.03; N, 15.66%. Anal. Calc. para $C_{25}H_{31}Cl_2CuN_7O_4$: C, 47.81; H, 4.97; N, 15.61%.

Síntesis del compuesto [Cu(ntb)Br]Br•3MeOH (6)

En 10 mL de MeOH caliente se disolvieron 0.1020 g de ntb, al cual se le añadió una disolución que contenía 0.0558 g de $CuBr_2$ en 5 mL de MeOH, la mezcla de reacción se mantuvo en reflujo durante 3 h. Posteriormente, la disolución se filtró y fue colocada en evaporación lenta de disolvente a 4°C. Después de tres semanas se obtuvieron cristales verde olivo, óptimos para rayos X. Rendimiento 60.16%. Anal. Exp. C, 45.22; H, 3.11; N, 15.45%. Anal. Calc. para $C_{25}H_{25}Br_2CuN_7O$: C, 45.70; H, 3.55; N, 15.30%.

Síntesis del compuesto [Cu(ntb)NO₃]NO₃•H₂O (7)

Se disolvieron 0.0582 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ en 10 mL de MeOH, por separado se disolvieron 0.1020 g de ntb en 10 mL de EtOH. Se mezclaron ambas disoluciones y se mantuvo en reflujo durante tres horas. Pasado el tiempo de reacción se filtró el precipitado obtenido color verde olivo y se secó al vacío. Rendimiento 33.57%. Anal. Exp. C, 46.88; H, 3.46; N, 21.00%. Anal. Calc. para $C_{24}H_{23}CuN_9O_7$: C, 47.02; H, 3.78; N, 20.56%.



CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE

A continuación se presenta la caracterización del ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina, con el cual se sintetizaron los compuestos de coordinación presentados en este trabajo.

El ntb con fórmula mínima $C_{24}H_{21}N_7$, es físicamente un sólido blanco con peso molecular de 404.47 g/mol y un punto de fusión de 280°C. Es muy soluble en MeOH, EtOH y DMSO.

Análisis elemental

En la tabla 2 se compara el valor del análisis elemental experimental con el calculado, donde se observa que el ligante ntb se encuentra puro. El análisis elemental se ajusta con 1.5 moléculas de agua.

Tabla 2. Análisis elemental del tris(2-bencimidazolilmetil)amina.

Compuesto	%C _{exp.}	%C _{calc.}	%H _{exp.}	%H _{calc.}	%N _{exp.}	%N _{calc.}
$(C_{24}H_{21}N_7) \cdot 1.5H_2O$	66.48	66.33	5.48	5.57	22.05	22.57

Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de IR del ligante se observan las bandas correspondientes a la vibración $\nu(C-H)$ del anillo aromático en la zona de 3177-3055 cm^{-1} . Estas bandas no están bien definidas debido a la vibración $\nu(O-H)$ de moléculas de agua de hidratación, que también se encuentra en esa zona. El espectro muestra una banda en 1540 cm^{-1} que corresponde a la contribución de las vibraciones $\nu(C=N)$ y $\delta(N-H)$ en el anillo imidazólico. En 1440 cm^{-1} se aprecia la vibración de la tensión $\nu(C-N)$ del imidazol y $\nu(CH_2)$ del metileno así como la flexión del anillo imidazólico. En cuanto a la vibración de la amina terciaria $\nu(N-CH_2)$ se observa en 1310 cm^{-1} , el desplazamiento de esta banda en los compuestos de coordinación indica la coordinación del nitrógeno al centro metálico. Las vibraciones del estrechamiento del anillo bencénico, $\nu(C=C)$ y $\delta(C-H)$ se localizan en 1272 cm^{-1} . En 968 cm^{-1} se encuentra la banda asociada a las vibraciones $\nu(C=C)$ y δ del anillo imidazólico. Finalmente en 740 cm^{-1} se observa la banda que corresponde a la disustitución orto en el anillo bencénico.



Es importante señalar que la banda característica de la vibración $\nu(\text{N-H})$ no se observa en el ligante. La presencia de esta banda en los compuestos de coordinación indica la ausencia de la tautomería del bencimidazol, debido a la coordinación del nitrógeno bencimidazólico (imina) al ion metálico.

En la figura 23 se señalan únicamente las bandas del ntb en espectroscopía de IR, que serán indicativas de la coordinación del ligante al metal.

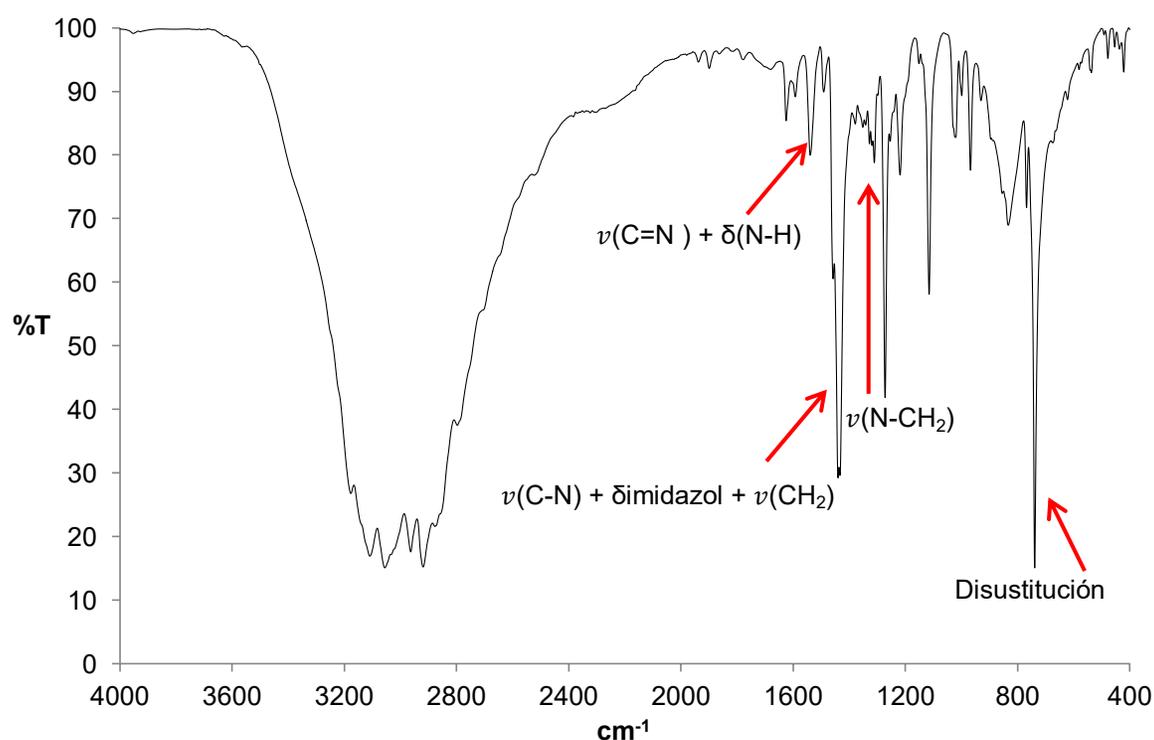


Figura 23. Espectro de IR del ligante ntb.

Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C

Los estudios de RMN tanto de ^1H como de ^{13}C , se realizaron en DMSO deuterado.

En el espectro de RMN de ^1H son apreciables sólo cuatro de las siete señales esperadas, esto se debe a que algunos hidrógenos son equivalentes entre sí debido a la tautomería que presenta la molécula, como se observa en la figura 24.

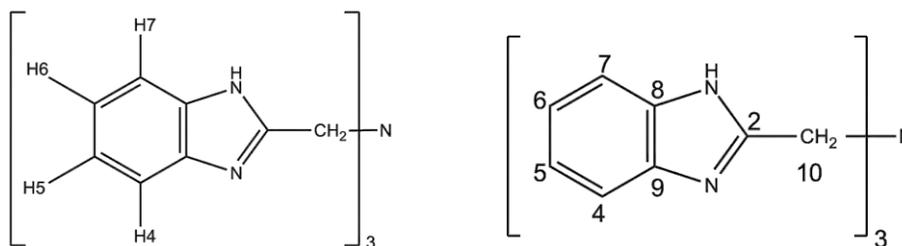


Figura 24. Asignación de hidrógenos y carbonos en la molécula de ntb.

En 4.14 ppm se encuentra la señal correspondiente a los hidrógenos del metileno ($-\text{CH}_2$). En 7.18 ppm se ubica la señal de los hidrógenos H5 y H6, los cuales como ya se mencionó son equivalentes. Los hidrógenos H4 y H7 se encuentran más desprotegidos debido a que están más cercanos a los nitrógenos imidazólicos, por lo que se localizan a mayor frecuencia en 7.56 ppm. El hidrógeno desplazado a mayor frecuencia es el que corresponde al N-H del anillo imidazólico, el cual se localiza en 12.48 ppm. Todas las señales obtenidas son singuletes.

Tabla 3. Valores en RMN de ^1H y ^{13}C en el ntb (d^6 DMSO).

Señal	ntb (ppm)	Señal	ntb (ppm)
C2	152.1	δH4	7.55
C4	114.9	δH5	7.18
C5	121.5	δH6	7.18
C6	121.5	δH7	7.55
C7	114.9	δCH_2	4.15
C8	138.7	$\delta\text{N-H}$	12.1
C9	138.7		
C10	51.5		

En la RMN de ^{13}C el carbono aromático desplazado a mayor frecuencia es el C2, pues se encuentran a 152.1 ppm. Los carbonos C8 y C9 son equivalentes y se localizan en 138.7 ppm, los carbonos C4 y C7 están en 114.9 ppm, mientras que los carbonos C5 y C6 se localizan en 121.5 ppm. La existencia de carbonos equivalentes da evidencia de la tautomería



presente en el bencimidazol, los diferentes desplazamientos de estos carbonos confirmarán la coordinación de las iminas al metal.

Espectroscopía electrónica

El espectro electrónico del ligante en estado sólido presenta un máximo de absorción en 23750 cm^{-1} , que corresponde a las transiciones de los orbitales π de enlace llenos a los orbitales π de antienlace vacíos.

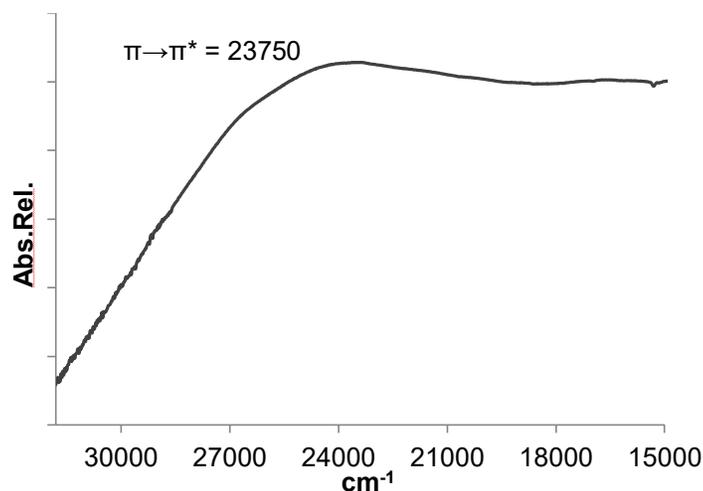


Figura 25. Espectro electrónico del ligante ntb en estado sólido.



CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestra la caracterización completa de cada compuesto de coordinación sintetizado. Los análisis elementales se muestran a continuación.

6.1 Análisis Elemental

Se sintetizaron 7 compuestos de coordinación con el ligante ntb y diferentes sales metálicas de Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . En la tabla 4 se muestran los valores experimentales del análisis elemental para cada compuesto obtenido y se comparan con los valores calculados.

Tabla 4. Análisis elemental de los compuestos de coordinación sintetizados.

Compuesto	%C _{exp.}	%C _{calc.}	%H _{exp.}	%H _{calc.}	%N _{exp.}	%N _{calc.}
[Co(ntb)Cl]Cl (1)	53.65	53.65	4.71	3.94	18.06	18.24
[Co(ntb)Br]Br•2H ₂ O (2)	43.91	43.53	3.44	3.80	14.79	14.80
[Co(ntb)NO ₃]NO ₃ •1.5H ₂ O•0.5MeOH (3)	46.29	46.45	3.67	4.14	19.39	19.90
[Zn(ntb)Br]Br•3H ₂ O•0.5EtOH (4)	42.95	42.30	4.03	4.26	13.49	13.81
[Cu(ntb)Cl]Cl•3H ₂ O•MeOH (5)	47.55	47.81	4.03	4.97	15.66	15.61
[Cu(ntb)Br]Br•MeOH (6)	45.22	45.70	3.11	3.55	15.45	15.30
[Cu(ntb)NO ₃]NO ₃ •H ₂ O (7)	46.88	47.02	3.46	3.78	21.00	20.56

Sólo la fórmula propuesta del compuesto (4) coincide con su fórmula cristalográfica. Los compuestos (2), (5) y (6) no presentan las moléculas de disolvente encontradas en la difracción de rayos X, ya que se evaporaron antes de realizar el análisis. Se observan moléculas de agua en los compuestos (2), (3) y (5) que no están en los cristales que se analizaron por difracción de rayos X, por lo que los compuestos son higroscópicos. En cuanto a los compuestos (1) y (7) la fórmula es una propuesta, ya que no cristalizaron.



6.2 Compuestos [Co(ntb)Cl]Cl (**1**) y [Co(ntb)Br]Br·H₂O·2EtOH (**2**)

Espectroscopía de infrarrojo

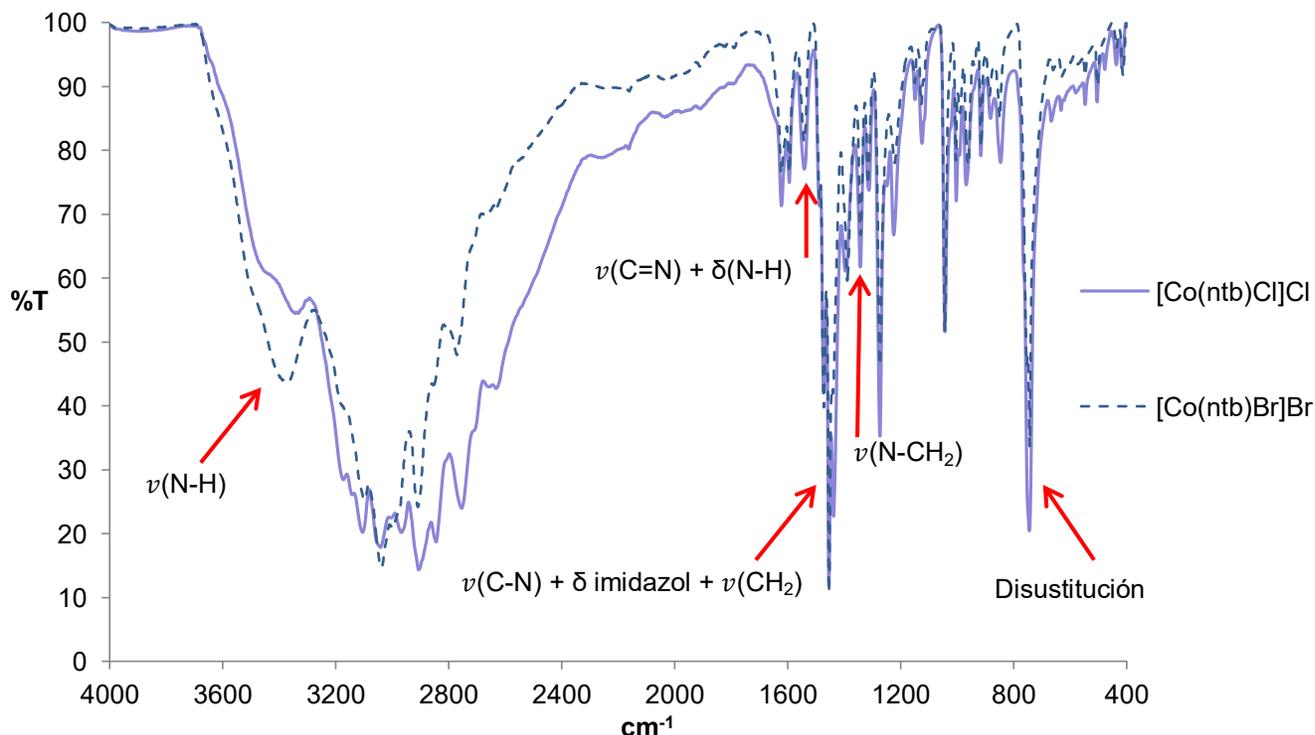


Figura 26. Espectro de IR de los compuestos [Co(ntb)Cl]Cl (**1**) y [Co(ntb)Br]Br·H₂O·2EtOH (**2**).

En el espectro infrarrojo del compuesto [Co(ntb)Cl]Cl (**1**) se observa la banda característica de la vibración $\nu(\text{N-H})$ en 3344 cm^{-1} , más desplazada que en el compuesto [Co(ntb)Br]Br·H₂O·2EtOH (**2**) que se localiza en 3372 cm^{-1} , esta banda no se mostraba en el espectro del ligante (figura 23), su presencia indica la coordinación de un nitrógeno del imidazol al centro metálico. Se observan desplazamientos en la banda que corresponde a las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\delta(\text{N-H})$ del anillo imidazólico. La vibración de la tensión $\nu(\text{C-N})$ en el imidazol y $\nu(\text{CH}_2)$ se desplaza 14 cm^{-1} con respecto al ligante en ambos compuestos, lo cual confirma la coordinación del nitrógeno imidazólico al Co^{2+} , en el compuesto (**1**) dicha banda se desdobra entre 1454 y 1437 cm^{-1} . La vibración de la amina terciaria $\nu(\text{N-CH}_2)$ indica su coordinación al metal, esta se desplaza más en el compuesto (**2**) a 1316 cm^{-1} . En cuanto a la vibración de la disustitución, en ambos compuestos se desplaza a 744 cm^{-1} .

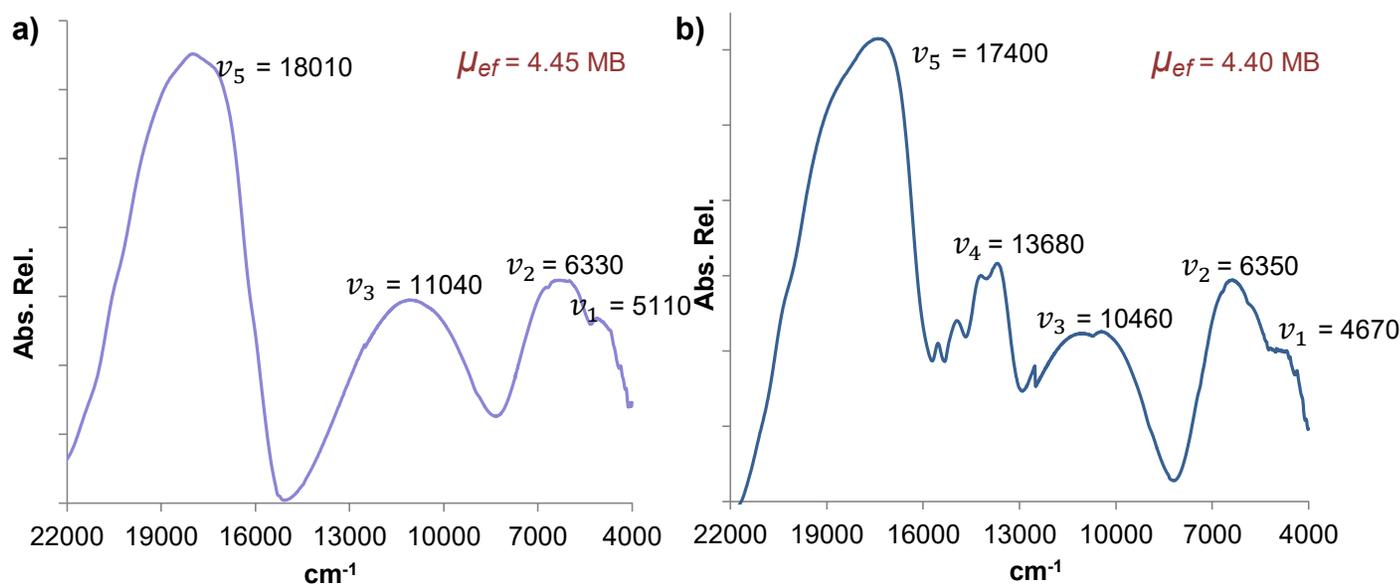
En la tabla 5 se comparan los valores de las vibraciones del ntb y de los compuestos de coordinación.


Tabla 5. Vibraciones en IR para el ligante y los compuestos **(1)** y **(2)**.

Vibración	ntb (cm^{-1})	[Co(ntb)Cl]Cl (1) (cm^{-1})	[Co(ntb)Br]Br·H ₂ O·2EtOH (2) (cm^{-1})
$\nu(\text{N-H})$	-----	3343	3372
$\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$	1539	1541	1542
$\nu(\text{C-N}) + \delta$ imidazol + $\nu(\text{CH}_2)$	1440	1454	1454
$\nu(\text{N-CH}_2)$	1310	1312	1316
Disustitución del anillo	740	744	744

Espectroscopía electrónica y momento magnético

En el espectro electrónico del compuesto [Co(ntb)Br]Br·H₂O·2EtOH (**2**), se observan las bandas asociadas a las transiciones electrónicas permitidas para un Co²⁺ de alto espín en una geometría de bipirámide trigonal ^[29] distorsionada.


Figura 27. Espectro electrónico de los compuesto a) [Co(ntb)Cl]Cl (**1**) y b) [Co(ntb)Br]Br·H₂O·2EtOH (**2**).

Las bandas del compuesto [Co(ntb)Cl]Cl (**1**) están a números de onda similares al compuesto (**2**) por lo que se propone que también es un compuesto pentacoordinado con geometría de bpt. En este caso no se observa la banda ν_4 , pues posiblemente esté traslapada con ν_5 o ν_3 como sucede en el compuesto (**3**) que se presentará más adelante.



En la figura 27 se observa que la banda más intensa en los espectros se localiza en 18010 y 17400 cm^{-1} en los compuestos **(1)** y **(2)** respectivamente, que corresponde a la transición $\nu_5 = {}^4E(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$; la siguiente transición $\nu_4 = {}^4A_2(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$ no se observa en el compuesto **(1)**; mientras que en el compuesto **(2)** se localiza en 13680 cm^{-1} ; en 11040 y 10460 cm^{-1} se puede observar la transición electrónica $\nu_3 = {}^4E(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$; en 6330 y 6350 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes a la transición $\nu_2 = {}^4E(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$; finalmente la banda de menor energía $\nu_1 = {}^4A_1, {}^4A_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ está en 5110 y 4670 cm^{-1} , respectivamente. En ninguno de los dos compuestos se observa la banda de transferencia de carga.

Como puede observarse, las bandas del compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Cl}]\text{Cl}$ **(1)** están desplazadas a mayor número de onda que el compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{EtOH}$ **(2)**. Esto se debe a que, el ion cloruro es un ligante de campo más fuerte que el ion bromuro^[30], por lo que las transiciones electrónicas requieren más energía en el compuesto **(1)**.

Los espectros electrónicos obtenidos coinciden con el momento magnético encontrado de 4.45 y 4.40 MB para los compuestos **(1)** y **(2)**, respectivamente, que de acuerdo al desdoblamiento de campo cristalino en una bipirámide trigonal, corresponden a un Co^{2+} de alto espín con tres electrones desapareados.

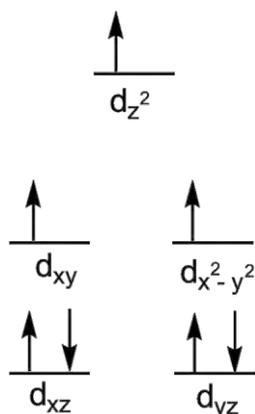


Figura 28. Desdoblamiento de campo cristalino para el ion metálico Co^{2+} con geometría de bpt, cuya configuración electrónica es d^7 .



Conductividad eléctrica

La medición de conductividad eléctrica corrobora la fórmula propuesta del compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**1**). El valor obtenido fue de $85 \mu\text{S}$, utilizando MeOH como disolvente, el cual corresponde a un electrolito en disolución de tipo 1:1 ^[31]. Esto indica que sólo uno de los átomos de cloro está coordinado, formando el catión $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Cl}]^+$, mientras que el segundo se encuentra como anión cloruro, Cl^- .

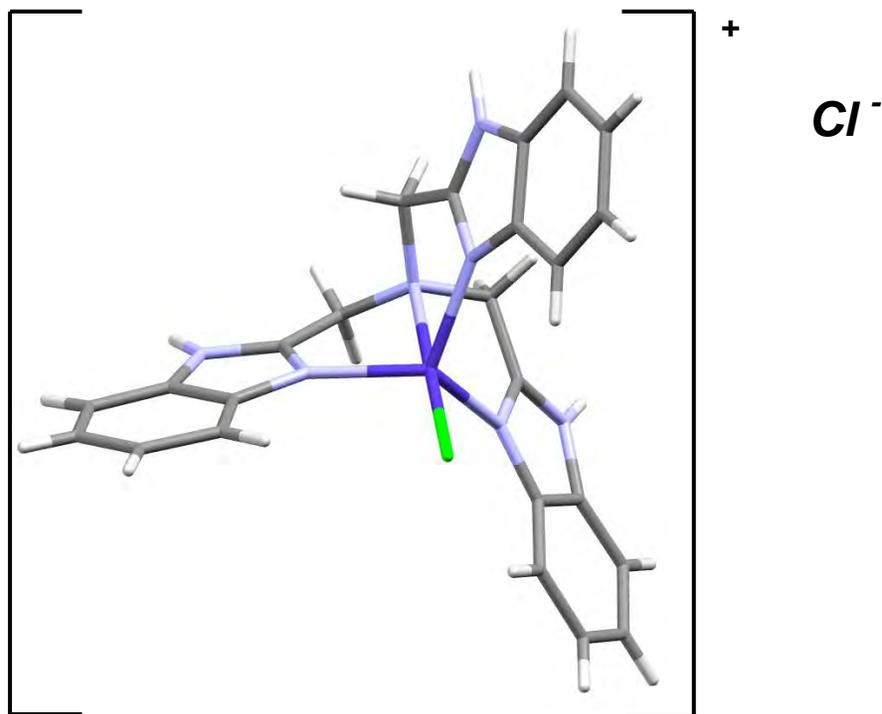


Figura 29. Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**1**).



Difracción de rayos X del compuesto [Co(ntb)Br]Br•H₂O•2EtOH (2)

Se obtuvieron cristales color azul del compuesto (2), por lo que su estructura se confirmó gracias al estudio de difracción de rayos X en monocristal. En este estudio se observa que el compuesto [Co(ntb)Br]Br•H₂O•2EtOH contiene dos moléculas de EtOH y una molécula de agua de cristalización.

El sistema de cristalización es triclinico y el grupo espacial P-1, con cuatro moléculas por celda unitaria (Z = 4). El empaquetamiento de la celda cristalina se muestra en la figura 30.

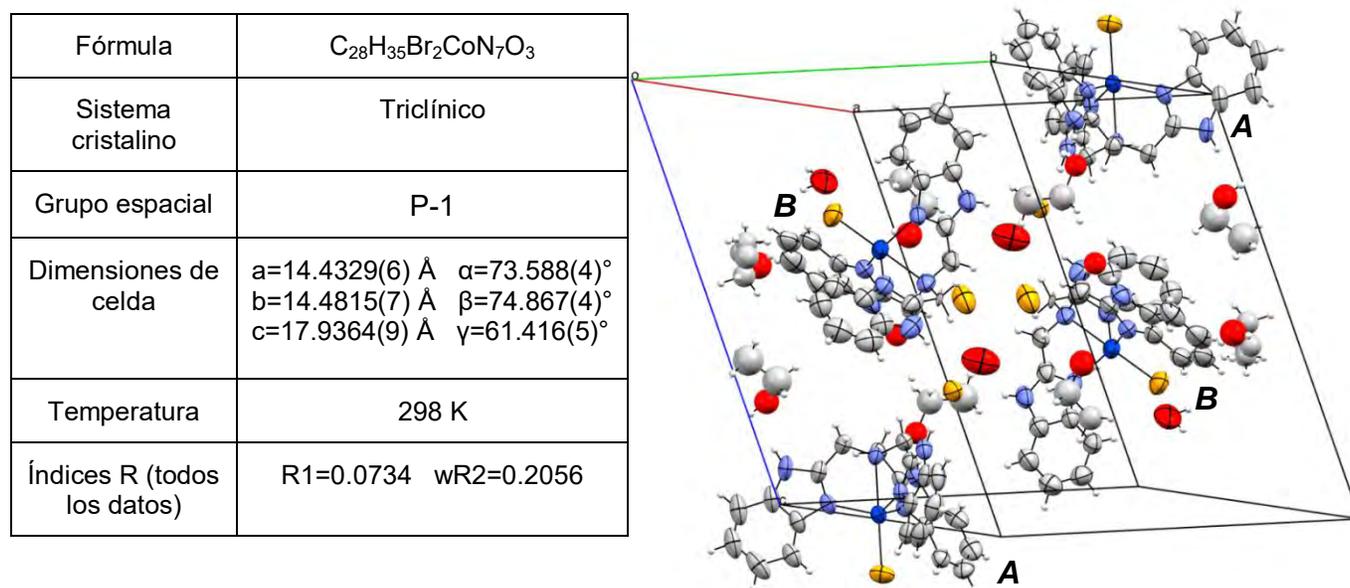


Figura 30. Celda unitaria del compuesto [Co(ntb)Br]Br•H₂O•2EtOH (2).

La estructura se resolvió con dos moléculas cristalográficamente diferentes en la misma celda cristalina, pero estructuralmente similares, las cuales se nombraron como **A** y **B**, ambas poseen un Co²⁺ pentacoordinado (figura 31). En los vértices de la celda se localizan las moléculas **A**, en donde se observa que los bromos coordinados y parte de dos anillos bencimidazólicos están fuera de la celda; en el centro se encuentran las moléculas **B**. En el empaquetamiento también se pueden observar las moléculas de EtOH y agua con las que cristalizó el compuesto.

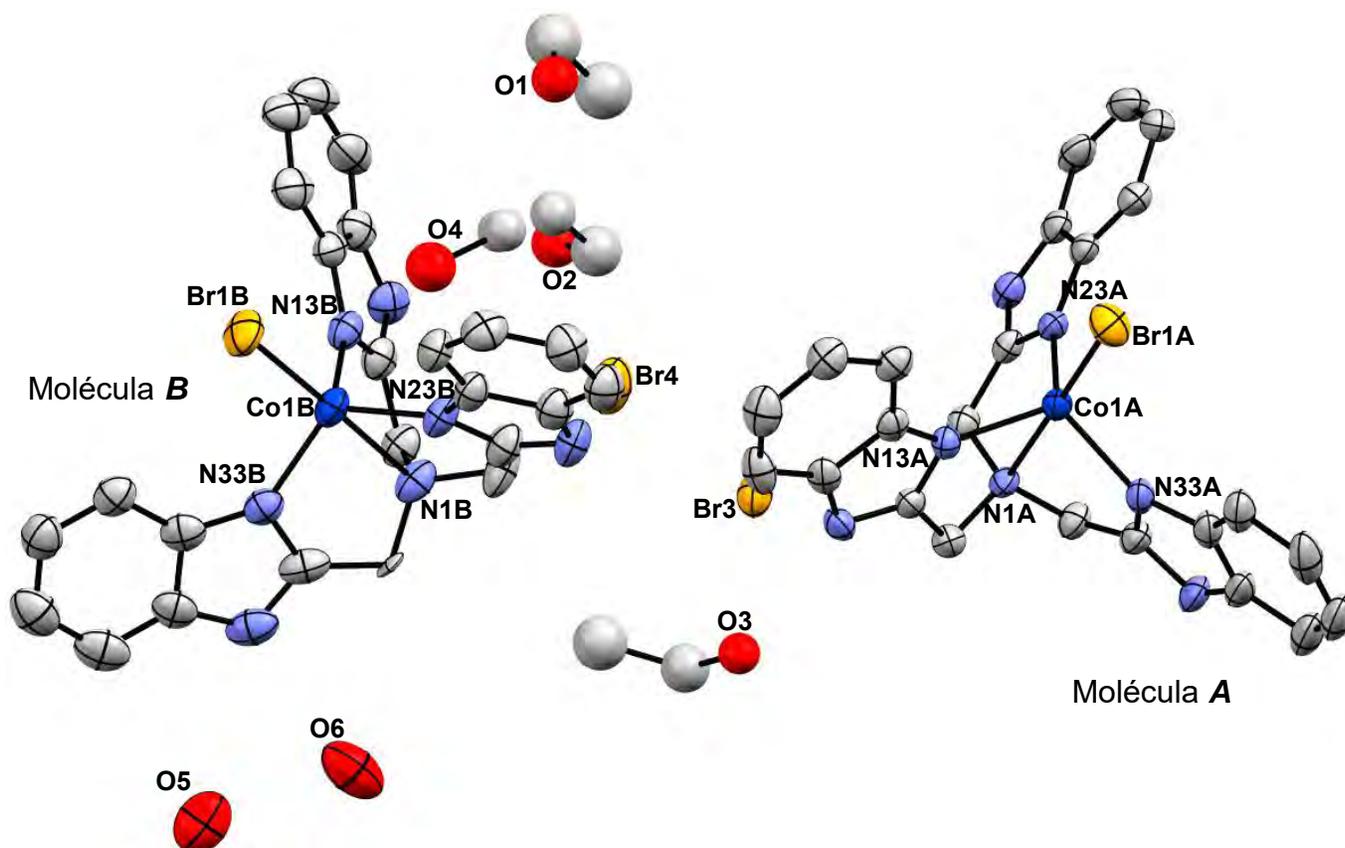


Figura 31. Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{EtOH}$ (**2**) con elipsoides al 30% de probabilidad (se omiten los hidrógenos para una mejor visualización).

El centro metálico está unido en las posiciones ecuatoriales a los nitrógenos N13, N23, y N33 que provienen del bencimidazol con distancias de 2.030(5) a 2.062(6) Å. En una de las posiciones axiales se coordina el nitrógeno de la amina terciaria N1, la cual es mayor que en el caso de los nitrógenos del bencimidazol, pues se encuentra a distancias de 2.364 y 2.359 Å para las moléculas **A** y **B**, respectivamente. Sin embargo, se confirma que hay enlace gracias al espectro de IR, donde se observó el desplazamiento de la banda $\nu(\text{N-CH}_2)$, y al espectro electrónico, que corresponde a un compuesto pentacoordinado. Esta distancia mayor se debe a que, como ya se mencionó, la naturaleza de los nitrógenos en el ntb es diferente. La quinta posición (posición axial) es ocupada por un bromo. Las distancias entre las moléculas **A** y **B** son muy similares y se comparan en la tabla 6.

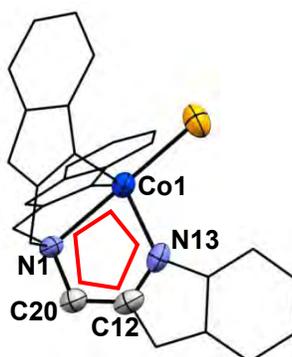
Al realizar el cálculo del parámetro τ (anexo I), para evaluar la geometría del átomo metálico pentacoordinado, se obtuvieron los valores de 1.08 y 0.94 para la molécula **A** y **B** respectivamente, al ser valores cercanos a uno se confirma que ambas moléculas presentan una geometría de bpt como se propuso mediante espectroscopía electrónica.

**Tabla 6.** Distancias de enlace alrededor del centro metálico.

Enlace	Molécula A (Å)	Molécula B (Å)
Co1-N13	2.043(6)	2.030(5)
Co1-N23	2.053(4)	2.062(6)
Co1-N33	2.061(7)	2.049(6)
Co1-N1	2.364(5)	2.359(9)
Co1-Br1	2.423(1)	2.451(2)

La molécula **A** y la molécula **B** llevan a cabo diferentes interacciones intermoleculares, pues están rodeadas por un ambiente químico diferente que se explicará más adelante. Es por ello que, aunque tienen la misma geometría, sus ángulos difieren significativamente.

El ángulo N1-Co-Br formado entre el centro metálico y los átomos de las posiciones axiales, es muy cercano al valor esperado (180°) pues es de $179.3(1)$ y $178.7(2)$ para **A** y **B**, respectivamente. La distorsión en la geometría es debida a los ángulos formados entre los nitrógenos bencimidazólicos (N13, N23 y N33), el Co^{2+} y la amina terciaria (N1). Pues estos ángulos se desvían significativamente de los 90° , adquiriendo valores alrededor de 75° , lo cual se debe a la tensión generada por la formación de un anillo quelato de cinco miembros que se observa en la figura 32.

**Figura 32.** Formación del anillo de cinco miembros entre el ntb y metal.

Los ángulos formados entre el centro metálico y los nitrógenos bencimidazólicos debieran ser cercanos a 120° , sin embargo, los valores están en el intervalo de 109.3 - 114.8° . El ángulo más cercano se da entre los átomos N23-Co-N33 de la molécula **B**, pues como se verá más adelante, el anillo del átomo N23 no lleva a cabo interacciones $\pi \cdots \pi$. En la tabla 7 se hace una comparación de los ángulos entre ambas moléculas.


Tabla 7. Principales ángulos de enlace al Co^{2+} .

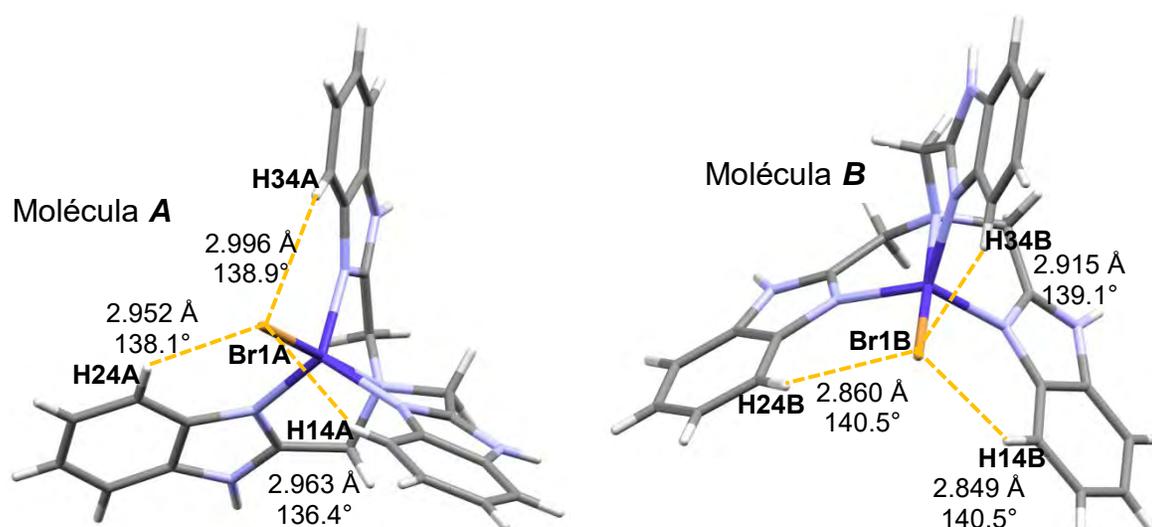
Átomos	Molécula A (°)	Molécula B (°)	Átomos	Molécula A (°)	Molécula B (°)
N1-Co1-Br1	179.3(1)	178.7(2)	N13-Co1-N33	114.3(2)	112.1(3)
N1-Co1-N13	75.8(2)	77.0(3)	N23-Co1-N33	112.5(2)	122.2(3)
N1-Co1-N23	75.4(2)	76.3(3)	N13-Co1-Br1	103.5(2)	104.1(2)
N1-Co1-N33	75.1(2)	75.8(3)	N23-Co1-Br1	104.8(2)	103.9(2)
N13-Co1-N23	114.8(2)	109.3(3)	N33-Co1-Br1	105.4(2)	103.1(2)

Interacciones no covalentes

El compuesto cristaliza con dos moléculas diferentes debido al ambiente químico que las rodea, por lo que las interacciones no covalentes que generan los arreglos supramoleculares son diferentes en cada una de ellas.

- Puentes de hidrógeno

El compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{EtOH}$ (**2**) se estabiliza por medio de interacciones de puentes de hidrógeno intramoleculares débiles, entre los tres hidrógenos aromáticos del ntb de la posición 4 y el bromo coordinado al Co^{2+} , como se presenta en la figura 33.


Figura 33. Interacciones intramoleculares del compuesto (**2**).



Ambas moléculas presentan interacciones de tipo puente de hidrógeno no sólo con el disolvente, sino también con el contraión bromuro. En la molécula **A**, se observa que los hidrógenos H11A y H31A unidos a los nitrógenos bencimidazólicos N11A y N31A, respectivamente, forman puentes de hidrógeno con el oxígeno de un EtOH cada uno, tal como se muestra en la figura 34a. El hidrógeno H21A del nitrógeno N21A forma un puente con el oxígeno de una molécula de agua. Uno de los bromuros (Br3) interactúa de forma bifurcada con dos de los metilenos, estas interacciones resultan débiles pues el ángulo es menor a 150° y la distancia es de 3.025 y 2.972 Å.

Por medio del ion bromuro (Br3) las moléculas **A** y **B** interactúan, ya que esta última forma un puente de hidrógeno con el átomo H21B, dicha interacción se encuentra a 2.403 Å formando un ángulo de 175.3° , por lo que la interacción es fuerte.

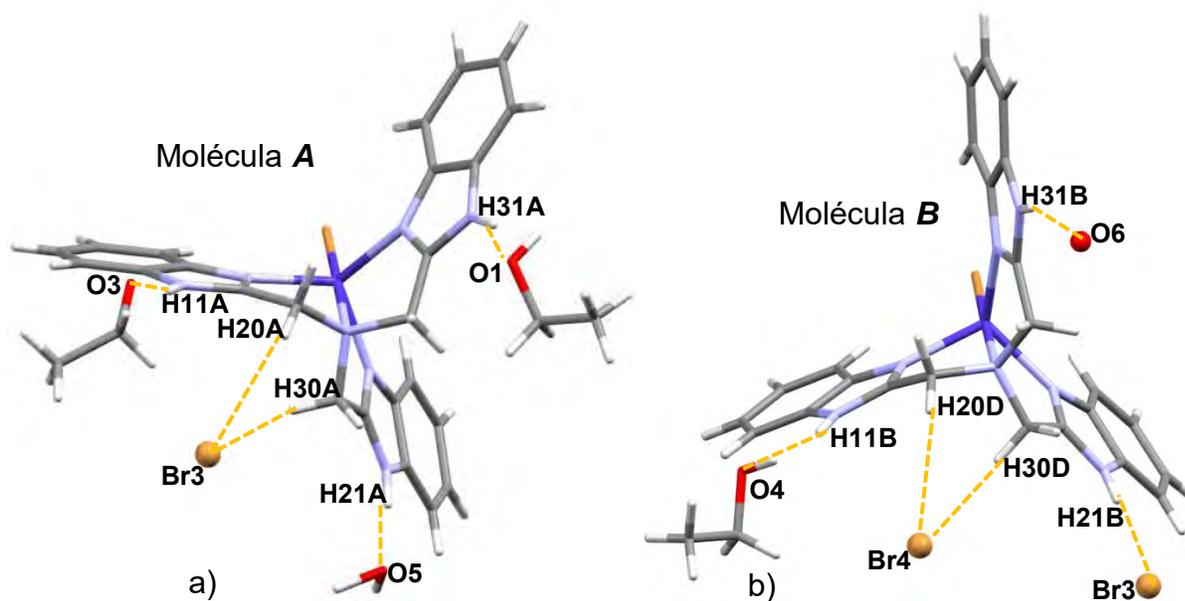


Figura 34. Interacciones de tipo puente de hidrógeno con el disolvente y el contraión.

Los hidrógenos de los dos nitrógenos bencimidazólicos restantes de la molécula **B** también forman puentes de hidrógeno. En este caso el hidrógeno H11B interactúa con un EtOH. El átomo H31B interactúa con una molécula de agua, de la cual no se muestran los hidrógenos ya que al resolver la estructura se tiene demasiado desorden en esa zona. Por otro lado, se tiene al bromuro Br4 formando un puente de hidrógeno bifurcado de fuerza media con los metilenos. Estos bromuros se encuentran en canales como se explicará en la siguiente sección.



En la tabla 8 se resumen los ángulos y las distancias para cada puente de hidrógeno y se indica a qué tipo de interacción corresponde.

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace en puentes de hidrógeno del compuesto [Co(ntb)Br]Br·H₂O·2EtOH (**2**).

Átomos (D-H...A)	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Interacción
N11A-H11A...O3	1.901(9)	165.9(5)	Fuerte
N21A-H21A...O5	1.894(8)	170.7(5)	Fuerte
N31A-H31A...O1	1.950(1)	157.4(6)	Fuerte
H20A...Br3...H30A	3.025(1) y 2.972(9)	143.1(4) y 130.3(4)	Débil
N31B-H31B...O6	2.277(1)	154.3(6)	Moderada
N11B-H11B...O4	2.114(3)	149.0(1)	Moderada
N21B-H21B...Br3	2.403(1)	175.4(5)	Moderada
H20D...Br4...H30D	2.973(1) y 2.971(1)	148.2(5) y 148.6(6)	Débil

- Apilamientos $\pi \cdots \pi$

Cada anillo de bencimidazol presente en la molécula **A** lleva acabo apilamientos de tipo $\pi \cdots \pi$ con tres moléculas vecinas de la misma naturaleza, tal como se muestra en la figura 35a. Se observa que estas interacciones están dentro del valor esperado, ya que las distancias son de 3.562, 3.618 y 3.924 Å de centroide a centroide.

En cuanto a la molécula **B**, sólo dos de sus anillos de bencimidazol llevan a cabo interacciones de tipo $\pi \cdots \pi$ con moléculas vecinas, el tercer anillo ocupa posiciones paralelas al eje C. Las distancias son de 3.527 y 3.547 Å de centroide a centroide.

También se indican, en color naranja, los apilamientos de tipo H... π presentes en ambas moléculas, los cuales son débiles, por lo que se asume que las interacciones $\pi \cdots \pi$ son las que favorecen el arreglo. En el caso de la molécula **A**, esta interacción se da entre todos los hidrógenos de la posición 6 del bencimidazol y la deslocalización electrónica del benceno vecino; mientras que **B** sólo tiene una interacción de este tipo con el hidrógeno aromático 7.



En ambos casos la molécula central tiene diferente orientación comparada con sus vecinas, éstas se van alternando de tal manera que el bromo coordinado de la molécula central está frente al plano, mientras que en las moléculas vecinas está atrás del plano. Es importante señalar que todas las interacciones en ambas moléculas son del tipo cabeza-cola.

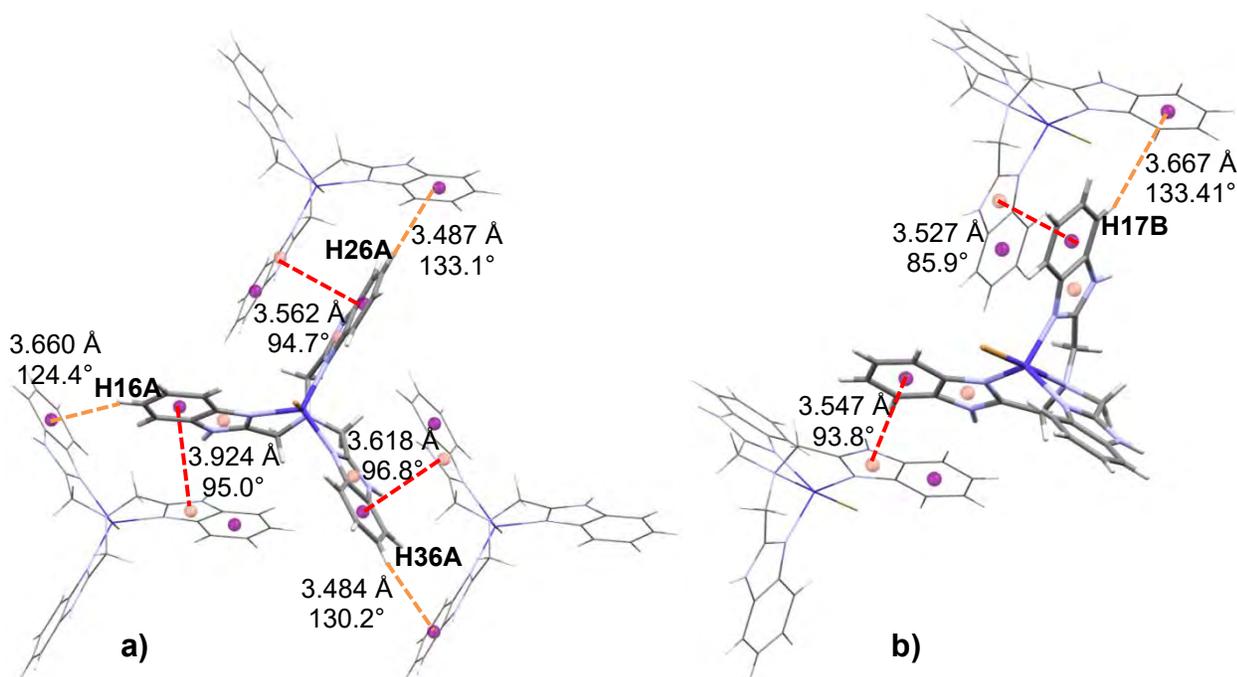


Figura 35. Apilamientos de tipo $\pi \cdots \pi$, a) los tres bencimidazoles de la molécula **A** tienen interacciones $\pi \cdots \pi$ e $H \cdots \pi$, b) en la molécula **B** sólo dos de los anillos bencimidazólicos presentan apilamiento.

Arreglos supramoleculares

Las interacciones intermoleculares por apilamiento $\pi \cdots \pi$ y $H \cdots \pi$ permiten generar arreglos supramoleculares en dos y tres dimensiones. Al hacer crecer la red para la molécula **A** se observa una lámina, donde las interacciones $\pi \cdots \pi$ están en forma de diagonal paralelas al eje b; y horizontales paralelas al eje a, tal como se muestra en la figura 36, la vista desde los ejes a y b permite observar cómo se alternan las moléculas por medio de apilamientos π . En este arreglo se observa la formación de cavidades hidrofóbicas con un tamaño de 8.590 Å de alto y 9.436 Å de ancho.

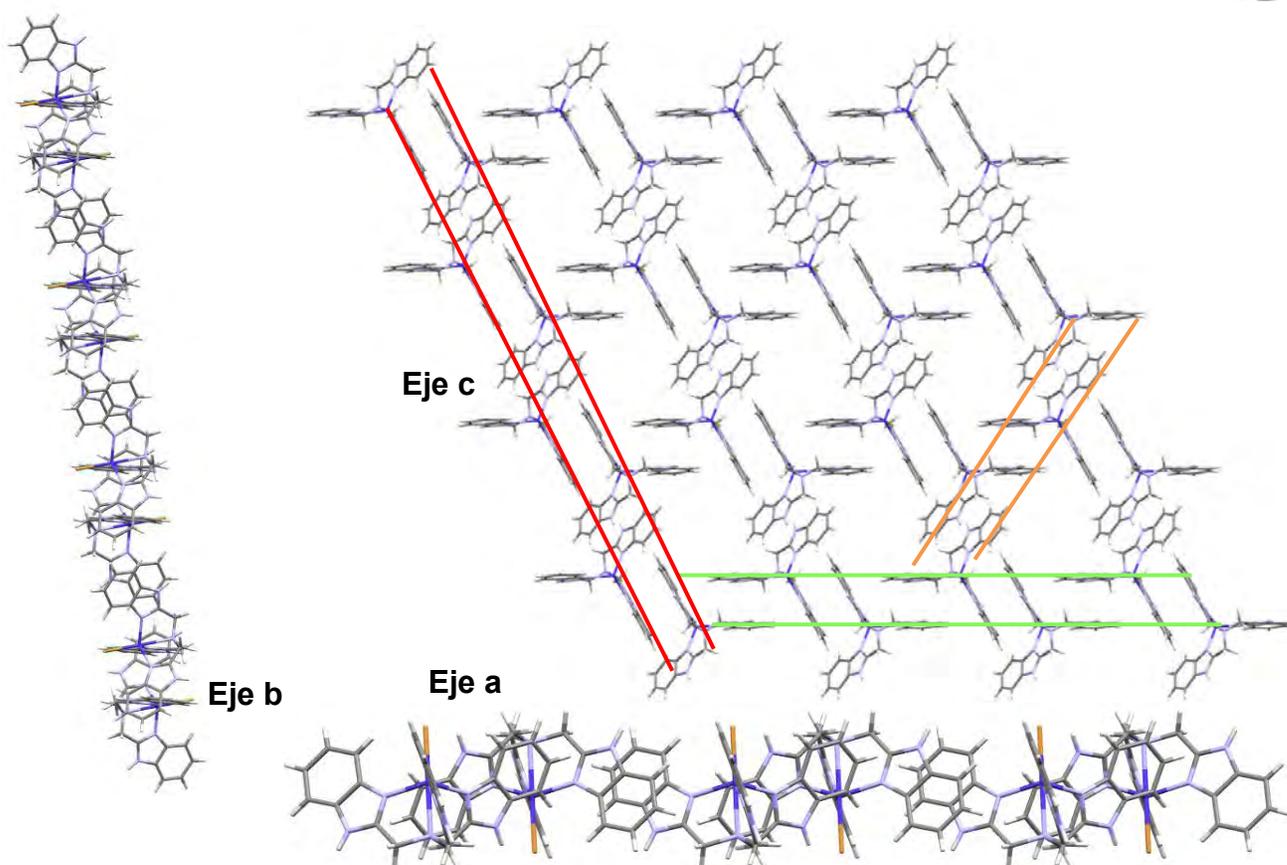


Figura 36. Arreglo supramolecular en 2D de la molécula **A**.

En las cavidades hidrofóbicas se acomodan los anillos de las moléculas **B** que no llevan a cabo apilamientos $\pi \cdots \pi$. Esto es posible porque las moléculas de **B** interactúan por medio de apilamientos $H \cdots \pi$ entre el hidrógeno de la posición 6 del anillo de bencimidazol y la deslocalización π del anillo bencénico de la molécula **A**. La interacción que se muestra en la figura 37, tiene una distancia de 3.307 Å formando un ángulo de 159.1°.

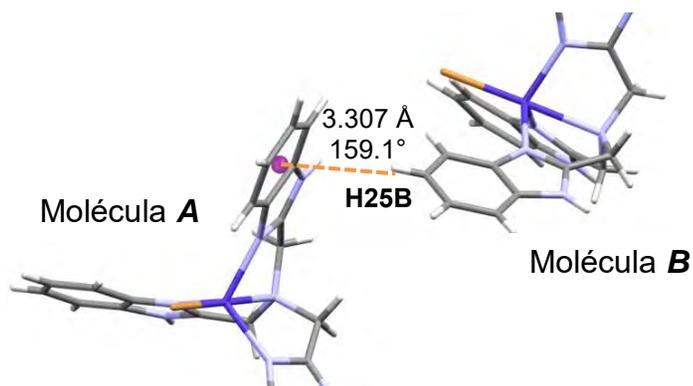


Figura 37. Interacción tipo $H \cdots \pi$ entre las moléculas **A** y **B**.



La molécula **B** también forma una lámina en 2D, en la cual se encuentran canales iónicos de bromuro que corresponden al átomo Br4, estos canales también son de agua y EtOH. En la figura 38 se resaltan los bromuros y los átomos de oxígeno para una mejor visualización de los canales. Este arreglo se forma por cadenas en forma de "S" en diagonal a partir de los apilamientos $\pi \cdots \pi$ y $H \cdots \pi$.

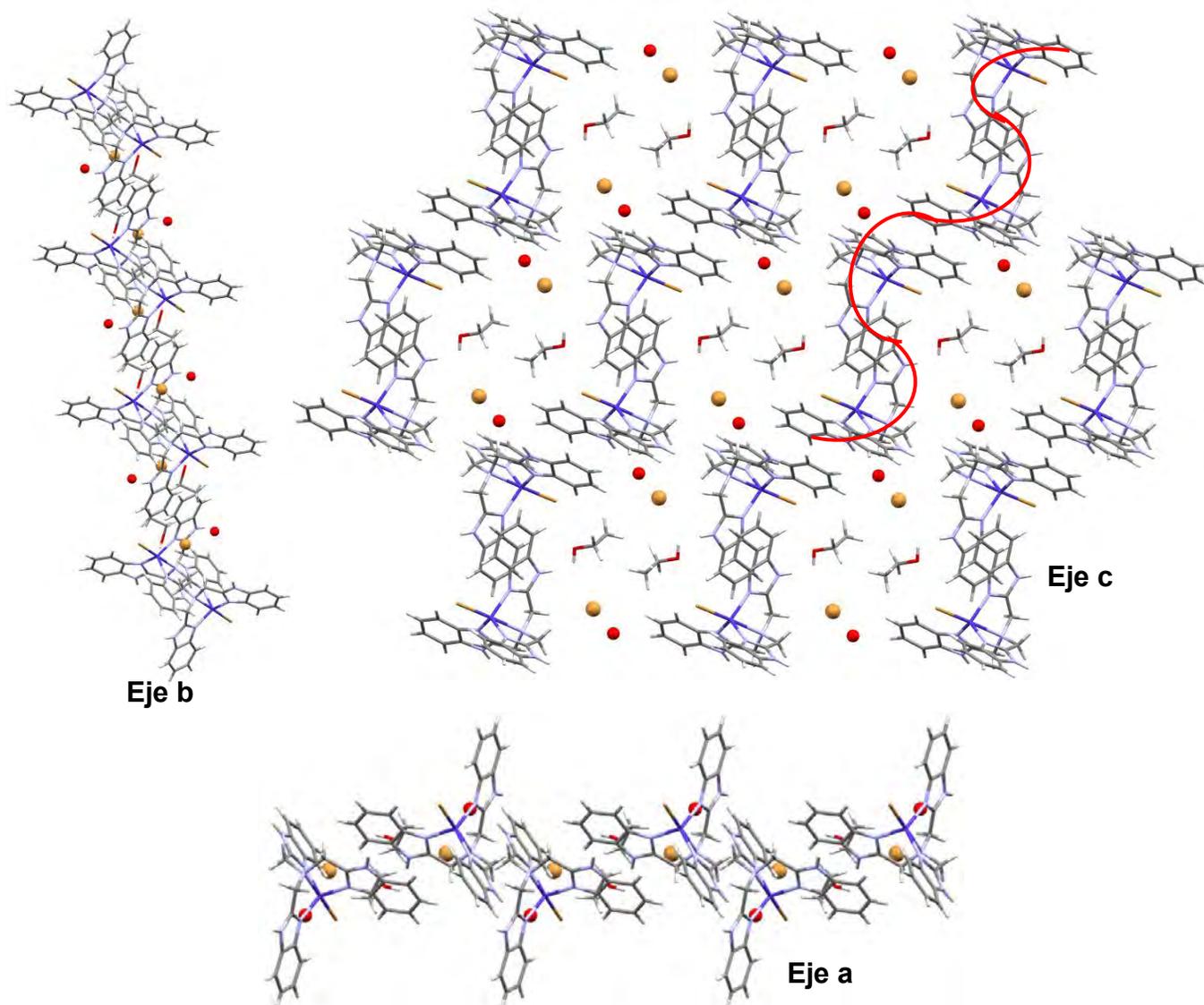


Figura 38. Arreglo supramolecular de la molécula **B** en 2D, visto desde los ejes a, b y c.

Ambas láminas se van alternando de tal forma que generan un arreglo supramolecular en tres dimensiones. En la figura 39 se señalan con una línea verde los bromuros que corresponden a los canales iónicos formados por las moléculas **B**, y con una línea rosa los bromuros que se encuentran en canales formados entre las láminas **A** y **B**. Las imágenes



desde los ejes a y b permite una mejor visualización de la manera en que las láminas se van alternando, además de los canales formados entre ellas.

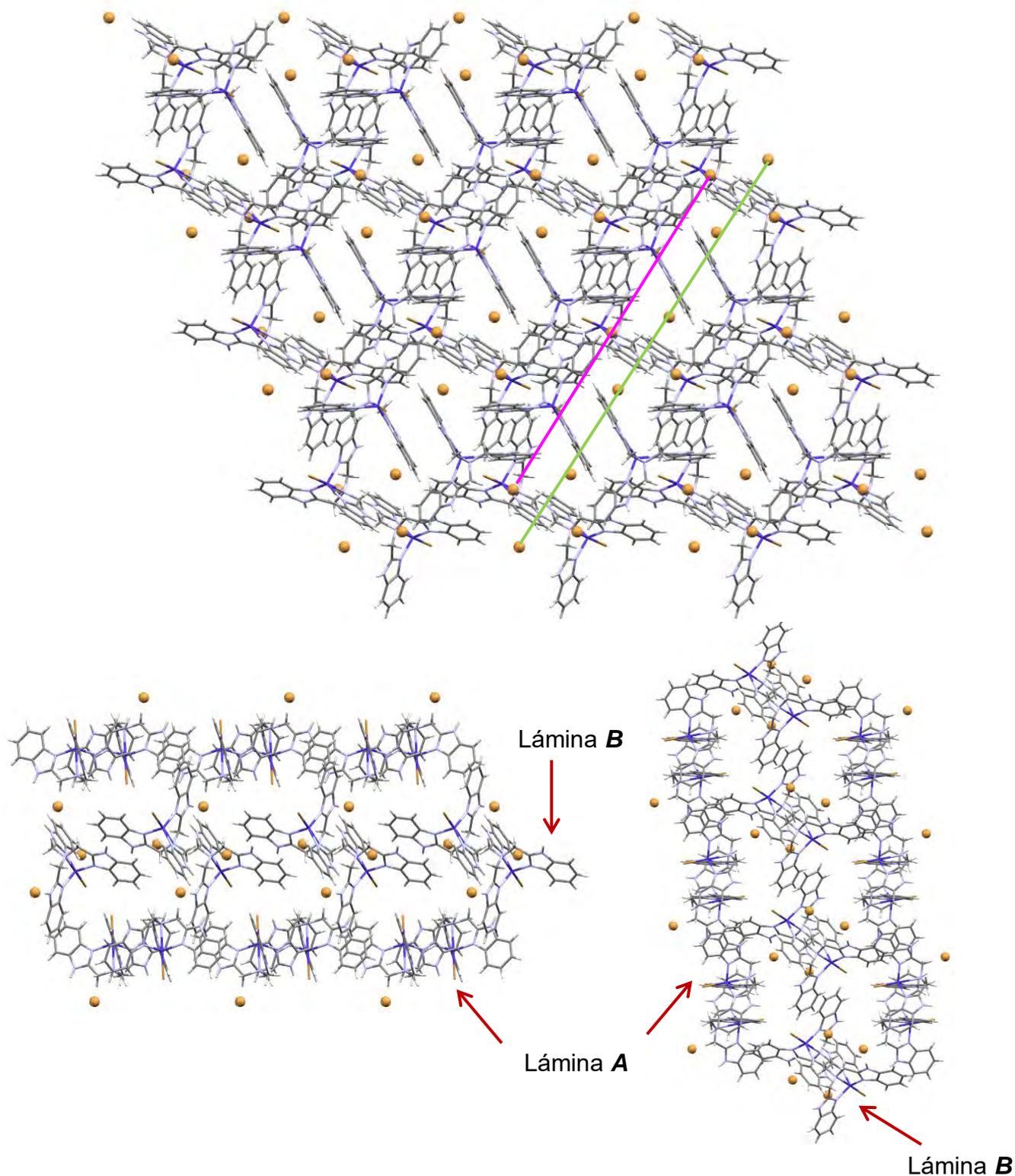


Figura 39. Arreglos supramoleculares en 3D del compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{EtOH}$ (2).



6.3 Compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{MeOH}$ (**3**)

Espectroscopía de infrarrojo

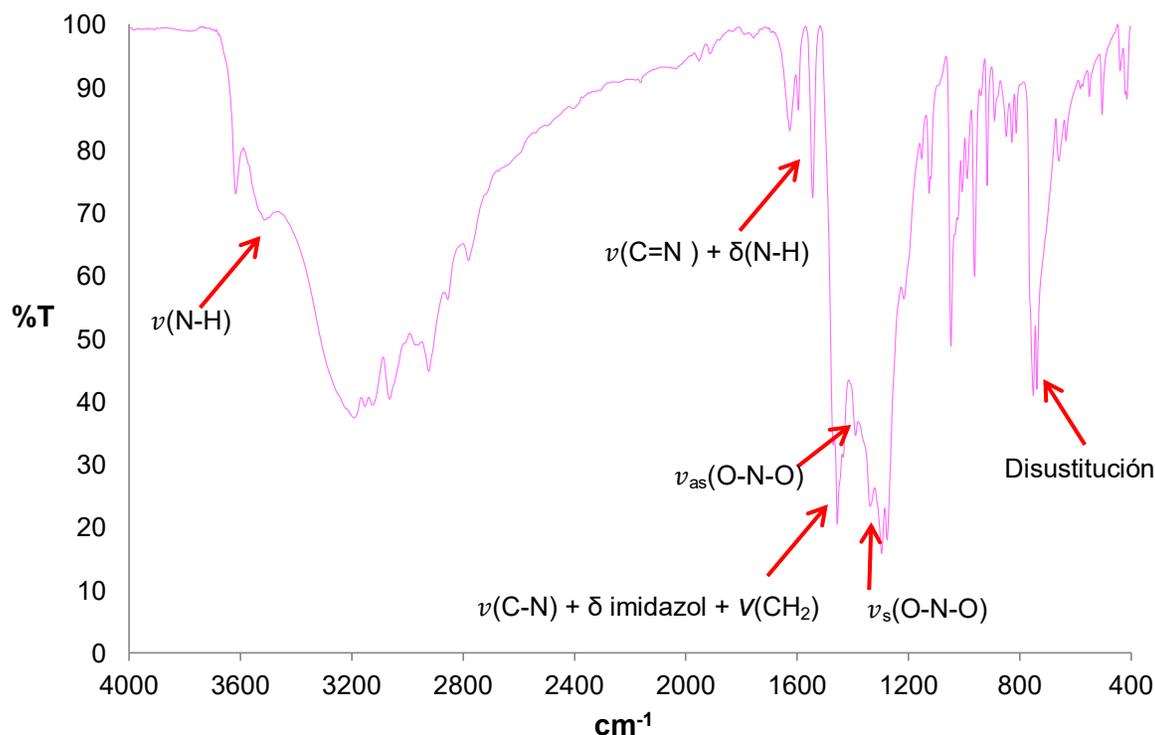


Figura 40. Espectro de IR del compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{MeOH}$ (**3**).

En la figura 40 el espectro de infrarrojo del compuesto (**3**) muestra que las bandas se desplazan a mayor energía comparadas con el ligante. La vibración de la banda $\nu(\text{N-H})$ se observa en 3514 cm^{-1} indicando la ausencia de tautomería debido a la coordinación de la imina al metal. La señal de las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\delta(\text{N-H})$ es más intensa que en el ligante. La vibración de la amina terciaria $\nu(\text{N-CH}_2)$, que debiera aparecer alrededor de 1310 cm^{-1} no se observa ya que en esa región se presentan las bandas de vibración asimétrica en $1470\text{-}1370 \text{ cm}^{-1}$ y simétrica en $1340\text{-}1320 \text{ cm}^{-1}$ del nitrato, lo cual brinda información acerca de sus modos de coordinación ^[32]. En el compuesto estas bandas se observan en 1389 cm^{-1} y 1338 cm^{-1} para las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{O-N-O})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{O-N-O})$ respectivamente, la diferencia entre ambas bandas da un valor de 51 cm^{-1} por lo que se atribuye un modo de coordinación monodentado. La banda que corresponde a la disustitución del anillo presenta un desdoblamiento entre 751 cm^{-1} y 738 cm^{-1} . Las vibraciones del ligante y el compuesto (**3**) se resumen en la tabla 9.

**Tabla 9.** Vibraciones en IR para el compuesto [Co(ntb)NO₃]NO₃•0.5H₂O•0.5MeOH (**3**).

Vibración	ntb (cm ⁻¹)	[Co(ntb)NO ₃]NO ₃ •0.5H ₂ O•0.5MeOH (3) (cm ⁻¹)
$\nu(\text{N-H})$	-----	3514
$\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$	1539	1544
$\nu(\text{C-N}) + \delta$ imidazol + $\nu(\text{CH}_2)$	1440	1455
$\nu(\text{N-CH}_2)$	1310	-----
Disustitución del anillo	740	751
$\nu_{\text{as}}(\text{O-N-O})$	-----	1389
$\nu_{\text{s}}(\text{O-N-O})$	-----	1338

Espectroscopía electrónica y momento magnético

El momento magnético efectivo del compuesto [Co(ntb)NO₃]NO₃•0.5H₂O•0.5MeOH (**3**) es de 4.25 MB, lo cual indica la presencia de un Co²⁺ de alto espín (tres electrones desapareados).

El espectro electrónico del compuesto (**3**) es muy similar al compuesto [Co(ntb)Cl]Cl (**1**), ya que no todas las bandas están bien definidas. Sin embargo, al compararlo con el espectro del compuesto [Co(ntb)Br]Br•H₂O•2EtOH (**2**) debido a la zona en que estas bandas se localizan, se propone la presencia de un compuesto pentacoordinado. En la figura 41 se observa que la banda de transición ν_3 se encuentra traslapada con ν_4 por lo que se presenta como un hombro.

La banda que corresponde a la transición $\nu_5 = {}^4E''(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$ es la más intensa y se localiza en 18970 cm⁻¹; la transición $\nu_4 = {}^4A_2''(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$ aparece en 13660 cm⁻¹; la transición electrónica $\nu_3 = {}^4E(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ se observa como un hombro en 12330 cm⁻¹ traslapada con ν_4 ; en 6830 cm⁻¹ podemos observar la transición electrónica $\nu_2 = {}^4E(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$; finalmente en 4980 cm⁻¹ se observa la banda correspondiente a la vibración $\nu_1 = {}^4A_1, {}^4A_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ de menor energía. Estas bandas están más desplazadas



que las observadas en los compuestos **(1)** y **(2)**, ya que los ligantes donadores por oxígeno son de campo más fuerte que los halogenuros^[30], por lo que las transiciones electrónicas requieren mayor energía. En este compuesto la banda de transferencia de carga tampoco se observa. El desdoblamiento de campo cristalino es el mismo que los compuestos **(1)** y **(2)**.

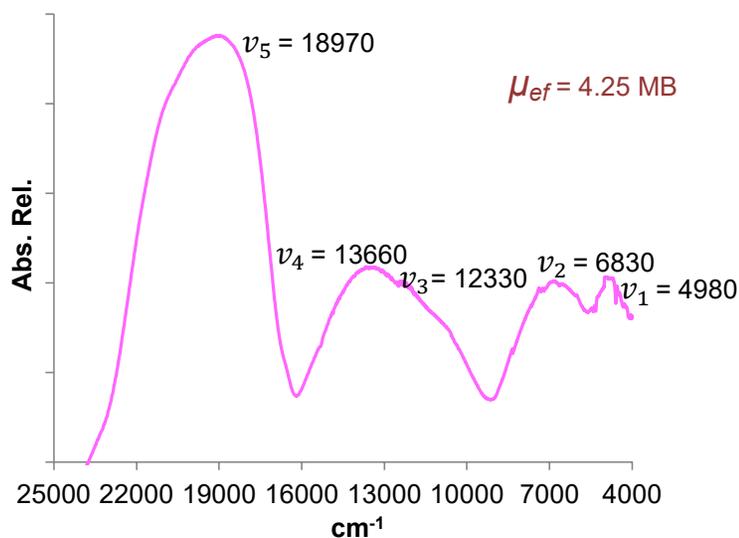


Figura 41. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{MeOH}$ **(3)**.

Difracción de rayos X

El compuesto formó cristales color rosa, los cuales permitieron realizar el estudio de difracción de rayos X que se presenta en esta sección.

Al igual que el compuesto **(2)**, el compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{MeOH}$ **(3)** presenta dos moléculas diferentes nombradas como **A** y **B**. El compuesto cristaliza con 0.5 moléculas de MeOH y de agua, sus hidrógenos no se muestran debido al desorden presente en esa zona.

La celda cristalina del compuesto corresponde a un sistema triclínico con grupo espacial P-1, posee cuatro moléculas por celda unitaria ($Z = 4$), como se observa en la figura 42. Las moléculas **A** se localizan en los vértices de la celda, cuyos nitratos están dentro de ella, uno de sus bencimidazoles está fuera de la celda y parte de los dos imidazoles restantes. En cuanto a las moléculas **B** se localizan en el centro de la celda, con un bencimidazol fuera de ella.



Fórmula	$C_{24.5}H_{21}CoN_9O_7$
Sistema cristalino	Triclínico
Dimensiones de celda	$a=13.797(3) \text{ \AA}$ $\alpha=77.07(4)^\circ$ $b=14.432(3) \text{ \AA}$ $\beta=69.65(4)^\circ$ $c=17.255(3) \text{ \AA}$ $\gamma=63.04(5)^\circ$
Temperatura	298 K
Índices R (todos los datos)	$R1=0.0958$ $wR2=0.2302$

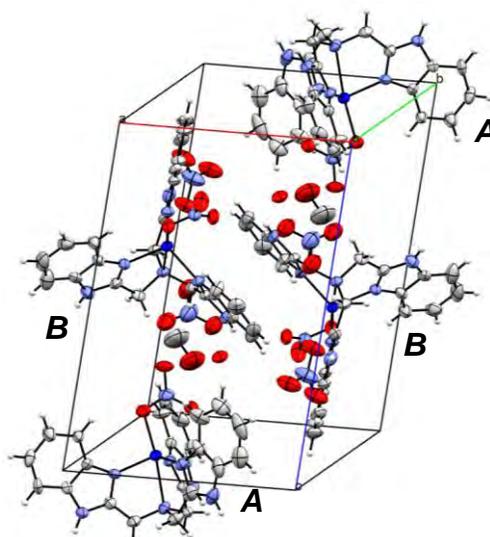


Figura 42. Celda unitaria del compuesto $[Co(ntb)NO_3]NO_3 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5MeOH$ (**3**).

El cálculo del parámetro τ para las moléculas **A** y **B** dio los valores de 0.81 y 0.82, respectivamente, por lo que la geometría alrededor del centro metálico es bpt en ambos casos. Estos valores están más alejados del valor esperado que el compuesto (**2**) (1.08 y 0.94), lo cual indica una mayor distorsión en la geometría.

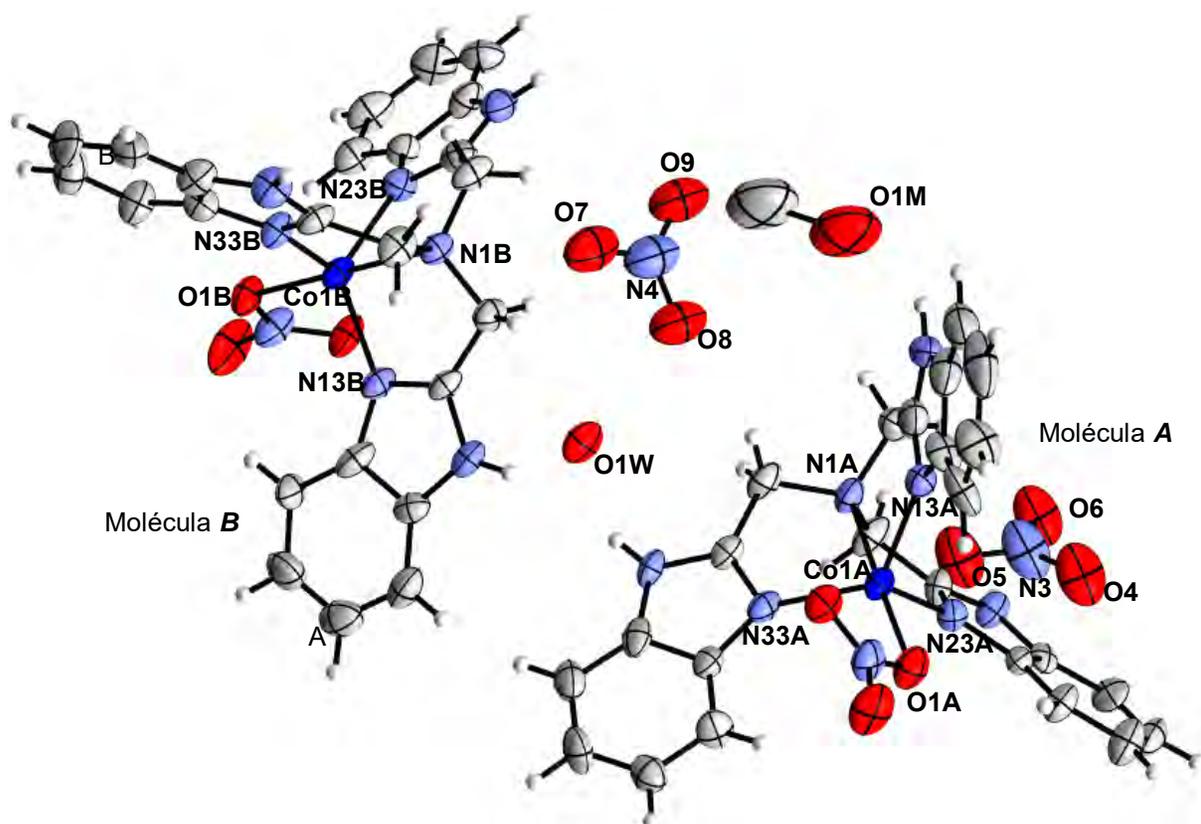


Figura 43. Estructura del compuesto $[Co(ntb)NO_3]NO_3 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5MeOH$ (**3**), con elipsoides al 30% de probabilidad.



El ligante actúa de forma tetradentada, con los nitrógenos imidazólicos N13, N23 y N33 en las posiciones ecuatoriales, cuyas distancias van de 2.026(7) a 2.065(8) Å. La amina N1 ocupa una posición axial con distancias de 2.343(9) y 2.340 Å para las moléculas **A** y **B**, respectivamente. Estas distancias son muy similares al compuesto **(2)**.

El nitrato se une al Co^{2+} de forma monodentada, debido a esto la quinta posición es ocupada por un oxígeno, cuyas distancias son 2.032(8) Å para la molécula **A** y 2.050(1) Å para **B**. Como es de esperarse, estas distancias son más cortas que las distancias Co-Br1 observadas en el compuesto **(2)**, pues el átomo de bromo es de mayor tamaño que el oxígeno. En la tabla 10 se resumen las distancias del ligante al centro metálico para ambas moléculas.

Tabla 10. Distancias de enlace del compuesto **(3)**.

Enlace	Molécula A (Å)	Molécula B (Å)
Co1-N13	2.040(1)	2.065(8)
Co1-N23	2.026(7)	2.040(1)
Co1-N33	2.060(1)	2.039(8)
Co1-N1	2.343(9)	2.340(1)
Co1-O1	2.032(8)	2.050(1)

Como ya se mencionó, los parámetros τ y el espectro electrónico del compuesto **(3)** indican la presencia de una geometría de bpt más distorsionada que el compuesto **(2)**. El ángulo formado entre las posiciones axiales N1-Co-O1 es más pequeño que en el caso del compuesto **(2)** y más alejado del valor esperado (180°), estos valores son $173.6(4)$ y $176.3(4)^\circ$ para la molécula **A** y **B**, respectivamente.

Los ángulos formados entre la amina, el Co^{2+} y las iminas, se alejan de 90° que es el valor esperado entre un ligante axial y uno ecuatorial, estos ángulos están alrededor de 77° , lo cual se debe al efecto quelato del ligante, que permite formar anillos de cinco miembros; lo mismo sucede con los ángulos del oxígeno del nitrato a las iminas, cuyos valores están alrededor de 100° como puede verse en la tabla 11. Mientras que los ángulos entre ligantes ecuatoriales y el metal también se alejan del valor ideal que es 120° .



Tabla 11. Principales ángulos de enlace del compuesto **(3)** al centro metálico.

Ángulo	Molécula A (°)	Molécula B (°)	Ángulo	Molécula A (°)	Molécula B (°)
N1-Co1-O1	173.6(4)	176.3(4)	N13-Co1-N33	124.8(4)	109.3(4)
N1-Co1-N13	77.8(4)	76.9(4)	N23-Co1-N33	113.5(4)	109.5(4)
N1-Co1-N23	76.5(4)	77.1(4)	N13-Co1-O1	106.1(4)	102.4(4)
N1-Co1-N33	76.6(4)	78.1(4)	N23-Co1-O1	97.4(4)	106.0(4)
N13-Co1-N23	106.7(4)	126.9(4)	N33-Co1-O1	104.5(4)	98.8(4)

Interacciones no covalentes

A continuación se explicará el ambiente químico que existe alrededor del compuesto de coordinación que genera las interacciones por puente de hidrógeno, apilamiento $\pi \cdots \pi$ y $H \cdots \pi$ en las moléculas **A** y **B** del compuesto $[Co(ntb)(NO_3)]NO_3 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5MeOH$.

- Puentes de hidrógeno

En este compuesto también se generan interacciones intramoleculares por puente de hidrógeno. En ambas moléculas el hidrógeno aromático de la posición 4 interactúa con el átomo de oxígeno coordinado, pero además dos de estos hidrógenos forman puentes bifurcados con un segundo oxígeno del nitrato coordinado (figura 44).

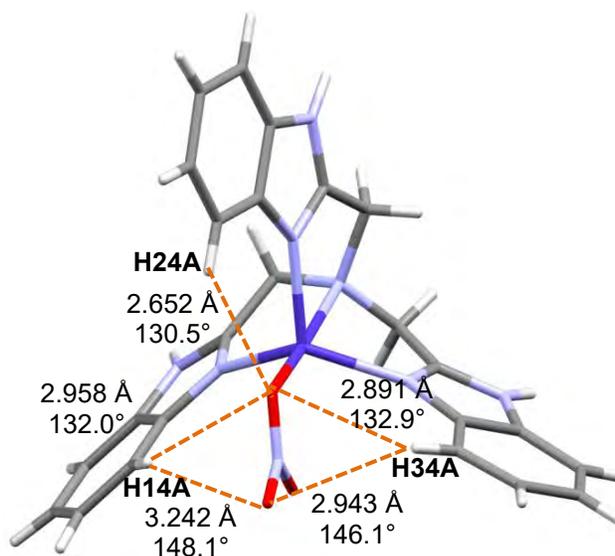


Figura 44. Interacciones intramoleculares del compuesto **(3)**.



Debido a que el compuesto cristaliza únicamente con una molécula de agua y una de MeOH, la mayoría de los puentes de hidrógeno se da con los oxígenos de los nitratos. Dichas interacciones son bastante débiles, como se observa en la tabla 12.

La molécula **A** presenta cuatro puentes de hidrógeno, tres de ellos se llevan a cabo con los hidrógenos de los nitrógenos en el imidazol; con átomos de agua, MeOH y nitrato, todos de fuerza media. El cuarto puente se genera entre el hidrógeno de un metileno y el nitrato coordinado de una molécula **B** (C30A-H30A \cdots O3B).

La molécula **B** presenta más interacciones por puentes de hidrógeno que la molécula **A**, algunos de ellos de forma bifurcada. Uno de los contraiones forma un puente bifurcado por medio del oxígeno, por un lado con el hidrógeno H31B unido al nitrógeno N31B y por otro con el hidrógeno del metileno adyacente (H31B \cdots O6 \cdots H40B). Un oxígeno de una segunda molécula de nitrato, forma un puente con un hidrógeno aromático. Uno de los metilenos de esta molécula lleva a cabo un puente bifurcado con un tercer ion nitrato. Se puede observar que la molécula **B** se une a la molécula **A** por medio del átomo de oxígeno procedente del agua (O1W), también se unen por un puente entre uno de los metilenos y el oxígeno O3 del nitrato coordinado a la molécula **A** y **B**.

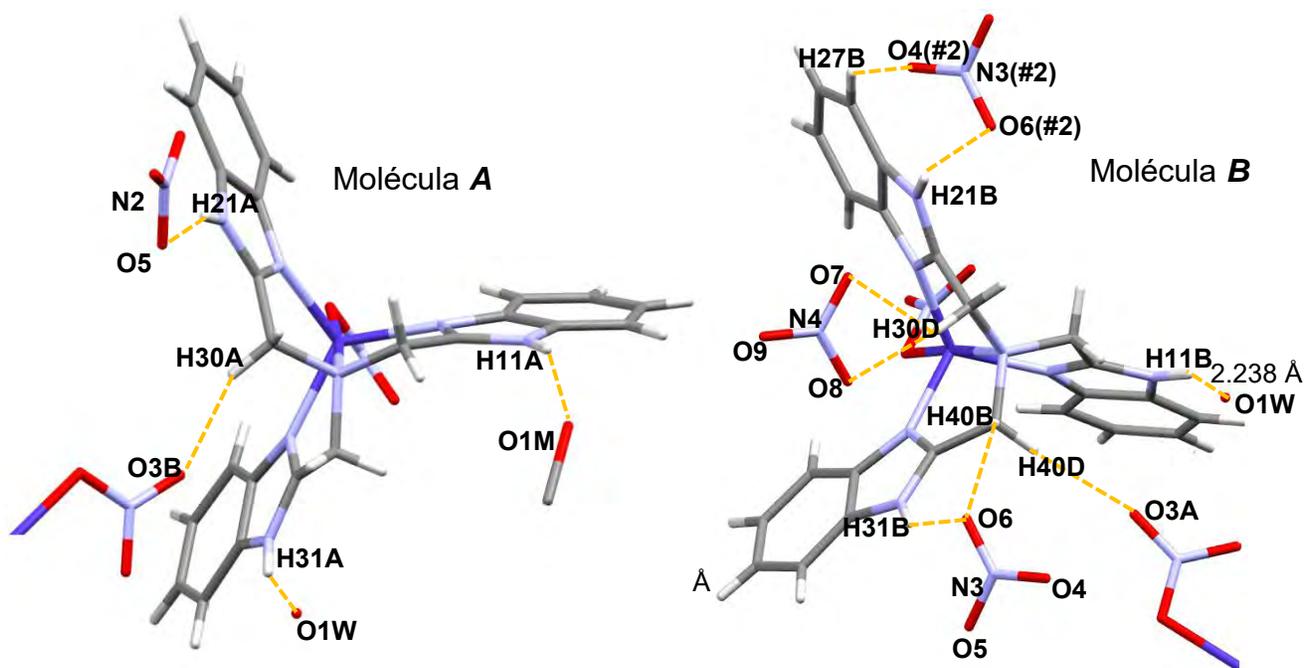


Figura 45. Interacciones por puentes de hidrógeno en el compuesto (3).



Las distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno se resumen en la siguiente tabla, de igual forma se indica el tipo de interacción que llevan a cabo.

Tabla 12. Distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno presentes en el compuesto **(3)**.

Átomos	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Interacción
N11A-H11A...O1M	1.893	139.6	Fuerte
N21A-H21A...O5	2.163	160.4	Moderada
N31A-H31A...O1W	2.051	152.8	Moderada
C30A-H30A...O3B	2.349	141.36	Moderada
H31B...O6...H40B	2.158 y 2.518	144.3 y 128.7	Moderada
N11B-H21B...O1W	2.238	141.0	Moderada
N21B-H21B...O6(#2)	2.474	155.6	Moderada
C27B-H27B...O4(#2)	2.412	133.0	Moderada
O7...H30D...O8	2.402 y 2.687	173.1 y 127.5	Débil
C40B-H40D...O3A	2.425	163.4	Moderada

- Apilamientos $\pi \cdots \pi$

Los apilamientos de las moléculas **A** y **B** del compuesto **(3)** son similares a los del compuesto **(2)**.

Los tres anillos de bencimidazol de la molécula **A** interactúan con moléculas vecinas, cabe aclarar que no todos son del mismo tipo. La distancia 3.712 Å (centroide a centroide) corresponde a un apilamiento cabeza-cabeza, es decir, entre los anillos de imidazol, este mismo anillo de bencimidazol muestra una interacción H... π con un ángulo de 162.9°. La interacción del siguiente anillo se da entre el imidazol y el benceno (cabeza...cola) a una distancia de 3.525 Å de centroide a centroide, también se forma una interacción H... π más débil que el anillo anterior, pues su ángulo es de 131.9°. Finalmente, el tercer anillo también forma una interacción cabeza...cola, cuyo valor es 3.859 Å.

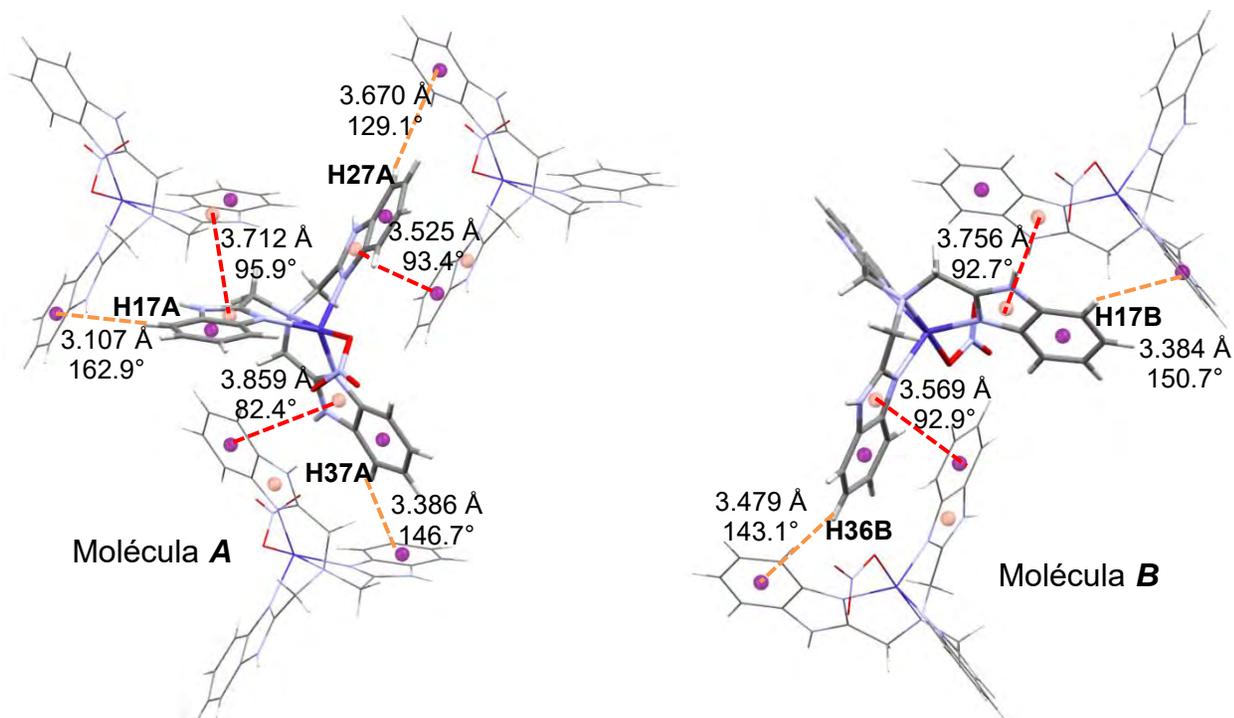


Figura 46. Apilamientos de tipo $\pi \cdots \pi$ y $H \cdots \pi$ del compuesto $[Co(ntb)NO_3]NO_3 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5MeOH$ (**3**).

La molécula **B** también forma apilamientos $\pi \cdots \pi$ con sólo dos de los anillos de bencimidazol. Uno de ellos es entre imidazoles (cabeza \cdots cabeza) con una distancia de 3.756 Å y el segundo es cabeza \cdots cola (3.569 Å) Se observa la presencia de interacciones $H \cdots \pi$, con ángulos más pequeños que los presentes en las moléculas **A**.

Arreglos supramoleculares

Cuando se hacen crecer los apilamientos de la molécula **A** se genera una lámina en 2D, cuyas interacciones se dan en diagonal y horizontales al plano (figura 47). Las cavidades hidrofóbicas formadas en la lámina tienen las dimensiones de 8.594 Å de alto y 7.643 Å de ancho, esta última distancia es más pequeña que en el compuesto (**2**). Lo anterior se debe a que en la molécula **A** del compuesto (**3**) hay una interacción $\pi \cdots \pi$ con su molécula vecina de imidazol a imidazol, por lo que está más desplazada que en el compuesto (**2**) donde la interacción es entre el imidazol y un benceno.

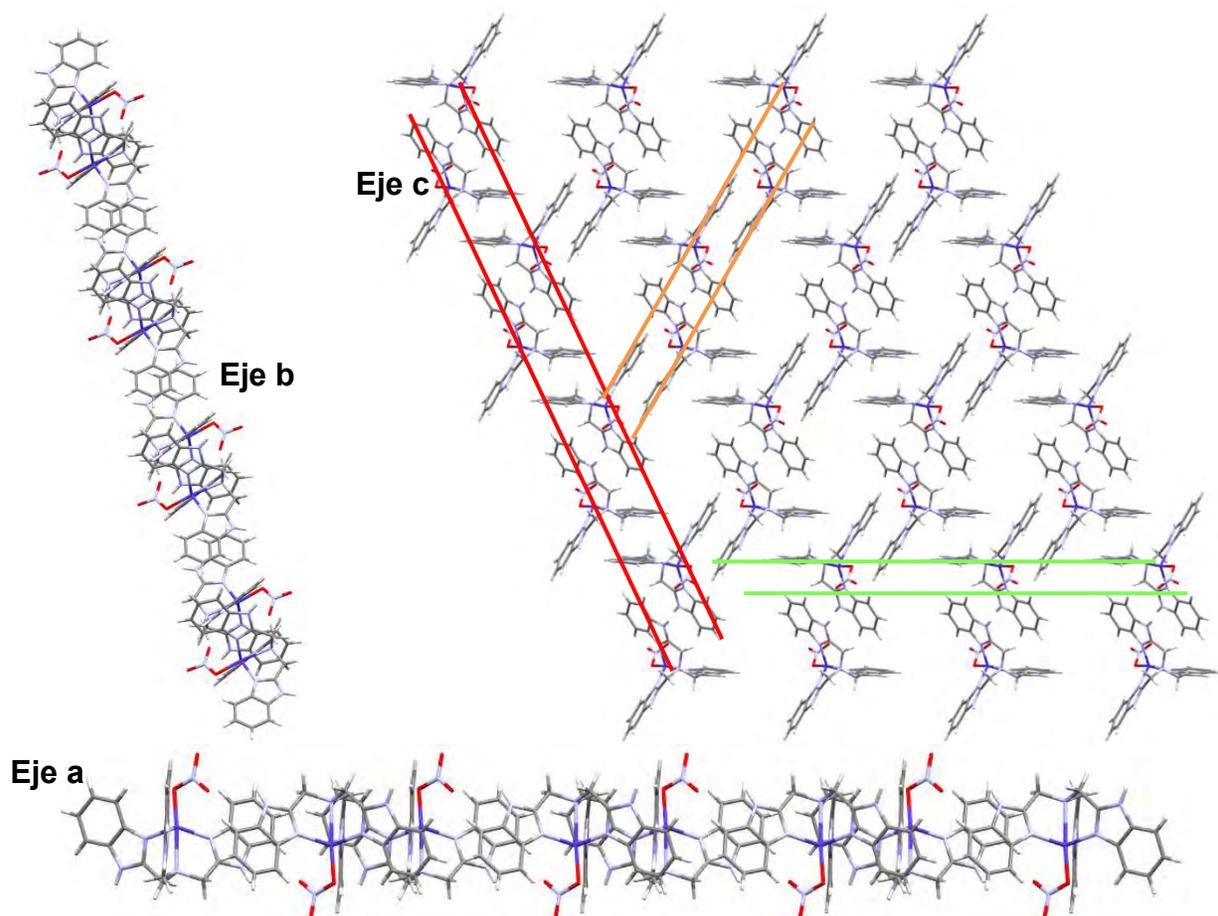


Figura 47. Arreglo supramolecular de la molécula **A** en el compuesto (**3**) visto desde los ejes a, b y c.

La unión entre las moléculas **A** y **B** se da mediante una interacción $H\cdots\pi$ (figura 48), cuya distancia corresponde a 3.175 Å y el ángulo es de 148.8°. Esta distancia es menor que en el compuesto (**2**), lo cual se debe a que la cavidad formada por **A** es más pequeña.

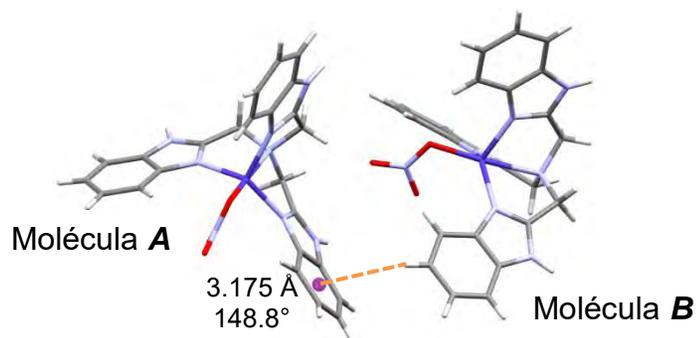


Figura 48. Interacción $H\cdots\pi$ que une a las moléculas **A** y **B**.



La lámina formada en 2D a partir de los apilamientos de la molécula **B**, forma canales en los que únicamente se encuentra el contraión nitrato (figura 49). Las cadenas que forman los canales simulan una "S" en diagonal que se muestra con rojo en la figura 49.

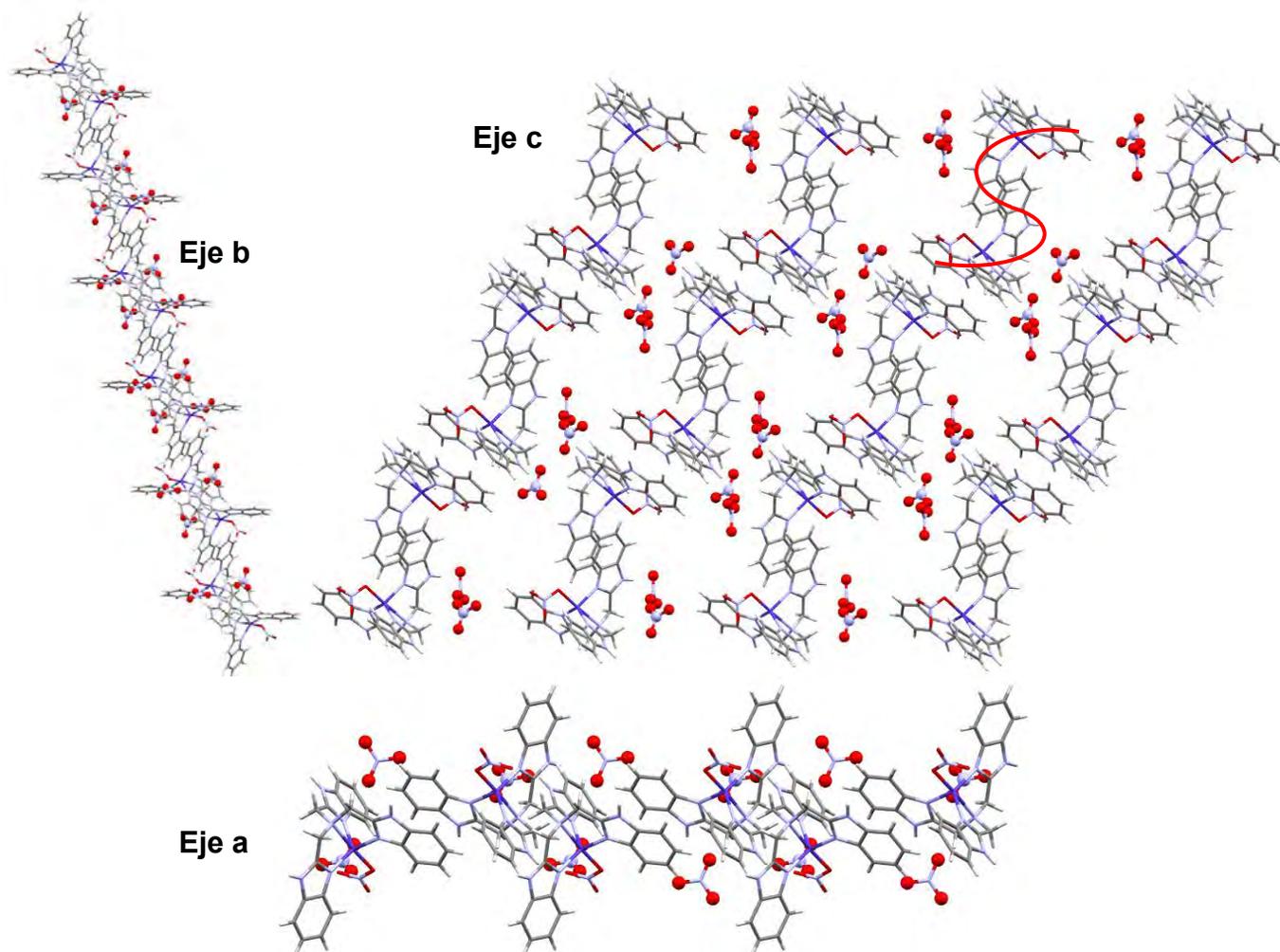


Figura 49. Arreglo supramolecular de la lámina **B**.

En la figura 50 se muestra el arreglo supramolecular en 3D, generado a partir de las láminas **A** y **B** de manera alternada. Desde los ejes a y b se observan mejor cada una de las láminas, así como los canales formados entre ellas, los cuales son de nitrato, MeOH y agua.

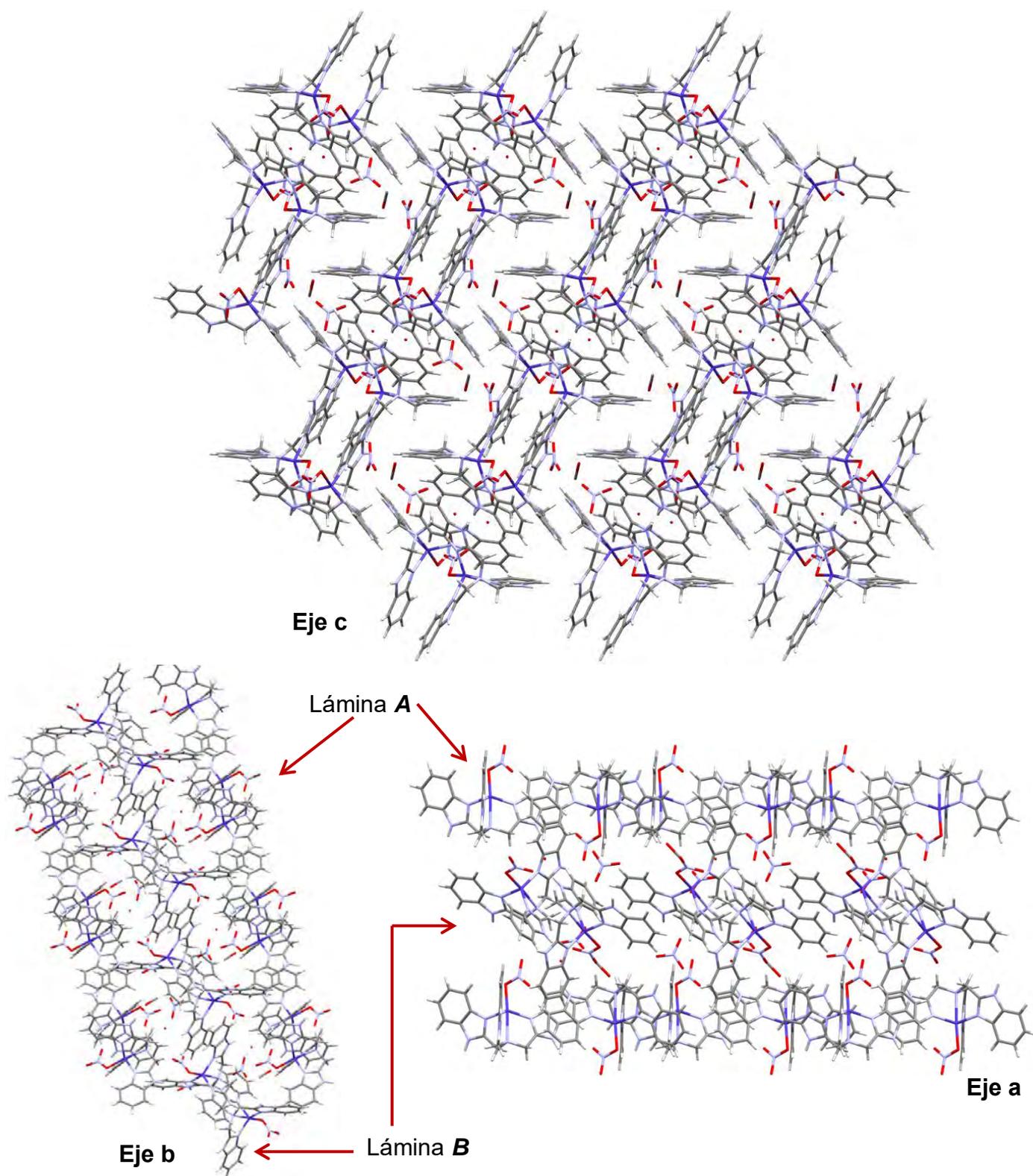


Figura 50. Arreglos supramoleculares en 3D del compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{MeOH}$ (**3**).



6.4 Compuesto $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (**4**)

Espectroscopía de infrarrojo

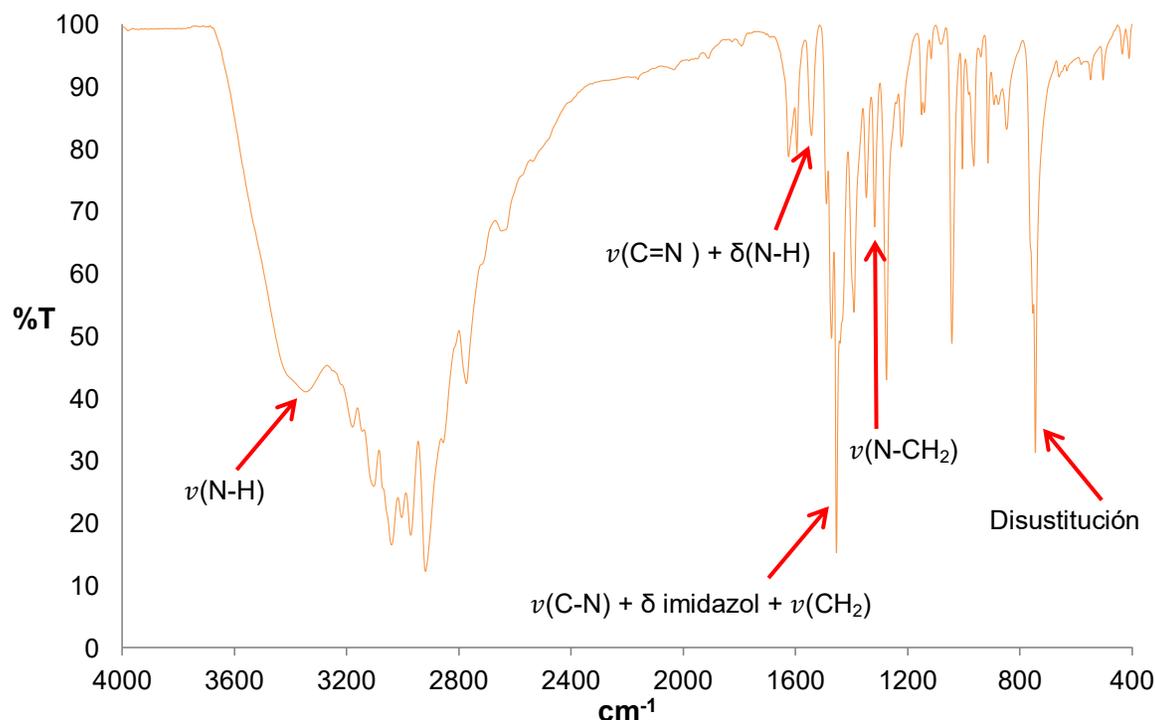


Figura 51. Espectro de IR del compuesto $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (**4**).

En la figura 51 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (**4**). Todas las bandas esperadas se desplazan a mayor número de onda, lo cual indica la coordinación del ligante al metal. Este espectro es muy similar al compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), que también contiene al ion bromuro, por lo que se propone que tienen una estructura similar (compuesto pentacoordinado con geometría de bpt).

La vibración de la banda $\nu(\text{N-H})$ es observable en 3347 cm^{-1} . La señal de las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\delta(\text{N-H})$ del anillo imidazólico, que confirma la coordinación de la imina al centro metálico, es más intensa que en el ligante. Hay un desplazamiento importante (14 cm^{-1}) de la banda $\nu(\text{C-N}) + \delta\text{ imidazol} + \nu(\text{CH}_2)$. La vibración de la amina terciaria $\nu(\text{N-CH}_2)$ se desplaza a 1317 cm^{-1} , por lo que se puede asegurar la coordinación de este nitrógeno al Zn^{2+} .

En la tabla 13 se comparan los valores de las vibraciones en IR para el ligante y el compuesto de Zn^{2+} .


Tabla 13. Vibraciones en IR para el compuesto $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (**4**) y el ntb.

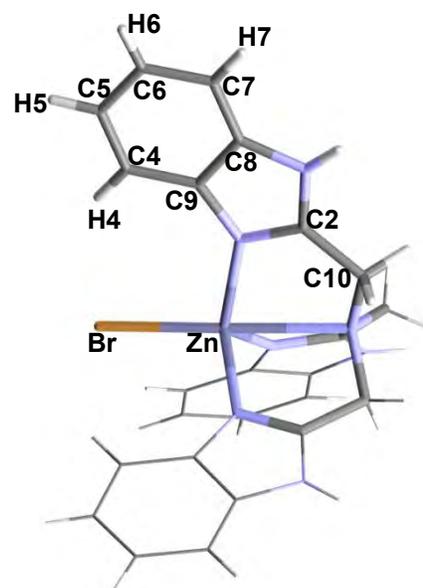
Vibración	ntb (cm^{-1})	$[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (4) (cm^{-1})
$\nu(\text{N-H})$	-----	3347
$\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$	1539	1543
$\nu(\text{C-N}) + \delta$ imidazol + $\nu(\text{CH}_2)$	1440	1454
$\nu(\text{N-CH}_2^-)$	1310	1317
Disustitución del anillo	740	745

Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C

La RMN se realizó en DMSO deuterado como disolvente. El espectro de RMN de ^1H en el compuesto de coordinación muestra que el protón más desprotegido es del nitrógeno del imidazol pues se encuentra a 13.68 ppm.

Tabla 14. Señales en RMN de ^1H y ^{13}C para el compuesto (**4**) (d^6 DMSO).

Señal	ntb (ppm)	$[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}$ (ppm)	Señal	ntb (ppm)	$[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}$ (ppm)
C2	152.1	155.9	δH4	7.55	8.80
C4	114.9	119.03	δH5	7.18	7.31
C5	121.5	123.34	δH6	7.18	7.31
C6	121.5	124.26	δH7	7.55	7.59
C7	114.9	112.79	δCH_2	4.15	4.42
C8	138.7	134.6	$\delta\text{N-H}$	12.1	13.68
C9	138.7	139.6			
C10	51.5	51.8			



En cuanto a los hidrógenos aromáticos, el más desplazado es el de la posición 4 (H4). Este desplazamiento confirma la interacción intramolecular entre este protón y el bromo coordinado (figura 54), que se discutirá más adelante. Por analogía, esta interacción se



confirma en los compuestos **(2)** y **(3)**. Los protones H5 y H6 se desplazan a mayor frecuencia que el ligante y aparecen en la misma zona (7.31 ppm). Los protones del metileno muestran un desplazamiento de 4.15 ppm en el ligante a 4.42 ppm, esto comprueba la coordinación de la amina terciaria al Zn^{2+} .

En la RMN de ^{13}C el carbono más desplazado es el de la posición 2, corroborando la coordinación de la imina al metal. El carbono C4 muestra un desplazamiento de aproximadamente 4 ppm, a este átomo se enlaza el protón H4 que lleva a cabo interacciones intramoleculares con el Zn^{2+} , por lo que es consistente en que sea el carbono aromático más desprotegido.

Difracción de rayos X

Los cristales obtenidos del compuesto $[Zn(ntb)Br]Br \cdot 3H_2O \cdot 0.5EtOH$ **(4)** fueron incoloros. Las moléculas de agua y disolvente de cristalización coinciden con la fórmula propuesta por análisis elemental.

Fórmula	$C_{25}H_{26.5}Br_2ZnN_7O_{3.5}$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de celda	a=13.894(3) Å α =88.55(3)° b=14.080(3) Å β =72.54(3)° c=17.794(4) Å γ =62.20(3)°
Temperatura	130 K
Índices R (todos los datos)	R1=0.0461 wR2=0.1091

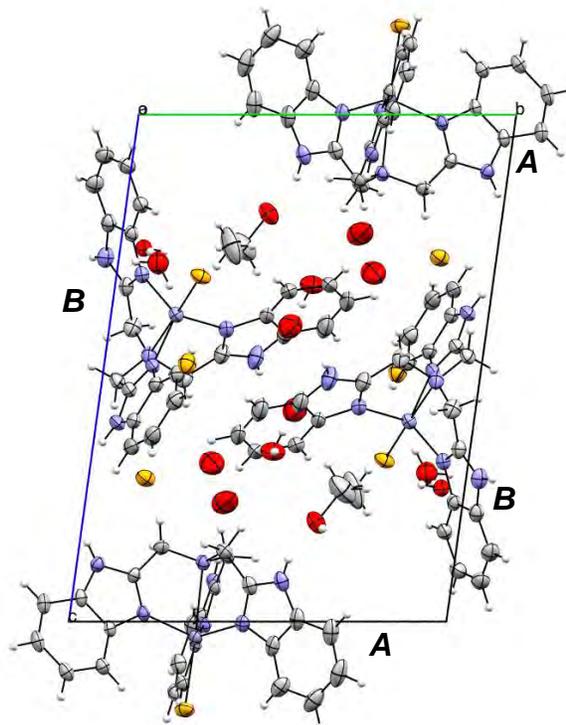


Figura 52. Celda unitaria del compuesto $[Zn(ntb)Br]Br \cdot 3H_2O \cdot 0.5EtOH$ **(4)**.



En la celda unitaria se observa la presencia de cuatro moléculas ($Z = 4$), las cuales pertenecen a un sistema cristalino triclinico con grupo espacial P-1. En el empaquetamiento se muestran las moléculas de EtOH y los átomos de oxígeno del agua.

Al igual que los compuestos anteriores, la estructura se resuelve con dos moléculas de compuesto de coordinación denominadas **A** y **B**. Las moléculas de **A** se localizan en los vértices de la celda cristalina, con los átomos de bromo coordinados apuntando fuera de ella, mientras que las moléculas de **B** se encuentran en el centro de la misma. Además se puede observar cómo se acomodan de forma alternada (figura 53).

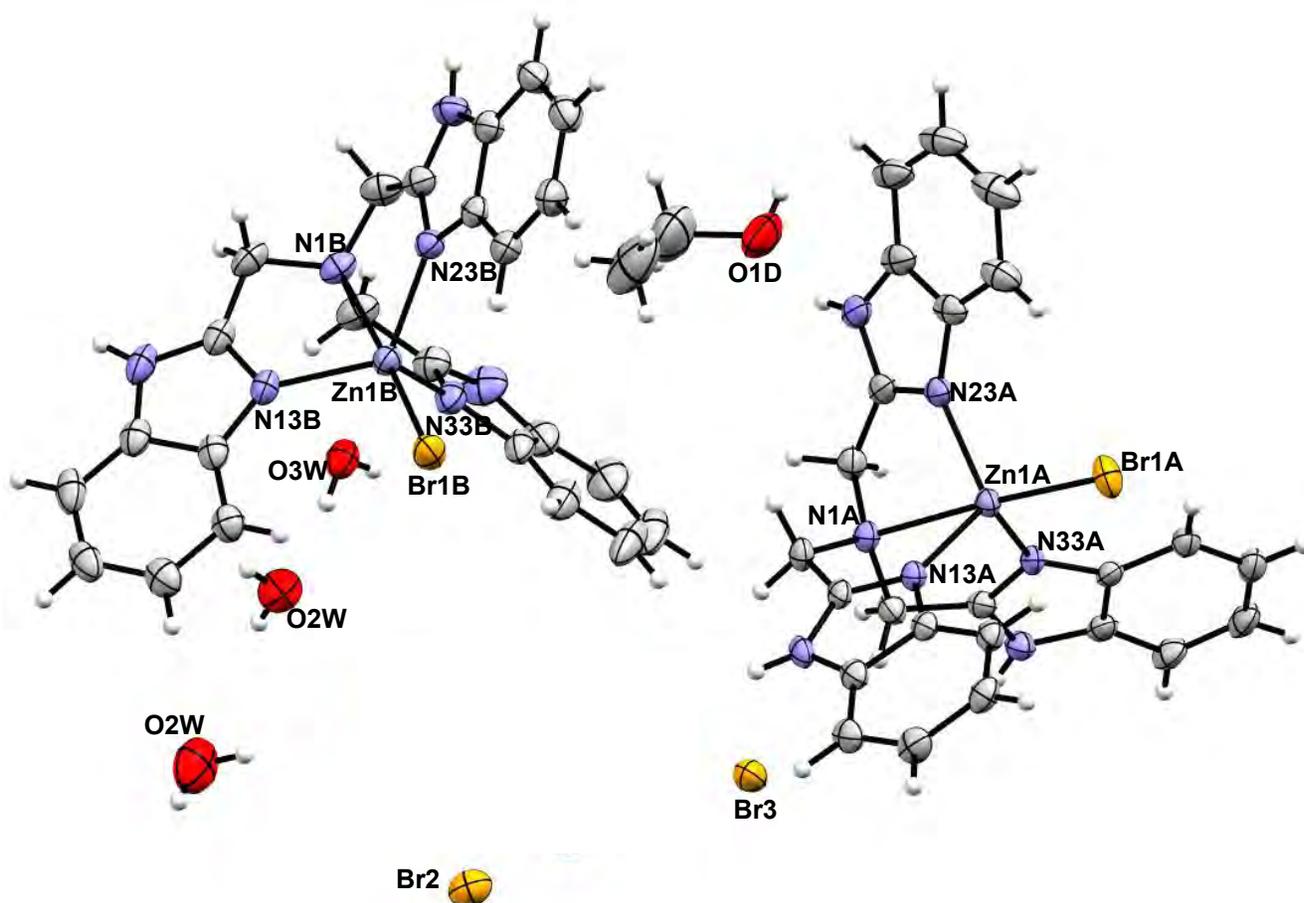


Figura 53. Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (**4**), con elipsoides al 50% de probabilidad.

Los enlaces de las posiciones ecuatoriales en la bpt son ocupados por los nitrógenos del bencimidazol (N13, N23 y N33), las distancias entre ambas moléculas son muy similares entre sí (de 2.038(3) a 2.073(3) Å) y también entre los compuestos anteriores. El nitrógeno de la amina terciaria ocupa una de las posiciones axiales, cuyas distancias son 2.501(3) y 2.475(3) Å



para **A** y **B**, respectivamente. Las distancias del metal a la amina terciaria son más largas que en los compuestos de Co^{2+} . Sin embargo, la coordinación de este átomo se confirmó mediante las técnicas de IR y RMN, gracias a los desplazamientos observados en la tabla 14. Finalmente la quinta posición es ocupada por un átomo de bromo a una distancia de 2.428(8) Å para **A** y 2.451(1) Å para **B**, estas distancias se comparan en la tabla 15.

Tabla 15. Distancias de enlace del compuesto $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (**4**).

Enlace	Molécula A (Å)	Molécula B (Å)
Zn1-N13	2.073(3)	2.055(3)
Zn1-N23	2.038(3)	2.067(2)
Zn1-N33	2.054(3)	2.052(4)
Zn1-N1	2.501(3)	2.475(3)
Zn1-Br1	2.428(8)	2.451(1)

El parámetro τ presentó valores de 1.03 y 0.9 para las moléculas **A** y **B** respectivamente, con lo cual se determina que la estructura se estabiliza con una geometría de bpt en ambos casos. En la tabla 16 se resumen los ángulos de enlace al ion metálico Zn^{2+} . El ángulo formado entre los ligantes axiales y el centro metálico (N1-Zn-Br1) es igual en ambas moléculas y muy cercano al valor esperado de 180° . Los ángulos entre la imina, el metal y la amina, que debieran ser cercanos a 90° , tienen valores alrededor de 70° , nuevamente esta distorsión en la geometría se debe al efecto del anillo quelato de cinco miembros.

Tabla 16. Ángulos de enlace al centro metálico Zn^{2+} .

Átomos	Molécula A (°)	Molécula B (°)	Átomos	Molécula A (°)	Molécula B (°)
N1-Zn1-Br1	177.2(7)	177.2(7)	N13-Zn1-N33	114.7(1)	110.0(1)
N1-Zn1-N13	74.6(1)	74.6(1)	N23-Zn1-N33	108.6(1)	107.6(1)
N1-Zn1-N23	74.2(1)	75.2(1)	N13-Zn1-Br1	104.3(8)	102.9(8)
N1-Zn1-N33	73.6(1)	75.9(1)	N23-Zn1-Br1	108.5(8)	105.5(8)
N13-Zn1-N23	115.2(1)	123.2(1)	N33-Zn1-Br1	104.7(8)	106.4(1)



Interacciones no covalentes

Las interacciones por puente de hidrógeno y apilamientos $\pi \cdots \pi$ que se presentan en el compuesto **(4)** son muy similares a los compuesto **(2)** y **(3)** que se explicaron con anterioridad.

- Puentes de hidrógeno

Con los estudios de RMN de ^1H (tabla 14) se pudo confirmar la presencia de interacciones intramoleculares débiles que ocurren en el compuesto de coordinación, entre el hidrógeno aromático de la posición 4 de los bencimidazoles y el bromo coordinado al Zn^{2+} (figura 54), ya que dicho protón tiene un desplazamiento de 7.55 a 8.80 ppm. Esto indica que la interacción observada en estado sólido se mantiene aún en disolución, por analogía se propone que este efecto sucede también en los compuestos de Co^{2+} .

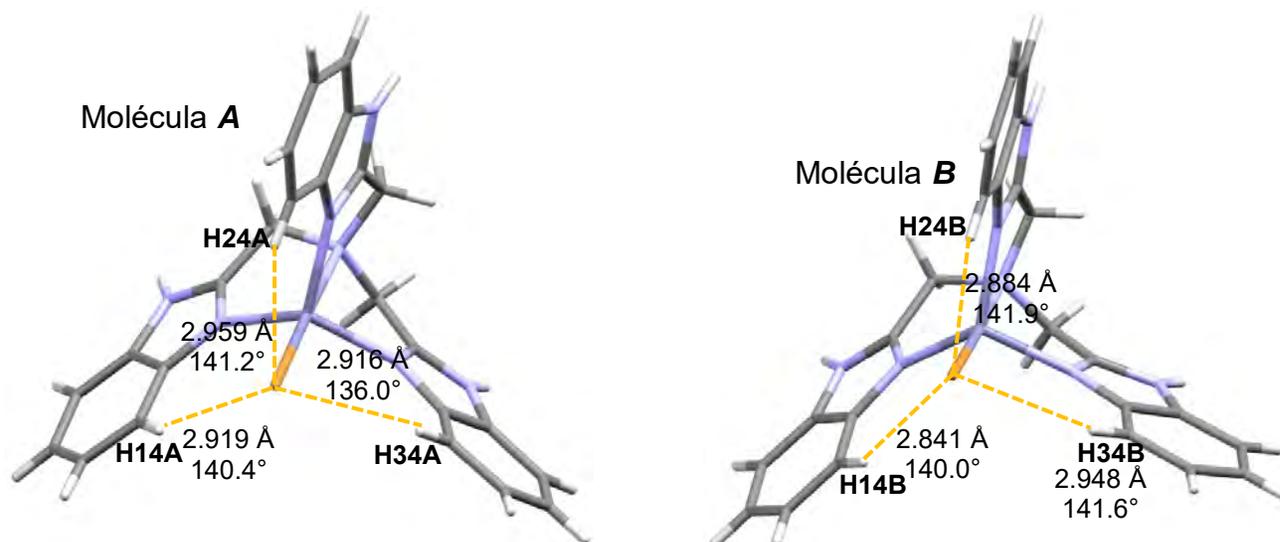


Figura 54. Interacciones intramoleculares de las moléculas **A** y **B** del compuesto **(4)**.

La molécula **A** del compuesto **(4)**, lleva a cabo interacciones fuertes por puente de hidrógeno con los átomos de oxígeno del disolvente y del agua, por medio de los hidrógenos unidos a los nitrógenos bencimidazólicos (posición 1). Además, forma un puente de hidrógeno débil con el contraión bromuro ($\text{Br}3$) por medio de un hidrógeno de metileno.

En la molécula **B** de este mismo compuesto se presentan más puentes de hidrógeno, principalmente con el contraión. Se tiene la interacción entre el hidrógeno de la posición 1, con un átomo de bromuro ($\text{Br}3$), el segundo bencimidazol no lleva a cabo este tipo de interacción, lo cual no se presentó en los compuestos anteriores y el tercer anillo tiene una interacción, con un oxígeno del agua ($\text{O}3\text{W}$), por medio de estos átomos las moléculas **A** y **B** se unen entre sí.

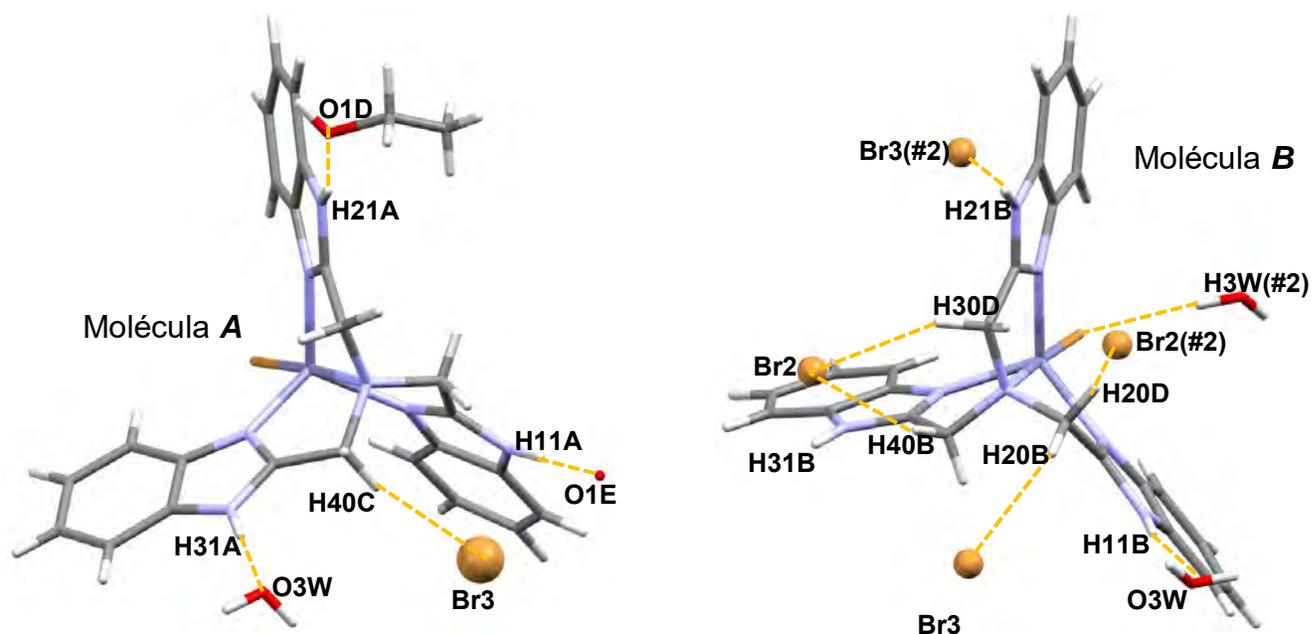


Figura 55. Interacciones por puente de hidrógeno del compuesto (4).

En la figura 55 se observa que en la molécula **B** hay un puente bifurcado por el átomo de bromo con hidrógenos provenientes de metilenos y finalmente, el bromo coordinado tiene una interacción con la molécula de agua.

Tabla 17. Distancias y ángulos de las interacciones por puente de hidrógeno.

Átomos	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Interacción
N11A-H11A...O1E	1.965	166.5	Fuerte
N21A-H21A...O1D	1.889	157.3	Fuerte
N31A-H31A...O3W	1.980	178.0	Fuerte
C40A-H40C...Br3	2.851	130.0	Débil
N21B-H21B...Br3(#2)	2.442	174.4	Media
N11B-H11B...O3W	2.011	170.9	Fuerte
H30D...Br2...H40B	2.933 y 2.740	147.0 y 153.6	Débil
C20B-H20B...Br3	2.965	153.9	Débil
C20B-H20D...Br2(#2)	2.927	132.9	Débil
O3W-H3W(#2)...Br1B	2.595	156.0	Débil



▪ Apilamientos $\pi \cdots \pi$

La molécula **A** del compuesto **(3)** tiene interacciones de tipo $\pi \cdots \pi$ cuyas distancias fueron determinadas de centroide a centroide, en todos los casos. Al igual que el compuesto **(3)**, una interacción es entre imidazoles (cabeza \cdots cabeza) y las dos restantes son entre un imidazol y un benceno (cabeza \cdots cola). Las interacciones de tipo $H \cdots \pi$ se llevan a cabo con el hidrógeno de la posición 7 del bencimidazol. En la molécula **B** las interacciones $H \cdots \pi$ se dan con el hidrógeno de la posición 6. Las interacciones $\pi \cdots \pi$ son de tipo imidazol \cdots benceno (cabeza \cdots cola) y ambas se determinaron de centroide a centroide.

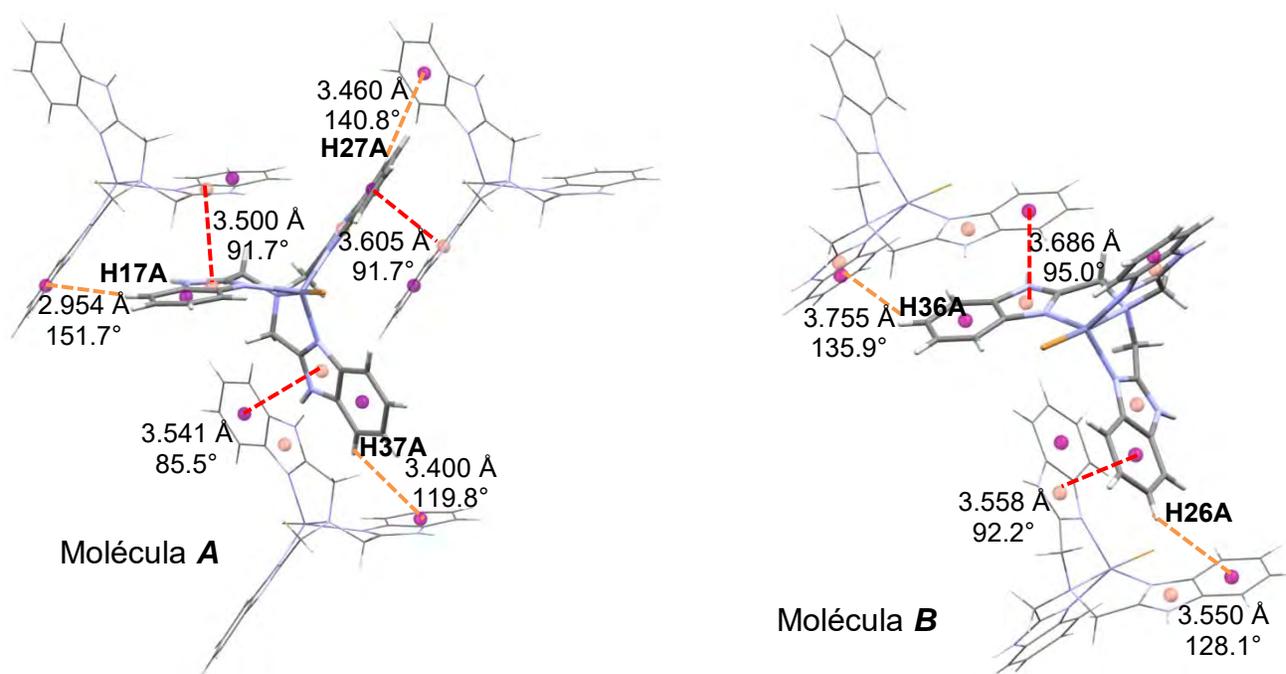


Figura 56. Apilamientos π del compuesto $[Zn(ntb)Br]Br \cdot 3H_2O \cdot 0.5EtOH$ **(4)**.

Este compuesto posee la interacción $H \cdots \pi$ más fuerte entre las moléculas **A** y **B** (figura 57), en comparación con los compuestos **(2)** y **(3)**. Tiene una distancia de 3.059 Å un ángulo de 159.3°.

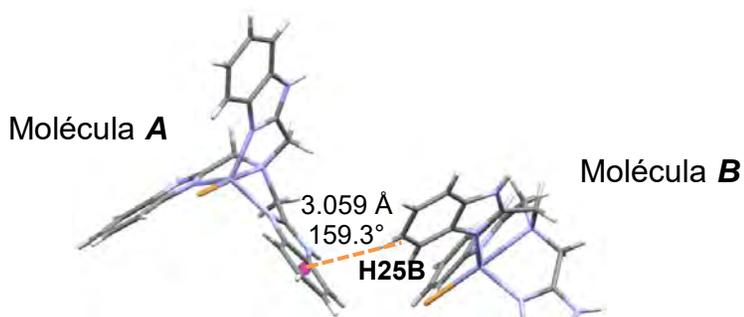


Figura 57. Apilamiento $H \cdots \pi$ que une a las moléculas **A** y **B**.



Arreglos supramoleculares

Los apilamientos $\pi \cdots \pi$ de la molécula **A** generan un arreglo supramolecular en 2D (figura 58), igual que los compuestos **(2)** y **(3)** formando cavidades hidrofóbicas con dimensiones de 9.410 Å de alto y 8.483 Å de ancho, estas distancias son muy parecidas al compuesto **(2)** debido a que en ambos casos se tiene un bromo coordinado y el tamaño de los cationes Co^{2+} y Zn^{2+} es muy similar. Los apilamientos se localizan en diagonal y horizontales al plano.

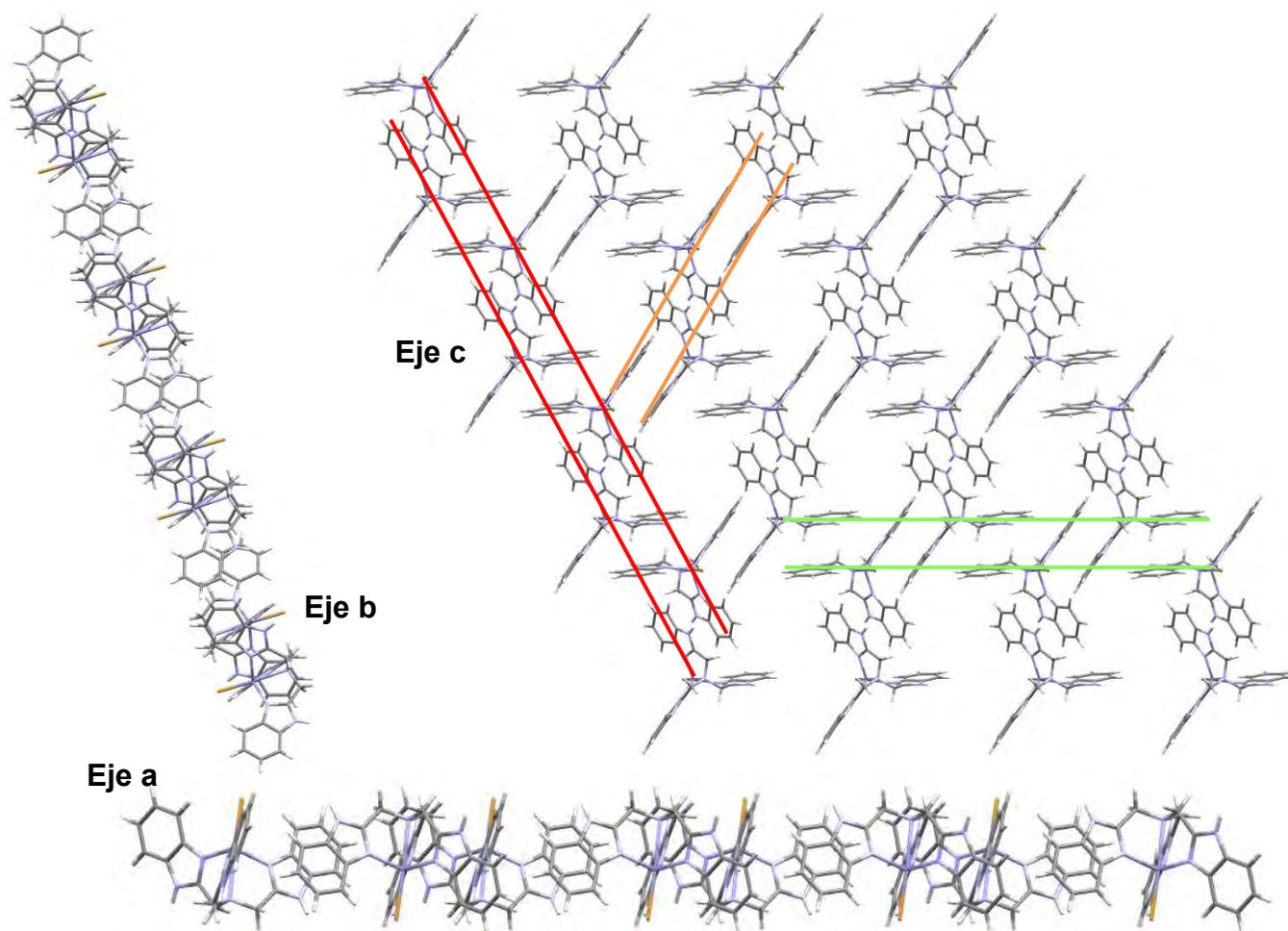


Figura 58. Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (**4**) para la molécula **A**.

En el arreglo de la molécula **B** en 2D (figura 59) se aprecia la formación de canales de bromuro entre cada cadena. A diferencia de los compuestos **(2)** y **(3)**, este arreglo se da en diagonal inversa; lo cual se ve reflejado en la vista desde el eje b, ya que en los compuestos anteriores la separación entre las cadenas que forman los canales no eran tan visibles.

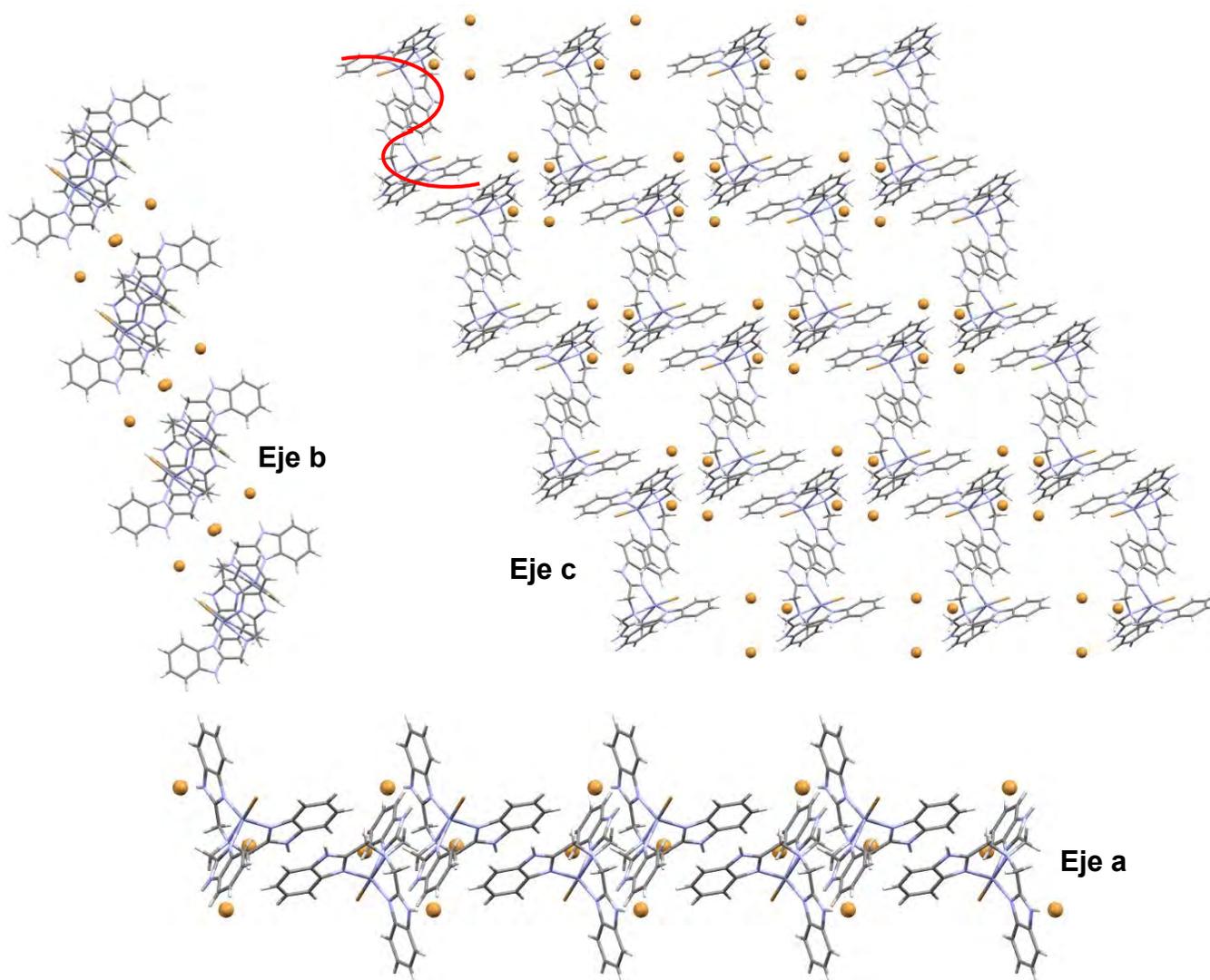


Figura 59. Arreglos supramoleculares de la molécula **B** en el compuesto **(4)**.

Los arreglos supramoleculares en 3D mostrados en la figura 60, permiten observar la manera en que se van alternando las láminas de las moléculas **A** y **B**, cuyo arreglo es similar a los compuestos **(2)** y **(3)** salvo por la vista desde el eje b.

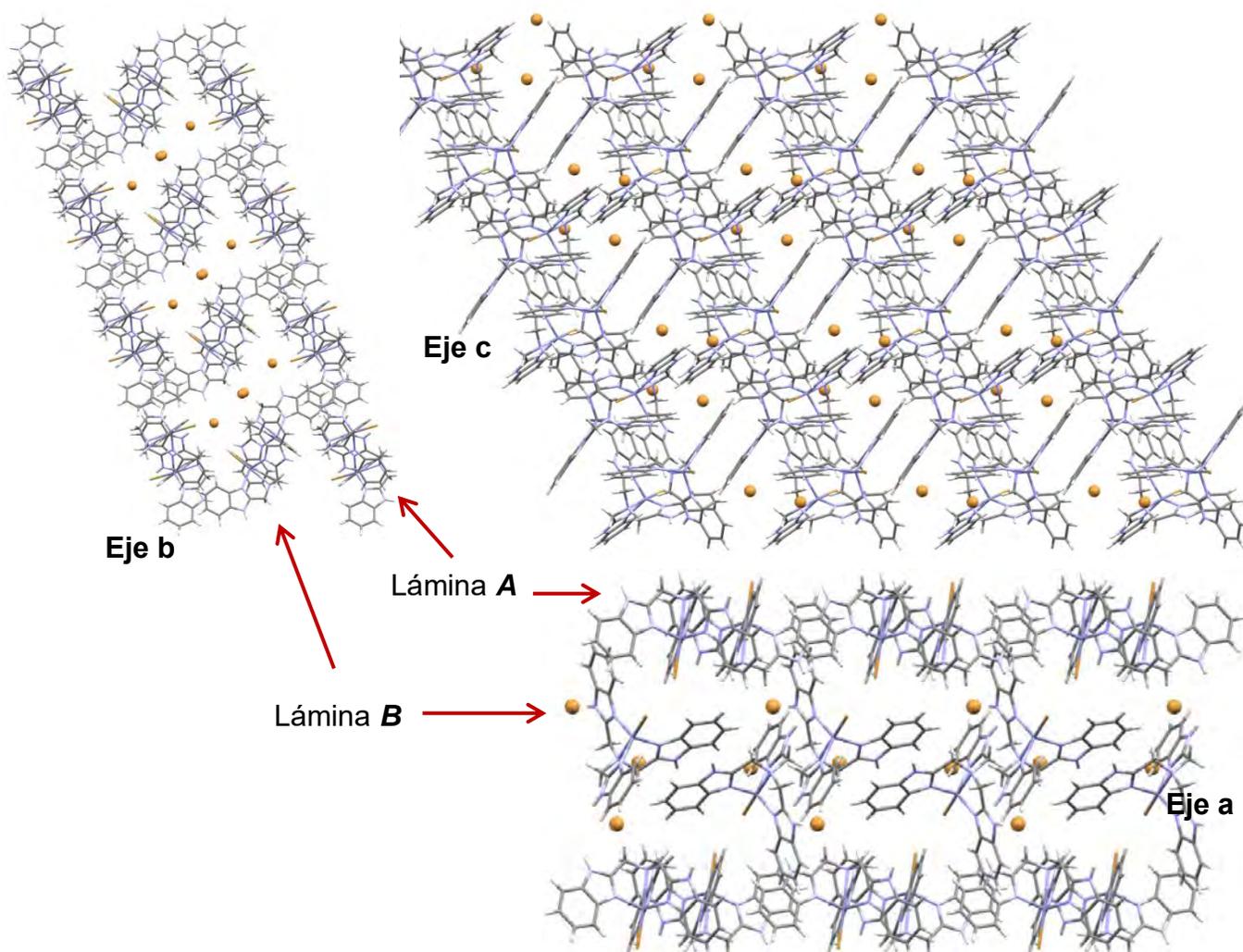


Figura 60. Arreglo supramolecular en 3D del compuesto $[\text{Zn}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{EtOH}$ (**4**).

Los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} presentados se estabilizan por medio de interacciones intermoleculares de tipo $\pi\cdots\pi$ y $\text{H}\cdots\pi$. Dichas interacciones no son características del ligante, ya que la estructura del ntb sólo se estabiliza por puentes de hidrógeno ^[21]. Debido a que las interacciones y arreglos observados en los compuestos presentados hasta el momento son similares, se propone que las interacciones por apilamiento π son favorecidas por la presencia de los iones metálicos de transición.



6.5 Compuestos $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 3\text{MeOH}$ (**5**) y $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{MeOH}$ (**6**)

Espectroscopía de infrarrojo

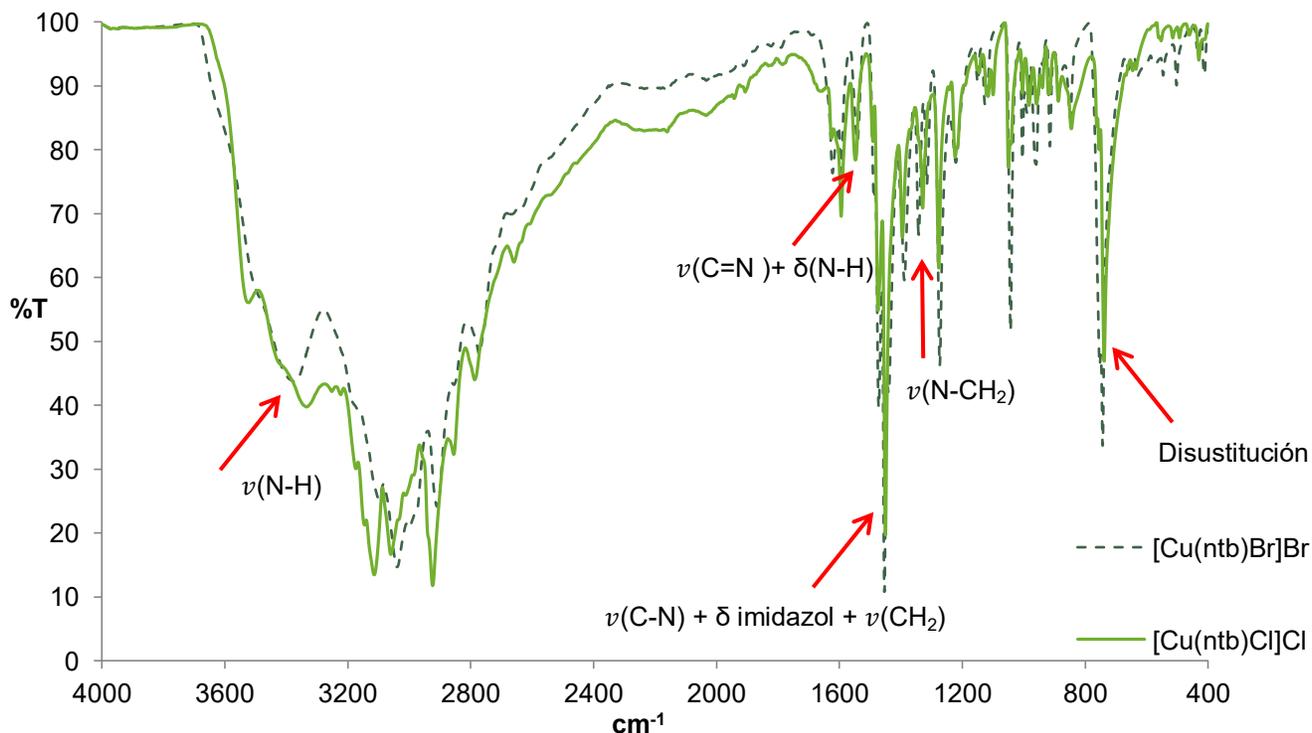


Figura 61. Espectro de IR de los compuestos $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 3\text{MeOH}$ (**5**) y $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{MeOH}$ (**6**).

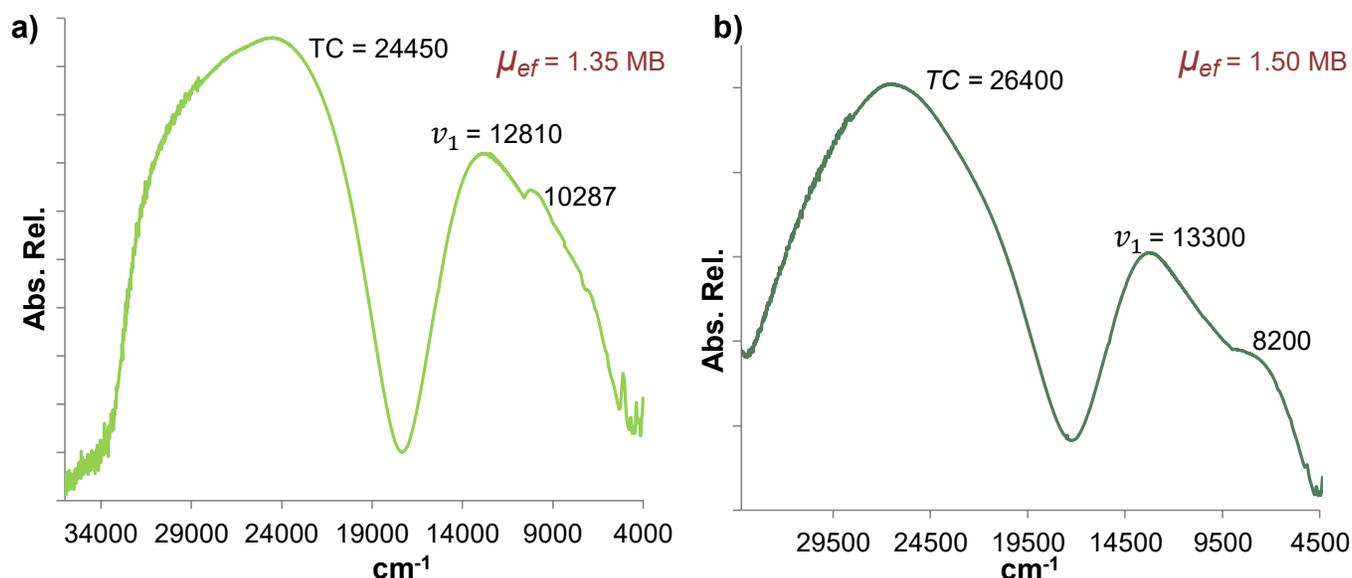
En la tabla 18 se muestran los valores de las vibraciones obtenidas en espectro infrarrojo de los compuestos (**5**) y (**6**) comparados con los valores correspondientes del ligante. Las bandas se desplazan a mayor energía, excepto la que corresponde a la disustitución del anillo de benceno ya que se localiza en 738 cm^{-1} en el compuesto (**5**) y en el compuesto (**6**) mantiene el mismo valor que el ligante (740 cm^{-1}). La señal de la vibración $\nu(\text{N-H})$ que se observa en 3334 y 3340 cm^{-1} para (**5**) y (**6**), respectivamente, y la vibración de la amina terciaria $\nu(\text{N-CH}_2)$, que se desplaza hasta 1330 cm^{-1} , indican la coordinación de los nitrógenos bencimidazólicos y la amina terciaria al Cu^{2+} .


Tabla 18. Vibraciones en IR para los compuestos **(5)** y **(6)**.

Vibración	ntb (cm ⁻¹)	[Cu(ntb)Cl]Cl·3MeOH (5) (cm ⁻¹)	[Cu(ntb)Br]Br·3MeOH (6) (cm ⁻¹)
$\nu(\text{N-H})$	-----	3334	3340
$\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$	1539	1548	1545
$\nu(\text{C-N}) + \delta$ imidazol + $\nu(\text{CH}_2)$	1440	1450	1446
$\nu(\text{N-CH}_2-)$	1310	1339	1330
Disustitución del anillo	740	738	740

Espectroscopía electrónica y momento magnético

Los espectros electrónicos de los compuestos **(5)** y **(6)** exhiben una sola banda en 12810 cm⁻¹ y 13300 cm⁻¹, respectivamente, que corresponden a la única transición permitida para un Cu²⁺, por la zona en que se localizan las bandas se propone que pertenecen a un compuesto pentacoordinado (figura 62). En la banda de transición se puede observar un hombro en 10287 cm⁻¹ y 8200 cm⁻¹ para el compuesto de cloruro y bromuro, respectivamente.


Figura 62. Espectro electrónico de los compuestos a) [Cu(ntb)Cl]Cl·3MeOH **(5)** y b) [Cu(ntb)Br]Br·3MeOH **(6)**.

Los compuestos presentan una banda de transferencia de carga en 24450 cm⁻¹ y 26400 cm⁻¹ para **(5)** y **(6)** como puede observarse en la figura 62.



La geometría de ambos compuestos corresponde a una pirámide de base cuadrada (pbc). De acuerdo al desdoblamiento de campo cristalino de un Cu^{2+} con geometría de pbc, cuya configuración electrónica es d^9 , se tiene un electrón desapareado (figura 63).

El momento magnético efectivo está informado en un intervalo de 1.8 a 2.2 MB, sin embargo, en ambos compuestos de coordinación el valor obtenido es menor; 1.35 y 1.50 MB para los compuestos **(5)** y **(6)**, respectivamente, lo cual indica un acoplamiento muy probablemente antiferromagnético.

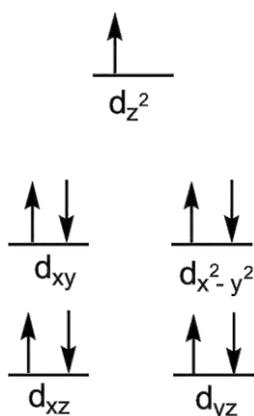


Figura 63. Desdoblamiento de campo cristalino para un Cu^{2+} con geometría de pbc.

Difracción de rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 3\text{MeOH}$ **(5)**

Fue posible obtener cristales color verde olivo del compuesto **(5)**, cuyos resultados en difracción de rayos X se muestran a continuación.

El sistema en que cristaliza es triclínico y su grupo espacial P-1. Posee dos moléculas por celda unitaria ($Z = 2$). En el empaquetamiento cristalino mostrado en la figura 64 se observa que los bromos coordinados apuntan hacia fuera de la celda, y todas las moléculas de MeOH presentes forman puentes de hidrógeno con los imidazoles.



Fórmula	$C_{27}H_{33}Cl_2CuN_7O_3$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de celda	$a=10.7570(11) \text{ \AA}$ $\alpha=110.581(11)^\circ$ $b=12.3255(13) \text{ \AA}$ $\beta=92.257(9)^\circ$ $c=12.6297(15) \text{ \AA}$ $\gamma=107.678(9)^\circ$
Temperatura	130 K
Índices R (todos los datos)	R1=0.0814 wR2=0.1158

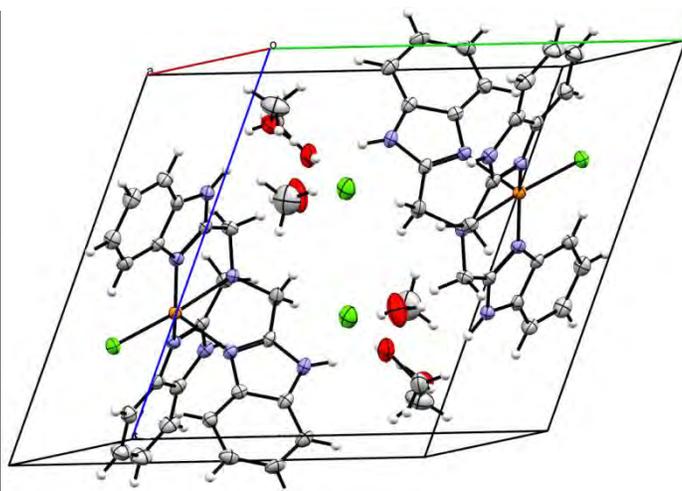


Figura 64. Celda unitaria del compuesto **(5)**.

A diferencia de los primeros tres compuestos presentados con difracción de rayos X, el compuesto $[Cl(ntb)Cl]Cl \cdot 3MeOH$ **(5)** sólo cristaliza con una molécula de compuesto de coordinación. En este caso el parámetro τ adquiere un valor de 0.4, lo que indica que tiene geometría de pbc. Este compuesto cristaliza con tres moléculas de MeOH, su fórmula cristalina es $C_{27}H_{33}Cl_2CuN_7O_3$.

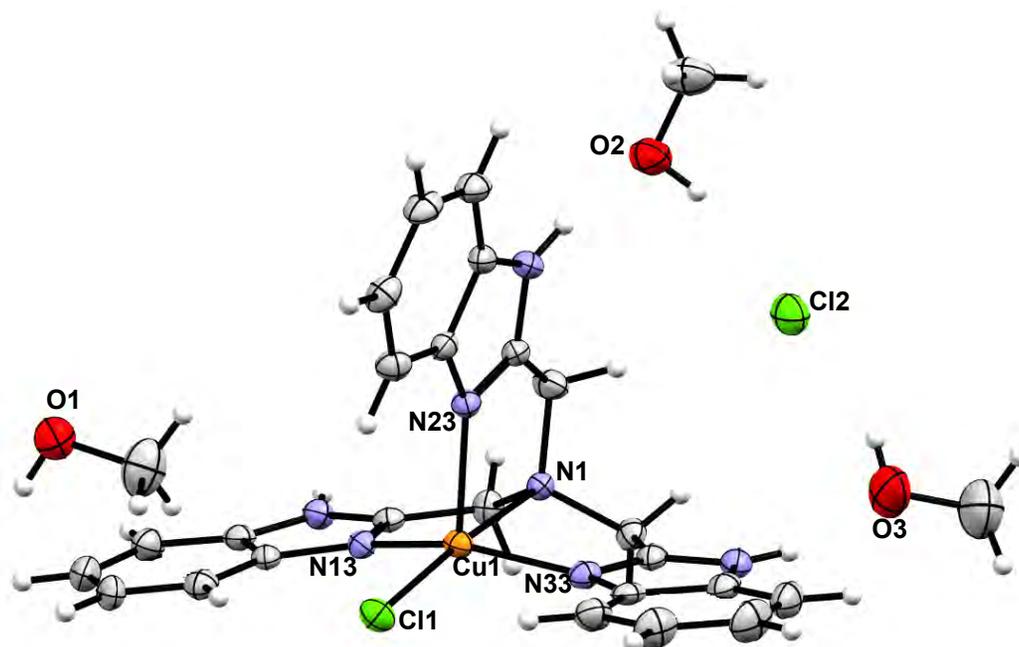


Figura 65. Estructura de rayos X del compuesto $[Cu(ntb)Cl]Cl \cdot 3MeOH$ **(5)**, con elipsoides al 50% de probabilidad.

En la figura 65 se observa que el Cu^{2+} está unido a los tres nitrógenos bencimidazólicos, en los compuestos anteriores ambos estaban en posiciones ecuatoriales. Sin embargo, en este



caso los nitrógenos N13 y N33 están en posiciones ecuatoriales con distancias de 1.965(2) y 1.983(2) Å, respectivamente, mientras que el nitrógeno N23 está en posición axial a 2.124(2) Å, presentando una distancia mayor que los otros dos nitrógenos. Los dos sitios de coordinación ecuatoriales restantes son ocupados por la amina terciaria (N1) y un cloro (Cl1) en posiciones *trans*.

Tabla 19. Distancias de enlace del ligante al centro metálico de Cu²⁺.

Enlace	Distancia (Å)
Cu1-N13	1.965(2)
Cu1-N23	2.124(2)
Cu1-N33	1.983(2)
Cu1-N1	2.240(3)
Cu1-Cl1	2.272(1)

El ángulo que corresponde al enlace N1-Cu1-Cl1 es de 175.0(6)° y para N13-Cu1-N33 es 151.5(1)°, ambos deberían ser cercanos a 180°, pues corresponden a los átomos que se encuentran en posiciones ecuatoriales de la pirámide. La obtención de ángulos menores contribuye a la distorsión observada en el espectro electrónico (figura 62a). El resto de los ángulos formados tendrían que ser cercanos a 90°, sin embargo, en la tabla 20 se observa que están alejados de este valor, esto es debido al efecto quelato del ntb.

Tabla 20. Ángulos de enlace al centro metálico.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N1-Cu1-Cl1	175.0(6)	N13-Cu1-N23	103.8(9)
N13-Cu1-N33	151.5(1)	N23-Cu1-N33	94.4(9)
N1-Cu1-N13	80.9(9)	N13-Cu1-Cl1	98.0(7)
N1-Cu1-N23	80.2(9)	N23-Cu1-Cl1	104.8(7)
N1-Cu1-N33	80.7(9)	N33-Cu1-Cl1	98.347)



Interacciones no covalentes

Dado que el compuesto cristaliza con un tipo de molécula y sólo se obtiene con MeOH sus interacciones no covalentes son más reducidas. Sin embargo son más fuertes que en los demás compuestos.

- Puentes de hidrógeno

Las tres moléculas de MeOH con las que cristaliza el compuesto, forman puentes de hidrógeno con el ion cloruro, los cuales resultan de fuerza media. El ion también interactúa fuertemente con el hidrógeno H30 que proviene de uno de los metilenos del ntb.

Cada bencimidazol del compuesto (**5**) presenta puentes de hidrógeno intermoleculares con las moléculas de MeOH, por medio de los hidrógenos H11, H21 y H31 que están unidos a los nitrógenos bencimidazólicos. Estas interacciones resultan ser bastante fuertes. El átomo de cloro que está coordinado al metal lleva a cabo interacciones inter e intramoleculares. Los puentes intramoleculares son trifurcados ya que el cloro interactúa con los hidrógenos H14, H24 y H34 que pertenecen al anillo de benceno, adyacentes al átomo de nitrógeno coordinado (figura 66b). Las interacciones intermoleculares del cloro coordinado se pueden observar en la figura 67a con líneas punteadas color naranja, formando puentes bifurcados con los hidrógenos H20 y H40 que corresponden a los metilenos de una molécula vecina.

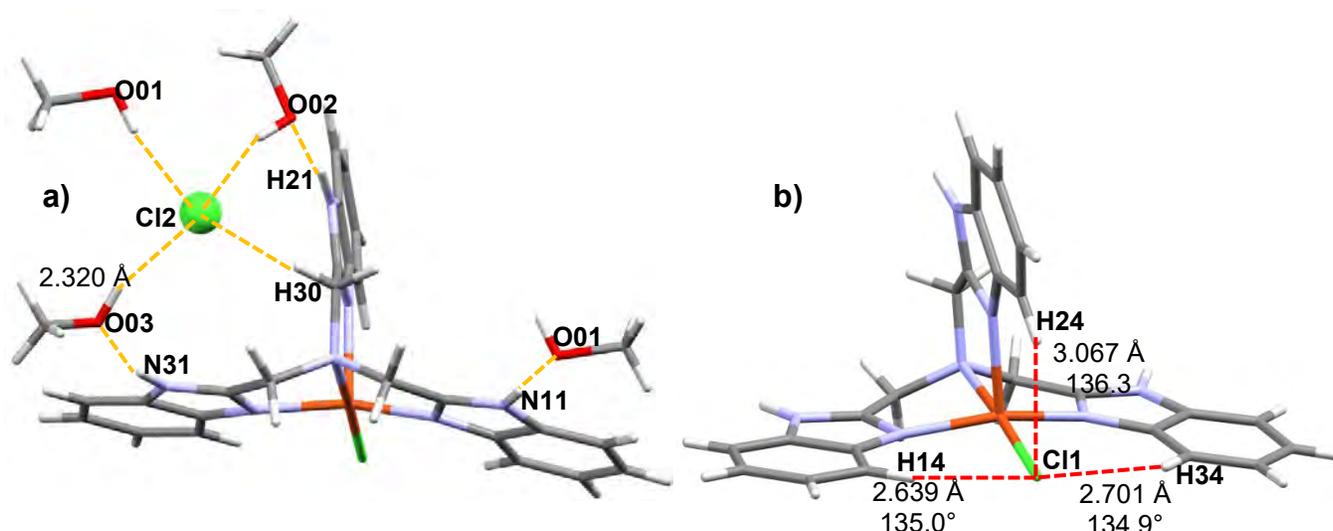


Figura 66. Puentes de hidrógeno en el compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 3\text{MeOH}$ a) intermoleculares e b) intramoleculares.



Tabla 21. Distancias y ángulos de las interacciones por puente de hidrógeno.

Átomos	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Interacción
O01-H1D...Cl2	2.232	167.6	Moderada
O02-H2D...Cl2	2.351	160.2	Moderada
O03-H3D...Cl2	2.320	161.8	Moderada
C30-H30B...Cl2	2.659	175.9	Moderada
N11-H31...O01	1.877	171.2	Fuerte
N21-H21...O02	1.863	171.2	Fuerte
N31-H11...O03	1.886	163.9	Fuerte
H20B...Cl1(#2) ...H40A	2.855 y 2.591	160.9 y 175.1	Moderada

- Apilamientos $\pi \cdots \pi$

El compuesto presenta una geometría de pbc, lo cual es característico del Cu^{2+} . Las interacciones que se observan son diferentes a los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} . En la figura 67a se observan puentes de hidrógeno bifurcados intermoleculares entre los hidrógenos H20 y H40 con el átomo de cloro coordinado Cl1(#2), con distancias de 2.855 y 2.591 Å. Adicionalmente, el compuesto se estabiliza mediante apilamientos $\pi \cdots \pi$ diferentes a los observados en los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} . En la figura 67a se observa en color rojo el apilamiento entre los bencimidazoles que se localizan en la base de la pirámide cuadrada, interactuando frente a frente con una molécula vecina. Dicha interacción es cara...cara (entre imidazoles) y no está desplazada, ya que la distancia (3.467 Å) es de centroide a centroide. Estos apilamientos provocan que los átomos de cobre se acerquen a una distancia de 4.450 Å, generando una interacción $\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}(\#2)$ que en la figura 67a se muestra con una línea azul; dicha interacción es consistente con el momento magnético efectivo menor al esperado (1.35 MB), que indica un acoplamiento probablemente antiferromagnético.

Además de esto, cada molécula lleva a cabo apilamientos de tipo $\text{H} \cdots \pi$ con la nube electrónica del imidazol de moléculas vecinas, las cuales son bastante fuertes ya que las distancias son menores a 3 Å, en los compuestos con geometría de bpt éstas interacciones se daban con el anillo de benceno. En la figura 67b se puede apreciar cómo se van alternando



dichas moléculas, así como los apilamientos $\pi \cdots \pi$ los cuales son entre el anillo de benceno y un imidazol (cabeza \cdots cola) y se encuentran desplazados, ya que la distancia tomada es del centroide del imidazol al carbono de la posición 6.

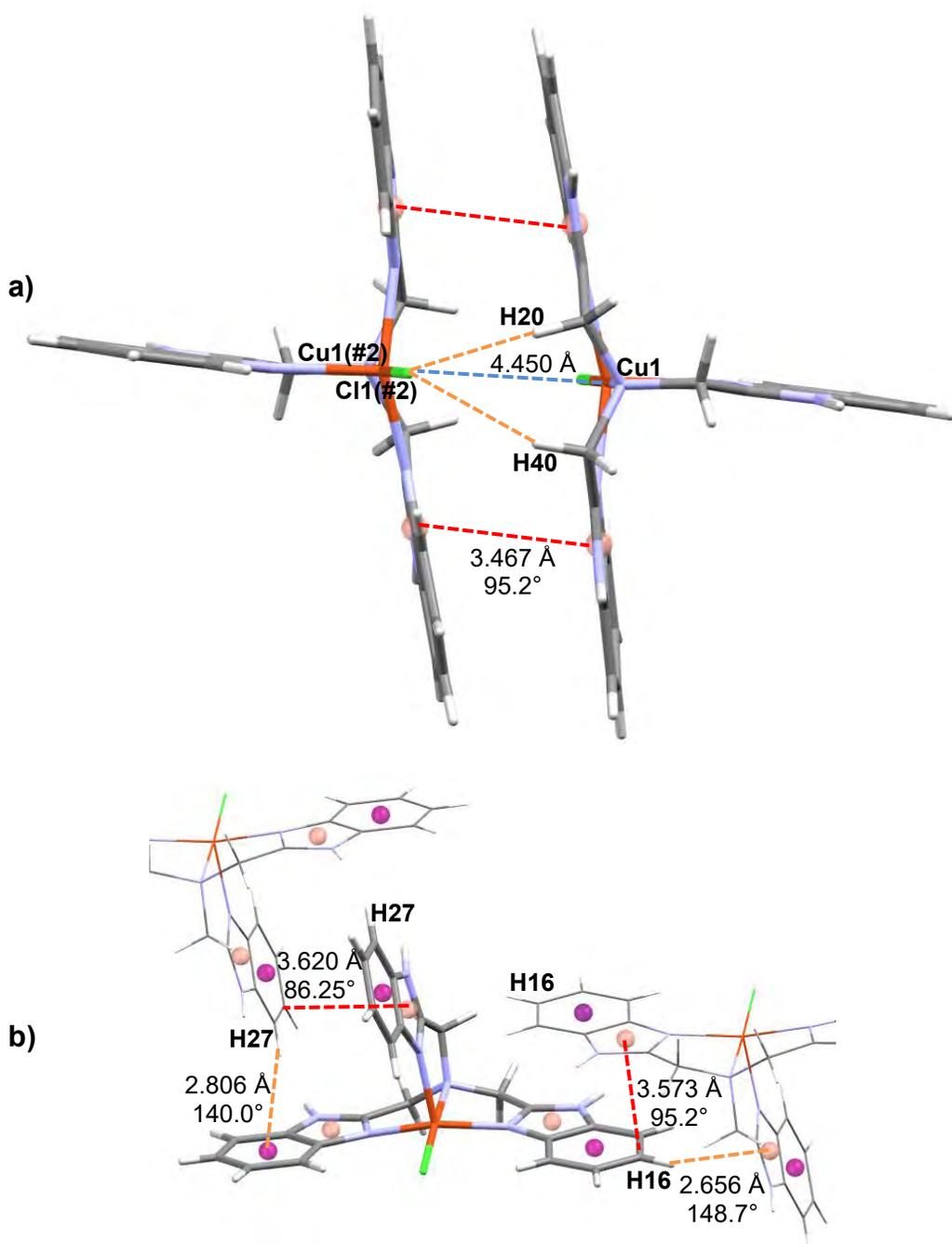


Figura 67. Apilamientos $\pi \cdots \pi$ y $H \cdots \pi$ del compuesto (5).



Arreglos supramoleculares

Los apilamientos $\pi \cdots \pi$ e $H \cdots \pi$ generan arreglos supramoleculares que forman láminas en 2D (figura 68). Desde el eje b se aprecia el apilamiento entre los bencimidazoles que se encuentran en la posición axial del compuesto, provocando un arreglo supramolecular en forma de cadenas. En la vista desde el eje c se observan los apilamientos en forma de "sandwich" generados por los bencimidazoles que se encuentran en la base de la pirámide cuadrada, formada por el compuesto de coordinación.

Los puentes de hidrógeno del compuesto **(5)** discutidos anteriormente, generan un arreglo en 3D. Entre cada lámina se pueden apreciar canales donde se colocan las moléculas de MeOH y el contraión cloruro, tal como se observa en la figura 68 desde el eje a.

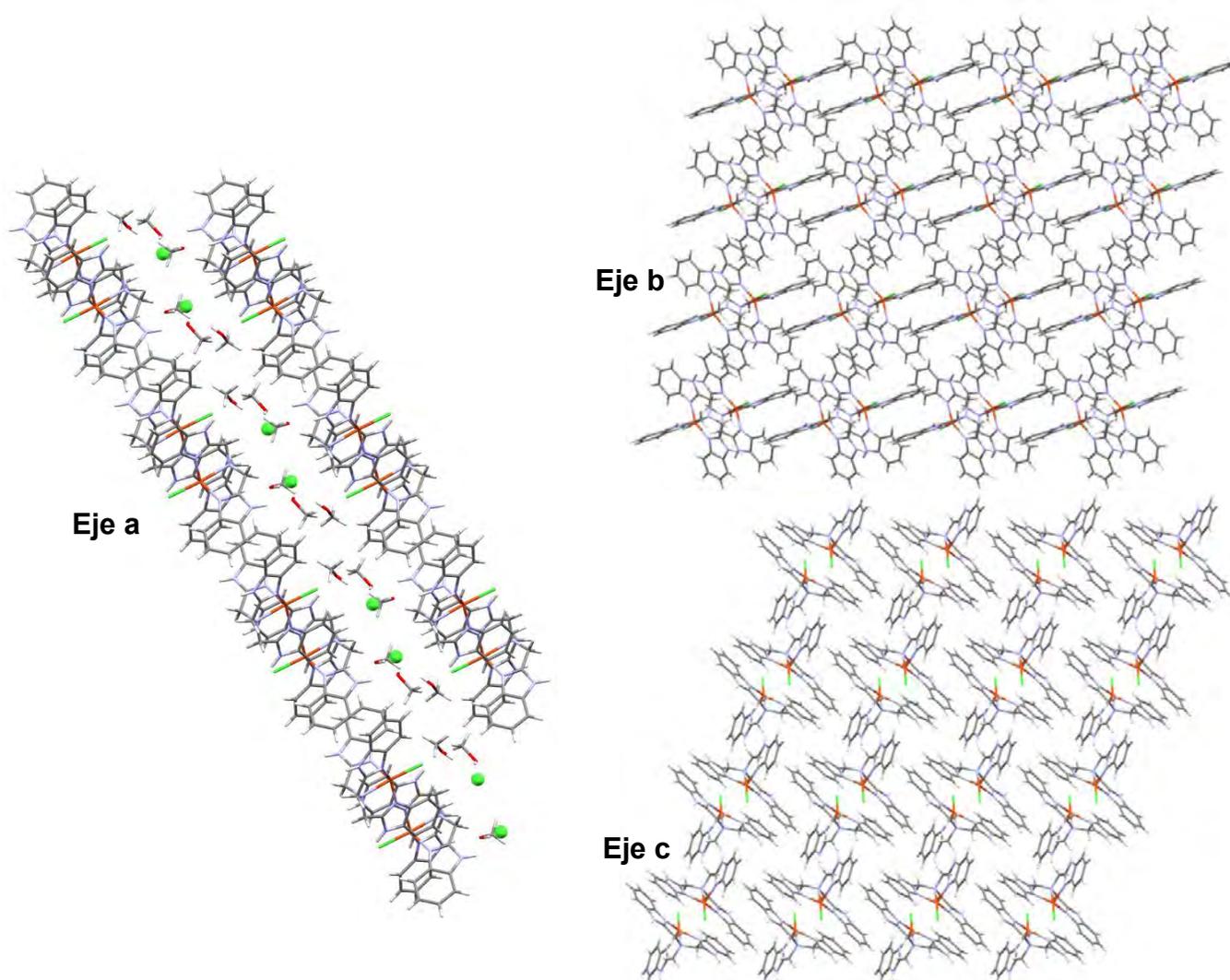


Figura 68. Formación de canales y arreglo supramolecular del compuesto **(5)**.



Difracción de rayos X del compuesto [Cu(ntb)Br]Br·3MeOH (6)

Se obtuvieron cristales color verde olivo del compuesto (6), óptimos para su estudio por difracción de rayos X. A diferencia del compuesto (5), éste se resolvió con dos moléculas diferentes, al igual que los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} , éstas se denominaron **A** y **B**. Sin embargo, su geometría y sus arreglos supramoleculares son similares al compuesto (5).

El sistema de cristalización del compuesto es triclínico con grupo espacial P-1. Existen cuatro moléculas por celda unitaria ($Z = 4$). En la celda unitaria (figura 69) se observa que las moléculas de **B** están completamente dentro de ella, mientras dos bencimidazoles de la molécula **A** están fuera de la celda. En el empaquetamiento también se observa que ambas moléculas se alternan, de tal forma que los bromos coordinados apuntan en direcciones opuestas. El compuesto cristaliza con tres moléculas de MeOH.

Fórmula	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{CuN}_7\text{O}_3$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de celda	$a=11.363(2) \text{ \AA}$ $\alpha=85.73(3)^\circ$ $b=14.140(3) \text{ \AA}$ $\beta=85.42(3)^\circ$ $c=19.750(4) \text{ \AA}$ $\gamma=68.59(3)^\circ$
Temperatura	130 K
Índices R (todos los datos)	$R1=0.0535$ $wR2=0.0777$

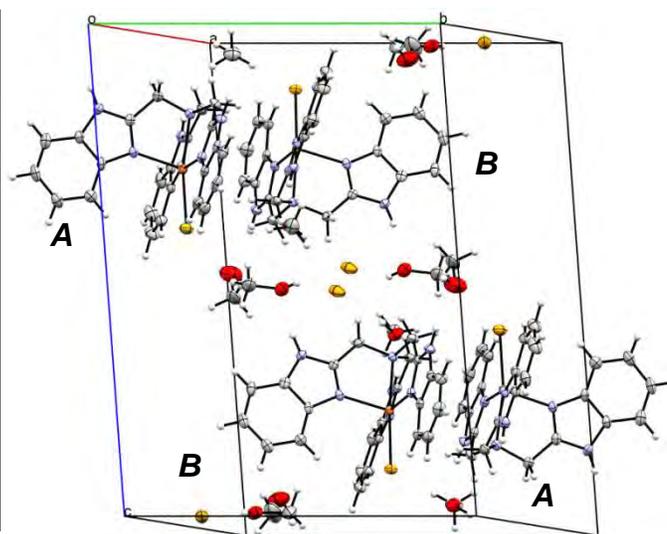


Figura 69. Celda unitaria del compuesto (6).

El cálculo del parámetro τ dio los valores de 0.26 y 0.43 para **A** y **B**, respectivamente, debido a que son más cercanos a cero ambas moléculas tienen geometría de bpc, igual que el compuesto (5). Sin embargo, los valores también indican que es la molécula **B** es quien presenta mayor distorsión en la geometría.

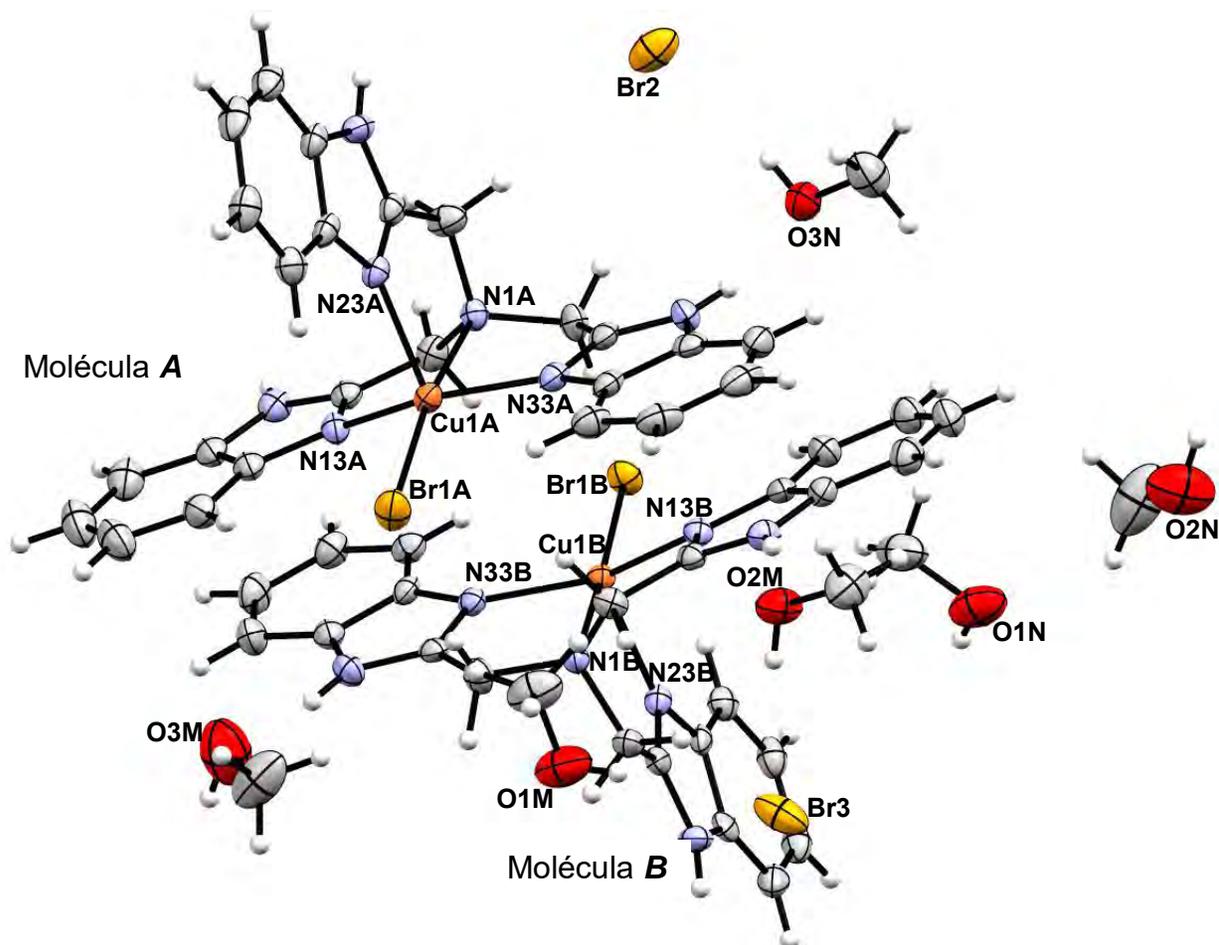


Figura 70. Estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br}\cdot 3\text{MeOH}$ (**6**), con elipsoides al 50% de probabilidad.

En la figura 70 se aprecian las dos moléculas con las que cristalizó el compuesto. En ambos casos, en la base de la pirámide (posiciones ecuatoriales) se coordinan al Cu^{2+} ; los nitrógenos N13 y N33 de los bencimidazoles en posiciones *trans*, con distancias alrededor de 1.980 Å. El nitrógeno N1 de la amina terciaria y el bromo Br1 también están en posiciones *trans* en la base de la pirámide.

En la posición axial se localiza el nitrógeno N23 del tercer bencimidazol, con distancias de 2.123(3) para la molécula **A** y 2.114(3) para la molécula **B**.

Las distancias son muy similares entre las moléculas **A** y **B**, estas se comparan en la tabla 22.

**Tabla 22.** Distancias de enlace alrededor del Cu²⁺ en el compuesto (6).

Enlace	Molécula A (Å)	Molécula B (Å)
Cu1-N13	1.979(2)	1.983(2)
Cu1-N23	2.123(3)	2.114(3)
Cu1-N33	1.991(2)	1.990(2)
Cu1-N1	2.243(3)	2.237(3)
Cu1-Br1	2.404(7)	2.413(8)

La mayor diferencia entre ambas moléculas se da en los ángulos, como puede observarse en la tabla 23. Los ángulos formados entre los ligantes trans N1-Cu1-Br1 y N13-Cu-N33 se alejan de 180° en ambas moléculas. Sin embargo, la que presenta mayor distorsión en su geometría es la molécula **B**, pues sus ángulos son más distintos entre sí. El resto de los ángulos presentados en la tabla 23 deberían ser cercanos a 90°, pero por efecto quelato del ligante, los ángulos se aleja de este valor.

Tabla 23. Ángulos de enlace del compuesto (6).

Átomos	Molécula A (°)	Molécula B (°)	Átomos	Molécula A (°)	Molécula B (°)
N1-Cu1-Br1	168.9(7)	174.48(7)	N13-Cu1-N23	97.2(1)	101.7(1)
N13-Cu1-N33	153.3(1)	148.7(1)	N23-Cu1-N33	97.8(1)	99.5(1)
N1-Cu1-N13	80.3(1)	81.2(1)	N13-Cu1-Br1	97.6(8)	105.8(7)
N1-Cu1-N23	80.1(9)	79.5(9)	N23-Cu1-Br1	110.9(7)	97.0(7)
N1-Cu1-N33	80.7(1)	80.3(1)	N33-Cu1-Br1	97.4(8)	99.1(7)

Interacciones no covalentes

- Puentes de hidrógeno

Ambas moléculas se estabilizan formando puentes de hidrógeno intramoleculares débiles entre el bromo coordinado al Cu²⁺ y los tres hidrógenos bencimidazólicos de la posición 4 del ntb. El bencimidazol que se localiza en la posición axial es quien lleva a cabo la interacción más débil en ambos casos.

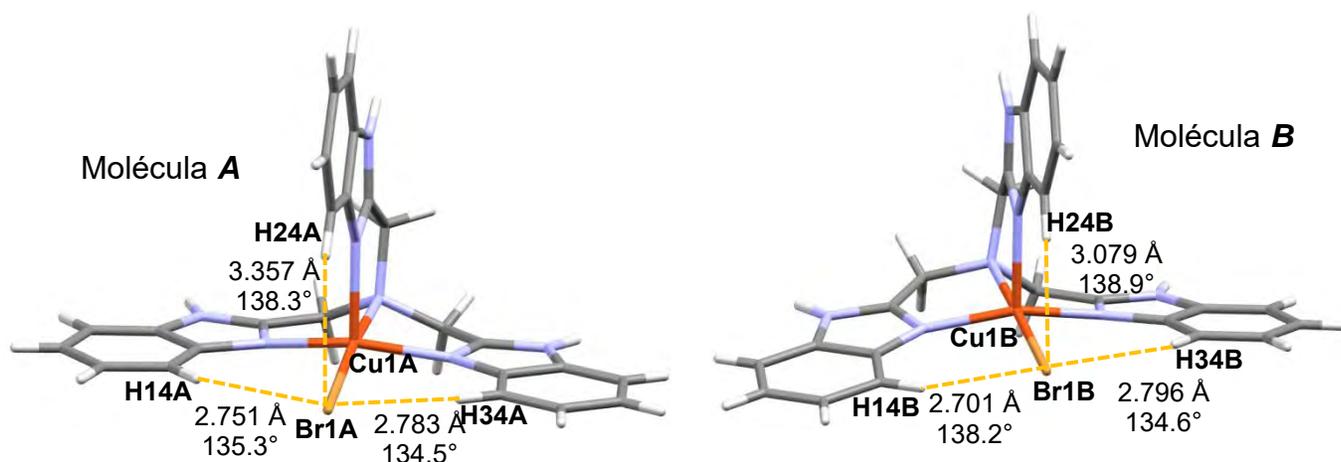


Figura 71. Interacciones intramoleculares del compuesto (6).

Ambas moléculas, **A** y **B**, llevan a cabo interacciones por puentes de hidrógeno intermoleculares bastante similares. Cada anillo de bencimidazol interactúa fuertemente con una molécula de MeOH.

Cada molécula interactúa con el contraión bromuro. En la molécula **A** hay un puente trifurcado en el átomo Br2, con dos moléculas de MeOH y un hidrógeno del metileno C30, el hidrógeno restante de este metileno interactúa con un segundo átomo de bromo, Br2(#2), al igual que una tercera molécula de MeOH. En la molécula **B**, el bromo Br3 también presenta un puente de hidrógeno trifurcado, pero esta vez con sólo una molécula de MeOH y dos hidrógenos de metileno. Finalmente el átomo Br3 interactúa con una molécula de MeOH. Dichas distancias y ángulos se presentan en la tabla 24.

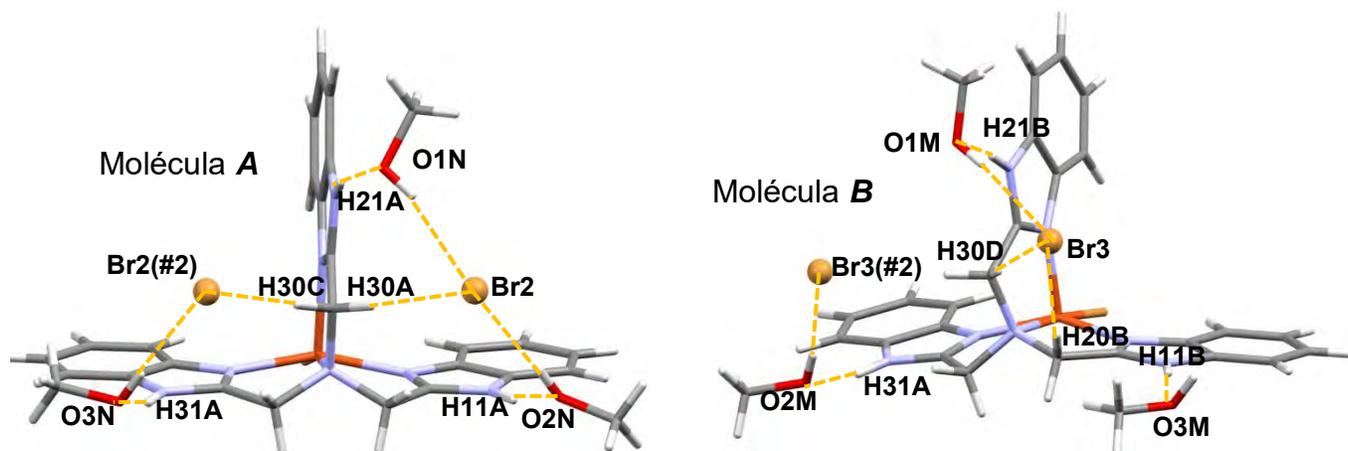


Figura 72. Interacciones por puentes de hidrógeno intermoleculares en el compuesto (6).



Tabla 24. Distancias y ángulos de las interacciones por puente de hidrógeno intermoleculares del compuesto (6).

Átomos	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Interacción
N11A-H31A...O2N	1.883	165.2	Fuerte
N21A-H21A...O1N	1.930	157.2	Fuerte
N31A-H11A...O3N	1.905	164.7	Fuerte
H1N...Br2... H2N	2.478 Y 2.437	165.9 y 173.3	Moderada
C30A-H30A...Br2	2.777	175.8	Moderada
H3N ...Br2(#2)...H30C	2.424 Y 3.045	172.8 y 169.9	Moderada
N11B-H31B...O3M	1.930	171.9	Fuerte
N21B-H21B...O1M	1.935	170.1	Fuerte
N31B-H11B...O2M	1.849	161.4	Fuerte
O2M-H2M...Br3(#2)	2.372	171.6	Moderada
O1M-H1M...Br3	2.552	171.1	Moderada
H20D...Br3...H30D	2.988 Y 2.784	163.7 y 161.7	Débil

Además, el compuesto forma puentes de hidrógeno bifurcados débiles entre el bromo coordinado al centro metálico y dos de los metilenos, las distancias varían entre sí debido a que la interacción se da entre moléculas diferentes, tal como se observa en la figura 73, presentando el mismo comportamiento que el compuesto (5).

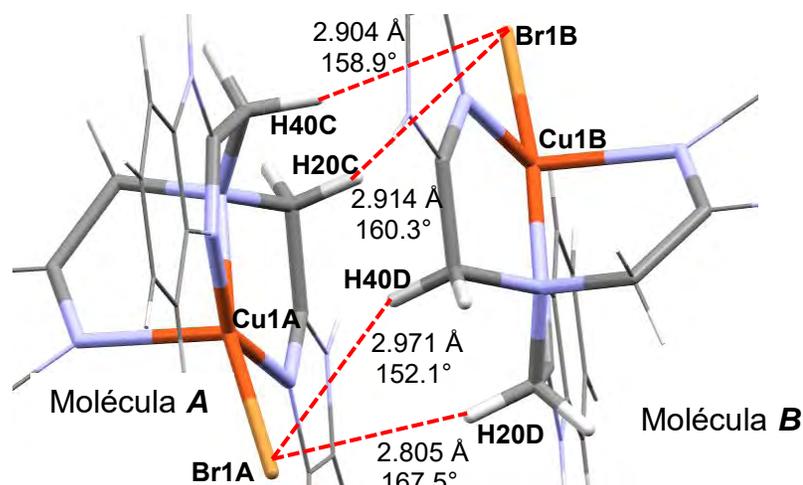


Figura 73. Interacciones por puente de hidrógeno con el bromo coordinado.



- Apilamiento $\pi \cdots \pi$

El compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br} \cdot 3\text{MeOH}$ (**6**) tiene apilamientos $\pi \cdots \pi$ de tipo cabeza \cdots cabeza (entre imidazoles) entre los dos bencimidazoles que se encuentran en posiciones ecuatoriales, como se presenta en la figura 74a, este mismo comportamiento se observaba en el compuesto (**5**). Sin embargo, al darse la interacción entre moléculas diferentes, sus distancias y ángulos difieren. Por un lado se tiene una distancia de 3.566 Å y un ángulo de 85.2°; mientras que la interacción del otro bencimidazol tiene una distancia más corta (3.498 Å) y está más direccionada, pues su ángulo es de 93.5°, ambas de centroide a centroide. Estos apilamientos tienen mayor distancia que el compuesto (**5**), por lo que la distancia de interacción $\text{Cu1A} \cdots \text{Cu1B}$ que es de 4.703 Å es más larga que en el compuesto (**5**) (4.450 Å). Estas distancias se ven reflejadas en el momento magnético calculado, ya que el compuesto (**6**) tiene un valor de 1.50 MB, indicando un acoplamiento más débil que el compuesto (**5**) (1.35 MB).

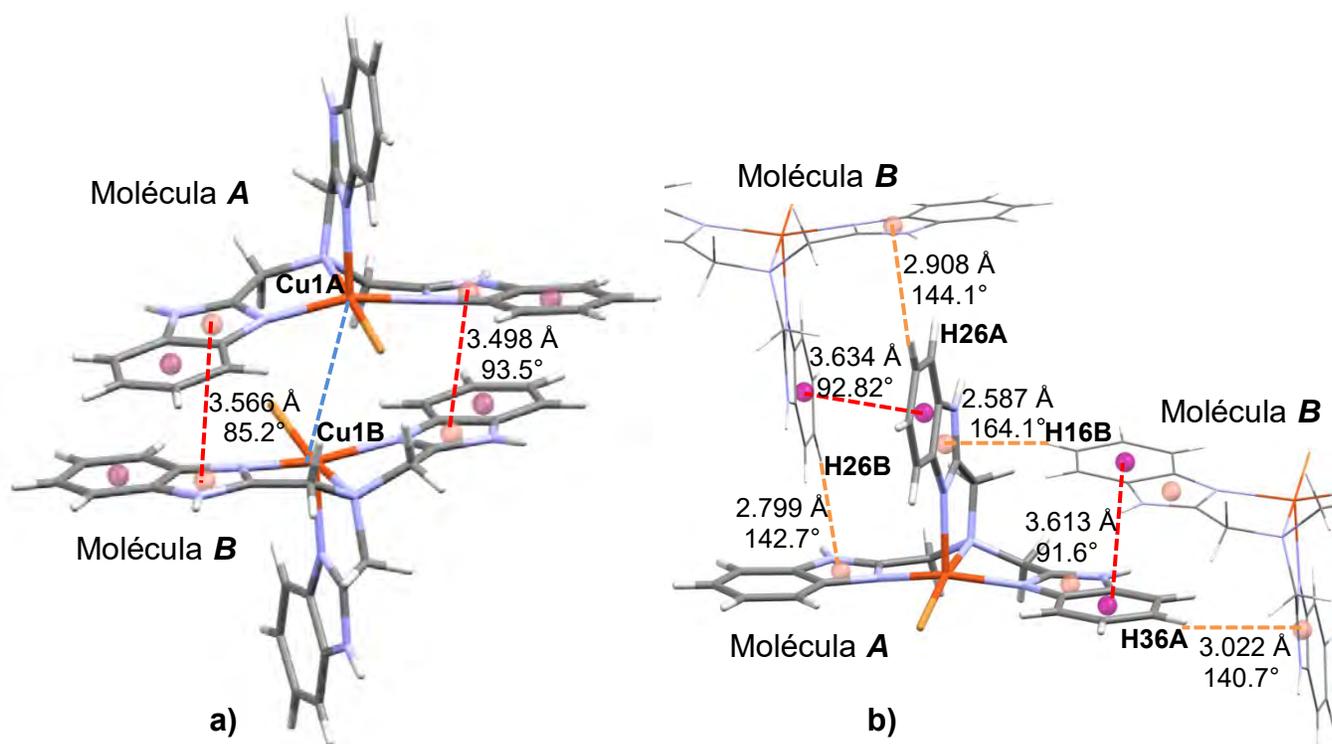


Figura 74. a) Apilamientos $\pi \cdots \pi$ y b) apilamientos $\text{H} \cdots \pi$ del compuesto (**6**).

En la figura 74b se observa cómo se van alternando las moléculas **A** y **B** generando apilamientos $\text{H} \cdots \pi$, todos ellos son débiles y se dan entre la deslocalización electrónica del imidazol y el hidrógeno de la posición 6. También se observan apilamientos $\pi \cdots \pi$, cuyas



distancias son tomadas de centroide a centroide. Dicha interacción es entre los anillos de benceno (cola···cola).

Arreglos supramoleculares

A pesar de que la estructura se resuelve con dos moléculas no se observa la formación de láminas diferentes, como los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} . En la figura 75 se observa la vista desde el eje c de la lámina formada en 2D a partir de los apilamientos de las moléculas **A** y **B**, en esta lámina también podemos ver el arreglo tipo "sandwich" que se genera por las interacciones $\pi\cdots\pi$ entre imidazoles. La vista desde los ejes a y b permiten ver los canales de bromuro y MeOH que se forman entre cada lámina, a partir de los puentes de hidrógeno ya descritos, generando un arreglo en 3D muy parecido al compuesto **(5)**.

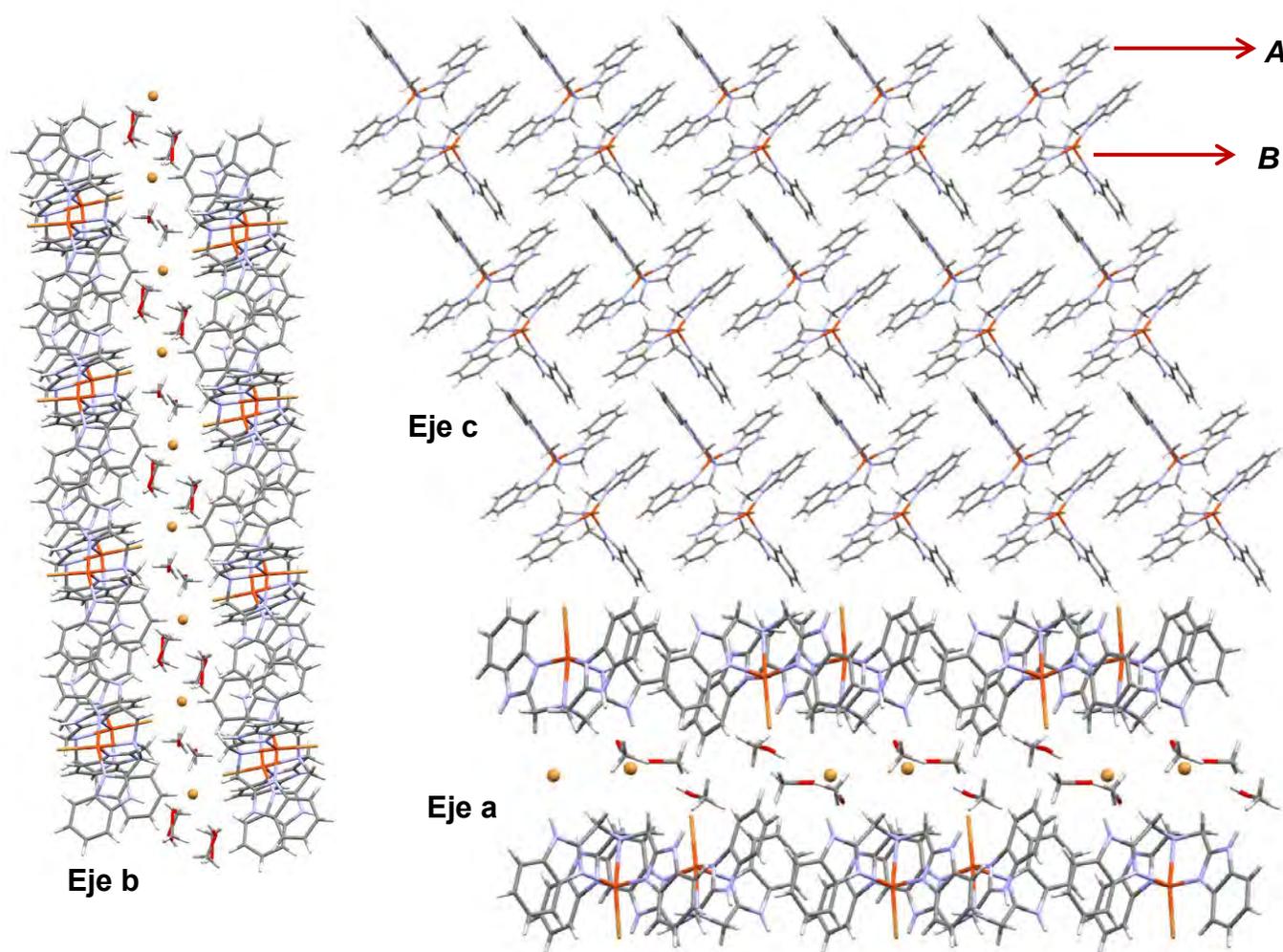


Figura 75. Arreglos supramoleculares en 3D y canales formados por el compuesto **(6)**.



6.6 Compuesto de $[\text{Cu}(\text{ntb})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)

Espectroscopía de infrarrojo

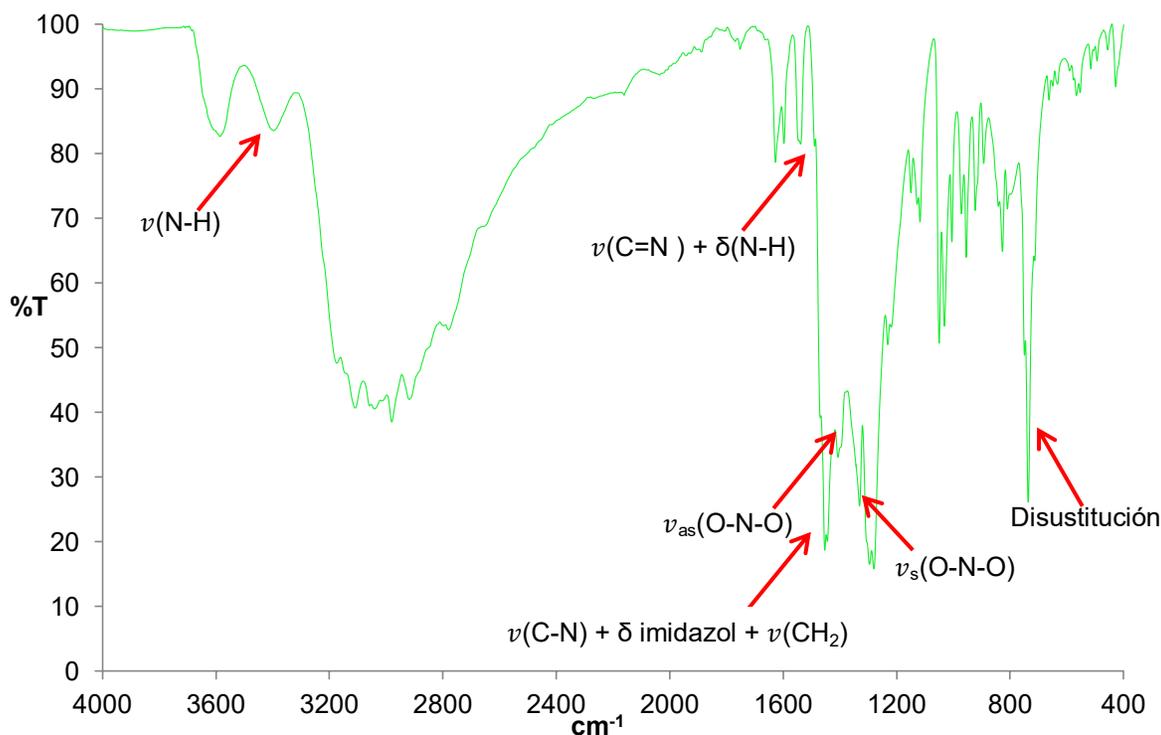


Figura 76. Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7).

En el espectro de infrarrojo del compuesto (7) (figura 76) se presenta la vibración de la banda $\nu(\text{N-H})$ en 3396 cm^{-1} que indica la ausencia de tautomería debido a la coordinación de la imina al Cu^{2+} . El enlace se confirma gracias al desplazamiento de la banda correspondiente a las vibraciones $\nu(\text{C-N})$, δ imidazol y $\nu(\text{CH}_2)$, que además está desdoblada entre 1453 y 1444 cm^{-1} , la banda de las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\delta(\text{N-H})$ permanece en el mismo número de onda que en el ligante (1539 cm^{-1}). La vibración de la amina terciaria $\nu(\text{N-CH}_2)$, que debiera presentarse alrededor de 1310 cm^{-1} no se observa, debido a la presencia de las bandas de vibración del nitrato, las cuales se localizan en 1406 y 1330 cm^{-1} para las vibraciones asimétrica y simétrica respectivamente, la diferencia entre ambas bandas es 76 cm^{-1} , este espectro es muy similar al compuesto $[\text{Co}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{MeOH}$ (3). Haciendo una comparación entre ambos espectros se propone un modo de coordinación monodentado para el nitrato en el compuesto (7).



Tabla 25. Vibraciones en IR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**).

Vibración	ntb (cm^{-1})	$[\text{Co}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) (cm^{-1})
$\nu(\text{N-H})$	-----	3396
$\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$	1539	1539
$\nu(\text{C-N}) + \delta$ imidazol + $\nu(\text{CH}_2)$	1440	1453
$\nu(\text{N-CH}_2\text{-})$	1310	-----
Disustitución del anillo	740	736
$\nu_{\text{as}}(\text{O-N-O})$	-----	1406
$\nu_{\text{s}}(\text{O-N-O})$	-----	1330

Espectroscopía electrónica y momento magnético

El momento magnético efectivo obtenido para el compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) fue de 1.5 MB, que indica un comportamiento probablemente antiferromagnético en el compuesto, pues el valor está por debajo de lo esperado al igual que los compuestos de Cu^{2+} anteriores.

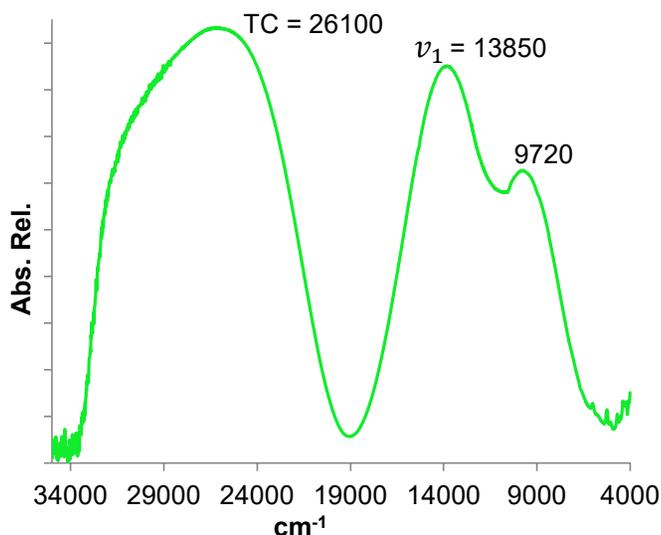


Figura 77. Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**).



El espectro electrónico de la figura 77 presenta una banda de transferencia de carga a un número de onda de 26100 cm^{-1} . La banda que corresponde a la única transición permitida para un Cu^{2+} , se ubica en 13850 cm^{-1} , los compuestos **(5)** y **(6)** presentaron su banda de transición en un valor muy cercano, 12810 y 13300 cm^{-1} , respectivamente, por lo que se propone una geometría de pirámide de base cuadrada para el compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(7)**. La presencia de un hombro en 9720 cm^{-1} más pronunciado que en los compuestos análogos, indica una mayor distorsión en la geometría.

Conductividad eléctrica

Se midió la conductividad eléctrica del compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(7)**, utilizando MeOH como disolvente. El valor obtenido fue de $90\ \mu\text{S}$ que corresponde a un electrolito 1:1 ^[31]. Esta determinación corrobora que uno de los nitratos se localiza como contraión, es decir fuera de la esfera de coordinación, mientras que el segundo nitrato está unido al metal, que como se observó en el espectro de IR es monodentado, dando la fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{NO}_3]^+$.

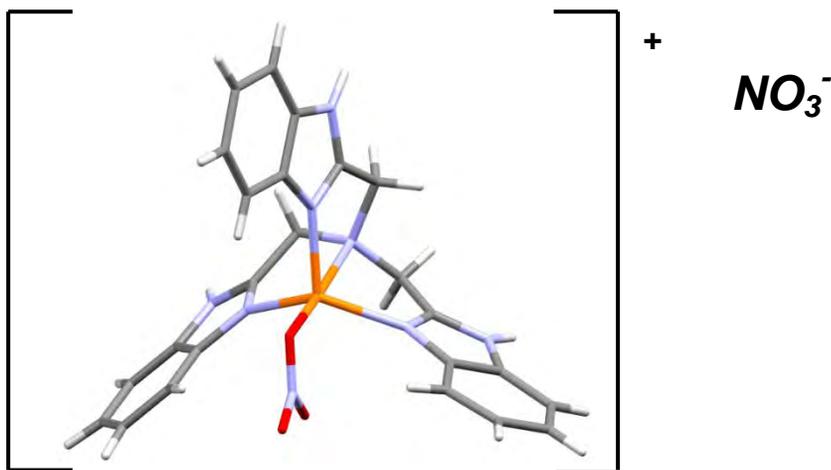


Figura 78. Estructura propuesta del compuesto $[\text{Cu}(\text{ntb})\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ **(7)**.



CONCLUSIONES

Se sintetizaron siete compuestos de coordinación, utilizando el derivado de bencimidazol tris(2-bencimidazolilmetil)amina (ntb), y los iones metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

El ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina actuó de forma tetradentada en todos los casos, favoreciendo la formación de compuestos mononucleares pentacoordinados con la fórmula mínima $[\text{M}(\text{ntb})\text{X}]\text{X}$. Sin embargo, se observó que la geometría de estos compuestos depende del ion metálico, no del ligante ni del anión utilizado.

Los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} se estabilizan mediante una geometría de bipirámide trigonal. Los compuestos de Cu^{2+} prefieren una geometría de pirámide de base cuadrada, esto promueve apilamientos $\pi \cdots \pi$ que generan una cercanía $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ que da lugar a un acoplamiento probablemente antiferromagnético, que se confirma con la evidencia del momento magnético efectivo, el cual es más fuerte en el compuesto **(5)**.

Los compuestos cristalinos pertenecen a un sistema triclinico con grupo espacial P-1. En el compuesto **(5)** se obtuvo un valor de $Z = 2$, en el resto de los compuestos se obtuvo un valor de $Z = 4$.

El ligante tuvo un comportamiento como donador de protones para la formación de puentes de hidrógeno, en la mayoría de los casos fuertes o moderados. Este tipo de interacción se da de forma intra e intermolecular. Los compuestos **(5)** y **(6)** llevan a cabo las interacciones intermoleculares más fuertes. Las interacciones intramoleculares por puente de hidrógeno en los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} , se mantienen aún en disolución no sólo en estado sólido.

Las interacciones de apilamiento π permitieron la construcción de arreglos supramoleculares en 2D y 3D. Los compuestos de Co^{2+} y Zn^{2+} presentaron arreglos muy similares, puesto que estos compuestos cristalizan con dos moléculas diferentes, cada una de ellas es capaz de formar una lámina diferente en 2D. Las láminas de la molécula **A** forman cavidades hidrofóbicas, mientras que las láminas **B** forman canales iónicos y de disolvente. Las diferentes láminas formadas son capaces de acomodarse alternadamente formando arreglos supramoleculares en 3D. Los compuestos de Cu^{2+} sólo presentan la formación de un tipo de lámina sin cavidades o canales iónicos.



REFERENCIAS

- [1] J. M. Lehn, «Cryptates: Macropolycyclic inclusion complexes,» *Pure and Applied Chemistry*, 49 (1977) 857-870.
- [2] J. M. Lehn, «Cryptates: Inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules,» *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 871-892.
- [3] J. M. Lehn, «Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization,» *Proceedings of National Academy Sciences*, 99 (2002) 4763-4768.
- [4] J. W. Steed, *Supramolecular Chemistry*, 2nd. ed., United Kingdom: John Wiley and Sons, 2009.
- [5] Y. E. Alexeev, B.I. Kharisov, T.C. Hernández-García, A.D. Garnovskii, «Coordination motifs in modern supramolecular chemistry,» *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (2010) 794–831.
- [6] G. R. Desiraju, «Crystal Engineering: A Holistic View,» *Angewandte Chemie*, 46 (2007) 8342-8356.
- [7] A. Panja, S. Goswami, N. Shaikh, P. Roy, M. Manassero, R. J. Butcher and P. Banerjee, «Synthesis and X-ray crystallographic characterization of copper and iron complexes with tetradentate-N4 ligands: Reactivity towards catechol oxidation,» *Polyhedron*, 24 (2005) 2921-2932.
- [8] L. Qing-Xiang, Z. Zhi-Xiang, Z. Xiao-Jun, B. Yue, Y. Jie, W. Xiu-Guang, «Preparation, crystal structures and conformations of six complexes based on 1,4-bis(benzimidazol-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene,» *Crystal Engineering Community*, 16 (2014) 7023–7036, 2014.
- [9] H. Lodish, A. Berk, S. L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore and J. Darnell, *Molecular Cell Biology*, 4ta. ed., New York, 2000.



- [10] R. M. Roat-Malone, *Bioinorganic chemistry: A short course*, 2° ed., USA: John Wiley and Sons, 2007.
- [11] D.C. Hodgkin, J. Pickworth, J. H. Robertson, K. N. Trueblood, R. J. Prosen, J. G. White, «Structure of vitamin B12 : The crystal structure of the hexacarboxylic acid derived from B12 and the molecular structure of the vitamin,» *Nature*, 176 (1955) 325-328.
- [12] S. Lindskog, «Structure and mechanism of carbonic anhydrase,» *Pharmacology and Therapeutics*, 74 (1997) 1-20.
- [13] Y. Bansal and O. Silakari, «The therapeutic journey of benzimidazoles: A review,» *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 20 (2012) 6208-6236.
- [14] R. Contreras, A. Flores-Parra, E. Mijangos, F. Téllez, H. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, «From mono to polydentate azole and benzazole derivatives, versatile ligands for main group and transition metal atoms,» *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (2009) 1979-1999.
- [15] D. W. Woolley, «Some biological effects produced by benzimidazole and their reversal by purines,» *Journal Biological Chemistry*, 152 (1944) 225-232.
- [16] M. A. Omar, Y. M. Shaker, S. A. Galal, M. M. Ali, S. M. Kerwin, J. Li, H. Tokuda, R. A. Ramadan and H. I. Diwani, «Synthesis and docking studies of novel antitumor benzimidazoles,» *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 20 (2012) 6989-7001.
- [17] C. Jacoby, W. Roth and M. Schmitt, «A comparison of intermolecular vibrations and tautomerism in benzimidazole, benzotriazole and their binary water clusters,» *Applied Physics B*, 71 (2000) 643-649.
- [18] W. Zielinski and A. Katrusiak, «Hydrogen Bonds NH...N in compressed benzimidazole polymorphs,» *Crystal Growth Design*, 13 (2013) 696-700.



- [19] A. G. Blackman, «The coordination chemistry of tripodal tetraamine ligands,» *Polyhedron*, 24 (2005) 1-39.
- [20] L. K. Thompson, B. S. Ramaswamy, E. A. Seymour, «Cobalt (II) and zinc(II) complexes of the 'tripod' ligand tris(2-benzimidazolymethyl)amine. Some five-coordinate derivatives and some with mixed stereochemistries.,» *Canadian Journal of Chemistry*, 55 (1977) 878-888.
- [21] Z. Xue-Li, Z. Sheng-Run, L. Yong-Ru, Z. Xiang-Li and S. Cheng-Yong, «Tris(1H-benzimidazol-2-ylmethyl)-amine-solvent adducts,» *Acta Crystallographica Section C*, C61 (2005) o533-o536.
- [22] E. Quiroz-Castro, S. Bernés, N. Barba-Behrens, R. Tapia-Benavides, R. Contreras, H. Nöth, «Structural and spectroscopic characterisation of tris(2-benzimidazolymethyl)amine coordination compounds of Zn(II), Cd(II) and Hg(II),» *Polyhedron*, 19 (2000) 1479-1484.
- [23] H. López-Sandoval, M. E. Londoño-Lemos, R. Garza-Velasco, I. Poblano-Meléndez, P. Granada-Macías, I. Gracia-Mora and N. Barba-Behrens, «Synthesis, structure and biological activities of cobalt(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives,» *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102 (2008) 1267-1276.
- [24] A. E. Cenicerós-Gómez, N. Barba-Behrens, M. E. Quiroz-Castro, S. Bernés, H. Nöth and S. E. Castillo-Blum, «Synthesis, X-ray and spectroscopic characterisation of chromium(III) coordination compounds with benzimidazolic ligands,» *Polyhedron*, 19 (2000) 1821-1827.
- [25] A. G. Sánchez Acosta, «Estudio estructural y espectroscópico de compuestos de níquel(II) con el tris(2-(benzimidazolilmetil)amina) ntb» *Tesis de Licenciatura*, UNAM, México, D.F., 2012.
- [26] D. Yue-Yi, Z. Dong, D. Xiao-Qun, S. Xue-Song and L. Fa-Qian, «A binuclear Ag(I) complex based on a tripodal ligand tris(2-Benzimidazolymethyl)amine: Synthesis and characterization,» *Journal Chemical Crystallography*, 44 (2014) 185-189.



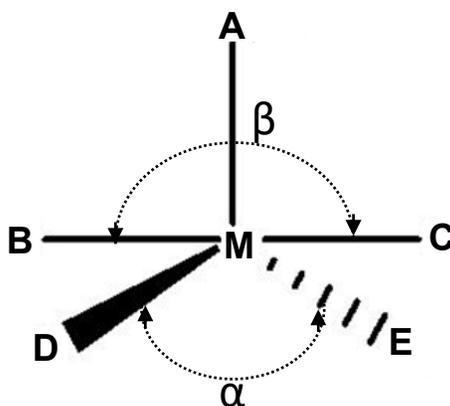
- [27] A. R. Oki, P. R. Bommarreddy, H. Zhang and N. Hosmane, «Manganese(II) complex of the 'tripod' ligand tris(2-benzimidazolymethyl)amine. Five-coordinate and six-coordinate Mn(II) in the crystal structure,» *Inorganic Chimical Acta*, 231 (1995) 109-114.
- [28] E. Quiroz Castro, «Compuestos de coordinación del tris(2-bencimidacilmetil)amina con iones metálicos: Síntesis y caracterización,» de *Tesis de Licenciatura*, UNAM, México, D.F., 1996.
- [29] A. B. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2da. ed., Amsterdam: Elsevier, 1984.
- [30] J. E. Huheey, *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4ta. ed., México, D.F.: Oxford University Pess, 2003.
- [31] A. J. Angelici, *Synthesis and technique in inorganic chemistry*, 2da. Ed. ed., USA: University Science Books, 1986.
- [32] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4ta.ed., New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [33] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn and G. C. Verschoor, «Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(ii) Perchlorate,» *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349-1356.

ANEXOS

ANEXO I

Cálculo del parámetro tau

Cuando en una estructura se tiene un compuesto pentacoordinado podría presentarse una geometría de bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada. Debido a que la energía potencial de las dos geometrías es muy parecida, los ligantes se pueden mover a lo largo de las coordenadas intercambiando entre ambas geometrías. A este movimiento se le conoce como pseudo-rotación de Berry.



En una geometría de pbc los ángulos α y β son iguales a 180° , en el caso de una geometría de bpt el ángulo $\alpha = 120^\circ$ mientras que $\beta = 180^\circ$. Por lo que la resta entre ángulos ($\beta - \alpha$) es igual a 0° para una bpt y 60° para una pbc. Bajo estos conceptos se ha definido el parámetro tau con la finalidad de distinguir entre ambas geometrías, el cual se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación ^[33]:

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60}$$

Donde los términos α y β son los ángulos más grandes que se forman entre los átomos del ligante y el centro metálico. Cuando este valor es cercano a 1, se tiene una geometría de bipirámide trigonal, mientras que un valor de τ cercano a 0 indica la presencia de una geometría de pirámide de base cuadrada.

ANEXO II

Datos cristalográficos

Compuesto	(2)	(3)	(4)
Fórmula cristalográfica	$C_{28}H_{35}Br_2CoN_7O_3$	$C_{24.5}H_{21}CoN_9O_7$	$C_{28}H_{26.5}Br_2ZnN_7O_{3.5}$
Peso fórmula	736.36 g/mol	612.42 g/mol	742.25 g/mol
Sistema cristalino	Triclinico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P -1	P-1	P-1
Dimensiones de celda	a=14.4329(6) Å α =73.588(4)° b=14.4815(7) Å β =74.867(4)° c=17.9364(9) Å γ =61.416(5)°	a=13.797(3) Å α =77.07(4)° b=14.432(3) Å β =69.65(4)° c=17.255(3) Å γ =63.04(5)°	a=13.894(3) Å α =88.55(3)° b=14.080(3) Å β =72.54(3)° c=17.794(4) Å γ =62.20(3)°
Volumen	3122.4(3) Å ³	2862.1(14)	2910.0(13)
Z	4	4	4
Densidad calculada	1.457	1.421	1.617
Temperatura	298(2) K	298(2) K	130(2) K
Longitud de onda	0.71073	0.71073	1.5418
F(000)	1372	1.2560	1418
Intervalo de θ para la colección de datos	0.848 a 0.997	3.348 a 25.349°	3.5790 a 73.4419°
Intervalo de índices	-19<=h<=19, -18<=k<=18, -24<=l<=22	-16<=h<=16, -17<=k<=16, -20<=l<=20	-16<=h<=16, -12<=k<=16, -21<=l<=20
Reflexiones colectadas	14807	10402	10622
Reflexiones independientes	6794	4145	9207
Goodness-of-fit en F²	1.014	1.193	1.028
Índices de R (todos los datos)	R1=0.0734 wR2=0.2056	R1=0.0958 wR2=0.2302	R1=0.0461 wR2=0.1091

Compuesto	(5)	(6)
Fórmula cristalográfica	$C_{27}H_{33}Cl_2CuN_7O_3$	$C_{27}H_{33}Br_2CuN_7O_3$
Peso fórmula	638.04 g/mol	726.95 g/mol
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P -1	P -1
Dimensiones de celda	a=10.7570(11) Å α = 110.581(11)° b= 12.3255(13) Å β = 92.257(9)° c=12.6297(15) Å γ =107.618(9)°	a=11.363(2) Å α =85.73(3)° b= 14.140(3) Å β =85.42(3)° c=19.750(4) Å γ =68.59(3)°
Volumen	1474.0(3) Å ³	2941.5(12) Å ³
Z	2	4
Densidad calculada	1.438 Mg/m ³	1.643 Mg/m ³
Temperatura	130(2) K	130(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
F(000)	662	1469
Intervalo de θ para la colección de datos	3.483 a 29.541°	3.488 a 29.372°
Intervalo de índices	-14<=h<=14, -16<=k<=15, -16<=l<=17	-12<=h<=13, -17<=k<=16, -23<=l<=18
Reflexiones colectadas	19509	10760
Reflexiones independientes	7158	8362
Goodness-of-fit en F²	1.043	1.022
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0814, wR2 = 0.1158	R1 = 0.0535, wR2 = 0.0777

Distancias de enlace del compuesto [Co(ntb)Br]Br·H₂O·2EtOH (2)

C(1)-C(2)	1.45(5)	C(18A)-C(19A)	1.411(9)	C(18A)-N(11A)	1.38(1)
C(1)-H(1A)	0.96	C(19A)-N(13A)	1.37(1)	C(12B)-N(11B)	1.332(8)
C(1)-H(1B)	0.96	C(20A)-N(1A)	1.459(8)	C(12B)-N(13B)	1.31(1)
C(1)-H(1C)	0.96	C(20A)-H(20A)	0.969	C(12B)-C(20B)	1.49(1)
C(2)-H(2A)	0.97	C(20A)-H(20C)	0.969	C(14B)-C(15B)	1.38(1)
C(2)-H(2B)	0.97	C(22A)-N(21A)	1.314(8)	C(14B)-C(19B)	1.43(2)
C(2)-O(1)	1.39(2)	C(22A)-N(23A)	1.340(7)	C(14B)-H(14B)	0.931
C(3)-C(4)	1.47(4)	C(22A)-C(20A)	1.459(8)	C(15B)-C(16B)	1.34(2)
C(3)-H(3A)	0.96	C(24A)-C(25A)	1.37(1)	C(15B)-H(15B)	0.93
C(3)-H(3B)	0.96	C(24A)-C(29A)	1.394(8)	C(16B)-C(17B)	1.38(2)
C(3)-H(3C)	0.96	C(24A)-H(24A)	0.93	C(16B)-H(16B)	0.93
C(4)-H(4A)	0.97	C(25A)-C(26A)	1.37(1)	C(17B)-C(18B)	1.38(1)
C(4)-H(4B)	0.97	C(25A)-H(25A)	0.93	C(17B)-H(17B)	0.93
C(4)-O(2)	1.37(2)	C(26A)-C(27A)	1.414(9)	C(18B)-N(11B)	1.40(1)
C(5)-C(6)	1.46(5)	C(26A)-H(26A)	0.929	C(18B)-C(19B)	1.37(1)
C(5)-H(5A)	0.96	C(27A)-C(28A)	1.37(1)	C(19B)-N(13B)	1.39(1)
C(5)-H(5B)	0.96	C(27A)-H(27A)	0.93	C(20B)-N(1B)	1.483(9)
C(5)-H(5C)	0.96	C(28A)-N(21A)	1.403(7)	C(20B)-H(20B)	0.97
C(6)-H(6A)	0.97	C(28A)-C(29A)	1.407(8)	C(20B)-H(20D)	0.97
C(6)-H(6B)	0.97	C(29A)-N(23A)	1.381(9)	C(22B)-N(21B)	1.33(1)
C(6)-O(3)	1.38(2)	C(30A)-N(1A)	1.475(8)	C(22B)-N(23B)	1.32(1)
C(7)-C(8)	1.47(4)	C(30A)-H(30A)	0.971	C(22B)-C(20B)	1.47(1)
C(7)-H(7A)	0.96	C(30A)-H(30C)	0.968	C(24B)-C(25B)	1.37(1)
C(7)-H(7B)	0.96	C(32A)-N(31A)	1.33(1)	C(24B)-C(29B)	1.39(1)
C(7)-H(7C)	0.95	C(32A)-N(33A)	1.34(1)	C(24B)-H(24B)	0.93
C(8)-H(8A)	0.98	C(32A)-C(30A)	1.47(1)	C(25B)-C(26B)	1.38(2)
C(8)-H(8B)	0.97	C(34A)-C(35A)	1.40(1)	C(25B)-H(25B)	0.93
C(8)-O(4)	1.39(4)	C(34A)-C(39A)	1.37(1)	C(26B)-C(27B)	1.40(2)
C(12A)-N(11A)	1.336(7)	C(34A)-H(34A)	0.93	C(26B)-H(26B)	0.931
C(12A)-N(13A)	1.33(1)	C(35A)-C(36A)	1.35(2)	C(27B)-C(28B)	1.38(1)
C(12A)-C(20A)	1.49(1)	C(35A)-H(35A)	0.93	C(27B)-H(27B)	0.93
C(14A)-C(15A)	1.36(2)	C(36A)-C(37A)	1.36(2)	C(28B)-N(21B)	1.38(1)
C(14A)-C(19A)	1.37(1)	C(36A)-H(36A)	0.93	C(28B)-C(29B)	1.40(1)
C(14A)-H(14A)	0.93	C(37A)-C(38A)	1.39(1)	C(29B)-N(23B)	1.407(9)
C(15A)-C(16A)	1.38(1)	C(37A)-H(37A)	0.93	C(30B)-N(1B)	1.48(1)
C(15A)-H(15A)	0.93	C(38A)-N(31A)	1.35(1)	C(30B)-H(30B)	0.97
C(16A)-C(17A)	1.40(1)	C(38A)-C(39A)	1.37(1)	C(30B)-H(30D)	0.969
C(16A)-H(16A)	0.93	C(39A)-N(33A)	1.410(9)	C(32B)-N(31B)	1.36(1)
C(17A)-C(18A)	1.41(1)	C(40A)-N(1A)	1.48(1)	C(32B)-N(33B)	1.34(1)
C(17A)-H(17A)	0.929	C(40A)-H(40A)	0.97	C(40A)-H(40C)	0.969
C(32B)-C(30B)	1.43(2)	C(40B)-N(1B)	1.44(1)	N(21B)-H(21B)	0.861

C(34B)-C(35B)	1.40(2)	C(40B)-H(40B)	0.97	N(23B)-Co(1B)	2.062(6)
C(34B)-C(39B)	1.37(1)	C(40B)-H(40D)	0.971	N(31B)-H(31B)	0.86
C(34B)-H(34B)	0.93	N(1A)-Co(1A)	2.364(5)	N(33B)-Co(1B)	2.049(6)
C(35B)-C(36B)	1.37(2)	N(11A)-H(11A)	0.861	Br(1A)-Co(1A)	2.423(1)
C(35B)-H(35B)	0.93	N(13A)-Co(1A)	2.043(6)	Br(1B)-Co(1B)	2.451(2)
C(36B)-C(37B)	1.37(1)	N(21A)-H(21A)	0.86	O(1)-H(1D)	0.82
C(36B)-H(36B)	0.93	N(23A)-Co(1A)	2.053(4)	O(2)-H(2D)	0.82
C(37B)-C(38B)	1.40(2)	N(31A)-H(31A)	0.86	O(3)-H(3D)	0.82
C(37B)-H(37B)	0.93	N(33A)-Co(1A)	2.061(7)	O(4)-H(4D)	0.82
C(38B)-N(31B)	1.40(1)	N(1B)-Co(1B)	2.359(9)	O(5)-H(5A)	1.1(2)
C(38B)-C(39B)	1.41(1)	N(11B)-H(11B)	0.861	O(5)-H(5B)	1.0(2)
C(39B)-N(33B)	1.39(2)	N(13B)-Co(1B)	2.030(5)		

Ángulos de enlace del compuesto [Co(ntb)Br]Br·H₂O·2EtOH (2)

C(1)-C(2)-O(1)	106(2)	N(21A)-C(28A)-C(27A)	131.7(7)	C(16B)-C(17B)-C(18B)	116(1)
C(3)-C(4)-O(2)	113(2)	N(21A)-C(28A)-C(29A)	105.4(6)	C(17B)-C(18B)-C(19B)	122.6(9)
C(5)-C(6)-O(3)	119(2)	C(24A)-C(29A)-C(28A)	120.6(7)	N(11B)-C(18B)-C(17B)	132.6(9)
C(7)-C(8)-O(4)	96(3)	N(23A)-C(29A)-C(24A)	131.4(7)	N(11B)-C(18B)-C(19B)	104.7(8)
N(11A)-C(12A)-N(13A)	112.3(6)	N(23A)-C(29A)-C(28A)	108.0(6)	C(14B)-C(19B)-C(18B)	119.8(8)
N(11A)-C(12A)-C(20A)	125.4(6)	N(1A)-C(30A)-C(22A)	109.0(6)	N(13B)-C(19B)-C(14B)	129.9(8)
N(13A)-C(12A)-C(20A)	122.2(6)	N(31A)-C(32A)-N(33A)	112.2(7)	N(13B)-C(19B)-C(18B)	110.3(7)
C(15A)-C(14A)-C(19A)	117.2(7)	N(31A)-C(32A)-C(40A)	125.0(7)	N(1B)-C(20B)-C(12B)	109.2(7)
C(14A)-C(15A)-C(16A)	120.6(8)	N(33A)-C(32A)-C(40A)	122.7(7)	N(21B)-C(22B)-N(23B)	112.7(8)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	123.7(9)	C(35A)-C(34A)-C(39A)	116.1(8)	N(21B)-C(22B)-C(30B)	123.5(8)
C(16A)-C(17A)-C(18A)	116.3(8)	C(34A)-C(35A)-C(36A)	122(1)	N(23B)-C(22B)-C(30B)	123.5(8)
C(17A)-C(18A)-C(19A)	123.5(7)	C(35A)-C(36A)-C(37A)	121(1)	C(25B)-C(24B)-C(29B)	116.9(8)
N(11A)-C(18A)-C(17A)	132.4(7)	C(36A)-C(37A)-C(38A)	117.3(9)	C(24B)-C(25B)-C(26B)	123.9(9)
N(11A)-C(18A)-C(19A)	104.1(6)	C(37A)-C(38A)-C(39A)	120.9(8)	C(25B)-C(26B)-C(27B)	120.1(9)
C(14A)-C(19A)-C(18A)	118.8(6)	N(31A)-C(38A)-C(37A)	131.6(8)	C(22B)-N(23B)-Co(1B)	118.1(5)
N(13A)-C(19A)-C(14A)	131.4(6)	N(31A)-C(38A)-C(39A)	107.5(7)	C(29B)-N(23B)-Co(1B)	137.3(5)
N(13A)-C(19A)-C(18A)	109.8(6)	C(34A)-C(39A)-C(38A)	122.0(7)	C(32B)-N(31B)-C(38B)	105.5(7)
N(1A)-C(20A)-C(12A)	108.1(6)	N(33A)-C(39A)-C(34A)	129.8(7)	H(31B)-N(31B)-C(32B)	117.8(6)
N(21A)-C(22A)-N(23A)	112.6(6)	N(33A)-C(39A)-C(38A)	108.2(6)	C(26B)-C(27B)-C(28B)	116.3(9)
N(21A)-C(22A)-C(30A)	125.2(7)	N(1A)-C(40A)-C(32A)	107.4(6)	C(27B)-C(28B)-C(29B)	123.1(8)
N(23A)-C(22A)-C(30A)	122.2(6)	N(11B)-C(12B)-N(13B)	113.4(7)	N(21B)-C(28B)-C(27B)	130.9(8)
C(25A)-C(24A)-C(29A)	116.7(8)	N(11B)-C(12B)-C(20B)	124.6(7)	N(21B)-C(28B)-C(29B)	105.8(7)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	121.4(9)	N(13B)-C(12B)-C(20B)	121.9(7)	C(24B)-C(29B)-C(28B)	119.7(8)
C(25A)-C(26A)-C(27A)	123.2(9)	C(15B)-C(14B)-C(19B)	116.3(9)	N(23B)-C(29B)-C(24B)	132.0(8)
C(26A)-C(27A)-C(28A)	115.2(8)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	122(1)	N(23B)-C(29B)-C(28B)	108.1(7)
C(27A)-C(28A)-C(29A)	122.9(7)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	123(1)	N(1B)-C(30B)-C(22B)	109.7(8)

N(31B)-C(32B)-N(33B)	109.2(8)	C(30A)-N(1A)-C(40A)	112.0(5)	C(12B)-N(13B)-C(19B)	107.9(7)
N(31B)-C(32B)-C(40B)	126.2(9)	C(20A)-N(1A)-Co(1A)	106.4(4)	C(22B)-N(21B)-C(28B)	110.3(8)
N(33B)-C(32B)-C(40B)	124.5(9)	C(30A)-N(1A)-Co(1A)	104.8(4)	C(22B)-N(23B)-C(29B)	104.6(7)
C(35B)-C(34B)-C(39B)	118.5(9)	C(40A)-N(1A)-Co(1A)	106.8(4)	N(1A)-Co(1A)-Br(1A)	179.3(1)
C(34B)-C(35B)-C(36B)	122(1)	C(12A)-N(11A)-C(18A)	109.0(6)	N(1B)-Co(1B)-N(13B)	77.0(3)
C(35B)-C(36B)-C(37B)	121(1)	C(12A)-N(13A)-C(19A)	104.8(5)	N(1B)-Co(1B)-N(23B)	76.3(3)
C(36B)-C(37B)-C(38B)	117(1)	C(12A)-N(13A)-Co(1A)	117.0(4)	N(1B)-Co(1B)-N(33B)	75.8(3)
C(37B)-C(38B)-C(39B)	122.0(9)	C(19A)-N(13A)-Co(1A)	138.2(5)	N(1A)-Co(1A)-N(33A)	75.1(2)
N(31B)-C(38B)-C(37B)	133.7(9)	C(22A)-N(21A)-C(28A)	107.9(6)	N(13A)-Co(1A)-N(23A)	114.8(2)
N(31B)-C(38B)-C(39B)	104.3(8)	C(22A)-N(23A)-C(29A)	106.0(6)	N(13A)-Co(1A)-N(33A)	114.3(2)
C(34B)-C(39B)-C(38B)	119.0(8)	C(22A)-N(23A)-Co(1A)	117.3(5)	N(23A)-Co(1A)-N(33A)	112.5(2)
N(33B)-C(39B)-C(34B)	132.2(8)	C(29A)-N(23A)-Co(1A)	136.6(5)	N(13A)-Co(1A)-Br(1A)	103.5(2)
N(33B)-C(39B)-C(38B)	108.8(8)	C(32A)-N(31A)-C(38A)	107.6(7)	N(23A)-Co(1A)-Br(1A)	104.8(2)
N(1B)-C(40B)-C(32B)	108.3(8)	C(32A)-N(33A)-C(39A)	104.5(6)	N(33A)-Co(1A)-Br(1A)	105.4(2)
H(5A)-O(5)-H(5B)	90.2(14)	C(32A)-N(33A)-Co(1A)	117.3(5)	N(13B)-Co(1B)-N(23B)	109.3(3)
H(31B)-N(31B)-C(38B)	136.3(5)	C(39A)-N(33A)-Co(1A)	138.1(5)	N(13B)-Co(1B)-N(33B)	112.1(3)
C(32B)-N(33B)-C(39B)	107.4(7)	C(20B)-N(1B)-C(30B)	111.3(7)	N(23B)-Co(1B)-N(33B)	122.2(3)
C(32B)-N(33B)-Co(1B)	115.0(6)	C(20B)-N(1B)-C(40B)	112.9(7)	N(13B)-Co(1B)-Br(1B)	104.1(2)
C(39B)-N(33B)-Co(1B)	137.6(6)	C(30B)-N(1B)-C(40B)	112.1(7)	N(23B)-Co(1B)-Br(1B)	103.9(2)
N(1A)-Co(1A)-N(13A)	75.8(2)	C(20B)-N(1B)-Co(1B)	105.2(5)	N(33B)-Co(1B)-Br(1B)	103.1(2)
N(1A)-Co(1A)-N(23A)	75.4(2)	C(30B)-N(1B)-Co(1B)	108.2(5)	N(1B)-Co(1B)-Br(1B)	178.7(2)
C(20A)-N(1A)-C(30A)	104.3(4)	C(40B)-N(1B)-Co(1B)	106.6(6)		
C(20A)-N(1A)-C(40A)	141.2(5)	C(12B)-N(11B)-C(18B)	107.0(7)		

Distancias de enlace del compuesto [Co(ntb)(NO₃)]NO₃•0.5H₂O•0.5MeOH (3)

C(1M)-O(1M)	1.7(1)	C(34A)-C(39A)	1.39(1)
C(12A)-N(11A)	1.34(2)	C(34A)-H(34A)	0.93
C(12A)-N(13A)	1.33(1)	C(35A)-C(36A)	1.38(2)
C(12A)-C(20A)	1.47(2)	C(35A)-H(35A)	0.93
C(14A)-C(15A)	1.38(3)	C(36A)-C(37A)	1.38(2)
C(14A)-C(19A)	1.37(2)	C(36A)-H(36A)	0.93
C(14A)-H(14A)	0.93	C(37A)-C(38A)	1.39(2)
C(15A)-C(16A)	1.37(3)	C(37A)-H(37A)	0.93
C(15A)-H(15A)	0.93	C(38A)-N(31A)	1.38(1)
C(16A)-C(17A)	1.37(3)	C(38A)-C(39A)	1.40(1)
C(16A)-H(16A)	0.93	C(39A)-N(33A)	1.39(2)
C(17A)-C(18A)	1.37(3)	C(40A)-N(1A)	1.48(1)
C(17A)-H(17A)	0.93	C(40A)-H(40A)	0.97
C(18A)-N(11A)	1.38(2)	C(40A)-H(40C)	0.97
C(18A)-C(19A)	1.38(2)	C(12B)-N(11B)	1.35(1)
C(19A)-N(13A)	1.39(2)	C(12B)-N(13B)	1.33(2)
C(20A)-N(1A)	1.48(2)	C(12B)-C(20B)	1.47(2)
C(20A)-H(20A)	0.97	C(14B)-C(15B)	1.36(2)
C(20A)-H(20C)	0.97	C(14B)-C(19B)	1.38(2)
C(22A)-N(21A)	1.34(1)	C(14B)-H(14B)	0.93
C(22A)-N(23A)	1.33(1)	C(15B)-C(16B)	1.37(2)
C(22A)-C(20A)	1.47(1)	C(15B)-H(15B)	0.93
C(24A)-C(25A)	1.38(1)	C(16B)-C(17B)	1.37(3)
C(24A)-C(29A)	1.38(1)	C(16B)-H(16B)	0.93
C(24A)-H(24A)	0.93	C(17B)-C(18B)	1.37(2)
C(25A)-C(26A)	1.37(2)	C(17B)-H(17B)	0.93
C(25A)-H(25A)	0.93	C(18B)-N(11B)	1.39(2)
C(26A)-C(27A)	1.38(2)	C(18B)-C(19B)	1.40(1)
C(26A)-H(26A)	0.93	C(19B)-N(13B)	1.38(2)
C(27A)-C(28A)	1.39(1)	C(20B)-N(1B)	1.46(1)
C(27A)-H(27A)	0.93	C(20B)-H(20B)	0.97
C(28A)-N(21A)	1.38(1)	C(20B)-H(20D)	0.97
C(28A)-C(29A)	1.36(1)	C(22B)-N(21B)	1.33(2)
C(29A)-N(23A)	1.40(1)	C(22B)-N(23B)	1.32(2)
C(30A)-N(1A)	1.50(2)	C(22B)-C(20B)	1.49(2)
C(30A)-H(30A)	0.97	C(24B)-C(25B)	1.39(1)
C(30A)-H(30C)	0.97	C(24B)-C(29B)	1.38(2)
C(32A)-N(31A)	1.34(1)	C(24B)-H(24B)	0.93
C(32A)-N(33A)	1.34(1)	C(25B)-C(26B)	1.36(3)
C(32A)-C(30A)	1.48(2)	C(25B)-H(25B)	0.93
C(34A)-C(35A)	1.37(2)	C(26B)-C(27B)	1.36(3)

C(26B)-H(26B)	0.93	N(11A)-H(11A)	0.86
C(27B)-C(28B)	1.38(1)	N(13A)-Co(1A)	2.040(1)
C(27B)-H(27B)	0.93	N(21A)-H(21A)	0.86
C(28B)-N(21B)	1.37(2)	N(23A)-Co(1A)	2.026(7)
C(28B)-C(29B)	1.38(2)	N(31A)-H(31A)	0.86
C(29B)-N(23B)	1.40(1)	N(33A)-Co(1A)	2.060(1)
C(30B)-N(1B)	1.46(2)	N(1B)-Co(1B)	2.340(1)
C(30B)-H(30B)	0.97	N(11B)-H(11B)	0.86
C(30B)-H(30D)	0.97	N(13B)-Co(1B)	2.065(8)
C(32B)-N(31B)	1.33(1)	N(21B)-H(21B)	0.86
C(32B)-N(33B)	1.32(2)	N(23B)-Co(1B)	2.040(1)
C(32B)-C(30B)	1.49(2)	N(31B)-H(31B)	0.86
C(34B)-C(35B)	1.37(1)	N(33B)-Co(1B)	2.039(8)
C(34B)-C(39B)	1.39(2)	O(1A)-Co(1A)	2.032(8)
C(34B)-H(34B)	0.93	O(1A)-N(2A)	1.26(1)
C(35B)-C(36B)	1.38(2)	O(2A)-N(2A)	1.24(1)
C(35B)-H(35B)	0.93	O(3A)-N(2A)	1.27(1)
C(36B)-C(37B)	1.39(3)	O(1B)-Co(1B)	2.05(1)
C(36B)-H(36B)	0.93	O(1B)-N(2B)	1.26(1)
C(37B)-C(38B)	1.37(1)	O(2B)-N(2B)	1.25(1)
C(37B)-H(37B)	0.93	O(3B)-N(2B)	1.22(2)
C(38B)-N(31B)	1.41(2)	O(4)-N(3)	1.25(4)
C(38B)-C(39B)	1.37(2)	O(5)-N(3)	1.24(3)
C(39B)-N(33B)	1.40(1)	O(6)-N(3)	1.24(4)
C(40B)-N(1B)	1.50(1)	O(7)-N(4)	1.23(3)
C(40B)-H(40B)	0.97	O(8)-N(4)	1.24(3)
C(40B)-H(40D)	0.97	O(9)-N(4)	1.25(4)
N(1A)-Co(1A)	2.343(9)		

Ángulos de enlace del compuesto [Co(ntb)(NO₃)]NO₃•0.5H₂O•0.5MeOH (3)

N(11A)-C(12A)-N(13A)	112(1)	N(33A)-C(39A)-C(38A)	107.9(9)	N(33B)-C(39B)-C(38B)	108.5(9)
N(11A)-C(12A)-C(20A)	124(1)	N(1A)-C(40A)-C(32A)	108(1)	N(1B)-C(40B)-C(32B)	109(1)
N(13A)-C(12A)-C(20A)	123(1)	N(11B)-C(12B)-N(13B)	111(1)	C(20A)-N(1A)-C(30A)	113(1)
C(15A)-C(14A)-C(19A)	117(2)	N(11B)-C(12B)-C(20B)	125(1)	C(20A)-N(1A)-C(40A)	113(1)
C(14A)-C(15A)-C(16A)	121(2)	N(13B)-C(12B)-C(20B)	124(1)	C(30A)-N(1A)-C(40A)	111(1)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	122(2)	C(15B)-C(14B)-C(19B)	117(1)	C(20A)-N(1A)-Co(1A)	107.4(8)
C(16A)-C(17A)-C(18A)	117(2)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	123(1)	C(30A)-N(1A)-Co(1A)	105.2(7)
C(17A)-C(18A)-C(19A)	121(1)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	121(1)	C(40A)-N(1A)-Co(1A)	107.2(7)
N(11A)-C(18A)-C(17A)	130(2)	C(16B)-C(17B)-C(18B)	116(1)	C(20B)-N(1B)-C(30B)	115(1)
N(11A)-C(18A)-C(19A)	108(1)	C(17B)-C(18B)-C(19B)	122(1)	C(20B)-N(1B)-C(40B)	110(1)

C(14A)-C(19A)-C(18A)	122(1)	N(11B)-C(18B)-C(17B)	131(1)	C(30B)-N(1B)-C(40B)	111(1)
N(13A)-C(19A)-C(14A)	131(1)	N(11B)-C(18B)-C(19B)	106.3(9)	C(20B)-N(1B)-Co(1B)	106.3(7)
N(13A)-C(19A)-C(18A)	108(1)	C(14B)-C(19B)-C(18B)	120(1)	C(30B)-N(1B)-Co(1B)	108.8(8)
N(1A)-C(20A)-C(12A)	109(1)	N(13B)-C(19B)-C(14B)	132(1)	C(40B)-N(1B)-Co(1B)	105.5(7)
N(21A)-C(22A)-N(23A)	112(1)	N(13B)-C(19B)-C(18B)	108(1)	O(1A)-N(2A)-O(2A)	120(1)
N(21A)-C(22A)-C(30A)	121(1)	N(1B)-C(20B)-C(12B)	109(1)	O(1A)-N(2A)-O(3A)	121(1)
N(23A)-C(22A)-C(30A)	127(1)	N(21B)-C(22B)-N(23B)	111(1)	O(2A)-N(2A)-O(3A)	120(1)
C(25A)-C(24A)-C(29A)	117(1)	N(21B)-C(22B)-C(30B)	126(1)	O(1B)-N(2B)-O(2B)	118(1)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	122(1)	N(23B)-C(22B)-C(30B)	123(1)	O(1B)-N(2B)-O(3B)	120(1)
C(25A)-C(26A)-C(27A)	121(1)	C(25B)-C(24B)-C(29B)	118(1)	O(2B)-N(2B)-O(3B)	122(1)
C(25B)-C(26B)-C(27B)	122(1)	C(24B)-C(25B)-C(26B)	120(1)	O(4)-N(3)-O(5)	119(3)
C(26A)-C(27A)-C(28A)	115(1)	C(26B)-C(27B)-C(28B)	118(1)	O(4)-N(3)-O(6)	120(3)
C(27A)-C(28A)-C(29A)	124.1(9)	C(27B)-C(28B)-C(29B)	121(1)	O(5)-N(3)-O(6)	120(3)
N(21A)-C(28A)-C(27A)	129.1(9)	N(21B)-C(28B)-C(27B)	134(1)	O(7)-N(4)-O(8)	117(4)
N(21A)-C(28A)-C(29A)	106.7(8)	N(21B)-C(28B)-C(29B)	105(1)	O(7)-N(4)-O(9)	122(4)
C(24A)-C(29A)-C(28A)	119.6(9)	C(24B)-C(29B)-C(28B)	120(1)	O(8)-N(4)-O(9)	121(4)
N(23A)-C(29A)-C(24A)	131.1(9)	N(23B)-C(29B)-C(24B)	131(1)	C(12A)-N(11A)-C(18A)	106(1)
N(23A)-C(29A)-C(28A)	109.3(8)	N(23B)-C(29B)-C(28B)	109(1)	H(11A)-N(11A)-C(12A)	127
N(1A)-C(30A)-C(22A)	109(1)	N(1B)-C(30B)-C(22B)	108(1)	H(11A)-N(11A)-C(18A)	127
N(31A)-C(32A)-N(33A)	111.8(9)	N(31B)-C(32B)-N(33B)	112(1)	C(12A)-N(13A)-C(19A)	106(1)
N(31A)-C(32A)-C(40A)	124.0(9)	N(31B)-C(32B)-C(40B)	126(1)	C(12A)-N(13A)-Co(1A)	115.9(8)
N(33A)-C(32A)-C(40A)	124(1)	N(33B)-C(32B)-C(40B)	122(1)	C(19A)-N(13A)-Co(1A)	136.9(8)
C(35A)-C(34A)-C(39A)	116(1)	C(35B)-C(34B)-C(39B)	115(1)	C(22A)-N(21A)-C(28A)	106.9(9)
C(34A)-C(35A)-C(36A)	123(1)	C(34B)-C(35B)-C(36B)	124(1)	H(21A)-N(21A)-C(22A)	127
C(35A)-C(36A)-C(37A)	122(1)	C(35B)-C(36B)-C(37B)	120(1)	H(21A)-N(21A)-C(28A)	127
C(36A)-C(37A)-C(38A)	116(1)	C(36B)-C(37B)-C(38B)	116(1)	C(22A)-N(23A)-C(29A)	105.0(8)
C(37A)-C(38A)-C(39A)	121(1)	C(37B)-C(38B)-C(39B)	123(1)	C(22A)-N(23A)-Co(1A)	118.2(7)
N(31A)-C(38A)-C(37A)	132(1)	N(31B)-C(38B)-C(37B)	131(1)	C(29A)-N(23A)-Co(1A)	136.8(7)
N(31A)-C(38A)-C(39A)	106.5(9)	N(31B)-C(38B)-C(39B)	106(1)	C(32A)-N(31A)-C(38A)	107.7(9)
C(34A)-C(39A)-C(38A)	122(1)	C(34B)-C(39B)-C(38B)	122(1)	H(31A)-N(31A)-C(32A)	126
N(33A)-C(39A)-C(34A)	130(1)	N(33B)-C(39B)-C(34B)	130(1)	H(31A)-N(31A)-C(38A)	126
C(32A)-N(33A)-C(39A)	106.0(9)	C(32B)-N(33B)-Co(1B)	117.1(7)	N(1A)-Co(1A)-O(1A)	173.6(4)
C(32A)-N(33A)-Co(1A)	115.5(7)	C(39B)-N(33B)-Co(1B)	136.8(7)	N(1B)-Co(1B)-N(13B)	76.9(4)
C(39A)-N(33A)-Co(1A)	138.4(7)	N(2A)-O(1A)-Co(1A)	107.4(8)	N(1B)-Co(1B)-N(23B)	77.1(4)
C(12B)-N(11B)-C(18B)	107.4(9)	N(2B)-O(1B)-Co(1B)	108.1(7)	N(1B)-Co(1B)-N(33B)	78.1(4)
C(12B)-N(13B)-C(19B)	107.2(9)	N(1A)-Co(1A)-N(13A)	77.8(4)	N(13B)-Co(1B)-N(23B)	126.9(4)
C(12B)-N(13B)-Co(1B)	114.8(7)	N(1A)-Co(1A)-N(23A)	76.5(4)	N(13B)-Co(1B)-N(33B)	109.3(4)
C(19B)-N(13B)-Co(1B)	137.9(8)	N(1A)-Co(1A)-N(33A)	76.6(4)	N(23)-Co(1B)-N(33B)	109.5(4)
C(22B)-N(21B)-C(28B)	109(1)	N(13A)-Co(1A)-N(23A)	106.7(4)	N(13B)-Co(1B)-O(1B)	102.4(4)
C(22B)-N(23B)-C(29B)	106(1)	N(13A)-Co(1A)-N(33A)	124.8(4)	N(23B)-Co(1B)-O(1B)	106.0(4)
C(22B)-N(23B)-Co(1B)	136.5(8)	N(23A)-Co(1A)-N(33A)	113.5(4)	N(33B)-Co(1B)-O(1B)	98.8(4)
C(29B)-N(23B)-Co(1B)	117.1(8)	N(13A)-Co(1A)-O(1A)	106.1(4)	N(1B)-Co(1B)-O(1B)	176.3(4)
C(32B)-N(31B)-C(38B)	107(1)	N(23A)-Co(1A)-O(1A)	97.4(4)		
C(32B)-N(33B)-C(39B)	106.0(9)	N(33A)-Co(1A)-O(1A)	104.5(4)		

Distancias de enlace del compuesto [Zn(ntb)Br]Br·3H₂O·0.5EtOH (4)

C(1)-C(2)	1.22(6)	C(30A)-H(30A)	0.97
C(1)-H(1A)	0.9(2)	C(30A)-H(30C)	0.97
C(1)-H(1B)	0.8(2)	C(32A)-N(31A)	1.341(4)
C(1)-H(1C)	0.9(2)	C(32A)-N(33A)	1.328(4)
C(2)-H(2A)	0.97	C(32A)-C(30A)	1.488(5)
C(2)-H(2B)	0.97	C(34A)-C(35A)	1.379(7)
C(2)-O(1)	1.470(2)	C(34A)-C(39A)	1.395(4)
C(12A)-N(11A)	1.338(5)	C(34A)-H(34A)	0.93
C(12A)-N(13A)	1.321(4)	C(35A)-C(36A)	1.394(5)
C(12A)-C(20A)	1.488(6)	C(35A)-H(35A)	0.931
C(14A)-C(15A)	1.384(5)	C(36A)-C(37A)	1.378(5)
C(14A)-C(19A)	1.394(6)	C(36A)-H(36A)	0.93
C(14A)-H(14A)	0.93	C(37A)-C(38A)	1.400(5)
C(15A)-C(16A)	1.398(5)	C(37A)-H(37A)	0.93
C(15A)-H(15A)	0.93	C(38A)-N(31A)	1.379(4)
C(16A)-C(17A)	1.385(6)	C(38A)-C(39A)	1.397(4)
C(16A)-H(16A)	0.929	C(39A)-N(33A)	1.393(4)
C(17A)-C(18A)	1.396(5)	C(40A)-N(1A)	1.465(3)
C(17A)-H(17A)	0.93	C(40A)-H(40A)	0.97
C(18A)-N(11A)	1.399(5)	C(40A)-H(40C)	0.971
C(18A)-C(19A)	1.404(4)	C(12B)-N(11B)	1.346(5)
C(19A)-N(13A)	1.373(5)	C(12B)-N(13B)	1.325(5)
C(20A)-N(1A)	1.470(6)	C(12B)-C(20B)	1.482(6)
C(20A)-H(20A)	0.97	C(14B)-C(15B)	1.386(6)
C(20A)-H(20C)	0.969	C(14B)-C(19B)	1.393(6)
C(22A)-N(21A)	1.344(4)	C(14B)-H(14B)	0.929
C(22A)-N(23A)	1.323(5)	C(15B)-C(16B)	1.397(5)
C(22A)-C(20A)	1.491(4)	C(15B)-H(15B)	0.93
C(24A)-C(25A)	1.393(4)	C(16B)-C(17B)	1.371(6)
C(24A)-C(29A)	1.390(5)	C(16B)-H(16B)	0.931
C(24A)-H(24A)	0.931	C(17B)-C(18B)	1.387(6)
C(25A)-C(26A)	1.390(7)	C(17B)-H(17B)	0.931
C(25A)-H(25A)	0.93	C(18B)-N(11B)	1.377(6)
C(26A)-C(27A)	1.386(7)	C(18B)-C(19B)	1.402(5)
C(26A)-H(26A)	0.93	C(19B)-N(13B)	1.404(5)
C(27A)-C(28A)	1.397(4)	C(20B)-N(1B)	1.470(5)
C(27A)-H(27A)	0.929	C(20B)-H(20B)	0.97
C(28A)-N(21A)	1.378(4)	C(20B)-H(20D)	0.97
C(28A)-C(29A)	1.392(5)	C(22B)-N(21B)	1.340(4)
C(29A)-N(23A)	1.400(3)	C(22B)-N(23B)	1.328(5)
C(30A)-N(1A)	1.459(5)	C(22B)-C(20B)	1.489(6)

C(24B)-C(25B)	1.388(4)	C(38B)-C(39B)	1.395(7)
C(24B)-C(29B)	1.396(6)	C(39B)-N(33B)	1.404(5)
C(24B)-H(24B)	0.93	C(40B)-N(1B)	1.469(5)
C(25B)-C(26B)	1.400(5)	C(40B)-H(40B)	0.97
C(25B)-H(25B)	0.929	C(40B)-H(40D)	0.97
C(26B)-C(27B)	1.383(6)	N(1A)-Zn(1A)	2.501(3)
C(26B)-H(26B)	0.929	N(11A)-H(11A)	0.82(3)
C(27B)-C(28B)	1.393(4)	N(13A)- Zn (1A)	2.073(3)
C(27B)-H(27B)	0.93	N(21A)-H(21A)	0.83(4)
C(28B)-N(21B)	1.375(5)	N(23A)- Zn(1A)	2.038(3)
C(28B)-C(29B)	1.403(5)	N(31A)-H(31A)	0.82(2)
C(29B)-N(23B)	1.405(4)	N(33A)- Zn(1A)	2.054(3)
C(30B)-N(1B)	1.461(4)	N(1B)- Zn(1B)	2.475(3)
C(30B)-H(30B)	0.97	N(11B)-H(11B)	0.83(4)
C(30B)-H(30D)	0.969	N(13B)- Zn(1B)	2.055(3)
C(32B)-N(31B)	1.345(7)	N(21B)-H(21B)	0.83(3)
C(32B)-N(33B)	1.322(6)	N(23B)- Zn(1B)	2.067(2)
C(32B)-C(30B)	1.491(5)	N(31B)-H(31B)	0.82(5)
C(34B)-C(35B)	1.397(6)	N(33B)- Zn(1B)	2.052(4)
C(34B)-C(39B)	1.395(6)	Br(1A)- Zn(1A)	2.428(8)
C(34B)-H(34B)	0.929	Br(1B)- Zn(1B)	2.451(1)
C(35B)-C(36B)	1.391(9)	O(1D)-H(1D)	0.82
C(35B)-H(35B)	0.931	O(1W)-H(1W)	0.8(1)
C(36B)-C(37B)	1.385(8)	O(1W)-H(1W')	0.8(1)
C(36B)-H(36B)	0.93	O(2W)-H(2W)	0.84(3)
C(37B)-C(38B)	1.397(6)	O(2W)-H(2W')	0.82(4)
C(37B)-H(37B)	0.932	O(3W)-H(3W)	0.84(4)
C(38B)-N(31B)	1.370(5)	O(3W)-H(3W')	0.84(3)

Ángulos de enlace del compuesto [Zn(ntb)Br]Br·3H₂O·0.5EtOH (4)

H(1A)-C(1)-H(1B)	110(17)	C(36A)-C(37A)-C(38A)	116.1(3)	C(35B)-C(36B)-C(37B)	121.6(5)
H(1A)-C(1)-H(1C)	108(17)	C(37A)-C(38A)-C(39A)	122.4(3)	C(36B)-C(37B)-C(38B)	116.2(4)
H(1B)-C(1)-H(1C)	109(16)	N(31A)-C(38A)-C(37A)	131.4(3)	C(37B)-C(38B)-C(39B)	122.5(4)
C(2)-C(1)-H(1A)	110(13)	N(31A)-C(38A)-C(39A)	106.2(3)	N(31B)-C(38B)-C(37B)	131.6(4)
C(2)-C(1)-H(1B)	110(11)	C(34A)-C(39A)-C(38A)	120.4(3)	N(31B)-C(38B)-C(39B)	105.9(4)
C(2)-C(1)-H(1C)	109(12)	N(33A)-C(39A)-C(34A)	131.2(3)	C(34B)-C(39B)-C(38B)	120.9(4)
C(1)-C(2)-O(1)	118(3)	N(33A)-C(39A)-C(38A)	108.4(3)	N(33B)-C(39B)-C(34B)	130.4(4)
N(11A)-C(12A)-N(13A)	113.1(3)	N(1A)-C(40A)-C(32A)	108.8(3)	N(33B)-C(39B)-C(38B)	108.7(3)
N(11A)-C(12A)-C(20A)	123.0(3)	N(11B)-C(12B)-N(13B)	112.4(3)	N(1B)-C(40B)-C(32B)	109.7(3)
N(13A)-C(12A)-C(20A)	123.9(3)	N(11B)-C(12B)-C(20B)	124.4(4)	C(20A)-N(1A)-C(30A)	114.2(3)

C(15A)-C(14A)-C(19A)	117.7(3)	N(13B)-C(12B)-C(20B)	123.2(3)	C(20A)-N(1A)-C(40A)	113.2(3)
C(14A)-C(15A)-C(16A)	122.0(4)	C(15B)-C(14B)-C(19B)	117.7(4)	C(30A)-N(1A)-C(40A)	114.4(3)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	121.0(4)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	121.4(4)	C(20A)-N(1A)-Zn(1A)	103.9(2)
C(16A)-C(17A)-C(18A)	117.1(3)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	121.5(4)	C(30A)-N(1A)-Zn(1A)	105.4(2)
C(17A)-C(18A)-C(19A)	122.4(3)	C(16B)-C(17B)-C(18B)	117.4(4)	C(40A)-N(1A)-Zn(1A)	104.4(2)
N(11A)-C(18A)-C(17A)	131.5(3)	C(17B)-C(18B)-C(19B)	122.0(4)	C(12A)-N(11A)-C(18A)	107.4(3)
N(11A)-C(18A)-C(19A)	106.0(3)	N(11B)-C(18B)-C(17B)	132.1(4)	H(11A)-N(11A)-C(12A)	125(3)
C(14A)-C(19A)-C(18A)	119.8(3)	N(11B)-C(18B)-C(19B)	105.9(3)	H(11A)-N(11A)-C(18A)	128(3)
N(13A)-C(19A)-C(14A)	132.0(3)	C(14B)-C(19B)-C(18B)	120.1(4)	C(12A)-N(13A)-C(19A)	105.2(3)
N(13A)-C(19A)-C(18A)	108.2(3)	N(13B)-C(19B)-C(14B)	131.6(4)	C(12A)-N(13A)-M(1A)	117.9(2)
N(1A)-C(20A)-C(12A)	108.1(3)	N(13B)-C(19B)-C(18B)	108.3(3)	C(19A)-N(13A)-M(1A)	135.7(2)
N(21A)-C(22A)-N(23A)	113.0(3)	N(1B)-C(20B)-C(12B)	109.1(3)	C(22A)-N(21A)-C(28A)	107.0(3)
N(21A)-C(22A)-C(30A)	123.2(3)	N(21B)-C(22B)-N(23B)	112.8(3)	H(21A)-N(21A)-C(22A)	122(3)
N(23A)-C(22A)-C(30A)	123.8(3)	N(21B)-C(22B)-C(30B)	122.4(3)	H(21A)-N(21A)-C(28A)	131(3)
C(25A)-C(24A)-C(29A)	117.0(4)	N(23B)-C(22B)-C(30B)	124.6(3)	C(22A)-N(23A)-C(29A)	105.1(3)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	122.0(4)	C(25B)-C(24B)-C(29B)	116.8(4)	C(22A)-N(23A)-Zn(1A)	119.9(2)
C(25A)-C(26A)-C(27A)	121.5(4)	C(24B)-C(25B)-C(26B)	121.1(4)	C(29A)-N(23A)-Zn(1A)	135.0(2)
C(26A)-C(27A)-C(28A)	116.4(4)	C(25B)-C(26B)-C(27B)	122.0(4)	C(32A)-N(31A)-C(38A)	107.1(3)
C(27A)-C(28A)-C(29A)	122.4(3)	C(26B)-C(27B)-C(28B)	117.4(3)	H(31A)-N(31A)-C(32A)	124(3)
N(21A)-C(28A)-C(27A)	131.3(3)	C(27B)-C(28B)-C(29B)	120.0(3)	H(31A)-N(31A)-C(38A)	129(3)
N(21A)-C(28A)-C(29A)	106.3(3)	N(21B)-C(28B)-C(27B)	131.8(3)	C(32A)-N(33A)-C(39A)	105.4(3)
C(24A)-C(29A)-C(28A)	120.8(3)	N(21B)-C(28B)-C(29B)	108.3(3)	C(32A)-N(33A)-Zn(1A)	118.9(2)
N(23A)-C(29A)-C(24A)	130.6(3)	C(24B)-C(29B)-C(28B)	122.7(4)	C(39A)-N(33A)-Zn(1A)	135.2(2)
N(23A)-C(29A)-C(28A)	108.6(3)	N(23B)-C(29B)-C(24B)	131.3(4)	C(20B)-N(1B)-C(30B)	112.8(3)
N(1A)-C(30A)-C(22A)	109.2(3)	N(23B)-C(29B)-C(28B)	106.0(3)	C(20B)-N(1B)-C(40B)	113.9(3)
N(31A)-C(32A)-N(33A)	112.8(3)	N(1B)-C(30B)-C(22B)	110.5(3)	C(30B)-N(1B)-C(40B)	112.9(3)
N(31A)-C(32A)-C(40A)	123.6(3)	N(31B)-C(32B)-N(33B)	112.7(4)	C(20B)-N(1B)-Zn(1B)	104.4(2)
N(33A)-C(32A)-C(40A)	123.6(3)	N(31B)-C(32B)-C(40B)	124.2(4)	C(30B)-N(1B)-Zn(1B)	107.7(2)
C(35A)-C(34A)-C(39A)	117.2(3)	N(33B)-C(32B)-C(40B)	123.0(4)	C(40B)-N(1B)-Zn(1B)	104.1(2)
C(34A)-C(35A)-C(36A)	122.0(4)	C(35B)-C(34B)-C(39B)	116.4(4)	C(12B)-N(11B)-C(18B)	107.8(3)
C(35A)-C(36A)-C(37A)	121.9(4)	C(34B)-C(35B)-C(36B)	122.3(4)	H(11B)-N(11B)-C(12B)	131(3)
H(11B)-N(11B)-C(18B)	121(3)	C(32B)-N(33B)-C(39B)	105.0(3)	N(23A)-Zn(1A)-Br(1A)	108.5(8)
C(12B)-N(13B)-C(19B)	105.6(3)	C(32B)-N(33B)-Zn(1B)	118.3(3)	N(33A)-Zn(1A)-Br(1A)	104.7(8)
C(12B)-N(13B)-M(1B)	118.8(2)	C(39B)-N(33B)-Zn(1B)	136.3(3)	N(1A)-Zn(1A)-Br(1A)	177.2(7)
C(19B)-N(13B)-M(1B)	135.6(2)	H(1W)-O(1W)-H(1W')	116(12)	N(1B)-Zn(1B)-N(13B)	74.6(1)
C(22B)-N(21B)-C(28B)	107.7(3)	H(2W)-O(2W)-H(2W')	115(5)	N(1B)-Zn(1B)-N(23B)	75.2(1)
H(21B)-N(21B)-C(22B)	132(3)	H(2W)-O(2W)-H(2W')	111(4)	N(1B)-Zn(1B)-N(33B)	75.9(1)
H(21B)-N(21B)-C(28B)	120(3)	N(1A)-Zn(1A)-N(13A)	74.6(1)	N(13B)-Zn(1B)-N(23B)	123.2(1)
C(22B)-N(23B)-C(29B)	105.2(3)	N(1A)-Zn(1A)-N(23A)	74.2(1)	N(13B)-Zn(1B)-N(33B)	110.0(1)
C(22B)-N(23B)-Zn(1B)	119.1(2)	N(1A)-Zn(1A)-N(33A)	73.6(1)	N(23B)-Zn(1B)-N(33B)	107.6(1)
C(29B)-N(23B)-Zn(1B)	135.6(2)	N(13A)-Zn(1A)-N(23A)	115.2(1)	N(13B)-Zn(1B)-Br(1B)	102.9(8)
C(32B)-N(31B)-C(38B)	107.8(4)	N(13A)-Zn(1A)-N(33A)	114.7(1)	N(23B)-Zn(1B)-Br(1B)	105.5(8)
H(31B)-N(31B)-C(32B)	128(3)	N(23A)-Zn(1A)-N(33A)	108.6(1)	N(33B)-Zn(1B)-Br(1B)	106.4(1)
H(31B)-N(31B)-C(38B)	125(3)	N(13A)-Zn(1A)-Br(1A)	104.3(8)	N(1B)-Zn(1B)-Br(1B)	177.2(7)

Distancias de enlace del compuesto [Cu(ntb)Cl]Cl·3MeOH (5)

C(1)-H(1A)	0.98	C(26)-H(26)	0.95
C(1)-H(1B)	0.98	C(27)-C(28)	1.398(4)
C(1)-H(1C)	0.98	C(27)-H(27)	0.95
C(1)-O(1)	1.418(5)	C(28)-N(21)	1.376(4)
C(2)-H(2A)	0.98	C(28)-C(29)	1.399(4)
C(2)-H(2B)	0.98	C(29)-N(23)	1.400(3)
C(2)-H(2C)	0.98	C(30)-N(1)	1.489(4)
C(2)-O(2)	1.422(4)	C(30)-H(30)	0.99
C(3)-H(3A)	0.98	C(30)-H(30A)	0.989
C(3)-H(3B)	0.98	C(32)-N(31)	1.342(3)
C(3)-H(3C)	0.98	C(32)-N(33)	1.326(4)
C(3)-O(3)	1.394(5)	C(32)-C(30)	1.494(4)
C(12)-N(11)	1.342(3)	C(34)-C(35)	1.387(5)
C(12)-N(13)	1.325(4)	C(34)-C(39)	1.385(5)
C(12)-C(20)	1.491(4)	C(34)-H(34)	0.95
C(14)-C(15)	1.376(6)	C(35)-C(36)	1.401(4)
C(14)-C(19)	1.389(4)	C(35)-H(35)	0.951
C(14)-H(14)	0.95	C(36)-C(37)	1.383(6)
C(15)-C(16)	1.388(6)	C(36)-H(36)	0.95
C(15)-H(15)	0.95	C(37)-C(38)	1.388(4)
C(16)-C(17)	1.379(4)	C(37)-H(37)	0.95
C(16)-H(16)	0.95	C(38)-N(31)	1.387(4)
C(17)-C(18)	0.95	C(38)-C(39)	1.399(4)
C(17)-H(17)	1.389(4)	C(39)-N(33)	1.396(4)
C(18)-N(11)	1.402(3)	C(40)-N(1)	1.489(4)
C(18)-C(19)	1.397(4)	C(40)-H(40)	0.99
C(19)-N(13)	1.380(4)	C(40)-H(40A)	0.99
C(20)-N(1)	1.489(3)	N(1)-Cu(1)	2.240(3)
C(20)-H(20)	0.991	N(11)-H(11)	0.91(5)
C(20)-H(20A)	0.99	N(13)-Cu(1)	1.965(2)
C(22)-N(21)	1.355(3)	N(21)-H(21)	0.91(4)
C(22)-N(23)	1.307(4)	N(23)-Cu(1)	2.124(2)
C(22)-C(20)	1.494(5)	N(31)-H(31)	0.89(4)
C(24)-C(25)	1.382(4)	N(33)-Cu(1)	1.983(2)
C(24)-C(29)	1.386(4)	Cl(1)-Cu(1)	2.272(1)
C(24)-H(24)	0.95	O1-H1D	0.86(2)
C(25)-C(26)	1.400(5)	O2-H2D	0.84(4)
C(25)-H(25)	0.951	O2-H2D	0.84(6)
C(26)-C(27)	1.375(6)		

Ángulos de enlace del compuesto [Cu(ntb)Cl]Cl·3MeOH (5)

N(11)-C(12)-N(13)	112.8(2)	N(23)-C(29)-C(28)	108.3(2)	C(12)-N(13)-M(1)	115.7(2)
N(11)-C(12)-C(20)	124.8(3)	N(1)-C(30)-C(22)	112.1(3)	C(19)-N(13)-M(1)	138.5(2)
N(13)-C(12)-C(20)	122.2(3)	N(31)-C(32)-N(33)	112.7(2)	C(22)-N(21)-C(28)	106.6(2)
C(15)-C(14)-C(19)	117.5(3)	N(31)-C(32)-C(40)	126.0(3)	H(21)-N(21)-C(22)	121(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121.2(3)	N(33)-C(32)-C(40)	121.3(3)	H(21)-N(21)-C(28)	133(3)
C(15)-C(16)-C(17)	122.3(3)	C(35)-C(34)-C(39)	117.4(3)	C(22)-N(23)-C(29)	105.5(2)
C(16)-C(17)-C(18)	116.4(3)	C(34)-C(35)-C(36)	121.4(3)	C(22)-N(23)-M(1)	113.3(2)
C(17)-C(18)-C(19)	122.0(3)	C(35)-C(36)-C(37)	121.8(3)	C(29)-N(23)-M(1)	140.7(2)
N(11)-C(18)-C(17)	131.6(3)	C(36)-C(37)-C(38)	116.3(3)	C(32)-N(31)-C(38)	107.1(2)
N(11)-C(18)-C(19)	106.4(2)	C(37)-C(38)-C(39)	122.6(3)	H(31)-N(31)-C(32)	124(3)
C(14)-C(19)-C(18)	120.5(3)	N(31)-C(38)-C(37)	131.2(3)	H(31)-N(31)-C(38)	129(3)
N(13)-C(19)-C(14)	131.4(3)	N(31)-C(38)-C(39)	106.2(3)	C(32)-N(33)-C(39)	105.8(2)
N(13)-C(19)-C(18)	108.0(2)	C(34)-C(39)-C(38)	120.6(3)	C(32)-N(33)-M(1)	115.1(2)
N(1)-C(20)-C(12)	108.4(2)	N(33)-C(39)-C(34)	131.2(3)	C(39)-N(33)-M(1)	137.6(2)
N(21)-C(22)-N(23)	113.3(2)	N(33)-C(39)-C(38)	108.2(2)	C(1)-O(1)-H(1D)	107(3)
N(21)-C(22)-C(30)	122.6(3)	N(1)-C(40)-C(32)	107.9(2)	C(2)-O(2)-H(2D)	103(3)
N(23)-C(22)-C(30)	123.9(3)	C(20)-N(1)-C(30)	110.7(2)	N(1)-M(1)-N(13)	80.98(9)
C(25)-C(24)-C(29)	117.0(3)	C(20)-N(1)-C(40)	112.1(2)	N(1)-M(1)-N(23)	80.19(9)
C(24)-C(25)-C(26)	121.0(3)	C(30)-N(1)-C(40)	111.9(2)	N(1)-M(1)-N(33)	80.68(9)
C(25)-C(26)-C(27)	122.6(3)	C(20)-N(1)-M(1)	106.8(2)	N(13)-M(1)-N(23)	103.76(9)
C(26)-C(27)-C(28)	116.3(3)	C(30)-N(1)-M(1)	109.5(2)	N(13)-M(1)-N(33)	151.5(1)
C(27)-C(28)-C(29)	121.2(3)	C(40)-N(1)-M(1)	105.7(2)	N(23)-M(1)-N(33)	94.42(9)
N(21)-C(28)-C(27)	132.5(3)	C(12)-N(11)-C(18)	107.2(2)	N(13)-M(1)-X(1)	98.03(7)
N(21)-C(28)-C(29)	106.3(2)	H(11)-N(11)-C(12)	125(3)	N(23)-M(1)-X(1)	104.8(7)
C(24)-C(29)-C(28)	121.8(3)	H(11)-N(11)-C(18)	127(3)	N(33)-M(1)-X(1)	98.34(7)
N(23)-C(29)-C(24)	129.9(3)	C(12)-N(13)-C(19)	105.6(2)	N(1)-M(1)-X(1)	175.0(6)

Distancias de enlace del compuesto [Cu(ntb)Br]Br·3MeOH (6)

C(1M)-H(1M1)	0.98	C(20A)-H(20C)	0.99	C(14B)-C(19B)	1.390(5)
C(1M)-H(1M2)	0.981	C(22A)-N(21A)	1.359(5)	C(14B)-H(14B)	0.949
C(1M)-H(1M3)	0.979	C(22A)-N(23A)	1.298(5)	C(15B)-C(16B)	1.388(5)
C(1M)-O(1M)	1.423(6)	C(22A)-C(20A)	1.493(5)	C(15B)-H(15B)	0.949
C(2M)-H(2M1)	0.98	C(24A)-C(25A)	1.383(5)	C(16B)-C(17B)	1.373(5)
C(2M)-H(2M2)	0.979	C(24A)-C(29A)	1.385(5)	C(16B)-H(16B)	0.951
C(2M)-H(2M3)	0.979	C(24A)-H(24A)	0.95	C(17B)-C(18B)	1.385(4)
C(2M)-O(2M)	1.422(4)	C(25A)-C(26A)	1.396(6)	C(17B)-H(17B)	0.951
C(3M)-H(3M1)	0.98	C(25A)-H(25A)	0.949	C(18B)-N(11B)	1.384(4)
C(3M)-H(3M2)	0.98	C(26A)-C(27A)	1.371(5)	C(18B)-C(19B)	1.395(4)
C(3M)-H(3M3)	0.98	C(26A)-H(26A)	0.95	C(19B)-N(13B)	1.401(3)
C(3M)-O(3M)	1.400(2)	C(27A)-C(28A)	1.391(5)	C(20B)-N(1B)	1.485(3)
C(1N)-H(1N1)	0.98	C(27A)-H(27A)	0.951	C(20B)-H(20B)	0.991
C(1N)-H(1N2)	0.98	C(28A)-N(21A)	1.383(4)	C(20B)-H(20D)	0.989
C(1N)-H(1N3)	0.98	C(28A)-C(29A)	1.388(5)	C(22B)-N(21B)	1.356(5)
C(1N)-O(1N)	1.436(5)	C(29A)-N(23A)	1.400(4)	C(22B)-N(23B)	1.297(4)
C(2N)-H(2N1)	0.979	C(30A)-N(1A)	1.489(5)	C(22B)-C(20B)	1.498(5)
C(2N)-H(2N2)	0.98	C(30A)-H(30A)	0.989	C(24B)-C(25B)	1.382(5)
C(2N)-H(2N3)	0.981	C(30A)-H(30C)	0.99	C(24B)-C(29B)	1.389(5)
C(2N)-O(2N)	1.427(6)	C(32A)-N(31A)	1.347(3)	C(24B)-H(24B)	0.95
C(3N)-H(3N1)	0.98	C(32A)-N(33A)	1.320(4)	C(25B)-C(26B)	1.392(5)
C(3N)-H(3N2)	0.981	C(32A)-C(30A)	1.477(5)	C(25B)-H(25B)	0.949
C(3N)-H(3N3)	0.98	C(34A)-C(35A)	1.383(5)	C(26B)-C(27B)	1.378(5)
C(3N)-O(3N)	1.414(5)	C(34A)-C(39A)	1.383(5)	C(26B)-H(26B)	0.949
C(12A)-N(11A)	1.341(4)	C(34A)-H(34A)	0.95	C(27B)-C(28B)	1.392(5)
C(12A)-N(13A)	1.320(4)	C(35A)-C(36A)	1.398(5)	C(27B)-H(27B)	0.95
C(12A)-C(20A)	1.489(4)	C(35A)-H(35A)	0.95	C(28B)-N(21B)	1.380(5)
C(14A)-C(15A)	1.375(5)	C(36A)-C(37A)	1.364(5)	C(28B)-C(29B)	1.394(5)
C(14A)-C(19A)	1.391(5)	C(36A)-H(36A)	0.95	C(29B)-N(23B)	1.399(4)
C(14A)-H(14A)	0.95	C(37A)-C(38A)	1.393(4)	C(30B)-N(1B)	1.484(4)
C(15A)-C(16A)	1.401(6)	C(37A)-H(37A)	0.949	C(30B)-H(30B)	0.99
C(15A)-H(15A)	0.95	C(38A)-N(31A)	1.388(4)	C(30B)-H(30D)	0.99
C(16A)-C(17A)	1.368(5)	C(38A)-C(39A)	1.387(4)	C(32B)-N(31B)	1.336(4)
C(16A)-H(16A)	0.95	C(39A)-N(33A)	1.413(4)	C(32B)-N(33B)	1.324(4)
C(17A)-C(18A)	1.388(4)	C(40A)-N(1A)	1.495(3)	C(32B)-C(30B)	1.491(4)
C(17A)-H(17A)	0.95	C(40A)-H(40A)	0.99	C(34B)-C(35B)	1.378(4)
C(18A)-N(11A)	1.383(4)	C(40A)-H(40C)	0.991	C(34B)-C(39B)	1.387(5)
C(18A)-C(19A)	1.390(5)	C(12B)-N(11B)	1.338(4)	C(34B)-H(34B)	0.95
C(19A)-N(13A)	1.409(4)	C(12B)-N(13B)	1.327(4)	C(35B)-C(36B)	1.406(5)
C(20A)-N(1A)	1.484(4)	C(12B)-C(20B)	1.479(4)	C(35B)-H(35B)	0.949
C(20A)-H(20A)	0.99	C(14B)-C(15B)	1.387(4)	C(36B)-C(37B)	1.376(5)

C(36B)-H(36B)	0.95	N(13A)-Cu(1A)	1.979(2)	N(33B)-Cu(1B)	1.990(2)
C(37B)-C(38B)	1.390(4)	N(21A)-H(21A)	0.881	Br(1A)-Cu(1A)	2.404(7)
C(37B)-H(37B)	0.949	N(23A)-Cu(1A)	2.123(3)	Br(1B)-Cu(1B)	2.413(8)
C(38B)-N(31B)	1.381(4)	N(31A)-H(31A)	0.879	O(1M)-H(1M)	0.82(3)
C(38B)-C(39B)	1.403(4)	N(33A)-Cu(1A)	1.991(2)	O(2M)-H(2M)	0.82(4)
C(39B)-N(33B)	1.402(4)	N(1B)-Cu(1B)	2.237(3)	O(3M)-H(3M)	0.87(8)
C(40B)-N(1B)	1.479(4)	N(11B)-H(11B)	0.88	O(1N)-H(1N)	0.85(3)
C(40B)-H(40B)	0.99	N(13B)-Cu(1B)	1.983(2)	O(2N)-H(2N)	0.84(5)
C(40B)-H(40D)	0.991	N(21B)-H(21B)	0.88	O(3N)-H(3N)	0.82(3)
N(1A)-Cu(1A)	2.243(3)	N(23B)-Cu(1B)	2.114(3)		
N(11A)-H(11A)	0.88	N(31B)-H(31B)	0.879		

Ángulos de enlace del compuesto [Cu(ntb)Br]Br·3MeOH (6)

N(11A)-C(12A)-N(13A)	112.7(3)	N(1A)-C(40A)-C(32A)	108.0(3)	C(30A)-N(1A)-C(40A)	110.6(2)
N(11A)-C(12A)-C(20A)	125.7(3)	N(11B)-C(12B)-N(13B)	112.4(3)	C(20A)-N(1A)-M(1A)	106.3(2)
N(13A)-C(12A)-C(20A)	121.6(3)	N(11B)-C(12B)-C(20B)	123.9(3)	C(30A)-N(1A)-M(1A)	109.7(2)
C(15A)-C(14A)-C(19A)	117.5(3)	N(13B)-C(12B)-C(20B)	123.6(3)	C(40A)-N(1A)-M(1A)	105.4(2)
C(14B)-C(15B)-C(16B)	121.9(3)	C(15B)-C(14B)-C(19B)	117.2(3)	C(12A)-N(11A)-C(18A)	107.5(3)
C(14A)-C(15A)-C(16A)	122.0(4)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	121.6(3)	C(12A)-N(13A)-C(19A)	105.5(3)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	120.9(4)	C(16B)-C(17B)-C(18B)	116.6(3)	C(12A)-N(13A)-M(1A)	115.5(2)
C(16A)-C(17A)-C(18A)	117.2(3)	C(17B)-C(18B)-C(19B)	122.8(3)	C(19A)-N(13A)-M(1A)	137.9(2)
C(17A)-C(18A)-C(19A)	122.5(3)	N(11B)-C(18B)-C(17B)	131.5(3)	C(22A)-N(21A)-C(28A)	106.5(3)
N(11A)-C(18A)-C(17A)	131.4(3)	N(11B)-C(18B)-C(19B)	105.7(3)	C(22A)-N(23A)-M(1A)	113.2(2)
N(11A)-C(18A)-C(19A)	106.1(3)	C(14B)-C(19B)-C(18B)	119.9(3)	C(29A)-N(23A)-M(1A)	141.8(2)
C(14A)-C(19A)-C(18A)	120.0(3)	N(13B)-C(19B)-C(14B)	131.4(3)	C(32A)-N(31A)-C(38A)	107.3(3)
N(13A)-C(19A)-C(14A)	131.8(3)	N(13B)-C(19B)-C(18B)	108.6(3)	C(32A)-N(33A)-C(39A)	105.8(3)
N(13A)-C(19A)-C(18A)	108.2(3)	N(1B)-C(20B)-C(12B)	110.0(3)	C(32A)-N(33A)-M(1A)	114.4(2)
N(1A)-C(20A)-C(12A)	107.8(3)	N(21B)-C(22B)-N(23B)	113.4(3)	C(39A)-N(33A)-M(1A)	139.5(2)
N(1A)-C(20A)-H(20A)	110.1	N(21B)-C(22B)-C(30B)	123.5(3)	C(20B)-N(1B)-C(30B)	112.5(2)
N(21A)-C(22A)-N(23A)	113.6(3)	N(23B)-C(22B)-C(30B)	122.8(3)	C(20B)-N(1B)-C(40B)	112.4(2)
N(21A)-C(22A)-C(30A)	125.1(3)	C(25B)-C(24B)-C(29B)	116.2(3)	C(30B)-N(1B)-C(40B)	109.9(2)
N(23A)-C(22A)-C(30A)	121.3(3)	C(24B)-C(25B)-C(26B)	122.2(3)	C(20B)-N(1B)-M(1B)	108.5(2)
C(25A)-C(24A)-C(29A)	117.1(3)	C(25B)-C(26B)-C(27B)	121.7(3)	C(30B)-N(1B)-M(1B)	109.3(2)
C(22A)-N(23A)-C(29A)	105.0(3)	C(26B)-C(27B)-C(28B)	116.6(3)	C(40B)-N(1B)-M(1B)	103.8(2)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	121.2(3)	C(27B)-C(28B)-C(29B)	121.5(3)	C(12B)-N(11B)-C(18B)	107.8(3)
C(25A)-C(26A)-C(27A)	122.3(3)	N(21B)-C(28B)-C(27B)	132.5(3)	C(12B)-N(13B)-C(19B)	105.5(3)
C(26A)-C(27A)-C(28A)	116.2(3)	N(21B)-C(28B)-C(29B)	105.9(3)	C(12B)-N(13B)-M(1B)	115.3(2)
C(27A)-C(28A)-C(29A)	122.2(3)	C(24B)-C(29B)-C(28B)	121.8(3)	C(19B)-N(13B)-M(1B)	138.9(2)
N(21A)-C(28A)-C(27A)	132.2(3)	N(23B)-C(29B)-C(24B)	129.6(3)	C(22B)-N(21B)-C(28B)	106.5(3)
N(21A)-C(28A)-C(29A)	105.6(3)	N(23B)-C(29B)-C(28B)	108.5(3)	C(22B)-N(23B)-C(29B)	105.6(3)

C(24A)-C(29A)-C(28A)	121.1(3)	N(1B)-C(30B)-C(22B)	110.9(3)	C(22B)-N(23B)-M(1B)	114.0(2)
N(23A)-C(29A)-C(24A)	129.6(3)	N(31B)-C(32B)-N(33B)	113.1(3)	C(29B)-N(23B)-M(1B)	140.3(2)
N(23A)-C(29A)-C(28A)	109.3(3)	N(31B)-C(32B)-C(40B)	126.1(3)	C(32B)-N(31B)-C(38B)	107.5(3)
N(1A)-C(30A)-C(22A)	111.7(3)	N(33B)-C(32B)-C(40B)	120.8(3)	C(32B)-N(33B)-C(39B)	105.3(3)
N(31A)-C(32A)-N(33A)	112.5(3)	C(35B)-C(34B)-C(39B)	117.8(3)	C(32B)-N(33B)-M(1B)	114.2(2)
N(31A)-C(32A)-C(40A)	124.6(3)	C(34B)-C(35B)-C(36B)	121.4(3)	C(39B)-N(33B)-M(1B)	139.7(2)
N(33A)-C(32A)-C(40A)	122.7(3)	C(35B)-C(36B)-C(37B)	121.7(3)	C(1M)-O(1M)-H(1M)	115(3)
C(35A)-C(34A)-C(39A)	117.1(3)	C(36B)-C(37B)-C(38B)	116.3(3)	C(2M)-O(2M)-H(2M)	114(3)
C(34A)-C(35A)-C(36A)	121.4(4)	C(37B)-C(38B)-C(39B)	122.7(3)	C(3M)-O(3M)-H(3M)	109(5)
C(35A)-C(36A)-C(37A)	121.9(4)	N(31B)-C(38B)-C(37B)	131.4(3)	C(1N)-O(1N)-H(1N)	105(2)
C(36A)-C(37A)-C(38A)	116.4(3)	N(31B)-C(38B)-C(39B)	105.9(3)	C(2N)-O(2N)-H(2N)	121(3)
C(37A)-C(38A)-C(39A)	122.3(3)	C(34B)-C(39B)-C(38B)	120.1(3)	C(3N)-O(3N)-H(3N)	111(3)
N(31A)-C(38A)-C(37A)	131.3(3)	N(33B)-C(39B)-C(34B)	131.7(3)	N(1A)-M(1A)-N(13A)	80.3(1)
N(31A)-C(38A)-C(39A)	106.4(3)	N(33B)-C(39B)-C(38B)	108.2(3)	N(1A)-M(1A)-X(1A)	168.9(7)
C(34A)-C(39A)-C(38A)	120.8(3)	N(1B)-C(40B)-C(32B)	107.6(3)	N(13A)-M(1A)-N(23A)	97.2(1)
N(33A)-C(39A)-C(34A)	131.1(3)	C(20A)-N(1A)-C(30A)	111.5(2)	N(13A)-M(1A)-N(33A)	153.3(1)
N(33A)-C(39A)-C(38A)	108.1(3)	C(20A)-N(1A)-C(40A)	113.0(2)	N(23A)-M(1A)-N(33A)	97.8(1)
N(1A)-M(1A)-N(23A)	80.1(9)	N(13B)-M(1B)-X(1B)	99.1(7)	N(1B)-M(1B)-N(33B)	80.3(1)
N(1A)-M(1A)-N(33A)	80.7(1)	N(23B)-M(1B)-X(1B)	105.8(7)	N(13B)-M(1B)-N(23B)	101.7(1)
N(1B)-M(1B)-N(13B)	81.2(1)	N(13A)-M(1A)-X(1A)	97.7(8)	N(13B)-M(1B)-N(33B)	148.7(1)
N(1B)-M(1B)-N(23B)	79.5(9)	N(23A)-M(1A)-X(1A)	110.9(7)	N(33B)-M(1B)-X(1B)	97.00(7)
N(23B)-M(1B)-N(33B)	99.5(1)	N(33A)-M(1A)-X(1A)	97.4(8)	N(1B)-M(1B)-X(1B)	174.5(7)